

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇİNKO OKSİT KRİSTALİZASYONUNUN POLİELEKTROLİTLERLE KONTROLÜ

MUHAMMED BORA AKIN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. MUALLA ÖNER**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO OKSİT KRİSTALİZASYONUNUN POLİELEKTROLİTLERLE KONTROLÜ

Muhammed Bora AKIN tarafından hazırlanan tez çalışması 24/10/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Neşet KADIRGAN
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Umur DRAMUR
İstanbul Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 29-07-01-ODAP01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Çinko oksit, pek çok alanda kullanılması ve malzemelere kattığı özellikler nedeniyle önemli bir araştırma konusudur. Son yıllarda, değişik kristal morfolojilerinde ve boyutlarda elde edilen çinko oksit kristalleri çeşitli üretim metotları ile üretilmekte ve yeni uygulama alanları araştırılmaya devam edilmektedir. Bu çalışmada çinko oksit (ZnO) kristal morfolojisi ve boyutunun polielektrolitlerle kontrolü yapılarak üretimi hedeflenmiştir.

Akademik hayatıma destek veren ve bana yol gösteren tez danışmanım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mualla ÖNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez denetleme jürimde bulunan hocalarım Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN ve Sayın Prof. Dr. Neşet KADIRGAN'a ve bu günlere gelmemde emeği bulunan tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

XRD analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme UYG-AR Merkezi yöneticisi Sayın Prof. Dr. Onuralp Yücel'e teşekkürlerimi sunarım.

Zaman ve koşul uygun olsun ya da olmasın yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN, Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL, Arş. Gör. Umut UYSAL, Arş. Gör. Didem Berceste BEYRİBEY, Arş. Gör. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ'a; yaptıkları analizlerle çalışmama katkıda bulunan, Aysel KANTÜRK FİGEN, Murat ALKAN, Orhan İPEK, Cem BERK, Işık YAVUZ, Cem ÇAKMAK'a ve burada isimlerini tek tek yazamadığım ama dostluklarını ve yardımlarını her zaman hatırlayacağım tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca göstermiş oldukları sonsuz sevgi, destek ve sabır için sevgili annem Semra AKIN, babam Mehmet AKIN ve eşim Selma TÜVAR AKIN'a teşekkür ederim.

Ağustos, 2011

Muhammed Bora AKIN

İÇİNDEKİLER

	sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xvi
ÖZET.....	xviii
ABSTRACT	xix
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Bulgular.....	2
BÖLÜM 2	
LİTERATÜR.....	3
2.1 Kristalizasyon	3
2.1.1 Doygun çözelti-çözünürlük-aşırı doygunluk.....	3
2.1.2 Çekirdeklenme	5
2.1.3 Katkı maddelerinin sınıflandırılması	7
2.1.3.1 Serbest asitler ve bazlar	7
2.1.3.2 İnorganik katkı maddeleri	7
2.1.3.3 Organik katkı maddeleri	8
2.1.3.4 Katkı maddelerinin endüstrideki önemi.....	8
2.1.3.5 Katkı maddelerinin kristalizasyona etkisi	9
İnhibitörler (Geciktiriciler)	9
2.2 Çinko Oksit.....	10
2.2.1 Fiziksel özellikler	11
2.2.2 Kimyasal özellikler	12

2.3	ZnO Üretim Metodları	12
2.3.1	Ticari üretim metotları.....	13
2.3.1.1	Amerikan metodu	13
2.3.1.2	Fransız metodu	15
2.3.2	Çöktürme yöntemi	16
2.3.3	Hidrotermal yöntem.....	18
2.3.4	Kontrollü çöktürme yöntemi.....	19
2.3.5	Sol-Jel metodu.....	21
2.3.6	Homojen çözeltiden çöktürme yöntemi.....	22
2.3.6.1	Hidroliz	22
2.3.6.2	Bileşenlerin ayrışması.....	24
2.3.6.3	Basit iyonların direkt reaksiyonu	24
2.3.7	Reaktan oranının etkisi	25
2.4	Malzeme Karakterizasyonu	26
2.4.1	Dinamik ışık saçılımı (Dynamic light scattering – DLS)	26
2.4.2	XRD analizi ve Scherrer denkliği.....	29
2.4.3	Gözeneklilik ve BET spesifik yüzey alanı	30
2.4.3.1	Brunauer-Emmett-Teller (BET) eşitliği	32
2.5	ZnO'nin Katalizör Olarak Kullanıldığı Uygulamalar	32
2.6	Kimyasal Isı Pompası	32
2.6.1	Kullanılan katalizörler ve özellikleri.....	33
2.6.2	2-propanol / aseton / hidrojen kimyasal ısı pompası sistemi.....	33
2.6.2.1	İlgili çalışmalar	34
2.6.2.2	Dehidrojenasyon.....	36
	2-propanol / aseton / hidrojen sisteminde dehidrojenasyon	36

BÖLÜM 3

DENEYSEL	38
3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	38
3.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar	40
3.3 Deneylerin Yapılışı	40
3.3.1 Polimerizasyon deneyleri	40
3.3.1.1 VPA-4VIm kopolimerinin sentezlenmesi	40
4-Vinilimidazol monomerinin sentezlenmesi	40
Kopolimerin sentezlenmesi	41
3.3.1.2 VSA homopolimerinin sentezlenmesi	41
3.3.2 Kristalizasyon deneyleri	42
3.3.3 Katalizör deneyleri	42
3.4 Elde Edilen Kristallerinin Karakterizasyonu	43
3.4.1 Kalitatif faz (Mineralojik) analizi (XRD)	43
3.4.2 Elektron tarama mikroskobu (SEM)	44
3.4.3 Yarı kantitatif elementel analizi (EDS / EDX)	44
3.4.4 FT-IR spektrumları	44
3.4.5 Spesifik yüzey alanı ölçümü (SSA)	44
3.4.6 Partikül boyut dağılımı	45
3.4.7 Termogravimetrik analiz (TG-DTA)	45

BÖLÜM 4

SONUÇLAR	47
4.1 Kristalizasyon Deneyleri	47
4.1.1 Katkısız çinko oksit kristalizasyonu.....	49
4.1.1.1 Reaksiyon Sıcaklığının ZnO Kristalleri Üzerine Etkisi.....	54
4.1.1.2 Sinterlemenin ZnO kristalleri üzerine etkisi	56
4.1.1.3 Farklı reaktan oranının kristalizasyona etkisi	60
4.1.2 Katkı varlığında çinko oksit kristalizasyonu	64
4.1.2.1 KMİ-15 varlığında yapılan kristalizasyon deneyleri	64
KMİ-15 katkısının 75°C'deki etkisi.....	64
Sinterleme sonrasında katkı miktarının etkisi	75
KMİ-15 katkısının 95°C'deki etkisi.....	79
Sinterleme sonrasında katkı miktarının etkisi	87
4.1.2.2 KMİ-25 varlığında yapılan kristalizasyon deneyleri	91
KMİ-25 katkısının 75°C'deki etkisi.....	91
Sinterleme sonrasında katkı miktarının etkisi	97
95°C'de katkı miktarının etkisi	99
Sinterleme sonrasında katkı miktarının etkisi	106
4.1.2.3 VPA-4VIm varlığında yapılan kristalizasyon deneyleri.....	109
Sinterleme etkisi.....	112
4.1.2.4 VSA homopolimeri varlığında yapılan kristalizasyon deneyleri ..	114
Sinterlemenin etkisi.....	118
4.1.2.5 LS26 varlığında yapılan kristalizasyon deneyleri	119
60°C'de katkı miktarının etkisi	119
75°C'de katkı miktarının etkisi	121
95°C katkı miktarının etkisi	122
4.1.2.6 LS27 varlığında yapılan kristalizasyon deneyleri	124
60°C'de katkı miktarının etkisi	124
75°C'de katkı miktarının etkisi	125
4.2 Katalizör Deneyleri	126
4.2.1 Katalizör miktarının etkisi	126
4.2.2 BET spesifik yüzey alanının etkisi	127
4.2.3 Sinterleme etkisi.....	129

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	130
KAYNAKLAR	133

EK-A

ZnO XRD ANALİZ REFERANS KARTI.....	145
------------------------------------	-----

EK-B

BOYUT DAĞILIMI ÖLÇER İLE ÖLÇÜLEN Z-ORTALAMA (Z-AVE) DEĞERLERİ.....	148
--	-----

B-1 60°C’de katkısız numunenin partikül boyut dağılımı sonucu.....	148
B-2 75°C’de katkısız numunenin partikül boyut dağılımı sonucu.....	149
B-3 95°C’de katkısız numunenin partikül boyut dağılımı sonucu.....	150
EK-C	
SPESİFİK YÜZEY ALANI (BET) ANALİZ SONUÇLARI	151
C-1 60°C’de katkısız elde edilen numunenin BET yüzey alanı raporu	151
ÖZGEÇMİŞ.....	155

SİMGE LİSTESİ

C	Konsantrasyon
C*	Belirlenen Sıcaklıkta Denge Doygunluğu
C _{BET}	BET Sabiti
d	Atomik İki Tabaka Arası Mesafe
ΔC	Konsantrasyon Sürücü Kuvveti
ΔH	Entalpi değişimi
$\Delta H_f^{\ominus}{}_{298}$	Standart oluşum entalpisi
ΔS	Entropi
$\Delta(hkl)$	Maksimum Pikin Genişliği (FWHM)
δ_s	Ara Yüzeydeki Yüzey Gerilimi
L(hkl)	Kristalit Boyutu
λ	Dalga Boyu
m	Kütle
n	Mol Sayısı
p	Denge Basıncı
p ^o	Doygun Buhar Basıncı
P	Basınç
Q	Isı
S	Aşırı Doygunluk
S ^o ₂₉₈	Standart molar entropi
σ	Mutlak veya Bağlı Aşırı Doygunluk
t	Zaman
T	Sıcaklık
θ	Geliş Açısı
W	İş
x	Bağıl Denge Basıncı

KISALTMA LİSTESİ

AIBN	Azobisisobütironitril
BET	Brunauer-Emmett-Teller
ÇN	Çinko Nitrat Hekzahidrat
DLS	Dinamik Işık Saçılması (Dynamic Light Scattering)
DMF	Dimetilenformamid
EDS/EDX	X-Işını Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography)
HMT	Hekzametilentetramin
JCPDS	Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
KMİ	Karboksimetil İnülin
OB	Ortalama Boy
OÇ	Ortalama Çap
OE	Ortalama En
PdI	Polidisperslik İndeksi (Polydispersity Index)
PEO	Polietilenoksit
PMAA	Polimetilenakrilamid
ppm	Milyonda Bir (Parts per million)
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	Elektron Tarama Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
SS	Sodyum Sülfat
SSA	Spesifik Yüzey Alanı (Specific Surface Area)
U/S	Ultrasonik Dağıtma
VPA-4VIm	Vinilfosfonik Asit – 4-Vinilimidazol Kopolimeri
VSA	Vinilsülfonik Asit Homopolimeri
XRD	X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
TEA	Trietanolamin
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope)
TG-DTA	Termogravimetrik Analiz
Z-ave	Ortalama Boyut
ZnAc	Çinko Asetat Dihidrat
Zn(OH) ₂	Çinko Hidroksit
ZnO	Çinko Oksit

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Çözünürlük – süper çözünürlük grafiği [31]4
Şekil 2.2	Kristal yüzeylerde safsızlık adsorplama bölgeleri [37].....10
Şekil 2.3	Çinko oksidin kristal yapısı [40]12
Şekil 2.4	Amerikan Prosesi'yle üretilen çinko oksit taneleri ve briketleri [43]14
Şekil 2.5	DLS ölçüm tekniğinde ışığın izlediği yol [130]27
Şekil 2.6	Nano S cihazının ölçüm prensibi [130]27
Şekil 2.7	Hidrodinamik çapın dağıtma ortamının etkisiyle değişimi [130]28
Şekil 2.8	Partikül boyutunun ölçüme etkisi [130]29
Şekil 2.9	XRD cihazının şematik gösterimi[131]29
Şekil 2.10	Bragg kanununun türetilmesi [132].....30
Şekil 2.11	Gözenek yapısının şematik gösterimi31
Şekil 2.12	2-Propanol/aseton/hidrojen kimyasal ısı pompası sistemi [148]34
Şekil 3.1	Kullanılan kimyasallar: a) ÇN, b) HMT, c) KMİ, d) VPA-4VIm, e) VSA, f) Lateks39
Şekil 3.2	Urokonik asitten 4-Vinilimidazol monomerinin sentez reaksiyonu40
Şekil 3.3	Kristalizasyon deney sistemi42
Şekil 3.4	Katalizör deney sistemi43
Şekil 4.1	Çeşitli reaksiyonların pH değerlerinin zamanla değişimi48
Şekil 4.2	Katkısız üretilen ZnO malzemelerin XRD analiz sonucu.....50
Şekil 4.3	Relatif şiddet değerinin sıcaklıkla değişimi50
Şekil 4.4	Katkısız üretilen ZnO malzemelerinin FT-IR spektrumları51
Şekil 4.5	Katkısız üretilen ZnO kristallerinin SEM fotoğrafları ve kristal şekli.....52
Şekil 4.6	60°C'de katkısız üretilen kristallerin (D101) boyut dağılımı52
Şekil 4.7	75°C'de katkısız üretilen kristallerin (D144) boyut dağılımı53
Şekil 4.8	95°C'de katkısız üretilen kristallerin (D131) boyut dağılımı53
Şekil 4.9	ZnO malzemesine ait partikül boyut dağılımı54
Şekil 4.10	95°C'de katkısız üretilen ZnO numunesinin (D131) a) TG-DTG, b) TG-DTA analiz sonuçları54
Şekil 4.11	Reaksiyon sıcaklığının kristal boyutuna etkisi55
Şekil 4.12	Reaksiyon sıcaklığının ZnO kristal boyutuna etkisi.....55
Şekil 4.13	Reaksiyon sıcaklığının a) ortalama partikül boyutu (Z-ave) ve b) partikül boyut dağılımı üzerine etkisi56
Şekil 4.14	Reaksiyon sıcaklığının BET spesifik yüzey alanına etkisi56
Şekil 4.15	Sinterleme öncesinde ve sonrasında XRD analiz sonuçları.....57

Şekil 4.16	700°C’de sinterlenmiş kristallerin (SD131) FT-IR spektrumları.....	58
Şekil 4.17	1000°C’de sinterlenmiş ZnO kristallerinin (SD131-1000) a) SEM fotoğrafı ve b) kristal şekli	59
Şekil 4.18	Sinterleme sıcaklığının Z-ave değerine etkisi	59
Şekil 4.19	Sinterleme sıcaklığının kristal boyut dağılımına etkisi.....	60
Şekil 4.20	Sinterleme sıcaklığının BET yüzey alanına etkisi	60
Şekil 4.21	95°C’de eşmolar olmayan ve eşmolar şartlarda üretilen malzemelerin XRD analizi	61
Şekil 4.22	Eşmolar olmayan şartlarda a) 75°C’de üretilen kristallerin (D151) SEM fotoğrafı b) 95°C’de üretilen kristallerin (D152) SEM fotoğrafı c) Kristal şekli	61
Şekil 4.23	75°C’de eşmolar olmayan şartlarda üretilen kristallerin (D151) boyut dağılımı.....	62
Şekil 4.24	95°C’de eşmolar olmayan şartlarda üretilen kristallerin (D152) boyut dağılımı.....	62
Şekil 4.25	75°C ve 95°C’de kristallerinin Nano S boyut dağılım analiz sonuçları.....	63
Şekil 4.26	75°C’de KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin XRD analiz sonuçları.....	64
Şekil 4.27	75°C’de 1500 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin EDX analiz sonuçları.....	65
Şekil 4.28	75°C’de 150 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin EDX analiz sonuçları.....	66
Şekil 4.29	75°C’de KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin FT-IR spektrumları	67
Şekil 4.30	75°C’de KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin SEM fotoğrafları.....	67
Şekil 4.31	75°C’de KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin SEM fotoğrafları.....	68
Şekil 4.32	Kontakt çift kristallerin ölçümünde kullanılan yüzeyler	68
Şekil 4.33	75°C’de 10 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin (D154) boyut dağılımı.....	69
Şekil 4.34	75°C’de 50 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin (D155) boyut dağılımı.....	69
Şekil 4.35	75°C’de 150 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin (D156) boyut dağılımı.....	70
Şekil 4.36	75°C’de 450 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin (D162) boyut dağılımı.....	70
Şekil 4.37	75°C’de KMİ-15 varlığında kristal boyut dağılımı: a) 1500 mg/L (D145) b) 3000 mg/L (D163)	71
Şekil 4.38	75°C’de KMİ-15 konsantrasyonunun ZnO kristal morfolojisine etkisi.....	71
Şekil 4.39	75°C’de KMİ-15 konsantrasyonunun kristal boyutuna etkisi	72
Şekil 4.40	75°C’de KMİ-15 konsantrasyonunun a) Z-ave b) partikül boyut dağılımına etkisi.....	72
Şekil 4.41	75°C’de KMİ-15 konsantrasyonunun BET yüzey alanına etkisi.....	73
Şekil 4.42	75°C’de KMİ-15 varlığında üretilen malzemelerin TG-DTG ve TG-DTA analiz sonuçları	74
Şekil 4.43	75°C’de üretilen malzemelerin sinterleme sonrasındaki XRD analiz sonucu.....	75
Şekil 4.44	75°C’de KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin 700°C’de sinterleme sonrasındaki SEM fotoğrafları	76

Şekil 4.45	75°C’de 450 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen malzemenin sinterlenmesi sonrasındaki (SD162) kristal boyut dağılımı.....	77
Şekil 4.46	75°C’de 1500 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen malzemenin sinterlenmesi sonrasındaki (SD145) kristal boyut dağılımı.....	77
Şekil 4.47	75°C’de 3000 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen malzemenin sinterlenmesi sonrasındaki (SD163) kristal boyut dağılımı.....	78
Şekil 4.48	75°C’de KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin 700°C’deki sinterlenmesi sonrasındaki Nano S analiz sonuçları.....	79
Şekil 4.49	95°C’de KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin XRD analiz sonuçları.....	79
Şekil 4.50	KMİ-15 konsantrasyonun relatif şiddete etkisi	80
Şekil 4.51	KMİ-15 varlığında üretilen numunelerin FT-IR spektrumları: a) 75°C, b) 95°C ve c) 95°C’de ZnO pik bölgesi.....	80
Şekil 4.52	95°C’de KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin SEM fotoğrafları.....	81
Şekil 4.53	95°C’de 3000 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin SEM fotoğrafları	82
Şekil 4.54	95°C’de 10 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin (D128) boyut dağılımı.....	82
Şekil 4.55	95°C’de 50 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin (D139) boyut dağılımı.....	83
Şekil 4.56	95°C’de 150 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin (D61) boyut dağılımı.....	83
Şekil 4.57	95°C’de 450 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin (D88) boyut dağılımı.....	84
Şekil 4.58	95°C’de 3000 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin (D135) boyut dağılımı.....	84
Şekil 4.59	95°C’de KMİ-15 konsantrasyonunun kristal boyutuna etkisi	85
Şekil 4.60	95°C’de KMİ-15 konsantrasyonunun a) Z-ave değerine ve b) kristal boyut dağılımına etkisi	86
Şekil 4.61	95°C’de KMİ-15 konsantrasyonunun BET yüzey alanına etkisi.....	86
Şekil 4.62	95°C’de 1500 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen malzemenin TG-DTG ve TG-DTA analiz sonucu	87
Şekil 4.63	95°C’de üretilen malzemelerin sinterleme sonrasındaki XRD analiz sonucu.....	88
Şekil 4.64	95°C’de 3000 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin (SD135) 700°C’de sinterlenmesi sonrasındaki SEM fotoğrafları	88
Şekil 4.65	75°C’de KMİ-25 varlığında üretilen kristallerin XRD analiz sonuçları.....	91
Şekil 4.66	75°C’de 50 mg/L KMİ-25 varlığında üretilen malzemenin TG-DTG ve TG-DTA analiz sonucu.....	92
Şekil 4.67	75°C’de 450 mg/L KMİ-25 varlığında üretilen malzemenin TG-DTG ve TG-DTA analiz sonucu.....	92
Şekil 4.68	75°C’de KMİ-25 varlığında üretilen kristallerin FT-IR spektrumları	93
Şekil 4.69	75°C’de KMİ-25 varlığında üretilen kristallerin SEM fotoğrafları.....	94
Şekil 4.70	75°C’de 50 mg/L KMİ-25 varlığında üretilen kristallerin (D157) boyut dağılımı.....	94
Şekil 4.71	75°C’de 150 mg/L KMİ-25 varlığında üretilen kristallerin (D158) boyut dağılımı.....	95

Şekil 4.72	75°C’de 450 mg/L KMİ-25 varlığında üretilen kristallerin (D178) boyut dağılımı.....	95
Şekil 4.73	75°C’de KMİ-25 konsantrasyonunun kristal boyutuna etkisi	96
Şekil 4.74	75°C’de KMİ-25 konsantrasyonunun kristal boyut dağılımına etkisi	96
Şekil 4.75	75°C’de KMİ-25 konsantrasyonunun BET yüzey alanına etkisi	97
Şekil 4.76	75°C’de üretilen malzemelerin sinterleme sonrasındaki XRD analiz sonuçları	97
Şekil 4.77	KMİ-25 varlığında 75°C’de ZnO kristallerinin 700°C’deki sinterleme sonrasındaki SEM fotoğrafları	98
Şekil 4.78	95°C’de KMİ-25 varlığında üretilen kristallerin XRD analiz sonuçları.....	99
Şekil 4.79	KMİ-25 konsantrasyonunun relatif şiddete etkisi	99
Şekil 4.80	KMİ-25 varlığında üretilen malzemelerin FT-IR spektrumları: a) 75°C ve b) 95°C.....	100
Şekil 4.81	95°C’de KMİ-25 varlığında üretilen ZnO kristallerinin SEM fotoğrafları.....	101
Şekil 4.82	95°C’de 1 mg/L KMİ-25 varlığında üretilen kristallerin (D134) boyut dağılımı.....	102
Şekil 4.83	95°C’de 10 mg/L KMİ-25 varlığında üretilen kristallerin (D127) boyut dağılımı.....	102
Şekil 4.84	95°C’de 50 mg/L KMİ-25 varlığında üretilen kristallerin (D121) boyut dağılımı.....	103
Şekil 4.85	95°C’de 150 mg/L KMİ-25 varlığında üretilen kristallerin (D63) boyut dağılımı.....	103
Şekil 4.86	95°C’de 450 mg/L KMİ-25 varlığında üretilen kristallerin (D86) boyut dağılımı.....	104
Şekil 4.87	95°C’de KMİ-25 konsantrasyonunun kristal boyutuna etkisi	104
Şekil 4.88	95°C’de KMİ-25 konsantrasyonunun a) Z-ave değerine b) kristal boyut dağılımına etkisi.....	105
Şekil 4.89	95°C’de KMİ-25 konsantrasyonunun BET yüzey alanına etkisi	105
Şekil 4.90	95°C’de KMİ-25 varlığında üretilen malzemelerin sinterleme sonrasındaki XRD analiz sonucu	106
Şekil 4.91	95°C’de VPA-4VIm varlığında üretilen ZnO kristallerinin SEM fotoğrafları	109
Şekil 4.92	95°C’de 10 mg/L VPA-4VIm varlığında üretilen kristallerin (D137) boyut dağılımı.....	110
Şekil 4.93	95°C’de 50 mg/L VPA-4VIm varlığında üretilen kristallerin (D122) boyut dağılımı.....	110
Şekil 4.94	95°C’de 150 mg/L VPA-4VIm varlığında üretilen kristallerin (D99) boyut dağılımı.....	111
Şekil 4.95	95°C’de 150 mg/L VPA-4VIm varlığında üretilen kristallerin (D99) boyut dağılımı.....	111
Şekil 4.96	95°C’de 450 mg/L VPA-4VIm varlığında üretilen numunenin sinterleme sonrasındaki (SD98) XRD analiz sonucu	112
Şekil 4.97	95°C’de 450 mg/L VPA-4VIm varlığında üretilen kristallerin sinterlenme öncesi ve sonrasındaki SEM fotoğrafları.....	113
Şekil 4.98	95°C’de VSA varlığında üretilen ZnO kristallerinin SEM fotoğrafları.....	114

Şekil 4.99	95°C’de 50 mg/L VSA varlığında üretilen kristallerin (D123) boyut dağılımı.....	115
Şekil 4.100	95°C’de 150 mg/L VSA varlığında üretilen kristallerin (D57) boyut dağılımı.....	115
Şekil 4.101	95°C’de 450 mg/L VSA varlığında üretilen kristallerin (D82) boyut dağılımı.....	116
Şekil 4.102	95°C’de 450 mg/L VSA varlığında üretilen numunenin (D82) XRD analiz sonucu.....	116
Şekil 4.103	95°C’de 50 mg/L ve 450 mg/L VSA varlığında üretilen numunelerin (D123-D82) FT-IR spektrumları.....	117
Şekil 4.104	95°C’de 50 mg/L VSA varlığında üretilen numunenin sinterleme sonrasındaki (SD123) XRD analiz sonucu.....	118
Şekil 4.105	150 mg/L VSA varlığında üretilen kristallerin sinterleme sonrasındaki EDX analizi sonucu.....	119
Şekil 4.106	60°C’de 9000 mg/L LS26 varlığında üretilen kristallerin 700°C’de O ₂ fazlasıyla sinterlenmesi sonrasındaki (SD79-O2) SEM fotoğrafları	120
Şekil 4.107	60°C’de 4500 mg/L LS26 varlığında üretilen numunenin sinterlenmesi sonrasındaki (SD119) XRD analiz sonucu.....	121
Şekil 4.108	75°C’de 4500 mg/L LS26 varlığında üretilen numunenin sinterleme sonrasındaki (Deney S77) XRD analiz sonucu	121
Şekil 4.109	95°C’de 150 mg/L LS26 varlığında üretilen numunenin (D56) XRD analiz sonucu.....	122
Şekil 4.110	95°C’de 4500 mg/L LS26 varlığında üretilen kristallerin sinterlenme öncesi ve sonrası XRD analiz sonuçları	123
Şekil 4.111	95°C’de 4500 mg/L LS26 varlığında üretilen kristallerin sinterlenme öncesi ve sonrasındaki SEM fotoğrafları.....	124
Şekil 4.112	75°C’de 9000 mg/L LS27 varlığında üretilen malzemenin sinterleme öncesi (D146) ve sonrasındaki (SD146) FT-IR spektrumları.....	125
Şekil 4.113	ZnO konsantrasyonunun toplam hidrojen çıkış miktarına etkisi	127
Şekil 4.114	ZnO miktarının hidrojen çıkış hızına etkisi	127
Şekil 4.115	BET spesifik yüzey alanının hidrojen çıkış miktarına etkisi	128
Şekil 4.116	BET spesifik yüzey alanının hidrojen çıkış hızına etkisi.....	128
Şekil 4.117	Sinterlemenin toplam H ₂ çıkış hızına etkisi.....	129

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Çinko oksidin fiziksel özellikleri [38]11
Çizelge 2.2	Amerikan Prosesi ile üretilen çinko oksit bileşimi [44].....15
Çizelge 3.1	Partikül boyut dağılım ölçümü için numune hazırlama akış şeması46
Çizelge 4.1	Çeşitli reaksiyonların pH değerlerinin karşılaştırılması.....48
Çizelge 4.2	Elde edilen kristallerin 2θ değerlerinin karşılaştırılması ve seçilen referanstaki yön-2θ değerleriyle ilişkilendirilmesi49
Çizelge 4.3	Sıcaklığın kristalit boyutuna etkisi51
Çizelge 4.4	60°C, 75°C ve 95°C’de katkısız üretilen ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri.....55
Çizelge 4.5	Eşmolar şartlarda üretilen malzemelerin hesaplanan kristalit boyutları 57
Çizelge 4.6	95°C’de katkısız üretilen malzemenin sinterleme öncesi ve sonrasındaki boyut ve BET yüzey alanı değerleri.....58
Çizelge 4.7	Eşmolarolmayan şartlarda üretilen ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri.....63
Çizelge 4.8	75°C’de 1500 mg/L KMİ-15 konsantrasyonunda EDX sonuçları65
Çizelge 4.9	75°C’de 150 mg/L KMİ-15 konsantrasyonunda EDX sonuçları66
Çizelge 4.10	75°C’de KMİ-15 varlığında üretilen ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri.....71
Çizelge 4.11	75°C’de KMİ-15 varlığında üretilen malzemelerin BET yüzey alanı değerleri73
Çizelge 4.12	KMİ-15 konsantrasyonun % ağırlık kaybına etkisi.....73
Çizelge 4.13	75°C’de KMİ-15 varlığında üretilen ZnO numunelerinin 700°C’de sinterlenmesi sonrasındaki boyut ve BET yüzey alanı değerleri78
Çizelge 4.14	95°C’de KMİ-15 varlığında üretilen ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri.....85
Çizelge 4.15	95°C’de KMİ-15 varlığında üretilen malzemelerin BET yüzey alanı değerleri87
Çizelge 4.16	Sinterlemenin BET yüzey alanları üzerine etkisi.....89
Çizelge 4.17	Sinterleme sonrasındaki malzemelerin hesaplanan kristalit boyutları ...89
Çizelge 4.18	KMİ-15 varlığında elde edilen numunelerin analiz sonuçları.....90
Çizelge 4.19	KMİ-25 konsantrasyonunun % ağırlık kaybına etkisi.....92
Çizelge 4.20	75°C’de KMİ-25 varlığında üretilen ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri.....95

Çizelge 4.21	75°C’de KMI-25 varlığında üretilen malzemelerin BET yüzey alan değerleri	97
Çizelge 4.22	700°C’de sinterlenmiş KMI-25 katkılı ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri.....	98
Çizelge 4.23	95°C’de KMI-25 varlığında üretilen ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri.....	104
Çizelge 4.24	95°C’de KMI-25 varlığında üretilen malzemelerin BET yüzey alan değerleri	106
Çizelge 4.25	95°C’de KMI-25 varlığında üretilen ZnO kristallerinin sinterleme öncesi ve sonrasındaki BET yüzey alan değerleri	106
Çizelge 4.26	Sinterlenen numunelerin kristalit boyut değerleri.....	107
Çizelge 4.27	KMI-25 varlığında elde edilen numunelerin analiz sonuçları.....	108
Çizelge 4.28	95°C’de VPA-4VIm konsantrasyonunun ZnO kristal morfolojisine etkisi	112
Çizelge 4.29	VPA-4VIm kopolimeri varlığında üretilen ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri	112
Çizelge 4.30	95°C’de VSA varlığında üretilen ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri.....	117
Çizelge 4.31	95°C’de VSA varlığında konsantrasyonun ZnO kristal morfolojisine etkisi	117
Çizelge 4.32	VSA varlığında üretilen numunelerin sinterleme sonrasındaki boyut ve BET yüzey alanı değerleri	118
Çizelge 4.33	75°C’de 150 mg/L VSA üretilen kristallerin sinterleme sonrasındaki EDX analizi sonucu	119
Çizelge 4.34	LS26 varlığında üretilen ZnO numunelerinin sinterleme sonrasındaki BET yüzey analizi sonuçları	120
Çizelge 4.35	LS26 varlığında üretilen ZnO numunelerinin sinterlenme öncesi ve sonrasındaki BET yüzey analizi sonuçları	122
Çizelge 4.36	LS27 varlığında üretilen malzemelerin 700°C’de sinterleme sonrasındaki BET yüzey analizi sonuçları.....	124
Çizelge 4.37	75°C’de 9000 mg/L LS27 varlığında üretilen ZnO numunelerinin sinterlenme öncesi ve sonrasındaki BET yüzey analizi sonuçları	125
Çizelge 4.38	Kullanılan ZnO kristallerinin özellikleri ve kataliz etkileri	126

ÇİNKO OKSİT KRİSTALİZASYONUNUN POLİELEKTROLİTLERLE KONTROLÜ

M. Bora AKIN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Bu çalışmada, çinko oksit (ZnO) kristalleri farklı katkıları varlığında başlangıç malzemesi olarak çinko nitrat hekzahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve hekzametilen tetramin (HMT) kullanılarak kimyasal yöntem ile üretilmiştir. Çinko oksit morfolojisine, yüzey alanına, partikül büyüklüğüne ve boyut dağılımına, reaksiyon sıcaklığının ve katkı konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Örnekler XRD, FT-IR, TG/DTA, BET, SEM ve boyut dağılım ölçerle karakterize edilmiştir. XRD analizi parçacığın geometrik şekli ne olursa olsun, tüm örneklerin Wurtzite yapısı ile ZnO karakterinde olduğunu göstermiştir. SEM ile yapılan incelemede katkı maddeleri olmaksızın ZnO çubuğun [001] yönünde büyüdüğü görülmüştür. Karboksimetil İnülin (KMI), Vinilfosfonik Asit 4-Vinilimidazol kopolimeri (VPA-4VIm) ve Vinil Sülfonik Asit homopolimeri (VSA) varlığıyla kristallerin boyut aralığı küçülmektedir. SEM gözlemleri sayesinde, kristal boyutu ve morfolojisi hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilmiştir. Kristaller, mikrometre büyüklüğünde altıgen şekilli bipiramidal ZnO kristaller ve nano kristallerden oluşmaktadır. KMI, VPA-4VIm ve VSA polimerler varlığında, kristal morfolojisi kontakt çifte dönüşmüştür. Kristal morfolojisi lateks varlığında değişmemiştir. Yüksek lateks konsantrasyonu nedeniyle ZnO-hibrit malzeme elde edilmiştir. 2-propanol-aseton-hidrojen reaksiyonu, üretilen kristallerin kataliz etkisini incelemek üzere çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çinko oksit, kristalizasyon, polielektrolit, nanomalzeme, nanokompozit, katalizör

CONTROL OF ZINC OXIDE CRYSTALLIZATION BY POLYELECTROLYTES

M. Bora AKIN

Department of Chemical Engineering

PhD Thesis

Advisor: Prof. Dr. Mualla ÖNER

In this study, zinc oxide (ZnO) crystals were obtained via a wet chemical method using zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and hexamethylenetetramine (HMT) as the starting materials in the presence of different additives. We investigated the influence of reaction temperature and additive concentration on the morphology, surface area, particle size and size distribution of zinc oxide. Samples were characterized by XRD, FT-IR, TG/DTA, BET, SEM and particle sizer. The X-ray diffraction analysis showed that all the samples were similar to the XRD pattern of ZnO with Wurtzite structure, regardless of the geometric shape of the particle. Detailed information such as crystal size and morphology was obtained by SEM. The SEM revealed that the ZnO rod preferentially grows up along the [001] direction in the absence of the additive. The vast majority of the crystals have a central grain boundary in the presence of Carboxymethyl Inulin (KMI), Vinylphosphonic Acid 4-Vinylimidazole copolymer (VPA-4VIm) and Vinyl Sulfonic Acid homopolymer (VSA). The crystals consisted of micrometer-sized hexagonal shape bipyramidal ZnO crystals and nano crystals. In the presence of KMI, VPA-4VIm and VSA polymers, crystal morphology has changed to contact twins. The crystal morphology has not been changed in the presence of latex. ZnO-hybrid material has been obtained due to the high latex concentration. 2-propanol-acetone-hydrogen reaction was studied to examine the catalyst effect of obtained crystals.

Key words: Zinc oxide, crystallization, nanomaterial, nanocomposite, catalysis

1.1 Literatür Özeti

İnorganik malzemelerin boyut ve morfolojilerinin kontrol edilmesi pek çok alanda önemlidir. Özelliklerinin değişmesinden dolayı boyut ve morfolojileri kontrol edilerek üretilen malzemeler, son yıllarda büyük ilgi toplamaktadır. Elektronik, seramik, pigment, kataliz ve kozmetik gibi pek çok alanda nano malzemelerin kullanımı hızla artmaktadır. Kristal morfolojisini kontrol etme ya da nano boyutta malzeme üretme ihtiyacı, birbirleriyle etkileşimdeki kristallerin aralarındaki yüzeylerin kontrolünü de önemli bir unsur haline getirmektedir. Ayrıca katkılar varlığında sentezlenmiş malzemelerin kompozit oluşturmaları da yeni özelliklerde malzemeler elde edilmesinin yolunu açmaktadır. Bu durum sentez sırasında katkı kullanılarak kristal boyutu ve morfolojisinin kontrol edildiği çalışmaları gerektirmektedir.

Literatürde çinko oksit (ZnO) kristalleri, kimyasal buhar çökmesi (Chemical-vapor deposition) [1], hidrotermal [2], [3], [4], katkı kontrolünde çöktürme [5], [6], [7], sol-jel [8], solokimyasal [9], mekanokimyasal [10], termal evaporasyon [11] ve süperkritik şartlar altında üretim [12] gibi pek çok üretim tekniği ile elde edilmektedir. Çalışma gruplarının yayınları incelendiğinde bazı üretim metotlarının diğerleriyle iç içe girdiği ve pek çok benzer yanları olduğu da görülmektedir.

Üretim çeşitliliğinin yanısıra ZnO'nin düşük maliyetle üretilebilmesi, zehirsiz olması, yarı iletken özelliğe sahip olması ve kolaylıkla katkı maddesi olarak kullanılması nedeniyle lastik, kauçuk, boya, seramik, elektronik, tekstil ve ilaç sektörlerinde kullanılmaktadır. İlerleyen teknolojiyle paralel olarak son yıllarda, nanokompozit eldesi [13], [14], çeşitli gazlar için sensör uygulamaları [15], [16], [17], gaz geçirgenliği [18], biyosensör

uygulamaları [19], varistör uygulamaları [20], [21], güneş pili uygulamaları [22] ve katalizör uygulamaları [23], [24], [25], [26], [27], [28], [29] gibi çalışmaların da konusu olmuştur.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı sulu ortamda çöktürme yöntemi kullanılarak, çeşitli polielektrolitlerin ZnO kristal morfolojisi, boyut dağılımı ve BET spesifik yüzey alanı üzerine etkisinin incelenmesidir. SEM, XRD, TG-DTA, partikül boyut dağılımı ve BET spesifik yüzey alanı incelemeleri yapılmıştır. Üretilen ZnO kristallerinin katalizör olarak, bir kimyasal ısı pompasının endotermik reaksiyon kısmını oluşturan 2-Propanol-Aseton-Hidrojen sistemi üzerine etkisi incelenmiştir.

1.3 Bulgular

Yapılan çalışma sonucunda farklı sıcaklıklarda katkı varlığında ve katkı olmaksızın ZnO kristalleri üretilmiştir. Üretilen ZnO kristallerinin değişen parametrelerle boyutunda, boyut dağılımında, morfolojilerinde ve BET spesifik yüzey alanlarında değişiklikler olduğu gözlenmiştir. Eşit molaritede katkısız yapılan kristalizasyon sonucunda reaksiyon sıcaklığının artışıyla ZnO kristal boyutunun büyüdüğü ancak morfolojisinin değişmediği görülmüştür. Aynı şartlarda farklı molaritede reaktan kullanılan deneylerde morfoloji ve boyutun değiştiği gözlenmiştir. Katkı malzemelerinin varlığında elde edilen ZnO kristallerinin değişik morfoloji ve özelliklerde olduğu ve yüksek konsantrasyonlarda polimer üzerinde biriken ZnO kristali nedeniyle hibrit malzeme olduğu görülmüştür.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR

Bu bölümde kristalizasyon prensipleri, ZnO'nin genel özellikleri, ZnO üretim metotları, ZnO kristallerin karakterizasyonları yapılırken faydalanılan partikül boyut dağılımı analizi, spesifik yüzey alanı (BET) analizi ve X-Işını Kırınımı analizi (XRD) metotları, kimyasal ısı pompaları ve 2-propanol-aseton-hidrojen sistemi hakkında bilgiler verilmiştir.

2.1 Kristalizasyon

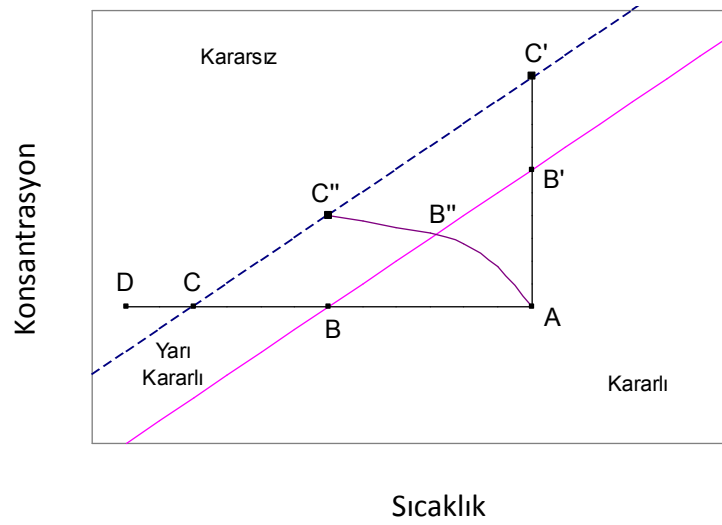
Pozitif ve negatif yüklü taneciklerin uzayda üç boyutlu bir şekilde ve maddenin yapısına bağlı olarak dizilmeleriyle oluşan katı fazdaki bileşiğe kristal adı verilmektedir. Kristallerin morfolojisi ve büyüklüğü, kristallenmenin gerçekleştiği ortama ve kristallenme süresine bağlı olarak değişmektedir [30]. Kristalizasyon; buhardan, çözeltiden veya eriyikten kristal üretimi için kullanılan, sıvılardan katıları, sıvılardan sıvıları, katılardan katı veya sıvıları ayırabilen bir ayırma prosesidir. Sıcaklık, aşırı doymunluk, karıştırma, katkı maddesinin ilavesi kristalizasyonu etkileyen en önemli parametrelerdir.

2.1.1 Doymun çözelti-çözünürlük-aşırı doymunluk

Belli bir sıcaklıkta katı faz ile termodinamik dengede olan çözeltilere doymun çözelti denir. Denge doymunluğundan daha fazla katının çözünebildiği çözeltiler hazırlamak çoğunlukla mümkündür ve bu tür çözeltiler aşırı doymun çözelti olarak adlandırılır [31].

Aşırı doymunluk durumu kristalizasyon prosesleri için önemli bir gerekliliktir. Kendiliğinden çekirdeklenmenin olasılığından bahsedebilmek için, aşırı doymun çözeltileri sınıflandırmak amacıyla, kararsız ve yarı kararlı terimleri kullanılmıştır [31].

Aşırı doymunluk ve kendi kendine kristalizasyon arasındaki ilişki grafiksel olarak Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Çözünürlük eğrisini BB’ noktalarından geçen eğri temsil ederken, kendiğinden kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklıkları ve konsantrasyonları temsil eden süper çözünürlük eğrisini CC’ noktalarından geçen eğri temsil etmektedir [31].



Şekil 2.1 Çözünürlük – süper çözünürlük grafiği [31]

İyi tanımlanmamış olmakla birlikte süper çözünürlük bölgesi içinde yarı kararlı bir bölge bulunduğu ile ilgili bir şüphe yoktur. Bu sayede Mullin grafik üzerinde üç bölge oluşturmaktadır [31].

- 1) Kristalizasyonun asla olamayacağı kararlı bölge.
- 2) Çözünürlük ve süper çözünürlük eğrileri arasındaki kendi kendine kristalizasyonun mümkün olmadığı yarı kararlı bölge.
- 3) Kaçınılmaz olmasa da kendi kendine kristalizasyonun mümkün olduğu kararsız bölge.

Eğer Şekil 2.1’de A noktası ile temsil edilen bir çözelti, herhangi bir çözücü kaybı olmaksızın soğutulursa (ABC çizgisi boyunca), C noktası ile temsil edilen şartlar gerçekleşmedikçe kristalizasyon meydana gelemez. Bu noktada, kristalizasyon kendi kendine olabilir ya da tohumlama, karıştırma veya mekanik şok ile gerçekleştirilebilir. Özellikle sodyumtiyosülfat gibi çözünürlüğü yüksek olan maddeler ile kristalizasyon başlamadan önce D noktasına kadar soğutmak önemli olabilir. Kararsızlık bölgesine

girdikten sonra kristalizasyon eğiliminin artıyor olmasına karşın, çözelti kristallenmeyi engellemek için yüksek derecede viskoz hale gelebilir [31].

Aşırı doymunluk, çözeltide bir kısım çözücüyü buharlaştırarak da elde edilebilir. AB'C' çizgisi sabit sıcaklıkta gerçekleşen böyle bir işlemi temsil etmektedir. Buharlaşmanın gerçekleştiği yüzey, yığın çözeltisinden daha yüksek derecede aşırı doymun hale geldiğinde süper çözünürlük eğrisinin ötesinde kararsızlık bölgesine kaymaktadır. Çoğunlukla C' noktasındaki şartlara erişmeden, yüzeyde oluşan kristaller çözeltiyi düşmekte ve çözeltiyi beslemektedir. Pratikte, soğutma ve buharlaştırma birlikte kullanılmakta ve bu tür bir işlem AB''C'' çizgisiyle tanımlanmaktadır [31].

Aşırı doymunluk veya aşırı soğutma sistemleri birkaç değişik şekilde ifade edilebilmektedir. Genel tanımlar;

Konsantrasyon sürücü kuvveti ΔC , aşırı doymunluk oranı S ve mutlak veya bağıl aşırı doymunluk σ ile ifade edildiğinde, aşağıdaki ifade ortaya çıkmaktadır.

$$\Delta C = C - C^* \quad (2.1)$$

$$S = \frac{C}{C^*} \quad (2.2)$$

$$\sigma = \frac{\Delta C}{C^*} = S - 1 \quad (2.3)$$

C çözelti konsantrasyonu, C^* belirlenen sıcaklıkta denge doymunluğudur [31].

2.1.2 Çekirdeklenme

Çekirdeklenme, aşırı doymun bir çözelti içinde kristal çekirdeklerin meydana gelmesi olayına denilir [32].

Tek başına aşırı doymunluk veya aşırı soğuma bir sistemin kristalizasyonu için yeterli değildir. Kristal oluşumundan önce çözeltide katı partiküllerin, embriyonun, çekirdek veya tohumların var olması gerekmektedir. Çekirdeklenme kendiliğinden ya da yapay şekilde gerçekleşebilmektedir [31].

Çekirdeklenme mekanizması, aşırı doymun çözeltideki duruma göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

Çekirdeklenme;

A. Birincil Çekirdeklenme

- 1) Homojen çekirdeklenme (kendiliğinden oluşur).
- 2) Heterojen çekirdeklenme (yabancı partiküller tarafından başlatılır).

B. İkincil Çekirdeklenme (kristaller tarafından başlatılır)

- 1) Katı fazdan meydana gelen çekirdeklenme.
- 2) Katı-sıvı ara fazda meydana gelen çekirdeklenme.
- 3) Çarpışma ile kristalin büyümesi.

Bu sınıflandırma için temel kriter, bir katı fazın varlığı ya da yokluğudur. Birincil çekirdeklenme kristalize olmuş madde yokluğunda olurken, ikincil çekirdeklenme kristal varlığına bağlıdır. Heterojen çekirdeklenme, herhangi yabancı bir yüzey tarafından başlatılırken, homojen çekirdeklenme için katı faz istenmez [33].

Çekirdeklenmenin indüksiyon zamanının (iki maddenin reaksiyona girmesiyle kristallerin görülmeye başladığı zaman süreci) araştırılması için damlacık tekniği kullanılarak, homojen ve heterojen çekirdeklenme mekanizmaları ayırt edilmiştir. Saf sodyum klorür (NaCl) çözeltileri ile bu mekanizmaların her ikisi de bulunmuştur ve Pb^{+2} iyonları varlığında indüksiyon zaman ölçümlerinin, homojen çekirdeklenme üzerine hiçbir etkisinin olmadığı gözlenmiştir [33].

Homojen çekirdeklenme teorisine göre, çekirdeklenme hızı ara yüzeydeki yüzey gerilimi (δ_s) azaldığında artmaktadır. Yüzey aktif maddeler azaldıklarında, çözeltideki varlıkları çekirdeklenme hızını önemli miktarda arttırmaktadır. Koordinasyon kompleksi oluşturmaya eğilimli çok aktif inorganik katkı maddeleri, çekirdeklenme hızını düşürürler, ayrıca etkileri daha kuvvetlidir ve kompleks kararlılığı daha yüksektir [33].

Heterojen çekirdeklenme, ara faz tabaka mekanizması ile ikincil çekirdeklenme gibi davranabilir. Katı yüzeyde, çok ya da az eğilimli hücreler çözelti yığınları içine akışkanla geri taşınır. Bu hücreler, kritik boyuttaysa hayatta kalır ve yeni çekirdekler oluşturabilir. Yüzey aktif maddeler, heterojen parçaların aktivitesini düşürürler, bu nedenle yarı kararlı bölgelerin genişliği artar. Bu davranış yabancı maddelerin miktarı ve katalitik aktivitesiyle belirlenir [33].

İkincil çekirdeklenme ise, bir kristalizör içinde çekirdeklenme neticesinde oluşmuş ve büyümüş kristallerin neden olduğu yeni çekirdeklerin oluşumu olarak tanımlanmaktadır [32]. Büyüyen kristal yapılarında katkı maddeleri kolaylıkla yer alabilirler ve bu yapılar kirlilik konsantrasyonunun artmasında etkili olabilirler. Çözelti yığınlarındaki çekirdeklenme, yüksek konsantrasyonlardaki katkı maddelerinin varlığından dolayı engellenebilir. Kristal ağındaki, katkı maddelerinin yüzeye yakın yerlerdeki konsantrasyonları azaltılarak çekirdeklenmenin orta tabakada kendiliğinden oluşması sağlanabilir [33].

2.1.3 Katkı maddelerinin sınıflandırılması

Sulu çözeltilerden oluşan kristalizasyon, saf bir A katısının, saf bir B çözücüsündeki çözeltisinden çöktürülerek oluşan fiziksel bir prosestir. Uygulamalarda karşılaşılan sistemler komplekstir ve ayrıca, genellikle düşük konsantrasyonlarda kristal olmayan maddeleri içerirler. Kristalizasyon, bu yüzden çok bileşenli sistemlerde başlar ve sonuç, yabancı maddelerden etkilenebilir [33].

Katkı maddeleri, kristalizasyon prosesinin parametrelerini ve ürün kalitesini etkilemek amacı ile çözeltiliye eklenmektedir. Sulu çözeltiler için kullanılan katkı maddeleri çeşitli gruplara ayrılmaktadır [33].

2.1.3.1 Serbest asitler ve bazlar

Serbest asitler ve bazlar, çözeltinin pH değerini ayarlarlar. Özellikle zayıf asit veya zayıf baz içerdiği durumlarda pH, çözeltideki iyonların doğallığını ve konsantrasyonunu mofidiye eder. Aynı zamanda pH değeri, kristal ürünlerin şekli veya büyüklüğünde önemli bir etkiye sahiptir. Ayrıca büyüme hızını da etkilemektedir. Çok sıklıkla kullanılan asit veya bazların, kristallenmiş maddelerle ortak bir iyonu vardır [33].

2.1.3.2 İnorganik katkı maddeleri

Daha fazla ya da daha az aktif katkı maddeleri olmak üzere iki alt gruba ayrılmaktadır. Fazla aktif olan katkı maddeleri; Fe^{+3} , Cr^{+3} , Al^{+3} , Cd^{+2} , Pb^{+2} gibi çok değerlikli katyonları ve WO_4^{-2} , MoO_4^{-2} , PO_4^{-3} gibi belirli anyonları içermektedir. Bu katkı maddelerinin çok düşük konsantrasyonları (ağırlıkça % 0,001'den 0,1'e), kristalizasyon üzerindeki etkiyi

göstermek için yeterlidir. Az aktif katkı maddeleriyle benzer bir etki elde etmek için yüksek konsantrasyonlar (ağırlıkça % 1-10) kullanılmak zorundadır. Kristal büyüme hızını etkileyen inorganik katkı maddeleri, kristal çözünme üzerinde genellikle benzer bir etki göstermektedirler [33].

2.1.3.3 Organik katkı maddeleri

Organik katkı maddelerinin etkileri fazla olduğundan, yüzey aktif maddeler ve organik boyalarda sık kullanılan katkı maddeleridir. Katkı maddelerinin 1 molekülüne başına düşen, organik makro bileşenin 10^4 - 10^6 tane molekülüne, büyüme hızını azaltmaktadır. Büyük organik moleküllerin etkisi, genellikle çeşitli makrobileşenlerin büyümesini modifiye eden molekül için spesifik değildir ve benzer bir modifikasyon çok farklı katkı maddeleri kullanılarak elde edilebilir. Bu özellik şu gerçeğe atfedilebilir: Büyük organik moleküller, kristal yüzey üzerindeki herhangi bir bölgede adsorplanabilirler. Böylece, bu moleküllerin büyüklükleri karar verici bir özellik haline gelir. Katalizörde olduğu gibi, molekül içindeki yer değiştiren moleküllerin (substituentler) pozisyonu çok önemlidir. Organik maddelerin, kristallerin büyüme hızına etkisi genellikle çok büyüktür [33].

2.1.3.4 Katkı maddelerinin endüstrideki önemi

Kristallerin morfoloji, boyut ve kararlılığının önemli olduğu tüm proseslerde katkı maddeleri olumlu bir etkiye sahiptir. Katkı maddelerinin kullanımıyla kristalin büyüme ve çekirdeklenme hızı önemli miktarda azaltılabilir. Bu nedenle kimyasal tesislerde kabuk oluşumunun engellenmesinde kullanılır. Pasta ve çamurların kullanımında kendilerine özgü akış özellikleri, kristal morfolojisi ve boyutunun fonksiyonlarıdır. Filtrasyon ve yıkama işlemlerinde kristal boyutu ve şekli önemlidir. Öğütme, tabletleme ve paketleme proseslerinde ekonomiklik ve kolaylık partikülün boyutu ve şekline bağlıdır. Depolama işleminde ürünlerin dayanıklılığını artırmak için katkı maddeleri kullanılabilir. Polimorfik maddelerin bazı fazlarının yalıtımında kullanılmaktadır. Bu yöntemle özellikle boyar madde ve ilaç endüstrisinde başvurulmaktadır. Bu alanlardaki pek çok ürün birden fazla katkı maddeye sahiptir. Katkı maddeleri kullanılarak, polimorfik yapıdaki ürünün bir kristal yapıdan diğer kristal yapıya geçişi engellenir [34].

2.1.3.5 Katkı maddelerinin kristalizasyona etkisi

Yıllardır süren çalışmalar, kristalizasyon proseslerindeki safsızlıkların kristal şekli üzerinde ve kristal büyüme hızlarının geciktirilmesinde etkili olduğunu göstermektedir. Deneyisel çalışmaların çoğu bu etkinin anlaşılmasına yöneliktir. Bununla beraber kristal yapıdaki nitelikler ve kristal oluşum şekli de çalışılmıştır. Pek çok durumda çalışılan katkı maddeleri, boyar maddeler, yüzey aktif maddeler veya daha fazla miktarda yüklü iyonlar gibi düşük molekül ağırlığına sahip partikülleri içermektedir [35].

Organik ve inorganik tabiattaki katkı maddeleri ve safsızlıklar kristalizasyon işleminde önemli rol oynarlar. Çok küçük miktarlarda mevcut olsalar bile kristal/çözelti ara yüzeyinde kuvvetli bir ilgi sergileyen bütün yabancı moleküller kristalizasyon işleminin birçok özelliğini önemli ölçüde etkilerler [35].

En etkili olarak tanınan engelleyiciler bu durumda fosfonatlar ve polielektrolitlerdir. Fosfat, çinko veya molibdat iyonları ile kombine olan fosfanatlar ve düşük molekül ağırlıklı polielektrolitler ayrıca korozyon engelleyici olarak da kullanılabilirler. Korozyon ve kristallenme genelde karşılıklı bir etkileşme gösterdiğinden, korozyon ve kristal oluşumunu engelleyiciler genellikle bir karışım olarak ilave edilirler [35].

Bazı araştırmacılar aktif engelleyicilerin belirlenmesinde ve bunların hareket mekanizmasının açıklanmasında etkili olan katkı maddeleri ile çalışmışlardır. Alginik asit, karboksi metil selüloz, poliakrilik asit ve polimetakrilik asit gibi karboksil grubu içeren polimerlerin özellikle etkili oldukları bulunmuştur. Polimetakrilik asidin aynı konsantrasyondaki poliakrilik asitten daha az aktif olduğu hatta kristalizasyon çözeltisinin pH'ının katkı maddelerinin gücünü geciktirici yönde etkilediği bulunmuştur. Bu gözlem poliasidin bozunma derecesi ile ilgilidir. Kristal oluşumu, katkı maddeleriyle, kristal yüzeylerinde çok güçlü adsorpsiyonun olmasıyla gerçekleşir [31], [36].

İnhibitörler (Geciktiriciler)

Kristalizasyon hızında ve kristal gelişim morfolojisinde çözünen safsızlıkların etkisi çokça çalışılmaktadır. Katkı maddeleri kristalizasyonu birkaç yolla etkileyebilir.

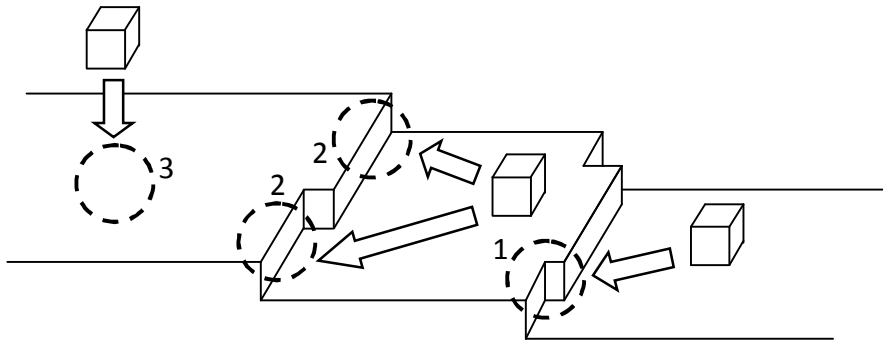
Serbest iyonların konsantrasyonu düşer, çöken tuzların kafes iyonlarından biriyle çözeltide kararlı kompleksler oluşturulabilir. Bu kristalizasyon hızının azalması ile

sonuçlanır. Bu sebeple, katkı maddelerinin konsantrasyonu, serbest iyon konsantrasyonunu etkilemesi için kafes oluşturma iyonları ile aynı mertebede olmalıdır.

Eğer iyonik katkı maddeleri yüksek konsantrasyonda kullanılırsa, aşırı doymuş çözeltinin iyonik kuvveti tuzun çözünürlüğünü etkilemesi sonucunda değişecektir.

Katkı maddeleri çok düşük konsantrasyonlarda (10^{-5} ile 10^{-6} M) kristal yüzeyine adsorbe olabilir ve geciktirebilir ya da daha ileri kristalizasyonu önleyebilir. Bu durumlarda adsorbe olan geciktirici molekülleri çözünme hızını da etkileyebilir.

Adsorpsiyonun doğası ve bunun büyüme kinetiğine etkisinin spiral büyüme şeklinde olduğu düşünülür. Şekil 2.2’de büyümeyi bozabilecek katkı maddeleri adsorplanan kristal yüzeyindeki büyüme bölgeleri köşe (kink) bölgesi (1), basamak bölgesi (2) ve düzlük bölgesi (3) olarak gösterilmektedir [37].



Şekil 2.2 Kristal yüzeylerde safsızlık adsorplama bölgeleri [37].

2.2 Çinko Oksit

Kimyasal formülü ZnO olan çinko oksit, genel olarak çinko buharının yanmasıyla elde edilir ve çinko bileşiklerinin en önemlilerindendir. Genelde çinko beyazı olarak bilinen çinko oksit suda çözünmez, alkali ve asitlerde çözünür. Doğada zinkit minerali şeklinde bulunur ve endüstride en çok kullanım alanı bulan çinko bileşiğidir [38].

Çinko oksit, boyalarda beyaz pigment olarak ve lastik sanayinde aktivatör olarak kullanılır. Reçetesiz satılabilen bazı merhemlerin bileşiminde bulunur ve ince bir tabaka halinde uygulandığında cildin su kaybetmesini önler. Yazın güneş, kışın da soğuk yanıklarına karşı koruyucudur [39].

Ticari ZnO, üretim şekline göre Fransız ve Amerikan Prosesi olarak ikiye ayrılmaktadır. Bu proseslerden elde edilen çinko oksitin değişik özellikleri ve kullanım alanları vardır. Fransız Prosesi, kimyasal olarak çok saf, beyaz ve parlak bir ZnO verir. Saflığın diğerlerinden daha önemli olduğu ilaç ve kozmetik gibi alanlarda kullanılır. Amerikan Prosesi ile elde edilen ZnO ise lastik ve kauçuk üretiminde kullanılmaktadır. Bu proseste çeşitli fırınlar kullanılmakta ve her fırın kendine özgü, değişik fiziksel ve kimyasal özelliklerde ZnO üretebilmektedir [39].

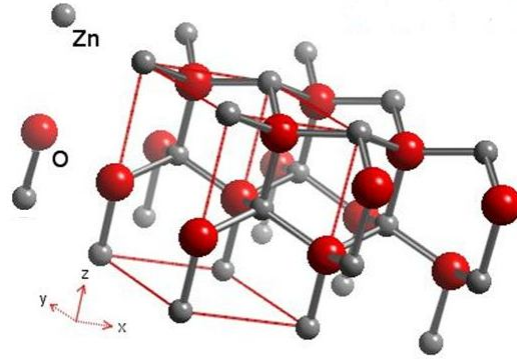
Hidrotermal yöntem, kontrollü çöktürme yöntemi, sol-jel yöntemi, solokimyasal yöntem, sonokimyasal yöntem, mekanokimyasal yöntem ve termal evaporasyon yöntemi başlıca nano boyutta ZnO üretim metotlarındandır.

