

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ULTRASONİK SPREY PİROLİZ VE HİDROJEN REDÜKSİYONU YÖNTEMİ
İLE (USP – HR) NANO YAPILI GÜMÜŞ – BAKIR ALAŞIM
PARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Münevver KÖROĞLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sebahattin GÜR MEN

TEMMUZ 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ULTRASONİK SPREY PİROLİZ VE HİDROJEN REDÜKSİYONU YÖNTEMİ
İLE (USP – HR) NANO YAPILI GÜMÜŞ – BAKIR ALAŞIM
PARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Münevver KÖROĞLU
(506101219)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sebahattin GÜR MEN

TEMMUZ 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101219 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Münevver KÖROĞLU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ULTRASONİK SPREY PİROLİZ VE HİDROJEN REDÜKSİYONU YÖNTEMİ İLE (USP – HR) NANO YAPILI GÜMÜŞ – BAKIR ALAŞIM PARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ** ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sebahattin GÜR MEN**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Gökhan ORHAN

İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **28 Haziran 2012**
Savunma Tarihi : **9 Temmuz 2012**

ÖNSÖZ

2010 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği yüksek lisans programına kaydımı yaptırdığım günden bugünüme gerek mesleki bilgi gerekse hayat tecrübesi açısından iki seneye çok şey sığdırmaya çalıştım.

Bu dönem zarfında bir çok konuda bana yol gösteren, gelişimim için hiçbir zaman desteği ve yardımını esirgemeyen kıymetli hocam Prof. Dr. Sebahattin GÜRMENT'e en içten minnetkarlığımı sunuyorum. Karakterizasyon çalışmalarında bana her türlü desteği sağlayan Prof. Dr. Gültekin GÖLLER ve Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim boyunca bizlerle bilgilerini paylasan İ.T.Ü., Metalurji ve Malzeme Bölümü hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca karakterizasyon çalışmalarında her zaman bana yardımcı olan Sayın Hüseyin SEZER'e, Sayın Talat Tamer ALPAK ve Sayın Sevgin TÜRKELİ'ye teşekkür ederim. Ayrıca İ.T.Ü. Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü öğretim üyelerinden Yard. Doç. Dr. Alper Tunga AKARSUBAŞI ve Sayın İpek ERGAL'a teşekkür ederim.

Tez sürecime bire bir şahitlik eden çalışma arkadaşlarım Met. ve Malz. Müh. Burak AŞIK, Araş. Gör. Burçak EBİN, Araş. Gör. Çiğdem TOPARLI, Met. ve Malz. Müh. İlayda KOÇ, Met. ve Malz. Müh. Ramazan Oğuzhan APAYDIN ve Met. ve Malz. Müh. K. Burak Dermenci'ye yardımları için teşekkürlerimi sunarım.

Yaşadığım mutlu yada sıkıntılı anlarımda çoğu zaman yanıbaşımdaya olamamalarda, bıkmadan usanmadan beni dinleyip, sevincimi ve hüznümü benimle birlikte yaşayan çok kıymetli arkadaşlarım Met. ve Malz. Müh. Eda ERGÜN, Met. ve Malz. Müh. Simge ÜZÜMCÜ, Met. ve Malz. Müh. Çiler KIRAY, Jeof. Müh. Didem Nur ACABEY, Met. ve Malz. Müh. Osman IŞIKGÜL, Met. ve Malz. Müh. Mustafa BAŞARAN ve İnşaat Müh. adayı kardeşim Nurdan KÖROĞLU başta olmak üzere desteğini benden esirgemeyen herkese teşekkürü bir borç bilirim.

Çocukluğumda söylenmeye başlayıp sene 2012 ve ben artık çocuk değilken dahi 'Yeter ki sen oku kızım.' demekten sıkılmayan, yeri gelince kendilerini bir kenara koyup benim için büyük fedakarlıklar yapan, güvenlerini ve her zaman arkamda olduklarını hissettirmekten bir an olsun bile vazgeçmeyen yanıbaşımdaya ki annem Fatma KÖROĞLU'na ve kilometrelerce uzaklarda olsa dahi aslında her anımı paylaşıp yanımda olan babam Ali Ömer KÖROĞLU'na sonsuz sevgilerimi sunarım.

Haziran 2012

Münevver Köroğlu
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK İNCELEMELER.....	3
2.1 Nanoteknoloji Nedir?	3
2.2 Nanoteknoloji'nin Tarihçesi	4
2.3 Nanopartiküller.....	6
2.4 Nanopartikül Üretim Yöntemleri	7
2.4.1 Yukarıdan aşağı üretim yöntemi 'top down'	8
2.4.1.1 Yukarıdan aşağı üretim yöntemi – mekanik enerji.....	8
2.4.1.2 Yukarıdan aşağı üretim yöntemi – litografi.....	9
2.4.2 Aşağıdan yukarı üretim yöntemi 'bottom-up'	9
2.4.2.1 Aşağıdan yukarı üretim yöntemi – CVD	10
2.4.2.2 Aşağıdan yukarı üretim yöntemi – asal gaz yoğunlaştırma.....	10
2.4.3 Ultrasonik sprey piroliz üretim yöntemi.....	11
2.5 Nanopartiküllerin Kullanım Alanları	14
2.6 Nanopartiküller & Antibakteriyel-Antifungal Özellik	15
2.7 Gümüş ve Bakır Nanopartiküllerinin Kullanım Alanları	16
3. KONUYLA İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	19
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Teçhizat	21
4.2 Çözeltinin Hazırlanması	23
4.3 Deney Düzenekinin Hazırlanması.....	24
4.4 Deneylerin Yapılışı.....	24
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	27
5.1 Gümüş Nitrat Tuzunun Termal Davranışı.....	27

5.2 Bakır Nitrat Tuzunun Termal Davranışı.....	29
5.3 Damlacık-Partikül Dönüşüm Modeli ile Partikül Boyut Hesaplanması.....	31
5.4 Çözelti Konsantrasyonunun ve Taşıyıcı/İndirgen Gazın Partikül Boyut ve Morfolojisine Etkisi.....	32
5.5 Partikül Karakterizasyonu	37
5.5.1 Kristal yapı analizi (XRD).....	37
5.5.2 TEM incelemeleri	39
6. REACH TÜZÜĞÜ (EC1907/2006 SAYILI TÜZÜK) KAPSAMINDA GERÇEKLEŞTİRİLEN DENEYLER	41
7. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	45
7.1 Öneriler.....	46
KAYNAKÇA	47
ÖZGEÇMİŞ	53

KISALTMALAR

nm	: Nanometre
mm	: Mikrometre
AFM	: Atomik Güç Mikroskobu
STM	: Taramalı Tünel Mikroskobu
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
USP	: Ultrasonik Sprey Piroliz
HR	: Hidrojen Redüksiyonu
MHz	: Megahertz
DTA-TG	: Diferansiyel Termal Analiz – Termal Gravimetri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Yapılan deneylere ait çalışma parametreleri. 24

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Farklı skaladaki maddelerin nanometre ölçeğinde kıyaslanması.....	1
Şekil 2.1 : Bir saç teli kesitinin sistematik şekilde azalışının şematik gösterimi.	3
Şekil 2.2 : Nano-partikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar.....	7
Şekil 2.3 : Öğütücü içindeki partikül akışı	8
Şekil 2.4 : Maksimum çarpışma kuvvetinde, mikro kompakt oluşum modeli	9
Şekil 2.5 : Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yönteminin şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.6 : Asal gaz yönteminin şematik olarak gösterimi; (1) kaykık, (2) lazer ablasyon hedefi, (3) paslanmaz çelik filtre, (4) partiküllerin toplanması için hazne, (5) tel besleme ünitesi, (6) lazer kaynağı, (7) güç kaynağı, (8) asal gaz silindiri, (9) turbo pompa, (10) havalandırma kaynağı, (11) mekanik pompa ve (12) gaz dolaşım hattı	11
Şekil 2.7 : Ultrasonik atomizörde geysir oluşumu	12
Şekil 2.8 : USP düzeneğinin şematik görünümü	13
Şekil 2.9 : 2010-2015 de 1.1 trilyon \$ lık nanoteknoloji pazarının tahmini uygulama alanı dağılımı.....	15
Şekil 2.10 : Gümüş iyonlarının antibakteriyel mekanizması.....	16
Şekil 4.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan a) gümüş nitrat tuzu b) bakır nitrat tuzu c) manyetik karıştırıcıda hazırlanan başlangıç çözeltisi.....	21
Şekil 4.2 : Deneysel düzeneğini oluşturan a) atomizör b) güç kaynağı c) termostat.	22
Şekil 4.3 : Deneysel sırasında kullanılan a) kuvars tüp, b) ve c) cam bağlantı ekipmanları.....	23
Şekil 4.4 : Deneysel çalışmalarda kullanılan tüp fırın.	23
Şekil 4.5 : Deneysel düzeneğinin genel görünümü ve başlıca kısımları: 1. Ultrasonik atomizör, 2. Güç kaynağı, 3. Akış ölçer, 4. Cam bağlantı ekipmanı 5. Kuvars tüp ve L tipi cam bağlantı ekipmanı, 6. Fırın, 7. Gaz Yıkama şişeleri, 8. Termostat, 9. Hidrojen gazı, 10. Azot gazı.	24
Şekil 4.6 : Ultrasonik atomizör içerisinde aerosol oluşumu ve oluşan aerosolün taşınımı.	25
Şekil 4.7 : Partiküllerin etanol içeren gaz yıkama şişelerinde birikmesi	25
Şekil 5.1: Gümüş nitrat tuzunun DSC-TGA analizi.	28
Şekil 5.2 : AgNO ₃ tuzunun hidrojen ve azot ile reaksiyonunda Gibbs Serbest Enerji değerinin sıcaklıkla değişimi.....	29
Şekil 5.3 : Bakır nitrat tuzunun DSC-TGA analizi.....	30
Şekil 5.4 : Cu(NO ₃) ₂ tuzunun hidrojen ve azot ile reaksiyonunda Gibbs Serbest Enerji değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	31
Şekil 5.5 : Damlacık partikül dönüşüm modeline göre teorik hesaplanan gümüş ve bakır partikül boyutlarının konsantrasyon ile değişimi [800 °C].....	32
Şekil 5.6 : USP-HR tekniği ile 0,05 M konsantrasyonlu çözeltiden elde edilen Ag-Cu partiküllerin SEM ve EDS görüntüleri (800 °C, 1,0 l/dak H ₂ debisi ve 1,3 MHz).	33

Şekil 5.7 : USP-HR tekniği ile 0,1 M konsantrasyonlu çözeltilerden elde edilen Ag-Cu partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (800 °C, 1,0 l/dak H ₂ debisi ve 1,3 MHz).	34
Şekil 5.8 : USP-HR tekniği ile 0,2 M konsantrasyonlu çözeltilerden elde edilen Ag-Cu partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (800 °C, 1,0 l/dak H ₂ debisi ve 1,3 MHz).	35
Şekil 5.9 : USP-HR tekniği ile 0,4 M konsantrasyonlu çözeltilerden elde edilen Ag-Cu partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (800 °C, 1,0 l/dak H ₂ debisi ve 1,3 MHz).	36
Şekil 5.10 : Başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak partikül boyutundaki değişim (800 °C, 1,0 l/dak H ₂ debisi ve 1,3 MHz).	37
Şekil 5.11 : Gümüş - bakır nanopartiküllerinin XRD paternleri (800 °C, 1,0 l/dak H ₂ debisi ve 1,3 MHz).	38
Şekil 5.12 : Konsantrasyon – Partikül boyutu ilişkisi (800 °C, 1,0 l/dak H ₂ debisi ve 1,3 MHz).	39
Şekil 5.13 : 800 °C’de a) - b) 0,05 M c) – d) 0,1 M e) - f) 0,2 M ve g) - h) 0,4 M başlangıç çözeltilerinden elde edilen partiküllerin TEM görüntüleri.....	40
Şekil 6.1 : USP-HR tekniği ile 0,4 M konsantrasyonlu 1:4 Ag:Cu oranı içeren çözeltilerden elde edilen Ag-Cu partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (800 °C, 1,0 l/dak H ₂ debisi ve 1,3 MHz).....	42
Şekil 6.2 : USP-HR tekniği ile 0,4 M konsantrasyonlu 1:8 Ag:Cu oranı içeren çözeltilerden elde edilen Ag-Cu partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (800 °C, 1,0 l/dak H ₂ debisi ve 1,3 MHz).....	43
Şekil 6.3 : Azalan gümüş içerikli çözeltilerden elde edilen gümüş - bakır nanopartiküllerinin XRD paternleri (800 °C, 1,0 l/dak H ₂ debisi ve 1,3 MHz).	43

ULTRASONİK SPREY PİROLİZ VE HİDROJEN REDÜKSİYONU YÖNTEMİ İLE (USP-HR) NANO YAPILI GÜMÜŞ – BAKIR ALAŞIM PARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ

ÖZET

Nanoteknoloji, yaklaşık 1-100 nm boyutundaki partiküllerin, yapıların, cihazların ve malzemelerin üretimini ve karakterizasyonunu içerir. Partikül boyutu bu değerlerler arasında elde edilen malzemenin sergilediği fiziksel ve kimyasal özellikler aynı maddeden oluşan makro boyutlu malzemelerin özelliklerinden büyük ölçüde farklıdır. Atomik boyutta malzemelerin tasarımı ve üretimine olanak sağlayan nanoteknoloji, topluma önemli faydalar sağlama potansiyeline sahiptir. Geleceğin teknolojisi olarak görülen, interdisipliner çalışmayı ön plana çıkaran ve günlük hayatımıza girmiş olan “Nanoteknoloji” alanında nano boyutlu metal partiküllerinin kullanımı ile geliştirilen ileri teknoloji malzemelerinin kullanımı son yıllarda giderek artmaktadır. 100 nanometreden daha küçük boyuta sahip partiküller genel olarak nanopartiküller olarak adlandırılırlar. Nano boyutlu metal partikülleri, ileri teknoloji malzemelerinin vazgeçilmez hammaddeleri olup, uygulama alanları çok değişik sektörlere yayılmış durumdadır. Bilişim ve haberleşme, uzay-havacılık, otomotiv, elektrik-elektronik, kimya, çevre, enerji, biyoloji, gen mühendisliği ve savunma sanayii en önemli uygulama alanlarıdır.

Farklı boyut ve şekillerde nano-partiküllerin üretilmesi amacıyla yukarıdan aşağıya “Top Down” ve aşağıdan yukarıya “Bottom Up” yaklaşımları geliştirilmiştir. Yukarıdan aşağı yöntemlerinde hacimsel malzemelerin fiziksel veya mekanik teknikler kullanılarak nano yapıya indirilmesi esas alınır. Aşağıdan yukarı yöntemleri ise kimyasal prosesler sonucunda atomal ve moleküler boyuttan başlamaktadır.

