

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR VE BAKIR OKSİT NANOPARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK
SPREY PİROLİZ (USP) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Müh. Övgü GENÇER

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

OCAK 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR VE BAKIR OKSİT NANOPARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK
SPREY PİROLİZ (USP) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Müh. Övgü GENÇER

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Aralık 2008

Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Ocak 2009

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Sebahattin GÜRMEN (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN (İTÜ)

Doç. Dr. Gökhan ORHAN (İÜ)

OCAK 2009

ÖNSÖZ

Günümüzün en yeni ve en popüler teknolojilerinden biri olan nanoteknoloji kendini bilim ve teknoloji gibi birçok alanda göstermektedir. Nanoteknoloji, fizik, kimya, elektronik, biyoloji, tıp, metalurji ve malzeme bilimi alanlarında çalışan araştırmacılar ve mühendislerin çalışma alanını kapsayan disiplinler arası bir bilimdir. Dünyada kendini hızlı ve etkileyici bir biçimde gösteren nanoteknoloji, Türkiye’de de büyük bir gelişim gösterdiğini son yıllarda yapılan araştırma çalışmalarının ve çıkarılan yayınların yoğunluğundan anlamaktayız. Nanoteknolojinin ve nanomalzemelerin temelini oluşturan nanopartiküller 1-100 nm arasında boyuta sahip partiküller olarak tanımlanmaktadır. Partiküller nano boyut mertebelerine indikçe makro boyuttaki özelliklerinden farklı olarak gösterdikleri üstün özelliklerden ötürü oldukça fazla ilgi çekmektedir.

Bu çalışmada İ.T.Ü. bünyesinde bulunan laboratuvarlarda, çok yönlü ve yenilikçi bir yöntem olan Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) metoduyla katma değeri yüksek bakır ve bakır oksit nanopartiküllerinin bakır nitrat tuzlarından hareketle üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Ocak 2009

Övgü Genç

Metalurji ve Malzeme Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
SEMBOL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2.NANOTEKNOLOJİ.....	3
2.1 Nanopartiküller.....	4
2.2 Bakır Nanopartiküllerinin Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	4
2.3 Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	6
2.4 Nanopartiküller ve Çevre.....	8
2.4.1 Bakır Nanopartiküllerinin Sağlık ve Çevre Üzerindeki Etkisi.....	9
2.4.2 Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Sağlık ve Çevre Üzerindeki Etkileri.....	10
2.5 Bakır ve Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Üretim Yöntemleri.....	10
2.5.1 Poliol Yöntemi.....	11
2.5.2 Ters Misel Yöntemi.....	12
2.5.3 Sol-Jel Yöntemi.....	13
2.5.4 Termal Parçalanma Yöntemi.....	14
2.5.5 Sprey Piroliz Yöntemi.....	15
3. ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ (USP).....	17
3.1 USP Yönteminin Çalışma Prensibi.....	18
3.2 USP Yönteminde Aerosol Oluşumunun Prensibi.....	19
3.3 Aerosol Damlacığı Oluşum Modeli.....	20
3.4 Damlacık-Partikül Dönüşüm Mekanizması.....	20
3.5 Partikül Oluşumunu Etkileyen Parametreler.....	22
3.5.1 Sıcaklığın Etkisi.....	22
3.5.2 Başlangıç Çözeltisinin Konsantrasyonunun Etkisi.....	22
3.5.3 Ultrasonik Atomizör Frekansının Etkisi.....	22
4. KONU İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	23
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
5.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Teçhizat.....	27
5.2 Çözeltilerin Hazırlanması.....	28
5.3 Deney Düzenegi.....	29
5.4 Deneylerin Yapılışı.....	29
6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER.....	35
6.1 Bakır Nitratın Hidrojen Redüksiyonu.....	35
6.2 Bakır Nitratın Termal Parçalanması.....	36
6.3 Başlangıç Çözelti Konsantrasyonunun Partikül Üzerindeki Etkisi.....	37
6.3.1 Başlangıç Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi (Cu).....	37
6.3.2 Başlangıç Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi (CuO).....	38
6.4 Sıcaklığın Partiküller Üzerindeki Etkisi.....	43

6.4.1 Sıcaklığın Bakır Partikülleri Üzerindeki Etkisi.....	43
6.4.2 Sıcaklığın Bakır Oksit Nanopartikülleri Üzerindeki Etkisi.....	45
6.5 Deneysel Sonuçlar ile Teorik Hesaplamaların Karşılaştırılması.....	48
6.6 Nanopartikül Oluşum Mekanizması.....	49
6.7 Kristal Yapı Analizi.....	54
7. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	59
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	67
TEŞEKKÜR.....	69

KISALTMALAR

nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
USP	: Ultrasonik Sprey Piroliz
kHz	: Kilohertz
MHz	: Megahertz
TEM	: Geçirmeli Elektron Mikroskobu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1 : Bakır nanopartikülleri için çalışma koşulları.....	30
Çizelge 5.2 : Bakır oksit nanopartikülleri için çalışma koşulları.....	31

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Değişik yapıların boyut ölçeğinde gösterimi.....	3
Şekil 2.2 : Nano ve mikro bakır partiküllerine maruz bırakılan farenin böbreğinin görünümü.....	9
Şekil 2.3 : Ters misel sisteminin şematik gösterimi	13
Şekil 2.4 : Sol-Jel üretiminde temel adımlar	14
Şekil 2.5 : Termal parçalanma ile bakır nanopartiküllerinin oluşumunun şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.6 : Sprey piroliz prosesinin şematik gösterimi	16
Şekil 3.1 : USP düzeneğinin şematik görünümü	19
Şekil 3.2 : Aerosol oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.....	19
Şekil 3.3 : Ultrasonik atomizörün frekansına bağlı olarak damlacık boyutunun değişimi	20
Şekil 3.4 : Damlacık-partikül dönüşüm mekanizmasının şematik gösterimi	21
Şekil 5.1 : (a) 1.3 MHz Ultrasonik atomizör ve (b) güç kaynağı	27
Şekil 5.2 : Deneysel çalışmalarda kullanılan fırın	28
Şekil 5.3 : Deneysel çalışmalarda kullanılan kuvars tüp	28
Şekil 5.4 : Bakır (II) nitrat tuzu	29
Şekil 5.5 : Deney düzeneği	29
Şekil 5.6 : USP yönteminde aerosol oluşumu ve taşınımı	32
Şekil 5.7 : Bakır nanopartiküllerinin toplanması	33
Şekil 5.8 : Bakır oksit nanopartiküllerinin toplanması	33
Şekil 6.1 : Bakır (II) nitrat tuzunun hidrojen ile redüksiyonunda serbest enerji değerinin sıcaklık ile değişimi.....	35
Şekil 6.2 : Bakır (II) nitrat tuzunun ısı parçalanması sırasında serbest enerji değerinin sıcaklık ile değişimi	36
Şekil 6.3 : USP tekniği ile 800 °C redüksiyon sıcaklığı 1,0 l/dak H ₂ debisi ve 1.3 MHz ultrasonik frekans koşullarında (a) 0,05 M, (b) 0,1 M, (c) 0,2 M ve (d) 0,4 M konsantrasyonlara sahip bakır (II) nitrat çözeltilerinden elde edilen Cu nanopartiküllerinin SEM görüntüleri ...	37
Şekil 6.4 : Başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak partikül boyutundaki değişim	38
Şekil 6.5 : USP ile 800 °C redüksiyon sıcaklığı 1,0 l/dak N ₂ debisi ve 1.3 MHz ultrasonik frekans koşullarında (a) 0,05 M, (b) 0,1 M, (c) 0,2 M ve (d) 0,4 M konsantrasyonlara sahip bakır (II) nitrat çözeltilerinden elde edilen CuO nanopartiküllerinin SEM görüntüleri.....	39
Şekil 6.6 : Başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak partikül boyutundaki Değişim	40
Şekil 6.7 : USP ile 600 °C redüksiyon sıcaklığı 1,0 l/dak N ₂ debisi ve 1.3 MHz ultrasonik frekans koşullarında (a) 0,05 M, (b) 0,1 M, (c) 0,2 M ve (d) 0,4 M konsantrasyonlara sahip bakır (II) nitrat çözeltilerinden elde edilen CuO nanopartiküllerinin SEM görüntüleri	41

Şekil 6.8 : USP ile 400 °C redüksiyon sıcaklığı 1,0 l/dak N ₂ debisi ve 1.3 MHz ultrasonik frekans koşullarında (a) 0,05 M, (b) 0,1 M, (c) 0,2 M ve (d) 0,4 M konsantrasyonlara sahip bakır (II) nitrat çözeltilerinden elde edilen CuO nanopartiküllerinin SEM görüntüleri	42
Şekil 6.9 : 0,05 M bakır (II) nitrat çözeltisinden farklı redüksiyon sıcaklıklarında üretilen bakır nanopartiküllerinin SEM görüntüleri (a) 400, (b) 600 ve (c) 800 °C.....	44
Şekil 6.10 : 0,05 M, 800 °C koşulları altında üretilen Cu nanopartiküllerinin EDS analizi	44
Şekil 6.11 : Sıcaklığın partikül boyutu üzerindeki etkisi.....	45
Şekil 6.12 : 0,05 M bakır (II) nitrat çözeltisinden farklı redüksiyon sıcaklıklarında üretilen CuO nanopartiküllerinin SEM görüntüleri (a) 400, (b) 600 ve (c) 800 °C.....	46
Şekil 6.13 : 0.05 M, 800 °C koşulları altında üretilen CuO nanopartiküllerinin EDS analizi.....	47
Şekil 6.14 : Sıcaklığın partikül boyutu üzerindeki etkisi.....	47
Şekil 6.15 : 800 °C’de üretilen bakır nanopartikülleri için deneysel veriler ile teorik verilerin karşılaştırılması	48
Şekil 6.16 : 800 °C’de üretilen bakır oksit nanopartikülleri için deneysel veriler ile teorik verilerin karşılaştırılması	49
Şekil 6.17 : USP ile 400 °C redüksiyon sıcaklığında 0,05 M bakır (II) nitrat çözeltisinden 1,0 l/dak H ₂ debisi ve 1,3 MHz ultrasonik frekans koşullarında üretilen bakır nanopartiküllerinin SEM görüntüsü	50
Şekil 6.18 : USP ile 400 °C redüksiyon sıcaklığı 1,0 l/dak N ₂ debisi ve 1,3 MHz ultrasonik frekans koşullarında 0,1 M konsantrasyona sahip bakır (II) nitrat çözeltilerinden elde edilen CuO nanopartiküllerinin SEM görüntüsü	51
Şekil 6.19 : Tamamen yoğunlaşmış bakır partiküllerinin SEM görüntüleri [(a) 0,05 M, 800 °C ve (b) 0,4 M, 800 °C].....	52
Şekil 6.20 : Tamamen yoğunlaşmamış bakır partiküllerinin SEM görüntüleri [0,2 M, 600 °C].....	52
Şekil 6.21 : Yoğunlaşması tamamlanmamış bakır oksit partiküllerinin SEM görüntüleri [0,2 M, 600 °C]	53
Şekil 6.22 : 0,05 M, 600 °C çalışma koşulları altında elde edilen bakır oksit nanopartiküllerinin TEM görüntüsü(X50000)	54
Şekil 6.23 : 600 ve 800 °C redüksiyon sıcaklıklarında 0,2M konsantrasyona sahip çözeltisinden elde edilen bakır nanopartiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri	55
Şekil 6.24 : 0,2 M çözelti konsantrasyonundan, 400, 600 ve 800°C redüksiyon sıcaklıklarında elde edilen bakır oksit nanopartiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri.....	56
Şekil 6.25 : 800 °C reaksiyon sıcaklığı altında 0,05, 0,1, 0,2, 0,4 M konsantrasyonlarında elde edilen bakır oksti partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri	57
Şekil 6.26 : CuO nanopartikülleri kristal boyutunun çözelti konsantrasyonu ile değişimi	58
Şekil 6.27 : CuO nanopartikülleri kristal boyutunun reaksiyon sıcaklığı ile değişimi	58

SEMBOL LİSTESİ

γ	: Yüzey gerilimi
f	: Ultrasonik atomizörün frekansı
ρ	: Atomize edilen çözeltinin yoğunluğu
d_p	: Partikül çapı
d	: Damlacık Çapı
ρ_p	: Üretilen malzemenin yoğunluğu
M_p	: Üretilen malzemenin molekül ağırlığı
C_{pr}	: Çözeltinin konsantrasyonu
M_{pr}	: Çözeltinin molekül ağırlığı

BAKIR VE BAKIR OKSİT NANOPARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ (USP) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ

ÖZET

Nanoteknoloji üzerine yapılan çalışmaların hızla gelişmesiyle birlikte, metal ve metal oksit nanopartiküllerinin üretimi de gösterdikleri olağanüstü özellikler nedeniyle önem kazanmıştır. Partikül büyüklüğü nano boyutlara indikçe, yüzey alanının artmasıyla da beraber partiküller çok iyi düzeyde elektronik, optik, termal, manyetik özellikler göstermektedirler. Bakır ve bakır oksit partikülleri de nano ölçek seviyelerine ulaşınca, birçok uygulamada kullanılmak üzere üstün özellikler sergilemektedirler. Bakır nanopartikülleri gösterdikleri önemli katalitik, optik ve elektrik özellikleri nedeniyle araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir. Bakır oksit nanopartikülleri ise kristal boyutunun düşüşü ile birlikte, normal boyuttaki özelliklerinden farklı olarak bir çok eşsiz özellikler göstermeleri sonucunda gaz sensörlerinden manyetik belleklere, güneş enerjisi dönüştürücülerinden yarı iletkenlere ve katalizörlere kadar bir çok endüstriyel alanda kullanım imkanı bulabilmektedir. Farklı boyut ve yapılar da nanopartiküller üretmek amacıyla, fiziksel, kimyasal ve mekaniksel teknikler kullanılarak birçok farklı üretim yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında Ultrasonik Sprey Piroлиз (USP) tekniği çok geniş aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip küresel partiküllerin üretilmesine imkan veren çok yönlü bir yöntemdir. Bu yöntemle metalik, intermetalik ve seramik nano boyutlu partiküller kolayca üretilebilmektedir.

Bu çalışmanın amacı; nanoteknoloji alanında kullanılmak üzere bakır ve bakır oksit nanopartiküllerinin USP yöntemiyle bakır tuzlarının çözeltilerinden hareketle üretilmesidir. Bakır ve bakır oksit nanopartiküllerinin boyut ve morfolojileri 1,3 MHz ultrasonik frekans, 1,0 l/Dak. H₂ (bakır nanopartikülleri için) ve 1,0 l/Dak. N₂ (bakır oksit nanopartikülleri için) gaz akış debisi koşullarında; başlangıç çözeltisinin konsantrasyonuna ve redüksiyon sıcaklığına bağlı olarak incelenmiştir.

PRODUCTION OF COPPER AND COPPER OXIDE NANOPARTICLES VIA ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS (USP) METHOD

SUMMARY

Nanoparticles have been drawing more attention due to their unique properties such as electronic, optical, thermal, magnetic properties depending on particle dimension and high surface-to-volume ratio. Among diverse nanoparticles, copper and copper oxide nanoparticles exhibit excellent properties to use in a wide range of applications. Copper nanoparticles create significant interest due to their catalytic, optic, electronic and magnetic properties and moreover to importance of pure copper nanoparticles, copper oxide nanoparticles show unique properties depending on the decrease of particle size. Applications of copper oxide nanoparticles cover a large field from gas sensors to magnetic storage media, solar energy transformation to semiconductors and catalysis.

To produce nanoparticles which have different size and morphology, many physical, chemical and mechanical methods are developed. Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) is a versatile method to synthesize fine nanoparticles in a wide range of composition, size and morphology. By using USP method metallic and intermetallic nanoparticles and also ceramic nanosized particles can be produced easily.

In this study we aim to prepare copper and copper oxide nanoparticles from copper salts solution. The effect of solution concentration and furnace temperature on particle size and morphology under 1.3 MHz ultrasonic frequency and for copper nanoparticles 1.0 l/min H_2 , for copper oxide nanoparticles 1.0 l/min N_2 gas flow rates conditions is investigated.

1. GİRİŞ

Günümüzün en yeni ve en popüler teknolojilerinden biri olan nanoteknoloji kendini fizik, kimya, tıp, genetik, elektronik, metalurji ve malzeme bilimi gibi birçok alanda göstermektedir. Metalurji ve malzeme mühendisliği alanında ise kendini, yeni üstün özelliklere sahip nano boyutta (metrenin milyarda biri, $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$) metal, metal oksit, seramik, polimer ve kompozit malzemelerin üretimi, karakterizasyonu ve süreç tasarımı şeklinde göstermektedir [1-5]. Nano ölçekli partiküllere olan ilgi kullanım alanlarının artmasıyla beraber her geçen gün artmaktadır. Yapılan çalışmalar metal nanopartiküllerinin boyutlarına, şekillerine, yüzey bileşenlerine ve yüzeydeki atomik düzenlenmelerine bağlı olarak üstün elektronik, manyetik, optik, kimyasal ve katalitik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir [6,7].

Genel olarak metal ve metaloksit nanopartikülleri (bakır ve bakır oksit partikülleri) geniş kullanım alanları ve gösterdikleri teknolojik özellikler nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir [8]. Bakır gösterdiği benzersiz, termal, manyetik, optik ve katalitik özellikler nedeniyle birçok sektörde kullanım alanı bulmaktadır. Özellikle düşük maliyetinden ötürü elektrik/elektronik sanayinde ayrı bir öneme sahiptir [9]. Bakır nanopartiküllerinin katkı maddesi olarak yağlayıcılarda, dolgu maddesi olarak polimerlerde, mürekkeplerde, metalik kaplamalar ve baskı devre kartlarında kullanılması öngörülmekte ve uygulanmaktadır. Bunların dışında katalitik özelliklerinden ötürü katalizör olarak da kullanılmaktadır [10-12]. Bakır nanopartiküllerinin üstün özellikleri ve geniş kullanım alanlarının var olmasından ötürü araştırmacılar tarafından birçok üretim yöntemi geliştirilmiştir. Bunlar; termal redüksiyon, sono-kimyasal redüksiyon, metal buharından sentezleme, kimyasal redüksiyon, vakum buhar biriktirme, radyasyon yöntemleri, mikro emülsiyon teknikleri, lazer ablasyon ve polyol yöntemidir [10]. Saf bakır nanopartiküllerinin öneminin yanı sıra, bakır oksit nanopartikülleri boyuttaki düşüğe bağlı olarak gösterdiği özellikler nedeniyle oldukça ilgi çeken geçiş metal oksitlerden biridir. Bakır oksit nano akışkanlarda termal iletkenliği artırıcı olarak, NO_x gazlarının ve dizel islerinin azaltılmasında ve ayrıca silahlarda ve roket yakıtlarında, gaz

sensörlerinde, manyetik bellek araçlarında, pillerde, güneş enerjisi dönüştürücülerinde ve yarı iletkenlerde kullanılmakta ve kullanılması öngörülmektedir [13,14]. Bu kadar geniş kullanım alanına sahip olan bakır oksit nanopartikülleri; sol-jel, çöktürme, sonokimyasal reaksiyon, mikrodalga radyasyon, alkotermal reaksiyonlar ve mekanik öğütme yöntemiyle üretilebilmektedir [15].

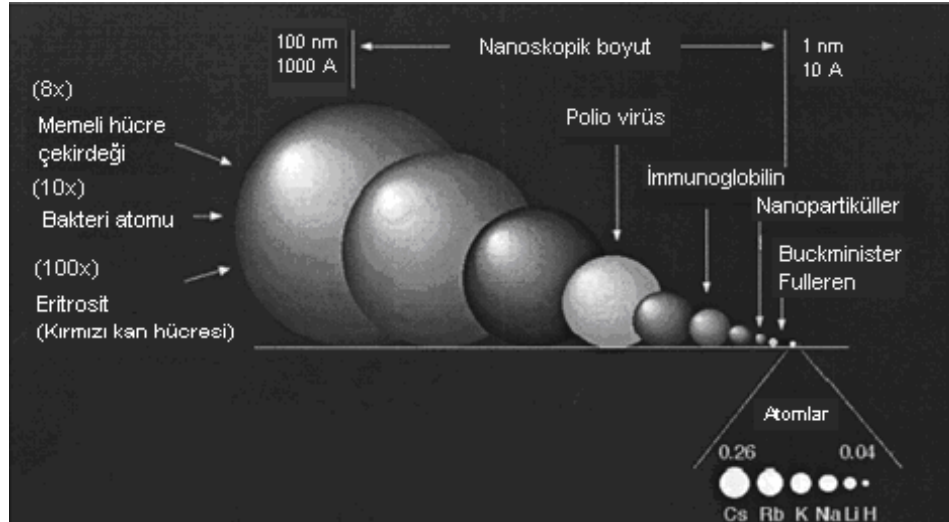
Mikron altı ve nano boyutta partikül üretim yöntemlerinden biri de Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yöntemidir. Bu yöntem homojen boyut dağılımına sahip nanopartiküllerin kontrollü bir şekilde üretimine imkan veren elverişli bir prosestir. Küresel ve aglomere olmamış nanopartiküllerin USP yöntemi ile üretimi damlacık-partikül dönüşümünü temel almaktadır. Bu yöntemde başlangıç çözeltisinden aerosol damlacığı oluşumu yüksek frekansa sahip ultrasonik atomizör tarafından gerçekleştirilmektedir. Nano boyuttaki partiküller, elde edilen bu damlacığın yüksek sıcaklık ortamında termal parçalanması ya da redüksiyonu sonucu elde edilmektedir. USP yöntemi ile tek adımda ve ekonomik olarak yüksek saflığa sahip metallerin, intermetalik bileşenlerin ve seramik partiküllerin üretimi mümkündür [6, 16,17].

Bu çalışmanın amacı; USP yöntemini kullanarak, katma değeri yüksek bakır ve bakır oksit nanopartiküllerinin bakır tuzlarının çözeltilerinden üretilmesi ve üretiminin optimizasyonun yapılmasıdır. Bakır ve bakır oksit nanopartiküllerinin boyut ve morfolojileri 1,3 MHz'lik ultrasonik frekansa sahip atomizör kullanılarak, bakır nanopartikülleri için 1,0 l/Dak. H₂, bakır oksit nanopartikülleri için 1,0 l/Dak. N₂ gaz akış debisi koşullarında; kullanılan başlangıç çözeltisinin konsantrasyonuna ve fırın sıcaklığına bağlı olarak incelenmiştir.

2. NANOTEKNOLOJİ

Nano kelime olarak bakıldığında olarak fiziksel bir büyüklüğün milyarda biri anlamına gelmektedir. Nanoteknoloji nano ölçekte malzemelerin üretimi, tasarımı ve karakterizasyonunu kapsayan bu teknoloji kendini kendine fizik, kimya, tıp, genetik, elektronik, metalurji ve malzeme bilimi gibi birçok alanda göstermektedir. Nanoteknolojinin bir başka deyişle, nano boyutta fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması için yeni malzemelerin, sistemlerin ve cihazların üretilmesi ve geliştirilmesi şeklinde de açıklayabiliriz. Nanoteknoloji sayesinde malzemeler nano boyutta işlenerek ve ortaya çıkan üstün özellikleri kullanılarak nano ölçekte yeni teknolojik cihazların ve malzemelerin üretimi mümkün hale gelmiştir [1,18].

İnsan saç telinin 100000 nm çapında olduğu düşünüldüğünde bahsettiğimiz boyutun ne kadar küçük olduğu daha rahat anlaşılabilir [1]. Şekil 2.1’de değişik yapıların boyut ölçeğinde gösterimi görülmektedir.



Şekil 2.1 : Değişik yapıların boyut ölçeğinde gösterimi [19].

Ortalama tane boyutu 1-100 nm arasında değişen katı partiküller nanopartikül olarak isimlendirilirler [7]. Nano boyuttaki partiküller gösterdikleri olağan dışı üstün özelliklerden dolayı birçok araştırmacı tarafından oldukça ilgi görmektedir.