2.2.1 Fiziksel özellikler

Çinko oksit beyazdan grimsi beyaza kadar renklerde olup, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi hekzagonal kristal yapıdadır [40]. Saf çinko oksit sıcakken sarı renktedir, soğuyunca beyazlaşır. İçerdiği yabancı maddeler rengi etkilediği gibi ısı ile işlenerek sarı, yeşil, kahverengi, kırmızı ZnO elde edilebilir. Çinko oksitin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Kırılma indisi 2,008-2,029 arasındadır [38].

Çizelge 2.1 Çinko oksidin fiziksel özellikleri [38]

Molekül Formülü	ZnO
Molekül Ağırlığı	81,4084 g/mol
Görünüşü	Beyaz toz
Yoğunluğu	5,606 g/cm ³ , katı
Erime Noktası	1975 °C
Sudaki Çözünürlüğü	Çözünmez
Standart oluşum entalpisi ΔH_f° 298	-348,0 kJ/mol
Standart molar entropi S° 298	43,9 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
Kristal yapı	Hekzagonal (P6 ₃ mc)
Kafes sabitleri (Å)	c = 5,205
	a = 3,250



Şekil 2.3 Çinko oksidin kristal yapısı [40]

2.2.2 Kimyasal özellikler

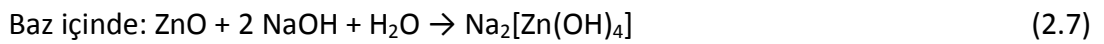
Çinko oksit 1975°C sıcaklıkta bozunur ve çinko buharı ve oksijen gazı açığa çıkar. Karbonla birlikte ısıtıldığında çinko ve karbonmonoksit oluşur. Meydana gelen reaksiyon şöyledir [38]:



Çinko oksit hidrojen sülfür ile muamele edildiğinde ise çinko sülfür oluşmaktadır [2]:



Çinko oksit hem asit hem de bazlarla reaksiyona girebilir. Dolayısıyla amfoter özellik göstermektedir [38]:



Çinko oksit, değişik çinko tuzları; genellikle çinko nitrat, çinko asetat ve çinko klorür çözeltilerinde çöktürülmektedir. Bunların dışında, ZnO çökmesi için sentetik birkaç yol daha vardır. Bu yöntemlerin çoğu sistemdeki pH'ı artırmaya yöneliktir. Normal şartlar altında, Zn^{2+} - H_2O sisteminde hekzagonal yapıdaki çinko oksit (zinkit) çözünmez ve termodinamik olarak en kararlı durumdadır [41].

2.3 ZnO Üretim Metodları

Çinko oksit ticari olarak fırınlarda çinko buharının oksidize edilmesiyle üretilebilir. Bu fırınlardaki çinko buharının konsantrasyonu ve havanın akış hızı üretilen çinko oksitin partikül boyutunu ve şeklini belirlemektedir.

Bu şekilde genel olarak iki farklı metot bulunmaktadır:

1)Amerikan Prosesi

2)Fransız Prosesi

Fransız Prosesi'nde, çinko metali geniş konteynerlerde ısıtılarak buharlaştırılır ve bu buhar özel yanma odalarında yakılarak çinko oksit üretilir. Amerikan Prosesi'nde ise, oksidize edilmiş sülfite cevheri antrasit kömürüyle karıştırılarak Wetherill tipi büyük ocaklarda yakılır. Kömür ve kısmi yanma ürünleri, özellikle karbon monoksit, metalik çinkoyu indirgeyerek, buharlaşmayı sağlar. Buhar ve kömürden çıkan gazlar kontrollü şartlar altında yakılır ve çinko oksit oluşur. Bu proseslere ek olarak kullanımı az olmakla birlikte ıslak kimyasal proses ve hurda metallerden çinko oksit üretimi mevcuttur.

Partikül boyutu reaksiyon koşullarına, örneğin sıcaklığa bağlıdır. Bunun yanında havanın ve çinko buharının akış hızı, tozun partikül boyutu dağılımını etkiler. Amerikan Prosesi'nde üretilen çinko oksit sülfürlü bileşikler içerebilir ve bunların giderilmesi oldukça zordur [42].

Çinko oksit üretiminde laboratuvar ölçekli çalışmalar oldukça fazladır. Farklı boyutta ve morfolojideki çinko oksit çok fazla uygulama alanına sahiptir. Bu nedenle de oldukça fazla üretim yöntemi geliştirilmiştir. Sol-jel yöntemi, çöktürme yöntemi, hidrotermal yöntem, solokimyasal, sonokimyasal ve mekanokimyasal yöntem başlıca çinko oksit üretim yöntemleridir.

2.3.1 Ticari üretim metotları

2.3.1.1 Amerikan metodu

Çinko cevherinin direkt olarak oksitlendirilmesi yoluyla çinko oksit üretimini sağlayan Amerikan Prosesi, 1851 yılında geliştirilmiştir. Amerikan Prosesi ile üretilen ZnO, direkt proses olarak da bilinir. Çinko cevherinden, kömürün ve kısmi yanma ürünlerinin varlığında indirgenmesiyle oluşan çinko buharının oksitlendirilmesiyle elde edilir.

Amerikan Prosesi ile çinko oksit üretiminin yapıldığı ilk yıllarda oksitlenmiş çinko cevherleri (kalamın) veya kavrulmuş sülfite konsantreleri kullanılıyordu. Gelişen teknikler ve teknoloji ile birlikte rafine edilmiş oksitlerden, çinko karbonat ve diğer

Çinko hammaddelerinden, yakılmış lastik kalıntılarından çinko oksit üretilmektedir. Amerikan prosesiyle üretilen çinko oksit taneleri ve briketleri Şekil 2.4'te gösterilmiştir.

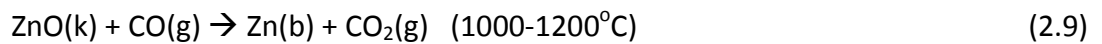


Şekil 2.4 Amerikan Prosesi'yle üretilen çinko oksit taneleri ve briketleri [43]

Amerikan Prosesi retim aşamasında çinko oksit hammaddeleri kömürle karıştırılır ve döner fırında, ısıtılmış gaz içerisinde eritilip oksitlendirilir. Oluşan inko oksit tozların ve katı atıkların tutulduğu bir toz tutucuya gönderilir ve temizlenmiş halde depolanır [44].

Proseste gerçekleşen kimyasal reaksiyonlardan bazıları şunlardır:

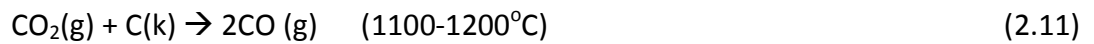
Zn cevherinin Zn içeriği 1000-1200°C de karbonla (Bu amaçla kömür veya kok kullanılır) indirgenir ve Zn buharı oluşturulur. İndirgenme reaksiyonu (2.8)'de Zn buharının oluşma reaksiyonu (2.9)'da verilmiştir. Bu sayede oluşturulan Zn buharı, cevherin zenginleştirilmesi için oksitlenmeye hazırdır ve safsızlıkları da oldukça azaltılmıştır.



Zn buharının oksitlendirilmesi ile ZnO elde edilme reaksiyonu (2.10)'da verilmiştir.



CO₂'nin Zn buharı ile CO'e indirgenme reaksiyonu (2.11)'de verilmiştir.



ZnO indirgenme reaksiyonu sıcaklık ve CO derişimlerine bağlı tersinir bir reaksiyondur. Yani uygun şartlarda CO, Zn buharı için okside edici bir özelliğe sahiptir. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi için sıcaklık 1100°C'de sabit tutulmalı ve birinci reaksiyonun ikinci aşamasının daima ürünler yönünde oluşması için karbon fazlasının kullanılması gerekmektedir. Optimum miktarlarda ZnO eldesi için reaksiyon şartları çok

iyi kontrol edilmelidir. Amerikan prosesi ile üretilen çinko oksit bileşimi Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Amerikan Prosesi ile üretilen çinko oksit bileşimi [44]

Özellikler		(%)
325 mesh elek toplamı	maks.	0,2
200 mesh elek toplamı	maks.	0,05
900°C kalsinasyon kaybı	maks.	0,5
Suda çözünen tuzlar	maks.	0,1
%20 Asetik asitte çözünmeyenler	maks.	0,1
Nem	maks.	0,1
ZnO	min.	99,0
Fe	maks.	0,02
Pb	maks.	0,50
Cu	maks.	0,0003
Mn	maks.	0,0003
S	maks.	0,1

Amerikan Prosesi yöntemi ile ZnO üretiminde, Zn içeren cevherin indirgenerek Zn buharının elde edilmesi için üretim yöntemine göre değişen birbirinden farklı fırınlar kullanılsa da bundan sonraki proses aşamaları, buharın oksitlenmesi, ZnO’nun buhardan ayrılması gibi aşamalar her fırın tipinde aynıdır [39].

2.3.1.2 Fransız metodu

İndirekt yöntem olarak da bilinen Fransız Prosesi’nde buharlaşan çinko metali, hava ile yanarak çinko oksidi oluşturur. Bu proseste değişik çinko hammaddeleri kullanılabilir. Fransız prosesi ile üretilen çinko oksit, yuvarlak ve küçük (0,4-0,8 μm) partiküller halindedir. Ürünün kimyasal saflığı hammadde olarak kullanılan malzemeye direkt olarak bağlıdır. Bu yöntemle üretilen çinko oksit, farmasötik, kozmetik, elektronik, kaplama gibi yüksek saflık gerektiren uygulamalarda kullanılır [44].

Fransız Prosesi’nde, çinko buharının elde edilmesinde birkaç yöntem kullanılır. Bunlardan bir tanesi yatay fırınlardır. Oluşan bütün buhar yanma odasında okside olduğu için, çinko oksitin saflığı beslemenin saflığına bağlıdır. Yüksek saflıkta çinko oksit üretmek için, özel yüksek saflıkta çinko metali veya hurda çinko ile harmanlanmış daha düşük saflıkta çinko gereklidir.

Diğer bir yöntem, elektrikli buharlaştırıcı kullanmaktır. Yanmadan önce 2000°C'nin üzerinde buharlaşma gerçekleşir. Bu prosesin en önemli özellikleri, sıcak gaz akımının küçük ($< 0,15$ nm) çinko oksit partikülleri üretmek için hızla reaksiyona girmesidir. Bu yöntemle üretilen ürün reaktif özellik gösterir ve kauçuğun vulkanizasyonunda kullanılır.

Sınırlı büyüklükte partikül elde etmek için Kanada ve Avrupa'da içten yanmalı döner fırınlar kullanılır. Yanma fırının içinde gerçekleşir ve oluşan ısı çinkoyu eritmek ve buharlaştırmak için yeterli olmalıdır. Aksi halde düşük sıcaklıklarda diğer proseslere oranla daha kaba partiküller elde edilebilir.

Bir diğer yöntem, çinkonun yakılmadan önce dikey fırınlarda saflaştırılmasıdır. Saflaştırma distilasyonla gerçekleşir ve bu sayede üretilen çinko oksit yüksek saflık gerektiren alanlarda kullanılabilir. Bununla birlikte bu yöntemle istenilen büyüklükte çinko oksit partikülleri üretmek de mümkündür [45].

2.3.2 Çöktürme yöntemi

Kolloidal çinko oksit, hem kullanım alanı çokluğu hem de kolloidal metal oksitlerin oluşumunun temelini anlamak için ilgi çekicidir. İkinci olarak, sadece bir oksidasyon durumunda görünen ve bazı diğer multivalent metal iyonları gibi kolayca hidrolize olmayan çinko iyonunun özellikleri ile yardımcı olmaktadır.

Geleneksel olarak, çinko oksit, lastik ve yapıştırıcı sektörlerinde kullanılmaktadır. Geçen yıllar boyunca bir kaç isim [46], [47], kimya sanayi, katalizörler, yarı iletkenler, gelişmiş seramik üretimi gibi, bu malzeme için yeni pazarlar açmıştır. Bu yüksek teknolojik uygulamalar, partikül boyutu ve şeklini ürünlerin fiziksel özelliklerini belirlemek için çok önemli bir parametre haline getirmiştir.

Üniform çinko oksit partiküllerinin homojen çözeltilerden çöktürmeyle [48], [49] oluşabileceği gösterilmiştir. Ancak, iyi tanımlanmış dispersiyonların oldukça kısıtlayıcı koşulları vardır ve düşük konsantrasyonlu reaktanlar gereklidir. Çoğu durumda büyük miktarlarda malzeme üretimi, reaktan konsantrasyonlarını artırmakla ya da homojen çözeltiden çöktürme işlemini hızlandırmak için reaksiyon ısını yükseltmekle başarılamaz, çünkü farklı kristal özellikleriyle sonuçlanabilmektedir.

İlk sistematik inorganik kolloid çalışması, peptization ve pıhtılaşma geliştirmek için dispersiyon olarak gümüş klorür, Prusya mavisi ve sülfür solları hazırlayan Francesco Selmi tarafından 1845'lerin başında yapılmıştır [50]. Sentetik "bimodel" (monodispers) kolloidlerin bazı özelliklerinin açıklanışı, farklı renklerde altın sollar üreten ve onların partikül karakterini tanımlayan Faraday'a kadar uzanmaktadır [51]. Tungstik asit [52], elipsoidal baryum sülfat [53], [54], küresel metal iyodat [55], silis [56], yanı sıra lamer kükürt sollar gibi birçok farklı kolloidal dispersiyonlar olarak tarif edilmiştir [57], [58]. Bu hazırlıkların çoğu aslında ortak bilimsel ilkelere dayalı deneme-yanılma yöntemi temelli deneysel olduğunu not etmek ilginçtir.

Matijević tarafından [48], [49], [59], çeşitli şekillerde ve birkaç nanometre birkaç mikrometre arasında değişen kalıcı boyutta çok sayıda kimyasal bileşim üniform inorganik partiküllerin sayısız kolloidal çözeltileri hazırlanarak, kesin temel prensiplere dayanarak gösterilmiştir. Homojen çöktürme, aerosoller içinde kimyasal reaksiyonlar ve kontrollü çift jet çöktürme dahil olmak üzere, çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Daha sonra öncelikle Berry [60], [61], Moisar ve Klein [62] tarafından fotoğraf endüstrisi için gümüş halojenür hazırlanması geliştirilmiştir.

Turgeman vd.'nin çalışmasında [63] çinko nitrat heksahidrat (ÇN) ve HMT (Hekzametilentetramin) kullanılmış, reaksiyon 95°C'de gerçekleştirilmiştir. İki ayrı çalışma şekli uygulanmıştır. Birincisinde büyütme yapılacak yüzeyin bulunduğu ortamda bulunan ÇN çözeltisinin üzerine HMT eklenirken, ikincisinde ortamda HMT bulunurken üzerine ÇN çözeltisi eklenmiştir. Sonuçlar oldukça ilgi çekicidir. İkinci çalışma şeklinde birinci şekle göre kristal boylarının yarıya indiği ve kristal enlerinin de üçte bir azaldığı görülmüştür.

Turgeman ve Gedanken'in çalışmasında [64] önce nano demir oksit sentezlenmiş ardından sonokimyasal prosesle bu partiküllerin üzerinde ZnO büyütülmüştür. Çalışmada çözelti sıcaklığı 70-95°C, pH 5-6 aralığındadır. Demir oksitin manyetik özelliğinin bulunması nedeniyle ZnO'nin üzerinde büyümesi mümkün olabilmektedir. Demir oksit olmaksızın üretilen ZnO kristalleri deliksiz oluşurken, demir oksit varlığında oluşan ZnO kristallerinin ortalarının boş olduğu ve boyutlarının daha küçük olduğu bulunmuştur.

Li ve Haneda'nın çalışmasında [65] üç ayrı çöktürme yöntemi uygulanmıştır: Alkali çöktürme, organo-çinko hidrolizi ve sprej pirolizi. Alkali çöktürmede oda sıcaklığında çinko nitrat çözeltisi amonyak, trietanolamin (TEA) ya da HMT ile karıştırılarak ZnO kristalleri üretilmektedir. Morfoloji çubuk biçiminde oluşurken ölçümler sonucunda $12,1 \pm 0,7$ m²/g spesifik yüzey alanı elde edildiği gözlenmiştir. Kristallerin ortalama boyları 800 ± 70 nm ve ortalama enleri 240 ± 50 nm'dir. Elde edilen kristallerin, asetaldehit gaz fazındaki konsantrasyonunun fotokatalitik olarak nasıl etkilediği incelenmiştir. Değişik kalsinasyon sıcaklıklarında yapılan denemeler sonucu kristal boyutunun ve kafes sıklığının ortalama olarak 750-800°C'de en küçük değerleri aldığı gözlenmiştir.

2.3.3 Hidrotermal yöntem

Kuo vd.'nin çalışmasında [66] hidrotermal sentez çalışması yapılmıştır. Amorf olan ZnO mikro kürelerin spesifik yüzey alanı 28,9 m²/g'dır. Bu mikro yapıların oluşmasında trisodyumsülfat anahtar rol almıştır. Reaksiyon zamanının artmasıyla bu mikro küreler yavaş yavaş nano sayfa (nanosheet) veya nanotabaka (nanoplate) yapıyla sıkışmış olan kısa hekzagonal mikro çubuklara dönüşmektedir. Trisodyum sülfat da mikro çubukları üretmekte başka bir yol olarak çalışmada bildirilmektedir. Yüksek yüzey alanları nedeniyle fenol'ün fotokatalitik olarak parçalanmasındaki etkileri incelenmiştir. Ticari ZnO ile karşılaştırma yapılmıştır.

Taubert vd.'nin çalışmasında [67] suda çözünen poli(etilen oksit-blok-metakrilik asit) ve poli(etilen oksit-blok-stiren sülfonik asit) varlığında ZnO kristal boyutu, morfolojisi ve boyut dağılımı incelenmiştir. Polimerlerin tamamı laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. Çinko nitrat ve HMT kullanılarak yapılan reaksiyon sulu ortamda 90°C'de gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon artışının morfoloji ve boyutu etkilediği ayrıca yüksek konsantrasyonlarda polimerin kristalizasyonu engellediği bulunmuştur.

Ismail vd.'nin çalışmasında [68] nano boyuttaki ZnO kristalleri, yüzey aktif madde HMT varlığında hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. ZnO partiküllerinin boyutlarını ve morfolojilerini etkileyen ana parametreler yüzey aktif maddenin konsantrasyonu, zaman ve sıcaklıktır. XRD ve SEM kullanılarak 100°C'de ZnO nano-kristallerin oluşumu incelenmiştir. Sıcaklığın 100°C'den 200°C'ye yükseltilmesiyle kristallerin boylarının

arttığı görülmüştür. Bu yöntemle 55-110 nm aralığında ZnO kristalleri üretilebilmiştir. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 'nin çökmesini engellemek ve ZnO kristallerinin gelişimlerinin kontrolü için organik ligandlar kullanılmıştır. ZnO'nin morfolojik özellikleri organik ligandlara ve onların kimyasal karakterine bağlıdır. Düşük sıcaklıkta hidrotermal yöntemle ZnO sentezlenmesi; zaman, sıcaklık ve yüzey aktif madde konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Eşit hacimdeki $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve NaOH oda sıcaklığında HMT (0-200 ppm) ile manyetik bir karıştırıcıyla karıştırılır. Beyaz $\text{Zn}(\text{OH})_2$ hemen çöker. Çinko asetat ve sodyum hidroksit reaksiyona girerek çinko hidroksiti oluştururlar. Çinko hidroksit hidrotermal yöntemle istenilen ZnO ürününe dönüştürülmüştür. En küçük tane boyutunun; düşük yüzey aktif madde konsantrasyonunda, sıcaklığın 125-150°C arasında olduğu zaman elde edildiği görülmüştür. Yüzey aktif madde konsantrasyonu arttığında kristal boyutlarının, sıcaklık ve zaman artışıyla doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Başka bir deyişle 200 ppm'deki boyut artışı katkısızdakinden daha yüksektir. Partikül boyutlarındaki büyüme reaksiyon süresiyle doğru orantılıdır.

2.3.4 Kontrollü çöktürme yöntemi

Öner vd.'nin çalışmasında [69] çinko nitrat ve HMT çözeltileri 45 dakika boyunca 94°C'de reaksiyona sokulmuş, 30-300 ppm arasında konsantrasyonu değiştirilen Polietilenoksit-blok-polimetilenakrilamid (PEO-b-PMAA) blok kopolimerinin etkileri araştırılmıştır. Bu çalışma sonucunda konsantrasyon artışıyla ZnO kristallerinin boylarının azaldığı gözlenmiştir.

Oliveira vd.'nin yaptığı çalışmanın [70] amacı, ilk önce oda sıcaklığında ve direkt olarak ZnO kristalleri çöktürmek ve sonra ZnO oluşum mekanizmasını değerlendirmektir. ZnO eldesi için çöktürme prosesleri genellikle yüksek sıcaklıkta yapılmaktadır. Fakat oksit fazın oluşumunun daha iyi anlaşılmasıyla daha uygun şartlarda direkt çöktürme yöntemiyle ZnO kristalleri elde edilebilmektedir. 25°C ve pH=9,5'ta gerçekleştirilen çöktürme olayında 500x1100 nm boyutunda elipoid şeklinde kristaller elde edilmiştir. TEM ve SEM sonuçlarında, 30-40 nm çapında nanokristaller saptanmıştır. Genel olarak, bu çalışmada çekirdeklenmenin önemini ortaya çıkarılmış olup, nanometrik ilk partiküllerin oluşumundan sonra yönlendirilmiş birleşme ile submikrometrik kristallerin oluşumu açıklanmıştır.

Munoz-Espi vd.'nin çalışmasında [71] 95°C'de reaksiyon gerçekleştirilmiş ve çinko nitrat ile hekzametilentetramin karışımında yapılan kristalizasyona lateksin etkisi incelenmiştir. Kullanılan lateks miniemülsiyon polimerizasyonu ile üretilmiş poli(stiren-akrilik asit) polimeridir. Lateks konsantrasyonunun artışıyla kristallerin boyları küçülürken enleri büyümektedir. Yakıldıktan sonra uzaklaşan lateks polimerinin kristal üzerinde gözenekler açtığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmalara göre ZnO kristallenmesi için en uygun reaksiyon sistemi şöyledir: 90-95°C'de sulu çinko nitrat çözeltisine HMT (hekzametilentetramin) eklenir ve termal bozunma sayesinde çözeltinin pH'ı ayarlanır. Reaksiyon sonucunda ZnO çöker. Bu çalışmada lateks partiküllerinin ZnO kristalleri üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Çinko oksit lateksin yüzeyindeki çift hidrofilik bloklarla ve aşlanmış kopolimerlerle etkileşime girerek polimer-inorganik hibritlere dönüşmektedir. Çalışmada miniemülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle poli(stiren-akrilik asit) lateks hazırlanmıştır. Lateks partikülleri hidrofilik maddeyle kaplı polistirenden oluşmaktadır. Çinko oksit hekzagonal şeklinde zinkit olarak kristallenmektedir. Çinko oksit karboksi ile modifiye edilmiş lateks varlığında çöktüğünde, lateks partikülleri büyüyen kristalleri absorplayarak birleşirler ve çinko oksit lateks hibrit malzemeleri oluştururlar. Lateks konsantrasyonu artırıldığında kristallerin boyunun kısaldığı, genişliklerinin ise arttığı gözlenmektedir.

Gorna vd.'nin çalışmasında [7] ürettiği kristallerin boyut dağılımı geniş aralıkta oluşmuştur. Ancak artan poli(stiren-akrilik asit) polimerinin konsantrasyonu ile kristal boyut dağılımı küçülmüş ve yakıldığında gözenekli yapıya sahip olduğu görülen kristaller elde edilmiştir. Poli(stiren-maleik asit) polimeri varlığında kristal morfolojisi değişmiş ve güle benzer yapıda bir kristal yapısı oluşmuştur. Gözeneksiz oluşan bu ZnO kristallerinin ortalama çapları 2 µm olarak ölçülmüştür.

Palms vd.'nin çalışmasında [72] kristal büyütmek üzere hazırlanmış yüzey üzerinde çinko nitrat çözeltisi kullanılarak 80°C'deki kristalizasyon sonucunda boyları 1 µm ve enleri 50-100 nm arasında olan hekzagonal kristaller elde edilmiştir.

Taubert ve Wegner'in çalışmasında [73] ise çözünür nişastanın bir kristalizasyon kontrol değişkeni olduğunu varsayarak eşit dağılımlı, üniform ve tek fazlı çinko oksit kristallerin oluşumu incelenmiştir. Daha önceki çalışmaların tersine, bu metot için saflaştırma işlemlerine veya reaksiyon koşulları için ayarlama işlemlerine ihtiyaç

duyulmamıştır. Nişasta varlığında ise 90 dakika sonra küresel kristaller oluşmuştur. Düşük nişasta konsantrasyonunda, iki partikül popülasyonu bulunmuştur. Küçük kristaller küresel şekilde, farklı boyutta büyük kristaller ise hafifçe dikdörtgen şeklinde görülmüştür. Yüksek nişasta konsantrasyonlarında sadece büyük kristaller gözlenmiştir. Kristallerin detaylı incelemelerinde, büyük kristallerin küçük kristallerin birleşmesiyle şekillendiği gözlenmiştir. Çünkü büyütülmüş fotoğraflarda kristallerin küçük küresel kristallerden oluştuğu açığa çıkmıştır. Bu küresel kristaller yaklaşık olarak 10 nm civarındadır. Buradan sonuç olarak büyük kristallerin çöktürme sonrasında toplanma işlemleriyle şekillendiği söylenebilmektedir.

2.3.5 Sol-Jel metodu

Sol-jel yöntemi son yirmi yıldır üzerinde çalışılan bir seramik üretim yöntemi olup, kelime anlamıyla solüsyon-jelleşme kelimelerinin kısaltılışı olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem seramik üretiminde kullanılan kimyasal bir prosestir. Bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir.

Sol; sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Kolloid olarak tanımlanan tanecikler gözle görülemeyecek kadar küçük 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir. Jel; kolloidal partiküllerin çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklere denir. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır [74].

Malzeme teknolojisi ile uğraşan bilim adamları özellikle son kırk yıldır, olumlu özelliklerinden dolayı sol-jel prosesi üzerinde yoğun olarak çalışmaktadırlar. Sol-jel malzemelerine duyulan ilgi sadece onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı değil aynı zamanda, kolloid durumunun malzeme üretmede ve geliştirmede geniş olasılıkları sunmasındandır.

Moleküler bir öncüden başlayarak, bu öncünün kimyasal dizaynı ile kontrol edilebilen hidroksilasyon-kondensasyon reaksiyonları üzerinden makromoleküler bir oksit ağı elde edilebilmektedir. Böylelikle, saydam metaloksit sol-jelleri sentezlenebilmektedir.

Bu prosesin çalışma prensibi birkaç basamaktan oluşmaktadır. Bunlar;

a) Çok saf olan çıkış maddelerinin homojen çözeltilerini hazırlamak,

- b) Gerekli maddeler eklenerek bu çözeltiyi sol durumuna getirmek,
- c) Sol üzerinde kondensasyon reaksiyonları oluşturularak karışımın jel durumuna geçmesini sağlamak,
- d) Bu jelin uygun işlemlerden geçirilmesiyle (ısı gibi) tasarlanan malzemeye (cam/seramik) ulaşmaktır [75].

Vafae ve Ghamsari'nin çalışmasında [76], sol-jel yöntemiyle 3-4 nm boyutlarında küresel ZnO kristalleri elde edilmiştir. Bu yöntemle üretilen kristallerin diğer yöntemle üretilenlere göre daha yüksek ışık verme özelliğine sahip olduğu saptanmıştır. Öncelikle uygun miktarda yüzey aktif madde TEA (Trietanolamin) etanole eklenir ve karıştırılır. Ardından çinko asetat dihidrat (ZnAc) eklenir. Çözelti içindeki ZnAc konsantrasyonu 0,25, 0,5 ve 0,75 M olabilir. Ayrıca TEA ve ZnAc'nin molar oranları 3:5, 6:5 ve 9:5 olarak denenebilir. Çözelti 30 dakika boyunca 50-60°C'de karıştırılır. Oluşan reaksiyonlarda öncelikle çinko asetat dihidrat çinko monoasetata dönüşür. Bunun yanında değişik kompleks yapılar oluşur. Daha sonra kompleks yapılar polikondenzasyon reaksiyonlarının oluşmasını sağlar. Bu çalışmanın amacı iyi optik özellikler veren ZnO kristalleri üretmektir. Değişik molar oranlarda TEA ve ZnAc kullanılarak, değişik dalga boylarındaki absorpsiyon değerleri ölçülmüştür. Buna göre ZnAc 0,75 M ve TEA:ZnAc oranı 3:5 en iyi sonucu vermiştir.

2.3.6 Homojen çözeltiden çöktürme yöntemi

Homojen çözeltiden çöktürme saf partikül dispersiyonları hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmıştır. Redoks reaksiyonları [77], [78], [79]; zayıf çözücülerle çöktürme [80]; şelatların reaksiyonu [80], [81]; bileşiklerin ayrışması [82], [83]; iyonların direkt reaksiyonu ve hidrolizi gibi çok sayıda farklı reaksiyonlardan yararlanılabilir. Hidrolizle, bileşiklerin ayrışması ve iyonların doğrudan reaksiyon yöntemleri burada özetlenebilir.

2.3.6.1 Hidroliz

1969 yılında Demchak ve Matijević'in ilk olarak asidik sulu ortamda krom iyonlarının hidroliziyle bimodal krom hidroksit küresel partikülleri üretmesinin ardından (84), alüminyum hidroksit [83], [84], [85], böhmit [86], hematit [87], [88], [89], [90], [91], titanyum dioksit [92], temel toryum sülfat [93], galyum (III) oksit [94], [95], mangan

dioksit [96] zirkonyum dioksit [97], seryum (IV) oksit [98] de dahil olmak üzere çok sayıda metal oksitin homojen sistemler içindeki üniform partiküllerden üretilmiştir.

Özellikle yüksek yükler taşıyan katyonların hidrolizi, büyük bir sıcaklık artışı ile oluşturulabilmektedir. Ürünlerin özellikleri, pH ve sıcaklığın yanısıra metal iyon konsantrasyonu veren çözeltiye ve özellikle çözünmüş elektrolitin anyonu gibi parametrelere bağlıdır. Uygulamada, uygun konsantrasyon ve pH'a sahip bir metal tuz çözeltisi, katı faz görünene kadar yüksek bir sıcaklığa ısıtılır. Metal iyonun hidrolize olarak optimum pH'ı sağlayacağı kolayca anlaşılır. Bu yüzden, üniform partiküllerle sonuçlanan bazı durumlarda, hidroliz hızını kontrol etmek için çözeltinin pH değerlerinin oldukça düşürülmesi gerekir.

Amorf katıların çökmesine birçok örnek vardır. İtriyum / seryum [99], zirkonyum / itriyum [100], bakır / lantan [101], bakır / itriyum [101], silikon / itriyum [102] ve silisyum / alüminyum [103] bileşikler içeren üniform amorf soler, homojen çözeltilerden elde edilmiştir. Tüm durumlarda partiküller, dahili olarak homojen olmayanlardır, yani metal bileşiklerini oluşturan molar oran merkezden çevreye değiştirilmiştir.

Gerçek partiküllerin bileşimi ve yapısı güçlü biçimde deneysel koşullara bağlıdır. Anyonlar genellikle kirleticiler gibi stokiometrik bir formül içerisine dahil edilmiştir. Örneğin, krom hidroksit partikülleri, sülfat iyonları içeren krom şap çözeltisinin zorla hidrolizi sayesinde tekrarlanan yıkamayla uzaklaştırılabildiği [104] ve klorür içeren $FeCl_3$ çözeltilerince çöktürülmüş hematitin liç edilebildiği [105] bulunmuştur.

Proton kaybetmiş sulu metal iyonlarının aksine katyonların hidrolizi, metal bir tuz çözeltisi içine hidroksit iyonlarının yavaş salınımıyla kontrol edilebilir. Üre veya formamid gibi bazı organik bileşiklerin ayrışması, bu amaçla yoğun şekilde kullanılmaktadır [106]. Üre kullanıldığı durumda, karbonat iyonu, ani yükselen pH nedeniyle sık sık metal temel karbonat çökmesiyle üretilir. İkinci durumda metal oksitler kalsinasyonla dönüştürülmüş olabilir ve ısıtma titizlikle yürütürse, partiküllerin morfolojisi korunur. Böyle bir sistemin örnekleri olarak değişik kompozisyon ve morfolojilerde itriyum [98], bakır [107], [108], kobalt [109], çinko [110], [111], rutenyum [112], paladyum [113], ve zirkonyum [99] bileşikler, üre veya formamid varlığında ilgili metal tuz çözeltisi tarafından yaşlandırılması ile elde edilmiştir.

Katı faz oluşuncaya kadar zorunlu hidrolizle, sulu metal iyonları, uygun bir elektrolit konsantrasyonda, pH ve sıcaklık, yaşlanma çözeltilerinde proton kaybetmeye devam eder. Alternatif bir yaklaşım da belirli bir reaktif ortamda organometalik çözeltileri ayrıştırmadır.

2.3.6.2 Bileşenlerin ayrışması

Metal (sulu) oksitlerin hazırlanmasında kullanılan en yaygın başlangıç, organometalik bileşikler, su ilave edilerek kolayca düşük ısıda hidrolize olan çeşitli alkoksitler yardımıyla oluşturulmaktadır [49]. Ortaya çıkan partiküllerin özellikleri alkollü alkoksit çözelti konsantrasyonu, su miktarı ve bunların karışım oranı ile kontrol edilebilir.

Stöber, Fink ve Bohn [56], oda sıcaklığında tetraalkilsilikat, su ve amonyak içeren alkollü çözeltiler içerisinden silisik asitin yoğunlaşma hidrolizi ile son derece üniform küresel silika partikülleri hazırlamıştır. Amonyak, hidroliz katalizörü ve partiküllerin küresel olması için bir değiştirici gibi davranır. Alüminyum [83], titanyum [114], [115], çinko [116] ve zirkonyum [116], [117] gibi üniform metal (sulu) oksit partikülleri de alkol çözeltileri içinde metal alkoksitlerden üretilmiştir. Bu şekilde hazırlanan partiküller normalde amorf iken, suyun serbest bırakılması ile oluşan kalsinasyon sonucu kristalize olmuştur. Bimodel kadmiyum sülfür sulu elektrolitler içindeki tioasetamid'in ayrışmasıyla [118] elde edilmiştir. Çinko sülfür [119], kurşun sülfür, kadmiyum çinko sülfür ve kadmiyum kurşun sülfür [120] de benzer bir şekilde sentezlenmiştir. Bu bimodel partiküllerin sentezi sülfür iyonlarının kontrollü salımıyla sağlanmıştır.

2.3.6.3 Basit iyonların direkt reaksiyonu

Basit iyonlarının doğrudan reaksiyonu, üniform partiküllerden hazırlanması için kullanılabilir. Ginells ve Spoerri [121] %95'lik etanol içerisinde amonyum klorür ve gümüş nitrat karıştırarak gümüş klorür partikülleri hazırlamışlardır. Herak ve arkadaşları [122] seyreltik potasyum iyodat çözeltisini seyreltik kurşun nitrat çözeltisine yavaşça ilave edilerek bimodel kurşun iyodat partikülleri çöktürmüştür, lantan iyodat partiküller de aynı şekilde [55] elde edilmiştir.

Wilhelmy ve Matijević [123], 14 saat boyunca, 40°C'de yaşlandırılmış ferrik perklorat ve fosforik asit çözelti karışımından bimodel küresel ferrik fosfat partiküller elde etmiştir. Alüminyum fosfat üniform küresel partiküller de 98°C'de yaşlandırılmış $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and Na_2HPO_4 [124] içeren asidik çözeltilerden hazırlanmıştır. Bu ürünlerin nihai bileşimi ve ara komplekslerin analizi [123] açıkça bazı hidrolizlerin bu süreçlere dahil olduğunu göstermiştir [124].

Homojen çözeltilerden iyi tanımlanmış kolloidal partiküllerin çöktürülmesine ait ilkeler, derlenen bir dizi makalede [48], [49], [59], [125], [126], [127], [128] tarif edilmiştir. Bu tekniğin avantajı sadeliğidir çünkü sistemler, katılan özel ekipmanlar olmadan test tüplerinde hazırlanabilmektedir. Ancak, üniform dispersiyonlar düşük reaktan konsantrasyonlarını gerektiren oldukça kısıtlayıcı şartlarda verimli olma eğilimindedir. Çoğu durumda düşük pH aralığında partiküller üzerinde pozitif yüzey yükü, düşük iyonik güçte tek etki olarak görülmektedir. Böylece, büyük miktarlarda üniform partiküller oluşturacak yöntemleri geliştirmek üzere tercih edilir.

2.3.7 Reaktan oranının etkisi

Wu vd.'nin yaptıkları çalışmada [129], 60°C ve 80°C'deki ÇN ve HMT'nin sudaki çözeltilerinin karıştırılmasıyla ZnO elde edilmiştir. TEM ve XRD analizlerinde nano ZnO çaplarının 15-33 nm, uzunluklarının 25-43 nm arasında olduğu bulunmuştur. HMT konsantrasyonunun artışıyla nano kristal boyutunun azalmaktadır. HMT/ÇN oranının 10'dan 150'ye yükseltilmesiyle birlikte en/boy oranının 1,18'den 1,74'e yükselmektedir.

ÇN çözeltileri 0,01 ve 0,05 M; HMT çözeltileri ise 0,5 ve 1,5 M olarak hazırlanmıştır. 30 dakika karıştırılma sonrasında 30°C, 60°C ve 80°C'de 45 dakika boyunca reaksiyona sokulmuş, elde edilen ürün santrifüjleme ile ayrılmıştır. Bu şartlar altında 30°C'de reaksiyon gerçekleşmemiştir. 60°C ve 80°C'de ZnO oluşmuş ve HMT konsantrasyonunun boyut ve şekli etkilediği ortaya çıkmıştır. HMT yüzey aktif madde olarak etkilediği reaksiyonu yavaşlatmakta ve böylelikle kristal boyutunun düşmesine neden olmaktadır.

2.4 Malzeme Karakterizasyonu

Bu kısımda üretilen malzemelerin karakterizasyonları için kullanılan partikül dağılımı analizi, BET spesifik yüzey alanı ve gözeneklilik analizleri hakkında bilgi verilmiştir.

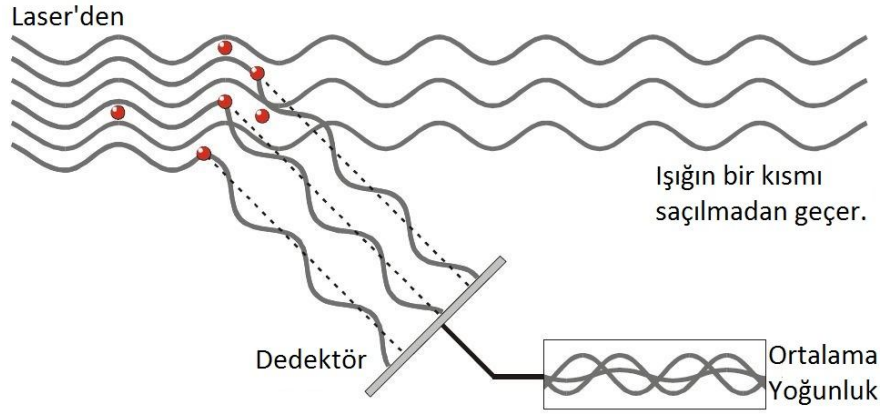
2.4.1 Dinamik ışık saçılımı (Dynamic light scattering – DLS)

Bir çözelti içinde dağılmış halde bulunan partiküllerin boyutunu ölçmek için kullanılan tekniklerden biri de dinamik ışık saçınımıdır. Bu teknik, dinamik ışık saçılması (dynamic light scattering - DLS), foton korelasyon spektroskopisi (photon correlation spectroscopy - PCS) ve yarı elastik ışık saçılması (quasi-elastic light scattering - QELS) gibi farklı isimlerle de anılmaktadır.

DLS tekniğinde, partiküllerde Brownian hareketi sonucu görülen hız değişimleri dolaylı olarak ölçülür ve bu bilgiden boyut hesaplanır. Brownian hareketi, sıvı moleküllerinin çarpmaları sonucu asılı duran katı taneciklerin yaptıkları rastgele harekettir. Brownian hareketin olmadığı sistemlerde DLS tekniğinin kullanılabilmesi mümkün değildir.

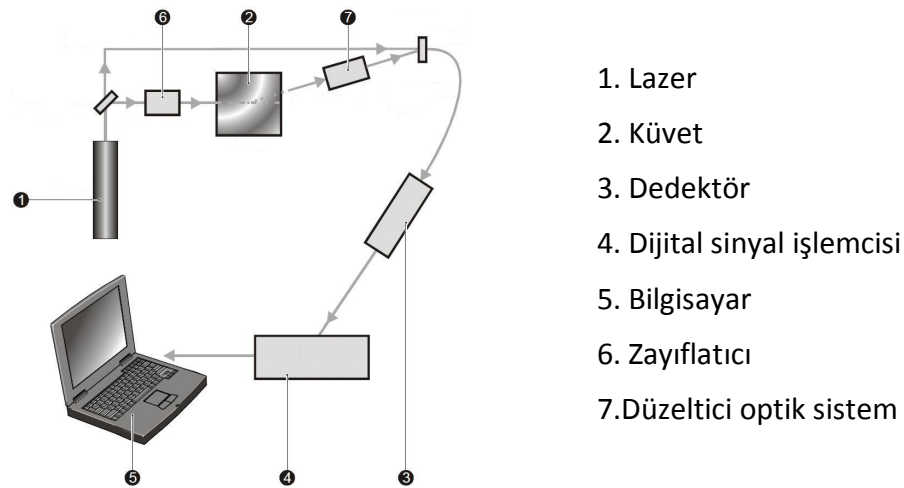
Sistemin kararlı olup olmadığı ölçümün yapılabilmesi için çok önemlidir. Sistemin kararlı olması, çözücü ortam içindeki partiküllerin bir araya gelip topaklanmamaları ya da çökmeleri manasına gelmektedir.

DLS ölçüm tekniğinde, partiküller üzerine lazer ışığı gönderilir ve çözelti içindeki partiküllerden saçılarak gelen ışık dalgalarının çoğu saçılmadan geçse de bir kısmı partiküllerden saçılarak detektör üzerine düşer. Işık farklı yönlerde saçıldığından detektör üzerinde bir girişim deseni ortaya çıkar. Işığın şiddeti, partiküller Brownian hareketi yaptığından, üzerlerinden saçılan ışık da sürekli değişmektedir. Saçılan ışığın değişmesiyle girişim sonucu detektör üzerindeki ışık şiddeti de sürekli değişir [130]. DLS ölçüm tekniğinde ışığın izlediği yol Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



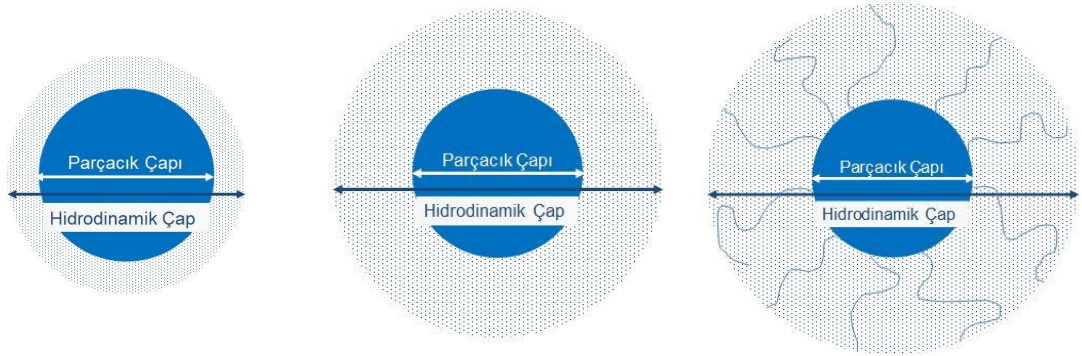
Şekil 2.5 DLS ölçüm tekniğinde ışığın izlediği yol [130]

Nano S cihazının çalışma prensibi 2.6'da gösterilmiştir. Ölçüm sırasında lazer kaynağından bir lazer ışın demeti çıkar. Bu ışın demeti, ışın bölücüden geçerek ikiye ayrılır; bir kısmı referans olarak doğrudan birleştirici optik sisteme gönderilir, diğer kısmı ise zayıflatıcıdan geçerek kuvetin üzerine düşürülür. Zayıflatıcının görevi, numune üzerine ölçüm için uygun şiddette ışık düşmesini sağlamaktır. Daha sonra, ışık numune içinden geçerken saçılma gerçekleşir. 13°'lik açıyla saçılan ışınlar dispersantın kendisinden kaynaklanan saçılmaları ayıklamak için kullanılan düzeltici optik sisteme gelir. Daha sonra referans ışınla birleştirilen bu ışın detektöre gönderilir. Detektör ışını elektriksel sinyallere çevirir ve dijital sinyal işlemcisinde analiz edilen bu sinyaller bilgisayardaki program yardımıyla sonuç olarak kullanıcıya aktarılır.



Şekil 2.6 Nano S cihazının ölçüm prensibi [130]

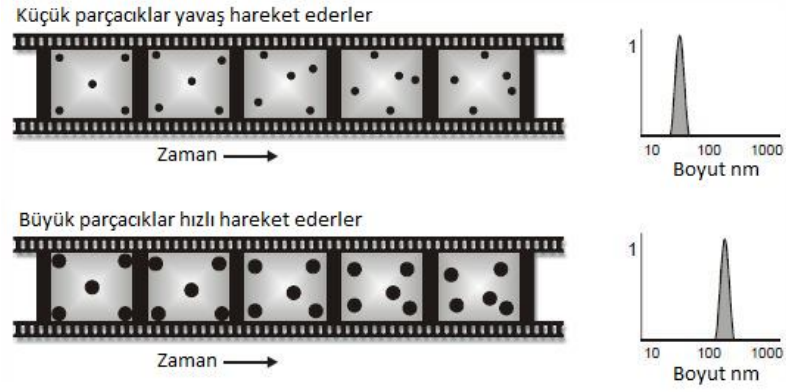
DLS yönteminde boyutu dolaylı olarak hesaplamak için ölçülen nicelik ışık şiddetidir. Işık şiddeti dağılımının zamanla değişmesinden korelasyon fonksiyonu hesaplanır, bu fonksiyondan difüzyon katsayısı bulunur ve en son da difüzyon katsayısı Stokes-Einstein eşitliğinde kullanılarak boyut hesaplanır. Bu boyut difüzyon katsayısından hesaplandığından, difüzyonu etkileyen faktörler, sonucu da etkiler. Örneğin partikül yüklüyse, çözücü ortamdaki partiküle zıt yüklü bir miktar iyon partikül yüzeyine tutunur ve bir elektrik çift tabakası oluşur; ölçülen çapa bu elektrik çift tabakası da dahildir. Hidrodinamik çap, ortamın pH'ına da bağlıdır. Aynı partikülün deiyonize su ortamıyla, iyonların bol olduğu bir ortamda yapılan ölçümleri farklı sonuç verir. Benzer şekilde partiküle polimer bağlanmış ise, yine ölçülen çapa bu polimerlerin etkisi olur, çünkü polimer bağlı partikülün difüzyon hızı değişecektir. Bu şekilde ölçülen çapa, hidrodinamik çap denir. Tuzlu ortamdaki iyonlar, elektrik çift tabakasını daralttığından ölçülen hidrodinamik çap, deiyonize su ortamındakinden daha küçüktür; dolayısıyla da mutlak çapa daha yakındır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Hidrodinamik çapın dağıtma ortamının etkisiyle değişimi [130]

Ölçülen değer partikülün çapı değil partikülün hidrodinamik çapıdır. Hidrodinamik çap, sıvı içerisinde bulunan malzemenin sıvı molekülleri tarafından sarılmasıyla oluşan tabakanın boyutudur. $1/K$ ile ifade edilen bu kalınlık, ortamın iyonik gücüne bağlıdır ve debye uzunluğu olarak adlandırılır.

Brownian hareketi nedeniyle hareket etmekte olan partiküller eşit zaman aralıklarıyla bakıldığında, bir çözeltideki daha küçük partiküller daha büyük olanlara kıyasla daha hızlı hareket ettiklerinden daha çok yer değiştirirler (Şekil 2.8).



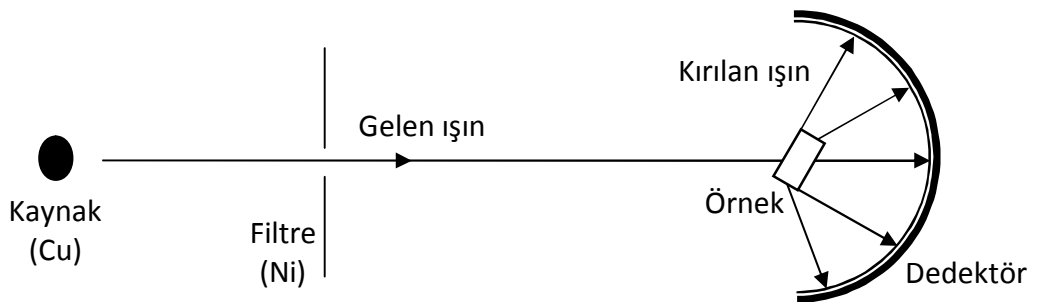
Şekil 2.8 Partikül boyutunun ölçüme etkisi [130]

Yapılan ölçüm sonucunda iki ayrı değer kümülant analizinden ele geçmektedir. Bu iki değer, ortalama partikül boyut dağılımını gösteren Z-ave değeri ve partikül boyut dağılımıyla ilgili bilgi veren polidisperslik indeks (Pdl) değeridir. Pdl değeri 0 ile 1 arasında değişir. Bir malzeme içerisindeki partiküllerin dağılımı ne kadar geniş ise bu değer 1'e yaklaşmaktadır.

2.4.2 XRD analizi ve Scherrer denkliği

X ışınları, gama ve ultraviyole arasındaki yaklaşık $\text{\AA}$ (10^{-10} m) dalga boyundaki elektromanyetik ışınlardır. X ışınlarının 1895'deki keşfi bilimadamlarına atomik seviyedeki kristal yapısını araştırma olanağı sağlamıştır. X-ray difraksiyonu iki ana alanda kullanılmaktadır. Bunlar, kristalin malzemelerin karakterizasyonu ve yapılarını belirlenmesidir. Her kristalin katı malzeme onu tanımlamada kullanılabilecek tek bir karakteristik x-ray modeline sahiptir. X-ray difraksiyonu katı hal kimyası ve malzeme biliminde kullanılan en önemli karakterizasyon cihazlarından biridir [131].

X-ray difraksiyon cihazının şematik diyagramı Şekil 2.9'da verilmektedir.



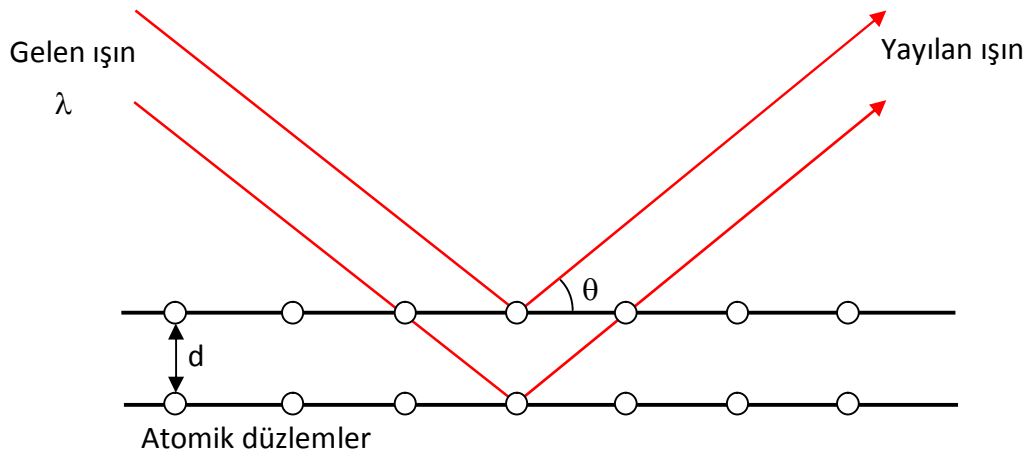
Şekil 2.9 XRD cihazının şematik gösterimi [131]

XRD kullanılarak herhangi bir bileşen için birim hücrenin boyutu hesaplanabilir. İki dalga arası mesafe (2.12) eşitliğinde verilmiştir.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2.12)$$

Burada λ dalga boyu, n bir tam sayı, d iki tabaka arasındaki mesafe, θ ise X-ışınlarının geliş açısıdır.

Bu ifade Bragg kanunu olarak bilinir ve İngiliz fizikçiler Sir W.H. Bragg ve oğlu Sir W.L. Bragg tarafından 1913'de türetilmiştir [132]. Bragg Kanununun türetilişi Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10 Bragg kanununun türetilmesi [132]

Bragg kanunu ideal 3 boyutlu düzlemlerde sonsuz kristallerin keskin kırılma pikleri için uygulanır. Tipik kırılma piki sonlu genişliktedir ve Scherrer Eşitliği ile belirlenir. Scherrer Eşitliği Bragg ifadesinin türevi alınarak belirlenmiştir. 1000 Å'dan küçük kristallerin kristalit boyutunu bulmak için kullanılır ve $L(hkl)$ ile ifade edilir (2.13).

$$L(hkl) = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\Delta(hkl) \cdot \cos \theta} \quad (2.13)$$

0,9 şekil faktörü, $\Delta(hkl)$ ise maksimum pikin genişliğidir (FWHM).

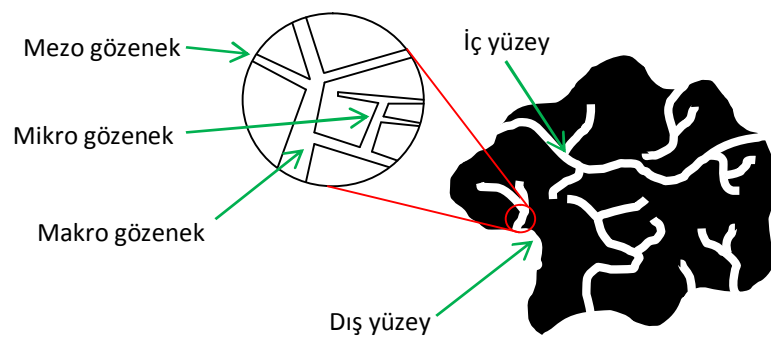
2.4.3 Gözeneklilik ve BET spesifik yüzey alanı

Kristal yüzeyinde gaz, sıvı ve katı maddelerden oluşan ince bir film tabakası oluşur, bu olay absorpsiyon olarak bilinmektedir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denilmektedir. Derinlikleri

genişliklerinden daha büyük olan boşluk veya kanallar bulunduran katılar gözenekli katılar olarak tanımlanmaktadır [133]. Gözeneklilik ise toz veya tanecikte bulunan gözeneklerin toplam hacminin toz veya taneciğin görünen hacmine oranıdır.

Genişliği 2 nm'den küçük olan gözeneklere mikrogözenek, 2-50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek denir. Çoğu katılarda makro-, mezo- ve mikrogözenekler birlikte bulunmaktadır. Bazı katılarda makrogözenekler, bazılarında mezogözenekler, bazılarında ise mikrogözenekler çoğunluktadır. Kimyasal işlem ve ısıl işlemden daha çok mikro- ve mezogözenekler etkilenir. Makrogözenekler ise yüksek basınçtan etkilenmektedir. Belli sıcaklıklarda partiküllerin birbirine kaynarak sinterleşmesi ile önce mikrogözenekler sonra da mezogözenekler ortadan kalkar. Yeterince yüksek basınç uygulandığında daha çok partiküller arasındaki boşluklardan kaynaklanan makrogözenekler mezo- ya da mikrogözenek boyutuna inerler [134]. Bir katı içindeki mikro- ve mezogözeneklerin sayısı yanında spesifik yüzey alanı asit ve bazlarla işlenerek arttırılabilmektedir [135]. Tozların hazırlanma yöntem ve koşullarının partiküllerin şekli ve boyutu yanında gözenekli yapısına da etkisi büyüktür [136]. Gözenekli katıların en önemli özelliklerinden biri adsorplama güçlerinin yüksek oluşudur.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri için önemli olan gözenekli bir malzemenin yapısı şematik olarak, Şekil 2.11 de verilmiştir.



Şekil 2.11 Gözenek yapısının şematik gösterimi

Deneyssel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda eşitlik türetilmiştir. Spesifik yüzey alanı belirlenmesinde Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller (BET), de Boer-Lippens (BL),

Dubinin-Radushkevich-Kagener (DRK) ve Harkins-Jura (HJ) yöntemlerinden biri kullanılabilmektedir. Genellikle standart olarak kabul gören BET yöntemidir [137].

2.4.3.1 Brunauer-Emmett-Teller (BET) eşitliği

BET metodunu kullanarak fiziksel adsorpsiyon izoterm verileri ile yüzey alanının ölçüsü belirlenmektedir. Bruanauer, Emmett ve Teller'in 1938 orjinal çalışmasında, çeşitli adsorbanlar üzerinde azot izotermlerinin yaklaşık olarak $p/p^o=0,05-0,35$ aralığında (2.14) eşitliğinde lineer BET eğrisi verdiği bulunmuştur [138].

$$\left(\frac{p/p^o}{n \cdot (1 - p/p^o)} \right) = \frac{1}{n_m C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{n_m C_{BET}} \cdot (p/p^o) \quad (2.14)$$

2.5 ZnO'nin Katalizör Olarak Kullanıldığı Uygulamalar

Thakuria vd.'nin çalışmasında [139], N-Formilleme reaksiyonu kullanılarak formamid üretiminde katalizör olarak ZnO'nin etkisi incelenmiştir. ZnO ilk kez heterojen katı katalizörü olarak N-Formilleme reaksiyonunda kullanılmıştır.

Alizadeh vd.'nin çalışmasında [140], metanla baryum sülfatın indirgenmesi reaksiyonu atmosferik basınç altında 900-975°C sıcaklık aralığındadır. Kinetik parametrelerin tespiti termogravimetrik metotla yapılmıştır. ZnO'nin varlığında ve yokluğunda reaksiyon kinetiği araştırılmıştır.

Yang ve Xie'nin çalışmasında [141], katalizör olarak ticari ZnO kullanılmıştır. 873K'de 3 saat ön işleme tabi tutulmuştur. Deneylerde bir alkali toprak element nitrat kullanılarak sulu ortamda katkılanan ZnO kullanılmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonu incelemesinde ticari soya fasulyesi yağı, palmitik asit, stearik asit ve oleik asit ile karıştırarak kullanılmıştır. Reaksiyon parametrelerinin ve katalizör hazırlama şartlarının etkisi incelenmiştir.

2.6 Kimyasal Isı Pompası

Genel olarak, kimyasal ısı pompası endotermik ve ekzotermik tersinir reaksiyon çiftinden oluşmaktadır. Uygun madde çiftlerinin kullanıldığı bir kimyasal ısı pompasında düşük sıcaklıktaki ısı enerjisi endotermik reaksiyon ile depolanabilir ve ihtiyaç duyulduğunda, daha yüksek sıcaklıklarda ekzotermik reaksiyon ile elde edilebilir.

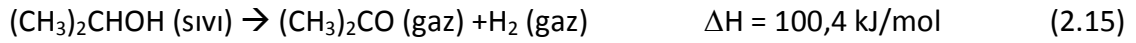
Kimyasal ısı pompalarının bu özelliği, yüksek sıcaklıktaki ısı enerjinin çevre şartlarında kayıplar olmaksızın taşınmasına ve depolanmasına olanak sağlar. Klasik ısı pompalarında ısı, mekanik olarak iletilir ve büyük kompresör güçleri gerektirir. Endüstride atık ısının geri kazanılması ve geliştirilmesi için mekanik ısı pompaları yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek işletme maliyeti ve düşük ısı performans katsayıları gibi dezavantajları mekanik ısı pompalarının kullanımlarını küçük ölçeklere sınırlamaktadır. Buna karşın, adsorpsiyon ve absorpsiyon ısılarını kullanan sorpsiyon ısı pompaları nispeten yüksek sıcaklıklarda ısı enerjisi sağlar ve endüstriyel uygulamalarda büyük ölçeklerde tasarlanırlar; ancak işletme ve bakım maliyetleri yüksektir. Hem mekanik hem de sorpsiyon ısı pompalarının dezavantajlarının üstesinden gelebilmek için alternatif olarak tasarlanan kimyasal ısı pompalarında, sadece akışkanı yoğunlaştırıcı ve buharlaştırıcı gibi elemanlarda dolaştırmak için gerekli güçte pompa ve kompresör kullanılır [142]. Çevreyle dost bir teknoloji olması ve ısı enerjinin çeşitli uygulamalarda etkili kullanımı için geçerli çözümler sunması nedeniyle, kimyasal ısı pompalarının incelenmesi teknik ve ekonomik yönden önemlidir.