Aşağıdan yukarı yaklaşımında değerlendirilen USP tekniği, çok geniş aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip küresel partiküllerin üretilmesine imkan veren çok yönlü bir yöntemdir. USP yöntemi; başlangıç çözeltisinin hazırlanması ve çözeltinin atomize edilmesiyle başlar. Elde edilen aerosolun taşıyıcı gaz ile fırına taşınıp, fırına girişte aerosol damlacıkların kurumması ve damlacıkların büzülüp parçalanarak nano partiküller eldesiyle son bulur.

Nanoteknoloji, günümüzde elektronik sektörü başta olmak üzere optik, haberleşme ve biyolojik sistemlerden yeni malzemelere son derece geniş potansiyel uygulamaları ortaya çıkarmaktadır. Bu uygulamaları şu şekilde sıralayabiliriz; ilaçlar, bilgi depolama araçları, gelişmiş seramik ve yalıtkanlar, su arıtma, katalizör, sensörler, gelişmiş polimerler, kendi kendini temizleyen boyalar ve antimikrobiyal uygulamalar. Son yıllarda özellikle günlük hayatımız ve toplu yaşama alanlarında antibakteriyel uygulamalar konusu üzerine bir çok araştırma ve inceleme yapılmaktadır. İnsan sağlığını olumsuz etkileyen bu organizmalara (Bakteri ve funguslar) karşı özellikle gümüş ve bakır metal iyonlarının etkisi tartışmasız odak noktası olmuştur. Gümüş ve bakır, özellikle bakteri ve fungusların büyümesini

engellemede, onları öldürmede oldukça etkili olduğu bilinen antibakteriyel özelliğe sahip metallerin başında gelmektedirler. Çok eski yıllardan beri gemilerin alt kısmındaki yosunların oluşumunu engellemek için kullanıldığı bilinen bakır, günümüzde özellikle medikal ve tekstil sektöründe mikrobiyal gelişimi önlemek için kullanılmaktadır. Gümüş ise yine benzer özelliklerinden dolayı, tekstil, sonda, metal ve polimer gibi yüzey kaplama alanlarında antibakteriyel ajan olarak sıklıkla kullanılır.

Bu çalışmada, gümüş – bakır alaşım nanopartikülleri, ultrasonik spreyliz tekniği ile 800 °C sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlardaki (0,05-0,4 M) gümüş nitrat ve bakır nitrat başlangıç çözeltileri kullanılarak üretilmiştir. Sistem içinde inert atmosfer ortamı sağlamak amacıyla azot gazı, taşıyıcı gaz olarak da hidrojen gazı kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda, gümüş nitrat ve bakır nitrat başlangıç çözeltilerinden üretilen nano yapılı gümüş–bakır alaşım partiküllerinde, başlangıç çözeltilerinin konsantrasyonunun azalmasıyla, Ag-Cu alaşım nano partikül boyutunun azaldığı belirlenmiştir.

PRODUCTION NANOSTRUCTURED SILVER - COPPER (Ag–Cu) ALLOY PARTICLES VIA ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS AND HYDROGEN REDUCTION(USP-HR)

SUMMARY

Nanotechnology has become a major scientific endeavor in the last decade. Nanoscience and technology have been growing rapidly over recent years and are already having a great impact on the development of new materials and products. Nanotechnology involves the characterization, fabrication and/ or manipulation of structures, devices or materials that have at least one dimension that is approximately 1–100 nm in length. Nanotechnology is the ability to work at the atomic, molecular and supramolecular levels in order to understand, create and use material structures, devices and systems with fundamentally new properties and functions resulting from their small structure. When particle size is reduced below this threshold, the resulting material exhibits physical and chemical properties that are significantly different from the properties of macroscale materials composed of the same substance. Nanotechnology, the design and manipulation of materials at the atomic scale, has the potential to deliver considerable benefits to society. Nanotechnology, assumed as the future technology, entered our daily lives and it puts forward the interdisciplinary study. The use of advanced technology materials which are developed by the use of nano size metal particles in the field of nanotechnology is increasing in recent years. The particles which have sizes less than 100 nanometers are generally called as nanoparticles. Nano-size metal particles are indispensable raw materials of advanced technology and their applications are dispersed in different sectors. Informatics and communication, aerospace-aeronautic, superconductors, catalyst, drug carriers, sensors, magnetic materials automotive, electric-electronic, chemistry, environment, energy, biology, gene engineering and defense industry are the most important application areas of nano metal particles. With the fast growth of their new applications, nanoparticles are produced globally in massive quantities; and as a consequence, human exposure to these materials is inevitable and quickly increasing. The toxicology of nanomaterials has become a new frontier in particle toxicology; however, our current knowledge about potential adverse effects of various nanoparticles is very limited.

Development of simple methods for the preparation of nanosized metal particles has attracted significant attention because of their future applications due to unusual size-dependent optical and electronic properties. Several synthesis methodologies, both “top-down” and “bottom-up” approaches, have been developed to obtain a broad variety of nano-materials in different sizes and shapes. Top-down methods are theoretically based on sizing materials down starting from bulk (macro-scale) to nano-scale by energy-requiring physical, chemical and mechanical processes. Bottom-up methods are, however, building materials up from atoms or molecules under physical and chemical conditions. The usual production techniques of nanosized materials are various and some known examples are thermal

decomposition, chemical vapor condensation (CVC), laser ablation, evaporation, oxidation route, chemical reduction and sol-gel methods. Also traditionally, mechanical milling was used for particle micronization. However, intensive milling can create amorphous regions or defects on particle surfaces, which can affect humidity dependence and stability, electrostatic charging, and cohesivity. Recently, wet chemical techniques such as sol-gel and hydrothermal methods have been widely studied. However, mean particle size and particle size distribution of the resulting particles are sometimes not controlled. In addition, long reaction and posttreatment times are usually required, and impurities may be introduced during the various steps of preparation. It is important to develop a process in which particle characteristics including mean size, size distribution, morphology, and composition can be controlled easily. To be industrially relevant, the process needs to be low cost and capable of both continuous operation and high production rates. One of the candidate methods used to fulfill these requirements is spray pyrolysis.

Bottom-up approach is known to be included the USP technique is a versatile and inexpensive method that allows the production of spherical particles having very wide ranges of chemical composition, size and morphology. Compared to other synthesis techniques, spray pyrolysis has many advantages such as: simple and continuous operation, controlled shape and size of the particles from nano- to micrometers, uniform particle size distribution, high purity, and control of chemical uniformity and stoichiometry in a mixed oxide system. Spray pyrolysis has been widely used to produce fine powders because it is an inexpensive and continuous, ambient pressure process. This process is more economical than other processes that involve multiple steps or that must be carried out under vacuum. Furthermore, spray pyrolysis offers numerous possibilities for controlled synthesis of advanced ceramic powders and films because of its chemical flexibility. Spray pyrolysis is a useful tool for large-scale or small-scale production of particles with controlled particle size because the final product properties can be controlled through the choice of precursor and solution concentration or by changing aerosol decomposition parameters. Generally, in a spray pyrolysis process, reaction temperature and carrier gas composition are basic operating variables. In addition, solution properties such as precursor composition, concentration, or the addition of a co-solvent may be crucial to achieve the desired product composition and morphology. Ultrasonic spray pyrolysis may be employed to generate an aerosol from a dilute aqueous metal salt solution, resulting in the production of particles with a narrow size distribution. Ultrasonic spray pyrolysis has been most used to synthesize fine powders by aerosol decomposition. In the USP-process, a metal-containing solution is prepared and then this solution is atomized forming an aerosol. This aerosol is transported by a reduction gas into a hot reactor, where the aerosol droplets undergo drying, droplet shrinkage and it ends with formation of nanoparticles. The average size distribution of the final particles can be roughly determined from the size of the atomized droplets and its concentration in the starting solution. The size and/or morphology of the final particles produced may also be determined using the concentration and velocity of the droplet generated by the atomizers. The mechanism of droplet transformation into the particle, and degree of diameter reduction of the droplet through this process, depends on different parameters.

Nanotechnology reveals an extremely wide potential applications from electronics, optical communications and biological systems to new materials. These applications are listed as; drugs, information storage devices, advanced ceramics and insulators,

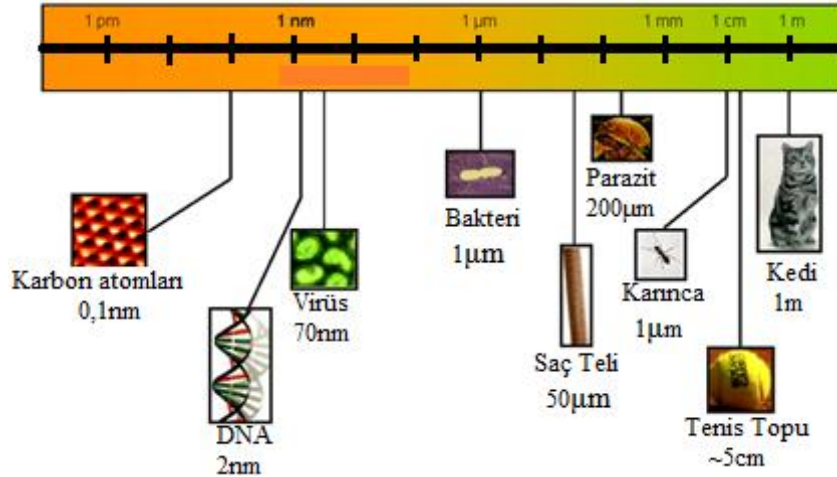
water purifier, catalysts, sensors, advanced polymers, self-cleaning paints and antimicrobial materials. Metallic nanoparticles show various applications in medicine, biotechnology, and electronics. Especially, silver nano particles are the most widely researched material and these nano particles exhibit very useful properties in catalysis and biosensing. So important applications for silver particles can be found in the catalyst and electronic industry. For example, the production of formaldehyde and ethylene oxide can benefit from the use of silver comprising nanoscale catalysts. Silver nanoparticles are important materials that have been studied extensively. They can be synthesized by several physical, chemical and biological methods. Such nanoparticles possess unique electrical, optical as well as biological properties and are thus applied in catalysis, biosensing, imaging, drug delivery, nanodevice fabrication and in medicine. Usage of silver particles are increasing significantly in consumer products such as food packaging, textiles, paints, household appliances and medical devices including wound dressings and therapeutic devices. The increased production and use of engineered nanoparticles in recent years have drawn the attention of the scientific community to its toxicity and health impacts, and to the flow of nanoparticles in the environment. So they are being projected as future generation antimicrobial agents. Since 1990s, copper nano particles have attracted much attention of researchers due to their applications in catalysis. The copper nano-powders with a small diameter size (1 – 100nm) have a large specific surface area, a small electric resistance, a large effect of quantum size and a large macroscopic effect of tunnel, which many have the different new properties compared with the common materials. The copper nano-powders can be used to produce conducting slurries (conducting gel, magnetoconducting gel etc.), which are applied in microelectronic industries (cloth, wrapping and connection etc.). The copper nano-powders play an important role in miniaturization of the microelectronic elements, and can be directly utilized in the chemical engineering as a catalyst (such as polymerization of ethylene). They can also be used as a lubricant.

In these days, there are lots of research and investigation in order to ensure protective ambience against especially in virtually every area of daily life existing bacteria and fungi. Particularly the effect of silver and copper metal ions has been the undisputed focal point against these organisms having negatively effect on human health. Silver and copper ions are well known antibacterial metals capable to inhibit the growth of bacteria and fungi and also kill them. Copper, which has been known to be used to inhibit growth of algae on the bottom of ships since the very earliest times, is currently used especially medical and textile industry to prevent microbial growth. Thanks to similar behavior, silver is widely used as antibacterial agent in many applications such as antibacterial coatings of textiles, catheters, metal and polymer surfaces.

In this work, silver – copper alloy nanoparticles were produced by ultrasonic spray pyrolysis of a liquid solution of silver nitrate and copper nitrate with different concentrations (between 0,05-0,4 M) at 800 °C. To provide an inert atmosphere within the system nitrogen gas is used, also as carrier gas hydrogen gas is used. Experimental results showed that, both hydrogen and nitrogen gases are suitable as carrier/reduction gas for production of silver nanoparticles from silver nitrate and copper nitrate solution and the results are extremely successful. It was observed that particle size is reduced by reduction of concentration.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Nanoteknoloji, hızlı bir şekilde gelişen araştırma alanlarının başında gelmektedir. Günümüzde yoğun ilginin bulunduğu nanoteknoloji, mühendisliğin biyoloji, kimya ve fizik ile bütünleştirildiği mevcut teknolojilerin küçültülerek daha ileri düzeyde duyarlı sistemlerin oluşmasına olanak sağladığından son yılların en önemli gelişmelerinden biri olarak kabul edilmektedir [1]. Nanoteknoloji kelimesinin içindeki nano sözcüğü milyarda bir ($1 \times 10^{-9}m$) anlamını ifade etmektedir. Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar, nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Nano partiküller boyutları 1 nm ile 100 nm arasında değişen partiküllere verilen genel isimdir. Bir partikülün nano ölçekli olarak adlandırabilmek için boyutunun 100 nm den küçük olması gerekmektedir. Nanometrenin ölçüsel olarak daha iyi anlaşılabilmesi için farklı büyüklüklerdeki yapılar Şekil 1.1'deki boyut skalasında gösterilmiştir.



Şekil 1.1 : Farklı skaladaki maddelerin nanometre ölçeğinde kıyaslanması [2].

Şekil 1.1'de, su molekülü gibi bilinen çok küçük yapıdan, tenis topu gibi çok büyük yapılara kadar farklı skaladaki yapıların nanometre olarak büyüklüğü verilmiştir. Tanımı yapılan nano boyut ise kırmızı bantla belirginleştirilmiş bölgede kalmaktadır.

Nano partiküllere, havacılık ve uzay uygulamaları, elektronik, çevre, tekstil, sağlık ve tüketici ürünleri gibi potansiyel uygulama alanlarında ilgi giderek artmaktadır.

