

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİKELALÜMİNAT (NiO/Al₂O₃) NANOPARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tunçağ Cihangir ŞEN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

MAYIS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NIKELALÜMİNAT (NiO/Al₂O₃) NANOPARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tunçağ Cihangir ŞEN

(506111218)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN

MAYIS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111218 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Tunçağ Cihangir ŞEN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**Nikelalüminat (NiO/Al₂O₃) Nanopartiküllerinin Üretimi**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

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

Doç. Dr. Muhammet Kürşat KAZMANLI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **30 Nisan 2014**

Savunma Tarihi : **28 Mayıs 2014**

Canim aileme,

ÖNSÖZ

Lisans eğitimimden sonra hiç düşünmeden başladığım ve bana lisans eğitimim boyunca edindiğim bilgi birikimini nasıl kullanmam gerektiğini öğreten yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini ve yardımını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN'e teşekkürlerimi sunuyorum. Karakterizasyon çalışmalarımda bana her türlü desteği sağlayan Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e ve mühendislik eğitimim boyunca bizlerle bilgilerini paylaşan İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine teşekkürü bir borç bilirim.

Karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmemde teknik desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Sn. Hüseyin SEZER, Sn. Talat T. ALPAK ve Sn. Sevgin TÜRKEİ'ne ayrıca teşekkür ederim.

Son olarak, eğitim ve tüm hayatım boyunca desteklerini ve sevgilerini eksik etmeyen babam Erol ŞEN, annem Oya ŞEN ve kardeşim Çağatay Turhan ŞEN'e ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Mayıs 2014

Tunçağ Cihangir ŞEN

(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
SEMBOL LİSTESİ	xvii
ÖZET.....	xixx
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1 Nanoteknoloji.....	3
2.2 Nanoteknolojinin Uygulanma Alanları.....	4
2.2.1 Enerji	5
2.2.2 Sağlık.....	6
2.2.3 İnşaat ve mimari	7
2.2.4 Gıda ve tarım	7
2.2.5 Su arıtma	8
2.2.6 Çevre	8
2.3 Nanopartiküller	9
2.3.1 Nikel / Nikeloksit nanopartikülleri.....	10
2.3.2 Alümina nanopartikülleri	10
2.3.3 Nikelalüminat nanokompozit partikülleri	11
2.4 Nanokompozit Partiküller	11
2.5 Nano Katalizör ve Sentez Gazı Üretimi.....	12
2.6 Fotokataliz ve Fotokatalizörler	13
2.7 Manyetizasyon ve Manyetik Nano Partiküller	15
2.8 Nikel Alüminat Nanokompozit Partiküllerinin Kullanım Alanları	18
2.9 Nano Partikül Üretiminde Kabul Edilen Yaklaşımlar	19
2.9.1 Yukarıdan aşağıya yaklaşımı	19
2.9.2 Aşağıdan yukarıya yaklaşımı	20
2.9.2.1 Sol-jel yöntemi	20
2.9.2.2 Kimyasal çöktürme	21
2.9.2.3 Kimyasal buhar yoğunlaştırma	21
2.9.2.4 İnert gaz yoğunlaştırma.....	22
2.9.2.5 Aerosol yöntemi.....	22
2.10 Ultrasonik Sprey Piroliz (USP).....	23
3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	25
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
4.1 Partikül Üretimi	27
4.1.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Teçhizat	27
4.1.2 Başlangıç çözeltilerinin hazırlanması.....	28

4.1.3	Deneylerin yapılışı	28
4.2	Fotokatalitik Özelliklerin İncelenmesine Yönelik Yapılan Deneysel Çalışmalar	30
4.2.1	Fotokatalitik deneylerde kullanılan malzeme & teçhizat	31
4.2.2	Fotokatalitik deneylerin yapılışı	32
4.2.3	Kontrol deneyi ile metilen mavisi ölçümleri	32
5.	SONUÇLAR.....	33
5.1	Partikül Üretimi.....	33
5.1.1	Parçalanma reaksiyonlarının termodinamik olarak incelenmesi	33
5.1.2	Sıcaklığın partikül boyut ve morfolojisine etkisi	34
5.1.3	Başlangıç çözelti konsantrasyonunun partikül boyut ve morfolojisine etkisi	37
5.1.4	X-ışınları faz analizi	40
5.2	Manyetizasyon Deneylerine Ait Karakterizasyon Sonuçları	43
5.3	Fotokataliz Deneylerine Ait Karakterizasyon Sonuçları	45
5.3.1	0,1M-800°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokataliz deneylerinin incelemesi	45
5.3.2	0,2M-800°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokataliz deneylerinin incelemesi	46
5.3.3	0,4M-800°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokataliz deneylerinin incelemesi	47
6.	GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	49
	KAYNAKLAR.....	51
	ÖZGEÇMİŞ	51

KISALTMALAR

USP:	Ultrasonik Sprey Piroliz
MHz:	Megahertz
Nm:	Nanometre
µm:	Mikrometre
MM:	Metilen mavisi
kV:	Kilovolt
mA:	Miliamper
SEM:	Taramalı elektron mikroskobu
EDS:	Enerji dağılım spektroskopisi
XRD:	X-ışını difraksiyonu
VSM:	Titreşimli Örnek Magnetometresi
UV-C:	Ultraviyole C

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Günümüzde nanoteknolojinin en yaygın 10 uygulama alanı ve örnekleri [16].	4
Çizelge 2.2: Günümüzde nanoteknolojinin en yaygın 10 uygulama alanı ve örnekleri (Çizelge 2.1 devamı) [16].	5
Çizelge 4.1: Deneysel çalışma koşulları.	29
Çizelge 5.1: 0,1 M-800°C NiO/Al ₂ O ₃ nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı.	46
Çizelge 5.2: 0,2 M-800°C NiO/Al ₂ O ₃ nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı.	46
Çizelge 5.3: 0,4 M-800°C NiO/Al ₂ O ₃ nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı.	48

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Nano tüp örnekleri (a) TiO_2 nano tüpler, (b) farklı karbon nano tüp örnekleri [11].	7
Şekil 2.2: Nano partikül örnekleri (a) Fullerenler, (b) Moleküler nano partikülleri, (c) iyonik nano partiküller, (d) Metal nano partiküller, (e) pasifleştirilmiş nano partiküller, (f) Nano alaşımlar [5].	10
Şekil 2.3: Sentez gazından elde edilen ürünler [56].	13
Şekil 2.4: İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları [62].	15
Şekil 2.5: Histeresis eğrisi [49].	17
Şekil 2.6: Nano partikül üretimdeki temel yaklaşımlar.	19
Şekil 2.7: Kimyasal buhar çöktürme yönteminin şematik gösterimi [60].	21
Şekil 2.8: USP tekniğinin şematik gösterimi [60].	23
Şekil 2.9: Damlacıktan partikül oluşum reaksiyon mekanizması [60].	24
Şekil 4.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan a) nikel nitrat tuzu b) alüminyum nitrat tozu	27
Şekil 4.2: Kuvars tüp reaktör ve bağlantı elemanları (a) Kuvars tüp (b) Bağlantı elemanları	28
Şekil 4.3: Deney düzeneğinin genel görünümü 1) Ultrasonik atomizör 2) Fırın 3) Akış ölçer 4) Kuvars tüp 5) Toz toplama şişeleri.	29
Şekil 4.4: Gaz yıkama şişelerindeki saf su içerisinde biriken nano kompozitler.	30
Şekil 4.5: (a) Fotoreaktör (b) Kuartz cam reaktör.	31
Şekil 5.1: Serbest enerji-sıcaklık değişim grafiği	34
Şekil 5.2: 0,1M başlangıç çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilen $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 600°C SEM (b) 600°C EDS (c) 800°C SEM (d) 800°C EDS (a) 1000°C SEM (b) 1000°C EDS.	35
Şekil 5.3: 0,2M başlangıç çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilen $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 600°C SEM (b) 600°C EDS (c) 800°C SEM (d) 800°C EDS.	36
Şekil 5.4: 0,2M başlangıç çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilen $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 1000°C SEM (b) 1000°C EDS.	37
Şekil 5.5: 600°C çalışma sıcaklığında elde edilen $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 0,1M SEM (b) 0,1M EDS (c) 0,2M SEM (d) 0,2M EDS.	38
Şekil 5.6: 800°C çalışma sıcaklığında elde edilen $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 0,1M SEM (b) 0,1M EDS ...	38
Şekil 5.7: 800°C çalışma sıcaklığında elde edilen $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 0,2M SEM (b) 0,2M EDS (c) 0,4M SEM (d) 0,4M EDS.	39

Şekil 5.8: 1000°C çalışma sıcaklığında elde edilen NiO/Al ₂ O ₃ nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 0,1M SEM (b) 0,1M EDS (c) 0,2M SEM (d) 0,2M EDS.....	40
Şekil 5.9: 600°C, 800°C ve 1000°C çalışma sıcaklıklarında 0,1M konsantrasyona sahip nikel alüminyum nitrat çözeltisinden elde edilen NiO/Al ₂ O ₃ nanokompozit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri.....	41
Şekil 5.10: 600°C, 800°C ve 1000°C çalışma sıcaklıklarında 0,2M konsantrasyona sahip nikel alüminyum nitrat çözeltisinden elde edilen nikel alüminat nano kompozit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri.	42
Şekil 5.11: 800°C çalışma sıcaklığında 0,4M konsantrasyona sahip nikel alüminyum nitrat çözeltisinden elde edilen nikel alüminat nano kompozit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paterni.	43
Şekil 5.12: Manyetizasyon-Manyetik Alan Eğrileri (a) 0,1M başlangıç konsantrasyonu, (b) 0,2M başlangıç konsantrasyonu.....	44
Şekil 5.13: Manyetizasyon-Manyetik Alan Eğrileri 0,4M başlangıç konsantrasyonu	45

SEMBOL LİSTESİ

ΔG°	: Gibbs Standart Serbest Enerji Değişimi
M	: Konsantrasyon
d	: Ortalama damlacık çapı
ρ	: Çözelti yoğunluğu
γ	: Yüzey gerilimi
f	: Ultrasonik dalga frekansı
c_p	: Çözelti konsantrasyonu
$M_{0,s}$	: Partikül, çözelti molekül ağırlığı
k	: Şekil sabiti
λ	: X-ışını dalga boyu
β	: En şiddetli pikin yarı yüksekliğinin radyan cinsinden genişliği
Θ	: Bragg açısı

NİKELALÜMİNAT (NiO/Al₂O₃) NANOPARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ

ÖZET

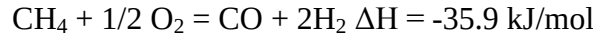
21. yüzyılın devrimi ve en önemli teknolojilerinden biri olan nanoteknoloji, malzemelerin atomik ve moleküler boyutta nanobilim ile yepyeni özelliklerinin ortaya konulmasını hedeflemektedir. Ayrıca malzemelerin nanometre düzeyindeki kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerin belirlenmesi ve kontrolü ile fonksiyonel malzemelerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesi de nanoteknolojinin kapsamındadır. Son gelişmeler sayesinde insanoğlunun yaşam standartlarını ve kalitesini yükselten nanoteknoloji, uzay/havacılık endüstrisi, enerji, elektrik/elektronik, yapı ve inşaat, kimya, tıp, çevre ve gıda alanlarında çok yaygın uygulama alanına sahiptir. Önümüzdeki yıllarda bu pazarın daha da genişleyerek artması beklenmektedir. Ülkemizde ise nanoteknoloji henüz yeni olup, başlangıçta sadece bazı teorik çalışmalar ve bireysel girişimler yapılmakta iken Avrupa Birliği ve Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) destekleri ile birçok araştırma merkezleri kurulmuştur. En çok araştırma yapılan konular; nanopartiküller, ince filmler, nanokompozitler, yarıiletkenler, ileri teknoloji seramik ve polimerlerdir.

Nano yapıli partiküller/malzemeler 100 nm ve daha küçük boyuta sahip olan partikül/malzemeler olarak ifade edilmektedir. Nano boyutta malzemelerin birçok özellikleri değişim göstermektedir. Bunun en önemli nedeni, makro boyutlu malzemeler klasik fizik kanunlarına uyarken nanoyapılı malzemelerin özelliklerinin kuantum mekaniği kurallarına uyması ile açıklanmaktadır. Manyetik, elektronik ve optik gibi birçok özellik, nano ölçekte atomlar arasındaki bağların değişimi ile kolayca değişebilmektedir.

Nanopartiküllerin/malzemelerin üretiminde iki temel yaklaşım ön plana çıkmaktadır. Bunlar; yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlarıdır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımında; hacimsel malzemelere mekanik etki uygulanarak malzemeyi nano boyutlara indirmek esas alınırken, aşağıdan yukarıya yaklaşımında ise atom veya moleküllerden nano boyutlu yapılara ulaşmak temel hedeftir. Her iki yaklaşım birçok nanopartikül üretim yöntemini içermekte olup Ultrasonik Sprey Piroiliz (USP) yöntemi, aşağıdan yukarıya yaklaşımı içerisinde yer almaktadır. Sürekli bir teknik olması, ekonomik ve çok yönlü olması bu yöntemin en önemli avantajlarıdır. Endüstriyel uygulama bulmuş bu yöntem temel olarak 4 adımdan oluşmaktadır. Bu adımlar, aerosol oluşumu, boyut çekilmesi, kimyasal reaksiyon ve katı partikül oluşumu/toplanmasıdır. En önemli adım aerosol oluşumudur. Piezoelektrik dönüştürücüde oluşturulan ultrasonik dalgalar başlangıç çözeltisi yüzeyinde geyser noktasına odaklanır ve aerosol damlacıkları havada asılıyken, taşıyıcı ve redükleyici gazlar yardımıyla aerosol fırın atmosferine taşınmaktadır. USP yöntemi ile metalik, intermetalik, seramik ve kompozit yapılardaki nanopartiküller; yüksek saflıkta, dar boyut aralığında, homojen bileşimde, küresel morfolojide ve aglomere olmamış şekilde üretilebilmektedir.

Demir grubu metaller demir, nikel ve kobalt nano partikülleri manyetik özelliklerinden dolayı son derece ilgi çekici hale gelmiş ve kendilerine çok geniş uygulama alanı bulmuşlardır. Son yıllarda nikel nano partiküller; nano tüp, nano çubuk, nano prizma ve altıgen tanecik gibi birçok farklı formda üretilmektedir. Nikel nano partikülleri yaygın olarak katalitik, iletken ve manyetik malzeme uygulamalarında kullanılmakta ve gelişim göstermektedir. NiAl_2O_4 nanokompozitin bir diğer bileşeni olan alümina ise genellikle adsorban, moleküler eleme ve filtre, optik, elektronik ve manyetik aygıtlarda, ilaç taşınmasında ve ayrımında, katalitik malzeme olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca alüminyum ve alüminyum spinellerden oluşan kompozit malzemeler havacılık ve otomotiv endüstrileri için de araştırılmaktadır.

NiAl_2O_4 nano kompozit partiküllerinin en önemli kullanım alanlarından biri; metan gazından sentez gazı ($\text{CO} + \text{H}_2$) üretimidir. Bu çevrim ham petrolün rafinasyonu ile üretilen çeşitli yakıtların (fuel gaz, LPG, benzin, nafta, dizel gibi) üretimlerinin ilk aşamasıdır. Günümüzde sentez gazı üretiminde en çok kullanılan yöntem metanın kısmi oksidasyonudur:



CH_4 'ün kısmi oksidasyonunda kullanılan katalitik proses düşük sıcaklıklarda uygulanabilmekte olup; 1 ms gibi kısa reaksiyon sürelerinde ve küçük boyutlara sahip basit reaktörler ile metanın tamamının çevrimine imkan tanımaktadır. Platin grubu metallerin (çeşitli support metalleri üzerinde) katalizör olarak aktif olduğu bilinmektedir (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir). Rh en aktifleri ve deaktivasyona karşı en dayanıklı olanlarıdır. Ancak bu tip katalizörler pahalıdır. Endüstriyel açıdan alternatif tipler aranmaktadır. Özellikle alümina destekli Ni katalizörler ucuz olduklarından ve metan çevriminde aktif olduklarından öne çıkmıştır. Nikel alüminat ayrıca yüksek sıcaklık dayanımı ve alkali ile ergimiş alüminyum ataklarına karşı yüksek direnci ile alüminyum elektrolizinde önemli bir anot malzemesi adayı olarak belirtilmekte ve araştırılmaktadır. Bununla birlikte katı oksit yakıt pillerinde anot malzemesi olarak da kullanımı çalışılan konular arasında yer almaktadır.

Bu tez çalışmasında; Ultrasonik Sprey Piroлиз (USP) yöntemi ile küresel morfolojiye sahip $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanokompozit partikülleri üretilmiş ve yapısal karakterizasyon çalışmaları ile özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca üretilen $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanokompozit partikülleri ile fotokatalitik deneyler yapılmış ve sonuçlar yorumlanmıştır. Tez çalışması kapsamındaki $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanokompozit partikül üretimi deneylerinde nikel nitrat ve alüminyum nitrat tuzlarının saf su ile hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki başlangıç çözeltileri kullanılmıştır. 0,1M, 0,2M ve 0,4M başlangıç çözelti konsantrasyonlarından 600 °C, 800 °C, 1000 °C çalışma sıcaklıklarında 1,7 MHz ultrasonik frekans ile 0,25 l/dak, 0,5 l/dak, 1 l/dak hava debisi koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanokompozit partiküllerinin faz analizleri için X-ışınları difraktometresi (XRD), boyut ve morfolojilerinin tespit edilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM), partiküllerin içerdiği elementlerin oranlarını belirlemek için ise enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda, $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanokompozit partiküllerin üretimi için optimum başlangıç çözelti konsantrasyonu ve çalışma sıcaklığı belirlenmiş olup, belirlenen optimum çalışma sıcaklığı olan 800 °C'de miktarsal

Üretim yapılmıştır. 800 °C’de üretilen partiküllere titreşimli örnek magnetometresi (VSM) ile manyetik analiz yapılmıştır.

Manyetik analiz sonunda 800 °C ‘de değişen başlangıç çözeltisi konsantrasyonlarında üretilen partiküllerin oda sıcaklığında benzer manyetik özellikler gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca 800 °C’de üretilen bu partiküllerden hazırlanan numunelere fotokatalitik testler uygulanarak UV-C ışını altında metilen mavisi giderimi oranları tespit edilmiştir. 0,1M, 0,2M ve 0,4M başlangıç çözeltilerinden üretilen nikelalüminat nanopartiküllerinden hazırlanan numuneler için 120 dakika sonunda sırasıyla %9,78, %15,21 ve %9,78 oranında giderim sağlamıştır.

PRODUCTION OF NiO/Al₂O₃ NANOCOMPOSITE PARTICLES

SUMMARY

As one of the leading Technologies in 21st century, nanotechnology has revealed new properties of materials at atomic and molecular scale, using lots of the basic sciences. Chemical, physical and biological properties of the nano scale materials are determined and controlled for multifunctional devices and systems within the scope of the nanotechnology. Due to the last advances in the area of nanotechnology, the applications and products of nanomaterials are spread over wide areas such as space/aircraft technology, energy, electrics/electronics, construction, chemistry, automotive, medicine, environmental and food engineering.

It is predicted that the nanotechnology market will reach up to trillions of dollars in the world within following years. Despite of a few theoretical studies and personal initiatives were the starting point of nanotechnology in Turkey, nowadays with the help of European Union and Turkish Government, growing number of research centers can be seen in our country. High-tech ceramics and polymers, thin films, semiconductors and nanocomposites are extensively studied topics in Turkey.

Nanoparticles have one dimension that measures 100 nanometers or less. Although their macro-sized equivalents obey classical physics theories, nanostructured materials obey quantum mechanics, quantum laws and theories because of their dimensions. The properties of many conventional materials change when formed from nanoparticles. They can gain extraordinary, unique properties as it has size-dependent quantum effects.

There are two main approaches to the general production methods of nano-sized materials. These are “bottom-up” and “top-down” approaches. Top-down approach is based on mechanical crushing for sizing materials to nano sized structures. High energy ball milling, electrodeposition and lithography are examples of top-down approach. On the other hand, bottom-up approach is based on physicochemical principles to deposit atoms or molecules as nano scale structure. Sol-gel, inert gas condensation (IGC), flame spray pyrolysis (FSP) and ultrasonic spray pyrolysis (USP) are widely-used methods in bottom-up approach.

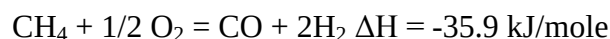
Amongst the methods of bottom-up approach, ultrasonic spray pyrolysis method comes forward. USP method, which has 4 main steps called aerosol formation, dimension shrinkage, chemical reaction and solid particle collection, is an industrially applied, economic method. The key step is aerosol formation. Ultrasound waves are generated in piezoelectric transducer and transferred into the solution. Due to focusing of ultrasound waves on one point that is called geyser, they can let aerosol drop free in the gas atmosphere. With the help of carrier and reduction gases, aerosol drops will go through the furnace at desired temperature for the chemical reaction.

USP allows producing different kinds of nanomaterials such as metallic, intermetallic, ceramic, composit nanomaterials which show high purity, spherical

and non-agglomerated morphology, homogeneous composition and narrow size distribution. Nanoscale coating is also possible by USP method.

There has been substantial interest in recent years in iron group elements (iron, nickel, cobalt) nano particles due to their important magnetic properties and have made a progress in areas such as microelectronics, optoelectronics, catalysis, magnetic materials and information storage. The nanosized Ni nano particles are used in many catalytic, semiconducting and magnetic applications. Alumina nano particles, other compound of NiAl_2O_4 composite, have been widely used in electronic, magnetic, filtration, drug delivery and aeronautics applications.