2.1 Nanopartiküller

Nanopartiküller boyutu 100nm'den az olan partiküller olarak tanımlanmaktadır. Nanopartiküller aynı malzemelerin büyük partikülleri ile karşılaştırıldığında boyuta bağlı olarak üstün ve yeni özellikler göstermektedirler. Dünya üzerinde doğal olarak geniş bir yelpazede nanopartiküller bulunabilmektedir. Örnek olarak fotokimyasal ürünler, volkanik ürünler ve egzoz dumanları verilebilir [20]. Nano ölçekli partiküllere olan ilgi kullanım alanlarının artmasıyla beraber her geçen gün artmaktadır. Yapılan çalışmalar metal nanopartiküllerinin boyutlarına, şekillerine, yüzey bileşenlerine ve yüzeydeki atomik düzenlenmelerine bağlı olarak üstün elektronik, manyetik, optik, kimyasal ve katalitik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir [6]. Örnek olarak titanyumdioksit ve çinko oksit ultraviyole ışığı soğurup yansıtılabilmelerine rağmen partikül boyutu nano seviyelere ulaştığında transparan özellik göstermektedirler. Bu özelliklerinden ötürü güneş kremlerinde ve güzellik ürünlerinde kullanılabilmektedirler. Partiküller nano boyuta ulaştıkça gösterdikleri üstün özelliklerden dolayı yeni kozmetik ürünlerde, tekstil malzemelerinde, boyalarda ve yağlayıcılarda kullanılmaktadır. Uzun vadede bakıldığında ise vücut içindeki hastalıklı hedef bölgeye ilaç taşıyıcısı olarak kullanılması öngörülmektedir. Bunların dışında nanopartiküller yüzey üzerine tabaka halinde sıralanabildikleri takdirde yüksek bir yüzey alanı sağlamakta ve yüzey aktivitesini artırmaktadır. Bu özelliklerinden ötürü katalitik uygulamalar gibi birçok alanda kullanılma potansiyeline sahiptirler [20,21].

2.2 Bakır Nanopartiküllerinin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Bakır bilinen en eski metallerden biridir. Periyodik cetvelde 1b grubunda bulunan bakırın atom numarası 29, atomik kütlesi 63,546 g/mol, ergime sıcaklığı 1083 °C, kaynama sıcaklığı 2595 °C ve yoğunluğu ise 8,96 g/cm³'tür. Kırmızımsı renge sahip olan bakır metalinin elektrik iletkenliği çok yüksektir ve bütün metaller arasında gümüşten sonra ikinci sırada yer almaktadır. Geçiş metali olan bakır yüzey merkez kübik kristal yapısına sahiptir [22].

Metal nanopartikülleri üzerine olan ilgi son zamanlarda oldukça fazladır. Bu ilginin sebebi bu partiküllerin katalizör, manyetik kayıt ediciler ve elektronik gibi farklı alanlarda potansiyel kullanım alanlarına sahip olmalarıdır [23]. Birçok metal

nanopartikül arasından bakıldığında, bakır nanopartikülleri sahip oldukları üstün katalitik, optik, ve elektronik özelliklerden dolayı oldukça yoğun ilgi görmektedir [10]. Bakırın modern teknolojilerde kullanılan en önemli metallerden birisi olması da onun üzerine çekilen dikkatleri daha da arttırmaktadır. Ayrıca diğer metallerle de karşılaştırıldığında ucuz olması, kolay bulunabilir olması ve kullanım alanlarının geniş olması gibi avantajlarından ötürü nanoboyutlu bakır partikülleri cazip hale gelmektedir [23,24].

Son yıllarda nanopartiküllerin aşınma ve sürtünme üzerindeki etkilerinin açıklamak amacıyla, yağlayıcı katkı maddesi olarak kullanılması üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda, nanopartiküller sürtünme yüzeyi üzerinde kimyasal veya mekanik olarak ince film üretmek için yağlayıcılara eklenmiştir. Bu işlem yapılarak malzemelerin aşınması azaltılmış ve yağlayıcıların yük taşıma kapasiteleri arttırılmıştır. Bakır nanopartiküllerinin yağlayıcı malzemeler endüstrisinde yeni ve daha iyi özellikli yağlayıcıların geliştirilmesinde katkı maddesi olarak kullanılması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bunun başlıca nedenleri ise bakır partiküllerinin yağlayıcı içindeki yeterli kararlılıkları ve iyi disperse olmaları ve düşük üretim maliyetleridir [25,26]. Bakır nanopartiküllerinin tribolojik özellikleri üzerine yapılan bir çalışmada ortalama boyutu 40 ve 100 nm olan partiküller kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada çelik üstüne ince film olarak kaplanan bakır nanopartiküllerinin aşınmaya ve sürtünmeye karşı dirençli çok iyi özellik gösterdiği belirtilmiştir. Bakır nanopartiküllerinin aşınmayı ve sürtünmeyi azaltıcı özellikleri metalik bakır filmi oluşturmasıyla açıklanmaktadır [27].

Günümüzde mikron altı ve mikron bakır partikülleri endüstriyel olarak bakır sülfat çözeltilerinden elektrolitik geri dönüşümle veya yüksek basınç altında otoklavda hidrojen redüksiyonu ile üretilmektedir. Nano boyutta bakır partikülleri üzerine yapılan deneysel ve teorik çalışmalar bu partiküllerin gelişmiş mekanik ve katalitik özellikler gösterdiğini belirtmektedir. Birçok uygulamalarda, nano bakır partiküllerinin hacimsel bakır malzemelerle karşılaştırıldığında daha iyi özellikler gösterdiği bilinmektedir. Bunun nedeni olarak çok ince tane boyutu ve yüksek yüzey alanı gösterilmektedir. Nano boyuta bağlı olarak sahip olunan yüksek yüzey alanının bazı dezavantajları bulunmaktadır. Örnek olarak çok ince oksit tabakası oluşmadan toz üretimini sağlamak oldukça güçtür. Bu oksit tabakası toz üretimi sırasında hava

ile temas halinde ya da çok az bir oksijen varlığında bile hızlı bir şekilde oluşabilmektedir [28].

Bakır nanopartiküllerinin en önemli kullanım alanlarından birinin katalizör uygulamaları olduğu belirtilmektedir. Nanoboyutlu tozlar katalizör olarak kimyasal reaksiyonlarda kullanıldığında büyük boyutlu katalizör malzemelerine göre, daha hızlı ve daha düşük sıcaklıklarda reaksiyonun gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bakır nanopartikülleri fenolün moleküler oksijen ile oksidasyonu, alkane tiolün oksidasyonu ve Ullmann reaksiyonu gibi organik sentez reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır. Bunların dışında bakır nanopartikülleri hidrasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarında ZnO'nin katalitik aktivitesini ve seçiciliğini artırmaktadır [28,29].

Elektronik endüstrisi için iletken devrelerin üretimi hayati bir öneme sahiptir. Baskı devrelerin yapımında genel olarak kullanılan metod litografidir. Bu yöntem, dağlama, elektrokaplama ve benzeri birçok adımdan oluşması nedeniyle çok fazla zaman alan pahalı bir yöntemdir. Son yıllarda bu yönetime alternatif olarak mürekkep püskürtmeli baskı teknolojisi geliştirilmiştir. Bu yöntemde düşük viskozite sahip sıvı fazdaki malzemeler ve mürekkepler kullanılmaktadır. Bakır nanopartikülleri düşük maliyet ve iyi iletkenliğe sahip olmalarından dolayı mürekkep püskürtme baskı teknolojisinde kullanılabilecek bir malzemedir. Bu partiküllerin tek dezavantajı ise bakırın kolayca oksitlenmesidir. Bu durumu engellemek için Park ve arkadaşları [30] yaptıkları bir çalışmada nanoboyutlu bakır partiküllerini polimer tabaka ile kapladıktan sonra mürekkep püskürtmeli baskı işlemi için hazırlamışlardır.

2.3 Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Bakır(II)oksit (CuO) atom ağırlığı 79,57 g/mol, yoğunluğu $6,40\text{g/cm}^3$, ergime sıcaklığı $1026\text{ }^\circ\text{C}$ olan bir metal oksittir. CuO 'nun kristal yapısı monoklinik kristal sistemindedir. Bir geçiş metal oksidi olan CuO dar bant aralığına ($E_g=1.21\text{eV}$) sahip P-tipi yarı iletken bir malzemedir. Su içinde çözünmeyen CuO mineral asitlerinde, sıcak formik asitte veya asetik asitte hızlıca çözünürken amonyak çözeltilerinde yavaşça çözülmemektedir [31-33].

Son yıllarda CuO nanopartikülleri gösterdikleri farklı özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedir. Kristal boyuttaki düşüş ile birlikte nano boyutlu bakır oksit

hacimsel hallerinden farklı olarak üstün özellikler göstermektedirler. Yüksek ara yüzey alanı, aşırı aktif yüzey, olağan dışı optik, elektrik, elektronik ve katalitik özellikler bu partikülleri cazip hale getirmiştir. Bu özelliklerden hareketle pratik uygulamalarda asıl istenen şey CuO nanopartiküllerinin boyutunun ve morfolojisinin ayarlanarak fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrol altına alınmasıdır [34].

Son zamanlarda Li-iyon pillerinde anot malzemesi olarak kullanılan grafitin yerine kullanılmak üzere spesifik enerjisi yüksek alternatif anot malzemesi geliştirmek için bir çok çalışma yapılmıştır. Poizot ve arkadaşları [35] yaptıkları çalışmalar sonucu, nano boyutlu geçiş metal oksitlerin sahip oldukları üstün elektrokimyasal özelliklerden dolayı lityum pilleri için alternatif malzeme olarak kullanılmasını öngördüklerini belirtmektedirler.

P-tipi yarı iletken olan CuO, katalizörler, gaz sensörleri ve fotovoltaiik hücreler için önemli işlevsel bir malzemedir. Elektronik ve manyetik özelliklerinden ötürü CuO yüksek sıcaklık süper iletken malzemelerinin temel bileşenlerinden biridir ve bu nedenle oldukça ilgi çekmektedir. Yapılan çalışmalarda CuO'in kristalin boyutu çok küçük nanoboyutlara ulaştıkça bilinenin aksine çok farklı manyetik özellikler gösterdiği belirtilmiştir. Bakır oksit partiküllerine olan bu yoğun ilgi, CuO nanopartiküllerinin üretimini teşvik etmiş ve birçok üretim metodun gelişmesine olanak sağlamıştır [15].

Isı transferinin iyileştirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda son yıllarda bir artış gözlemlenmektedir. Akışkanların ısı transferi performansını artırmak için akışkana nanopartiküllerin ilavesi yapılmaktadır [36]. Bu konu ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda CuO'in etilen glikolün termal iletkenliğini arttırmasındaki etkisi incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda CuO nano akışkanının termal iletkenliğindeki artışın yaklaşık olarak nanopartikülün hacmiyle lineer olarak arttığı görülmüştür. % 5 hacimsel orana sahip küresel morfolojide, boyutları 30-50nm arasında değişen CuO nanopartiküllerinin etilen glikolün termal iletkenliğini % 22,4 arttırdığı belirtilmektedir [37]. Yapılan başka bir çalışmada ise % 4'lük CuO ilavesiyle etilen glikolün termal iletkenliğinde % 20'lik bir artış sağlandığı açıklanmaktadır [28]. Sonuç olarak CuO nanoakışkanlarının ısı transferi uygulamaları için iyi bir potansiyel oluşturdıkları yapılan çalışmalar sonucu anlaşılmaktadır [38].

CuO gibi geçiş metaloksit nanomalzemeler, kuantum boyut etkisi ve yüksek spesifik yüzet alanlarından ötürü özel fiziko-kimyasal özelliklere sahiptirler. P-tipi yarı iletken bir malzeme olan CuO boya maddesi ve elektronik alet üretimi için geniş bir uygulama alanına sahiptir [39].

CuO, hidrokarbonları karbondioksit ve suya çevirebilen verimli bir heterojen katalizördür. Bunun dışında yapılan çalışmalarda CuO'in, NO_x ve dizel islerinin azaltılmasında katalizör olarak kullanıldığı belirtilmektedir [40,41].

CuO partikülleri silah ve roket tetikleyicilerinde kullanılmaktadır. Bu tetikleyici bileşimleri genellikle patlayıcılar veya oksitleyici partiküller ve alüminyum gibi metal yakıtlardan oluşmaktadır. Bunlar kauçuk polimer matriks içine emdirilmiştir. Tetikleyici bileşimlerinde kullanılan katalist partiküllerinin boyutlarının mikron mertebelerinden nano mertebelerine azaltılmasıyla balistik, mekanik ve polimer sertleştirme gibi özelliklerde iyileşme meydana gelmektedir [40].

CuO nanopartikülleri gaz sensörleri alanında da kullanılma potansiyeline sahiptirler. Yapılan çalışmada yarı iletken SnO₂ içine disperse edilmiş CuO nanopartiküllerinin H₂S gaz detektörlerinde kullanılan SnO₂'nin hassaslığını artırılabileceği belirtilmiştir [42].

Bütün bu uygulamalar için CuO partiküllerinin boyutu, morfolojisi, aglomerasyon durumu ve spesifik yüzey alanı gibi parametreler çok önemlidir.

2.4 Nanopartiküller ve Çevre

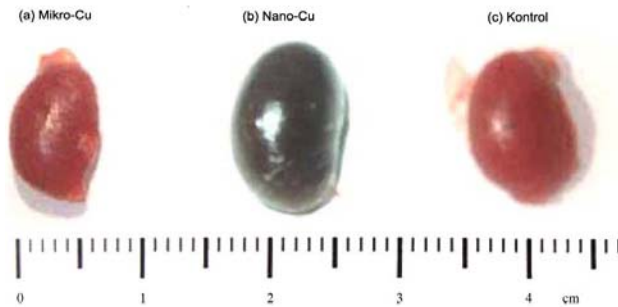
Nanopartiküllerin sağlık üzerindeki etkisinin önemi nanoteknolojinin gelişmesine paralel olarak gittikçe artmaktadır. Deneysel çalışmalarda nanomalzemelerin göstermiş olduğu beklenmedik özellikler insanlar üzerinde hem sevinç hem de kaygı oluşturmuştur. Nano boyuttaki partiküller, yüksek yüzey alanı, yüksek kimyasal aktivite ve kuantum etkileri nedeniyle sahip oldukları üstün kimyasal, fiziksel, elektronik ve manyetik özellikler, çevreye ve sağlığa duyarlı nanomalzemelerin üretilmesine imkan vermektedir. Bu malzemelere örnek olarak kendini kendini temizleyen yüzeyler ve çevre kirliliğini azaltmaya yardımcı nanokatalizörler verilebilir. Buna karşın yine aynı özellikler çevreyi ve insan sağlığını son derece etkileyebilecek zehirli etkilere de yol açabilmektedir. Nanomalzemeler su, yiyecek, kozmetik ürünleri, ilaçlar ve ilaç taşıyıcı sistemleri aracılığıyla vücut içerisine

girebilmektedir. Bu şekilde vücut içerisine giren nano boyutlu partiküller ve türevleri insan sağlığını önemli bir şekilde tehdit edici unsurlara dönüşebilmektedir [11,43-45].

2.4.1 Bakır nanopartiküllerinin sağlık ve çevre üzerindeki etkisi

Nano boyutlu bakır partikülleri endüstriyel olarak üretilmekte ve ticari olarak elde edilebilmektedir. Bakır nanopartikülleri sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle bir çok kullanım alanına sahiptirler. Diğer nanomalzemelerde olduğu gibi bakır nanopartikülleri de atık su ve tüketici ürünleri gibi farklı yollarla çevreye ve insan vücuduna girebilmektedir [11].

İnsan vücudunda bakır normal şartlar altında belli bir dengede bulunmaktadır. Vücuda alınması gerekenden fazla bakır girmesi hemoliz, sarılık ve hatta ölüme yol açan sonuçlara sebebiyet verebilmektedir. Bakır nanopartiküllerinin zehirli etkilerini araştırmak üzere Chen ve arkadaşları [11] tarafından birtakım deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde denek olarak fareler kullanılmıştır. Bu deneylerde ayrıca mikro ve nano boyuttaki partiküllerin zehirlilik üzerindeki karşılaştırılması da yapılmıştır. Sonuç olarak yapılan çalışmalarda ve fareler üzerinde yapılan deneylerde bakır nanopartiküllerinin zehirli etkilerine rastlanmıştır. Morfolojik ve patolojik olarak en çok etkilenen organlar böbrek, karaciğer ve dalak olarak tespit edilmiştir. Şekil 2.2’de bakır nano ve mikro partiküllerine partiküllerine maruz bırakılan farenin böbreğindeki morfolojik değişiklikler görülmektedir. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi bakır mikropartiküllerine maruz bırakılan örnekte bir değişiklik olmazken, bakır nanopartiküllerine maruz kalan denekte ise çarpıcı şekilde renk değişimi gözlenmektedir.



Şekil 2.2 : Nano ve mikro bakır partiküllerine maruz bırakılan farenin böbreğinin görünümü [11].

Nano bakırın zararlı etkilerin başlıca nedenleri hidrojen iyonlarını hızla tüketmeleri, bakır iyonlarının oluşumuna olanak sağlamaları, yüksek reaksiyona girme eğilimleri ve yüksek yüzey alanlarıdır. Ayrıca fareler üzerinde yapılan çalışmalarda nano bakırın zehirli etkilerinin cinsiyete bağlı olduğu görülmüştür. Erkek farelerin daha çok etkilendiği belirtilmiştir.

2.4.2 Bakır oksit nanopartiküllerinin sağlık ve çevre üzerindeki etkileri

Bakır nanopartikülleri gibi bakır oksit nanopartiküllerinin de gösterdiği olağan üstü özellikler nedeniyle kullanım alanları hızla artmaktadır. Bu özellikler malzeme bilimi ve endüstriyel olarak hoş karşılsa da canlıların sağlığı için istenmeyen zehirli etkilere yol açabilme olasılıkları kaygı vericidir [44]. Bu nedenle bakır oksit nanopartiküllerinin çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır. Örnek olarak Karlsson ve arkadaşlarının [44] yaptığı çalışmada içinde CuO nanopartiküllerinde bulunduğu bir grup metaloksit nanopartikülünün zehirli etkileri araştırılmıştır. Araştırmalar sonucunda bakır oksit nanopartiküllerinin ağır zehirli etkileri olduğu görülmüştür. Bu çalışma için laboratuvar ortamında insan akciğer epitelyum hücreleri ortalama boyutu 42 nm olan CuO partiküllerine maruz bırakılmıştır. Çalışmanın sonucunda bu partiküllerin yüksek seviyede hücre zehirliliğine yol açtıkları belirtilmiştir. Ayrıca CuO nanopartiküllerinin DNA hasarlarına ve oksidatif lezyonlara sebebiyet verebildiği ne işaret edilmiştir. Yapılan bir başka çalışmada da CuO nano partiküllerinin aynı kimyasal formda makro yapılarıyla karşılaştırıldığında 48 kat daha fazla zehirli etki gösterdiği açıklanmıştır. Aynı çalışmada bu partiküllerin gösterdiği zehirli etkilere, çözülebilir bakır iyonlarının neden olduğu belirtilmiştir [46].

Bunların dışında bu partiküllerin çevreye yararlı etkileri de bulunmaktadır. Örnek olarak çevreyi kirletici gazların yok edilmesinde veya azaltılmasında katalizör olarak kullanılan metaloksit nanopartiküllerinden biri de bakır oksittir [41].

2.5 Bakır ve Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Üretim Yöntemleri

Farklı boyut ve morfolojide nanopartiküllerin üretimi amacıyla yukarıdan aşağı “Top Down” ve aşağıdan yukarı “Bottom Up” olmak üzere iki tür yaklaşım vardır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımında hacimsel malzemeye dışarıdan enerji vermek suretiyle nanopartiküllerin üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu yaklaşıma örnek olarak

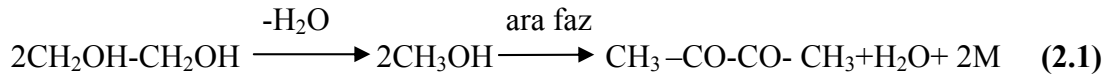
verilebilecek üretim yöntemleri mekanik öğütme ve litografi işlemleridir. Aşağıdan yukarı yaklaşımında ise nanopartiküller moleküler seviyede reaksiyonlar sonucunda nanopartikül üretimi gerçekleşmektedir. Aerosol yöntemleri, kimyasal buhar kaplama ve sol-jel yöntemi bu yaklaşıma örnek olarak verilebilir[20,47,48].

Bakır ve bakır oksit nanopartikülleri göstermiş oldukları üstün özellikler nedeniyle geniş bir yelpazede kullanım alanı bulabilmektedir. Bu nedenle Cu ve CuO nanopartiküllerinin istenilen boyutta ve morfolojide kontrollü olarak üretimini yapabilmek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bakır için; termal redüksiyon, sonokimyasal redüksiyon, metal buharından sentezleme, kimyasal redüksiyon, vakum buhar biriktirme, radyasyon yöntemleri, mikro emülsiyon teknikleri, lazer ablasyon ve poliol yöntemleri geliştirilmiştir. Bakır oksit için ise sol-jel, çöktürme, sonokimyasal reeaksiyon, sprej piroliz, mikrodalga, alkotermal reaksiyonlar ve mekanik öğütme gibi nanopartikül üretim metotları geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden temel olanları aşağıda açıklanmıştır [49].

2.5.1 Poliol yöntemi

Nano boyutta metal partiküllerinin üretimi için kullanılan en yaygın yöntemlerden biri poliol yöntemidir. Metal nanopartiküllerinin çözelti içinden eldesi için kullanılan poliol metodu susuz tekniklerden biridir. Bu yöntemle Cu, Ni, Co gibi birçok mikron ve mikron altı boyutta partikül üretimi mümkündür [19]. Bu yöntemin diğer nanopartikül üretimlerine göre avantajı ise reaksiyon kinetiğinin kolayca kontrol altında tutulabilmesidir [10]. Poliol reaksiyonu Fivet ve arkadaşları [50] tarafından geliştirilmiştir. 1980'lerde Fivet ve çalışma grubu mikron altı geçiş metal partiküllerinin üretimi için etilen glikolü çözücü ve redükleyici ajan olarak kullanmışlardır. Bu reaksiyonun mekanizması halen tam olarak anlaşılmış değildir. Fakat bilinen şudur ki; redüksiyon etilen glikolün $[C_2H_4(OH)_2]$ parçalanması ve diasetile ($C_4H_6O_2$) dönüşmesi temellidir. Son zamanlarda Tarascon ve arkadaşlarının [19,50] yaptığı çalışmalar bu reaksiyonlarda reaktiviteyi etkileyen en önemli faktörün sıcaklık olduğunu belirtmişlerdir. Poliol yönteminde, polyhidroksilik alkol çözeltisinde çözülebilen metal türleri çözülür. Bu reaksiyona genel olarak baktığımızda organik olmayan katı bileşenin çözünmesi, çözelti içinde indirgenmesi, homojen olarak çekirdeklenme ve metalik fazın büyümesi kademelerinden oluştuğu görülmektedir. Başlangıç malzemesi olarak $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, CuO, Cu_2O veya

metal asetatlar kullanılabilir. Metallerin indirgenmesi için birçok poliol kullanılabilir. Bunları arasında en çok kullanılanlar etilen glikol, dietilen glikol ya da bunların karışımlarıdır. Partiküllerin oluşumu çekirdeklenme ve büyüme sonucu meydana gelir. Bu sistemde poliol çözeltisi, başlangıç maddesi olarak kullanılan metal tuzunun çözücüsü görevindedir. Oksidasyon sonucu meydana gelen uçucu bileşenlerin incelenmesi sayesinde etilen glikolün indirgen özelliği anlaşılmıştır. Reaksiyon sonucu ortaya çıkan en baskın oksidasyon ürünü diasetildir. Poliol çözeltisi ortamda bulunan metali kademeli bir şekilde indirgerken kendisi okside olur. Buna örnek olarak bakır oksiti metalik bakıra indirgenmesi sırasında ara ürün olarak Cu_2O oluşumu gösterilebilir. Eşitlik 2.1’de genel poliol reaksiyonu gösterilmiştir [51].

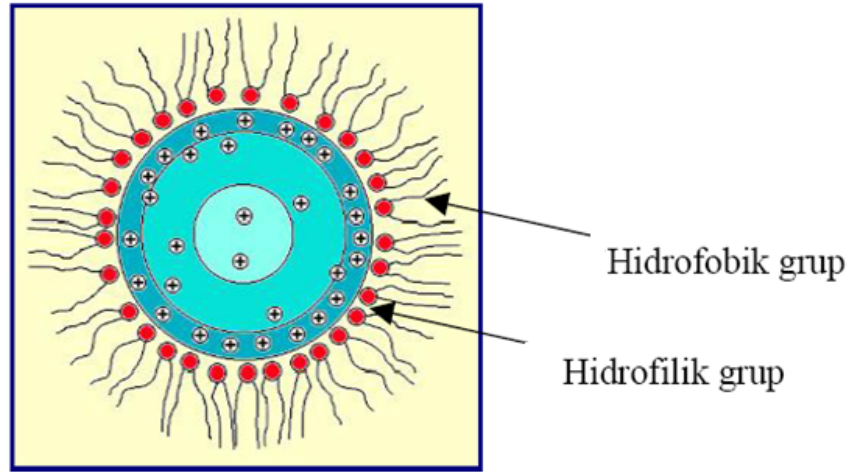


Poliol yönteminde partikül büyüklüğünü etkileyen en önemli parametreler başta sıcaklık olmak üzere, pH, poliol konsantrasyonu ve metal konsantrasyonudur. Bunun dışında bir diğer önemli parametre ise; başlangıç maddesi olarak kullanılan metal tuzu/poliol oranıdır[51]. Bu yöntem kullanılarak mikron altı Cu, Co, Ni, Ag, Pd partikülleri ve Co-Cu gibi alaşım partiküllerinin üretimi mümkündür [52]. Park ve arkadaşları poliol metodu ile 45 ± 8 nm boyut dağılımında bakır nanopartiküllerinin üretimini gerçekleştirmişlerdir [10].

