

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İNDÜKTİF ENERJİ KAYNAKLI ULTRASONİK SPREY PİROLİZ
SİSTEMİNDE NANO-METAL, NANO-METAL OKSİT ve NANO-METAL
/METAL OKSİT KARIŞIK TOZLARI ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Levent KARTAL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

OCAK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İNDÜKTİF ENERJİ KAYNAKLI ULTRASONİK SPREY PİROLİZ
SİSTEMİNDE NANO-METAL, NANO-METAL OKSİT ve NANO-METAL
/METAL OKSİT KARIŞIK TOZLARI ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Levent KARTAL
(506101235)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Servet TİMUR

OCAK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101235 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Levent KARTAL**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“İNDÜKTİF ENERJİ KAYNAKLI ULTRASONİK SPREY PİROLİZ SİSTEMİNDE NANO-METAL, NANO-METAL OKSİT ve NANO-METAL/METAL OKSİT KARIŞIK TOZLARI ÜRETİMİ ”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Servet TİMUR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yard. Doç. Dr. Derya DIŞPINAR
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **17 Aralık 2012**
Savunma Tarihi : **24 Ocak 2013**

Anneme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca tüm çalışmalarında, değerli fikir ve deneyimleri ile her türlü desteği veren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Servet TİMUR'a teşekkürlerimi sunarım.

Hiçbir zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen Ar. Gör. Dr. Güldem KARTAL'a ve kardeşim gibi sevdiğim Ar. Gör. Yasin KILIÇ'a her türlü tecrübelerini ve samimiyetlerini paylaştıkları için çok teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam süresince, laboratuvarında gülyüzleri ve destekleri için çok sevgili çalışma arkadaşlarım ve dostlarım Met. Müh. Özkan TIRYAKI, Met. Yük. Müh. Cevahir DURMAZ, Met. Yük. Müh. Ayşe KILIÇ, Met. Yük. Müh. Utku Can VAROL, Met. Yük. Müh. Kübra YUMAKGİL, Met. Yük. Müh. Barış DARYAL ve çalışma grubumdaki tüm arkadaşlarıma teşekkür ediyorum.

Karakterizasyon çalışmalarında desteklerinden dolayı Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e ve Yard. Doç. Alper Tunga SUBAŞI'na, analizlerde yardımlarından dolayı Sayın Hüseyin SEZER'e, Sayın Talat ALPAK'a, Ar. Gör. Hasan GÖKÇE'ye, Ar. Gör. Önder GÜNEY'e, Ar. Gör. Mehmet Sefa ULUTAŞ'a, Müh. Ayşen AKTÜRK'e çok teşekkür ediyorum.

107M687 no'lu proje kapsamında sağladıkları desteklerle çalışmalarımın ilerlemesine büyük katkıda bulunan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca sonsuz sabır, sevgi ve şefkatlerini esirgemeyen doğru ve yanlışlarımda hep yanımda olan canım annem Satı KARTAL'a, ablam Gülizar KARTAL'a ve ağabeyim İsmail KARTAL'a çok teşekkür ediyorum.

Ocak 2013

Levent KARTAL

(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. NANO-PARTİKÜLLER	5
2.1 Metal Nano-Partiküller	6
2.2 Metal Oksit Nano-Partiküller	8
2.3 Metal/Metal Oksit Nano-Partiküller	11
2.3 Nano-Partikül Karakterizasyon Yöntemleri	12
3. NANO-PARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ	15
3.1 Mekanik Aşındırma	15
3.2 Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma Yöntemi (CVC)	16
3.3 Alev Sentezi	17
3.4 Asal Gaz Yoğunlaştırma Yöntemi	18
3.5 Ultrasonik Sprey Piroлиз Sistemi (USP)	19
4. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	21
5. İNDÜKTİF ENERJİ KAYNAKLI ULTRASONİK SPREY PİROLİZ SİSTEMİ	25
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
6.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	29
6.2 Deney Düzenekinin Hazırlanışı ve Çalışma Koşulları	30
6.3 Gümüş Nano-Partikül Üretimi İçin Çalışma Koşulları	30
6.4 Demir Oksit Nano-Partikül Üretimi İçin Çalışma Koşulları	31
6.5 Gümüş/Çinko Oksit Karışık Metal/Metal Oksit [Ag/ZnO] Nano-Partikül Üretimi İçin Çalışma Koşulları	32
6.6 Gümüş/Demir Oksit Karışık Metal/Metal Oksit [Ag/Fe ₂ O ₃] Nano-Partikül Üretimi İçin Çalışma Koşulları	32
7. DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELEMELER	35
7.1 Metal Nano-Partikül Üretimi	35
7.1.1 Gümüş nano-partikül üretimi	35
7.1.2 Toz toplama ortamının seçimi	37
7.1.2 Konsantrasyonun partikül boyutuna ve morfolojisine etkisi	38
7.1.3 Sıcaklığın partikül boyutuna ve morfolojisine etkisi	40
7.2 Metal Oksit Nano-Partikülleri Üretimi	42
7.2.1 Demir oksit nano-partikül üretimi	42
7.2.2 Toz toplama ortamının seçimi	44

7.2.2 Konsantrasyonun partikül boyut ve morfolojisi üzerindeki etkisi	44
7.2.3 Sıcaklığın partikül boyutuna ve morfolojisine etkisi	46
7.3 Metal/Metal Oksit Nano-Partikül Üretimi	48
7.3.1 Gümüş/çinko oksit karışık metal/metal oksit [Ag/ZnO] nano-partikül üretimi	48
7.3.2 Gümüş/Demir oksit karışık metal/metal oksit [Ag/Fe ₂ O ₃] nano-partikül üretimi	52
7.4 Sülfat Esaslı Çözeltilerden Metal Oksit Nano-Partikülleri Üretimi	55
8. GENEL SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER.....	57
KAYNAKLAR.....	59
ÖZGEÇMİŞ.....	65

KISALTMALAR

nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
USP	: Ultrasonik Sprey Piroliz
kHz	: KiloHertz
MHz	: MegaHertz
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
XRD	: X-Işımları Difraksiyon
DLS	: Dinamik Işık Saçılımı
PVP	: Polivinil Pirolidin
PVA	: Polivinil Alkol
SDS	: Sodyum Dodesil sülfat
SHMP	: Sodyum Hegzameta Fosfat

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1	: Gümüş nano-partikülleri için çalışma koşulları.....	30
Çizelge 6.2	: Demir oksit nano-partikülleri için çalışma koşulları.....	31
Çizelge 6.3	: Ag/ZnO nano-partikülleri için çalışma koşulları	32
Çizelge 6.4	: Ag/Fe ₂ O ₃ nano-partikülleri için çalışma koşulları	33
Çizelge 7.1	: Gümüş Nanopartiküllerinin Zeta Potansiyel Ölçüm Sonuçları [0,01M, 600 °C,1 L/dk,15 dk., 0,2g/L NaOH çözeltisi]	37
Çizelge 7.2	: Gümüş Nano-partiküllerinin Zeta Potansiyel Ölçüm Sonuçları [0,01M, 600 °C,1 L/dk,15 dk., 0,2g/L NaOH çözeltisi, 20 mg dispersant].....	38
Çizelge 7.3	: Demir oksit partiküllerinin zeta potansiyel ölçüm sonuçları [0,01M, 600 °C, 1 L/dk,15 dk., 0,4 g/l NaOH, 50 mg/L SHMP]	44

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Farklı yapıların boyut skalasında gösterimi [2].....	1
Şekil 1.2 : 2000-2011 yılları arasında içerisinde nano kelimesi geçen bilimsel yayın ve patent sayısının değişimi [4].	2
Şekil 2.1 : Altının ergime sıcaklığının partikül boyutu ile değişimi [9].	5
Şekil 3.1 : Nano-partikül üretim yöntemleri	15
Şekil 3.2 : Mekanik aşındırma şematik görünüm [42].	16
Şekil 3.3 : Kimyasal buhar yoğunlaştırma (CVC) yönteminin şematik gösterimi [2].....	17
Şekil 3.4 : Alev sprej deney sistemi [42].	18
Şekil 3.5 : Asal gaz yoğunlaştırma metodunun şematik gösterimi [42].	19
Şekil 3.6 : Ultrasonik Sprej Pirolyzi [7].	20
Şekil 5.1 : Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumunun prensibi [77].	25
Şekil 5.2 : Ultrasonik frekansa bağlı olarak su için hesaplanan aerosol damlacık boyutları [2].	26
Şekil 5.3 : Nano-partiküllerin üretimi için kullanılan deneysel aparatın şematik gösterimi.	27
Şekil 6.1 : Nano-partiküllerin üretimi için kullanılan deney sisteminin şematik gösterimi.	30
Şekil 7.1 : Gümüş nitrat tuzunun DSC-TG analizi	35
Şekil 7.2 : AgNO_3 tuzunun hava ortamında termal redüksiyonunun Gibbs Serbest Enerji Değerlerinin sıcaklıkla değişimi	36
Şekil 7.3 : 600 °C redüksiyon sıcaklığında farklı çözelti konsantrasyonlarında (a) 0,01 M, (b) 0,03 M, (c) 0,05 M, (d) 0,1 M üretilen gümüş nano-partiküllerinin SEM görüntüleri[1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 Mhz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi].	39
Şekil 7.4 : Farklı konsantrasyonlarda ki başlangıç çözeltisi ile elde edilen partiküllerin boyut aralıkları [600 °C, 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi]	39
Şekil 7.5 : 600°C ve 800°C redüksiyon sıcaklığında farklı çözelti konsantrasyonlarında (a) 0,01 M, üretilen gümüş nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi].....	40
Şekil 7.6 : 600 °C ve 800 °C redüksiyon sıcaklığında farklı çözelti konsantrasyonlarında (b) 0,03 M, (c) 0,05 M, (d) 0,1 M üretilen gümüş nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi]	41
Şekil 7.7 : Gümüş nano-partiküllerinin XRD difraktogramı [0,1 M, 600 °C 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı]	42
Şekil 7.8 : Demir (III) klorür tuzunun DTA-TG analizi.	43
Şekil 7.9 : Demir (III) klorür tuzunun hava ortamında redüksiyonunda Gibbs Serbest Enerji Değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	43

Şekil 7.10 :	600 °C redüksiyon sıcaklığında farklı çözelti konsantrasyonlarında (a) 0,01 M, (b) 0,05 M, (c) 0,1 M, üretilen demir oksit(Fe_2O_3) partiküllerinin SEM görüntüleri [600 °C, 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi].	45
Şekil 7.11 :	Farklı konsantrasyonlardaki başlangıç çözeltisi ile elde edilen partiküllerin boyut aralıkları [600 °C, 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi]	46
Şekil 7.12 :	Farklı reaksiyon sıcaklıklarda üretilen partiküllerin boyut aralıkları [0,01 M, 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi].	46
Şekil 7.13 :	0,01 M çözelti konsantrasyonda farklı redüksiyon sıcaklığında (a) 600 °C (b) 800 °C, (c) 1000 °C üretilen demir oksit (Fe_2O_3) nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [0,01M, 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi].	47
Şekil 7.14 :	Hematit nano-partiküllerinin XRD paternleri [0,1 M, 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekans, 800 °C]	48
Şekil 7.15 :	Çinko Nitrat tuzunun DSC-TG analizi.	49
Şekil 7.16 :	AgNO_3 ve $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun hava ortamında redüksiyonunun Gibbs Serbest Enerji Değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	49
Şekil 7.17 :	800 °C redüksiyon sıcaklığında, 0,1 M AgNO_3 ve 0,1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ çözelti konsantrasyonlarında nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi].	50
Şekil 7.18 :	800 °C redüksiyon sıcaklığında, 0,01 M AgNO_3 ve 0,01 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ çözelti konsantrasyonlarında nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi].	51
Şekil 7.19 :	Gümüş/çinko oksit nano-partiküllerinin XRD difraktogramı [0,1 M AgNO_3 , 0,1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 800 °C 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı]	51
Şekil 7.20 :	$\text{KAg}(\text{CN})_2$ ve $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ tuzlarının hava ortamında redüksiyonunun Gibbs Serbest Enerji değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	52
Şekil 7.21 :	800 °C redüksiyon sıcaklığında, 0,3 M $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ve 0,1 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözelti konsantrasyonlarında nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi].	53
Şekil 7.22 :	800 °C redüksiyon sıcaklığında, 0,2 M $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ve 0,1 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözelti konsantrasyonlarında nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi].	54
Şekil 7.23 :	800 °C redüksiyon sıcaklığında, 0,01 M $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ve 0,01 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözelti konsantrasyonlarında nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi]	55
Şekil 7.24 :	Demir (III) klorür ve Demir (II) sülfat tuzlarının hava ortamında redüksiyonunda Gibbs Serbest Enerji değerlerinin sıcaklıkla değişimi	56
Şekil 7.25 :	800 °C redüksiyon sıcaklığında, 0,01 M FeSO_4 çözelti konsantrasyonunda üretilen Fe_xO_y nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [0,01 M, 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi]	56

İNDÜKTİF ENERJİ KAYNAKLI ULTRASONİK SPREY PİROLİZ SİSTEMİNDE NANO-METAL, NANO-METAL OKSİT ve NANO-METAL /METAL OKSİT KARIŞIK TOZLARI ÜRETİMİ

ÖZET

Nano-teknoloji üzerine yapılan çalışmaların hızla gelişmesi, birçok alanda kullanılan nano-partiküllerin önemini arttırmıştır. Partikül büyüklüğü nano-boyutlara indikçe, yüzey alanın da artmasıyla beraber, partiküller çok iyi elektronik, optik, termal, manyetik ve fotokatalitik özellikler göstermektedir. Gerek sahip oldukları eşsiz özellikler, gerekse gün geçtikçe küçülen ve gelişen teknolojinin ihtiyacı olan üstün özelliklere sahip nano-boyutlu partiküller, ileri teknoloji malzemelerinin vazgeçilmez hammadde olmuştur, sıradışı uygulamaları ile çok değişik sektörlerde hizmet etmeye başlamışlardır. 100 nm'den küçük boyuta sahip partiküller genel olarak nano-partiküller olarak adlandırılmakta ve bu tür malzemeler bilişim, uzay-havacılık, otomotiv, elektrik-elektronik, kimya, çevre, enerji, biyoloji, gen mühendisliği ve savunma sanayiinde önemli uygulama alanları bulmaktadır.

Nano-partikül üretim yöntemlerinin gelişmesi ve kazanılan bilgi birikimi ile günümüzde artık farklı morfolojilere ve kimyasal bileşime sahip nano-partiküller üretilmektedir. Farklı özellikler gösteren metal, metal oksit nano-partikülleri bir araya getirilerek özellikleri iyileştirilebilmekte, çift fonksiyonlu partiküller sentezlenebilmektedir. Örnek vermek gerekirse katı hal sensör uygulamalarında kullanılan demir oksit nano-partikülleri içerisine gümüş katılarak Ag/Fe₂O₃ nano-partikülleri üretilmiş ve sensör uygulamalarında kullanılan demir oksitlerin performanslarının geliştirildiği belirtilmiştir. Güneş enerjisi dönüşümünde ve fotokatalitik uygulamalarda kullanılan TiO₂ nano-partikülleri içerisine gümüş (Ag) katılarak Ag/TiO₂ nano-partikülleri üretilmiştir. Gümüş ilavesi ile enerji bant aralığı düşen TiO₂ partiküllerinin görünür ışık altında daha verimli çalışması sağlanmıştır.

Bu çalışmada, ultrasonik sprej piroliz sistemi modifiye edilerek İnduktif Enerji Kaynaklı Ultrasonik Sprej Piroliz (USP) sistemi kurulmuştur. Enerji orta frekanslı (53 KHz) indüksiyon fırını kullanılarak karışılmış ve içerisinden 25 mm çapa ve

330 mm reaksiyon bölgesine sahip kuvars cam geçirilen indüksiyon fırını dikey konumlandırılmıştır.

Tarafımızdan geliştirilen İndüktif Enerji Kaynaklı USP deney düzeneği optimize edilerek metal, metal oksit ve metal/metal oksit nano-partikül üretimi kapsamında gümüş, demir oksit, gümüş/çinko oksit ve gümüş/demir oksit nano-partikül üretimleri gerçekleştirilmiştir. Aerosol üretimleri 1,7 MHz'lik ultrasonik frekansa sahip aerosol üretici tarafından gerçekleştirilmiştir.

Gümüş nano-partikülleri İndüktif Enerji Kaynaklı USP yöntemi ile gümüş nitrat çözeltisi kullanılarak üretilmiştir. Gümüş partiküllerinin boyutu ve morfolojisi 1 L/dk. gaz (hava) akış debisi koşullarında; başlangıç çözeltisinin konsantrasyon ve redüksiyon sıcaklığına bağlı olarak incelenmiştir. Başlangıç çözeltisindeki gümüş iyonu konsantrasyonunun 0,1 M'dan 0,01 M'a düşürülmesi ile 600 °C redüksiyon sıcaklığında, ortalama partikül boyutunun 340 nm'den 95 nm'ye kadar düştüğü görülmüştür.

Demir oksit nano-partikülleri üretiminde demir(III)klorür çözeltisinden yararlanılmıştır. Demir oksit partiküllerinin boyutu ve morfolojisi, başlangıç çözeltisinin konsantrasyonuna, redüksiyon sıcaklığına bağlı olarak incelenmiştir. Demir oksit nano-partikül üretiminde başlangıç çözelti konsantrasyonunun düşmesi ile partikül boyutlarında düştüğü görülmüştür.

Gümüş/çinko oksit nano-partikülleri gümüş nitrat ve çinko nitratın farklı molaritelerde 1/1 oranında karıştırılması ile elde edilen çözeltiden yararlanılarak üretilmiştir. Üretilen gümüş partiküllerinin boyutu ve morfolojisi 1 L/dk. gaz (hava) akış debisi, 800 °C redüksiyon sıcaklığı koşullarında, başlangıç çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir.

Gümüş/demir oksit ($\text{Ag/Fe}_2\text{O}_3$) nano-partikülleri potasyum gümüş siyanür ve potasyum ferro siyanür bileşiklerinden farklı molaritelerde karıştırılması ile elde edilen çözeltiden sentezlenmiştir. Üretilen gümüş/demir oksit partiküllerinin boyutu ve morfolojisi 1 L/dk. gaz (hava) akış debisi ve 800 °C sıcaklığı koşullarında, çözelti konsantrasyonuna, $\text{Ag}^+/\text{Fe}^{3+}$ iyonları oranına bağlı olarak incelenmiştir. SEM görüntülerinde gümüş nano-partiküllerin merkezde yer aldığı ve etrafının ince demir oksit nano-partikülleri tarafından sarıldığı görülmüştür.

PRODUCTION OF NANO-METAL, NANO-METAL OXIDE AND NANO-METAL/METAL OXIDE MIXED POWDERS IN INDUCTIVE ENERGY SOURCED ULTRASONIC AEROSOL PYROLYSIS SYSTEM

SUMMARY

The rapid development of the studies on nano-technology has raised the importance of nano-particles used in a wide range of fields. As their size diminished to nano-particles, together with the expansion of surface area, obtain electronic, optic, thermal, magnetic and photocatalytic qualities. Nano-sized particles, both with their unique qualities and outstanding features that gradually diminishing in size and the developing technology is in need of, have become indispensable resource of advanced technology materials and with their unusual applications they have begun to function in very diverse areas. Particles that are smaller than 100 nm are generally named nano-particle and this kind of materials finds important areas of function in informatics, space/aeronautics, automotive, electric-electronic, chemistry, environmental considerations, energy, biology, genetic engineering and defense industry.

Silver is an antibacterial metal that is known to be effective in preventing reproduction of bacteria. Hence, Nano-silver is frequently used as an antibacterial agent in textile, metals, kitchen stuff, surfacing areas such as tiles and polymer. Besides, for its photocatalytic quality, it is widely applied in packaging, antibacterial textile products, and for its sterilizing effect it is used in manufacturing protective devices and medical stuff, and in areas such as sanitization of health service areas and mass transportation vehicles.

Usage of amorphous and crystal structured iron oxide nanoparticles as materials of magnetic fluids, convection of drug, biological separation, solar energy transformation, magnetic storage devices, and as materials of electronic sector, and gas absorption, sensor and electrode material for their wide surfaces is fairly widespread.

Nano-particles that have different morphologies and chemical compound can be produced today with the development of nano-particle production methods and acquired knowledge accumulation. Combining metal and metal oxide nano-particles that display different features their qualities can be improved and double functional particles can be produced. For instance, Ag/Fe₂O₃ was produced by introducing silver into iron oxide which is applied in solid state applications, and it is stated that the performance and operating conditions of iron oxides used in sensor applications have been improved. Ag/TiO₂ nano-particles were produced by combining silver (Ag) into TiO₂ nano-particles used in solar energy transformation and photocatalytic applications. TiO₂ particles whose energy band gap has diminished with silver inclusion were enabled to operate more effectively under visible light.

In this study Inductive Energy Sourced Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) System was built by modifying ultrasonic spray pyrolysis system. Energy was supplied using medium frequency (53 KHz) induction furnace and the induction furnace through which quartz having 25 mm diameter and 330 mm reaction zone was run, was positioned vertically.

Under the scope of producing metal, metal oxide and metal/metal oxide nano-particles by optimizing the Inductive Energy Sourced USP testing apparatus developed by us, silver, iron oxide, silver/zinc oxide and silver/iron oxide nano-particles productions were carried out. Aerosol productions were made by aerosol producer which has 1,7 MHz ultrasonic frequency.

Silver nano-particles were produced by using silver nitrate solution with Inductive Energy Sourced USP system. The size and morphology of the produced silver particles were examined depending upon the concentration of initial solution and reduction temperature, under the conditions of 1 L/min gas (air) flow rate. In characterization studies, size, shape morphologies and phases were analyzed. By decreasing silver(Ag⁺) ion concentration in initial solution from 0,1 M to 0,01 M it was observed that medium particle size decreased from 340 nm to 95 nm under 600 °C reduction temperature.

Iron (III) chloride solution was used in the production of iron oxide nano-particles. The size and morphology of the produced iron oxide particles were analyzed depending upon the concentration of initial solution, reduction temperature.

In production of iron oxide nano-particles it was observed that the size of the particles diminished with the decrease of the concentration of initial solution.

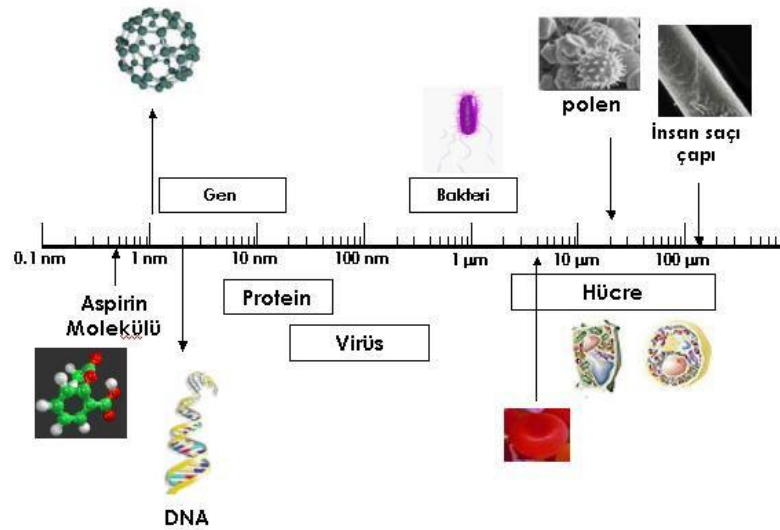
Silver/zinc oxide nano-particles were produced from the solution acquired by combining silver nitrate and zinc nitrate at the proportion of 1/1 at different malorities. The size and morphology of the produced silver particles were analyzed depending upon the concentration of first solution under the conditions of 1 L/min. gas (air) flow rate and 800 °C reduction temperature.