The most important usage area of $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite particles is in syngas production, which is a mixture of H_2 ve CO , from methane. Syngas is the raw material of many fuels (fuel gas, LPG, benzine, naphtha, diesel) which are produced by the raffination of crude oil. In recent years, many researches and big investmens have been made on this field. Moreover, the conversion of natural gas (methane) and liquid hydrocarbons to syngas exists in entire fuel processing systems and it is seen as the key step of the hydrogen economy in the future. Nowadays, the most common syngas production method is partial oxidation reforming of methane:



There are 2 ways to reforming CH_4 to syngas, non-catalytic and catalytic process. Because of having operating conditions of 30-100 atm and 1573K, non-catalytic process has a high operation cost. On the other hand, catalytic process can be operated at low temperature and it is more efficient. It has been considered to be the most promise CH_4 reforming process in the future. A number of catalysts have proven to be active in POM, mainly platinum group metals on various supports, such as Rh, Ru, Pd, Pt and Ir. Rh has been reported to be the most active and stable catalyst towards deactivation. However, because of the high cost of noble metal-based catalysts, it is clear that, from the industrial standpoint, the development of cheaper and alternative metal-based catalysts would be desirable. In particular, alumina supported Ni catalysts have been widely investigated because of their lower cost and relatively high activity in the partial oxidation of methane. Furthermore, $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite is an important candidate as anode material in aluminium electrolysis due to its high thermal stability and high resistance to alkaline and melt aluminium attacks and it is being investigated as anode coating material in solid oxide fuel cells (SOFCs).

In this study, high purity nickel nitrate and aluminium nitrate salts were used to produce spherical $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite particles via Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) method. High purity metal salts were used to prepare a precursor aqueous solution and concentration of solutions were 0,1M, 0,2M and 0,4M. Air flows of 0,25 l/min, 0,5 l/min and 1 l/min were used to thermal decomposition process at 600°C , 800°C , 1000°C . Precursor solution was atomized a high frequency ultrasonic atomizer with a frequency of 1.7 MHz. Yield $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite particles were subjected to X-ray diffraction analyses (XRD) for phase analysis, crystalline size and crystal structure, Scanning Electron Microscopy (SEM) for particle size and morphology, Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) for mass of ratio determination, Vibrating Sample Magnetometer (VSM) for magnetic properties and photoreactor for photocatalytic properties.

The morphology of the particles is almost spherical. According to EDS results, it is determined that there are only Ni, Al and O elements with no impurity into the particles. At the end of characterization studies, optimal initial solution concentration and operating temperature were designated. It is clearly seen that, magnetic properties of particles were not changed with the changing concentration and removal rate of the methylene blue under the UV-C ray was determined with using photocatalytic tests.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda gösterdiği hızlı gelişim ile kendine bilim dünyasında oldukça önemli bir yer edinmiş olan nanoteknoloji; havacılık, kimya, çevre, fizik, biyoloji, tıp, yapı ve inşaat, enerji gibi birçok sektörde varlığını etkin bir biçimde göstermektedir. En genel tanım ile nanoteknoloji, nanometre boyutundaki malzemelerin tasarımı, üretimi, karakterizasyonu ve bu malzemeler elde edilen fonksiyonel sistemlerin uygulamalarını inceleyen interdisipliner araştırma geliştirme faaliyetlerinin tümünü temsil etmektedir [1-3].

Nanopartiküller, 100 nm ve daha küçük boyuta sahip partiküller olarak tanımlanmaktadır. Boyutları gereği nano yapıların tabi olduğu kanunlar klasik fizik kanunlarıyla açıklanamamaktadır. Klasik fizik kanunlarının açıklamakta yetersiz kaldığı bazı noktalarda kuantum fiziği ve mekaniği gerçekçi yaklaşımlar ortaya koymuştur. Bu yaklaşımlar ile beraber nanoteknolojiye olan ilgi artmış ve çok büyük bir pazar payına sahip bir alan haline gelmiştir. Nanopartiküllerin üretimi, karakterizasyonu ve özelliklerinin incelenmesi ile bu yapıların üstün özelliklerinin açığa çıkması hedeflenmektedir [4-9].

Aktif metal özelliği gösteren nano partiküller ile metal oksit nanopartiküllerin aynı yapı içinde elde edilmesi birçok mühendislik uygulamasında tercih edilen bir durumdur. Özellikle katalitik ve fotokatalitik uygulamalar için farklı metal oksit yapılar içeren katalizörler büyük bir öneme sahiptir. Bu doğrultuda üstün katalitik özellikleri ile öne çıkan NiO ve Al₂O₃ bileşenlerinden oluşan ters spinel NiAl₂O₄ yapısı enerji alanında çok önemlidir [19-28].

Mikron altı ve nano boyuttaki farklı birçok nanopartikülün dar boyut aralığında, aglomere olmadan küresel morfolojide sürekli ve ekonomik olarak üretilebilmesini sağlayan Ultrasonik Sprey Piroлиз (USP) yönteminde temel olarak, aerosol damlacığının oluşumu ile damlacığın fırın ortamında termal parçalanma / redüksiyon sonucunda nihai ürüne dönüşümü esas alınmaktadır. Elde edilen ürünün özellikleri

Çözelti konsantrasyonu, sıcaklık, ultrasonik atomizörün frekansı ve taşıyıcı gaz debisine bağlı olarak değişmektedir [10, 11].

Bu çalışmanın amacı; Ultrasonik Sprey Piroiliz (USP) yöntemi ile NiAl_2O_4 nanokompozit partiküllerini katalizör sektörüne yönelik üretmek, karakterizasyon çalışmalarını yapmak ve optimum şartlarda üretilmiş NiAl_2O_4 nanokompozit partiküllerinin manyetik ve fotokatalitik özelliklerinin belirlenmesidir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Nanoteknoloji

Nanoteknoloji kavramı; evrende var olan nesnelerin niceliklerinin ölçümü, tanımlanması ve karakterize edilmesi ile birlikte, bu nesnelere ait özelliklerin daha derin bir bakış açısı ile incelenmesini öngörmektedir [8]. Literatürdeki nanoteknoloji kavramı ise, teknolojinin her bir alanının nano ölçekte incelenmesini esas alarak, nano boyuttaki malzemelerin üretimi, karakterizasyonunu nanobilim ile birlikte ele almaktadır. Uluslararası Standartlar Birliği'nin tanımına göre ise Nanoteknoloji, bir veya daha fazla boyutu 100 nm altındaki maddeleri ve prosesleri anlamak ve kontrol etmek olarak belirlenmiştir. Nano boyuttaki malzemeler; hassas ve kontrollü olarak işlenilip, modelleme ve üretim temelli yeni sistemlerde kullanılmaya yönelik gelişmiş özelliklere sahip malzeme, cihaz ve sistemler oluşturmak amaçlı kullanılmaktadır [9]. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde atomlar ya da moleküller arasında mikron altı boyut aralığında ortaya çıkan nano yapıların entegrasyonu da nanoteknolojinin kapsamı içerisinde yer almaktadır. 21. yüzyılın başlarından itibaren nanoteknolojinin ekonomi ve toplum üzerindeki etkisi; yarı iletkenler teknolojisi, bilgi teknolojileri ve moleküler biyoloji ile karşılaştırılabilir hale gelmiştir.

Nanoteknolojinin bilim ve teknoloji alanındaki araştırmaları; malzeme bilimi ve imalatı, tıp uygulamaları, yapı ve inşaat, enerji üretimi ve depolama, biyoteknoloji, bilgi teknolojileri ve ulusal güvenlik alanlarında atılımlar vaat etmektedir [2]. Söz konusu olan atılımların altında yatan temel sebepler ise maliyet azaltıcı bir teknik olması, yüksek performans göstermesi ve üretim süresini kısıtlaması olarak ifade edilebilir. Daha küçük boyutlara sahip cihazlar daha az malzeme kullanımına sebep olacak ve maliyetler azalacaktır. Ayrıca küçük boyutlar daha yüksek performans ve daha kısa işlem süresini mümkün kılacaktır.

Ülkemizde ise nanoteknoloji kavramı henüz çok yeni olmakla beraber gerçekleştirilen çalışmalar ile nanoteknoloji alanında gerekli altyapıların kurulmaya

başlanması ve üniversitelerde araştırma merkezlerinin açılması ile ağırlıklı olarak, nanopartiküller, ileri teknoloji seramikleri, nanokompozitler, yarıiletkenler ve ileri teknoloji polimerleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır [4, 6].

2.2 Nanoteknolojinin Uygulanma Alanları

Nanoteknoloji, interdisipliner bir bilim dalı olup, diğer bilim dalları ile sürekli etkileşim halinde bulunması sayesinde onlarla birlikte gelişim göstermektedir. Özellikle 21. yüzyılda nanoteknolojinin gelişimi inovatif teknolojiler ile stratejik bir değer kazanmaktadır. Bu gelişim yaşam standartlarını yükselterek, hayat kalitesini iyileştirmeye yönelik bir etki yaratırken, nanoteknoloji dünyada enerji, yapı ve inşaat, gıda ve tarım, sağlık, su arıtma, hava kirliliği ve giderilmesi, çevre gibi birçok uygulama alanında kendine yer bulmaktadır [3,14]. Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2’de nanoteknolojiye ait uygulama alanlarına örnek verilmiştir.

Çizelge 2.1: Günümüzde nanoteknolojinin en yaygın 10 uygulama alanı ve örnekleri [16].

Uygulama Alanı	Örnek
Enerji üretimi, dönüşümü ve depolanması	Karbon nanotüplere dayalı yeni hidrojen depolama sistemleri ve diğer hafif malzemeler Fotovoltaik hücreler ve organik ışık yayan cihazlar Güneş pillerindeki kompozit film kaplamalar için karbon nano tüpler Hidrojen üretimi için nano katalizörler Membranlar
Tarımsal verimlilik	Çiftlik hayvanları için besinlerde ve ilaçlarda, bitkiler için gübrelerde ve verimli sulamada kullanılan nanoporoz Zeolitler Zararlı ot öldürücü ilaçların taşınmasında nanokapsüller Bitki sağlığı ve toprak kalitesini izlemede kullanılan nano sensörler Toprağın temizlenmesinde kullanılan nano magnetler
Su arıtma	Suyun temizlenmesinde kullanılan nanomembranlar Patojenlerin ve kirliliğin tespitinde kullanılan nanosensörler Suyun temizlenmesinde kullanılan nanoporoz Zeolitler ve polimerler Su arıtımında kullanılan manyetik nanopartiküller Su kirleticilerin katalitik indirgenmesinde kullanılan TiO ₂ nanopartikülleri

Çizelge 2.2: Günümüzde nanoteknolojinin en yaygın 10 uygulama alanı ve örnekleri (Çizelge 2.1 devamı) [16].

Uygulama Alanı	Örnek
Tıbbi teşhis	Nanoliter sistemler Karbon nanotüplere dayanan nanosensörler Nanosensörlerde kullanılan manyetik partiküller HIV-1 ve kanser teşhisinde kullanılan antikör-dendrimer bağlayıcılar Teşhiste kullanılan nanokablolar ve nanosensörler Görüntü almayı hızlandıran nanopartiküller
İlaç taşıyıcı sistemler	Yavaş ve sürdürülebilir ilaç dağıtım sistemleri için nanokapsüller, lipozomlar, dendrimerler, bucky küreleri, nanobio magnetler,
Gıda	Paketlemede kullanılan plastik filmler için nanokompozitler Temizlikte kullanılmak üzere antibakteriyel nano emülsiyonlar Patojen tespitinde kullanılan nanoteknoloji biosensörler
Hava kirliliği	Otomatik temizleme sistemlerinde hava kirlleticilerinin fotokatalitik indirgenmesinde kullanılan TiO_2 nanopartiküller Daha verimli katalitik konverterler için nanokatalizörler Toksik maddelerin ve kaçakların tespitinde nanosensörler Gaz ayırmada kullanılan nano cihazlar
Yapı ve inşaat	Asfalt ve betonu sızıntı suyuna karşı daha dayanıklı hale getiren nanomoleküler yapılar Ultraviyole ve kızılötesi ışınları bloke eden ısıya karşı dayanıklı nano malzemeler Kaplamlar, yalıtım malzemeleri ve yüzeyler için nanomalzemeler Kendi yüzeyini temizleyebilen bioaktif kaplamalar
Tıbbi sensörler	Kolesterol, CO_2 , ve glikoz sensörlerinde nanotüpler, homeostazi görüntüleme
Zirai mücadele	Haşere tespitinde nanosensörler, zirai ilaçlarda nanopartiküller

2.2.1 Enerji

Nanoteknoloji, çevre dostu yöntemler ile enerji sektöründe büyük bir kullanım potansiyeline sahiptir. Ayrıca yenilenebilir enerji üretimini yeni teknolojik çözümler ile optimize etmekte ve sürdürülebilir enerji kaynakları ve küresel iklimin korunması konusunda enerji sektöründeki atılımları büyük önem kazanmaktadır. Nanoteknolojinin enerji alanındaki uygulamalarına örnek verilecek olursa; enerji tüketimini azaltan nanoteknoloji esaslı yalıtım ürünleri, yüksek etkili bir aydınlatma sistemi olan LED teknolojisi, yüksek enerji verimliliğine sahip bilişim ve iletişim

teknolojisinin ürünü olan nanokablolar ve ulaşım araçlarında kullanılan hafif ve mukavemetli sert malzemeler bu alandaki en önemli örneklerdir. Nanoteknolojinin enerji alanındaki potansiyel uygulama alanları; enerji üretimi, enerji dönüşümü, enerji depolama ve enerji kullanımı başlıkları altında incelenmektedir. Son yıllarda yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtlar ve nükleer enerji alanlarında nanoteknolojik yenilikler ile ileri seviyelerde gelişim gözlenmiştir. Bunun yanında gaz türbinleri, hidrojen jeneratörleri ve termoelektrik elemanlarda; intermetalik nano kaplamalar, nano katalizörler ve nano yapıli kompozitler kullanılmaktadır. Enerji depolama ve yalıtımında kullanılan kapasitörler, bataryalar ve yakıt tanklarında nano poroz, nanokompozit ve nano katalist malzemelerin kullanımı ile bu alanlarda önemli ölçüde bir ilerleme görölmektedir [14, 17].

2.2.2 Sağlık

Nanoteknoloji sağlık alanında, tanısal görüntüleme ajanları, ilaç taşıyıcı sistemler, termal terapi ajanları, sensörler, ekranlar, yüksek performanslı X-ışın tüpleri, doku mühendisliğı, arayüz patojen tespit sistemleri ve kompakt elektronik sistemler de dahil olmak üzere oldukça geniş bir potansiyel kullanım alanına sahiptir. Nano partiküller içeren ileri teknoloji malzemeler, hücre içlerine girerek fizyolojik engellerin aşılmasını kolaylaştırmaktadır. Nano tıp, hücrelerin ve moleküllerin içindeki nano etkileşimler ile moleküler ve hücresel düzeydeki sorunları tespit etme potansiyeline sahiptir. Ayrıca nanoteknoloji sayesinde tümörlerin erken tespiti ve daha etkin tedavi yöntemleri mümkün hale gelmiş, kanser tedavilerinin başarı oranı artmıştır. Nanoteknolojinin sağlık alanındaki yenilikleri;

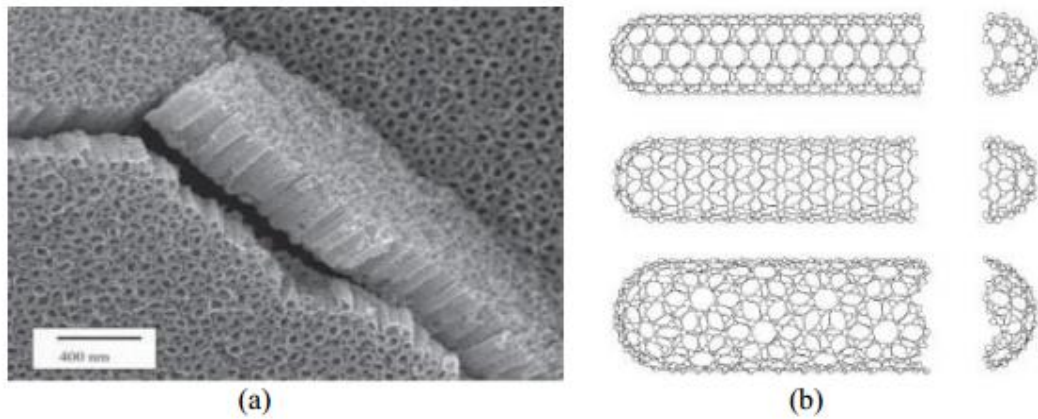
- Tedavi sistemlerinde hedef organa ulaşmak için ilaç dağıtım ve salınım sistemleri tasarlama,
- Düşük dozajlarda ilaç kullanımı ile toksin oranının büyük oranda azaltılması,
- Belirli bir ilacın yavaş doz ve sürekli salım ile vücutta dağıtım veriminin arttırılması,
- Temel yapı hücreleri yanı sıra, besin ve atıkların vücuttan uzaklaştırılması için oksijen verilmesini sağlayan destek dokunun büyütölmesi,
- Manyetik ve paramanyetik nanopartiküller kullanılarak ileri tıbbi görüntüleme sağlayan manyetik rezonans görüntüleme (MRG) ile hedef

görüntünün izlenmesi, dokulara zarar verilmeden kanser hücrelerini çevreleyen nano parçacıkların ısıtılması, şeklinde sıralanabilir [3, 16, 18].

Nanoteknolojinin diş sağlığı alanında da uygulamaları mevcuttur. Dental implantlar, kozmetik cerrahi, dijital dişçilik, lazer kullanımı; dişçilikte kullanılan yöntemler ve iyileşme süreleri üzerinde büyük bir değişim yaratmıştır. Nanopartiküller içeren kompozit dolgu malzemeleri sayesinde dolguların aşınma direnci ve dayanıklılıkları artmıştır. Ayrıca antibakteriyel Ag nano partiküller içeren diş macunlarının çürükleri önlemede iki kat etkili olduğu belirtilmektedir [12].

2.2.3 İnşaat ve mimari

Nanoteknoloji her alanda olduğu gibi yapı ve inşaat alanında önemli yenilikler getirmektedir. Buna en basit örnek olarak karbon nano tüpleri gösterilebilir. Karbon nano tüpler, moleküler düzeninin çok düzgün olması dolayısıyla çelikten 100 kat daha güçlü bir nano malzemedir (Şekil 2.1). Ayrıca karbon atomlarının diğer malzemeler ile moleküler bağ oluşturabilme yeteneği yeni yalıtkan, yarı-iletken ve iletken malzemelerin önünü açmıştır. Kaplama, yalıtım malzemeleri ve paneller üzerinde nano malzemeler denenmekte olup; yeni gelişmeler enerji, ışık, güvenlik ve sağlamlık anlamında özellikleri çok gelişmiş yeni malzemeler elde edilmesi an meselesi olarak görülmektedir [15].



Şekil 2.1: Nano tüp örnekleri (a) TiO₂ nano tüpler, (b) farklı karbon nano tüp örnekleri [11].

2.2.4 Gıda ve tarım

Tarımsal ve endüstriyel gıda üretimi ile tüketiminin her aşaması nanoteknolojik gelişmelerden büyük oranda etkilenmektedir. Bu gelişim ve uygulamalar ile daha

kaliteli ürünler sürdürülebilir gıda üretimi ile üretilmektedir. Nanoteknolojik uygulamaların gıda ve tarım sektörüne sağladığı katkılar;

- Sıcaklık veya nem gibi çevresel koşullara tepki veren akıllı gübreleme teknikleri ile verimi arttırma,
- Daha fazla çevre dostu tarımsal üretim teknikleri sayesinde gübre tüketimini azaltma,
- Nano sensörler yardımıyla minimum atık ile çalışan sistemler ile gıda kalitesini arttırma,
- Temel vitamin ve mineraller içeren besinlerdeki biyoyararlılığı arttırma,
- Daha uzun raf ömrü ile patojen kontrolünü arttırma ve besinlerin bozulmalarını azaltma, şeklinde sıralanabilir [3, 16].

2.2.5 Su arıtma

Nanoteknolojinin ve nanomalzemelerin su arıtma teknolojilerine getirdiği yenilikler;

- Sudaki kirleticilerin nanosensörler ile daha etkili tespit edilmesi,
- İçme suyundaki ağır metalleri ve kirleticileri azaltarak yok etmesi,
- Membran sistemlerinde seçiciliği arttırma,
- Sürtünmeyi azaltarak reaksiyonlar için yüzey alanının arttırılması, şeklinde ifade edilmektedir [3, 14, 16].

2.2.6 Çevre

Nanoteknolojik gelişmeler, hava kirleticilerin giderilmesi ve su arıtma teknolojilerinin etkinliğini arttırma konusunda önemli katkılar sağlamaktadır. Bu gelişmeler mevcut çevresel iyileştirme teknolojisi içine dahil olarak ilerlemektedir.

Nanoteknolojinin çevresel iyileştirme uygulamalarına katkısı;

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

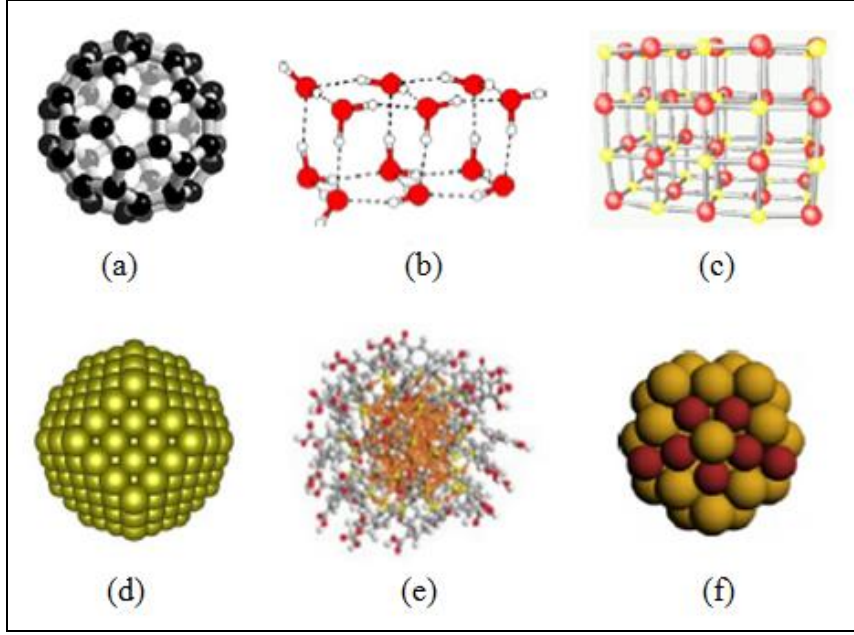
Ayrıca yakıt verimliliğini arttırmak ve hava kirleticilerini azaltmak için de seramik tabanlı nanomalzemeler ve nano ölçekli metal katalizörler kullanılmaktadır [3, 17].