2.6.1 Kullanılan katalizörler ve özellikleri

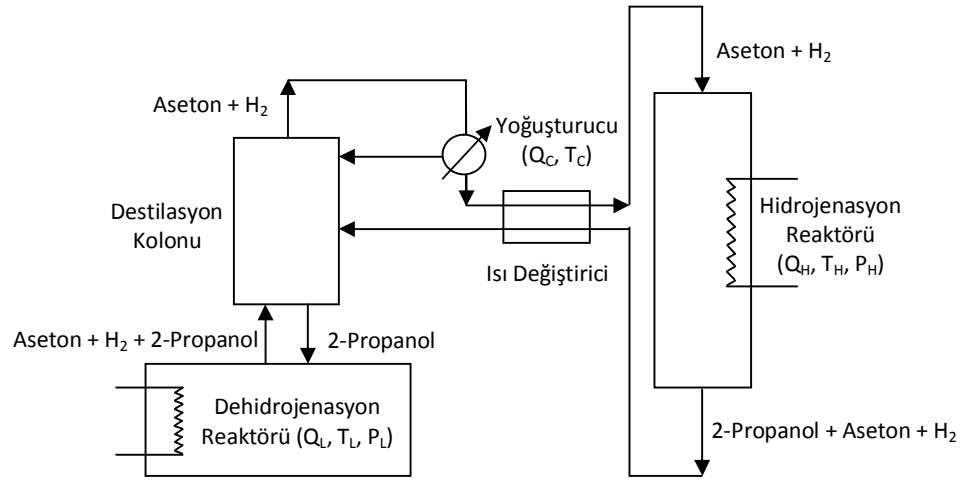
Geçmiş yıllardaki çalışmalarda birçok araştırmacı tarafından çeşitli kimyasal ısı pompası sistemleri önerilmiş ve incelenmiştir. Bunların arasında 2-propanol dehidrojenasyonu / aseton hidrojenasyonunu içeren kimyasal ısı pompası dikkat çekmektedir. Katalizör tipi ve konsantrasyonu 2-propanol dehidrojenasyonunda ve aynı zamanda aseton hidrojenasyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Raney-Ni, Cu/Al₂O₃, Cu/Cr₂O₃, Cu/SiO₂ and Cu/TiO₂ katalizörleri hem 2-propanol dehidrojenasyonunda hem de aseton hidrojenasyonunda kullanılmıştır [143], [144]. Bununla birlikte, nikel borit, nikel partikülleri, Ru/C, Rh/C, Pt/C, Ru-Pt/C ve Ru-Pd/C yalnızca dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılmışlardır [143], [145], [146].

2.6.2 2-propanol / aseton / hidrojen kimyasal ısı pompası sistemi

Kimyasal reaksiyonlu ısı pompaları arasında en çok üzerinde çalışılan 2-propanol /aseton/ hidrojen sistemi birçok araştırmacı tarafından [147] incelenmiştir. Bu kimyasal ısı pompası sisteminin temeli 2-propanol'ün dehidrojenasyonuna (endotermik) ve asetonun hidrojenasyonuna dayanır:



2-propanol dehidrojenasyonu/aseton hidrojenasyonu sürekli sisteminde endotermik reaktörde 80°C'da absorplanan ısı ekzotermik reaktörde 200°C'da geri kazanılır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 2-Propanol/aseton/hidrojen kimyasal ısı pompası sistemi [148]

Bu sistem üç asal elemandan oluşmaktadır: Endotermik reaktör, destilasyon kolonu ve ekzotermik reaktör. Q_L ısının tepkime ısısı olarak verilmesiyle 2-propanol'ün dehidrojenasyonu endotermik reaktörde gerçekleşirken oluşan ürünler ve reaksiyona girmeyen reaktan kısmı destilasyon kolonunda ayrılmaktadır. Burada ayrılan ürünler asetonun hidrojenasyonu ile beraber tekrar 2-propanol oluşturmak üzere ekzotermik reaktörde reaksiyona girmesiyle Q_H ısısalınır. Bu sistemin en belirgin özelliği tüm bir reaksiyonun olmamasıdır. Yani reaksiyona giren kimyasalların üretimi ve tüketimi söz konusu değildir. Sistem kendi içerisinde sürekli bir çevrim halindedir [148].

2.6.2.1 İlgili çalışmalar

Kimyasal ısı pompası sistemleri arasında en çok üzerinde çalışılan 2-propanol /aseton/hidrojen sistemi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir [143], [145], [147], [149], [150], [151], [152].

Bu çalışma çiftinin performansını simüle etmek için matematiksel modeller geliştirilmiştir. Hem endotermik hem de ekzotermik reaksiyon için uygun bir katalizör üzerine çalışmalar yapılmıştır. Doi vd. katalizör olarak Ru-Pd/C kullanarak destilat akışı

üzerine karıştırmanın hızı, geri akış oranının ve sağlanan ısıнын etkisi olmak üzere dehidrojenasyon reaksiyonunu incelerken [153], Kim vd. [149] her iki reaksiyon için katalizör olarak Raney-Ni kullanımını incelemişlerdir. Doi ve Tanaka, dehidrojenasyon reaksiyonu için katalizör olarak Ni partiküllerinin kullanımının ve reaksiyon sıcaklığının ve katalizör konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır [153].

Chung vd. [151], kimyasal ısı pompasının optimum çalışması için modelleme ve nümerik simülasyonu kullanarak yeni bir tasarım kriteri önermişlerdir. Bu çalışmada, endotermik reaktör ve destilasyon kolonu yükseltilecek ayırma verimi ile reaksiyon dengesinin yönünü değiştirmeyi vaat eden bir yol olarak önerilen reaktif destilasyon prosesi biriminde bütünleştirilmiştir. Isı aktarım ortamı olarak 2-propanol dehidrojenasyonu ve aseton hidrojenasyonu reaksiyonları seti kullanılmıştır. Reaktif destilasyon prosesinin kimyasal ısı pompası sistemine etkisi matematiksel modelleme ve nümerik simülasyonla ispatlanmıştır ve alışlagelmiş destilasyon prosesini kullanan önceki sistemlere kıyasla daha iyi bir performansa sahip olduğu gösterilmiştir.

2-propanol dehidrojenasyonu üzerine yapılan deneylerde, % 10'luk (ağ.) Ru-Pt/AC katalizörün 1,3 g/L katalizör konsantrasyonunda, yaklaşık 100°C yağ banyosu sıcaklığında, % 4,5'lik maksimum ısı kullanımının gerçekleştirebileceğini göstermişlerdir [145].

Kim vd. [149], 2-propanol dehidrojenasyonu için 82,4°C olan 2-propanol ün kaynama sıcaklığında, ısıtma için yağ banyosunun kullanıldığı, karıştırmanın mekanik olarak sağlandığı ve asetonun endotermik reaktörden uzaklaştırılmadığı bir sistemde Raney-Ni varlığında deneyler yapmışlardır. Bu çalışmada Raney-Ni'nin 500 ml 2-propanol içerisindeki 1,7 g, 6,69 g, 21,72 g, 32 g miktarlarındaki farklı konsantrasyonlardaki etkisini incelemişlerdir ve 1,7-6,69 g miktarlarındaki katalizör konsantrasyonlarında reaksiyon hızının sabit olduğunu ve aseton konsantrasyonunun reaksiyon hızını azalttığını belirtmişlerdir.

2-propanol ün dehidrojenasyonunu konu alan diğer bir çalışmada, Ru/C, Ru-Pt/C katalizörleri iki farklı şekilde; 2-propanol içerisinde süspansiyon halinde manyetik karıştırıcı ile ve reaktörün dibine yerleştirilen katalizörün 2-propanol ile ıslatılması ile birlikte katalizör film yüzeyinde, gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya göre, katalizör film

yüzeyinde gerçekleştirilen çalışmanın daha hassas olduğu ve her iki durumda da Ru-Pt/C'nin daha aktif olduğu gözlenmiştir [152].

Ukiso ve Miyadera tarafından yapılan bir diğer çalışmada [154], 2-propanol'ün katalitik dehidrojenasyonu, Rh/C, Ru/C, Pd/C, Pt/C ve Pt/Al₂O₃ katalizörleri varlığında sürekli kaynama ve riflaks koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Ortama NaOH ilavesiyle, hidrojen oluşumu katalizörün tipine göre 1,06-52,9 katsayıları oranında artmıştır. KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ ve NaHCO₃ bileşiklerinin ilavesi de katalizör aktivitelerini arttırmış ancak NaOH ilavesinin daha etkili olduğu gözlenmiştir.

Karaca vd.'nin çalışmasında [155], düşük sıcaklıkta alkollerin katalitik dehidrojenasyonunu ve yüksek sıcaklıkta aldehytlerin ve bir ketonun hidrojenasyonunu içeren metanol / formaldehit / hidrojen, etanol / asetaldehit / hidrojen, 2-propanol / aseton / hidrojen ve n- bütanol / bütiraldehit / hidrojen kimyasal ısı pompası sistemleri incelenmiş ve ekonomik analiz temelinde karşılaştırılmıştır.

Spoelstra vd.'nin çalışmasında [156], 2-propanol / aseton çiftini ve tuz / amonyak buharı çiftini kullanan iki kimyasal ısı pompası tekno-ekonomik açıdan incelenmiştir. Yapılan bu çalışma ile her iki kimyasal ısı pompasının da enerji yönünden yapılabilir olduğu, atık ısıyı kullanılabilir ısıya yükseltebildiği görülmüştür.

2.6.2.2 Dehidrojenasyon

2-propanol / aseton / hidrojen sisteminde dehidrojenasyon

Endotermik dehidrojenasyon reaksiyonu düşük sıcaklıklarda uygun seçilmiş katalizör varlığında gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon sıvı fazda katalizör film yüzeyinde, denge şartlarında sıvının kaynama noktasında (80°C) yer alır. Geçmiş yıllarda Raney-Ni, Cu/Al₂O₃, Cu/Cr₂O₃, Cu/SiO₂ ve Cu/TiO₂ gibi katalizörler dehidrojenasyon-hidrojenasyon çalışmalarının her ikisinde de kullanılmıştır [143], [145], [157]. Yapılan bu incelemelerde, Raney-Ni katalizörü varlığında hiçbir yan reaksiyona rastlanmadığı için en çok tercih edilen katalizör tiplerinden birisi olmuştur.

Üretilen asetonun katalizörün aktif yüzeylerini sarmasıyla güçlü bir inhibisyon etkisi gösterir. Bu problemi çözmek için aseton reaktörden sürekli olarak uzaklaştırılır. Reaksiyon ürünlerinin oluşumu ve buharlaştırılması eş zamanlı olarak endotermik

reaktörde yer alır. Atmosferik basınçta asetonun (56,4°C) ve hidrojenin (-252,6°C) kaynama noktaları, 2-propanol'ün kaynama noktasından (82,4°C) daha düşük olduğu için bu işlem kolayca gerçekleşir.

Kullanılan 2-propanol'ün konsantrasyonu en başta reaksiyon hızını ve derecesini etkileyen faktörlerden biridir. Saf veya yüksek konsantrasyonlara sahip 2-propanol kullanımı, reaksiyon hızını ve dönüşüm miktarını düşürebilecek yan ürün ve/veya yan reaksiyonların oluşumunu en alt seviyelere sınırlandıracaktır. Katalizör tipi ve konsantrasyonu da endotermik dehidrojenasyonda önemli bir faktördür. Seçilmiş katalizöre göre reaksiyon hızı ve dönüşüm oranı değişmektedir. Katalitik dehidrojenasyon reaksiyonu sonucu 2-propanol'ün bozunmasıyla birlikte oluşan aseton; reaktan karışımında çözünmemekte ve katalizörün aktif yüzeylerini sarmasıyla bir inhibitör gibi davranıp katalizör etkinliğini azaltmakta, bu da tepkime hızını yavaşlatmaktadır. Bundan dolayı aseton, reaktörden sürekli olarak uzaklaştırılmalıdır. Dehidrojenasyon reaksiyonunun endotermik bir reaksiyon olmasına bağlı olarak, yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında daha iyi sonuçlar alınmakta ve oluşan hidrojen miktarı artmaktadır. Deney esnasında sürekli karıştırma yapılması ile homojen bir reaksiyon olması sağlanmaktadır. Yüksek karıştırma hızlarında, 2-propanol'ün katalizör yüzeyine çarpma sayısı artmakta, buna bağlı olarak dönüşüm miktarı da artmaktadır. Ancak yüksek karıştırma hızlarında reaktör içerisindeki buhar hareketi hızlanmakta, bu da 2-propanol'ün ürün buharı ile sürüklenmesine sebep olmaktadır. Bundan dolayı optimum karıştırma hızlarında çalışılmalıdır. Kullanılan reaktör tipine göre; 2-propanol'ün katalizör ile temas yüzeyi artırılabilir, oluşan asetonun reaktörden uzaklaştırılması ile engelleme etkisinin önüne geçilebilir ve sürekli besleme yapılarak reaksiyon ortamındaki reaktan miktarı sabit tutularak şartlar sürekli hale getirilebilir.

2-propanol dehidrojenasyonu sırasında reaksiyon ürünleri aseton ve hidrojen kolayca reaksiyon karışımından ayrılabilir. Çünkü normal atmosfer basıncında asetonun kaynama noktası 56°C, hidrojenin kaynama noktası -252,87°C, 2-propanol'ün kaynama noktası ise 82,4°C dir. Reaksiyon ısı ve katalizör konsantrasyonu, dehidrojenasyon performansını ve ısı pompası performansını anlamak için oldukça önemlidir. Endotermik reaksiyonda katalizör tipi, katalizör miktarı, reaktandaki aseton miktarı, reaksiyon sıcaklığı, kesikli reaktörde karıştırıcı hızı, reaktör tipinin etkisi vardır.

BÖLÜM 3

DENEYSEL

Bu çalışmada, katkısız çinko oksit kristalleri 30°C, 60°C, 75°C ve 95°C sıcaklıklarında kontrol örnekleri olarak kullanılmak üzere üretilmiştir. Bu numuneler reaksiyon sıcaklığının, kristal yapısına ve kristal boyut dağılımına etkilerini incelemek amacıyla karşılaştırılmıştır. Çinko oksit kristalizasyonuna katkıların etkisinin araştırılabilmesi için katkı varlığında üretilen malzemeler, kontrol örnekleri ile karşılaştırılmıştır. Katkı varlığında çalışmalar reaksiyon sıcaklığı 75°C ve 95°C’de tutularak dört farklı kimyasal ile yapılmıştır.

3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

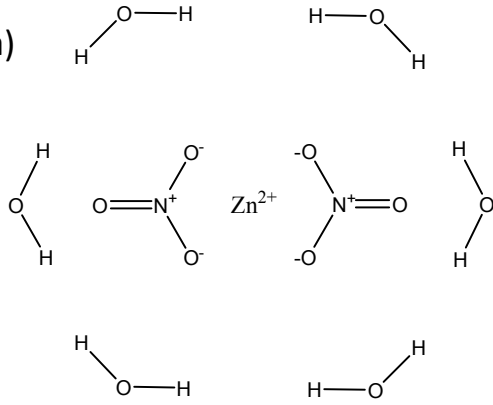
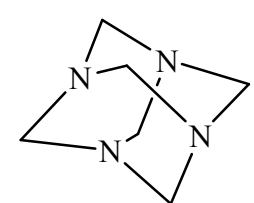
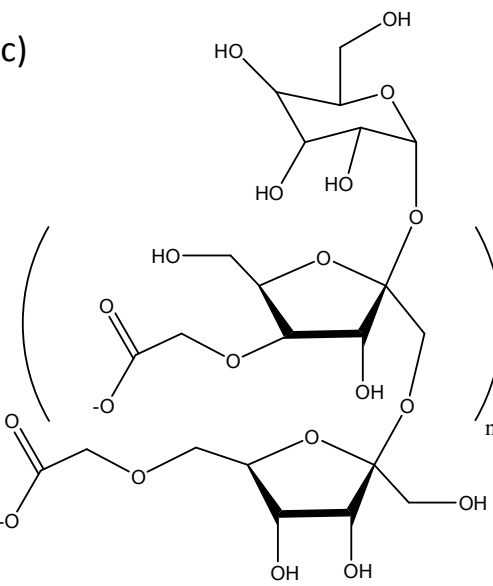
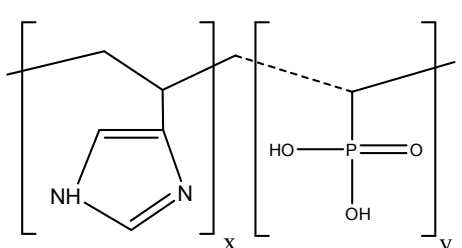
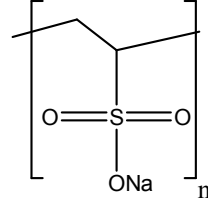
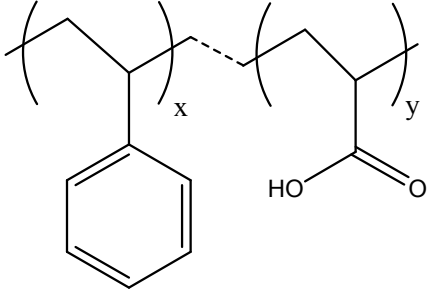
Deneylerde çinko nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve hekzametilentetramin’in ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ - HMT) Sigma-Aldrich’ten, 2-Propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) Merck’ten sağlanmıştır. Katkı maddesi olarak kullanılan kimyasallar Şekil 3.1’de gösterilmiştir:

1)Karboksilasyon derecesi 1,5 (KMİ-15) ve 2,5 (KMİ-25) olan karboksimetil inülün (KMİ) Yunanistan’ın Girit Üniversitesi tarafından sağlanmıştır.

2)Vinilfosfonik Asit – 4-Vinilimidazol Kopolimeri (VPA-4VIm) laboratuvarında sentezlenmiştir. Elementel analiz sonucuna göre kopolimer formülü $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2]_{0,36}[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{P}]_{0,64}$ şeklinde gerçekleşmiştir [169].

3)Vinilsülfonik Asit Homopolimeri (VSA) laboratuvarında sentezlenmiştir.

4)Lateks (Stiren-Akrilik asit kopolimeri) Ciba tarafından sağlanmış olup, Glascol LS26 ve Glascol LS27 kodlu ürünlerdir.

a)  ÇN - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	b)  HMT - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$
c)  KMi-15 ($M_n=3923$ g/mol) KMi-25 ($M_n=6530$ g/mol)	d)  VPA-4VIm - $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2]_x [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{P}]_y$
e)  VSA - $(\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_3\text{S})_n$ ($M_n = 5032$ g/mol)	f)  Lateks - $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHCH}_2]_x [(\text{CO}_2\text{H})\text{CHCH}_2]_y$

Şekil 3.1 Kullanılan kimyasallar: a) ÇN, b) HMT, c) KMi, d) VPA-4VIm, e) VSA, f) Lateks

3.2 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Kristalizasyon deneylerinde deiyonize su cihazı (TKA Pasifik), iletkenlik ölçer (WTW, InoLab® Cond730), pH ölçer (WTW, InoLab® pH730), manyetik karıştırıcılı ısıtıcı (Heidolph, MR-Hei Standard) ve otomatik kontrollü sirkülatörlü su banyosu (Haake, F8), pH ve iletkenlik değerlerinin takip edilmesi amacıyla bilgisayar kullanılmıştır. Süzme ve yıkama işlemlerinde vakum pompası (KNF) kullanılmıştır. Elde edilen kristallerin kurutulması için vakum etüvü (Binder) ve sinterlemesi için kül fırını (Lenton) kullanılmıştır.

Katalizör Deneylerde manyetik karıştırıcılı ısıtıcı (Heidolph, MR-Hei Standard) ve otomatik kontrollü sirkülatörlü su banyosu (Haake, F8) kullanılmıştır.

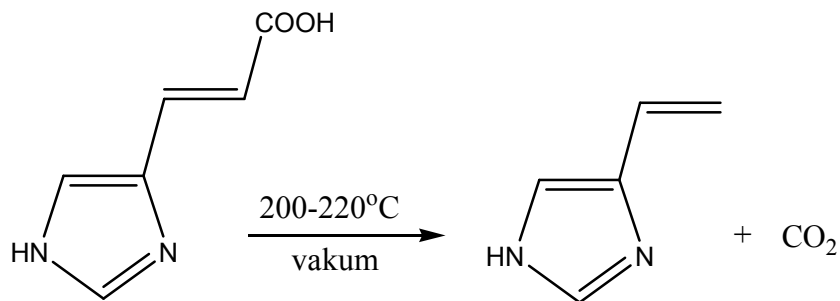
3.3 Deneylerin Yapılışı

3.3.1 Polimerizasyon deneyleri

3.3.1.1 VPA-4VIm kopolimerinin sentezlenmesi

4-Vinilimidazol monomerinin sentezlenmesi

4-Vinilimidazol (4-VIm), Urokonik asit (Sigma Aldrich Co.) kullanılarak sentezlenmiştir [167], [168]. Sentezleme işlemi, bir distilasyon aparatı içinde Urokonik asitin 220°C'de yüksek vakum altında bozunmasıyla elde edilen 4-VIm'ün tekrar kristallendirilmesiyle gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Urokonik asitten 4-Vinilimidazol monomerinin sentez reaksiyonu

Kopolimerin sentezlenmesi

Sentezlenen kopolimer, Vinilfosfonik asit ve 4-Vinilimidazol kullanılarak hazırlanan Poly(VPA-co-4VIm)'dir. Sentezleme sırasında değişik oranlarda monomer içeren kopolimerler sentezlenmiştir. Bu VPA/4VIm oranı beslemede molce 8/1 oranındadır.

Sentez sistemi, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, yağ banyosu, termometre, 250 ml'lik üç boyunlu balon joje, bir spiralli geri soğutucu ve silikon yağlı bir kurutma tüpünden oluşturulmaktadır. Monomerler üç boyunlu balon joje içerisine tartılarak aktarılmış ve bu VPA ve 4-VIm'dan oluşan karışıma Dimetilenformamid (DMF) eklenmiştir. Bu üçlü karışım oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Daha sonra reaktöre başlatıcı olarak molce %1 azobisisobütironitril (AIBN) eklendi ve sistemden N₂ gazı geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Ölçülen sıcaklıklar yağ banyosu sıcaklıklarıdır. Sentezler sırasında sıcaklık 80°C'de tutulmuştur. Sentez işlemi 18 saat sürdürülmüştür. Reaksiyon sonucunda beyaza dönüşen derişik bir çözelti elde edilmiş ve süzülerek ayrılmıştır. Ayrılan katı malzeme vakum altında 70°C'de 5 gün boyunca kurutulmuştur [169].

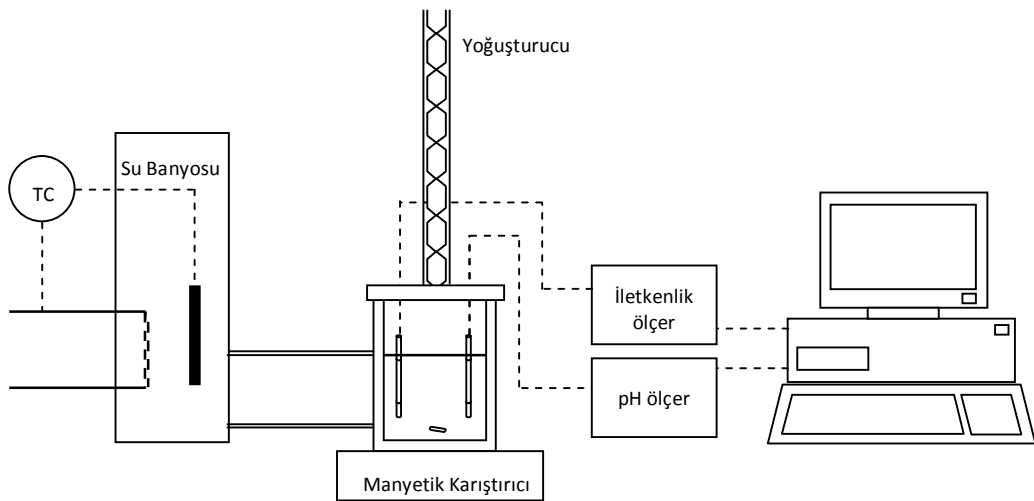
3.3.1.2 VSA homopolimerinin sentezlenmesi

Vinilsülfonik asit monomeri üç boyunlu balon içerisine tartılarak aktarılmış, distile su ilave edilerek (1 gr monomer için 10 ml su olacak şekilde), oda sıcaklığında bir manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Karışım homojenize edildikten sonra, reaktöre monomerin %5'i kadar potasyum peroksodisülfat eklenmiştir. Daha sonra sistemden N₂ gazı geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Homopolimer sentezi boyunca yağ banyosu sıcaklığı bir termometre ile kontrol edilmiş, sıcaklık 55–60°C aralığında tutulmuştur. Sentez süresi ortalama 48 saattir.

Elde edilen çözelti diyaliz membranda 2 gün bekletilerek, reaksiyona girmeyen monomer ve düşük molekül ağırlıklı polimerler ortamdaki uzaklaştırılmış ardından çeker ocak içerisinde bırakılarak suyu uzaklaştırılmıştır. Kurutma işlemi 60°C'de vakum altında bir hafta bekletilerek tamamlanmıştır [170].

3.3.2 Kristalizasyon deneyleri

Kristalizasyon deneyleri 1 L hacme sahip çift cidarlı reaktör içerisinde yapılmıştır. Deneyler dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıklar sırasıyla 30°C, 60°C, 75°C ve 95°C'dir. HMT, 0,03 M ve 1,5 M olmak üzere iki ayrı konsantrasyonda kullanılmıştır. Reaksiyon süresince iletkenlik ve pH ölçümleri bilgisayar tarafından yapılmıştır. Deneylere her zaman ÇN çözeltisinin reaktöre ilavesi ile başlanmıştır. Şekil 3.3'te kristalizasyon deneylerinde kullanılan sistem gösterilmiştir. Eşit molar (eşmolar) deneylerde $[Zn^{2+}]$ ve $[HMT]$ konsantrasyonu 0,03 M'dır ve reaksiyon süresi 90 dakikadır. Eşit molar olmayan deneylerde $[Zn^{2+}]$ konsantrasyonu 0,03 M, $[HMT]$ konsantrasyonu ise 1,5 M olarak kullanılırken reaksiyon süresi 45 ile 90 dakika olarak seçilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen kristaller 0,22 µm gözenekli filtre kâğıdından süzölmüş ve deiyonize su ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde 60°C'de 48 saat boyunca kurutulmuştur.

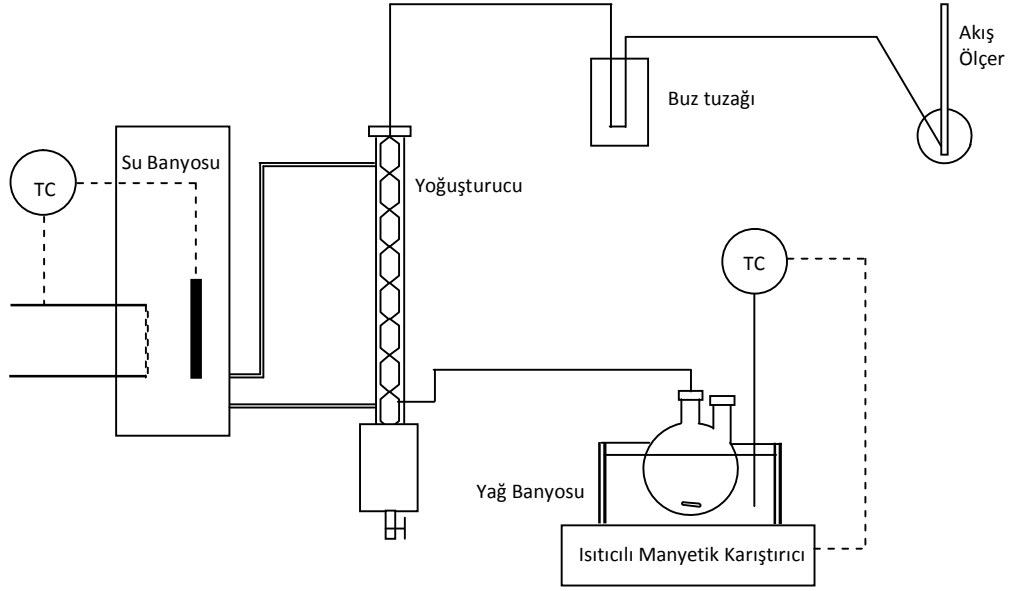


Şekil 3.3 Kristalizasyon deney sistemi

3.3.3 Katalizör deneyleri

Katalizör deneyleri 250 ml hacme sahip iki boyunlu balon içerisinde yapılmıştır. Reaksiyon başlamadan önce balona 100 ml propanol konulmuştur. Tüm deneylerde manyetik karıştırıcının karıştırma hızı 250 devir/dk, sıcaklık ise 100°C olarak ayarlanmıştır. Deney boyunca çıkan hidrojen gazının hızı ve yağ banyosundaki sıcaklık değerleri kaydedilmiştir. ZnO kristallerinin kataliz etkisinin incelendiği deney sistemi Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Deney boyunca yoğuşturucu sayesinde yapılan soğutma buz

tuzağıyla desteklenmiştir. Buz tuzağı, buz banyosuna daldırılmış U borusundan oluşmaktadır. İçerisinden geçirilen gaz karışımında bulunması muhtemel olan 2-propanol ve asetonun tamamının yoğuşturulması sağlanmış ve böylelikle sadece hidrojen gazının hızı ölçülebilmektedir.



Şekil 3.4 Katalizör deney sistemi

3.4 Elde Edilen Kristallerinin Karakterizasyonu

Kristallerin karakterizasyonu için X ışınları difraktometresi (XRD), elektron tarama mikroskobu (SEM), Fourier transform-infraRed (FT-IR) spektrometresi, spesifik yüzey alanı ölçüm cihazı (Sorptometre), partikül boyut dağılım ölçer (Particle Sizer) ve termogravimetrik analiz cihazı (TG-DTA) kullanılmıştır.

3.4.1 Kalitatif faz (Mineralojik) analizi (XRD)

XRD analizleri İstanbul Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Uygulama Araştırma Merkezi XRD Laboratuvarı ve Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü bünyelerinde bulunan PHILIPS PANalytical PW 3060/40 cihazları ile Cu X-Işını tüpü ($\lambda=1,5405 \text{ Å}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kristal özellikleri $5-90^\circ$ arasında değişen difraksiyon açılarında incelenmiştir. Analizler sırasında ölçüm hassasiyeti $0,026^\circ$ olarak kullanılmıştır.

3.4.2 Elektron tarama mikroskobu (SEM)

SEM analizleri, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi – Gebze bünyesinde bulunan JEOL marka JSM 6335F model elektron tarama mikroskobu ve Marmara Üniversitesi bünyesinde bulunan JEOL marka JSM-5910LV model elektron tarama mikroskobu ile yapılmıştır. Yüksek konsantrasyonda polimer içeren numunelerde 20000 büyütme ve üzerine çıkıldığında elektronların ısıttığı malzemedeki polimer bozulduğu için fotoğraflarda bozulmalar oluşmaktadır. Bu nedenle bazı SEM fotoğrafları daha düşük büyütmelerde verilmiştir. Bazı numunelerin SEM fotoğraflarında görünen farklı morfolojideki bölgeler için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS veya EDX) yapılarak içerikleri saptanmıştır.

3.4.3 Yarı kantitatif elementel analizi (EDS / EDX)

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi – Gebze bünyesinde bulunan Oxford-Inca model ve Marmara Üniversitesi bünyesinde bulunan Oxford-Inca-7274 model EDS/EDX-Yarı kantitatif elementel analiz sistemleri, polimer üzerinde ZnO kristallerinin biriktirmesiyle elde edilen numunelerde çinko ve oksijen varlığını tespit etmek için kullanılmıştır.

3.4.4 FT-IR spektrumları

FT-IR analizleri, dalga boyu aralığı $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ve tarama çözünürlüğü 4 cm^{-1} olarak Bruker Optics Alpha FT-IR Spektrometresi ile ATR tekniği kullanılarak yapılmıştır. Katkı varlığında üretilmiş olan ZnO kristalleri içerisindeki fonksiyonel gruplar ile ilgili geçirgenlik (transmittance) değerleri belirlenmiş ve değerlendirmeler yapılmıştır.

3.4.5 Spesifik yüzey alanı ölçümü (SSA)

Spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı ölçümleri, N_2 sopsiyon/desorpsiyon prensibiyle çalışan ve volümetrik olarak ölçüm yapan, COSTECH marka Kelvin 1042 model sorptometre çok noktalı ölçüm kullanılarak elde edilmiştir. Ölçüm sonuçları cihaz tarafından Brunauer-Emmet-Teller (BET) eşitiği kullanılarak hesaplanmıştır. Analiz yapılacak örnekler 60°C 'de 1 saat helyum gazı geçirilerek uçucu safsızlıkların giderilmesi (Degas) işlemine tabi tutulmuştur.

3.4.6 Partikül boyut dağılımı

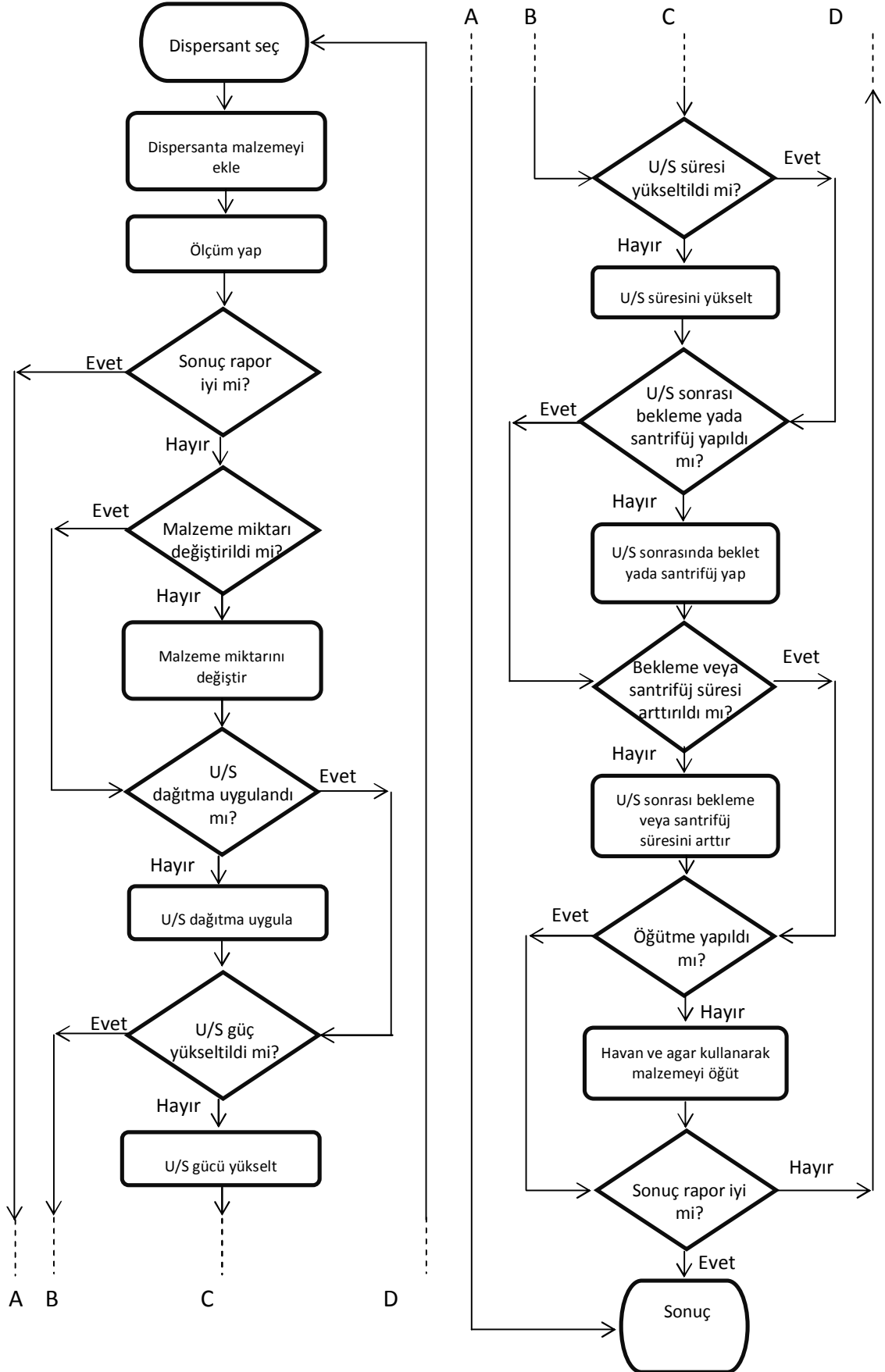
Partikül boyut dağılım ölçümlerinde Malvern, Nano S cihazı kullanılmıştır. Nano-S cihazı Dinamik Işık Saçınımı (Dynamic Light Scattering - DLS) prensibiyle çalışan bir cihazdır ve ölçüm aralığı 0,6 nm ile 6 µm arasında değişmektedir. Ölçümü yapılacak numunenin bir sıvı içerisinde çözünmeden asılı şekilde dağılması ve brownian hareketi yapması ölçüm için çok önemlidir.

Malzemenin kimyasal özellikleri ve partikül boyutuna göre malzemenin ölçüme hazırlanması için ölçüm metotları geliştirilmiştir. Numune hazırlama yöntemleri geliştirilirken deneme yanılma yöntemi kullanılmıştır. Yöntemler hazırlanırken izlenen yol Çizelge 3.1'deki akış diyagramıyla özetlenmiştir.

3.4.7 Termogravimetrik analiz (TG-DTA)

Numunelerin termogravimetrik analizlerinde Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Pyris Diamond TG/DTA cihazı kullanılmıştır. Termogravimetrik analizi yapılacak numuneler, oksijen atmosferinde 10°C/dakika ısıtma hızı kullanılarak, 800°C'ye ısıtılarak analize tabi tutulmuştur.

Çizelge 3.1 Partikül boyut dağılım ölçümü için numune hazırlama akış şeması



4.1 Kristalizasyon Deneyleri

Bu çalışmada, katkısız ve katkı varlığında ZnO kristalleri ÇN ve HMT'nin reaksiyonu ile üretilmiştir. HMT, düşük sıcaklıkta çözelti temelli metotlarda sıklıkla kullanılmaktadır, ancak literatür incelendiğinde rolü tartışmalıdır. HMT'in sulu çözeltiden çinko oksit oluşumunda etkisi şu faktörlerle açıklanabilmektedir [171], [172], [173], [174]:

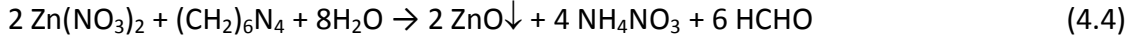
- HMT moleküler yapıda katı-hal faz reaksiyonunda yer alarak gerekli olan reaksiyon koşullarını sağlayabilir ve oluşan ZnO tozunun kristalliğini arttırabilir;
- HMT molekülü ZnO çekirdeğinin ilk oluşumu için bir şablon olarak davranabilir;
- HMT bir yüzey aktif madde gibi davranır ve ZnO partiküllerinin aşırı büyümesini engeller;
- Çinko hidroksit oluşumu sudaki HMT'nin bozunmasıyla oluşan amonyağı tüketmektedir, bu durumda HMT amonyum-hidroksit kaynağı gibi davranır;
- HMT çinko hidroksitten su ve çinko oksit oluşturarak, bir kondenzasyon ajanı gibi davranır.

Bununla beraber, genel olarak kabul edilen HMT'in yavaş ve kararlı bir hidroksit iyonu kaynağı olduğu, böylelikle pH tamponu gibi davrandığıdır. HMT amonyum katyonları ve hidroksil anyonlarına ayrışarak amonyak ve formaldehit'e bozunur (4.1), (4.2), (4.3).





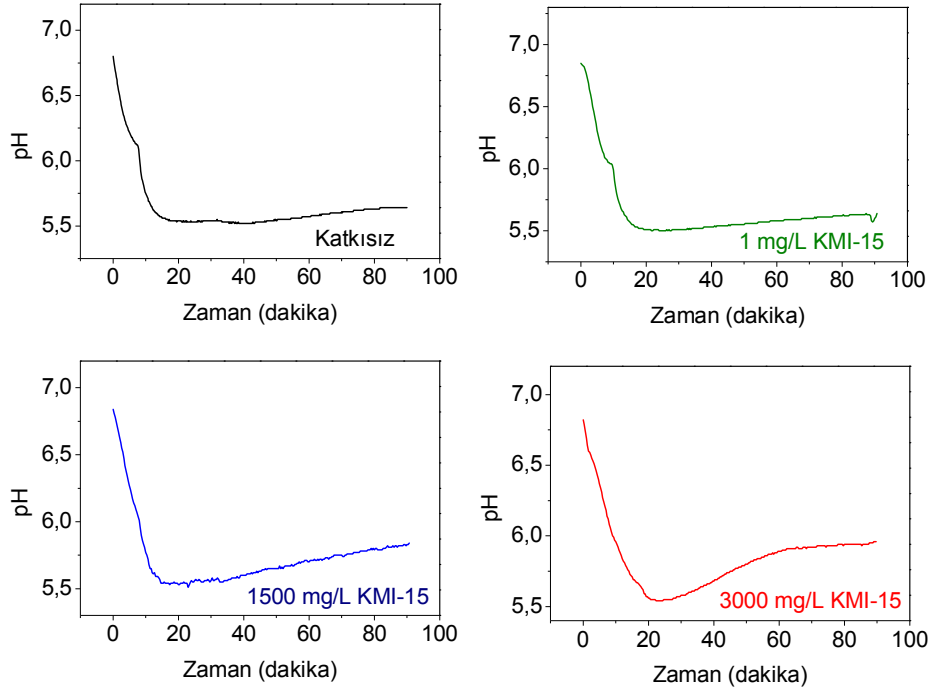
Tüm ZnO oluşum reaksiyonu (4.4)'te verilmiştir.



Katkısı yapılan deneyde çökme başlamadan önce pH değeri 7 civarındadır. Polimer varlığında yapılan deneylerde pH değeri 5,5-6,7 aralığında kalmaktadır. HMT yavaş ve kontrollü biçimde OH⁻ anyonlarını sağladığından pH tamponu gibi davranarak, son pH'ı 5,8 civarında sabitlenmektedir. Bu durum bu deney şartlarında HMT'in pH tamponu gibi davrandığını göstermektedir. Katkısız, 1 mg/L, 1000 mg/L ve 3000 mg/L KMI-15 varlığında yapılan deneyler sonucunda elde edilen pH değişim değerleri Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Çeşitli reaksiyonların pH değerlerinin karşılaştırılması

	Katkısız	1 mg/L KMI15	1000 mg/L KMI15	3000 mg/L KMI15
Başlangıç pH	6,90	6,89	6,88	6,81
En düşük pH	5,41	5,50	5,50	5,54
Düşüş süresi	19,5 dk	21,6 dk	18,6 dk	22,6 dk
Düşüş sonunda sıcaklık	91,2	90,5	90,4	86,4
Son pH	5,69	5,70	5,83	5,99



Şekil 4.1 Çeşitli reaksiyonların pH değerlerinin zamanla değişimi

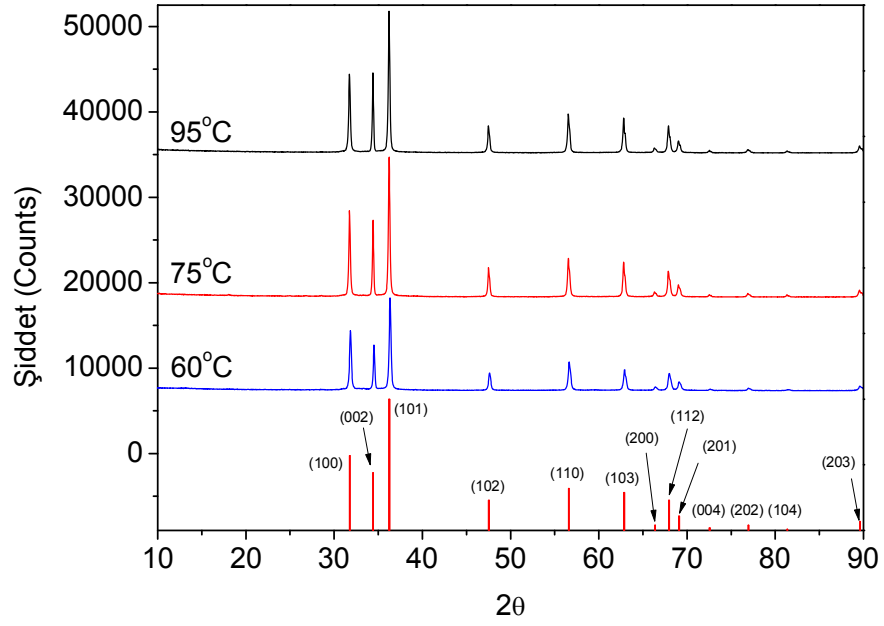
4.1.1 Katkısız çinko oksit kristalizasyonu

Reaksiyon sıcaklıklarının çinko oksit kristalizasyonuna etkisinin gözlenebilmesi amacıyla 30°C, 60°C, 75°C ve 95°C’de deneyler yapılmıştır. 30°C’de yapılan kristalizasyon deneyleri sonunda kristal elde edilememiştir. 60°C’de yapılan kristalizasyon deneylerinde kristal üretilebilmiş olsa da verim çok düşüktür. 75°C’de yapılan kristalizasyon deneylerinde verim yükselmiş ve en yüksek verime 95°C’de yapılan kristalizasyon deneyleriyle ulaşılmıştır. Çizelge 4.2’de değişik sıcaklıklarda elde edilmiş numunelerin XRD analiz pikleri ayrıntılı olarak verilmiş ve sonuçlar incelendiğinde karakteristik piklerin referans ZnO pikleriyle uygunluk gösterdiği görülmüştür. Üretilen toz numunelerin XRD analizleri sonucunda en sık uygunluk gözlenen JCPDS kartı, referans olarak seçilmiştir. Eşleşen 18 farklı referans değeri arasında en fazla uygunluğun JCPDS 01-089-7102 kart numarasında olduğu incelemeler sonucunda bulunmuştur. Bu nedenle tez boyunca karşılaştırılma amacıyla XRD şablonu olarak bu kart referans değeri olarak kullanılmıştır. Referans değeri olarak kullanılan JCPDS 01-089-7102 kartı Ek-A’da verilmiştir. Şekil 4.2’de 60°C, 75°C ve 95°C sıcaklıklarında katkısız yapılan deneyler sonucunda elde edilen malzemelerin XRD analiz sonuçlarının referans piklerle karşılaştırılması yapılmıştır.

Çizelge 4.2 Elde edilen kristallerin referanstaki yön-2θ değerleriyle ilişkilendirilmesi

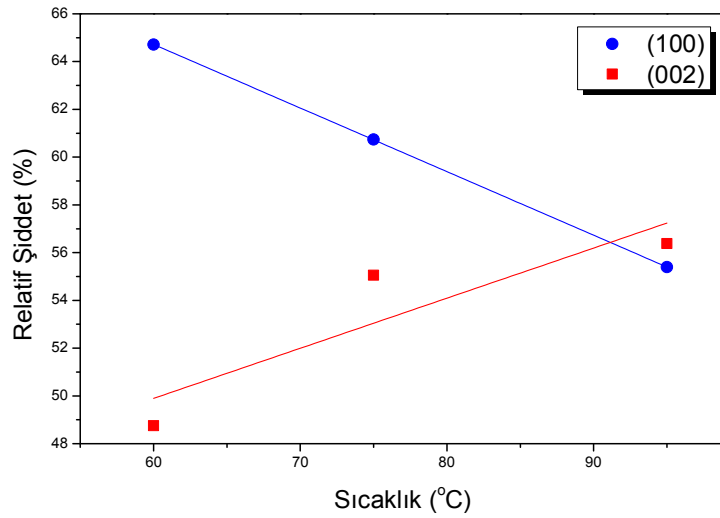
Yön (hkl)	2θ			
	Referans*	60°C	75°C	95°C
100	31,77	31,85	31,74	31,74
200	34,42	34,52	34,4	34,39
101	36,26	36,33	36,22	36,22
102	47,54	47,60	47,49	47,49
110	56,60	56,63	56,53	56,54
103	62,86	62,91	62,81	62,82
200	66,38	66,40	66,30	66,29
112	67,95	67,97	67,88	67,89
201	69,09	69,08	69,01	69,02
400	72,56	72,59	72,53	72,53
202	76,98	76,95	76,87	76,92
104	81,38	81,38	81,33	81,36
203	89,62	89,55	89,54	89,53

* ZnO XRD Referans pikleri JCPDS 01-089-7102 kart numarasına aittir.



Şekil 4.2 Katkısız üretilen ZnO malzemelerin XRD analiz sonucu

ZnO için özellikle önemli olan iki pik değeri bulunmaktadır: Boy ve en değerlerine karşılık gelen (100) ve (002) pikleridir. Bu piklerin XRD analizi sırasında ölçülen relatif şiddet (relative intensity) değerleri incelendiğinde reaksiyon sıcaklığının artışıyla ZnO kristaline ait eni gösteren (100) pikinin küçüldüğü, boyu gösteren (002) pikinin büyüdüğü gözlenmektedir (Şekil 4.3).



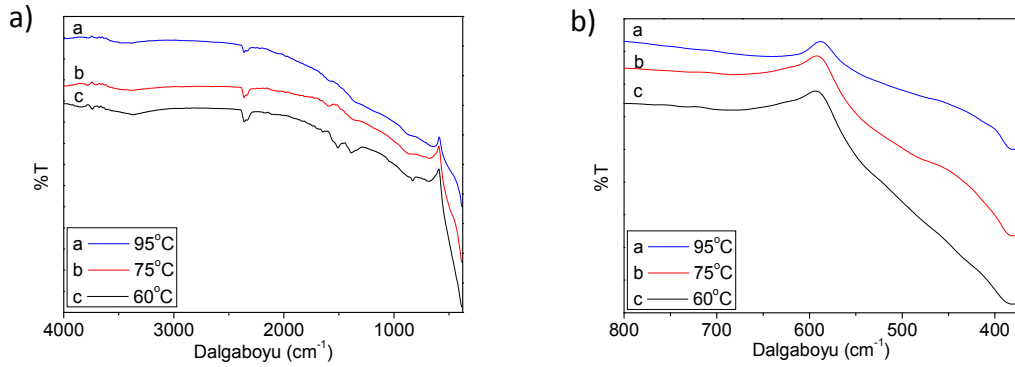
Şekil 4.3 Relatif şiddet değerinin sıcaklıkla değişimi

(2.13) eşitliğinden yapılan hesaplamalar sonucunda 60°C ile 75°C sonuçları karşılaştırıldığında kristalit boyutlarında sıcaklığın yükselişyle artış görülmüştür. 75°C ile 95°C kıyaslandığında aralarında fark bulunmadığı görülmüştür (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3 Sıcaklığın kristalit boyutuna etkisi

Deney no	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	(100) Mesafe (nm)	(002) Mesafe (nm)
D101	60	44,13	53,32
D144	75	52,94	66,64
D131	95	52,95	66,65

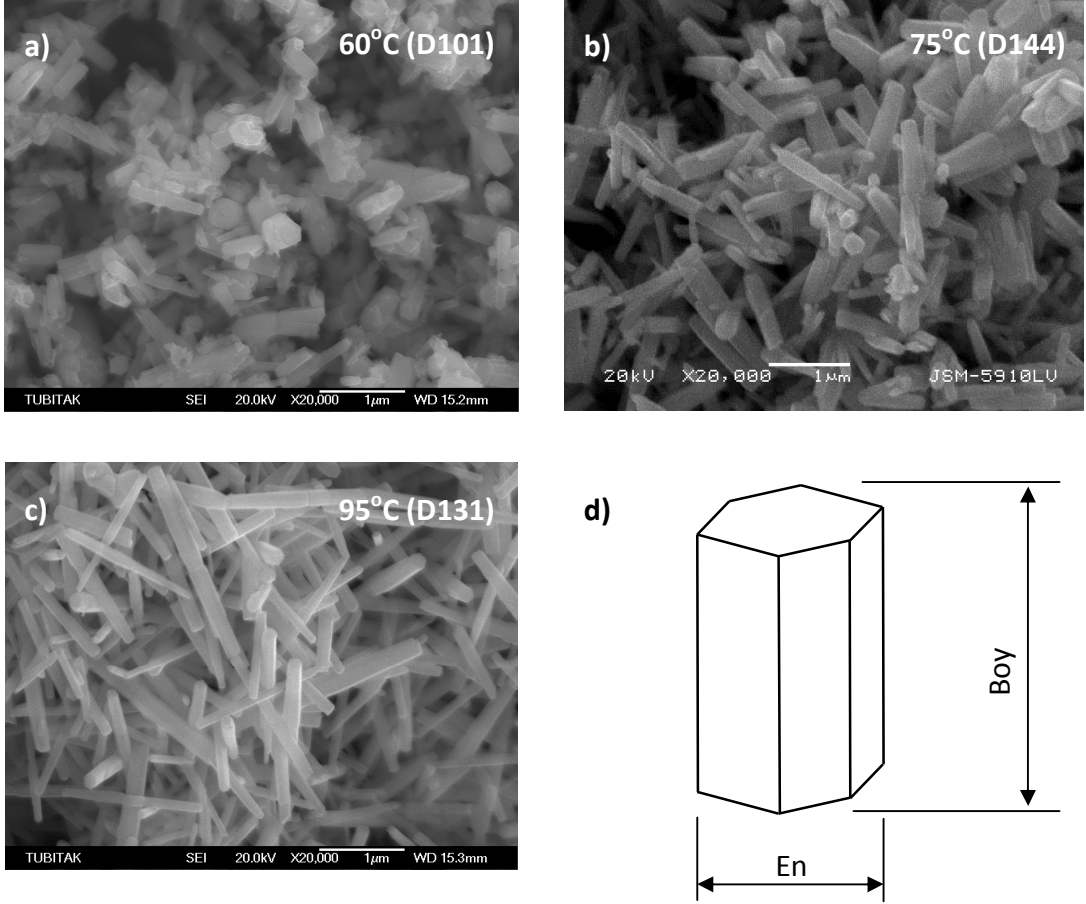
FT-IR sonuçları incelendiğinde üretilen malzemelerin XRD sonuçlarına paralel olarak birbirleriyle uyumlu pikler verdiği gözlenmektedir (Şekil 4.4a). Çinko oksit piki yaklaşık 380-460 cm^{-1} dalgaboyuna denk gelen bölgededir. Piklerin derinliği sıcaklık artışıyla azalmaktadır (Şekil 4.4b). Sırasıyla 3450 ve 2350 cm^{-1} pikleri atmosferik nem ve CO_2 nedeniyle OH^- ve C=O varlığını göstermektedir.



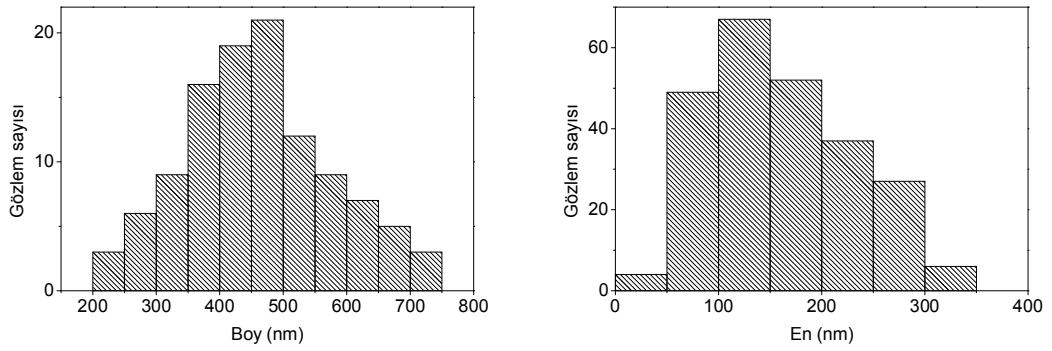
Şekil 4.4 Katkısız üretilen ZnO malzemelerinin FT-IR spektrumları

SEM fotoğrafları incelendiğinde Şekil 4.5'te görüleceği gibi 60°C, 75°C ve 95°C'de elde edilen ZnO kristalleri hekzagonal (Şekil 4.5d) yapıda oluşmuştur. SEM fotoğraflarından boyut dağılım analizi amacıyla yapılan kristal boyut ölçümlerinde Şekil 4.5d'de verilen örnek kristal çizimindeki bölgelerden boy ve en değerleri ölçülmüştür.

60°C'de üretilen kristallerin (D101) SEM fotoğraflarından elde edilen dağılımlar Şekil 4.6'da görülmektedir. Ölçümler sonucunda ortalama boy (OB) ve ortalama en (OE) değerleri sırasıyla 462 ± 112 nm ve 160 ± 68 nm olarak hesaplanmıştır. OB/OE oranı 2,9 olarak bulunmuştur.

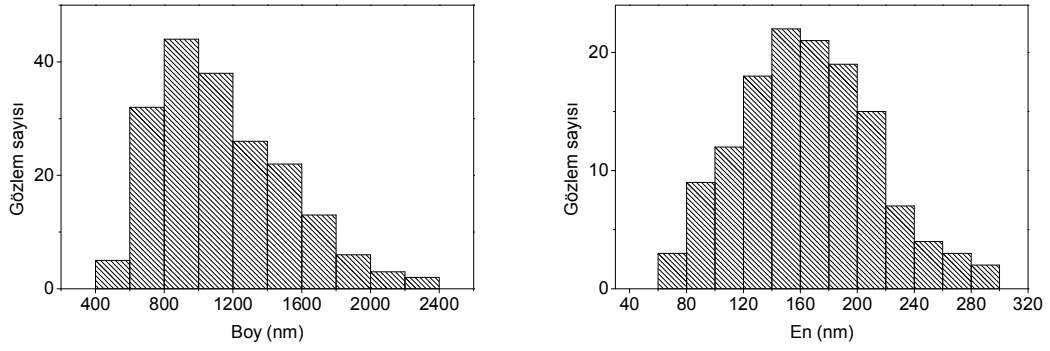


Şekil 4.5 Katkısız üretilen ZnO kristallerinin SEM fotoğrafları ve kristal şekli



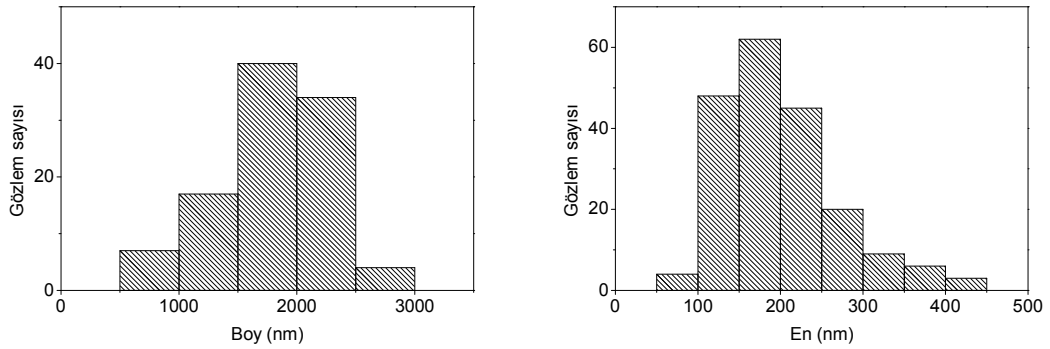
Şekil 4.6 60°C’de katkısız üretilen kristallerin (D101) boyut dağılımı

75°C’de üretilen kristallerin (D144) SEM fotoğraflarından elde edilen dağılımlar Şekil 4.7’de görülmektedir. Ölçümler sonucunda ortalama boy (OB) ve ortalama en (OE) değerleri sırasıyla 1144 ± 375 nm ve 165 ± 47 nm olarak hesaplanmıştır. OB/OE oranı 6,9 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.7 75°C’de katkısız üretilen kristallerin (D144) boyut dağılımı

95°C’de üretilen kristallerin (D131) SEM fotoğraflarından elde edilen dağılımlar Şekil 4.8’de görülmektedir. Ölçümler sonucunda ortalama boy (OB) ve ortalama en (OE) değerleri sırasıyla 1812 ± 467 nm ve 199 ± 69 nm olarak hesaplanmıştır. OB/OE oranı 9,1 olarak bulunmuştur.



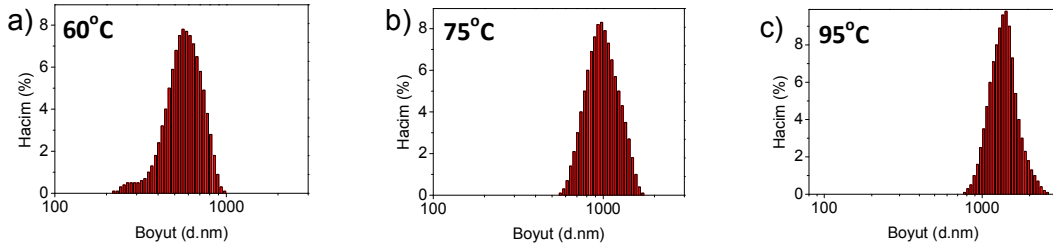
Şekil 4.8 95°C’de katkısız üretilen kristallerin (D131) boyut dağılımı

60°C’de üretilen kristallerin (D101) partikül boyut dağılımı ölçüldüğünde ortalama partikül boyut çapı (Z-ave) 622 nm bulunmuştur. Partikül boyut dağılımı ölçüm cihazından alınan sonuç Şekil 4.9a’da verilmiştir. Ek-B-1’de yapılan ölçümün tüm değerleri verilmiştir.

75°C’de üretilen kristallerin (D144) partikül boyut dağılımı ölçüldüğünde ortalama partikül boyut çapı (Z-ave) 1083 nm bulunmuştur. Partikül boyut dağılımı ölçüm cihazından alınan sonuç Şekil 4.9b’de verilmiştir. Ek-B-2’de yapılan ölçümün tüm değerleri verilmiştir.

95°C’de üretilen kristallerin (D131) partikül boyut dağılımı ölçüldüğünde ortalama partikül boyut çapı (Z-ave) 1683 nm bulunmuştur. Partikül boyut dağılımı ölçüm

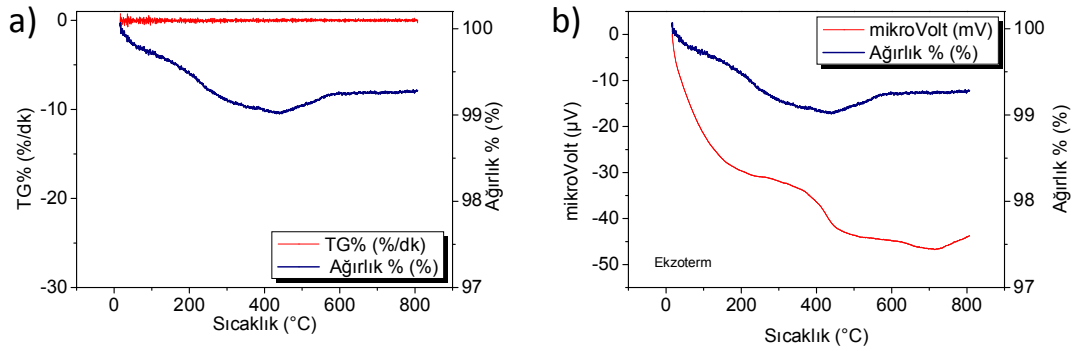
cihazından alınan sonuç Şekil 4.9c'de verilmiştir. Ek-B-3'de yapılan ölçümün tüm değerleri verilmiştir.