Silver/iron oxide nano-particles were synthesized by utilizing the solution produced combining potassium silver cyanide and potassium ferro cyanide compounds at different proportions and at different molarities. The size and morphology of the produced silver/iron particles were analyzed depending upon the concentration of first solution and the proportion of $\text{Ag}^+/\text{Fe}^{3+}$ ions under the conditions of 1 L/min. gas (air) flow rate and 800 °C reduction temperature. It was observed in the acquired SEM images that silver nano-particles were placed at the center and they were surrounded by tiny iron oxide nano-particles.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Günümüzde tekstil, inşaat, ilaç, otomotiv, havacılık, elektronik, bilişim ve iletişim, tıp ve farmakoloji, malzeme bilimi gibi hemen hemen her alanda hızlı gelişme gösteren nano-teknoloji, yeni malzemeler sentezlemeyi veya varolan malzemeleri işlevsel hale getirmeyi ve onlara kazandırdığı yeni özellikleri yeni uygulamalarla kullanmayı amaçlamaktadır [1].

Nano kelimesi Latince cüce anlamına gelmekte olup bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri olarak tanımlanır. Metrenin milyarda biri ise 1 nano-metre olarak adlandırılmaktadır ki, yaklaşık 10 hidrojen atomunun çapına eşittir. Bir DNA sarmalının 2,5 nm, bir saç telinin yaklaşık 80 000-100 000 nm kalınlığında, bir inçlik uzunluğun 25 400 000 nm, ve bir kağıt kalınlığının ise yaklaşık 100 000 nm olduğu düşünüldüğünde nano-metrenin ne kadar küçük bir ölçek olduğu daha iyi anlaşılmaktadır (bkz Şekil 1.1).

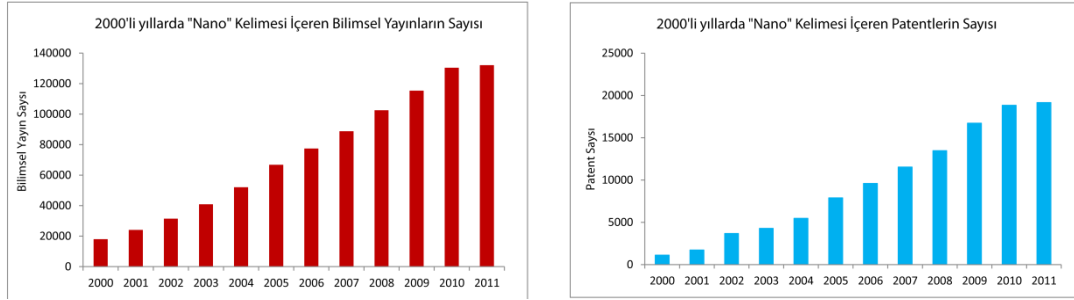


Şekil 1.1 : Farklı yapıların boyut skalasında gösterimi [2].

Amerikan Fizik Topluluğu'nda yaptığı konuşmayla maddenin atomik boyutta işlenebilme olasılığını ilk kez 1959 yılında Richard Feynman dile getirmiştir. Richard Feynman 'Yaptığımız şeyleri görebilme ve atomik seviyede iş yapabilme yetimiz geliştirilebilirse, kimya ve biyoloji alanlarında yaşanan sorunları büyük

oranda çözmek mümkün olabilecektir’’ diyerek nano-teknoloji akımını başlatmıştır [3].

Bu tarihten sonra nano-boyutlu malzemeler üzerine gerçekleştirilen çalışmalar çok hızlı gelişmiş ve nano-teknoloji tek başına önemli bir alan olma yolunda büyük bir gelişim göstermiştir. Son zamanlarda içerisinde nano kelimesi geçen yayın ve patentler incelendiğinde bu daha iyi anlaşılmaktadır (bknz Şekil1.2).



Şekil 1.2 : 2000-2011 yılları arasında içerisinde nano kelimesi geçen bilimsel yayın ve patent sayısının değişimi [4].

Nano-teknoloji ile insanoğlu istedikleri özellikteki atomları bir araya getirerek sıradışı özellikteki malzemeler üretme şansı yakalamıştır. Metaller daha güçlü ve hafif, seramikler daha esnek ve plastikler iletken hale getirilebilir olmuştur. Nano-ölçek mertebesinde maddeleri birleştirerek ve farklı ebatlara büyütürken renk ve saydamlık gibi fiziki özellikleri değiştirmek bile mümkün olmuştur [3].

Malzemeler 100 nm altındaki boyutlara geldiğinde kuantum mekanik güçlere bağlı olarak sıradışı özellikler göstermeye başlamaktadırlar. Bu kuantum mekanik güçler sayesinde maddeler daha iletken, ısıyı daha iyi transfer edebilen ve mekanik özellikleri modifiye edilebilir hale getirilebilmektedir. Grafitin yapı taşlarını oluşturan karbon atomları grafit gibi çok yumuşak bir malzemeyi oluştururken aynı zamanda karbon nano-tüpler gibi çelikten daha sert malzemeleri de oluşturabilmektedir.

Boyutları 0,1 ile 100 nm arasındaki tanecikler olarak tanımlanan nano-partiküllerin ise nano-malzemelerin dolayısıyla nano-teknolojinin temelini oluşturduğu söylenebilir. Nano-partiküller fiziksel, kimyasal ve mekanik vb. özellikler bakımından makroskobik katılarıninkinden çok farklı özelliklere sahip olabilmektedir. Yarı iletken bir malzeme olarak bilinen silisyum, nano boyuta inildiğinde iletken özelliğe sahip olabilmektedir.

Keşfedilen bu özellikleri sebebiyle nano-malzemeler, geleneksel teknolojinin cevap veremediği ileri teknoloji uygulamalarında yer alarak geleneksel teknolojilerle daha ileriye gidemeyen sektörlerle umut ışığı olmuşlardır. Karakterizasyon araçlarının gelişimine paralel olarak sürekli yeni özellikleri keşfedilen nano-partiküllerin uygulama alanları da aynı doğrultuda artmaktadır.

Antibakteriyel etkisi nedeniyle günlük hayatta en çok karşımıza çıkan gümüş nano-partikülleri, zararlı mikroorganizmaların yoğun olarak bulunduğu birçok malzeme yüzeyinin (tekstil, metal, seramik, plastik, cam, fayans, kâğıt boya vb.) üretimi esnasında yüzeylere uygulanarak kullanılabilmektedir. Geniş kullanım alanına sahip demir oksit nano-partiküllerinin manyetik sıvılar, ilaç taşınımı, biyolojik seperasyon, güneş enerjisi dönüşümü, manyetik depolama aygıtları, elektronik sektörü ve sensör uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [5]. Yarı iletken bir malzeme olan çinko oksit (ZnO) nano-partikülleri ise nano-tel, nano-çubuk, nano-yüzük, nano-disk, nano-içi boş küreler gibi farklı morfolojilerde üretilerek optik, opto elektronik, fotoelektronik, yüzey akustik dalga cihazları, elektronik cihazlar, varistörler, katalizörler gibi geniş bir alanda uygulama alanına sahiptir [6].

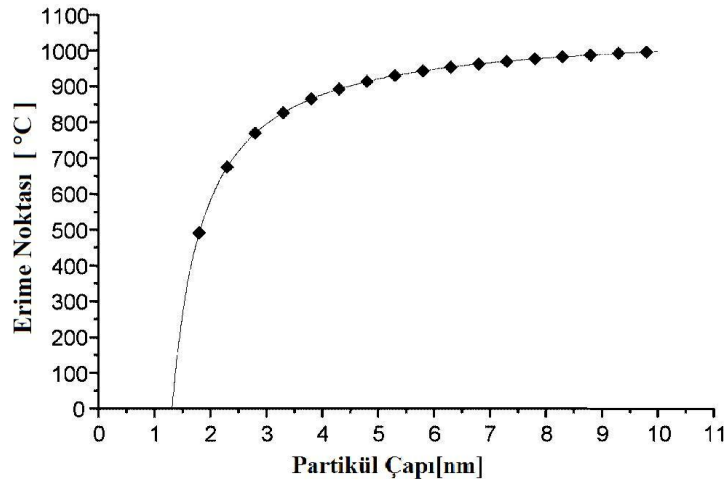
Nano-ölçekte gösterdiği sıradışı özellikler nedeniyle ilgiyi bu alana çekerek nano-teknolojinin çıkış noktasını oluşturan nano-partiküller gerek geniş kullanım alanları gerekse yeni teknolojilerin gelişmesine sundukları katkılarla katma değeri yüksek teknoloji malzemeleri olarak tanımlanmaktadır. Feynman'ın 1960'lı yıllarda dikkatleri nano-yapılara çeken konuşmasını yaptığı tarihten günümüze sürekli gelişen nano-partikül üretim teknikleri sayesinde farklı uygulamalar için çok geniş bir kimyasal aralık ve morfolojide nano-partiküller üretilmektedir. Başlıca nano-partikül üretim teknikleri sol-jel, alev sentezi, mekanik aşındırma, kimyasal buhar yoğunlaştırma, inert gaz yoğunlaştırma ve ultrasonik sprej piroliz tekniği olarak sıralanabilir.

Bu çalışmada, grubumuz tarafından modifiye edilerek kurulumu gerçekleştirilen İndüktif Enerji Kaynaklı Ultrasonik Sprej Piroliz sistemi ile nano-partiküllerin düşük boyutlarda, dar boyut aralığına sahip ve üretim miktarlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bununla birlikte yüksek safiyetteki metal tuzlarının çözeltileri kullanılarak metal, metal oksit ve metal/metal oksit (gümüş (Ag), demir oksit

(Fe₂O₃), gümüş/çinko oksit (Ag/ZnO) ve gümüş demir oksit (Ag/Fe₂O₃) nano-partiküllerinin üretimi ve koşulların optimizasyonu amaçlarımız arasında yer almaktadır.

2. NANO-PARTİKÜLLER

Nano-malzemeler olarak tanımlanan yapılar; nano-kristaller, nano-partiküller, nano-tüpler, nano-teller, nano-çubuklar ve nano-ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadırlar [7]. Boyutu 100 nm'den düşük olan partiküller ise nano-partikül olarak adlandırılmaktadır. Nano-partiküller üzerine ilginin yoğunlaşmasının temel sebebi maddelerin kimyasal kompozisyonunun yanında boyut ve morfolojilerinin de özellikleri üzerinde belirleyici olmasıdır. Nano-partikül özelliklerinin çekiciliğinin bilinen nedenleri ise kuvantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyuta olan bağımlılığı, yüzey atomlarının benzersiz özellikleri ve yüksek yüzey/hacim oranı olarak bilinmektedir. Nano-malzemelerin optik, elektrik, manyetik ve hatta sertlik, mukavemet erime noktası gibi fiziksel özellikleri makroskobik katılarınınkinden farklı özellikler göstermektedir. Altının ergime sıcaklığının boyutuna bağlı olarak değişimi, buna örnek verilebilir (bknz şekil 2.1) [8,9].



Şekil 2.1 : Altının ergime sıcaklığının partikül boyutu ile değişimi [9].

Nano-partikül üretim teknolojilerinin gelişmesi ve nano-partiküllerin sergiledikleri olağanüstü özelliklerin keşfedilmesiyle yüksek aktiviteli katalizörler, süper iletkenler, aşınmaya karşı katkılar ve ilaç taşıyıcılar gibi ürünlerin üretilmesine de olanak sağlanmıştır [10].

Malzemelerin nano-boyut ölçeğinde kontrollü nano-taşıyıcılar, sensörler, yüksek yoğunluklu veri depolama hücreleri gibi kendine özgü işlevselliğe sahip minyatürleştirilmiş aygıtların üretilmesi tıp, çevre ve bilişim teknolojilerinde yeni ufuklar açmıştır.

Nano-malzemeler içerisinde kullanım alanı ve konusu olduğu bilimsel çalışmalar nedeniyle nano-teknolojinin çıkış noktasını oluşturan ve hızla gelişmesinde en büyük paya sahip olan nano-partiküller, günümüzde farklı morfolojilerde, çekirdek-kabuk, katkılı sandviç, boşluklu, küresel ve çubuk morfolojilerinde üretilebilmektedirler.

2.1 Metal Nano-Partiküller

Birçok uygulama için kritik öneme sahip, kontrollü üretilebilen düşük boyutlu metal nano-partiküllerin yüksek aktiflikleri nedeniyle özellikle katalizör uygulamalarında kullanımları yaygındır.

Demir tozları yaygın olarak toz metalürjisi ürünlerinde kullanılmakla birlikte kaynak çubuklarında, alev kesicilerde, gıda zenginleştirmede, elektronik, manyetik ve kimyasal uygulamalarda kullanılmaktadır [11].

Demir nano-partiküllerin klor ve inorganik anyon içeren atıkların temizlenmesinde etkili olduğundan kirlenmiş toprak ve suların temizlenme uygulamalarında kullanılabilmektedir. Bununla birlikte kurşun, bakır, nikel, gümüş ve arsenik içeren çözeltilerin iyileştirilmesinde de kullanımı vardır [12].

Toksik olmaması nedeniyle gümüş ve gümüş bileşikleri, günlük hayatta kullanılan ve zararlı mikroorganizmaların yoğun olarak bulunduğu birçok malzeme yüzeyinin (tekstil, metal, seramik, plastik, cam, fayans, kâğıt boya vb.) üretimi esnasında yüzeylere uygulanarak kullanılmaktadır. Gümüş katkılı malzemeler kimyasal olarak dayanıklı olup, gümüş partiküllerini uzun süre yüzeylerinde tutabilmektedirler [13].

Gümüş nano-partikülleri antibakteriyel özelliklerinden dolayı birçok sterilizasyon uygulaması için vazgeçilmez olmasının yanında iletken mürekkep, pasta ve yapıştırıcı olarak elektronik sektöründe de kullanım alanı bulmaktadır [14].

Gümüş nano-partiküllerin biyosensor uygulamalarında da geniş kullanıma sahiptir. Süreç ve ilaç kontrollerinde önemli uygulamaları vardır. Gümüş nano-partiküllerin metal oksit sensörlerin içerisine katılarak sensörlerin duyarlılıklarını ve

performanslarını iyileştirmede önemli rol oynadıkları görülmüştür. Aşağıda ayrıntılı olarak kullanım alanları verilen gümüş nano-partiküllerinin genelde antimikrobiyal özelliğinden yararlanılmaktadır [15].

Tıbbi Cihazlar İmplantlar, sondalar, yara bantları, hijyenik polimer malzemeler vb.

Tekstil Sektörü Kıyafetler (iç çamaşırı, çorap, gömlek, çalışma elbiseleri, anti-alerjik elbiseler), maskeler, eldivenler, mendiller, halılar vb.

Günlük Kullanımlar PC klavyeleri, cep telefonları, araba endüstrisi (direksiyon, torpido), koku önleyici, antibakteriyel yaşama alanları,

Ev Elektrik Aletleri Hava temizleyiciler, hava nemlendiriciler, klima filtreleri, soğuma fanları, hava temizleyiciler, çamaşır makineleri, elektrik süpürgesi, bulaşık makinesi, buzdolabı, fırın.

Spor Ürünleri Spor kıyafetleri, kasketler, spor aletleri, eldivenler, spor ayakkabıları,

Kozmetik Sabun, losyonlar, akne ürünleri, antiseptik merhemler, spreylar vb.

Oyuncak Endüstrisi Oyuncak bloklar ve bebekler, doldurulmuş hayvanlar vb.

Yer ve Duvar Kaplama Antibakteriyel polimerik ve tekstil yer kaplamaları, duvar kâğıtları gibi.

Nano-metre boyutundaki nikel tozlarının katalitik reaksiyonlar, manyetik malzemeler, şarj edilebilir piller, elektronik, optik, biyomedikal, biyokimyasal ve bunun gibi birçok alanda potansiyel uygulama alanları vardır [16, 17].

Kataliz uygulamalarında kullanılan metal nano-partiküllerinin boyut ve şekli kritik öneme sahiptir. CO gaz salınımının azaltılmasında katalitik konvertörlerde kullanılan platin nano-partikülleri homojen ve heterojen reaksiyonların vazgeçilmez katalizörleridir.

Tümörlerin tedavi edilmesinde kullanılan altın nano-partiküllerinin, 700-800 nm dalga boylarındaki ışıkla uyarılarak ısı yaymaları sağlanmakta ve vücuttaki tümörler yakılarak tedavi edilebilmektedir. Bununla birlikte altın nano-partikülleri elektronikte rezistörlerin birleştirilmesinde, iletkenlerde ve çip'lerin diğer bileşenlerinde de kullanılmaktadır.

Yüksek yüzey alanına sahip altın nano-partikülleri yüzeylerine yüzlerce molekülün tutunmasını sağlayarak, molekülleri hedeflenen bölgeye taşıyabilmekle birlikte biyolojik görüntüleme ve SEM cihazlarının problemlerinde de kullanılabilir.

Kalp hastalıkları, kanser ve enfeksiyon ajanlarının teşhisinde de altın nano-partiküllerinden yararlanıldığı bilinmektedir.

Katalizör olarak kullanılan altın nano-partikülleri ise seçici oksidasyon yaparak NO_x gazlarının azaltılmasında ve yakıt hücrelerinde kullanılmaktadırlar[18,19].

Altın nano-partikülleri metal olarak elektrokimya, sağlık ve nano araçların üretiminde kullanılmakla birlikte metal oksitlerin içerisine katılarak da metal oksit nano-partiküllerin özelliklerini iyileştirmede kullanılmaktadır [6].

Bakır nano-partikülleri solüsyon içerisinde ortamda bir redüksiyon ajanının varlığında kolayca sentezlenebilmektedir [20]. Bakır nano-partikülleri alkane tiolün oksidasyonu ve Ulmann reaksiyonu, fenolün moleküler oksijen ile oksidasyonu gibi organik sentez reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmakta ve hidrasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarında ZnO 'ın katalitik aktivitesini ve seçiciliğini artırmaktadır. Bakır nano-partikülleri iyi iletkenliğe sahip olmalarından dolayı mürekkep püskürtme, baskı teknolojisinde kullanılabilecek bir malzemedir [20].

Bakır nano-partiküllerinin değişik kirleticiler (klorlu organik kirleticiler, ağır metaller, nitratlar ve boyalar) tarafından kirletilen yer altı sularının temizlenmesinde de kullanımları vardır [21].

2.2 Metal Oksit Nano-Partiküller

Metal oksit nano-partiküller kimya, fizik ve malzeme bilimi alanında çok önemli bir yere sahiptir. Metaller çok çeşitli oksit bileşikleri oluşturabildiklerinden dolayı farklı elektronik yapıya sahip metal oksit nano-partiküller metalik, yarı iletken ve yalıtkan özellik gösterebilmektedirler. Sahip oldukları eşsiz kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı çok geniş alanda kullanılan metal oksit nano-partiküllerin uygulama alanları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- ✓ Sert, yüksek tokluğa sahip ve aynı zamanda işlenebilen metal oksit seramiklerin üretiminde,
- ✓ Gaz ve nano-partikül filtrasyonu için membranlarda,

- ✓ Yüksek performanslı elektronik malzemelerde,
- ✓ Yeni nesil bilgisayar çipleri üretiminde,
- ✓ Uzun ömürlü implant malzemelerde,
- ✓ Yüksek hassaslığa sahip sensörlerde,
- ✓ Kırılma tokluğu artırılmış parçalar ve daha birçok uygulamada kullanılmaktadır.

Amorf ve kristal yapıdaki demir oksit nano-partiküller manyetik sıvılar, ilaç taşınımı, biyolojik seperasyon, güneş enerjisi dönüşümü, manyetik depolama aygıtları, elektronik sektörü, geniş yüzey alanlarından dolayı gaz emme, sensör ve elektrot malzemesi olarak uzun zamandan beri kullanıldığı bilinmektedir [22].

Üzerinde en çok çalışılan nano-partiküllerden olan titanyum dioksit partiküller biyoyumlu ve biyoaktif kaplamalarda, fotokatalitik özelliklerinden dolayı kendi kendini temizleme uygulamalarında, antibakteriyel kaplamalarda, hava temizleme uygulamalarında ve güneş pillerinde uygulama alanı bulmaktadırlar [23].

Düzgün disperse edilen oksit nano-partiküllerin kritik aşındırma ve parlatma uygulamalarında etkin olarak kullanılabildiği bilinmektedir.

Alüminyum oksit, seryum oksit ve demir oksit nano-partiküllerin genel aşındırıcı uygulamalarında kullanımı yaygındır.

Hassas yapıların ve mücevheratların parlatılmasında alüminyum oksit, demir oksit, kalay oksit, krom oksit partikülleri, fiber optik parlatma uygulamalarında seryum oksit nano-partikülleri, silikon devre elemanlarının parlatılmasında da alüminyum oksitler kullanılmaktadır. Alüminyum oksit ve seryum oksit, optik malzemelerin parlatılması uygulamalarında da sıklıkla kullanılırlar.

Çinko oksit tozları genel kataliz uygulamalarında, demir oksit nano-partikülleri oksidasyon redüksiyon uygulamalarında katalizör olarak yer almaktadırlar.

Demir oksit, titanyum oksit partikülleri hidrojen sentezleme uygulamalarında ve alüminyum oksit, titanyum dioksit nano-partikülleri ise değerli metaller için altlık üretiminde yaygın kullanım alanına sahip metal oksitlerdir.

Oksit nano-partiküllerin kozmetik ürünlerinde de geniş kullanım alanına sahip olduğu görülmektedir. Kahverengi demir oksit ve disperse titanyum dioksit

partikülleri güneş kremlerinde, çinko oksit partikülleri ayak koruma kremleri ve merhemlerde kullanılmaktadır.

Elektronik cihazların hızla küçülmesi elektronik cihazlarda kullanılan nano-partiküllerin uygulama alanlarını ve miktarlarını arttırdığı gözlenmiştir.

Çinko oksit partikülleri varistörlerde, baryum titanat nano-partikülleri yüksek dielektrik seramiklerde, metal matriks kompozitlerin kullanıldığı yapısal seramiklerde ise alüminyum oksit ve titanyum dioksit partiküllerinin kullanıldığı görülmektedir [24].

P-tipi yarı iletken bir malzeme olan bakır oksit nano-partikülleri boya maddesi ve elektronik alet üretiminde geniş uygulama alanına sahiptir [20].

Bakır oksit (CuO) nano-partikülleri hidrokarbonları karbondioksit ve suya dönüştürebilen verimli bir heterojen katalizördür. Bunun yanında CuO 'ın NO_x ve dizel islerinin azaltılmasında katalizör olarak değerlendirildiği bilinmektedir [20].

Bakır oksit nano-partiküllerinin gaz sensörleri alanında kullanımı için yapılan çalışmalarda yarı iletken SnO_2 içine dağıtılmış ve CuO nano-partiküllerinin H_2S gaz detektörlerinde kullanılan SnO_2 'nin hassasiyetini arttırabileceği belirlenmiştir [25].

N-tipi yarı iletken bir malzeme olan indiyum oksitler gaz sensörlerinde, fotokatalizörlerde, fotovoltaiik ve optoelektronik cihazlarda yer almaktadır [24].

Kurşun oksit nano-partiküller (PbO , Pb_2O , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , PbO) düşük maliyeti ve güvenilir olmalarından dolayı pil uygulamalarında kullanım alanına sahiptir [24].

Polar inorganik bir malzeme olan ZnO nano-partikülleri nano-tel, nano-çubuk, nano-yüzük, nano-disk, nano-içi boş küreler gibi farklı morfolojilerde üretilerek optik, opto elektronik, fotoelektronik, yüzey akustik dalga cihazları, elektronik cihazlar, varistörler, katalizörler vb. birçok uygulamada kullanıldığı belirtilmektedir [6].

Önemli geçiş metallere olan manganın oksit formu olan mangan oksit pil uygulamalarında ve uçucu organik maddeleri ve hidrokarbonları yüksek oksitleme kabiliyetinden dolayı katalizör olarak kullanılmaktadırlar [6].

P-tipi yarı iletken bir malzeme olan kobalt oksit(Co_3O_4) gösterdiği yüksek manyetik özelliklerden dolayı manyetik uygulamalarda, katalizör olarak, sensörlerde ve elektrokimya uygulamalarında yer almaktadır [6].

Nikel oksit nano-partiküller alkalın pillerin katot malzemesi, elektrokimyasal kapasitör, akıllı pencere ve aktif katman olarak sensörlerde sıklıkla yer almaktadır [6].