2.5.2 Ters misel yöntemi

Ters Misel Prosesi 1988 yılında nanokristallerin üretimi için yağ damlacıkları içinde sudan oluşan bir yöntem olarak geliştirilmiştir [53]. Organik sıvılardaki su küreciklerinin oluşturduğu ters misel sistemi küreciklerin daha büyük çapta oluşmasında mikro emülsiyon adını alır. Ters misel yönteminde yüzey aktif maddeler yağ ortamına dağılmış nano boyuttaki su küreciklerinin su/yağ ara yüzeyinde kararlı hale gelmesini sağlar. Bu ters misel yöntemi moleküler bazda heterojen olmasına karşın termodinamik açıdan kararlıdır. Ters misel yöntemi ile dar boyut dağılımı sağlanırken nano taneciklerin sentezi için su kürecikleri, nano-reaktör olarak görev alır ve uygun bir reaksiyon bu ortamda gerçekleşir. Bu yöntemin bazı avantajları; yüksek sıcaklık ve basınca gerek olmadığı için özel bir ekipmana ihtiyaç duyulmaması ve seri kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesine olanak sağlaması olarak sayılabilir [54]. Ters misel sistemlerde ayrılmayı sağlayan taşıyıcıya “yüzey aktif

madde” adı verilir. Yüzey aktif madde (taşıyıcı) genellikle uzun hidrofobik bir kuyruk ve yüklü hidrofilik baş gruptan oluşan iyonik ters misel maddelerdir. Yüzey aktif maddeler, iyonik ve non-iyonik olarak iki kısımda incelenir. İyonik yüzey aktif maddeler, anyonik ve katyonik olmak üzere ikiye ayrılır [55]. Mikro emülsiyon sistemlerinde; organik faz ortamına dağılmış olan ve organik faz/su ara yüzeyi yüzey aktif maddeleri tarafından kararlı duruma getirilmiş nano boyutta su küreleri bulunur. Bu yapılar, organik fazdaki su derişimi/yüzey aktif maddesi derişimin oranına (w_0) göre isimlendirilmektedir. Bu oran 15’in altında olduğunda “ters misel”, üstünde ise “mikro emülsiyon” sistem olarak nitelendirilir. Hem ters misel yapılar hem de mikro emülsiyon, moleküler bazda heterojen olmalarına karşın termodinamik açıdan kararlı yapıdadırlar. Nano reaktör görevi gören su kürecikleri nano yapıda taneciklerin üretilmesi için gerekli olan ortamı oluşturmaktadırlar. Reaksiyonun gerçekleştiği yapının yani su kürelerinin büyüklüğü ise taneciklerin boyutunu önemli derecede etkileyen parametrelerden biridir [56]. Şekil 2.3’te görüldüğü gibi ters misel sistemler polar olmayan sıvılar içinde kendiliğinden tersinir olarak oluşan küresel yapılardır. Bu küresel yapıların içi sulu mikro faz içerir ve polar olan amino asit, enzim protein gibi maddeleri çözer [55].



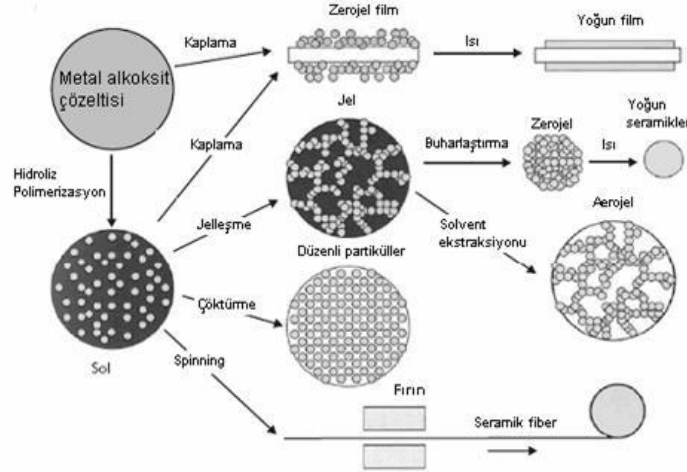
Şekil 2.3 : Ters misel sisteminin şematik gösterimi [55].

2.5.3 Sol-Jel yöntemi

Sol-Jel yöntemi diğer nanopartikül üretim yöntemleri arasında çok yönlü ve ekonomik bir yöntem olarak görülmektedir. Bu yöntem kullanılarak çeşitli şekillere ve yapılara sahip nanomalzemelerin üretimi mümkündür. Bu yöntemle yoğun film, oksit metal partiküller ve seramik fiberlerin üretimi mümkündür. Genel olarak sol-jel

prosesi başlangıç malzemesinin hidrolizi ve yoğunlaşması kademelerinden oluşmaktadır. Başlangıç malzemesi olarak alkoksitler, inorganik ve organik tuzlar kullanılabilir[48,57,58].

Metaloksit nanopartiküllerinin üretiminde kullanılan yöntemlerden biri olan sol-jel prosesinde üretiminin temel adımları şekil 2.4’de görülmektedir.



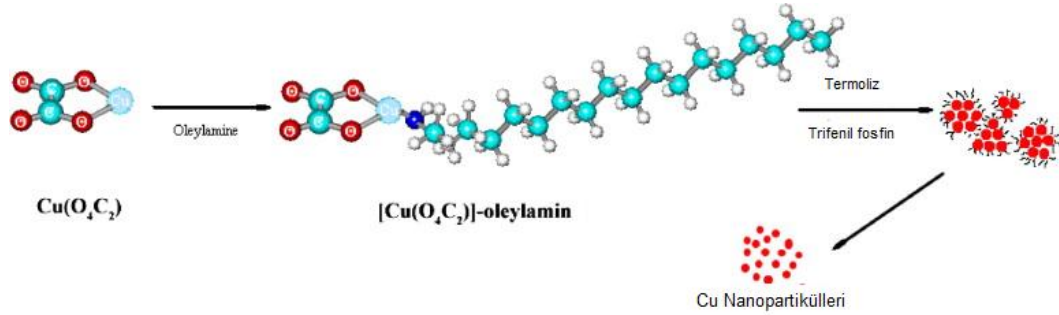
Şekil 2.4: Sol-jel üretiminde temel adımlar [19].

Bu yöntemde; genel olarak alkoksitler sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar. Genel gösterimleri $M(OR)_n$ formülü şeklindedir. Burada M, metal malzemeyi, R, CH_3 (metil), C_2H_5 (etil) gibi alkil grubunu, n, metalin değerine göre değişen değerliğini gösterir. Sol-jel prosesinde metal alkoksit gibi bir reaktif metal başlangıç malzemesi su ile hidrolize uğrar ve hidrolize uğrayan türlere metaloksit nanopartiküllerinin çökeltilerinin oluşturulması amacıyla birbirleriyle yoğunlaşmaları için izin verilir. Çökelti daha sonra yıkanır ve kurutulur. Bundan sonraki aşamada kristalin metal oksit nanopartiküllerinin oluşumu için yüksek sıcaklıkta kalsine edilir. Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının meydana gelme hızı önemlidir. Bu parametre son ürünün özelliklerini etkiler. Örnek olarak, yavaş ve çok kontrollü hidroliz daha düşük boyutlu partikül oluşumuna olanak sağlar. Buna ek olarak katalizör temelli yoğunlaşma reaksiyonları ise daha yoğun partikül oluşumuna sebebiyet verir[48,58-60].

2.5.4 Termal parçalanma yöntemi

Termal Parçalanma Yöntemi inorganik nanopartiküllerin üretiminde kullanılan yöntemlerden biridir [61]. Bu yöntem, kararlı yapıda aglomere olmamış bakır ve

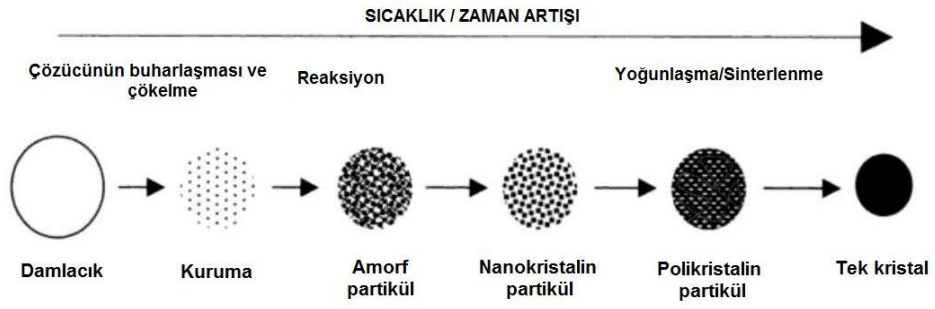
bakır oksit nanopartiküllerinin üretimi için yeni yeni kullanılmaya başlanmıştır. Hızlı bir gelişim göstermeye başlayan bu yöntem diğer üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında daha hızlı, daha temiz ve ekonomik özellikler göstermektedir. Bu yöntemde çekirdeklenme metal başlangıç malzemesinin, yüzey aktif madde varlığında ısıtılmış çözeltiye eklenmesiyle meydana gelmektedir. Zheng ve çalışma arkadaşları [62] bakıroksalatın termal parçalanması ile CuO nanopartiküllerinin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca M.Slavati-Niasari ve çalışma grubu [61], bakır oksalat, $[\text{Cu}(\text{O}_4\text{C}_2)]$ -oleyl-amin kompleksinin başlangıç malzemesi olarak kullanarak trifenil fosfin varlığında, termal parçalanma yoluyla Cu nanopartiküllerinin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Şekil 2.5’de bu yöntemin şematik tasviri görülmektedir.



Şekil 2.5 : Termal parçalanma ile bakır nanopartiküllerinin oluşumunun şematik gösterimi [61].

2.5.5 Sprey piroliz yöntemi

Sprey Piroliz Yöntemi homojen, küresel, aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime ve morfolojiye sahip mikro ve nano metal ve metaloksit partiküllerinin üretimine olanak sağlayan elverişli bir yöntemdir. Bu yöntemde, başlangıç malzemesi olarak kimyasal maddeler (metal tuzları, sol ve süspansiyon formları) kullanılmaktadır. Sprey piroliz, başlangıç malzemesinin atomizasyon yardımı ile aerosol damlacığına dönüşümünü temel alan bir prosestir. Sprey piroliz yönteminde başlangıç metal çözeltileri çok küçük damlacıklar halinde atomize edilir ve ısıtılmış bölgeye püskürtülürler. Bu sıcak bölgede çözücü uçar ve partikül oluşumu için reaksiyon meydana gelir. Bu teknik şematik olarak şekil 2.6’de verilmiştir.



Şekil 2.6 : Sprey piroliz prosesinin şematik gösterimi [60].

Bu yöntemin en önemli avantajı, farklı metal tuzlarının karışımını kullanarak çok bileşenli nanopartikül yapılarının elde edilebilir olmasıdır. Sprey Piroliz metodunda önemli bir role sahip olan aerosol oluşumu üretilecek partikülün boyutunu etkilemektedir. Farklı atomizasyon teknikleri kullanarak yarı çap boyutları 0,1-100 μ m arasında değişen aerosol damlacıkları üretmek mümkündür. Genel olarak bu atomizasyon tekniklerini jet, yardımcı gaz ve döner atomizörler, elektrostatik atomizörler ve ultrasonik atomizörler olarak sıralayabiliriz [48,60,63-65].

3. ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ

Bu yöntem, ultrasonik atomizör tarafından oluşturulan spreyn pirolizi ve taşınması esasına dayanmaktadır. Uzun zamandır bilinmekte olan bu yöntem Grenoble Nükleer Araştırma Merkezi (CENG) tarafından geliştirilmiştir. 1971 yılında aynı araştırma merkezi tarafından Pirosol Yöntemi adı altında patenti alınmıştır. Yıllar boyunca bu yöntem farklı uygulamalar için kullanılmıştır. Bu yöntem özellikle yüksek kalitede In_2O_3 , SnO_2 gibi transparan yarı iletken ince filimlerin üretiminde kullanılmıştır. 1982’de Fizik Mühendisliği ve Malzemeler Laboratuvarı CENG’in izniyle bu yöntemi geliştirmek için çalışmalar yapmıştır. Bu tarihten itibaren dünyadaki bir çok laboratuvar da Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yöntemi manyetik, optik yarı iletken veya süperiletken özellikli ince film ve çok ince toz üretimi için kullanılmaya başlanmıştır [63,66].

USP yöntemi büyük ve küçük ölçekte kontrollü bir şekilde partikül üretimine imkan veren yenilikçi ve kullanışlı bir yöntemdir [47,48]. Bu yöntem ile geniş bir yelpazede kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutta metalik tozlar, intermetalik bileşenler ve seramik malzemeler kolay bir şekilde elde edilebilmektedir [6,69]. USP yönteminde başlangıç malzemesi olarak yüksek safiyette metal tuzları kullanılmaktadır. Bu yöntemi aerosol oluşumunu temel alan bir prosestir. Aerosol oluşumu ultrasonik atomizör kullanılarak sağlanmaktadır ve aerosolü oluşturan damlacıklar, başlangıç çözeltisinin atomizasyonu sonucu oluşmaktadır. Aerosolün oluşturmak için yüksek frekansta (100 kHz-10 MHz) ses ötesi dalgaların oluşturulması gerekmektedir. Bu dalgalar gaz sıvı arayüzeyine yönlendirilerek aaerosol damlacıkları oluşturulmaktadır [66].

Ultrasonik Sprey Piroliz yöntemi bütün partikül hacmi boyunca moleküler seviyede homojen kimyasal reaksiyon oluşumu sağladığından hızlı faz dönüşümü ve partikül oluşumu sadece bir adımda gerçekleştirilebilmektedir [70].

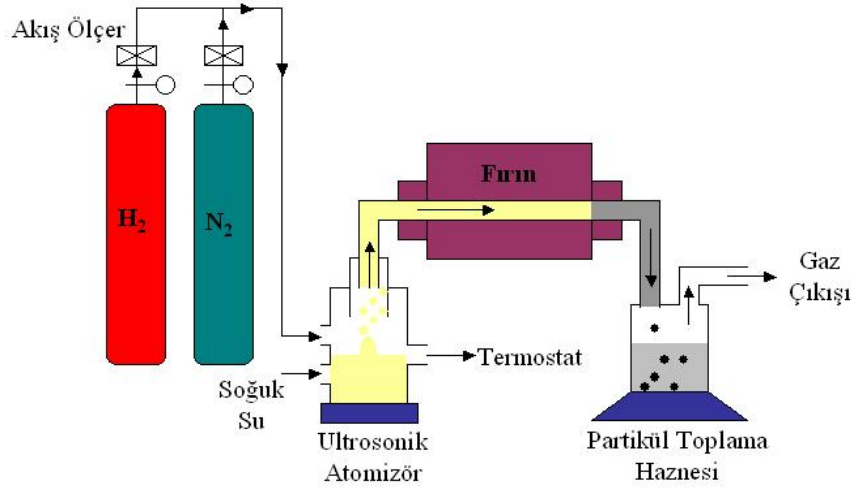
Sprey piroliz tekniği 4 ana adımda gerçekleşmektedir. Bu adımlar; (1) ultrasonik atomizörle başlangıç çözeltisinden aerosol damlacıkların oluşumu, (2) oluşan damlacığın taşıyıcı gaz ile fırına taşınması sırasında, ısıtılmış bölgeye yaklaşmasıyla

beraber buharlaşma ile çekilmesi, (3) damlacığın dönüşümü (ısıl parçalanma veya redüksiyon), (4) katı partikül oluşumudur [60,71].

USP yönteminde üretilen partiküllerin boyutu ve dağılımı, ultrasonik atomizörün frekansı, oluşan damlacığın boyutu, kullanılan başlangıç çözeltinin konsantrasyonu, çalışma sıcaklığı ve fırında bekleme süresi gibi proses parametrelerine bağlıdır [72]. USP tekniği, diğer üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında, üretimin kolaylığı ve düşük maliyet gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca bu yöntemde üretilen partiküllerin boyutu, mikroyapısı, partikül bileşimi doğrudan kontrol edilebilmektedir. Başlangıç çözeltisi aerosol damlacığı oluşumu için atomize edildiğinde ve ardından pirolize uğradığında kolloidal partiküller çekirdeklenme oluşumu için tohum görevi görmektedirler. Bunun sonucunda yoğun partiküller kolayca oluşmaktadır [35].

3.1 USP Yönteminin Çalışma Prensipleri

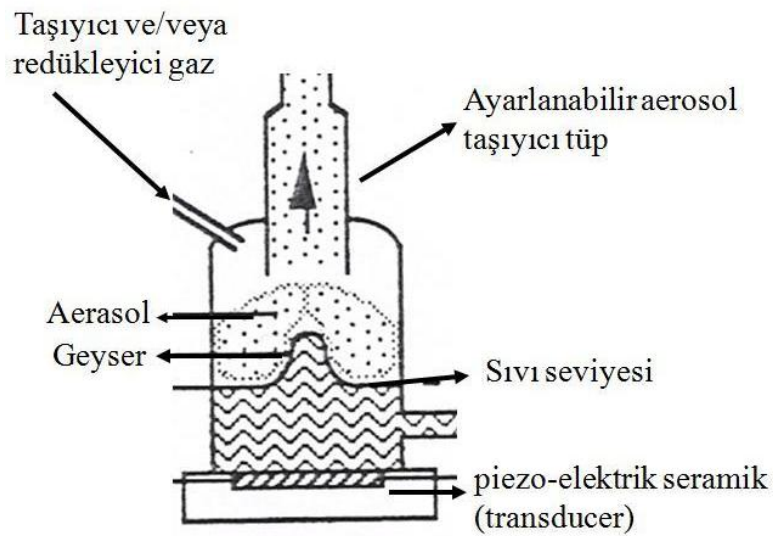
USP yöntemiyle nano boyutta partikül üretimi temel olarak 4 adımdan oluşmaktadır. Bu adımlardan birincisi başlangıç çözeltisinden aerosol damlacıklarının ultrasonik atomizör tarafından oluşturulmasıdır. İkinci adımda oluşturulan bu damlacıklar taşıyıcı gaz ya da redükleyici gazlar yardımıyla fırın ortamına taşınmasıdır. Bu taşınma sırasında damlacıklar ısıtılmış fırın ortamına yaklaştıkça buharlaşmanın etkisiyle damlacık boyutunda çekilme meydana gelir. Üçüncü adımda ise fırın içerisinde termal parçalanma ya da redükleyici gaz yardımıyla redüklenme sonucunda başlangıç malzemesinin dönüşümü gerçekleşmektedir. Son adımda ise partikül oluşumu meydana gelmekte ve toplanmaktadır [49,71]. Şekil 3.1’de USP yönteminde kullanılan düzeneğin şematik görünümü görülmektedir.



Şekil 3.1 : USP düzeneğinin şematik görünümü [73].

3.2 USP Yönteminde Aerosol Oluşumunun Prensibi

USP prosesinde metal tuzu çözeltisi ultrasonik atomizör tarafında atomize edilir ve aerosol oluşumu şekil 3.2’de görüldüğü gibi sağlanmaktadır. Ultrasonik atomizör içerisinde bulunan piezoelektrik seramik ultrasonik kaynağa uygulanan elektrik akımını mekanik titreşimlere dönüştürür. Bu titreşimler gaz-sıvı arayüzeyinde geyser oluşumunu ve bunu takiben aerosol oluşumunu meydana getirirler. Şekil 3.2’de aerosol oluşum mekanizmasının şematik görünümü görülmektedir [67]. Farklı frekanslara (0,8-2,5 MHz) sahip ultrasonik atomizörler bulunmaktadır. Bu farklı frekanslar aerosolü oluşturan damlacıkların boyutunu etkilemektedir [47].



Şekil 3.2: Aerosol oluşum mekanizmasının şematik gösterimi [54].

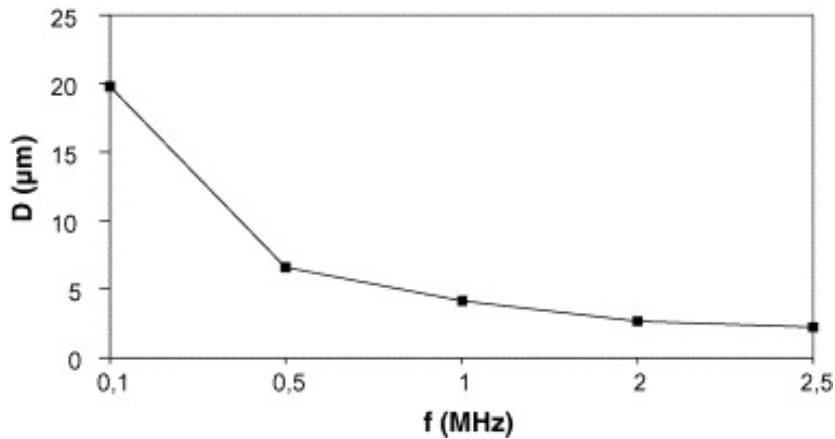
3.3 Aerosol Damlacığı Oluşum Modeli

Aerosol damlacığının atomizör dalga yoluyla oluşma mekanizması üzerine bir çok çalışma yapılmıştır. Ultrasonik atomizasyonu açıklamak için iki farklı yaklaşım üzerinde durulmuştur. Bunlar; kapiler dalgalar ve kavitasyonlardır [72].

Ortalama aerosol damlacığı ile ultrasonik atomizörün frekansı arasındaki ilişki Peskin ve Raco [74] tarafından çalışılmış ve aşağıda verilen bağıntı ile (Bknz. Eşitlik 3.1) tanımlanmıştır. Bu bağıntı USP yöntemi üzerine çalışan birçok araştırmacı tarafından da kullanılmaktadır.

$$d = 0,34 \left(\frac{8 \cdot \pi \cdot \gamma}{\rho \cdot f^2} \right)^{1/3} \quad (3.1)$$

Burada γ : yüzey gerilimi, ρ : atomize edilen çözeltinin yoğunluğu, f : ultrasonik dalganın frekansıdır. Suyun özellikleri düşünüldüğünde çözeltinin özelliklerine çok benzediği için yüzey gerilimi ($\gamma=72,9 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$) ve yoğunluk ($\rho=1,0 \text{ g.cm}^{-3}$) olarak alınmıştır. Yukarıdaki eşitliği kullanarak teorik olarak ortalama damlacık çapı hesaplanabilmektedir. Şekil 3.3’de farklı ultrasonik frekanslara göre damlacık çapındaki değişimi gösterilmiştir. Buna göre çalışma frekansının artmasıyla birlikte damlacık boyutunun düştüğü görülmektedir.



Şekil 3.3: Ultrasonik atomizörün frekansına bağlı olarak damlacık boyutunun değişimi [6].

3.4 Damlacık-Partikül Dönüşüm Mekanizması

USP yönteminde partikül oluşumundaki temel yaklaşım damlacık-partikül dönüşümüdür. Bu yaklaşıma göre ultrasonik atomizör tarafından oluşturulan aerosol

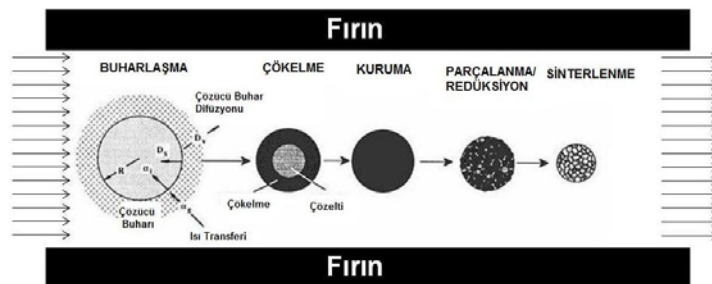
damlacığının boyutundan, elde edilecek partikülün ortalama boyutu teorik olarak hesaplanabilmektedir. Bu hesaplamada oluşturulan her aerosol damlacığının bir partiküle dönüştüğü kabul edilmektedir. Ayrıca başlangıç çözeltisinin konsantrasyonuna bağlı olan bu modelde spray piroliz sonucu elde edilen partiküllerin tamamen yoğun ve küresel olduğu kabul edilmektedir. Bu kabuller yapıldıktan sonra son ürün olan partiküllerin boyutları kütle korunum kanunları temel alınarak ve atomizasyon sırasında çarpışmaların meydana gelmediği de kabul edilerek, aşağıdaki formül (Eşitlik 3.2) yardımıyla hesaplanabilmektedir[72,75].

$$d_p = d \cdot (C_{pr} \cdot M_p / \rho_p \cdot M_{pr})^{1/3} \quad (3.2)$$

Verilen bu formülde d_p : partikül çapı, d : damlacık çapı, C_{pr} : başlangıç çözeltisinin konsantrasyonu, M_p : üretilen son ürünün molekül ağırlığı, ρ_p : üretilen son ürünün yoğunluğu, M_{pr} : başlangıç çözeltisinin molekül ağırlığıdır.