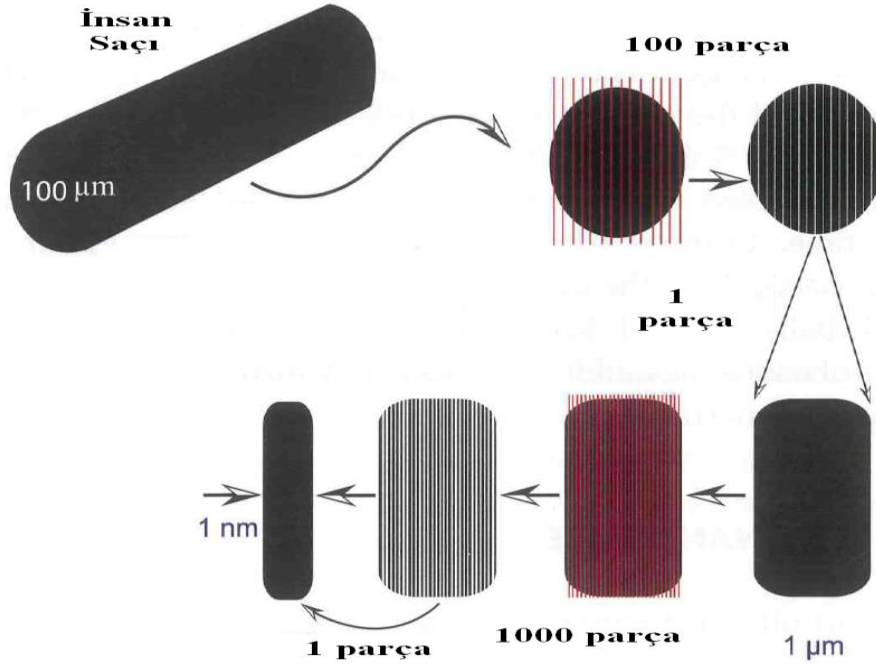
Yaygınlaşan uygulamalarından dolayı ticari nanoteknoloji endüstrisinin 2015 yılına kadar 3 trilyon \$'lık bir hacime ulaşacağı tahmin edilmektedir [3]. Son yıllarda, yurt içi ve yurt dışı pazarlarda, antibakteriyel özelliğe sahip tekstil ürünleri için talep önemli ölçüde artmıştır [4]. Bununla birlikte mikro organizmalara karşı etkili ilçalarda özellikle gümüş ve bakır metal iyonlarını içermektedir. Metal iyonları hücre hasarı ile ilişkilidir ve bu yüzden dolayı Ag^+ , Cu^{+2} ve çinko iyonları gibi metal iyonlarının bakteri ve fungusları öldürdüğü bilinmektedir [3]. Ayrıca gümüş nano partikül uygulamalarının ticarileşmede en yüksek orana sahip olduğu tahmin edilmektedir. Gümüş nano partikül uygulamaları arasında, dezenfektan uygulamardan su artırmaya kadar ticari ürünlerde ve biyosensör - görüntüleme uygulamalarında da kullanılmaktadır [5]. Metalik ve iyonik haldeki bakır ise, eski zamanlardan beri tedavi edici özellikleri ile çeşitli yara ve deri hastalıklarının iyileştirilmesinde kullanılmaktadır [6].

Bu çalışmanın temel amacı, antibakteriyel ve antifungal özelliklerinden dolayı özellikle medikal ve tekstil sektöründe kullanımı artan nanoyapılı gümüş ve bakır partiküllerinin gümüş – bakır alaşım nanopartikülü olarak üretilmesidir. Bununla birlikte partikül morfolojisinin kontrolü ile genel olarak kullanılan tozlardan daha üstün özelliklere sahip partiküllerin tasarlanması ve üretilmesi çalışmanın diğer amaçlarındandır.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Nanoteknoloji Nedir?

Nanoteknoloji, nanometre ölçeğindeki malzemelerin tasarımı, üretimi, montajı, karakterizasyonu ve bu malzemelerden elde edilmiş minyatür fonksiyonel sistemlerin uygulamalarını inceleyen ve hızla gelişen disiplinlerarası araştırma-geliştirme faaliyetlerinin tümünü temsil eder. Ayrıca yeni özellikler ve etkileşimleri nedeniyle bunları bilimsel ve teknolojik uygulamalara katmak “Nanoteknoloji“ tanımının diğer hedefidir. Nanoteknoloji kelimesi nano ve teknoloji kelimelerinden türetilmiştir. Latince cüce anlamına gelen ‘Nano’ kelime anlamı ile herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. İnsan saç telinin çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılır [7,8]. Şekil 2.1’de saç teli çapıyla 1 nanometre arasındaki büyüklük farkı gösterilmektedir.



Şekil 2.1 : Bir saç teli kesitinin sistematik şekilde azalışının şematik gösterimi [9].

Bir başka deyişle, bir nanometre içine yan yana ancak 2-3 atom dizilebilir; yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçekte bir nesneyi oluşturabilir. Nano ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri makroskopik ölçekten tamamen farklı olup, nano-ölçeğe yaklaştıkça bir çok özel, yararlı ve yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Bu yeni bilimde, eşsiz davranışlar sergileyen ve özel özelliklere sahip nanopartiküllerden geliştirilen nanoyapılı malzemelerin ilgisi esas alınır. Bu özellikleri kendilerine özgü davranışları ile bağlantılı olarak fiziksel, kimyasal, elektriksel, biyolojik, mekanik ve işlevsel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Nanobilim, nanometre ölçütlerinde ortaya çıkan bu yeni davranışları kuantum kuramı yardımı ile anlamamızı sağlar; nanoteknoloji ise ya yeni nano yapılar tasarlayıp üretmeyi, ya da nanoyapılara yeni olağanüstü özellikler kazandırmayı ve bu özellikleri yeni işlevlerde kullanmayı amaçlar. Bir başka deyişle nanoteknoloji bilinen molekülleri yeni atom ve moleküller ekleyerek işlevsel duruma sokar veya kuantum noktaları ve telleri, tüpler gibi yapay yapılar tasarlayıp sentezler. Bu şekilde sentezlenen yapılar çok aktif olabilir ve önemli kimyasal süreçlere aracılık ederken olağanüstü elektronik veya manyetik özellikler sergilerler. Bunların yanı sıra, nanoteknoloji, gelecek çeyrek asırda insanoğlunun karşı karşıya kalacağı birçok ciddi problemin üstesinden gelmek için bir potansiyel sunmaktadır. İklim değişikliği, çevre kirliliğinin kontrolü ve önlenmesi, azalmakta olan enerji rezervlerine erişim, kanser hastalıklarının tanı ve tedavisi gibi insanlık ve dünya için önemli sorunlar başta olmak üzere birçok konuda yeni ufuklar açmaktadır [7-12].

2.2 Nanoteknoloji'nin Tarihçesi

Günümüzde yoğun ilginin bulunduğu nanoteknoloji konusunun aslında bir buçuk asır öncesinde aynı terim kullanılmasa da ilgi çektiği Michael Faraday'ın "Philosophical Transactions of the Royal Society"de 1857 yılında yayınlanan makalesinden anlaşılmaktadır. Makalede 19. yüzyılın ortasında birçok kişinin maddelerin boyutu küçültüldükçe özelliklerinin ne olduğunu anlamaya çalıştığı ortaya çıkmaktadır. Faraday'ın araştırdığı malzemeler arasında altın koloidal çözeltileri en ünlüsü olup, bu renklerden bir tanesi olan yakut kırmızısı, 100 nm' nin altında altın partikülleri içermektedir. Bu sebeple Faraday'ı nano-malzemeler üzerinde sistematik çalışmalar yapan ilk bilim adamı olarak tanımlamak uygun olacaktır. Bununla birlikte nanomalzemelerin kullanımının en önemli göstergesi

Mayaların mavi boyasının rengini bir organik pigmentin, oksit süperlatistlerinin ve metal nano-partiküllerinin bir araya gelmesiyle, parlak ve kimyasal olarak kararlı bir pigment oluşturmasıyla meydana geldiğine inanılmasıdır. Ayrıca altın kolloidleri, cam boyalarında ve altın tuzlarının kalay klorür kullanılarak indirgenmesiyle elde edilen Cassius'un nano-parçacıklı mor pigmentinde geniş olarak bulunmaktadır [13].

Günümüzdeki nano-teknoloji akımını, 1960'lı yıllarda Richard P. Feynman nano yapıların olağanüstü özellikleri yönünü vurgulayarak bilim insanlarının dikkatlerini nanometre boyutlarına çekmek için çaba göstermiştir. 1980'li yıllarda peş peşe gelen Nobel Fizik Ödüllerine konu olan çeşitli bilimsel çalışmalar hem nanometre ölçeklerinde saklı yeni davranışları ortaya çıkarmış, hem de atomu görüp onu istediğimiz yere taşıyabilmemizi, olanak verecek yeni gelişmelere yol açmıştır [10].

Richard P. Feynman'ın "En Altta Biraz Yer Var" başlıklı konuşmasında tüm Britannica Ansiklopedisinin toplu iğnenin başına yazılabileceği öngörüsünü içeriyordu. Aynı zamanda tekil atomların hareket ettirilmesi, bilgisayarların küçültülmesi ve bu küçücük ayrıntıları görmek için daha iyi teknikler ve makineler geliştirilmesi konuşmada öne çıkan başlıklardı. Richard P. Feynman'ın konuşması tamamen teorikti ve fantastik görünüyordu. Bu konuşma sadece ABD'de değil diğer ülkelerde de etkili olmuş ve bu konu üzerinde çalışmalar başlatılmıştı. Bu düşünce akımının etkisinde Japonya Tokyo Bilim Üniversitesinde çalışmalarını sürdüren Norio Taniguchi 1974 yılındaki bildirisinde ilk defa nano-teknoloji terimini kullanarak literatüre bu terimi sokan kişi olarak bilim tarihine geçmiştir. Aynı tarihte tek atom katmanından oluşan ince filmlerin üretimi Finlandiya'da Dr. Tuomo Suntola ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir [13].

Araştırmacıların çok küçük boyutlarda çalışması çok da kolay olmamış, araştırmalar boyunca birçok zorlukla karşılaşmıştır. Karşılaşılan bu büyük zorluklardan ilki, boyutların çok küçülmesi, bununla beraber yapılan çalışmaların izlenmesinin zorlaşmasıdır. Bu sorunlarla karşılaşılması, yeni teknolojilerin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Bu aşamada Nanoteknoloji beraberinde getirdiği zorlukların çözümlerini de kendi aramış ve bulmuştur. 1981 yılında IBM tarafından yeni bir mikroskop türü olan taramalı tünel mikroskobu (Scanning Tunneling Microscope, STM) geliştirilmiş, nano boyutlu malzemelerin ölçümü ve modellenmesi kolaylaşmıştır. Aynı zamanlarda STM mikroskopunun bir türevi olan atomik kuvvet mikroskobu (Atomic Force Microscope, AFM) geliştirilmiş, bununla beraber gelişen

bilgisayar teknolojileri ile mikroskopların beraber kullanımı araştırmacıların bu alandaki çalışmalarını oldukça kolaylaştırmıştır [14].

Taramalı tünel mikroskobunun (STM) icadı ve atomik kuvvet mikroskobunun (AFM) geliştirilmesiyle nano boyutta ölçüm yapmak mümkün olduğundan nano-teknoloji alanındaki çalışmaların artışı ve hızlı ilerlemeler bu tarihlerden sonra başlamıştır [13].

2.3 Nanopartiküller

Nanoteknoloji çok hızlı bir Şekilde gelişmekte olan araştırma alanlarının başında gelmektedir. Mevcut teknolojilerin küçültülerek daha ileri düzeyde duyarlı sistemlerin oluşmasına imkan veren bu alandaki nanoboyutlu malzemeler olarak tanımlanan yapılar, nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır [15].

Boyutu 100 nanometrenin (nm) altında olan nanopartiküller, hacimsel yapılı malzemelerden çok daha farklı ve üstün olarak kabul edilen özellikler sergilemektedirler. Nanopartiküllerin zellikleri Şu Şekilde sıralanabilir:

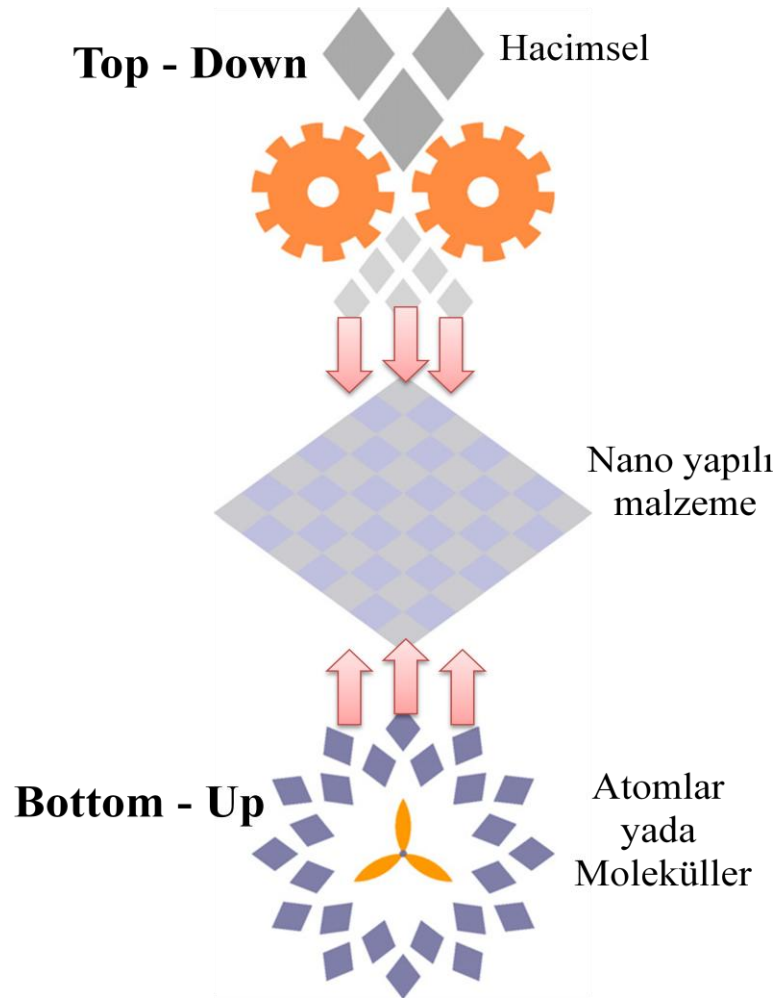
- 10^{-9} m (1-100 nm) tane boyutu,
- Oldukça büyük yüzey alanı,
- Elektrik, optik, manyetik ve mekanik zellikler,
- Yapısal ve yapısal olmayan uygulama alanları,
- Kimyasal olarak oldukça aktif malzemeler [14].

