

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİK PROSESLER İLE NİKEL TOZU
ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Çağla TÜTÜNOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali Osman AYDIN

Aralık 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOTEKNOLOJİK PROSESLER İLE NİKEL TOZU ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Çağla TÜTÜNOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 31 / 12 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ali Osman AYDIN
Jüri Başkanı

Prof. Dr. Hatem AKBULUT
Üye

Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR
Üye

Bu alışma, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje No: 2006.50.01.054)

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışma konumun belirlenmesi, planlanması ve tez haline getirilmesinde en büyük paya sahip olan; danışman hocam Prof. Dr. Ali Osman AYDIN' a,

Yüksek lisans tez çalışması esnasında bende maddi, manevi desteği hiçbir zaman esirgemeyen, tezimin deneysel çalışmalarına büyük katkısı olan Yrd. Doç. Dr. İlkey ŐIŐMAN' a,

Yüksek lisans dönemi boyunca deneyimlerinden ve bilgilerinden yararlandığımız tüm öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine,

Üretilen tozların karakterizasyonu için gerekli olan SEM, XRD ve EDS cihazlarının kullanımında bizlere destek sağlayan Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT hocamıza teşekkür ederim.

Ayrıca eğitimim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve hep destekçim olan aileme sonsuz teşekkürler ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
NİKEL NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ VE KULLANIM ALANLARI	5
2.1. Nanoteknolojinin Kimya İle İlişkisi.....	5
2.2. Nano Nikel Partiküllerinin Kullanım Alanları.....	6
2.3. Nanopartiküllerin Sentezinde Kullanılan Metotlar.....	7
2.3.1. Kimyasal buhar depozisyonu.....	7
2.3.2. Sonokimyasal depozisyon.....	8
2.3.3. Hidrotermal metotlar.....	9
2.3.4. Elektrokimyasal sentez.....	9
2.3.5. Kimyasal indirgenme.....	10
2.4. Metal Partiküllerinin Sulu Çözeltilerden Sentezi.....	11
2.5. Polialkol Metodu.....	13
2.5.1. Polialkol prosesinin avantajları.....	17
2.5.2. Polialkol metodu ile ilgili çalışmalar.....	18

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOT.....	22
3.1. Kullanılan Reaktifler.....	22
3.2. Nikel Partiküllerinin Sentezi.....	22
3.3. Nikel Partiküllerinin Karakterizasyonu	24
3.3.1. X-ışını kırınımı yöntemi.....	25
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu	30
3.3.3. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi.....	31
3.3.4. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR).....	31

BÖLÜM 4.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	34
4.1. Ni(CH ₃ COO) ₂ Derişiminin Etkisi.....	34
4.2. Yüzey Aktif Madde Derişiminin Etkisi.....	36
4.2.1. PVP varlığında yapılan sentezler.....	38
4.2.2. SDS varlığında yapılan sentezler.....	40
4.3. Sodyum Hidroksitin Etkisi.....	41
4.4. Nikel Partiküllerinin Kristal Yapılarının Belirlenmesi.....	42
4.5. Nikel Partiküllerinin FTIR ile Karakterizasyonu.....	44

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	46
KAYNAKLAR.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

nm	: Nanometre
STM	: Scanning Tunneling Microscope (Tarama Tünelleme Mikroskobu)
AFM	: Atomic Force Microscope (Atomik Güç Mikroskobu)
MLCC	: Multilayer Ceramic Capacitor(Çok Tabakalı Seramik Kapasitör)
CVD	: Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Depozisyonu)
atm	: Atmosfer
K	: Kelvin
sn	: Saniye
V	: Volt
mA	: Miliamper
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
PVP	: Poli Vinil Prolidon
CTAB	: Cetyltrimethyl Amonyum Bromid (setil trimetil amonyum bromür)
kg /cm ²	: Kilogram / santimetre kare
EG	: Etilen Glikol
Na-CMC	: Sodyum karboksi metil selüloz
µm	: Mikrometre
ml	: Mililitre
TEM	: Geçirgen elektron mikroskobu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
REM	: Yansımali elektron mikroskobu
EEM	: Elektron emisyon mikroskobu
FEM	: Alan elektron emisyon mikroskobu

TIM	: Geçirgen iyon mikroskobu
SIM	: Taramalı iyon mikroskobu
FIM	: Alan iyon mikroskobu
TUEM-TM	: Tünelleme elektron mikroskobu
STM	: Taramalı tünelleme mikroskobu
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
WFM	: İş fonksiyon mikroskobu
MFM	: Manyetik alan mikroskobu
NSOM	: Yakın alan optik taramalı mikroskop
BEEM	: Balistik elektron emisyon mikroskobu
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)
EDS	: Electron Diffraction Spectroscopy (Elektron Kırınım Spektroskopisi)
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
Å	: Angstrom
J.s	: Joule . saniye
Pa	: Pascal

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kimyasal buhar deposizyonu.....	7
Şekil 2.2.	Kimyasal buhar deposizyonunun şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.3.	Sonokimyasal deposizyon.....	8
Şekil 2.4.	Reaksiyonun hızının partikül büyüklüğüne etkisi.....	11
Şekil 2.5	La Mer ' e göre monodispers kolloidlerin büyümesi.....	15
Şekil 3.1.	Kullanılan sodyum dodesil sülfat (SDS) (a) ve polivinil pirolidonun (PVP) (b) yapısı.....	22
Şekil 3.2.	Deney düzeneği.....	23
Şekil 3.3.	Elektromagnetik spektrum.....	26
Şekil 3.4.	XRD cihazının bölümleri.....	27
Şekil 3.5.	XRD tekniğinde kırınımın meydana gelmesi.....	29
Şekil 3.6.	SEM' in şematik yapısı.....	30
Şekil 4.1.	Farklı $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ / SDS / NaOH mol oranlarında elde edilen nikel partiküllerinin SEM fotoğrafları: a) 1 / 2 / 6 b) 3 / 6 / 6.....	35
Şekil 4.2.	Sodyum dodesil sülfatın yapısı.....	37
Şekil 4.3.	Yüzey aktif maddelerin oluşturduğu miseller.....	37
Şekil 4.4.	Yüzey aktif maddeler yardımıyla kararlı partikül oluşum basamakları.....	38
Şekil 4.5.	Farklı $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O/NaOH$ mol oranlarında hazırlanan nikel partiküllerinin SEM fotoğrafları: a) 2/5 (yüzey aktif maddesiz) b) 2/5 c) 2/10 d) 2/20 (PVP miktarı 4,0 gr).....	39
Şekil 4.6.	Farklı SDS mollerinde hazırlanan nikel partiküllerinin SEM fotoğrafları:a)0,002molb)0,008mol. $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O/NaOH$ mol oranları 0,25 tir.....	40

Şekil 4.7.	Farklı NaOH mollerinde hazırlanan nikel partiküllerinin SEM görüntüleri: a) 0,020 mol b) ve c) 0,024 mol. Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O 0,004 mol ve SDS ise 0,008 mol dür.....	42
Şekil 4.8.	S1, S8 ve S10 numunelerine ait XRD spektrumu.....	43
Şekil 4.9.	S8 numunesine ait EDS spektrumu.....	44
Şekil 4.10.	Saf etilen glikolün (a) ve S8 numunesinin (b) FTIR spektrumları.	45

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Poli alkol prosesinin basamakları.....	14
Tablo 3.1.	Deneysel koşullar ve nikel tozlarının morfolojisi ve büyüklüğü..	24

ÖZET

Anahtar kelimeler: Nanoteknoloji, nikel tozları, modifiye polialkol, boyut kontrollü sentez, SDS, morfoloji.

Nanoteknoloji, atom ve moleküllerin boyutunun 1-100 nanometre arasında kontrol edilmesi ve bu boyutlarda üretim yapılmasından dolayı fen ve teknolojide geniş uygulama alanı bulmuştur.

Mikron altı boyuttaki nikel tozları, çok katmanlı seramik kapasitörlerde düşük maliyetli iç elektrot materyali olarak kullanım alanı bulmaktadır. Monodispers nikel tozları; çözücü ve indirgen olarak kullanılan etilen glikolün nikel asetat ile birlikte çözeltisi, SDS ve NaOH , modifiye edilmiş polyol prosesi kullanılarak hazırlandı. Küresel ve hegzagonal biçimindeki mikron altındaki nikel tozları sentezlendi. Küresel ve hegzagonal biçimindeki nikel partiküllerinin boyutu 0,25 ile 0,40 μm arasındadır. Deneyler SDS ve NaOH ın konsantrasyonunun reaksiyona etki eden önemli faktörler olduğunu göstermiştir. Çözeltide uygun oranda NaOH kullanıldığı zaman nikel tozları oluşmaktadır. Aynı zamanda surfaktantta ultra ince tozların boyut ve aglomerasyonuna önemli etkileri vardır. Ele geçen örnekler X-Ray difraksiyonu (XRD) , taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elektron yayılım spektroskopisi (EDS) ile karakterize edildi. SEM analizlerinde reaksiyon şartlarına bağlı olarak yapıda ve boyutta değişiklikler bulundu.

PRODUCTION OF NICKEL POWDERS BY NANOTECHNOLOGIC PROSESES

SUMMARY

Key Words: Nanotechnology, nickel powders, modified polyol, shaped-controlled synthesis, SDS, morfology

Nanotechnology refers broadly to a field of applied science and technology whose unifying theme is the control of matter on the atomic and molecular scale, normally 1 to 100 nanometers, and the fabrication of devices within that size range.

The ultrafine and submicrometer nickel powders have attracted a great deal of attention as an inexpensive internal electrode in multilayer ceramic capacitor (MLCC). Monodisperse nickel powders have been prepared from $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in the presence of ethylene glycol (EG) as the solvent and the reductant, sodium dodecyl sulfate (SDS) and NaOH by a modified polyol process. The spherical and hexagonal shape nickel powders with submicrometer size were synthesized. The particles of nickel have a size ranging from 0.25 to 0.40 μm with spherical and hexagonal shapes. Experiments showed that concentrations of SDS and NaOH are the main factors to effect the reaction. Nickel powder can be obtained when a suitable amount of NaOH exists in the solution. Also the surfactant can influence the size and agglomeration of ultrafine powders. The resultant samples were characterized by Xray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and electron dispersive spectroscopy (EDS). From SEM analysis the morphologies were found to be different in size and structure according to the reaction conditions.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Nano kelime anlamı ile herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Nano yapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 1–100 nm'lik sistemlere karşılık gelmektedir [1]. Malzemenin büyüklüğü nanometre ölçülerine inince fiziksel özellikleri kesikli bir değişim göstermeye başlamaktadır, normal sistemlere kıyasla farklı özellikler gözlemlenmektedir [2]. Özetle, nanoteknoloji nanometre ölçeğinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması ve kontrolü ile bu boyutlarda fonksiyonel malzemelerin, araçların ve sistemlerin geliştirilmesi ve üretimidir [3].

Nanoteknoloji vizyonunun ortaya çıkışı, 1960 yılında fizikçi Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilebileceği üzerine yapmış olduğu ünlü konuşmasına dayanmaktadır. Feynman nano yapıların önemli özelliklerini vurgulayarak bilim insanlarının dikkatlerini nanometre boyutlarına çekmek için çaba gösterdi [4].

Feynman bu konuşmasında minyatürize edilmiş enstrümanlar ile nano yapıların ölçülebileceği ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabilmesinin altını çizmiştir. Araştırmacıların daha küçük boyutlarda çalışmaya başlamasıyla birlikte birçok problem de ortaya çıkmaya başlamıştır. Boyutlar küçüldükçe yapılan çalışmaları izlemek zorlaşmıştır. 1981 yılında IBM tarafından yeni bir mikroskop türü “scanning tunneling microscope” (STM) geliştirildi. Bu önemli ilerlemede pay sahibi olan araştırmacılar bu buluşları ile 1986'da Nobel Fizik ödülünü aldılar. Aynı zamanlarda STM mikroskopunun bir türevi olan “atomic force microscope” (AFM) geliştirildi. Feynman'ın bahsetmiş olduğu enstrümanların (scanning electron microscope, atomic force microscope vb.) 1980'lerde geliştirilmesi ve eşzamanlı olarak gelişen bilgisayar kapasiteleri ile nanometre ölçeğinde ölçüm ve modelleme yapılması mümkün olmuştur. 1990'ların başında Rice Üniversitesinde Richard Smalley

öncülüğündeki araştırmacılar tarafından 60 karbon atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki “fullerene” molekülleri geliştirildi. Elde edilen molekül bir nanometre büyüklüğünde ve çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısıyı geçiren bir yapıya sahipti. Bu araştırmacılar 1996 yılında Nobel Kimya ödülünü aldılar. 1991 yılında Japon NEC firması araştırmacılarından Sumio Iijima, karbon nano tüpleri bulunduğunu duyurdu. Karbon nano tüpler, fulleren molekülünün esnetilmiş bir şekli olup benzer şekilde önemli özelliklere sahipti; çelikten 100 kat daha güçlü ve ağırlığı çeliğin ağırlığının 6’da 1’i kadardı. 90’larda ayrıca Feynman’ın fikirleri Eric Drexler tarafından yazılan kitapta (Engines of Creation) geliştirildi. Drexler’in fikirleri şüpheyile karşılanmasına karşın 1992 yılında yayınlamış olduğu kitabında (Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation) genel kavram ve düşüncelerini detaylı analiz ve tasarımlar ile ayrıntılı olarak anlatmıştır. 1999 yılında ABD’de Bill Clinton hükümeti nanoteknoloji alanında yürütölen araştırma, geliştirme ve ticarileştirme faaliyetlerinin hızını artırma amacını taşıyan ilk resmi hükümet programını, Ulusal Nanoteknoloji Adımını (National Nanotechnology Initiative) başlattı. 2001 yılında Avrupa Birliği nanoteknoloji çalışmalarını öncelikli alan olarak Çerçeve Programına dâhil etti. Japonya, Tayvan, Singapur, Çin, İsrail ve İsviçre benzer programlar başlatarak 21. yüzyılın ilk küresel teknoloji yarışında önlerde yer almak için çalışmalarına hız verdi [5].

Önümüzdeki birkaç on yıl içerisinde nanoteknoloji sayesinde süper bilgisayar kontrollü mikroskop altında bakılabilecek, insan vücudunun içinde hastalıklı dokuyu bulup iyileştiren, ameliyat yapan nano robotlar bulunabilecek, insan beyninin kapasitesi ek nano hafızalarla güçlendirilebilecek, kirliliği önleyen nano parçacıklar sayesinde fabrikalar çevreyi çok daha az kirletecektir. Ulusal güvenliği ilgilendiren konularda nanomalzeme bilimi; yeni savunma sistemlerinin geliştirilmesinde, haber alma/gizlilik konularına yönelik çok küçük boyutlarda aygıtların yapılmasında kullanılacaktır. Birim ağırlık başına şu andakinden 50 kat daha hafif ve çok daha dayanıklı malzemeler üretilebilecek ve bunların sonucu olarak insanın günlük yaşamında kullandığı tekstil ürünleri değişebileceği gibi, uzay araştırmalarında ve havacılıkta yeni roket ve uçak tasarımlarının ortaya çıkması mümkün olacaktır. Nano bilim ve nanoteknolojinin odak noktaları, düşük boyutlarda artan yüzey alanı ve

kuantum hapsolma etkileri gibi temel fizik araştırması içeren konuların yanında, atomik boyutlarda görüntüleme deneysel yöntemlerin geliştirilmesi, angström altı (10^{-10} metreden küçük) boyutlarda ölçüm yapabilme teknikleri, düşük boyutlarda eş tip malzeme üretebilme, malzeme yapısını atomik boyutlarda kontrol edebilme, kızıl ötesi ve mor ötesi radyasyonlara karşı tepkisi kontrol edilebilir malzeme ve özel amaca yönelik aygıt geliştirme yöntemleridir [6].

Nanoteknolojinin endüstri, tıp ve sağlık ile bilimsel araştırmalar gibi bazı kullanım ve uygulama alanlarını şu şekilde belirtmek mümkündür. Bunlardan endüstriyel uygulamaları; mikro makineler, mikro pompalar, mikro sensörler geliştirme, optoelektronik elemanların imali, bir araya getirilmesi, nano boyutlu kaplamalar, tek tabakalı katalizörlerle tepkimelerin kontrolü, nano boyutlu elemanlar arası bağlantılar, chip ve CD üretimi şeklinde sıralanabilir. Tıp ve sağlık alanında ise; mikro-nano cerrahi (özellikle göz ve beyin cerrahi), diyagnostik kitler, hücre, doku ve moleküler (DNA gibi) hasar belirlenmesi ve onarımı gibi uygulamalar bulunmaktadır. Malzemelerin yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, DNA modifikasyonu, mikroorganizmaların taşınması gibi bazı bilimsel araştırmalar söz konusudur [7].

Madde ile uğraşan her araştırmacı nanoteknoloji kullanabilir ve bu alanda araştırma yapabilir. Araştırma sonuçlarını ise başta hekimler ve bilgisayar üreticileri olmak üzere tüm uygulamacı bilimciler kullanarak kendi mesleklerinin uygulamasını geliştirebilirler. Bu açıdan bakınca başta kimyacı ve fizikçiler olmak üzere tüm temel bilimciler ve uygulamalı bilimciler olan mühendisler, hekimler, veterinerler ve ziraatçılar nanoteknolojinin geliştirilmesi ve uygulamasında görev alabilir.

Katı hal fizikçileri, elektronikçiler, malzemeciler, makineciler, polimer kimyacıları başta olmak üzere organik kimyacılar, elektrokimyacılar, biyokimyacılar, biyologlar potansiyel nanoteknoloji araştırmacılarıdır. Çağımızda endüstrinin geldiği düzey, bir yandan toplumun gereksinimini karşılayacak çok büyük ölçekli üretim, öte yandan yüksek kaliteli, gittikçe küçülen, nanometrik boyutlarda ileri teknoloji ürünleri ile hücre altı moleküler düzeyde işlemleri yapma, bunları teknolojiye aktarma noktasına ulaşmıştır. Örneğin, tekstilde nanoteknolojinin uygulanması ile nanometre kalınlıkta

liflerden, özellikle karbon liflerden kumaş hazırlanması, kumaşların tek tabakalı bir madde ile kaplanarak su tutmayan ve yanmayan kumaş üretimi.