Nadir metallerin oksitleri üzerine yapılan çalışmalarının her geçen gün artmakta olduğu ve daha çok katalizör, elektrik ve manyetik uygulamalarında öne çıktıkları gözlenmiştir [6].

2.3 Metal/Metal Oksit Nano-Partiküller

Son yıllarda metal ve metal oksit nano-partikülleri üzerine kaydedilen ciddi gelişmeler, metal ve metal oksit nano-partiküllerinin karışık olarak üretilmesiyle çok fonksiyonlu partiküllerin üretimine olanak sağlamıştır. Özellikle gaz sensör uygulamalarında kullanılan metal oksit nano-partiküllere metal nano-partiküller doplanarak daha verimli ürünler haline dönüştürülmektedirler.

Titanyum dioksit nano-partikülleri uzun dayanım süreleri, stabil olmaları ve bir çok bakterinin yaşamasına izin vermemelerinden dolayı son zamanlarda ilgi odağı olmuştur. Titanyum dioksit nano-partikülleri içerisine antibakteriyel özelliğinden dolayı en çok kullanılan nano-partikül olan gümüş doplanarak gümüş titanyum dioksit metal/metal oksit karışık nano-partikülleri üretilmiştir. Gümüş içeren titanyum dioksit nano-partikülleri doldurucu olarak antibakteriyel plastik, kaplama, fonksiyonel fiber, medikal uygulamalar, tabak takımlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek aglomerasyon eğilimi, gümüş partiküllerin etkilerini azaltıcı etki gösterdiğinden partiküllere çoğunlukla yüzey modifikasyonu uygulanmakta veya organik matriks içerisinde dağıtılarak kullanılmaktadır [26]. Üretilen bu partiküllerin ipek tekstil malzemelerinde kullanılarak meydana gelen kararma sorununu ortadan kaldıracı olduğu düşünülmektedir. Ag/TiO_2 içeren çok fonksiyonlu ipek malzemelerin piyasanın ihtiyacı olan hastane sterilizasyonu, çevresel temizlik ve tekstil sektörünün ihtiyaçlarını karşılayabileceği öngörülmektedir [27].

Çinko oksit partiküllerine gümüş doplamanın çinko oksit partiküllerinin oksijen boşlukları ve kristal hatalarını düzelterek yüzey özelliklerini geliştirdiği ve çinko oksit partiküllerinin fotokatalitik aktivitesini arttırdığı belirtilmiştir [28].

Endüstriyel atık suların çevresel problemleri arttırması araştırmacılar fotokatalizörler üzerinde daha çok araştırma yapmaya itmiştir. Soy elementler tarafından desteklenen metal oksit katalizörler nispeten yüksek aktivite, ılımlı çalışma koşulları, kolay ayrılabilme ve daha iyi kullanım özelliklerine sahiptirler [29].

Fotokatalitik özellik gösteren çinko oksidin gün ışığında daha verimli çalışabilmesi için mangan, kobalt ve gümüş doplanarak etkileri arttırılmaya çalışılmaktadır [30].

Sensör olarak kullanılan yarı iletken oksitlerin çoğu (SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , In_2O_3 , WO_3 , ve CuO) üzerinde kirleticilerin, toksik ve yanmayan gazların CO , CO_2 , NO_x , H_2S , ve etanolün düşük konsantrasyonlarda dahi etkin olarak belirlenmesi üzerine çalışmalar yürütülmektedir.

Katı hal gaz sensörü olarak kullanılan hematit nano-partiküllerinin gösterdiği düşük seçicilik, düşük hassasiyet, ve yüksek işletme sıcaklığının uygulamada sorunlara neden olduğu bilinmektedir. İçerisine gümüş doplanan demir oksit partiküllerinin saf demir oksit partiküllere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda verimli olarak çalışabildikleri ve H_2S 'e karşı duyarlılıklarının arttığı görülmüştür [31].

2.3 Nano-Partikül Karakterizasyon Yöntemleri

Nano-partiküllerin karakterizasyonunda en çok kullanılan yöntemlerin SEM (Scanning Electron Microscope), DLS (Dynamic Light Scattering), TEM (Transmission Electron Microscope) ve XRD (X-ray Diffraction) olduğu göze çarpmaktadır.

SEM (Taramalı elektron mikroskop), numunelerin yüksek çözünürlükte yüzey görüntülerinin alınmasında kullanılan önemli bir cihazdır. Cihaz optik mikroskopta kullanılan fotonlar yerine elektronların saçılımını ölçer. Elektrik potansiyeli sayesinde hızlandırılabilen elektronların dalga boyları fotonlarınkinden daha küçük olabildiğinden 600 000 büyütmeyle çıkmak mümkündür. Cihazın sahip olduğu yüksek çözünürlüklerde ve büyütmeyle görüntü elde edebilme kabiliyetinden dolayı nano-partikül analizlerinde en yaygın kullanılan cihazlardandır [33].

DLS (Dynamic light scattering) yöntemi solüsyon içindeki partiküllerin boyut ve boyut dağılımı ölçümünde yaygın olarak kullanılan hızlı ve güvenilir bir ölçüm yöntemidir. DLS yöntemi çözelti içerisindeki partiküllerin boyutlarını belirlemek için ışıktan yararlanır. Lazer kaynağından belirli frekansa sahip ışık çözeltinin içerisine doğru gönderilir. Solüsyon içerisindeki partiküllerle etkileşen ışık dağılır ve frekansı değişir. Frekans değişimi doğrudan partikül boyutu ile bağlantılıdır ve küçük partiküller frekansı daha da arttırır. Bu değişimden solüsyon içerisindeki partiküllerin boyutlarının hesaplanmasında kullanılmaktadır. DLS yöntemi ile birkaç nm'den birkaç mikrometreye kadar partiküllerin boyutlarını belirlemek mümkündür [34].

TEM (Geçirimli elektron mikroskop)'larında numune içerisinden geçirilen yüksek enerjili elektronlar daha detaylı görüntü elde edilmesini sağlamaktadır. Görüntü, ortasında çok küçük bir boşluk bulunan numuneye paralel bir elektron demeti göndermek ve numuneden geçen kırılmaya uğramamış elektronların ve numunenin belirli düzlemlerinden kırılmaya uğramış elektronların numunenin altında toplanarak ölçüm yapılması esasına dayanmaktadır [35].

Bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek, yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskopları kullanılarak mümkündür. Fakat bilinmeyen yapıları belirlemek veya yapısal parametreleri tayin edebilmek için kırınım yöntemleri kullanmak gerekmektedir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım metodu X-ışını kırınımıdır. Kristal yapı üzerine düşürülen, X-ışınları katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılmaktadırlar. Saçılımlar kırınım olarak adlandırılmakta ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelmektedir. X-ışınlarının kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanmakta ve Bragg kanunun en basit şekli aşağıdaki formül ile belirtilmektedir [36].

$$n\lambda=2d\sin\Theta \quad (2.1)$$

X-ışınları analizinde elde edilen difraksiyon paternlerinin yardımıyla, Scherrer eşitliği kullanılarak kristal boyutları hesaplanabilmektedir.

$$t = K \cdot \lambda / B \cdot \cos \Theta \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte;

K: 0,85 ile 0,9 arasında değişen sabit değer

λ : Kullanılan X-ışınlarının dalga boyu (Cu $K\alpha_1 = 1,541874 \text{ \AA}$)

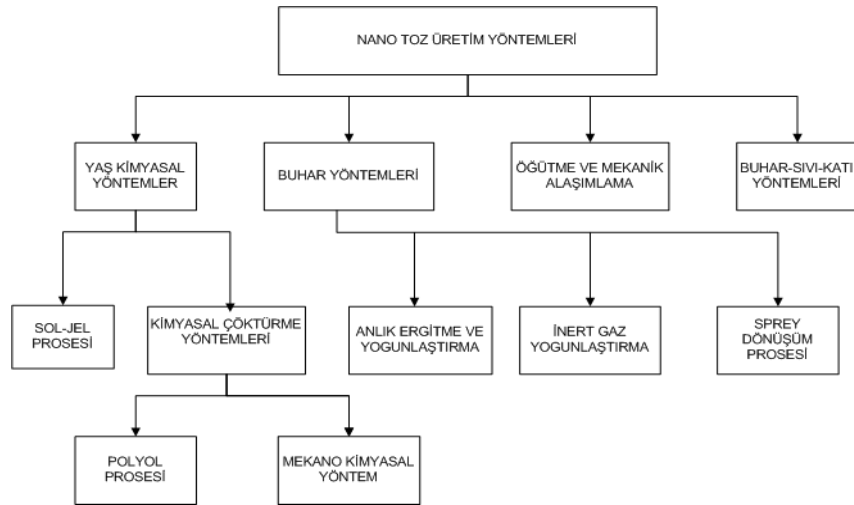
B: Pikin radyan cinsinden genişliği

Θ : Bragg açısı

t : Kristal boyutunu ifade etmektedir.

3. NANO-PARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Nano-partikül üretiminde yukarıdan aşağıya (top-down) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) olmak üzere iki ana yaklaşım öne sürülmüştür. Yukarıdan aşağıya yönteminde bütün haldeki malzeme ile işleme başlanıp malzemenin küçük parçalara ayrılarak nano-boyuta kadar düşürülmesi sağlanmaktadır, mekanik aşındırma yöntemi bu tekniğe örnek olarak verilebilir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımında ise son ürün, atomların ve moleküllerin kimyasal reaksiyonlarla sentezlenerek boyutça büyümesi sonucu oluşmaktadır. Ultrasonik sprej piroliz, kimyasal buhar yoğunlaştırma, alev sentezi ve asal gaz yoğunlaştırma aşağıdan yukarıya yaklaşımın yaygın kullanılan üretim yöntemleridir. Şekil 3.1’de en çok kullanılan nano-toz üretim yöntemleri gösterilmektedir.

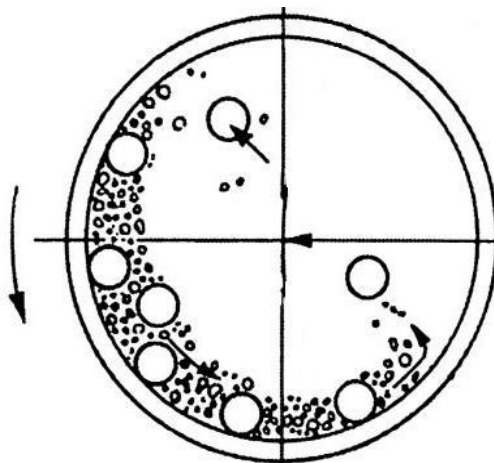


Şekil 3.1 : Nano-partikül üretim yöntemleri

3.1 Mekanik Aşındırma

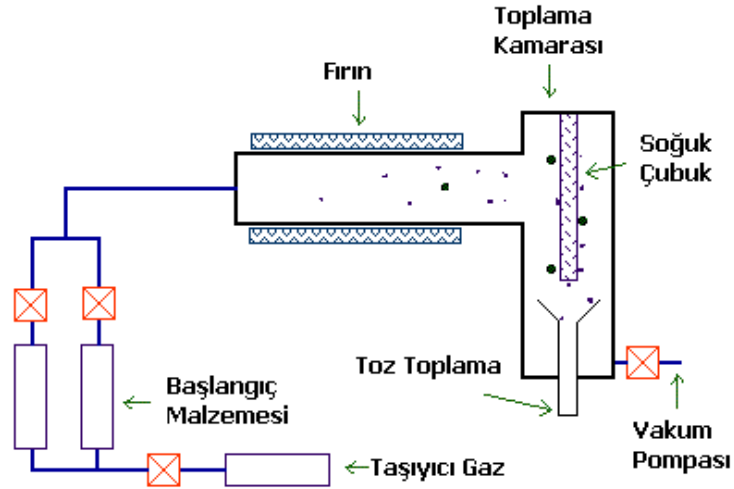
Yukarıdan aşağıya nanopartikül üretim yöntemlerinden olan mekanik aşındırma toz metalurjisi ve seramik sektöründe uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. International Nickel Company (INCO) tarafından 1966 yılında geliştirilmiş ve yoğun olarak gaz

Mekanik aşındırma titreşimli, gezegen, aşındırılmalı ve yüksek enerjili öğütme cihazlarında yapılmaktadır (bknz şekil 3.2) [42,43].



sahip organometalik bileşikler karboniller, hidrürler, klorürler ve diğer uçucu bileşikler arasından seçilirler [45]. Üretilen tozların özellikleri üstünde taşıyıcı gaz cinsi, reaksiyon ortamı, reaksiyon sıcaklığı, oluşturulan buharın reaksiyon bölgesinde kalma zamanı ve buhar konsantrasyonu parametrelerinin etkisi büyüktür [46-47]. Ayrıca reaktör tipi, sıcaklık gradyanı, gazın ön ısıtılması, gazın reaktöre ulaştırma şeklide partikül özelliklerini etkilemektedir [48].

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yönteminde genel olarak taşıyıcı gaz olarak He, Ar, N₂ vb. gibi inert gazlar, reaktif gaz olarak ise H₂, CO, CH₄ gazları veya bunların karışımıyla oluşturulan gazlar kullanılmaktadır. Taşıyıcı gazlar ile fırın içerisine taşınan buhar basıncı yüksek malzemenin kimyasal reaksiyona uğraması sonucu ısıl parçalanma meydana gelmekte ve oluşan atom kümeleri, nano-partikülleri oluşturmaktadır. Sistemde yer alan soğuk çubuk genelde sıvı azot kullanılarak soğutulmaktadır. Genel bir kimyasal buhar yoğunlaştırma (CVC) yönteminin şematik gösterimi şekil 3.3'te görülmektedir.

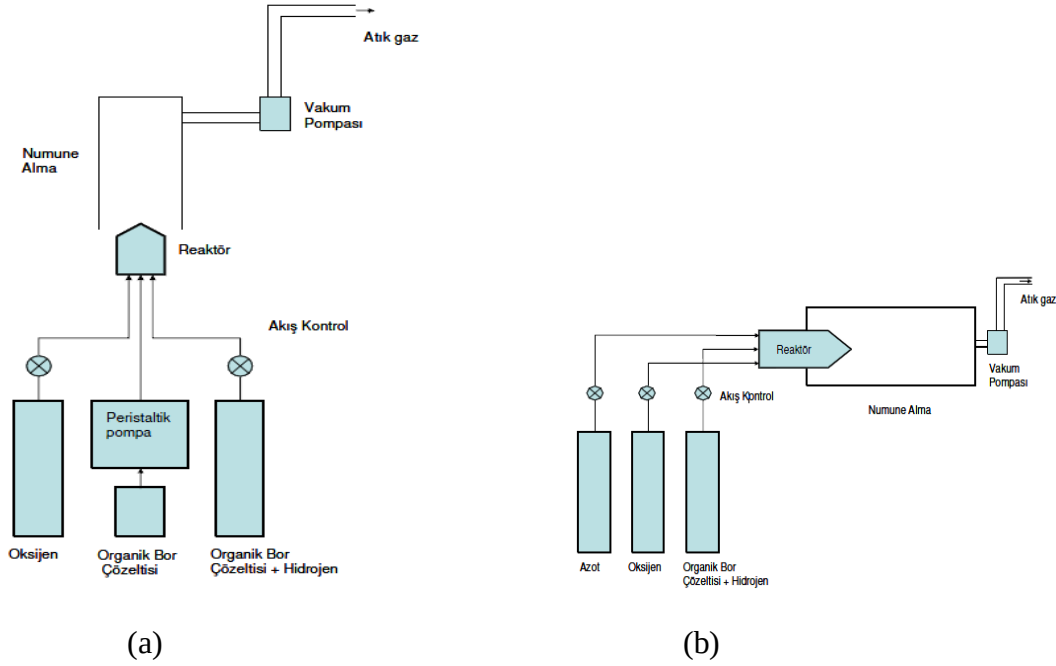


Şekil 3.3 : Kimyasal buhar yoğunlaştırma (CVC) yönteminin şematik gösterimi [2].

3.3 Alev Sentezi

Nano-partiküllerin ticari olarak üretilmesinde, tek adımda gerçekleşen sürekli çalışabilen bir proses olmasından ve büyük miktarların düşük maliyetle üretilmesinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır [49]. Kolay uçuculuğa sahip metal halojenürler başlangıç malzemesi olarak tercih edilmektedir. Alev ortamı ve taşıyıcı gaz olarak kullanılan hava, O₂ gibi gazların yüksek oksitleyici özelliklerinden dolayı özellikle metal oksit nano-partiküllerin üretimi için çok

uygundur [50-51]. Alev sentezi yönteminde partikül boyut aralığı, saflığı, kristal yapı kontrolü ve başlangıç çözelti bileşimi kolay ayarlanabildiğinden kabuk/çekirdek tipi nano-partiküllerin üretiminde diğer yöntemlere nazaran daha avantajlıdır [2]. Şekil 3.4'te nano-borik asit üretiminde kullanılan deney sistemi görülmektedir.



Şekil 3.4: Alev sprey deney sistemi [42].

Alev senteziyle nano-partikül üretiminde partikül boyut, morfoloji ve kristal yapısını en çok etkileyen parametrelerin sıcaklık, alev uzaklık, taşıyıcı gaz bileşimi ve oranı, çözelti bileşimi olduğu söylenebilir [52].

Organometalik bileşikler uçucu özelliğinden dolayı alev sentezi için uygun bir başlangıç malzemesi olmasına rağmen yüksek fiyat ve neme karşı çok hassas olduklarından çok tercih edilmemektedirler [42].

Alev senteziyle nano-partikül üretiminde başlangıç çözeltisi alev ortamına aerosol haline getirilerek veya istenen partikül özelliğine göre sıvı aerosoller halinde ulaştırılabilmektedir [42].

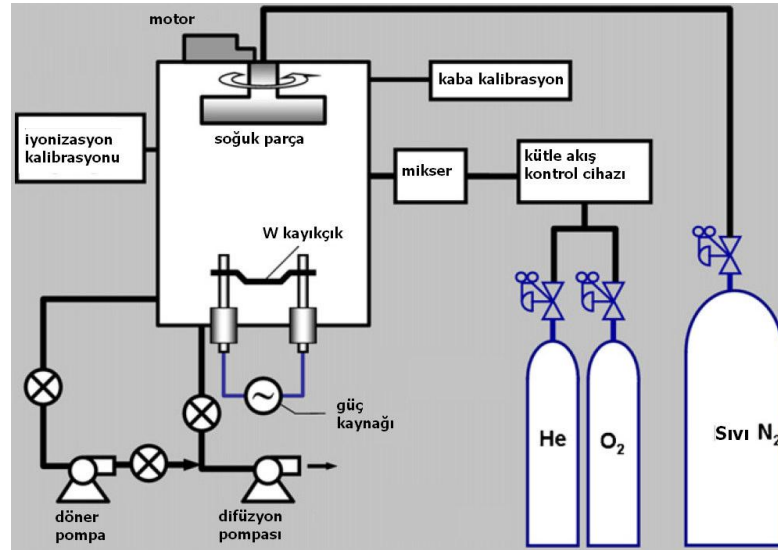
3.4 Asal Gaz Yoğunlaştırma Yöntemi

Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi ile metal, metal oksit nano-partikül üretimiyle birlikte metal/metal oksit nano-partikülleri de üretilebilmektedir. Bu yöntemde öncelikle hazne içindeki hava yüksek saflıkta He veya Ar ile doldurabilmek için

10^{-4} mbar basınca kadar boşaltılmakta ve 10-50 mbar basınç aralığında He, Ar veya ikisinin karışımı ile doldurulmaktadır. Başlangıç malzemesi Mo, W, Ta potalarda lazer, elektrik direnci ve elektron kullanılarak buharlaştırılır [53,54].

He gazı genellikle soğutucu ajan ve çekirdeklenen nano-partiküller için taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Metal oksit nano-partiküllerin üretiminde ise sisteme inert gazlarla birlikte bir miktar O_2 verilmektedir [55].

Partikül boyutuna etki eden parametrelerin başlıcaları arasında inert gaz cinsi, inert gaz basıncı ve sıcaklık olarak verilirken, üretilen nano-partiküller genelde azotla soğutulmuş çubuk (cold finger) üzerinde toplanmaktadır [56].

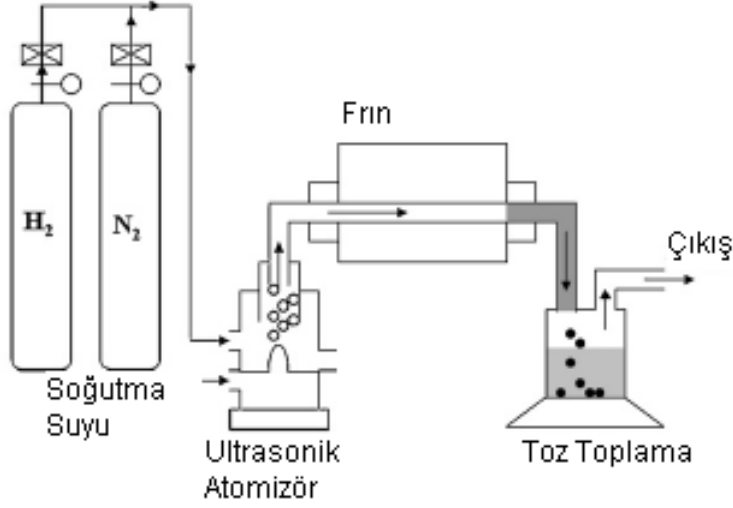


Şekil 3.5: Asal gaz yoğunlaştırma metodunun şematik gösterimi [42].

3.5 Ultrasonik Sprey Piroliz Sistemi (USP)

Ultrasonik sprej piroliz (USP) yöntemi ile geniş yelpazede kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano-boyutta metalik tozlar, intermetalik bileşenler ve seramik tozlar üretilebilmektedir. USP ile nano-partikül üretiminin tek adımda gerçekleşmesi ve ilave boyut küçültme işlemine gereksinim duymaması, yöntemi avantajlı kılmaktadır [57]. USP yönteminde yüksek safiyetteki metal tuzları başlangıç malzemesi olarak kullanılmakta ve yüksek frekansta (100 KHz-10 MHz) ses ötesi dalgaların oluşturulması ile ultrasonik atomizer tarafından aerosol haline getirilmektedir.

USP yönteminde partikül boyut ve morfolojisine doğrudan etki eden konsantrasyon, başlangıç çözelti homojenitesi, başlangıç malzemesi, ısıtma hızları ve partiküllerin reaksiyon bölgesinde kalma süreleri ayarlanarak partikül morfolojileri, boyut dağılımı, homojenliği ve faz kompozisyonları kontrol edilebilmektedir [58,59,60,61].



Şekil 3.6: Ultrasonik Sprey Pirolizi [7].

Ultrasonik sprej piroliz yöntemi (1) ultrasonik atomizörle başlangıç çözeltisinden aerosol damlacıkların oluşumu, (2) oluşan damlacığın taşıyıcı gaz ile fırına taşınması sırasında, ısıtılmış bölgeye yaklaşmasıyla beraber çekilmesi, (3) katı partikül oluşumu gibi adımlardan oluşmaktadır [2].

USP yöntemi küresel morfolojiye sahip partikül üretimi için en uygun yöntemlerden biri olarak bilinmektedir. Aynı kimyasal bileşimde ve faz yapısında olan aerosollar birer küçük reaktör gibi davranarak dar boyut aralığında nano-partiküllerin üretilmesini sağlamaktadır.

4. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Gümüş nano-partikülleri üretimi hakkında ilk çalışma 1889 yılında M. C. Lea tarafından yapılmıştır. Lea ortalama 7 ve 9 nm boyutunda ve sitrat çözeltisinden stabil kolloidal gümüş nano-partikülleri ürettiğini bildirmiştir. 1897 yılında 10 nm boyutlu kolloidal gümüş nano-partikülleri Collargal ismi altında ticari olarak üretilmiş ve medikal uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Proteinler kullanılarak stabil hale getirilen ilk kolloidal nano gümüş ise 1902 yılında üretilmiştir [62].