Damlacık oluşum modeli ve damlacık-partikül dönüşüm mekanizmasında verilen denklemlere bakıldığında partikül boyutunu etkileyen parametrelerin ultrasonik atomizörün frekansı, başlangıç çözeltisinin konsantrasyonu ve üretilcek son ürünün özellikleri olduğunu görmekteyiz. Burada göze çarpan en önemli nokta sıcaklığın etkisinin göz ardı edilmiş olmasıdır. Bu durum damlacık partikül dönüşüm modelinin daha etkin bir şekilde kullanılması için sıcaklığında göz önünde bulundurularak geliştirilmesi gereksinimini ortaya çıkarmaktadır.

USP yönteminde temel alınan damlacık-partikül dönüşümünün mekanizmasının şematik görünümü şekil 3.4’de verilmiştir. Ultrasonik atomizör tarafından oluşturulan aerosol damlacığının partiküle dönüşümü beş ana adımdan oluşmaktadır. Bu adımlar damlacığın buharlaşma nedeniyle suyunu kaybederek hacminin azalması, çökeltme, kuruma, redüksiyon ve sinterlemedir [76].



Şekil 3.4: Damlacık-partikül dönüşüm mekanizmasının şematik gösterimi [77].

USP metodunda meydana gelen genel buharlaşma, çökelme, kuruma, termal parçalanma/redüksiyon ve sinterlenme adımları şekil 3.4’de görülmektedir.

3.5 Partikül Oluşumunu Etkileyen Parametreler

USP yönteminde partikül boyutu, boyut dağılımı ve morfolojiyi etkileyen birçok parametre vardır. Bunlar arasında isteğe bağlı olarak değiştirilebilen parametrelerin başlıcaları reaksiyon sıcaklığı, başlangıç çözeltisinin konsantrasyonu ve ultrasonik atomizörün frekansdır [63].

3.5.1 Sıcaklığın etkisi

USP ile elde edilen partiküllerin morfolojisi ve oluşan partiküllerin boyutları sıcaklıktan etkilenmektedir. Düşük sıcaklıklarda daha çok birincil partiküllerin olduğu yapılan çalışmalarda göze çarparken düşük sıcaklıklarda sinterlemenin etkisinin az olmasıyla birlikte tam yoğunlaşmamış partiküllerin oluşması da mümkün olmaktadır. Fakat fırın içerisinde yeterli süre ve yüksek sıcaklıkta kalan birincil partiküller sinterlenerek yoğun büyük partiküllerin oluşmasına sebep olmaktadır[63].

3.5.2 Başlangıç çözeltisinin konsantrasyonunun etkisi

Partikül oluşumunu etkileyen en önemli parametrelerden biride başlangıç çözeltisinin konsantrasyonudur. Yapılan çalışmalarda yüksek konsantrasyona sahip başlangıç çözeltilerinin hacim çökmesi için uygun olduğu, düşük konsantrasyona sahip çözeltilerin ise yüzey çökmesi için uygun olduğu belirtilmiştir [72]. Damlacık-partikül dönüşümüne göre her ne kadar damlacık oluşumunda konsantrasyonun etkisi göz ardı edilse de partikül boyutunu etkilemektedir. Konsantrasyonun artmasıyla beraber partikül boyutunda artmaktadır. Buna karşın daha yüksek miktarda partikül üretmek için yüksek konsantrasyona sahip çözeltiler tercih edilmelidir[75].

3.5.3 Ultrasonik atomizör frekansının etkisi

USP yönteminde ultrasonik atomizörün frekansı damlacık boyutunun doğrudan etkilediği için, damlacık-partikül yaklaşımı göz önünde bulundurulduğunda partikül boyutunda etkilemektedir. Ultrasonik frekansın artması damlacık boyutunda azalmaya sebep olması nedeniyle partikül boyutunda da düşüşe sebep olmaktadır [63].

4. KONU İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

USP yöntemiyle partikül elde edilmesi üzerine yapılan çalışmalar (TiO_2 , demir grubu metal (Fe, Co, Ni) partikülleri ve bunların oksit partikülleri üzerine) 1980'lerde başlamıştır. Demir grubu metaller dışında gümüş ve bakır gibi metal partiküllerinin üretimi üzerine de çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunların yanı sıra USP yöntemiyle farklı metalik ve intermetalik bileşikler ile seramik tozlarının hazırlanmasına da çalışılmıştır [63].

Bakır ve bakır oksit nanopartiküllerinin sahip oldukları üstün özelliklerden ötürü son yıllarda oldukça ilgi çekmektedirler. Bu nedenle bakır ve bakır oksit nanopartikülleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Son on yıl içinde yapılan çalışmaların belli başlıcaları bu bölümde belirtilmiştir.

Zhang ve arkadaşları [62] boyutları 10-100 nm arasında değişen CuO partiküllerini CuC_2O_4 başlangıç malzemesinin 400°C 'de termal parçalanması yoluyla başarıyla elde etmişlerdir. Bir başka çalışmada Salavati-Nisari ve arkadaşları [61] termal parçalanma yöntemiyle bakır nanopartiküllerinin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, başlangıç malzemesi olarak kullandıkları bakır oksalatın termal parçalanması ile boyutları 30-80 nm arasında değişen bakır nanopartiküllerinin üretimini gerçekleştirmişlerdir.

Dhas ve arkadaşları [78] $\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin Argon atmosferi altında termal redüksiyon ve sonokimyasal redüksiyon olarak iki farklı yolla bakır nanopartiküllerinin üretimini gerçekleştirmişlerdir.

Başka bir çalışmada, Park ve arkadaşları [10] çevre atmosferinde optimum koşullarda poliol metodu ile ortalama boyuru 45 ± 8 nm olan bakır nanopartiküllerini üretmişlerdir. Ayrıca partikül boyut ve dağılımını kontrol altına için üretim parametrelerini optimize etmişlerdir. Çalışmanın sonucunda redükleyici ajan olarak kullandıkları dietilen glikolün konsantrasyonunun artmasıyla partikül boyutunun azaldığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca başlangıç maddesinin enjekte edilme hızının

partikül boyutunun kontrolünde önemli olduğunu vurgulanırken reaksiyon sıcaklığının da partikül boyut dağılımını belirlediği açıklanmıştır.

Zhu ve arkadaşları [79] çöktürme yöntemiyle CuO nanopartiküllerinin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada başlangıç malzemesi olarak kullandıkları $\text{Cu}(\text{NO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin pH'ını Na_2CO_3 (1M) ilavesiyle hızlı bir şekilde 10'a ayarladıktan sonra elde edilen ürünü oda sıcaklığında belli bir süre yaşlandırma sonrasında yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra 350 °C'de 4 saat kalsine ederek elde etmişlerdir. Bu çalışmada çabuk çöktürme yoluyla bakır asetat sulu çözeltisinden hareketle ortalama boyutu 6 nm olan bakır oksit (CuO) nanopartiküllerinin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca reaksiyon koşullarının CuO nanokristalinin morfolojisi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sıcaklığa ve eklenen NaOH'a göre farklı yapılarda CuO nanokristallerinin üretilebileceğini belirtmişlerdir.

Lee ve arkadaşları [80] 2006 yılında yapmış oldukları çalışmada, lazer ablasyon yöntemiyle 2-propanol içerisine dağıtılmış bakır tozlarından bakır nanopartiküllerinin üretimini aerobik koşullar altında gerçekleştirmişlerdir. Bakır tozlarının 2-propanol içerisine dağıtılmasıyla elde edilen çözelti belli koşullar altında lazer ışınlanmasıyla kırmızı renkli bir hale dönüştürülmüştür. Bu dönüşüm bakır nanopartiküllerinin oluşumunu göstermektedir. Daha sonra bu çözelti santrifüj edilerek ablasyon sonrası reaksiyona girmeyen bakır tozlarından temizlenmiştir.

Ahmad ve arkadaşlarının [81] yaptıkları çalışmada su/yağ mikro emülsiyon yöntemiyle CuO nanopartikülleri üretilmiştir. Bu çalışmada izooktan ve n-oktan olmak üzere farklı 2 apolar çözücü kullanmışlardır. Bu çözücülerden izoktan kullanıldığında elde edilen partikül boyutu 25-30 nm arasında değişirken, çözücü olarak n-oktan kullanılan çalışmada elde edilen partiküllerin boyutları 80-90 nm arasında değişmektedir. Bir başka çalışmada ise Qi ve arkadaşları [82] su/yağ mikroemülsiyon yöntemiyle bakır nanopartiküllerinin üretimini gerçekleştirmişlerdir.

Hong ve arkadaşları [34] uygun alkotermal yolla bakır asetat başlangıç çözeltisinden CuO nanopartiküllerinin üretimini başarıyla gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada sıcaklığın CuO nanopartiküllerinin oluşumundaki etkiside incelemişlerdir.

Kim ve arkadaşları [83] çözücü yardımcı spray piroliz yöntemini geliştirerek, metal tuzlarından hareketle bakır partiküllerinin üretimini redükleyici ajan olmaksızın gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada bakır partikülleri üretimi için bakır asetat ve bakır nitrat tuzlarından hazırlanmış çözeltiler kullanılmış ve 450 – 1000°C arasında çalışılmıştır. Yardımcı çözücü olarak kullanılan etanolün saf bakır partiküllerinin üretimi için çok önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir.

Bir başka çalışmada Stopic ve arkadaşları [28] bakır sülfat ve bakır asetat sulu çözeltilerini kullanarak ultrasonik spray piroliz yöntemiyle nano boyutlu bakır partiküllerinin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Bu iki çözelti kullanımında da optimum koşul 1000 °C ve 0,2 mol/l çözelti konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Bu iki başlangıç çözeltisinden elde edilen nano partiküllerin özellikleri karşılaştırılmıştır.

Oh ve arkadaşları [35] 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada, bakır oksit nanopartiküllerini ultrasonik spray piroliz yöntemiyle üretmişlerdir. Bu çalışmayla kalsinasyon sıcaklığının morfoloji ve kristal boyut üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca üretilen partiküllerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, nano boyutta bakır ve bakır oksit partiküllerinin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler - teçhizat tanıtılmıştır.

5.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Teçhizat

Deneysel çalışmalarda farklı konsantrasyonlarda bakır nitrat çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltileri hazırlamak için Merck firmasından temin edilen % 99,95 saflıkta bakır nitrat tuzu ile destile su kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanması IKA marka Yellow line serisi manyetik karıştırıcı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen bakır ve bakır oksit nanopartiküllerinin toplanması ve saklanması için % 99 saflıkta Merck kalite etanol kullanılmıştır. Deneyler sırasında başlangıç çözeltisinden aerosol oluşumu, Ramine Baghai Enstrümantasyon firmasından temin edilen, şekil 5.1'de görülen 1,3 MHz frekanslı ultrasonik atomizör Pyrosol 7901 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5.1: (a) 1,3 MHz Ultrasonik atomizör ve (b) güç kaynağı.

Çalışmalar sırasında ineert gaz olarak BOS firması tarafından üretilen yüksek saflıkta (%99,99) azot gazı kullanılırken, oluşan aerosol damlacıklarını taşıyıcı ve redükleyici gaz olarak da BOS firmasınca üretilen yüksek saflıkta Hidrojen gazı kullanılmıştır. Gazların akış debisini ayarlamak ve sabit tutmak amacıyla Aalborg ve Agilent marka akış ölçerlerden yararlanılmıştır. Ayrıca aerosol oluşumu sırasında ısınan çözelti sıcaklığını sabit tutmak amacıyla Polyscience 9006 model su soğutmalı termostattan faydalanılmıştır. Bunların dışında aerosol damlacıklarının redüklenmesi ve ısıl parçalanması olaylarının gerçekleştirilmesi için Şekil 5.2’de görülen Nabertherm marka R 50/250/12 model tüp fırın kullanılmıştır.



Şekil 5.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan fırın.

Oluşan aerosol damlacıklarının fırın içine ve oradanda da toplama şişelerine taşınımı için Şekil 5.3’de görülen 700 mm uzunluğunda ve 20 mm çapa sahip kuvars tüp kullanılmıştır. Bunlarla birlikte şekilde gösterilen farklı boyutlardaki bağlantı elemanları kullanılmıştır. Reaksiyon sonucu oluşan nanopartiküller fırın çıkışında bulunan 250 ml hacmindeki Borucam marka partikül toplama şişelerinde toplanmıştır.



Şekil 5.3 : Deneysel çalışmalarda kullanılabilecek kuvars tüp.

5.2 Çözeltilerin Hazırlanması

USP yönteminde başlangıç çözeltisinin özellikleri partikül boyut ve morfolojisini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bakır ve bakır oksit nanopartiküllerinin

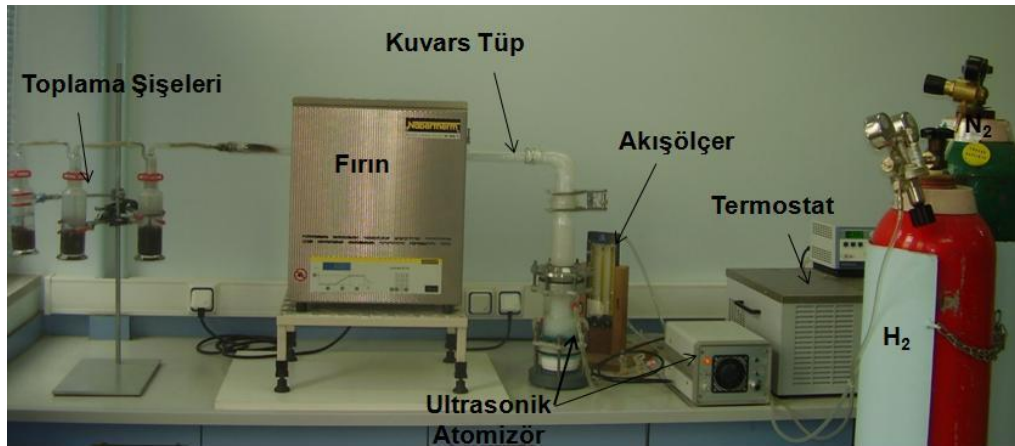
üretimi için farklı molaritelere sahip bakır nitrat çözeltisi hazırlamak amacıyla bakır (II) nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tuzu hesaplanan değerlerde destile su ile manyetik karıştırıcı yardımıyla hazırlanmıştır. Şekil 5.4’de bakır(II) nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) tuzu görülmektedir.



Şekil 5.4 : Bakır (II) nitrat tuzu.

5.3 Deney Düzeneği

Hazırlanan çözelti ultrasonik atomizörün içerisine konulur ve daha sonra Şekil 5.5’te görülen bağlantı elemanları ve kuvars tüp uygun şekilde monte edilerek düzenek hazır hale getirilmektedir.



Şekil 5.5 : Deney düzeneği.

5.4 Deneylerin Yapılışı

USP deney düzeneği (Bknz. Şekil 5.5.) kullanılarak laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. Bakır nanopartikülü üretimi için II grup deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir: (a- 800 °C, 0,05M-0,4M arasında değişen çözelti konsantrasyonları, b- 0,5M molariteye sahip bakır nitrat çözeltisi ve 400-600-800 °C

sıcaklıkları). Bakır oksit nanopartiküllerinin üretiminde ise 0,05M – 0,4M arasında değişen farklı konsantrasyondaki bakır nitrat çözeltisi 400-600-800 °C redüksiyon sıcaklıkları seçilmiştir. Bakır ve bakır oksit nanopartiküllerinin üretimindeki çalışma koşulları Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Bakır nanopartikülleri için çalışma koşulları.

Sıcaklık (°C)	Çözelti Kons.(Mol/l)	H ₂ Akış Debisi(l/dak)	Ultrasonik Frekans(MHz)
800	0,05M	1,0	1,3
	0,1M	1,0	1,3
	0,2M	1,0	1,3
	0,4M	1,0	1,3
600	0,05	1,0	1,3
400	0,05	1,0	1,3

Çizelge 5.1’de görüldüğü gibi bakır nano partiküllerinin USP ile üretiminin optimizasyonu için farklı redüksiyon sıcaklıkları ve farklı başlangıç çözeltisi konsantrasyonları kullanılmış, H₂ debisi ve ultrasonik atomizör frekansı sabit tutulmuştur.

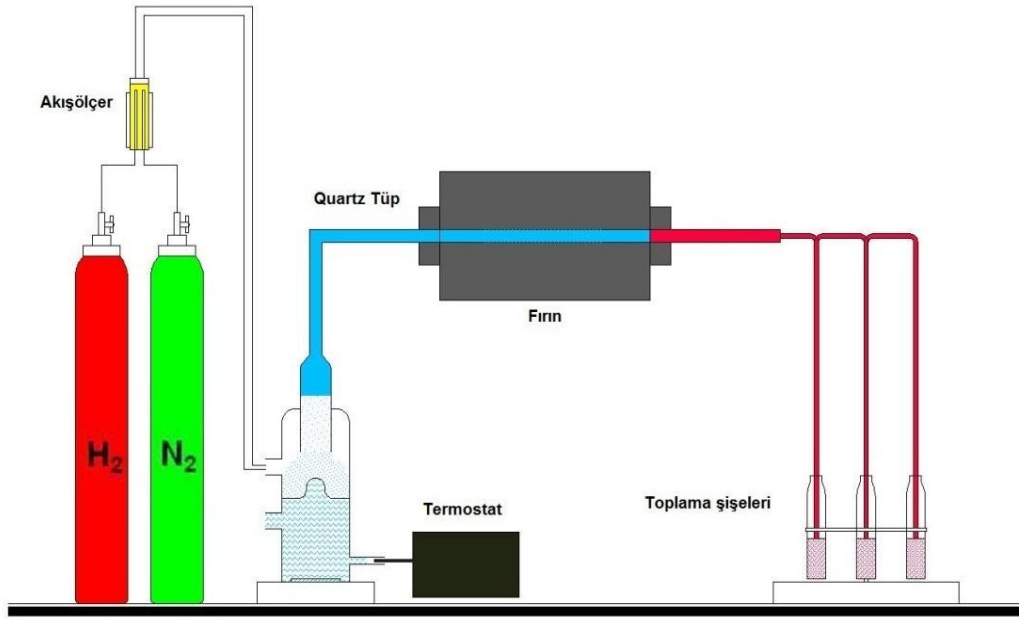
Çizelge 5.2: Bakır oksit nanopartikülleri için çalışma koşulları.

Çözelti Kons.(mol/l)	Sıcaklık (°C)	N ₂ Akış Debisi(l/dak)	Ultrasonik Frekans(MHz)
0,05M	400	1,0	1,3
	600	1,0	1,3
	800	1,0	1,3
0,1M	400	1,0	1,3
	600	1,0	1,3
	800	1,0	1,3
0,2M	400	1,0	1,3
	600	1,0	1,3
	800	1,0	1,3
0,4M	400	1,0	1,3
	600	1,0	1,3
	800	1,0	1,3

Deneysel çalışmalarda Çizelge 5.2’de görüldüğü üzere bakır oksit nano partiküllerinin USP ile üretiminin optimizasyonu için farklı reaksiyon sıcaklıkları ve farklı başlangıç çözeltisi konsantrasyonları değişken parametreler olarak kullanılmış, N₂ debisi ve ultrasonik atomizör frekansı sabit tutulmuştur.

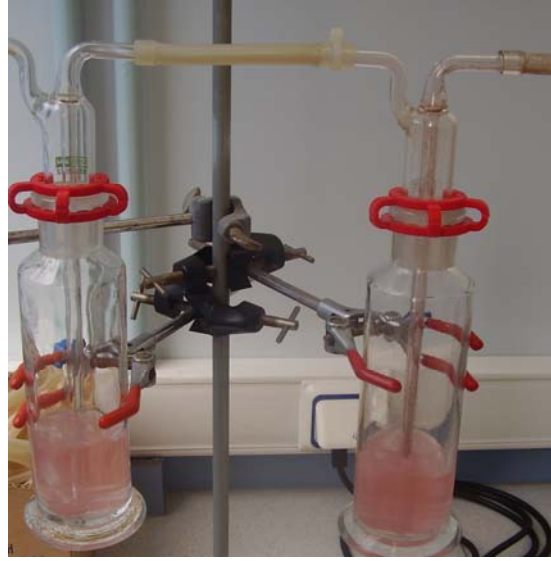
Deneyler sırasında ultrasonik atomizörde, aerosol oluşumu için atomize edilen çözeltinin sıcaklığı termostat yardımıyla 30 °C’de sabit tutulmuştur. Atomizörde aerosol oluşumu sağlandıktan sonra bakır nanopartikülleri için yapılan çalışmada H₂

gazı kullanılarak aerosol redüksiyon sıcaklığına ayarlanmış fırın içine taşınır. Burada H_2 hem redükleyici hem de taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Bakır oksit nanopartikülleri için yapılan çalışmada ise aerosol, taşıyıcı gaz olarak kullanılan N_2 ile fırına taşınmış ve burada termal parçalanma gerçekleşmiştir. Aerosolün ultrasonik atomizör içerisinde oluşumu ve fırın içine taşınımı Şekil 5.6'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.6 : USP yönteminde aerosol oluşumu ve taşınımı.

Fırın içerisinde gerçekleşen reaksiyonlardan sonra elde edilen bakır nanopartikülleri Şekil 5.7'de gösterilen etanol ile doldurulmuş partikül toplama şişelerinde, bakır oksit nanopartikülleri ise Şekil 5.8'de gösterilen destile su ile doldurulmuş toplama şişelerinde toplanıp, yıkandıktan sonra numune kaplarına aktarılmıştır.



Şekil 5.7 : Bakır nanopartiküllerinin toplanması.



Şekil 5.8 : Bakır oksit nanopartiküllerinin toplanması.

Deneyssel çalışmalar sonucunda elde edilen bakır ve bakır oksit nanopartiküllerinin özelliklerini incelemek amacıyla X-ışınları difraktometresi (Bruker D8), taramalı elektron mikroskopu (Jeol FEG – SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (JEOL 2000EX – TEM) kullanılmıştır. Tane boyutu sayımı için Leica IM1000 görüntü programı kullanılmıştır. X-ışınları analizi için etanol ya da su içerisinde dağılmış nanopartikülleri içeren süspansiyonlardan birkaç damla alınarak silisyum tek kristal altlık üzerine damlatılarak sıvının buharlaşması ile numune hazır hale getirilmiştir. SEM numunesi hazırlanmasında, yüzeyi zımparalanmış ve parlatılmış pirinç ve alüminyum altlıklar üzerine birkaç damla nanopartikülleri içeren süspansiyon damlatılır ve kuruması beklenir. Bu işlemten sonra bu altlıkların yüzeyleri paladyum ile kaplanarak SEM analizi için hazır hale getirilmiştir.

6. DENEY SONUÇLARI ve İRDELEMELER

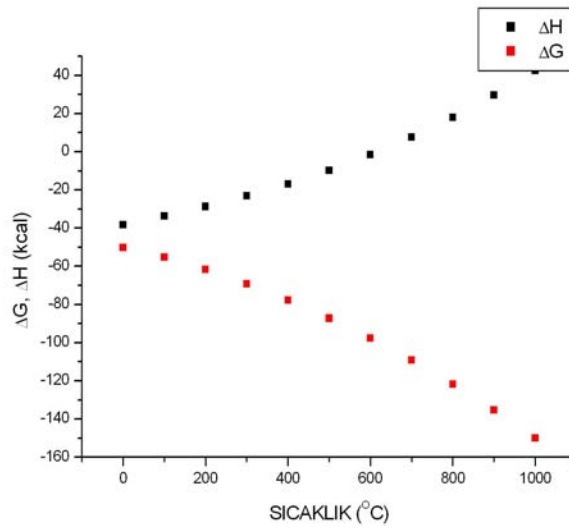
Bu bölümde bakır ve bakır oksit nanopartiküllerinin USP yöntemi ile üretiminde optimizasyon için deneysel çalışmaların sonuçları incelenmiş ve teorik çalışmalar ile karşılaştırılması yapılmıştır. Bu amaçla elde edilen partiküllerin boyut, morfoloji ve boyut dağılımı sıcaklık, konsantrasyon gibi parametrelerin değişimi ile birlikte incelenmiştir. Bunların dışında nanopartiküllerin karakterizasyon çalışmaları da yapılmıştır.