Özellikle analitik kimyacılar bu yeni endüstrinin ürettiği maddelerin bileşimi ve yapısına yönelik sorulara cevap verebilmek için bir yandan eski analiz yöntemlerini değiştirirken, bir yandan da yeni teknolojiye uygun analiz yöntemleri geliştirmek zorunda kalmışlardır [7-9].

Nanoteknolojinin amaçları arasında;

- a) Nano ölçekteki yapıların analizi,
- b) Nano boyuttaki yapıların fiziksel özelliklerinin araştırılması ve anlaşılması,
- c) Nano ölçekli malzemelerin üretimi,
- d) Nano duyarlıkta aletlerin geliştirilmesi,
- e) Nanoskopik ve makroskopik dünya arasında bağ kurulmasına yardımcı olacak yöntemlerin bulunup geliştirilmesi gibi konuları kapsar [10].

Nano ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri makro ölçekten tamamen farklı olup nano ölçeğe yaklaştıkça birçok özel ve yararlı olay ve yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Örneğin, iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) artık sürekli olmayıp kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer olarak optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar kuantum olarak tanımlanmaktadır. Kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin ve biyokatalitik (enzimatik) olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, kristal yapı kusurları ve bunlardan yararlanma, yüzey kimyası ve yüzeyin araştırılması, bu tekniklere uygun analiz ve kontrol tekniklerinin geliştirilmesi kimya biliminin de nanoteknolojiye yönelmesini sağlamıştır [2].

BÖLÜM 2. NİKEL NANO PARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ VE KULLANIM ALANLARI

2.1. Nanoteknolojinin Kimya ile İlişkisi

Kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin ve biyokatalitik (enzimatik) olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, yüzey kimyası ve yüzeyin araştırılması, bu tekniklere uygun analiz ve kontrol tekniklerinin geliştirilmesi çağımız kimyacılarını özellikle analitik kimyacılarını nanoteknolojiye yönelmeye zorlamıştır. Çağımızda endüstrinin geldiği düzey, bir yandan toplumun gereksinimini karşılayacak çok büyük ölçekli üretim diğer yandan yüksek kaliteli ve gittikçe küçülen nanometrik boyutlarda ürün elde etme noktasına ulaşmıştır [10].

Nanokimya; kimyasal sentez yöntemleri kullanılarak değişik büyüklük, şekil, kompozisyon ve yüzey yapısında nanoboyutlu yapı taşlarını atom ve molekülden başlayarak yapmaktır. Bu yapıtaşları kendi halinde olacağı gibi kimyasal, fiziksel veya biyolojik metotlarla bir araya getirilerek de önemli bir fonksiyonu meydana getirmektedir.

Nanoboyutlu malzemelerin sentezi kolay olmasına rağmen tek boyut ve şekilde sentezlemek, bunları bir araya getirerek yeni cihazlar tasarlamak ve akıllı bir fonksiyon oluşturmasını sağlamak henüz kolay değildir. Bu malzemelerin düzenlenmesi, işlenmesi, uygun şekil ve boyutlarda bir araya getirilmesi gerekmektedir. Nanomalzemeleri oluşturan atomların önemli bir bölümü yüzeydedir. Bu malzemelerin yüzeylerini, dolayısıyla yüzey özelliklerini kimyasal yöntemlerle kontrol etmek, atom ve molekül boyutlarında kaplayarak yeni özellikler kazandırmak, belirli bir fonksiyona duyarlı hale getirmek günümüzdeki önemli nanokimya araştırma konularıdır.

Nanomalzemeleri düzenleyerek veya doğrudan kullanarak ya da bunlardan yeni malzemeler tasarlayarak, ileri elektronik, optik, manyetik, sensör, katalizör, fotokatalizör, antibakteriyel, boya ve bunun gibi malzemeler hazırlamak mümkündür. Nanomalzeme tasarımında değişik kimyasal metotlar geliştirilmiş ve halen geliştirilmektedir. Bu metotlardan önemli bir tanesi, kendi kendini düzenleyen organik molekülleri kimyasal tepkimeleri yönlendirmek amacıyla kullanmaktır. Bu akıllı molekülleri kullanarak yüksek yüzey alanlarına sahip çok fonksiyonlu ileri anorganik malzemeler sentezlemek mümkündür. Bu malzemelerin yüzey özellikleri, yüzey alanları, optik ve elektronik özellikleri nanometre boyutlu nanomalzemelerle aynıdır. Yüzey aktif olarak bilinen bu moleküller, su ortamında kendi kendilerini düzenleyerek bir araya gelirler [11-14].

2.2. Nano Nikel Partiküllerin Kullanım Alanları

Nanometre boyutundaki nikel tozları son on yıldan beri katalitik reaksiyonlar, magnetik materyaller, şarj edilebilir piller, elektronik, optik ve bunun gibi birçok alandaki potansiyel uygulamaları sebebiyle ilgi çekmektedir [15-19].

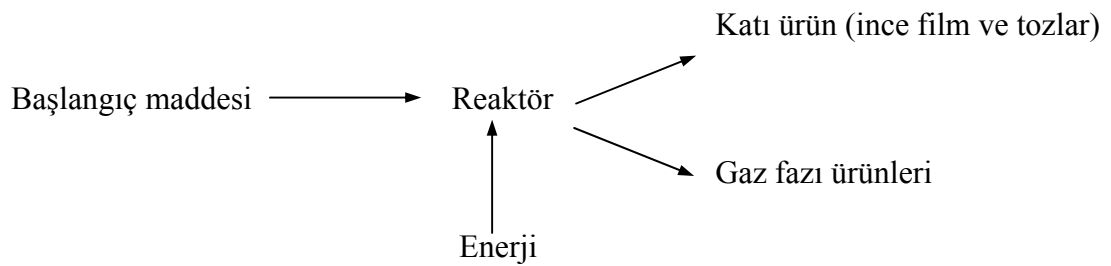
Nikel paramagnetik özelliğinden dolayı dış etkilere karşı dayanıklıdır bu yüzden büyük oranda eşyaların üst yüzeylerinin elektrolitik olarak kaplanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca katalizör olarak hidrojenasyon tepkimelerinde kullanılır. Bu tepkimelerde nikelin boyutu çok önemlidir ve mikron boyutundaki nikel bu reaksiyonlar için idealdir. Uygulama alanları partikül boyutu, kristalinite, morfoloji ve safsızlık gibi gerekli özelliklerle tanımlanır. Ayrıca nikel iyi elektrik iletkenliği, yüksek erime noktası ve ucuz maliyetinden dolayı çok tabakalı seramik kapasitörlerde (MLCC) iç elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. MLCC de olabildiğince yüksek sığa elde etmek için, aktif tabaka olarak kullanılan nikel tabakasının hem çok ince hem de aglomere olmamış, olabildiğince küçük (nanometre ya da mikron altı ölçekte) tozlardan ibaret olması istenir [20, 21].

2.3. Nanopartiküllerin Sentezinde Kullanılan Metotlar

Nanometre ya da mikron altı ölçekte nikel tozları hazırlamak için kimyasal buhar depozisyonu, sonokimyasal depozisyon, mikrodalga-hidrotermal metotları, elektrokimyasal sentez ve kimyasal indirgenme gibi gelişmekte olan çeşitli metotlar vardır [22-26].

2.3.1. Kimyasal buhar depozisyonu

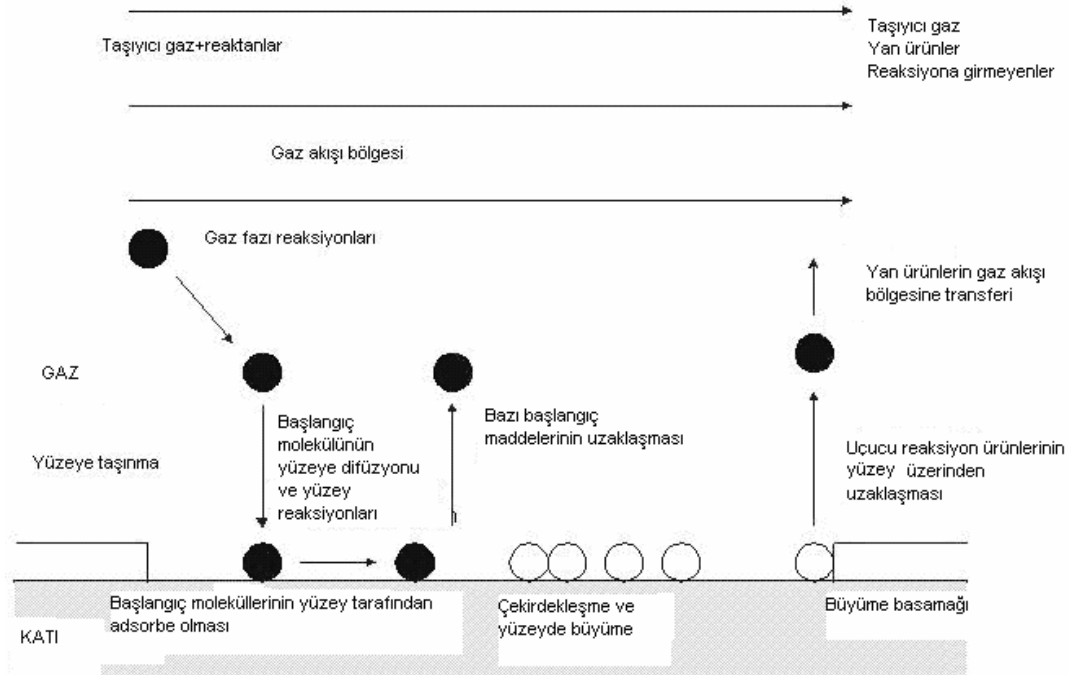
Kimyasal buhar depozisyonu (CVD-chemical vapor deposition) nanometre ya da mikron altı ölçekte partiküller elde etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde enerji yardımıyla ince film ve tozlar ile gaz fazı ürünleri açığa çıkmaktadır. Bu durum Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Kimyasal buhar deposizyonu

Kimyasal buhar depozisyonu prosesinin yürüyüş basamakları Şekil 2.2' de şematize edilmiştir. Şekilde gösterilen kimyasal buhar depozisyonunun işlem basamaklarını maddeler halinde şu şekilde açıklamak mümkündür.

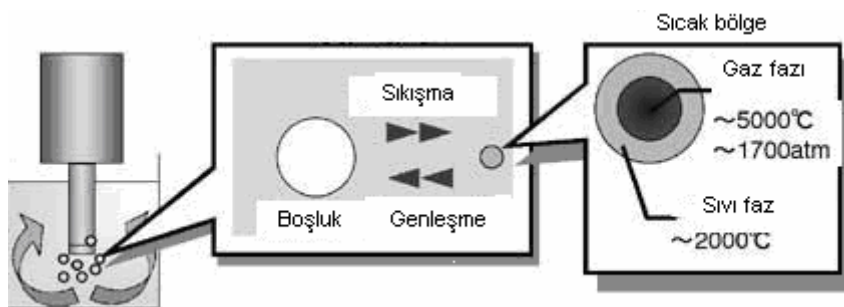
- Başlangıç molekülünün yüksek ısı yardımıyla buharlaştırılması ve reaktör üzerine taşınması.
- Başlangıç molekülünün yüzey üzerine yayılımı.
- Başlangıç moleküllerinin yüzey tarafından adsorbe edilmesi.
- Başlangıç molekülünün ayrışması ve birleşme basamağı.
- Yan ürünlerin moleküler olarak ayrışması ve gaz fazı tarafından emilimi [27].



Şekil 2.2. Kimyasal buhar depozisyonunun şematik gösterimi [28].

2.3.2. Sonokimyasal depozisyon

Yüksek enerjili sonokimyasal reaksiyonlarda; moleküler birleşme olmaksızın bir sıvı içinde bulunan kimyasal türlerin ultrasonik etki ile topakçık şeklinde çökmesi, büyümesi ve şekillenmesi ile nanoyapılar meydana gelmektedir. Sıvı içerisinde oluşan 5000 °C sıcaklık ve 1700 atm' lik basınca sahip akustik bir boşluk 10^9 K/sn soğuma hızına sahiptir. Bu tabaka soğurken boşluğu saran düşük basınçtaki sıvı filmi yaklaşık 2000 °C sıcaklığa sahip olmaktadır. Bu sıcaklığın etkisinde sıvı filmi içinde yer alan kimyasalların nanoyapılı yığılması meydana gelir [29]. Şekil 2.3'te sonokimyasal depozisyonun aşamaları görülmektedir.



Şekil 2.3. Sonokimyasal depozisyon

Sıcak bölgede gaz fazına geçen numune genişler ve sonikasyon bölümüne gönderilir. Bu bölümde Şekil 2.3'te de görüldüğü gibi genişleyen kabarcıklar ultrasonik etki ile çok hızlı bir şekilde karışır ve zamanla şekillenir. Düşük buhar basınçlı çözücülerde, genellikle uçucu kaynaklar (başlangıç kimyasalı) verimi optimize etmek için kullanılır. Katalitik uygulamalar için nanoyapılı parçacıklar, uçucu organometalik başlangıç maddeleri kullanarak sonokimyasal olarak sentezlenir. Bu zerrecikler bir yüzey alana sahip olmakla birlikte ticari değerdeki tozlardan daha fazla değerlidir. Sonokimyasal depozisyon tipik olarak 3 saatlik zamanda değişik sıcaklıklarda inert gaz atmosferinde gerçekleştirilir [30].

2.3.3. Hidrotermal metotlar

Hidrotermal tekniklerde; reaksiyon karışımı otoklav ya da diğer kapalı sistemlerde suyun kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılır ve numune yüksek basınç altında buhara maruz bırakılır. Sonuçta dar bir boyut dağılımı, kontrol edilebilir bir bileşim ve morfolojiye sahip tozlar hidrotermal şartlar altında üretilir. Örneğin; 250 °C'de $MgSO_4$ ya da $(NH_4)_2SO_4$ ın varlığında hidrotermal olarak işlem görmüş $Zr(SO_4)_2$ 'tan iğne şeklinde monoklinik zirkon üretilmektedir. Elde edilen zirkon parçacıklarının 0,3 ve 1,3 mikron arası uzunluğa ve 0,1-0,2 mikron arası genişliğe sahip olduğu bulunmuştur [31].

2.3.4. Elektrokimyasal sentez

Elektrokimyasal sentez katı yüzeyler üzerinde inorganik depozitler oluşturmak için kullanılan bir metottur. Bu metot son on yıldan beri genellikle periyodik cetvelin II-IV ve II-VI gruplarında yer alan elementlerin kendi aralarında oluşturduğu bileşik yarıiletkenlerin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca toz halindeki metalik partiküller için de yaygın olarak kullanılan bir metottur. Bu metot Reetz ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Metot elementel haldeki metalin okside olmasını ve çözeltiliye geçen metal iyonlarının katotta indirgenmesini içermektedir. Proseste bulunan tetra alkil amonyum tuzu gibi düzenleyiciler, partiküllerin katot yüzeyinde birikmesini önler. Reetz' in ilk denemesinde Pd nanometali, 0,1 M tetra oktil amonyum bromür çözeltisinde 4:1 oranında asetonitril-THF karışımında 0,1 mA/cm²

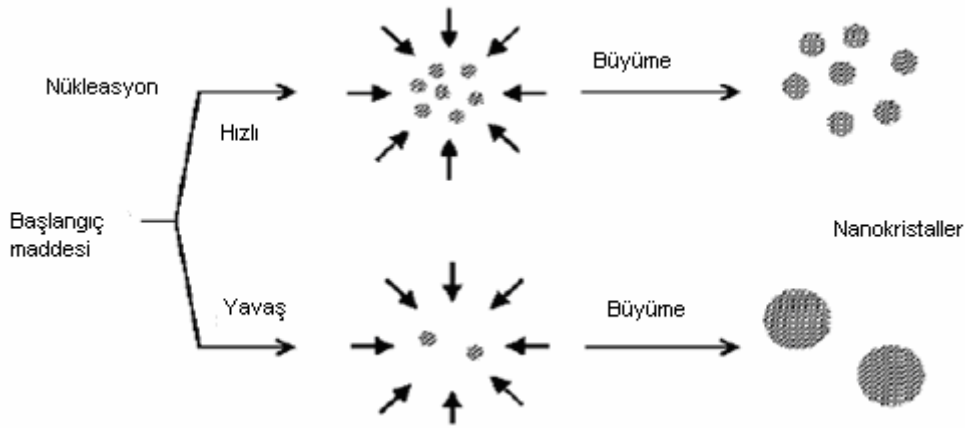
akım ve 1,0 V' ta elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda monodispers 4-8 nm boyutuna sahip partiküller toplanır ve kurutulur [32].

2.3.5. Kimyasal indirgenme

Bu metot metal iyonlarının kuvvetli bir indirgeyici reaktif eşliğinde (H_2 , $NaBH_4$, $N_2H_4.H_2O$) metalik partiküllere indirgenmesine dayanır. İndirgenme hem sulu hem de organik çözücü içeren ortamlarda yapılabilmektedir. İndirgenme ve oksitlenme oluşturacak reaktiflerin çözeltiye dâhil olması ile reaksiyonlar oluşur ve reaksiyon sonunda ortam ürün ile beraber aşırı doymuş çözelti haline gelir. Aşırı doymuşluk durumu, kimyasal sistemi minimum serbest enerji konfigürasyonundan uzaklaştırır. Eşitlik durumunda sistemdeki termodinamik denge çekirdekçiğin yoğunlaşmasıyla meydana gelir ve reaksiyon ürünü partikülleri meydana getirir.