Nanopartiküllerin sürekli ne çıkan bu özelliklerinin çekiciliğinin günümüzde bilinen nedenleri ise; kuantum boyut etkileri, yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ve yüksek yüzey/hacim oranı olarak ön plana çıkmaktadır. Nanopartiküllerin retimi ve bu yapıların sergiledikleri olağanüstü özellikler, katalizörler, optik uygulamalar için özel teknolojik malzemeler ile birlikte süperiletkenler, aşınmaya karşı katkılar, yüzey aktif maddeler, ilaç taşıyıcılar ve özel teşhis aletleri gibi birçok teknolojik ve farmakolojik ürünlerin hazırlanmasının yolunu açmıştır. Bunların yanı sıra, malzemelerin nanoboyut seviyesinde kontrolü nanotaşıyıcılar, sensörler, nanomakinalar ve yüksek yoğunluklu veri depolama hücreleri gibi kendine özgü işlevselliğe sahip minyatürleştirilmiş aygıtların gerçekleştirilmesine izin vermektedir. Nanoyapılı malzemelerin ve cihazların tasarlanması, üretimini ve işlevsel olarak

kullanımını kapsayan nanoteknoloji alanındaki yeni gelişmeler için vazgeçilemez ilk adım, nanopartiküllerin üretimidir. Nanoteknolojik malzemelerin çıkış noktasını oluşturan nanopartiküller geniş bir kimyasal aralık ve morfolojide üretilebilirler. Günümüzde çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç, boşluklu, küresel, çubuk benzeri ve çok yüzlü gibi farklı morfolojilere sahip metal, metal alaşımı, seramik ve polimer esaslı veya bunların karışımından istenilen özelliklere sahip nanopartiküller üretilebilmektedir [15-17].

2.4 Nanopartikül Üretim Yöntemleri

Literatür araştırmaları, çeşitli şekil ve boyutlardaki nano yapıları partiküllerin/malzemelerin üretimi için bir çok tekniğin uygulamasını göstermektedir. Nano partiküllerin üretimindeki temel yaklaşımlar: Yukarıdan aşağı 'Top Down' ve Aşağıdan Yukarı 'Bottom Up' teknikleridir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 : Nano-partikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar [18].

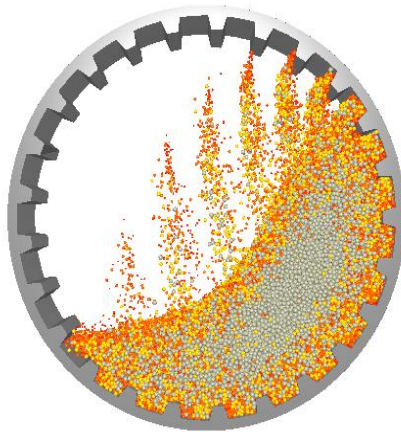
2.4.1 Yukarıdan aşağı üretim yöntemi ‘top down’

Yukarıdan aşağı üretim yönteminde, hacimsel malzemelerin fiziksel, kimyasal yada mekanik prosesler ile nano yapıya indirilmesi esas alınır. Yukarıdan aşağı yaklaşımına mekanik enerjili, yüksek enerjili ve termal yöntemler örnek verilebilir.

2.4.1.1 Yukarıdan aşağı üretim yöntemi – mekanik enerji

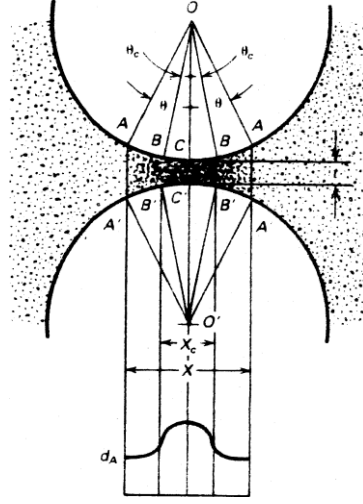
Hacimsel bir malzemenin fiziksel bir proses yardımı nano boyuta getirilmesinde yüksek enerjili kırma ve öğütme kullanılan mekanik yöntemlere bazı örneklerdir [19].

Malzemelerin öğütülmesi uzun yıllardır toz metalurjisinin ana bir kademesidir. Öğütmenin temel amacı, genellikle partikül boyutunu düşürmektir [20]. Şekil 2.3’de bir öğütücü içindeki partikül akışı gösterilmektedir.



Şekil 2.3 : Öğütücü içindeki partikül akışı [21].

Mekanik öğütücülerle boyut küçültme işleminin temelinde numuneye, öğütücü ortam ve numune arasındaki çarpışmalar sonucu enerji uygulamasına dayanır. Şekil 2.4’de öğütücü içindeki çarpışma modeli gösterilmektedir. Tozların bilyalar arasında sıkışmasında ilk aşama yeniden düzenlenme ve yığın oluşturmaktır. Partiküllerin birinden diğerine doğru minimum deformasyon ve kırılma ile kaymasıyla, ince ve düzensiz partiküller oluşur. Sıkışmanın ikinci aşaması ise partiküllerin elastik ve plastik deformasyonunu içerir. Bu aşama boyunca, metalik sistemlerde partiküller arasında soğuk kaynak meydana gelebilir. Üçüncü aşamada ise partiküllerin daha fazla deformasyona uğraması yada parçalara ayrılmasıyla sonuçlanır [20,].



Şekil 2.4 : Maksimum çarpışma kuvvetinde, mikro kompakt oluşum modeli [20].

Mekanik aşındırma yönteminde farklı bilyalı öğütücülerden yararlanılmaktadır. Bunlar aşağıda listelenmiştir;

- Aşındırılmalı Öğütücüler,
- Gezegen Öğütücüler,
- Titreşimli Öğütücüler,
- Yüksek Enerjili Bilyalı Değirmenler [22].

2.4.1.2 Yukarıdan aşağı üretim yöntemi – litografi

Litografik prosesler, X-ray litografisi, elektron demeti litografisi, görünür ışık ve UV litografisi gibi uyarı sinyallerine bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. Pahalı olmalarına rağmen litografik teknikler nanoyapı oluşturmak için en uygun yöntemdir [19].

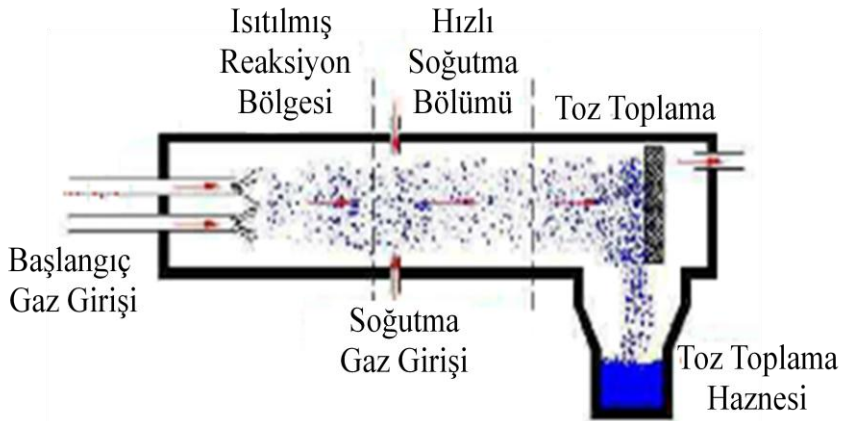
2.4.2 Aşağıdan yukarı üretim yöntemi ‘bottom-up’

Aşağıdan yukarı yöntemleri, nanomalzemeleri oluşturmak için fiziksel ve kimyasal şartlar altında bir araya getirilen atomlar ve moleküllerden başlar. Bottom-up üretim teknikleri reaksiyon fazına bağlı olarak üç genel kategoriye ayrılır (katı faz metotları, sıvı faz metotları, gaz faz metotları). Aşağıdan yukarı yöntemine dahil olan genel yöntemler ise; kimyasal buhar yoğunlaştırma (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), metal organik kimyasal buhar yoğunlaştırma (MOCVD), atomik katman biriktirme (ALD), molekül ışın epidaksi (MBE), gaz faz yoğunlaştırma, piroliz, metal tuzların redüksiyonu, sıvı ortamda tek kristal büyümesi ve sol-jel teknikleridir [19,23,24].

2.4.2.1 Aşağıdan yukarı üretim yöntemi – CVD

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniği, farklı malzemelerin ince filmlerini oluşturmak için kullanılan kimyasal bir prosesdir. CVD ile neredeyse tüm metalik ve metalik olmayan elementlerin üretimi mümkündür [24]. Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak metaloorganikler, karboniller, klorürler ve hidrürler gibi buhar fazına kolaylıkla geçebilen bileşikler kullanılmaktadır. CVD yöntemin en büyük avantajı farklı kimyasal içerikli başlangıç malzemelerinin ticari olarak kolaylıkla temin edilmesinden dolayı neredeyse her çeşit malzemenin geniş bir kimyasal bileşimde üretiminin mümkün olmasıdır. Aglomera olmamış nanopartiküllerin hazırlanması ve isteğe bağlı olarak çekirdek - kabuk veya içi boş partiküllerin üretilirliği yöntemin başka bir avantajı olarak kabul edilmektedir [16].

Nano yapıları malzemeleri elde etmek için kullanılan en genel CVD teknikleri; termal CVD, düşük basınçlı CVD (LPCVD), plazmayla geliştirilmiş CVD (PECVD), metal-organik CVD (MOCVD), moleküler ışın epidaksi (MBE) ve atomik katman biriktirme (ALD). CVD karbon nanotüplerin üretimi için sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir [23,24]. Şekil 2.5’de CVD prosesinin şekli görülmektedir.

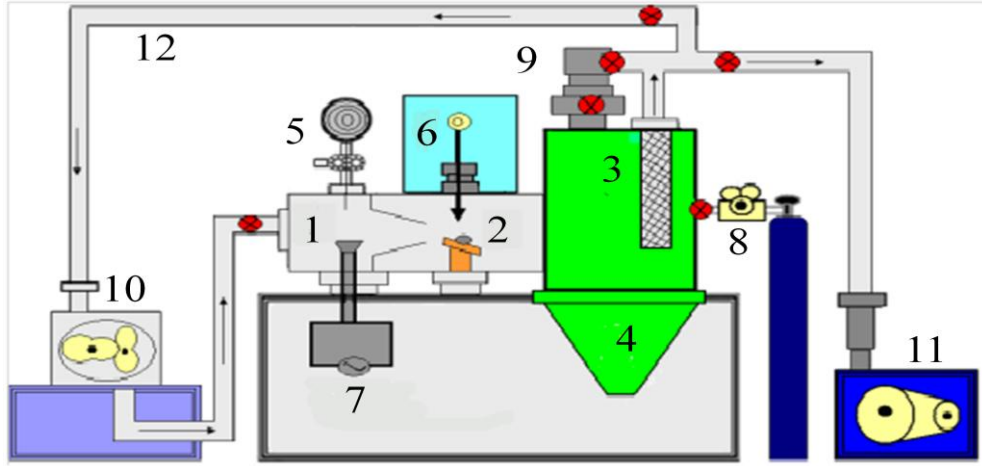


Şekil 2.5 : Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yönteminin şematik gösterimi [25].

2.4.2.2 Aşağıdan yukarı üretim yöntemi – asal gaz yoğunlaştırma

Asal gaz yoğunlaştırma metodu, esnekliği ve kontrollü malzeme üretimi sağlayabildiğinden dolayı popüler bir nanopartikül üretim yöntemidir. Yöntemin temel prensibi olarak başlangıç malzemesinin helyum atmosferinde buharlaştırılıp ve bu ortamda oluşan buharın soğutulması olduğu söylenebilir. Daha sonra atomlar yoğunlaşıp nanopartiküllere dönüşür ve oluşan nanopartiküller konveksiyonel olarak

taşınarak toplayıcıda toplanır. Sistem şematik olarak Şekil 2.6’de gösterilmektedir. Proseste ürünün karakteristik özelliklerini etkileyen başlıca parametreler; gaz basıncı, asal gazın tipi, sıcaklık ve gaz akış hızıdır [26].



Şekil 2.6 : Asal gaz yönteminin şematik olarak gösterimi; (1) kayıkçık, (2) lazer ablasyon hedefi, (3) paslanmaz çelik filtre, (4) partiküllerin toplanması için hazne, (5) tel besleme ünitesi, (6) lazer kaynağı, (7) güç kaynağı, (8) asal gaz silindiri, (9) turbo pompa, (10) havalandırma kaynağı, (11) mekanik pompa ve (12) gaz dolaşım hattı [27].

Şekil 2.6’da görülen sistemde; buhar oluşumundan önce sistem vakuma alınıp, asal gaz ile doldurulduktan sonra başlangıç malzemesi ısı, lazer veya elektron demeti gibi herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak buharlaştırılmaktadır. Buharlaşan atomlar veya moleküller homojen olarak toplanarak ısı kaynağının hemen yakınlarında atom kümelerini oluştururlar. Buhar kaynağının üzerinde aşırı doygunluğa ulaşan ve başlangıç malzemesinin buharlaşan atomları ile sistem içinde var olan gaz moleküllerinin çarpışması sonucu enerjilerini kaybetmeleriyle çekirdeklenme ve partikül oluşumu sıvı metale yakın bölgede gerçekleşir [16].

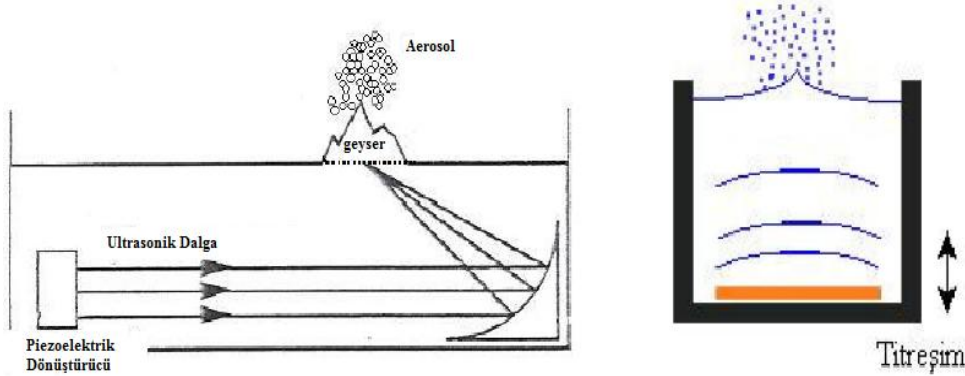
2.4.3 Ultrasonik spre piroliz üretim yöntemi

Ultrasonik spre piroliz tekniği, başlangıç çözeltisinin kolay hazırlanabilirliği ve partikül morfolojisinin kontrol edilmesi nedeniyle küresel morfolojide partikül üretimi için yenilikçi bir yöntemdir. Dakikalarla ifade edilen redüksiyon ve/veya oksidasyon periyodunun sonunda istenilen küresel nano partiküllerin üretimine olanak sağlayan USP yöntemi, sürekli bir üretim yöntemidir. Dar bir boyut dağılımında partiküllerin üretimine olanak sağlayan bu yöntem ek olarak ileri teknoloji seramik tozlarının ve kaplamaların üretimine de imkan vermektedir. Düşük

maliyetli ve çevre dostu olan USP yöntemi aglomera olmamış tozların hazırlanmasında da bir avantaj teşkil etmektedir [28-31]. USP yönteminin temel adımlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

- Başlangıç çözeltisinin hazırlanması,
- Atomizasyon sonucu aerosol oluşumu,
- Aerosol damlacıklarının fırın ortamına taşınımı,
- Termal parçalanma ve redüksiyon,
- Katı partikül eldesi.