6.1 Bakır Nitratın Hidrojen Redüksiyonu

Bakır nitrat tuzunun hidrojen gazı ile redüksiyon reaksiyonu eşitlik 6.1’de verilmiştir. Termodinamik analiz, HSC programı yardımı ile 0-1000 °C sıcaklık aralığı için yapılmıştır.



Yukarıdaki reaksiyon için elde edilen Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) ve entalpi değişimi (ΔH) için 0–1000 °C sıcaklıkları arasında elde edilen değerler grafiksel olarak şekil 6.1’de verilmektedir.



Şekil 6.1: Bakır (II) nitrat tuzunun hidrojen ile redüksiyonunda serbest enerji değerinin sıcaklık ile değişimi.

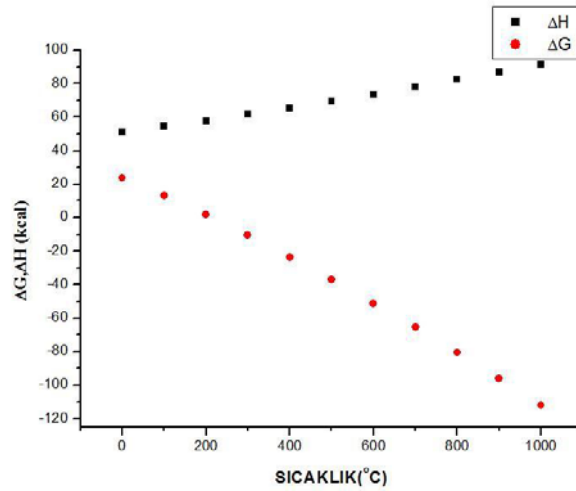
Oda sıcaklığında elde edilen ΔG değerlerinin negatif olduğu ve artan sıcaklık ile ΔG değerlerinin azaldığı Şekil 6.1’de görülmektedir. 0–1000 °C sıcaklıkları arasında elde edilen ΔG değerleri negatif kaldığından termodinamik olarak bakır nitrattan hidrojen redüksiyonu ile Cu üretiminin gerçekleşmesi mümkündür.

6.2 Bakır Nitratin Termal Parçalanması

(CuO) nanopartiküllerinin USP yöntemi ile üretiminde optimum koşulları belirlemek amacıyla farklı reaksiyon sıcaklıklarında farklı konsantrasyona sahip bakır nitrat çözeltilerinin ısı parçalanması esas alınarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında taşıyıcı gaz olarak Azot gazı kullanılmıştır. Bakır nitrattan bakır oksit (CuO) oluşumuna ait reaksiyon eşitliği 6.2’de gösterilmiştir.



6.2 nolu eşitlik için termodinamik analiz, HSC programı ile 0–1000 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.2 : Bakır (II) nitrat tuzunun ısı parçalanması sırasında serbest enerji değerinin sıcaklık ile değişimi.

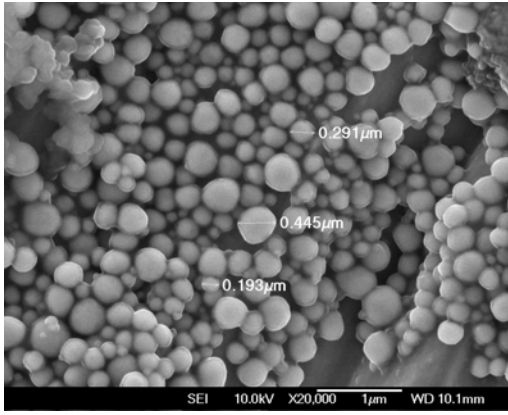
Şekil 6.2’de bakır nitratin parçalanması sırasında sıcaklığa bağlı olarak serbest enerji değişimi gösterilmiştir. Elde edilen serbest enerji değerleri 214 °C’den itibaren bakır nitratin parçalanarak CuO oluşumunun gerçekleşebileceğini göstermektedir.

6.3 Başlangıç Çözelti Konsantrasyonunun Partikül Üzerindeki Etkisi

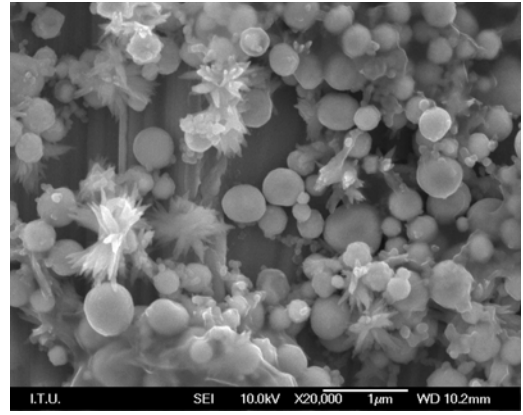
Bu bölümde başlangıç çözeltisi olarak kullanılan farklı konsantrasyonlardaki bakır (II) nitrat çözeltilerinin konsantrasyonunun elde edilen partiküller üzerindeki etkisi incelenmiştir.

6.3.1 Başlangıç çözelti konsantrasyonunun etkisi (Cu)

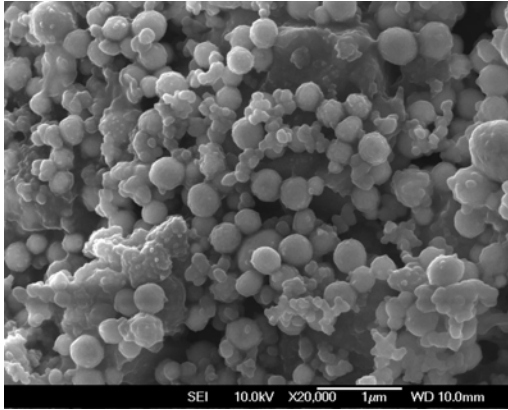
0,05 ile 0,4 M konsantrasyonlara sahip bakır (II) nitrat çözeltilerinin 800 °C redüksiyon sıcaklığında 1,0 l/dak. H₂ debisi ve 2 saatlik redüksiyon süresinde USP tekniği ile üretilen bakır partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 6.3’de verilmektedir.



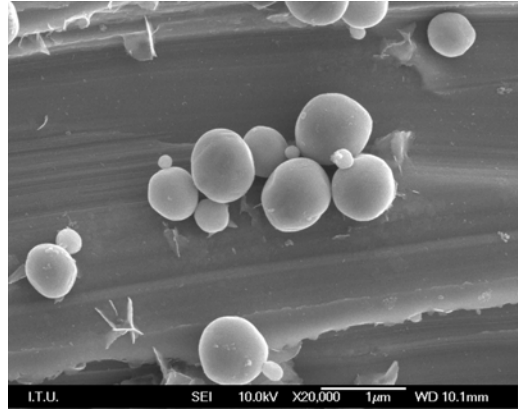
(a)



(b)



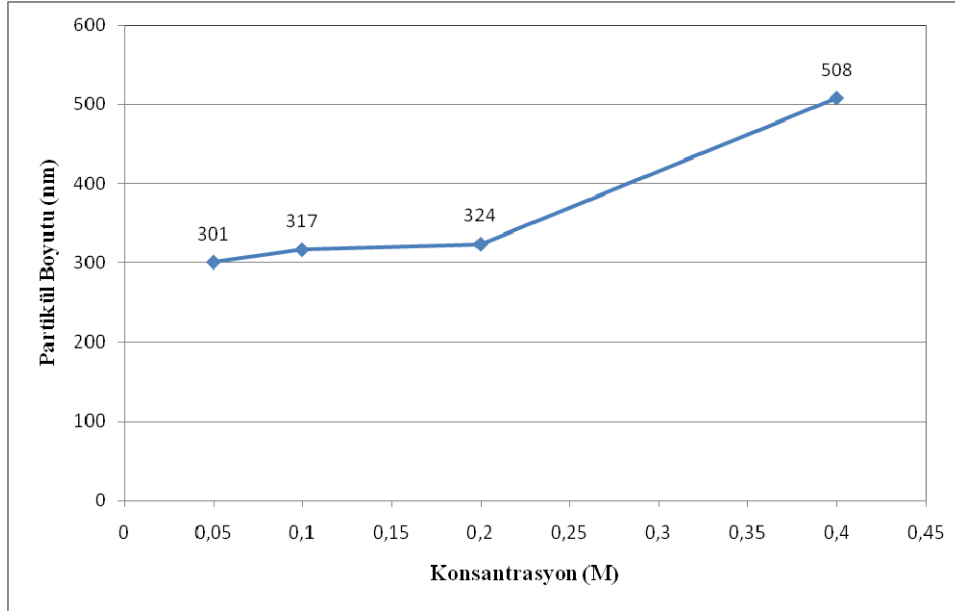
(c)



(d)

Şekil 6.3 : USP tekniği ile 800 °C redüksiyon sıcaklığı 1,0 l/dak H₂ debisi ve 1,3 MHz ultrasonik frekans koşullarında (a) 0,05 M, (b) 0,1 M, (c) 0,2 M ve (d) 0,4 M konsantrasyonlara sahip bakır (II) nitrat çözeltilerinden elde edilen Cu nanopartiküllerinin SEM görüntüleri.

Şekil 6.3 incelendiğinde farklı konsantrasyonlara sahip başlangıç çözeltisi kullanarak elde edilen partiküllerin küresel morfolojiye ve düzgün yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Konsantrasyonun artmasıyla partikül boyutundaki artış açıkça görülmektedir. Şekil 6.3.a'ya baktığımızda elde edilen en küçük partikülün 193 nm en büyük partikülün ise 445 nm olduğu ve elde edilen partiküllerin porozitesiz olduğu görülmektedir. Partikül boyutunun başlangıç çözelti konsantrasyonuyla değişimini veren grafik ise şekil 6.4'de verilmiştir.

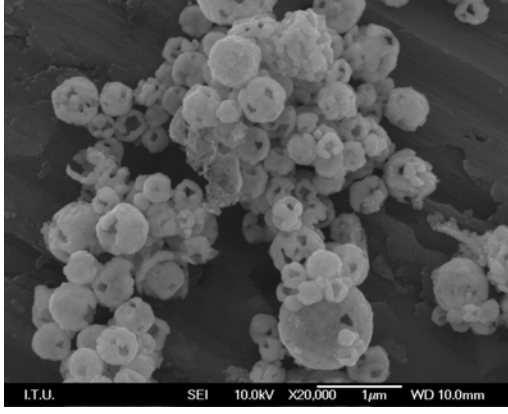


Şekil 6.4: Başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak partikül boyutundaki değişim.

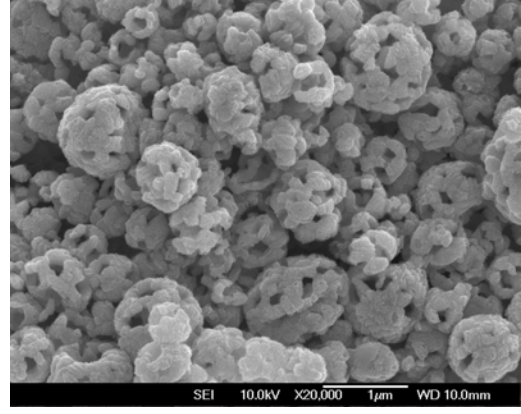
800 °C redüksiyon sıcaklığında 0,05 M, 0,1 M, 0,2 M, 0,4 M konsantrasyona sahip çözeltiden sentezlenen partiküllerin ortalama boyutu sırasıyla 301 nm, 317 nm, 324 nm ve 508 nm olarak bulunmuştur. Şekil 6.4'de görüldüğü gibi konsantrasyonun artmasıyla elde edilen partikülün ortalama boyutunda artmaktadır.

6.3.2 Başlangıç çözelti konsantrasyonunun etkisi (CuO)

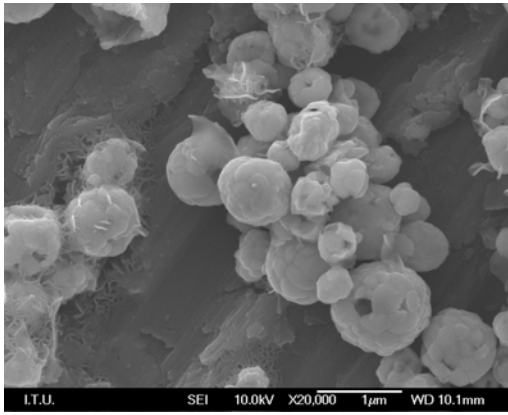
Bakır oksit nanopartiküllerinin üretimi için 0,05 ile 0,4 M arasında konsantrasyonlara sahip bakır (II) nitrat sulu çözeltileri 800 °C redüksiyon sıcaklığında, 1,0 l/dak N₂ debisi ve 2 saat redüksiyon süresi çalışma koşullarında USP tekniği ile çalışılmıştır. Şekil 6.5'de farklı konsantrasyonlardaki 0,05-0,1-0,2-0,4 M başlangıç çözeltilerinden elde edilen bakır oksit nanopartiküllerinin SEM görüntüleri görülmektedir.



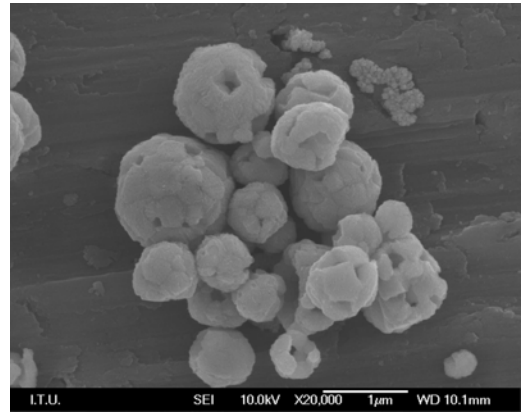
(a)



(b)



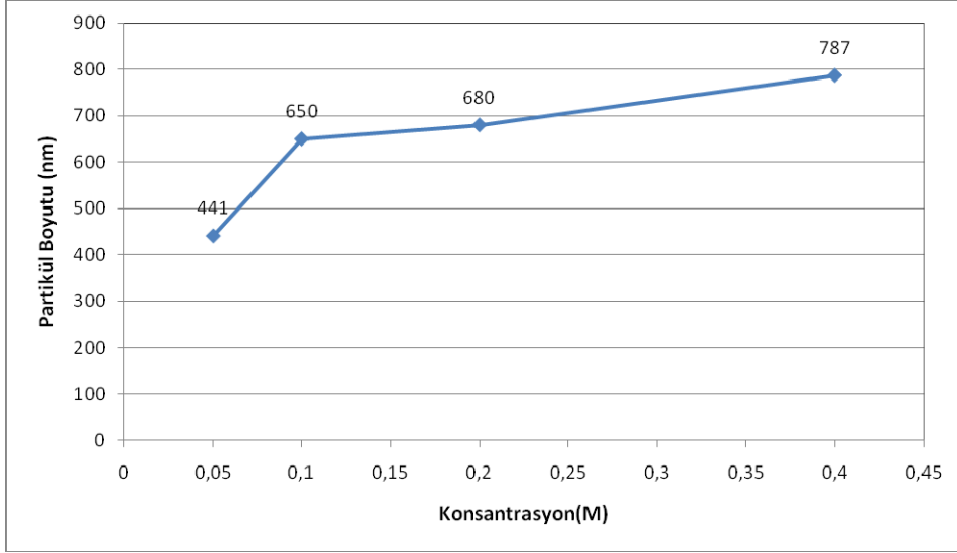
(c)



(d)

Şekil 6.5 : USP ile 800 °C redüksiyon sıcaklığı 1,0 l/dak N₂ debisi ve 1,3 MHz ultrasonik frekans koşullarında (a) 0,05 M, (b) 0,1 M, (c) 0.2 M ve (d) 0.4 M konsantrasyonlara sahip bakır (II) nitrat çözeltilerinden elde edilen CuO nanopartiküllerinin SEM görüntüleri.

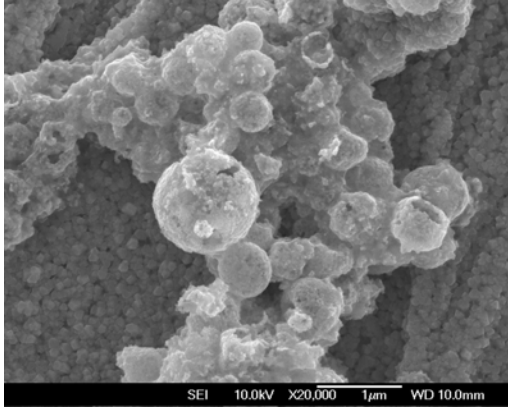
Şekil 6.5’de SEM görüntüleri incelendiğinde farklı konsantrasyonlara sahip başlangıç çözeltisi kullanarak elde edilen partiküllerin boşluklu yapıda küresel morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Çözelti konsantrasyonunun artmasıyla birlikte boşluklu yapıların azaldığı göze çarpmaktadır. Ayrıca elde edilen Partiküllerin, birincil partiküllerin kısmi sinterlemesi sonucunda poroziteli ikincil partiküllerden oluştuğu gözlemlenmektedir. Şekil 6.6’de konsantrasyonun artmasıyla partikül boyutunun değişimini gösteren grafik verilmiştir.



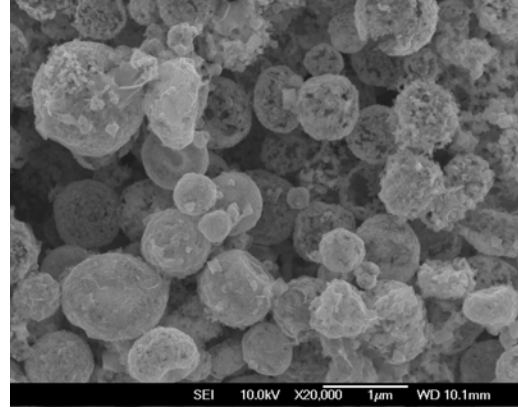
Şekil 6.6 : Başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak partikül boyutundaki değişim.

Konsantrasyonun artmasıyla poroziteli bakır oksit partiküllerinin boyutu 0,05 M çözelti kullanıldığında yaklaşık 441 nm boyutundayken konsantrasyonun artışıyla partiküllerin büyüdüğü ve 0,4 M konsantrasyonda çalışıldığında ise yaklaşık 787 nm boyutuna sahip poroz partiküllerin oluştuğu görülmektedir.

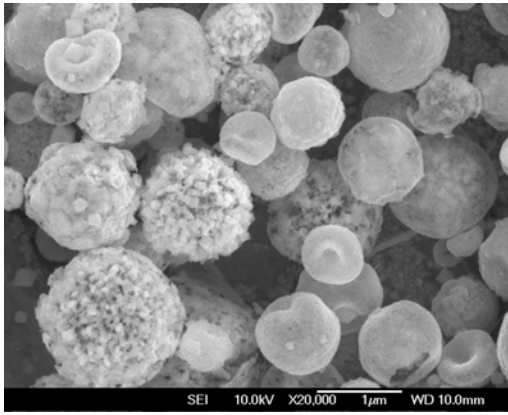
800 °C’de farklı konsantrasyonlarda yapılan deneylerin yanı sıra, 0,05 ile 0,4 M arasında konsantrasyonlara sahip bakır (II) nitrat sulu çözeltilerinin 600 °C reaksiyon sıcaklığında 1,0 l/dak N₂ debisi ve 2 saat redüksiyon süresi çalışma koşullarında USP ile bakır oksit partikül üretimi gerçekleştirilmiştir. 600 °C reaksiyon sıcaklığında 0,05-0,4 M konsantrasyonları arasındaki çözeltilerinden elde edilen bakır oksit nanopartiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 6.7’de görülmektedir.



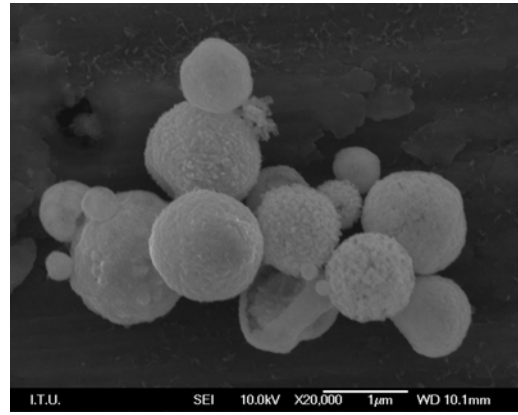
(a)



(b)



(c)

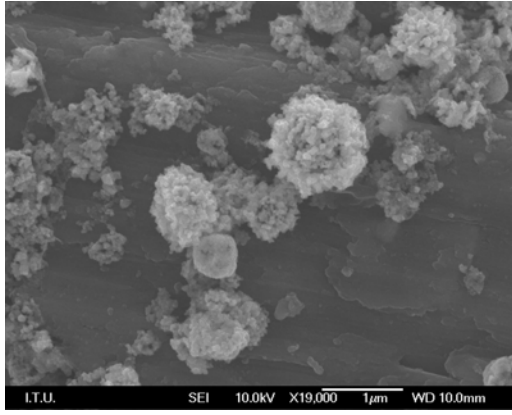


(d)

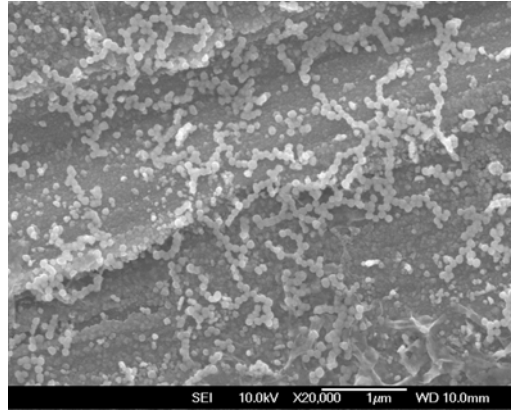
Şekil 6.7 : USP ile 600 °C redüksiyon sıcaklığı 1,0 l/dak N₂ debisi ve 1,3 MHz ultrasonik frekans koşullarında (a) 0,05 M, (b) 0,1 M, (c) 0,2 M ve (d) 0,4 M konsantrasyonlara sahip bakır (II) nitrat çözeltilerinden elde edilen CuO nanopartiküllerinin SEM görüntüleri.

Genel olarak Şekil 6.7 incelendiğinde elde edilen pariküllerin küresel morfolojide oldukları gözlemlenmektedir. Düşük konsantrasyonlarda aktif sinterlenmenin tam olarak gerçekleşememesi nedeniyle zayıf bağlarla bağlanmış biricil partiküller ve boşluklu partiküller şekil 6.7.a,b ve c'de göze çarpmaktadır. Şekil 6.7.d'ye bakıldığında ise birincil partiküllerin az da olsa fark edilebilir olmasına rağmen nispeten daha yoğun ve daha düzgün yüzeyli partiküllerin üretildiği söylenebilir.

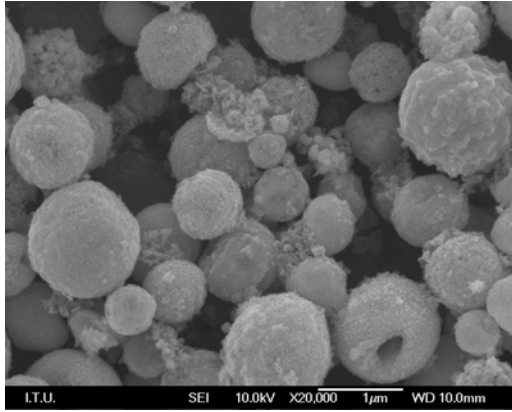
800 ve 600 °C reaksiyon sıcaklıklarında yapılan çalışmalar dışında, 0,05 ile 0,4 M arasında konsantrasyonlara sahip bakır (II) nitrat sulu çözeltilerinin 400 °C reaksiyon sıcaklığında 1,0 l/dak N₂ debisi ve 2 saat redüksiyon süresi çalışma koşullarında USP ile bakır oksit partikül üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.8'de 400 °C redüksiyon sıcaklığında 0,05-0,4 M konsantrasyonları arasındaki çözeltilerinden elde edilen bakır oksit nanopartiküllerinin SEM görüntüleri görülmektedir.



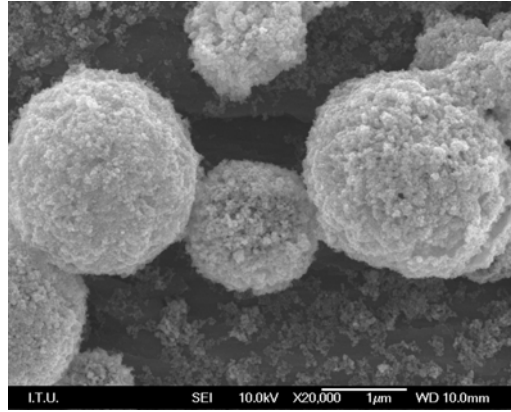
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.8: USP ile 400°C redüksiyon sıcaklığı 1,0 l/dak N₂ debisi ve 1,3 MHz ultrasonik frekans koşullarında (a) 0,05 M, (b) 0,1 M, (c) 0,2 M ve (d) 0,4 M konsantrasyonlara sahip bakır (II) nitrat çözeltilerinden elde edilen CuO nanopartiküllerinin SEM görüntüleri.