Şekil 4.9 Katkısız üretilen numunelerin partikül boyut dağılımı

Tüm spesifik yüzey alanı analizleri çok nokta için yapılmıştır. Ölçüm sonucunda elde edilen BET analizinin raporu örnek olarak Ek-C-1'de verilmiştir. Sırasıyla üretilen kristallerin BET spesifik yüzey alanı 60°C'de 9,5 m²/g, 75°C'de 4,1 m²/g ve 95°C'de 3,1 m²/g olarak ölçülmüştür.

95°C'de üretilen kristallerin (D131) termogravimetrik analizi incelendiğinde 800°C'ye kadar bir reaksiyon olmadığı, sadece yüzey suyunun uzaklaşmasından dolayı % 0,7'lik ağırlık kaybı olduğu görülmüştür. Analiz sonucu Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10 95°C'de katkısız üretilen ZnO numunesinin (D131) a) TG-DTG, b) TG-DTA analiz sonuçları

4.1.1.1 Reaksiyon Sıcaklığının ZnO Kristalleri Üzerine Etkisi

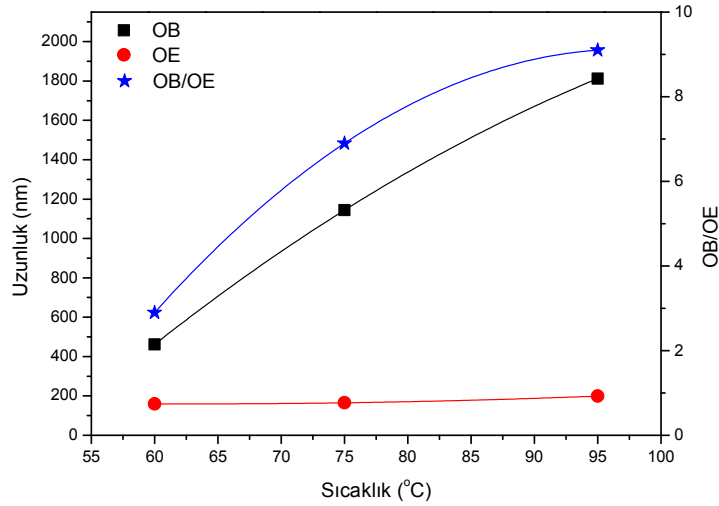
Çizelge 4.4'te farklı reaksiyon sıcaklıklarında üretilen ZnO kristallerinin yapılan analizler sonucunda elde edilen özellikleri verilmiştir. Sıcaklığın artışıyla kristalizasyon sonucunda alınan ürün verimi artmaktadır. SEM fotoğraflarından ZnO kristal morfolojisinin değişmediği görülmüştür. SEM fotoğraflarından yapılan boyut analizlerinden sıcaklık artışıyla OB, OE ve OB/OE oranının büyüdüğü görülmektedir

(Şekil 4.11). Kristal morfolojisi ve boyutunun konsantrasyonla değişimi Şekil 4.12’de verilmiştir.

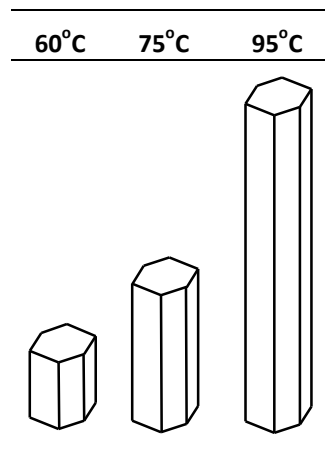
Çizelge 4.4 60°C, 75°C ve 95°C’de katkısız üretilen ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri

Açıklama	60°C (D101)	75°C (D144)	95°C (D131)
Boy (nm)	462 ± 112	1144 ± 375	1812 ± 467
En (nm)	160 ± 68	165 ± 47	199 ± 69
OB/OE	2,9	6,9	9,1
Z-ave (d.nm)	622	1083	1683
Pdl*	0,247	0,196	0,433
BET yüzey alanı (m ² /g)	9,5	4,1	3,1

*Pdl: Polidisperslik indeksi.

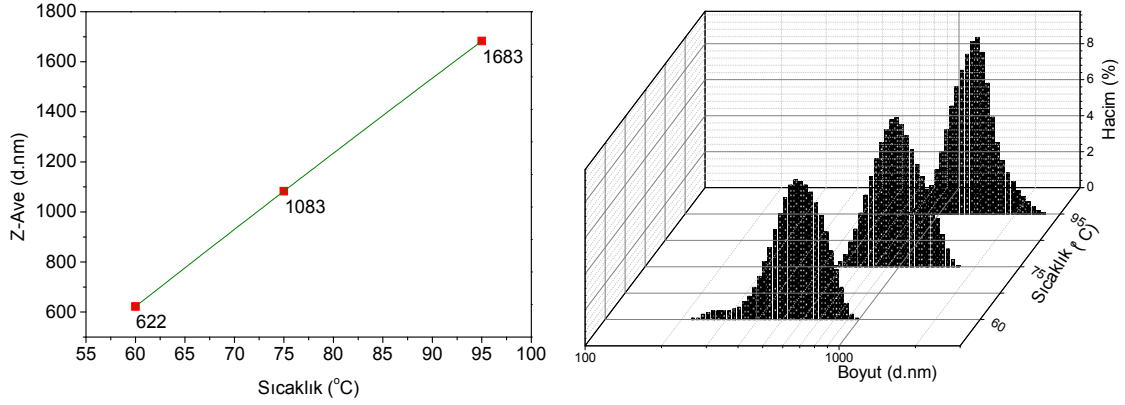


Şekil 4.11 Reaksiyon sıcaklığının kristal boyutuna etkisi



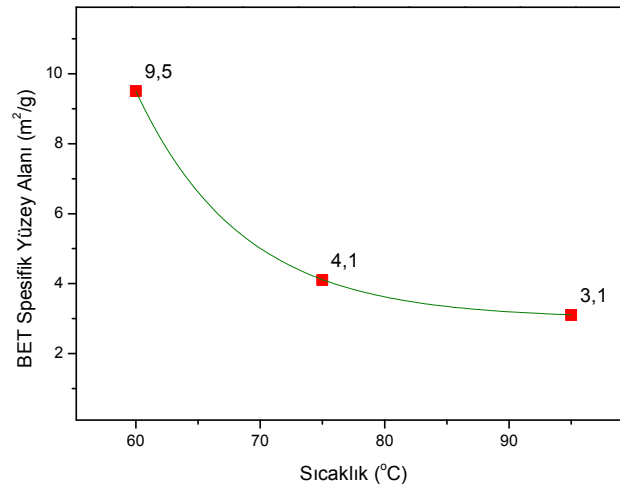
Şekil 4.12 Reaksiyon sıcaklığının ZnO kristal boyutuna etkisi

Reaksiyon sıcaklığının artışıyla partikül boyut dağılımı analizi sonucunda ortalama boyut (Z-ave) değerinin büyüdüğü görülmektedir (Şekil 4.13a). Nano S cihazında yapılan ölçümler sonucunda elde edilen dağılım değerleri sıcaklık artışıyla büyümektedir (Şekil 4.13b).



Şekil 4.13 Reaksiyon sıcaklığının a) ortalama partikül boyutu (Z-ave) ve b) partikül boyut dağılımı üzerine etkisi

Reaksiyon sıcaklığının artışıyla BET spesifik yüzey alanı küçülmektedir (Şekil 4.14). Bu durum kristal boyutlarında meydana gelen artış nedeniyle olmaktadır.

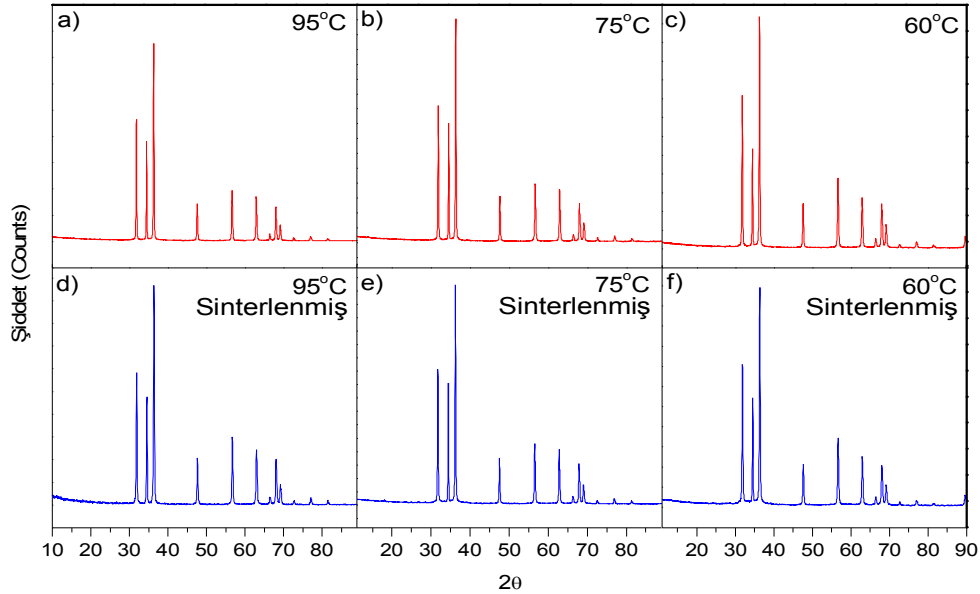


Şekil 4.14 Reaksiyon sıcaklığının BET spesifik yüzey alanına etkisi

4.1.1.2 Sinterlemenin ZnO kristalleri üzerine etkisi

Sinterlemenin ZnO kristalleri üzerine etkisini incelemek amacıyla, elde edilen ZnO kristalleri 3 saat boyunca 700°C'de sinterlenmiştir. Sinterleme sonrasında elde edilen

ZnO kristalleri sinterleme öncesindeki kristallerle karşılaştırılmıştır. Şekil 4.15 incelendiğinde ZnO kristallerinin 700°C’de sinterlenmesinden sonra da (a, b, c) sinterlenme öncesindeki (d, e, f) kristal yapıyı korudukları görülmektedir.



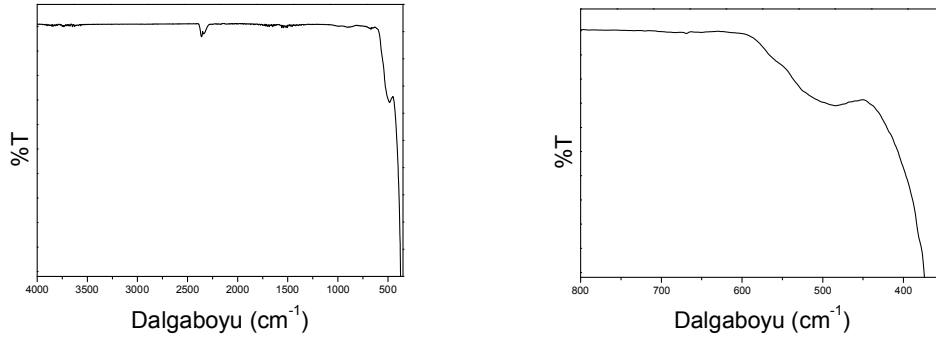
Şekil 4.15 Sinterleme öncesinde ve sonrasında XRD analiz sonuçları

(2.13) eşitliğinden faydalanılarak hesaplanan boyutlar incelendiğinde 700°C’de sinterleme işlemi öncesi ve sonrası kristalit boyutları arasında farklılık görülmemektedir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5 Eşmolar şartlarda üretilen malzemelerin hesaplanan kristalit boyutları

Deney no	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	(100) 2θ	(100) Mesafe(nm)	(002) 2θ	(002) Mesafe(nm)
D101	-	60	31,83	44,13	34,51	53,32
D144	-	75	31,73	52,94	34,39	66,64
D131	-	95	31,87	52,95	34,53	66,65
SD101	700	60	31,78	44,12	34,43	53,31
SD144	700	75	31,83	52,95	34,49	66,65
SD131	700	95	31,80	52,95	34,40	66,65

95°C’de katkısız üretilen kristallerin sinterleme sonrasındaki FT-IR analizi (Şekil 4.16) incelendiğinde yaklaşık 3450 cm⁻¹ arasında bulunan ve suya ait olan pik görülmektedir. 2350 cm⁻¹ civarındaki atmosferden kaynaklanan CO₂ piki görülmektedir. ZnO’e ait olan pikler 380-460 cm⁻¹ ve civarında gözlenmektedir.



Şekil 4.16 700°C’de sinterlenmiş kristallerin (SD131) FT-IR spektrumları

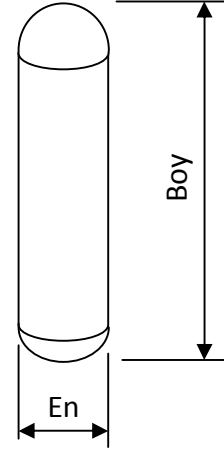
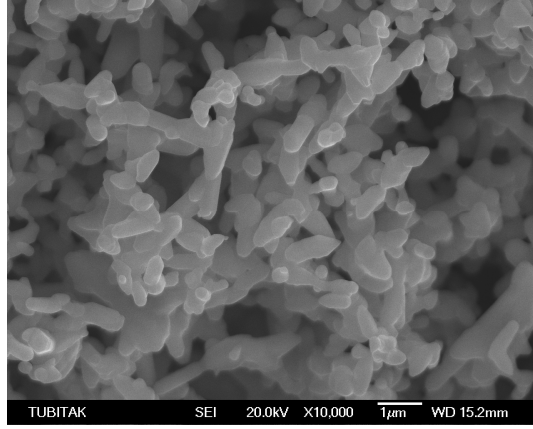
Sinterleme sıcaklığının ZnO kristalleri üzerine etkisini incelemek amacıyla, 95°C’de elde edilen ZnO kristalleri atmosferik koşullarda 700°C ve 1000°C’de sinterlenmiştir. Sinterleme sonrasında elde tüm analiz sonuçları Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6 95°C’de katkısız üretilen malzemenin sinterleme öncesi ve sonrasındaki boyut ve BET yüzey alanı değerleri

Açıklama	(D131)	(SD131)	SD131-1000
Üretim Sıcaklığı (°C)	95	95	95
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	-	700	1000
Morfoloji	Hekzagonal	-	Elipsoidal
Boy (nm)	1812 ±467	-	1984 ±468
En (nm)	199 ±69	-	362 ±72
Boy/En	9,1	-	5,5
Z-ave (nm)	1683	1744	2121
PdI	0,433	0,280	0,031
BET yüzey alanı (m ² /g)	3,1	2,8	1,4

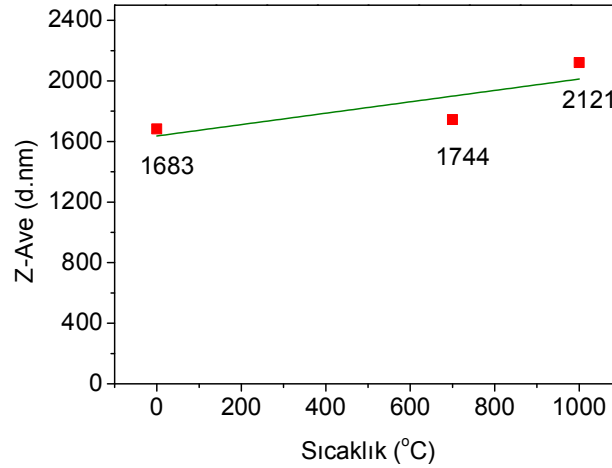
1000°C’de sinterlenen ZnO kristallerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde hekzagonal morfoloji uçları elipsoidal olan çubuklara dönüşmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklığın etkisiyle kristallerin çeşitli noktalardan birbirine kaynamış olduğu görülmektedir (Şekil 4.17a). Kristal morfolojisi ve boyutunun konsantrasyonla değişimi temsili olarak Şekil 4.17b’de verilmiştir.

1000°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen kristallerin OB’u 1984 ±468 nm, OE’i 362 ±72 nm ve OB/OE oranı 3,43 olmaktadır. Sinterleme sonucunda kristallerin OB ve OE’i büyümekte OB/OE oranı ise küçülmektedir.



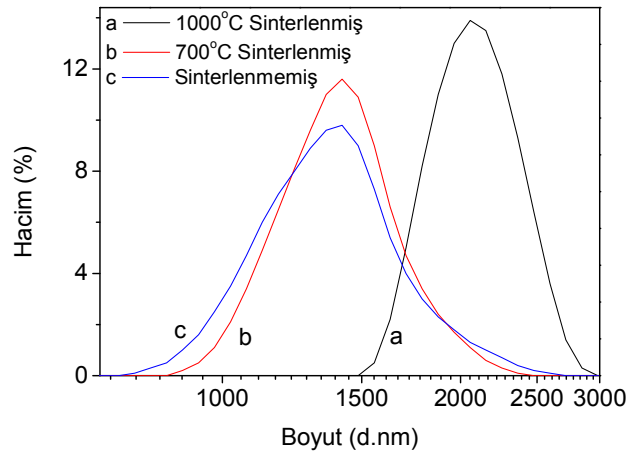
Şekil 4.17 1000°C’de sinterlenmiş ZnO kristallerinin (SD131-1000) a) SEM fotoğrafı ve b) kristal şekli

Z-ave değerleri incelendiğinde sinterleme sıcaklığının artışıyla kristallerin boyutunun büyüdüğü görülmektedir (Şekil 4.18).



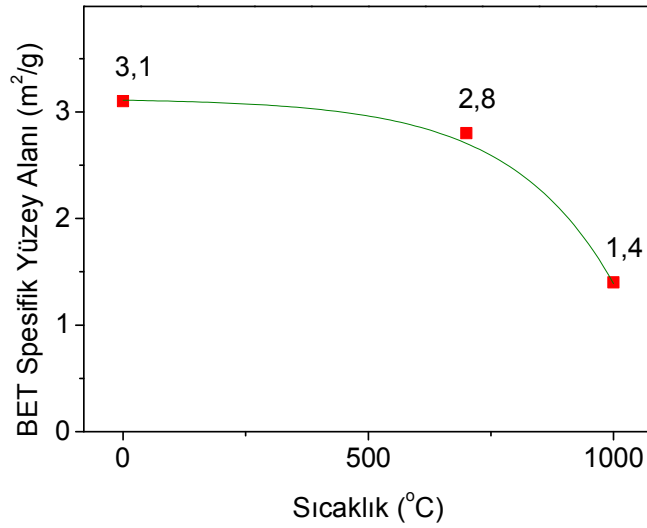
Şekil 4.18 Sinterleme sıcaklığının Z-ave değerine etkisi

Partikül boyut dağılımı ölçümleri incelendiğinde sinterleme etkisiyle dağılım aralığının küçüldüğü gözlenmektedir. 700°C’de sinterlenen kristal dağılımın sinterlenmemiş kristallerin dağılımına yakın olduğu ancak 1000°C’de sinterlenen kristallerin dağılımının 700°C’de sinterlenen kristallere göre daralan bir aralıkta oldukları görülmektedir (Şekil 4.19). Boyutun büyütmesi nedeniyle katkı varlığında üretilen numuneler 1000°C yerine 700°C’de sinterlenmiştir. Böylelikle katkı uzaklaştırılırken sinterleme etkisi ile kristalin büyümesinin önüne geçilebilecektir.



Şekil 4.19 Sinterleme sıcaklığının kristal boyut dağılımına etkisi

BET spesifik yüzey alanı ölçümleri incelendiğinde ZnO kristallerinin 700°C ve 1000°C'de sinterlenmesiyle BET yüzey alanı sırasıyla 2,8 ve 1,4 m²/g olarak ölçülmüştür. Sinterleme sıcaklığının artışı BET yüzey alanının azalmasına neden olmaktadır (Şekil 4.20). Bu durum Obradović vd.'nin yaptığı benzer bir çalışmada [175] görülmüştür.

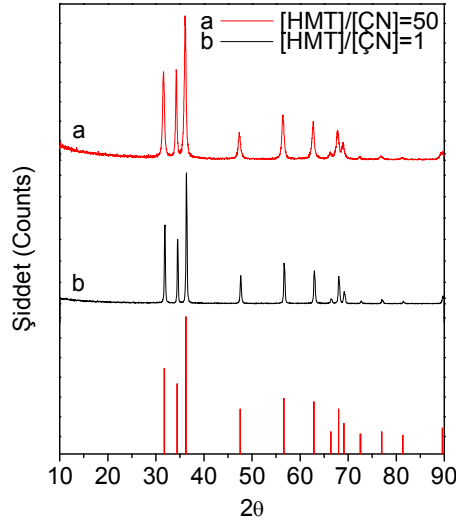


Şekil 4.20 Sinterleme sıcaklığının BET yüzey alanına etkisi

4.1.1.3 Farklı reaktan oranının kristalizasyona etkisi

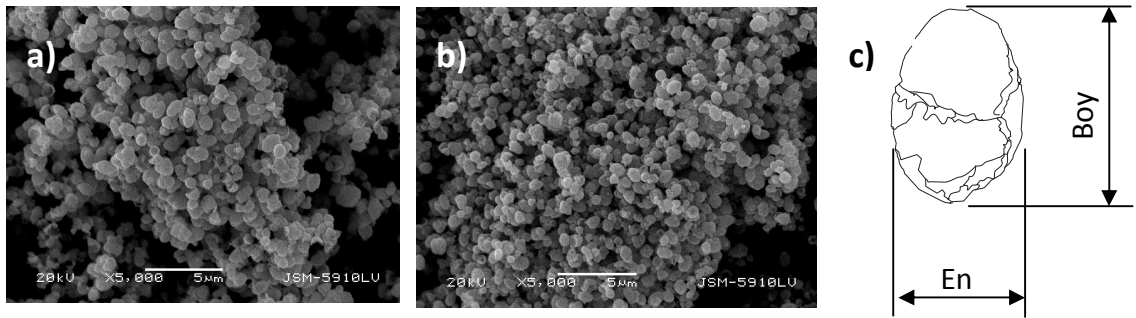
Reaktan oranının etkisini incelemek amacıyla ZnO kristalizasyonu deneyleri reaksiyon sıcaklığı 75°C ve 95°C de tutularak gerçekleştirilmiştir. Deneyler 50 kat fazla HMT

konsantrasyonunda yapılmıştır. Bu deneylerden 95°C de elde edilen kristallerin XRD sonuçları incelendiğinde piklerin ZnO'e uygun olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21 95°C'de eşmolar olmayan ve eşmolar şartlarda üretilen malzemelerin XRD analizi

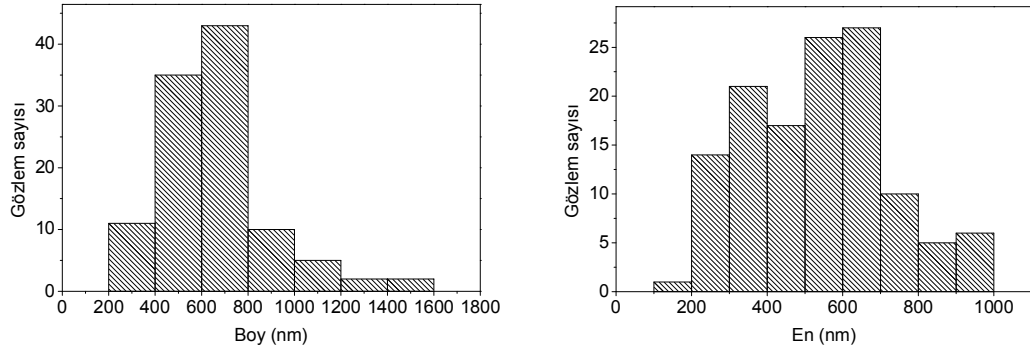
SEM fotoğrafları incelendiğinde 75°C'de (Şekil 4.22a) ve 95°C'de (Şekil 4.22b) yapılan eşmolar olmayan katkısız deneyler sonucunda elde edilen kristallerin morfolojilerinin elipsoid biçiminde olduğu ve reaksiyon sıcaklığı artışının morfolojiye etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Dağılım ölçümlerinde kullanılan boyutlar Şekil 4.22c'de gösterilmiştir.



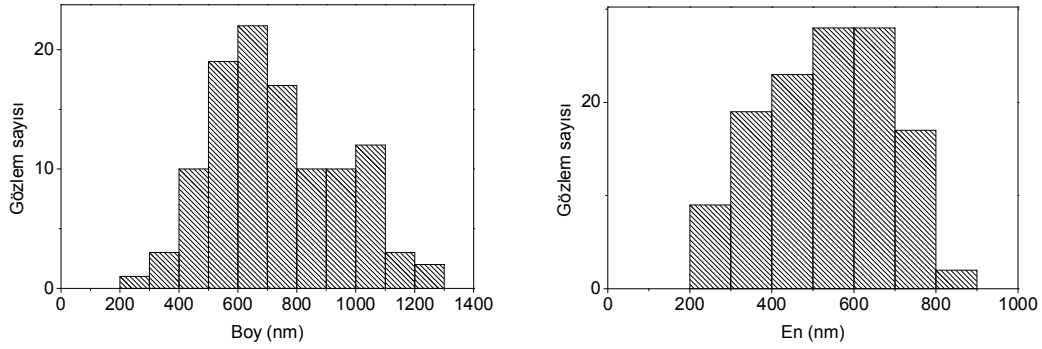
Şekil 4.22 Eşmolar olmayan şartlarda a) 75°C'de üretilen kristallerin (D151) SEM fotoğrafı b) 95°C'de üretilen kristallerin (D152) SEM fotoğrafı c) Kristal şekli

75°C'de (D151) ve 95°C'de (D152) gerçekleştirilen kristalizasyon deneyi sonucunda elde edilen malzemenin SEM fotoğraflarından boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Ölçüm sonuçlarından 75°C'de (D151); OB 659 ± 233 nm, OE 531 ± 183 nm ve OB/OE oranı 1,2

olduğu görülmektedir (Şekil 4.23). 95°C'de (D152); OB 733 ± 214 nm, OE 535 ± 149 nm ve OB/OE oranı 1,4 olarak bulunmaktadır (Şekil 4.24).

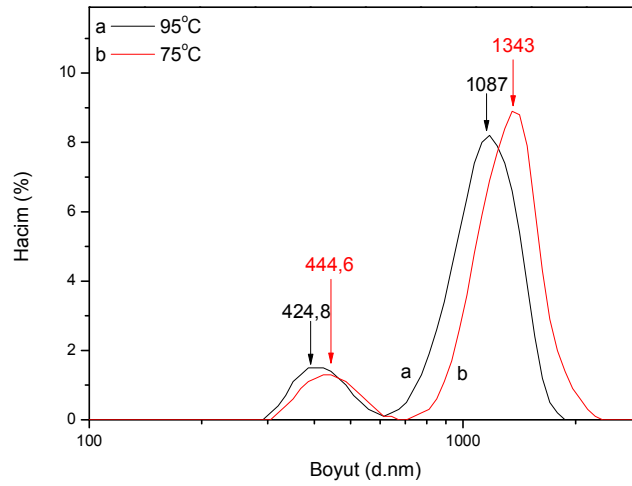


Şekil 4.23 75°C'de eşmolar olmayan şartlarda üretilen kristallerin (D151) boyut dağılımı



Şekil 4.24 95°C'de eşmolar olmayan şartlarda üretilen kristallerin (D152) boyut dağılımı

Şekil 4.25'da verilen partikül boyut dağılımı ölçümleri incelendiğinde sıcaklık artışıyla kristallerin boyutunda büyüme olduğu görülmektedir. Bununla birlikte her iki reaksiyon sıcaklığında da iki ayrı pik oluşması malzemelerde iki ayrı boyut dağılımında kristal oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.25 75°C ve 95°C’de kristallerinin Nano S boyut dağılım analiz sonuçları

75°C ve 95°C’de gerçekleştirilen kristalizasyonlar için BET spesifik yüzey alan sonuçları sırasıyla 11,3 m²/g ve 11,2 m²/g olarak ölçülmüştür.

Eşmolar olmayan reaksiyon şartlarında yapılan kristalizasyon sonuçları Çizelge 4.7’de özetlenmiştir. Eşmolar olmayan şartlarda reaksiyon sıcaklığının artışıyla kristallerin OB değerleri büyümekte, OE değerleri değişmemektedir. Sıcaklığın artışıyla BET spesifik yüzey alanı da değişmemektedir.

Çizelge 4.7 Eşmolarolmayan şartlarda üretilen ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri

Açıklama	75°C (D151)	95°C (D152)
Boy (nm)	659 ±233	733 ±214
En (nm)	531 ±183	535 ±149
Boy/En	1,2	1,4
Z-ave (d.nm)	797	859
Pdl	0,237	0,219
BET yüzey alanı (m ² /g)	11,3	11,2

Eşmolar reaksiyonlarla karşılaştırıldığında eşmolar olmayan reaksiyonlar sonucu elde edilen ZnO kristalleri hekzagonal morfolojiden elipsoid biçimindeki bir morfolojiye dönüşmüştür. Eşmolar olmayan reaksiyonlar sonucu oluşan kristaller eşmolar reaksiyon şartlarında oluşan kristallerden daha küçük boyutlarda oluşmaktadır. Bu duruma paralel olarak BET spesifik yüzey alanları da daha yüksek elde edilmektedir.

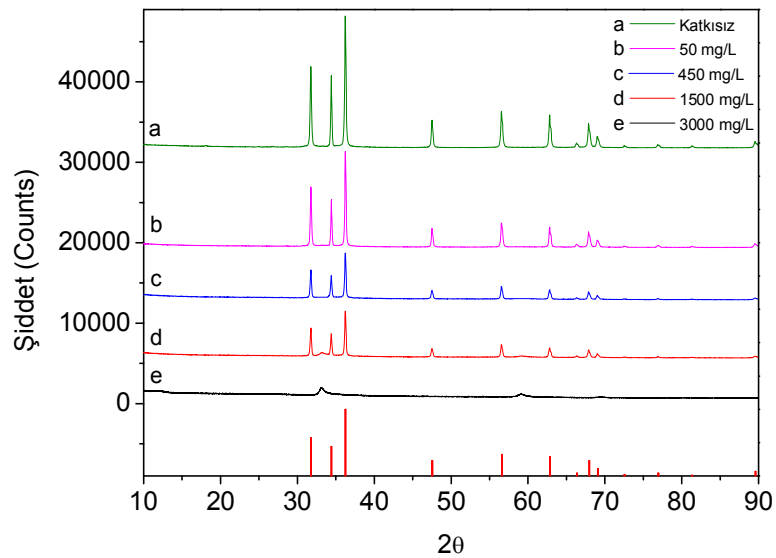
4.1.2 Katkı varlığında çinko oksit kristalizasyonu

Katkı olarak karboksilasyon derecesi 1,5 ve 2,5 olan karboksimetil inülün (KMİ) polimeri için sırasıyla KMİ-15 ve KMİ-25 kodları verilmiştir. Ayrıca Vinilfosfonik Asit- 4-Vinilimidazol kopolimeri (VPA-4VIm), vinilsülfonik asit homopolimeri (VSA) ve lateks (Stiren-Akrilik kopolimeri) ZnO kristalizasyonuna etkileri bu bölümde incelenmiştir. Lateks sırasıyla LS26 ve LS27 olarak kodlanmıştır.

4.1.2.1 KMİ-15 varlığında yapılan kristalizasyon deneyleri

KMİ-15 katkısının 75°C'deki etkisi

75°C'deki KMİ-15 katkısı ile yapılan eşmolar şartlardaki deneyler sırasıyla 10, 50, 150, 450, 1500 ve 3000 mg/L konsantrasyonlarda yapılmıştır. Şekil 4.26'daki XRD analiz sonuçları incelendiğinde 450 mg/L'ye kadar bilinen ZnO kristal yapı şablonuna uygun piklerin yer aldığı görülmektedir. 1500 mg/L konsantrasyonda yapılan analizlerde 2θ değerleri 33° ve 59° olan zayıf şiddette iki pik ortaya çıkmaktadır. 3000 mg/L konsantrasyon değerinde üretilen malzemenin XRD analizinde ZnO pikleri kaybolmakta ve bu zayıf şiddetteki iki pik görünmeye devam etmektedir.

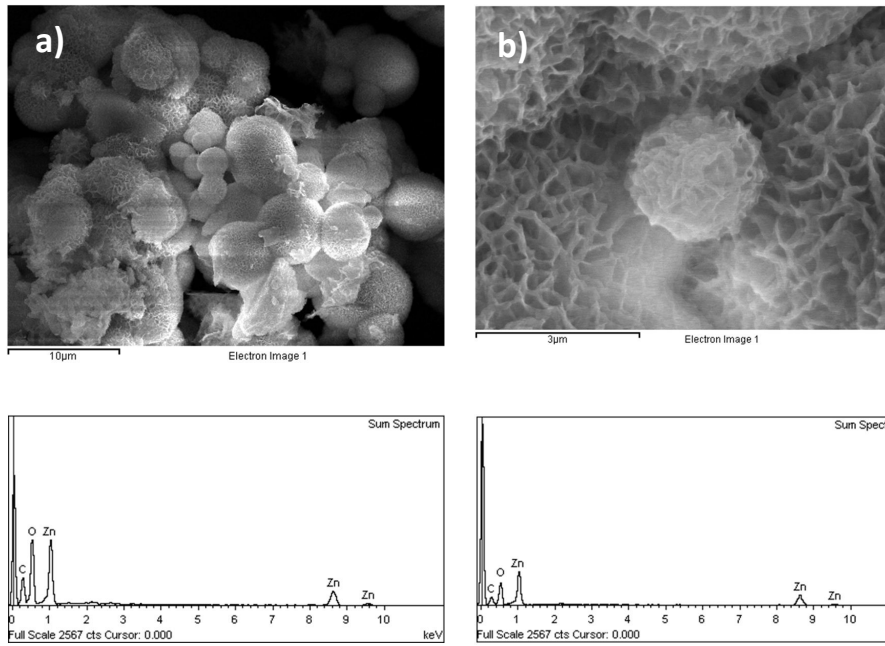


Şekil 4.26 75°C'de KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin XRD analiz sonuçları

1500 mg/L konsantrasyonda üretilen numuneye yapılan SEM analizleri sırasında iki ayrı bölgeden EDX analizi yapılmış ve sonuç olarak yuvarlak morfolojideki yapının Zn, O ve C elementlerinden oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.27 ve Çizelge 4.8). Bu durum ZnO içeren kompozit bir malzemenin oluştuğu şeklinde yorumlanmaktadır.

Çizelge 4.8 75°C’de 1500 mg/L KMI-15 konsantrasyonunda EDX sonuçları

Deney no	Zn (Ağ. %)	O (Ağ. %)	C (Ağ. %)	Zn (Atomik %)	O (Atomik %)	C (Atomik %)
D145 (a)	26,77	43,89	29,35	7,32	49,02	43,66
D145 (b)	40,16	34,78	25,06	12,60	44,59	42,80

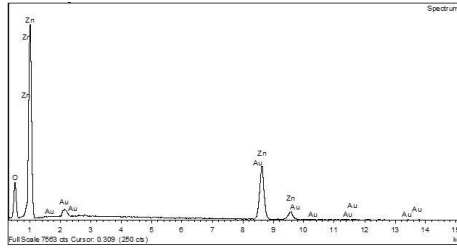
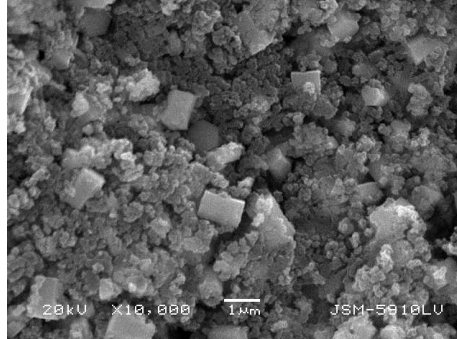


Şekil 4.27 75°C’de 1500 mg/L KMI-15 varlığında üretilen kristallerin EDX analiz sonuçları

Şekil 4.28’da bulunan 150 mg/L konsantrasyonda oluşan kristallerin EDX sonucu incelendiğinde hiç karbon izine rastlanmamasından da mikron boyutta ve nano boyuttaki ZnO kristallerinin polimerle kompozit oluşturmadığı anlaşılmaktadır (Çizelge 4.9).

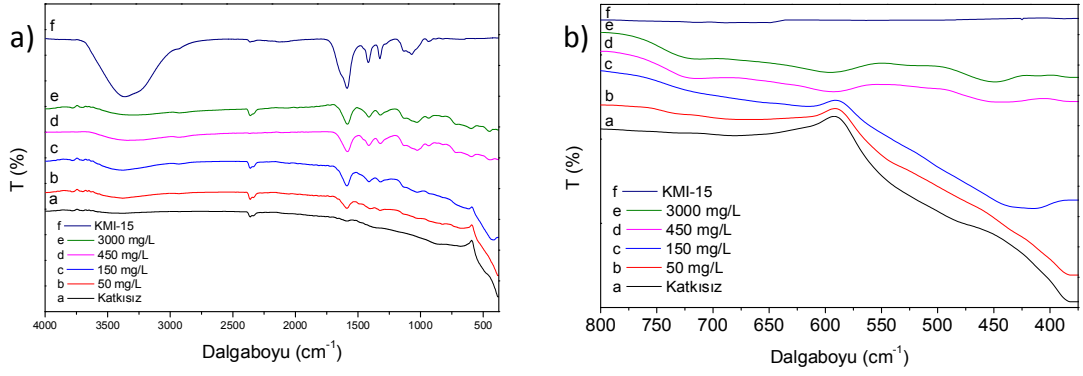
Çizelge 4.9 75°C’de 150 mg/L KMİ-15 konsantrasyonunda EDX sonuçları

Açıklama	Deney no	Zn (Ağ. %)	O (Ağ. %)	C (Ağ. %)	Zn (Atomik %)	O (Atomik %)	C (Atomik %)
150 mg/L	D156	81,20	18,80	-	51,39	48,61	-



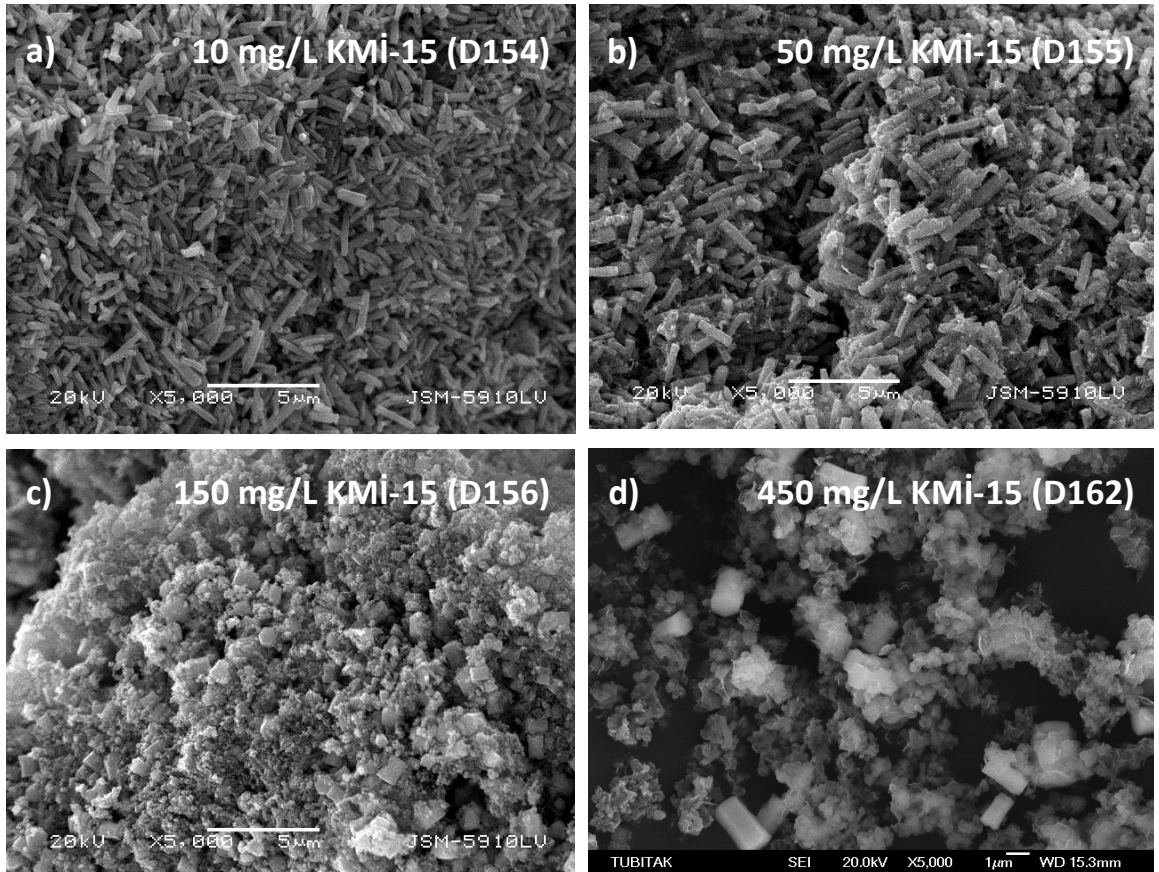
Şekil 4.28 75°C’de 150 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin EDX analiz sonuçları

Çinko oksit KMİ varlığında çöktürüldüğünde KMİ-15 büyüme yüzeylerine adsorblanmaktadır. FT-IR çalışmaları toz bileşimini ve yapıyı daha iyi açıklayabilmek için yapılmıştır (Şekil 4.29). Çinko oksit oluşumu yaklaşık $380-460\text{ cm}^{-1}$ titreşim bantlarıyla gözlenmiştir. 3450 ve 2350 cm^{-1} pikleri sırasıyla atmosferik nem ve CO_2 nedeniyle OH^- ve C=O varlığını göstermektedir. 1200 ve 1600 cm^{-1} arasındaki çoklu bantlar KMİ’nin çeşitli titreşim modlarına karşılık gelir. 1455 , 1586 ve 1415 cm^{-1} de yer alan üç pik sırasıyla karboksilat karakteristik bantları (COO^-), CH_2 gruplarının bükülmesine karşılık gelirken, asimetrik ve simetrik C-O ve COO^- grubunun gerilmesine karşılık gelir. Karşılaştırılan farklı spektrumlar birçok karboksil grubunun kristallerin yüzeyinde ya da içerisinde kaldığını göstermektedir. KMİ-15’e ait olan pikler artan polimer konsantrasyonu ile belirginleşmektedir ki, bu durum polimer miktarının toz numune içerisinde arttığına işaret etmektedir. ZnO ’e ait piklerin sola doğru kaydıkları gözlenmektedir.



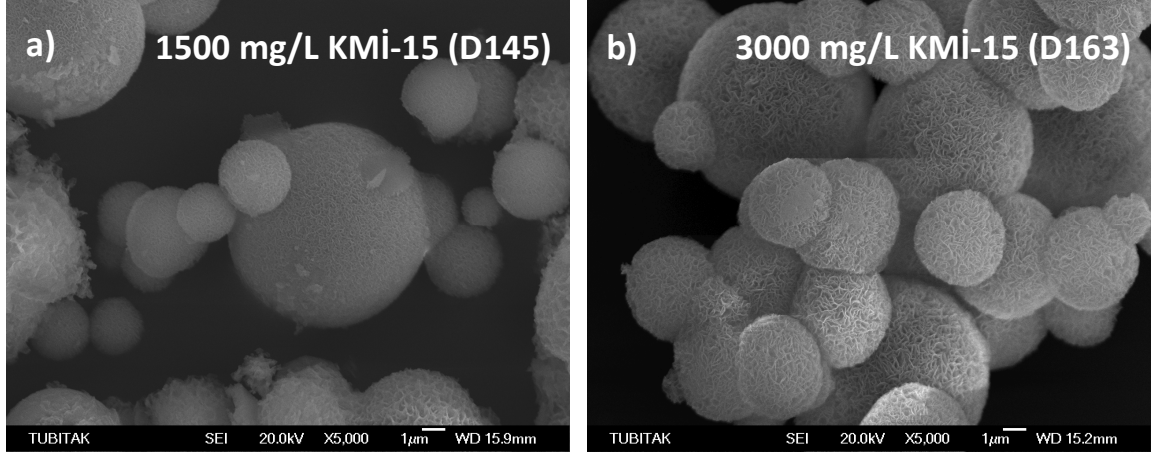
Şekil 4.29 75°C'de KMI-15 varlığında üretilen kristallerin FT-IR spektrumları

Şekil 4.30'da verilen 75°C'de sırasıyla 10, 50, 150 ve 450 mg/L KMI-15 varlığında üretilen malzemelerin SEM fotoğrafları incelendiğinde morfolojinin değiştiği görülmektedir. Malzemenin morfolojisi hekzagonal çubuk yapıdan önce kontakt çift halindeki piramitlere dönüşmekte ardından kontakt çift piramitler orta kısmından incelmektedir. Bu morfolojiye sahip kristallerin görüldüğü konsantrasyonda nano boyutta kristaller ortaya çıkmaktadır. Nano boyuttaki kristaller mikron boyuttaki kristallerden oldukça fazla sayıda gözlenmektedir.



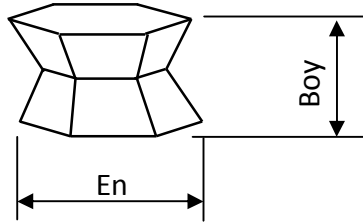
Şekil 4.30 75°C'de KMI-15 varlığında üretilen kristallerin SEM fotoğrafları

Polimer konsantrasyonunda artışı devam ettirildiğinde morfoloji bir kez daha değişmekte ve çok ince yapraklardan oluşan küreler oluşmaktadır. Şekil 4.31’de 1500 mg/L ve 3000 mg/L konsantrasyonlarda elde edilen malzemelerin SEM fotoğrafları verilmiştir.



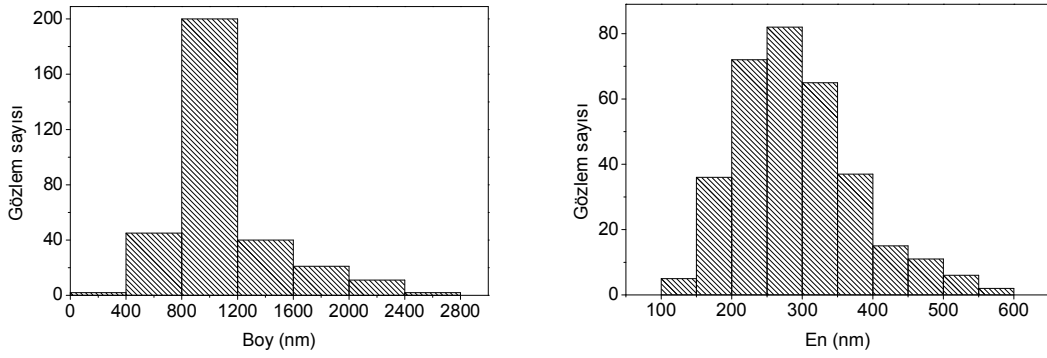
Şekil 4.31 75°C’de KMI-15 varlığında üretilen kristallerin SEM fotoğrafları

Kristal boyut dağılımlarının SEM fotoğraflarından belirlendiği ölçümler sırasında hekzagonal çubuk şeklindeki kristaller Şekil 4.5’te gösterildiği gibi ölçülürken, kontakt çiftlerden oluşan kristaller Şekil 4.32’de gösterilen şekilde ölçülmüştür.



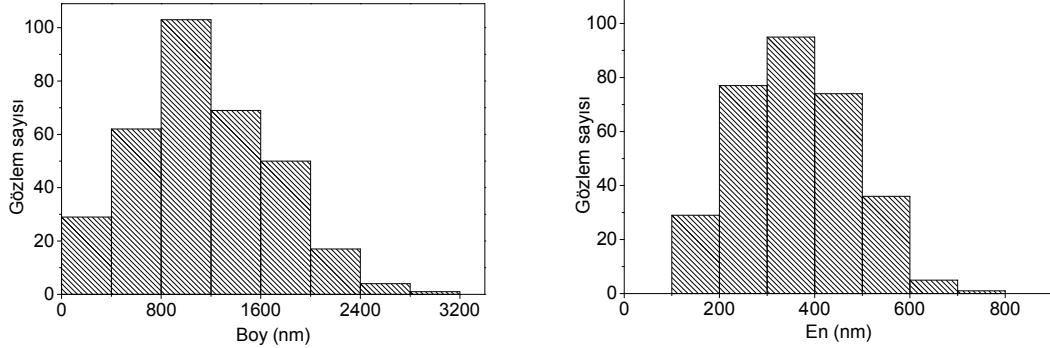
Şekil 4.32 Kontakt çift kristallerin ölçümünde kullanılan yüzeyler

75°C’de 10 mg/L KMI-15 varlığında (D154) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 1094 ± 365 nm, minimum kristal boyutunun 327 nm ve maksimum kristal boyutunun 2606 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.33a). Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 292 ± 84 nm, minimum kristal boyutunun 119 nm ve maksimum kristal boyutunun 585 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.33b).



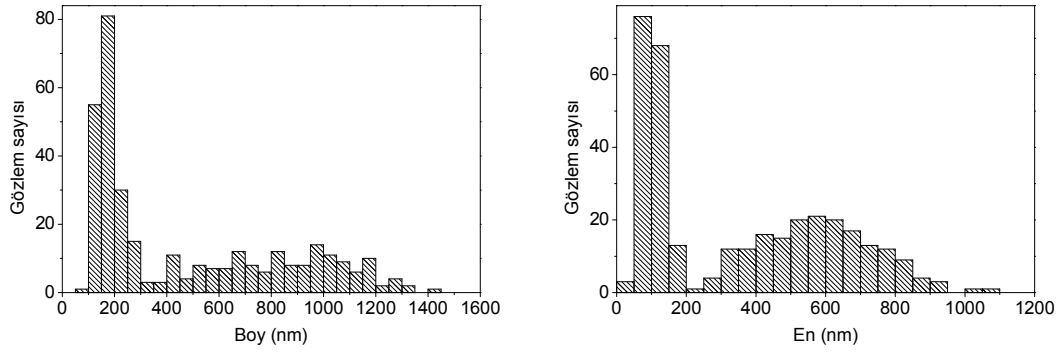
Şekil 4.33 75°C’de 10 mg/L KMI-15 varlığında üretilen kristallerin (D154) boyut dağılımı

75°C’de 50 mg/L KMI-15 varlığında (D155) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 939 ± 548 nm, minimum kristal boyutunun 117 nm ve maksimum kristal boyutunun 2841 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.34a). Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 355 ± 127 nm, minimum kristal boyutunun 75 nm ve maksimum kristal boyutunun 742 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.34).



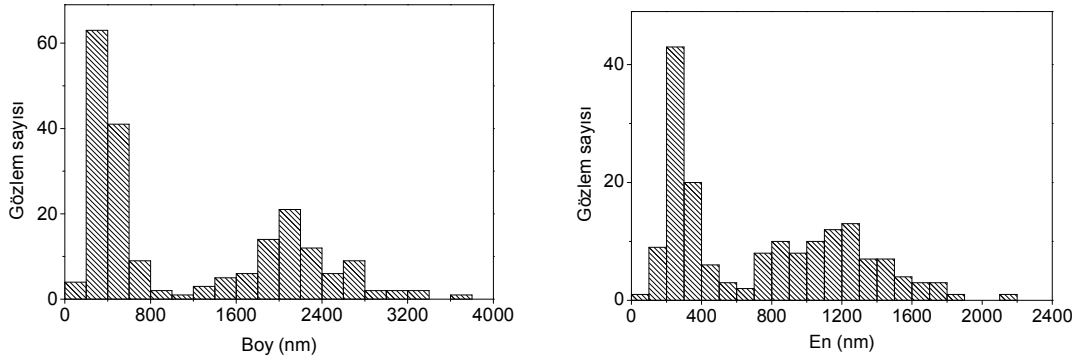
Şekil 4.34 75°C’de 50 mg/L KMI-15 varlığında üretilen kristallerin (D155) boyut dağılımı

75°C’de 150 mg/L KMI-15 varlığında (D156) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 476 ± 371 nm, minimum kristal boyutunun 99 nm ve maksimum kristal boyutunun 1417 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.35a). Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 356 ± 268 nm, minimum kristal boyutunun 43 nm ve maksimum kristal boyutunun 1084 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.35b).



Şekil 4.35 75°C’de 150 mg/L KMI-15 varlığında üretilen kristallerin (D156) boyut dağılımı

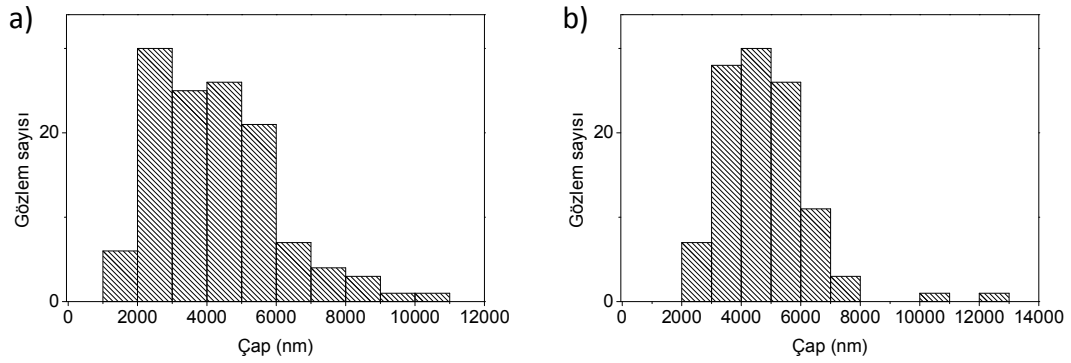
75°C’de 450 mg/L KMI-15 varlığında (D162) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 354 ± 497 nm, minimum kristal boyutunun 167 nm ve maksimum kristal boyutunun 3648 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.36a). Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 304 ± 343 nm, minimum kristal boyutunun 90 nm ve maksimum kristal boyutunun 2189 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.36b).



Şekil 4.36 75°C’de 450 mg/L KMI-15 varlığında üretilen kristallerin (D162) boyut dağılımı

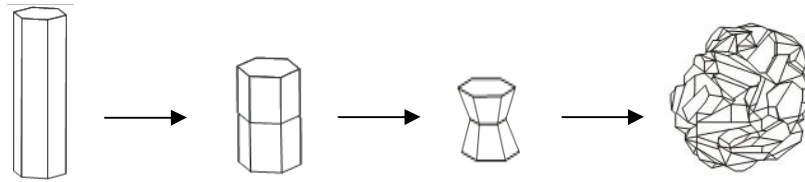
Şekil 4.31a’da verilmiş olan 75°C’de 1500 mg/L KMI-15 varlığında (D145) kristallerin çapları ölçüldüğünde, OÇ değerinin 4199 ± 1771 nm, minimum kristal boyutunun 1119 nm ve maksimum kristal boyutunun 10271 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.37a).

Şekil 4.31b’de verilmiş olan 75°C’de 3000 mg/L KMI-15 varlığında (D163) kristallerin çapları ölçüldüğünde, OÇ değerinin 4791 ± 1457 nm, minimum kristal boyutunun 2127 nm ve maksimum kristal boyutunun 12366 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.37b).



Şekil 4.37 75°C’de KMI-15 varlığında kristal boyut dağılımı: a) 1500 mg/L (D145) b) 3000 mg/L (D163)

Konsantrasyon artışıyla bu ölçümlerden elde edilen dağılımlardan hesaplanan OB değerlerinin küçüldüğü görülmektedir. 1500 mg/L’ye kadar küçülme devam etmektedir. Bu konsantasyondan üretilen malzeme mikro kürelerden oluşmaktadır. Konsantrasyon artışıyla morfoloji değişimi Şekil 4.38’de gösterilmiştir.



Şekil 4.38 75°C’de KMI-15 konsantrasyonunun ZnO kristal morfolojisine etkisi

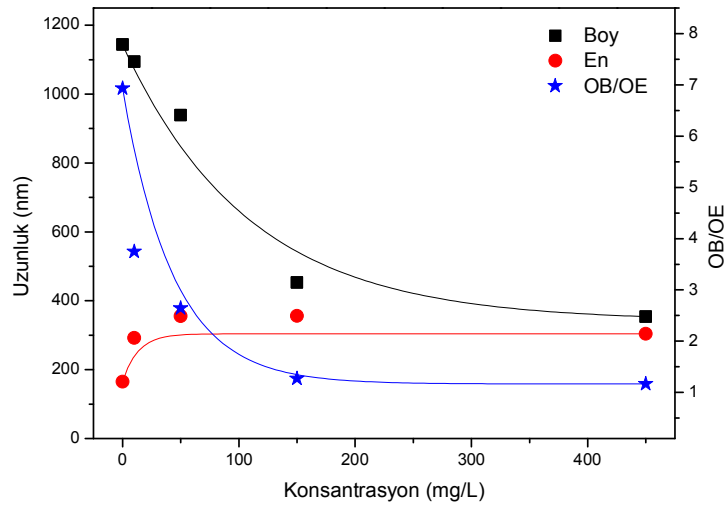
Üretilen malzemelerin boyut analizleri ve BET spesifik yüzey alanı sonuçları hakkında elde edilen değerleri özet olarak Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10 75°C’de KMI-15 varlığında üretilen ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri

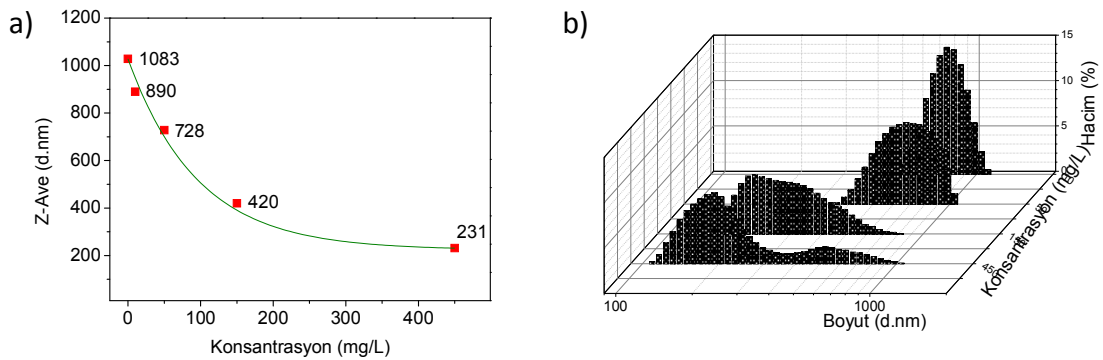
Konsantrasyon (mg/L)	Deney no	BET (m ² /g)	Z-ave (d.nm)	OB (nm)	OE (nm)	OB / OE
0	D144	4,1	1083	1144 ±375	165 ±47	6,9
10	D154	3,8	890	1094 ±365	292 ±84	3,8
50	D155	7,2	728	939 ±548	355 ±127	2,7
150	D156	10,7	420	476 ±371	356 ±268	1,3
450	D162	19,8	231	354 ±497	304 ±343	1,2

Artan KMI-15 konsantrasyonu sonucu OB küçülmekte, OE büyümekte ve OB/OE değeri ise küçülmektedir. Şekil 4.39’da OB, OE ve OB/OE değerlerinin değişimi gösterilmiştir.

SEM fotoğraflarından yapılan boyut dağılımları parçacık boyut dağılımı ölçüm cihazında yapılan analiz sonuçlarıyla paraleldir. Cihaz kullanılarak yapılan partikül boyut dağılımı ölçümleri Şekil 4.40'ta verilmiştir. Konsantrasyon artışıyla dağılım aralığının büyüdüğü görülmektedir. SEM fotoğraflarında görülen nano boyuttaki ZnO kristallerinin cihazla yapılan ölçümlerde de ikinci bir pik verdiği gözlenmektedir. Ayrıca konsantrasyon artışıyla mikron boyuttaki kristallerin yerini nano boyuttaki kristallere bıraktığı gözlenmektedir. 450 mg/L konsantrasyonda en küçük kristal boyutu yaklaşık 100 nm değerine inmektedir. Konsantrasyon artışıyla Z-ave değerinin küçülmesine nano boyuttaki kristallerin neden olduğu düşünülmektedir.