Atomizörün alt tabanında bulunan piezoelektrik seramik malzemeye elektrik akımı verilmesiyle salınımlar oluşmaktadır. Bu salınımlar sonucu meydana gelen ses ötesi dalgalar Şekil 2.7'de görüldüğü gibi sıvı yüzeyin de geysir oluşumuna neden olmaktadır. Geysir oluşumu, yeterli frekansa ulaşması neticesinde sıvı içinde aerosol oluşumları gözlenir [32].



Şekil 2.7 : Ultrasonik atomizörde geysir oluşumu [33].

Sıvı yüzeyindeki dalgalanmaların üstel olarak artması sonucunda uygulanan dalga boyuyla doğru orantılı sıvı damlacıkları oluşur. USP tekniğinde beklenen ortalama damlacık çapı aşağıda verilen eşitlik ile ifade edilmektedir [34].

$$(2.1)$$

d: ortalama damlacık çapı

ρ : çözelti(sıvı) yoğunluğu

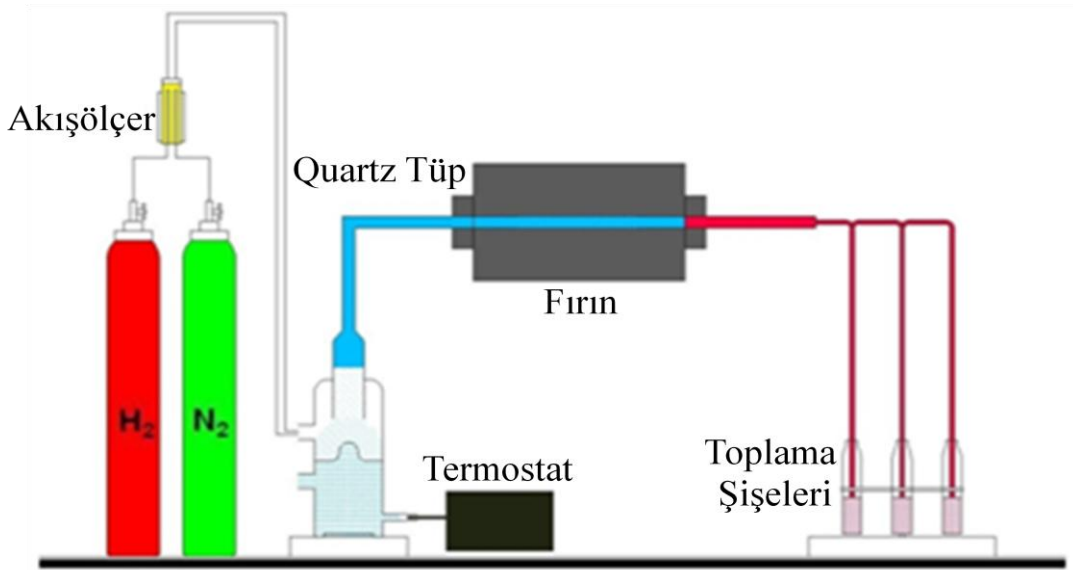
γ : yüzey gerilimi

f: gönderilen ultrasonik dalganın frekansı

Ortalama çapı hesaplanan aerosol damlacıklarından partikül boyutunun tahmini de literatürde;

(2.2)

eşitliği ile tanımlanmıştır. Burada d_p , partikül çapı; c_p , çözeltinin konsantrasyonu; ρ_0 , partikül yoğunluğu; M_0 , partikül molekül ağırlığı; M_s , çözelti molekül ağırlığını ifade etmektedir [35]. Şekil 2.8'de ise USP sistemindeki partikül oluşum mekanizması ve tekniğe ait şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 2.8 : USP düzeneğinin şematik görünümü [36].

USP yönteminde metal iyonu içeren çözelti, aerosol formuna atomize edildikten sonra aerosol, taşıyıcı gaz ile fırın ortamına taşınmaktadır. Fırındaki çalışma sıcaklığına bağlı olarak damlacıklarının kurumaya başladığı ve bunun sonunda damlacıkların büzülüp parçalandığı görülür. Daha sonra gerçekleşen redüksiyon kademesinden sonra damlacıklar küresel nano partiküllere dönüşerek fırından taşıyıcı gaz yardımıyla toplama şişelerinde birikirler [28,37].

Tekniğin başlıca avantajlarını şu şekilde açabiliriz;

- Prosesin kontrollü bir şekilde gerçekleşmesi,
- Küresel ve aglomere olmamış partiküllerin sentezlenebilmesi,
- Çok geniş aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu partiküllerin eldesi,

- Partikül üretim işleminin kısa sürelerde tamamlanması ve zaman kaybının olmaması,
- USP cihazının ve gerekli teçhizatın ucuz olması,
- Yöntemin kolay olması ve tek adımda partikül üretiminin gerçekleşmesidir [38-40].

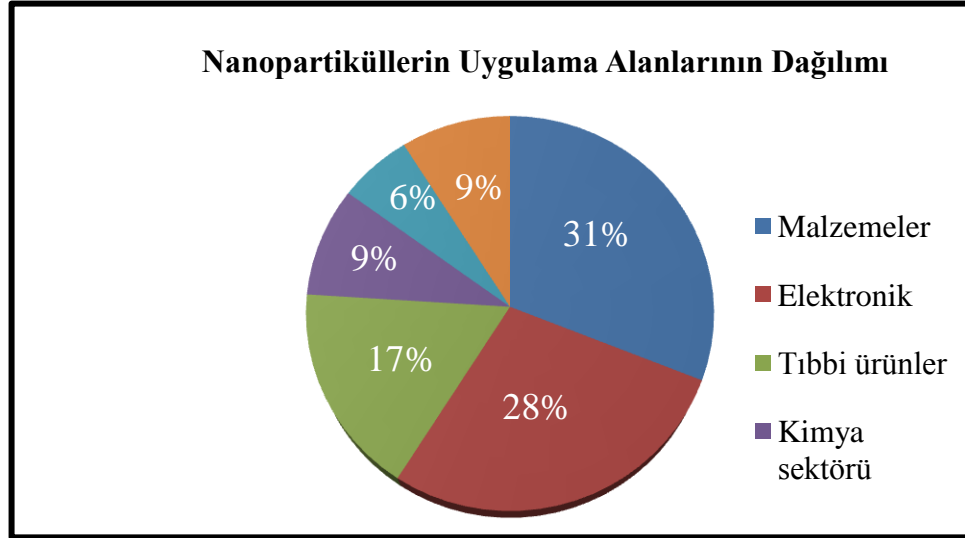
2.5 Nanopartiküllerin Kullanım Alanları

Toronto Joint Centre Üniversitesi'ndeki araştırmalar, gelişmekte olan ülkelerin en fazla fayda beklediği nanoteknoloji uygulamalarını göstermektedir. Bunlar:

- Enerji depolaması, üretimi ve dönüşümü (yeni hidrojen depolama sistemleri, fotoelektrik piller, organik ışık yayan cihazlar...)
- Tarımsal verimliliği arttırmak (su ve gübrenin yavaş sürümü için nanoporoz zeolitler, yabancı ot öldürücüyü dağıtmak için nanokapsüller)
- Su arıtması ve ıslahı (su arıtma ve tuz giderme için nanomembranlar, kirletici maddelerin ve patojenlerin saptanması için nanosensörler)
- Hastalığın teşhis ve taraması
- İlaç tedavi sistemi (nanokapsüller, lipozomlar, dendirimerler, bucky küreleri, nanobiyomagnetikler...)
- Gıda işleme ve depolama (gıda paketlemede kullanılan plastik film kaplamalar için nanokompozitler, gıda teçhizatını, paketlemesini kirlerden arındırmak için antimikrobiyal nano emüsiyonlar...)
- Hava kirliliğini iyileştirme (toksik maddeleri bulmak için nanosensörler, katalitik konvertörler için nano katalizörler...)
- Yapı (su geçirmez asfalt ve beton için nano moleküler yapılar, ısı yalıtımı için nano malzemeler, kendi kendini temizleyebilen yüzeyler...)
- Sağlık gözlemlene işlemleri (glukoz ve kolesterol sensörleri için nanotüpler ve nanopartiküller...)
- Hastalık taşıyıcıları ve zararlı mantarları algılama ve kontrol etmek (zararlı taşıyıcıları algılamak için nanosensörler, yeni mantar ilaçları için nanopartiküller...)

Şekil 2.9'da 2010-2015 yılları için National Science Foundation'nın tahmini nanoteknoloji pazarı görülmektedir. Bu şekilden yola çıkarak özellikle malzeme ve

elektronik sektörünün nanoteknolojinin ticarileşmede öne çıkan alanlar olduğunu söylemek mümkündür [41-43].



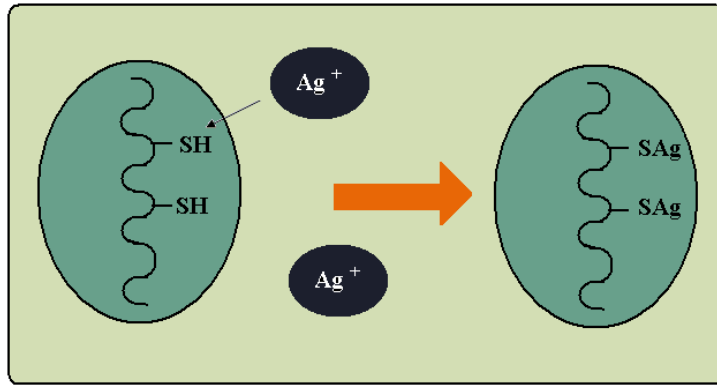
Şekil 2.9 : 2010-2015 de 1.1 trilyon \$ lık nanoteknoloji pazarının tahmini uygulama alanı dağılımı [41].

2.6 Nanopartiküller & Antibakteriyel-Antifungal Özellik

Antibakteriyel ve antifungal maddelerin günlük hayatın çeşitli yönlerinde kullanımı olmadan modern bir uygarlık var olamaz. Bu malzemelerin çoğu, tıbbi tedavi, su arıtma, ahşap koruma ve diğer alanlarda bakteri ve mantar oluşumunu engellemek yada yavaşlatmak amacıyla kullanılmak için geliştirilmiştir [44].

Günümüzde bir çok malzeme, antimikrobiyal başlığı altında toplanan antibakteriyel, antifungal veya antimold gibi açıklanan çeşitli özellikler sergiler. Bakteriler; tek hücreli ve klorofilsiz mikroskopik organizmalardır. Toprakta, suda ve günlük hayatta dokunduğumuz her yerde olabilecek bakterilerin bir kısmı fermantasyon (mayalanma) ve diğer yararlı proseslere yardım ederler. Fakat bakterilerin çoğu ise çürüme, renk değişimi, yüzey lekeleme yada koku oluşumu gibi çeşitli olumsuz etkilere neden olabilirler. Hastalığa neden olan bakteri parazitler ise ‘patojenler’ olarak adlandırılırlar. Antimikrobiyal yüzeyler özellikle medikal alanda önemli rol oynadığından dolayı hastalık yapan bu mikroorganizmaları hedefler. Antibakteriyel özelliğe sahip yüzeyler istenmeyen özelliklere sahip olan bakterilerin gelişimini yok edici yada engelleyici etki sergilerler. Bu etkiyi sağladığından dolayı özellikle gümüş ve bakır metal iyonlarının antibakteriyel ve antifungal özelliklerinden yararlanılmaya uzun yıllar önce başlanmıştır [44]. Bu etki, gümüş hava veya su ortamında Ag^+ iyonunun bakteri hücrelerinin yapısındaki tiyol, karboksil, amin,

fosfat, indol, imidazol, hidroksil gruplarıyla etkileşmesi ve hücrenin yapısını bozup aktivitesini yitirmesi sayesinde oluşur [45].



Şekil 2.10 : Gümüş iyonlarının antibakteriyel mekanizması [46].

Şekil 2.10'da görüldüğü gibi gümüş iyonları bakterinin içine doğru difüze olur ve burada bakterinin enzimiyle reaksiyona girerek enzime bağlanır. Bu şekilde bakterilerin büyümesi ve çoğalması engellenmiş olur [46]. Yine buna benzer şekilde bakır iyonlarının, mantar ve bakterilerin hücre duvarlarına saldırmasıyla da bu etki sağlanabilir [34,37,41-45]. Bu olumsuz etkiler göz önünde bulundurulduğunda bakteri ve mantar etkilerini kontrol etmek ve bu etkileri incelemek ihtiyacının olduğu açıktır. Bu nedenle bakır ve gümüş nano partiküllerinin kullanılmasıyla geliştirilmiş antimikrobiyel yüzeyleri elde etmek için bir çok yaklaşım öne sürülmüştür. Bu yaklaşımlar arasında en önemli yeri nano partiküllerin, hedef yüzeye direk kaplanması alır. Bu yaklaşım sonucu bakırın ve gümüşün bilinen antimikrobiyal özelliklerinin uzun bir süre kullanımını sağlanabilir [47].

2.7 Gümüş ve Bakır Nanopartiküllerinin Kullanım Alanları

Metal nanopartikülleri üzerine olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Bu ilginin sebebi bu partiküllerin katalizör, manyetik kayıt ediciler ve elektronik gibi farklı alanlarda potansiyel kullanım alanlarına sahip olmalarıdır. Bakırın modern teknolojilerde kullanılan en önemli metallere birisi olması da onun üzerine çekilen dikkatleri daha da arttırmaktadır. Ayrıca diğer metallerle de karşılaştırıldığında ucuz olması, kolay bulunabilir olması ve kullanım alanlarının geniş olması gibi avantajlarından ötürü nanoboyutlu bakır partikülleri cazip hale gelmektedir [48-49]. Bu avantajlarından yola çıkarak bakır nanopartiküllerin; kapasitör malzemesi, katalizör, iletken kaplama, mürekkep püskürtmeli baskı teknolojisi, iletken macun, yalıtım

malzemesi, yağ katkı maddesi ve sinterleme katkı maddesi olarak kullanılabilceğini söyleyebiliriz [50]. Hem metalik formda hem de bileşik formlarında gümüşün ise çok güçlü bir antibakteriyel malzeme olduğu uzun zamandan beri bilinmekte olup, bakteriler üzerindeki inhibitör etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir [51,52]. Eski zamanlardan beri antibakteriyel uygulamalarda kullanıldığı bilinen gümüş nanopartikülleri biyosensör uygulamalarında da sıklıkla tercih edilir. Nano gümüş partikülleri biyosensörlerin hassasiyetini arttırmada önemli rol oynamaktadırlar. Yüksek iletkenliğe sahip gümüş nanopartiküllerinin biyosensörlerin içindeki elektron transferini hızlandırarak biyosensörlerin hassasiyetini arttırdığı tespit edilmiştir [53-54].