Partiküller son hallerine çekirdeklenme ve sonradan gelişen parçacıkların büyümesi neticesinde kavuşurlar. Oluşan metalik tozlar çökeltme ile sistemden ayrılır. Çözücü olarak dielektrik sabitleri büyük olan çözücüler kullanılır. Çökeltme tek başına olduğu gibi çok bileşenli parçacıklar kullanılarak da yapılabilmektedir. Çok bileşenli partikül oluşumu isteniyorsa, son ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak için çökeltme koşullarına özellikle dikkat edilmelidir. Son ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak önemlidir. Çünkü çok bileşenli yapılarda iyonlar değişik pH ve sıcaklık koşullarında farklı çözünürlük çarpımı değerlerine sahip ürünler çökeltir.

Çekirdeklenme homojen ve heterojen olmak üzere iki kısımda incelenmektedir. Kinetik faktörler büyüme işlemindeki sistemin termodinamik hali ile aynı hızda ilerler. Reaksiyon hızı, reaktiflerin taşınma oranları, yer değişikliği, ayıraç ve maddelerin dağılımı gibi kinetik faktörler parçacık büyümesinin termodinamik yapısını etkilemektedir. Reaksiyon ve partiküllerin oluşum hızı; reaktiflerin konsantrasyonu, sıcaklık, pH, eklenme sırası ve karışımın genel yapısından etkilenir. Reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne etkisi Şekil 2.4'te ele alınmıştır.



Şekil 2.4. Reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne etkisi [33].

Kısaca özetlemek gerekirse, reaksiyon hızlı olduğunda çok sayıda küçük çekirdekler oluşurken, reaksiyon yavaş olduğunda ise az sayıda büyük çekirdekler oluşur. Parçacığın kristallenmesi reaksiyon hızına ve kirliliğe bağlıdır. Parçacık morfolojisini; aşırı doymuşluk, çekirdeklenme ve büyüme hızı, kolloidal kararlılık, geri kristallenme ve işlenme süresi gibi parametreler etkiler [34, 35].

Nikel tozlarının boyut ve yapısının kontrol edilmesi onların uygulama alanları için oldukça önemlidir. Kimyasal indirgenme yöntemi reaksiyon boyunca metal tozlarının boyutunun ve şeklinin korunması açısından önemlidir. Sulu sistemlerdeki kimyasal indirgenmelerde reaksiyonlar oldukça hızlıdır fakat parçacıkların aglomerasyonu tam olarak engellenemez. Organik çözücülerdeki kimyasal indirgenmelerde ise reaksiyon daha yavaş olmakla birlikte partiküllerin aglomerasyonu engellendiği için partiküllerin boyut ve şekilleri kontrol edilebilmektedir [36].

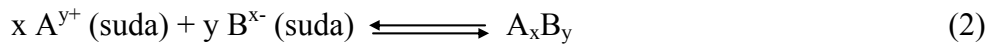
2.4. Metal Partiküllerinin Sulu Çözeltilerden Sentezi

Yukarıda da bahsedildiği üzere kimyasal indirgenme tekniği hem susuz hem de sulu ortamlarda uygulanmaktadır. Metallerin sulu ya da susuz çözeltilerdeki çökeltisini elde etmek için metal katyonunun kimyasal olarak indirgenmesi gerekmektedir. Sulu ortamlarda metal iyonlarının indirgenmesinde genellikle H_2 , $NaBH_4$, $N_2H_4 \cdot H_2O$ ve NaH_2PO_3 gibi kuvvetli indirgenler kullanılır.

Metal iyonunun indirgenmesi aşağıdaki gibi olur;



Üretim içeriği bir ya da iki metal için olursa çökme reaksiyonları daha belirlidir. Üçlü ya da dördü sistemlerde proses oldukça kompleks olur ve bu türlerin hepsi aynı zamanda çöker (2). Bir çökme reaksiyonundaki denge ürün ve girenlerin çözünürlük çarpımına eşittir (3).



$$K_{\text{çç}} = (a_A)^x (a_B)^y \quad (3)$$

Burada a_A ve a_B sulu çözeltide A katyonunun ve B anyonunun aktivitesini gösterir. $K_{\text{çç}}$ değeri (çözünürlük çarpımı) sulu çözeltide hidroksitler, karbonatlar ve oksalatlar için oldukça düşüktür.

Çökme başladığında birçok küçük kristal formu öncelikli olarak oluşur buna çekirdekleşme (nükleasyon) denir. Fakat bu partiküller oldukça hızlı agrega olmaya eğilimlidirler, bir araya gelerek büyürler ve termodinamik olarak kararlı bir yapı oluştururlar bu olaya da büyüme denir. Doymun veya doymunluk sınırını aşmış çözeltilerde çözünürlük aktiviteleri ile çözünürlük çarpımı arasındaki oran aşırı doymunluk (S) olarak tanımlanmaktadır.

$$S = \frac{a_A a_B}{K_{\text{çç}}} \quad (4)$$

Burada aşırı doymunluk S ile ifade edilirken, a_A ve a_B sırasıyla A ve B nin çözünürlük aktivitelerini göstermektedir. S aynı zamanda şu şekilde de ifade edilir.

$$S = \frac{C}{C_d}$$

(5)

Eşitlikteki C ve C_d sırasıyla aşırı doymun ve denge durumundaki çözelti konsantrasyonlarıdır. Bir karışımdaki çökelme eğilimini ortaya koyan kuvvet ise şöyle tanımlanmaktadır.

$$\Delta C = C - C_d \quad (6)$$

Aşırı doymun çözeltide nükleasyon başlarken kritik bir denge değeri söz konusudur. Bu değer (R^*) şöyle ifade edilmektedir.

$$R^* = \frac{\alpha}{\Delta C}$$

$$\alpha = \frac{2 \sigma_{SL}}{k T \ln S} \quad v C_{\infty} \quad (7)$$

Bu denklemde; σ_{SL} katı-sıvı ara yüzeyindeki yüzey gerilimini, v atomik hacmi, k Boltzmann sabitini, C_{∞} sabit bir değer ve T ise sıcaklığı göstermektedir. Standart doymun çözelti ile aşırı doymun çözelti mukayese edildiğinde; $R > R^*$ olduğu zaman nükleasyon meydana gelir ve akabinde büyüme gerçekleşir, $R < R^*$ olduğu zaman ise mevcut çekirdekler çözülür [37].

2.5. Polialkol Metodu

Organik çözücülerin aynı zamanda indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı kimyasal indirgenme tekniğine polialkol metodu denir [38]. Hem indirgeyici hem de çözücü olarak genellikle etilen glikol ya da dietilen glikol gibi yüksek kaynama noktalarına sahip polialkoller kullanılır. Kullanılan polialkol aynı zamanda oluşan partiküllerin önemli ölçüde aglomerasyonunu ve oksidasyonunu engeller.

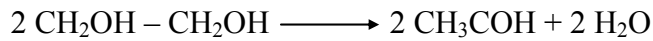
Polialkol prosesinde başlangıç maddesi bir hidrosit [$Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$] veya bir oksit (CuO , Cu_2O) olabilir. Metalik nikel partikülleri yüksek sıcaklıktaki polialkoller içerisinde, $Ni(OH)_2$ 'in indirgenmesi ile oluşmaktadır. İndirgenme reaksiyonu katı fazın çözünmesini takiben gerçekleşen homojen bir reaksiyondur.

Toplam proses iki basamaklıdır. Polialkol prosesinin basamakları ve toplam reaksiyon şu şekilde verilmektedir.

Tablo 2.1. Polialkol prosesinin basamakları[39].

BİRİNCİ BASAMAK	İKİNCİ BASAMAK
Metal hidroksit \longrightarrow Ara geçiş fazı	Ara geçiş fazı \longrightarrow Metal
Başlangıç maddesinin kademeli çözünmesi	Ara fazın çözünmesi
Ara fazın çökmesi	Çözelti içinde indirgenmesi
Reaksiyonda oluşan suyun ayrılması	Çekirdeklenme ve metal fazın büyümesi

Etilen glikol içerisinde gerçekleştirilen polialkol prosesinin toplam reaksiyonu şu şekildedir.

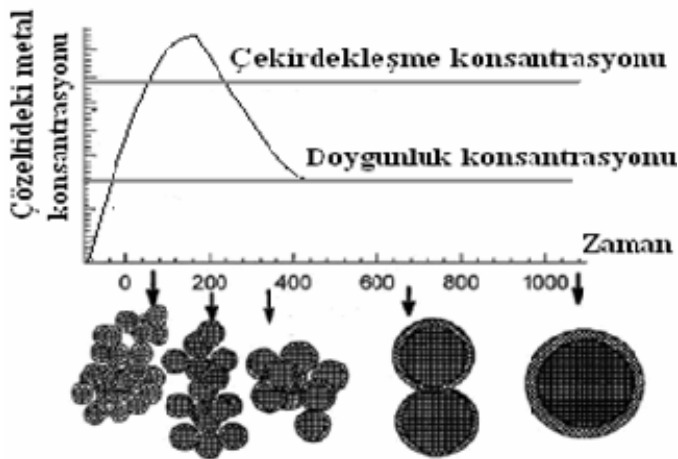


Genel olarak reaksiyon; inorganik katı bileşenin çözünmesi, çözelti içinde indirgenmesi, homojen çekirdeklenme ve metalik fazın büyümesi kademelerini içermektedir. Özetle reaksiyon katı halden çok sıvı faz içinde gerçekleşir. Metal partiküllerinin oluşumu çekirdeklenme ve büyüme safhaları sonrasında meydana gelmektedir. Mekanizmaya göre polialkol (etilen glikol) öncelikle başlangıç maddesi için bir çözücü görevindedir. Etilen glikolün diğer görevi metali indirgemektir. Etilen glikolün indirgen özelliği oksidasyonu ile ortaya çıkan uçucu bileşenlerinin incelenmesiyle anlaşılmıştır. En belirgin oksidasyon ürünü diasetildir. Diasetil etilen glikolün dehidratasyonu sonucu oluşan asetaldehitin okside olmasıyla ortaya çıkar. Polialkolün kendisi okside olurken ortamdaki metal iyonunu kademeli olarak indirgemektedir.

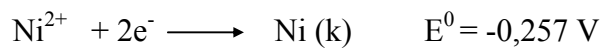
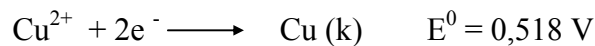
Proses sonunda oluşan partiküllerin homojen büyüklükte olmaları metal süspansiyonunun da homojen dağılımlı bir sistem olduğunu gösterir. Metal hidroksitin çözünen metal türlerine (iyonlarına) yavaş sayılabilecek bir hızda

dönüşümünün olması, partiküllerin homojen büyüklükte oluşması bakımından dikkate değer bir durumdur. Çözünen türlerin konsantrasyonu doymunluğun üstüne çıkana kadar çekirdekleşme oluşmamaktadır. Şekil 2.6'te görüldüğü gibi çözeltildeki metal iyonlarının konsantrasyonu aşırı doymunluk sınırının üstündeki değerlere ulaştığında bir anda hızlı bir çekirdekleşme başlar ve sonuçta çok sayıda küçük çekirdek oluşur [33-35]. Geçen süreyle birlikte partiküller büyür.

Polialkol metodunda reaksiyon metal iyonlarının indirgenme potansiyellerine doğrudan bağlıdır. İndirgenme potansiyellerinin büyüklüğüne göre metallerin indirgenme hızı ve doğal olarak parçacık büyüklüğü ile şekli farklılık arz eder. Örneğin, birçok metal iyonuna göre daha kolay indirgenen Ag^+ iyonu olduğu için metalik gümüş oluşmasında daha düşük sıcaklık ve enerji yeterlidir.



Şekil 2.5. La Mer'e göre monodispers kolloidlerin büyümesi[40].

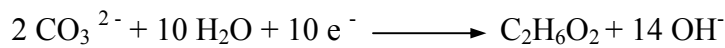


Özetle, indirgenme potansiyelleri yüksek olan metallerin indirgenmeleri o nispette zordur [41]. Nikelin indirgenme potansiyeline göre reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmeyeceği açıktır. Reaksiyonun olması için dışardan enerji verilmesi

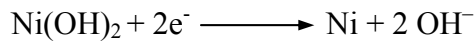
gerekir. Bu yüzden polialkol yöntemi ile nikel üretimi yapılırken sıcaklık 180 °C'nin altına düştüğü zaman metalik nikel oluşmamaktadır.

Polialkol prosesinde partikül büyüklüğüne etki eden parametrelerden en önemlileri reaksiyonun sıcaklığı, polialkol ve metal konsantrasyonu ile reaksiyonun pH'sıdır. Sıcaklık arttıkça ara fazın çözünmesi, çözelti içinde indirgenmesi ve düzensiz olarak çekirdeklenme hızı artar, bunun sonucunda oluşan partiküllerin sayısı artar ve ortalama partikül boyutu düşer. İkinci ve diğer önemli bir parametre ise başlangıç maddesi/polialkol oranı arasındaki ilişkidir. Başlangıç maddesi/polialkol oranı arttıkça partikül boyutu büyür [42]. Partikül boyutuna etki eden bir diğer parametre de ortamın pH'sı olmaktadır. Söz konusu reaksiyonda NaOH miktarı artışı (pH artışı) ile reaksiyon hızlanır. Ayrıca NaOH kullanımı ile partiküller homojen boyutta ve daha küçük elde edilir [43].

Reaksiyonun yürütücü kuvveti yarı hücre reaksiyonlarının redoks potansiyelleri arasındaki farktır (ΔE). Reaksiyon ortamının pH'sı ise Nernst eşitliğine göre çözeltinin redoks potansiyeline çok önemli bir etki yapar. Basit termodinamik şartlar altında etilen glikol tamamen okside olduğunda CO_2 ve H_2O ürünlerini verir [44]. Buna göre etilen glikol ile $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sistemindeki reaksiyon ve denge potansiyeli şartları şu şekilde verilebilir.



$$E_1 = E_1^0 - \frac{2,303 RT}{10F} \log \frac{[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2][\text{OH}^-]^{14}}{[\text{CO}_3^{2-}]^2}$$



$$E_2 = E_1^0 - \frac{2,303 RT}{2F} \log [\text{OH}^-]^2$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta E^0 + \frac{0,9212 RT}{F} \log [\text{OH}^-]$$

NaOH konsantrasyonu arttıkça ΔE 'nin de artacağı açıkça görülmektedir. ΔE 'deki artış ise reaksiyonu hızlandıracak, neticede çok sayıda ve daha küçük nikel partikülleri elde edilecektir [16]. Aslında başlangıç maddesi olarak metal tuzlarının kullanıldığı ve NaOH'in ilave edilmediği durumlarda da metalik nikel elde edilebilmektedir. Ancak elde edilen partiküllerin boyutu oldukça büyüktür ve homojen bir dağılıma sahip değildir. Bu durum NaOH'in küçük ve homojen büyüklükte metal partiküllerinin sentezindeki gerekliliğini göstermektedir [43,45].

Polialkol prosesinde uygun yüzey aktif maddeler kullanılırsa çok daha küçük ve kararlı metal partikülleri elde edilebilir [41]. Yüzey aktif maddeler varlığında oluşan nikel partiküllerinin yüzey enerjisi değişir, bu değişim reaksiyon hızına ve küçük partiküllerin toplanma oranlarına tesir eder [46]. Eğer anyonik yüzey aktif maddesi olan sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılırsa yüzey negatif olarak yüklenir. Metal katyonları bu yüzeye yakın bir şekilde birbirlerinden bağımsız olarak yerleşirler [47]. Polialkol prosesinde elde edilen nikel tozları genellikle küresel olmaktadır [45,48]. Nikel tozlarının çubuk, üçgen, dodekahedron, oktahedron ve hegzagonal şekillerde üretilmesine ait literatürde çok az çalışma vardır [49-51].

2.5.1. Polialkol prosesinin avantajları

Polialkol prosesi ile metal tozlarının üretimi birtakım avantajlara sahiptir. Bu avantajları maddeler halinde şöyle özetlemek mümkündür.

- a) Nanometre boyutunda bimetalik, trimetalik ya da polimetalik gibi kompozitler hazırlanabilir.
- b) Polialkol prosesi ile hazırlanmış partiküller yüzeyde adsorbe olmuş polialkol molekülleri ile çevrili olduğundan dolayı oksidasyona karşı dayanıklıdır.
- c) Moleküler seviyede istenilen partikül boyutunda ve dağılımında partiküller hazırlanabilir.
- d) Bu partiküller bazı proseslere göre oldukça düşük sıcaklıklarda elde edilebilir.
- e) İstenilen morfolojide metal kompozitleri veya filmleri hazırlanabilir.

f) Metal hidroksitlerini indirgemek için gerekli olan çok yüksek kalsinasyon sıcaklıklarına ihtiyaç yoktur. Metal tuzları polialkol prosesinde çözelti ortamında direkt olarak indirgenir [52].

2.5.2. Polialkol metodu ile ilgili çalışmalar

Li ve grubuna göre oldukça ince toz halindeki kristalin nikelin sentezi, sulu NiSO_4 'ın kimyasal indirgenme ile hidrazin içinde değişik şartlarda hazırlanmasına bağlıdır. Deneysel çalışmalar reaksiyona etki eden en önemli faktörlerin pH ve sıcaklık olduğunu göstermiştir. Hidrazin ortamında yapılan çalışmalarda $\text{pH} < 10$ ve sıcaklık $85\text{ }^\circ\text{C}$ 'den büyük olduğu zaman nikel tozları oluşmaktadır. Çekirdekleştirici reaktif olarak kullanılan AgNO_3 reaksiyonun hızını arttırmıştır. Kristalin nikel filmi uygun miktarlarda SDS kullanılarak hazırlanmıştır. Sonuç itibariyle yüzey aktif maddelerin ultra ince tozların boyutuna ve aglomerasyonuna etki ettiği gösterilmiştir [53].