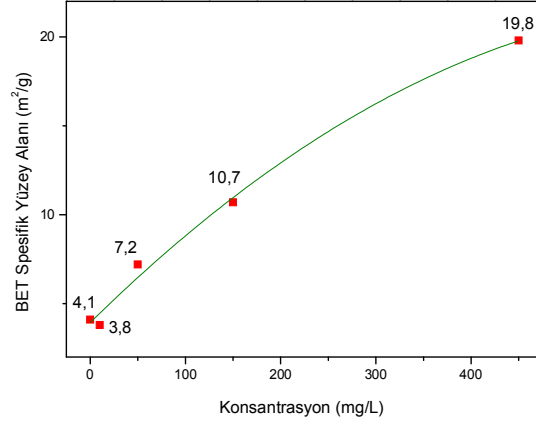


Şekil 4.39 75°C'de KMi-15 konsantrasyonunun kristal boyutuna etkisi



Şekil 4.40 75°C'de KMi-15 konsantrasyonunun a) Z-ave b) partikül boyut dağılımına etkisi

Spesifik yüzey alanı ölçümleri karşılaştırıldığında KMi-15 konsantrasyonunun artışıyla BET spesifik yüzey alanının arttığı gözlenmektedir (Şekil 4.41). Mikron boyutta kürelerin olduğu KMi-15 konsantrasyonlarında BET spesifik yüzey alanı hızla düşmektedir. BET spesifik yüzey alanının konsantrasyonla değişimi Çizelge 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.41 75°C’de KMi-15 konsantrasyonunun BET yüzey alanına etkisi

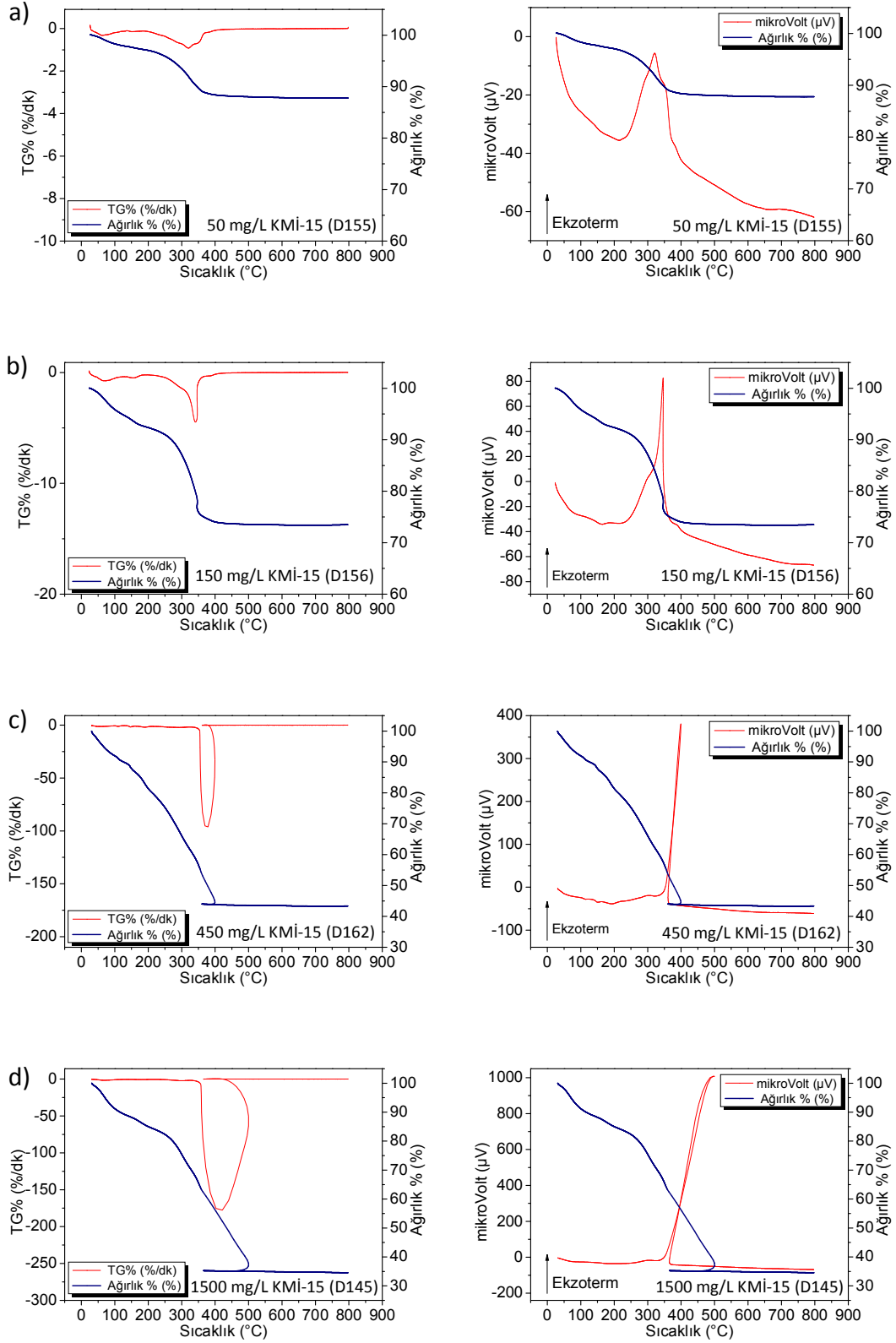
Çizelge 4.11 75°C’de KMi-15 varlığında üretilen malzemelerin BET yüzey alan değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	0	10	50	150	450	1500	3000
BET spesifik yüzey alanı (m²/g)	4,1	3,8	7,2	10,7	19,8	4,3	2,7

75°C’de 50, 150 450 ve 1500 mg/L KMi-15 varlığında üretilen malzemelerin TG-DTG ve TG-DTA analizleri sırasıyla Şekil 4.42’de verilmiştir. 50 mg/L değerinde üretilen malzemede toplam ağırlık kaybı %11 olurken 1500 mg/L değerinde toplam ağırlık kaybı %61,4 olmuştur. Çizelge 4.12’de artan polimer konsantrasyonu ile üretilen malzeme içerisindeki polimer miktarının arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.12 KMi-15 konsantrasyonun % ağırlık kaybına etkisi

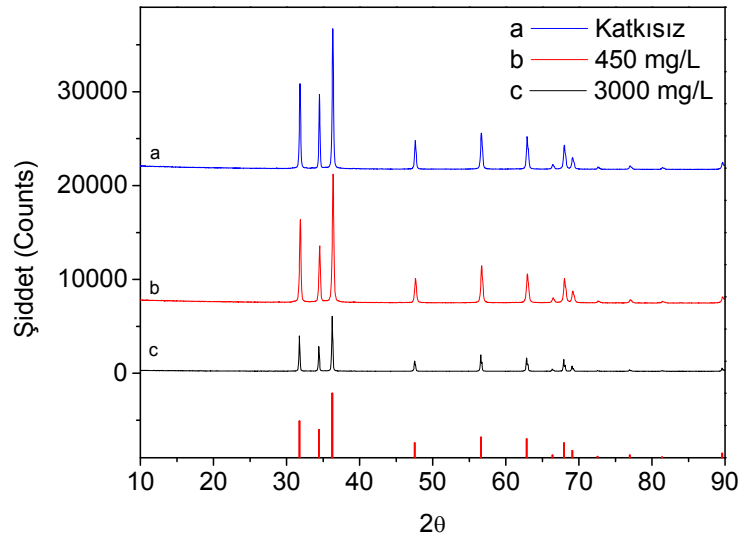
Sıcaklık aralığı (°C)	% Ağırlık kaybı			
	50 mg/L	150 mg/L	450 mg/L	1500 mg/L
30 – 140	2,2	5,7	10,8	11,4
200 – 450	8,8	18,8	37,6	50
30-450 (Toplam)	11	24,5	48,4	61,4



Şekil 4.42 75°C’de KMI-15 varlığında üretilen malzemelerin TG-DTG ve TG-DTA analiz sonuçları

Sinterleme sonrasında katkı miktarının etkisi

75°C’de KMI-15 varlığında elde edilen malzemelerin 700°C’de 3 saat sinterlendikten sonra yapılan XRD analizleri karşılaştırıldığında ZnO şablonuna uygun pikler gözlenmektedir (Şekil 4.43). XRD sonuçları karşılaştırıldığında artan polimer konsantrasyonu ile pik şiddetlerinin azaldığı görülmüştür. Özellikle sinterlenmeden önce 3000 mg/L konsantrasyonda üretilen malzemenin ZnO’ye uygun olmayan zayıf şiddette iki pikten başka bir pik vermediği durumun sinterlenme sonrasında ZnO şablonuna uygun piklerin ortaya çıkmasıyla değiştiği gözlenmektedir.



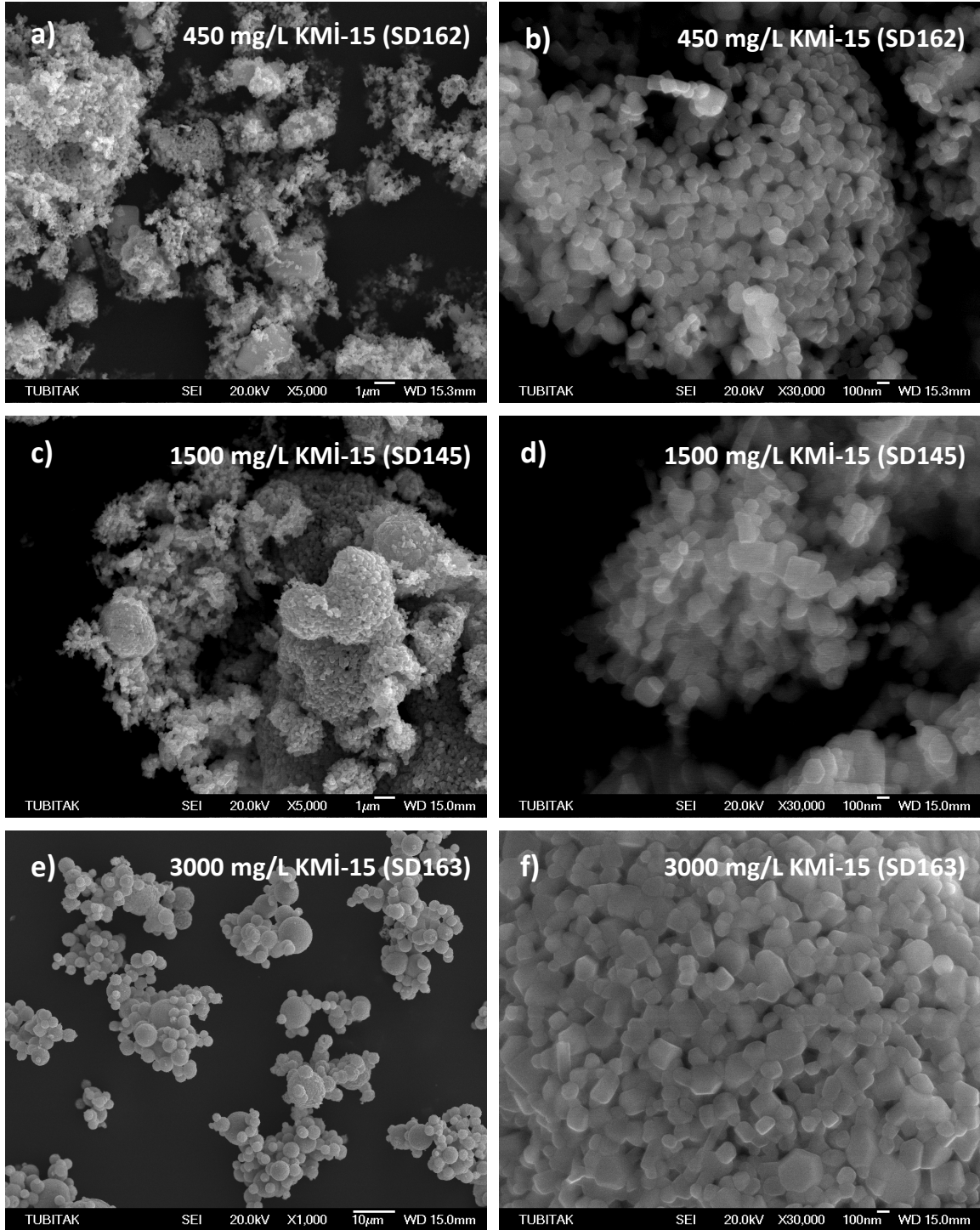
Şekil 4.43 75°C’de üretilen malzemelerin sinterleme sonrasındaki XRD analiz sonucu

XRD analizlerinde ortaya çıkan ZnO piklerinin nedeni, polimerle kaplanmış haldeki ZnO kristallerinin, sinterleme sonrasında polimerin uzaklaşması sonucu ortaya çıkmasıdır.

SEM fotoğrafları (Şekil 4.44a) incelendiğinde 450 mg/L konsantrasyonda düşük büyütme ölçeklerinde az miktardaki mikron boyuttaki ZnO kristallerini kaplayan yığınlar görülmektedir. 1500 mg/L ve üzerindeki SEM fotoğraflarında düşük büyütme ölçeklerinde sinterleme öncesinde olduğu gibi küreler göze çapmaktadır (Şekil 4.44c ve 4.44e). Yüksek büyütme ölçeklerinde bu yığınlar ve küreler incelendiğinde bunların nano boyutta ZnO kristalleri olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.44b, 4.44d ve 4.44f). Ayrıca sinterleme sonucunda, küreleri oluşturan nano boyuttaki kristallerin birbirleriyle kaynaştıkları görülmektedir (Şekil 4.44f).

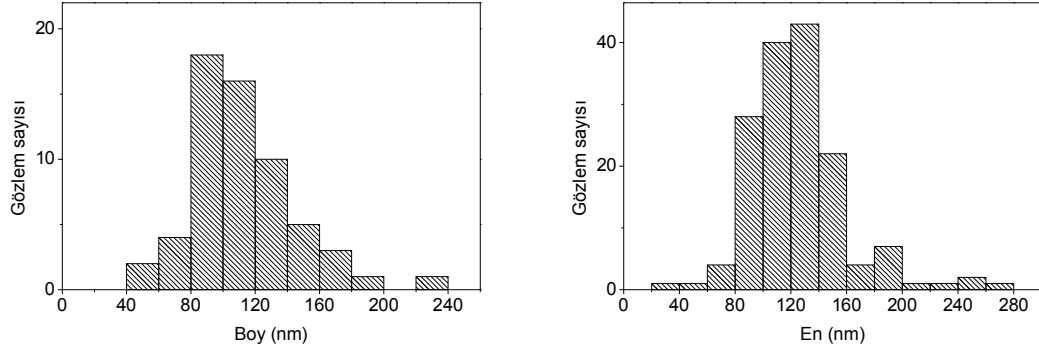
SEM fotoğraflarından yapılan boyut dağılımı analizi sonucu elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında (Çizelge 4.11) OB, OE ve OB/OE değerleri azalmaktadır.

Daha önce mikro kürelerden oluşan malzemenin boyut dağılımı analizleri uygun dağıtma ortamı bulunamadığından yapılamamışken, 700°C’de sinterleme sonrasında KMi-15’in uzaklaştırılmasıyla boyut dağılımı ölçümleri yapılabilmektedir.



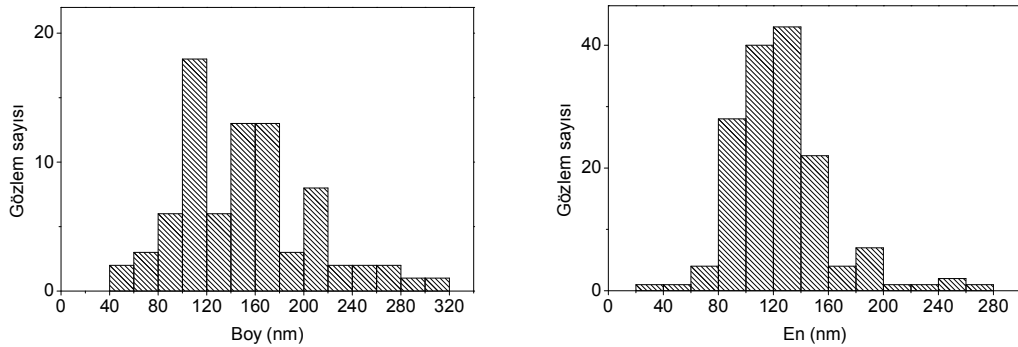
Şekil 4.44 75°C’de KMi-15 varlığında üretilen kristallerin 700°C’de sinterleme sonrasındaki SEM fotoğrafları

450 mg/L KMİ-15 varlığında 700°C'de sinterlenmiş (SD162) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 114 ± 35 nm, minimum kristal boyutunun 39 nm ve maksimum kristal boyutunun 264 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.45a). Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 114 ± 33 nm, minimum kristal boyutunun 52 nm ve maksimum kristal boyutunun 236 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.45b).



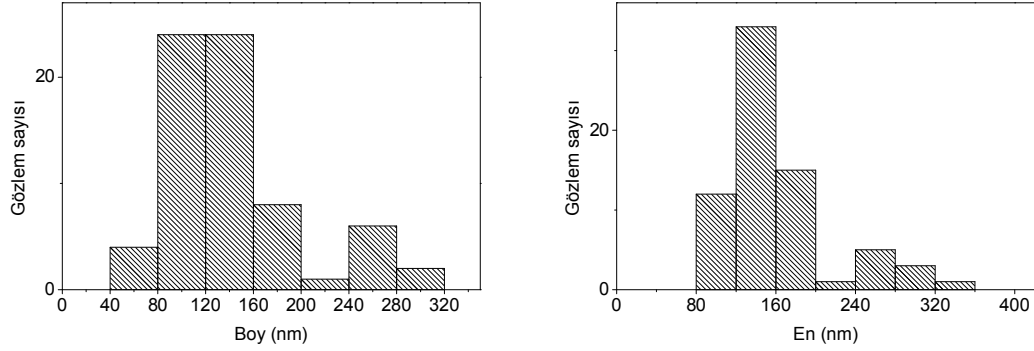
Şekil 4.45 75°C'de 450 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen malzemenin sinterlenmesi sonrasındaki (SD162) kristal boyut dağılımı

1500 mg/L KMİ-15 varlığında 700°C'de sinterlenmiş (SD145) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 151 ± 56 nm, minimum kristal boyutunun 50 nm ve maksimum kristal boyutunun 319 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.46a). Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 164 ± 48 nm, minimum kristal boyutunun 58 nm ve maksimum kristal boyutunun 301 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.46b).



Şekil 4.46 75°C'de 1500 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen malzemenin sinterlenmesi sonrasındaki (SD145) kristal boyut dağılımı

3000 mg/L KMİ-15 varlığında 700°C'de sinterlenmiş (SD163) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 142 ± 57 nm, minimum kristal boyutunun 68 nm ve maksimum kristal boyutunun 307 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.47a).. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 164 ± 56 nm, minimum kristal boyutunun 84 nm ve maksimum kristal boyutunun 351 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.47b).

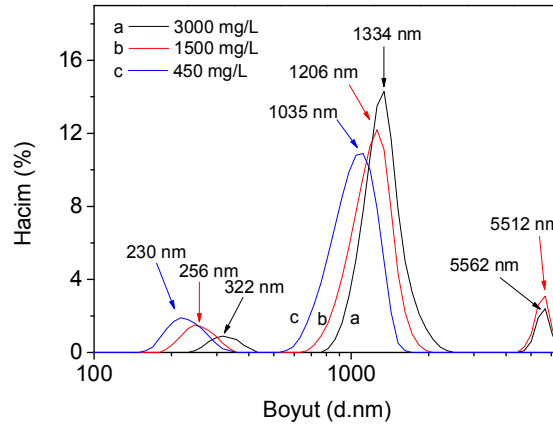


Şekil 4.47 75°C'de 3000 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen malzemenin sinterlenmesi sonrasındaki (SD163) kristal boyut dağılımı

Nano S'te yapılan partikül boyut dağılımı analizleri SEM fotoğraflarından elde edilen sonuçlarla paralel sonuçlar vermektedir. Analiz sonuçlarına göre kristal büyüklüğü polimer konsantrasyonunun artışıyla büyümektedir (Şekil 4.48). Ancak SEM fotoğraflarında nano boyuttaki ZnO kristallerinin birbirleriyle sağlam bir yapı oluşturmaları nedeniyle partikül dağılımı ölçümü sırasında sıvı içerisinde tam dağılmadıkları görülmekte ve böylelikle kristal boyutunun çok üzerinde olan 1035 ile 1334 nm arasında pikler görülmektedir. Bu nedenle parçacık dağılımı ölçümüyle elde edilen ortalama partikül boyutları kristal boyutlarının oldukça üzerinde ölçülmektedir. Çizelge 4.13'de verilen BET spesifik yüzey alanlarının düşmesinin nedeninin, nano boyuttaki kristallerin oluşturduğu topaklanmış yapılar olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.13 75°C'de KMİ-15 varlığında üretilen ZnO numunelerinin 700°C'de sinterlenmesi sonrasındaki boyut ve BET yüzey alanı değerleri

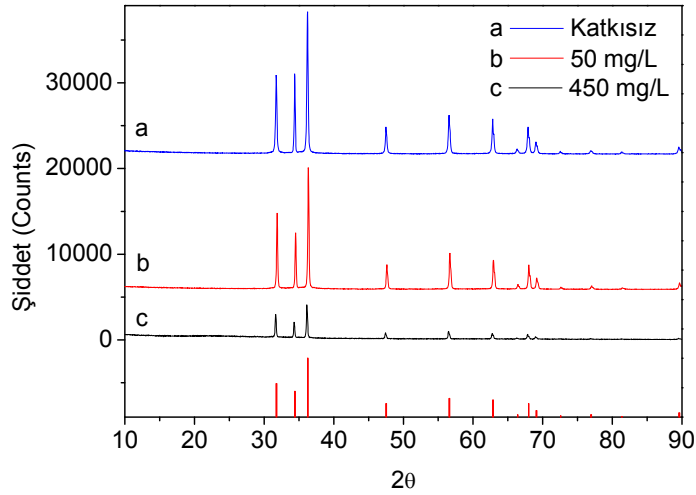
Konsantrasyon (mg/L)	Deney no	BET yüzey alanı (m ² /g)	Z-ave (nm)	OB (nm)	OE (nm)	OB/OE
450	SD162	5,0	772	114 ±35	124 ±33	0,9
1500	SD145	3,5	1199	151 ±56	165 ±48	0,9
3000	SD163	2,7	1682	150 ±53	164 ±56	0,9



Şekil 4.48 75°C’de KMI-15 varlığında üretilen kristallerin 700°C’deki sinterlenmesi sonrasındaki Nano S analiz sonuçları

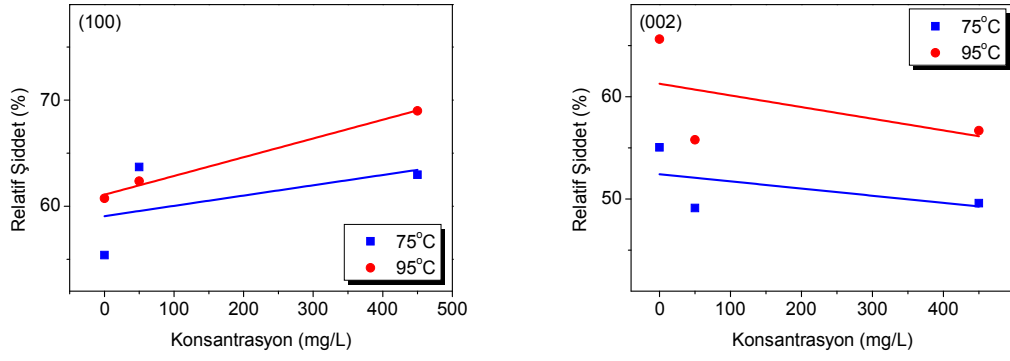
KMI-15 katkısının 95°C’deki etkisi

95°C’deki KMI-15 katkısı ile eşmolar şartlardaki deneyler sırasıyla 1, 10, 50, 150, 450, 1500 ve 3000 mg/L konsantrasyonlarda yapılmıştır. 50 ve 450 mg/L KMI-15 varlığında üretilen malzemelerin XRD analiz sonuçları incelendiğinde ZnO kristal yapı şablonuna uygun pikler elde edilmektedir. Artan KMI-15 konsantrasyonu ile XRD sonuçlarında pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.49).



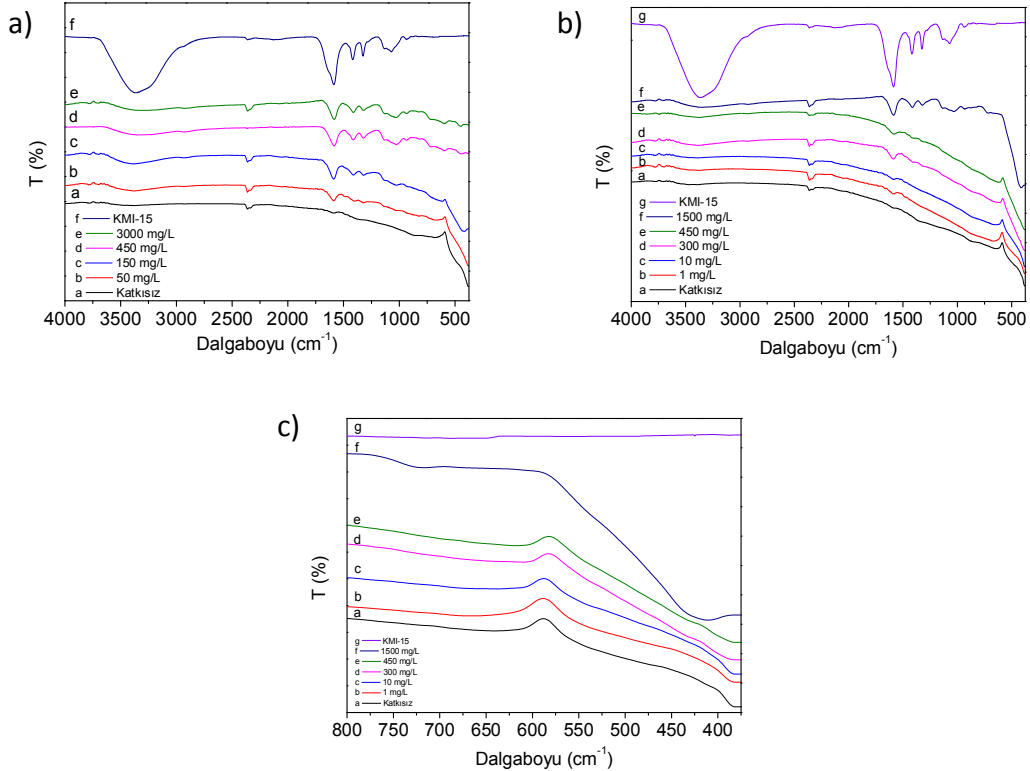
Şekil 4.49 95°C’de KMI-15 varlığında üretilen kristallerin XRD analiz sonuçları

KMI-15 polimerinin varlığında elde edilen numunelerin XRD analizlerinde relatif şiddet değerleri incelendiğinde (100) pik değerinin konsantrasyon artışıyla yükseldiği (002) pik değerinin ise düştüğü görülmektedir (Şekil 4.50).



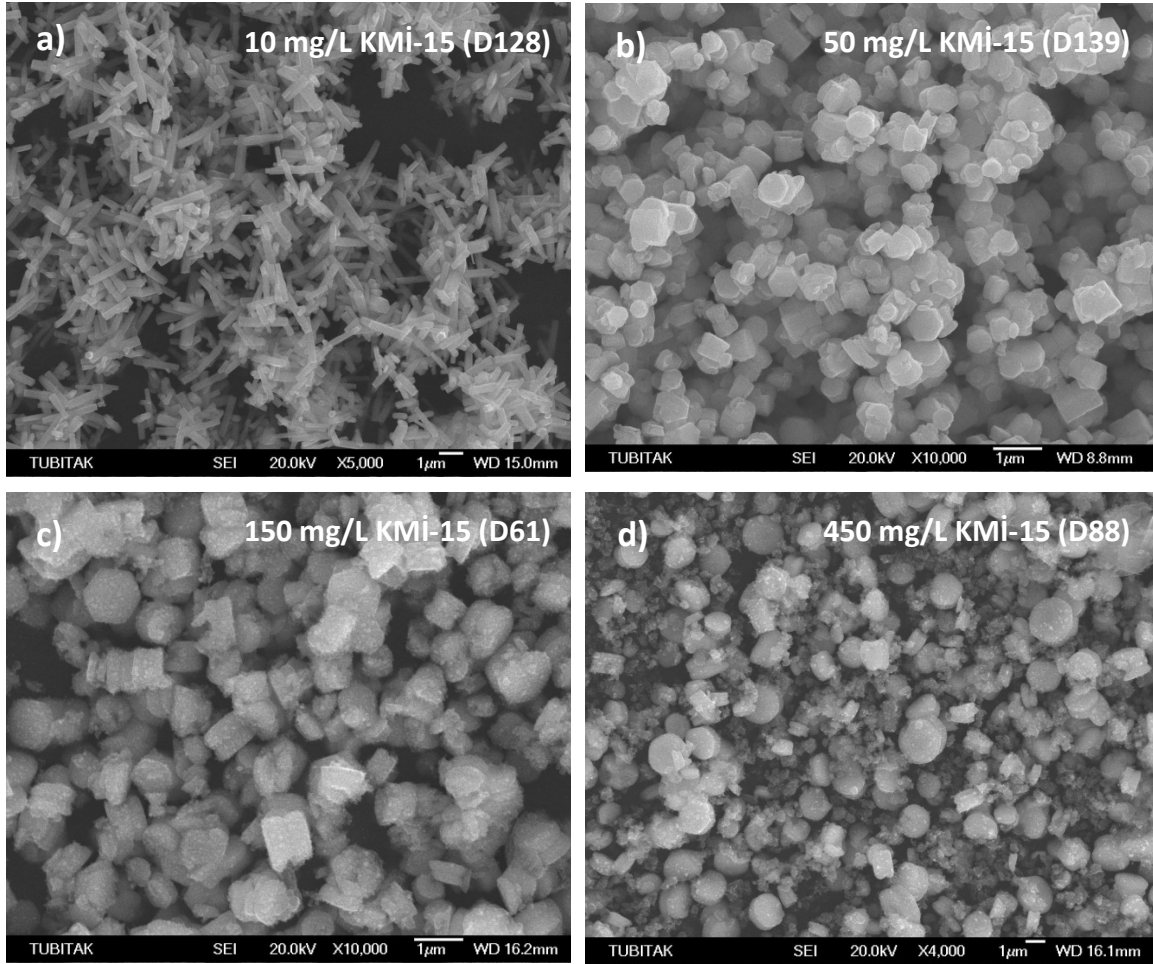
Şekil 4.50 KMI-15 konsantrasyonunun relatif şiddete etkisi

Şekil 4.51a'da 95°C'de eşmolar şartlarda üretilen toz numunelerin FT-IR karşılaştırmaları verilmiştir. Şekil 4.51b'de verilmiş olan 75°C'de aynı şartlar sağlanarak KMI-15 varlığında üretilen ZnO numunelerinin FT-IR sonuçlarıyla aynıdır. Şekil 4.51c'de görüldüğü gibi 400-800 cm^{-1} aralığına bakıldığında KMI-15 konsantrasyonunun artışıyla ZnO piklerinin sola doğru kaydığı ve şiddetinin düştüğü gözlenmektedir.



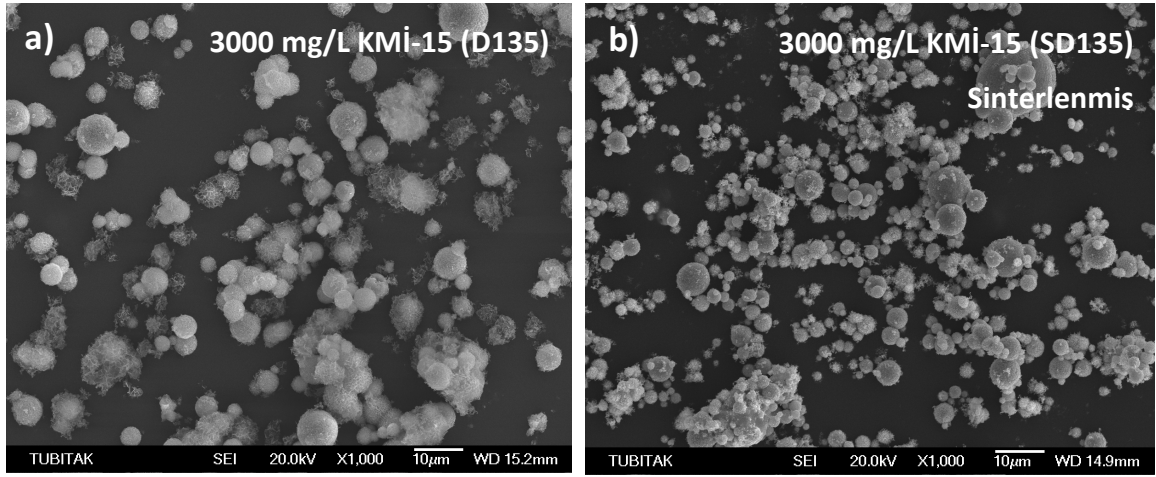
Şekil 4.51 KMI-15 varlığında üretilen numunelerin FT-IR spektrumları: a) 75°C, b) 95°C ve c) 95°C'de ZnO pik bölgesi

Şekil 4.52’de 95°C’de 10, 50, 150 ve 450 mg/L KMi-15 varlığında üretilen malzemelerin SEM fotoğrafları incelendiğinde kristallerin morfolojisi hekzagonal çubuk yapıdan önce kontakt çifte dönüşmekte ve kontakt çift kristallerin görünmeye başladığı konsantrasyonda nano boyutta kristaller ortaya çıkmaktadır.



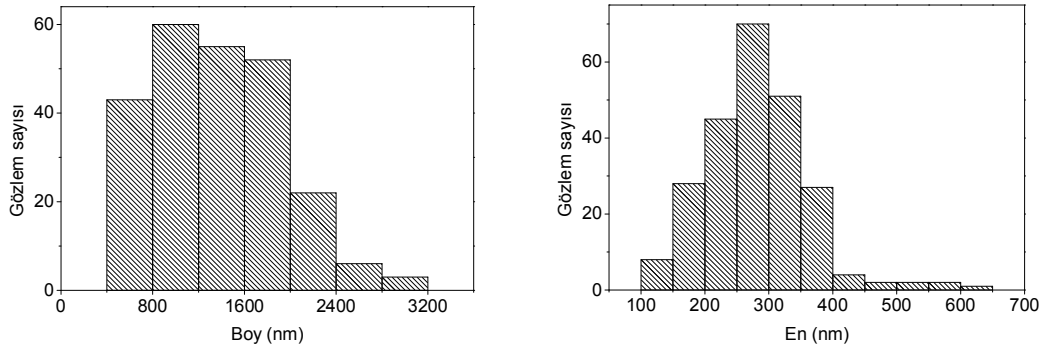
Şekil 4.52 95°C’de KMi-15 varlığında üretilen kristallerin SEM fotoğrafları

Artan konsantrasyonla polimer üzerine büyüyen bu nano kristallerin üzerleri kaplanmakta ve ince yapraklardan oluşan küreler oluşmaktadır (Şekil 4.53a). Bu kürelerin sinterlemesi sonrasında oluşan kristallerin SEM fotoğrafları Şekil 4.53b’de verilmiştir. Mikro boyuttaki küre kristallerden oluşan malzeme 700°C’de sinterlendiğinde küre şeklini korumaktadır (Şekil 4.53).



Şekil 4.53 95°C’de 3000 mg/L KMI-15 varlığında üretilen kristallerin SEM fotoğrafları

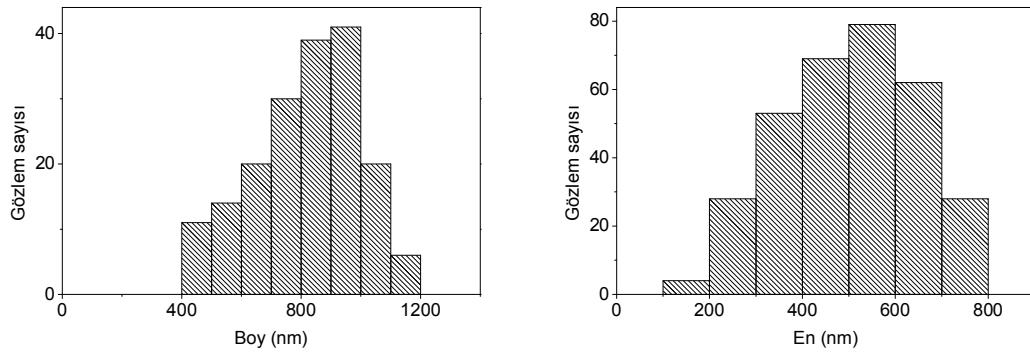
95°C’de 10 mg/L KMI-15 varlığında üretilen malzemelerin (D128) SEM fotoğraflarındaki kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 1360 ± 536 nm, minimum kristal boyutunun 492 nm ve maksimum kristal boyutunun 3042 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 282 ± 87 nm, minimum kristal boyutunun 106 nm ve maksimum kristal boyutunun 786 nm olduğu görülmektedir. D128 numaralı malzemenin boy ve en dağılımları Şekil 4.54’de verilmiştir.



Şekil 4.54 95°C’de 10 mg/L KMI-15 varlığında üretilen kristallerin (D128) boyut dağılımı

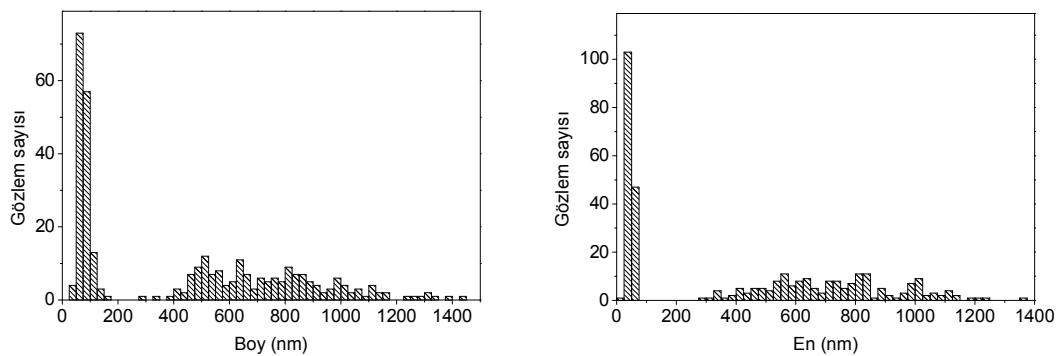
95°C’de 50 mg/L KMI-15 varlığında üretilen malzemelerin (D139) SEM fotoğraflarındaki kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 906 ± 441 nm, minimum kristal boyutunun 453 nm ve maksimum kristal boyutunun 1199 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 505 ± 144 nm, minimum kristal boyutunun 139 nm ve maksimum kristal boyutunun 832 nm olduğu

görülmektedir. D139 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımları Şekil 4.55’de verilmiştir.



Şekil 4.55 95°C’de 50 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin (D139) boyut dağılımı

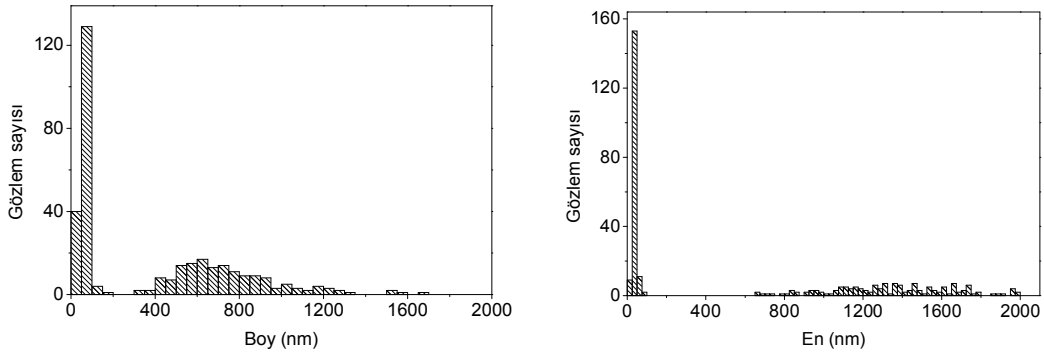
95°C’de 150 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen malzemelerin (D61) SEM fotoğraflarındaki kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 476 ± 378 nm, minimum kristal boyutunun 42 nm ve maksimum kristal boyutunun 2529 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 414 ± 378 nm, minimum kristal boyutunun 23 nm ve maksimum kristal boyutunun 1373 nm olduğu görülmektedir. D61 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımları Şekil 4.56’de verilmiştir.



Şekil 4.56 95°C’de 150 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin (D61) boyut dağılımı

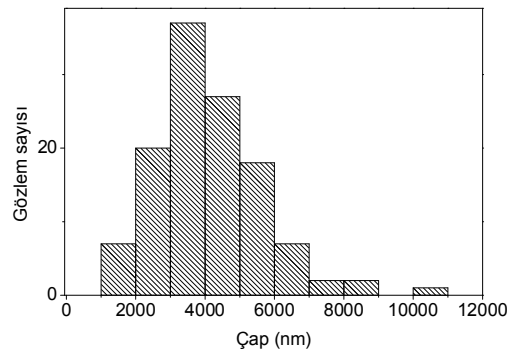
95°C’de 450 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen malzemelerin (D88) SEM fotoğraflarındaki kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 388 ± 385 nm, minimum kristal boyutunun 42 nm ve maksimum kristal boyutunun 2529 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 379 ± 443 nm, minimum kristal boyutunun 23 nm ve maksimum kristal boyutunun 1373 nm olduğu

görülmektedir. D88 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımları Şekil 4.57’de verilmiştir.



Şekil 4.57 95°C’de 450 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin (D88) boyut dağılımı

95°C’de 3000 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen malzemelerin (D135) SEM fotoğraflarındaki kristallerin çapları ölçüldüğünde, OÇ değerinin 4109 ± 1498 nm, minimum kristal boyutunun 1256 nm ve maksimum kristal boyutunun 10053 nm olduğu görülmektedir. D135 numaralı malzemenin çap boyut dağılımı Şekil 4.58’de verilmiştir.



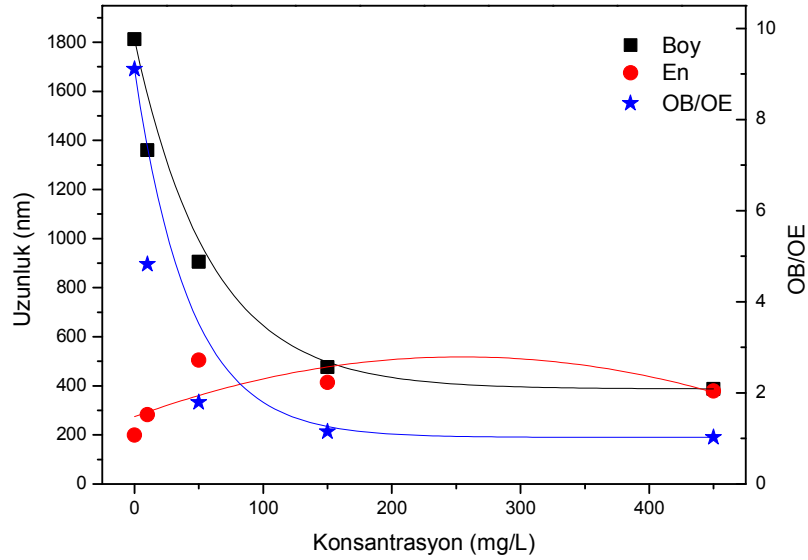
Şekil 4.58 95°C’de 3000 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen kristallerin (D135) boyut dağılımı

KMİ-15 varlığında 95°C’de üretilen malzemelerin boyut analizleri ve BET spesifik yüzey alanı sonuçları elde edilen Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.14 95°C’de KMI-15 varlığında üretilen ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	Deney no	BET (m ² /g)	Z-ave (nm)	OB (nm)	OE (nm)	OB / OE
0	D131	3,1	1683	1812 ±467	199 ±74	9,1
10	D128	3,0	1311	1360 ±536	282 ±87	4,8
50	D139	4,8	984	906 ±441	505 ±144	1,8
150	D61	6,4	473	476 ±412	414 ±378	1,2
450	D88	9,9	301	388 ±385	379 ±443	1,0

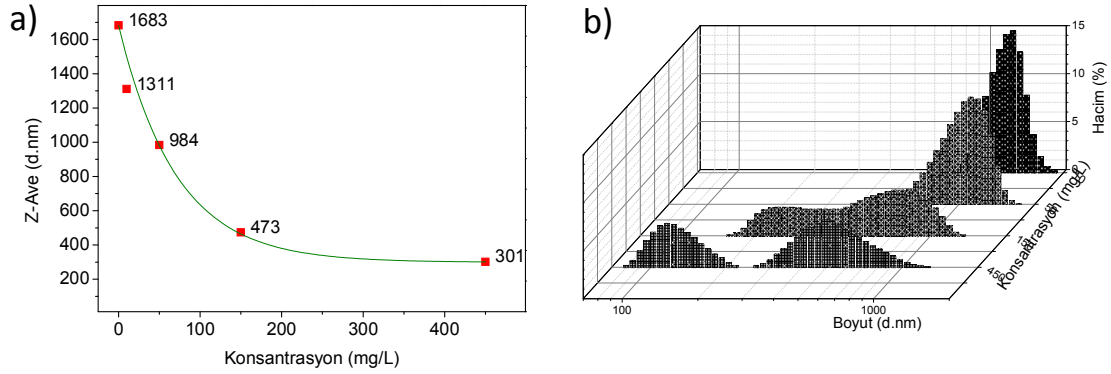
Artan KMI-15 konsantrasyonu sonucu OB küçülmekte, OE büyümekte ve OB/OE değeri ise küçülmektedir. Şekil 4.59’da OB, OE ve OB/OE değerlerinin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.59 95°C’de KMI-15 konsantrasyonunun kristal boyutuna etkisi

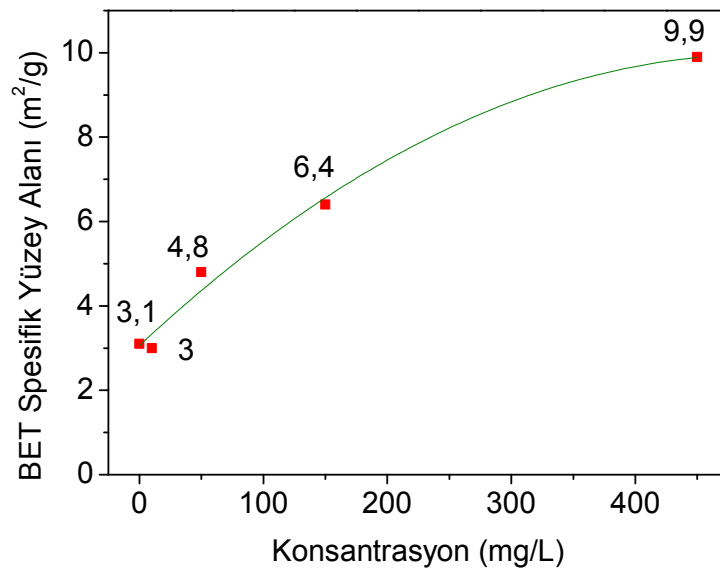
Nano S cihazıyla yapılan boyut dağılım sonuçları incelendiğinde konsantrasyon artışıyla Z-ave değeri küçülmektedir (Şekil 4.60a). Nano boyuttaki kristallerin oluşması ve mikro boyuttaki kristallerin azalması Z-ave değerinin azalmasına neden olmaktadır. 450 mg/L’de piklerin birbirinden tamamen ayrıldığı ve birbirinden farklı iki boyutta kristal olduğu görülmektedir. Şekil 4.60b’de konsantrasyon artışının boyut dağılım aralığına etkisi incelendiğinde aralığın büyüdüğü görülmektedir. 450 mg/L konsantrasyona ulaşıldığında SEM fotoğraflarında görünen nano boyuttaki ZnO kristallerinin bu ölçümlerde de ikinci bir pik verdiği gözlenmektedir. Konsantrasyon artışıyla mikro boyuttaki kristallerin yerini nano boyuttaki kristallere bıraktığı görülmüştür. 75°C’de

yapılan kristalizasyon sonucunda 450 mg/L konsantrasyonda en küçük kristal boyutunun 100 nm civarında olduğu görülürken aynı konsantrasyonda 95°C'de 100 nm'nin altına indiği gözlenmektedir.



Şekil 4.60 95°C'de KMI-15 konsantrasyonunun a) Z-ave değerine ve b) kristal boyut dağılımına etkisi

Reaksiyon sıcaklığının 95°C olduğu şartlarda üretilen numunelerin BET spesifik yüzey alanı ölçümleri karşılaştırıldığında KMI-15 konsantrasyonunun artışıyla BET spesifik yüzey alanının arttığı gözlenmektedir (Şekil 4.61). Mikro küre kristallerin oluşumuyla BET spesifik yüzey alanı hızla düşmektedir (Çizelge 4.15).

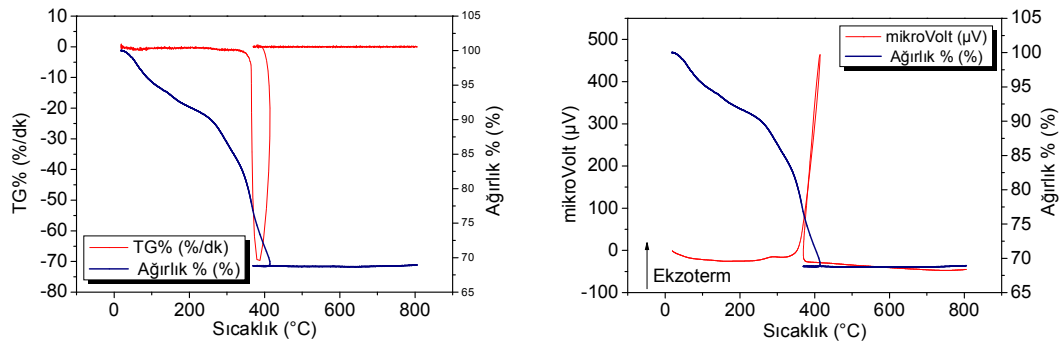


Şekil 4.61 95°C'de KMI-15 konsantrasyonunun BET yüzey alanına etkisi

Çizelge 4.15 95°C’de KMİ-15 varlığında üretilen malzemelerin BET yüzey alan değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	0	1	10	50	150	450	1500	3000
BET spesifik yüzey alanı (m ² /g)	3,1	3,9	3,0	4,8	6,4	9,9	3,1	2,8

Şekil 4.62’de görüleceği gibi malzeme hızlı gerçekleşen ekzotermik bir reaksiyonla 200-400°C aralığında ağırlığının %22,4’ünü kaybetmektedir. Suyun uzaklaşmasıyla birlikte toplam ağırlık kaybı % 31,2’dir. Meydana gelen yanma reaksiyonu nedeniyle cihazın ısınmaya karşı kendini korumaya alması nedeniyle sıcaklık azalma görülmekte ardından yeniden analizin devam etmesiyle pikin normal seyrine devam ettiği görülmektedir. Sinterleme ile uzaklaştırılan malzeme içerisinde bulunan polimerin yaklaşık olarak toplam ağırlığın % 22,4’ünü oluşturduğu anlaşılmaktadır.

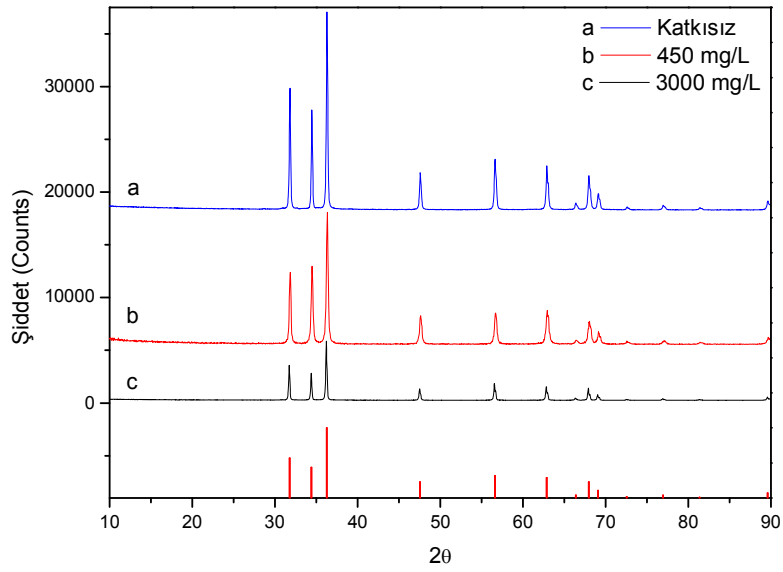


Şekil 4.62 95°C’de 1500 mg/L KMİ-15 varlığında üretilen malzemenin TG-DTG ve TG-DTA analiz sonucu

Sinterleme sonrasında katkı miktarının etkisi

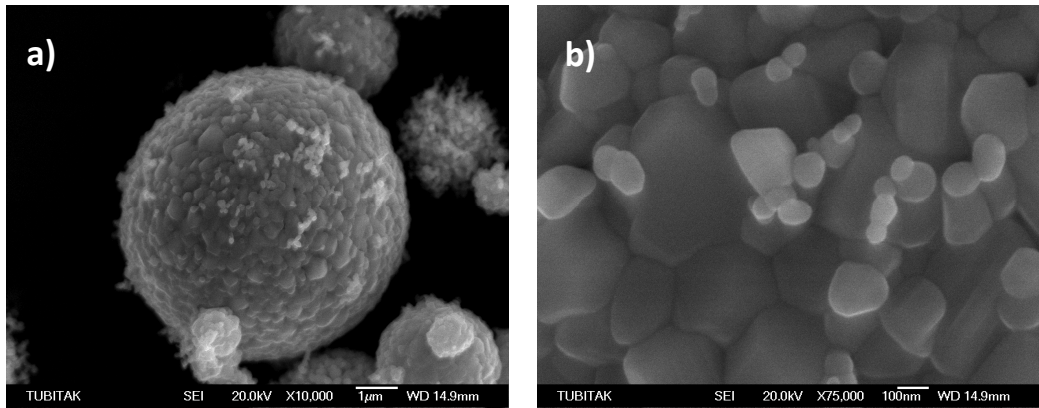
95°C’de KMİ-15 katkısı varlığında elde edilen malzemelerin 700°C’de sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analizleri karşılaştırıldığında ZnO şablonuna uygun pikler gözlenmektedir (Şekil 4.63). XRD sonucunda artan polimer konsantrasyonu ile pik boylarının azaldığı görülmüştür.

3000 mg/L’da üretilen mikron boyuttaki küre şeklindeki kristallerin 700°C’de sinterlemesinden sonra yapılan SEM fotoğraflamasıyla nano boyuttaki kristallerin küre biçiminde topaklandığı görülmüştür. Kristallerin morfolojileri çok belirgin değildir, ortalama 181 nm çapındadırlar.



Şekil 4.63 95°C’de üretilen malzemelerin sinterleme sonrasındaki XRD analiz sonucu

SEM fotoğrafları (Şekil 4.64a) incelendiğinde 3000 mg/L konsantrasyonda düşük büyütmelerde sinterleme öncesindeki gibi küreler görünmektedir. Yüksek büyütmelerde bu yığınlar ve küreler incelendiğinde bunların nano boyutta ZnO kristalleri olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.64). Reaksiyon sıcaklığı 95°C olduğunda, üretilen malzemelerin SEM fotoğraflarında küreleri oluşturan kristallerin kaynaştıkları gözlenmektedir (Şekil 4.64b).



Şekil 4.64 95°C’de 3000 mg/L KI-15 varlığında üretilen kristallerin (SD135) 700°C’de sinterlenmesi sonrasındaki SEM fotoğrafları

Sinterleme sıcaklığının artışıyla katkısız kristalizasyon sonuçlarında BET spesifik yüzey alanının düştüğü daha önce belirtilmiştir. KI-15 varlığında üretilen kristallerin

1000°C’de yapılan sinterlenmesinin ardından BET spesifik yüzey alan analizlerinin sonucu aynı sıcaklıkta katkısız malzemelerin sonuçlarıyla benzer şekilde büyük düşüşler göstermektedir (Çizelge 4.16).

Çizelge 4.16 Sinterlemenin BET yüzey alanları üzerine etkisi

Açıklama	Deney no	BET yüzey alanı	
		Sinterlenmemiş (m ² /g)	1000°C’de Sinterlenmiş (m ² /g)
Katkısız	D131	3,1	1,4
50 mg/L	D120	4,8	1,1
150 mg/L	D85	6,4	0,9
450 mg/L	D88	9,9	0,8
3000 mg/L	D135	2,8	0,8

(2.13) eşitliğinden yapılan hesaplamalar sonucunda KMİ-15 varlığında üretilerek sinterlenmiş malzemelerin ve katkısız üretilerek sinterlenmiş malzemelerin sonuçları Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.17 Sinterleme sonrasındaki malzemelerin hesaplanan kristalit boyutları

Deney no	Reak. Katkısı	Kons. (mg/L)	Reak. Sıcaklığı	(100) 2θ	(100) Mesafe (nm)	(002) 2θ	(002) Mesafe (nm)
SD144	Katkısız	-	75	31,83	52,95	34,49	66,65
SD163	KMİ-15	3000	75	31,41	66,18	34,41	66,64
SD131	Katkısız	-	95	31,80	52,95	34,46	53,32
SD71	KMİ-15	450	95	31,85	41,98	34,49	35,21
SD135	KMİ-15	3000	95	31,71	66,17	34,37	66,63

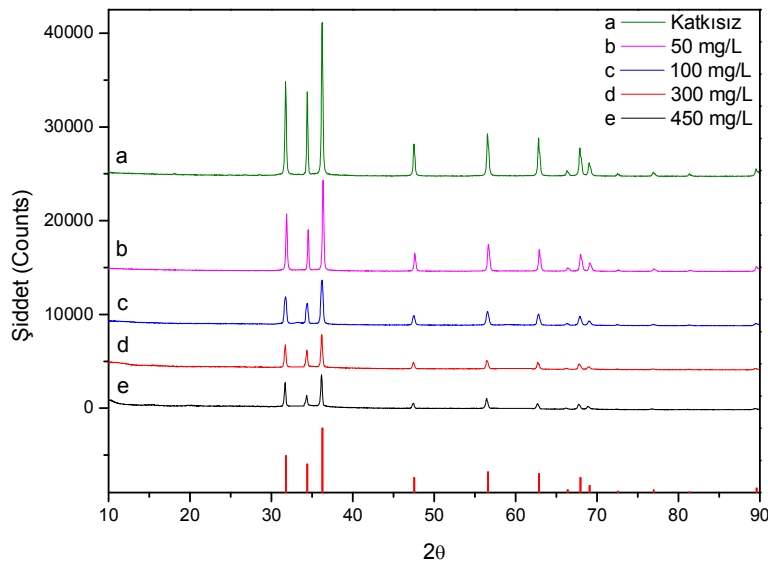
KMI-15													
75°C							95°C						
Kons. (mg/L)	No	BET (m ² /g)	Z-Ave (d.mn)	Boy (nm)	En (nm)	Boy/En	Kons. (mg/L)	No	BET (m ² /g)	Z-Ave (d.nm)	Boy (nm)	En (nm)	Boy/En
0	D144	4,1	1083	1144	165	6,9	0	D131	3,1	1683	1812	199	9,1
10	D154	3,8	890	1094	292	3,8	10	D128	3	1311	1360	288	4,7
50	D155	7,2	728	939	355	2,7	50	D139	4,8	984	906	505	1,8
150	D156	10,7	420	476	356	1,3	150	D61	6,4	473	476	414	1,1
450	D162	19,8	231	354	304	1,2	450	D88	9,9	301	388	379	1,0
1500	D145	4,3	-	-	4199	1,0	1500	D136	3,1	-	-	2164	1,0
3000	D163	2,7	-	-	4791	1,0	3000	D135	2,8	-	-	4109	1,0

Çizelge 4.18 KMI-15 varlığında elde edilen numunelerin analiz sonuçları

4.1.2.2 KMi-25 varlığında yapılan kristalizasyon deneyleri

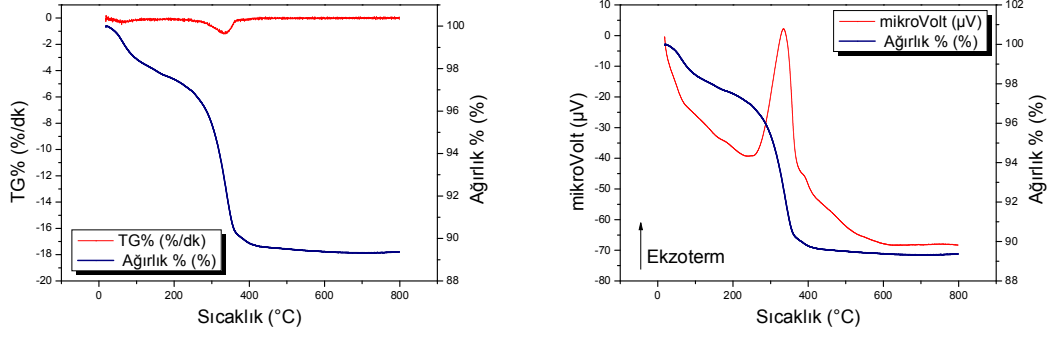
KMi-25 katkısının 75°C'deki etkisi

75°C'deki KMi-25 katkısı ile eşmolar şartlardaki deneyler sırasıyla 1, 10, 50, 100, 150, 300, 450, 1500 ve 3000 mg/L konsantrasyonlarda yapılmıştır. XRD analiz sonuçları incelendiğinde 450 mg/L'ye kadar bilinen ZnO kristal yapı şablonuna uygun pikler elde edilmektedir. Artan KMi-25 konsantrasyonu ile XRD sonuçlarında şiddetin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.65).

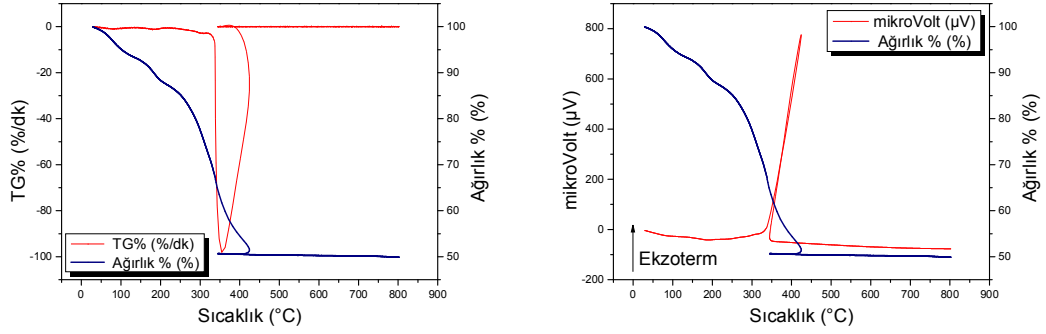


Şekil 4.65 75°C'de KMi-25 varlığında üretilen kristallerin XRD analiz sonuçları

50 mg/L ve 450 mg/L KMi-25 varlığında üretilen malzemelerin TG-DTG-DTA analizleri sırasıyla Şekil 4.66 ve 4.67'de verilmiştir. 140°C'ye kadar su içeriğini kaybeden malzemeler, 200°C civarında başlayan 450°C civarında biten ekzotermik bir reaksiyonla polimer içeriklerini kaybetmektedir. Çizelge 4.18'de sıcaklık artışının ağırlık kaybına etkisi verilmiştir.