Şekil 6.8’deki SEM görüntüleri incelendiğinde 400°C reaksiyon sıcaklığında farklı konsantrasyona sahip çözeltilerden elde edilen bakır oksit partiküllerinin küresel yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca çözelti içindeki bakır iyonu konsantrasyonunun azalmasıyla partikül boyutunda düşüş meydana geldiği şekil 6.8 incelendiğinde anlaşılmaktadır. Şekil 6.8. a,c ve d incelendiğinde birincil partiküllerden oluşmuş büyük ikincil partiküller gözlemlenirken dağınık halde 100 nm’nin altındaki birincil partiküller de görülmektedir. Ayrıca 0,05 M konsantrasyonlu çözeltilerden elde edilen partiküller yüksek konsantrasyonlu çözeltilere kıyasla daha poroziteli yapıdadır. Şekil 6.8.b’de ise sadece 100 nm’nin altında birincil partiküllerin olduğu göze çarpmaktadır. Damlacık içindeki bakır iyonu konsantrasyonunun azalması ile ilk çekirdeklenen partiküller arası mesafe artacaktır.

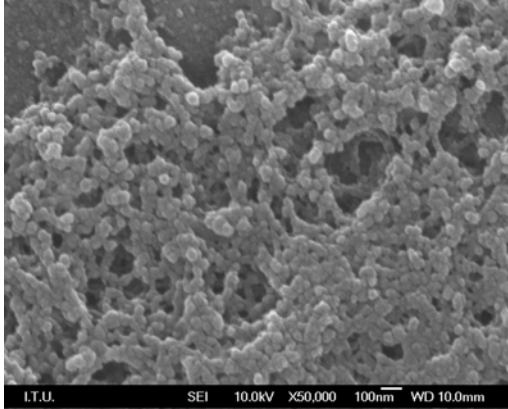
Bu nedenle çalışılan sıcaklıkta aktif sinterlenme için gerekli koşullar sağlanamadığından 100 nm altındaki nanopartiküller zayıf bağlanmış ve serbest halde elde edilmiştir.

6.4 Sıcaklığın Partiküller zerindeki Etkisi

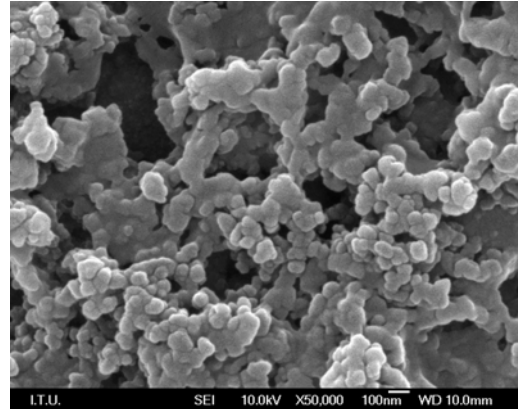
Sıcaklığın bakır ve bakır oksit nanopartiküllerinin üretimi üzerindeki etkisi ayrı ayrı araştırılmıştır.

6.4.1 Sıcaklığın bakır partikülleri üzerindeki etkisi

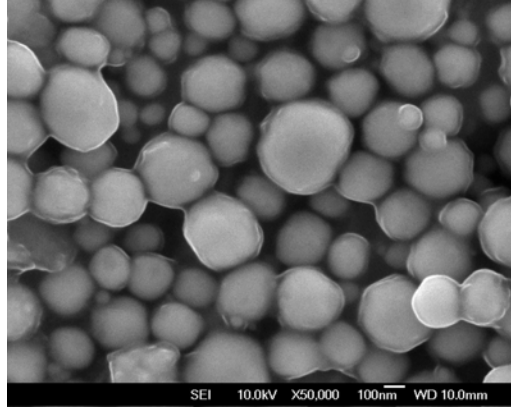
Sıcaklığın bakır nanopartiküllerinin boyut, boyut dağılımı ve morfolojileri üzerindeki etkisi 0,05 M (*En Düşük Partikül Boyutu Elde Edildiği İçin*) konsantrasyona sahip bakır (II) nitrat zltisinin 1,0 l/dak H₂ debisi ve 2 saat redüksiyon süresi çalışma koşullarında farklı redüksiyon sıcaklıklarında (400, 600 ve 800°C) incelenmiştir. 0,05 M başlangıç konsantrasyonuna sahip zltiden elde edilen bakır partiküllerinin şekil 6.9’da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde 400°C’de elde edilen partiküllerin 600 ve 800°C’de retilenlerle karşılaştırıldığında daha düşük boyutlu olduğu gözlemlenmiştir.



(a)



(b)

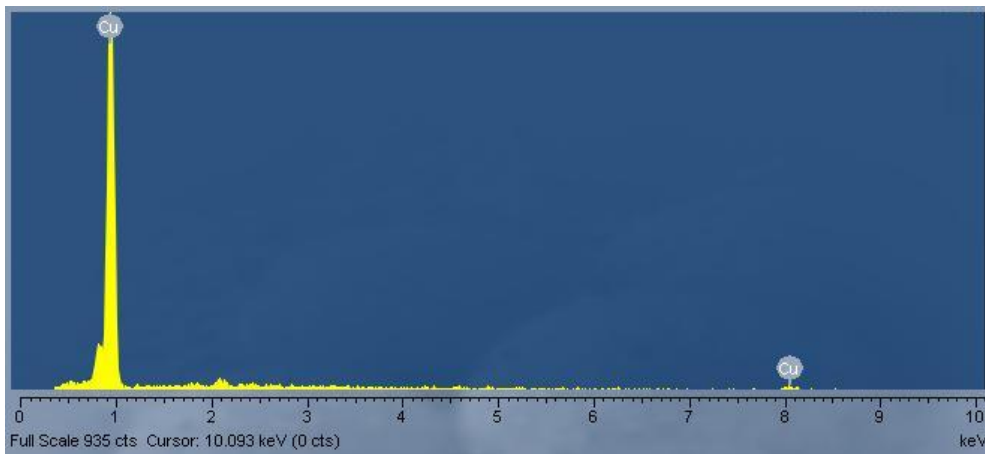


(c)

Şekil 6.9: 0,05 M bakır (II) nitrat çözeltisinden farklı redüksiyon sıcaklıklarında üretilen bakır nanopartiküllerinin SEM görüntüleri (a) 400, (b) 600 ve (c) 800 °C.

Elde edilen partiküller genellikle küresel olmakla beraber az da olsa küresellikten sapmanın meydana geldiği görülmektedir. 400 ve 600 °C’de üretilen partiküllerin birbirleriyle sinterlenerek boyun oluşturduğu gözlemlenmektedir. 800 °C’de üretilen partiküllerin ise aglomere olmamış ve düzgün yüzeyli bir şekilde oluştuğu göze çarpmaktadır. Ayrıca Şekil 6.9.c’den partiküllerin aktif sinterlenme için fırın içinde gerekli süre kaldığı ve yoğunlaşmanın tam olarak gerçekleştiği sonucuna varılabilir.

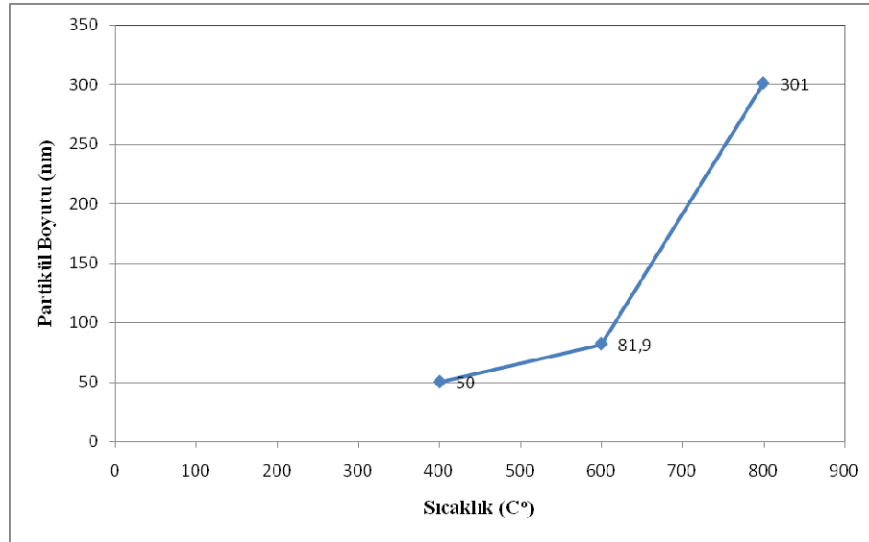
Şekil 6.9’da SEM görüntüsü verilen 0,05 M çözelti konsantrasyonunda ve 800 °C’de bakır nitratın H_2 ile redüksiyonu sonucu elde edilen bakır partikülünün EDS analizi Şekil 6.10’da görülmektedir.



Şekil 6.10 : 0,05 M, 800 °C koşulları altında üretilen Cu nanopartiküllerinin EDS analizi.

Bu analiz bakır nitrat damlacığının 800 °C’de ve hidrojen atmosferinde elementel bakır partikülüne tam olarak dönüştüğünü ve oksijen gibi safsızlıkları içermediğini göstermektedir.

Ortalama partikül boyutunun redüksiyon sıcaklığı ile değişimini gösteren grafik Şekil 6.11’de verilmiştir. Grafikten de görüldüğü üzere sıcaklığın artmasıyla partikül boyutunun artmakta olduğu görülmektedir.



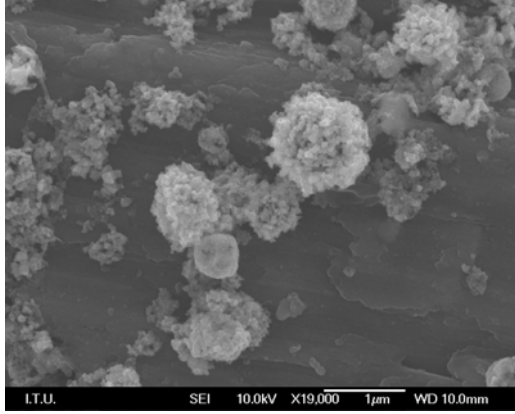
Şekil 6.11: Sıcaklığın partikül boyutu üzerindeki etkisi.

Şekil 6.11’de görüldüğü gibi 100 nm’nin altındaki partiküllerin 400 ve 600 °C redüksiyon sıcaklığında elde edilmiştir. 400 °C’de üretimi gerçekleştirilen bakır nanopartiküllerinin boyut dağılımı 37 nm – 70 nm arasında değişirken ortalama boyut 50 nm olarak belirlenmiştir. 800 °C’de elde edilen bakır partiküllerinin boyut dağılımı ise 141 nm - 454 nm arasında değişmekte olup ortalama tane boyutu 301 nm’dir.

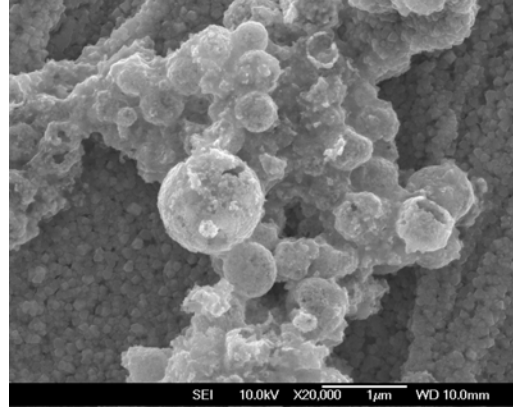
6.4.2 Sıcaklığın bakır oksit nanopartikülleri üzerindeki etkisi

Bakır oksit nanopartiküllerinin üretimi amacıyla 0,05 M konsantrasyona sahip bakır (II) nitrat sulu çözeltisi 1,0 l/dak N₂ debisi ve 2 saat redüksiyon süresi çalışma koşullarında farklı redüksiyon sıcaklıklarında (400, 600 ve 800 °C) incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen bakır oksit nanopartiküllerinin SEM fotoğrafları şekil 6.12’de görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde; 400 °C’de birbirine zayıf bağlanmış birincil partiküllerden oluşmuş ikincil partiküller görülmektedir. Burada sinterlenme tam gerçekleşmediği için 100 nm’nin altındaki birincil partiküller rahatça tekil olarak görülmektedir. 600 ve 800 °C’de sentezlenen partiküllerde de ise

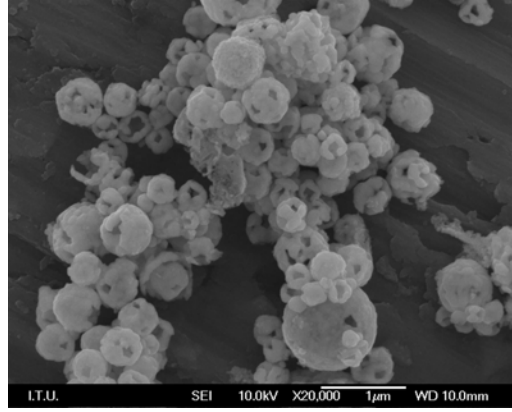
sıcaklık-zaman ilişkisinin sinterlenme ve yoğunlaşma için yeterli olmadığı oluşan boşluklu yapılardan anlaşılmaktadır.



(a)



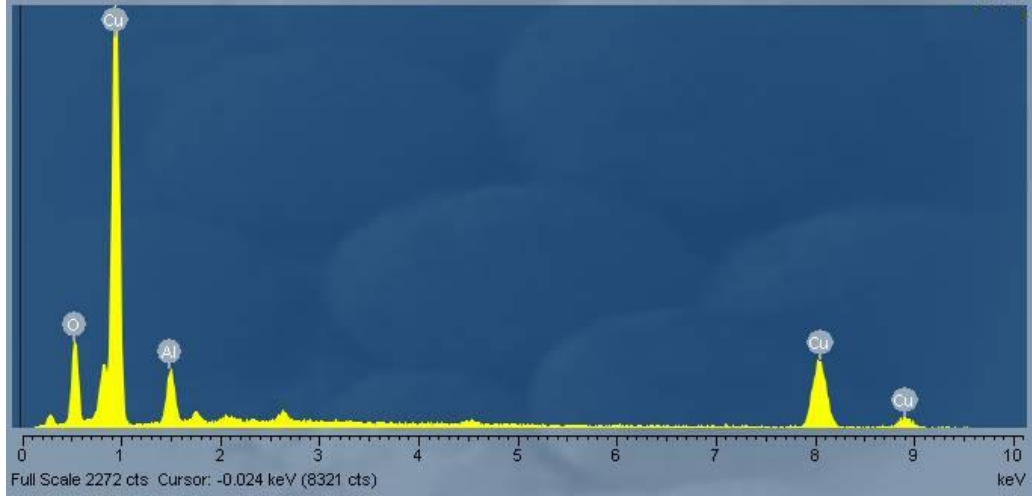
(b)



(c)

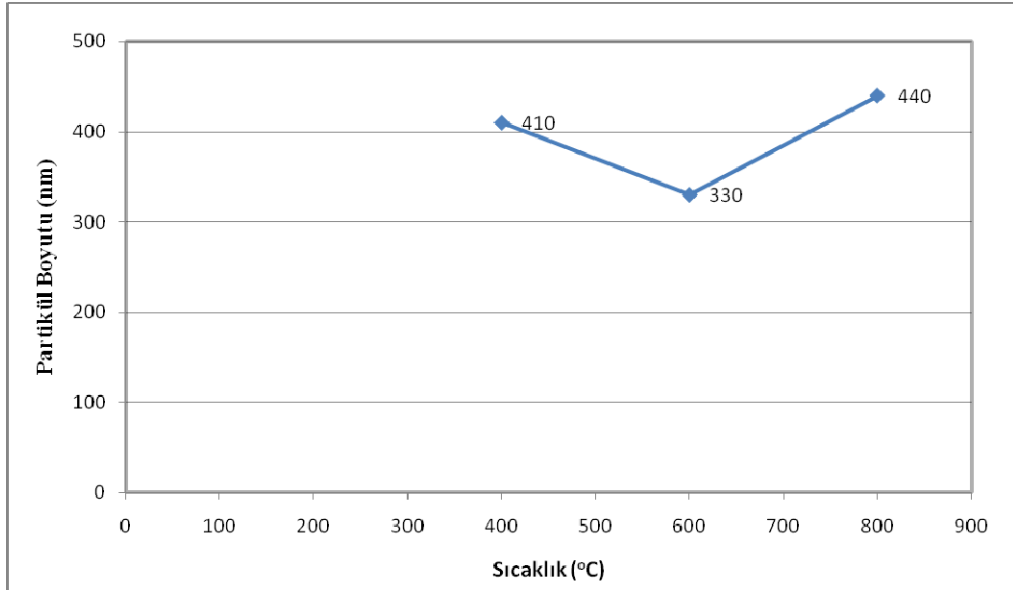
Şekil 6.12 : 0,05 M bakır (II) nitrat çözeltisinden farklı redüksiyon sıcaklıklarında üretilen CuO nanopartiküllerinin SEM görüntüleri (a) 400, (b) 600 ve (c) 800 °C.

Bakır oksit partiküllerinin üretiminin 800°C’de gerçekleştirilmesiyle sinterlenmenin 400 ve 600 °C ye nazaran daha etkin olması sonucu birincil partiküller tekil olarak gözükmemektedir. Buna karşın partikül yoğunlaşması yetersiz sinterlenme nedeniyle sağlanamamıştır. 0,05 M 800 °C sıcaklıkta USP yöntemi ile elde edilen bakır oksit nanopartiküllerinin kimyasal yapısı Şekil 6.13’de verilen EDS analizi sonucu belirlenmiştir. EDS analizinde görülen alüminyum piki kullanılan alüminyum altlıktan gelmektedir.



Şekil 6.13 : 0.05 M, 800°C koşulları altında üretilen CuO nanopartiküllerinin EDS analizi.

Şekil 6.13’de görüldüğü gibi analiz sonucunda bakır ve oksijen dışında herhangi bir safsızlığa rastlanmamıştır. Şekil 6.14’de 0,05 M konsantrasyonunda elde edilen bakır oksit partiküllerinin sıcaklığa bağlı olarak ortalama partikül boyutundaki değişimi verilmiştir.

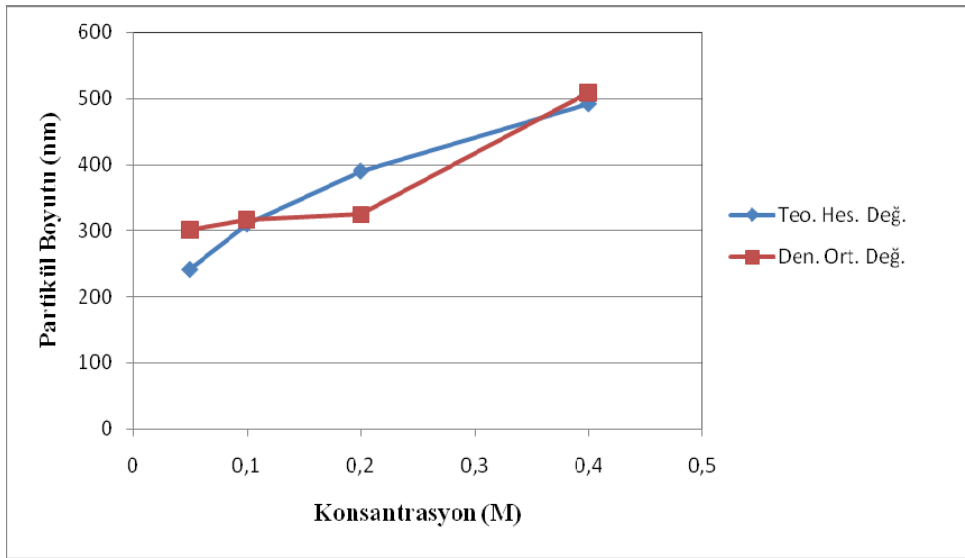


Şekil 6.14: Sıcaklığın partikül boyutu üzerindeki etkisi.

Bakır oksit nanopartiküllerinin üretiminin 600°C sıcaklığında gerçekleştirilmesiyle elde edilen partiküllerin ortalama boyutu 330 nm olarak belirlenmiştir. 400°C’de üretilen partiküllerin ortalama boyutu 410 nm ve 800°C’de ise 440 nm olarak bulunarak partikül boyutunda artış gözlemlenmiştir.

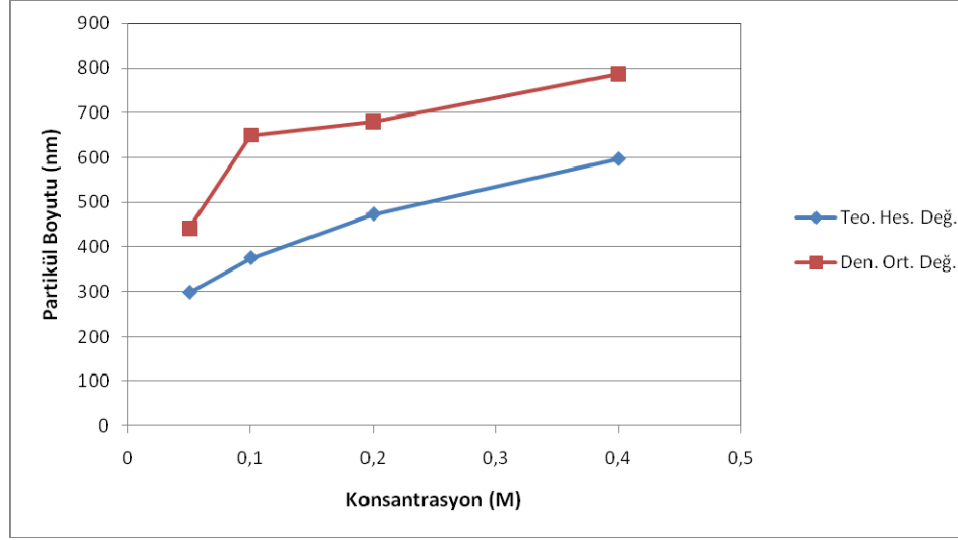
6.5 Deneysel Sonuçlar ile Teorik Hesaplamaların Karşılaştırılması

USP yöntemi ile nanopartikül üretiminde temel alınan model “Damlacık Partikül Dönüşüm” modelidir. Bu model kullanılarak elde edilecek partiküllerin yaklaşık olarak boyutu tahmin edilebilmektedir. Yapılan bu teorik hesaplamada en önemli nokta atomizasyon sırasında her damlacığın partikül dönüşümünde partiküllerin tamamen yoğunlaştığı kabul edilmesidir. Teorik olarak yapılan partikül boyut hesaplamaları daha önce açıklanan denklem 3.1 ve 3.2 kullanılarak elde edilmiştir. Şekil 6.15’de bakır nanopartiküllerin üretimi için elde edilen deneysel sonuçlar ile teorik hesaplamaların karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 6.15 : 800°C’de üretilen bakır nanopartikülleri için deneysel veriler ile teorik verilerin karşılaştırılması.

Şekil 6.15 incelendiğinde deneysel sonuçlardan elde edilen ortalama değerler ile hesaplanan teorik değerler karşılaştırıldığında göze çarpan büyük bir farklılık görülmemektedir. Bakır oksit nanopartiküllerin üretimi için elde edilen deneysel sonuçlar ile teorik hesaplamaların karşılaştırılması Şekil 6.16’de verilmiştir.



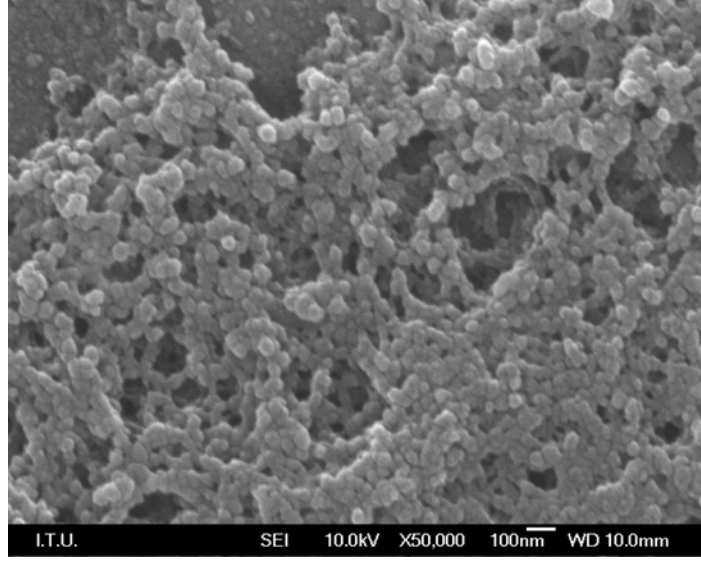
Şekil 6.16: 800 °C’de üretilen bakır oksit nanopartikülleri için deneysel veriler ile teorik verilerin karşılaştırılması.