3. KONUYLA İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Qui ve arkadaşları [55], 1997 yılında mekanik alaşım ile yöntemini kullanarak farklı bileşimli amorf fazdan ve doymuş Ag-Cu katı çözeltisinden nano yapıları $Ag_{37}Cu_{63}$ partikülleri elde etmeyi başarmışlar ve sıcaklığın artmasıyla elde ettikleri partiküllerin ortalama tane boyutlarının arttığı sonucuna varmışlar.

Pingali ve arkadaşları [56], 2005 yılında USP yöntemiyle gümüş nanopartikül üretimini etkileyen çeşitli değişkenleri incelemişler ve sonuç olarak çözelti konsantrasyonu ve atomizörün gücünün partikül boyutu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Stopic ve arkadaşları [57], 2006 yılında USP yöntemiyle gümüş nitrat çözeltisinden Ag nano partikül üretiminde sıcaklık parametrisinin partikül boyut ve morfolojisine etkilerini incelemişler ve sıcaklık arttıkça daha küresel ve yoğun partiküllerin elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Guo ve arkadaşları [58], 2007 yılında yaş kimyasal yöntem kullanarak ürettikleri bakır nano partiküllerinin korozyon direnci, kendi kendini temizleme, sürtünme önleyici ve aşınma önleyici gibi özelliklerinden dolayı geniş bir uygulama alanına sahip olabilecekleri sonucuna varmışlardır.

Li ve arkadaşları [59], 2007 yılında yaptıkları çalışmada, ürettikleri bakır partiküllerinin oksitlenme eğilimlerini incelemişlerdir.

Baloğlu ve grubunun [60], 2008 yılında yaptıkları çalışmada anodizasyonla elde ettikleri poroz oksit alüminyumun yüzeyinde antibakteriyel bir tabaka oluşturmak amacıyla renklendirme esnasında gümüş katılmıştır. Yapılan bakteri testleri sonucunda kullanılan gümüş konsantrasyonunun artmasıyla antibakteriyel etkinin arttığı gözlemlenmiştir.

Shia ve arkadaşları [61], 2008 yılında Ag/MgO kompozit partiküllerinden spreysel piroliz yöntemiyle çeşitli parametreleri inceleyerek yaklaşık 48 nm civarında yuvarlak şekilli gümüş nano partikülleri üretmeyi başarmışlardır.

Valodkar ve arkadaşlarının [62], 2011 yılında yaptığı çalışmada, Cu, Ag ve Cu-Ag nanopartiküllerinin antibakteriyel aktiviteleri incelenmiştir.

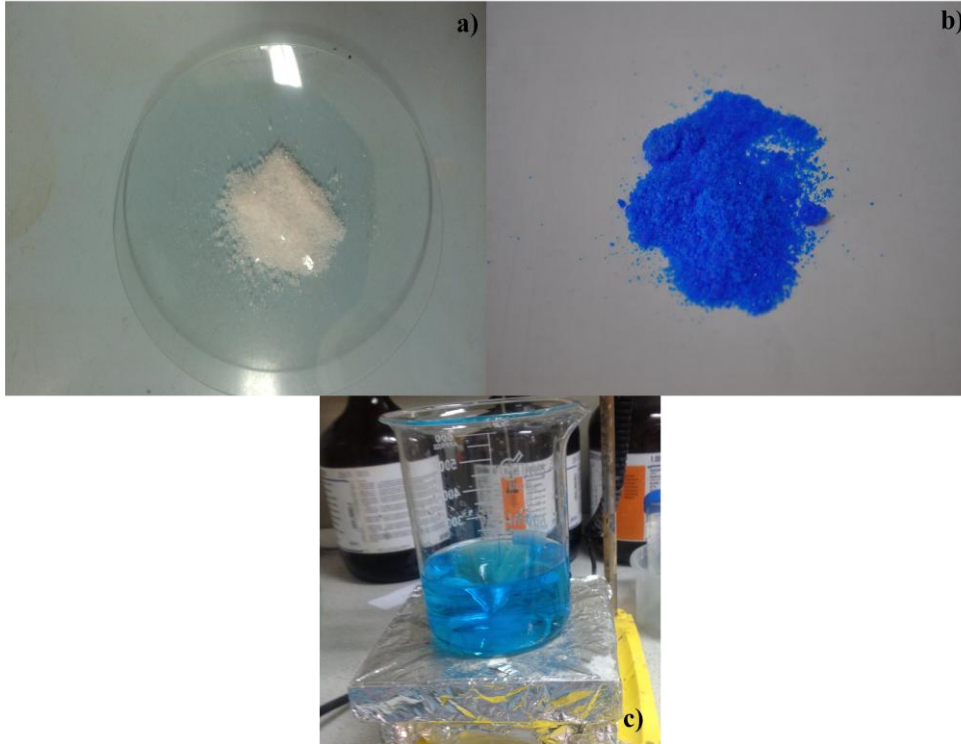
Priya ve arkadaşlarının [63], 2012 yılında yaptıkları çalışmada, mikro ve nano bakır partiküllerle doplanmış polimerin iletkenliğini incelenmişler ve nano bakır partiküllerinin daha iyi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu sonucuna varmışlar.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada USP-HR tekniği ile nano gümüş–bakır alaşım partikül üretimine yönelik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Teçhizat

Deneysel çalışmalarda, gümüş–bakır alaşım nanopartikülleri üretimi için başlangıç çözeltisinin hazırlanmasında Merck firması tarafından üretilen yüksek safiyette gümüş nitrat (AgNO_3) (Şekil 4.1.a) ve bakır nitrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzları (Şekil 4.1.b) kullanılmıştır. Gümüş nitrat – bakır nitrat başlangıç çözeltileri saf su kullanılarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında IKA marka Yellow line serisi manyetik karıştırıcıdan (Şekil 4.1.c) faydalanılmıştır. Üretilen tozların toplanıp saklanması için, toplama şişelerinde Merck firmasının %99,9 safiyette ürettiği etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) kullanılmıştır.



Şekil 4.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan a) gümüş nitrat tuzu b) bakır nitrat tuzu c) manyetik karıştırıcıda hazırlanan başlangıç çözeltisi.

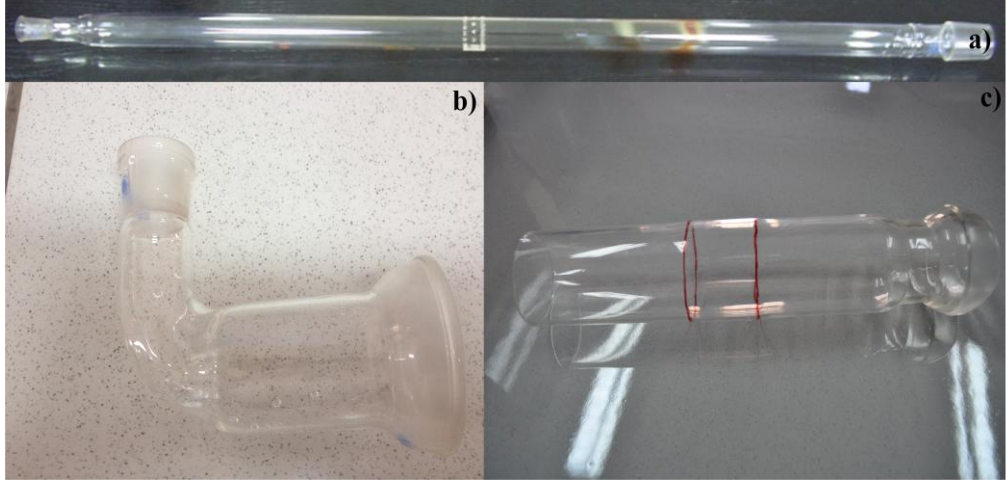
Deney düzeneğinin en önemli kısmını oluşturan ve aerosol oluşumu sağlayan 1,3 MHz frekanslı ultrasonik atomizör Ramine Baghai Enstrümantasyon firmasından temin edilmiştir. Atomizör çalışırken çözelti sıcaklığını sabit tutmak amacıyla Polyscience 9006 model su soğutmalı termostat kullanılmıştır. Şekil 4.2’de bu teçhizat gösterilmektedir.



Şekil 4.2 : Deney düzeneğini oluşturan a) atomizör b) güç kaynağı c) termostat.

Deneysel çalışmalarda inert gaz olarak Linde firması tarafından üretilen yüksek saflıkta Azot gazı kullanılırken, oluşan aerosolu fırın ortamına taşımak/redukleme için de Linde firmasınca üretilen yüksek saflıkta Hidrojen gazı kullanılmıştır. Sisteme verilen gazların akış debisini ölçmek için Aalborg ve Agilent marka akış ölçerlerden faydalanılmıştır. Oluşan aerosol damlacıklarının atomizörden fırına, fırından da toplama şişelerine taşınması için 700 mm uzunlukta ve 20 mm çapında kuvars tüp ve çeşitli bağlantı ekipmanlarından faydalanılmıştır. Kuvars tüp ve bağlantı ekipmanları Şekil 4.3’de gösterilmektedir.

Deney düzeneğinin diğer bir önemli kısmını oluşturan ve aerosol damlacıklarının indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi amacıyla Şekil 4.4’te görülen Protherm marka PTF 12/75/600 model tüp fırın kullanılmıştır. Elde edilen nihai ürün ise bağlantı ekipmanları ile fırından Borucam marka, 100 ml. hacime sahip toplama şişelerinde toplanmıştır.



Şekil 4.3 : Deney sırasında kullanılan a) kuvars tüp, b) ve c) cam bağlantı ekipmanları.



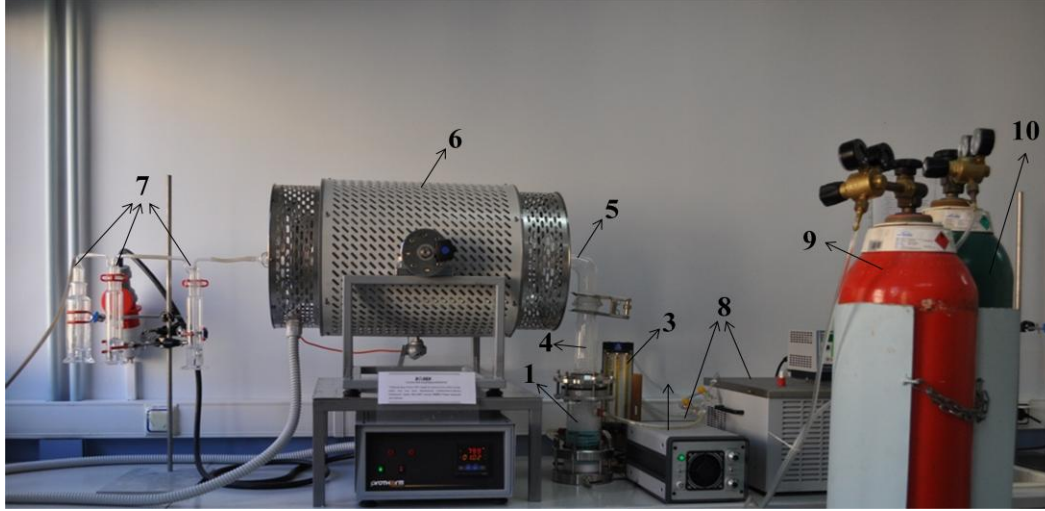
Şekil 4.4 : Deneysel çalışmalarda kullanılan tüp fırın.

4.2 Çözeltinin Hazırlanması

USP - HR yöntemiyle üretilen nano partiküllerin boyutu ve morfolojisi üzerinde önemli etkiye sahip olan başlangıç çözeltisi, yüksek safiyette gümüş nitrat ve bakır nitrat tuzlarının farklı konsantrasyonlarda saf su ile çözeltilmesiyle hazırlanmıştır.

4.3 Deney Düzeneginin Hazırlanması

Başlangıç çözeltilerinin hazırlanmasından sonra çözelti, Şekil 4.5’de gösterilen sistem kurulup çalıştırılır.



Şekil 4.5 : Deney düzeneginin genel görünümü ve başlıca kısımları: 1. Ultrasonik atomizör, 2. Güç kaynağı, 3. Akış ölçer, 4. Cam bağlantı ekipmanı 5. Kuvars tüp ve L tipi cam bağlantı ekipmanı, 6. Fırın, 7. Gaz Yıkama şişeleri, 8. Termostat, 9. Hidrojen gazı, 10. Azot gazı.

4.4 Deneyleerin Yapılışı

Deneysel çalışmalar Şekil 4.5’de şematik görünümü verilen sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda başlangıç çözeltisi olarak 0,05 ve 0,4 M arasında farklı molaritelerde gümüş nitrat - bakır nitrat başlangıç çözeltisinden 800°C redüksiyon sıcaklığında partikül üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalara ait parametreler ayrıntılı olarak Çizelge 4.1’de verilmiştir. Deneysel çalışmalarda aerosol oluşumu ve aerosolün fırın içerisine taşınımı Şekil 4.6’da görülmektedir

Çizelge 4.1 : Yapılan deneyleere ait çalışma parametreleri.

Çözelti Molaritesi (mol/l)	Sıcaklık (°C)	H ₂ Akış Debisi (l/dak)	N ₂ Akış Debisi (l/dak)	Ultrasonik Frekans (MHz)
0,05	800	1,0	0,5	1,3
0,1	800	1,0	0,5	1,3
0,2	800	1,0	0,5	1,3
0,4	800	1,0	0,5	1,3



Şekil 4.6 : Ultrasonik atomizör içerisinde aerosol oluşumu ve oluşan aerosolün taşınımı.

Azot ve hidrojen taşıyıcı/redükleyici gaz ortamında fırın ortamına taşınan gümüş-bakır nitrat aerosol damlacıkları, yüksek sıcaklıktaki fırında ısı parçalanma/redüksiyon sonucu gümüş-bakır alaşım partiküllerine indirgenmekte ve yine taşıyıcı gaz yardımıyla içinde etanol bulunan toplama şişelerinde toplanmaktadır. Toplama şişeleri ve etanolde toplanan gümüş - bakır nanopartikülleri Şekil 4.7’de görülmektedir.



Şekil 4.7 : Partiküllerin etanol içeren gaz yıkama şişelerinde birikmesi.