Şekil 4.66 75°C'de 50 mg/L KMi-25 varlığında üretilen malzemenin TG-DTG ve TG-DTA analiz sonucu



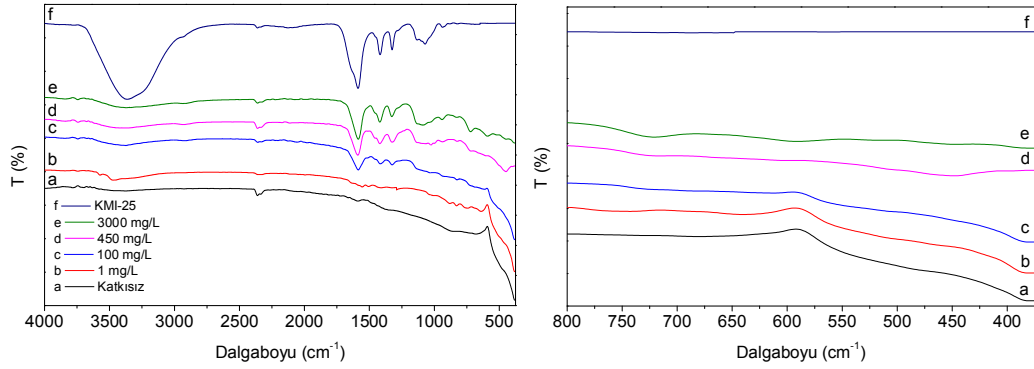
Şekil 4.67 75°C'de 450 mg/L KMi-25 varlığında üretilen malzemenin TG-DTG ve TG-DTA analiz sonucu

Çizelge 4.19 KMi-25 konsantrasyonunun % ağırlık kaybına etkisi

Sıcaklık aralığı (°C)	% Ağırlık kaybı	
	50 mg/L	450 mg/L
30 – 140	2,0	7,0
200 – 450	7,9	37,9
30-450 (Toplam)	9,9	44,9

Şekil 4.53'te 75°C'de eşmolar şartlarda üretilen toz numunelerin FT-IR karşılaştırmaları yapılmıştır. 75°C'de KMi-25 varlığında üretilen numunelerin FT-IR sonuçları karşılaştırıldığında, polimerin ZnO büyüme yüzeylerine adsorblandığı görülmektedir. Polimere ait olan pikler artan konsantrasyon ile belirginleşmektedir. Reaksiyon sıcaklığının 75°C ve 95°C olduğu şartlarda elde edilen FT-IR sonuçları, KMi-15 polimeri varlığında elde edilen FT-IR sonuçları ile benzerlik göstermektedir. Polimer konsantrasyonu arttıkça, ZnO'e ait piklerin 95°C'de de sola doğru kaydıkları

gözlenmektedir. ZnO-KMİ kompozit malzemenin 450 mg/L konsantrasyondan itibaren oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.53).

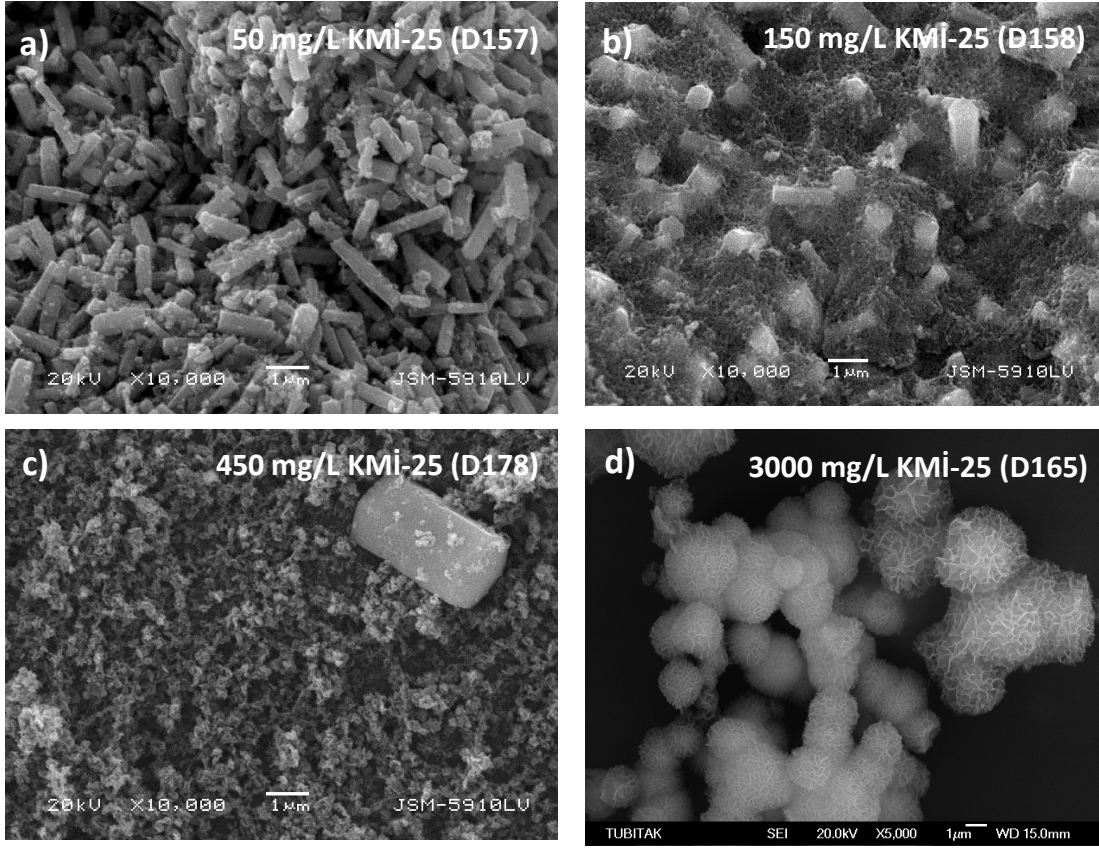


Şekil 4.68 75°C’de KMİ-25 varlığında üretilen kristallerin FT-IR spektrumları

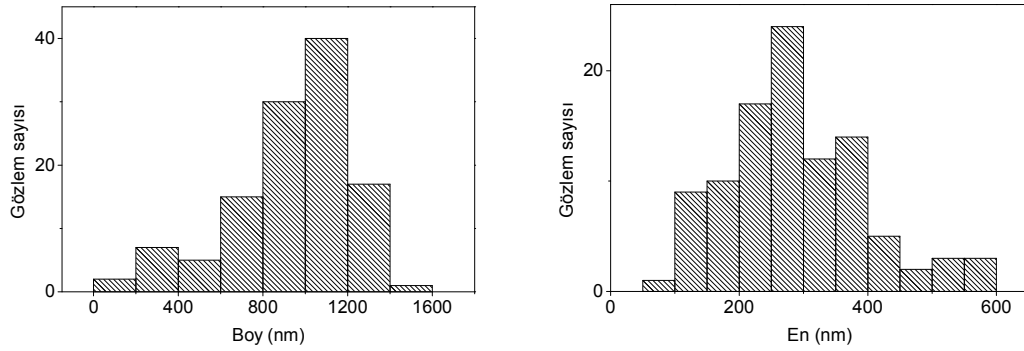
Şekil 4.69 de 75°C’de üretilen malzemelerin SEM fotoğrafları incelendiğinde KMİ-15’in oluşturduğu etki görülmektedir. Kristallerin morfolojisi hekzagonal çubuk yapıdan önce kontakt çifte dönüşmekte ve kontakt çift kristallerin görünmeye başladığı konsantrasyonda nano boyutta kristaller ortaya çıkmaktadır. Artan konsantrasyonla polimer üzerine büyüyen bu nano kristallerin üzerleri kapanmakta ve konsantrasyonunun artışıyla ince yapraklardan oluşan küreler oluşmaktadır (Şekil 4.69d).

50 mg/L KMİ-25 varlığında (D157) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 936 ± 277 nm, minimum kristal boyutunun 169 nm ve maksimum kristal boyutunun 1520 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 289 ± 109 nm, minimum kristal boyutunun 99 nm ve maksimum kristal boyutunun 584 nm olduğu görülmektedir. D157 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımı Şekil 4.70’de verilmiştir.

150 mg/L KMİ-25 varlığında (D158) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 300 ± 450 nm, minimum kristal boyutunun 46 nm ve maksimum kristal boyutunun 2063 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 247 ± 272 nm, minimum kristal boyutunun 17 nm ve maksimum kristal boyutunun 1032 nm olduğu görülmektedir. D158 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımı Şekil 4.71’de verilmiştir.

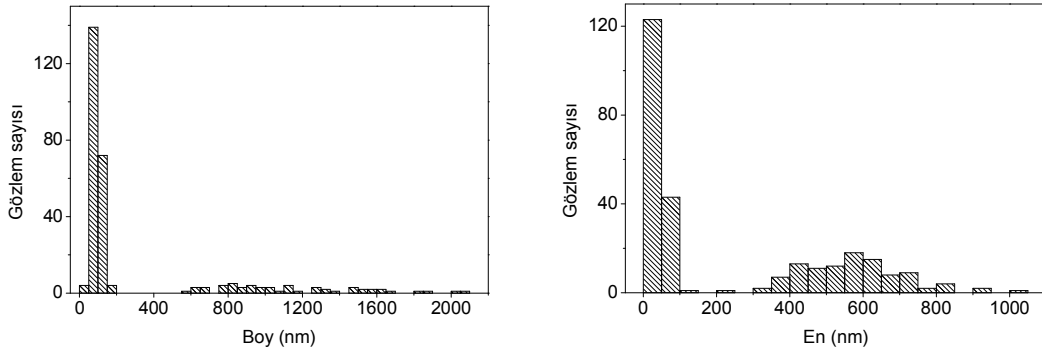


Şekil 4.69 75°C’de KMI-25 varlığında üretilen kristallerin SEM fotoğrafları

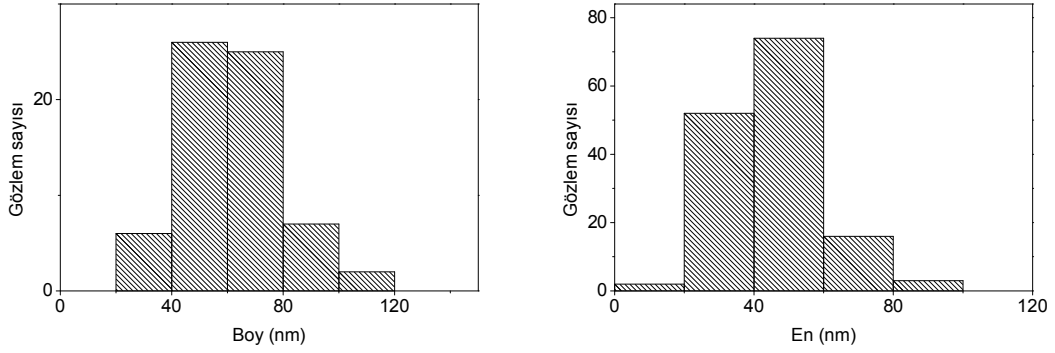


Şekil 4.70 75°C’de 50 mg/L KMI-25 varlığında üretilen kristallerin (D157) boyut dağılımı

450 mg/L KMI-25 varlığında (D178) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 64 ± 18 nm, minimum kristal boyutunun 30 nm ve maksimum kristal boyutunun 118 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 46 ± 14 nm, minimum kristal boyutunun 17 nm ve maksimum kristal boyutunun 89 nm olduğu görülmektedir. D178 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımı Şekil 4.72’de verilmiştir.



Şekil 4.71 75°C’de 150 mg/L KMI-25 varlığında üretilen kristallerin (D158) boyut dağılımı



Şekil 4.72 75°C’de 450 mg/L KMI-25 varlığında üretilen kristallerin (D178) boyut dağılımı

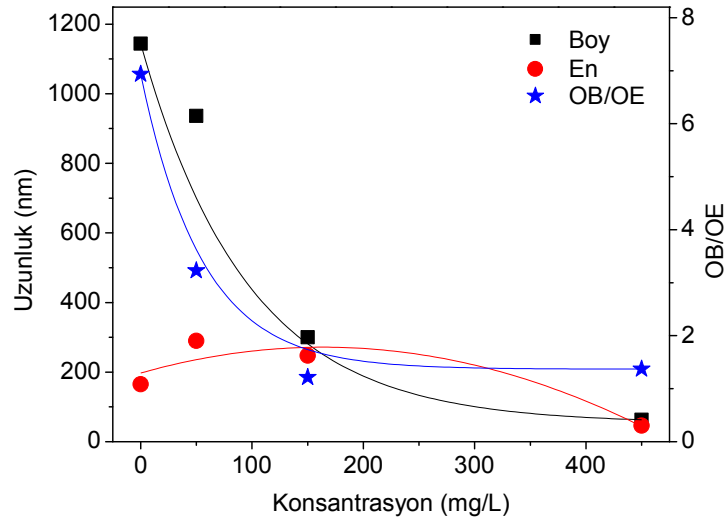
Üretilen malzemelerin boyut analizleri ve BET spesifik yüzey alanı sonuçları hakkında elde edilen değerleri özet olarak Çizelge 4.19’da verilmiştir.

Çizelge 4.20 75°C’de KMI-25 varlığında üretilen ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri

Miktar (mg/L)	Deney no	BET (m ² /g)	Z-ave (nm)	OB (nm)	OE (nm)	OB / OE
0	D144	4.1	1083	1144 ±375	165 ±47	6.9
50	D157	10.9	673	936 ±277	289 ±109	3.2
150	D158	16.2	196	300 ±450	247 ±272	1.2
450	D178	33.3	148	64 ±18	46 ±14	1.4

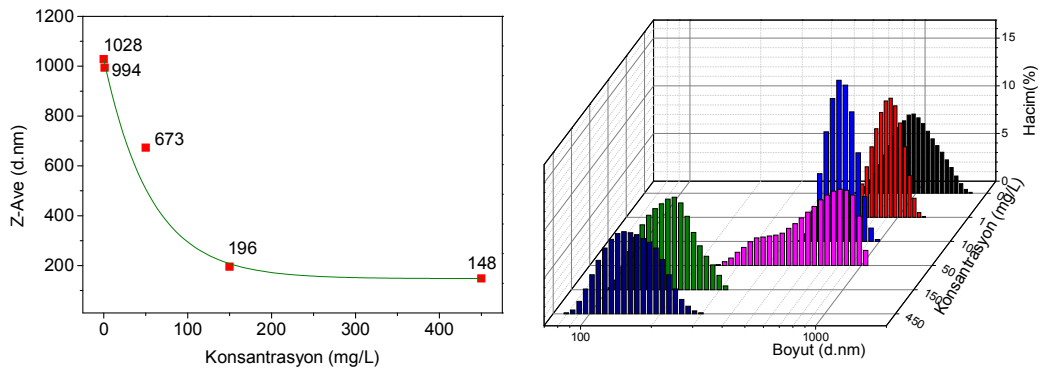
KMI-25 konsantrasyonu artışıyla OB küçülmektedir. 150 mg/L değerine kadar büyüyene OE nano boyuttaki kristallerin mikron boyuttaki kristallerin yerini almasıyla

küçülmektedir. OB/OE değeri ise küçülmektedir. Şekil 4.73'te OB, OE ve OB/OE değerlerinin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.73 75°C'de KMİ-25 konsantrasyonunun kristal boyutuna etkisi

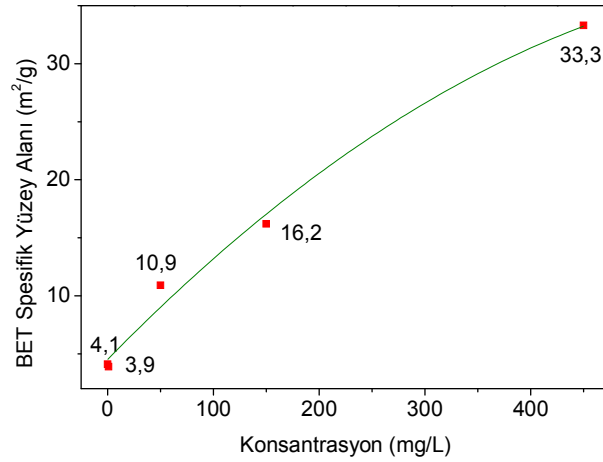
KMİ-15'in etkisine paralel şekilde KMİ-25 varlığında da konsantrasyon artışıyla Z-ave değeri küçülmektedir (Şekil 4.74a). Şekil 4.74b'de konsantrasyon artışıyla dağılım aralığı 50 mg/L'ye kadar büyümektedir. Nano boyuttaki kristallerin olduğu 150 mg/L'den itibaren boyut dağılımının biraz küçüldüğü görülmektedir. 50 mg/L'de piklerin birbirinden ayrılmaya başladığı görülmektedir. Polimerin 450 mg/L olduğu konsantrasyonda en küçük kristal boyutunun 100 nm değerinin altında olduğu görülmektedir (Şekil 4.74).



Şekil 4.74 75°C'de KMİ-25 konsantrasyonunun kristal boyut dağılımına etkisi

Reaksiyon sıcaklığının 75°C olduğu şartlarda üretilen numunelerin BET spesifik yüzey alanı ölçümleri karşılaştırıldığında KMİ-25 konsantrasyonunun artışıyla BET spesifik yüzey alanının arttığı gözlenmektedir (Şekil 4.75). KMİ-15 varlığında olduğu gibi KMİ-25

varlığında da mikro küre biçimindeki kristallerin oluşumuyla BET spesifik yüzey alanı hızla düşmektedir (Çizelge 4.20).



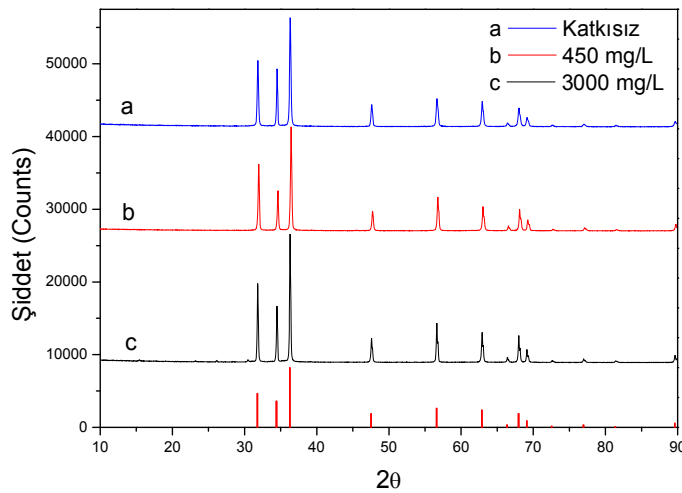
Şekil 4.75 75°C'de KMi-25 konsantrasyonunun BET yüzey alanına etkisi

Çizelge 4.21 75°C'de KMi-25 varlığında üretilen malzemelerin BET yüzey alan değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	0	1	10	50	150	450	1500	3000
BET spesifik yüzey alanı (m²/g)	4,1	3,9	3,9	10,9	16,2	33,3	13,0	4,4

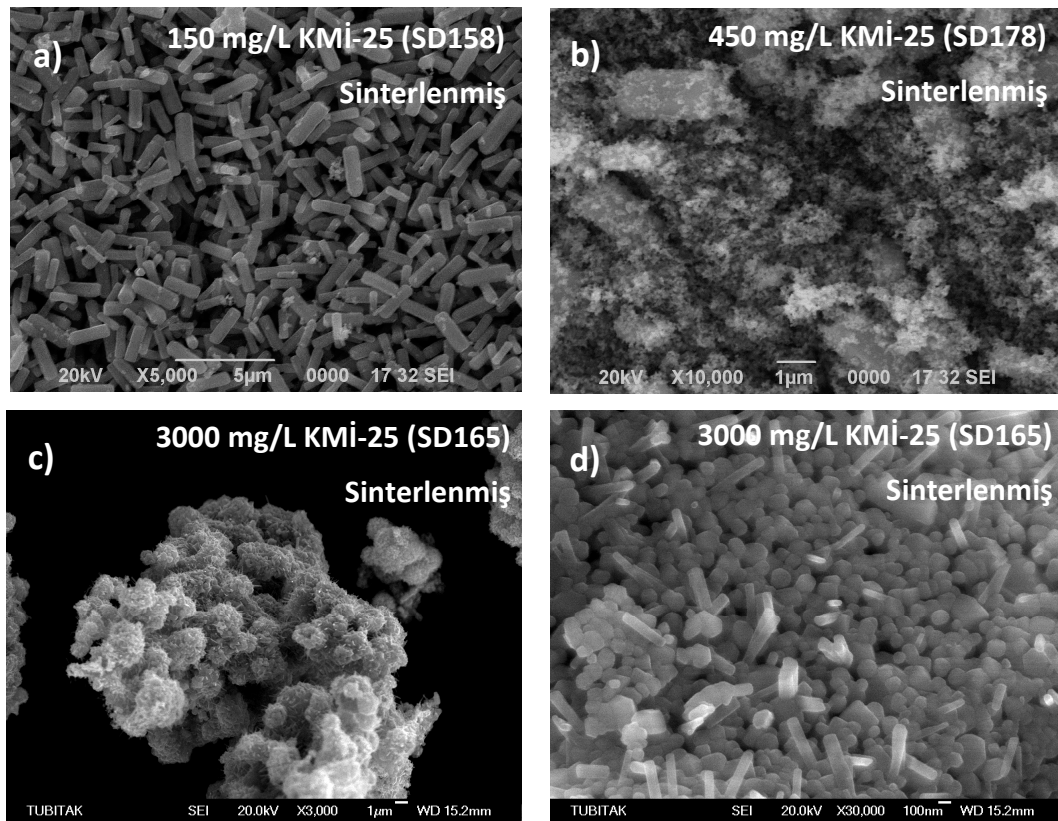
Sinterleme sonrasında katkı miktarının etkisi

Elde edilen kompozit malzemelerin 700°C'de sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin XRD analizleri karşılaştırıldığında ZnO şablonuna uygun pikler gözlenmektedir (Şekil 4.76). Söz konusu XRD sonucunda artan polimer konsantrasyonu ile pik şiddetlerinde değişme görülmemiştir.



Şekil 4.76 75°C'de üretilen malzemelerin sinterleme sonrasındaki XRD analiz sonuçları

SEM fotoğrafları (Şekil 4.77a) incelendiğinde 150 mg/L konsantrasyonda az sayıda nano boyuttaki ZnO kristalleri görünmektedir. 450 mg/L konsantrasyonda nano boyuttaki ZnO kristallerinin mikron boyuttaki ZnO boyuttaki kristallerin üzerini kapladığı görülmektedir (Şekil 4.77b). 3000 mg/L konsantrasyonda sinterleme öncesinde olduğu gibi küreler çok yoğun görülmese de ZnO kristalleri yığınlar halinde bulunmaktadır (Şekil 4.77c). Yüksek büyütmelemede bu yığınlar incelendiğinde bunların nano boyutta ZnO kristalleri olduğu görülmektedir (Şekil 4.77d). Sinterleme ile birbirine kaynayan kristaller diğer sinterlenen malzemelerde olduğu gibi bu şartlarda da görülmektedir (Şekil 4.77d). Çizelge 4.21’de boyut ve BET yüzey alan değerleri verilmiştir.



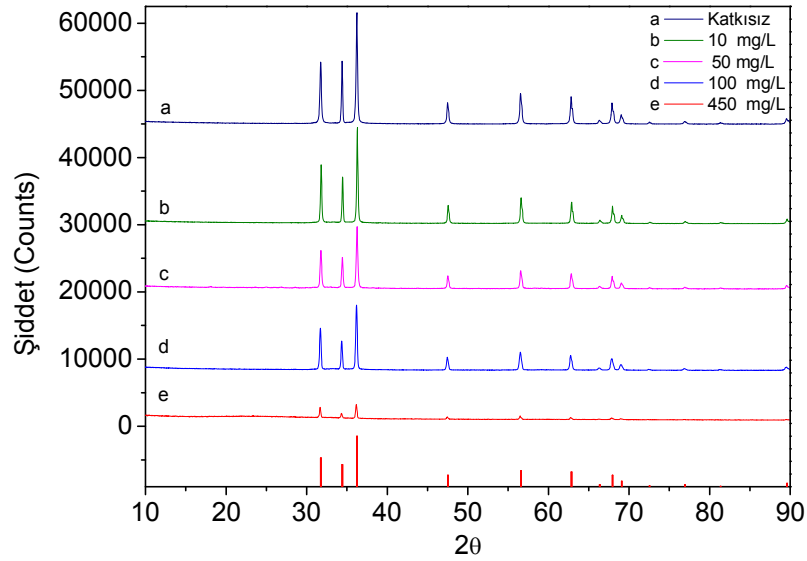
Şekil 4.77 KMI-25 varlığında 75°C’de ZnO kristallerinin 700°C’deki sinterleme sonrasındaki SEM fotoğrafları

Çizelge 4.22 700°C’de sinterlenmiş KMI-25 katkılı ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri

Miktar (mg/L)	Deney no	BET (m ² /g)	Z-ave (nm)	OB (nm)	OE (nm)	OB / OE
150 mg/L	SD158	-	1317	1783	534	3,3
450 mg/L	SD178	2,5	196	-	-	-
3000 mg/L	SD165	3,3	411	-	-	-

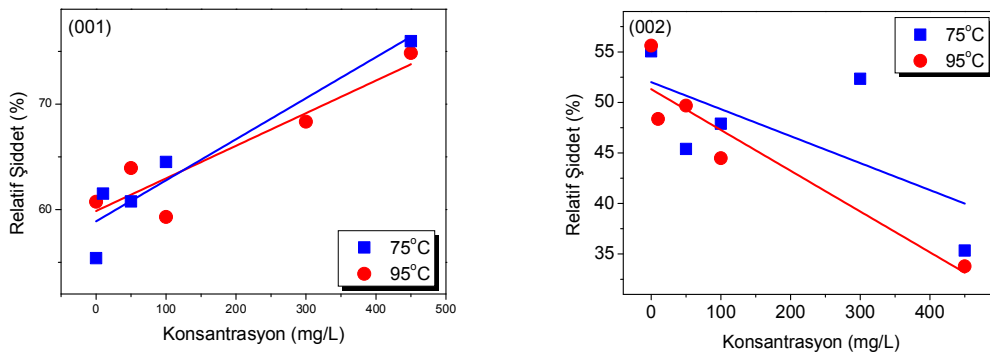
95°C'de katkı miktarının etkisi

95°C'deki KMI-25 katkısı ile eşmolar şartlardaki deneyler sırasıyla 1, 10, 50, 100, 150, 300, 450, 1500 ve 3000 mg/L konsantrasyonlarda yapılmıştır. XRD analiz sonuçları incelendiğinde 450 mg/L'ye kadar bilinen ZnO kristal yapı şablonuna uygun pikler elde edilmektedir. Artan KMI-25 konsantrasyonu ile XRD sonuçlarında pik şiddetinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.78).



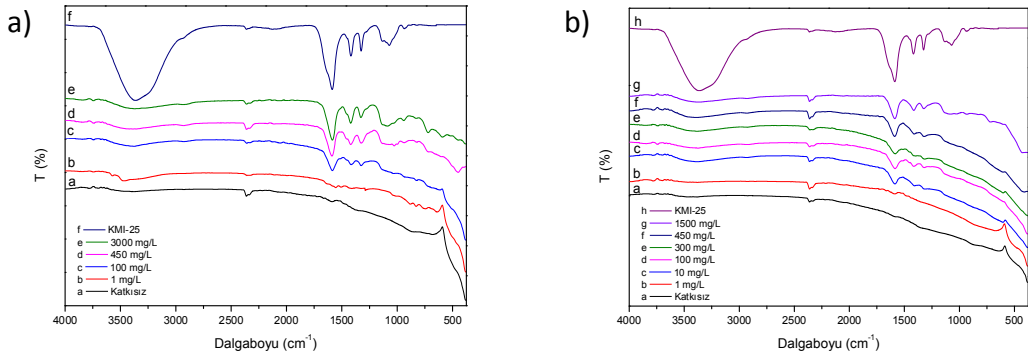
Şekil 4.78 95°C'de KMI-25 varlığında üretilen kristallerin XRD analiz sonuçları

KMI-25 polimerinin varlığında elde edilen numunelerin XRD analizlerinde relatif şiddet değerleri incelendiğinde (100) pik değerinin konsantrasyon artışıyla yükseldiği (002) pik değerinin ise düştüğü görülmektedir (Şekil 4.79). Bu durum hem 75°C'de hem de 95°C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda görülmektedir.



Şekil 4.79 KMI-25 konsantrasyonunun relatif şiddete etkisi

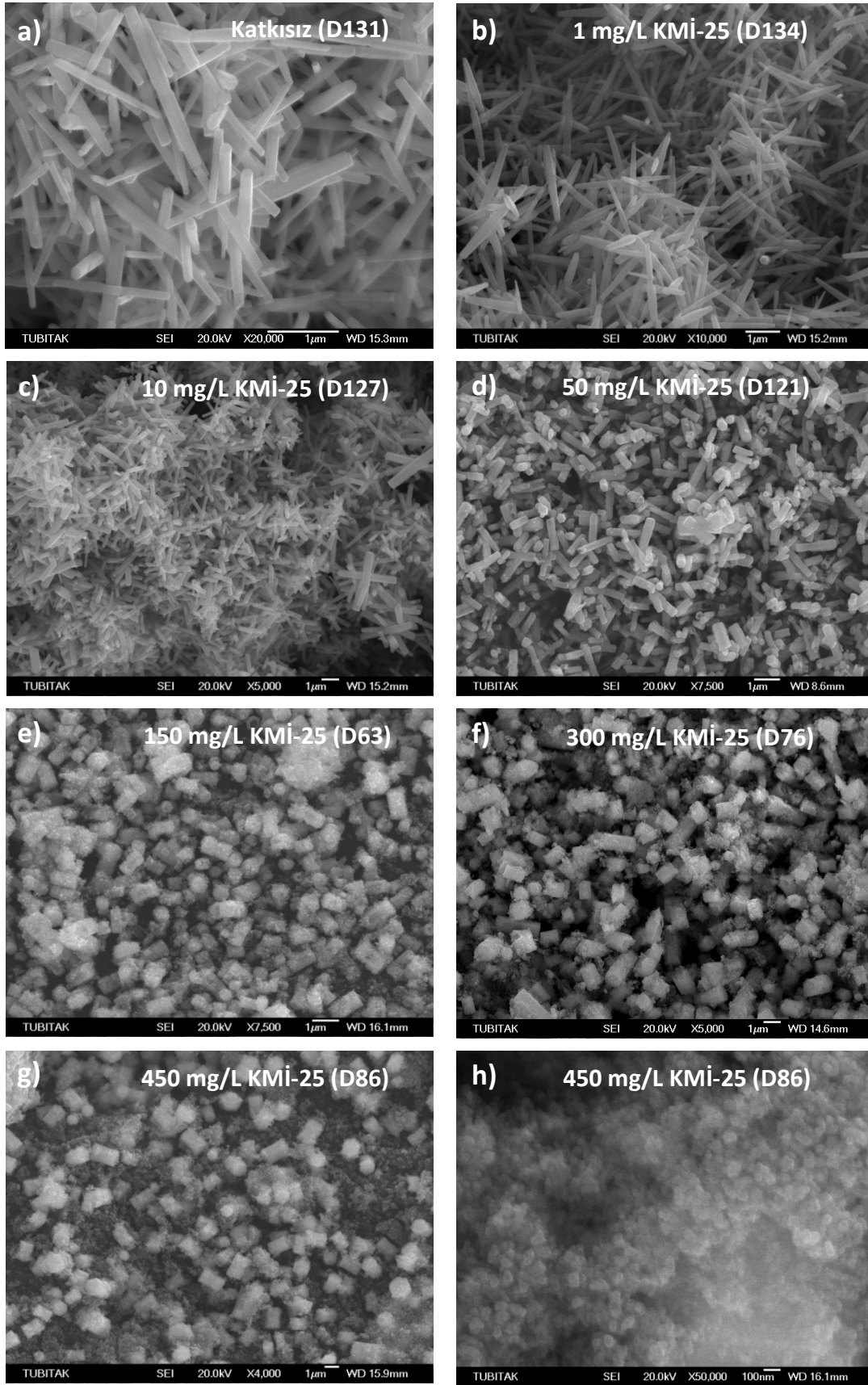
Şekil 4.80'de 75°C'de ve 95°C'de eşmolar şartlarda üretilen toz numunelerin FT-IR analizlerinin karşılaştırmaları yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığının 75°C olduğu şartlarla paralel şekilde ZnO'e ait piklerin 95°C'de de sola doğru kaydıkları gözlenmektedir. Polimer konsantrasyonu arttıkça, KMİ pikleri daha belirgin hale gelmektedir. Bu piklerin şiddetleri aynı durumu, 95°C'de polimer konsantrasyonu 1500 mg/L olduğunda göstermektedir. Polimer konsantrasyonunun artışı reaksiyon verimi düşürmektedir. Ancak bu etki reaksiyon sıcaklığının artışıyla azalmaktadır. Bu yüzden FT-IR analizlerinde 75°C'de 450 mg/L'de görülen aynı etki 95°C'de 1500 mg/L'de görülmektedir.



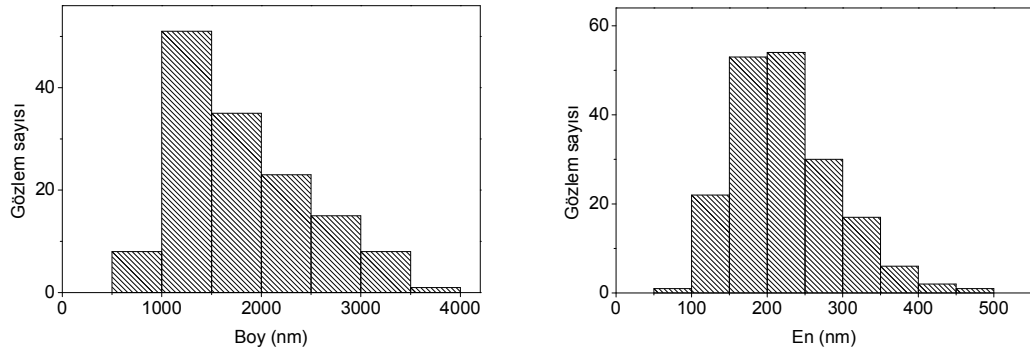
Şekil 4.80 KMİ-25 varlığında üretilen malzemelerin FT-IR spektrumları: a) 75°C ve b) 95°C

Şekil 4.81'de üretilen numunelerin SEM fotoğrafları incelendiğinde malzemelerin morfolojisi hekzagonal çubuk yapıdan önce kontakt çifte dönüşmekte ve kontakt çift kristallerin görünmeye başladığı konsantrasyonda nano boyutta kristaller ortaya çıkmaktadır. Artan konsantrasyonla polimer üzerine büyüyen bu nano kristallerin miktarı artmakta mikron boyuttaki kristaller ise azalmaktadır.

1 mg/L KMİ-25 varlığında (D134) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 1792 ± 664 nm, minimum kristal boyutunun 527 nm ve maksimum kristal boyutunun 3880 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 226 ± 69 nm, minimum kristal boyutunun 80 nm ve maksimum kristal boyutunun 498 nm olduğu görülmektedir. D134 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımları Şekil 4.82'de verilmiştir.

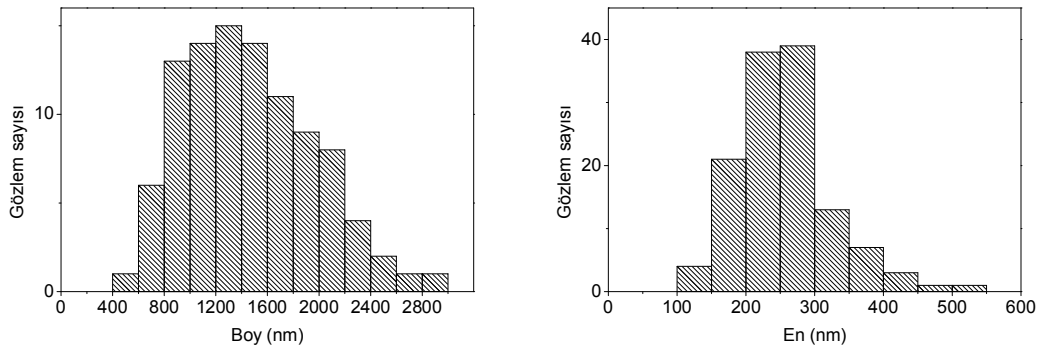


Şekil 4.81 95°C’de KMI-25 varlığında üretilen ZnO kristallerinin SEM fotoğrafları



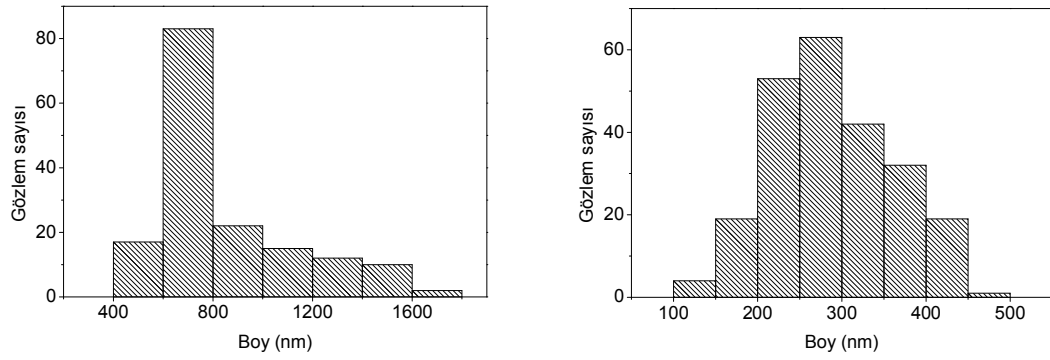
Şekil 4.82 95°C’de 1 mg/L KMI-25 varlığında üretilen kristallerin (D134) boyut dağılımı

10 mg/L KMI-25 varlığında (D127) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 1474 ± 496 nm, minimum kristal boyutunun 598 nm ve maksimum kristal boyutunun 2812 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 257 ± 67 nm, minimum kristal boyutunun 138 nm ve maksimum kristal boyutunun 501 nm olduğu görülmektedir. D127 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımları Şekil 4.83’de verilmiştir.



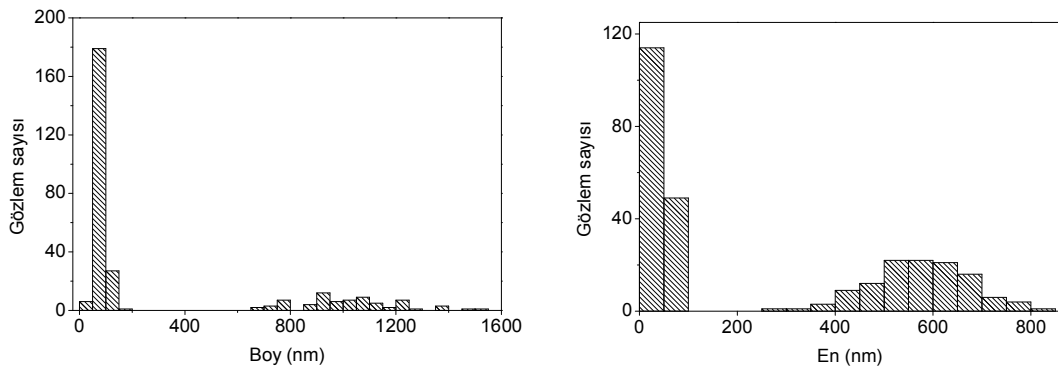
Şekil 4.83 95°C’de 10 mg/L KMI-25 varlığında üretilen kristallerin (D127) boyut dağılımı

50 mg/L KMI-25 varlığında (D121) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 851 ± 272 nm, minimum kristal boyutunun 548 nm ve maksimum kristal boyutunun 1690 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 288 ± 73 nm, minimum kristal boyutunun 112 nm ve maksimum kristal boyutunun 463 nm olduğu görülmektedir. D121 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımları Şekil 4.84’de verilmiştir.



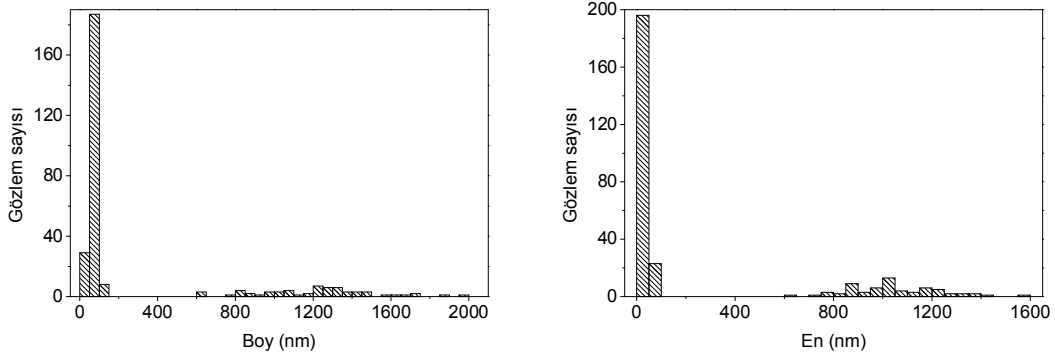
Şekil 4.84 95°C’de 50 mg/L KMI-25 varlığında üretilen kristallerin (D121) boyut dağılımı

150 mg/L KMI-25 varlığında (D63) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 310 ± 415 nm, minimum kristal boyutunun 45 nm ve maksimum kristal boyutunun 1516 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 272 ± 273 nm, minimum kristal boyutunun 29 nm ve maksimum kristal boyutunun 972 nm olduğu görülmektedir. D63 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımları Şekil 4.85’de verilmiştir.



Şekil 4.85 95°C’de 150 mg/L KMI-25 varlığında üretilen kristallerin (D63) boyut dağılımı

450 mg/L KMI-25 varlığında (D86) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 305 ± 485 nm, minimum kristal boyutunun 32 nm ve maksimum kristal boyutunun 1974 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 265 ± 429 nm, minimum kristal boyutunun 20 nm ve maksimum kristal boyutunun 1564 nm olduğu görülmektedir. D86 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımları Şekil 4.86’de verilmiştir.



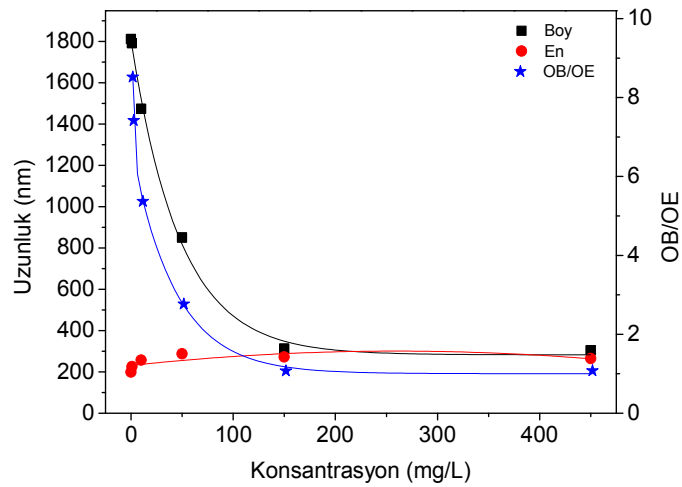
Şekil 4.86 95°C’de 450 mg/L KMİ-25 varlığında üretilen kristallerin (D86) boyut dağılımı

Üretilen malzemelerin boyut analizleri ve BET spesifik yüzey alanı sonuçları hakkında elde edilen değerleri özet olarak Çizelge 4.22’de gösterilmiştir

Çizelge 4.23 95°C’de KMİ-25 varlığında üretilen ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri

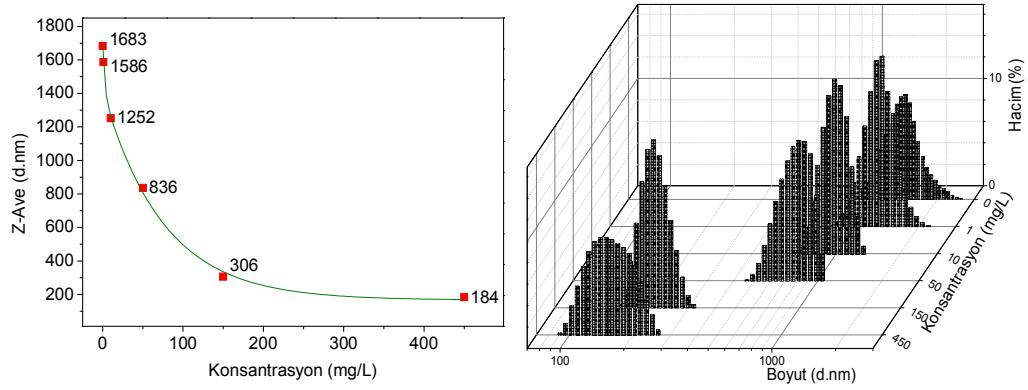
Miktar (mg/L)	Deney no	BET (m ² /g)	Z-ave (nm)	OB (nm)	OE (nm)	OB / OE
0	D131	3,1	1683	1812 ±467	199 ±69	9.1
1	D134	3.1	1586	1792 ±664	226 ±69	7.9
10	D127	4.6	1252	1474 ±496	257 ±67	5.7
50	D121	5.4	836	851 ±272	288 ±73	3.0
150	D63	9.4	306	310 ±415	272 ±273	1.1
450	D86	22.2	184	305 ±485	265 ±429	1.2

Artan KMİ-25 konsantrasyonu sonucu OB küçülmekte, OE büyümekte ve OB/OE değeri ise küçülmektedir. Şekil 4.87’de OB, OE ve OB/OE değerlerinin değişimi gösterilmiştir.



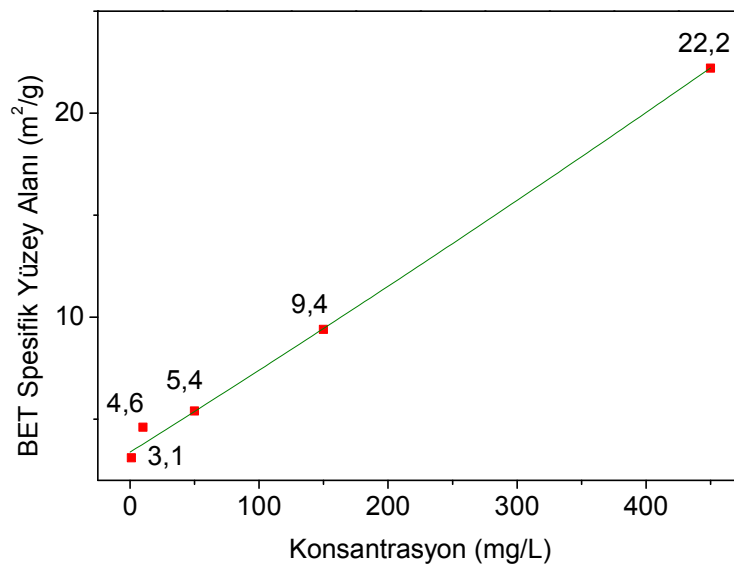
Şekil 4.87 95°C’de KMİ-25 konsantrasyonunun kristal boyutuna etkisi

Polimer konsantrasyonunun yükseltilmesiyle nano boyuttaki kristal sayısının artması sonucu Z-ave değeri küçülmektedir (Şekil 4.88). Şekil 4.88’de Nano S ile yapılan ölçümlerde 95°C’de KMİ-25 polimer konsantrasyonunun artışıyla dağılım aralığının büyüdüğü görülmektedir. 150 mg/L konsantrasyona ulaşıldığında nano boyuttaki ZnO kristallerinin ölçümlerde görüldüğü gözlenmektedir. 450 mg/L konsantrasyonda en küçük kristal boyutu 100 nm’nin altına inmektedir.



Şekil 4.88 95°C’de KMİ-25 konsantrasyonunun a) Z-ave değerine b) kristal boyut dağılımına etkisi

Reaksiyon sıcaklığının 95°C olduğu şartlarda üretilen numunelerin BET spesifik yüzey alanı ölçümleri karşılaştırıldığında KMİ-25 konsantrasyonunun artışıyla BET spesifik yüzey alanının arttığı gözlenmektedir (Şekil 4.89). Mikron boyuttaki kürelerin oluşumuyla bu değer hızla düşmektedir (Çizelge 4.23).



Şekil 4.89 95°C’de KMİ-25 konsantrasyonunun BET yüzey alanına etkisi

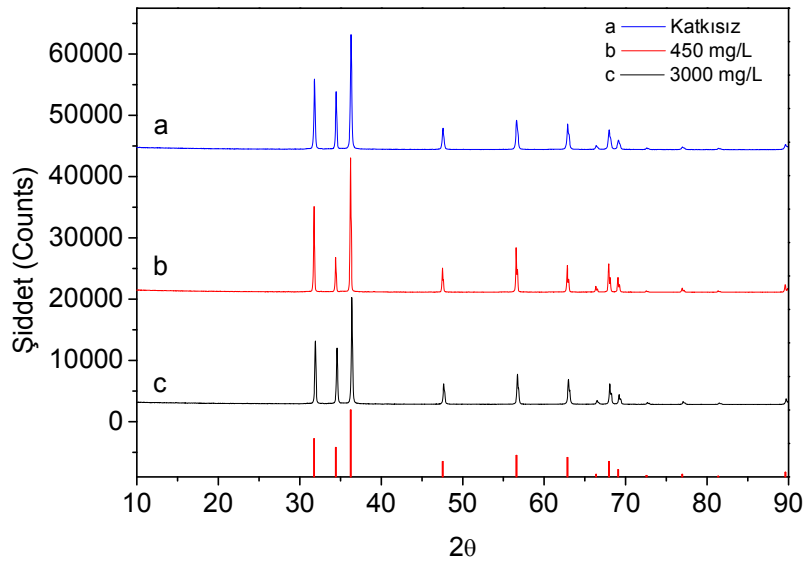
Çizelge 4.24 95°C’de KMİ-25 varlığında üretilen malzemelerin BET yüzey alan değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	0	1	10	50	150	300	450	1500	3000
BET spesifik yüzey alanı (m ² /g)	3,1	3,1	4,6	5,4	9,4	13,3	22,2	7,4	3,7

Sinterleme sonrasında katkı miktarının etkisi

95°C’de KMİ-25 varlığında üretilen malzemelerin 700°C’de sinterlenmesiyle elde edilen kristallerin XRD analizleri ZnO şablonuna uygun pikler gözlenmektedir (Şekil 4.90). Analizlerde pik şiddetlerinin değişmediği görülmüştür.

1000°C’de sinterlenen çeşitli konsantrasyonlarda üretilmiş numunelerin sinterleme sonrasındaki BET spesifik yüzey alanlarının karşılaştırılması Çizelge 4.24’te gösterilmiştir. 1000°C sinterlemede sinterlemenin etkisi ile BET spesifik yüzey alanı değerlerinde düşüş görülmektedir.



Şekil 4.90 95°C’de KMİ-25 varlığında üretilen malzemelerin sinterleme sonrasındaki XRD analiz sonucu

Çizelge 4.25 95°C’de KMİ-25 varlığında üretilen ZnO kristallerinin sinterleme öncesi ve sonrasındaki BET yüzey alan değerleri

Açıklama	Deney no	BET yüzey alanı (m ² /g)	
		Sinterlenmemiş	1000°C’de Sinterlenmiş
Katkısız	D131	3,1	1,4
50 mg/L	D121	5,4	1,2
150 mg/L	D63	9,4	0,8
450 mg/L	D86	22,2	0,7

(2.13) eşitliğinden yapılan hesaplamalar sonucunda KMİ-25 varlığında üretilerek sinterlenmiş malzemelerin ve katkısız üretilerek sinterlenmiş malzemelerin sonuçları Çizelge 4.25’de verilmiştir.

Çizelge 4.26 Sinterlenen numunelerin kristalit boyut değerleri

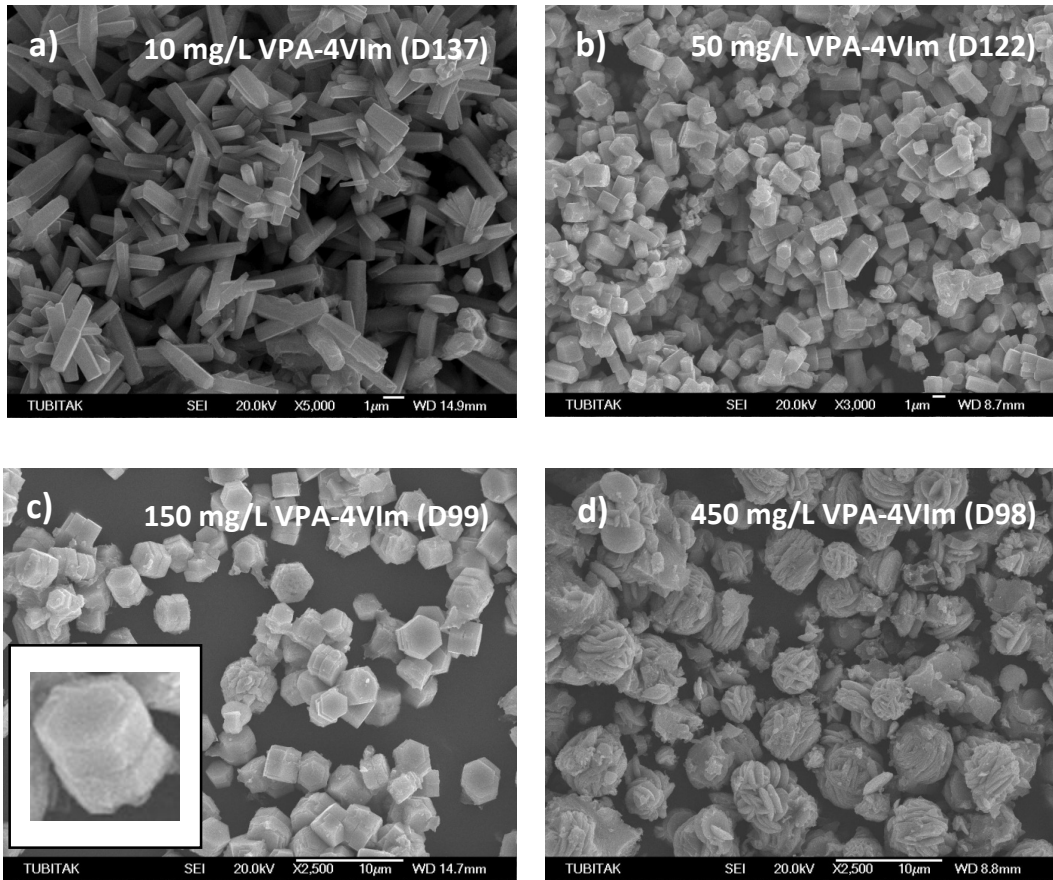
Deney no	Reak. Katkısı	Kons. (mg/L)	Reak. Sıcaklığı	(100) 2 θ	(100) Mesafe (nm)	(002) 2 θ	(002) Mesafe (nm)
SD144	Katkısız	-	75	31,83	52,95	34,49	66,65
SD159	KMİ-25	450	75	31,96	53,83	34,61	46,46
SD165	KMİ-25	3000	75	31,82	66,19	34,48	66,65
SD131	Katkısız	-	95	31,80	52,95	34,46	53,32
SD86	KMİ-25	450	95	31,74	66,18	34,40	66,64
SD135	KMİ-25	3000	95	31,71	66,17	34,37	66,63

KMi-25													
75°C							95°C						
Kons. (mg/L)	No	BET (m ² /g)	Z-Ave (d.mn)	Boy (nm)	En (nm)	Boy/En	Kons. (mg/L)	No	BET (m ² /g)	Z-Ave (d.nm)	Boy (nm)	En (nm)	Boy/En
0	D144	4,1	1083	1144	165	6,9	0	D131	3,1	1683	1812	199	9,1
1	D164	3,9	994	-	-	-	1	D134	3,1	1586	1792	226	7,9
10	D166	3,9	779	-	-	-	10	D127	4,6	1252	1474	257	5,7
50	D157	10,9	673	936	289	3,2	50	D121	5,4	836	851	288	3,0
150	D158	16,2	196	300	247	1,2	150	D63	9,4	306	310	272	1,1
450	D178	33,3	148	64	46	1,4	450	D86	22,2	184	305	265	1,2
1500	D183	13	-	-	-	-	1500	D93	7,4	-	-	-	-
3000	D165	4,4	-	-	2449	1,0	3000	D176	3,7	-	-	-	-

Çizelge 4.27 KMi-25 varlığında elde edilen numunelerin analiz sonuçları

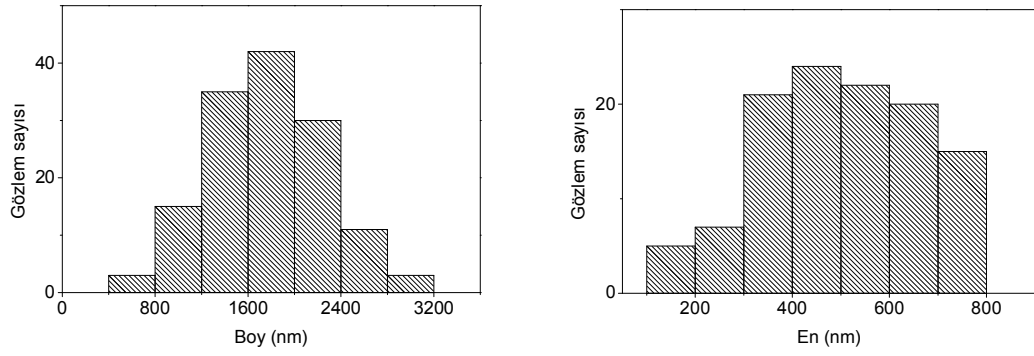
4.1.2.3 VPA-4VIm varlığında yapılan kristalizasyon deneyleri

VPA-4VIm varlığında yapılan eşmolar deneyler 95°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasıyla 10, 50, 150 ve 450 mg/L konsantrasyonlarda yapılmıştır. 95°C’de üretilen katkısız malzemeler hegzagonal yapıda olduğu görülürken, VPA-4VIm kopolimerinin konsantrasyonunun artışıyla kristal boyutlarının değiştiği, 450 mg/L konsantrasyondan itibaren küresel yapıda kristallerin olduğu görülmektedir (Şekil 4.91).



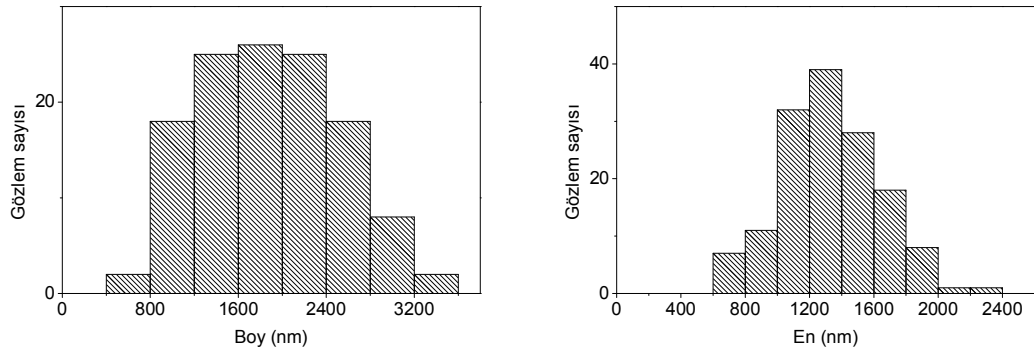
Şekil 4.91 95°C’de VPA-4VIm varlığında üretilen ZnO kristallerinin SEM fotoğrafları

Şekil 4.91a’daki SEM fotoğraflarından 10 mg/L VPA-4VIm varlığında (D137) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 1792 ± 548 nm, minimum kristal boyutunun 504 nm ve maksimum kristal boyutunun 3701 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 609 ± 372 nm, minimum kristal boyutunun 147 nm ve maksimum kristal boyutunun 4062 nm olduğu görülmektedir. D137 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımları Şekil 4.92’de verilmiştir.



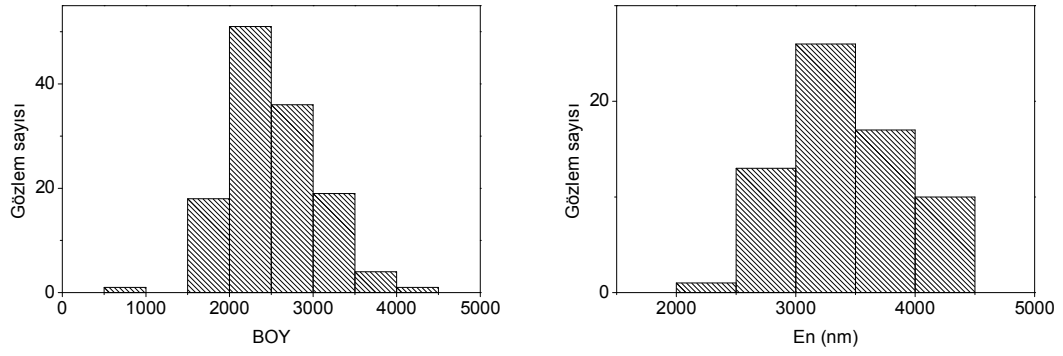
Şekil 4.92 95°C’de 10 mg/L VPA-4VIm varlığında üretilen kristallerin (D137) boyut dağılımı

Şekil 4.91b’deki SEM fotoğraflarından 50 mg/L VPA-4VIm varlığında (D122) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 1880 ± 618 nm, minimum kristal boyutunun 589 nm ve maksimum kristal boyutunun 3440 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 1334 ± 303 nm, minimum kristal boyutunun 625 nm ve maksimum kristal boyutunun 2340 nm olduğu görülmektedir. D122 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımları Şekil 4.93’de verilmiştir.