Nano gümüş üretimi konusunda ki ilk patent 1953 yılında Moudry tarafından 2-20 nm boyut aralığındaki jelatin ile stabil hale getirilmiş ve karbon emdirilmiş gümüş nano-partikülleri üretimi konusunda alınmıştır [62].

Gümüş nano-partikülleri antibakteriyel ve dezenfektan özelliği nedeniyle üzerinde yıllardır ciddi araştırmaların yapıldığı malzemeler olup günümüze kadar çeşitli partikül üretim yöntemleriyle farklı boyut ve morfolojilerde üretimleri gerçekleştirilmiştir.

USP tekniği ile partikül üretimi konusunda yapılan çalışmalar 1980'lerde başlamış ve değişik modifikasyonlar yapılarak partikül üretimi ve kaplama çalışmalarında kullanılmaktadır.

Ultrasonik sprey piroliz sistemi kullanılarak gümüş nano-partikülleri üretimi ilk defa 1993 yılında Pluym ve ark. [63] tarafından çalışılmıştır. Yoğun, küresel, mikron boyutlu ve aglomere olmamış gümüş partiküllerini USP yöntemiyle 600°C üzerinde azot gazı ile taşıyarak ve 900°C üzerinde taşıyıcı gaz olarak hava kullanılmasıyla üretmişlerdir.

1997 yılında Messing ve ark. [64], kompleks yapıcı NH_3 varlığında Ag_2CO_3 , Ag_2O , ve AgNO_3 ile NH_4HCO_3 çözeltilerinden 400 °C ve altındaki farklı sıcaklıklarda sprey piroliz yöntemi ile gümüş partikül üretim koşullarını incelemişlerdir. Ag_2CO_3 , Ag_2O çözeltilerinden kabuk morfolojisinde partiküllerin üretildiği, AgNO_3 ve NH_4HCO_3 karışımından hazırlanan başlangıç çözeltilerinden ise 1 µm çapında yoğun partiküllerin oluştuğu görülmüştür.

2005 yılında Kalyana ve ark. [65], 20 nm altındaki gümüş nano-partiküllerini gümüş nitrat çözeltisi kullanarak, 650 °C–900 °C sıcaklıkları arasında üretmiştir. Konsantrasyona bağlı olarak elde edilen gümüş nano-partiküllerinin boyutunun değiştiği görülmüştür. 2008 yılında yine Kalyana ve ark. [65], 20 nm altındaki gümüş partiküllerini, gümüş nitrat çözeltisi içerisine amonyum nitrat ekleyerek, 700 °C reaksiyon sıcaklığında üretmiştir. Amonyum nitrat (NH_4NO_3)’ın partikül boyutunu 300 nm’lerden 20 nm’lere düşürdüğü gözlenmiştir.

2008 yılında yapılan bir çalışmada, Shi ve ark. [66], USP tekniğinde değişik bir yöntem kullanmış ve gümüş nanopartiküllerinin MgO partiküllerinin üzerinde oluşmasını sağlamışlardır. Sıcaklığın, konsantrasyonun, Ag/MgO mol oranının ve gaz akış hızının partikül boyut ve morfolojisine olan etkisini incelemişlerdir. Çalışmaların sonucunda, düşük konsantrasyon, düşük Ag/MgO mol oranında, düşük sıcaklıkta ve yüksek gaz akış hızlarında ortalama 48 nm boyutunda ve dar partikül boyut dağılımına sahip ürün elde edildiği tespit edilmiştir.

2010 yılında Stopic ve ark. [67], 136 nm civarında gümüş partiküllerini gümüş nitrat çözeltisi kullanarak, 300°C - 600°C sıcaklıkları arasında hidrojen ve azot taşıyıcı/redükleyici gaz kullanarak üretmişlerdir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde azot ortamında, 600 °C’de, 136 nm ortalama boyuta sahip partiküller üretildiği görülmüştür.

2013 yılında Mathew ve ark. [68], sol-jel yöntemiyle üretilen gümüş nano-partikülleri albumin ile stabil hale getirilmiş ve antibakteriyel özellikleri disk agar yöntemi kullanılarak *S. aureus*, *S. marcescens*, *P. aeruginosa*, *E. coli* and *K. pneumonia* bakterileri üzerinde antimikobiyal özellikleri incelenmiştir. Ortalama bakteri engellenen bölgenin 24 mm çapında olduğu görülmüştür.

Son yıllarda yapılan akademik çalışmalara bakıldığında özellikle biyomedikal ve sensör uygulamalarında yaygın olarak kullanılan demir oksit nano-partiküllerinin alev pirolizi, lazer sentezleme yöntemi, asal gaz yoğunlaştırma yöntemi, kimyasal gaz yoğunlaştırma ve yaş sentezleme gibi farklı yöntemlerle üretildiği gözlenmektedir.

Strobel ve ark. [69], 2008 yılında kontrollü atmosfer altında yakıt hava karışımını ayarlayarak 50 nm civarında demir oksit(Fe_2O_3 , FeO ve Fe_3O_4) nano-partiküllerini alev piroliz yöntemi ile üreterek bu nano tozların manyetik özelliklerini

incelemişlerdir. Üretilen partiküllerin faz kompozisyonundan bağımsız olarak hepsinin süper-paramanyetik özellikler gösterdiği tespit edilmiştir.

2010 yılında Sahoo ve ark. 'nın [70], yaptığı çalışmada kimyasal çöktürme yöntemi kullanılmış ve 250-850°C arasında değişen sıcaklıklarda, boyutu 2 ile 21 nm arasında değişen nano-demir oksit (α -Fe₂O₃) partikülleri üretilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile ortalama kristal boyutunun arttığı ve kafes parametrelerinin düştüğü görülmüştür.

2010 yılında Gürmen ve ark. [71], demir(III)klorür çözeltisinden 200°C-600 °C arasında değişen sıcaklıklarda 18 ve 33 nm kristal boyuta sahip, içi boş küresel Fe₂O₃ partikülleri üretmişlerdir. Partiküllerin ince partiküllerin bir araya gelmesi sonucu oluştuğu ve kristal boyutunun sıcaklık düşüşüne bağlı olarak azaldığı tespit edilmiştir.

Roshan ve ark. [72], 2011 yılında yaptıkları çalışmada demir(III)klorür ve sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak 1 saatlik ultrasonik işlem sonucunda, 12 nm ile 24 nm arasında değişen demir oksit (α -Fe₂O₃) nano-partiküllerini, 30 °C ile 80 °C arasında değişen sıcaklıklarda sono-kimyasal prosesle üretmişlerdir. Bu çalışma sonucunda partikül boyutunun şiddetle reaksiyon sıcaklığına ve ultrasonik dalga şiddetine bağlı olduğu görülmüştür.

Sahu ve ark. [73], 2012 yılında çinko oksit partiküllerinin içerdiği hataları çinko oksit partikülleri içerisine gümüş doplayarak gidermeye çalışmışlardır. Ağırlıkça % 2 gümüş içerecek şekilde hazırlanan çözelti 950 W gücündeki mikrodalga fırında 6 ile 8 dk. bekletilerek Ag/ZnO nano-partikülleri üretilmiş ve partiküllere 500°C, 850 °C'de yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. 850°C sıcaklığında yapılan yaşlandırma işlemi sonrasında gümüşün çinko oksit partiküllerin içerdiği hataları giderici olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Yan ve ark. [34], 2008 yılında kimyasal çöktürme yöntemiyle H₂S sensör uygulamalarında kullanılmak üzere Ag/Fe₂O₃ nano-partiküllerini üretmişlerdir. Farklı ağırlık yüzdelerinde gümüş nitrat ve demir nitrat çözeltileri 80 °C'de damla damla sodyum karbonat (Na₂CO₃) çözeltisine eklenmiş ve hızla karıştırılmıştır. Üretilen partiküllerin sensör uygulamaları için testleri yapılarak Ag/Fe₂O₃ nano-partiküllerinin, ağırlıkça % 2 Ag/Fe₂O₃ kullanılan ve 400 °C'de kalsine edilerek

Üretilen partiküllerin 160 °C sıcaklığındaki çalışma koşullarında optimum performans gösterdikleri görülmüştür.

Sun ve ark. [74], 2010 yılında elektromanyetik koruma uygulamalarında kullanılabilecek Ag/Fe₂O₃ nano-partiküllerini yaş kimyasal metotla üretmişlerdir. 0.56 mmol FeSO₄ and 0.12 mmol FeCl₃ zeltisi hazırlanarak önceden hazırlanmış kolloidal gümüş nano-partikülleri içerisine organik polimer (polyaline) varlığında eklenerek 38 nm partikül boyutuna sahip gümüş nano-partiküllerin etrafının, 5,5 nm boyuta sahip ince demir oksit partikülleri tarafından sarılması sağlanmıştır.

Prucek ve ark. [75], 2011 yılında dezenfeksiyon ve tedavi edici uygulamalarda kullanılabilecek manyetik hedefli Ag/Fe₂O₃ ve Ag/Fe₃O₄ nano-kompozit partikülleri yaş kimyasal yöntemle üretilerek manyetik ve antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir. Her iki nano-kompozit partikülde 10 farklı bakteri ile test edilmiş ve minimum etki konsantrasyonlarının 15,6 mg/L to 125 mg/L arasında değiştiği görülmüştür.

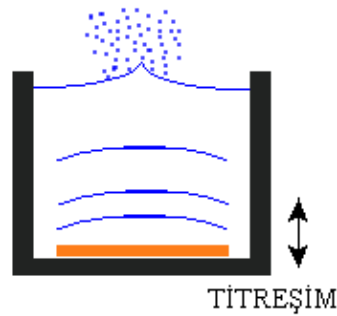
5. İNDÜKTİF ENERJİ KAYNAKLI ULTRASONİK SPREY PİROLİZ SİSTEMİ

Ülkemizde yurtdışından satın alınmış laboratuvar boyutlu bazı spreylere piroliz ve termal dekompozisyon esaslı cihazlar olmakla beraber, endüstriyel nano malzeme talebini karşılamaya yönelik pirometalurjik ve özellikle indüksiyon esaslı üretim yöntemlerinin mevcut olmaması bu çalışmayı yapmada motive edici unsur olmuştur.

Bu çalışmada birim zamanda yüksek enerji transferini mümkün kılan indüktif güç kaynağı (orta frekans) kullanılarak, basit inorganik tuz çözeltilerinden hareketle indüktif bölgede termal dekompozisyon sonucu metal, metal oksit ve metal/metal oksit nano-partikül üretiminde kullanılacak sistemin tasarlanarak bahsi geçen partiküllerin üretilmesi amaçlanmıştır.

Deney sistemi ultrasonik aerosol üretici, indüktif enerji transfer zonu, toz toplama şişeleri ve taşıyıcı gaz tüplerinden oluşmaktadır.

Aerosol üretimleri ultrasonik aerosol üretici ile sağlanmaktadır, üreticinin çalışma prensibi taban bölümüne yerleştirilen piezoelektrik dönüştürücüye elektrik akımı uygulanması sonucu dönüştürücünün sürekli salınım yaparak ses ötesi dalgalar oluşturmaya dayanmaktadır. Elektrik akımının verilmesiyle enine ve boyuna dalgalar oluşmakta ve bu dalgalarla sıvı yüzeyinde geyser oluşumu, yeterli frekansa ulaşılmasıyla da sıvı içinde aerosol oluşumları meydana gelmektedir. Sistemin çalışma prensibi Şekil 5.1’de gösterilmektedir [76].



Şekil 5.1: Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumunun prensibi [77].

Ultrasonik atomizer tarafından üretilen aerosollerin çapları aşağıda verilen bağıntı kullanılarak hesaplanabilmektedir [2].

$$d=0,34.\left[\frac{8\pi\gamma}{p.f^2}\right] \quad (5.1)$$

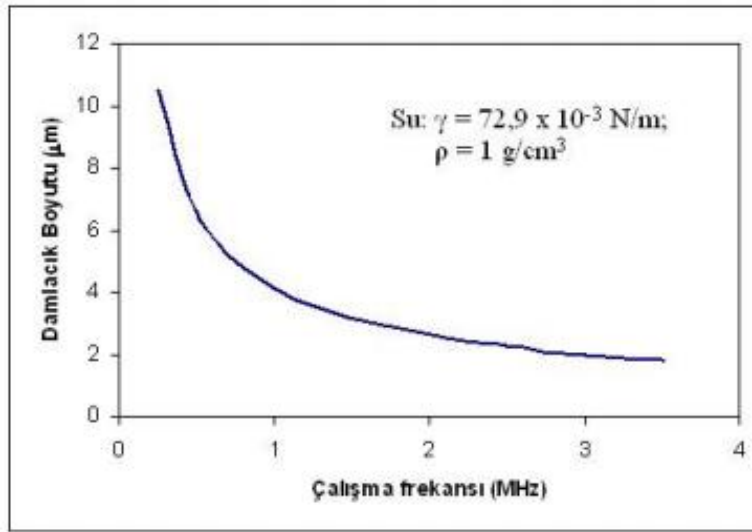
d : ortalama damlacık çapı,

γ : yüzey gerilimi,

p : atomize edilen çözeltinin yoğunluğu,

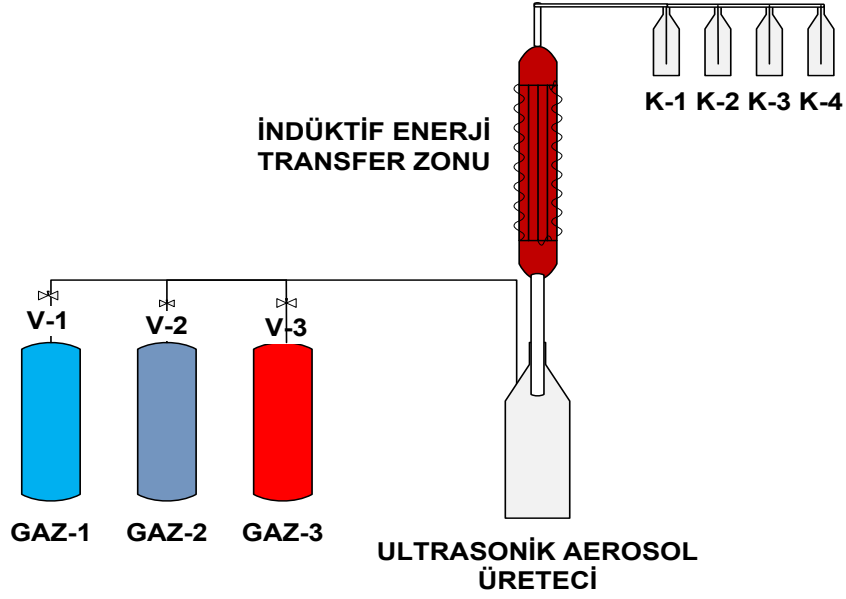
f : gönderilen ultrasonik dalganın frekansı.

Suyun ultrasonik aerosol üretici tarafından atomize edildiğini düşünürsek suyun özellikleri ($\gamma=72,9.10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$, $\rho=1,0 \text{ g.cm}^{-3}$) yaklaşık 4 MHz frekansa kadar farklı frekansa sahip ultrasonik dalga uygulanarak oluşan damlacık çapları hesaplanmış ve ultrasonik frekansa göre değişimi grafiksel olarak Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2 : Ultrasonik frekansa bağlı olarak su için hesaplanan aerosol damlacık boyutları [2].

Ultrasonik aerosol tarafından oluşturulan aerosoller taşıyıcı gaz yardımıyla indüktif enerji zonuna taşınmakta ve burada nano-partiküle dönüşümleri tamamlanmaktadır. İndüktif enerji bölgesi orta frekanslı (53 kHz) ve 30 kW gücünde indüksiyon fırını tarafından beslenmektedir. Birim zamanda yüksek enerji transferine maruz kalan aerosoller nano-partiküle dönüşmekte ve toz toplama şişelerindeki sıvılar içerisinde toplanmaktadır.



Şekil 5.3: Nano-partiküllerin üretimi için kullanılan deneysel aparatın şematik gösterimi.

İndüktif enerji kaynaklı USP tekniğinin genel prensibi aerosol oluşumuna ve aerosol tanelerinin arzu edilen boyutta partiküllere dönüşmesine dayanmaktadır. İndüktif enerji kaynaklı USP sistemi ile toz sentezi dört aşamadan medyana gelmektedir. Bu aşamalar;

1. Ultrasonik atomizörle başlangıç çözeltisinden aerosol oluşumu,
2. Aerosolların taşıyıcı gaz yardımıyla ultrasonik aerosol üreticinden fırına taşınması ve sıcaklığın etkisiyle aerosolların çekilmesi,
3. Eğer indirgen gaz kullanılıyorsa, indirgen gazın yardımıyla redüklenmenin gerçekleşmesi,
4. Katı partiküllerin oluşmaya başlaması ve nihai ürünün elde edilmesi şeklindedir [74].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, demir oksit, gümüş, gümüş/çinko oksit ve gümüş/demir oksit karışık metal/metal oksit nano-toz üretimi ve karakterizasyonu için deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve cihazlar tanıtılmıştır. Bunun yanı sıra deney sistemi ve deneylerin yapılışı hakkında bilgi verilmiştir.

6.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

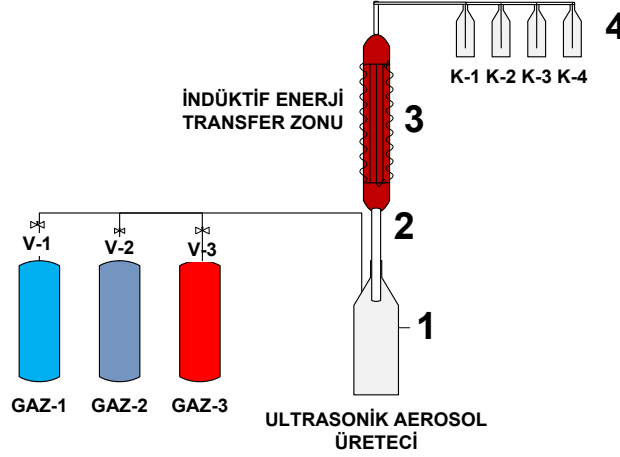
Deneysel çalışmalarda partikül üretimi için başlangıç malzemesi olarak analitik kalite demir(III)klorür [$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], demir(II)sülfat [$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$], gümüş nitrat [AgNO_3], çinko nitrat [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$], potasyum ferro siyanür [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$] ve potasyum gümüş siyanür [$\text{KAg}(\text{CN})_2$] ve tuzları kullanılmıştır. Tartımlar Sartorius marka hassas elektronik terazide $\pm 0,0001$ g hassasiyette yapılmış ve çözeltiler saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan taşıyıcı gaz (hava) miktarının kontrolü için Aalborg marka debi ölçer kullanılmıştır. Aerosol üretici olarak tarafımızdan yapılan 1,7 MHz ultrasonik frekansa sahip ultrasonik aerosol üreteçten yararlanılmıştır.

Aerosol damlacıklarının indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi amacıyla 30 kW gücünde, 53 kHz frekansa sahip orta frekanslı indüksiyon fırını tarafından beslenen 330 mm uzunlukta ve 30 mm çapa sahip reaksiyon boşluğu bulunan indüktif reaktör dikey konumlandırılarak kullanılmıştır.

Kullanılan bileşiklerin termal analizleri SDT Q600 marka Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Termal Gravimetri (DSC-TG) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Faz analizleri Panalytical marka XRD cihazı kullanılarak yapılmıştır. Partikül boyutu ve zetapotansiyel ölçümleri Malvern marka zetasizer cihazında yapılmış, elektron mikroskop görüntüleri ise JEOL marka SEM (Scanning electron microscope) cihazından yararlanılarak çekilmiştir.

6.2 Deney Düzenekinin Hazırlanışı ve Çalışma Koşulları

İstenilen molaritede hazırlanan çözelti ultrasonik aerosol üretece (1) konulduktan sonra monte edilebilen kuvars tüp (2), toz toplama şişeleri (4) ve bağlantı ekipmanlarıyla sistem Şekil 6,1’de görüldüğü gibi hazır hale getirilmektedir.



Şekil 6.1 : Nano-partiküllerin üretimi için kullanılan deney sisteminin şematik gösterimi.

6.3 Gümüş Nano-Partikül Üretimi için Çalışma Koşulları

İndüktif Enerji Kaynaklı USP sistemi yardımıyla gümüş nano-partikülleri üretim deneyleri şekil 6.1’de şematik resmi verilen düzenekte gerçekleştirilmiştir. Gümüş nano-partikül üretimi için iki grup deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Gümüş nano-partiküllerinin üretimindeki çalışma koşulları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Gümüş nano-partikülleri için çalışma koşulları

Ag ⁺ Konsant. [M]	Sıcaklık [°C]	Taşıyıcı Gaz Debisi [L/dk.]	Ultrasonik Frekans [MHz]	Deney Süresi [dk.]
0,01	600	1	1,7	15
	800			
0,03	600			
	800			
0,05	600			
	800			
0,1	600			
	800			

Çizelge 6.1’de görüldüğü gibi gümüş nano-partiküllerinin İndüktif Enerji Kaynaklı USP ile üretiminin optimizasyonu için farklı redüksiyon sıcaklıkları ve farklı başlangıç çözeltisi konsantrasyonları kullanılmış, hava debisi ve ultrasonik atomizör frekansı sabit tutulmuştur. Üretilen partiküller 0,005 M sodyum hidroksit [NaOH] çözeltisi içerisinde toplanmıştır.

6.4 Demir Oksit Nano-Partikül Üretimi İçin Çalışma Koşulları

Demir oksit nano-partikül üretim deneyleri Şekil 6.1’de şematik görünümü verilen sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda konsantrasyon deneyleri 0,01-0,1 M arasında değişen farklı konsantrasyonlarda 600 °C sabit redüksiyon sıcaklığında ve 1 L/dk. taşıyıcı gaz debisinde yapılmıştır. Sıcaklık deneyleri 400-1000 °C arasında değişen sıcaklıklarda 0,01 M sabit çözelti konsantrasyonunda ve 1 L/dk. sabit gaz debisinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalara ait parametreler ayrıntılı olarak Çizelge 6,2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2 : Demir oksit nano-partikülleri için çalışma koşulları

Çözelti Molaritesi [M]	Sıcaklık [°C]	Taşıyıcı Gaz Debisi [L/dk.]	Ultrasonik Frekans [MHz]	Deney Süresi [dk.]			
0,01	400	1	1,7	15			
	600						
	800						
	1000						
0,03	600						
0,05							
0,07							
0,1							

Çizelge 6.2’den de görüldüğü gibi demir oksit nano-partiküllerinin üretiminin optimizasyonu için farklı redüksiyon sıcaklıkları ve farklı başlangıç çözelti

konsantrasyonları kullanılmış, hava debisi ve ultrasonik aerosol üreteç frekansı sabit tutulmuştur. Üretilen partiküller 0,01 M sodyum hidroksit [NaOH] çözeltisi içerisinde toplanmıştır.

6.5 Gümüş/Çinko Oksit Karışık Metal/Metal Oksit [Ag/ZnO] Nano-Partikül Üretimi için Çalışma Koşulları

İndüktif Enerji Transferli USP sistemi yardımıyla gümüş/çinko oksit [Ag/ZnO] karışık metal/metal oksit nano-partikülleri üretimi için kullanılan deneysel parametreler çizelge 6,3'te verilmiştir.

Çizelge 6.3 : Ag/ZnO nano-partikülleri için çalışma koşulları

Çözelti	Sıcaklık [°C]	Çözelti Kons.[M]	Gaz Debisi [L/dk.]	Ultrasonik Frekans [MHz]	Deney Süresi [dk.]
AgNO ₃ / Zn(NO ₃) ₂	800	0,1 / 0,1	1	1,7	15
		0,01 / 0,01			

Gümüş nitrat [AgNO₃] ve çinko nitrat [Zn(NO₃)₂] bileşiklerinden oluşturulan çözeltilerin 800 °C redüksiyon sıcaklığında 1/1 oranında, 0,1'er ve 0,01'er molar olarak iki farklı molarite de hazırlanmasıyla elde edilen çözeltinin hava yardımıyla reaktöre taşınması sonucu üretilen partiküllerin boyut ve morfolojileri SEM cihazı yardımıyla, kristal yapıları ise XRD kullanılarak incelenmiştir.