Degen ve Macek yapmış oldukları çalışmada göre mikron altı boyutundaki nikel tozları susuz çözeltide kimyasal indirgenme-çökme metoduyla nikel tuzları kullanılarak hazırlanabileceğini ortaya koymuşlardır. Hidrazinin indirgenme reaktifi olarak kullanıldığı bu çalışmada parafin yağı, etilen glikol, di ve trietanol amin reaksiyon ortamı olarak kullanılmıştır. Metalik nikel sentezlemek amacıyla nikel kaynağı $220\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyona sokulmuştur [54].

Gao'nun yaptığı bir çalışmaya göre, katalitik aktivitenin artması partikül boyutunda küçülmeye neden olmaktadır. Katalitik hidrojenasyonun sağladığı aktivitesiyle ultra ince nikel tozlarının sentezinin mümkün olduğu gösterilmiştir. Yapılan çalışmada nikel iyonları $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın destile suda çözünmesi ile hazırlanmış ve sodyum karbonat ile pH ayarlanmıştır. Yüzey aktif madde olarak PVP, SDS ya da setil trimetil amonyum bromür (CTAB) kullanılmıştır. Karışımın sıcaklığı $85\text{--}95\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında tutulmuştur. Dehidrojenasyon $103\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve 1 atm basınç altında gerçekleşmiştir Hidrazin hidrat indirgenme reaktifi olarak kullanılırken sodyum karbonat tampon olarak kullanmıştır. Deneysel prosese göre $\text{pH} < 8$ de gri siyah tozlar elde edilmiştir. $\text{pH} > 11$ de ise saf nikel tozları elde edilememiştir [19].

Dong ve arkadaşları ise nikel tozlarını glikotermal proses ile sentezlemiştir. Bu çalışmada, başlangıç materyali olan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak 1 M KOH çözeltisi ile nikel hidroksit çökeltilmiş ve bu çökelti 60 mL paslanmaz çelik içerisindeki tabakalara konulmuştur daha sonra bu reaktöre 4 kg/cm^2 lik basınç uygulanarak proses gerçekleştirilmiştir [24].

Yu ve çalışma grubu, modifiye edilmiş polialkol prosesi ile alkali miktarı, sıcaklık, reaktant konsantrasyonu ve reaksiyon zamanı gibi parametrelerin etkisini inceleyerek çubuk şeklindeki nikel tozlarını elde etmişlerdir. Sentez için nikel hidroksit, etilen glikol (EG) ve hidrazin hidrat kullanılarak $85\text{--}95 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapılan çalışmada $1\text{--}8 \text{ }\mu\text{m}$ uzunluğunda ve $0,1\text{--}0,5 \text{ }\mu\text{m}$ genişliğinde çubuk şeklinde nikel tozları elde edilmiştir [49].

Kim ve grubuna göre mikron altı ve mikron boyutlarında olan küresel şekildeki ultra ince nikel tozları, değişik reaksiyon sıcaklıklarında hidrazin hidrat ve dielektrik sabitleri farklı alkoller içeren çözeltilerden sentezlenebilmektedir. Başlangıç metali olarak nikel klorür heksahidratın kullanıldığı deneysel çalışmalarda alifatik alkol olarak etanol, 1-propanol ve 1-bütanol gibi alkol-su karışımları kullanılmıştır. NaOH pH'ı kontrol etmek için kullanılırken sodyum karboksi metil selüloz (Na-CMC) ise dispersant olarak kullanılmıştır. 40 , 60 ve $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ' lerdeki reaksiyon ortamlarında yapılan denemelerde elde edilen partiküllerin aglomera olmadığı bulunmuştur. $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $0,16 \text{ }\mu\text{m}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ ve $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ise $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ boyutlarında partiküller elde edilmiştir. 1-propanol ve 1-bütanol çözücülerinde küçük partiküller yanında büyük partiküllerinde meydana geldiği görülürken etanol çözücüsünde ise küçük ve homojen dağılımlı partiküllerin oluştuğu görülmüştür. Tozlardaki bu morfoloji farklılığının çözücü içindeki koloidal kararlılıkla ilgili olduğu tespit edilmiştir. Partiküller arasındaki yüzey aktif maddelerden dolayı oluşan enerji bariyeri aglomerasyonu engellemektedir. Yüzey aktif maddeler çözüldüğü ortamın yüzey veya ara yüzey gerilimini düşürmekte ve bu gerilimler yüzey potansiyeli ve sıvı ortamdaki dielektrik sabiti ile orantılı olarak değişmektedir. Etanol kullanıldığında çözeltideki dielektrik sabiti yüksektir. Bu yüzden küçük partiküller etanol içinde oluşur, çünkü etanoldeki enerji bariyerinin yeterince yüksek olması partiküllerin koagüle olarak büyümesini engelleyici etkiye sahiptir ve bu yüksek

enerji bariyeri partiküllerin kararlı olması için yeterlidir. 1-propanol ve 1-bütanol çözücülerinde ise dielektrik sabiti düşüktür. Bu yüzden 1-propanol ve 1-bütanol de oluşan partiküller kararsızdır. Sonuç olarak çözeltideki çözücüye ait dielektrik sabitinin partikül büyüklüğüne etkili olduğunu anlaşılmıştır [19,48].

Ying ve çalışma grubuna göre polialkol prosesi ile nanometre düzeyinde boyut kontrollü metalik nanoçubuk ve nanoteller kolaylıkla hazırlanabilir. Fakat polialkol prosesinin dezavantajı düşük verimli olmasıdır. Söz konusu grup $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH, etanol, EG ve %1'lik PVP (poli vinil pirolidon) içeren reaksiyon ortamlarından farklı boyutlarda nikel tozları sentezlemiştir. İlk başta $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PVP ile birlikte destile suda çözülmüştür ve karışıma 1 M NaOH çözeltisi eklenerek pH 11'e getirilmiştir. Karışım 60 °C'de iki saat karıştırılarak oluşan $\text{Ni}(\text{OH})_2$ çökeltisi uygun miktarda katılan NaOH, PVP ve etilen glikol ile 180 °C'de 4 saat geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Yapılan bu işlemler sonunda gri-siyah nikel tozları oluşmuştur. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 'in su içeriği % 11-77 arasında değiştirildiğinde su içeriğinin artmasıyla partikül boyutunun azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca NaOH miktarının artmasıyla da partikül boyutunun azaldığı gözlenmiştir [16].

Polialkol prosesi; metal çökeleğinin elde edilmesi, süzülmesi ve reaksiyon ortamına katı halde konulması bakımından geliştirilmeye ya da modifiye edilmeye ihtiyaç duyulan bir konumdur.

Literatürde, indirgenmesi nikel göre daha kolay olan gümüş ve paladyumun hegzagonal ya da üçgenimsi yapıda hazırlanan nanopartikülleriyle ilgili çok sayıda çalışma mevcut iken [55,56] üçgenimsi ya da hegzagonal nikel nanopartiküllerinin sentezi ile ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır [57]. Genellikle, yapılan çalışmalarda elde edilen nikel partikülleri küresel olmaktadır. Bu durum nikelin indirgenmesi için olabildiğince kuvvetli indirgen reaktiflere ihtiyaç duyulmasındandır. Neticede elde edilen ürün termodinamik olarak küresel olmaktadır [49].

Literatürde etilen glikol ve SDS içeren ortamdan nikel partiküllerinin sentezine dair herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle tez konusu kapsamında yapılan

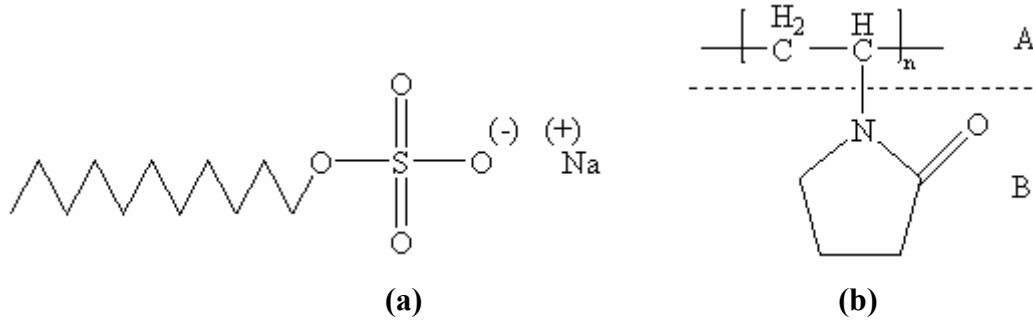
çalışmalarda, etilen glikol, SDS, PVP ve NaOH içeren ortamlardan mikronaltı ya da nano ölçekte nikel partikülleri 198 C’de direkt olarak sentezlenmiştir. Ayrıca metal tuzu ve NaOH konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle küresel, hegzagonal ve üçgenimsi nikel partikülleri elde edildi.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Reaktifler

Çalışmalarda gerek sentez safhasında kullanılan reaktifler gerekse çalışmaların çeşitli kademelerinde kullanılan kimyasallar analitik saflıkta seçilmiştir.

- Nikel asetat tetrahidrat [$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$]
- Etilen glikol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)
- Etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)
- Sodyum hidroksit (NaOH)
- Sodyum dodesil sülfat (Şekil 3.1.a)
- Polivinil pirolidon (Şekil 3.1.b)

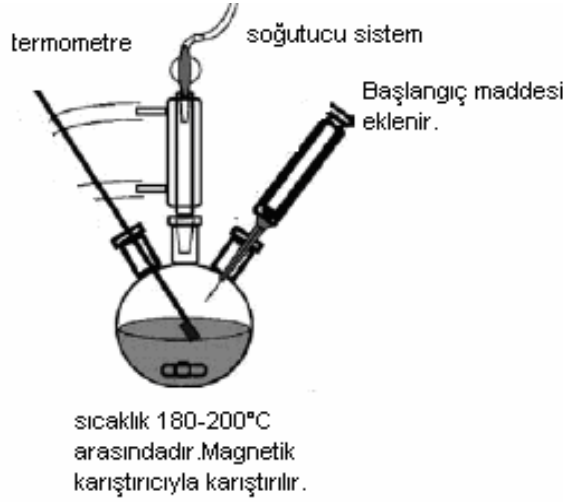


Şekil 3.1. Kullanılan sodyum dodesil sülfat (SDS) (a) ve polivinil pirolidonun (PVP) (b) yapısı [19].

3.2. Nikel Partiküllerinin Sentezi

Nikel tozlarının sentezinde kullanılan deney düzeneğinde üç boyunlu 250 mL' lik balon, yağ banyosu, manyetik karıştırıcı, termometre ve soğutucu kullanılmıştır. Reaksiyonun gerçekleştirildiği üç boyunlu balon joje ısıtıcı yardımıyla alttan ısıtılırken balon jolenin bir boynuna bağlanmış soğutucu sistem ile buharlaşan etilen glikol tekrar yoğunlaşarak sisteme geri dönmektedir. Balon jolenin diğer boynunda

sıcaklığı kontrol etmek için sürekli olarak termometre takılı bulunmaktadır. Diğer boyundan da başlangıç maddesi ve NaOH eklenmektedir. Şekil 3.2'de deney düzeneği görülmektedir.



Şekil 3.2. Deney düzeneği [40].

Değişik boyutta ve şekilde nikel partikülleri elde edebilmek için deneysel çalışmalarda $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, SDS, PVP miktarları ya da alkali molü değiştirilmektedir. Deney üç boyunlu balonda polialkol olarak kullanılan 30 mL etilen glikolün içinde 0,0009-0,0040 mol nikel asetat tetrahidratın çözünmesi ile başlamaktadır. Manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılan bu çözeltiye değişik konsantrasyonlarda (0,008 ile 0,012 mol) SDS veya PVP (0,5-4,0 g arası) eklendikten sonra sistem bir süre daha karıştırılmaktadır. Daha sonra, 10 ml EG çözeltisi içinde 0,012-0,020 mol NaOH çözülür ve hızlı bir şekilde karıştırılmakta olan balon jöjeye enjekte edilmektedir. Son olarak bütün karışım 198 °C de 60 dakika süreyle karıştırılmaktadır. Bu sırada Ni^{2+} iyonları indirgenerek siyah renkli elementel nikel dönüşmektedir. Elde edilen nikeli süspansiyon halinde içeren karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmaktadır. Oluşan nikel tozu örnekleri önce destile su daha sonra safsızlıklar gidene kadar etanolle birkaç kez yıkanır ve karışım santrifüj edilmektedir. Yıkanıp temizlenen nikel tozu örnekleri fırında 35–40 °C sıcaklık altında kurutulur. Nikel tozu hazırlanması ile ilgili uygulanan deneysel şartlar ve elde edilen partiküllerin morfolojisi Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel koşullar ve nikel tozlarının morfolojisi ve büyüklüğü

Deney	Ni(CH ₃ COO) ₂ miktarı (mol)	EG miktarı (mL)	SDS miktarı (mol)	PVP miktarı (g)	NaOH miktarı (mol)	Tozların morfolojisi	Ortalama partikül boyutu (nm)
S1	0,004	40	-	-	0,010	Pürüzlü, aglomera ve küresel	850
S2	0,004	40	-	4,0 g	0,010	Küresel	450
S3	0,004	40	-	4,0 g	0,020	Küresel	300
S4	0,002	40	-	4,0 g	0,020	Küresel	250
S5	0,004	40	0,002	-	0,010	Pürüzlü, aglomera ve küresel	700
S6	0,004	40	0,008	-	0,010	Pürüzlü ve küresel	400
S7	0,004	40	0,008	-	0,020	Küresel	350
S8	0,004	40	0,008	-	0,024	Küresel ve hegzagonal	300
S9	0,006	40	0,012	-	0,012	Küresel ve üçgenimsi	550
S10	0,002	40	0,012	-	0,012	Küresel ve üçgenimsi	300

3.3. Nikel Partiküllerinin Karakterizasyonu

Teknolojideki yeni gelişmeler sonucu elektron-iyon spektroskopisi gibi yüzey analiz teknikleri kullanılmaya başlanmıştır. Bu gelişmeler sonucunda optik mikroskop yerine elektron mikroskopisi, tünel elektron mikroskopisi, atomik kuvvet ve iş fonksiyon spektroskopisi gibi moleküler büyüklüklerin görüntülenmesine imkân veren görüntüleme teknikleri tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra optik sensörler, lazer ve fiber optik, nano hatta femto hassasiyetinde ölçüm yapan yarı iletken dedektörlü ölçü sistemleri de ileri teknoloji laboratuvarlarının vazgeçilmez araçları olmuştur.

Nanoteknolojinin araştırılmasında ürünlerin ve sistemlerin kontrolünde kullanılan en önemli araçlar taramalı prob mikroskopları, özellikle atomik kuvvet mikroskobu ve taramalı tünelleme mikroskobudur. Nanoteknolojideki gelişim prob mikroskoplarının gelişimini hızlandırmış ve kullanımını yaygınlaştırmıştır. Çok değişik tür ve sayıda

analitik mikroskop ortaya çıkmıştır. Bu analitik mikroskopları şu şekilde sıralamak mümkündür.

- a) Geçirgen ve yansımali optik mikroskop, faz kontras ve UV mikroskop,
- b) Geçirgen, yansımali, taramali, elektron emisyon, alan elektron emisyon mikroskopları (TEM, SEM, REM, EEM, FEM),
- c) İyon mikroskopları; geçirgen iyon, taramali iyon, alan iyon mikroskopları (TIM, SIM, FIM),
- d) Diğer mikroskoplar; tünelleme, taramali tünelleme, atomik kuvvet, iş fonksiyon, manyetik kuvvet, yakın alan optik taramali, balistik elektron emisyon mikroskopları (TUEM-TM, STM, AFM, WFM, MFM, NSOM, BEEM) gibi onlarca mikroskobik teknik değişik amaçlarla nanoteknolojide kullanılır [7-9]

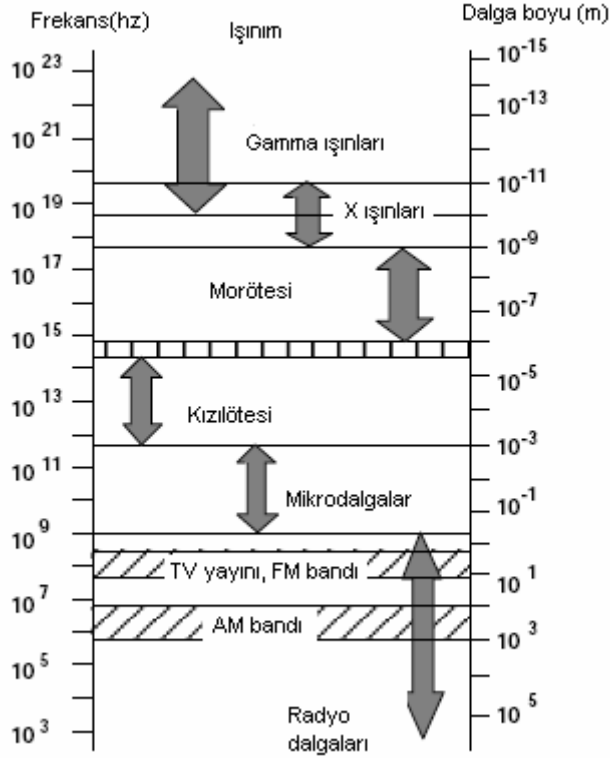
Tez çalışması kapsamında elde edilen nikel partiküllerinin ya da tozların karakterizasyonu x-ışını kırınımı (XRD), taramali elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS) ve fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) teknikleriyle yapıldı.

3.3.1. X-ışını kırınımı yöntemi

Kristal atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi x-ışını kırınımı yöntemi (XRD) ile elde edilmektedir. Bundan dolayı x-ışınları kırınımı kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X ışınları analitik amaçlar için dört yöntem ile elde edilir.