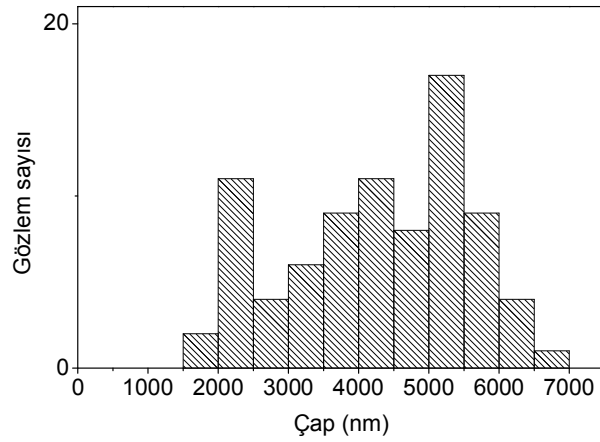
Şekil 4.93 95°C’de 50 mg/L VPA-4VIm varlığında üretilen kristallerin (D122) boyut dağılımı

Şekil 4.91c’deki SEM fotoğraflarından 150 mg/L VPA-4VIm varlığında (D99) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 2502 ± 508 nm, minimum kristal boyutunun 977 nm ve maksimum kristal boyutunun 4294 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 3417 ± 465 nm, minimum kristal boyutunun 2109 nm ve maksimum kristal boyutunun 4486 nm olduğu görülmektedir. D99 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımları Şekil 4.94’de verilmiştir.



Şekil 4.94 95°C’de 150 mg/L VPA-4VIm varlığında üretilen kristallerin (D99) boyut dağılımı

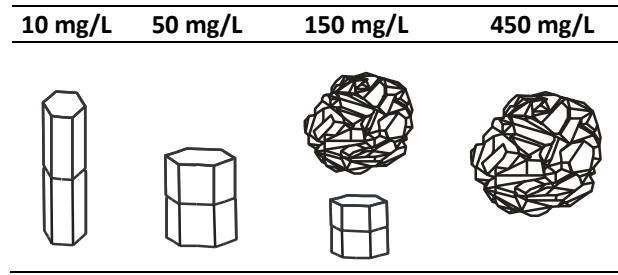
Şekil 4.91d’deki SEM fotoğraflarından 450 mg/L VPA-4VIm varlığında (D98) kristallerin çapları ölçüldüğünde, OÇ değerinin 4267 ± 1276 nm, minimum kristal boyutunun 1767 nm ve maksimum kristal boyutunun 6595 nm olduğu görülmektedir. D137 numaralı malzemenin çap boyut dağılımları Şekil 4.95’de verilmiştir.



Şekil 4.95 95°C’de 150 mg/L VPA-4VIm varlığında üretilen kristallerin (D99) boyut dağılımı

SEM fotoğraflarından yapılan boyut analizleri sonucunda OB ve OE’in yükseldiği görülmektedir. 450 mg/L VPA-4VIm varlığında küresel morfolojinin oluştuğu görülmektedir. Konsantrasyon artışının morfoloji üzerine etkisi Çizelge 4.26’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.28 95°C’de VPA-4VIm konsantrasyonunun ZnO kristal morfolojisine etkisi



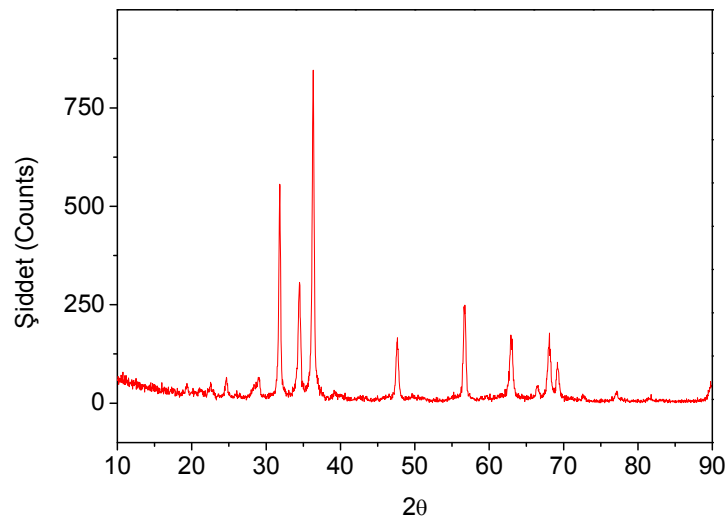
Çizelge 4.27’te farklı konsantrasyonlarda elde edilen malzemelerin analiz sonuçları verilmiştir. Artan VPA-4VIm konsantrasyonu etkisiyle kürelerin yüzeylerindeki gözeneklerin BET spesifik yüzey alanını arttırdığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.29 VPA-4VIm kopolimeri varlığında üretilen ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri

Miktar (mg/L)	Deney no	BET (m ² /g)	Z-ave (nm)	OB (nm)	OE (nm)	OB / OE
0	D131	3,1	1683	1812 ±467	199 ±69	9,1
10	D137	1,2	1799	1792 ±548	609 ±372	2,9
50	D122	5,2	1929	1880 ±618	1334 ±303	1,4
150	D99	14,9	2359	2502 ±508	3417 ±465	0,7
450	D98	38,2	-	4267 ±1276	-	1

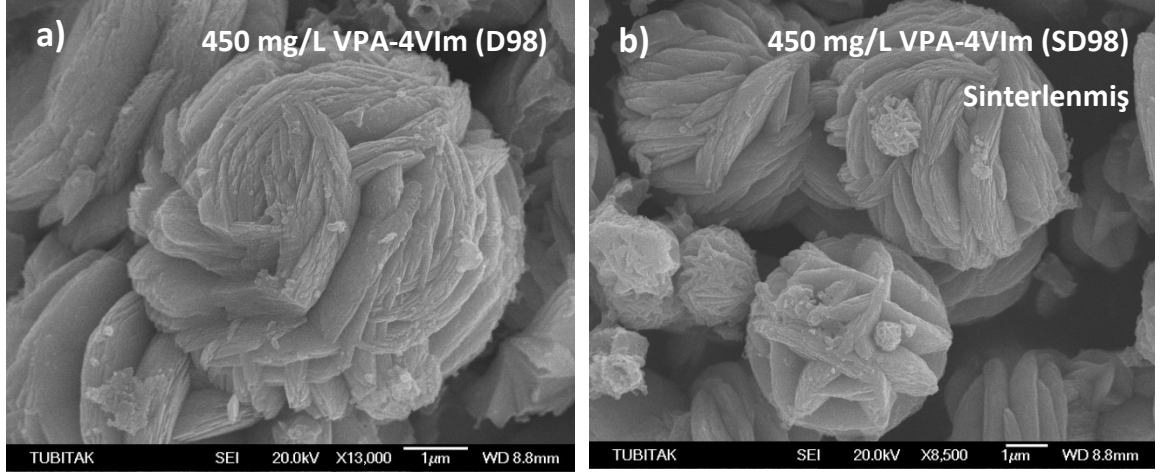
Sinterleme etkisi

Sinterleme sonrasında yapılan XRD analizinde elde edilen sonuç ZnO şablonuyla uyushmaktadır (Şekil 4.96).



Şekil 4.96 95°C’de 450 mg/L VPA-4VIm varlığında üretilen numunenin sinterleme sonrasındaki (SD98) XRD analiz sonucu

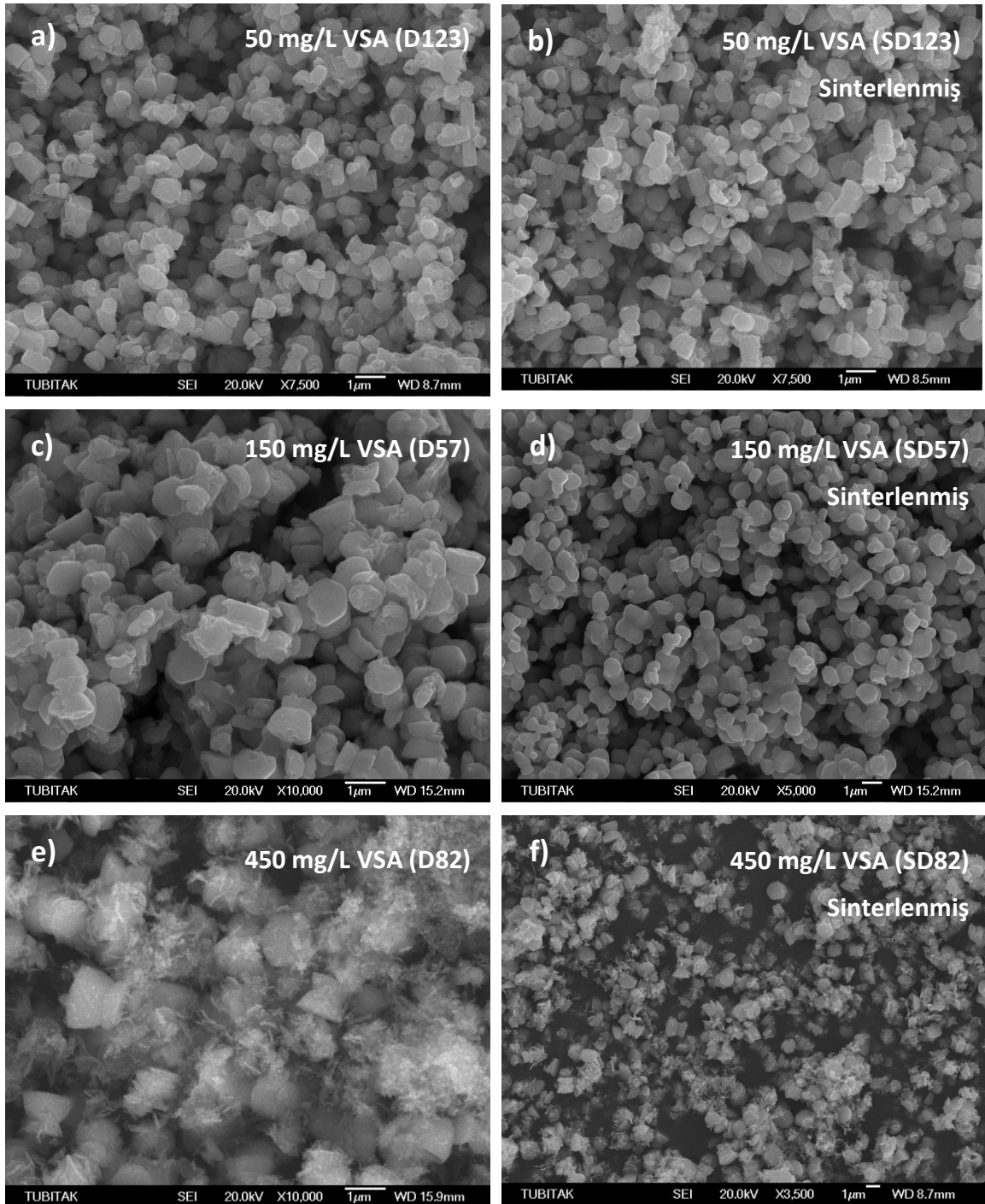
VPA-4VIm varlığında 450 mg/L konsantrasyonda üretilmiş malzemelerin 700°C'de sinterlenmesiyle BET yüzey alanı 38,2'den 3,4'e inmektedir. Ortalama Kristal çapı 4267 nm'den 4950 nm'ye yükselmektedir (Şekil 4.97).



Şekil 4.97 95°C'de 450 mg/L VPA-4VIm varlığında üretilen kristallerin sinterlenme öncesi ve sonrasındaki SEM fotoğrafları

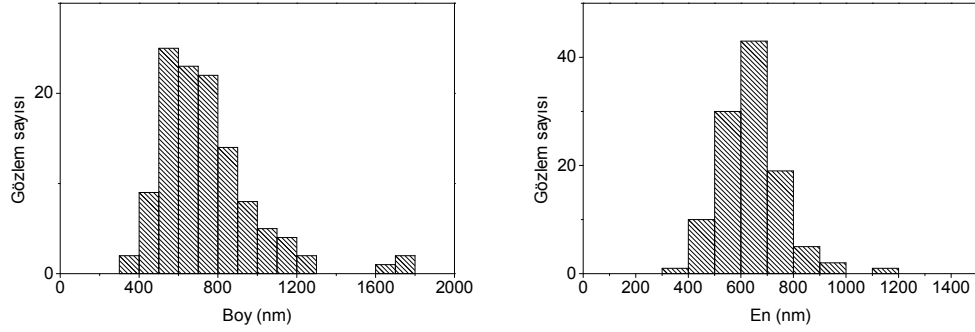
4.1.2.4 VSA homopolimeri varlığında yapılan kristalizasyon deneyleri

95°C'deki Vinilsülfonik asit homopolimer (VSA) katkısı ile yapılan eşmolar deneylerde kristal morfolojisi hegzagonal kontakt çifttir ve boyut konsantrasyon artışıyla büyümektedir. 450 mg/L'den itibaren nano kristaller gözlenmektedir. Deneyler sırasıyla 50, 150 ve 450 mg/L polimer konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir.



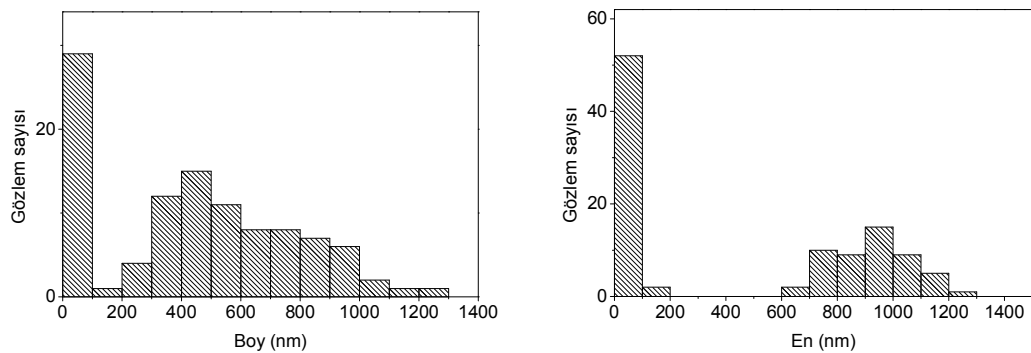
Şekil 4.98 95°C'de VSA varlığında üretilen ZnO kristallerinin SEM fotoğrafları

50 mg/L VSA varlığında (D123) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 740 ± 249 nm, minimum kristal boyutunun 308 nm ve maksimum kristal boyutunun 1756 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 640 ± 115 nm, minimum kristal boyutunun 386 nm ve maksimum kristal boyutunun 1157 nm olduğu görülmektedir. D123 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımları Şekil 4.99’da verilmiştir.



Şekil 4.99 95°C’de 50 mg/L VSA varlığında üretilen kristallerin (D123) boyut dağılımı

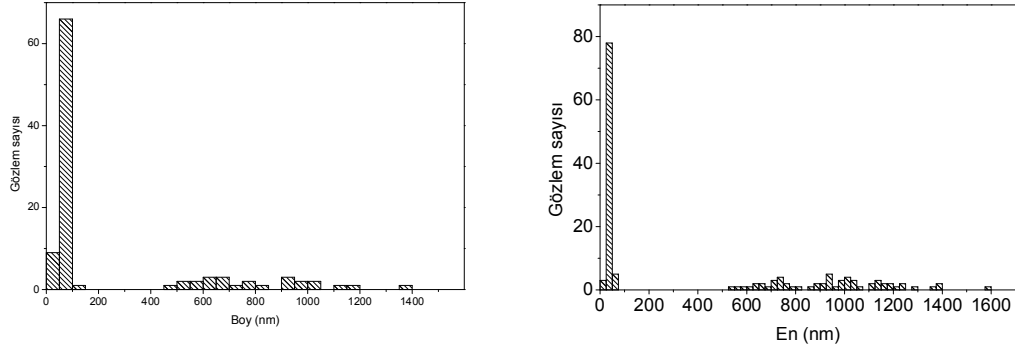
150 mg/L VSA varlığında (D57) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 452 ± 312 nm, minimum kristal boyutunun 43 nm ve maksimum kristal boyutunun 1266 nm olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 484 ± 443 nm, minimum kristal boyutunun 30 nm ve maksimum kristal boyutunun 1211 nm olduğu görülmektedir. D57 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımları Şekil 4.100’de verilmiştir.



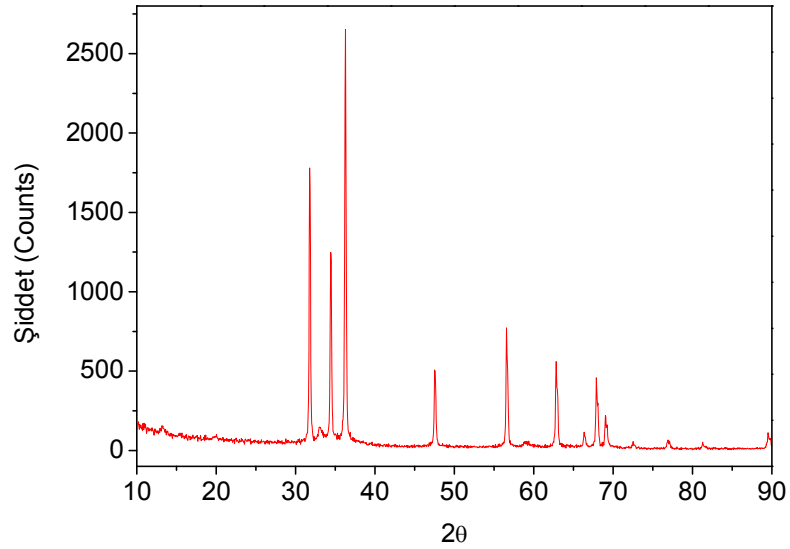
Şekil 4.100 95°C’de 150 mg/L VSA varlığında üretilen kristallerin (D57) boyut dağılımı

450 mg/L VSA varlığında (D82) kristallerin boyları ölçüldüğünde, OB değerinin 250 ± 339 nm, minimum kristal boyutunun 39 nm ve maksimum kristal boyutunun 1373 nm olduğu görülmektedir.

olduğu görülmektedir. Aynı fotoğraflardaki kristallerin enleri ölçüldüğünde, OE değerinin 410 ± 475 nm, minimum kristal boyutunun 21 nm ve maksimum kristal boyutunun 1592 nm olduğu görülmektedir. D82 numaralı malzemenin boy ve en boyut dağılımları Şekil 4.101’de verilmiştir.



Şekil 4.101 95°C’de 450 mg/L VSA varlığında üretilen kristallerin (D82) boyut dağılımı
95°C’de 450 mg/L VSA varlığında üretilen (D82) malzemeye yapılan XRD analizinde elde edilen sonuç ZnO şablonuyla uyushmaktadır (Şekil 4.102).



Şekil 4.102 95°C’de 450 mg/L VSA varlığında üretilen numunenin (D82) XRD analiz sonucu

VSA varlığında 95°C’de üretilen malzemelerin analiz sonuçları Çizelge 4.28’de verilmiştir. 50 mg/L’den 450 mg/L’ye konsantrasyon artışıyla BET spesifik yüzey alanı $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dan $9,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ’a yükselmektedir. VSA konsantrasyonunun artışıyla OB, OE

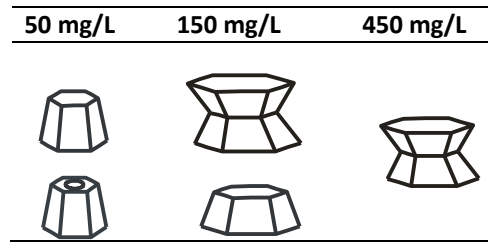
değerleri ve OB/OE oranı küçülmektedir. Bu boyut küçülmesinin nedeni oluşan nano boyuttaki kristallerdir.

Çizelge 4.30 95°C’de VSA varlığında üretilen ZnO numunelerinin boyut ve BET yüzey alanı değerleri

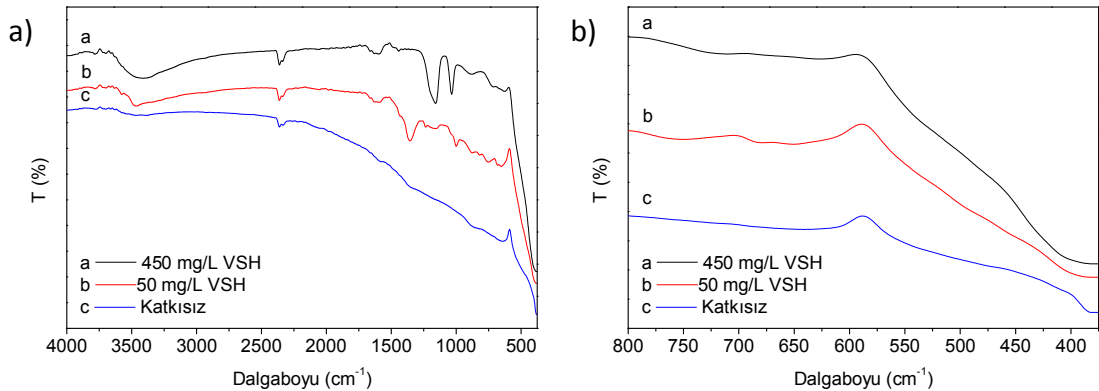
Miktar (mg/L)	Deney no	BET (m ² /g)	OB (nm)	OE (nm)	OB / OE
Katkısız	D131	3,1	1812 ±467	199 ±69	9,1
50 mg/L	D123	1,6	740±249	640±115	1,2
150 mg/L	D57	2,0	452±312	484±443	0,9
450 mg/L	D82	9,8	250±339	410±475	0,6

Kristal morfolojisi hegzagonaldir. Bazı kristallerin delikli olduğu görülmektedir. Artan konsantrasyonla nano boyutta kristaller oluşurken mikron boyuttaki kristallerin morfolojisi kontakt çifte dönüşmektedir (Çizelge 4.29).

Çizelge 4.31 95°C’de VSA varlığında konsantrasyonun ZnO kristal morfolojisine etkisi



50 mg/L ve 450 mg/L VSA polimeri varlığında 95°C’de üretilen malzemelerin FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde ZnO’ye ait olan pikin 380-430 cm⁻¹ arasında olduğu görülmektedir. Pik artan konsantrasyonla sola doğru kaymaktadır (Şekil 4.103).



Şekil 4.103 95°C’de 50 mg/L ve 450 mg/L VSA varlığında üretilen numunelerin (D123-D82) FT-IR spektrumları

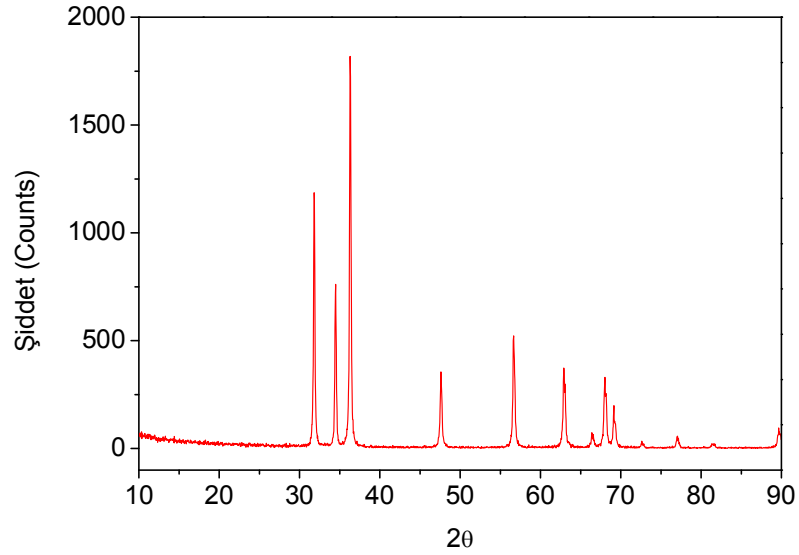
Sinterlemenin etkisi

VSA polimeri varlığında üretilen ve sinterlenen malzemelerin boyut analiz sonuçlarında OB, OE değerleri ve OB/OE oranı sinterleme öncesindeki gibi düşmektedir (Çizelge 4.30).

Çizelge 4.32 VSA varlığında üretilen numunelerin sinterleme sonrasındaki boyut ve BET yüzey alanı değerleri

Miktar (mg/L)	Deney no	BET (m ² /g)	OB (nm)	OE (nm)	OB / OE
50 mg/L	SD123	1,2	820±280	690±155	1,2
150 mg/L	SD57	1,1	562±378	522±483	1,1
450 mg/L	SD82	1,3	312±439	422±503	0,7

50 mg/L VSA varlığından 95°C'de üretilen ve sinterlenen malzemenin XRD analiz sonucu malzemenin ZnO olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.104).

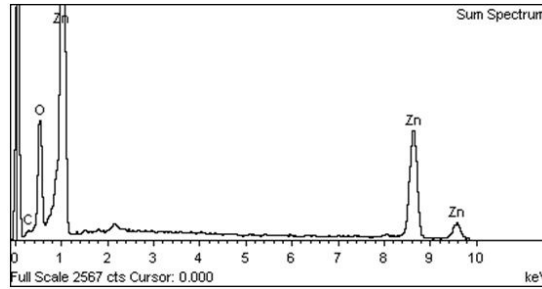
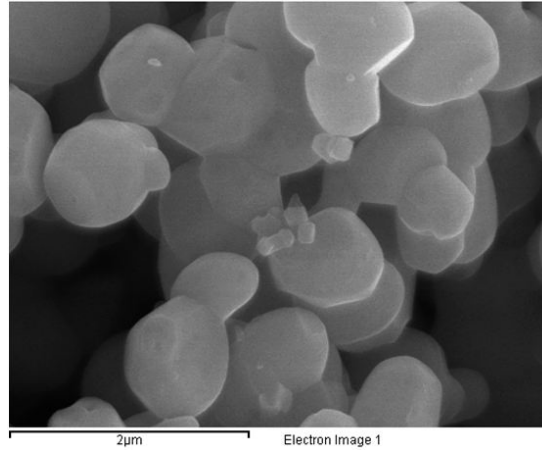


Şekil 4.104 95°C'de 50 mg/L VSA varlığında üretilen numunenin sinterleme sonrasındaki (SD123) XRD analiz sonucu

150 mg/L VSA polimeri varlığında 95°C'de üretilen ve sinterlenen malzemenin EDX sonuçları incelendiğinde ZnO'nin olduğu ve analiz sonucunda görülen karbonun polimerin tam olarak uzaklaşmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Çizelge 4.32 ve Şekil 4.105).

Çizelge 4.33 75°C’de 150 mg/L VSA üretilen kristallerin sinterleme sonrasındaki EDX analizi sonucu

Açıklama	Deney no	Zn (Ağ. %)	O (Ağ. %)	C (Ağ. %)	Zn (Atomik %)	O (Atomik %)	C (Atomik %)
150 mg/L	SD57	73,87	23,28	2,85	40,03	51,55	8,41



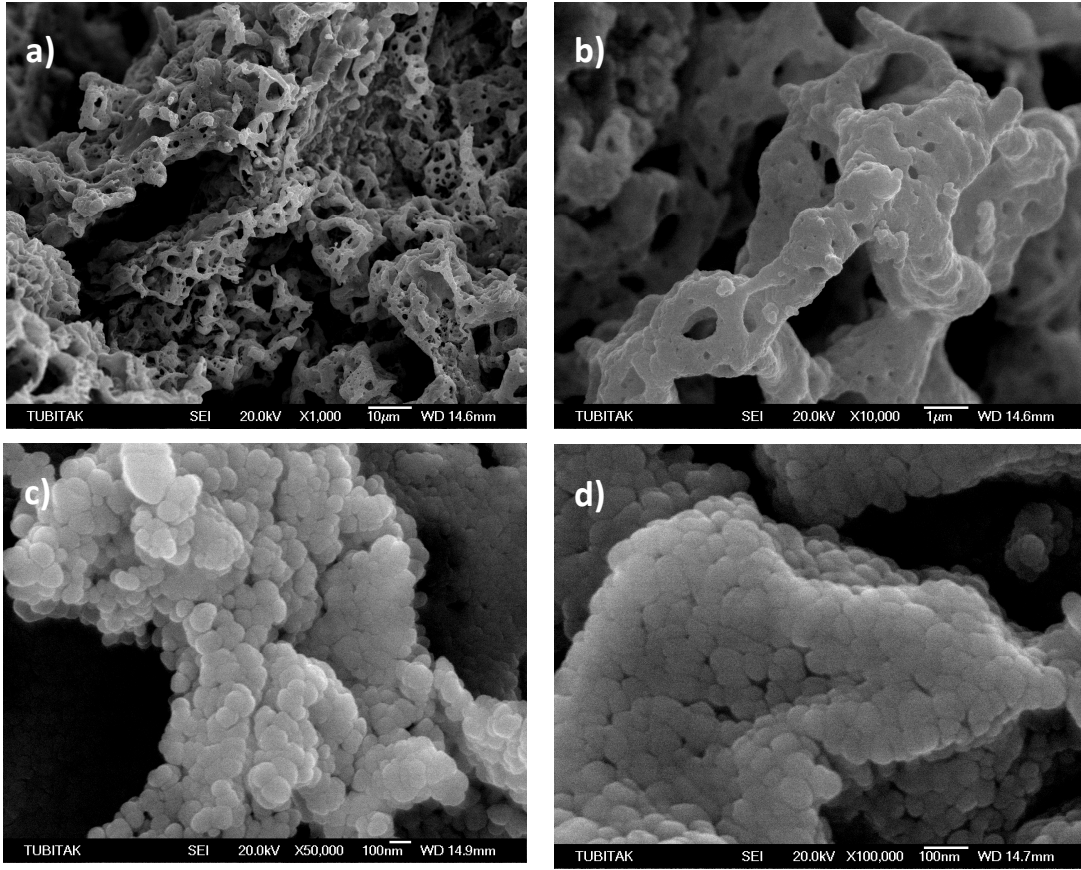
Şekil 4.105 150 mg/L VSA varlığında üretilen kristallerin sinterleme sonrasındaki EDX analizi sonucu

4.1.2.5 LS26 varlığında yapılan kristalizasyon deneyleri

60°C’de katkı miktarının etkisi

60°C’de LS26 polimeri varlığında yapılan deneyler sırasıyla 150 mg/L, 1500 mg/L, 3000 mg/L, 4500 mg/L ve 9000 mg/L konsantrasyonlarında yapılmıştır. 9000 mg/L LS26 polimeri varlığında üretilmiş ve 3 saat boyunca 700°C’de O₂ fazlasıyla sinterlenmiş malzemenin (SD79-O2) SEM fotoğrafları ayrıntılı incelendiğinde mikro boyutta gözenekleri bulunan nano boyuttaki kristallerin oluşturduğu yapılar görülmektedir (Şekil 4.106). Elde edilen malzemelerin 3 saat 700°C’de sinterlenmesi sonrasında

yapılan XRD sonuçları (Şekil 4.107) incelendiğinde oluşan malzemenin ZnO olduğu görülmektedir.

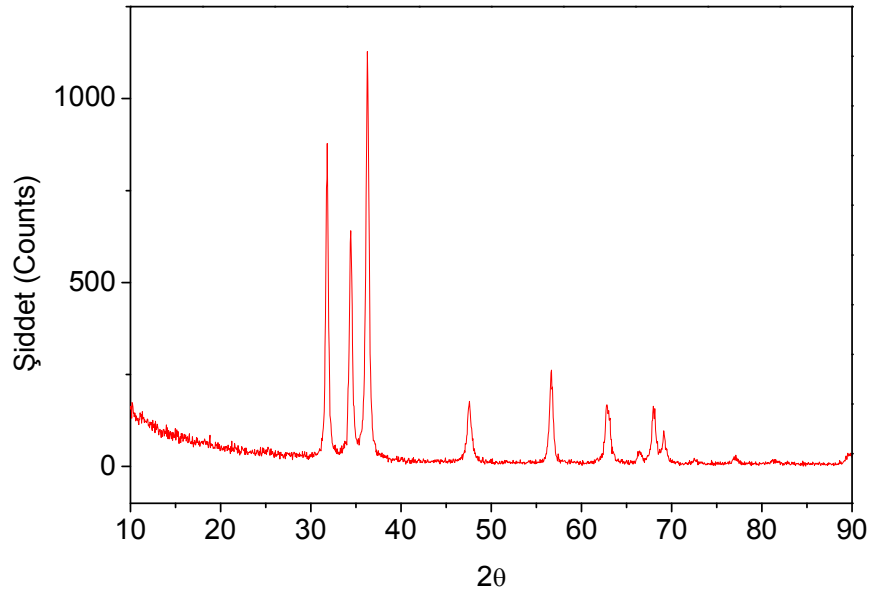


Şekil 4.106 60°C'de 9000 mg/L LS26 varlığında üretilen kristallerin 700°C'de O₂ fazlasıyla sinterlenmesi sonrasındaki (SD79-O2) SEM fotoğrafları

LS26 varlığında 60°C'de üretilen malzemelerin 3 saat boyunca 700°C'de sinterlenmesi sonrasında BET spesifik yüzey alanı analizleri bakıldığında katkının yüzey alanı üzerinde etkisi olduğu görülmüştür. BET spesifik yüzey alanı 150 mg/L konsantrasyonda 3,8 m²/g değerini verirken 4500 mg/L konsantrasyonda 11,5 m²/g değerine yükselmiştir.

Çizelge 4.34 LS26 varlığında üretilen ZnO numunelerinin sinterleme sonrasındaki BET yüzey analizi sonuçları

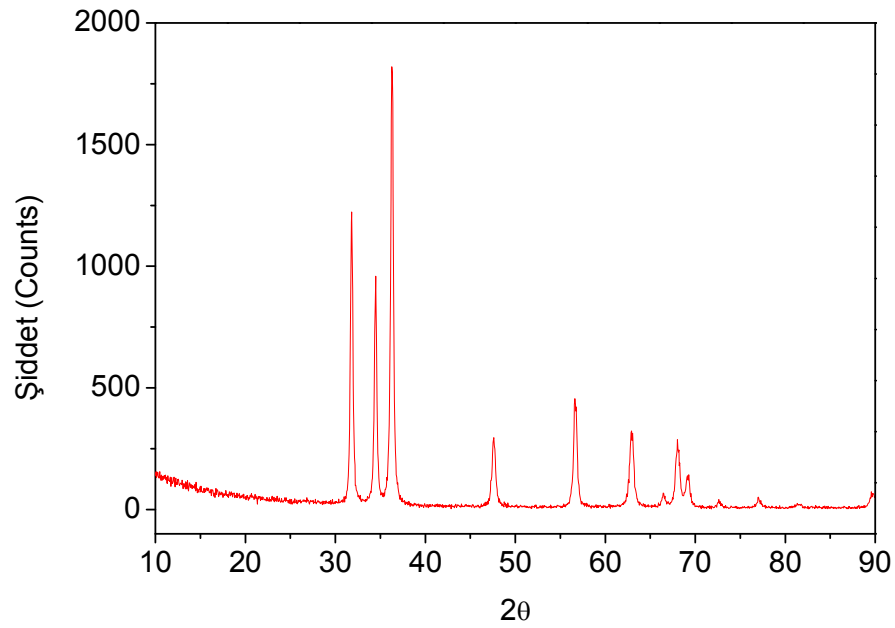
Konsantrasyon (mg/L)	Deney no	BET yüzey alanı (m ² /g)
0	SD101	3,4
150	SD117	3,8
1500	SD118	5,1
3000	SD116	8,5
4500	SD119	11,5



Şekil 4.107 60°C'de 4500 mg/L LS26 varlığında üretilen numunenin sinterlenmesi sonrasındaki (SD119) XRD analiz sonucu

75°C'de katkı miktarının etkisi

75°C'de LS26 varlığında yapılan deneyler 4500 mg/L ve 9000 mg/L polimer konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. 75°C'de 4500 mg/L LS26 varlığında üretilen malzemelerin 700°C'de 3 saat boyunca sinterlenmesi sonrasında yapılan XRD analiz sonucu incelendiğinde malzemenin ZnO olduğu görülmektedir (Şekil 4.108).



Şekil 4.108 75°C'de 4500 mg/L LS26 varlığında üretilen numunenin sinterleme sonrasındaki (Deney S77) XRD analiz sonucu

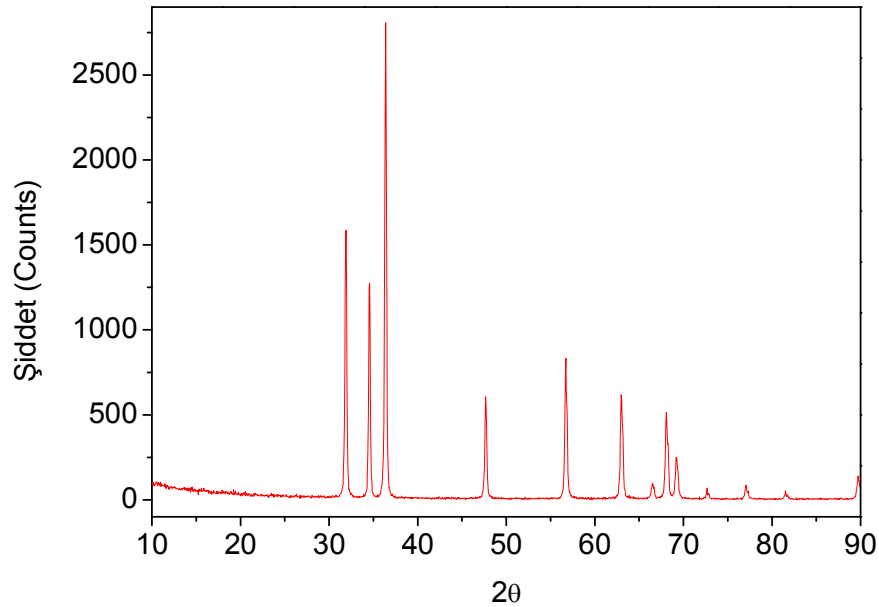
BET spesifik yüzey analizleri yapılan malzemelerin yüzey alanları katkısız üretilen malzemelerden daha düşük çıkmıştır. Üretilen malzemelerin 700°C’de sinterlenmesinden sonra yapılan BET yüzey alanı analizleri incelendiğinde katkının yüzey alanı üzerinde etkisi olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.35 LS26 varlığında üretilen ZnO numunelerinin sinterlenme öncesi ve sonrasındaki BET yüzey analizi sonuçları

Açıklama	Deney no	BET yüzey alanı (m ² /g)
Katkısız	D144	4,1
Katkısız	SD144	3,4
LS26 4500 mg/L	D77	0,3
LS26 9000 mg/L	D147	0,3
LS26 4500 mg/L sinterli	SD77	10,2
LS26 9000 mg/L sinterli	SD147	8,5

95°C katkı miktarının etkisi

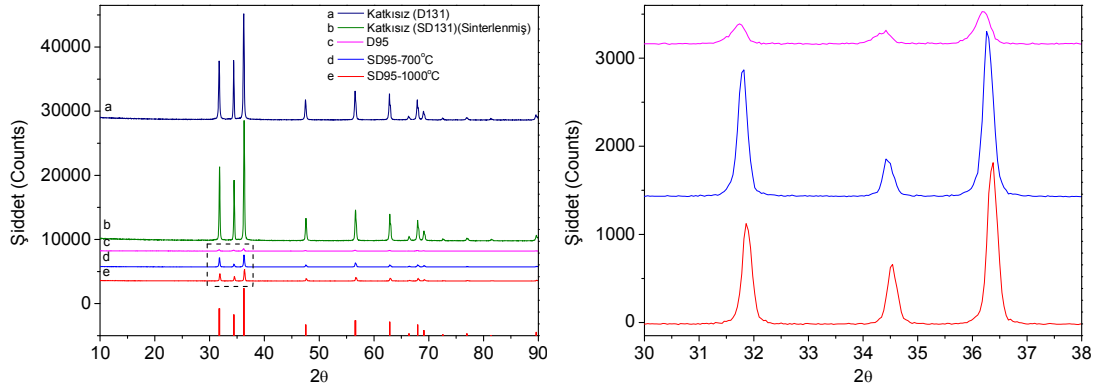
150 mg/L LS26 polimeri varlığında 95°C’de üretilen malzemenin (D56) XRD analizi incelendiğinde ZnO’in oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.109 95°C’de 150 mg/L LS26 varlığında üretilen numunenin (D56) XRD analiz sonucu

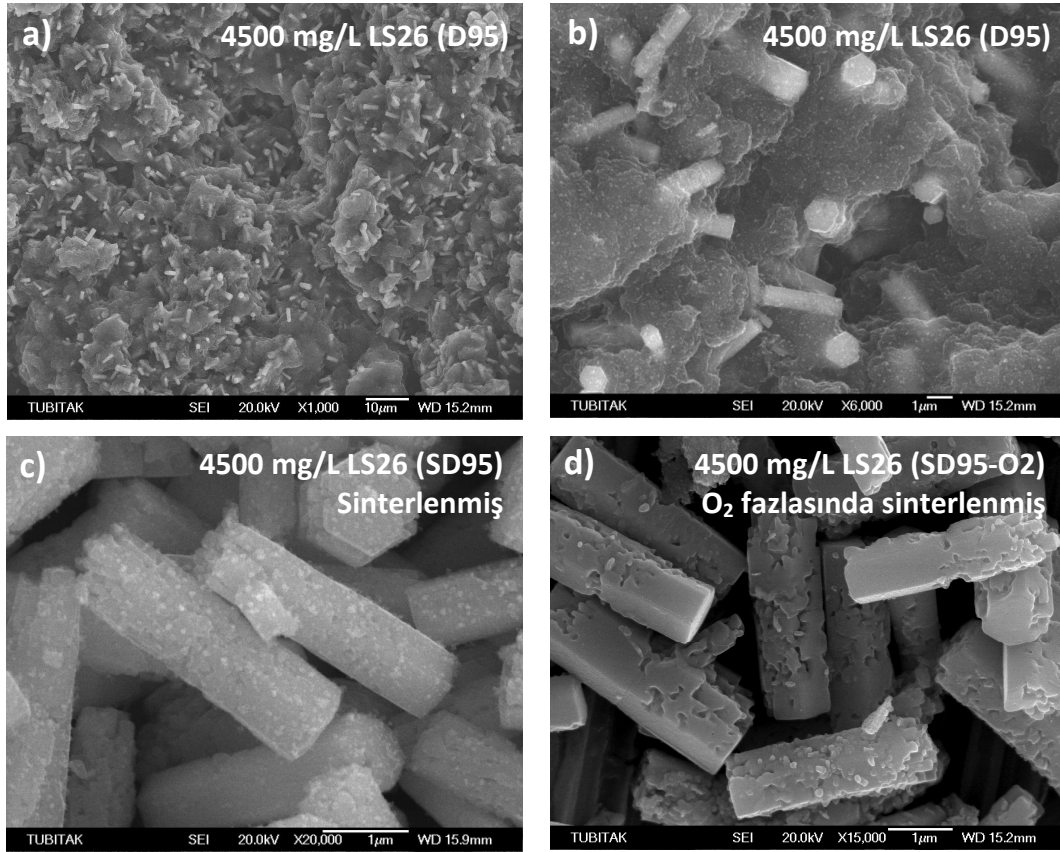
4500 mg/L LS26 polimeri varlığında 95°C’de üretilen malzemenin 700°C ve 1000°C’de sinterlenmesi sonrasında yapılan XRD analizleri Şekil4.110’da verilmiştir. XRD analizleri incelendiğinde polimer konsantrasyonunun 4500 mg/L’ye çıkarılmasıyla üretilen

malzemedeki karakteristik ZnO pik şiddetlerinin düştüğü görülmektedir. Sinterleme yapıldıktan sonra yapılan XRD pik şiddetlerinin yükseldiği görülmektedir.



Şekil 4.110 95°C’de 4500 mg/L LS26 varlığında üretilen kristallerin sinterlenme öncesi ve sonrası XRD analiz sonuçları

95°C’de 4500 mg/L LS26 polimeri varlığında üretilen (D95), 3 saat boyunca 700°C’de atmosferik ortamda (SD95) ve O₂ fazlasıyla (SD95-O2) sinterlenen malzemelerin SEM fotoğrafları Şekil 4.111’de verilmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde kristal morfolojisinin hegzagonal olduğu görülmekte ve atmosferik ortamda ve O₂ fazlasının bulunduğu ortamda sinterlemenin morfolojiyi değiştirmedeği görülmektedir. Sinterlenme öncesinde ZnO kristallerinin polimer içerisine gömülüdür (Şekil 4.111a ve 4.111b), sinterleme sonrasında polimerin uzaklaşmasıyla geriye sadece ZnO kristalleri kalmaktadır. Atmosferik ortamda sinterleme sonrasında büyüme sırasında kristalin büyüme yüzeylerine bağlanan polimerin uzaklaşması sonucu kristallerde gözenekler oluşmaktadır (Şekil 4.111c). Aynı şartlar altında O₂ fazlasıyla sinterleme sonrasında gözeneklerin daha büyük olduğu SEM fotoğraflarında görülmektedir (Şekil 4.111d).



Şekil 4.111 95°C’de 4500 mg/L LS26 varlığında üretilen kristallerin sinterlenme öncesi ve sonrasındaki SEM fotoğrafları

4.1.2.6 LS27 varlığında yapılan kristalizasyon deneyleri

60°C’de katkı miktarının etkisi

LS27 varlığında 60°C’de yapılan deneyler sırasıyla 1500, 3000, 4500 ve 9000 mg/L polimer konsantrasyonlarında yapılmıştır. Üretilen malzemelerin 3 saat boyunca 700°C’de sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin BET spesifik yüzey alanı ölçümleri incelendiğinde artan konsantrasyonun yüzey alanını arttırdığı görülmüştür.

Çizelge 4.36 LS27 varlığında üretilen malzemelerin 700°C’de sinterleme sonrasındaki BET yüzey analizi sonuçları

Açıklama	Deney no	BET yüzey alanı (m ² /g)
Katkısız	SD101	3,4
1500 mg/L	SD109	5,6
3000 mg/L	SD110	6,3
4500 mg/L	SD111	9,9
9000 mg/L	SD79	9,2

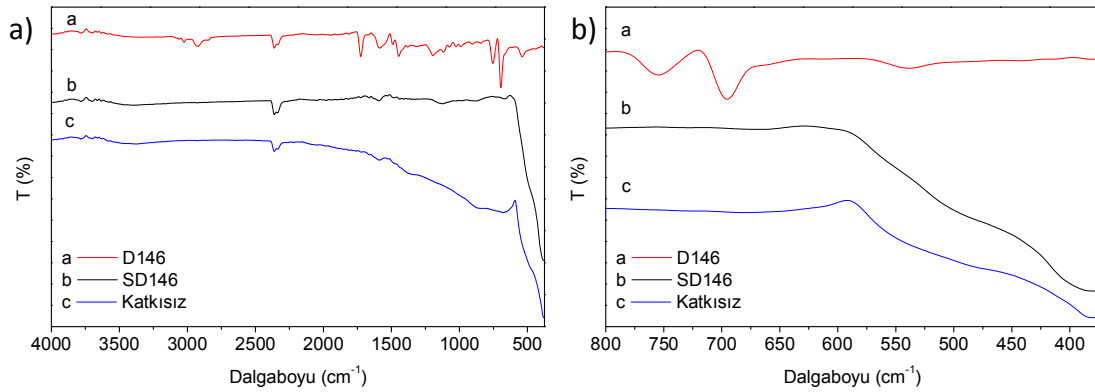
75°C'de katkı miktarının etkisi

75°C'deki LS27 varlığında etkiyi görmek amacıyla sadece 9000 mg/L konsantrasyonda yapılmıştır. Elde edilen polimer-kristal malzemelerin 700°C'de sinterlenmesiyle elde edilen numunelerin BET yüzey alanı ölçümlerine bakıldığında katkının yüzey alanı üzerinde etkisi olduğu görülmüştür. Sinterleme sonrasında yüzey alanı 41,3 m²/g değerinden 7,9 m²/g değerine düşmüştür (Çizelge 4.35).

Çizelge 4.37 75°C'de 9000 mg/L LS27 varlığında üretilen ZnO numunelerinin sinterlenme öncesi ve sonrasındaki BET yüzey analizi sonuçları

Açıklama	Deney no	BET yüzey alanı (m ² /g)
Katkısız	D144	4,0
LS27 9000 mg/L	D146	41,3
LS27 9000 mg/L sinterlemiş	SD146	7,9

FT-IR analizleri incelendiğinde 9000 mg/L konsantrasyon değerinde ZnO pikinin çok zayıf olduğu görülmektedir. Sinterleme sonrasında LS27'nin ortamdaki uzaklaşmasıyla ZnO piki görünür hale gelmektedir (Şekil 4.112).



Şekil 4.112 75°C'de 9000 mg/L LS27 varlığında üretilen malzemenin sinterleme öncesi (D146) ve sonrasındaki (SD146) FT-IR spektrumları

4.2 Katalizör Deneyleri

Bu çalışmada ZnO kristallerinin 2-propanol'den aseton eldesi reaksiyonunda kullanılmasıyla kataliz etkisi incelenmiştir. Kullanılan ZnO toz malzemelerin özellikleri ve gösterdikleri etki değerleri 4.38'de verilmiştir.

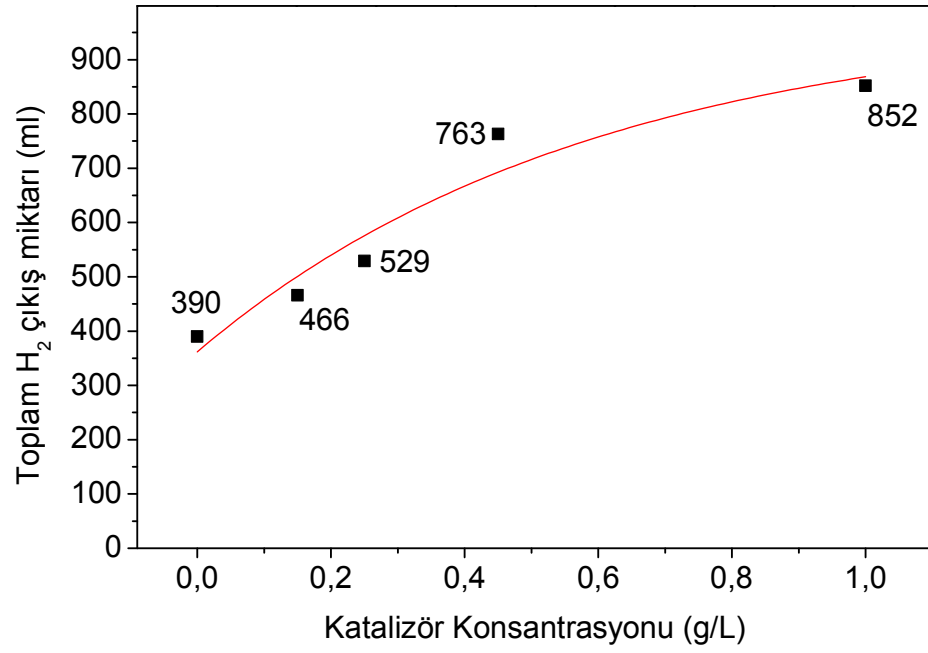
Çizelge 4.38 Kullanılan ZnO kristallerinin özellikleri ve kataliz etkileri

Örnek Kodu	Katkı Adı	Üretimdeki katkı miktarı (mg/L)	BET SSA (m ² /g)	Kristal Kons. (g/L)	Çıkan H ₂ Miktarı (ml)	Birim Kristal Başına Çıkan H ₂ (ml H ₂ /g katalizör)
Kontrol	-	-	-	-	390	-
4S	KMi-15*	450	5	3	398	133
5	KMi-25	3000	4,4	0,9	474	526
2	KMi-15	50	7,2	0,44	401	912
3	KMi-15	150	10,7	0,365	466	1277
4	KMi-15	450	19,9	0,22	519	2357
1	KMi-25	450	33,3	0,15	466	3104
1	KMi-25	450	33,3	0,25	529	2115
1	KMi-25	450	33,3	0,45	763	1696
1	KMi-25	450	33,3	1,00	852	852

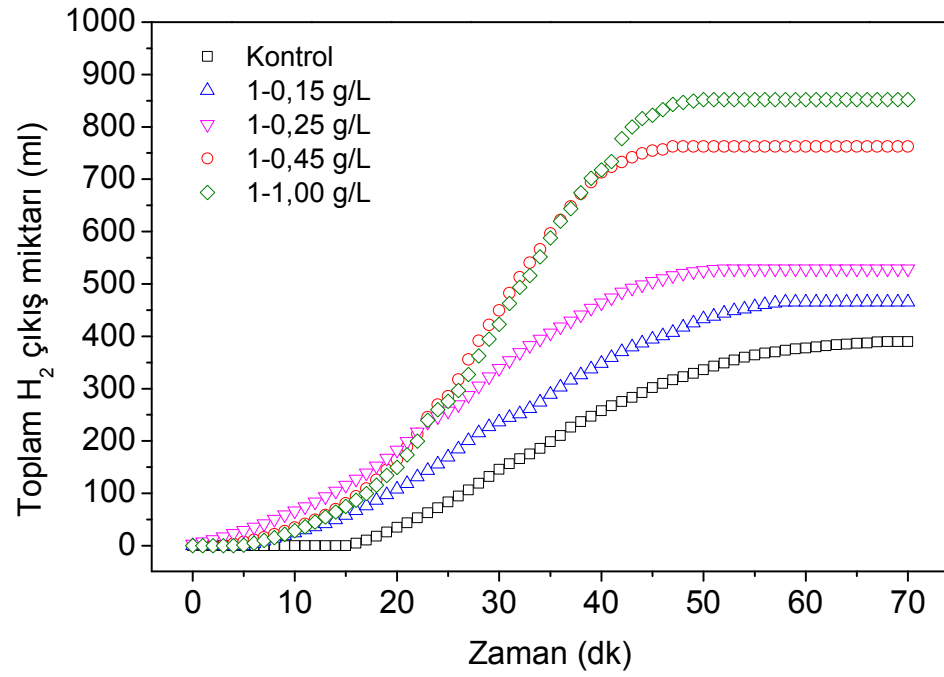
*700°C'de sinterlenmiş

4.2.1 Katalizör miktarının etkisi

1 numaralı örnek, BET spesifik yüzey alanı 33,3 m²/g oluşu nedeniyle ilk yapılan deneylerde beklenen katalizör etkisinin gözlenmesi amacıyla seçilmiştir. Bu ZnO kristalleriyle sırasıyla 0,15 g/L, 0,25 g/L 0,45 g/L ve 1 g/L olmak üzere dört farklı konsantrasyonda deney yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda toplam hidrojen çıkış miktarı 466 ml'den 852 ml'ye yükselmiştir. Elde edilen hidrojen çıkış değerleri Şekil 4.113 ve Şekil 4.114'da verilmiştir. Yapılan deneylerde artan konsantrasyon ile hidrojen çıkış hızı üzerine etki görülmüştür.



Şekil 4.113 ZnO konsantrasyonunun toplam hidrojen çıkış miktarına etkisi



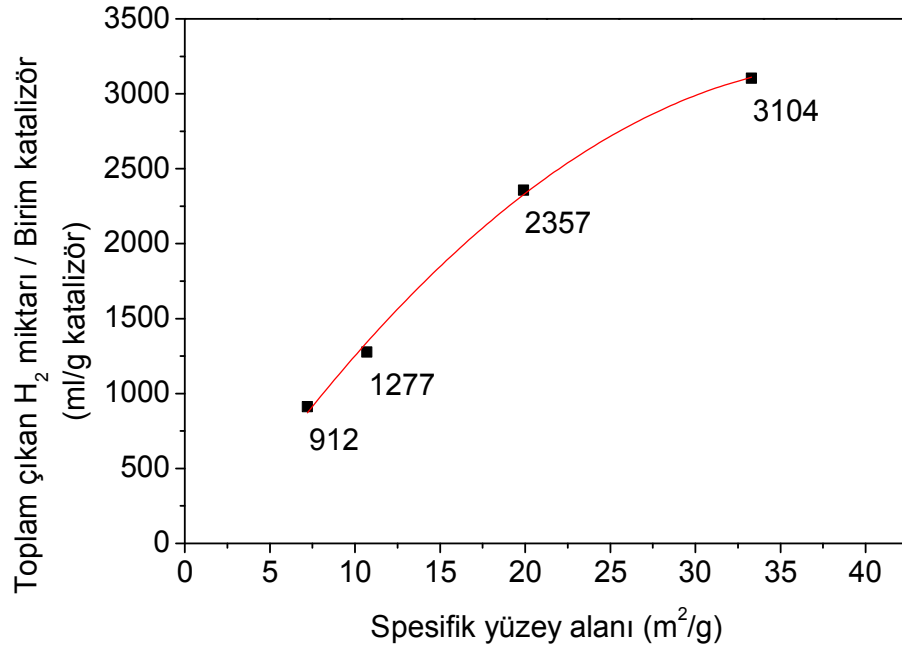
Şekil 4.114 ZnO miktarının hidrojen çıkış hızına etkisi

4.2.2 BET spesifik yüzey alanının etkisi

Katalizör deneylerinde hidrojen çıkış hızına etkileri yükselen yüzey alanı ile artmaktadır.

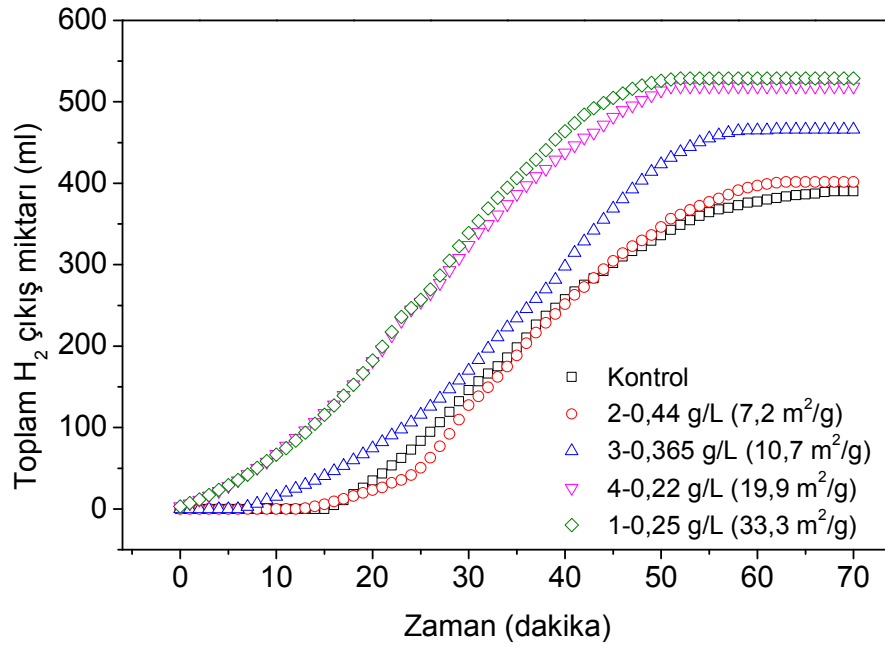
BET spesifik yüzey alanlarının etkisi birim katalizör kullanılarak çıkan toplam hidrojen

gazı değerleri hesaplanarak bulunmuştur. Yapılan deneylerde elde edilen değerler Şekil 4.115 ve 4.116'da verilmiştir.



Şekil 4.115 BET spesifik yüzey alanının hidrojen çıkış miktarına etkisi

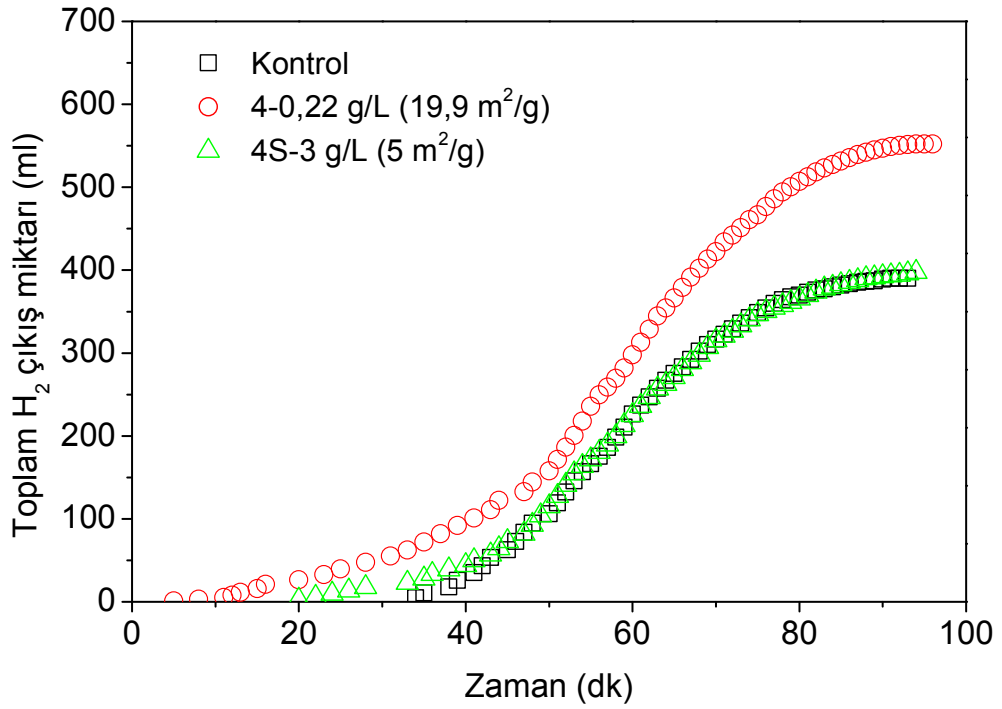
Deneyler sonucunda kristal boyutunun düşüşüyle ve BET spesifik yüzey alanının artışıyla reaksiyon daha düşük sıcaklıkta başlamakta ve daha fazla hidrojen çıkışı gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.116 BET spesifik yüzey alanının hidrojen çıkış hızına etkisi

4.2.3 Sinterleme etkisi

4 numaralı numune'nin polimer içeriği 700°C'de sinterleme yapılarak giderilmiştir. Bu numunenin sinterleme sonrasındaki örnek kodu 4S olarak adlandırılmıştır. Sinterleme öncesinde 19,9 m²/g olan BET spesifik yüzey alanı sinterleme sonrasında 5,0 m²/g değerine düşmüştür. Sinterlenen numune içerisinde polimer tamamen uzaklaştırılmıştır. Etkinin daha iyi gözlemlenebilmesi amacıyla 4S numunesi 3 g/L kullanılırken 4 numaralı numune 0,22 g/L kullanılmıştır. Sonuçlar karşılaştırıldığında sinterlenen numunenin katalizör olarak kullanılması hidrojen çıkış hızını etkilemediği görülmektedir. Deneyler sonucunda elde edilen hidrojen çıkış değerleri Şekil 4.117'de verilmiştir.