2.3 Nanopartiküller

Nano partiküller yüzyıllar boyunca özellikleri farkında olunmadan da olsa çok geniş bir alanda kullanılmışlardır. Ortaçağda Romalılar renkli nano partiküller kullanırken, koloidal altın nanopartiküller Mısırlılar tarafından kozmetiklerde kullanılıyordu. Ayrıca Mısırlılar seramik sırlara metalik parlaklık vermek için gümüş ve bakır nano partiküllerini kullanmışlardır. Yakın geçmişte ve günümüzde kullanılan dijital kameralarda gümüş nano partikülleri kullanımı fotoğrafçılık adına büyük önem taşımaktadır [5]. Nano partiküllerin tanımına ait birçok yaklaşım söz konusudur. En genel anlamda nano partiküller, atom, iyon veya molekül kümelerinin oluşturduğu 1-100 nm boyut aralığındaki çok küçük parçacıklar olarak tanımlanmaktadır. Diğer bir yaklaşım ise nano partikülleri tanımlarken daha geniş bir boyut aralığını tanımlamış ve 1 nm ile 1 µm boyut aralığını esas alarak nano partikülleri tanımlamıştır. Boyut, şekil, yüzey özellikleri ve atomik dizilimleri hacimsel malzemelerden farklı olan nanopartiküller beklenmeyen fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedirler. Yüksek yüzey/hacim oranı bu yapılara üstün mekanik, optik, manyetik, elektriksel ve termal özellikler kazandırmaktadır. Süper iletkenler, katalizörler, ilaç taşıyıcılar, manyetik malzemeler, sensörler ve pigment gibi birçok uygulamada nanopartiküllere olan ilgi günden güne artmaktadır. Her nano partikül, bulunduğu ortama ve üretim yöntemlerine göre bulundukları boyut aralıkları ve morfolojileri farklılık göstermektedir. Bu farklılıklar, nano partiküllerin uygulama alanlarının farklılaştırılması ve şekillendirilmesi açısından oldukça önem taşımaktadır [9].

Nano partiküller, kendilerini oluşturan atomların özelliklerine göre sınıflandırılabilirler. Örnek olarak zayıf bağlı moleküler nano partiküller, kovalent bağlı yarı iletken nano partiküller, elektrostatik bağlı iyonik nano partiküller ve metalik nano partiküller Şekil 2.2’de gösterilmektedir.

Nano partiküller süresiz enerji seviyelerine sahip küçük moleküller ile sürekli enerji seviyelerine sahip çoğunluk malzeme arasında belirli bir aralıkta köprü görevi görürler. Genellikle çoğunluk malzeme ve ayrık küçük moleküllerden temel farklılıklar gösteren nano partiküller, aynı zamanda yeni bir tür malzeme de oluşturmaktadır [5, 17].



Şekil 2.2: Nano partikül örnekleri (a) Fullerenler, (b) Moleküler nano partikülleri, (c) iyonik nano partiküller, (d) Metal nano partiküller, (e) pasifleştirilmiş nano partiküller, (f) Nano alaşımlar [5].

2.3.1 Nikel / Nikeloksit nanopartikülleri

Nano seviyedeki metal partiküller; elektronik, optik, manyetik depolama, tıbbi tanı, katalizörler ve manyetik sıvılara kadar pek çok uygulama alanına sahiptir. Demir grubu metaller demir, nikel ve kobalt nano partikülleri manyetik özelliklerinden dolayı son derece ilgi çekici hale gelmiş ve kendilerine çok geniş uygulama alanı bulmuşlardır. Son yıllarda nikel nano partiküller; nano tüp, nano çubuk, nano prizma ve altıgen tanecik gibi birçok farklı formda üretilebilmektedir [22-30, 48-53]. Nikel nano partikülleri yaygın olarak katalitik, iletken ve manyetik malzeme uygulamalarında kullanılmakta ve gelişim göstermekte, üretim yöntemi ve çalışma parametreleri oldukça önem kazanmaktadır. Düzenli nano partikül üretmek, partikül boyutunu ve morfolojisini kontrol altına alarak, uygulama alanına göre en uygun üretim yöntemini belirleyerek gerçekleştirilmektedir [22]. Nikel nano partiküllerinin üretim yöntemleri ise; nikel tuzlarının kimyasal redüksiyonu, mekanik öğütme, sonokimyasal yöntem, piroliz, elektrokimyasal çöktürme ve hidrazin yöntemi olarak verilmektedir [9, 37].

2.3.2 Alümina nanopartikülleri

Alüminyum oksit yada alümina (Al_2O_3) birçok önemli fiziksel özelliklere sahip olması nedeniyle endüstriyel uygulamalarda büyük bir öneme sahiptir. Genel olarak

alümina yüksek sertliğe (Mohs skalasında 9), yüksek aşınma dayanımına sahiptir ve sadece çok yüksek stres değerlerinde kristal formda dislokasyonlar göstermektedir. Mükemmel yalıtım kabiliyetine sahip olup, iletim ve valans bantları arasındaki geniş boşluklar göz önüne alındığında bir yarı iletken olarak değerlendirilebilir. Ergime noktaları çok yüksektir (α -alümina için 2327K) ve bir refrakter oksittir. Ancak güçlü asitlere, buhara ve sodyuma karşı korozyon dayanımı ve termal şok direnci düşüktür. Alümina ve alümina esaslı malzemeler çok farklı alanlarda kullanılabilmektedir. Genellikle adsorban, moleküler eleme ve filtre, optik, elektronik ve manyetik aygıtlarda, ilaç taşınmasında ve ayırımında, katalitik malzeme olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca alüminyum ve alüminyum spinellerden oluşan kompozit malzemeler havacılık ve otomotiv endüstrilerinde incelenmektedir. Bunun nedeni yüksek sertlik ve mukavemetleri, aşınma ve termal dayanımları ile düşük üretim maliyetleridir. Alüminyum matrisli kompozitler ile ilgili araştırmalar enerji korunumu ve ağırlık azaltılması planlanan uygulamalarda kullanılması için devam etmektedir [25, 39, 54].

2.3.3 Nikelalüminat nanokompozit partikülleri

Alümina diğer metal oksitler ile kombine edildiği zaman yapısı ve sahip olduğu özellikler belirgin bir şekilde değişmekte ve kullanılabileceği alanlar inanılmaz biçimde fazlalaşmaktadır.

Metal alüminat nanokristalin tozlar genellikle katı hal reaksiyonları ile yüksek sıcaklıkta üretilmektedir. Ancak yüksek sıcaklık nedeni ile elde edilen tozların yüzey alanı küçüktür. Birlikte çöktürme, polimerik çözelti metodu, yakma ve sol-gel metotları çözelti bazlı metotlardır. Bunun yanında solvotermal sentez, süper kritik metot, sprej piroliz, alev sentezi, termoliz, kimyasal buhar çöktürme ve sonokimyasal gibi yöntemler de kullanılmaktadır [21-39].

2.4 Nanokompozit Partiküller

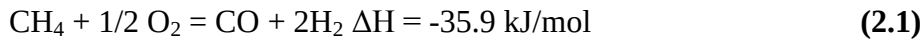
Son yıllarda ileri teknoloji malzemelere duyulan ihtiyaç ile nano boyutlu malzemeler modern araştırmaların odağı olmuştur. Nanomalzemeler, 100 nanometrenin altında boyutları ile mükemmel optik, elektriksel, katalitik, biyolojik ve mekanik özellikleri ile pek çok sektörde kendine uygulama potansiyeline sahiptir. Nanokompozit terimi ilk olarak 1980li yılların başlarında ortaya atılmıştır. Bu tarife göre nanokompozitler,

en az bir fazın nano boyutta olduğu çok fazlı bileşiklerdir. Nanokompozitler içerdđđ farklı yapı ve bileşimler sebebiyle nanomalzemelerden farklı yeni malzemeler oluşturarak farklı ve önemli özellikler sağlarlar. Bu özellikler elektrik-elektronik, mekanik, optik, manyetik, biyolojik, fotoaktif ve katalitik özellikler olarak ifade edilebilir [17]. Ayrıca sahip oldukları farklı yapı ve özellikler sebebiyle bu malzemeler multifonksiyoneldir. Molibden esaslı bazı nanokompozitlerin endüstriyel ergitme teknolojisinde üstün elektromekanotermal uygulamalarda kullanılması bu duruma örnek olarak gösterilebilir [5]. Nanokompozitler, metal ve seramik nanokompozitleri, polimer esaslı veya polimer ile doldurulmuş nanokompozitler ve doğal nanobiyokompozitler şeklinde sınıflandırılmaktadır. Günümüzde özellikle nano boyutta dolgu malzemesiyle doldurulmuş nanokompozitler giderek artan uygulama alanına sahiptir.

2.5 Nano Katalizör ve Sentez Gazı Üretimi

Doğalgazın (metan) H₂ ve CO karışımı olan ve sentez gazı olarak bilinen gaza çevrimi birçok enerji çevrimi teknolojisinde önemli bir adımdır. Genellikle ham petrolün rafinasyonu ile üretilen çeşitli yakıtların (fuel gaz, LPG, benzin, nafta, dizel gibi) üretiminin ilk aşaması doğalgazın sentez gazına dönüştürülmesidir. Sentez yakıtları dışında sentez gazı yaygın olarak amonyak, etilen glikol ve yakıt pilleri kullanılan metanol üretiminde kullanılır. Son yıllarda bu konu üzerine birçok araştırma yapılmış ve önemli yatırımlar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca doğalgazın veya sıvı hidrokarbonların sentez gazına çevrimi tüm yakıt işleme sistemlerinde mevcut olup geleceğin hidrojen ekonomisini yönetmek üzere geliştirilmektedir. [56-58]. Sentez gazından elde edilen ürünler Şekil 2.3’de ayrıntılı olarak belirtilmiştir.

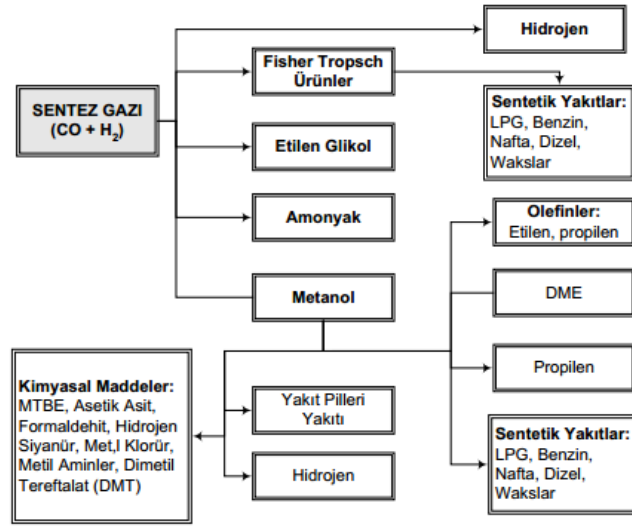
Günümüzde sentez gazı üretiminde en çok kullanılan yöntem metan işlenmesidir. Metandan sentez gazı üretimi Eşitlik 2.1 ile açıklanmıştır:



Bu reaksiyonlar sırası ile buhar düzeltimi, CO₂ işlenimi ve kısmi oksidasyon olarak bilinmektedir.

CH₄ kısmi oksidasyonunda kullanılan iki yöntem vardır: katalitik ve katalitik olmayan proses. Katalitik olmayan prosesin hali hazırda ticari kullanımı mevcuttur. 30-100 atm basınç ve 1573K civarında çalışıldığından operasyon maliyeti çok

yüksektir. Buna karşılık, katalitik proses daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilmektedir.



Şekil 2.3: Sentez gazından elde edilen ürünler [56].

Verimlilik ve ekonomi bakımından geleceğin sentez gazı üretim tekniği olarak görülmekte ve birçok araştırma yapılmaktadır. Metanın katalitik kısmi oksidasyonu buhar düzeltimi tekniğine göre önemli oranda ucuz bir yöntemdir. Eşitlik 3 ile ifade edilir, metan bir katalizör yatağında oksijen ile reaksiyona girer ve H_2/CO oranı yaklaşık 2 olan bir sentez gazı üretimi gerçekleşir. 1 ms gibi kısa reaksiyon sürelerinde ve daha küçük boyutlara sahip ve daha basit reaktörler ile metanın tamamının çevrimi mümkündür [59, 60]. Platin grubu metallerin (çeşitli support metalleri üzerinde) aktif olduğu bilinmektedir (Rh,Ru,Pd,Pt,Ir). Rh en aktifleri ve deaktivasyona karşı en dayanıklı olanlarıdır. Ancak bu tip katalizörler pahalıdır. Endüstriyel açıdan alternatif tipler aranmaktadır. Özellikle alümina destekli Ni katalizörler ucuz olduklarından ve metan çevriminde aktif olduklarından öne çıkmıştır [54].

2.6 Fotokataliz ve Fotokatalizörler

En genel anlamda ışık ışınları altında kataliz işlemi olarak tanımlanan fotokataliz; atmosferdeki CO_2 konsantrasyonunun aşırı artmasına bağlı olarak ortaya çıkan küresel ısınma, NO_x ve SO_x gazlarının neden olduğu asit yağmurları ve fosil yakıt kullanımı nedeni ile oluşan çevresel problemler gibi günümüzün en önemli çevresel

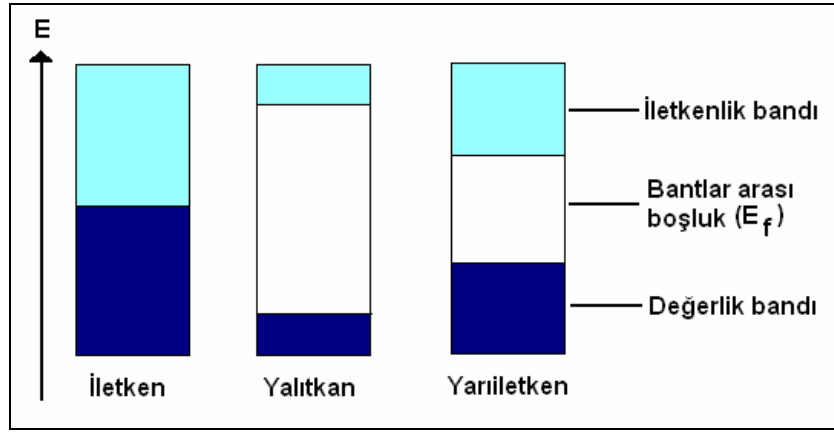
problemlerinin çözümünde kullanılan bir yöntemdir. Fotokatalizör ise ışık ile etkileştiğinde aktif hala geçerek, kuvvetli indirgen ve/veya yükseltgen aktif yüzeyler oluşturan yarı iletken malzeme olarak tanımlanabilir. İdeal bir katalizörde aranılan özellikler; yüksek fotoaktiviteye sahip olması, toksik yapıda olmaması, kolay sentezlenebilir ve ucuz olması, kimyasallar ve dış etkilere etkilenmemesi, görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınlar ile aktif hala geçebilmesi ve geniş yüzey alanı ile nano boyutta kristal yapıya sahip olmasıdır [41, 42].

Fotokataliz; homojen ve heterojen kataliz olarak ikiye ayrılmaktadır. Homojen fotokataliz, katalizörün sıvı ortamda çözünmesiyle meydana gelmektedir. Reaktanların çözünmüş ortama katılmasının ardından foton ile uyarılır ve parçalanma oluşur. Heterojen katalizde ise; reaktan ortamında disperse halde bulunan katı formda yarı iletken partiküller, foton enerjisini absorplayarak redoks reaksiyonlarını gerçekleştirir. Heterojen katalizörler; katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeyinde, gaz fazında, sulu çözeltide veya saf organik sıvı fazda etkili olabilirler. Genel olarak, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, yükseltgenme, suların arıtılması, bakterilerin, virüslerin, gaz kirliliklerinin ve kötü kokuların katalitik olarak parçalanarak uzaklaştırılması gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır [42].

Heterojen fotokatalizör olarak yarı iletken malzemeler yaygın biçimde kullanılmaktadır. Yarı iletken malzemeler “bant teorisi” ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilmektedir. Bant teorisine göre, tüm malzemeler “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonudur ve malzemeler bu seviyelerin yani bantların arasındaki enerji boşluklarına göre sınıflandırılır. İletken malzemelerde değerlik ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumdadır. Yalıtkan malzemelerde iki bant arasında büyük bir enerji farkı mevcuttur. Yarı iletken malzemelerde ise bu enerji farkı yalıtkan malzemelere göre daha azdır. Elektronlar termal, elektriksel veya ışık gibi dış etkenler yardımı ile değerlik bandından iletkenlik bandına geçebilmektedir. Eğer elektron bir banttan diğerine ışık ile geçiyorsa bu malzemelere “fotokatalizör” adı verilir. Daha detaylı olarak, eğer yarı iletken malzeme üzerine düşen ışının enerjisi, yarı iletken malzemenin bant aralığından büyük ise tam dolu değerlik bandından iletkenlik bandına elektron transferi gerçekleşir. İletkenlik bandına geçiş, bir negatif yüklü elektron(e^-) ve pozitif yüklü boşluk (h^+) çifti (e-h çifti) meydana getirir. Bu elektron ve boşluklar, hedef maddelerde oksidasyon ve redüksiyon gerçekleşmesini sağlar. Sahip olduğu

elektronu iletkenlik bandına gönderip pozitif olarak yüklenmiş haldeki değerlik bandında oksidasyon, değerlik bandından gelen elektron ile negatif yüklenmiş haldeki iletkenlik bandında da redüksiyon gerçekleşir.

Ancak elektronun uyarılmadan önce değerlik bandında bulunduğu konuma geri dönme ihtimali de mevcuttur. Bu durum fotokatalitik verimin düşmesine neden olur. Fotokatalitik uygulamada, uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi, sadece redüksiyon reaksiyonunu değil, değerlik bandındaki boşluğun oksidasyon reaksiyonunu da etkiler. Ayrıca elektronun değerlik bandına geri dönme hızının, elektron-boşluk çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik uygulamanın maksimum verimi hakkında bilgi vermektedir [41, 62]. Şekil 2.4’de iletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları belirtilmiştir.



Şekil 2.4: İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları [62].

TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, NiO, ZrO₂ ve CdS gibi oldukça fazla sayıda metal oksit ve sülfürleri yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Fotokatalitik aktiviteyi belirleyen en önemli faktör bant boşluğu enerjisi yani elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılmasını sağlayan bant boşluğu enerjisi yarı iletkenlere özgü sabit bir değer olup, her bir yarı iletken için farklı bir değer almaktadır [43-46].

2.7 Manyetizasyon ve Manyetik Nano Partiküller

Tüm malzemeler atomik yapılarına ve ortam sıcaklığına bağlı olarak kendilerine özgü manyetik davranışlara sahiptir. Bu davranışlar; diamanyetik, paramanyetik, ferrimanyetik, antiferromanyetik ve ferromanyetik olarak 5 grupta incelenmektedir.

Diamanyetik malzemeler, sürekli (dipol) manyetik momente sahip olmayıp dış manyetik alan arttıkça bu alana zıt yönde manyetik moment kazanan malzemelerdir. Dış manyetik alan kaldırıldığında eski durumlarına dönerler. Bu tip malzemelerin manyetik alınganlıkları sıcaklıktan bağımsızdır.

Paramanyetik malzemeler, çiftleşmemiş elektron spinlerine sahip malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Çiftleşmemiş elektron spinlerine sahip malzemeler sürekli manyetik momente sahip olup herhangi bir dış manyetik alan mevcut olmadığı sürece net manyetik momente sahip değildir. Dış manyetizasyon ile beraber manyetizasyon oluşmakta ve paramanyetik malzemelere zıt olarak uygulanan alan kaldırıldığında manyetizasyon pozitif kalmaktadır.

Antiferromanyetik malzemelerde net manyetik momentler değiş tokuş enerjileri dolayısıyla birbirlerine ters ve eşit olarak yönlenebilmektedir. Dış manyetik alan arttırıldığında mıknatıslanma eğilimi artmaktadır.

Ferrimanyetik malzemelerin özellikleri antiferromanyetik malzemelere benzemekle beraber alt örgülerin manyetizasyonları aynı değildir. Değiş tokuş etkileşimleri manyetik momentleri paralel hale getirmekte olup bazı bölgelerde manyetik momentler genel yöneline ters olarak yönlenebilmektedir. Ferromanyetik malzemelere göre ferrimanyetik malzemeler daha düşük doyum manyetizasyon değerine sahiptir.

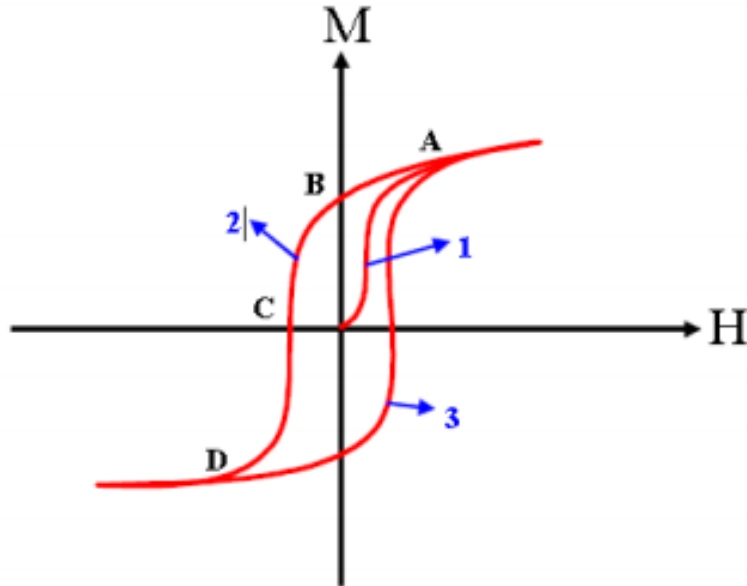
Ferromanyetik malzemelerde ise paramanyetizmada olduğu gibi net manyetizasyon sıfır olmasına rağmen manyetik momentler herhangi bir dış alan olmaksızın kısa erimli olarak aynı yöne eğilimlidir. Dış alan uygulanıp manyetik momentlerin tümü aynı doğrultuda yönlenecek halde iken dış alan kaldırıldığında momentler eski haline dönmekte ve yapı içerisinde kalıcı manyetizasyon oluşmaktadır. Ancak bu özellik “Curie sıcaklığı (T_c)” altında geçerlidir. Bu sıcaklığın üzerinde yönlenecekler bozulmakta ve oluşan manyetizasyon kaybolmaktadır. Malzeme paramanyetik davranışa geçmektedir [48, 49].