Daha sonraki aşamada ise toplama şişelerinde biriktirilen nanopartiküllerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Deneysel çalışmalar ile elde edilen gümüş - bakır nanopartiküllerinin karakterizasyon çalışmalarında X-ışınları difraktometresi (Philips - 1700), taramalı elektron mikroskobu (Jeol FEG - SEM) ve geçirimli

elektron mikroskobu (FEI Tecnai G²F20 S-TWIN – TEM) kullanılmıştır. X-ışınları faz analizine numune hazırlamak için cam altlıkların üzerine etanol zltisi içindeki nano partiküller damlatılmış ve etanolün uzaklaştırılması sağlanmıştır. SEM numunesi için ise etanol içerisinde dağılmış nanopartiküller içeren süspansiyondan bir damla alınarak yüzeyi temizlenmiş alüminyum altlık üzerine damlatıldıktan sonra etanolun buharlaşmasının hemen ardından yüzey palladyum ile kaplanarak numune SEM çalışmalarına hazır hale getirilmiştir. Gümüş nitrat tuzu ile bakır nitrat tuzlarının sıcaklık davranışı ise SDT Q600 marka DSC-TG cihazı kullanılarak incelenmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde nano yapılı gümüş – bakır alaşım partiküllerinin USP ve HR ile üretim parametrelerinin optimizasyonu için ‘Damlacık Partikül Dönüşüm Modeli’ dikkate alınarak deneysel çalışmaların sonuçları incelenmiştir. Bu amaçla, reaksiyon mekanizması ile birlikte konsantrasyon değişiminin partikül morfolojisi, boyut ve boyut dağılımı üzerine etkileri 800 °C redüksiyon sıcaklığında araştırılmıştır.

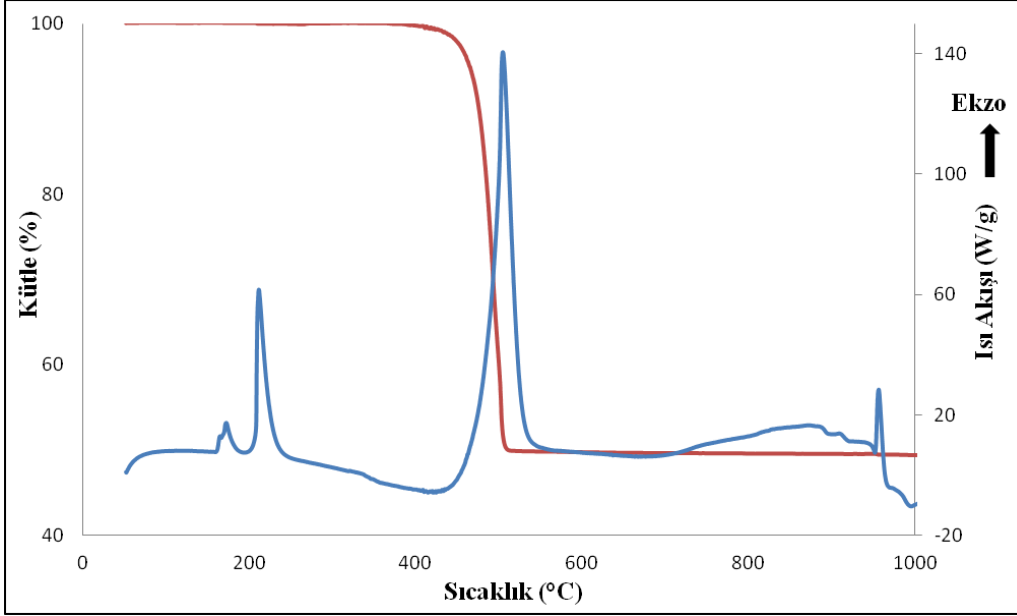
5.1 Gümüş Nitrat Tuzunun Termal Davranışı

Nano yapılı gümüş–bakır alaşım partiküllerinin USP ve HR ile üretiminde reaksiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için, gümüş nitrat tuzunun parçalanması termodinamik olarak incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak gümüş nitrat çözeltisinin termal davranışı incelenmiş, daha sonra gümüş nitrat tuzunun azot ve hidrojen atmosferinde ısıl parçalanma/redüksiyon reaksiyonlarının serbest enerji değişimleri HSC programı kullanılarak incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda başlangıç malzemesi olarak kullanılan gümüş nitrat tuzunun termal davranışı SDT Q600 marka Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Termal Gravimetri (DSC-TG) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1000 °C sıcaklığa 10 °C/dak. ısıtma hızıyla azot atmosferinde çıkılmıştır. Şekil 5.1’de gümüş nitrat tuzunun termal davranışı verilmiştir.

Şekil 5.1’de görülen DSC eğrisi yaklaşık 200 °C sıcaklığında endotermik reaksiyon olduğunu gösteren bir pik verirken, TG eğrisi yaklaşık bu sıcaklıkta bir miktar kütle kaybına işaret etmektedir. Bu kütle kaybının nedeni gümüş nitrat tuzu içerisinde az miktarda mevcut olan kristal su kaybıdır. Yine TG eğrisi yaklaşık 400 °C civarında yapıda ciddi bir kütle kaybı olduğuna (yaklaşık % 40 oranında) işaret etmektedir ve bu kütle kaybı 500 °C sıcaklığına kadar devam etmektedir. 500 °C’den sonra ise yapıda herhangi bir kütle kaybının olmadığı ve yapının kararlılığını devam ettirdiği yine grafikten görülmektedir. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda ve aynı sıcaklıkta DTA eğrisinin göstermiş olduğu endotermik reaksiyon piki dikkate alındığında, bu kütle kaybının gümüş nitrat tuzunun ısıl parçalanmaya uğramasıyla

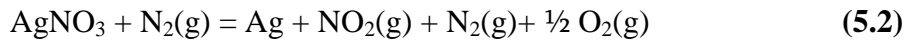
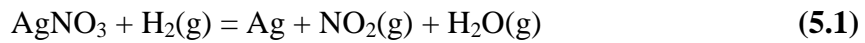
NO₂ gazının yapıdan uzaklaşması olduğu söylenebilir. Bu ısıl parçalanma sonucu (500 °C'den sonra) oluşan kararlı yapı gümüştür ve yaklaşık 950 °C'de oluşan endotermik pik gümüşün ergime noktasına işaret etmektedir.



Şekil 5.1: Gümüş nitrat tuzunun DSC-TGA analizi.

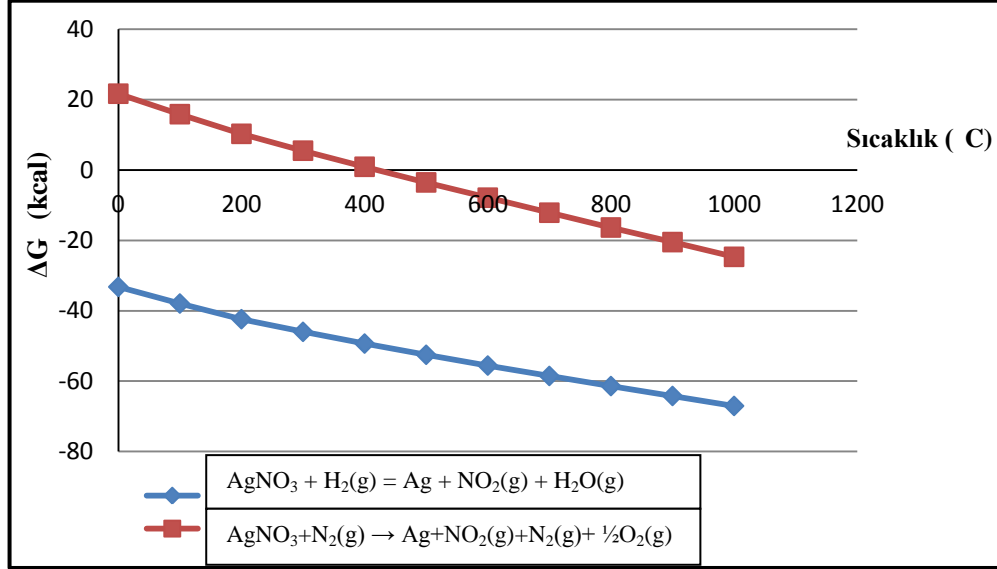
USP-HR yöntemiyle partikül üretiminde, yüksek safiyetteki metal tuzunun atomize edilmesiyle elde edilen aerosollerin hidrojen gazı ile redüksiyon sıcaklığı büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, deneylerimizde kullandığımız AgNO₃ tuzunun azot ve hidrojen gazları ile ısıl parçalanma/redüksiyon termodinamiği incelemelerinde HSC programı kullanılmıştır. Şekil 5.2'de HSC programı ile elde edilen sıcaklık-serbest enerji değişimi grafiği verilmektedir.

Gümüş nitratin hidrojen ve azot gazı ile reaksiyonu sırasıyla Eşitlik 4.1 ve 4.2'de verilmektedir;



Grafikten görüldüğü gibi gümüş nitrat tuzunun hidrojen ile redüksiyonu, Gibbs serbest enerjisinin negatif olduğu oda sıcaklığında termodinamik olarak mümkün olup, sıcaklığın artması ile serbest enerji değişiminde düşüş gözlemlenmektedir. Gümüş nitratin azot atmosferinde ısıl parçalanması için yapılan analizde, reaksiyonun Gibbs serbest enerji değişiminin düşük sıcaklıklarda pozitif bölgede kaldığı ve sıcaklığın artması ile birlikte azaldığı görülmektedir. Ayrıca gümüş

nitratın azot atmosferinde ısıl parçalanma reaksiyonunun termodinamik olarak Gibbs serbest enerji değişiminin negatif bölgeye geçtiği 420 °C’de gerçekleşmeye başlayacağı Şekil 5.2’den görülmektedir.



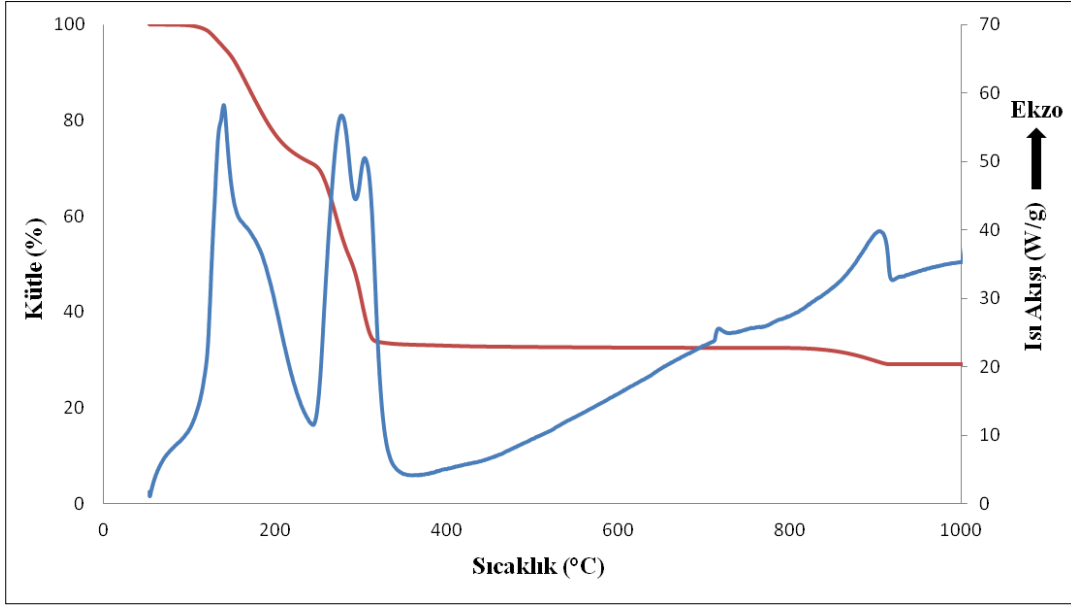
Şekil 5.2 : AgNO₃ tuzunun hidrojen ve azot ile reaksiyonunda Gibbs Serbest Enerji değerinin sıcaklıkla değişimi.

5.2 Bakır Nitrat Tuzunun Termal Davranışı

Deneysel çalışmalarda kullanılan bakır nitrat tuzunun termal davranışı SDT Q600 marka Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Termal Gravimetri (DSC-TG) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DTA-TG analizi 24-1000°C sıcaklık aralığında ve 10°C/dak ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiş olup, Şekil 5.3’de görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla kütle değişimi ve ısı akışı eğrileri elde edilmiştir.

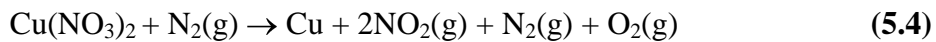
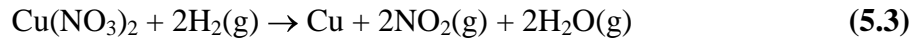
Şekil 5.3’de görülen TG eğrisinde yaklaşık 250 °C’ ye kadar bir miktar kütle kaybının olduğunu görmekteyiz. Bu kütle kaybının nedeni bakır nitrat tuzu içerisinde bulunan kristal suyun uzaklaşmasıdır. Bu kütle kaybının olduğu sıcaklık aralığında görülen DSC eğrisi endotermik reaksiyon olduğunu gösteren bir pik vermektedir. Yine TG eğrisi yaklaşık 250 °C civarında yapıda ciddi bir kütle kaybı olduğuna (yaklaşık % 50 oranında) işaret etmektedir ve bu kütle kaybı yaklaşık 310 °C sıcaklığına kadar devam etmektedir. 310 °C’den sonra ise yapıda herhangi bir kütle kaybının olmadığı ve yapının kararlılığını devam ettirdiği yine grafikten görülmektedir. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda ve aynı sıcaklıkta DSC eğrisinin göstermiş olduğu endotermik reaksiyon piki dikkate alındığında, bu kütle

kaybının bakır nitrat tuzunun ısıl parçalanmaya uğramasıyla NO₂ gazının yapıdan uzaklaşması olduğu söylenebilir. Bu ısıl parçalanma sonucu (310 °C'den sonra) oluşan kararlı yapı bakırdır ve yaklaşık 880 °C'de oluşan endotermik pik bakırın ergime noktasına işaret etmektedir.



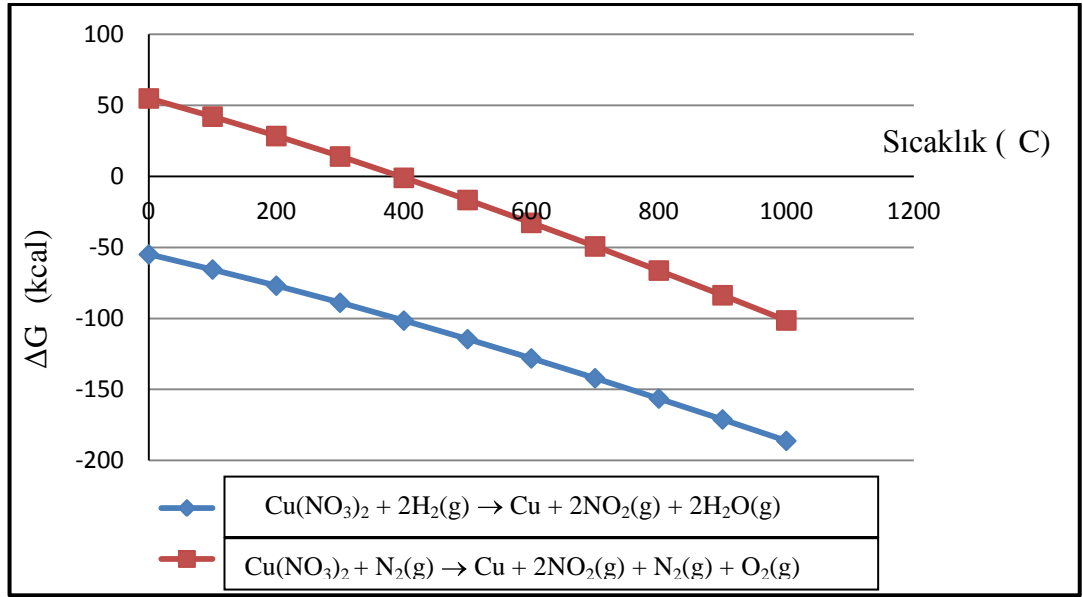
Şekil 5.3 : Bakır nitrat tuzunun DSC-TGA analizi.