Grafik 6.16’ya bakıldığında ise deneysel sonuçlar ile teorik hesaplamalar arasında gözle görülür bir fark vardır. Bunun nedeni 800°C’de elde edilen partiküllerin genellikle boşluklu bir yapıya sahip olup tam yoğunlaşmamış olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Damlacık partikül dönüşüm modelinde ise partiküllerin tamamen yoğunlaştığı kabul edilmektedir ve sıcaklık hesaba katılmamaktadır. Sıcaklık zaman ilişkisi yeterli olmadığında sinterlenme ve yoğunlaşma tam gerçekleşmemekte ve bu nedenle teorik hesaplamalarda sapma meydana getirmektedir. Bu nedenle deneysel sonuçlar ile teorik hesaplamalar arasında farklılaşma ortaya çıkmaktadır. Stopic ve arkadaşları [67] yaptıkları benzer çalışmada teorik hesaplanan değerler ile deneysel elde edilen değerler arasındaki farklılığı partiküllerdeki mikro boşlukların ve taşıma gazlarının yüksek akış hızı nedeniyle aerosol damlacıklarında meydana getirdikleri aglomerasyonlar ve çarpışmalar sebebiyle oluşabileceğini belirtmişlerdir.

6.6 Nanopartikül Oluşum Mekanizması

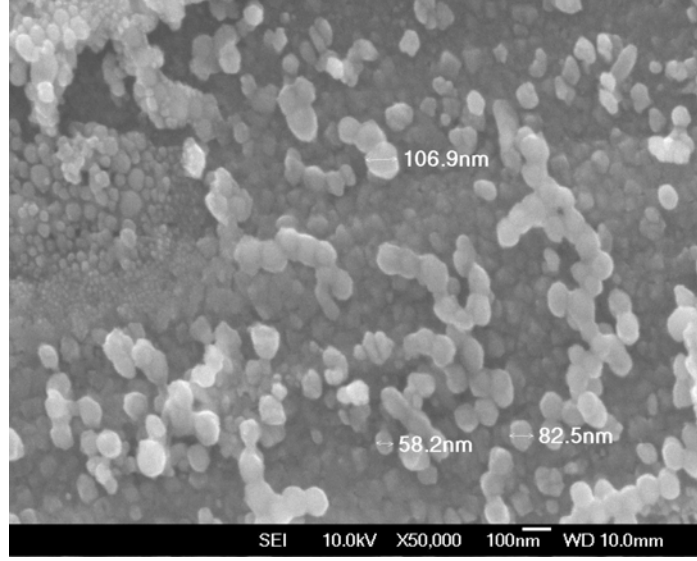
Damlacık-partikül dönüşümü düşük buhar basıncına sahip başlangıç tuzlarının sprey pirolizinde genel olarak kabul edilen yaklaşımdır. Damlacık-partikül dönüşüm modeline göre ultrasonik atomizör tarafından bakır (II) nitrat çözeltisinden elde edilen damlacık, taşıyıcı/ redükleyici gazlar yardımıyla ısıtılmış bölgeye taşınması boyunca bir mikro reaktör gibi görev yapmaktadır. Bakır iyonlarını içeren damlacıklar farklı sıcaklıklara ayarlanmış fırına yaklaşması sırasında öncelikle su

buharlaşmakta ve damlacık çapı azalarak bakır iyonu konsantrasyonu artmaktadır. Daha sonra bakır iyonu konsantrasyonu yüksek damlacık, suyunu tamamen atmakta ve partikül dnüşümü termal parçalanma/hidrojen redüksiyonu sonucu gerçekleşmektedir. Bu aşamada 100 nm altındaki birincil bakır nanopartikülleri hidrojen redüksiyonu sonucu oluşmakta, birincil bakır oksit partikülleri ise termal parçalanma sonucu meydana gelmektedir. Şekil 6.17’de hidrojen redüksiyonu sonucu oluşmuş bakır birincil partiküllerinin SEM görüntüsü görölmektedir.



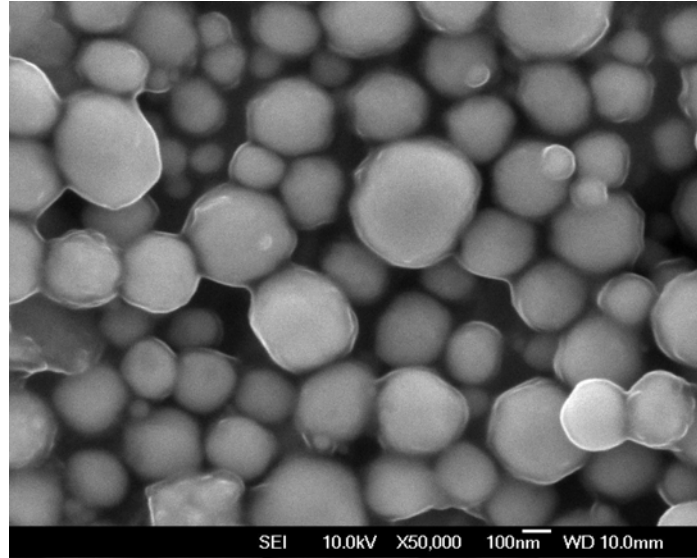
Şekil 6.17 : USP ile 400°C redüksiyon sıcaklığında 0,05 M bakır (II) nitrat çözeltisinden 1,0 l/dak H₂ debisi ve 1,3 MHz ultrasonik frekans koşullarında üretilen bakır nanopartiküllerinin SEM görüntüsü.

Bakır oksit birincil partiküllerinin SEM göröüntüsü şekil 6.18’de verilmiştir. İstenilen ürüne göre elde edilen birincil partiküller fırın içerisinde kalma süresine ve sıcaklığa göre sinterlenerek yoğun ya da boşluklu partiküllere dönüşmektedir. Şekil 6.18’ e bakıldığında 100 nm’nin altındaki partiküller rahatça görölmektedir.

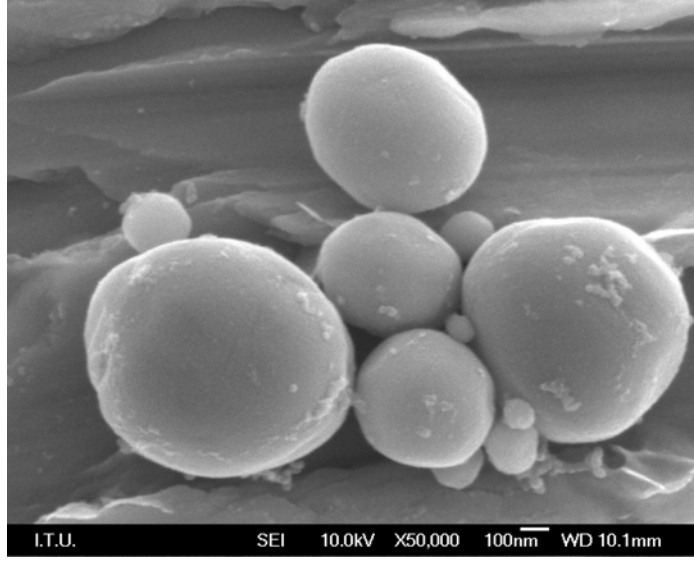


Şekil 6.18: USP ile 400°C redüksiyon sıcaklığı 1,0 l/dak N₂ debisi ve 1,3 MHz ultrasonik frekans koşullarında 0,1 M konsantrasyona sahip bakır (II) nitrat çözeltilerinden elde edilen CuO nanopartiküllerinin SEM görüntüsü.

Birincil partiküllerin sinterlenmesi için gerekli sıcaklık ve fırında kalma süresi sağlanması halinde oluşan birincil partiküller birleşerek ikincil partikülleri oluştururlar. Oluşan bu ikincil partiküller yeteri kadar fırın içerisinde kalması sonucu boşluklar kapanır, birincil partiküller kaybolur ve yoğun, düzgün yüzeyli partiküller oluşur. Şekil 6.19’da birincil partiküllerin birleşmesi sonucu oluşmuş yoğun, düzgün yüzeyli bakır partikülleri görülmektedir.



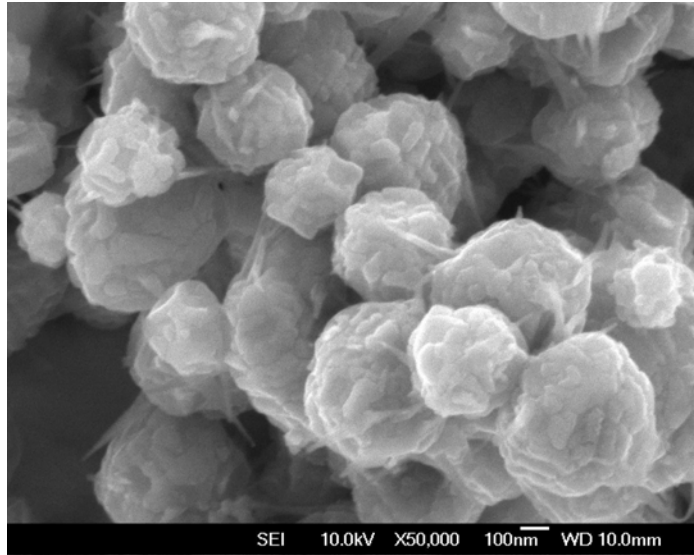
(a)



(b)

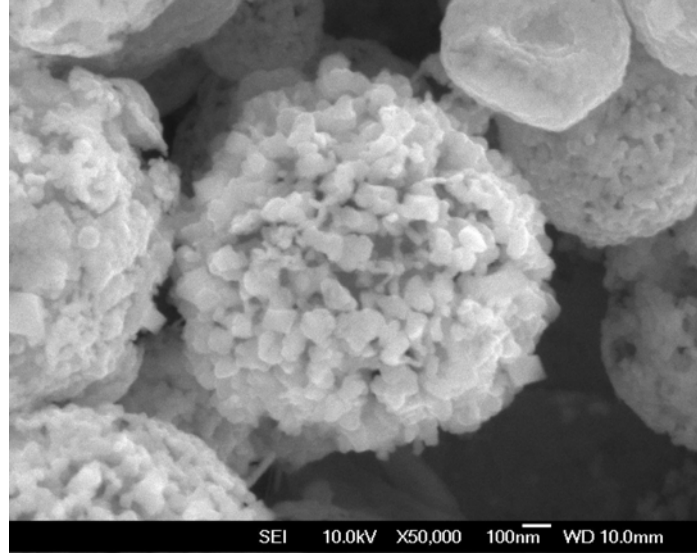
Şekil 6.19 : Tamamen yoğunlaşmış bakır partiküllerinin SEM görüntüleri [(a) 0,05 M, 800 °C ve (b) 0,4 M, 800 °C].

Oluşan birincil partiküllerin uygun sıcaklık ve yeterli sürede fırın içinde kalmaması durumunda birbirine zayıf olarak bağlanmış ikincil partiküllerin ve boşluklu partiküllerin olduğu deneyler sonucu görülmüştür. Şekil 6.20’de tam yoğunlaşmamış ve boşluklu bakır partiküllerinin SEM görüntüsü verilmiştir.

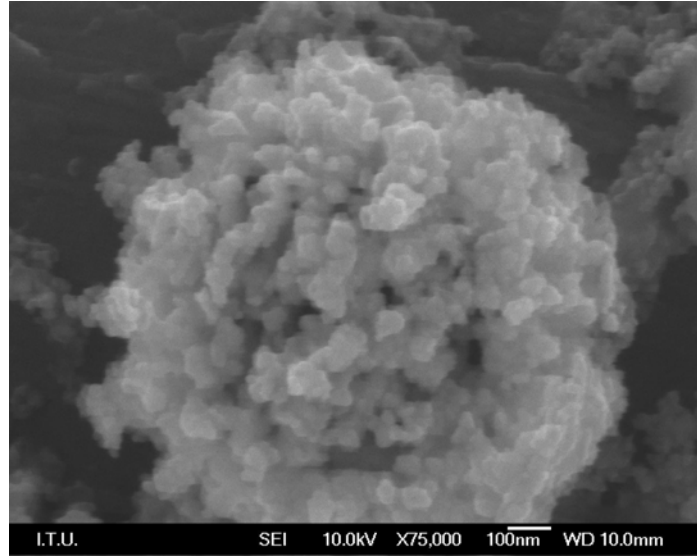


Şekil 6.20 : Tamamen yoğunlaşmamış bakır partiküllerinin SEM görüntüleri [0,2 M, 600°C].

Şekilde 6.21’de ise yetersiz sıcaklık-zaman ilişkisi nedeniyle meydana gelen tam yoğunlaşmamış ve birincil partiküllerin zayıf bağlanarak ikincil partikülleri oluşturduğu bakır oksit partiküllerinin SEM görüntüleri görülmektedir.



(a)

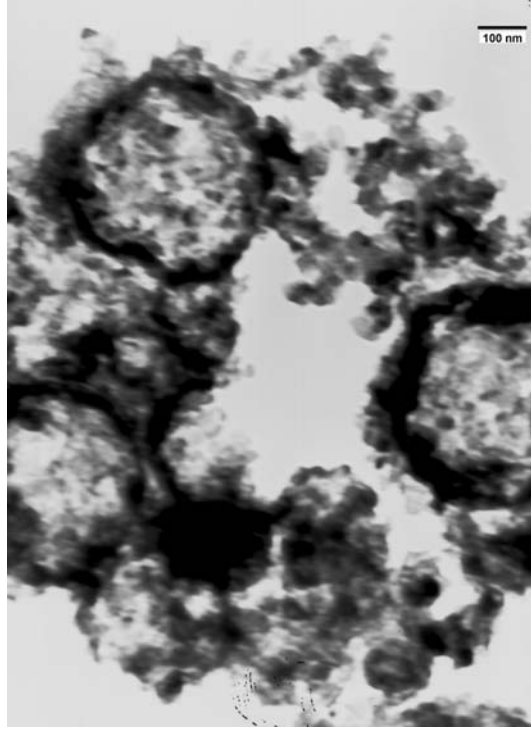


(b)

Şekil 6.21 : Yoğunlaşması tamamlanmamış bakır oksit partiküllerinin SEM görüntüleri [0,2 M, 600 °C].

100 nm'nin altına boyuta sahip birincil partiküller Şekil 6.21.a ve b'de açıkça görülmektedir. Bu partiküller yetersiz sinterlenme nedeniyle tam olarak yoğunlaşamayarak büyük boşluklu yapıları oluşturmaktadırlar.

Şekil 6.22'de 0,05M konsantrasyonu ve 600 °C redüksiyon sıcaklığında elde edilen bakır oksit (CuO) nanopartikülünün TEM görüntüsü görülmektedir. Bu görüntülerden 100 nm'nin altındaki birincil partiküller ve bunların birleşerek oluşturduğu tam yoğunlaşmamış ikincil partiküller görülmektedir.



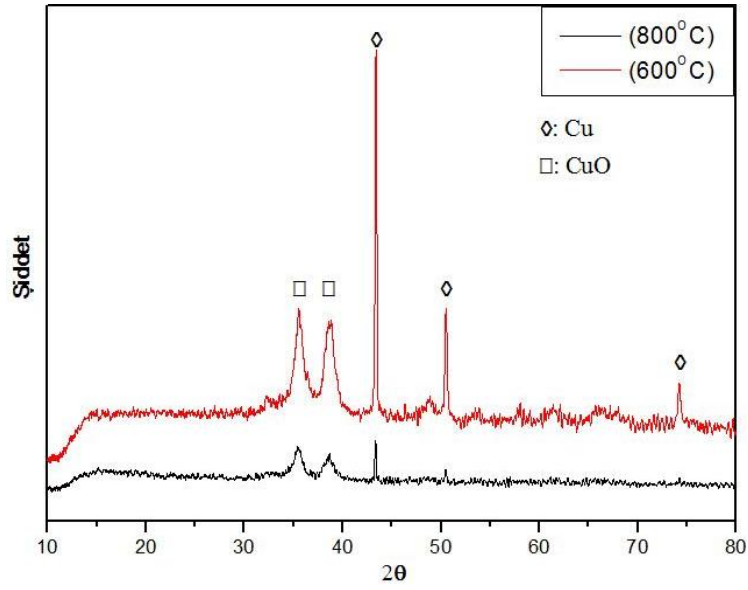
Şekil 6.22: 0,05 M, 600 °C çalışma koşulları altında elde edilen bakır oksit nanopartiküllerinin TEM görüntüsü(X50000).

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen partiküller teorik olarak beklendiği gibi tek bir boyutta oluşmamaktadır. Çok küçük boyutlu partiküller elde edildiği gibi büyük boyutlu partiküllerde elde edilmektedir. Daha önce bu konuya benzer şekilde yapılan çalışmalarda büyük partiküllerin varlığı atomizör tarafından oluşturulan damlacıkların fırın içine taşınımı ve parçalanması adımları sırasında meydana gelen çarpışmalar sonucu damlacıkların birleşmesiyle açıklanmıştır. Damlacıkların birleşmesinin nedeni olarak fırın içindeki türbülans etkisinden dolayı taşıyıcı/redükleyici gazların hızının artması gösterilmiştir. Ebin'in [63] Fe nanopartiküllerinin USP ile üretimi üzerine yaptığı çalışmada belirtilen nanopartikül oluşum mekanizmasının, bizim yapmış olduğumuz bu çalışmayla örtüştüğü gözlemlenmektedir.

6.7 Kristal Yapı Analizi

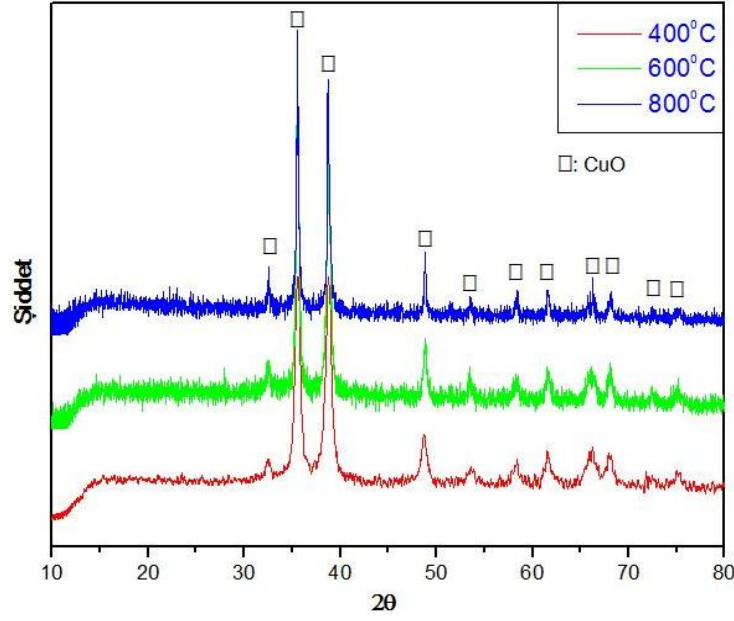
USP yöntemi kullanılarak farklı redüksiyon sıcaklıkları ve farklı başlangıç çözeltileri konsantrasyonlarından elde edilen bakır ve bakır oksit nanopartiküllerinin X-ışınları analizi Bruker marka D8 X-ışınları difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları analizi için numuneler tek kristal siliyum altlık üzerine birkaç damla damlatılıp, kurutularak hazır hale getirilmiştir. X-ışınları analizi yaparak elde edilen

partiküllerin yapılarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu analiz ile farklı reaksiyon sıcaklıklarının ve konsantrasyonlarının elde edilen bakır oksit partiküllerinin kristalizsyonuna etkisini incelemek hedeflenmiştir. Şekil 6.23’de 0,2 M konsantrasyona sahip bakır(II) nitrat çözeltisi kullanılarak 600 ve 800 °C redüksiyon sıcaklıklarında elde edilen bakır nanopartiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri görülmektedir. Elde edilen paternlere göre bakır nanopartikülleri yüzey merkez kübik kristalin yapısına sahiptir. Bakır paternlerinin yanı sıra düşük şiddette bakır oksit (CuO) paternleride görülmektedir.



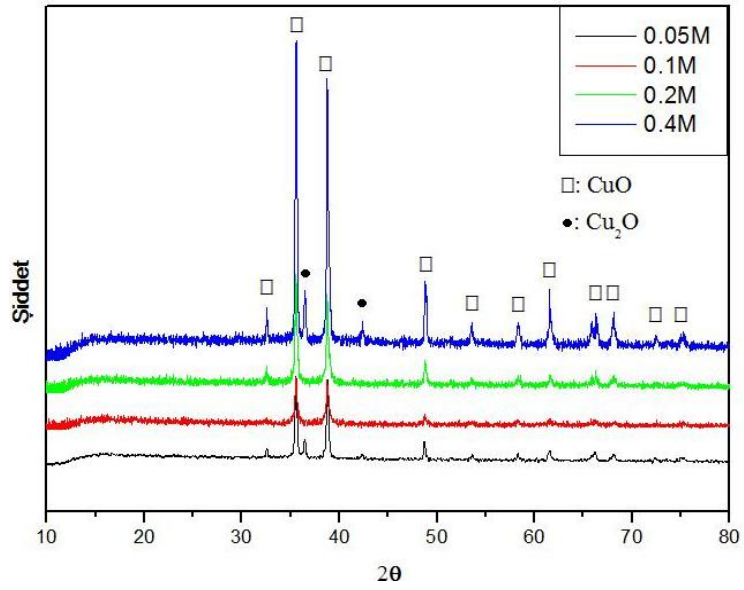
Şekil 6.23: 600 ve 800°C redüksiyon sıcaklıklarında 0,2M konsantrasyona sahip çözeltisinden elde edilen bakır nanopartiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri.

0,2 M bakır iyonu konsantrasyonuna sahip bakır (II) nitrat çözeltisinden 400, 600 ve 800 °C redüksiyon sıcaklıklarında üretilen bakır oksit nanopartiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri Şekil 6.24’de görülmektedir. Elde edilen bu paternlere göre üretilen bakır oksit (CuO) partikülleri monoklinik kristal yapısına sahiptir.



Şekil 6.24: 0,2 M çözelti konsantrasyonundan, 400, 600 ve 800 °C redüksiyon sıcaklıklarında elde edilen bakır oksit nanopartiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri.

800 °C redüksiyon sıcaklığı altında farklı konsantrasyonlarda (0,05-0,4 M) bakır(II) nitrat çözeltisi kullanılarak elde edilen bakır oksit partiküllerin X-ışınları difraksiyon paternleri Şekil 6.25’de görülmektedir. Bu paternlerden de elde edilen partikülün monoklinik kristalin yapıda CuO olduğu görülmektedir. 0,05 ve 0,4 M bakır iyonu konsantrasyonu sahip çözeltilerden elde edilen partiküllerin CuO paternlerinin yanı sıra düşük şiddette Cu₂O paternide verdiği görülmektedir.

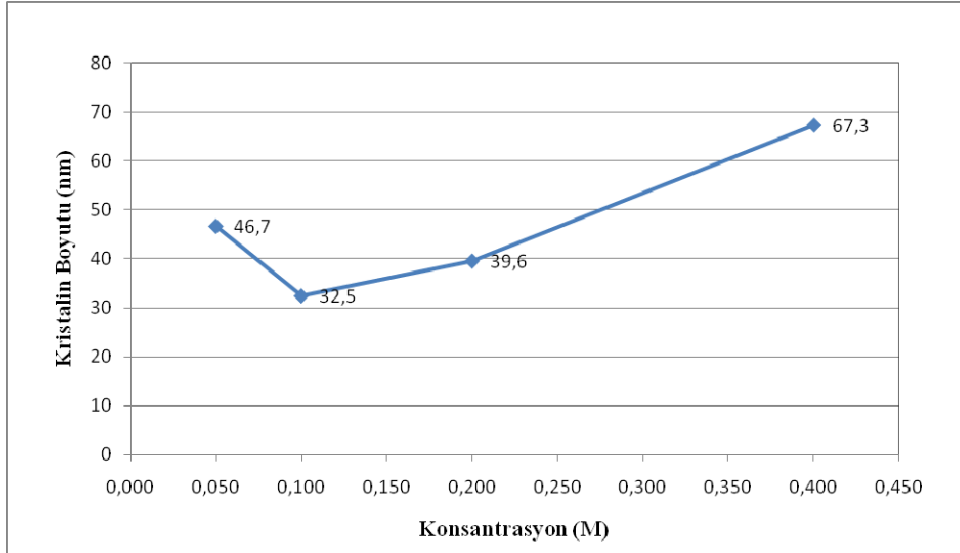


Şekil 6.25: 800 °C reaksiyon sıcaklığı altında 0,05, 0,1, 0,2, 0,4 M konsantrasyonlarında elde edilen bakır oksti partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri.