6.6 Gümüş/Demir Oksit Karışık Metal/Metal Oksit [Ag/Fe₂O₃] Nano-Partikül Üretimi için Çalışma Koşulları

Metal/Metal oksit partikül üretim deneyleri, potasyum ferro siyanür [K₃Fe(CN)₆] ve potasyum gümüş siyanür [KAg(CN)₂] bileşiklerinin farklı oranlarda ve farklı molaritelerde karıştırılması ile hazırlanan çözeltilerin 800 °C redüksiyon sıcaklığında üretilen partiküller üzerine Ag⁺/Fe³⁺ iyonu oranı ve konsantrasyonun etkisi SEM yardımıyla incelenmiştir. İndüktif Enerji Kaynaklı USP Sistemi yardımıyla gümüş/demir oksit [Ag/Fe₂O₃] karışık metal/metal oksit nano-partikülleri üretimi için gerekli olan deneysel parametreler Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.4 : Ag/Fe₂O₃ nano-partikülleri için çalışma koşulları

Çözelti	Sıcaklık [°C]	Çözelti Kons. Oranı [M]	Gaz Debisi [L/dk.]	Ultrasonik Frekans [MHz]	Deney Süresi [dk.]
KAg(CN) ₂ / K ₃ Fe (CN) ₆	800	0,3 / 0,1	1	1,7	15
		0,2 / 0,1			
		0,01 / 0,01			

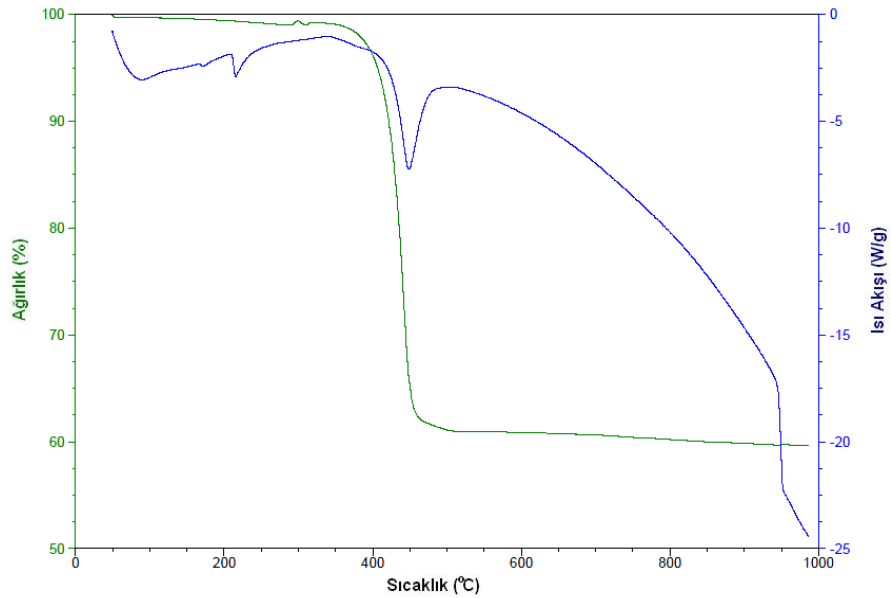
7. DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELEMELER

Bu bölümde demir oksit [Fe_2O_3], gümüş (Ag), gümüş/çinko oksit [Ag/ZnO] ve gümüş/demir oksit [$\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3$] nano-partiküllerin karakterizasyon çalışmalarından elde edilen veriler, konsantrasyon, sıcaklık ve diğer parametreler göz önünde bulundurularak değerlendirmeye alınmıştır. Bu değişkenlerin nihai ürünün boyutuna, yüzey özelliklerine, morfolojisine olan etkileri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

7.1 Metal Nano-Partikül Üretimi

7.1.1 Gümüş nano-partikül üretimi

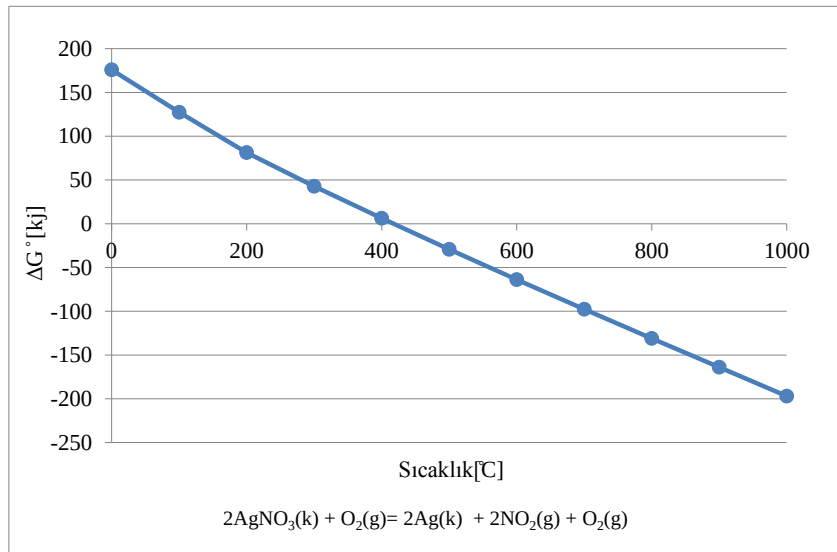
Gümüş nano-partikül üretimi için başlangıç malzemesi olarak gümüş nitrat tuzu seçilmiştir. Seçilen bu tuzun termal karakteristiğini analiz ederek reaksiyon zonunun sıcaklığını belirlemek amacıyla hava atmosferi altında 1000 °C sıcaklığa 20 °C/dk. ısıtma hızıyla çıkılarak DSC-TG analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analiz ile gümüş nitrat tuzunun sıcaklık artışıyla kütle değişimi ve ısı akışı eğrileri belirlenerek termokimyasal davranışı irdelenmiştir (Şekil 7.1).



Şekil 7.1 : Gümüş nitrat tuzunun DSC-TG analizi

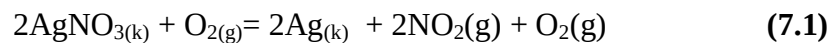
Şekil 7.1’de görülen DSC eğrisi yaklaşık 200 °C sıcaklığında endotermik reaksiyon olduğunu gösteren bir pik verirken, TG eğrisi yaklaşık bu sıcaklıkta bir miktar kütle kaybı olduğunu işaret etmektedir. Bu kütle kaybının nedeni gümüş nitrat tuzu içerisinde az miktarda mevcut olan kristal suyun buharlaşmasıdır. DSC eğrisi yaklaşık 400 °C civarında yapıda önemli bir kütle kaybı olduğunu göstermektedir ve bu kütle kaybı 500 °C’ye kadar devam etmektedir. Bu sıcaklıktan sonra ise yapıda herhangi bir kütle kaybının olmadığı ve yapının kararlılığını koruduğu görülmektedir. Bu durum göz önünde bulundurularak DSC eğrisinin göstermiş olduğu endotermik reaksiyon piki dikkate alındığında, bu kütle kaybının gümüş nitrat tuzunun ısıl parçalanmaya uğraması sonucu NO₂ gazının yapıdan uzaklaşması olduğu anlaşılmaktadır. Bu ısıl parçalanma sonucu oluşan kararlı yapı gümüşdür ve yaklaşık 950 °C’de oluşan endotermik pik gümüşün ergime noktasını göstermektedir.

HSC programından alınan termodinamik veriler kullanılarak AgNO₃ tuzunun hava ortamındaki redüksiyon termodinamiğine bakılmıştır. Elde edilen grafik Şekil 7. 2’de verilmiştir.



Şekil 7.2: AgNO₃ tuzunun hava ortamında termal redüksiyonunun Gibbs Serbest Enerji Değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Gümüş nitrat tuzunun oksijen varlığında indirgenme reaksiyonu Eşitlik 7.1’de verilmiştir.



Şekil 7,2’de verilen grafik incelendiğinde gümüş nitrat tuzunun hava ortamında redüksiyonu, Gibbs serbest enerjisinin negatif olduğu yaklaşık 400 °C’de termodinamik olarak mümkün olup sıcaklığın artması ile serbest enerji değerinin doğrusal olarak azaldığı görülmektedir.

7.1.2 Toz toplama ortamının seçimi

Nano-partikül üretim sistemlerinde elektrostatik filtreler, toz toplama torbaları ve değişik solüsyonlar partikül toplama amacıyla kullanılabilir. Gerek deney düzeneğimiz gerekse karakterizasyon koşullarımız göz önünde bulundurularak üretilen partiküllerin sıvı içerisinde toplanmasına karar verilmiştir.

Nano-partikül üretim çalışmalarında karşılaşılan en büyük problemlerden birisi yüksek aglomerasyon eğiliminden dolayı meydana gelen topaklanmalardır. Solüsyon içerisinde toplanan partiküller de bu problem yüzey modifikasyonu uygulanarak ve dispersantlar kullanılarak aşılmaya çalışılmaktadır. Kolloidal sıvıların aglomerasyon eğilimi zeta potansiyel değerleri belirli aralıkların dışında tutularak düşürülebilmekte veya partiküllere değişik polimerlerle yüzey modifikasyonları uygulanarak engellenebilmektedir. Zeta potansiyel değerinin pH’a olan bağımlılığı da göz önünde bulundurularak partikül tutma ortamı 0,2 g/L NaOH çözeltisi olarak belirlenmiş ve 0,01 M konsantrasyonda, 600 °C sıcaklıkta, 1 L/dk. taşıyıcı hava gazı debisi şartlarında seyreltik sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde toplanan partiküllerin zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür (bkz çizelge 7.1). Elde edilen zeta potansiyel değerini eksi yönde arttırarak meydana gelebilecek aglomerasyonu engellemek için E.G (Etilen Glikol), SHMP [Sodyum heksametafosfat ((NaPO₃)₆), Oleik Asit, PVP (Polivinil pirolidin) ve PVA (Polivinil alkol) dispersantları kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiş ve en düşük zeta potansiyel değerinin elde edildiği SDS (Sodyum dodesil sülfat)’in kullanımı ile deneylere devam edilmiştir (bkz çizelge 7.2).

Çizelge 7.1 :Gümüş nano-partiküllerinin zeta potansiyel ölçüm sonuçları
[0,01M, 600 °C, 1 L/dk., 15 dk., 0,2 g/L NaOH çözeltisi]

1	-36,9mV
2	-52.1 mV
3	-43.6 mV

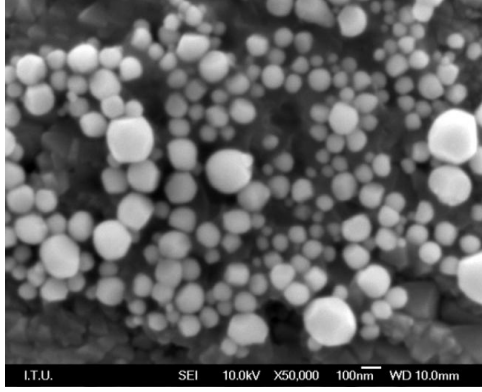
Çizelge 7.2:Gümüş nano-partiküllerinin zeta potansiyel ölçüm sonuçları [0,01M, 600 °C,1 L/dk.,15 dk., 0,2 g/L NaOH çözeltisi, 20 mg dispersant]

Dispersant [20 mg/L]	Zeta Potansiyel [mV]
Etilen Glikol	-45.0
SHMP((NaPO ₃) ₆)	-41,2
Oleik Asit	2,4
PVP	-23.2
PVA	-2,8
SDS	-52,6

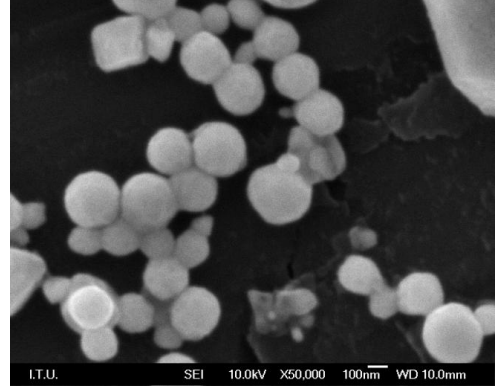
7.1.2 Konsantrasyonun partikül boyutuna ve morfolojisine etkisi

Bu bölümde 0,01 M ile 0,1 M arasında konsantrasyonlarına sahip gümüş nitrat sulu çözeltilerinin 600 °C reaksiyon sıcaklığı, 1 L/dk. hava debisi ve 15 dk. redüksiyon süresi çalışma koşullarında konsantrasyonun değişimin partikül boyut ve morfolojisine olan etkisi incelenmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki [0,01 - 0,1M] başlangıç çözeltilerinden üretilen gümüş nano-partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 7.3'te görülmektedir.

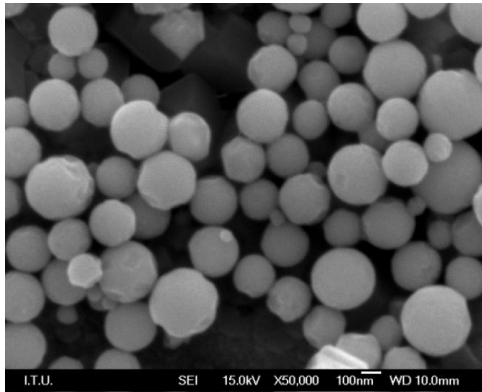
Şekil 7,3'te görüldüğü gibi tüm çözelti konsantrasyonlarında, 600 °C'de ve hava taşıyıcı gaz koşullarında elde edilen gümüş partikülleri küresel şekil ve düzgün yüzey morfolojisine sahiptirler. Partiküller genel anlamda homojen boyut dağılımına sahip olmasına rağmen az sayıda büyük partiküllerin olduğu da göze çarpmaktadır. Bu partiküllerin yapıları dikkatle incelendiğinde, diğer tanelerden farklı olarak tam küresel olmadıkları görülmektedir. Beslenen aerosol miktarının ve taşıyıcı gaz debisinin artması ile partikül boyutlarının arttığı ve kontrolsüz birleşmeler ve topaklanmalar sonucu küresel olmayan tanelerin oluştuğu görülmüştür. Toz toplama sisteminin 50 nm altındaki partikülleri tutmakta yetersiz kaldığı az sayıdaki partikülün üzerine yapışmış çok küçük partiküllere bakarak söylenebilmektedir.



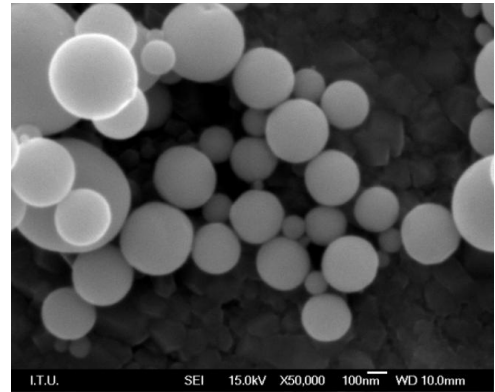
(a)



(b)

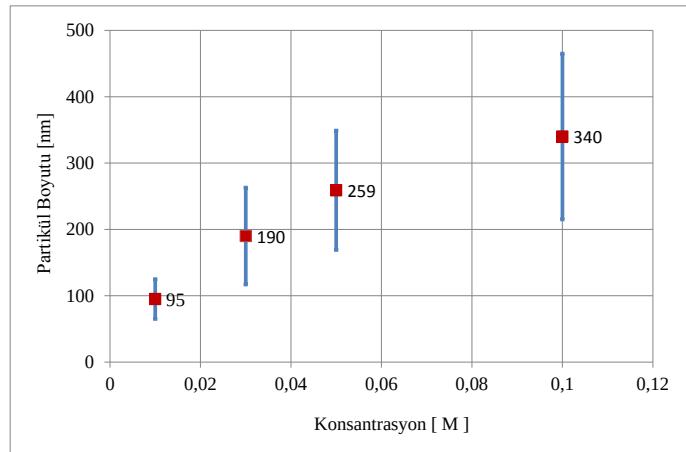


(c)



(d)

Şekil 7.3 : 600 °C redüksiyon sıcaklığında farklı çözelti konsantrasyonlarında **(a)** 0,01 M, **(b)** 0,03 M, **(c)** 0,05 M, **(d)** 0,1 M üretilen gümüş nano-partiküllerinin SEM görüntüleri[1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 Mhz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi].

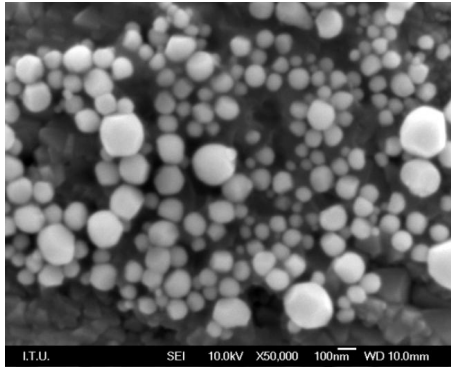


Şekil 7.4 : Farklı konsantrasyonlarda ki başlangıç çözeltisi ile elde edilen partiküllerin boyut aralıkları [600 °C, 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi]

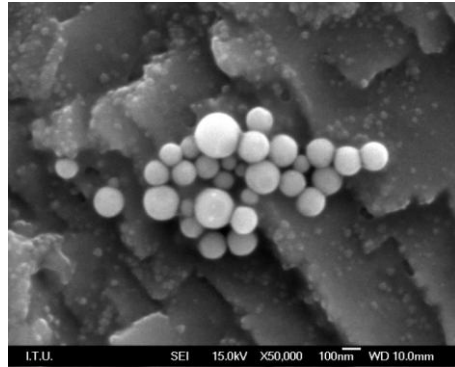
Seyreltik sodyum hidroksit [NaOH] çözeltisi içerisinde toplanan partiküllerin boyut dağılımları, çözelti içerisindeki nano-partiküllerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan DLS (Dynamic Light Scattering) metodu kullanılarak ölçülmüştür. Şekil 7.4'ten de açık olarak görüldüğü gibi konsantrasyon arttıkça partikül boyut ve dağılımı artmaktadır.

7.1.3 Sıcaklığın partikül boyutuna ve morfolojisine etkisi

İndüktif Enerji Kaynaklı USP sistemi ile partikül üretiminde partikül boyut ve morfolojisini etkileyen diğer bir önemli faktör ise redüksiyon sıcaklığıdır. Son partikül boyutlarının birincil partiküllerin sinterlenmesi sonucu oluştuğu göz önüne alındığında sıcaklığın artması ile sinterlenmenin daha etkin gerçekleşeceği partikül boyutlarının artacağı öngörülmektedir. Şekil 7.5 ve Şekil 7.6'da 0,01 M, ile 0,1 M arasında farklı çözelti konsantrasyonları kullanılarak, 1 L/dk. hava taşıyıcı gaz debisinde 600 °C ve 800 °C sıcaklıklarında elde edilen partiküllerin SEM analizlerinden elde edilen görüntüler verilmiştir.



(a) 0,01 M - 600 °C

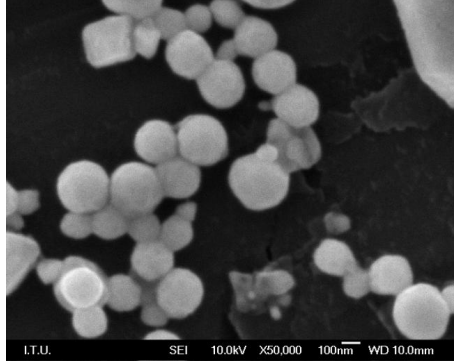


0,01 M – 800 °C

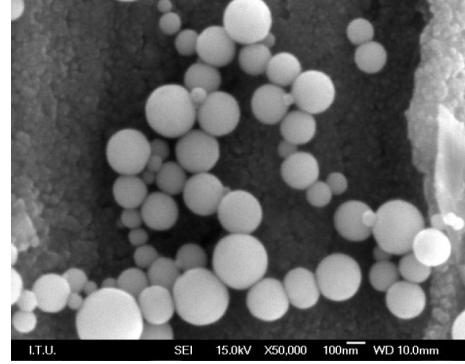
Şekil 7.5 : 600°C ve 800°C redüksiyon sıcaklığında farklı çözelti konsantrasyonlarında (a) 0,01 M, üretilen gümüş nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi]

Elektron mikroskop görüntüleri incelendiğinde 800 °C' de üretilen partiküllerin daha küresel ve düzgün yüzeylere sahip olduğu görülmektedir. 0,05 M çözelti konsantrasyonunda 600 °C ve 800 °C elde edilen görüntüler incelendiğinde 600 °C 'de bazı partiküllerin yüzeylerinde birincil partiküllerin yetersiz sinterlenmesi sonucu boşluklar kaldığı göze çarpmaktadır. 0,01 M çözelti konsantrasyonunda 600 °C de üretilen partiküller incelendiğinde ise bazı partiküllerin aglomere oldukları ancak

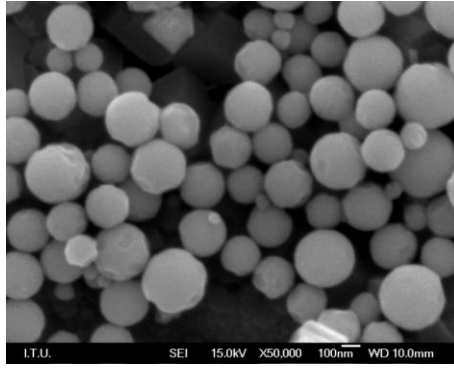
hedefler doğrultusunda istenmeyen sinterleşmelerin sınırlı kaldığı ancak buna karşın küreselliklerini tamamlayamadıkları görülmektedir.



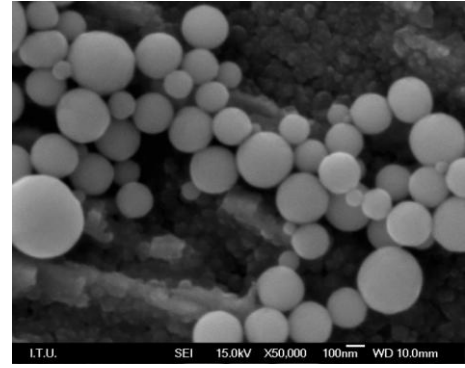
(b) 0,03 M - 600 °C



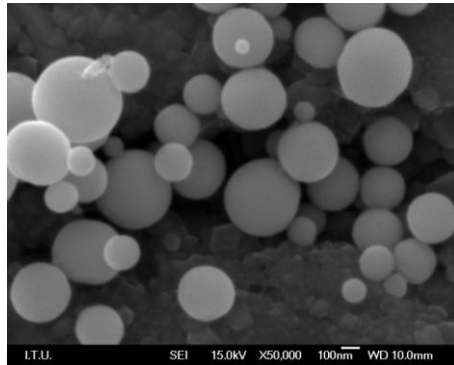
0,03 M - 800 °C



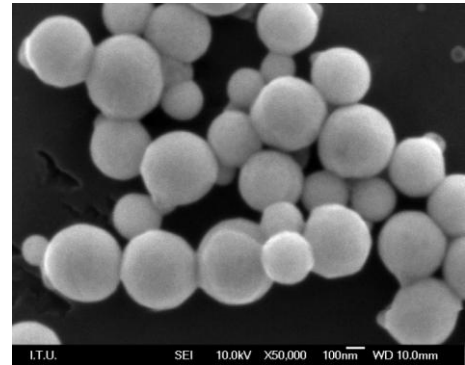
(c) 0,05 M – 600 °C



0,05 M – 800 °C



(d) 0, 1 M – 600 °C

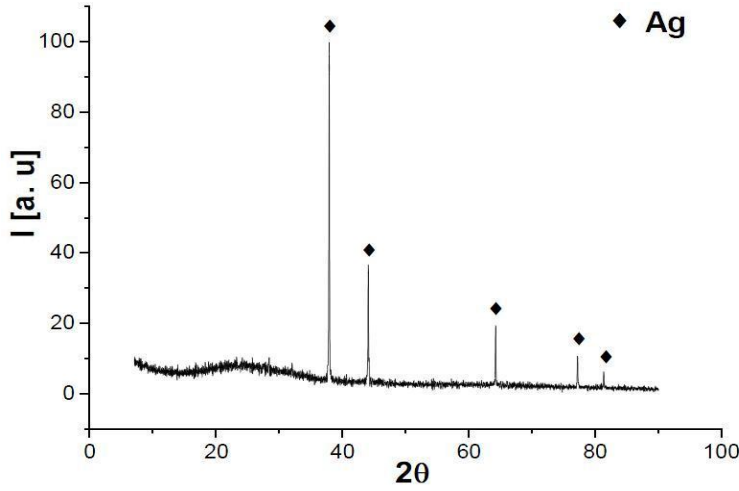


0, 1 M – 800 °C

Şekil 7.6 : 600 °C ve 800 °C redüksiyon sıcaklığında farklı çözelti konsantrasyonlarında (b) 0,03 M, (c) 0,05 M, (d) 0,1 M üretilen gümüş nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi]

X-ışınları analizi gerçekleştirilen partiküllerin XRD difraktogramı Şekil 7.7’de verilmiştir. Şekil 7.7’ de görülen pikler sırasıyla (111), (200), (220) ve (311)

pikleridir. 2θ değerlerine göre (111) piki 38° 'de, (200) piki 44° 'de, (220) piki 64° 'de, (311) piki 77° ve (222) piki 81° 'de oluşmaktadır. Yapılan XRD analizi ile de üretilen nano-partiküllerin gümüş bileşiminde ve kübik YMK kristal yapısına sahip olduğu anlaşılmıştır.