Manyetik nano partiküller ise demir grubu metaller (Fe, Ni, Co) başta olmak üzere bunların oksitli formları, alaşımları veya bor, baryum gibi farklı malzemelerle katılandırılmış bileşiklerinden meydana gelmektedir. Bu tip nano partiküllerin üretimi termal dekompozisyon, kimyasal indirgeme, buhar çöktürme, mekanik alaşımlama ve aerosol eldesi gibi yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Sahip oldukları üstün özellikler sayesinde geniş kullanım alanına sahip olan manyetik nano

partiküllerin üretimi ve karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda önem kazanmıştır [50-53].

Manyetik nano partiküller farklı hacimsel yapılarda farklı manyetik özellikler sergilemektedir. Bu durum partikül boyutlarının manyetik domain boyutlarından daha küçük olması sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu şekilde nano partiküller tek bir domain gibi davranmaktadır. Demir grubu metaller makroskobik boyutlarda oda sıcaklığında ferromanyetik özellikler gösterirken nano boyuta inildiğinde süperparamanyetik davranışa geçmektedirler. Süperparamanyetizma makroskobik malzemelerde Curie sıcaklığının (T_c) üzerinde görülen paramanyetizma ile aynı karaktere sahip olup tek farkı bu sıcaklığın altında ortaya çıkmasıdır. Ayrıca histeresis eğrisi üzerinde yapılan çalışmalar, nano partiküller üzerinde hacimsel malzemelere göre anizotropinin ve zorlayıcı düzenin büyüklüğünün daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

Histeresis eğrileri malzemelerin manyetik özellikleri hakkında fikir veren en önemli kavramlardan biridir. Genel olarak indirgenmiş manyetik akı yoğunluğu olan B ile miktansılanma kuvveti olan H arasında ilişkiyi göstermektedir. B - H eğrisi olarak da tanımlanmaktadır [48, 60, 62]. Tipik bir histeresis eğrisi ve elde edilebilecek bilgiler Şekil 2.5’de gösterilmektedir.



Şekil 2.5: Histeresis eğrisi [49].

1 numaralı eğride sıfırdan başlayarak malzemeye dış manyetik alan uygulandığında manyetik momentler hemen yönlenmekte ve malzeme “A” noktasında doyum manyetizasyon değerine ulaşmaktadır. Bu durum malzemedeki tüm momentlerin dış alan yönünde yönlenmesi olarak tanımlanmaktadır. Manyetik alan altında malzemenin manyetizasyon değişimi histeresis eğrisinde doyum manyetizasyonu (M_s) değerine kadar artar, sabit bir değere ulaşır ve daha fazla manyetik alan uygulansa dahi manyetizasyon değeri değişmez. Dış manyetik alan sıfıra doğru azaltılmaya başlandığında (2 numaralı eğri), manyetik momentler kolay eksenleri doğrultusunda düzenlenmeye başlar; fakat uygulanan değer sıfıra geldiğinde bazı manyetik momentler tersine yönlenmeden kalır; bu bölgelerde “B” noktasındaki kalıcı mıknatıslanma veya artık manyetizasyon (M_r) oluşmaktadır. “C” noktasında dış alan ters yönde uygulanmaya devam edilirse uygulanan değerde hiçbir mıknatıslanma elde edilemez, bu durumda dışarıdan bir etkiyle malzemenin mıknatıslanması “sıfır” yapılmış olur. Histeresis eğrileri üzerinde malzemeyi manyetik doygunluk durumundan sıfır manyetize duruma götürmek için uygulanması gereken alanın büyüklüğü koersivite (zorlayıcı alan H_c) değerini belirtmektedir. Manyetik malzemelerin sert veya yumuşak karaktere sahip olmasında en ayırt edici faktör koersivite değeridir [49, 62].

2.8 Nikel Alüminat Nanokompozit Partiküllerinin Kullanım Alanları

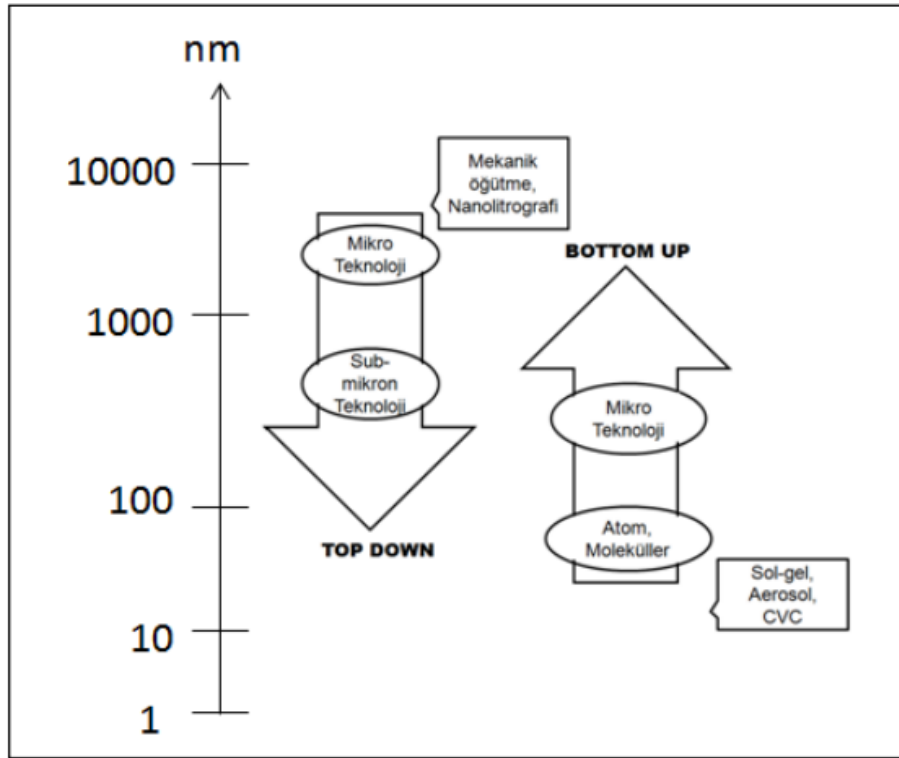
Son yıllarda hidrokarbonlar, oksijenli bileşikler ve enerji taşıyıcıları gibi kimyasalların üretiminde ve metan gazının çevrimi ile elde edilen sentez gazının ($CO+H_2$) üretiminde katalitik oksidasyon yöntemi kullanılmaktadır. Kullanılan katalizörler ile maliyetler düşmekte ve proses daha kolay hale gelmektedir. Soy metaller (Rh, Ru, Pd, Pt, ve Ir) oldukça etkili fakat bir o kadar da pahalı katalizörler olduğundan alternatif malzemeler denenmektedir. Alümina ile katkılanmış Ni katalizörler gayet etkili ve ucuzdur. Spesifik olarak, nikel alüminyum oksit hidrojenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonlarında, petrokimyasal uygulamalar için etanın etilene oksidatif hidrojenasyonunda, metan ve karbondioksitin sentez gazına çevriminde, nitrillerin hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır [16, 35-54].

Nikel alüminat ayrıca yüksek sıcaklık dayanımı ve alkali ile ergimiş alüminyum ataklarına karşı yüksek direnci ile alüminyum elektrolizinde önemli bir anot

malzemesi adayı olarak belirtilmekte ve araştırılmaktadır [25]. Bununla birlikte katı oksit yakıt pillerinde anot malzemesi olarak da kullanımı çalışılan konular arasında yer almaktadır [23, 24].

2.9 Nano Partikül Üretiminde Kabul Edilen Yaklaşımlar

Nano boyutta partikül üretiminde iki temel yaklaşım mevcuttur. Bu yaklaşımlar; yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlarıdır (Bknz. Şekil 2.6). Her yaklaşımın kendine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Ayrıca üretim ve çalışma parametreleri elde edilecek nano partikülün boyutunu, morfolojisini, kristal yapısını, kimyasal kompozisyonunu büyük ölçüde etkilediğinden, malzemeye ait spesifik özelliklerin geliştirilmesi prosesin kontrolü ile doğrudan bağlantılıdır [7, 8, 13].



Şekil 2.6: Nano partikül üretimdeki temel yaklaşımlar.

2.9.1 Yukarıdan aşağıya yaklaşımı

Bu yaklaşımın temeli, hacimsel bir malzemenin mekanik, kimyasal veya diğer enerji türleri kullanılarak nano boyuta indirgenmesidir. Bu yaklaşıma dayanan üretim yöntemleri litografi, elektrobiriktirme ve mekanik öğütme olarak tanımlanmaktadır.

Litografi, bilgisayar kartlarının ve baskılı devrelerin yapımında tercih edilen bir yöntemdir. Aynı zamanda nanolitografi olarak da adlandırılan yöntemdeki temel mekanizma, molekül skalasında yapıların bir yere biriktirilmesi veya oradan uzaklaştırılması olarak tanımlanmaktadır.

Elektrobiriktirme tekniğinin geçmişi 200 yıl öncesine dayanmaktadır. İyon yapılarını barındıran ve elektrolit olarak adlandırılan çözeltiye elektrot daldırılmakta ve elektrotta uygulanan potansiyel ile elektrot/elektrolit ara yüzeyinde elektron transferi gerçekleşmektedir. Böylelikle atomların elektrot yüzeyinde birikmesi sağlanmaktadır. Ardından redüklenen diğer atomların kendinden önceki atomlarla bir araya gelmesi sonucunda çekirdek meydana gelmektedir.

Yukarıdan aşağıya yaklaşımları arasında yaygın olarak kullanılan bir diğer yöntem ise yüksek enerjili bilyalı değirmenler ile mekanik öğütme yöntemidir. Bilyalar arasında kalan tozlar, bilyaların uyguladığı kuvvet ile kırılır ve nanometre boyutuna indirgenir. Ancak bu yöntemin en büyük dezavantajları kalan yüzey kalıntılarının kirlenmeye neden olması ve elde edilen nanopartiküllerin geniş bir boyut dağılımına sahip olmasıdır [63-67].

2.9.2 Aşağıdan yukarıya yaklaşımı

Aşağıdan yukarıya yaklaşımı, atomik veya moleküler yapıların kimyasal reaksiyon etkisiyle büyümesi ve nano düzeyde partikül elde edilmesine dayanmaktadır. Bu yaklaşım ile daha kompleks yapıya sahip nano partiküller elde edilmektedir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dayanan üretim yöntemleri, sıvı ve gaz fazından partikül elde etme şeklinde ikiye ayrılmaktadır. Sıvı fazdan nano partikül üretim yöntemleri sol-jel, kimyasal çöktürme yöntemleridir. Gaz fazından üretim yöntemleri ise kimyasal buhar yoğunlaştırma, hidroliz ve piroliz gibi aerosol temelli yöntemlerdir [66, 67].

2.9.2.1 Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, metal klorür veya alkoksitlerin düşük sıcaklıklarda sulu ayrışması ve yoğunlaşması sonucu nano partiküllerin oluşmasına dayanmaktadır. Bu yöntem ile oksit ve nano kompozit nanopartikül sentezi yapılabilmektedir. Ayrıca sol-jel yöntemi ile kaplama yapılması da mümkündür. Düşük sıcaklıklarda çalışabilme

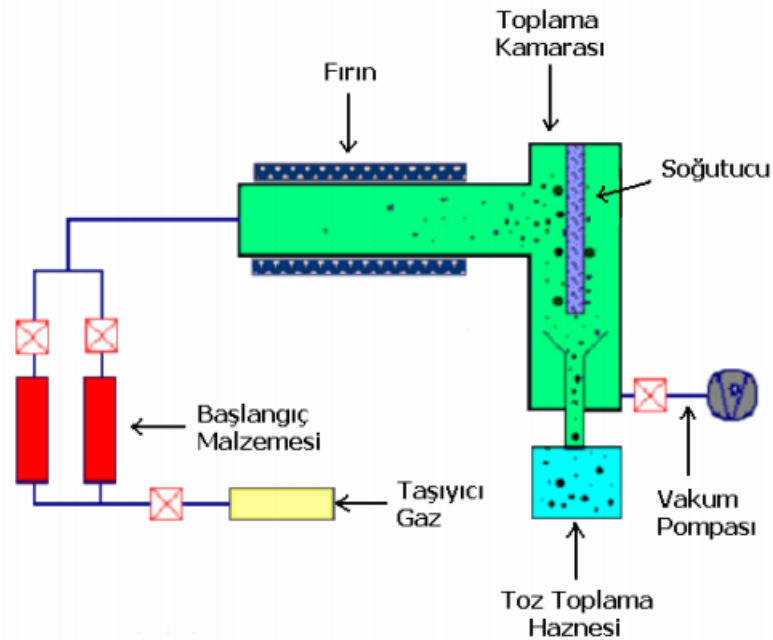
olanağı, son derece gözenekli nano malzemeler elde edilmesi ve değişik şekillerde üretim yapma imkanı sağlaması sol-jel yönteminin en önemli avantajlarıdır [67, 68].

2.9.2.2 Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme yöntemi temelde, sulu veya sulu olmayan çözeltilerden ince taneli metal oksit yada metal nanopartiküller elde edilmesidir. Nanopartiküller, partikül oluşumunu sağlayan bir ajan ile çökelti şeklinde elde edilip süzülmeştir. Elde edilen partiküllerin boyutu ve morfolojisi; pH ve sıcaklık gibi parametrelerin değişimi ile kontrol edilmektedir [62].

2.9.2.3 Kimyasal buhar yoğunlaştırma

Kimyasal buhar yoğunlaştırma metodu, gaz fazına getirilen malzemenin termal parçalanması ile nanopartikül elde edilmesi esasına dayanmaktadır (Bknz.Şekil 2.7). Redüksiyon olması isteniyorsa H_2 , CO , CH_4 gibi redükleyici gazlar ile, istenmiyorsa N_2 , He , Ar gibi inert gazlar ile başlangıç reaktifi reaktöre taşınmakta ve termal parçalanma sonucunda oluşan nanopartiküller sıvı azot ile soğutulmakta olan yüzey etrafında çöktürülmektedir. Metodun önemli avantajları; kontinü bir sistem olması sayesinde aglomere olmamış 30 nm altı partikül üretilebilmesi ve yüksek miktarda ürün elde edilebilmesidir. Ayrıca birçok türde ürün elde edilmesine imkan tanımaktadır [60, 69].



Şekil 2.7: Kimyasal buhar çöktürme yönteminin şematik gösterimi [60].

2.9.2.4 İnert gaz yoğunlaştırma

İnert gaz yoğunlaştırma yönteminde, metalik veya organik malzemelerin basınç altında inert gaz ile doldurulmuş deney odasında buharlaştırılması prensibine göre çalışmaktadır. Yüksek sıcaklıkta metal buharlaştırıcının üzerine gönderilerek buharlaştırılır ve oluşan metal buharlarının hareket halindeki inert gaz ile temas etmesi sonucunda nanopartiküller elde edilir [67, 70].

2.9.2.5 Aerosol yöntemi

Aerosol temelli yöntemler, yüksek saflıkta tozlar veya ince filmler üretilmesinde en yaygın yöntemdir. Fiziksel veya kimyasal yollarla üretilen buhar fazından nanopartikül elde edilmektedir ve tane boyutu kontrolü gayet kolaydır. Aerosol temelli yöntemler ile metaller, metal oksitler, oksit olmayan seramikler, yarı-iletken ve süper iletken metaller nano yapıda üretilebilmektedir.

Aerosol temelli yöntemler, gaz-partikül ve damlacık-partikül olarak 2 farklı kademede kendini göstermektedir. Gaz-partikül metodu, fiziksel veya kimyasal reaksiyonlar ile oluşturulan aşırı doygun buharın yoğunlaşması sonucu partikül oluşumuna dayanır. Aşırı doygun buhar bir noktadan sonra çekirdeklenir ve oluşan çekirdek, yoğunlaşma, koagülasyon ve aglomerasyon ile büyür. Bu metot ile üretilen partiküllerin boyut dağılımı dardır. Ancak partiküller aglomere olabilir ve çok bileşenli ürünleri homojen olarak elde etmek zordur. Damlacık-partikül yönteminde, başlangıç çözeltisi atomizasyon ile bir gaz yardımıyla taşınır. Damlacıklar kurutularak, taşıyıcı gaz ile gerçekleştirdiği reaksiyonlar sonucu veya piroliz ile toza dönüştürülür. Sınırlı aglomerasyona uğramış, poröz, halka şeklinde küresel ve farklı kompleks yapılarda nano partiküller üretmek mümkündür [63, 65].

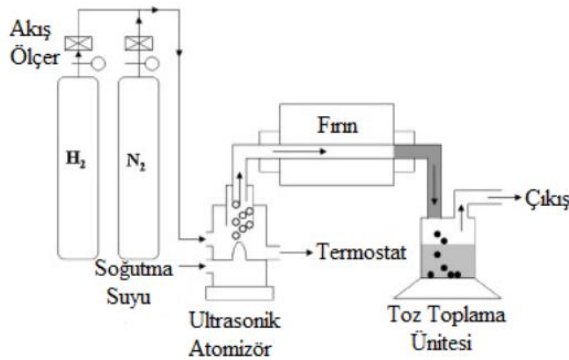
Damlacık-partikül esasına dayanan spre piroliz yöntemi en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Kendi içinde alev spre piroliz (FSP) ve ultrasonik spre piroliz (USP) olarak ikiye ayrılmaktadır. Alev spre piroliz yönteminde metal veya organik başlangıç çözeltileri ultrasonik veya gaz konveksiyonu gibi yöntemlerle buhar haline getirildikten sonra reaksiyon ortamına taşınır. Önce çekirdeklenmeye başlar ve sonrasında tane büyümesi ile partiküller elde edilir. FSP metodu ile homojen nano boyutlu yapıların üretimi mümkündür [63, 70].

2.10 Ultrasonik Sprey Piroliz (USP)

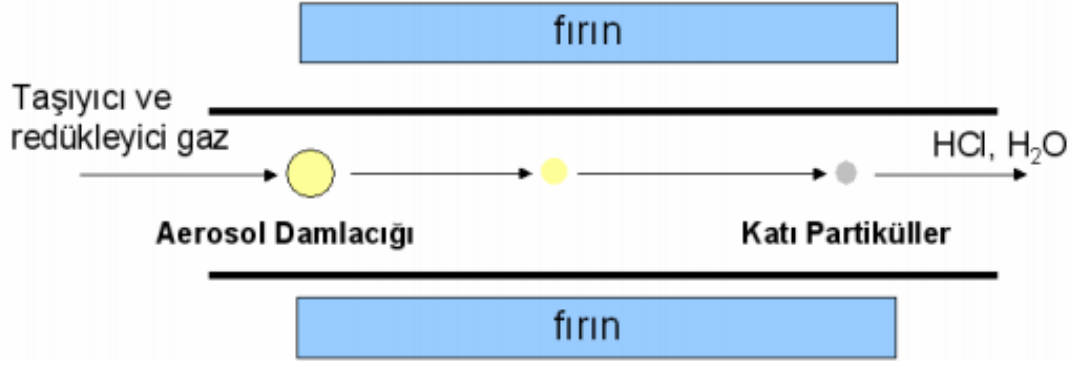
Ultrasonik sprej piroliz yöntemi, ekonomik ve kitlesel üretimi imkan tanıyan ve çok geniş bir yelpazede ürün üretimine uygun olan bir yöntemdir. İlk olarak 1971 yılında Fransa’da Grenoble Nükleer Araştırma Merkezi’nde geliştirilmiştir. USP yöntemi ile homojen kompozisyona ve boyut dağılımına sahip, küresel ve aglomere olmamış, kontinü bir sistem olarak farklı kimyasal bileşim ve morfolojiye sahip metalik, intermetalik ve seramik nanopartiküllerin üretilebilmesi bu yöntemin en önemli avantajlarıdır [10].

Kendine endüstriyel alanda geniş bir uygulama alanı bulmuş olan USP yöntemi 4 temel adımdan oluşmaktadır. İlk adım başlangıç çözeltisinden areosol adı verilen damlacıkların oluşumudur. Sonraki adımda damlacıklar taşıyıcı gaz ile fırına taşır ve buharlaşma ile çekilmeye başlar. 3. adımda boyutu düşen damlacıklar termal bozunma veya redüksiyon sonucu oksit veya metalik formda kendilerini gösterirler. Son adımda ise katı partiküller meydana gelmektedir. Bu tekniğin şematik gösterimi Şekil 2.8’de verilmiştir [60-62].

Aerosol damlacıkların oluşturulması, yüksek frekans uygulanarak ultrasonik dalgalar yardımı ile gerçekleştirilmektedir. Bir harici güç kaynağı ile üretilen ultrasonik dalgalar atomizörde bulunan piezoelektrik dönüştürücü ile titreşim hareketine çevrilir. Mikron altı mertebesinde toz üretimi için genellikle 0,8 – 2,5 MHz arasında frekans değerlerine sahip atomizörler kullanılmaktadır. Titreşim ile dalgalanmalar ve sıvı yüzeyinde geyser oluşumu gerçekleşir. Yeterli frekans değeri sağlandığında ise damlacık sıvı yüzeyinden kopar ve aerosol oluşturur [60, 62, 70]. Damlacıktan partikül oluşumu Şekil 2.9’da ayrıntılı olarak belirtilmiştir.



Şekil 2.8: USP tekniğinin şematik gösterimi [60].



Şekil 2.9: Damlacıktan partikül oluşum reaksiyon mekanizması [60].

USP ile nano partikül üretiminin esası aerosol oluşumuna dayanmaktadır. Bu mekanizma 1927 yılında tanımlanmış olup, ultrasonik frekans ve ortalama damlacık boyutu arasındaki ilişkiyi ifade eden denklem 1962 yılında Lang tarafından ortaya konulmuştur [60].