- a) Bir metal hedefin yüksek enerjili elektron demetiyle bombardımanı,
- b) İkincil bir x-ışınları demeti floresansı elde etmek için bir maddenin birincil x ışınlarına maruz bırakılması,
- c) Bozunması sonucu x-ışınları emisyonu oluşturan bir radyoaktif kaynağın kullanılması,
- d) Sinkrotron kaynak kullanılarak [58].

X-ışınları Şekil 3.3' te görüldüğü gibi elektromagnetik spektrumun $0,02 \text{ \AA}$ ile 100 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) arasındaki dalga boyuna karşılık gelir.



Şekil 3.3. Elektromagnetik spektrum [59].

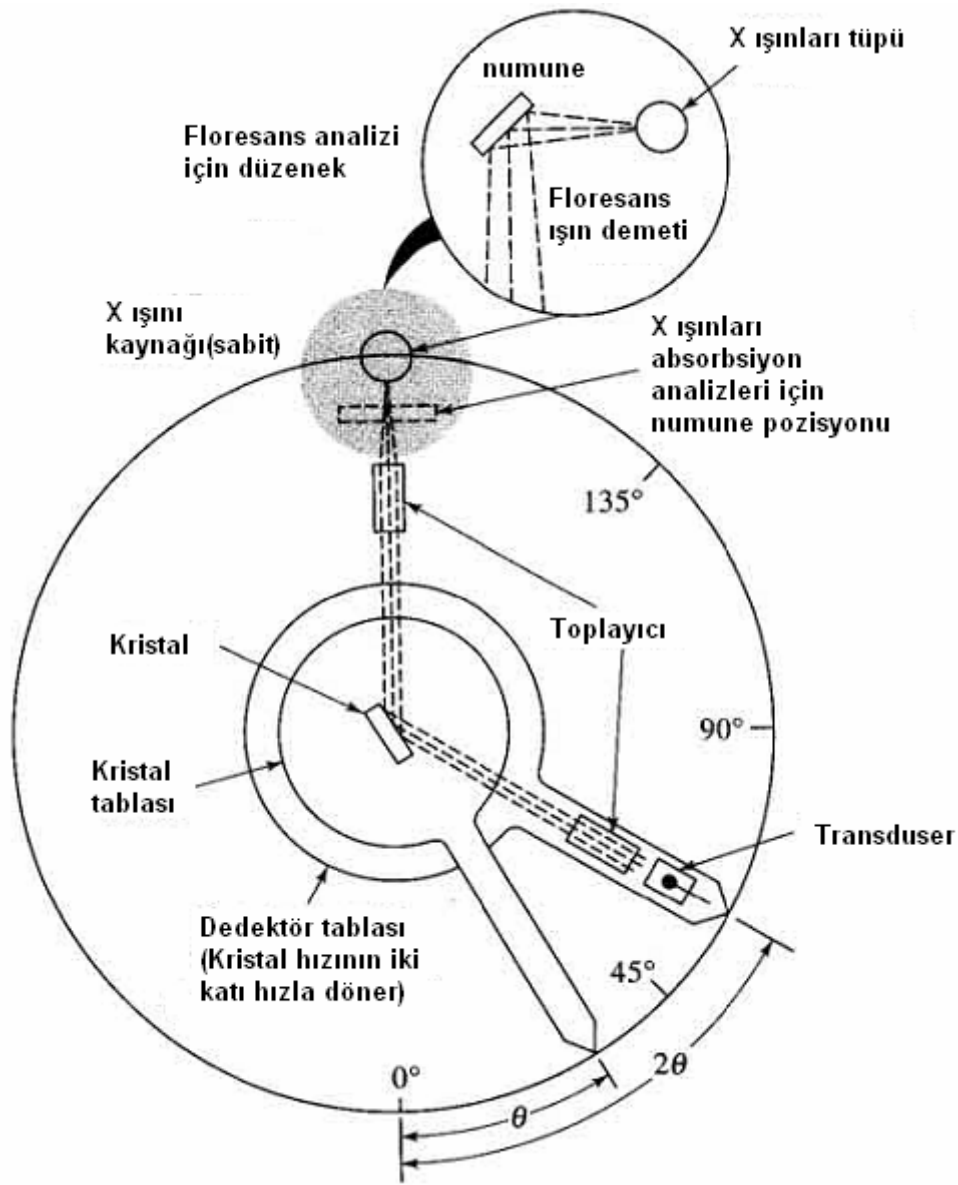
X-ışınları kaynağı olarak x-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit x-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten filamandan ısı tahriki sonucu yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anoda (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anodun elektron kabuklarına girerler. Anot genellikle ağır bir bakır blok üzerine hedef metalin (Cr, Cu, Mo, Ag, Fe, Co, vs.) kaplanmasıyla elde edilir.

Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik x-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan bu fotonun enerjisi,

$$E = \frac{h c}{\lambda}$$

bağıntısıyla verilmektedir. Burada; h planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), c ışık hızı (3×10^8 m/s), λ ise x-ışınının dalga boyudur.

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen x-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir. XRD cihazının bölümleri ve çalışma esası Şekil 3.4 ' te verilmiştir.



Şekil 3.4. XRD cihazının bölümleri [60].

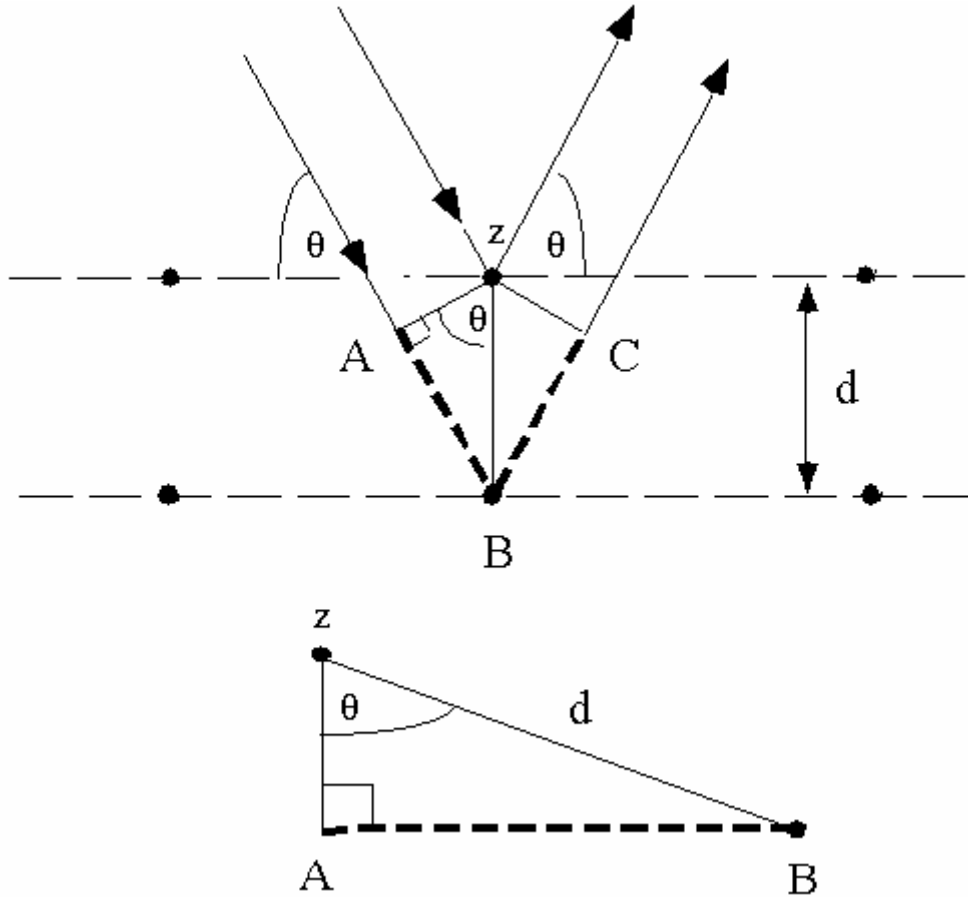
X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansması olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansması olayından çok farklıdır. Kırınım olayında gelen x-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir.

Bir kristal üzerine x-ışınları düştüğü zaman kristali teşkil eden atomlar tarafından bu ışınlar saçılır. Difrakte ışının meydana gelmesi için düzgün olarak sıralanmış olan bu atomlardan saçılan dalgaların birbirlerini kuvvetlendirmeleri gerekir. İki dalganın birbirini kuvvetlendirmesi için de aynı fazda olmaları veya aralarındaki faz farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir [60].

Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen x-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü düzensiz kristal düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini iptal ederler. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım (difraksiyon) piki gözlenmez. x-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur.

Kırınıma uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Difraksiyon deseni elde edebilmek için; x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen x-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir x-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi düzenli tek kristal yapısında ise, x-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi Şekil 3.3'de gösterilmektedir.

Kristallerde kırınım olayı Bragg kanunu ile fiziksel bir model oluşturur. Birbirine paralel olan atomik düzlemlere tek dalga boylu x-ışınları gönderildiğinde ışınlar yansımaya uğrar.



Şekil 3.5. XRD tekniğinde kırınımın meydana gelmesi [61].

Birbirlerine paralel ve eş mesafeli atomik düzlemler eşdeğer düzlemler takımını teşkil eder. Atomik düzlemlerden difrakte olan x-ışınları sanki bu düzlemlerden yansıyorlarmış gibi hareket ederler. Kaydedilen yansıma bir düzlemden değil, paralel düzlemler takımından gelen yansımaların toplamıdır. Bu toplamı elde etmek için Bragg eşitliğinin sağlanması lazımdır. Gelen ışınla yansıyan ışın arasındaki yol farkı,

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

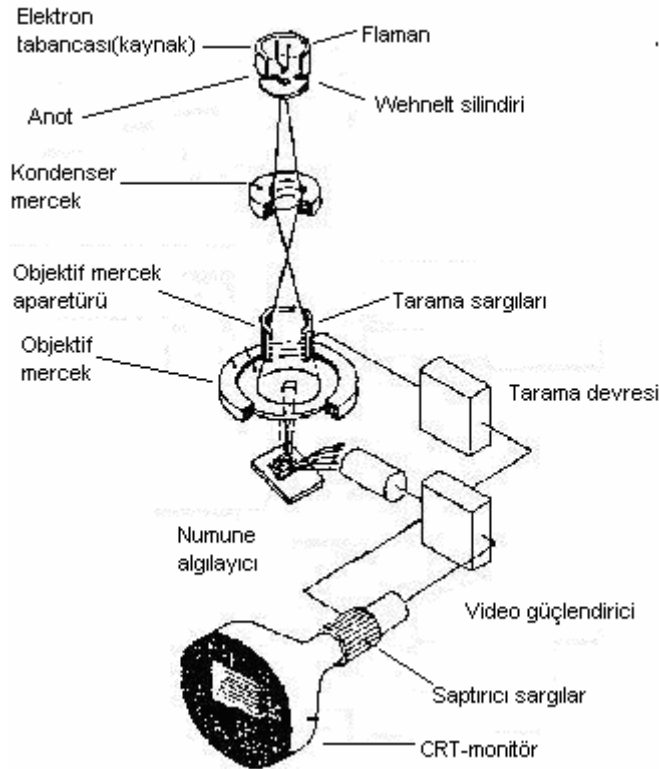
şeklinde olmaktadır ve bu ilişkiye Bragg Kanunu denir.

Elde edilen nikel örneklerinin x-ışını kırınımı tekniği ile karakterizasyonu için Rigaku D-max 2200 marka/model XRD cihazı kullanıldı.

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM - scanning electron microscop) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.6.).



Şekil 3.6. SEM'in şematik yapısı [62].

Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune

üzerine odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatürler ve elektron demetinin numune üzerini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromagnetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [62].

Sentezlenen nikel partiküllerinin hem morfolojilerinin hem de boyutlarının karakterizasyonunda SEM JEOL/JSM-6060LV marka/model SEM cihazı kullanılmıştır.

3.3.3. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi

Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS) tekniği ile yüzeydeki komponentlerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılmaktadır. Ancak bu teknik taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile kombine haldedir. Buna göre SEM’de, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Tarama neticesinde yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış ikincil elektronlar ve elektron mikroprob analizinde kullanılan x-ışını emisyonudur. EDS ise elektron bombardımanına maruz bırakılan katı numunenin verdiği x-ışını emisyonunu ölçer. Yüzeydeki türlere göre söz konusu x-ışını emisyonunun enerjisi ya da dalga boyu farklılık gösterir. Yukarıda bahsi geçen SEM ile kombine haldeki EDS kullanılarak hazırlanan partiküllerin kompozisyonları analiz edildi.

3.3.4. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) sisteminde kullanılan spektrumun infrared bölgesi, ışının 12800 ile 10 cm^{-1} dalga sayılı ya da 780 ile 1.10^6 nm dalga boylu kısmını kapsar. Ancak genellikle $4000-670 \text{ cm}^{-1}$ alanı kullanılır. İnfrared spektroskopisi genellikle kalitatif amaçla kullanılmaktadır. Orta infrared spektral bölgede fourier dönüşümlü cihazlar iyi kaliteli bir dispersif cihazdan bir ondalık

mertebesi daha iyi sinyal/gürültü oranına sahiptirler. Sinyal/gürültü oranındaki bu iyileşme hızlı taramalı ve çoğu kez birkaç saniyede iyi bir spektrum elde edilmesini sağlar. Fourier dönüşümlü cihazların pek çoğu Michelson interferometreye dayanır. Michelson interferometresi ışın demetlerini yaklaşık eşit güçte iki demete ayırıp daha sonra iki demetin ışık yolları farkının fonksiyonu olarak demetin şiddet değişimleri ölçülebilecek şekilde yeniden birleştirilmesini sağlayan bir düzendir.

İnterferometrik cihazların çok iyi performans gösterdiği kimya alanları şu şekilde belirtmek mümkündür.

- a) Titreşim ve dönme bantlarının olağan dışı yerlerde görünmeleri sonucu, karmaşık spektrumlar veren gaz karışımları ile ilgili çok yüksek ayırma gücü gerektiren çalışmalarda,
- b) Yüksek absorbanlı numunelerin incelenmesinde,
- c) Zayıf absorpsiyon bantlı maddelerle çalışmalarda (örneğin katalizör yüzeyinde kimyasal olarak absorplanmış maddelerin incelenmesi),
- d) Kinetik çalışmalar veya kromatografik analizlerde kolondan çıkan maddelerin belirlenmesi gibi hızlı tarama gerektiren araştırmalarda,
- e) Çok küçük numunelerden infrared verilerinin toplanmasında,
- f) Yansıma spektrumlarının elde edilmesinde,
- g) İnfrared emisyon çalışmalarında kullanılır [60].

Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon spektrumları; moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayılarak açıklanabilir. Önceleri infrared ölçümlerinde dispersif spektrofotometreler kullanılırken günümüzde fourier dönüşümlü spektrofotometreler hız, güvenilirlik ve kullanım kolaylıkları sebebiyle bu cihazların yerini almıştır. İnfrared absorpsiyonunu ölçmede kullanılan cihazlarda sürekli infrared ışın kaynağı ve duyarlı bir infrared transduseri (bir enerji türünü elektrik enerjisine dönüştürücü) bulunur. Işın kaynağı polikomatik olduğundan, bunun sıfır geciktirmedeki gücü bu noktadan önce ve sonraki herhangi bir sinyalden daha büyüktür. Bu yüzden bu maksimum değer, yüksek tekrarlanabilirlikli bir noktada her bir tarama için veri sinyallerini almayı başlatmak amacıyla kullanılır.

Saf etilen glikol ve nikel tozlarının meydana geldiği anda ortamdan alınan reaksiyon karışımına ait FTIR spektrumu 4000 ile 400 cm^{-1} aralığındaki dalga boyunda Mattson Infinity Series marka FTIR spektrofotometresi ile incelenmiştir.

BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Polialkol prosesiyle metal tozunun hazırlanmasının işlem kademeleri sırasıyla; metal iyon kaynağının çözünmesi, çözülmüş türlerin indirgenmesi, nükleasyon ve büyüme gibi basamaklardan oluşmaktadır [27]. Reaksiyon ortamı ve indirgeyici reaktif olarak kullanılan yüksek sıcaklıktaki etilen glikol içinde Ni(OH)_2 'in indirgenmesi sonucu elementel nikel atomları oluşmakta ve bunlar da büyüyerek nikel tozları meydana gelmektedir.

Söz konusu indirgenme reaksiyonunu artan NaOH miktarı hızlandırmaktadır. Monodispers haldeki (aglomera olmamış) metal partiküllerinin elde edilmesi için nükleasyon ve büyüme basamaklarının kontrol edilmesi gerekmektedir. Çünkü indirgenme reaksiyonu esnasında partiküller oluşurken genellikle aglomera olmaya meyillidirler.