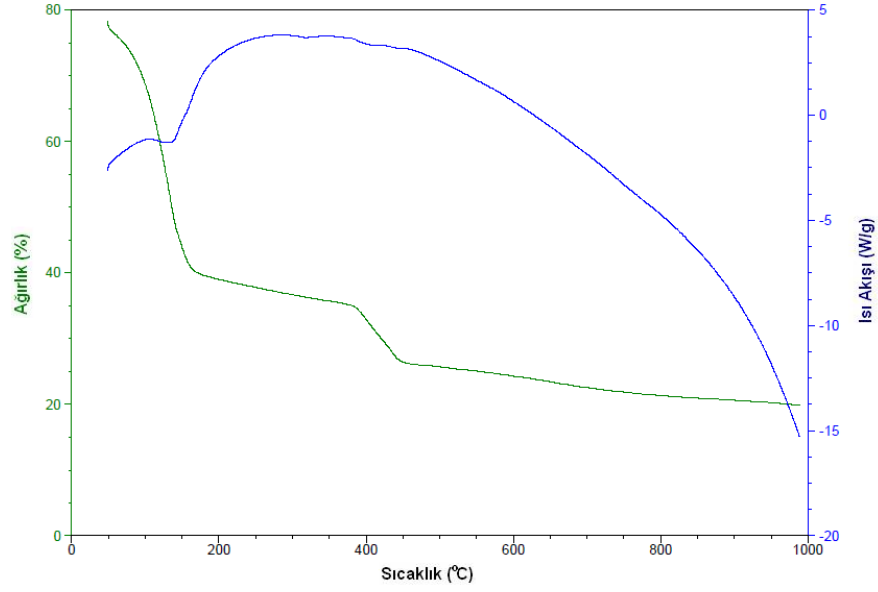
Şekil 7.7 : Gümüş nano-partiküllerinin XRD difraktogramı [0,1 M, 600 °C 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı]

7.2 Metal Oksit Nano-Partikülleri Üretimi

7.2.1 Demir oksit nano-partikül üretimi

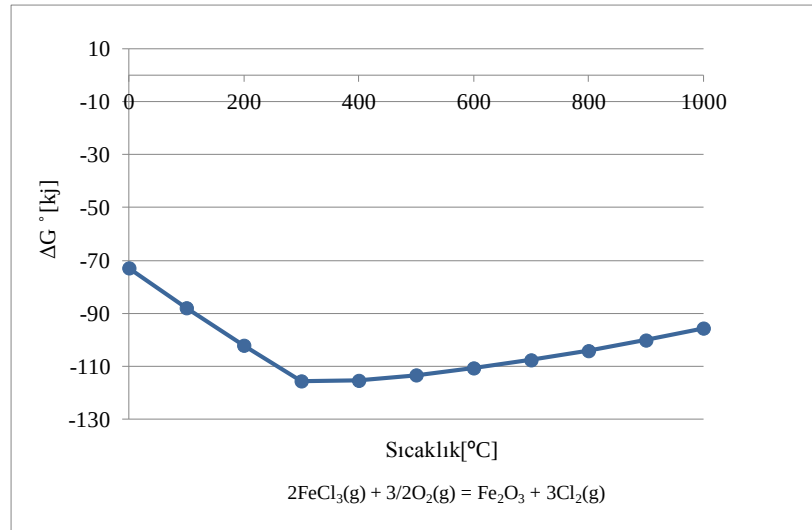
Demir oksit nano-partikül üretimi için başlangıç malzemesi olarak demir (III) klorür tuzu seçilmiştir. Demir (III) klorür tuzunun termal davranışı hava atmosferi altında 1000°C sıcaklığa 20°C/dk. ısıtma hızıyla çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 7,7'de demir(III)klorür tuzunun DSC-TG analizi ile elde edilen sıcaklık artışıyla kütle değişimi ve ısı akışı eğrileri verilmiştir.

Şekil 7.8'e bakıldığında, başlangıç malzemesinin 200°C sıcaklığa kadar ağırlığının % 50'sini kaybetmesinden, demir (III) klorür tuzu içerisinde bulunan kristal suyunun yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Kristal suyunu kaybeden yapı önemli bir değişime uğramadan yapısını yaklaşık 400°C 'ye kadar korumaktadır. Bu sıcaklıkta başlayan endotermik reaksiyon sonucu demir(III)klorür ısı parçalanmaya uğramakta ve 400°C - 450°C sıcaklık aralığında gerçekleşen klor uzaklaşması (% 40 ağırlık kaybı) sonrasında 450°C – 1000°C arasında ağırlık değişiminin sabit kaldığı görülmüştür.

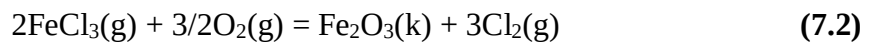


Şekil 7.8 : Demir (III) klorür tuzunun DTA-TG analizi.

Demir (III) klorür tuzunun hava ortamında indirgenme davranışını anlamak için HSC programından alınan veriler kullanılarak çizilen Gibbs Serbest Enerji değişimi sıcaklık grafiğine bakılmıştır. Elde edilen grafik Şekil 7,9’da verilmektedir.



Şekil 7.9 : Demir (III) klorür tuzunun hava ortamında redüksiyonunda Gibbs Serbest Enerji Değerlerinin sıcaklıkla değişimi.



Gaz fazında bulunan demir(III)klorür tuzunun hava ortamında demir okside dönüşümü 0 °C – 1000 °C arasında negatif bölgede kalan Gibbs serbest enerjisine göre termodinamik olarak mümkündür. Demir (III) klorür tuzunun Gibbs serbest enerji değeri 0 °C’den başlayarak artan sıcaklıkla 300 °C’lere kadar lineer olarak

azalmış, 300 °C'den sonra ise sıcaklık artışı ile birlikte 300 °C -1000 °C aralığında ve doğrusal olarak arttığı görülmüştür.

7.2.2 Toz toplama ortamının seçimi

Kolloidal sistemlerin stabilitesi zeta potansiyel ayarlaması yapılarak sağlanabilmektedir. DLVO teorisi uyarınca değişik dispersantlar kullanılarak zeta potansiyel değeri -30 mV değerinden küçük yada +30 mV değerinden büyük olması sağlanarak kolloidal sistemin stabil kalması sağlanmaktadır. 0,01 M sodyum hidroksit çözeltisi içerisinde toplanan demir oksit partiküllerinin zeta potansiyel değerleri ölçülmüş ve herhangi bir dispersant kullanmaksızın toz toplama ortamının -22 mV değerine sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen sonucu DLVO teorisi uyarınca -30 mV değerinden küçük değerlere çekebilmek için nano-partikül stabilitesinde yaygın olarak kullanılan SHMP $[(NaPO_3)_6]$ ile deneyler yapılmış ve zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür (bkz şekil 7.3). Deneyler sonucunda elde edilen ortalama -47 mV zeta potansiyel değeri elde edilmiş ve tüm deneyler 50 mg/L SHMP içeren toz tutma ortamı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

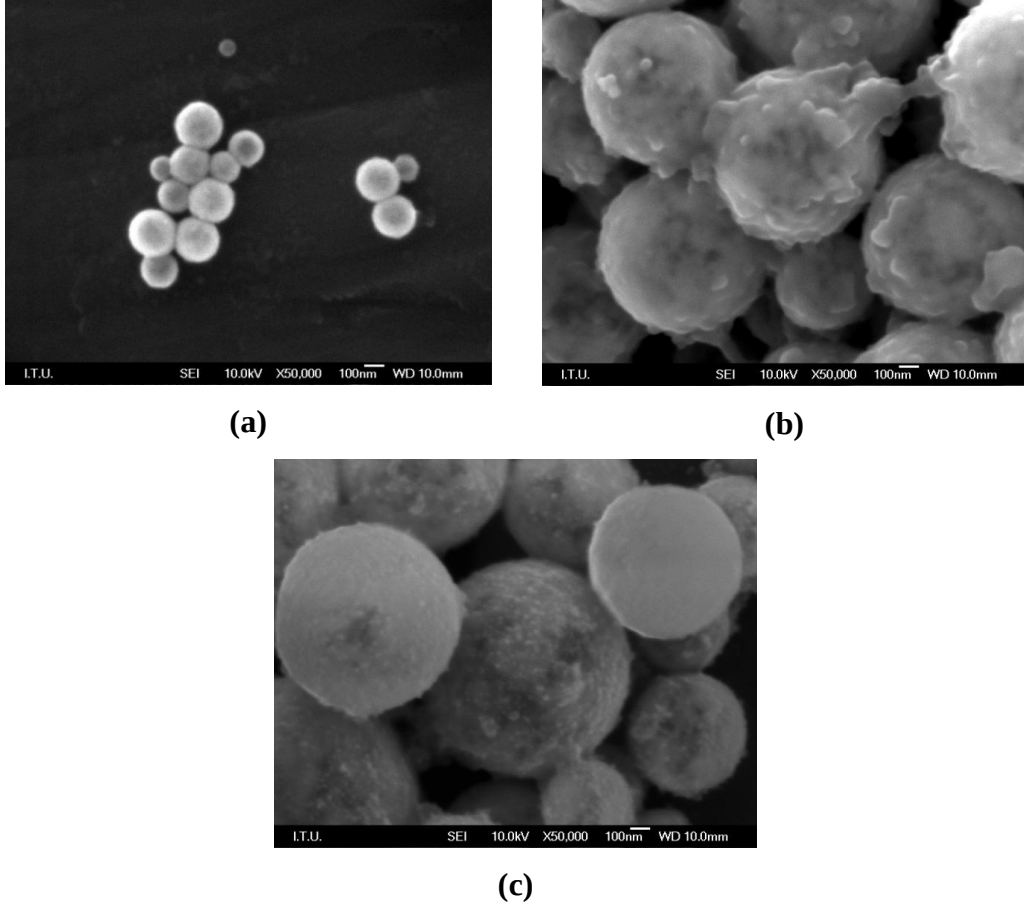
Çizelge 7.3 : Demir oksit partiküllerinin zeta potansiyel ölçüm sonuçları[0,01M, 600 °C, 1 L/dk, 15 dk., 0,4 g/l NaOH, 50 mg/L SHMP]

1	-43.49 mV
2	-52.27 mV
3	-45.71 mV
Ortalama	-47.16 mV

7.2.2 Konsantrasyonun partikül boyut ve morfolojisi üzerindeki etkisi

Çözelti konsantrasyonunda meydana gelen değişim partikül özelliklerini doğrudan etkileyebilmektedir. Konsantrasyon artışı ile birlikte üretilen aerosol içerisindeki Fe^{3+} iyon konsantrasyonunun artması ve buna bağlı olarak partikül boyutunun da artması beklenen bir sonuçtur. Farklı konsantrasyondaki [0,01 - 0,1M] başlangıç çözeltilerinden üretilen demir oksit nano-partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 7.9'da görülmektedir. Gümüş nano-partikül üretiminde olduğu gibi toz tutma ortamının yetersizliği demir oksit nano-partikül üretiminde de göze çarpmaktadır. Gaz yıkama şişeleri kullanılarak oluşturulan toz tutma ortamında 50 nm altındaki

tozların toplanamadığı görülmüştür. Toz toplama sistemine elektrostatik filtre ilave edilerek bu sorunun çözülebileceği düşünülmektedir.

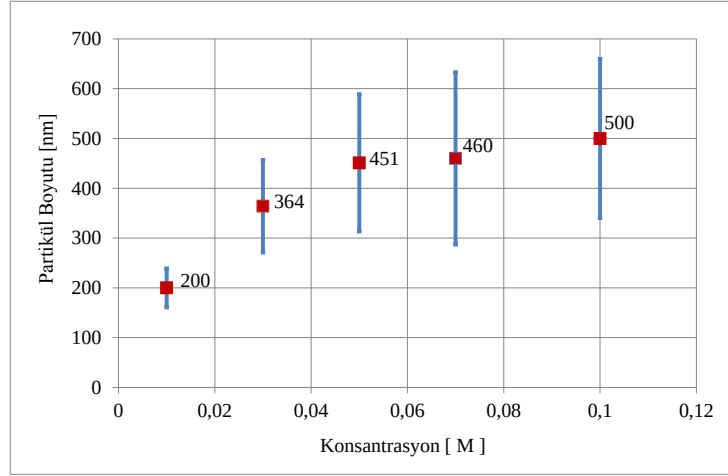


Şekil 7.10: 600 °C redüksiyon sıcaklığında farklı çözelti konsantrasyonlarında (a) 0,01 M, (b) 0,05 M, (c) 0,1 M, üretilen demir oksit(Fe_2O_3) partiküllerinin SEM görüntüleri [600 °C, 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. Deney süresi].

Elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde 0,01 M gibi düşük konsantrasyonlarda ortalama partikül boyutu yaklaşık 200 nm’lerde mükemmel küresellikte ve yüzey morfolojisinde partiküllerin üretildiği, çözelti konsantrasyonunun artmasıyla partikül boyutlarının mikron altı seviyelere ulaştığı, yüzey özelliklerinin ise düzensiz aglomerasyon ve yetersiz sinterlenmeye bağlı olarak küreselliğini yitirdiği görülmüştür (bkz şekil 7.10).

Farklı başlangıç çözelti konsantrasyonları kullanılarak üretilen demir oksit partiküllerinin konsantrasyonla ortalama boyut değişimi şekil 7.11’de verilmiştir. DLS metodu yardımıyla yapılan analizlerde konsantrasyonun 0,1 M’ dan 0,01 M’ a

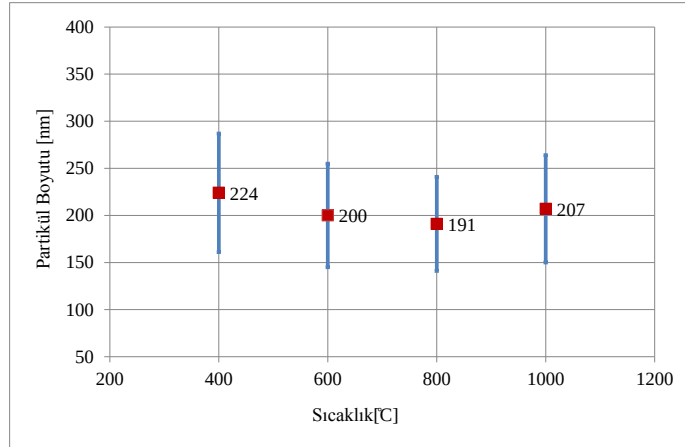
seyreltilmesiyle partikül boyutunda büyük bir azalma olduğu ve ortalama partikül boyutunun 500 nm’lerden 200 nm’lere indiği görülmektedir.



Şekil 7.11: Farklı konsantrasyonlardaki başlangıç çözeltisi ile elde edilen partiküllerin boyut aralıkları [600 °C, 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi]

7.2.3 Sıcaklığın partikül boyutuna ve morfolojisine etkisi

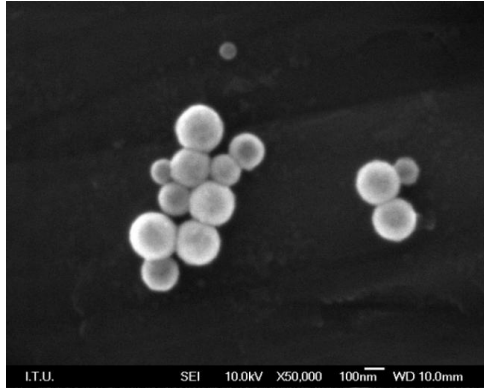
İndüktif enerji kaynaklı USP tekniğinde partikül boyut ve morfolojisini etkileyen diğer bir önemli faktör redüksiyon sıcaklığıdır. Üretilen partiküller DLS ve SEM cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir.



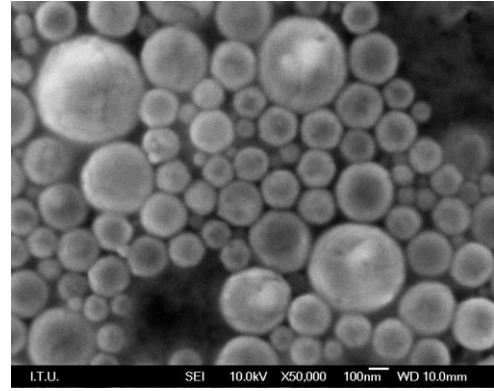
Şekil 7.12: Farklı reaksiyon sıcaklıklarında üretilen partiküllerin boyut aralıkları [0,01 M, 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi]

Sıcaklığın partikül boyutunu arttırıcı etki yapması beklenirken üretilen partiküllerin koagüle olması nedeniyle sıcaklığın partikül boyut üzerine etkisi Şekil 7.12’de verilen DLS metodu yardımı ile elde edilen sonuçlardan da açık olarak görüldüğü üzere belirlenememiştir. Sıcaklığın 400 °C’den 800 °C’ye yükselmesiyle partikül

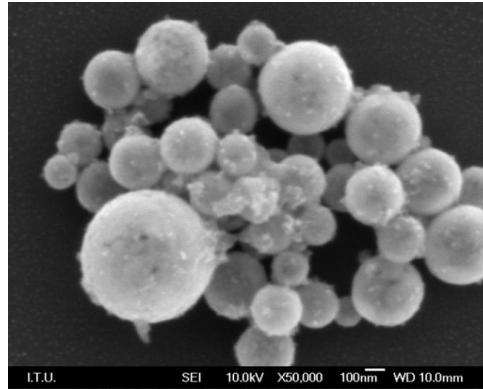
boyutlarında ortalama 30 nm kadar bir düşüş olduğu, sıcaklığın 800 °C'den 1000 °C'ye yükselmesiyle ise partikül boyutlarında 25nm artış olduğu gözükmemektedir. Farklı sıcaklıklarda üretilen partiküllerin partikül tutma ortamında koagülasyona uğraması nedeniyle sıcaklığın partiküller üzerindeki etkisi belirlenememiştir.



(a)



(c)

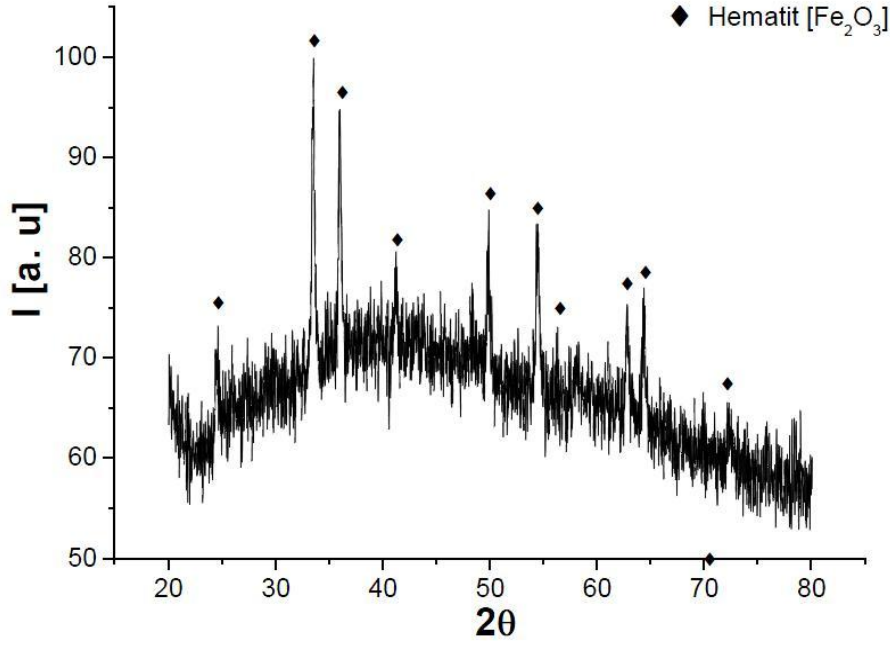


(b)

Şekil 7.13: 0,01 M çözelti konsantrasyonda farklı redüksiyon sıcaklığında **(a)** 600 °C **(b)** 800 °C, **(c)** 1000 °C üretilen demir oksit (Fe_2O_3) nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [0,01M, 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. Deney süresi].

Şekil 7.13'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde 600 °C, 800 °C, ve 1000 °C'de küresel ve düzgün morfolojiye sahip, partiküllerin üretildiği görülmektedir. 800 °C ve 1000 °C'de üretilen partiküllerde aerosollerin fırına taşınımı sırasında sistemdeki dönüşlerden kaynaklı ölü bölgelerin bulunmasından dolayı meydana gelen aerosol birleşmelerinden dolayı partikül boyutu genel dağılımın dışında az sayıda partikülün olduğu da görülmektedir.

Şekil 7.14’de verilen XRD difraktogramından üretilen partiküllerin hematit partikülleri olduğu anlaşılmaktadır.



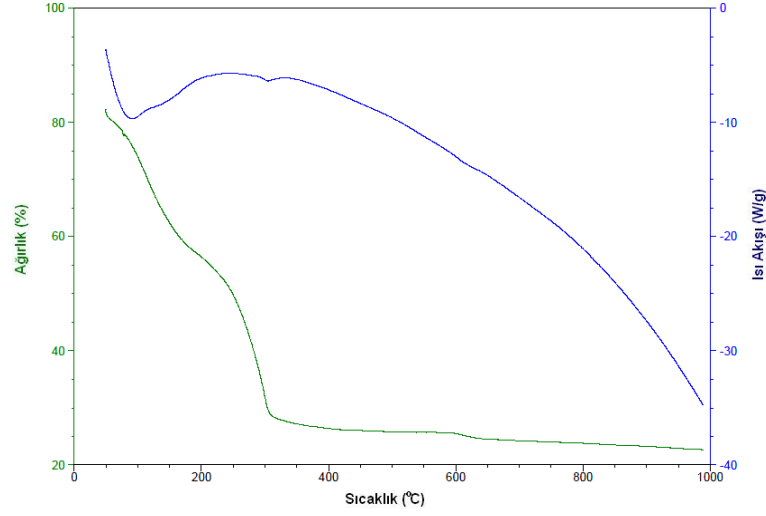
Şekil 7.14: Hematit nano-partiküllerinin XRD paternleri [0,1 M, 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekans, 800 °C]

7.3 Metal/Metal Oksit Nano-Partikül Üretimi

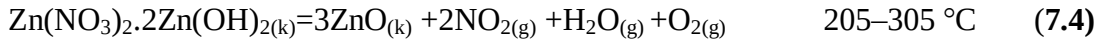
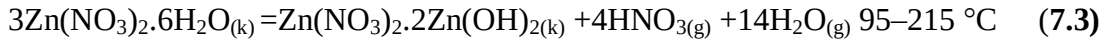
7.3.1 Gümüş/çinko oksit karışık metal/metal oksit [Ag/ZnO] nano-partikül üretimi

Gümüş/çinko oksit nano-partikülleri üretimi için başlangıç malzemesi olarak gümüş nitrat ve çinko nitrat tuzları başlangıç malzemesi olarak seçilmiştir. Çinko nitrat tuzunun termal davranışı hava atmosferi altında 20 °C/dk. ısıtma hızıyla 1000 °C sıcaklığa ulaşarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.15’te çinko nitrat tuzunun DSC-TG analizi ile elde edilen sıcaklık artışıyla kütle değişimi ve ısı akışı eğrileri verilmiştir. TG eğrisi incelendiğinde aşağıda verilen eşitlik 7.3 uyarınca 95 °C - 215 °C aralığında kristal su kaybı ve oluşan nitrik asidin buharlaşarak yapıdan uzaklaşmasına bağlı olarak ani bir kütle kaybı meydana geldiği görülmektedir. Yaklaşık 205 °C’den 305 °C sıcaklık aralığında su buharı ile birlikte NO_{2(g)} ve O_{2(g)} gazının yapıdan uzaklaşması sonucu kütlenin yarısı kaybedilmiş ve çinko nitrat çinko hidroksit bileşiği çinko oksit yapısına dönüşmüştür.