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

Bu eşitlikte ifade edilen büyüklükler;

d = ortalama damlacık çapı

ρ = çözelti (sıvı) yoğunluğu

γ = yüzey gerilimi

f = ultrasonik dalga frekansını belirtmektedir.

Kullanılan çözeltilerin özelliklerinin genellikle suya yakın olması sebebiyle ($\gamma=72,9 \times 10^{-3}$, $\rho=1 \text{ g/cm}^3$) denklemde yüzey gerilimi ve çözelti yoğunluğu yerine suyun değerleri yazılabilmektedir. USP yöntemi ile elde edilecek nihai partikül boyutunun, damlacık boyutu ile doğrudan bağlantılı olduğu bilinmektedir. Aşağıdaki eşitlik ile nihai partikül hesabı ifade edilmiştir [60, 62, 70].

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

Bu eşitlikte;

d = ortalama damlacık çapı

c_p = çözelti konsantrasyonu

ρ = partikül yoğunluğu

$M_{0,s}$ = partikül, çözelti moleküler ağırlığını ifade etmektedir.

3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Ultrasonik Sprey Piroliz yöntemi ilk defa 1971 yılında Pirosol yöntemi adı altında uygulanmış olup saydam oksit filmlerinin üretiminde ve çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. Yöntem kolay ve güvenilir olmasıyla yıllar içerisinde gelişerek intermetalik, seramik ve metalik nano partiküllerin üretilmesine imkan sağlamıştır. USP yöntemi ile nano partikül üretimi ile ilgili ilk makale 1985 yılında Ishizawa ve arkadaşları tarafından yayınlanmış olup TiO_2 ince partiküllerinin üretimi ve oluşum mekanizması üzerine yaptıkları çalışmalar belirtilmiştir. USP tekniği ucuz, sürekli ve çok yönlü bir sistem olmasının yanı sıra küresel morfolojiye sahip ve morfolojik yönden kontrol edilebilir yapıda partikül üretimine olanak vermesi sayesinde etkinliğini korumuş olup ve son yıllarda nano partikül üretiminde kullanılan en etkili yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

USP yöntemi bakır, çinko, gümüş, nikel, kobalt ve demir gibi pek çok metal ve bunların oksit partikülleri başta olmak üzere pek çok farklı çeşitte nano partikülün üretiminde kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca USP yöntemi ile metal ve metal oksitlerin yanında pek çok nanokompozit, ikili ve üçlü alaşımlarda da üretilerek çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

Nikel ve alüminyum oksit ayrı ayrı değerlendirildiğinde, ikisinin de birbirinden farklı birçok üstün ve ayrıcalıklı özellikleri bulunmaktadır. Dolayısıyla nikel alüminat nanokompozit partiküllerinin fiziksel ve morfolojik özellikleri oldukça önemli olup incelenmeye değer bulunmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, nikel alüminat nanokompozit partiküllerinin en etkin olarak enerji sektöründe; metan gazından sentez gazı üretiminde ve katı oksit yakıt pillerinde anot kaplaması olarak kullanıldığı görülmüştür. Aşağıdaki bölümlerde nikel alüminat nanokompozit partiküllerinin üretimi ve uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar yer almaktadır.

Bayal ve Jeevanandam [39], sol-jel metodu ile nano boyutta metal alüminat partikülleri ($CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$ ve $CuAl_2O_4$) üretimini hedeflemişler ve sonrasında üretilen nano partiküllerin reaktivitelerini kıyaslamışlardır. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında yapılan XRD faz analizlerinde elde edilen kobalt, nikel ve

bakır alüminat nano partiküllerinin kristalit boyutları 13.7, 8.7 ve 9.7nm olarak hesaplanmıştır. Katalitik aktivitenin tespiti ve kıyaslanması amacıyla yapılan 4-nitrofenol testinde nikel alüminat partiküllerinin bakır alüminat partiküllerinden sonra en yüksek aktiviteye sahip olduğu, paraokson adsorpsiyon testinde ise en iyi performansı nikel alüminat partiküllerinin gösterdiği tespit edilmiştir.

Kwak ve arkadaşları [23], Ni ve metal alüminat (Fe, Co, Ni ve Cu) karışımlarını çöktürme metodu ile üreterek katı oksit yakıt pillerinde kullanım potansiyellerini araştırmak üzere fiziksel özelliklerini ve mikro yapılarını incelemişlerdir. Yapılan elektriksel iletkenlik ve hücre performans testlerinde Ni-FeAl₂O₄ yapısında demirin demir oksit fazı oluşturması nedeni ile düşük iletkenliğe sahip olduğu, Ni-CuAl₂O₄'ün yüksek iletkenliğe sahip olmasına rağmen Cu iyonlarının segregasyona uğraması nedeniyle anot malzemesi olarak yeterli performans gösteremediği görülmüştür. Ni-NiAl₂O₄ ve Ni-CoAl₂O₄'ün ise elektriksel iletkenliklerinin yüksek olduğu ve anot malzemesi olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Chokkaram ve arkadaşları [28] ise, yaş çöktürme metodu ile bulk formda NiAl₂O₄ nano katalizör üretimini hedefleyerek elde edilen katalizörün alümina destekli nikel, platinyum ve rodyum katalizörler ile katalitik aktivitesinin kıyaslanması üzerine bir çalışma yapmışlardır. Yaş çöktürme tekniği ile elde edilen bulk NiAl₂O₄ ve NiAl₂O₄ katalizörlerin ticari formda platinyum ve rodyum katalizörler ile katalitik aktiviteleri metanın sentez gazına kısmi oksidasyon ile çevrimi sırasında gözlemlenmiş ve NiAl₂O₄ partiküllerinin katalitik aktivitelerinin gayet yüksek olduğu ve ticari kullanımda soy metal katalizörlerin yerini alarak maliyetlerin düşürülmesine imkan sağlayabileceği tespit edilmiştir.

Yapılan literatür araştırmalarında; nikel alüminat nanokompozit partiküllerinin ultrasonik sprey piroliz tekniği ile üretimine dair herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Daha çok sol-jel ve yaş yada birlikte çöktürme tekniği ile çalışmalar yapıldığı görülmüştür. Ultrasonik sprey piroliz tekniğinde ürün yapısını etkileyen parametrelerin optimizasyonu ile birlikte tek adımda sürekli bir şekilde nikel alüminat nanokompozit partiküllerinin elde edilebilmesi ve literatürde daha önce yapılan USP ile nikel alüminat nanokompozit partiküllerinin üretimi ile ilgili çalışmaların olmaması bu çalışmanın özgün yönlerini belirlemektedir.

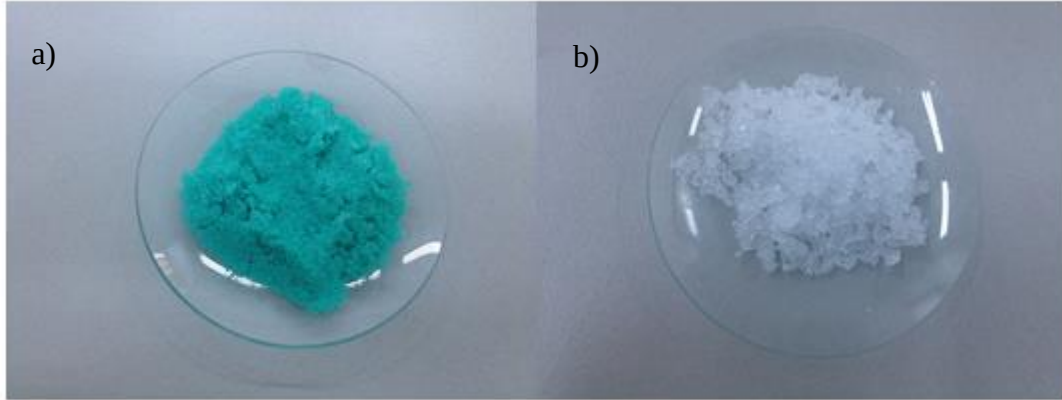
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Partikül Üretimi Üzerinde Deneysel Çalışmalar

Bu başlık altında NiAl_2O_4 nanokompozit partiküllerinin ultrasonik spray piroliz tekniği ile üretimi ve karakterizasyonu için ihtiyaç duyulan malzemeler ve teçhizat yazılı ve görsel olarak tanıtılmış olup, deney düzeneği, deneylerin yapılışı ve çalışma koşulları ayrıntı olarak açıklanmıştır.

4.1.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Teçhizat

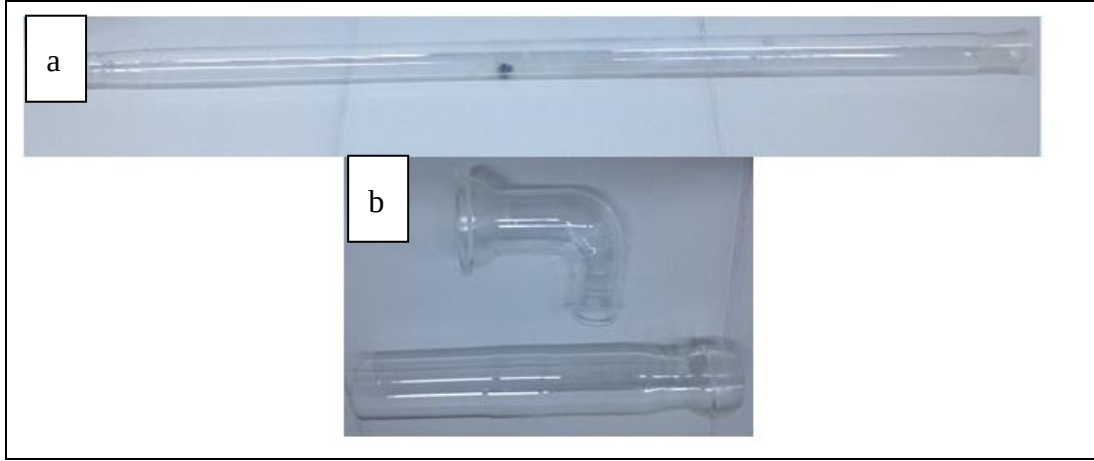
Deneysel çalışmalarda; Merck firması tarafından üretilen yüksek safiyette nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve alüminyum nitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) tuzları kullanılmıştır (Bknz. Şekil 4.1). Nikel nitrat ve alüminyum nitrat başlangıç çözeltileri çözelti stabiliteilerinin korunması için saf su ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında IKA marka Yellow line serisi manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 4.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan a) nikel nitrat tuzu b) alüminyum nitrat tozu

Ultrasonik spray piroliz tekniğinde nano partikül üretiminin en kritik noktası aerosol oluşumudur. Deneylerde başlangıç çözeltisinden aerosol oluşumu 1,7 MHz frekanslı ultrasonik atomizör ile gerçekleştirilmiştir.

Atomizör yardımı ile başlangıç çözeltisinden oluşturulan aerosolün fırına taşınması için 700mm uzunluğa ve 20mm çapa sahip kuvars reaktör tüp ve ultrasonik atomizör ile tüp reaktör arasındaki bağlantıyı sağlamak amacıyla farklı boyutlarda kuvars bağlantı elemanları kullanılmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: Kuvars tüp reaktör ve bağlantı elemanları (a) Kuvars tüp (b) Bağlantı elemanları

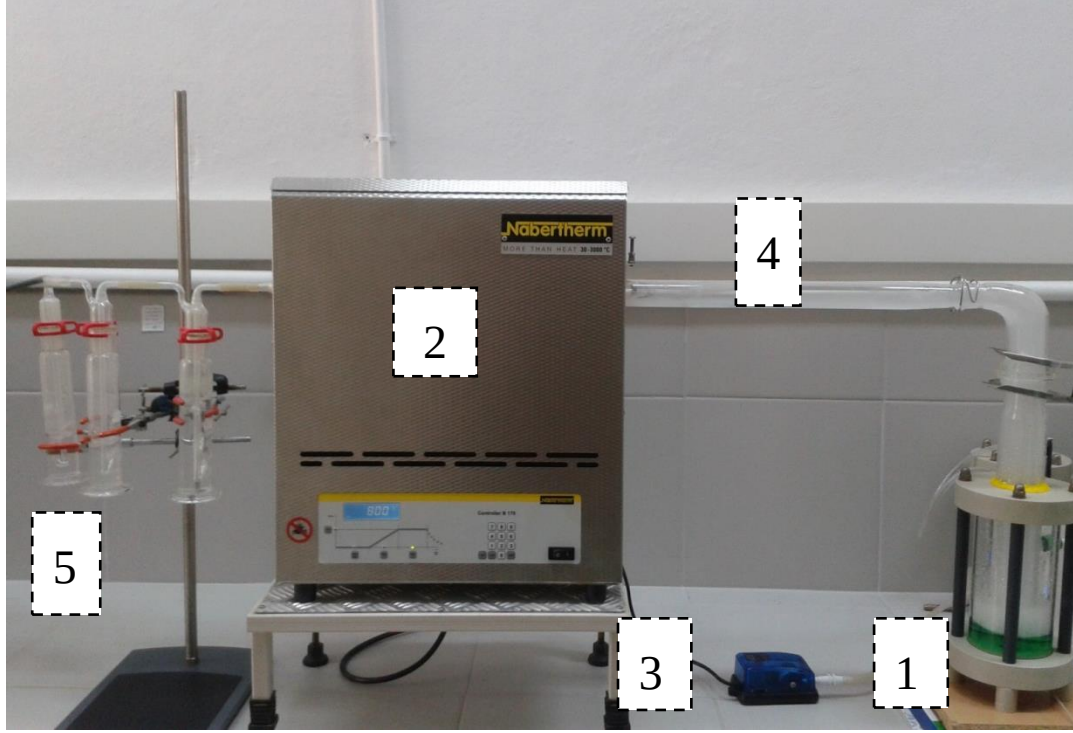
4.1.2 Başlangıç çözeltilerinin hazırlanması

Ultrasonik sprej piroliz tekniği ile nikel alüminat (NiAl_2O_4) nanokompozit partiküllerinin üretiminde nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve alüminyum nitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) tuzlarına saf su ilave edilerek belirlenen konsantrasyonlarda her biri 300ml olacak şekilde başlangıç çözeltileri hazırlanmıştır.

Hazırlanan başlangıç çözeltisi atomizör içerisinde doldurulduktan sonra birbirine monte edilen kuvars tüp, bağlantı ekipmanları ve toz toplama şişeleri ile USP sistemi Şekil 4.3'deki gibi hazır hale getirilmektedir.

4.1.3 Deneylerin yapılışı

Deneysel çalışmalar, Çizelge 4.1'de verilen çalışma parametrelerine göre gerçekleştirilmiştir. Nikel alüminat nanokompozit partiküllerinin bileşim ve morfolojisindeki değişimleri gözlemlemek ve optimum sıcaklık ve konsantrasyon değerlerini tanımlamak için 0,1M ve 0,2M başlangıç çözelti konsantrasyonlarında sırasıyla 600 °C, 800 °C, 1000 °C sıcaklıklarında 0,4M konsantrasyona sahip çözelti için ise 800 °C'de 0,5, 1 ve 1,5 L/dakika hava akış debilerinde deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3: Deney düzeneğinin genel görünümü 1) Ultrasonik atomizör 2) Fırın 3) Akış ölçer 4) Kuvarts tüp 5) Toz toplama şişeleri.

Çizelge 4.1: Deneysel çalışma koşulları

Çözelti Molaritesi (mol/L)	Taşıyıcı Gaz Debisi (L/dak)	Ultrasonik Frekans (MHz)	Sıcaklık (°C)
0,1	0,5	1,3	600
			800
			1000
0,2	0,5	1,3	600
			800
			1000
0,4	0,5	1,3	800
	1		
	1,5		

Deneysel çalışmaların tamamında taşıyıcı gaz olarak hava kullanılmış olup, üretilen nanokompozit tozlar, kuvars tüp reaktör ile bağlantılı 3 adet gaz yıkama şişesinde saf su içerisinde toplanmıştır (Bknz. Şekil 4.4).



Şekil 4.4: Gaz yıkama şişelerindeki saf su içerisinde biriken nano kompozitler.

Partikül üretimi üzerine yapılan deneysel çalışmaların bir sonraki aşamasında, gaz yıkama şişelerinde biriken nanokompozit partiküllerin karakterizasyon çalışmaları yer almaktadır. X ışınları difraktometresi ile faz analizlerinin yapılmasında silisyum tek kristal altlık üzerine ultrasonik banyoda homojen hale getirilmiş oldukça yoğun partikül süspansiyonundan damlatma işlemi ile saf suyun uçması sağlanmış ve tek kristal altlık kaplanmıştır. XRD faz analizleri Phillips PW 1700 model cihazda gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri için zımparalama ve parlatma gibi numune hazırlık ön işlemleri uygulanmış olan pirinç altlık üzerine, aynı yöntemle süspansiyondan damlatılan numuneler kurutulmuş ve daha sonra numune yüzeyi platin ile kaplanarak numune SEM çalışmasına hazır hale getirilmiştir. SEM ve EDS analizleri JEOL FEG-SEM alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

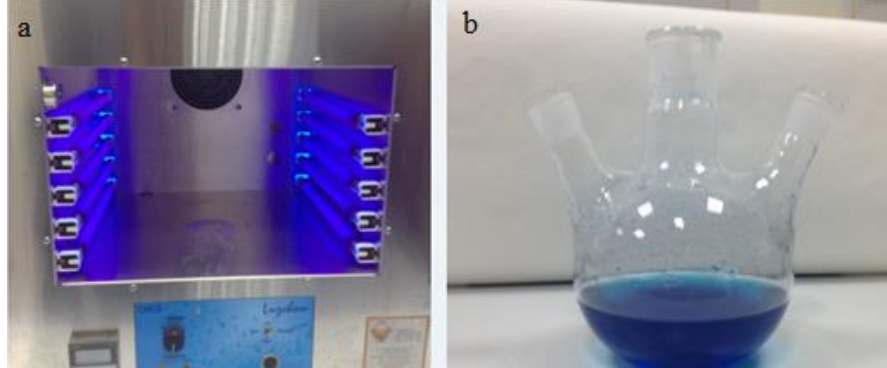
4.2 Fotokatalitik Özelliklerin İncelenmesine Yönelik Yapılan Deneysel Çalışmalar

Bu bölümde, $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nano partiküllerine uygulanan fotokatalitik deneyler açıklanacak, kullanılan malzeme & teçhizat hakkında bilgi verilip ve deneysel sonuçlar değerlendirilecektir.

4.2.1 Fotokatalitik deneylerde kullanılan malzeme & teçhizat

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

Lüksmetrenin UV-C ve UV-A ışık şiddetinin ölçümlerinde kullanılan iki adet probu mevcuttur. Deneysel çalışmalar, fotoreaktörün merkezine yerleştirilmiş 500 mL kapasiteli üç boyunlu kuartz cam reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiş ve homojen bir karışım sağlamak amacı ile reaksiyon çözeltisi çalışılan süre boyunca 100 rpm sabit hızda manyetik olarak karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan, fotoreaktör ile 3 boyunlu kuartz cam reaktör Şekil 4.5’de gösterilmiştir.



Şekil 4.5: (a) Fotoreaktör (b) Kuartz cam reaktör.

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

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

4.2.2 Fotokatalitik deneylerin yapılışı

Fotokatalitik oksidasyon deneyleri 10 mg/L metilen mavisi içeren numunelere 0,1 g/L nanokompozit partikül dozajı kullanılarak yürütülmüştür. Deneyler 200 mL numune hacmi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi içeren çözeltilere belirlenen miktarlarda NiO/Al₂O₃ nanokompozit ilavesi sonrası kuartz cam reaktör karanlık ortamda 15 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek, nanokompozit partiküllerin çözelti içerisinde homojen dağılımı sağlanmıştır. Ardından 30 dakika boyunca reaktör karanlık bir ortamda manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak adsorpsiyon periyodu tamamlanmıştır. Bu işlem bitiminde alınan numuneler sıfırinci (0') dakika numunesi olarak adlandırılmıştır. Fotokatalitik reaksiyonlar kapsamında kuartz cam reaktör, fotokatalitik oksidasyon uygulamasının gerçekleştirildiği fotoreaktör düzeneğine yerleştirilmiş ve UV-C ışınımına maruz bırakılmıştır. Homojen bir karışım sağlanabilmesi amacı ile reaksiyon çözeltisi çalışılan süre boyunca 100 rpm sabit hızda manyetik olarak karıştırılmıştır. NiO/Al₂O₃ nanokompozitlerinin manyetik özellikleri dikkate alınarak, karışımın ince kabarcıklı hava verilerek sağlandığı bir ek deney gerçekleştirilmiştir. Belirlenen zaman dilimlerinde (15, 30, 60 ve 120 dakika) numuneler alınmış ve bu numuneler 3000 rpm devir hızında santrifüjlenmiştir. Santrifüjlenen numunelerin üst fazlarında metilen mavisi konsantrasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.3 Kontrol deneyi ile metilen mavisi ölçümleri

Metilen mavisi model kirleticisi ölçümleri, 1 cm'lik ışık yoluna sahip kuartz tüpler kullanılarak Perkin-Elmer Lambda 25 marka spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi konsantrasyonlarının belirlemesi amacıyla çeşitli konsantrasyonlarda (1.0, 2.5, 5.0, 7.5 ve 10.0 mg/L) metilen mavisi içeren standart çalışma numunelerinden oluşan çözeltiler hazırlanmıştır.

5. SONUÇLAR

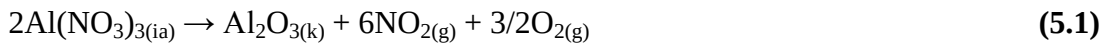
Bu bölümde; nikel alüminat nano kompozit partiküllerinin üretimi ve deney koşullarının optimizasyonu için üretilen nano kompozitlere ait karakterizasyon çalışmaları ile partiküllerin katalitik, manyetik ve fotokatalitik özelliklerinin incelenmesine yönelik sonuçlar açıklanmıştır.

5.1 Partikül Üretimi

USP tekniği ile elde edilen NiO/Al₂O₃ nano kompozit partiküllerinin üretimi üzerine yapılan karakterizasyon çalışmaları kapsamında; deney parametrelerinin değiştirilmesi ile partikül boyut ve morfolojisindeki değişimler incelenmiş ve sonuçlar irdelenmiştir.