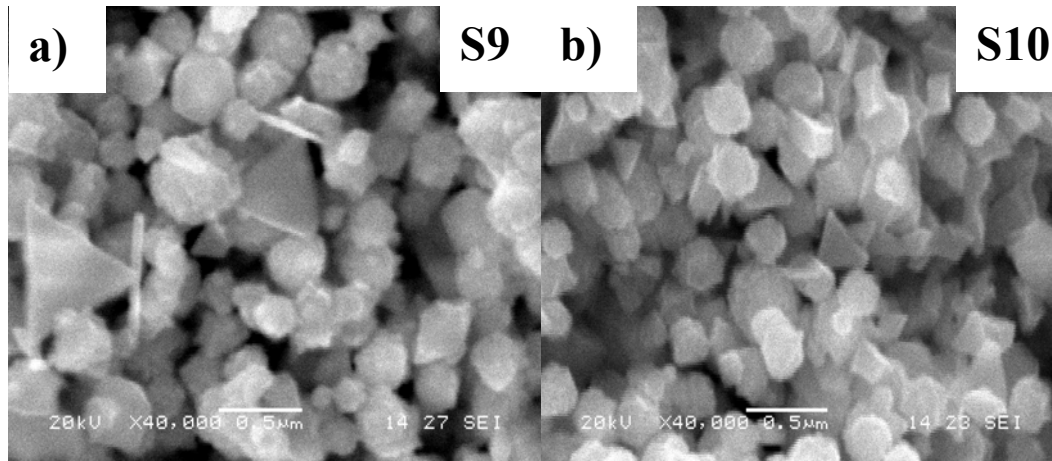
Tez çalışması kapsamında farklı boyut ve morfolojilere sahip nikel partikülleri reaksiyon sisteminin bileşenleri olan yüzey aktif maddeler, başlangıç metal tuzu ve NaOH'in konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle elde edildi. Oluşan nikel partiküllerine etki eden etkenleri sıralayacak olursak;

4.1. $\text{Ni(CH}_3\text{COO)}_2$ Derişiminin Etkisi

Yüksek sodyum hidroksit konsantrasyonuna sahip yani 0,020 mol NaOH katılmış reaksiyon ortamında yapılan çalışmalarda, ortama katılan $\text{Ni(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ molü azaltıldığı zaman daha küçük partiküller elde edilmiştir (S4). Bu ürüne ait SEM analiz fotoğrafı da Şekil 4.5. (d)'de görülmektedir. Bu durum partikül boyutuna sadece ortamdaki NaOH konsantrasyonunun değil, aynı zamanda başlangıç metal tuzu molünün de etki ettiğini göstermektedir. Çünkü yüksek metal tuzu kullanılması durumunda oluşacak Ni(OH)_2 'in etilen glikol içerisinde çözünmesi o denli yavaş

olacaktır. Bu da Ni^{2+} 'nin indirgenmesini geciktireceğinden sonuçta reaksiyon yavaşlayacaktır. Hangi nedenle olursa olsun, genel bir kinetik kuralı olarak, yavaş yürüyen bir reaksiyon sonunda daha büyük partiküller oluşacaktır [7, 38].

Bu parametrelerin haricinde metal tuzu konsantrasyonu partiküllerin morfolojisine de etki etmektedir. Tablo 3.1'de görüldüğü üzere S8 deneyinde $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ / SDS / NaOH oranı 3 / 6 / 6 olarak alınmıştır. Ortama katılan reaktiflere ait bu oranın 1 / 6 / 6 şeklinde değiştirilmesiyle yapılan deneysel çalışma (S9) sonunda elde edilen tozların Şekil 4.1. (a)'da verilen SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi partiküllerin boyutu artmıştır. Ancak asıl ilginç olan durum, partiküllerin boyutunun haricinde morfolojilerinin de “küresel + hegzagonal” den “küresel + üçgenimsi” ye dönüşümüdür.



Şekil 4.1. Farklı $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ / SDS / NaOH mol oranlarında elde edilen nikel partiküllerinin SEM fotoğrafları: a) 3 / 6 / 6 b) 1 / 6 / 6.

Dikkat edilirse, metal tuzu molünün arttırılması ve alkali konsantrasyonunun azaltılması bu farklılığa sebep olmuştur. Yukarıdaki bölümlerde değinildiği üzere metal tuzunun artışı reaksiyonu yavaşlatmaktadır. Buna ilave olarak NaOH miktarındaki azalış reaksiyonu daha da yavaşlatacaktır. Ancak reaksiyon hızındaki bu farklılık morfolojide çok önemli bir farklılık ortaya çıkarmaktadır. Bu durum oluşum mekanizmasının hem termodinamik hem de kinetik kontrollü olduğunu göstermektedir. Eğer söz konusu düşük alkali konsantrasyonu sabit tutulup metal konsantrasyonu azaltılırsa yani ortamdaki nikel asetat miktarı düşük tutulursa

“küresel + üçgenimsi” partiküllerin boyutunun küçüldüğü Şekil 4.1. (b)'de görülmektedir.

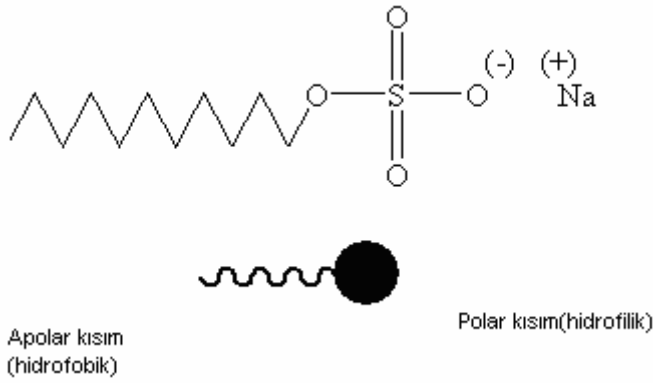
4.2. Yüzey Aktif Madde Derişiminin Etkisi

Partikülleri monodispers hale getirmek için genellikle yüzey aktif maddeler gibi düzenleyiciler kullanılmaktadır [39-44, 16]. Genellikle yüzey aktif maddeler metal partiküllerinin yüzey enerjisini değiştirir. Bu değişim reaksiyon hızına ve partiküllerin aglomerasyonuna o oranda yansır.

Deneysel çalışmalarda sodyum dodesil sülfat (SDS) varlığında ve karşılaştırma yapabilmek amacıyla PVP eşliğinde mikronaltı ya da nanoölçekte çeşitli nikel partikülleri sentezlendi. SDS anyonik bir yüzey aktif maddedir. Buna mukabil PVP bir polimer olup, hidrofobik ve hidrofilik olmak üzere iki kısımdan oluşur. Şekil 3.1 (a)'da görüldüğü gibi molekül hidrokarbon zincirinden ibaret olan (A) kısmı hidrofobik yapıdır, molekülün elektro negatif atomları içeren halkalı kısmı (B) ise hidrofilik bir yapıya sahiptir.

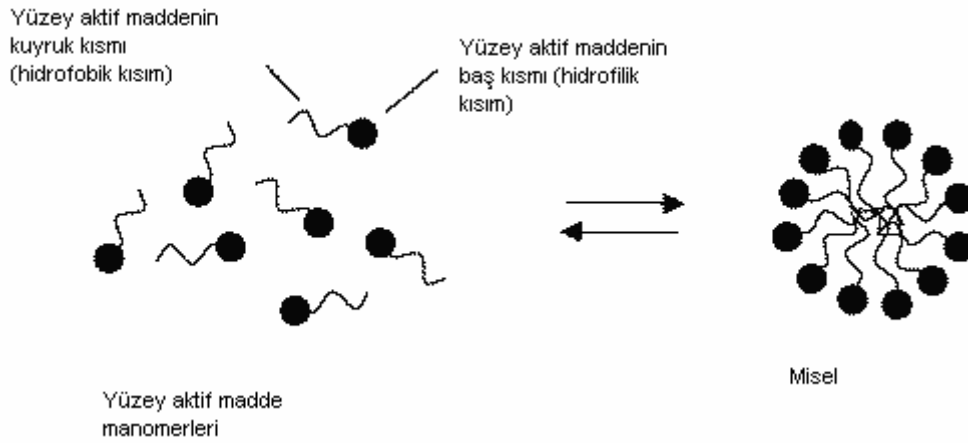
Belirli bir yüzey enerjisine sahip nikel kristal çekirdekleri belli oranda PVP molekülünü adsorplar ve neticede çekirdeklerin yüzey enerjisi düşer. Hidrofobik yapıya sahip olan metal (örneğin nikel) kristal çekirdekleri, molekülün hidrofobik kısmını adsorplar. Böylece, reaksiyon ortamında nikel çekirdekleri yüzeyine tutunan nikel atomları kristal kafesinin daha düzgün olarak büyümesini sağlamaktadır.

Polialkol prosesinde nikel partikülleri elde etmek için anyonik bir yüzey aktif madde olan SDS kullanılmıştır. SDS de yapısında PVP ne benzer şekilde hidrofilik ve hidrofobik gruplar taşımaktadır. Bu durum Şekil 4.2.'de görülmektedir.



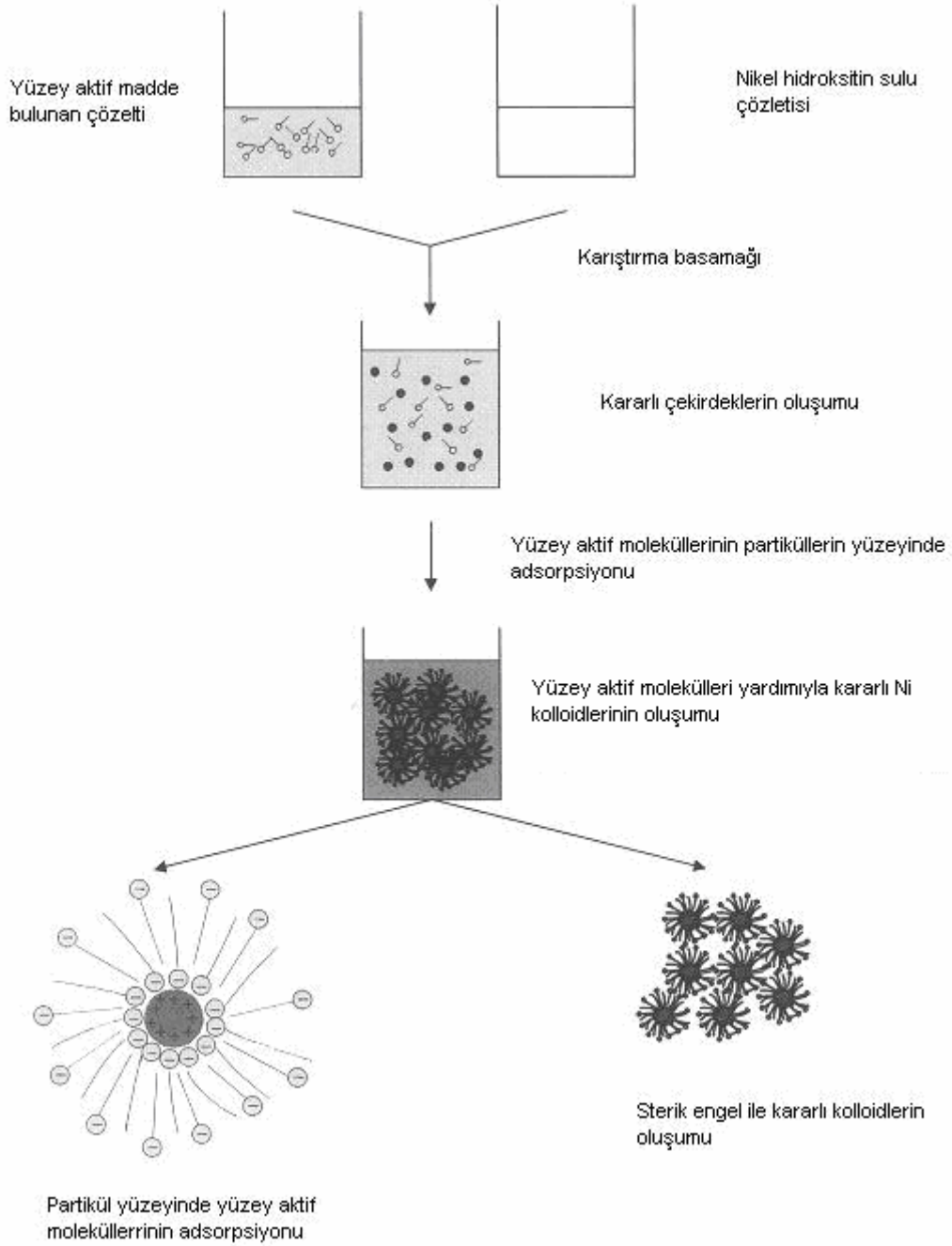
Şekil 4.2. Sodyum dodesil sülfatın yapısı [63].

SDS etilen glikol içinde disperse olduğu zaman Şekil 4.3.'de görüldüğü gibi çok sayıda misel oluşur.



Şekil 4.3. Yüzey aktif maddelerin oluşturduğu miseller [63].

Misellerdeki sülfat grupları ise Ni^{2+} iyonları ile kuvvetli bir şekilde koordine olurlar. SDS nin büyük yapısı partiküller arasında sterik bir engel oluşturacağı için partiküller yan yana gelemmez ve aglomera olmaz. Herhangi bir nanopartikülün yüzey aktif madde yardımıyla kararlı kolloid oluşturması Şekil 4.4.'te gösterilmiştir.

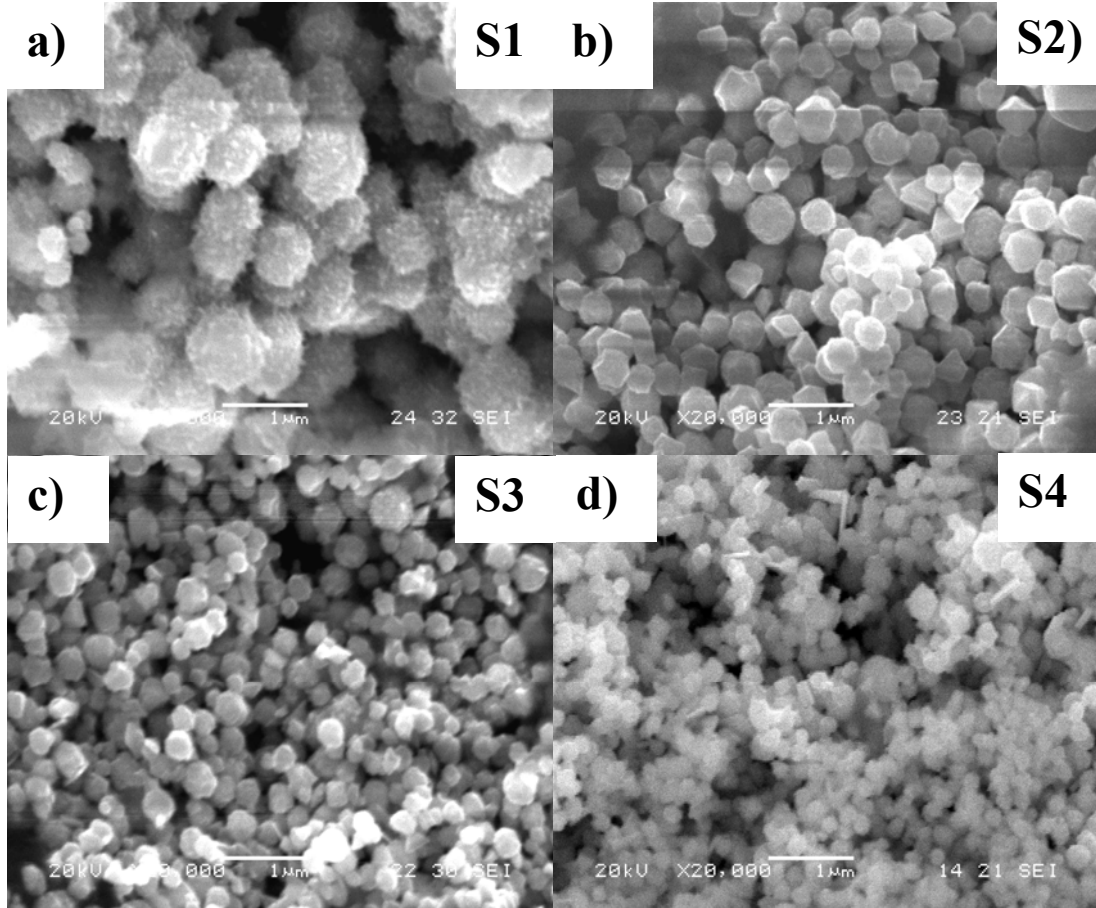


Şekil 4.4. Yüzey aktif maddeler yardımıyla kararlı partikül oluşum basamakları [63].

4.2.1. PVP varlığında yapılan sentezler

Herhangi bir yüzey aktif maddesi olmadan yapılan çalışmalar sonunda hazırlanan S1 numunesinin SEM analizi sonucu elde edilen fotoğraf Şekil 4.5. (a)'da verilmiştir. Şekilden de çok rahatlıkla görüldüğü gibi mikron ölçeğinde aglomere olmuş ve

yüzeyleri pürüzlü küresel partiküller elde edilmiştir. Daha sonra, bir polimerik koruyucu reaktif olan PVP eşliğinde yapılan S2, S3 ve S4 deneyleri sonun da elde edilen nikel tozlarının SEM analizi fotoğrafları Şekil 4.5. (b), (c), (d)'de verilmiştir.



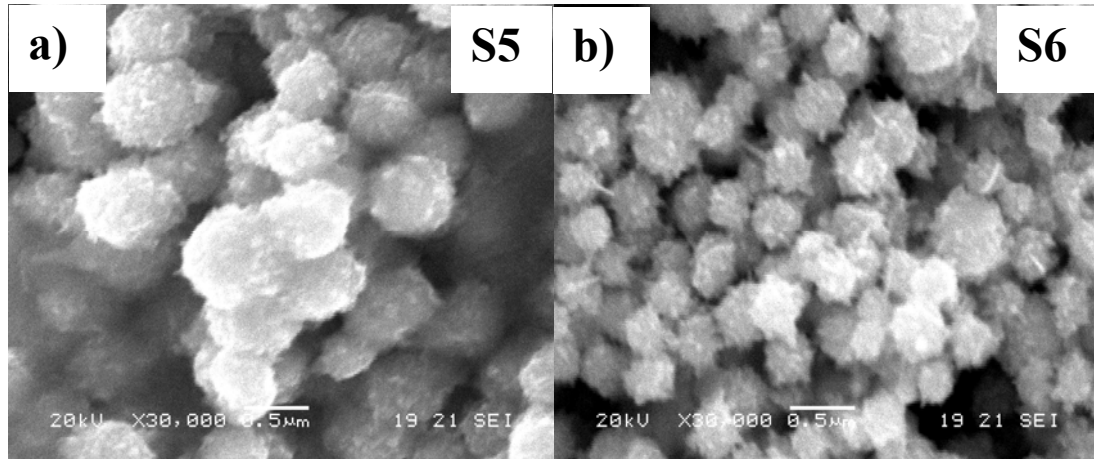
Şekil 4.5. Farklı $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ mol oranlarında hazırlanan nikel partiküllerinin SEM fotoğrafları: a) 2/5 (yüzey aktif maddesiz) b) 2/5 c) 2/10 d) 2/20 (PVP miktarı 4,0 gr)

Herhangi bir yüzey aktif madde kullanılmadan elde edilen ürün ile PVP varlığında elde edilen nikel tozlarının analiz sonuçları mukayese edildiği zaman, polimerik koruyucu bir reaktifin partikül boyutunu ne denli küçülttüğü açıkça ortaya çıkmaktadır. Ancak her iki halde de elde edilen partiküller genellikle küresel olmaktadır.