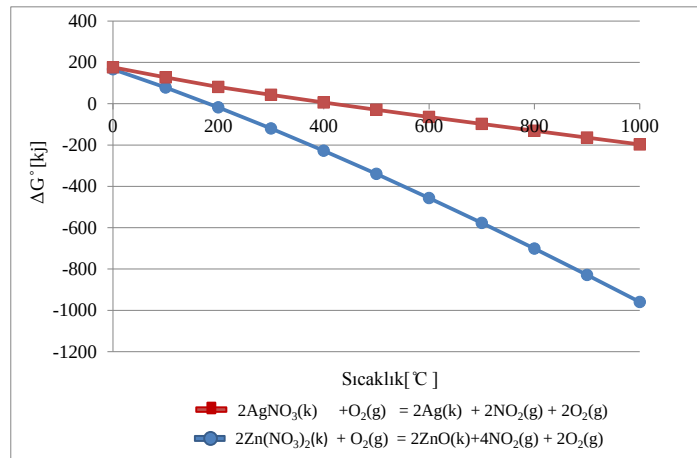
Belirlenen sıcaklıklar arasında bahsi geçen bu kimyasal dönüşüm zinciri aşağıda verilen eşitlik 7.3 ve eşitlik 7.4 uyarınca gerçekleşmektedir.



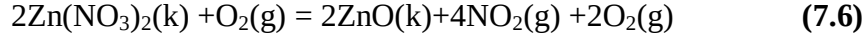
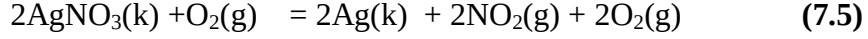
Şekil 7.15 : Çinko Nitrat tuzunun DSC-TG analizi



Gümüş nitrat ve çinko nitrat tuzları kullanılarak gümüş/çinko oksit kompozit metal/metal oksit nano-partikül üretim deneyleri için HSC programından alınan termodinamik veriler kullanılarak gümüş nitrat ve çinko nitrattan gümüş ve çinko oksit oluşumlarının mümkün olup olmadığına termodinamiksel olarak bakılmıştır. Elde edilen grafik incelendiğinde çinko nitrat tuzunun gibbs serbest enerji değeri yaklaşık 200 °C’lerde negatif değere ulaşmış ve 200 °C-1000 °C aralığında artan sıcaklıkla lineer olarak azalmıştır (bkz şekil 7.16).



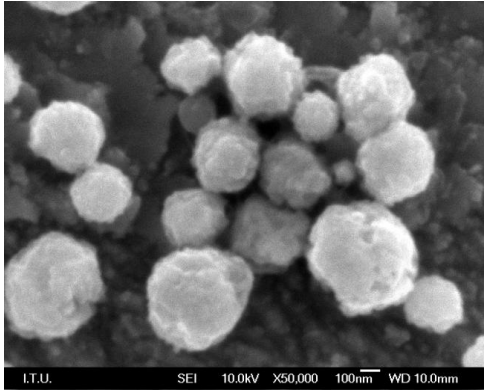
Şekil 7.16 : AgNO_3 ve $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun hava ortamında redüksiyonunun Gibbs Serbest Enerji Değerlerinin sıcaklıkla değişimi



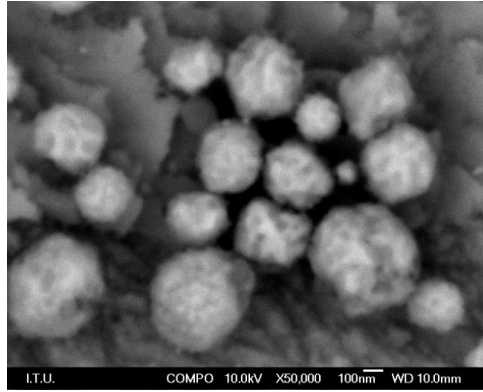
Gümüş nitrat tuzunun ise gibbs serbest enerji değerin negatif olduğu yaklaşık 400 °C’lerde gümüş nitrat tuzundan gümüş partikülleri oluşumunun termodinamik olarak mümkün olduğu, sıcaklığın artması ile Gibbs serbest enerji değişimi 400 °C-1000 °C aralığında lineer olarak azaldığı görülmektedir. Gümüş nitrat tuzunun parçalandığı 400 °C den sonra termodinamik olarak Ag/ZnO partikül oluşumu mümkün görünmektedir.

Gümüş/çinko oksit üretimi için sırasıyla 0,1 ve 0,01 molar gümüş (Ag^+) ve çinko (Zn^{2+}) iyonu içeren 2 adet çözelti hazırlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Yüksek molarite de 0,1’er molar Zn^{2+} ve Ag^+ iyonu içeren çözelti kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde elde edilen yapılar incelendiğinde, oluşan partiküllerin mikron altı boyutta ve düzgün yüzey morfolojisine sahip olmadıkları göze çarpmaktadır (bkz şekil 7.17). Partiküller yakından incelendiğinde küreciklerin çok küçük partiküllerin düzensiz aglomerasyonu ile oluştuğu söylenebilir.



(a)

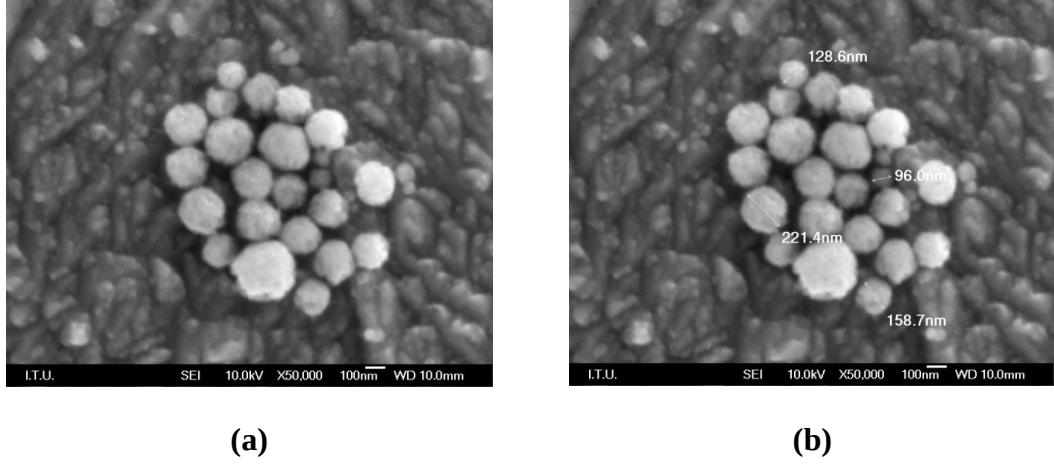


(b)

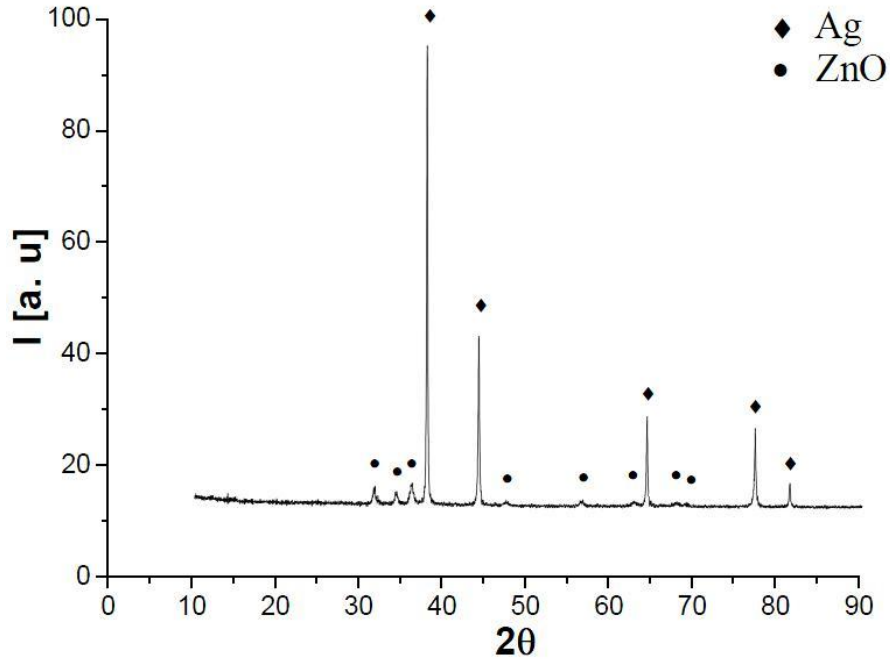
Şekil 7.17: 800 °C redüksiyon sıcaklığında, 0,1 M AgNO_3 ve 0,1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ çözelti konsantrasyonlarında nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. Deney süresi]

Çözelti konsantrasyonunun partikül boyut ve yüzey morfolojisi üzerindeki etkisini görmek için 0,01’er molar Zn^{2+} ve Ag^+ iyonu içeren çözelti kullanılarak deneylere devam edilmiştir.

Çözelti iyon konsantrasyonlarının 0,1'er molardan 0,01 molara indirilmesiyle birlikte partikül boyutlarında düşüş meydana gelmiş ve yaklaşık 100 nm boyuta sahip partiküller üretilmiştir (bkz Şekil 7.18). Konsantrasyon düşmesi ile partikül morfolojisinde daha düzgün ve küresel hale geldiği görülmüştür (bkz şekil 7.17, şekil 7.18).



Şekil 7.18: 800 °C redüksiyon sıcaklığında, 0,01 M AgNO_3 ve 0,01 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ çözelti konsantrasyonlarında nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. Deney süresi]



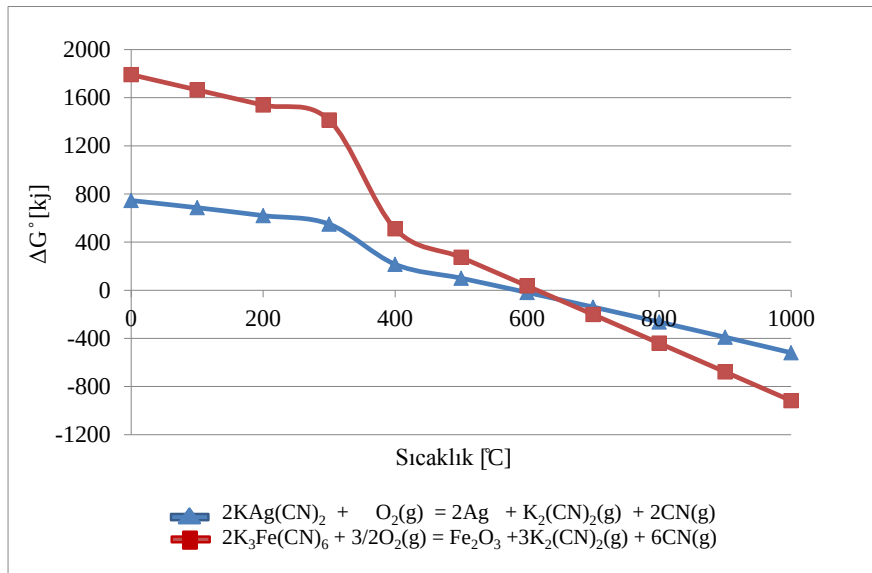
Şekil 7.19: Gümüş/çinko oksit nano-partiküllerinin XRD difraktogramı [0,1 M AgNO_3 , 0,1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 800 °C 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı]

Partiküllerin X-ışınları analizi yapılmış ve elde edilen difraktogram Şekil 7.19’da verilmiştir. Şekil 7.19’da verilen XRD difraktogramı incelendiğinde partiküllerin saf gümüş ve çinko oksit ’ten oluştuğu anlaşılmaktadır.

7.3.2 Gümüş/Demir oksit karışık metal/metal oksit [Ag/Fe₂O₃] nano-partikül üretimi

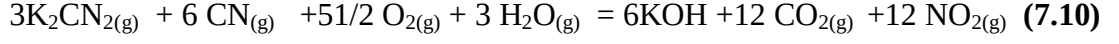
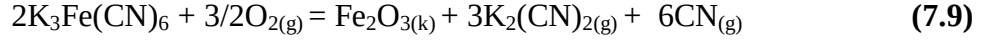
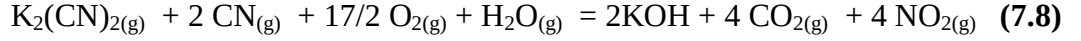
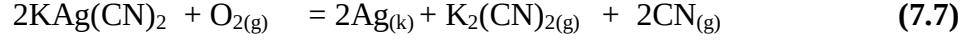
Bu bölümde gaz sensörleri uygulamalarında yaygın kullanıma sahip gümüş/demir oksit [Ag/Fe₂O₃] nano partiküllerinin üretimini gerçekleştirmek amaçlanmıştır. Düşük dekompozisyon sıcaklık aralığına sahip kompleks metal siyanürler nano-partikül üretiminde başlangıç malzemesi olarak yaygın kullanıma sahiptirler.

Deneylerimizde başlangıç malzemesi olarak kullandığımız potasyum gümüş siyanür [KAg(CN)₂] ve potasyum ferro siyanür (K₃Fe(CN)₆) tuzlarının hava ortamındaki termal redüksiyon termodinamiği HSC programı kullanılarak elde edilen verilerden yararlanılarak incelenmiştir. Şekil 7.20’de elde edilen sıcaklık-serbest enerji değişimi grafiği verilmektedir. Kompleks metal siyanürlerin en belirgin özelliği belirgin dekompozisyon bölgesi göstermeleridir. Potasyum ferro siyanür ve potasyum gümüş siyanür tuzlarının dekompozisyonu yaklaşık 300 °C’de başlamış ve 400 °C’ de sonlanmıştır (bkz şekil 7.20).



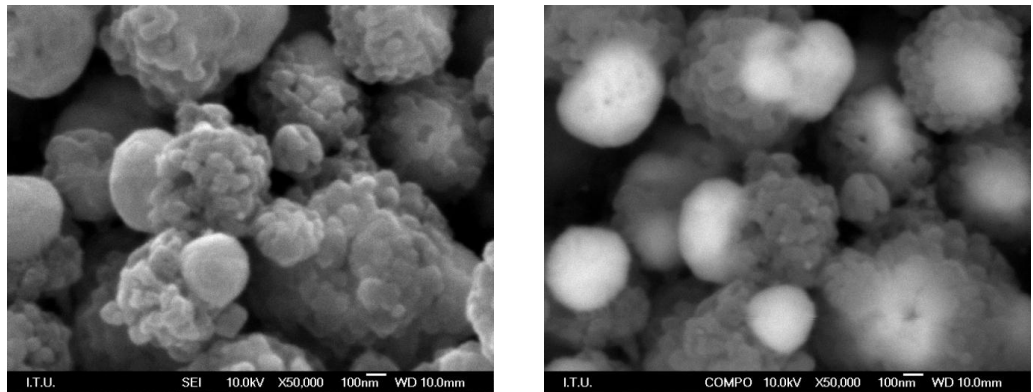
Şekil 7.20: KAg(CN)₂ ve K₃Fe(CN)₆ tuzlarının hava ortamında redüksiyonunun Gibbs Serbest Enerji Değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Potasyum gümüş siyanürün ve potasyum ferro siyanürün hava ortamında ki indirgenme reaksiyonları sırasıyla Eşitlik 7.7 ve 7.9’da verilmektedir;



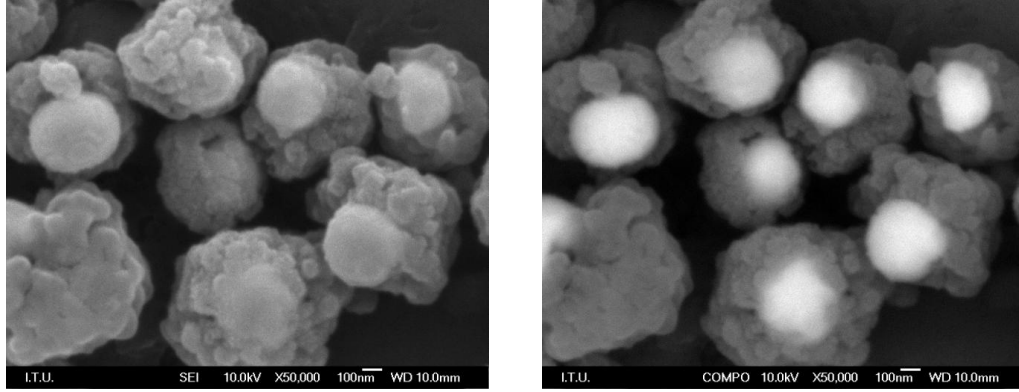
7.20’de verilen şekilden görüldüğü gibi potasyum ferro siyanür ve potasyum gümüş siyanür tuzlarının Gibbs Serbest Enerji Değerlerinin hava ortamında 600 °C’ye kadar pozitif değerde kaldığı ve termodinamiksel olarak gümüş ve demir oksit oluşumunun mümkün olmadığı anlaşılmaktadır. 600 °C’de negatif değere ulaşan potasyum ferro siyanür ve potasyum gümüş siyanür tuzlarının gibbs serbest enerji değerlerinin 600 °C - 1000 °C aralığında artan sıcaklıkla lineer olarak azaldığı görülmüştür.

Gümüş/demir oksit nano-partikül üretimi farklı konsantrasyon ve molaritelerde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak iyon konsantrasyonu $\text{Ag}^+/\text{Fe}^{3+} = 3$ olarak ayarlanan çözelti kullanılarak 800 °C ve 1 L/dk. taşıyıcı gaz (hava) debisinde deneyler gerçekleştirilmiş ve SEM cihazı yardımıyla üretilen partiküllerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde gümüş partiküllerinin oluşumunun ilk gerçekleştiği ve üzerlerinin çok ince demir oksit partikülleri tarafından kaplandığı görülmüştür. Üretilen partiküllerin mikron altı boyutta olduğu ve mikron altı boyuttaki gümüş partiküllerin etrafının nano boyutlu demir oksit partikülleri tarafından düzensiz olarak sarıldığı görülmüştür (bknz şekil 7.21).



Şekil 7.21: 800 °C redüksiyon sıcaklığında, 0,3 M $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ve 0,1 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözelti konsantrasyonlarında nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi]

$\text{Ag}^+/\text{Fe}^{3+}$ iyon konsantrasyon oranı 2'ye düşürülmüş ve diğer tüm değişkenler sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bir önceki deneyde olduğu gibi gümüş nano-partiküllerin etrafının nano demir oksit partikülleri tarafından sarıldığı SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Gümüş iyon konsantrasyonunun 0,3 molardan 0,2 molara indirilmesiyle, gümüş partiküllerinin boyutlarında konsantrasyon azalmasına bağlı olarak düşüş olduğu gözlenmiştir (bknz şekil 7.22).



Şekil 7.22: 800 °C redüksiyon sıcaklığında, 0,2 M $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ve 0,1 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözelti konsantrasyonlarında nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. Deney süresi]

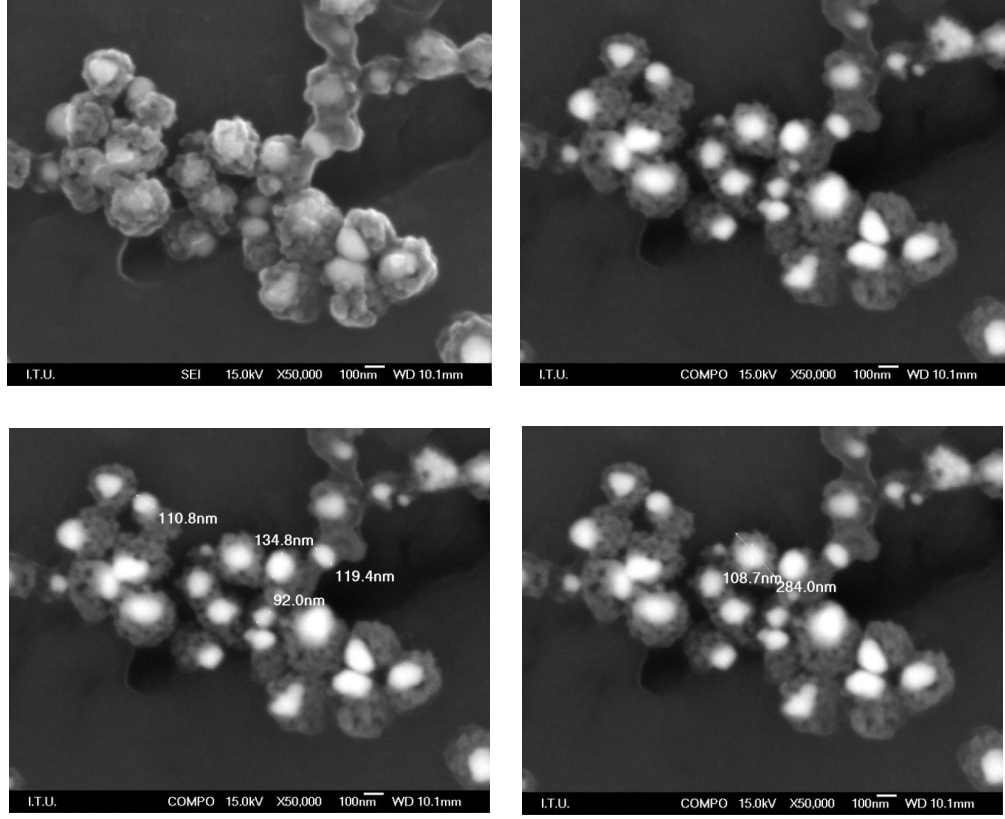
Gümüş/demir oksit nano-partikül üretim deneylerinde partikül boyutunu birinci dereceden etkileyen parametrenin merkezde oluşan ve demir oksit partikülleri için çekirdekleyici görevi gören gümüş partikülleri olduğu şekil 7.21 ve şekil 7.22'de verilen SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.

$\text{Ag}^+/\text{Fe}^{3+}$ iyon konsantrasyonu oranı 1'e düşürülerek, çözelti konsantrasyonları ise 0,01 M'a seyreltilerek deneyler aynı şartlar altında tekrarlanmıştır.

Şekil 7.23'te verilen SEM görüntüleri incelendiğinde molaritenin 0,01 M'a düşmesiyle partiküllerin merkezinde nano boyutta gümüş partikülleri sentezlendiği ve üzerlerinin ince demir oksit partikülleri tarafından sarıldığı görülmüştür. Yaklaşık 100 nm civarındaki gümüş partiküllerinin 100 nm'nin çok altındaki ince demir oksit partikülleri tarafından sarılması ile gümüş/demir oksit partikül boyutlarının 200 nm üzerinde olduğu görülmüştür (bknz şekil 7.23).

Farklı termal parçalanma sıcaklıklarına sahip bileşikler kullanılarak tek adımda kabuk-çekirdek nano-partiküllerin üretimleri mümkündür. Partiküllerin oluşum

mekanizmasına bakıldığında gümüş nano-partiküllerinin demir oksit nano-partiküllerinden önce sentezlendiği ve demir oksit nano-partikülleri için çekirdekleyici görevi gördüğü söylenebilir.