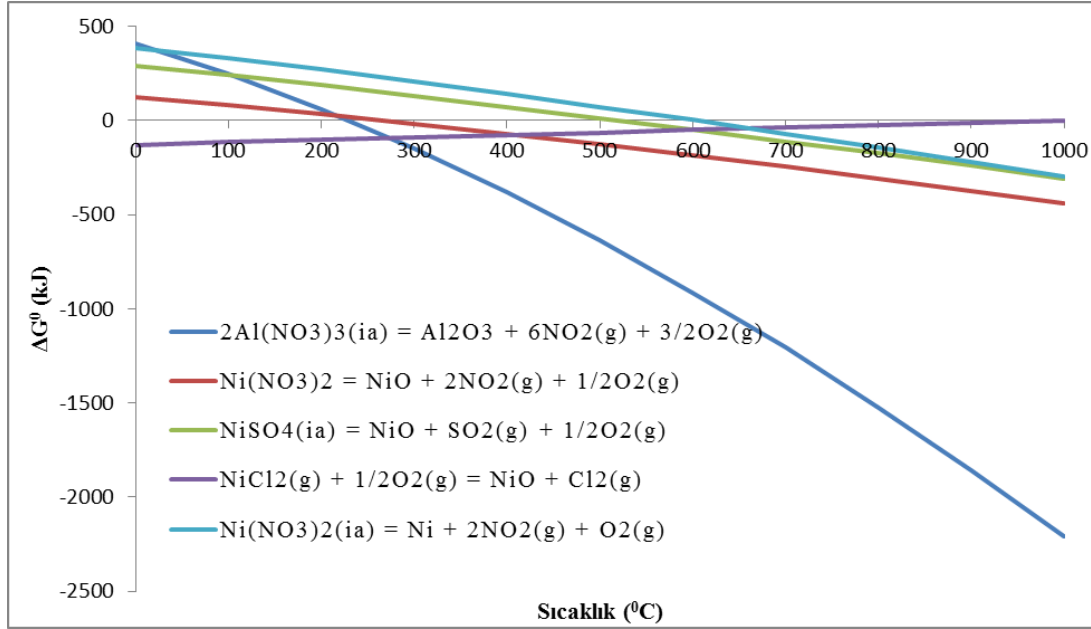
5.1.1 Parçalanma reaksiyonlarının termodinamik olarak incelenmesi

USP tekniği ile nikel alüminat nano kompozit partiküllerinin üretiminde; başlangıç çözeltisinden elde edilen aerosolün hava ile fırın ortamına taşınıp oluşturduğu reaksiyonlar nihai ürün açısından oldukça büyük önem taşımaktadır. Fırın içerisinde gerçekleşmesi beklenen olası reaksiyonlar Eşitlik 5.1, Eşitlik 5.2 ve Eşitlik 5.3’de tanımlanmıştır. Bu eşitliklere ait nikel nitrat ve alüminyum nitratin termal parçalanma reaksiyonlarına ait sıcaklık standart serbest enerji değişimi de Şekil 5.1’de belirtilmiştir.



Şekil 5.1’de verilen termodinamik analiz, HSC Chemistry 5.1 programı ile 0-1000 °C sıcaklıkları için hesaplanmıştır. Nikel nitrat ve alüminyum nitratin parçalanma sırasında sıcaklığa bağlı olarak Gibbs Serbest Enerji (ΔG°) değişimi gösterilmiştir. Hesaplanan Gibbs Serbest Enerji değerlerinin sürekli sıfırın altında olduğu ve buna bağlı olarak reaksiyonun belirlenen sıcaklıklarda istenilen yönde gerçekleşebileceği

gözlenmektedir. Buna ek olarak Şekil 5.1’de yer alan sıcaklık serbest enerji değişimi grafiğinden de görüldüğü gibi, nikel nitrattan nikel oluşum reaksiyonunun serbest enerji değişimi diğer reaksiyonlara göre daha pozitif olduğu için, nikelin oluşum reaksiyonu daha düşük bir ihtimaldir.



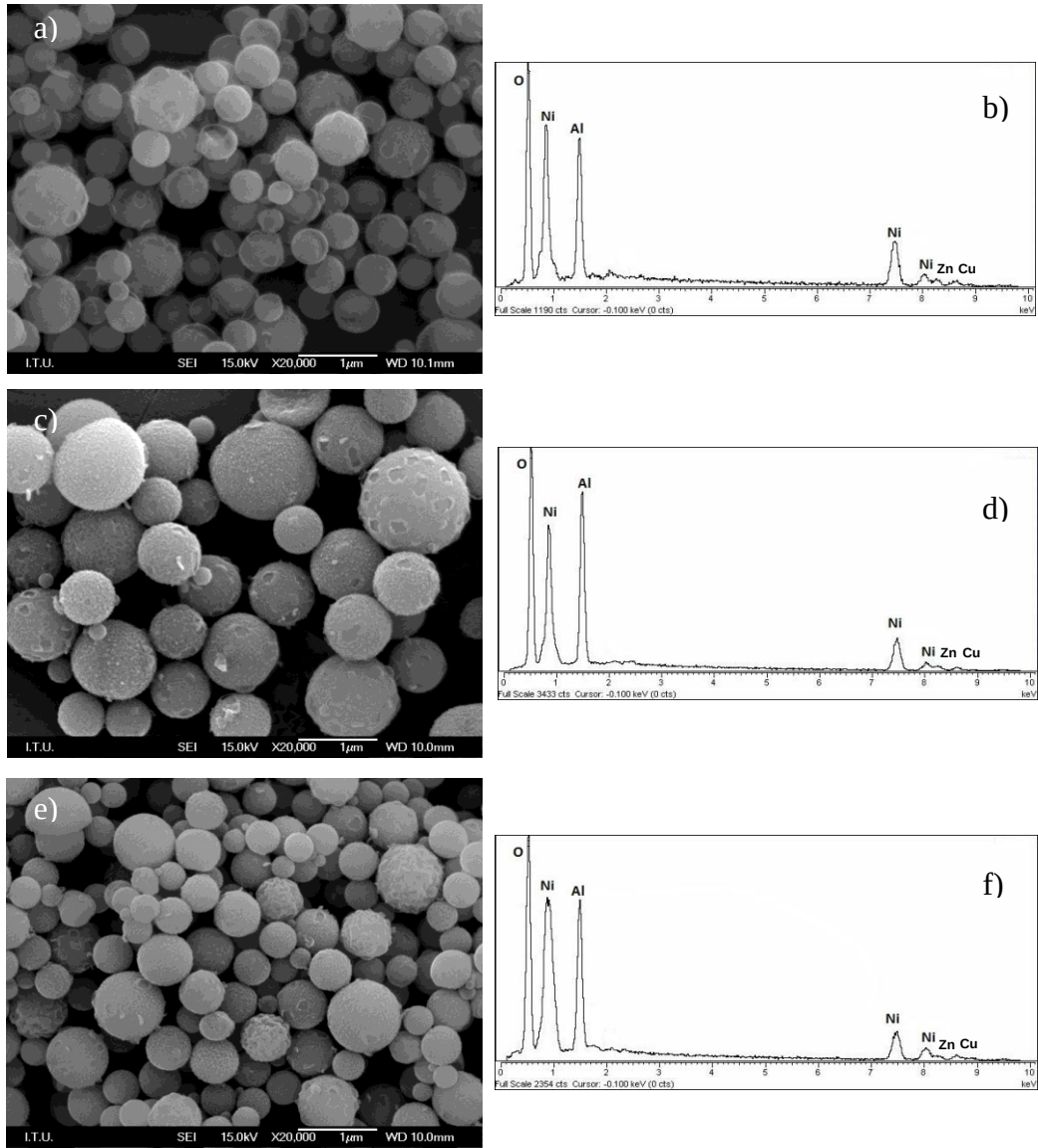
Şekil 5.1: Serbest enerji-sıcaklık değişim grafiği

5.1.2 Sıcaklığın partikül boyut ve morfolojisine etkisi

USP yöntemi ile elde edilen nano partiküllerin boyut ve morfolojisini etkileyen en önemli parametrelerden biri de sıcaklıktır. Sıcaklık artışı ile partiküllerin arasında gerçekleşen çarpışma sayısının da artması ve bu şekilde daha büyük partiküllerin elde edilmesi beklenmektedir. Yani artan sıcaklıkla partikül boyundaki artış arasında doğru bir orantı olduğu söylenebilir. Sıcaklığın partikül boyut ve morfolojisine etkisini incelemek için 0,1M ve 0,2M başlangıç çözeltilerinin her birine farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve yapılan deneyler sonucunda elde edilen NiO/Al₂O₃ nanokompozitlerin partikül boyutu ve morfolojisi karakterize edilmiştir. İlk olarak Şekil 5.2’de 0,1M sabit başlangıç çözelti konsantrasyonundan, farklı termal parçalanma sıcaklıklarında üretilmiş NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri yer almaktadır.

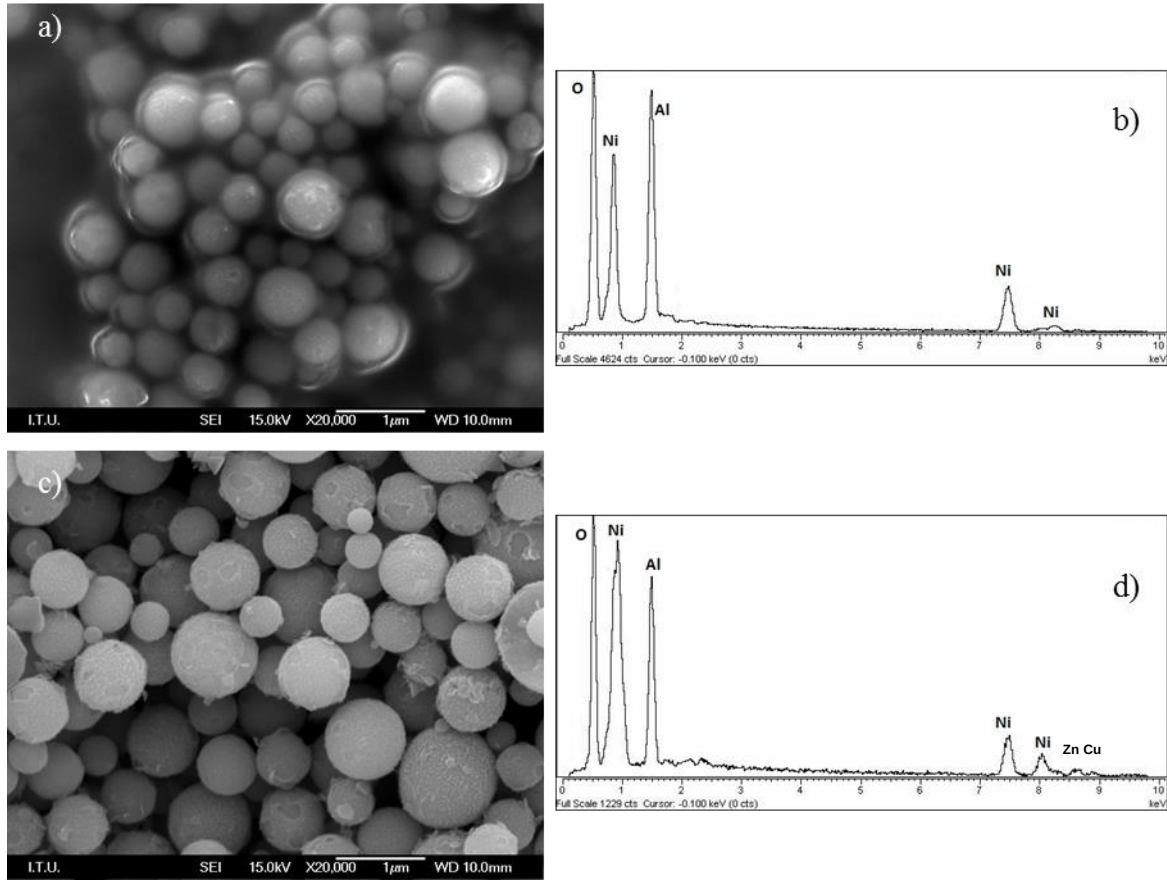
Şekil 5.2’deki SEM ve EDS görüntüleri incelendiğinde, artan sıcaklık ile sinterleme mekanizmasının daha aktif hale geldiği görülmektedir. Öyle ki, 1000 °C’de üretilen partiküllerin sıcaklık artışı ile birlikte boyun vermesi ve birbirleri ile kaynaştığı

açıkça görülmektedir. Bunun yanında 600 °C ve 800 °C sıcaklıklarında görülen birincil partiküller 1000 °C’de görülmemiş ve ikincil partikül halini almıştır. Artan sıcaklık ile sinterleme mekanizmasının artışı ve partiküllerin büyümesi ile ikincil partiküller gözlenmektedir. SEM görüntülerinden hesaplanan partikül boyutları ise 600 °C 800 °C ve 1000 °C için sırasıyla 467 nm, 570 nm ve 829 nm’dir. 0,2M başlangıç çözelti konsantrasyonundan elde edilen nikel alüminat nanokompozit partiküllerinin sadece nikel, alüminyum ve oksijen içerdiği görülmektedir. Ayrıca EDS analizlerinde görülen Cu ve Zn pikleri numunelerin pirinç altlık üzerine hazırlanmış olmasından kaynaklanmaktadır.

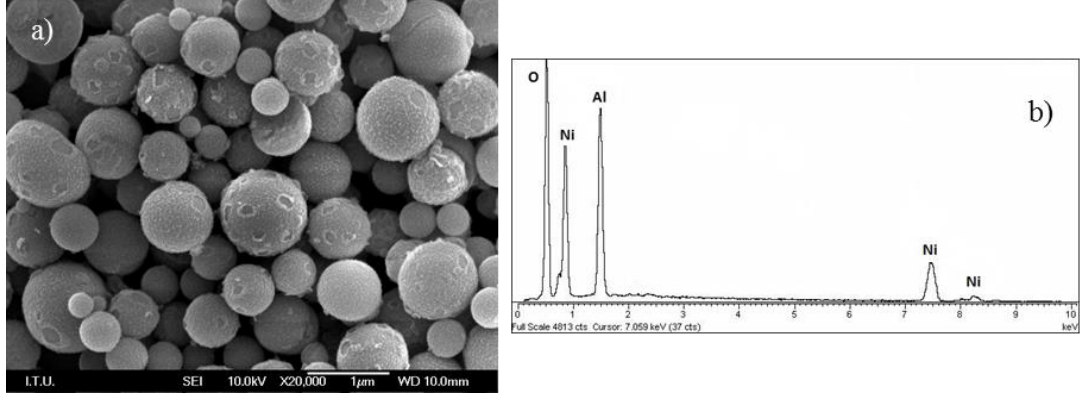


Şekil 5.2: 0,1M başlangıç çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilen NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 600°C SEM (b) 600°C EDS (c) 800°C SEM (d) 800°C EDS (e) 1000°C SEM (f) 1000°C EDS.

0,1M başlangıç çözelti konsantrasyonunun ardından 0,2M sabit konsantrasyonlu çözelti için de sıcaklık taraması gerçekleştirilmiş olup, ayrıca üretilen NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküllerin boyut ve morfolojisi de incelenmiştir. Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’de 0,2M sabit başlangıç çözelti konsantrasyonundan, farklı termal parçalanma sıcaklıklarında üretilmiş NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri yer almaktadır. Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’de görülen SEM ve EDS görüntülerine göre artan sıcaklık ile sinterleme ve boyun vermenin arttığı görülmektedir. Artan sinterlenme ile partikül boyutu büyümüş ve birincil partiküller ikincil partikül halini almıştır. Bunun yanında 1000°C çalışma sıcaklığında yapının küresel yapısında bozulmalar olduğu da SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir. SEM görüntülerinden hesaplanan partikül boyutları ise 600 °C, 800 °C ve 1000 °C için sırasıyla 523 nm, 676 nm ve 912 nm’dir. 0,2M başlangıç çözelti konsantrasyonundan elde edilen nikel alüminat nano kompozit partiküllerinin sadece nikel, alüminyum ve oksijen içerdiği görülmektedir. Cu ve Zn pikleri ise numunelerin pirinç altlık üzerine hazırlanmış olmasından dolayı görülmektedir.



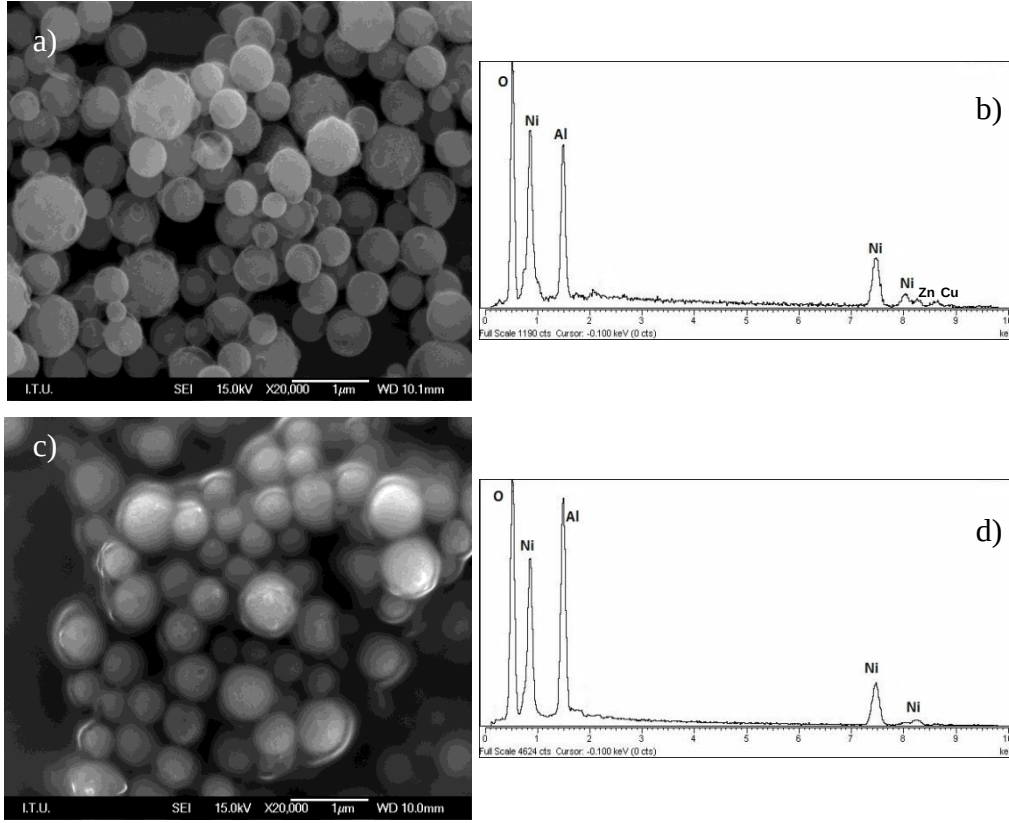
Şekil 5.3: 0,2M başlangıç çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilen NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 600°C SEM (b) 600°C EDS (c) 800°C SEM (d) 800°C EDS.



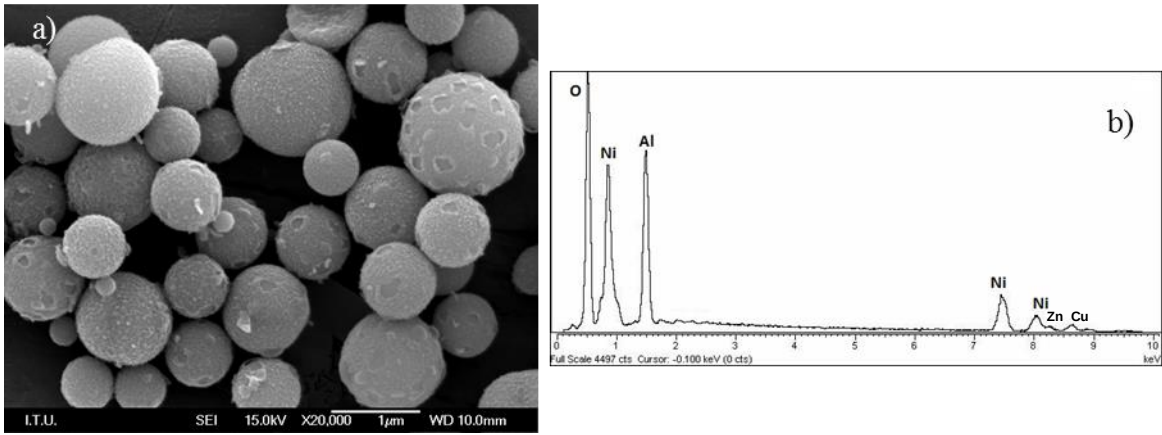
Şekil 5.4: 0,2M başlangıç çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilen NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 1000°C SEM (b) 1000°C EDS.

5.1.3 Başlangıç çözelti konsantrasyonunun partikül boyut ve morfolojisine etkisi

Başlangıç çözelti konsantrasyonunun partikül boyut ve morfolojisine etkisini incelemek için sabit bir çalışma sıcaklığı seçilmiş ve o çalışma sıcaklığında 0,1M, 0,2M ve 0,4M konsantrasyonlardaki başlangıç çözeltilerinden elde edilen partiküller incelenmiştir. İlk olarak 600 °C çalışma sıcaklığında, farklı başlangıç çözelti konsantrasyonlarından elde edilen partiküllerin boyut ve morfolojileri incelenmiştir. Şekil 5.5’de 600 °C çalışma sıcaklığında 0,1M ve 0,2M sabit başlangıç çözelti konsantrasyonlarından elde edilen partiküllere ait SEM ve EDS görüntüleri yer almaktadır. Bu görüntülere göre sabit bir çalışma sıcaklığında çözelti konsantrasyonunun artması ile partiküllerin boyutlarının da büyüdüğü açıkça görülmektedir. Şekil 5.5’de yer alan SEM görüntülerinden hesaplanan partikül boyutları 600 °C çalışma sıcaklığı için 467 nm - 523 nm arasında değişmekte ve artan sıcaklıkla partiküllerin büyüdüğü görülmektedir. EDS sonuçları diğer yapılan çalışmalarda olduğu gibi yapıda Ni, Al, O, Cu ve Zn varlığını göstermektedir. 600 °C çalışma sıcaklığının ardından 800°C çalışma sıcaklığında, başlangıç çözelti konsantrasyonundaki değişimin NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküllerinin boyut ve morfolojisine etkisi incelenmiş olup, Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’de verilen SEM görüntülerinden partikül boyutlarının artan konsantrasyon değeri ile 570 nm ile 852 nm arasında değiştiği görülmüştür.