X-ışınları analizini kullanarak faz analizinin dışında, elde edilen partiküllerin X-ışınları difraksiyon paternleri kullanılarak eşitlik 6.1’de gösterilen Shherrer eşitliği ile kristalin boyutu hesaplanabilmektedir. Bu formül kristal boyutu ile pik genişliği arasındaki bağıntıyı basit bir şekilde vermektedir.

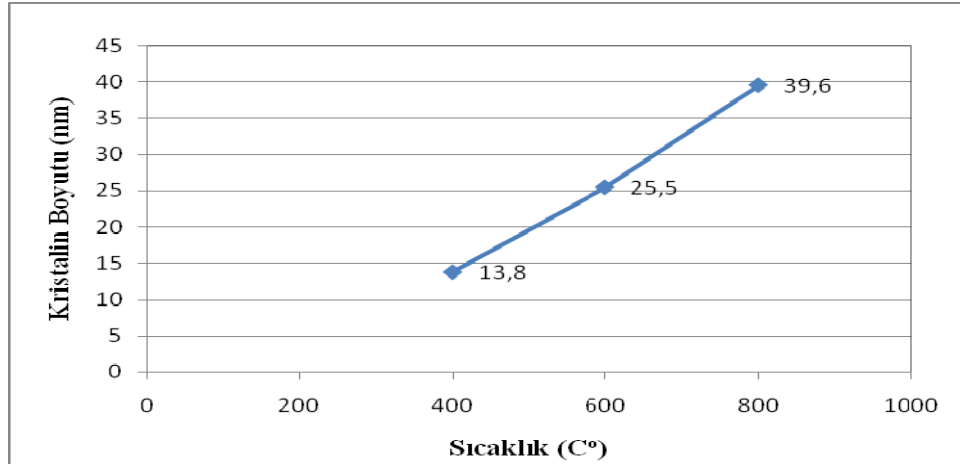
$$t = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (6.1)$$

Bu eşitlikte; t, kristalin boyutunu, K, 0,85 ile 0,9 arasında değişen sabit değeri, λ, kullanılan X-ışınlarının dalga boyu (Cu Kα=1,5418 Å), B, pikin radyan cinsinden genişliğini, θ, Bragg açısını belirtmektedir. Bu eşitlik kullanılarak 800°C reaksiyon sıcaklığı altında farklı çözelti konsantrasyonları (0,05-0,4M) kullanılarak elde edilen CuO partiküllerinin kristal boyutu hesaplanmış ve boyut değişimi şekil 6.26’da verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi yaklaşık olarak 67,3 nm ile en yüksek kristalin boyutu 0,4 M konsantrasyona sahip çözeltilerden elde edilirken yaklaşık olarak 32,5 nm ile en düşük kristalin boyutu 0,1 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltilerden elde edilmiştir.



Şekil 6.26 : CuO nanopartikülleri kristal boyutunun çözelti konsantrasyonu ile değişimi.

0,2 M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiler kullanılarak 400, 600 ve 800°C’de elde edilen bakır oksit partiküllerinin X-ışınları analizi sonucu elde edilen veriler ile Sherrer eşitliği kullanılarak kristalin boyutları hesaplanmıştır. Hesaplanan kristal boyutlarının sıcaklık ile değişimi şekil 6.27’de verilmiştir.



Şekil 6.27 : CuO nanopartikülleri kristal boyutunun reaksiyon sıcaklığı ile değişimi.

Şekil 6.27’ye bakıldığında sıcaklığın artmasıyla kristalin boyutunda arttığı gözlemlenmiştir. 400 °C’de elde edilen partiküllerin ortalama kristalin boyutu 13,8 nm iken 800 °C’de elde edilen partiküllerin ortalama kristalin boyutu 39,6 nm olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak bakır ve bakır oksit partiküllerinin üretiminde başlangıç çözeltisi konsantrasyonun ve sıcaklığın kristalin boyutunu etkilediği görülmektedir.

7. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) çözeltisinden USP Tekniği ile yoğun ya da poroziteli nano boyutta aglomere olmamış küresel morfolojide bakır ve bakır oksit nanopartikülleri üretmek mümkündür.

Bakır ve bakır oksit nanopartiküllerinin ortalama partikül boyutu çözelti konsantrasyonunun artmasıyla beraber artmaktadır

Yüzey merkez kübik yapıdaki Cu nanopartiküllerinin üretiminde hidrojen gazı hem redükleyici hemde taşıyıcı gaz olarak önemli bir rol oynamaktadır.

Monoklinik yapıdaki CuO nanopartikülleri USP tekniği ve termal parçalanma sonucu üretilmiştir.

0,05 M başlangıç çözeltisi konsantrasyonu, 400 °C redüksiyon sıcaklığı ve 1,0 l/dak H_2 akış debisi koşulları 100 nm'nin altında bakır nanopartiküllerinin üretimi için optimum koşullar olartak belirlenmiştir.

0,1 M başlangıç çözeltisi konsantrasyonu, 400 °C reaksiyon sıcaklığı ve 1,0 l/dak N_2 akış debisi koşulları 100 nm'nin altında bakır oksit (CuO) nanopartiküllerinin üretimi için optimum koşullar olarak belirlenmiştir.

0,2 M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiler kullanılarak 400, 600 ve 800 °C'de elde edilen bakır oksit partiküllerinin Sherrer eşitliği ile hesaplanan kristalin boyutları verileri incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla kristalin boyutunda arttığı görülmüştür.

800 °C reaksiyon sıcaklığında 0,05 ve 0,4 M bakır iyonu konsantrasyonu sahip çözeltilerden elde edilen partiküllerin X-ışınları analizi sonucunda CuO paternlerinin yanı sıra düşük şidette Cu_2O paternide verdiği de görülmektedir

İkincil bakır kaynaklarının liç çözeltilerinin değerlendirilmesinde alternatif bir yöntem olarak USP tekniği kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Bayındır, M., Köylü, Ö.**, 2006. Türkiye’de Nanoteknoloji, Bilim ve Teknik Dergisi – Yeni Ufuklar, **469**, 1-23.
- [2] **Goldstain, A.**, 1997. Handbook of Nanophase Materials, Marcel Dekker Inc, New York.
- [3] **Rao, C.N. R. Müller, A. Cheetham, A. K.** 2005. The Chemistry of Nanomaterials Volume 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.
- [4] **Miller, J. C., Serrato, R., Represas-Cardenas, J. M. and Kundahl, G.**, 2004. The Handbook of Nanotechnology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [5] **Bhushan, B.**, 2004, Handbook of nanotechnology, Springer, Germany.
- [6] **Gürmen, S., Stopic, S. and Friedrich, B.**, 2006. Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis, Mater. Res. Bull., **41**, 1882-1890.
- [7] **K. Muraia et al.**, 2007. Preparation of copper nanoparticles with an organic coating by a pulsed wire discharge method, *Journal of Ceramic Processing Research*, **8**, 114-118.
- [8] **Nasibulin, A. G., Shurygina, L. I. and Kauppinen, E. I.**, 2005. Synthesis of Nanoparticles Using Vapor-Phase Decomposition of Copper(II) Acetylacetonate, *Colloid Journal*, **67**, 1–20.
- [9] **Khannaa, P.K., Kale, T. S., Shaikh, M., Raob, N. K. and Satyanarayana, C.V.V.**, 2008. Synthesis of oleic acid capped copper nano-particles via reduction of copper salt by SFS, materials Chemistry and Physics **110**, 21–25.
- [10] **Park, B. K., Jeong, S., Kim, D., Moo, J., Lim, S. and Kim, J. S.**, 2007. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method, *Journal of Colloid and Interface Science*, **311**, 417–424.
- [11] **Zhen Chen et al.**, 2006. Acute toxicological effects of copper nanoparticles in vivo, Toxicology Letters **163**, 109–120.
- [12] **Stopic, S., Dvorak, P. and Friedrich, B.**, 2005. Synthesis of spherical nanosized copper powder by ultrasonic spray pyrolysis, *World of Metallurgy – ERZMETALL*, **58**, 191-197.
- [13] **Wang, W. W., Zhu, Y. J., Cheng, G. F. and Huang, Y. H.**, 2006. Microwave-assisted synthesis of cupric oxide nanosheets and nanowhiskers, *Materials Letters*, **60**, 609-612.

- [14] **Marino, E., Huijser, T., Creyghton, Y. and Heijden, A., 2007.** Synthesis and coating of copper oxide nanoparticles using atmospheric pressure plasmas, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 9205-9208.
- [15] **Tetsuya Kida et al., 2007.** Synthesis and Application of Stable Copper Oxide Nanoparticle Suspensions for Nanoparticulate Film Fabrication, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 107–110.
- [16] **Park, S. C., Chung, J. -K., Lim, Y. -J., Kang, S. G., Song, K. -J., Kim, C. - J. and Kim, C. J., 2008.** Synthesis and characterization of nano-sized MgB₂ powder by spray pyrolysis method, *Physica C*, **468**, 1817–1820.
- [17] **Taniguchi, I., Lim, c. K., Song, D. and Wakihara, M., 2002.** Particle morphology and electrochemical performances of spinel LiMn₂O₄ powders synthesized using ultrasonic spray pyrolysis method, *Solid State Ionics*, **146**, 239–247.
- [18] **Özkan, İ., 2006.** Nanoteknolojik Yöntemler ile Malzemenin Yüzey Özelliklerinin İyileştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [19] **Bulut, E., 2007.** Gümüş nanopartiküllerin polifenollerle sentezi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [20] **Enderby, J. and Dowling, A., 2004,** Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties *The Royal Society & The Royal Academy of Engineering Report*, London.
- [21] **Doğan, G., 2007.** Mikro Ve Nano Hızlı Prototipleme, *Yüksek Lisans Tezi*, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] **Hostynek, J. J. and Maibach, H. I., 2006.** Copper and the Skin, Informa Healthcare, New York.
- [23] **Khanna, P. K., Gaikwad, S., Adhyapak, P. V., Singh, N. and Marimuthu, R., 2007.** Synthesis and characterization of copper nanoparticles, *Materials Letters*, **61**, 4711-4714.
- [24] **Dadgostar, N., 2008.** Investigations on Colloidal Synthesis of Copper Nanoparticles in a Two-phase Liquid-liquid System, *Master Thesis*, University of Waterloo, Ontario, Canada.
- [25] **Tarasov, S., Kolubaev, A., Belyaev, S., Lerner, M. and Tepper, F., 2002.** Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil, *Wear*, **252**, 63-69.
- [26] **Liu, W., Wang, X. and Fu, s., 2008.** Process for producing copper nanoparticles, *U.S. Patent*, No: 7422620 dated 09.09.2008.
- [27] **Yu, H. L., Xu, Y., Shi, P.J., Xu, B. S., Wang, X. L., Liu, Q. and Wang, H. M., 2008,** Characterization and nano-mechanical properties of tribofilms using Cu nanoparticles as additives, *Surface & Coatings Technology*, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.07.032.

- [28] **Stopic, S., Dvorak, P. and Friedrich, B.,** 2005. Syntnesis of spherical nanosized copper powder by ultrasonic spray pyrolysis, *World of Metallurgy – ERZMETALL*, **58**, 191-197.
- [29] **Ponce, A. A. and Klabunde, K. J.,** 2005. Chemical and catalytic activity of copper nanoparticles prepared via metal vapor synthesis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **225**, 1-6.
- [30] **Park, B. K., Kim, D., Jeong, S., Moon, J. and Kim, J. S.,** 2007. Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing, *Thin Solid Films*, **515**, 7706–7711.
- [31] **Perry, R. H., Green, D. W. and Maloney, J. O.,** 1997. Perry’s Chemical Engineers’ Handbook Seventh Edition, McGraw-Hill, New York.
- [32] **Mohammad Vaseem, M., Umar, A., Kim, S. H. and Hahn, Y. B.,** 2008. Low-Temperature Synthesis of Flower-Shaped CuO Nanostructures by Solution Process: Formation Mechanism and Structural Properties, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5729-5735.
- [33] **Othmer, D. F., Kroschwitz, J. I. and Grant, M. H.,** 1993. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 7, 4th Ed., Composite Materials to Detergency, John Wiley and Sons, New York.
- [34] **Hong, Z., Cao, Y. and Deng J.,** 2002. A convenient alcohothermal approach for low temperature synthesis of CuO nanoparticles, *Materials Letters*, **52**, 34–38.
- [35] **Oh, S. W., Bang, H. J., Bae, Y. C., Sun, Y.,** 2007. Effect of calcination temperature on morphology, crystallinity and electrochemical properties of nano-crystalline metal oxides (Co₃O₄, CuO, and NiO) prepared via ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Power Sources*, **173**, 502–509.
- [36] **Şahin, B., Çomaklı, K., Çomaklı, Ö., Yılmaz, M.,** Nanoakışkanlar ile ısı transferinin iyileştirilmesi, *Mühendis & Makine*, **47**, 29-34.
- [37] **M.-S. Liu, M. -S., Lin, M. C.-C., Huang, I. -T., Wang, C. -C.,** 2006. Enhancement of Thermal Conductivity with CuO for Nanofluids, *Chemical Engineering & Technology*, **29**, 72-77.
- [38] **N.R. Karthikeyan, N. R., John Philip, J. and Raj.,** 2008. Effect of clustering on the thermal conductivity of nanofluids, *Materials Chemistry and Physics*, **109**, 50-55.
- [39] **Borgohain, K., Singh, J. B., Rao, M. V. R., Shripathi, T., Mahamuni, S.,** 2000. Quantum size effects in CuO nanoparticles, *Physical Review B*, **61**, 11093-11096.
- [40] **Marino, E., Huijser, T., Creyghton, Y. and Heijden, A.,** 2007. Synthesis and coating of copper oxide nanoparticles using atmospheric pressure plasmas, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 9205-9208.
- [41] **Gervasini, A., Manzoli, M., Martra, G., Ponti, A., Ravasio, N., Srdelli, L. and Zaccheria, F.,** 2006. Dependence of Copper Species on the Nature of the Support for Dispersed CuO Catalysts, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 7851-7861.

- [42] **Yuan, G. Q., Jiang, H. F., Lin, C. and Liao, S. J.**, 2007. Shape- and size-controlled electrochemical synthesis of cupric oxide nanocrystals, *Journal of Crystal Growth*, **303**, 400-406.
- [43] **D.G. Rickerby, D. G. and Morrison, M.**, 2007. Nanotechnology and the environment: A European perspective, *Science and Technology of Advanced Materials*, **8**, 19-24
- [44] **Karlsson, H. L., Cronholm, P., Gustafsson, J. and Mo ller, L.**, 2008. Copper Oxide Nanoparticles Are Highly Toxic: A Comparison between Metal Oxide Nanoparticles and Carbon Nanotubes, *Chem. Res. Toxicol*, **21**, 1726-1732.
- [45] **Griffitt, R. J., Weil, R., Hyndman, K. A., Denslow, N. D., Powers, K., Taylor, D. and Barber, D. S.**, 2007. Exposure to Copper Nanoparticles Causes Gill Injury and Acute Lethality in Zebrafish (*Danio rerio*), *Environ. Sci. Technol*, **41**, 8178-8186.
- [46] **Margit Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova, I., Dubourguier, H. C. and Kahru, A.**, 2008. Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*, *Chemosphere*, **71**, 1308-1316.
- [47] **Gürmen, S. and Ebin, B.**, 2008. Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1, *Metallurji*, **150**, 31-38.
- [48] **James A. Schwarz, J. A., Contescu, C. I. and Putyera, K.**, 2004. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, CRC Press, New York.
- [49] **Gençer, Ö. Ebin, B. and Gürmen, S.**, 2008. Aerosol Synthesis of Nanosized Copper and Copper Oxide Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Nano TR-IV Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı*, İ.T.Ü., İstanbul, 9-13 Haziran, s. 136.
- [50] **Rao, C. N. R., Muller, A., Cheetham, A.**, 2004. The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications, Vol. 1, Wiley, Weinheim.
- [51] **Gürkaynak, T., Boz, İ. ve Gürkaynak, M. A.**, 2005. Polyol yöntemi ile metal nano partiküllerin hazırlanması, *II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi*, İstanbul, 683-690.
- [52] **Zhang, W. W., Cao, Q. Q., Xie, J. L., Ren, X. M., Lu, C. S., Zhou, Y., Yao, Y. G. and Meng, Q. J.**, 2003. Structural, morphological, and magnetic study of nanocrystalline cobalt–nickel–copper particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, **257**, 237-243.
- [53] **Knauth, P. and Schoonman J.**, 2002. Nanostructured Materials Selected Synthesis Methods, Properties and Applications, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [54] **Bayraktar, E.**, 2006. Nano Yapıda Demir Bileşiklerinin Üretimi, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Ankara.

- [55] **Dövyap, Z.**, 2004. L-izolösünün Ters Misel ile Ekstraksiyonu ve Doğal Gaz Hidratlarıyla Geri Ekstraksiyonunun İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [56] **Petit, C., Jain, T.K., Billoudet, F. and Pileni, M.P.**, 1994, “Oil-in Water Micellar Solution Used to Synthesize CdS Particles : Structural Study and Photoelectron Transfer Reaction”, *Langmuir*, **10**, 4446-4450.
- [57] **Göktaş, A.**, 2007. Sol-jel Metodu ile Manyetik Film Yapımı ve Karakterizasyonunun İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- [58] **Koch, C. C.**, 2002. Nanostructured Materials: Processing Properties, and Potential Applications, Noyes Publications, New York, U.S.A
- [59] **Baraton, M.I.**, 2003. Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles, American Scientific Publishers, California, USA.
- [60] **Gogotsi, Y.**, 2006. Nanomaterials Handbook, CRC Press, Taylor and Francis.
- [61] **Niasari, M., Davar, F. and Mir, N.**, 2008. Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition, *Polyhedron*, **27**, 3514–3518.
- [62] **Zhang, X., Zhang, D., Ni, X. and Zheng, H.**, 2008. Optical and electrochemical properties of nanosized CuO via thermal decomposition of copper oxalate, *Solid-State Electronics*, **52**, 245-248.
- [63] **Ebin, B.**, 2007. Demir Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi ile Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [64] **Zhang, H.**, 2008. Aerosol Spray Pyrolysis & Solution Phase Synthesis of Nanostructures, *Ph. D. Thesis*, The State University of New York, New York.
- [65] **Skrabalak, S.**, 2007. **Porous Materials** Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Ph. D. Thesis*, University of Illionis, Urbana Champaign.
- [66] **Raa, C. N. R.**, 1992. International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications.
- [67] **Stopic, S., Dvorak, P. and Friedrich, B.**, 2006. Synthesis of spherical nanosized silver powder by ultrasonic spray pyrolysis, *Metall*, **60**, 377-382.
- [68] **Gürmen, S.**, 2005. Recovery of Nano-Sized Cobalt Powder from Cemented Carbide Scrap Turkish J. Eng. Env. Sci., **29**, 343-350.
- [69] **Lu, C. S., Wu, T. Y., Wu, H. C., Yang, M. H., Guo, Z. Z. and Taniguchi, I.**, 2008. Preparation and electrochemical characteristics of spherical spinel cathodepowders via an ultrasonic spray pyrolysis process, *Materials Chemistry and Physics*, **112**, 115-119.
- [70] **Jokanovic, V., Mio, U. B. and Nedic, Z. P.**, 2005. Nanostructured phosphorous tungsten bronzes from ultrasonic spray pyrolysis, *Solid State Ionics*, **176**, 2955 – 2956.

- [71] **Tsai, S. C., Song, Y. L. Tsai, C.S., Yang, C.C., Chiu, W. Y. and Lin, H. M.**,2004. Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis, *J. of Mater. Science*, **39**, 3647-3657.
- [72] **Jokanovic, V., Spasic, A. M. and Uskovic, D.**, 2004. Designing of nanostructured hollow TiO₂ spheres obtained by ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, **278**, 342-352.
- [73] **Ebin, B. and Gürmen, S.**, 2007. Synthesis of nanosized spherical nickel powder by ultrasonic spray pyrolysis, *Nano TR-III Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı*, Bikent, Ankara, 11-14 Haziran, s. 33.
- [74] **Peskin, R. and Raco, R.**, 1963. Ultrasonic Atomization of Liquids, *Journal of the Acoustical Society of America*, **33**, 1378 –1381.
- [75] **Wang, W. N., Purwanto, A., Lenggono, I. W., Okuyama, K., Chang, H. And Jang. H. D.**, 2008. Investigation on the Correlations between Droplet and Particle Size Distribution in Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 1650-1659.
- [76] **Burcak Ebin, B., Gürmen, S. and Kamer , O.**, Preparation And Characterization of Magnetic Cobalt Nanoparticles by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Euromat*, 10-13 September, Nurnberg, Germany.
- [77] **Messing, G., Zhang, S. and Jayanthi, G.**, 1993. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, *Journal of American Ceramic Society*, **76**, 2707 – 2726.
- [78] **Dhas, N. A., Raj, C. P. and Gedanken, A.**, 1998. Synthesis, Characterization, and Properties of Metallic Copper Nanoparticles, *Chem. Mater.*, **10**, 1446-1452.
- [79] **Zhu, J., Li, D., Chen, H., Yang, X., Lu, L. and Wang, X.**, 2004. Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method, *Materials Letters*, **58**, 3324-3327.
- [80] **Lee, J., Kim, D. K. and Kang, W.**, 2006. Preparation of Cu Nanoparticles from Cu Powder Dispersed in 2-Propanol by Laser Ablation, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **27**, 1869-1872.
- [81] **Ahmad, T., Chopra, R., Ramanujachary, K. V., Lofland, S. E. and Ganguli, A. K.**, 2005. Canted antiferromagnetism in copper oxide nanoparticles synthesized by the reverse-micellar route, *Solid State Sciences*, **7**, 891-895.
- [82] **Limin Qi, L., Ma, J. and Shen, J.**, 1997. Synthesis of Copper Nanoparticles in Nonionic Water-in-Oil Microemulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **186**, 498-500.
- [83] **Kim, J.H., Babushok, V. I., Germer, T. A., Mulholland, G. W. and Ehrman, S. H.**, 2003. Co-solvent Assisted Spray Pyrolysis for the Generation of Metal Particles, *Journal of Materials Research*, **18**, 1614-1622.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Övgü Gençer

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 11 Mayıs 1984

Adres: Büyük Tur Yolu Mavikent Sitesi C Blok D:19 İdealtepe/İstanbul

Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Bölümü

Yayın Listesi:

- **Ö.Gençer**, B. Ebin, S. Gürmen, B. Özkal, 2008. Aerosol Synthesis of Nanosized Copper and Copper Oxide Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis, Nano TR-IV Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, İstanbul Teknik Üniversitesi , İstanbul, 9-13 Haziran, s. 136.

.

.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca benden desteğini ve ilgisini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli hocam Doç. Dr. Sebahattin GÜRMEN'e teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca çalışmalarımda hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak bana her türlü yardımı gösteren Araş. Gör. Burçak EBİN'e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan saygı değer hocalarım Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN, Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU, Doç. Dr. Gültekin GÖLLER ve Yrd. Doç. Dr. Burak ÖZKAL'a teşekkürlerimi sunarım. Bununla beraber SEM analizlerimde bana yardımcı olan Sayın Hüseyin SEZER'e, Talat Tamer ALPAK'a ve X-ışınları analizinde bana yardımcı olan Araş. Gör. Hasan Gökçe'ye minnetlerimi sunarım. Ayrıca Mühendislik Eğitimin boyunca değerli bilgilerinden faydalandığım İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü hocalarına teşekkürü bir borç bilirim

Bu çalışma, 105M063 numaralı TÜBİTAK araştırma projesinin desteğiyle kurulan deney düzeneğiyle gerçekleştirilmiş olup, TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubuna sağladıkları destekten dolayı teşekkür ederim. Bununla beraber TÜBİTAK 107M505 projesi kapsamında bana maddi destek sağlayan TÜBİTAK MAG'na minnetimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardım ve desteklerine esirgemeyen bölüm arkadaşlarım Burak HASKAN'a, Zeynep ALBARAZ'a, Alper EVİRGİN'e, Efe ÇAKIROĞLU'na, Pınar SÜMER'e, Araş. Gör. İkbâl IŞIK'a, Toygan SÖNMEZ'e, Kübra YUMAKGİL'e, Sezen S. YAKAR'a, Aziz GENÇ'e, Fikret AYNİBAL'a, Osman C. DEMİRHAN'a ve tüm arkadaşlara teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca bana maddi ve manevi her türlü desteği gösteren, her zaman yanımda olan ve bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman örnek aldığım çok sevdiğim aileme; annem K.Muzaffer GENÇER'e, babam Ali GENÇER'e, ablam Sevi GÜNER'e, eniştem Aytuğ GÜNER'e, yeğenim Kıvanç GÜNER'e ve sevgili anneannem Sevim ÖNÜT'e sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bana sabırla ve sevgiyle gösterdiği büyük destekten ötürü sevgili Emel HEKİM'e sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2009

Övgü Gençer

Metalurji ve Malzeme Müh.