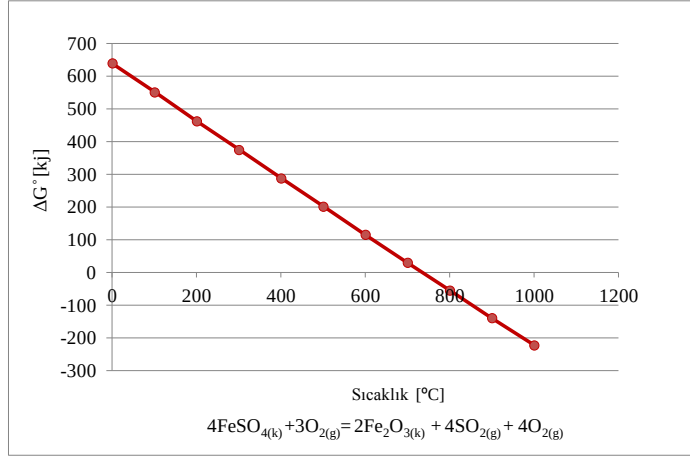


Şekil 7.23: 800 °C redüksiyon sıcaklığında, 0,01 M $KAg(CN)_2$ ve 0,01 M $K_3Fe(CN)_6$ çözelti konsantrasyonlarında nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. deney süresi]

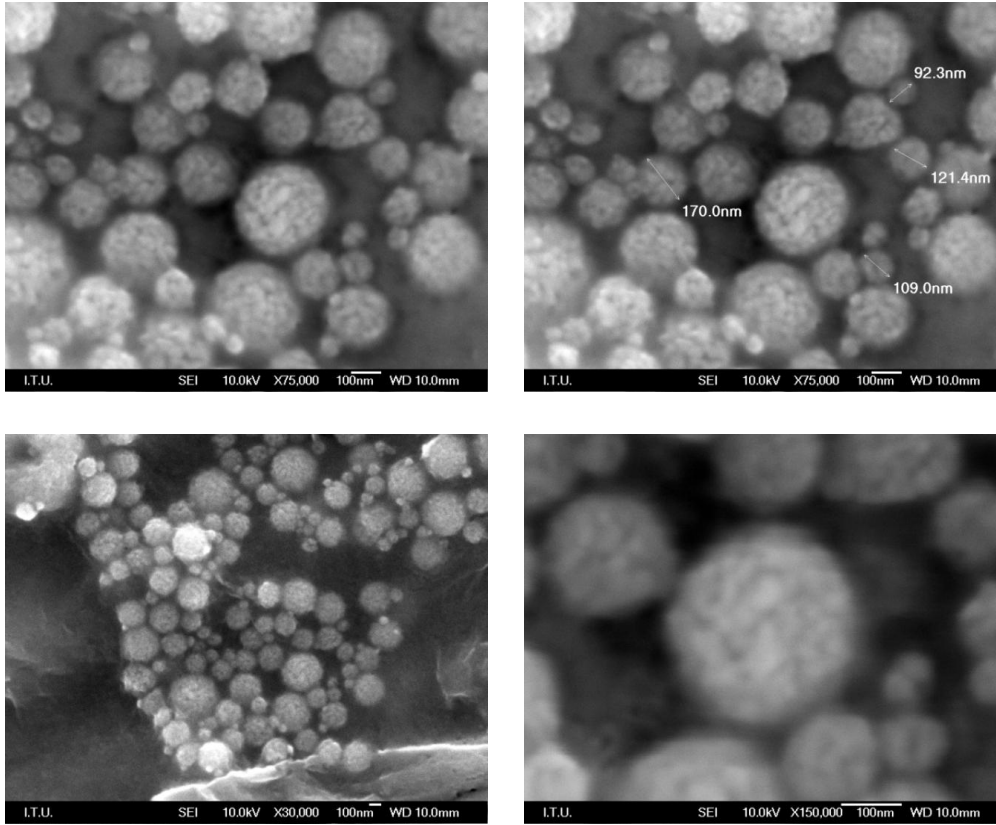
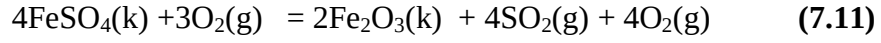
7.4 Sülfat Esaslı Çözeltilerden Nano Metal Oksit Partikülleri Üretimi

Demir oksit nano-partiküllerinin bu bölümde sülfat esaslı çözeltilerden üretiminin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

HSC programı kullanılarak elde edilen termodinamiksel veriler yardımıyla çizilen gibbs serbest enerji sıcaklık diyagramı incelendiğinde demir sülfat bileşiğinin demir (III) klorür bileşiğine kıyasla daha stabil özellik gösterdiği anlaşılmaktadır. Şekil 7.24'te verilen şekil incelendiğinde demir sülfat tuzunun serbest enerji değerinin 700 °C'den sonra negatif değere ulaştığı ve hava ortamında demir oksit nano-partiküllerinin oluşumunun mümkün olduğu görülmektedir



Şekil 7.24: Demir (III) klorür ve Demir (II) sülfat tuzlarının hava ortamında redüksiyonunda Gibbs Serbest Enerji değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 7.25: 800 °C redüksiyon sıcaklığında, 0,01 M FeSO₄ çözelti konsantrasyonunda üretilen Fe_xO_y nano-partiküllerinin SEM görüntüleri [0,01 M, 1 L/dk. hava gazı akış debisi, 1,7 MHz çalışma frekansı, 15 dk. Deney süresi]

Ortalama 150 nm civarındaki Fe_xO_y partiküllerinin gerçekte şekil 7.25'ten de açıkça görüldüğü üzere, ultra ince taneciklerin aglomerasyonu ile oluşmuş kürecikler olduğu anlaşılmaktadır.

8. GENEL SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER

Bu tez kapsamında USP nano-partikül üretim sistemi modifiye edilerek İndüktif Enerji Kaynaklı USP siteminin kurulumu gerçekleştirilmiş ve metal, metal oksit ve metal/metal oksit nano-partikül üretimleri gerçekleştirilerek üretim şartları optimize edilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen gümüş nano-partiküllerin antimikrobiyal özellikleri disk agar antimikrobiyal test yöntemi kullanılarak test edilmiştir. Deneysel çalışmalarda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

1. İndüktif Enerji Kaynaklı USP sistemi kullanılarak, küresel ve düzgün morfolojiye sahip gümüş nano-partiküllerinin üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.
2. Gümüş nano-partikül boyutlarının konsantrasyona bağlı olarak 0,1 M'dan 0,01 M'a inildiğinde ortalama 340 nm'den 95 nm'ye düştüğü görülmüştür,
3. Sıcaklığın partikül boyutuna etkisi 600 °C ve 800 °C sıcaklıkları uygulanarak incelenmiş ve önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.
4. Disk agar yönteminden yararlanılarak gerçekleştirilen antimikrobiyal özellik testi sonuçlarına göre çok düşük konsantrasyonlarda dahi gümüş nano-partiküllerin antimikrobiyal özellik gösterdiği görülmüştür.
5. Demir oksit nano-partikülleri özellikle biyosensör uygulamalarında, ilaç taşınımında, veri depolama, içme suyu ve atık suların temizlenmesinde alanlarındaki kullanımına uygun 20, 30 nm gibi çok küçük nano-partiküllerin birleşmeleriyle oluşan ortalama 150 nm boyutta demir oksit partikülleri 0,01 M demir (II) sülfat başlangıç çözeltisinden 800 °C ve 1 L/dk. taşıyıcı gaz debisi şartlarında başarıyla üretilmiştir.
6. Demir (III) klorür başlangıç malzemesi kullanılarak üretilen demir oksit partikül üretiminde konsantrasyonun 0,1 M'dan 0,01 M'a düşürülmesiyle, partiküllerin ortalama boyutları 500 nm'lerden 200 nm'ye kadar düştüğü görülmüştür.

7. 0,01 M Gümüş nitrat ve 0,01 M Çinko nitrat çözeltilerinin 1/1 oranında karıştırılması ile hazırlanan çözeltiden yaklaşık 100 nm ortalama boyuta sahip Ag/ZnO kompozit nano-partikülleri başarıyla üretilmiştir.
8. Metal/Metal oksit nano-partiküller aynı anda birden fazla fonksiyona sahip olmaları ve birbirlerinin özelliklerine olumlu katkı yapmalarından dolayı kullanım alanları hızla artmaktadır. Ag/Fe₂O₃ metal/metal oksit partikülleri 0,01 M KAg(CN)₂ ve 0,01M K₃Fe(CN)₆ çözeltilerinin karıştırılması ile hazırlanan çözeltiden 800 °C ve 1 L/dk. taşıyıcı gaz (hava) debisi deney koşullarında Ag/Fe₂O₃ kompozit nano-partikülleri üretimi ortalama 200 nm boyutunda gerçekleştirilmiştir.
9. Deneysel çalışmalarda üretilen partiküllerin boyut aralığının dar bir aralıkta olduğu fakat aerosollerin reaktöre taşınması sırasında meydana gelen çarpışmalardan dolayı birleşen aerosollerin ortalama partikül boyutunun 2, 3 katı boyutta az sayıda partikül oluşumuna sebep olduğu görülmüştür.
10. Kurulumu tarafımızdan yapılan İndüktif Enerji Kaynaklı USP sistemi metal, metal oksit ve metal/metal oksit karışık nano-partikülleri üretimi olmak üzere 3 farklı toz üretilerek optimize edilmiş ve geniş kimyasal aralıkta tozların üretiminde, safsızlık problemi yaşanmadan başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Benzer bir partikül üretim sistemi olan Stopic ve ekibinin endüstriyel çaptaki USP partikül üretim sistemi ile ürettiği partiküller ile kıyaslandığında benzer deney şartlarında çok benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Öneriler;

Üre ve Amonyum nitrat gibi partikül boyutunu düşürücü etki gösterdiği belirtilen ve lokal olarak sıcaklık artışı sağlayan bileşikleri içeren başlangıç çözeltileri kullanılarak daha düşük tane boyutlu nano-tozların sentezlenmesi üzerine çalışılmalıdır.

Diğer taraftan taşıyıcı gaz olarak redüktan bileşimler kullanılarak stokiometrik olmayan tozların üretimi üzerine de çalışılması yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Çıracı S.** Nanoteknoloji: Beklenen sanayi devrimi, Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi, Bilkent Üniversitesi
- [2] **Ebin B.** (2008) Demir nano-partiküllerinin ultrasonic sprej piroliz ve hidrojen redüksiyonu yöntemi ile üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ
- [3] **Uldrich J. Newberry D.** (2008), Nanoteknoloji, *Ledo yayınları*
- [4] **Url-1** <http://mbn.etu.edu.tr/tr/mbn/content/nanoteknoloji-nedir> alındığı tarih: 14.11.2012
- [5] **Bael M.**, Nano structured metal oxides İnstitute for materials research
- [6] **Masoomi M. Y., Morsali A.**, (2012) Applications of metal–organic coordination polymers as precursors for preparation of nano-materials, *Coordination Chemistry Reviews*
- [7] **Gürmen S., Ebin B.**, Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri İ.T.Ü., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
- [8] **Gutsch A., Krämer M., Michael G., Mühlenweg H., Pridöhl M., Zimmermann G.**, Gas-Phase Production of Nanoparticles, *Degussa AG Project House Nanomaterials*
- [9] **Schmid G., Corain B.**, (2003) Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities *Eur. J. Inorg. Chem.* 3081-3098
- [10] **Widoniak J., Eiden-Assmann S., Maret G.** (2005) Silver particles tailoring of shapes and sizes *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 270–271
- [11] **The Materials Information Society**, 1998, ASM Handbook, Volume 7, Powder metal technologies and applications, *ASM International*, America.
- [12] **Dickinson M., Scott T.**, (2010), The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent *Journal of Hazardous Materials* 178, 171–179
- [13] **Yazıcı E.** (2009) Ultrasonik Sprej Piroliz Tekniği İle Küresel Gümüş Nano-Partiküllerinin Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ
- [14] **Chou K., Ren C.**, (2000) Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method *Materials Chemistry and Physics* 64 241–246
- [15] **Url-5** <http://www.nanobiosilver.com>, alındığı tarih 20.11.2012

- [16] **Tütünoğlu Ç.**, Nanoteknolojik Prosesler ile Nikel Tozu Üretimi *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi
- [17] **Roselina N. R. Nik, Azizan A.**, (2012) Ni nanoparticles: Study of particles formation and agglomeration *Procedia Engineering* 41 1620 – 1626
- [18] **Url-6**
<http://www.sigmaaldrich.com/materialsscience/nanomaterials/goldnanoparticles.html> alındığı tarih: 15.11.2012
- [19] **Dittrich R., Stopic S., Friedrich B.**, Mechanism of nanogold formation by ultrasonic spray pyrolysis
- [20] **Gençer Ö.** (2009) Bakır ve Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemi İle Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ
- [21] **Huang C., Shang-Lien Lo, Lien H.L.** (2012) Zero-valent copper nanoparticles for effective dechlorination of dichloromethane using sodium borohydride as a reductant, *Chemical Engineering Journal* 95-100
- [22] **Bael M.** Nano structured metal oxides Institute for materials research
- [23] **Othman S. H., Rashid S. A.**, Dispersion and Stabilization of Photocatalytic TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspension for Coatings Applications
- [24] **Url-7** <http://www.kemcointernational.com/nanophaseapplications.htm> alındığı tarih: 15.11.2012
- [25] **Yuan G., Jiang H., Lin C., Liao S.**, (2007), Shape- and size-controlled electrochemical synthesis of cupric oxide nanocrystals, *Journal of Crystal Growth* 303, 400–406
- [26] **Chen Q., Pavlinek C. L., Saha P., Wang H.**, (2006) Surface modified antibacterial TiO₂@ Ag⁺ nanoparticles: *Preparation and properties*, *Applied Surface Science*, Pages 4154-4160
- [27] **Li G., Hong Liu H., Zhao H., Gao Y.**, (2011) Chemical assembly of TiO₂ and TiO₂@Ag nanoparticles on silk fiber to produce multifunctional fabrics *Journal of Colloid and Interface Science*, 307-315
- [28] **Whang T. J., Hsieh M. T., Chen H.** (2012) Visible-light photocatalytic degradation of methylene blue with laser-induced Ag/ZnO nanoparticles, *Applied Surface Science* 258, 2796– 2801
- [29] **Ranjan K. S., Ganguly K., Mishra T., Mishra M.**, (2012) Stabilization of intrinsic defects at high temperatures in ZnO nanoparticles by Ag modification, *Journal of Colloid and Interface Science*, 8-15
- [30] **Li H, Zhao Q, Li X., Shi Y., Zhu Z., Tade M.**, (2012) Photocatalytic degradation of gaseous toluene over hollow “spindle-like” α -Fe₂O₃ loaded with Ag, *Materials Research Bulletin* 47 1459–1466
- [31] **Wang Y., Cao J., Kong F., Xia H.**, (2008) Low-temperature H₂S sensors based on Ag-doped Ag-Fe₂O₃ nanoparticles, *Sensors and Actuators B* 131, 183–189

- [32] **Carl C. Koch** Nano-structured materials processing, Properties, and Potential applications, *William Andrew Publishing*
- [33] **Url-2** <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm> alındığı tarih: 21.11.2012
- [34] **Url-3** <http://cbe.ivic.ve/mic250/pdf/thesebook-chap3.pdf> alındığı tarih: 21.11.2012
- [35] **Url-4**
http://physics.ucsd.edu/neurophysics/courses/physics_173_273/dynamic_light_scattering_03.pdf alındığı tarih: 21.11.2012
- [36] **Url-5** <http://web.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf>, alındığı tarih: 21.11.2012
- [37] **Castro C., Mitchell B. S.**, Nanoparticles from Mechanical Attrition, Department of Chemical Engineering, Tulane University, New Orleans, Louisiana, USA
- [38] **Can M. M., Ozcan S., Ceylan A., Fırat T.**, (2010) Effect of milling time on the synthesis of magnetite nanoparticles by wet milling, *Materials Science and Engineering*, 72–75
- [39] **Gong L., Su L.**, (2011) Facile synthesis and capacitive performance of the $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanostructure via a ball-milling method, *Applied Surface Science*, 10201– 10205
- [40] **Stephen A. Hewitt, Tahar Laoui, Kevin K. Kibble**, (2009) Effect of milling temperature on the synthesis and consolidation of nanocomposite WC–10Co powders, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 66–73
- [41] **Palaniandy S., Jamil N.H.** (2009) Influence of milling conditions on the mechanochemical synthesis of CaTiO_3 nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 894–902
- [42] **İkbal I.**, (2009), Alev Sentezi ile Nano-Borik Asit Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ*
- [43] **Suryanarayana C.**, (2001) Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science* 1±184
- [44] **Kim J.C., Kim B.K.**, (2004), Synthesis of nanosized tungsten carbide powder by the chemical vapor deposition process, *Scripta Materialia*, 969-972
- [45] Chemical Vapor Synthesis of Nanocrystalline Powders http://www.uni-due.de/ivg/nano/synthesis_nppt.shtml Alındığı Tarih: 04.09.2012
- [46] **Kim Y. S., Linh L. T., Park E. S., Chin S.**, (2012) Antibacterial performance of TiO_2 ultrafine nanopowder synthesized by a chemical vapor condensation method: Effect of synthesis temperature and precursor vapor concentration, *Powder Technology* 215-216 195–199
- [47] **Chin S, Park E., Kim M., Bae G., Jurng J.**, (2011) Synthesis and photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles prepared by chemical vapor condensation method with different precursor concentration and

residence time, *Journal of Colloid and Interface Science* 362, 470–476

- [48] **Choi C.J, X.L. Dong, B.K. Kim**, (2001) Characterization of Fe and Co Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation, *Scripta Mater.* 44, 2225-2229
- [49] **Chang H., Kim S. J, Jang H.D. , Choi J. W.**, (2008), Synthetic routes for titania nanoparticles in the flame spray pyrolysis, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 313–314 ,282–287
- [50] **Mark T. S.**, (2003) ,Vapor-phase synthesis of nanoparticles, *Colloid and Interface Science* 8 127–133
- [51] **Cho K., Chang H., Park J., Kim B. G., Jang H. D.**, (2008) , Effect of molar ratio of TiO₂/SiO₂ on the properties of particles synthesized by flame spray pyrolysis, *Industrial and Engineering Chemistry* 14,860–863.
- [52] **Wegner K.,Schimmoeller B., Thiebaut B.**, Pilot Plants for Industrial Nanoparticle Production by Flame Spray Pyrolysis, *Particle Technology Laboratory, ETH Zurich,Wegner Consulting,Johnson Matthey Technology Center,Tecnan SL, Centre for Nanomaterials, ARCI*
- [53] **Turker M**, (2004) Effect of production parameters on the structure and morphology of Ag nanopowders produced by inert gas condensation, *Materials Science and Engineering A* 367 74–81
- [54] **Ward M. B., R. Brydson, Cochrane R F.**, (2006) Mn nanoparticles produced by inert gas condensation, *Journal of Physics: Conference Series* 26, 296–299
- [55] **Guyen H. Hai, Lemoine R., Remboldt S., Strand M.**, (2005) Iron and Cobalt-based magnetic fluids produced by inert gas condensation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 293,75–79
- [56] **Chen C., Lin C., Tsai M., Tsay C.**, (2008) Characterization of nanocrystalline manganese oxide powder prepared by inert gas condensation, *Ceramics International* 34,1661–1666
- [57] **Janackovid Dj., V. Jokanovic, Lj. Kostic-Gvozdenovic,D. Uskokovic** (1998) Synthesis Of Mullite Nano-structured Spherical Powder By Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Nano-Structured Materials*. pp. 341-348.1998
- [58] **Gürmen, S., Güven, A., Ebin, B.**, (2009).Synthesis of nano-crystalline spherical cobalt-iron alloy particles by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction, *Journal of Alloys and Compounds*, 481, 600-604,
- [59] **Dittrich R., Stopic S., Friedrich B.**, Mechanism of nanogold formation by ultrasonic spray pyrolysis
- [60] **Jokanovi'c V., A.M. Spasi'c, D. Uskokovi'c**,(2004)Designing of nanostructured hollow TiO₂ spheres obtained by ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Colloid and Interface Science* 278, 342–352
- [61] **Pingali, K. C., Rockstraw, D. A., Deng S.**, (2005) Silver Nanoparticles from Ultrasonic Spray Pyrolysis of Aqueous Silver Nitrate, *Aerosol Science and Technology*, 39, 1010–1014.

- [62] **Nowack B., Krug H. F., Height M.,** 120 Years of Nanosilver History Implications for Policy Makers, *Environmental Science & Technology*
- [63] **Pluym, T. C., Powell, Q. H., Gurav, A. S., Ward, T. L., Kodas, T. T., Wang, L. M. and Glicksman, H. D.,** (1993) Solid silver particles production by spray pyrolysis, *Journal of Aerosol Science*, 24, 383-392
- [64] **Kieda N., Messing G. L.** (1997) Preparation of silver particles by spray pyrolysis of silver-diammine complex solutions, *Journal of Materials Research*
- [65] **Kalyana C. Pingali, Shuguang Deng, David A.,**(2008), *Research Letters in Nanotechnology*
- [66] **Shi, X., Wang, S., Duan X. , Zhang, Q.,** (2008) Synthesis of nano Ag powder by template and spray pyrolysis technology, *Materials Chemistry and Physics*, **112**, 1110-1113.
- [67] **Stopic S.** Kinetics of nanosilver formation by ultrasonic spray pyrolysis - progress report after successful up-scaling, *Metall*, Vol. 60, pp. 377-382
- [68] **Mathew T., Kuriakose S.,** (2013) Studies on the antimicrobial properties of colloidal silver nanoparticles stabilized by bovine serum albumin, *Colloids and Surfaces Biointerfaces* 101 14– 18
- [69] **Strobel R., Sotiris E. Pratsinis,** (2009), Direct synthesis of maghemite, magnetite and wustite nanoparticles by flame spray pyrolysis, *Advanced Powder Technology* 20, 190–194
- [70] **Sahoo S.K., K. Agarwal, A.K. Singh, B.G. Polke, K.C. Raha,** (2010), Characterization of γ - and α -Fe₂O₃ nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route and rheological behaviour of α -Fe₂O₃, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 118-126
- [71] **Gurmen S., Ebin B.,** (2010), Production and characterization of the nanostructured hollow iron oxide spheres and nanoparticles by aerosol route, *Journal of Alloys and Compounds* 492, 585–589
- [72] **Roshan A., Vaezi M. R., Shokuhfar A., Rajabali Z.,**(2011) Synthesis of iron oxide nanoparticles via sonochemical method and their characterization, *Particuology* 9, 95–99
- [73] **Ranjan K. Sahu K. Ganguly, T. Mishra, M. Mishra.** (2012). Stabilization of intrinsic defects at high temperatures in ZnO nanoparticles by Ag modification, *Journal of Colloid and Interface Science* 366, 8–15
- [74] **Tsai, S. C., Song, Y. L., Tsai, C. S., Yang, C. C., Chiu, W. Y. ,Lin, H. M.** (2004) Ultrasonic Spray Pyrolysis For Nanoparticles Synthesis, *Journal Of Materials Science*, **39**, 3647 – 3657
- [75] **Prucek R., Tucek J., Kilianová M.,** (2011) The targeted antibacterial and antifungal properties of magnetic nanocomposite of iron oxide and silver nanoparticles, *Biomaterials* 32 4704-4713

- [76] **Janackovid D., Jokanovic, V., Kostic-Gvozdenovi' L. ,Uskokovic, D.** (1998). Synthesis Of Mullite Nanostructured Spherical Powder By Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Nano Struchued Materials*, 10, 341-348.
- [77] **Sonaer Inc.** How It Works? <<http://www.sonozap.com/nebulizer.htm>>. Erisim20 Kasım 2012

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Levent KARTAL

Doğum Yeri ve Tarihi: Çorum 10.11.1985

E-Posta: kartall@itu.edu.tr

Lisans: İstanbul Üniversitesi, Metalurji ve Mazleme Müh. 2009