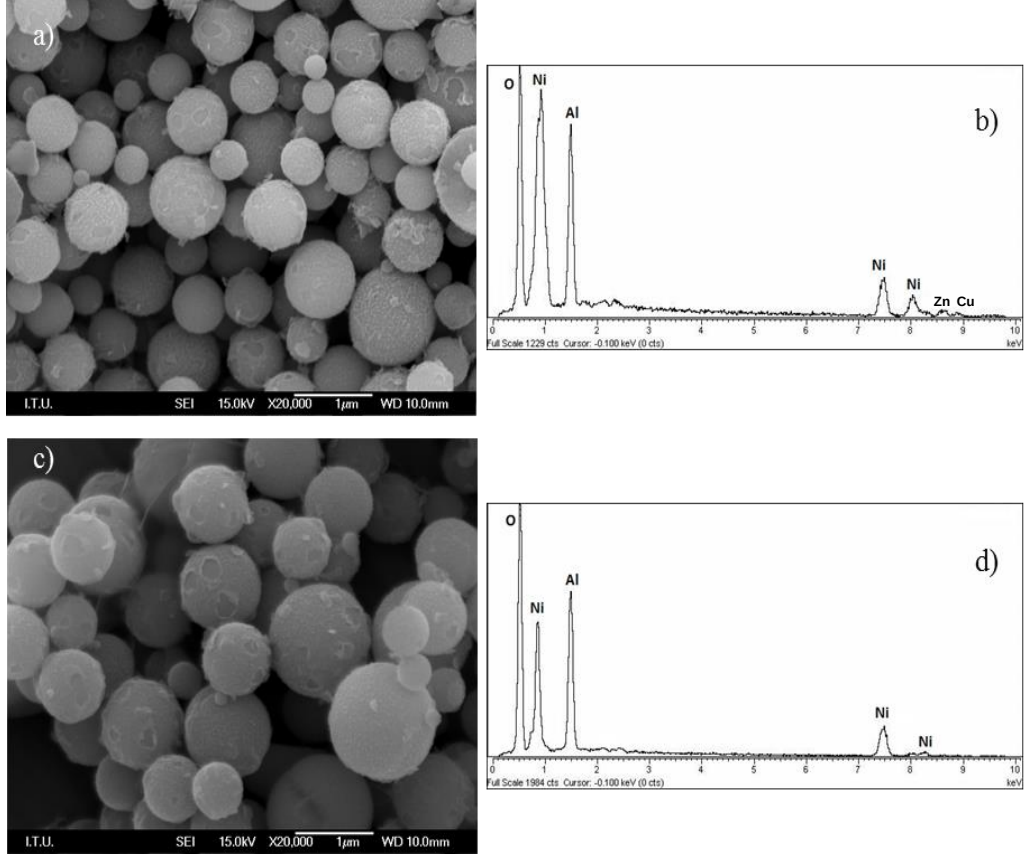
Şekil 5.5: 600°C çalışma sıcaklığında elde edilen NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 0,1M SEM (b) 0,1M EDS (c) 0,2M SEM (d) 0,2M EDS.



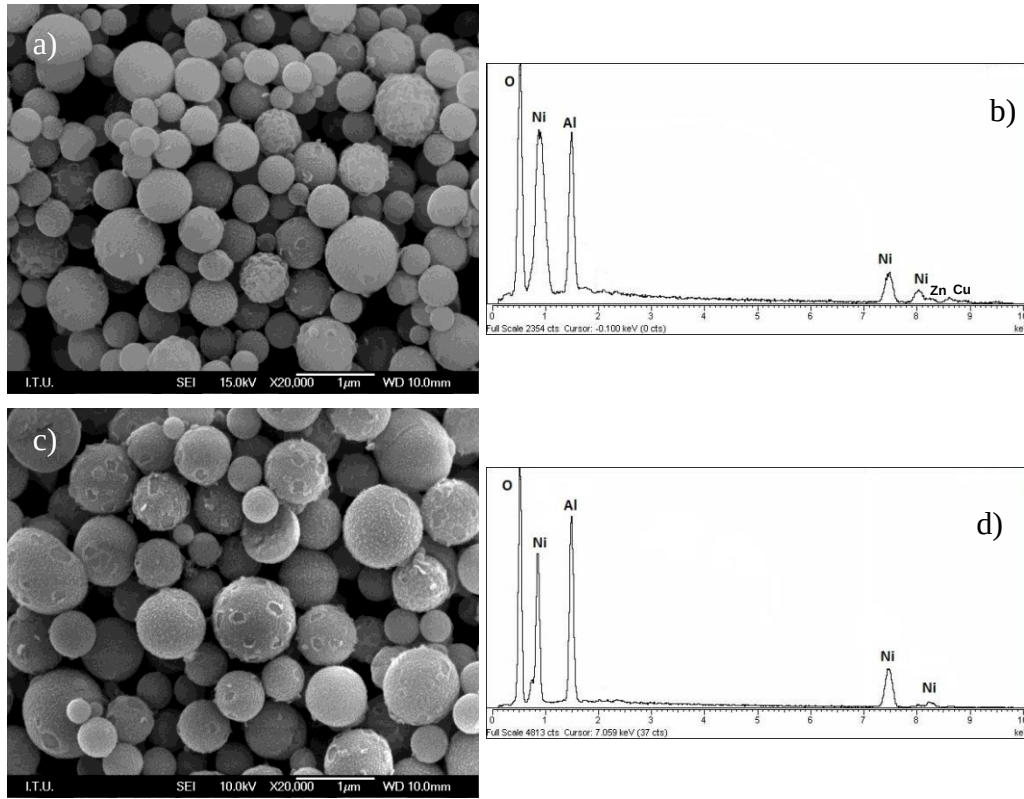
Şekil 5.6: 800°C çalışma sıcaklığında elde edilen NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 0,1M SEM (b) 0,1M EDS

Son olarak 1000°C çalışma sıcaklığında, artan başlangıç çözelti konsantrasyonlarında elde edilen NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküllerin boyut ve morfolojileri incelenmiştir. Şekil 5.8’de 0,1M ve 0,2M başlangıç çözeltisi konsantrasyonlarından 1000°C çalışma sıcaklığında üretilen NiO/Al₂O₃

nanokompozit partiküllerine ait SEM ve EDS görüntüleri yer almaktadır. Şekil 5.8'deki SEM görüntülerinden elde edilen nanokompozit partikül boyutları artan konsantrasyon değeri ile 829 nm ve 912 nm arasında değişmektedir.



Şekil 5.7: 800°C çalışma sıcaklığında elde edilen NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 0,2M SEM (b) 0,2M EDS (c) 0,4M SEM (d) 0,4M EDS.



Şekil 5.8: 1000°C çalışma sıcaklığında elde edilen NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 0,1M SEM (b) 0,1M EDS (c) 0,2M SEM (d) 0,2M EDS

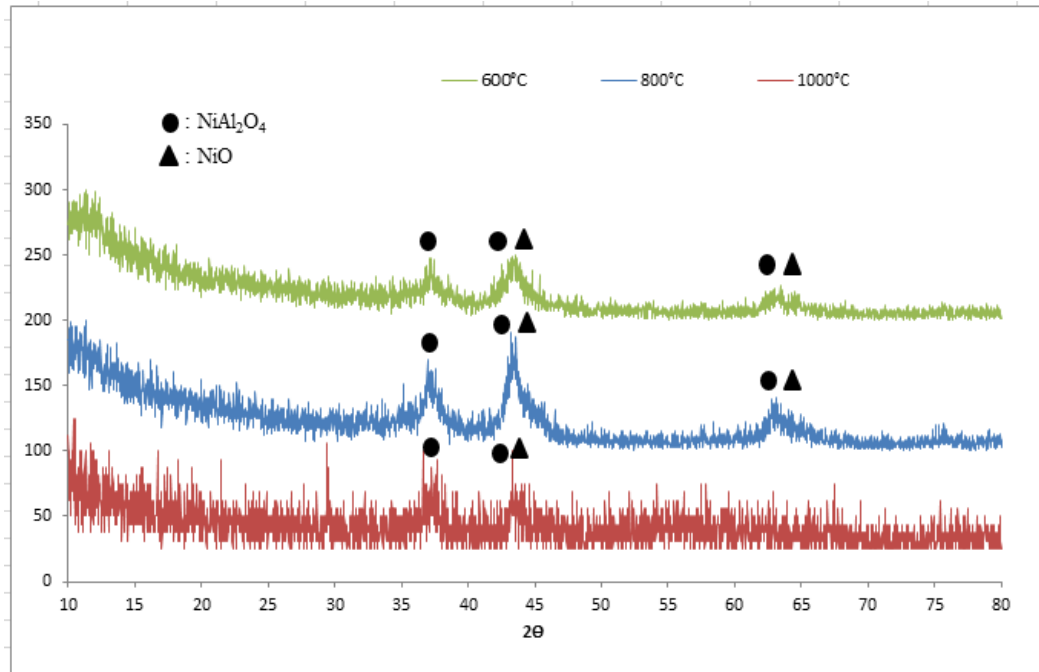
5.1.4 X-ışınları faz analizi

USP tekniği ile üretilen nikel alüminat nano kompozit partiküllerinin karakterizasyon çalışmaları kapsamında, SEM ve EDS analizleri dışında faz analizi gerçekleştirmek için X-ışınları difraktometresi kullanılarak üretilen partiküllerin içerdiği fazlar, kristal yapısı ve kristalin boyutu belirlenmiştir. Değişen sıcaklık ve başlangıç çözeltisi konsantrasyonlarında üretilen NiO/Al₂O₃ nano kompozit partiküllerinin X-ışınları analizi Phillips PW 1700 X-ray difraktometresi ile yapılmıştır. X-ışınları analizi için kullanılan altlıklar tek kristal silisyum altlık olarak seçilmiştir. NiO/Al₂O₃ nano kompozit tozlar belirtilen altlık üzerine damlatma-kurutma metodu ile hazırlanmıştır. 0,1M, 0,2M ve 0,4M başlangıç çözeltisi konsantrasyonunda üretilen NiO/Al₂O₃ nano kompozit partiküllerinin farklı çalışma sıcaklıklarında elde edilen X-ışını faz analizleri incelenmiş olup, yapıdaki fazlar ve bu fazların kristalin boyutları belirlenmiştir. İlk olarak Şekil 5.9’da 0,1M başlangıç çözeltisinden 600°C, 800°C ve 1000°C çalışma sıcaklıklarında elde edilen NiO/Al₂O₃ nano kompozit partiküllerine ait X-ışını difraksiyon paternleri görülmektedir. Bu paternler nikel, nikel oksit ve alüminyum oksite aittir. Her bir numune için paternler program ile

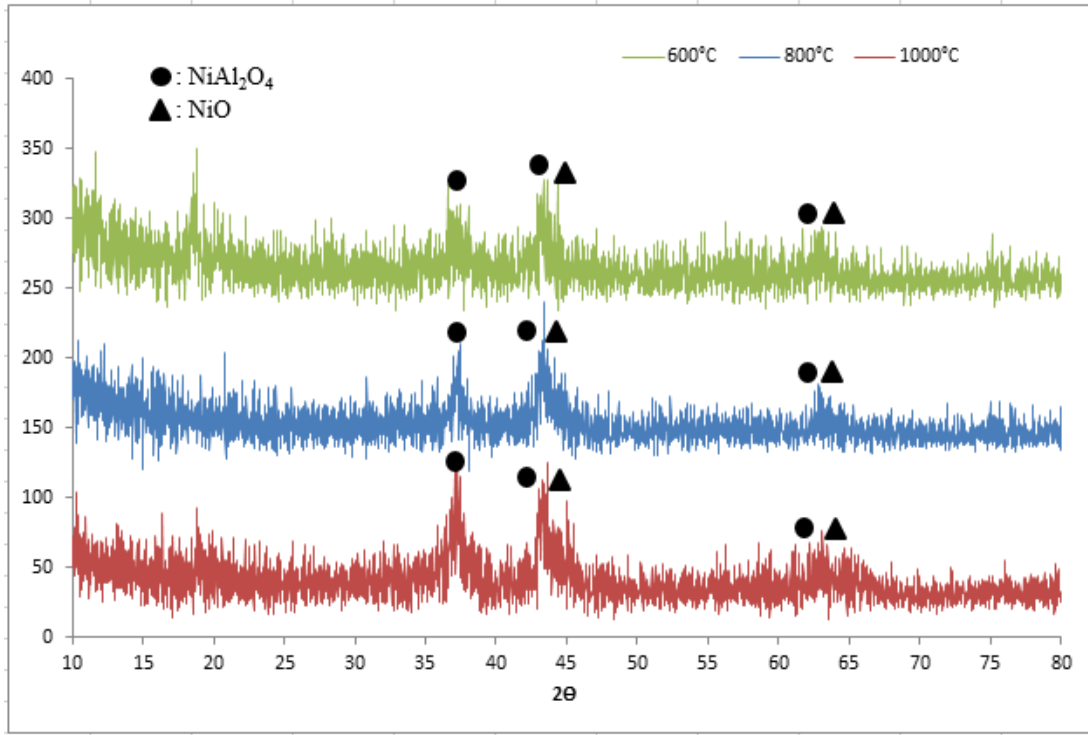
belirlenmiş ve difraksiyon piklerinin pozisyonları saptanmıştır. Belirlenen bu difraksiyonlar için ayrı ayrı kristal yapı da incelenmiştir.

Şekil 5.9'daki difraksiyon paternleri incelendiğinde, sırasıyla $37,2^\circ$ 'de yer alan pikin nikel alüminatı, $43,3^\circ$ ve $58,8^\circ$ 'de yer alan piklerin nikel oksit ile nikel alüminatı temsil ettiği görülmüştür. Bu piklerin kristal yapısı kübiktir ve sırasıyla nikel alüminat için (311), (400) ve (440) düzlemlerinde, nikel oksit için ise (111) ve (200) düzlemlerinde yer almaktadır.

0,1M başlangıç çözeltisinin ardından 0,2M başlangıç çözeltisinden USP ile elde edilmiş $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nano kompozit partiküllerinin de artan sıcaklıkla birlikte X-ışını faz analizleri incelenmiş ve Şekil 5.10'de tüm detayları ile birlikte belirtilmiştir. Bu incelemeler sonucu belirlenen fazlar analiz edilip kristal yapıları belirlenerek difraksiyon düzlemleri bulunmuştur.



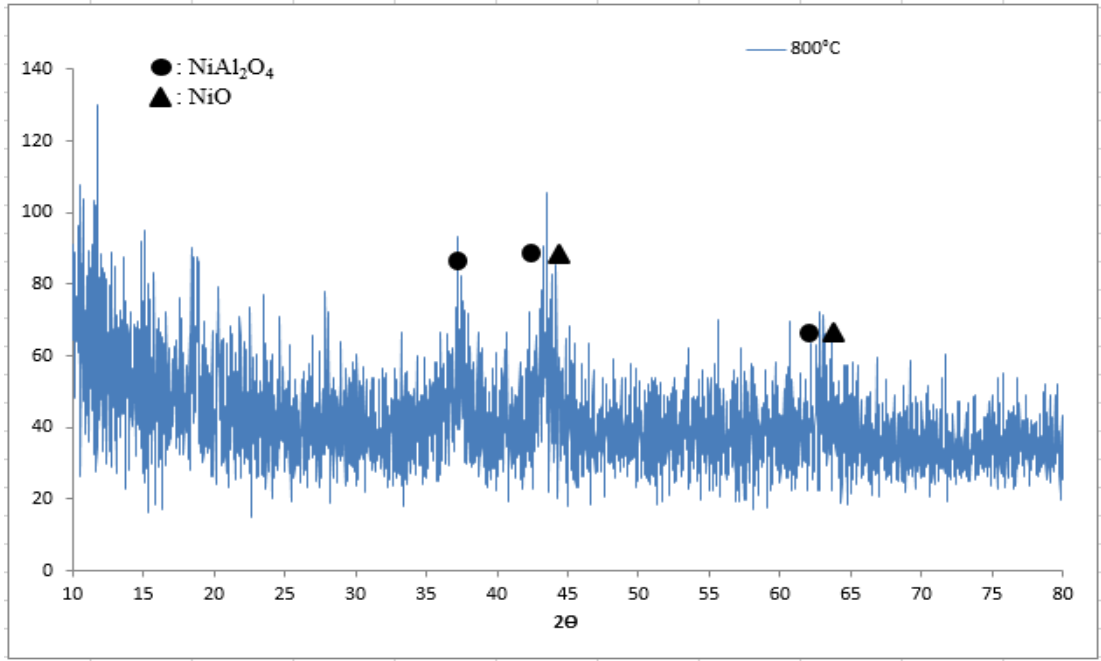
Şekil 5.9: 600°C, 800°C ve 1000°C çalışma sıcaklıklarında 0,1M konsantrasyona sahip nikel alüminyum nitrat çözeltisinden elde edilen $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanokompozit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri.



Şekil 5.10: 600°C, 800°C ve 1000°C çalışma sıcaklıklarında 0,2M konsantrasyona sahip nikel alüminyum nitrat çözeltisinden elde edilen nikel alüminat nano kompozit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri.

Şekil 5.10'daki difraksiyon paternleri incelendiğinde, sırasıyla 37,2°'de yer alan pikin nikel alüminatı, 43,3° ve 58,8°'de yer alan piklerin nikel oksit ile nikel alüminatı temsil ettiği görülmüştür. Bu piklerin kristal yapısı kübiktir ve sırasıyla nikel alüminat için (311), (400) ve (440) düzlemlerinde, nikel oksit için ise (111) ve (200) düzlemlerinde yer almaktadır.

Şekil 5.11'da 0,4M başlangıç çözeltisinden USP ile elde edilmiş NiO/Al₂O₃ nano kompozit partiküllerine ait X-ışınları faz analizi sonuçları verilmiştir. Difraksiyon paternleri incelendiğinde, sırasıyla 37,3°'de yer alan pikin nikel alüminatı, 43,7° ve 58,1°'de yer alan piklerin nikel oksit ile nikel alüminatı temsil ettiği görülmüştür. Bu piklerin kristal yapısı kübiktir ve sırasıyla nikel alüminat için (311), (400) ve (440) düzlemlerinde, nikel oksit için ise (111) ve (200) düzlemlerinde yer almaktadır.

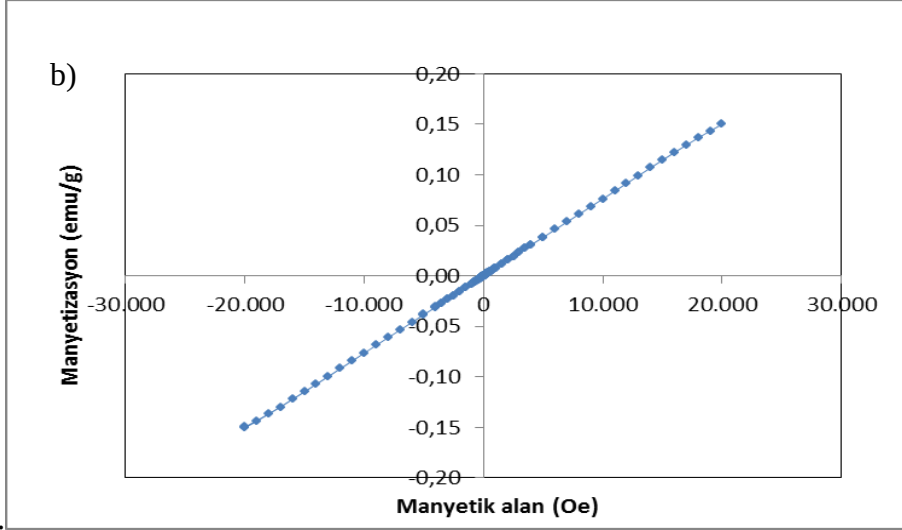
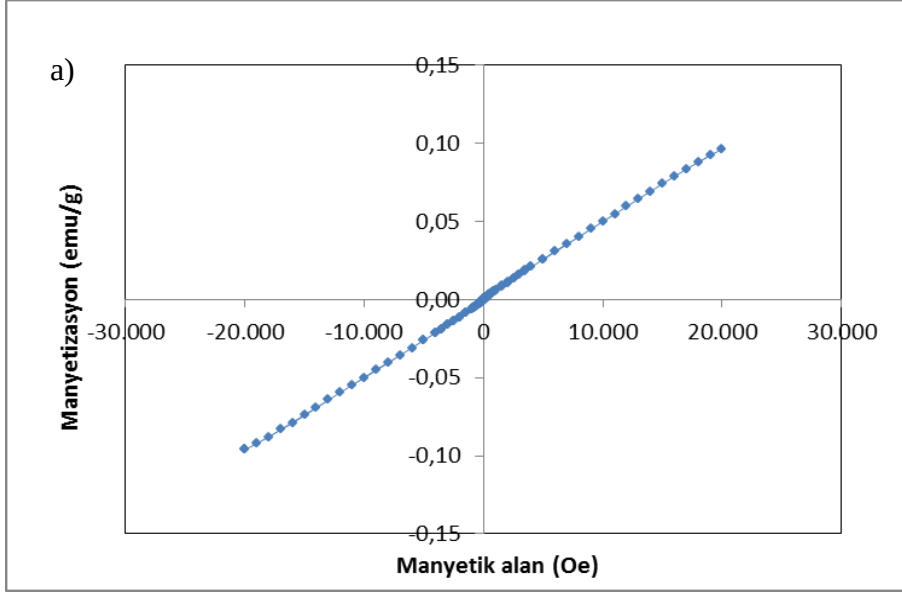


Şekil 5.11: 800°C çalışma sıcaklığında 0,4M konsantrasyona sahip nikel alüminyum nitrat çözeltisinden elde edilen nikel alüminat nano kompozit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paterni.