4.2.2. SDS varlığında yapılan sentezler

Sodyum dodesil sülfat (SDS) anyonik bir yüzey aktif maddedir. Yüzey aktif maddeler varlığında ortamda bulunan taneciklerin yüzey enerjisi değişir, bu değişim çözeltide küçük partiküllerin toplanmasına ve reaksiyon hızına etki eder [53]. Metal partiküllerinin boyutu ve morfolojisi SDS konsantrasyonuyla kontrol edilebilir. Çünkü SDS, partiküllerin oluşum periyodu boyunca nükleasyon ve büyüme basamağında reaksiyon hızına etki etmektedir.

SDS varlığında yapılan sentezlerde yüzey aktif madde, NaOH ve metal tuzu konsantrasyonları değiştirilerek farklı boyut ve morfolojilerde nikel tozları elde edildi. Metal tuzu ve NaOH konsantrasyonlarının sabit tutulup, SDS miktarının değiştirildiği deneyler sonunda elde edilen ürünleri SEM fotoğrafları Şekil 4.6. (a) ve (b) de verilmiştir.



Şekil 4.6. Farklı SDS mollerinde hazırlanan nikel partiküllerinin SEM fotoğrafları: a) 0,002 mol b) 0,008mol. $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ mol oranları 0,25 tir.

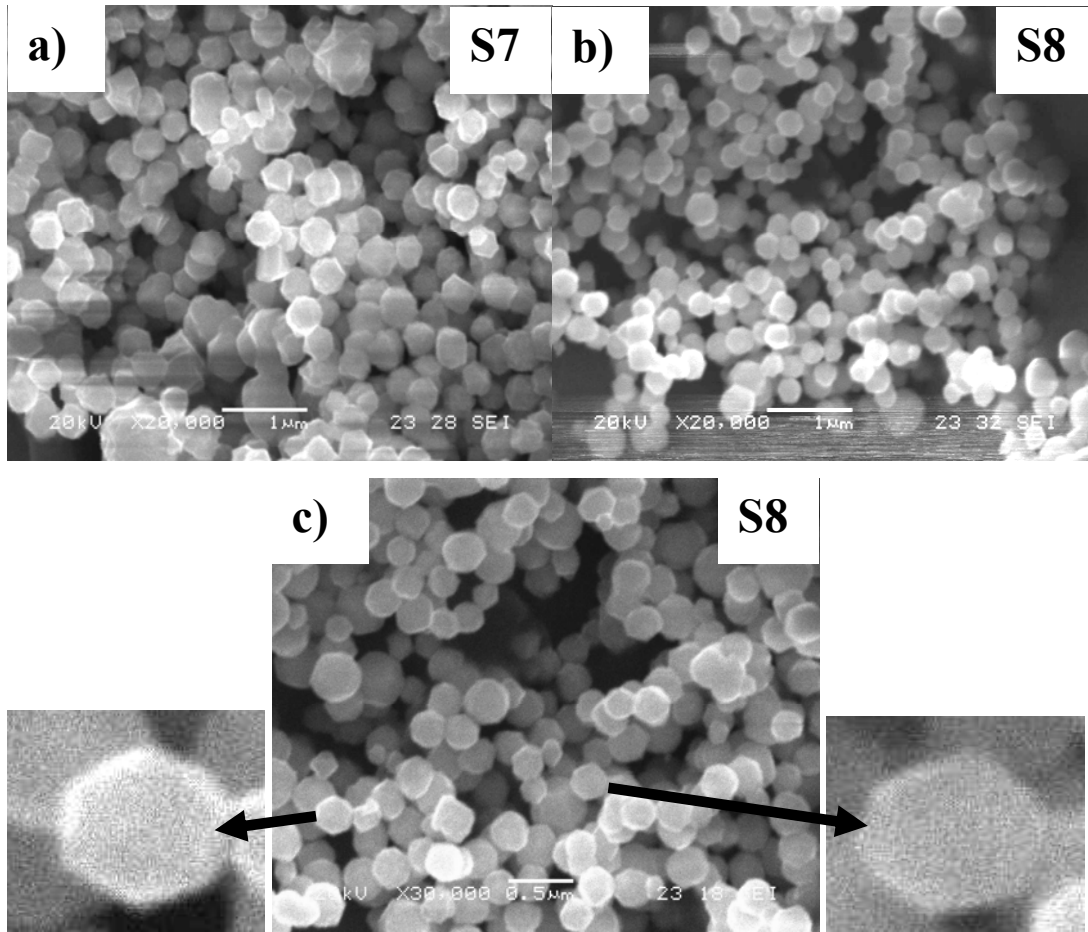
Şekil 4.6. (a) ve (b)'den de görüldüğü gibi SDS miktarı artırıldığında partiküllerin boyutu $0,70 \mu\text{m}$ den $0,40 \mu\text{m}$ ye düşmüştür. Her iki numunedeki küresel partiküllerin yüzeyleri oldukça pürüzlüdür. SDS miktarı diğerine göre az olan numunedeki (a) partiküller kısmen aglomere olmuş durumdadır. Bu sonuç SDS'nin önemli ölçüde partikül boyutunu küçülttüğünü ve aglomerasyonu yavaşlattığını göstermektedir. SEM fotoğrafları dikkatle incelendiğinde her bir partikülün kendisinden çok daha küçük partiküllerden oluştuğu görülür. Bu durum, söz konusu deneysel şartlar altında

nükleasyon sonunda oluşan ilk metal partiküllerinin büyümesi süreci devam ederken bu partiküllerin toplanma ile daha büyük partikül yumaklarının meydana gelmesi basamaklarına önemli ölçüde açıklık getirmektedir.

Nikel asetat ve sodyum hidroksit miktarının düşük olarak uygulandığı PVP eşliğinde yapılan çalışmalarda elde edilen partiküllerde sadece boyutun değiştiği görülmektedir. Hâlbuki SDS varlığında elde edilen partiküllerin hem boyutu hem de morfolojisi değiştirilmiştir. Bütün bunların yanı sıra partiküllerin sadece hegzagonal yada sadece üçgenimsi olmadığı “küresel + hegzagonal” ya da “küresel + üçgenimsi” partiküllerden ibaret olduğu görülmektedir. Bu durum önceki kısımlarda değinildiği üzere nikelin indirgenmesinin oldukça güç ve baskın olarak termodinamik kontrollü olmasından ileri gelmektedir [51]. Dolayısıyla optimizasyon çalışmaları devam ettirilir ve geliştirilirse belki morfolojik bakımdan homojen partiküller elde edilebilir.

4.3. Sodyum Hidroksitin Etkisi

Bölüm 2 kısım 2.5.2 ve Bölüm 3 kısım 3.2'de anlatıldığı üzere polialkol prosesinde alkali konsantrasyonu önemli bir parametredir. S7 ve S8 deneyleri ile nikel tozu hazırlanırken metal tuzu ile yüzey aktif madde konsantrasyonları sabit tutulmuş ve NaOH molü değiştirilmiştir. Belirtilen şartlarda elde edilen ürünlere ait SEM fotoğrafları Şekil 4.7. (a) ve (b)'de verilmiştir. Şeklin incelenmesiyle, NaOH miktarı artırıldığında partiküllerin boyutu 0,35 μm den 0,30 μm ye düşmüş olduğu kolayca görülmektedir. Bu durum, yüzey aktif madde olarak PVP kullanılmasıyla yapılan denemelerdeki NaOH'in etkisine benzemektedir. Hem SDS hem de PVP varlığında ve az oranda NaOH kullanılan deneyler sonucu elde edilen partiküllerin diğerlerine göre oldukça monodispers ve pürüzsüz olmaları belirgin bir farklılıktır. Özellikle S8 numunesinin (daha küçük ölçekteki fotoğrafına göre) hem küresel hem de hegzagonal partiküllerden oluştuğu Şekil 4.7. (c)'de verilen SEM fotoğraflarında açıkça görülmektedir. Bu görüntüler sonucunda, artan NaOH miktarı sadece boyutu küçültmemiş aynı zamanda partiküllerin morfolojisini değiştirmiş olduğu anlaşılmaktadır. SDS ve NaOH konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle, termodinamik olarak oldukça güç olan morfolojik değişim gerçekleştirilebilmektedir.

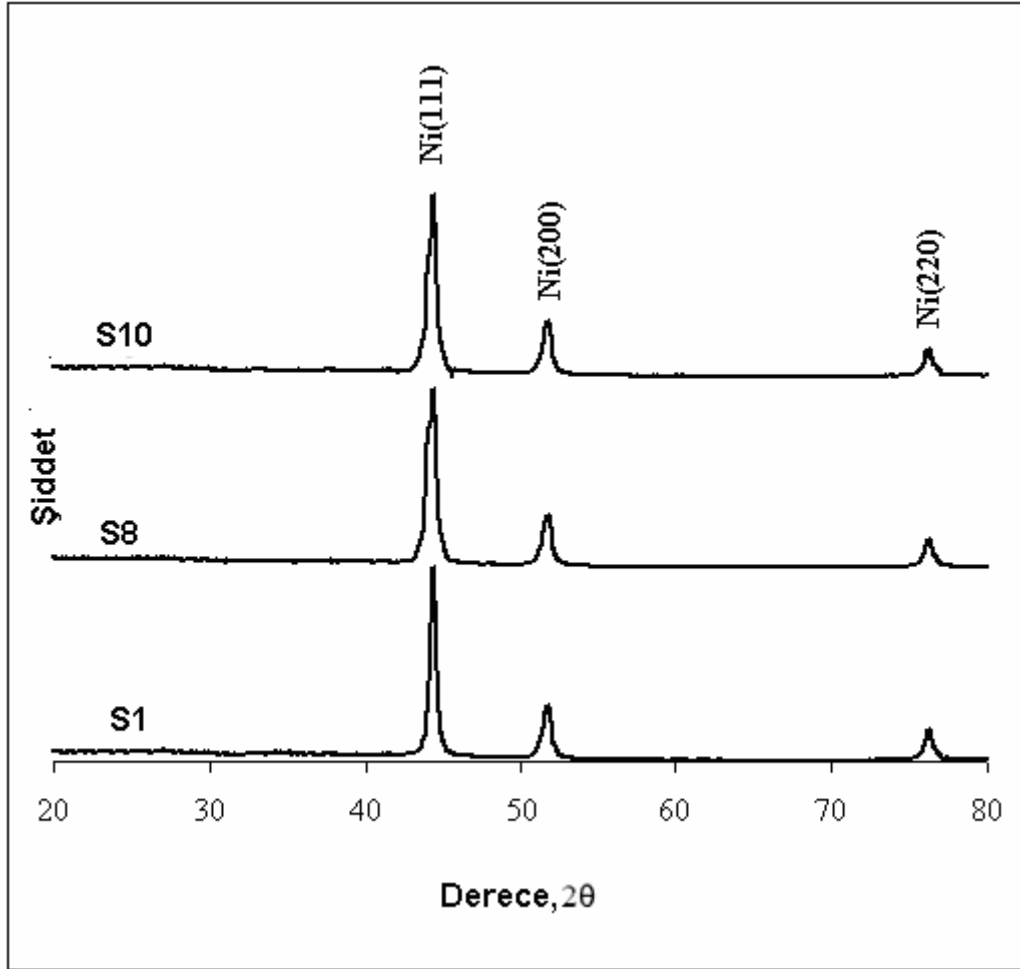


Şekil 4.7. Farklı NaOH mollerinde hazırlanan nikel partiküllerinin SEM görüntüleri: a) 0,020 mol b) ve c) 0,024 mol. $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,004 mol ve SDS ise 0,008 mol dür.

NaOH miktarındaki artış, etilen glikolün oksidasyonunu hızlandırmaktadır [28,50]. Reaksiyon hızının artmasıyla oluşacak partikül boyutunun küçüleceği açıktır. S2 ve S3 deneylerinde kullanılan NaOH miktarı sırasıyla 0,010 ve 0,020 mol olup, diğer reaktiflerin miktarları aynıdır. Şekil 4.5. (b), (c)'de görüldüğü gibi artan NaOH molüyle partikül boyutu küçülmüştür.

4.4. Nikel Partiküllerinin Kristal Yapılarının Belirlenmesi

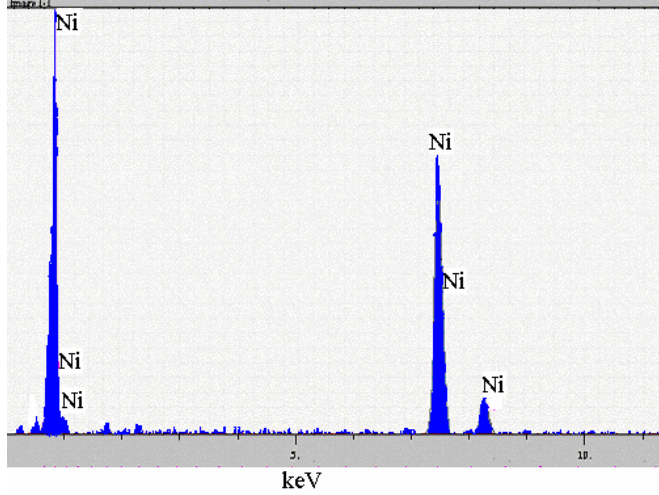
Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ve SEM fotoğraflarında kristal yapıları düzgün olarak gözükken yüzey aktif madde kullanılmadan elde edilen (S1) ve SDS varlığında üretilen tozların kristalinitesi x-ışınları difraktometrisi ile belirlendi. Yapılan analiz çalışmaları sonunda elde edilen difraktogramlar topluca Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. S1, S8 ve S10 numunelerine ait XRD spektrumu.

Şeklin incelenmesinden kolayca görüleceği gibi $44,4^\circ$, $51,7^\circ$ ve $76,3^\circ$ açılarındaki pikler saf yüzey merkezli kübik nikel fazına ait olan (111), (200) ve (220) düzlemlerini göstermektedir (JCPDS kart no: 04-0850). Difraktogramlarda nikel hidroksite ait herhangi bir pik olmaması reaksiyonun tamamlandığının bir göstergesidir. Reaksiyon sonunda nikel hidroksitlerin tamamı metalik nikel dönüşmüştür. Bu sonuç elde edilen nikel partiküllerinin polikristalin yapıda olduğunu ortaya koymaktadır. Herhangi bir yüzey aktif maddesi kullanılmadan hazırlanmış olan nikel tozlarına (S1) göre SDS kullanılarak hazırlanmış olan tozlar (S8, S10) farklılık göstermektedir. Yüzey aktif maddesi kullanılarak hazırlanmış olan tozların XRD analizi sonucu elde edilen piklerinde genişleme olmuştur. Bu da bize partikül boyutunun küçüldüğünü göstermektedir.

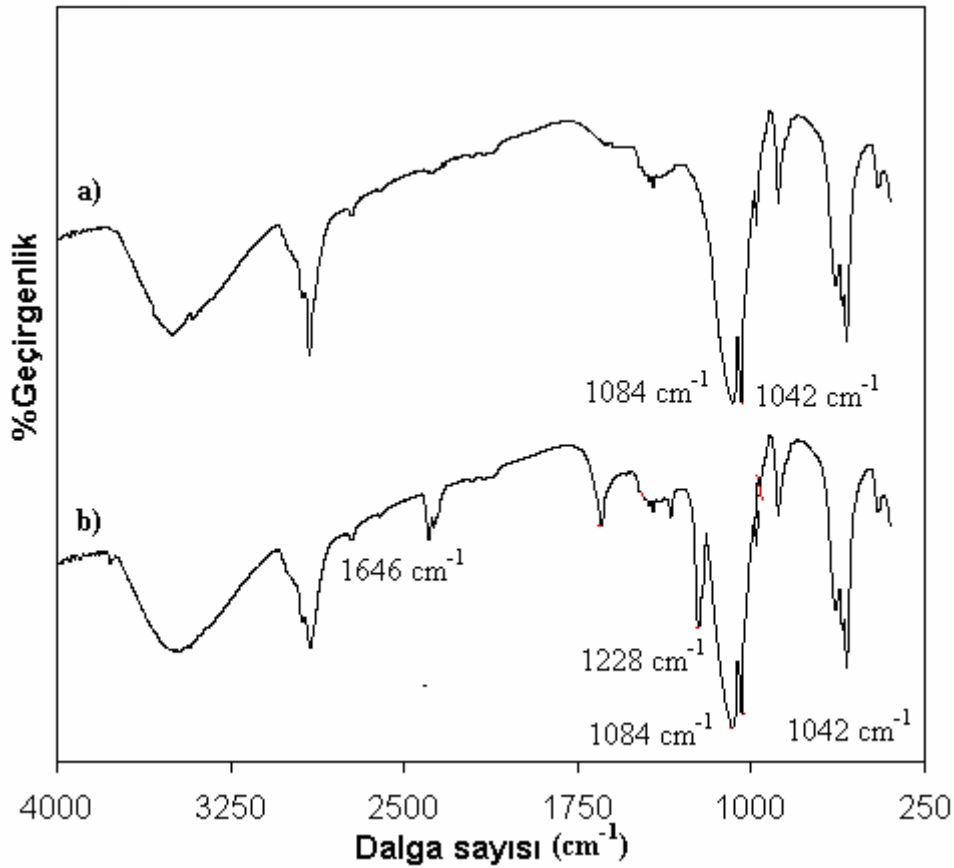
Elde edilen tozların kimyasal bileşimini tetkik etmek amacıyla EDS ile analizleri yapıldı. Bunlardan yüzey aktif maddesi kullanılarak hazırlanan nikel partiküllerinin EDS analizi Şekil 4.9'da verilmiştir. Hemen hemen aynı sonuçların alındığı EDS analizleri sonunda ürünün % 100 nikelden ibaret olduğu açıkça görülmüştür.