Şekil 4.117 Sinterlemenin toplam H₂ çıkış hızına etkisi

SONUÇ VE ÖNERİLER

Katkı olmaksızın üretilen kristallerin sinterleme öncesinden ve sonrasında da ZnO olduğu gözlenmiştir. Scherrer eşitliği kullanılarak XRD sonuçlarından elde edilen bilgiler kristalit boyutlarının sıcaklığın 60°C'den 95°C'ye çıkışıyla büyüdüğünü göstermektedir. SEM fotoğrafları incelendiğinde kristallerin hegzagonal çubuk biçiminde oldukları ve sıcaklığın değişimiyle morfolojinin değişmediği görülmüştür. Kristallerin ortalama boy ve ortalama en değerlerinin reaksiyon sıcaklığının artışıyla büyümektedir. Ortalama boyun ortalama en oranının sıcaklık artışıyla büyüdüğü gözlenmiştir. Nano S analizleriyle yapılan partikül boyut dağılımları sonuçları incelendiğinde Z-ave değerinin SEM analizleriyle paralel bir sonuç vererek büyüdüğü görülmektedir. BET spesifik yüzey alanı reaksiyon sıcaklığının artışıyla küçülmektedir.

SEM fotoğrafları incelendiğinde sinterleme sıcaklığının artışıyla kristal boyunun ve ortalama eninin büyüdüğü ve kristal morfolojisinin çubuk şekli korumakla beraber kenarlardan ovalleşerek elipsoid biçimine döndüğü görülmektedir. Sinterlenen kristallerin aglomerasyonu artmaktadır. Ortalama boyun ortalama en oranı sinterleme sonrasında düşmektedir. Nano S'ten alınan partikül boyut dağılımı sonuçları incelendiğinde Z-ave değerinin sinterleme sıcaklığının artışıyla büyüdüğü ve SEM boyut analiz sonuçları ile paralel olduğu görülmektedir. BET spesifik yüzey alanının sinterleme sıcaklığının artışıyla düştüğü görülmektedir.

HMT konsantrasyonunun ÇN konsantrasyonundan 50 kat fazla kullanılmasıyla kristallerin morfolojilerinin hegzagondan elipsoid biçimine dönüştüğü ve kristallerin eşit molarite ile elde edilen kristallerden daha küçük boyutta oldukları görülmüştür. BET spesifik yüzey alanları eşit molar şartlarda yapılan çalışmalarda elde edilen değerlerden daha yüksek çıkmıştır.

Katkılarla yapılan kristalizasyon deneyleri sonucu üretilen malzemelerin ZnO kristalleri oldukları görülmüştür.

KMİ-15 ve KMİ-25 varlığında konsantrasyonun artışıyla hegzagonal morfoloji önce kontakt çifte daha sonra küreye dönüşmektedir. Kontakt çiftlerin morfolojinin oluştuğu konsantrasyonda nano boyutta ZnO kristalleri oluşmaktadır. Küre biçimindeki morfolojinin görüldüğü konsantrasyonlara kadar boyut küçülmektedir. BET spesifik yüzey alanı küre morfoloji oluşana dek artmaktadır. Küre morfolojinin görünmesiyle BET spesifik yüzey alanı küçülmektedir. Sinterleme sonrasında morfolojiler değişmemektedir. Ancak küre morfolojiye sahip kristallerin sinterleme sonrasında nano boyuttaki kristallerden oluştuğu ortaya çıkmaktadır. Nano kristaller sinterleme sonrasında topaklanarak sinterleme öncesindeki küre biçimlerini korumaktadır. Kristalizasyon deneylerinde kullanılan KMİ katkılarının konsantrasyonlarının artışıyla üretilen malzeme içerisinde bulunan polimer miktarının arttığı yapılan analizler sonucunda görülmüştür. Sinterleme sonrasında BET spesifik yüzey alanları küçülmektedir.

VPA-4VIm kopolimeri, varlığında konsantrasyonun artışıyla hegzagonal morfoloji önce kontakt çifte daha sonra küreye dönüşmektedir. KMİ varlığının oluşturduğu etkinin aksine nano boyutta kristal oluşmamaktadır. VPA-4VIm kopolimeri ZnO kristallerinin boyutlarını büyütmemektedir. BET spesifik yüzey alanı konsantrasyonun artışıyla büyümektedir. Sinterleme sonrasında kristal boyutları büyümektedir. Sinterleme sonrasında BET spesifik yüzey alanları küçülmektedir.

VSA polimeri varlığında artan konsantrasyonla hegzagonal çubuk yapıların kontakt çifte dönüştüğü ve nano boyuttaki kristallerin oluştuğu görülmektedir. VSA polimerinin konsantrasyonunun artışıyla boyut küçülmekte ve BET spesifik yüzey alanı büyümektedir. Sinterleme sonrasında kristal boyutları büyümekte ve BET spesifik yüzey alanları küçülmektedir.

SEM fotoğraflarında 4500 mg/L LS26 polimerleri varlığında 95°C'de üretilen malzemenin ZnO-hibrit malzeme olduğu görülmektedir. Sinterleme sonrasında polimerin uzaklaşması kristallerde gözenekler oluşmasına neden olmuştur. Aynı sıcaklıkta oksijen varlığında yapılan sinterleme gözeneklerin artmasına neden olmaktadır.

LS27 varlığında 60°C ve 75°C'de üretilen malzemenin BET spesifik yüzey alanı konsantrasyon artışıyla artmaktadır. Sinterleme yapılması BET spesifik yüzey alanını düşürmektedir.

ZnO kristallerinin, 2-propanol/aseton/hidrojen reaksiyonunda kataliz etkisi gösterdiği görülmüştür. BET yüzey alanı büyük olan çinko oksit numuneleriyle yapılan deneylerde, hidrojen çıkış miktarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Katalizör olarak kullanılan ZnO kristallerinin boyutlarının küçülmesi ve BET yüzey alanlarının artması katalizörün aktifliğini doğrudan etkilemektedir. Katalizör olarak kullanılan sinterlenmiş ZnO kristalleri sinterlenmemiş ZnO kristallerine göre daha düşük hidrojen çıkış hızına sebep olmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Kim, S., Fujita, S., Park, H., Yang, B., Kim, H. ve Yoon, D., (2006). "Growth of ZnO nanostructures in a chemical vapor deposition process", *Journal of Crystal Growth*, 292(2): 306-310.
- [2] Akhtar, M., Khan, M., Jeon, M. ve Yang, O., (2008). "Controlled synthesis of various ZnO nanostructured materials by capping agents-assisted hydrothermal method for dye-sensitized solar cells", *Electrochimica Acta*, 53(27): 7869-7874.
- [3] Cheng, B. ve Samulski, E. T., (2004). "Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios", *Chemical Communications*(8): 986.
- [4] Yang, J. H., Zheng, J. H., Zhai, H. J., Yang, L. L., Zhang, Y. J., Lang, J. H. ve Gao, M., (2009). "Growth mechanism and optical properties of ZnO nanotube by the hydrothermal method on Si substrates", *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1-2): 741-744.
- [5] Muñoz-Espí, R., Qi, Y., Lieberwirth, I., Gómez, C. M. ve Wegner, G., (2006). "Surface-Functionalized Latex Particles as Controlling Agents for the Mineralization of Zinc Oxide in Aqueous Medium", *Chemistry - A European Journal*, 12(1): 118-129.
- [6] Taubert, A., Glasser, G. ve Palms, D., (2002). "Kinetics and Particle Formation Mechanism of Zinc Oxide Particles in Polymer-Controlled Precipitation from Aqueous Solution", *Langmuir*, 18(11): 4488-4494.
- [7] Gorna, K., Muñoz-Espí, R., Gröhn, F. ve Wegner, G., (2007). "Bioinspired Mineralization of Inorganics from Aqueous Media Controlled by Synthetic Polymers", *Macromolecular Bioscience*, 7(2): 163-173.
- [8] Zhang, Y. L., Yang, Y., Zhao, J. H., Tan, R. Q., Cui, P. ve Song, W. J., (2009). "Preparation of ZnO nanoparticles by a surfactant-assisted complex sol-gel method using zinc nitrate", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 51(2): 198-203.
- [9] Vaezi, M. ve Sadrnezhad, S., (2007). "Nanopowder synthesis of zinc oxide via sol-chemical processing", *Materials & Design*, 28(2): 515-519.
- [10] Ao, W., Li, J., Yang, H., Zeng, X. ve Ma, X., (2006). "Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline", *Powder Technology*, 168(3): 148-151.

- [11] Guano, S. E., Fischer, A., Moura, F. J., Ponce, F. A. ve Solórzano, I. G., (2007). "TEM Characterization of ZnO Crystals Synthesize with Controlled Size and Morphology", *Microscopy and Microanalysis*, 13(S02).
- [12] Ohara, S., (2004). "Hydrothermal synthesis of fine zinc oxide particles under supercritical conditions", *Solid State Ionics*, 172(1-4): 261-264.
- [13] Zhao, H. ve Li, R. K. Y., (2006). "A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites", *Polymer*, 47(9): 3207-3217.
- [14] Ameen, S., Akhtar, M. S., Kim, Y. S., Yang, O. B. ve Shin, H.-S., (2010). "An effective nanocomposite of polyaniline and ZnO: preparation, characterizations, and its photocatalytic activity", *Colloid and Polymer Science*, 289(4): 415-421.
- [15] Korotcenkov, G., (2007). "Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?", *Materials Science and Engineering: B*, 139(1): 1-23.
- [16] Umar, A., Rahman, M. M., Kim, S. H. ve Hahn, Y.-B., (2008). "Zinc oxide nanonail based chemical sensor for hydrazine detection", *Chemical Communications*(2): 166.
- [17] Singh, R., Singh, O., Singh, M. ve Chandi, P., (2008). "Synthesis of zinc oxide nanorods and nanoparticles by chemical route and their comparative study as ethanol sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135(1): 352-357.
- [18] Hess, S., Demir, M. M., Yakutkin, V., Balushev, S. ve Wegner, G., (2009). "Investigation of Oxygen Permeation through Composites of PMMA and Surface-Modified ZnO Nanoparticles", *Macromolecular Rapid Communications*, 30(4-5): 394-401.
- [19] Khan, R., Kaushik, A., Solanki, P., Ansari, A., Pandey, M. ve Malhotra, B., (2008). "Zinc oxide nanoparticles-chitosan composite film for cholesterol biosensor", *Analytica Chimica Acta*, 616(2): 207-213.
- [20] Tohver, V., Morissette, S. L., Lewis, J. A., Tuttle, B. A., Voigt, J. A. ve Dimos, D. B., (2002). "Direct-Write Fabrication of Zinc Oxide Varistors", *Journal of the American Ceramic Society*, 85(1): 123-128.
- [21] Abkan, T., (2001). ZnO Esaslı Varistörlerde V2O5 ile Cr2O3 Katkılarının Büyüme Kinetiğine ve Elektriksel Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği, İstanbul.
- [22] Ameen, S., Akhtar, M. S., Kim, Y. S., Yang, O. B. ve Shin, H.-S., (2011). "Influence of seed layer treatment on low temperature grown ZnO nanotubes: Performances in dye sensitized solar cells", *Electrochimica Acta*, 56(3): 1111-1116.
- [23] Akyol, A., Yatmaz, H. C. ve Bayramoglu, M., (2004). "Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions", *Applied Catalysis B: Environmental*, 54(1): 19-24.
- [24] Akyol, A. ve Bayramoglu, M., (2005). "Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, 124(1-3): 241-246.

- [25] Yang, H.-C., Chang, F.-W. ve Roselin, L. S., (2007). "Hydrogen production by partial oxidation of methanol over Au/CuO/ZnO catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 276(1-2): 184-190.
- [26] Yang, Z. ve Xie, W., (2007). "Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals", *Fuel Processing Technology*, 88(6): 631-638.
- [27] Yang, H., Cahela, D. ve Tatarchuk, B., (2008). "A study of kinetic effects due to using microfibrinous entrapped zinc oxide sorbents for hydrogen sulfide removal", *Chemical Engineering Science*, 63(10): 2707-2716.
- [28] Muruganandham, M. ve Wu, J. J., (2008). "Synthesis, characterization and catalytic activity of easily recyclable zinc oxide nanobundles", *Applied Catalysis B: Environmental*, 80(1-2): 32-41.
- [29] Lorenzut, B., Montini, T., De Rogatis, L., Canton, P., Benedetti, A. ve Fornasiero, P., (2011). "Hydrogen production through alcohol steam reforming on Cu/ZnO-based catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3-4): 397-408.
- [30] Çataltaş, İ., (1973), *Kimya Mühendisliğine Giriş 2*, İnkılap ve Ata Yayınevi, İstanbul.
- [31] Mullin, J.W., (1993), *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- [32] Sarig S., Kahana F. ve Lehsem R., (1975), "Selection of Threshold Agents for Calcium Sulfate Scale Control on the Basis of Chemical Structure", *Desalination*, 17:215-229.
- [33] Nyvlt J. ve Ulrich J., (1995). *Admixtures in Crystallization*, Weinheim-New York.
- [34] Davey R.J., (1982), "The Role of Additives in Precipitation Processes", *Industrial Crystallization*, 81:123-135.
- [35] Akyol E., (2000). *Polimerik Katkı Maddelerinin Kalsiyum Sülfat Kristalizasyonuna Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [36] Amjad Z. ve Hooley J., (1986), "Influence of Polyelectrolytes on the Crystal Growth of Calcium Sulfate Dihydrate", *Journal Colloid and Interface Science*, 111(2):496-503.
- [37] Sheehan M. E., (1981). *The Kinetics of Crystal Growth of Calcium Oxalate*, Doktora Tezi, State University of New York at Buffalo.
- [38] Wikipedia, Zinc oxide, http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide, 28.05.2011.
- [39] Akçalı, S., (1999). *Zenginleştirilmiş Çinko Cevherinden Çinko Oksit Üretimi İçin Yeni Bir Metodun Tasarımı*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [40] WebElements, Zinc oxide, http://www.webelements.com/compounds/zinc/zinc_oxide.html, 23.07.2011
- [41] Gorna, K., Muñoz-Espí, R., Gröhn, F. ve Wegner, G., (2007), "Bioinspired Mineralization of Inorganics from Aqueous Media Controlled by Synthetic Polymers", *Macromolecular Bioscience*, 7:163-173.

- [42] Zhong, Q., (1996), "Precipitation and Characterization of Well Defined Colloids by Precipitation and Aerosol Methods", PhD Thesis, Clarkson University, Department of Chemistry, USA.
- [43] Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Core Facilities: Harima Smelter, http://www.smm.co.jp/E/corp_info/domestic/harima/kyoten.html, 28.07.2011.
- [44] Anı Metal ve Kimyasalları, Çinko oksit üretimi, <http://animetal.com.tr/products.php?ID=05>, 28.07.2011.
- [45] Kirk-Othmer, (1998). Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley&Sons.
- [46] Haase, M., Weller, H. ve Henglein, A., (1988). "Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors. 23. Electron storage on zinc oxide particles and size quantization", The Journal of Physical Chemistry, 92(2): 482-487.
- [47] Spanhel, L. ve Anderson, M. A., (1991). "Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids", Journal of the American Chemical Society, 113(8): 2826-2833.
- [48] Matijevic, E., (1986). "Bimodeld colloids: art and science", Langmuir, 2(1): 12-20.
- [49] Matijevic, E., (1993). "Preparation and properties of uniform size colloids", Chemistry of Materials, 5(4): 412-426.
- [50] Alexander A.E. ve Johnson P., in Colloid Science, p.3, Oxford, 1949.
- [51] Faraday, M. (1857). "Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light. Philos. Trans., 147: 145-181.
- [52] Watson, J. H., Heller, W., Wojtowicz, W., (1948). "Direct Electron Microscopic Thickness Determinations of Ultramicroscopically Thin Crystals", Journal of Chemical Physics, 16(10): 999-1001.
- [53] Takiyama, K., (1958). "Formation and Aging of Precipitates. IX. Formation of Bimodel Particles (2) Barium Sulfate Precipitate by EDTA Method", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 31(8): 950-953.
- [54] Petres, J., Dezelic, G. ve Tezak, B. ., (1966). "Bimodel Sols of Barium Sulfate. I. Preparation of Stable Sols," Croat. Chem. Acta, 38: 277-82
- [55] Herak, M.J., Kratochvil, J., Herak, M.M., Wrischer, M., (1958). "A light scattering and electron microscope examination of bimodeld metal iodate hydrosols", Croat. Chem. Acta, 30, 221.
- [56] Stöber, W., Fink, A. ve Bohn, E., (1968). "Controlled growth of bimodel silica spheres in the micron size range", Journal of Colloid and Interface Science, 26(1): 62-69.
- [57] Zaiser, E.M., La Mer, V.K., (1948). "The kinetics of the formation and growth of bimodeld sulfur hydrosols", J. Colloid Sci., 3(6): 571-598.
- [58] La Mer, V. K. ve Dinegar, R. H., (1950). "Theory, production and mechanism of formation of bimodeld hydrosols". J. Am. Chem. Soc., 72: 4847-4854.

- [59] Matijevic, E., (1994). "Uniform inorganic colloid dispersions. Achievements and challenges", *Langmuir*, 10(1): 8-16.
- [60] Berry, C. R., (1962). "Turbidity of Bimodel Suspensions of AgBr", *J. Opt. Soc. Am.*, 52(8): 888-895.
- [61] Berry, C. R., S. J. Marino ve C. F. Oster, Jr., (1961). "Effects of Evironment on the Growth of Silver Bromide Microcrystals," *Photogr. Sci. Eng.*, 5, 332–336.
- [62] Moisar, E. ve Klein, E. Ber.Bunsenges. Phys. Chem. 1963, 67, 159
- [63] Turgeman, R., Gershevitz, O., Deutsch, M., Ocko, B. M., Gedanken, A. ve Sukenik, C. N., (2005). "Crystallization of Highly Oriented ZnO Microrods on Carboxylic Acid-Terminated SAMs", *Chemistry of Materials*, 17(20): 5048-5056.
- [64] Turgeman, R., Tirosh, S. ve Gedanken, A., (2004). "Growing ZnO Crystals on Magnetite Nanoparticles", *Chemistry - A European Journal*, 10(7): 1845-1850.
- [65] Li, D. ve Haneda, H., (2003). "Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis", *Chemosphere*, 51(2): 129-137.
- [66] Kuo, C.-L., Kuo, T.-J. ve Huang, M. H., (2005). "Hydrothermal Synthesis of ZnO Microspheres and Hexagonal Microrods with Sheetlike and Platelike Nanostructures", *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(43): 20115-20121.
- [67] Taubert, A., Palms, D., Weiss, Ö., Piccini, M.-T. ve Batchelder, D. N., (2002). "Polymer-Assisted Control of Particle Morphology and Particle Size of Zinc Oxide Precipitated from Aqueous Solution", *Chemistry of Materials*, 14(6): 2594-2601.
- [68] Ismail, A., Elmidany, A., Abdelaal, E. ve Elshall, H., (2005). "Application of statistical design to optimize the preparation of ZnO nanoparticles via hydrothermal technique", *Materials Letters*, 59(14-15): 1924-1928.
- [69] Öner, M., Norwig, J., Meyer, W. H. ve Wegner, G., (1998). "Control of ZnO Crystallization by a PEO-b-PMAA Diblock Copolymer", *Chemistry of Materials*, 10(2): 460-463.
- [70] Oliveira, A. P. A., Hochepped, J.-F., Grillon, F. ve Berger, M.-H., (2003). "Controlled Precipitation of Zinc Oxide Particles at Room Temperature", *Chemistry of Materials*, 15(16): 3202-3207.
- [71] Muñoz-Espí, R., Jeschke, G., Lieberwirth, I., Gómez, C. M. ve Wegner, G., (2007). "ZnO-latex hybrids obtained by polymer-controlled crystallization: a spectroscopic investigation", *CHEM BR*, 111(4): 697-707
- [72] Palms, D., Priest, C., Sedev, R., Ralston, J. ve Wegner, G., (2006). "Directed crystallisation of zinc oxide on patterned surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(2): 333-336.
- [73] Taubert, A. ve Wegner, G., (2002). "Formation of uniform and bimodel zincite crystals in the presence of soluble starch", *Journal of Materials Chemistry*, 12(4): 805-807.
- [74] Evcin A. (2011) Toz üretim teknikleri ders notları, <http://www2.aku.edu.tr/~evcin/powder/solgel.pdf>, 29.06.2011.

- [75] Kimyatürk, Sol-gel, <http://www.kimyaturk.net/index.php?topic=3303.0;wap2>, 15.08.2011.
- [76] Vafaei, M. ve Ghamsari, M. S., (2007). "Preparation and Characterization of ZnO Nanoparticles By A Novel Sol–Gel Route", *Materials Letters*, 61: 3265-3268.
- [77] Zsigmondy, R. (1906). "Amicroscopic Gold Germs. I.", *Z Physik. Chem.*, 56, 65-76.
- [78] Watillon, A. ve Dauchot, J., (1968). "Optical properties of selenium sols: II. Preparation and particle size distribution", *Journal of Colloid and Interface Science*, 27(3): 507-515.
- [79] McFadyen, P. ve Matijevic, E., (1973). "Copper hydrous oxide sols of uniform particle shape and size", *Journal of Colloid and Interface Science*, 44(1): 95-106..
- [80] Chiu, G. ve Meehan, E. J., (1974). "The preparation of bimodal lead sulfide sols", *Journal of Colloid and Interface Science*, 49(1): 160-161..
- [81] Chiu, G., (1981). "The preparation of bimodal zinc sulfide sols", *Journal of Colloid and Interface Science*, 83(1): 309-310.
- [82] Demchak, R. ve Matijevic, E., (1969). "Preparation and particle size analysis of chromium hydroxide hydrosols of narrow size distributions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 31(2): 257-262.
- [83] R. Brace ve E. Matijevic, (1973). "Aluminum Hydrous Oxide Sols I. Spherules of Narrow Size Distribution." *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 3691-3705.
- [84] Catone, D. L. ve Matijevic, E., (1974). "Aluminum hydrous oxide sols. II. Preparation of uniform spherical particles by hydrolysis of Al sec-butoxide", *Journal of Colloid and Interface Science*, 48(2): 291-301.
- [85] Scott, W. B. ve Matijevic, E., (1978). "Aluminum hydrous oxide sols , : III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of aluminum chloride and perchlorate salts", *Journal of Colloid and Interface Science*, 66(3): 447-454.
- [86] Matijevic, E. ve Scheiner, P., (1978). "Ferric hydrous oxide sols: III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of Fe(III)-chloride, -nitrate, and -perchlorate solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 63(3): 509-524.
- [87] Hamada, S. ve Matijevic, E., (1982). "Formation of bimodeld colloidal cubic haematite particles in ethanol + water solutions", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 78(7): 2147-2156.
- [88] Hamada, S., Hanami, T. ve Kudo, Y., (1984). "Iron chloride (III) - Synthesis of Bimodel Hematite Particles by Hydrolysis of glycine mixture", *J. Chem. Soc. Japan*, 6: 1065-1067.
- [89] Ozaki, M., Kratochvil, S. ve Matijevic, E., (1984). "Formation of bimodeld spindle-type hematite particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 102(1): 146-151.

- [90] Hamada, S., Niizeki, S. Kudo, Y., (1986). "The Precipitation of Bimodeld α -Iron(III) Oxide Particles from Iron(III) Chloride–Glycine System in Aqueous and 2-Propanol/Water Media", *Bull. Chem. Soc. Japan*, 59(11): 3443-3450.
- [91] Matijevic, E., Sapieszko, R. S. ve Melville, J. B., (1975). "Ferric hydrous oxide sols I. Bimodeld basic iron(III) sulfate particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 50(3): 567-581.
- [92] Matijevic, E., Budnik, M. ve Meites, L., (1977). "Preparation and mechanism of formation of titanium dioxide hydrosols of narrow size distribution", *Journal of Colloid and Interface Science*, 61(2): 302-311.
- [93] Milic, N. B. ve Matijevic, E., (1982). "Formation of spherical colloidal thorium basic sulfate particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 85(1): 306-315.
- [94] Hamada, S., Bando, K. and Kudo, Y., (1984). "Gallium hydroxide containing bimodel particle generation due to high temperature hydrolysis", *J. Chem. Soc. Japan*, 6: 1068-1071.
- [95] Hamada, S., Bando, K. ve Kudo, Y., (1986). "The Formation Process of Hydrous Gallium(III) Oxide Particles Obtained by Hydrolysis at Elevated Temperatures", *Bull. Chem. Soc. Japan*, 59: 2063-2069.
- [96] Buss, D. H., Schaumberg, G. ve Glemser, O., (1985). "Computer-Controlled Precipitation of Metal Hydroxides and Hydrous Oxides—Preparation of Manganese Dioxide Having Uniform Particle Sizes", *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(12): 1057-1058.
- [97] Blesa, M. A., Maroto, A. J. G., Passaggio, S. I., Figliolia, N. E. ve Rigotti, G., (1985). "Hydrous zirconium dioxide: interfacial properties, the formation of bimodel spherical particles, and its crystallization at high temperatures", *Journal of Materials Science*, 20(12): 4601-4609.
- [98] Hsu, W. P., Ronnquist, L. ve Matijevic, E., (1988). "Preparation and properties of bimodeld colloidal particles of lanthanide compounds. 2. Cerium(IV)", *Langmuir*, 4(1): 31-37.
- [99] Aiken, B. A. R., Hsu, W. P. ve Matijević, E., (1988). "Preparation and Properties of Bimodeld Colloidal Particles of Lanthanide Compounds: III, Yttrium(III) and Mixed Yttrium(III)/Cerium(III) Systems", *Journal of the American Ceramic Society*, 71(10): 845-853.
- [100] Aiken, B., Hsu, W. P. ve Matijević, E., (1990). "Preparation and properties of uniform mixed and coated colloidal particles", *Journal of Materials Science*, 25(3): 1886-1894.
- [101] Ribot, F., Kratochvil, S. ve Matijević, E., (1989). "Preparation and properties of uniform mixed colloidal particles; VI, copper(II)–yttrium(III), and copper(II)–lanthanum(III) compounds", *Journal of Materials Research*, 4(05): 1123-1131.
- [102] Quibén, J. ve Matijevic, E., (1994). "Preparation and properties of uniform colloidal particles of mixed composition 7. Cadmium and nickel phosphates", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 82(3): 237-246.

- [103] Giesche, H., ve Matijević E., (1994). "Preparation, characterization, and sinterability of well-defined silica/yttria powders", *Journal of Materials Research*, 9: 436-450.
- [104] Zettlemoyer, A. C., Siddiq, M. ve Micale, F. J., (1978). "Surface properties of heat-treated chromia of narrow particle size distribution", *Journal of Colloid and Interface Science*, 66(1): 173-182.
- [105] Hesleitner, P., Babic, D., Kallay, N. ve Matijevic, E., (1987). "Adsorption at solid/solution interfaces. 3. Surface charge and potential of colloidal hematite", *Langmuir*, 3(5): 815-820.
- [106] Matijevic, E., (1988). "Colloid science of ceramic powders", *Pure Appl. Chem.*, 60, 1479-1491.
- [107] Kratochvil, S. ve Matijević, E., (1991). "Preparation of copper compounds of different compositions and particle morphologies", *Journal of Materials Research*, 6(04): 766-777.
- [108] Matijevic, E. (1992). In *Chemical Processing of Advanced Materials*; Hench, L.H., West, J.K. eds., Wiley, New York, p 513.
- [109] Ishikawa, T. ve Matijević, E., (1991). "Formation of uniform particles of cobalt compounds and cobalt", *Colloid & Polymer Science*, 269(2): 179-186.
- [110] Chittofrati, A. ve Matijevic, E., (1990). "Uniform particles of zinc oxide of different morphologies", *Colloids and Surfaces*, 48: 65-78..
- [111] Castellano, M. ve Matijevic, E., (1989). "Uniform colloidal zinc compounds of various morphologies", *Chemistry of Materials*, 1(1): 78-82.
- [112] Kratochvil, S. ve Matijević, E., (1994). "Uniform spherical colloidal palladium particles by reduction of solid complex precursors", *Journal of Materials Research*, 9(09): 2404-2410.
- [113] Porta, F., Hsu, W. P. ve Matijevic, E., (1990). "Preparation of uniform colloidal metallic ruthenium and its compounds", *Colloids and Surfaces*, 46(1): 63-74.
- [114] Jean, J. H. ve Ring, T. A., (1986). "Nucleation and growth of monosized titania powders from alcohol solution", *Langmuir*, 2(2): 251-255.
- [115] Boyd, T., (1951). "Preparation and properties of esters of polyorthotitanic acid", *Journal of Polymer Science*, 7(6): 591-602.
- [116] Tormey, E.S., Pober, R.L., Bowen, H.K., Calvert, P.D. (1984). In *Advances in Ceramics*; Manges, J.A. et al. Eds., American Ceramic Society Press: Columbus, OH, Vol.9, p 140.
- [117] Fegley, B. Jr. ve Bamnager, E.A., (1984). *Better ceramics through chemistry*, ed. C.S. Brinker (Elsevier, New York) p. 187
- [118] Matijevic, E. ve Deborah Murphy, W., (1982). "Preparation and properties of bimodeld spherical colloidal particles of cadmium sulfide", *Journal of Colloid and Interface Science*, 86(2): 476-484.

- [119] Wilhelmy, D. M. ve Matijevic, E., (1984). "Preparation and properties of bimodeld spherical-colloidal particles of zinc sulphide", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 80(3): 563-570.
- [120] Wilhelmy, D. M. ve Matijevic, E., (1985). "Preparation of uniform colloidal particles of lead sulfide and of mixed sulfides of cadmium + zinc and cadmium + lead", *Colloids and Surfaces*, 16(1): 1-8.
- [121] Ginell, R., Ginell, A. M. ve Spoerri, P. E., (1947). "Association phenomena; the growth of particles of silver chloride, and the higher-order Tyndall effect", *J Colloid Sci*, 2(5): 521-525..
- [122] Herak, M.J., Herak, M.M., Težak, B. ve Kratochvil J., (1955). "A note on the preparation and optical properties of bimodeld lead iodate hydrosols", *Arhiv za kemiju*, 27: 117-9.
- [123] Wilhelmy, R.B. ve Matijevic, E., *Diss. Abstr. Int.* 1983, B43, 2920.
- [124] Katsanis, E. P. ve Matijevic, E., (1982). "Preparation and properties of uniform colloidal aluminum phosphate particles", *Colloids and Surfaces*, 5(1): 43-53.
- [125] Livage, J., Henry, M. ve Sanchez, C., (1988). "Sol-gel chemistry of transition metal oxides", *Progress in Solid State Chemistry*, 18(4): 259-341.
- [126] Sugimoto, T., (1987). "Preparation of bimodeld colloidal particles", *Advances in Colloid and Interface Science*, 28: 65-108.
- [127] Haruta, M. and Delmon, B.J., (1986). "Preparation of Homodispersed Solids", *J. Chim. Phys.*, 83: 859-868.
- [128] Overbeek, J. T. G., (1982). "Bimodel colloidal systems, fascinating and useful", *Advances in Colloid and Interface Science*, 15(3-4): 251-277.
- [129] Wu, P.-Y., Pike, J., Zhang, F. ve Chan, S.-W., (2006). "Low-Temperature Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 3(4): 272-278.
- [130] Zetasizer Nano Series User Manual, Malvern Instruments Ltd., March 2005.
- [131] Binghamton University, Institute for Materials Research, X-Ray Analysis of a solid, <http://materials.binghamton.edu/labs/xray/xray.html>, 17.08.2011.
- [132] Stony Brook University, Earth Science Educational Resource Centre (ESERC), Bragg's Law and Diffraction: How waves reveal the atomic structure of crystals, <http://www.eserc.stonybrook.edu/ProjectJava/Bragg/>, 16.02.2006
- [133] Rouqureol, F., Rouquerol, J. ve Sing, K., (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London.
- [134] Sarıkaya, Y., 2004. *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara
- [135] Önal, M. 1991. *Bentonitik bir kilin adsorplama özelliklerinin değiştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.

- [136] Alemdaroğlu, T., Akkuş, G., Önal, M. ve Sarıkaya, Y. (2003). "Investigation of the Surface Acidity of a Bentonite Modified by Acid Activation and Thermal Treatment", Turkish. J. Chem., 27(6): 675-682.
- [137] Sarıkaya, Y., (1981). "Heterojen katalizörlerde yüzey alanı tayini ve porozimetri, Doğa Tu. Temel Bil. D.", 5:203-212.
- [138] Alkış, S., (1982). Gözenekli Maddelerin Adsorplama Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara.
- [139] Thakuria, H., Borah, B. M. ve Das, G., (2007). "Macroporous metal oxides as an efficient heterogeneous catalyst for various organic transformations--A comparative study", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 274(1-2): 1-10.
- [140] Alizadeh, R., Jamshidi, E. ve Alebrahim, H., (2007). "Catalytic effect of zinc oxide on the reduction of barium sulfate by methane", Thermochimica Acta, 460(1-2): 44-49.
- [141] Yang, Z. ve Xie, W., (2007). "Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals", Fuel Processing Technology, 88(6): 631-638.
- [142] Salt, İ., Kincay, O. ve Bolat, E., (2003). "Enerji Tasarrufunda Yeni Bir Teknoloji: Kimyasal Isı Pompası", Tesisat, 94:134-140
- [143] Saito, Y., (1995). "Chemical Heat pump and Hydrogen Transportation", Proceedings, International Hydrogen and Clean Energy Symposium, 6-8 February 1995, Keidanren Hall, Tokyo/Japan, 123-130.
- [144] Cunningham, Jr., Hickey, J.N. ve Wang, Z., (1996). "Activities and Selectivities of Copper/Metal-Oxide Catalysts at Temperatures Relevant to Chemical Heat Pumps Based on Isopropanol / Acetone Interconversions", International Journal of Energy Research, 20:763- 766.
- [145] Mooksuwan, W. ve Kumar, S., (2000). "Study on 2-Propanol / Acetone / Hydrogen Chemical Heat Pump: Endothermic Dehydrogenation of 2-Propanol", International Journal of Energy Research, 24:1109-1122.
- [146] Mears, D.E. ve Boudart, M., (1966). "The dehydrogenation of isopropanol on catalyst Prepared by Sodium Borohydride Reduction", A.I.Ch.E. J., 12(2):313-321.
- [147] Saito, Y., Kameyama, H. ve Yoshida, K., (1987). "Catalyst-Assisted Chemical Heat Pump with Reaction Couple of Acetone / Hydrogen / 2-Propanol Dehydrogenation for Upgrading Low-Level Thermal Energy: Proposal and Evaluation", International Journal of Energy Research, 11:549-558.
- [148] Kincay, O. ve Bolat, E., (2000). "An Isopropanol - Acetone - Hydrogen Chemical Heat Pump System", 14th Int. Congress of Chemical and Process Engineering, 27-31 August 2000, Praha, 192.
- [149] Kim, T.G., Yeo, Y.K. ve Song, H.K., (1992). "Chemical Heat Pump Based on Dehydrogenation and Hydrogénation of i-Propanol and Acetone", International Journal of Energy Research, 16:897-916.
- [150] Cunningham, Jr., Hickey, J.N. ve Wang, Z., (1996). "Activities and Selectivities of Copper/Metal-Oxide Catalysts at Temperatures Relevant to Chemical Heat

- Pumps Based on Isopropanol / Acetone Interconversions”, *International Journal of Energy Research*, 20:763- 766.
- [151] Chung, Y., Jeong, H-K., Song, H.K. ve Park, W.H., (1997). “Modelling and Simulation of the Chemical Reaction Heat Pump System Adopting the Reactive Distillation Process”, *Computers Chem. Enging.*, 21:1007-1012.
- [152] Meng, N., Shinoda, S. ve Saito, Y., (1997). “Improvements of Thermal Efficiency of Chemical Heat Pump Involving the Reaction Couple of 2-Propanol Dehydrogenation and Acetone Hydrogénation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 22(4):361-367.
- [153] Wongsuwan, W., Kumar, S., Neveu, P. ve Meunier, F., (2001). “A Review of Chemical Heat Pump Technology and Applications”, *Applied Thermal Engineering*, 21:1489-1519.
- [154] Ukiso, Y. ve Miyadera, T., (2004). “Dehydrogenation of 2-Propanol with Suspended Noble Metal Catalysts: Activity Enhancement by the Addition of Sodium Hydroxide”, *Reaction Kinetics Catalysts Letters*, 81 (2):305-311.
- [155] Karaca, F., Kincay, O. ve Bolat, E., (2002). “Economic Analysis and Comparison of Chemical Heat Pump Systems”, *Applied Thermal Engineering*, 22:1789-1799.
- [156] Spoelstra, W.G. ve Haije, Dijkstra J.W., (2002). “Techno-Economic Feasibility of High- Temperature High-Lift Chemical Heat Pumps for Upgrading Industrial Waste Heats”, *Energy Research Centre of the Netherlands*, P.O. Box 1, 1755 ZG Petten.
- [157] Mears, D. E. ve Boudart, M., (1966). “The dehydrogenation of isopropanol on catalysts prepared by sodium borohydride reduction”, *AIChE Journal*, 12(2): 313-321.
- [158] Overberger, C. G. ve Vorchheimer, N., (1963). “Imidazole-containing Polymers. Synthesis and Polymerization of the Monomer 4(5)-Vinylimidazole”, *Journal of the American Chemical Society*, 85(7): 951-955.
- [159] Bozkurt, A., Meyer, W. H., Gutmann, J. ve Wegner, G., (2003). “Proton conducting copolymers on the basis of vinylphosphonic acid and 4-vinylimidazole”, *Solid State Ionics*, 164(3-4): 169-176.
- [160] Akın M. B., Bozkurt A. ve Öner M., (2007). “Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Polimerlerin Etkisinin İncelenmesi”, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 25(2): 1997-2005.
- [161] Kirboga, S., ve Öner, M., (2008). “Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Polietilenglikol Metakrilat-Vinilsülfonik Asit Aşı Kopolimerinin Etkisi”, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 26(2): 2159-2167.
- [162] Ashfold, M. N. R., Doherty, R. P., Ndifor-Angwafor, N. G., Riley, D. J. ve Sun Y., (2007). “The Kinetics of the Hydrothermal Growth of ZnO Nanostructures”, *Thin Solid Films*, 515(24): 8679-8683.
- [163] Zhou, Z. ve Deng, Y., (2009). “Kinetics Study of ZnO Nanorod Growth in Solution”, *J. Phys. Chem. C*, 113(46): 19853-19858.

- [164] Lu, K. ve Zhao, J., (2010). "Equiaxed Zinc Oxide Nanoparticle Synthesis", Chemical Engineering Journal, 160(2): 788–793.
- [165] Wu, P. Y., Pike, J., Zhang, F. ve Chan, S. W., (2006). "Low-Temperature Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles", Int. J. Appl. Ceram., Technol., 3(4): 272-278.
- [166] Obradovic, N., Stevanovic, S., Zeljkovic, V. ve Ristic, M., (2009). "Influence of ZnO specific surface area on its sintering kinetics", Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 48(3): 182-185.

ZnO XRD ANALİZ REFERANS KARTI**Name and formula**

Reference code:	01-089-7102
Mineral name:	Zincite, syn
ICSD name:	Zinc Oxide
Empirical formula:	OZn
Chemical formula:	ZnO

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63mc
Space group number:	186
a (Å):	3,2495
b (Å):	3,2495
c (Å):	5,2069
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm ³):	5,67
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	47,61
Z:	2,00
RIR:	5,33

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
ICSD Pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

Additional pattern: See PDF 79-205.
ICSD collection code: 076641
Test from ICSD: No R value given.
At least one TF missing.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Heller, R.B., McGannon, J., Weber, A.H., *J. Appl. Phys.*, **21**, 1283, (1950)

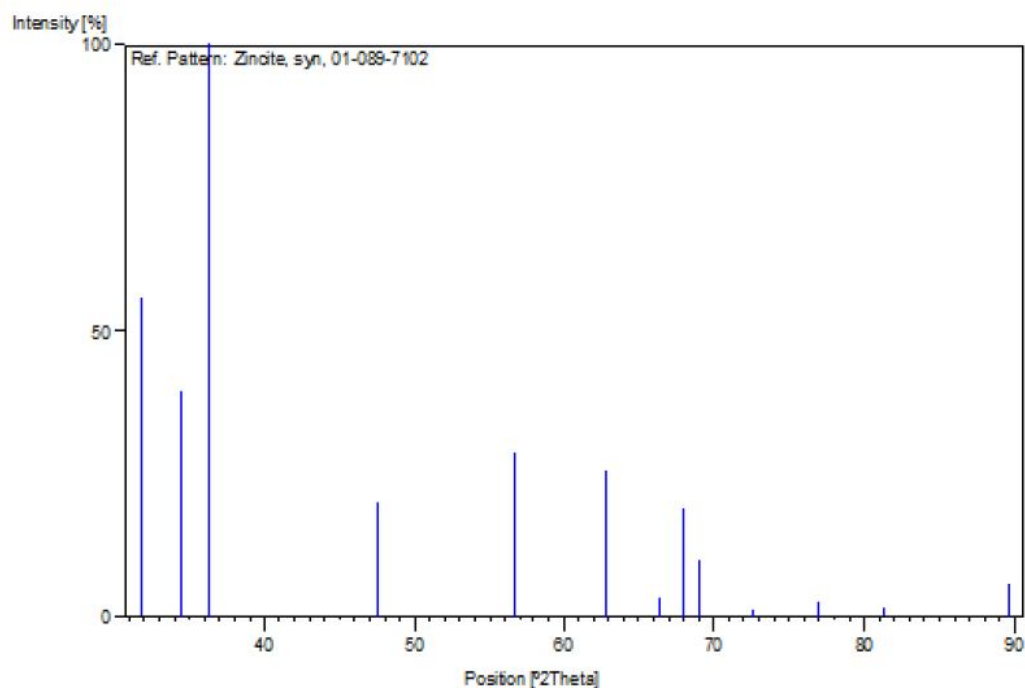
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2,81415	31,772	55,8
2	0	0	2	2,60345	34,420	39,3
3	1	0	1	2,47570	36,256	100,0
4	1	0	2	1,91107	47,541	19,7
5	1	1	0	1,62475	56,602	28,5
6	1	0	3	1,47726	62,858	25,3
7	2	0	0	1,40707	66,384	3,6
8	1	1	2	1,37836	67,953	19,0
9	2	0	1	1,35835	69,094	9,7
10	0	0	4	1,30173	72,563	1,5
11	2	0	2	1,23785	76,967	2,8
12	1	0	4	1,18145	81,384	1,4
13	2	0	3	1,09301	89,619	5,8

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,33333	0,66667	0,37500	0,5000	1,0000	2b
2	ZN1	Zn	0,33333	0,66667	0,00000	0,5000	1,0000	2b

Stick Pattern



BOYUT DAĞILIMI ÖLÇER İLE ÖLÇÜLEN Z-ORTALAMA (Z-AVE) DEĞERLERİ

Partikül boyut dağılımı ölçer (Particle Sizer – Malvern Nano S) ile yapılan sonuçlar çizelge halinde bu bölümde verilmiştir.

B-1 60°C’de katkısız numunenin partikül boyut dağılımı sonucu

Size d.nm	Mean Volume %	Size d.nm	Mean Volume %	Size d.nm	Mean Volume %
5,615	0	78,82	0	1106	7,2
6,503	0	91,28	0	1281	5,6
7,531	0	105,7	0	1484	3,7
8,721	0	122,4	0	1718	2,4
10,1	0	141,8	0,1	1990	1,6
11,7	0	164,2	1	2305	1,1
13,54	0	190,1	2,9	2669	0,6
15,69	0	220,2	5,5	3091	0,2
18,17	0	255	8,5	3580	0,1
21,04	0	295,3	9,8	4145	0
24,36	0	342	8,2	4801	0
28,21	0	396,1	6,1	5560	0
32,67	0	458,7	5,1	6439	0
37,84	0	531,2	5	7456	0
43,82	0	615,1	5,4	8635	0
50,75	0	712,4	5,9	1,00E+04	0
58,77	0	825	6,6		
68,06	0	955,4	7,3		

B-2 75°C’de katkısız numunenin partikül boyut dağılımı sonucu

Size d.nm	Mean Volume %	Size d.nm	Mean Volume %	Size d.nm	Mean Volume %
5,615	0	78,82	0	1106	6,4
6,503	0	91,28	0	1281	6
7,531	0	105,7	0	1484	4,7
8,721	0	122,4	0	1718	3,6
10,1	0	141,8	0	1990	2,7
11,7	0	164,2	0	2305	2,1
13,54	0	190,1	0,2	2669	1,6
15,69	0	220,2	1,1	3091	1,9
18,17	0	255	2,9	3580	3,2
21,04	0	295,3	4,1	4145	6,4
24,36	0	342	3,7	4801	11,7
28,21	0	396,1	2,7	5560	12,2
32,67	0	458,7	2,1	6439	4,7
37,84	0	531,2	2	7456	0
43,82	0	615,1	2,1	8635	0
50,75	0	712,4	2,7	1,00E+04	0
58,77	0	825	3,7		
68,06	0	955,4	5,3		

B-3 95°C’de katkısız numunenin partikül boyut dağılımı sonucu

Size d.nm	Mean Volume %	Size d.nm	Mean Volume %	Size d.nm	Mean Volume %
5,615	0	78,82	0	1106	10,6
6,503	0	91,28	0	1281	9,7
7,531	0	105,7	0	1484	7,7
8,721	0	122,4	0	1718	6,2
10,1	0	141,8	0	1990	5,4
11,7	0	164,2	0	2305	4,9
13,54	0	190,1	0	2669	4,7
15,69	0	220,2	0	3091	4,6
18,17	0	255	0	3580	4,8
21,04	0	295,3	0	4145	5,3
24,36	0	342	0	4801	6,2
28,21	0	396,1	0,1	5560	5,2
32,67	0	458,7	0,4	6439	1,8
37,84	0	531,2	1,1	7456	0
43,82	0	615,1	2,2	8635	0
50,75	0	712,4	3,9	1,00E+04	0
58,77	0	825	6,1		
68,06	0	955,4	8,8		

SPESİFİK YÜZEY ALANI (BET) ANALİZ SONUÇLARI

C-1 60°C'de katkısız elde edilen numunenin BET yüzey alanı raporu

COSTECH Instruments

Sorptometer KELVIN 1042 sn 223
 Software Version: Kelvin 1042 V3.11 Start: 18:41 11.05.08
 Sample weight: 0,1441 g Complete: 19:26 11.05.08
 Sample tube # 6 Station # 6 **Sample ID:** 101
 Degassing Sample number: sample test
 Temperature: 60 °C
 Degassed: 206 min
 Adsorptive gas: N2 Submitter: YTU
 Carrier gas: He Operator: Bora

Mode of analysis: Multipoint

BET Surface Area: 9,50 sq.m/g
Langmuir Surface Area: 13,14 sq.m/g
 Total pore volume: no defined
 Micropore volume: 0,00 cub.mm/g

COSTECH Instruments

Sorptometer KELVIN 1042 sn 223
 Software Version: Kelvin 1042 V3.11 Start: 18:41 11.05.08
 Sample weight: 0,1441 g Complete: 19:26 11.05.08
 Sample tube # 6 Station # 6 **Sample ID:** 101
 Degassing Sample number: sample test
 Temperature: 60 °C
 Degassed: 206 min
 Adsorptive gas: N2 Submitter: YTU
 Carrier gas: He Operator: Bora

ANALYSIS LOG Multipoint

Relative pressure p/po	Volume adsorbed V [cc/g]	Elapsed time [Hr:min]	Satur. pressure Po [torr]
0,0503	1,766	3:26	770,2
0,0999	2,101	3:36	770,2
0,1496	2,337	3:47	770,2
0,1994	2,545	3:58	770,2

COSTECH Instruments

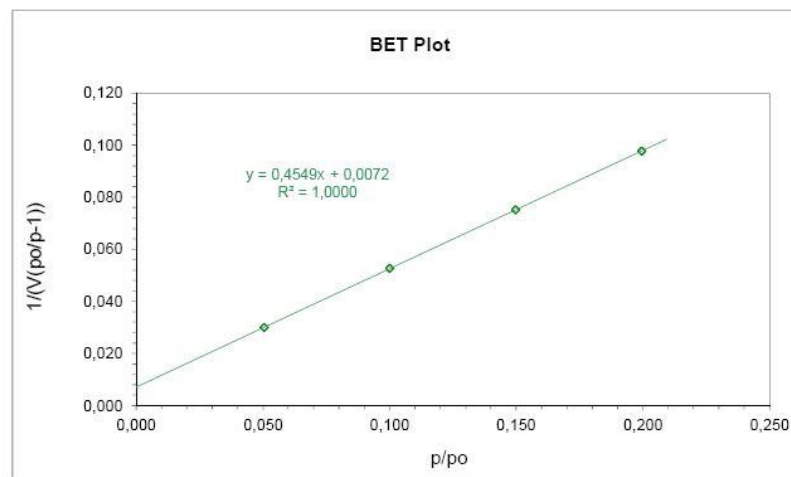
Sorptometer KELVIN 1042 sn 223
 Software Version: Kelvin 1042 V3.11
 Sample weight: 0,1441 g
 Sample tube # 6 Station # 6
 Degassing
 Temperature: 60 °C
 Degassed: 206 min
 Adsorptive gas: N2
 Carrier gas: He

Start: 18:41 11.05.08
 Complete: 19:26 11.05.08
Sample ID: 101
 Sample number: sample test

Submitter: YTU
 Operator: Bora

BET Surface Area: 9,500 sq.m/g
 C: 64,00
 Vm: 2,164 cc/g

Relative pressure	Volume Adsorbed	$\frac{1}{V(p/p - 1)}$
p/po	V [cc/g]	V (po/p - 1)
0,0503	1,766	0,02999
0,0999	2,101	0,05284
0,1496	2,337	0,07527
0,1994	2,545	0,09787

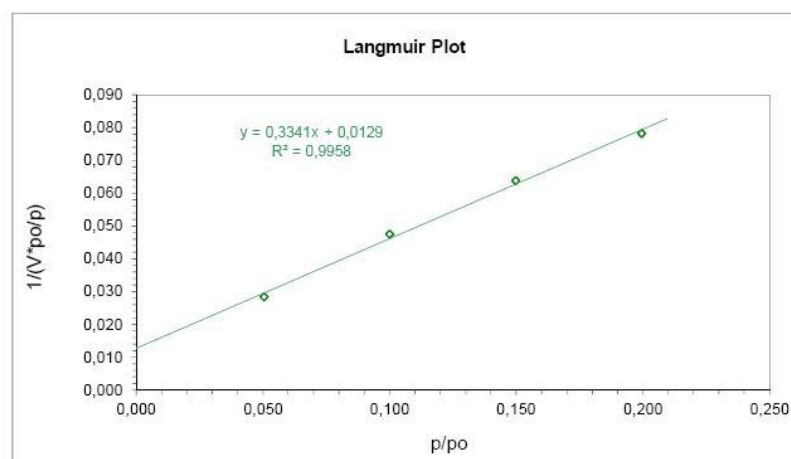


COSTECH Instruments

Sorptometer KELVIN 1042 sn 223
 Software Version: Kelvin 1042 V3.11 Start: 18:41 11.05.08
 Sample weight: 0,1441 g Complete: 19:26 11.05.08
 Sample tube # 6 Station # 6 **Sample ID: 101**
 Degassing Sample number: sample test
 Temperature: 60 °C
 Degassed: 206 min
 Adsorptive gas: N2 Submitter: YTU
 Carrier gas: He Operator: Bora

Langmuir Surface Area: 13,138 sq.m/g
 C: 25,90
 Vm: 2,993 cc/g

Relative pressure	Volume Adsorbed	$\frac{1}{V \cdot p_0/p}$
p/po	V [cc/g]	V * po/p
0,0503	1,766	0,02848
0,0999	2,101	0,04756
0,1496	2,337	0,06401
0,1994	2,545	0,07836



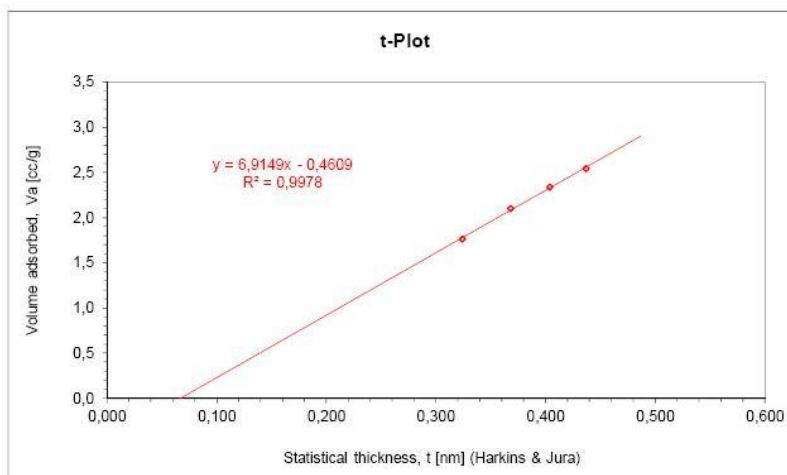
COSTECH Instruments

Sorptometer KELVIN 1042	sn 223	
Software Version:	Kelvin 1042 V3.11	Start: 18:41 11.05.08
Sample weight:	0,1441 g	Complete: 19:26 11.05.08
Sample tube # 6	Station # 6	Sample ID: 101
Degassing		Sample number: sample test
Temperature:	60 °C	
Degassed:	206 min	
Adsorptive gas: N2		Submitter: YTU
Carrier gas: He		Operator: Bora

MICROPORE ANALYSIS REPORT

Micropore Volume:	0,000 mm ³ /g
Micropore Area:	0,000 sq.m/g
Non-microporous Surface Area:	9,500 sq.m/g

Relative pressure p/po	Statistical thickness t [nm]	Volume adsorbed Va [cc/g]
0,0503	0,3240	1,766
0,0999	0,3678	2,101
0,1496	0,4035	2,337
0,1994	0,4365	2,545



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Muhammed Bora AKIN
Doğum Tarihi ve Yeri : 29.04.1975 - İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : boakin@yildiz.edu.tr – mboraakin@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Müh. Bölümü	Yıldız Teknik Üniversitesi	2005
Lisans	Kimya Müh. Bölümü	Yıldız Teknik Üniversitesi	1999
Lise	Makina Teknisyenliği	Sultanahmet Teknik Lisesi	1993

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2005-	Yıldız Teknik Ünivesitesi	Araştırma Görevlisi
2002-2003	Zaffer Boya A.Ş.	Planlama Sorumlusu
2001-2002	BOY-BO Teks. ve Boya San. Tic. Ltd. Şti.	Kalite Güvence Elemanı
2000-2001	Diamantştayn Hagerty Mam. San. Tic.	İşletme Müdürlüğü

YAYINLARI

Makale

1. Akin M. B., Bozkurt A., Öner M. (2007). "Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Polimerlerin Etkisinin İncelenmesi", Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, Cilt 25, Sayı 2, 170-178.
2. Akin, B., Öner, M., Bayram, Y., Demadis K. D. (2008). "Effects of Carboxylate-modified, "Green" Inulin Biopolymers on the Crystal Growth of Calcium Oxalate", Crystal Growth & Design, 8, 1997-2005.

Bildiri

1. Akyol, E., Bozkurt, A., Doğan, Ö., Akin, M.B., Dursun, T., Öner, M., "The Effects of Polyelectrolytes on the Inhibition and Aggregation of Calcium Oxalate Crystallization" Turkish-Greek-German Symposium, pp30, İstanbul, Türkiye 4-5 Ekim 2004.
2. Akin, B., Akyol, E., Doğan, Ö., Kırboğa, S., Bozkurt, A., Öner, M., "Fosfonik Asit Grupları İçeren Kopolimer ve Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu", 1. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, PSK_053, Ankara, Türkiye, 21-23 Haziran 2006.
3. Kırboğa, S., Doğan, Ö., Akyol, E., Akin, B., Bozkurt, A., Öner, M., "Polietilenglikol Metakrilat-Vinilsülfonik Asit Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", 1. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, PSK_048, Ankara, Türkiye, 21-23 Haziran 2006.
4. Akin, M.B., Akyol, E., Doğan, Ö., Kırboğa, S., Bozkurt, A., Öner, M., "Polielektrolitlerin Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Etkisinin İncelenmesi", Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, YMN39, Eskişehir, Türkiye, 5-8 Eylül 2006.
5. Kırboğa, S., Akin, M.B., Akyol, E., Doğan, Ö., Bozkurt, A., Öner, M., "Graft Kopolimerin Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonu Üzerine Etkisi", Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, TOA37, Eskişehir, Türkiye, 5-8 Eylül 2006.
6. Akyol, E., Doğan, Ö., Akin, M.B., Kırboğa, S., Öner, M., "Investigation of Calcium Oxalate Monohydrate (COM) Crystallization as a Model to Biomineralization", German-Turkish University Conference and Project Marketplace on Applied Research and Innovation, pp. 30, Braunschweig, Almanya, 26-28 Şubat 2007.
7. Öner, M., Bayram, Y., Akin, B., Akyol, E., Dogan, Ö., Demadis, K., "Kinetic and Morphological Effects of Carboxymethyl Inulin on the Growth of Calcium Oxalate Crystals", 11th Annual Green Chemistry and Engineering Conference, pp42, Washington, DC, ABD, 26-29 Haziran 2007.

8. Akyol, E., Doğan, Ö., Akin, B., Kırboğa, S., Öner, M., "The Effects of Polyelectrolytes on the Crystallization of Calcium Oxalate Monohydrate", 24th European Crystallographic Meeting, Marrakeş, Fas, pp248, 22-27 Ağustos 2007.
9. Akin, B., Kırboğa, S., Akyol, E., Doğan, Ö., Öner, Ö., "Suda Çözünmeyen Polimerlerin Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Etkisi", XV. Ulusal Biyoteknoloji Kongresi, P-TB6, sf. 62, Antalya, Türkiye, 28-31 Ekim 2007.
10. Akin, B., Öner, M. "Preparation of Nano ZnO Crystals in the Presence of Polymers", 4. Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTr4), P66, sf. 252, İstanbul, Türkiye, 09-13 Haziran 2008.
11. Akin, B., Öner, M., "Controlling of ZnO crystallization by polymers", 18 th. International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2008, pp2031, Prag-Çek Cumhuriyeti, 24-28 Ağustos 2008.
12. Öner, M., Akyol, E., Akin, B., and Kırboğa, S., "Polyelectrolytes for the controllers of calcium oxalate crystallization", The 238th ACS National Meeting, Washington, DC, ABD, 16-20 Ağustos 2009.
13. Akin, B., Öner, M., "Control of Morphology, Size and Porosity of The Zinc Oxide by Chemical Additives", 25th European Crystallographic Meeting, ECM25, İstanbul, Türkiye, 16-21 Ağustos 2009.
14. Akin, B., Öner, M., "Effect of Chemical Additives on Crystal Size Distribution, Size and Morphology of ZnO", 6th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, EMCC6, Antalya, Türkiye, 7-12 Mart 2010.
15. Akin, B., Öner, M., Demadis K. D., "Effects of "Green" Inulin Biopolymers on the Crystal Growth of Calcium Oxalate", 16th International Biomedical Science and Technology Symposium, BIOMED 2010, İstanbul, Türkiye, 28 Eylül- 2 Ekim 2010.
16. Akin, B., Öner, M., "The Morphology and Size Control of Zinc Oxide Nanorods Crystallized From Aqueous Solutions", P2A39, NanoTR VII 2011 - Nanoscience and Nanotechnology Conference, İstanbul, Türkiye, 27 Haziran – 1 Temmuz 2011.
17. Akin, B., Öner, M., "Controlling of ZnO precipitation by polymers", PMSE219, 242nd ACS National Meeting, Denver, ABD, 28 Ağustos – 1 Eylül 2011.

Proje

1. "Tohum Büyütme Tekniği Kullanılarak Kalsiyum Oksalat Kristalizasyon Kinetiğinin İncelenmesi", B.A.P.K. Proje No : 25-07-01-07. (2004-2006) Proje Yöneticisi: Prof. Dr. Mualla Öner, Araştırmacılar: Özlem Doğan, Emel Akyol, Umut Uysal, Bora Akin.

2. "Control of Calcium Related Biomineralization By Chemical Additives", TÜBİTAK, Proje No: 105M329, Turkish-Greek Research Collaboration, Türk Tarafı Proje Yürütücüsü, Prof. Dr. Mualla Öner, Araştırmacılar: Özlem Doğan, Emel Akyol, Umut Uysal, Bora Akın.
3. "Hidroksiapatit Kristallerinin İlaç Salımında Kullanımı", B.A.P.K. Proje No: 27-07-01-02. (01/01/2007-26/02/2010) Proje Yöneticisi: Prof. Dr. Mualla Öner, Araştırmacılar: Özlem Doğan, Emel Akyol, Umut Uysal, Bora Akın, Semra Kırboğa.
4. "Akrilik ve Fosfonik Asit Polimerlerinin Baryum Sülfat Kristalizasyonuna Etkileri", B.A.P.K. Proje No: 28-07-01-04. (01/08/2008-01/08/2010) Proje Yöneticisi: Prof. Dr. Mualla Öner, Araştırmacılar: Özlem Doğan, Emel Akyol, Umut Uysal, Bora Akın, Semra Kırboğa.
5. "Değişik Deneysel Parametrelerin Nano ve Mikron boyuttaki ZnO Büyümesine Etkisi", O.D.A.P. Proje No: 2009-07-01-ODAP01, Proje Yöneticisi: Prof. Dr. Mualla Öner, Araştırmacılar: Bora Akın.