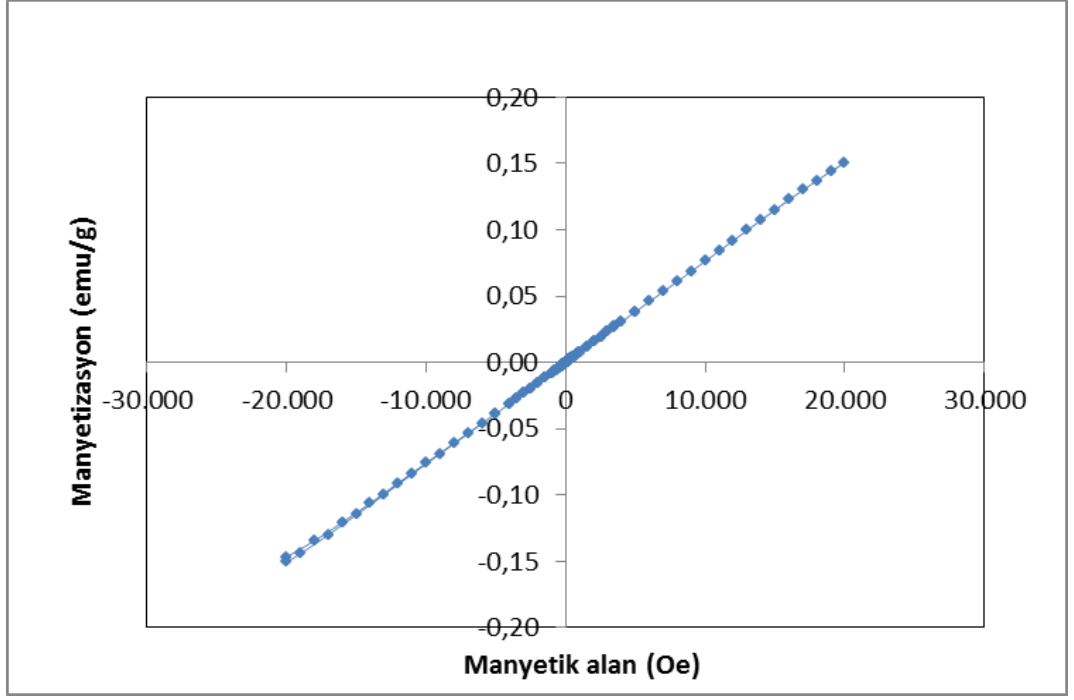
5.2 Manyetizasyon Deneylerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

Farklı başlangıç konsantrasyonu değerlerine sahip çözeltilerden USP tekniği ile üretilen NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküllerinin manyetik özelliklerinin incelenmesi kapsamında, titreşimli örnek magnetrometresi (VSM) kullanılmış ve ölçüm sonuçlarına göre Şekil 5.12 ve Şekil 5.13’de yer alan Manyetizasyon-Manyetik Alan eğrileri oluşturulmuştur. Bu grafiklerde, farklı başlangıç çözelti konsantrasyonuna ait numunelerin manyetik alana karşı gösterdikleri manyetizasyon davranışı yer almaktadır. Ölçümler sırasında 800°C’de üretilen 0,1M, 0,2M ve 0,4M başlangıç çözelti konsantrasyonlarına sahip numuneler kullanılmıştır.

Şekil 5.12 ve Şekil 5.13’deki Manyetizasyon-Manyetik Alan eğrileri incelendiğinde numunelerin koersiviteye sahip olmadığı ve oda sıcaklığında paramanyetik karakterde oldukları görülmektedir.



Şekil 5.12: Manyetizasyon-Manyetik Alan Eğrileri (a) 0,1M başlangıç konsantrasyonu, (b) 0,2M başlangıç konsantrasyonu.



Şekil 5.13: Manyetizasyon-Manyetik Alan Eğrileri 0,4M başlangıç konsantrasyonu

5.3 Fotokataliz Deneylerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

Fotokataliz çalışmaları kapsamında model kirletici olarak seçilen metilen mavisi kullanılarak deneyler yürütülmüş ve sonuçları değerlendirilmiştir. 0,1 M, 0,2 M ve 0,4 M başlangıç çözelti konsantrasyonu ile üretilen NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküller, UV-C ışığına 2 saat kadar maruz bırakılmıştır. Değişik aralıklarda alınan örnekler üzerinde giderim oranları tespit edilmiştir.

5.3.1 0,1M-800°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokataliz deneylerinin incelemesi

0,1 M başlangıç çözelti konsantrasyonundan 800°C’de elde edilen NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküllerin metilen mavisi içindeki giderimi UV-Vis spektrofotometresi ile belirlenmiştir. 0,1M başlangıç çözelti konsantrasyonundan elde edilen numunelerin metilen mavisi giderim oranları Çizelge 5.1’de gösterilmektedir. Çizelge 5.1’de alınan numuneler için 120 dakika sonunda giderim oranının %9,78 olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.1: 0,1 M-800°C NiO/Al₂O₃ nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı.

Süre (dak.)	Giderim Oranı (%)	Konsantrasyon (mg/L)
0	0,00%	9,2
15	-1,08%	9,3
30	7,61%	8,5
60	15,21%	7,8
120	9,78%	8,3

5.3.2 0,2M-800°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokataliz deneylerinin incelemesi

0,2M başlangıç çözelti konsantrasyonundan elde edilen numunelerin metilen mavisi giderim oranları Çizelge 5.2’de gösterilmektedir. Alınan numuneler için metilen mavisi giderim oranının 120 dakika sonunda %15,21 olduğu Çizelge 5.2’de görülmektedir.

Çizelge 5.2: 0,2 M-800°C NiO/Al₂O₃ nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı.

Süre (dak.)	Giderim Oranı (%)	Konsantrasyon (mg/L)
0	0,00%	9,2
15	-1,08%	9,3
30	7,61%	8,5
60	9,78%	8,3
120	15,21%	7,8

5.3.3 0,4M-800°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokataliz deneylerinin incelemesi

0,4M başlangıç çözelti konsantrasyonundan elde edilen NiO/Al₂O₃ nano kompozitlerin metilen mavisi çözeltisi giderim oranları belirlenmiş ve elde edilen numunelerin giderim oranının 120 dakika sonunda %9,78 olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.3: 0,4 M-800°C NiO/Al₂O₃ nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı.

Süre (dak.)	Giderim Oranı (%)	Konsantrasyon (mg/L)
0	0,00%	9,2
15	-1,08%	9,3
30	7,61%	8,5
60	15,21%	7,8
120	9,78%	8,3

6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

- 1) NiO/Al₂O₃ nanokompozit partikülleri, yüksek saflıktaki nikel nitrat ve alüminyum nitrat tuzlarından hazırlanan başlangıç çözeltilerinden USP yöntemi ile küresel morfolojide üretilmiştir.
- 2) Üretilen NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküllerinin birincil ve ikincil partiküllerden oluştuğu belirlenmiştir.
- 3) Yapılan XRD faz analizi ile nanokompozit partiküllerde kübik yapıda NiO ile kübik yapıda NiAl₂O₄ tespit edilmiştir.
- 4) SEM analizleri sonucunda, düşük partikül boyutunun elde edilmesi ve homojen morfolojik yapı için 800°C çalışma sıcaklığı optimize edilmiştir.
- 5) Elde edilen NiO/Al₂O₃ nanokompozit partikülleri için sabit sıcaklıkta konsantrasyon taraması yapılmış ve 800°C için artan başlangıç çözeltisi konsantrasyonunda 570 nm ve 852 nm arasında değişen partikül boyutları hesaplanmıştır. EDS analizleri sonucu yapının Ni, Al ve O'den oluştuğu belirlenmiştir. Numunelerin pirinç altlık üzerine hazırlanmış olmasından dolayı ayrıca Cu ve Zn pikleri görülmüştür.
- 6) UV-C ışığı altında metilen mavisi çözeltisinin 120 dakika sonunda renk giderimi oranları; 800°C'de 0,1M, 0,2M ve 0,4M başlangıç çözeltilerinden üretilen nanopartiküllerden hazırlanan numuneler için sırasıyla % 9,78, % 15,21 ve % 9,78 şeklindedir.
- 7) UV-C ışığı altında yapılan fotokataliz deneyleri sonucunda 120 dakika sonunda en yüksek metilen mavisi giderim oranı % 15,21 ile 0,2M başlangıç çözelti konsantrasyonuna sahip numuneden elde edilmiştir.
- 8) 800°C'de üretilen NiO/Al₂O₃ nanokompozit partiküllerin titreşimli örnek spektrometresi (VSM) ile manyetik özelliklerinin belirlenmesine yönelik yapılan analiz sonucunda; 0,1M, 0,2M ve 0,4M başlangıç çözeltisi konsantrasyonuna sahip numunelerin koersiviteye sahip olmadıkları ve oda sıcaklığında paramanyetik karakterde oldukları görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **Adams, F. C., & Barbante, C.** (2013). Nanoscience, nanotechnology and spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 3-13.
- [2] **Bharat, B.** (2007). *Handbook of Nanotechnology*. New York: Springer Press
- [3] **BIAC Expert Group on Nanotechnology.** (2009). *Responsible Development of Nanotechnology: Turning Vision Into Reality*
- [4] **Dumanli, A. G., & Yürüm, Y.** *Nanotechnology in Turkey*. <http://digital.sabanciuniv.edu/elitfulltext/3011800000123.pdf> adresinden alınmıştır
- [5] **Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., & Yokoyama, T.** (2012). *Nanoparticle Technology Handbook*. Oxford: Elsevier.
- [6] **URL:**<<http://nanoteknolojinedir.com/upload/files/201303190540Nanoteknoloji-ve-uygulamalari.pdf>>, alındığı tarih 27 Aralık 2013.
- [7] **Nalwa, H. S.** (2002). *Nanostructured Materials and Nanotechnology Concise Edition*. California, USA: A Harcourt Science and Technology Company
- [8] **Ramsden, J.** (2009). *Essentials of Nanotechnology*. Jeremy Ramsden & Ventus Press.
- [9] **Ramsden, J. J.** (2009). *Applied Nanotechnology: The Conversation of Research Results to Products*. Burlington: Elsevier Press
- [10] **Gurmen, S., Ebin, B., Stopic, S., & Friedrich, B.** (2009). Nanocrystalline spherical iron-nickel (Fe-Ni) alloy particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction (USP-HR). *Journal of Alloys and Compounds* 480, 529-533
- [11] **Yigit, Z. V.** (2011). *Synthesis of AuTiO₂ and AgTiO₂ Core-shell Structured Nanoparticles by Ultrasonic Spray Pyrolysis*. Aachen.
- [12] **Subramani, K., & Waqar, A.** (2011). *Emerging Nanotechnologies in Dentistry*. Elsevier.
- [13] **Whitesides, G. M.** (2005). Nanoscience, Nanotechnology and Chemistry. *Nanoscience and chemistry*, 172-179.
- [14] **Luther, W.** (2008). *Application of Nanotechnologies in the Energy Sector*. Düsseldorf: HA Hessen.
- [15] **Niroumand, H., Zain, M., & Jamil, M.** (2013). The Role of Nanotechnology in Architecture and Built Environment. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 10-15

- [16] **Salamanca Buentello, F., L. Persad, D., Court, E. B., Douglas, K. M., Daar, A. S., & Singer, P. A.** (2005). Nanotechnology and the Developing World. *PLoS Medicine*, 383-386.
- [17] **Johnston, R. L., & Wilcoxon, J.** (2012). *Metal Nanoparticles and Nanoalloys*. Oxford: Elsevier.
- [18] **Laroui, H., Rakhya, P., Xiao, B., Viennois, E., & Merlin, D.** (2013). Nanotechnology in diagnostics and therapeutics for gastrointestinal disorders. *Digestive and Liver Disease*, 995-1002.
- [19] **Wu, S., & Chen, D.** (2009). Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazide reduction in ethylene glycol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282-286
- [20] **Nazemi, M., Sheibani, S., Rashchi, F., Gonzalez-DelaCruz, V., & Caballero, A.** (2012). Preparation of nanostructured nickel aluminate spinel powder from spent NiO/Al₂O₃ catalyst by mechano-chemical synthesis. *Advanced Power Technology* 23, 833-838.
- [21] **Dueso, C., Abad, A., Labiano, F. G., Diego, L. F., Gayan, P., Adanez, J., & Lyngfelt, A.** (2010). Reactivity of a NiO/Al₂O₃ oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion. *Fuel* 89, 3399-3409.
- [22] **Xu, W., Liew, K. Y., Liu, H., & Huang, T.** (2007). Microwave-assisted synthesis of nickel nanoparticles. *Materials Letter*, 2571-2573.
- [23] **Kwak, B. H., Youn, H. K., & Chung, J. S.** (2008). Ni and metal aluminate mixtures for solid oxide fuel cell anode supports. *Journal of Power Sources* 185, 633-640.
- [24] **Orui, H., Chiba, R., Nozawa, K., Arai, H., & Kanno, R.** (2013). High-temperature stability of alumina containing nickel-zirconia cermets for solid oxide fuel cell anodes. *Journal of Power Sources* 238, 74-80.
- [25] **Han, Y. S., Li, J. B., Ning, X. S., & Chi, B.** (2005). Temperature Dependence of the Cation Distribution in Nickel Aluminate Spinel from Thermodynamics and X-Rays. *Journal of the American Ceramic Society*, 3455-3457.
- [26] **Hou, Y., Kondoh, H., & Ohta, T.** (2005). Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles. *Applied Surface Science*, 218-222
- [27] **Gonzalez, C. J., Boukha, Z., Rivas, B. d., Delgado, J. J., Cauqui, M. A., Velasco, J. R., Fonseca, R. L.** (2013). Structural characterisation of Ni/alumina reforming catalysts activated at high temperatures. *Applied Catalysis A: General* 466, 9-20.
- [28] **Chokkaram, S., Srinivasan, R., Milburn, D. R., & Davis, B. H.** (1997). Conversion of 2-octanol over nickel-alumina, cobalt-alumina, and alumina catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 121, 157-169.
- [29] **Kurien, S., Mathew, J., Sebastian, S., Potty, S., & George, K.** (2006). Dielectric behaviour and ac electrical conductivity of nanocrystalline nickel aluminate. *Materials Chemistry and Physics*, 470-476

- [30] **Osaki, T., & Mori, T.** (2009). Characterization of nickel-alumina aerogels with high thermal stability. *Journal of Non-Crystalline Solid* 355, 1590-1596
- [31] **Peelamedu, R. D., Rustum, R., & Agrawal, D. K.** (2002). Microwave-induced reaction sintering of NiAl_2O_4 . *Materials Letters* 55, 234-240
- [32] **He, Y., & Shih, K.** (2012). Nano-indentation on nickel aluminate spinel and the influence of acid and alkaline attacks on the spinel surface. *Ceramics International* 38, 3121-3128
- [33] **Fung, Y. L., & Wang, H.** (2013). Investigation of reinforcement of porous alumina by nickel aluminate spinel for its use as ceramic membrane. *Journal of Membrane Science* 444, 252-258.
- [34] **Enger, B. C., Lodeng, R., Walmsley, J., & Holmen, A.** (2010). Inactive aluminate spinels as precursors for design of CPO and reforming catalysts. *Applied Catalysis A: General* 383, 119-127.
- [35] **Libor, Z., & Zhang, Q.** (2009). The synthesis of nickel nanoparticles with controlled morphology and SiO_2/Ni core-shell structures. *Materials Chemistry and Physics*, 902-907.
- [36] **Ribeiro, N. F., Neto, R. C., Moya, S. F., Souza, M. M., & Schmal, M.** (2010). Synthesis of NiAl_2O_4 with high surface area as precursor of Ni nanoparticles for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 11725-11732.
- [37] **Alonso, F., Riente, P., & Yus, M.** (2011). Nickel nanoparticles in hydrogen-transfer reductions: Characterization and nature of the catalyst. *Applied Catalyst*, 379-391.
- [38] **Kim, K. N., & Kim, S. G.** (2004). Nickel particles prepared from nickel nitrate with and without urea by spray pyrolysis. *Powder Technology* 145, 155-162.
- [39] **Bayal, N., & Jeevanandam, P.** (2012). Synthesis of Metal Aluminate Nanoparticles by Sol-Gel Method and Studies on Their Reactivity. *Journal of Alloys and Compounds*, 27-32.
- [40] **Deraz, N.** (2013). Synthesis and Characterization of Nano-Sized Nickel Aluminate Spinel Crystals. *International Journal of Electrochemical Science*, 5203-5212.
- [41] **Kaneko, M., & Okura, I.** (2002). Photocatalysis. Springer
- [42] **Herrmann, J., M.** (1999). Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to The Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catalysis Today* 53, 115-129.
- [43] **Akurati, K. K.** (2007). Synthesis of TiO_2 based nanoparticles for photocatalytic applications. Cuvilier Verlag Göttingen.
- [44] **Behnajady, M. A., & Bimeghdar, S.** (2014). Synthesis of mesoporous NiO nanoparticles and their application in the adsorption of Cr(VI) . *Chemical Engineering Journal* 239, 105-113.
- [45] **Song, L., & Zhang, S.** (2010). A simple mechanical mixing method for preparation of visible-light sensitive NiO-CaO composite

photocatalysts with high photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials* 174, 563-566

- [46] **Xiong, P., Fu, Y., Wang, L., & Wang, X.** (2012). Multi-walled carbon nanotubes supported nickel ferrite: A magnetically recyclable photocatalyst with photocatalytic activity on degradation of phenols. *Chemical Engineering Journal* 195-196, 149-157
- [47] **Li, C. H., Zhao, Y., Yao, K. F., & Liang, J.** (2003). Application of carbon nanotube supported nickel/aluminium mixed oxide in the synthesis of carbon nanotubes. *Carbon* 41, 2427-2451.
- [48] **Buschow, K.** (2008). *Handbook of Magnetic Materials*. Amsterdam: Elsevier
- [49] **Cullity, D.** (1972). *Introduction to Magnetic Materials*, Londra: Addison Wesley.
- [50] **Davar, F., Fereshteh, Z., & Niasari-Salavati, M.** (2009). Nanoparticles Ni and NiO: Synthesis, characterization and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds* 476, 797-801
- [51] **Sivakumar, P., Ramesh, R., Ramanand, A., Ponnusamy, S., & Muthamizhchelvan, C.** (2011). Synthesis and characterization of nickel ferrite magnetic nanoparticles. *Materials Research Bulletin* 46, 2208-2211.
- [52] **Liu, X., Meridor, U., Zhao, P., Song, G., Frydman, A., & Gedanken, A.** (2006). The synthesis and magnetic properties of monodispersed single-domain nickel nanospheres and highly globular nanostructures of Ni@NiO shell. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 301, 13-21.
- [53] **Ati, A. A., Othaman, Z., & Samavati, A.** (2013). Influence of cobalt on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, 177-182.
- [54] **Fonseca, R. L., Gonzalez, C. J., Rivas, B. d., & Ortiz, J. I.** (2012). Partial oxidation of methane to syngas on bulk NiAl₂O₄ catalyst. Comparison with alumina supported nickel, platinum and rhodium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 53-62.
- [55] **Grant, S. M.** (2011, December). *Polymer Templating Synthesis, Adsorption and Structural Properties of Alumina-Based Ordered Mesoporous Materials*. New York, U.S.A.
- [56] **Beşergül, B.** (2009). Doğalgaz. *Petrol, Petrol Kimyası* (s. 133-185). İzmir: Ege Üniversitesi Yayını.
- [57] **Çuhadaroğlu, H., Uyaroğlu, Y., Yalçın, M. A., Pehlivan, İ., & İmal, N.** (tarih yok). *Hidrojen Enerjisi ve Yakıt Hücreleri Teknolojisi*.
- [58] **Lyubovsky, M., Roychoudhury, S., & LaPierre, R.** (2005). Catalytic partial "oxidation of methane to syngas" at elevated pressures. *Catalysis Letters*, 3-4.
- [59] **Wu, J., Fang, Y., & Wang, Y.** *Production of Syngas by Methane and Coal Co-Conversion in Fluidized Bed Reactor*.

- [60] **Ebin, B.** (2008). *Demir Nano-Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi ile Üretimi*. İ.T.Ü - Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [61] **Ebin, B., Gençer, Ö., & Gürmen, S.** (2013). Simple preparation of CuO nanoparticles and submicron spheres via ultrasonic spray pyrolysis (USP). *International Journal of Materials Research* 104, 199-206.
- [62] **Koç, İ.** (2013). *Ni/ZnO Nanokompozit Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniğiyle Üretimi*. İ.T.Ü - Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [63] **Hornyak, G., Tibbals, H., & Dutta, J.** (2008). *Fabrication Methods Introduction to Nanoscience*. CRC Press/Taylor & Francis Group.
- [64] **Mali, P., Bhattacharjee, N., & Searson, P.** (2006). Electrochemically Programmed Release of Biomolecules and Nanoparticles. *Nano Letters* 6 , 1250-1253.
- [65] **Zhan, W., Alvarez, J., & Crooks, R.** (2002). Electrochemical Sensing in Microfluid Systems Using Electrogenenerated Chemiluminescence as a Photonic Reporter of Redox Reactions. *Journal of American Chemical Society* 124, 13265-13270.
- [66] **Doğan, M.** (2004). 21. Yüz Yıl'ın Teknolojisi Nanoteknoloji. *Popüler Bilim* 128, 32-36.
- [67] **Raab, C., Simko, M., Gazso, A., Fiedeler, U., & Nentwich, M.** (2011). Production of nanoparticles and nanomaterials. *Nano Trust Dossiers* 2.
- [68] **Chen, Q., & Soutar, A.** (2009). Progress on Nanoceramics by Sol Gel Process. *Key Engineering Material* 391, 79-95.
- [69] **Choi, C., Tolochko, O., & Kim, B.** (2002). Preparation of Iron Nanoparticles by Chemical Vapor Condensation. *Materials Letter* 56, 289-294.
- [70] **Gürmen, S., Ebin, B.** Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri. *Metalurji Dergisi* 150, 31-38.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Tunçağ Cihangir ŞEN

Doğum Yeri ve Tarihi: İSTANBUL/09.06.1989

E-Posta: tuncagsen@gmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğı Bölümü

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

FERRO DÖKÜM SAN. DIŞ TİC. A.Ő. (1.Grup Stajı)	02.08.2009-02.09.2009
İ.T.Ü TEKNİK GEZİ (2.Grup Stajı)	06.06.2010-07.07.2010
İ.T.Ü (3.Grup Stajı)	01.08.2010-01.09.2010