Şekil 4.9. S8 numunesine ait EDS spektrumu.

4.5. Nikel Partiküllerinin FTIR ile Karakterizasyonu

Uygulanan polialkol prosesi işlemleri süresince oluşan reaksiyonların yan ürünlerinin ve kullanılan yüzey aktif maddelerin karakteristik pikleri FTIR yardımıyla belirlenmiştir. Şekil 4.10 (a)'da saf etilen glikol ve nikel tozlarının meydana geldiği anda ortamdan alınan reaksiyon karışımına ait FTIR spektrumu (b) de verilmektedir. Her iki spektrum birbirine büyük ölçüde benzemektedir. Bunlardan saf etilen glikole ait spektrum (a) incelenirse 1084 cm^{-1} ve 1042 cm^{-1} civarlarında pikler görülmektedir. Bu pikler etilen glikolün karakteristik bantlarıdır.



Şekil 4.10. Saf etilen glikolün (a) ve S8 numunesinin (b) FTIR spektrumları

Nikel partiküllerin belirgin bir şekilde ortaya çıkması sonucu reaksiyon ortamından alınan örneğe ait spektrumda yer alan (b) 1042 cm^{-1} deki bant ise etilen glikolün bandıyla çakışmış haldedir. Gene aynı spektrumda 1646 cm^{-1} de aldehidin karakteristik absorpsiyon piki görülmektedir. Bu durum etilen glikolün kısmen aldehide dönüştüğünü göstermektedir.

Fievet'e göre polialkol prosesinde etilen glikol önce asetaldehite dehidrate olur. Daha sonra asetaldehit, diasetile okside olurken metal iyonu indirgenir [26]. Yüzey aktif maddesi kullanılarak yapılan deney sonunda alınan numune FTIR spektroskopisi ile analiz edildiğinde söz konusu mekanizmayı aydınlatıcı sonuçlar elde edilmiştir.

Reaksiyon karışımının spektrumunda 1228 cm^{-1} dalga sayısında görülen bir diğer pik ise SDS den kaynaklanan sülfatın karakteristik absorpsiyon bandına aittir. Bu pikin varlığı reaksiyon ortamında SDS bulunduğunu ispat etmektedir.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, Ni partikülleri kimyasal indirgenmenin bir çeşidi olan modifiye edilmiş polialkol prosesi ile üretilmiştir. Literatürde etilen glikol ve SDS içeren ortamdan nikel partiküllerinin sentezine dair herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Literatürdeki birçok çalışmada çözücü olarak kullanılan ortama ek olarak bir de indirgeyici bir kimyasal eklenmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan modifiye proseste nikel nanopartikülleri indirgenme ajanı kullanmaksızın elde edilmektedir. Çözücü olarak kullanılan etilen glikol aynı zamanda redüktant olarak da görev almaktadır. Bu da ayrıca indirgen bir reaktif kullanılmaması açısından önemli bir husustur. Organik çözücülerde gerçekleştirilen prosesler hem daha kısa olmakta hem de elde edilen ürünlerin boyut ve şekil kontrolünü sağlamaktadır.

Modifiye edilmiş prosenin bir diğer avantajı da deneysel çalışmaların laboratuvar ortamında kolayca yapılabilmesi ve reaksiyonun endüstriyel açıdan pek yüksek olmayan bir sıcaklıkta (198 °C civarında) gerçekleştirilmesidir. Değişik bilim adamları tarafından indirgenme ajanı kullanmadan yapılan daha önceki çalışmalarda nanopartikül elde etmek için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmuştur.

Literatürde indirgenmesi nikel göre daha kolay olan gümüş ve palladyumun hegzagonal ya da üçgenimsi nanopartikülleriyle ilgili çok sayıda çalışma mevcut iken üçgenimsi ya da hegzagonal nikel nanopartiküllerinin sentezi ile ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır. Genellikle elde edilen nikel partikülleri küresel olmaktadır. Hâlbuki tez kapsamında yapılan çalışmalar sonunda “küresel + üçgenimsi” partiküller elde edilmiştir. Ayrıca, SDS varlığında başlangıç maddesinin konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen partiküllerin hem boyutu hem de morfolojisi değiştirilmiş ve “küresel + hegzagonal” partiküller de elde edilmiştir.

Elde edilen bu sonuçlara göre, modifiye edilmiş proses ile oluşan partiküllerin şeklini korumakta mümkündür. Başlangıç maddesi ve NaOH konsantrasyonları değiştirilerek küresel, hegzagonal ve üçgenimsi nikel partikülleri elde edilmesi morfolojiyi kontrol etme olanağı sağlamaktadır.

Yapılan çalışmalar sonunda elde edilen bilgiler ışığında önerilecek araştırmalardan biri, daha farklı polialkol ortamlarında indirgenme ajanı olmaksızın nanopartikül elde edilmesi olabilir. Bundan başka, otoklav sistemi ile daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarında çalışıp partikül boyutunun kontrolü incelenebilir.

Elde edilen nikel partiküllerinin değişik alanlarda kullanılabilirliğinin araştırılması diğer bir araştırma alanı olarak düşünülebilir. Örneğin, hazırlanan nikel tozların seramik kapasitörlerde kullanımı ve verimliliğinin ölçülmesi ile katalitik olarak kullanılmasının avantajları incelenebilir.

Kimyasal olarak üretilen nanopartiküllerle elektrokimyasal olarak üretilen nikel partiküllerinin fiziksel ve kimyasal olarak karşılaştırılması yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] MILUNOVICH, S., JOHN, M.A., FAN, Z., “Nanotech report”, *Merrill Lynch Nanotech Index*, 2004.
- [2] ÇIRACI, S., “Türkiye' de nanoteknoloji”, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 2006; 2-3.
- [3] DOĞAN, M., “Kimyada nanoteknoloji devri”, *Kimya Teknolojileri Dergisi*, 2005; (57), 20-24.
- [4] ÇIRACI, S., “Türkiye' de nanoteknoloji”, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 2005; 6-7.
- [5] http://www.nanoturk.com/NT_tarihi.htm, Eylül, 2007.
- [6] Nanoteknoloji Strateji Grubu, “Nanobilim ve nanoteknoloji stratejileri”, *Vizyon 2023 Projesi, TÜBİTAK*, Ankara, 2004.
- [7] DOĞAN, M., “Yüzey Analiz Teknikleri Ders Notları”, H.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara, 2001.
- [8] ÜLGEN DOĞUTAN, Ş., “Atomik kuvvet mikroskopunun (AKM) nükleik asitler için molekül sensor olarak kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2002.
- [9] KOÇUM, C., “Özel ders notları ve literatür koleksiyonu”, H.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Müh. Bölümü, 2005.
- [10] DAĞ, Ö., “Kimyasal yöntemlerle nanomalzeme sentezi ve nanoteknoloji”, *Kimya ve Sanayi*, 2006; (39), 20-22.
- [11] KRESGE, C.T., LEONOWICHZ, M.E., ROTH, W.J., VARTULI, J.C., BECK, J.S., “Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism”, *Nature*, 1992; (359), 710-712.
- [12] OZİN, G.A., ARSENAULT, A.C., “A chemical approach to nanomaterials”, *Nanochemistry*, RSC yayınevi, 2005.
- [13] ÇELİK, Ö., DAĞ, Ö., “A new lyotropic liquid crystalline system: oligo (ethylene oxide) surfactants with $[M(H_2O)_n \ x-m]$ transition metal complexes, *Chem. Int. Ed.*, 2001; (40), 3800.

- [14] Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi web sayfası: <http://nano.bilkent.edu.tr/index.html>, Ağustos, 2007.
- [15] TAKIMOTO, M., NAKAMURA Y., KIMURA K., MORI M., “Highly enantioselective catalytic carbon dioxide incorporation reaction: nickel-catalyzed asymmetric carboxylative cyclization of bis-1,3-dienes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004; (126), 5956-5957.
- [16] YING, Z., SHENGMING, J., GUANZHOU, Q., MIN, Y., “Preparation of ultrafine nickel powder by polyol method and its oxidation product”, *Mater. Sci. Eng.B*, 2005; (122), 222-225.
- [17] CHEN, D.H., WU, S.H., “Synthesis of nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsions”, *Chem. Mater.*, 2000; (12), 1354-1360.
- [18] TSENG, W.J., LIN, S.Y., “Effect of polymeric surfactant on flow behaviors of nickel-ethanol-isopropanol suspensions”, *Mater. Sci. Eng. A*, 2003; (362), 160-166.
- [19] GAO, J., GUAN, F., ZHAO, Y., YANG, W., MA, Y., LU, X., HOU, J., KANG, J., “Preparation of ultrafine nickel powder and its catalytic dehydrogenation activity”, *Mater. Chem. Phys.*, 2001; (71), 215-219.
- [20] JEAN, J.H., CHANG, C.R., CHEN, Z.C., “Effect of densification mismatch on camber development during cofiring of nickel-based multilayer ceramic capacitors”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997; (80), 2401-2406.
- [21] HENNING, D.F.K., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001; (21), 1637.
- [22] YEN, Y.W., CHEN, S.W., “Nickel and copper deposition on fine alumina particles by using the chemical vapor deposition –circulation fluidized bed reactor technique”, *J. Mater. Sci.*, 2000; (35), 1439-1444.
- [23] YURIJ, K., ASUNCION, F., CRISTINA, R.T., JUAN, C., PILAR, P., RUSLAN, P., AHARON, G., “Encapsulation of nickel nanoparticles in carbon obtained by the sonochemical decomposition of $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ ”, *Chem.Mater.*, 1999; (11), 1331-1335.
- [24] DEGEN, A., MACEK, J., “Preparation of submicrometer nickel powders by the reduction from nonaqueous media”, *J. Nanostruct. Mater.*, 1999; (12), 225-228.
- [25] KIM, K.H., PARK, H.C., LEE, S.D., HWA, W.J., HONG, S.S., LEE, G.D., PARK, S.S., “Preparation of submicron nickel powders by microwave-assisted hydrothermal method”, *Mater.Chem. Phys.*, 2005; (92), 234-239.

- [26] JOVIĆ, V.D., JOVIĆ, B.M., PAVLOVIĆ, M.G., “Electrodeposition of Ni,Co and Ni-Co alloy powders”, *Electrochim. Act.*, 2006; (51), 5468-5477.
- [27] <http://www.nt.ntnu.no> , Ağustos, 2005.
- [28] http://online.nanopolis.net/subject_details , Ağustos, 2005.
- [29] SUSLICK, K. S., *Sonochemistry Science*, 1990; (247), 1439–1445.
- [30] SUSLICK, K. S., HYEON, T., FANG, M., AND CICHOWLAS, A. A., “Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts”, *Materials Science and Engineering A*, 1995; (204), 186-204.
- [31] LI, C., YAMAI, I., MURASE, Y., AND KATO, E., “Formation of acicular monoclinic zirconia particles under hydrothermal conditions”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989; (72), 1479–1480.
- [32] REETZ, M. T.; HELBIG, W., “Size-selective synthesis of nanostructured transition-metal clusters”, *J. Am. Chem. Soc.* 1994; (116), 7401-7402.
- [33] NOZIK A.J., MICIC O.I., “Colloidal quantum dots III-V semiconductors”, *MRS Bull.*, 1998; (23), 24-30.
- [34] NIELSEN, A.E., “Kinetics of Precipitation”, *Pergamon Press*, London, 1964.
- [35] WALTON, A.G., “The Formation and Properties of Precipitates”, *Robert Krieger Publishing Company*, Huntington, 1979.
- [36] GOIA, D.V., MATIJEVIC, E., “Preparation of monodispersed metal particles”, *New J. Chem.*, 1998; (22), 1203-1215.
- [37] REETZ, M. T., HELBIG, W.; QUAISER, S. A.; STIMMING, U.; BREUER, N.; VOGEL, R., “Visualization of surfactants on nanostructured palladium clusters by a combination of STM and high-resolution TEM”, *Science* 1995; (267), 367-369.
- [38] FIEVET, F., LAGIER, J.P., BLIN, B., BEAUDOIN, B., FIGLARZ, M., “Homogeneous and heterogeneous nucleations in the poli alkol process for the preparation of micron and sub-micron size metal particles”, *Solid State Ionics* , 1989; (32), 198-205.
- [39] GÜRKAYNAK, T., BOZ, İ., GÜRKAYNAK, M., “Poli alkol yöntemi ile metal nano partiküllerin hazırlanması”, II. Mühendislik bilimleri genç araştırmacılar kongresi, 2005; 683-690.
- [40] KLIMOV, V. I., “Semiconductor and Metal Nanocrystals”, Marcel Dekker, USA, 2004.

- [41] HEDGE, M.S., LARCHER, D., DUPONT, L., BEAUDOIN, B., TEKAIA-ELHISISSEN, K., TARASCON, J.-M., "Synthesis and chemical reactivity of polyol prepared monodisperse nickel powders", *Solid State Ionics* 1997; (93), 33.
- [42] CHOW, G., KURIHARA, L.K., SCHOEN P.E., U.S. Patent Appl. No: 08/ 645397, "Synthesis of nanostructured composite particles using polyol process", 1996.
- [43] SUN, J., JING, Y., JIA, Y., TILLARD M., BELIN, C., "Mechanism of preparing ultrafine copper powder by polyol process", *Mater. Lett.*, 2005; (59), 3933-3936.
- [44] LARCHER, D., PATRICE, R., "Preparation of metallic powders and alloys in polyol media: A thermodynamic approach", *J.Solid State Chem.*, 2000; (154), 405-411.
- [45] HINOTSU, T., JEYADEVAN, B., CHINNASAMY, C.N., SHINODA, K., TOHJI, K., "Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyol process", *J. Appl. Phys.*, 2004; (95), 7477-7479.
- [46] SATAKE, I., IWAMATSU, I., "The Surface Activities of Bivalent Metal Alkyl Sulfates. I. On the Micelles of Some Metal Alkyl Sulfates", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1962; (36), 204-209.
- [47] CAPEK, I., "Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil microemulsions", *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004; (110), 49-74.
- [48] KIM, K.H., LEE, Y.B., CHOI, E.Y., PARK, H.C., PARK, S.S., "Synthesis of nickel powders from various aqueous media through chemical reduction method", *Mater. Chem. Phys.*, 2004; (86), 420-424.
- [49] YU, K., KIM, D.J., CHUNG, H.S., LIANG, H., "Dispersed rodlike nickel powder synthesized by modified polyol process", *Mater. Lett.*, 2003; (57), 3992-3997.
- [50] ZHANG, X., YIN, H., CHENG X., JIANG, Z., ZHAO, X., WANG, A., "Studies of the porosity in electroless nickel deposits on magnesium alloy", *App. Surf. Sci.*, 2006; (252), 2839-2846.
- [51] NAYAK, B.B., VITTA, S., NIGAM, A.K., BAHADUR, D., "Ni and Ni-nickel oxide nanoparticles with different shapes and a core-shell structure", *Thin Solid Films*, 2006; (505), 109-112.
- [52] LAÏNE, R.M., SELLINGER, A., U.S Patent Appl.No: 09/596764, "Preparation of Supported nano-sized catalytic particles via a polyol process", 2000.

- [53] LI, Y.D., LI, C.W., WANG, H.R., LI, L.Q., QIAN, Y.T., "Preparation of nickel ultrafine powder and crystalline film by chemical control reduction", *Materials Chemistry and Physics*, 1999; (59), 88-90.
- [54] BAE, D., KIM, W., KIM, S., HAN, K., "Synthesis of fine nickel powder by glycothermal process", *Journal of Materials Science Letters*, 2001; (20), 1969-1970.
- [55] TIAN, X., WANG W., CAO G., "A facile aqueous phase route for the synthesis of silver nanoplates", *Mater. Lett.*, 2007; (61), 30-133.
- [56] CHOO, H., HE, B., LIEW, K. Y., LIU, H., LI, J., "Morphology and control of Pd nanoparticles", *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2006; (244), 217-228.
- [57] LENG, Y., LI, Y., LI, X., TAKAHASHI, S., "Improved magnetic anisotropy of monodispersed triangular nickel nanoplates", *J. Phys. Chem. C*, 2007;(111), 6630-6633.
- [58] Enstrümental Analiz Laboratuvarı Notları, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2003
- [59] ORHUN, Ö., TANIŞLI, M., Elektromagnetik dalgalar, Anadolu Üniversitesi, 1998; 179-180.
- [60] KILIÇ, E., KÖSEOĞLU, F., YILMAZ, H., YILMAZ, H., Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998; 394-397.
- [61] www.bmsc.washington.edu/BraggDeriv, Kasım, 2007.
- [62] <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>, Ağustos, 2007.
- [63] YAGUI, C.O., JUNIOR A.P., TAVARES L.C., "Micellar solubilization of drugs", *J. Pharm. Pharmaceut. Sci.*, 2005; (2), 147-163.

ÖZGEÇMİŞ

Çağla Tütünoğlu, 12.06.1983 de İzmit' te doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya' da tamamladı. 2001 yılında İngilizce ağırlıklı H.Zehra Akkoç Kız Lisesinden mezun oldu. 2001 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne başladı ve 2005 yılında bölümü birincilikle bitirdi. 2005 Güz döneminde yüksek lisansa başladı.