Bakır nitrat tuzunun hidrojen ve azot gazları ortamında ısıl parçalanma/redüksiyon termodinamiği HSC programı kullanılarak incelenmiş olup, indirgenme reaksiyonları sırasıyla Eşitlik 5.3 ve 5.4'de verilmiştir.



Yukarıdaki reaksiyonlar için 0–1000°C sıcaklıkları arasında elde edilen Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri grafiksel olarak Şekil 5.4'de gösterilmiştir.

Grafikten görüldüğü gibi bakır nitrat tuzunun hidrojen ile redüksiyonu, Gibbs serbest enerjisinin negatif olduğu 0 °C'de bile termodinamik olarak mümkün olup, sıcaklığın artması ile serbest enerji değişiminde düşüş gözlemlenmektedir. Gümüş nitratin azot atmosferinde ısıl parçalanma reaksiyonunun Gibbs serbest enerji değişiminin düşük sıcaklıklarda pozitif bölgede kaldığı ve sıcaklığın artması ile birlikte azaldığı görülmektedir. Ayrıca gümüş nitratin azot atmosferinde ısıl parçalanma reaksiyonunun termodinamik olarak Gibbs serbest enerji değişiminin negatif bölgeye geçtiği 390 °C'de gerçekleşmeye başlayacağı Şekil 5.4'de görülmektedir.



Şekil 5.4 : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun hidrojen ve azot ile reaksiyonunda Gibbs Serbest Enerji değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

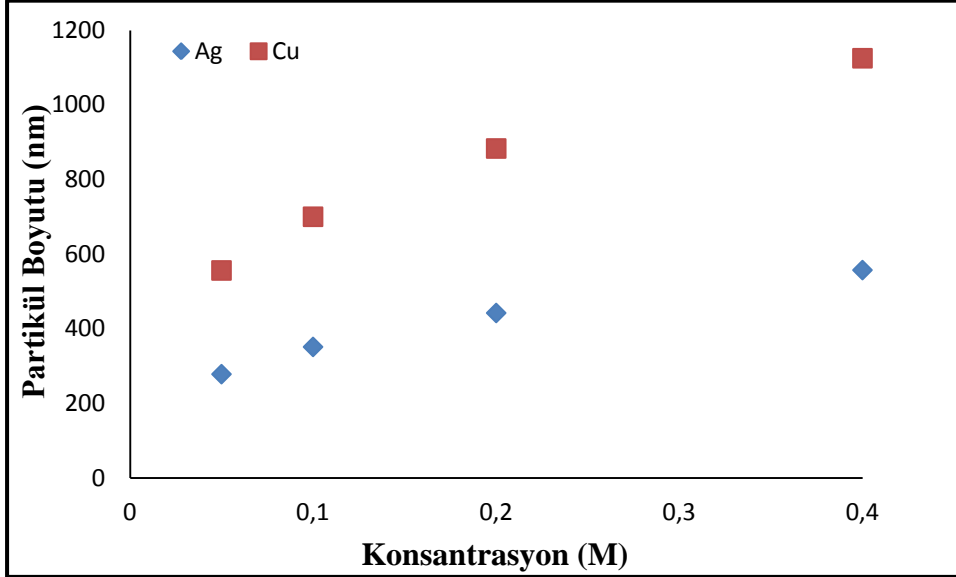
5.3 Damlacık-Partikül Dönüşüm Modeli ile Partikül Boyut Hesaplanması

Daha önce Bölüm 2.4.3’de anlatıldığı gibi atomize edilen çözeltinin damlacık çapı ile ultrasonik frekans arasında bir ilişki bulunmaktadır. Aerosol damlacık çapının hesaplanması amacıyla Bölüm 2.4.3’deki Eşitlik 2.1 kullanılmakta olup, çözelti yoğunluğu, sıvının yüzey gerilimi ve kaynağın frekans değeri damlacık boyutunu etkileyen faktörlerdir.

Eşitlik 2.2 incelendiğinde partikül boyutunu etkileyen faktörlerin; çözeltinin yoğunluğu, yüzey gerilimi ve çalışma frekansı olduğu görülmektedir. Tüm çalışmalarda AgNO_3 ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun düşük konsantrasyonlu sulu çözeltisi kullanıldığı için ($\rho_{\text{çözelti}} \sim \rho_{\text{su}} = 1\text{g/cm}^3$) ve çözeltinin yüzey geriliminin çok fazla değişmediği kabul edilmektedir. Tüm deneyler 1,3 MHz çalışma frekansında gerçekleştiğinden, 2.2 eşitliğinde değerler yerine konulduğunda, oluşan damlacık boyutu (D) 3,48 μm olarak hesaplanmaktadır.

Damlacık partikül dönüşüm modeline göre, hesaplanan damlacık boyutu kullanılarak Ag ve Cu tozlarından beklenen partikül boyut değerleri Bölüm 2.4.3’de verilen Eşitlik 2.2 yardımıyla hesaplanabilmektedir. Verilen eşitliğe göre partikül boyutu üzerinde damlacık boyutuyla birlikte, kullanılan çözeltinin iyon konsantrasyonu, başlangıç malzemesinin molekül ağırlığı, üretilen metalik partikülün molekül ağırlığı ve yoğunluğu önemli etkiye sahiptir. Partikül boyutunu tahmini olarak

belirlenmesinde damlacıkların birbirinden ayrıık olduğu ve partikül dönüşümünün tamamen gerçekleştiği kabul edilmiştir. Verilen koşullar altında hesaplanan değerlerin konsantrasyon ile değişimi Şekil 5.5’de görölmektedir.



Şekil 5.5 : Damlacık partikül dönüşüm modeline göre teorik hesaplanan gümüş ve bakır partikül boyutlarının konsantrasyon ile değişimi [800 °C].

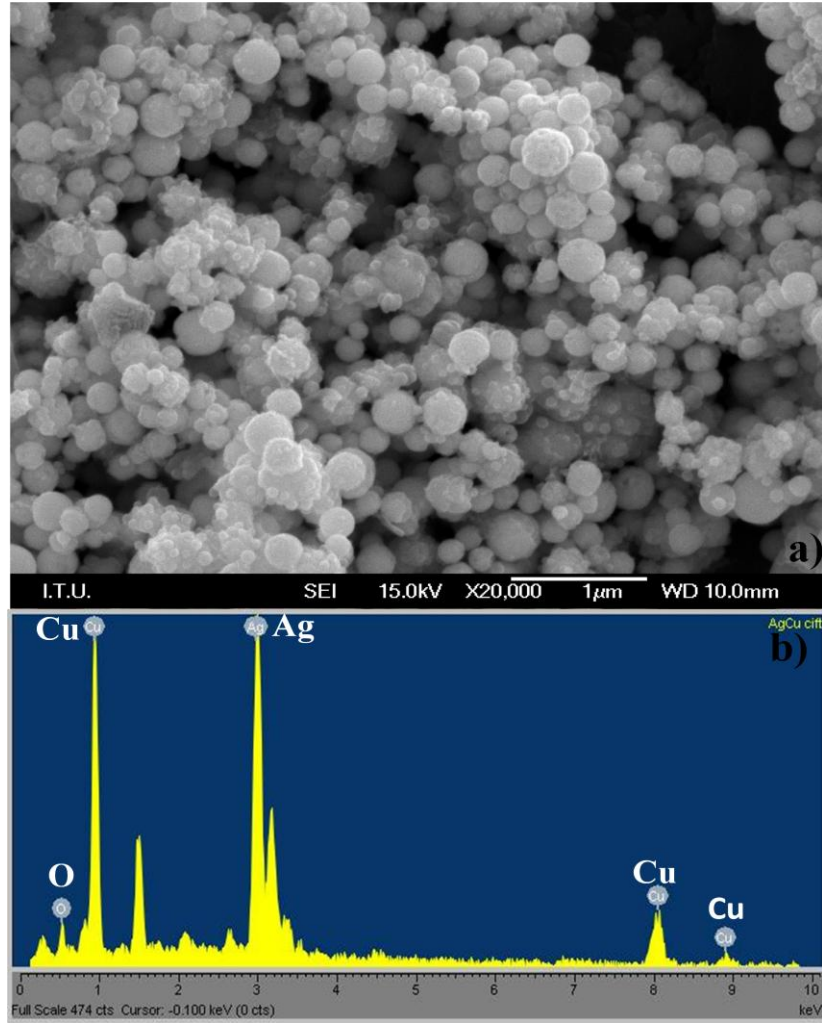
Şekilden de görüldüğü gibi azalan konsantrasyon değeri ile partikül boyutu düşmektedir. Hesaplanan teorik partikül boyutları sırasıyla; gümüş için 278 nm, 351 nm, 442 nm ve 557 nm iken bakır için 410 nm, 517 nm, 651 nm ve 820 nm’dir.

5.4 Çözelti Konsantrasyonunun ve Taşıyıcı/İndirgen Gazın Partikül Boyut ve Morfolojisine Etkisi

0,05 M konsantrasyon değeriine sahip gümüş nitrat - bakır nitrat başlangıç çözeltisinden 800 °C redüksiyon sıcaklığında 1,0 l/dak. H₂ debisi ve 5 saatlik redüksiyon süresinde USP-HR tekniği ile üretilen gümüş - bakır partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri Şekil 5.6’da verilmiştir.

Şekil 5.6.a’da hidrojen ile 0,05 M konsantrasyonlu başlangıç çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen partiküller küresel yapıda olduğu görölmektedir. Şekil 5.6.b’de hidrojen ile 0,05 M konsantrasyonlu çözelti konsantrasyonundan USP-HR tekniği ile üretilen gümüş - bakır partiküllerinin EDS analizi, gümüşün yapıdaki oranının % 32,21, bakırın % 46,37 ve oksijeninde % 21,42 olduğunu göstermektedir. Ancak buradaki oksijen mevcudiyeti numune

hazırlanmasında oluşmuş olası muhtemel oksit yapısından gelmekte ve üretilen partiküllerin içinde safsızlık olarak görülmemektedir.

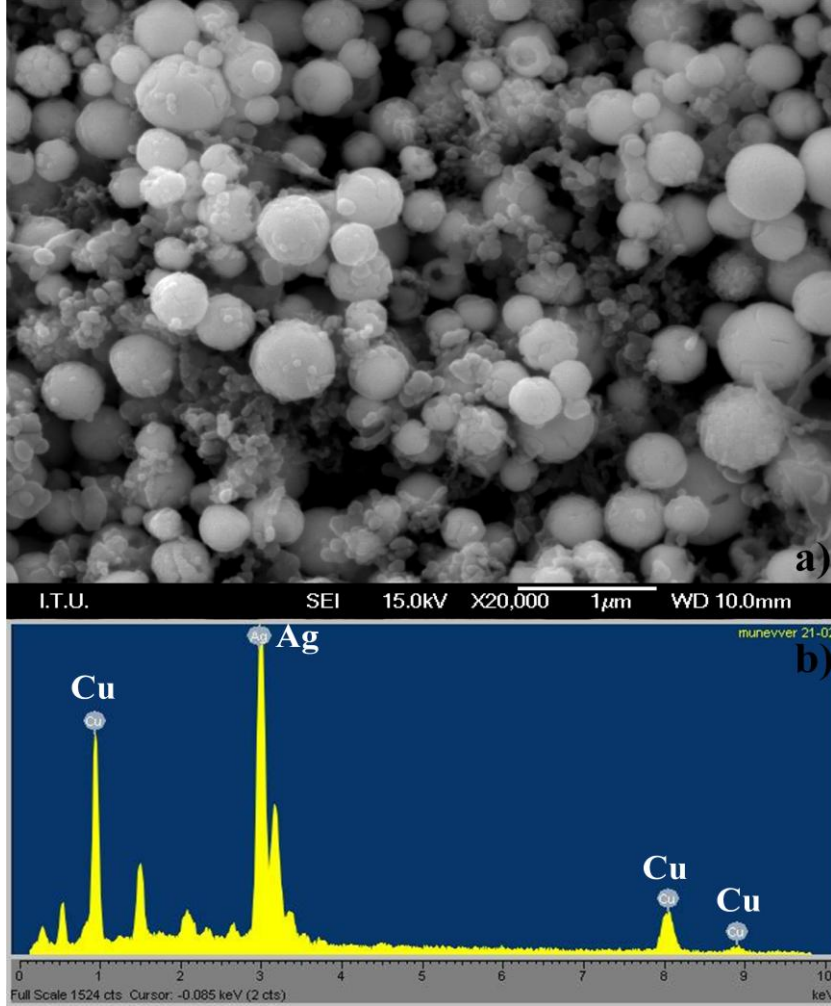


Şekil 5.6 : USP-HR tekniği ile 0,05 M konsantrasyonlu çözeltilerden elde edilen Ag-Cu partiküllerin SEM ve EDS görüntüleri (800 °C, 1,0 l/dak H₂ debisi ve 1,3 MHz).

0,1 M konsantrasyon değerine sahip gümüş nitrat - bakır nitrat başlangıç çözeltilerinden 800 °C redüksiyon sıcaklığında 1,0 l/dak. H₂ debisi ve 5 saatlik redüksiyon süresinde USP-HR tekniği ile üretilen gümüş - bakır partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri Şekil 5.7’de verilmiştir.

Şekil 5.7.a’ daki SEM görüntüsü incelendiğinde, 0,1 M konsantrasyonuna sahip çözelti kullanılarak üretilen gümüş-bakır nano partiküllerinin küresel morfolojiye gösterdikleri belirlenmiştir. Şekil 5.7.b’de görülen EDS analizi, gümüşün yapıdaki oranının % 48,1 ve bakırın % 51,9 olduğunu göstermektedir.

0,2 M konsantrasyon değerine sahip gümüş nitrat - bakır nitrat başlangıç çözeltisinden 800 °C redüksiyon sıcaklığında 1,0 l/dak. H₂ debisi ve 5 saatlik redüksiyon süresinde USP - HR tekniği ile üretilen gümüş - bakır partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri Şekil 5.8'de verilmiştir.

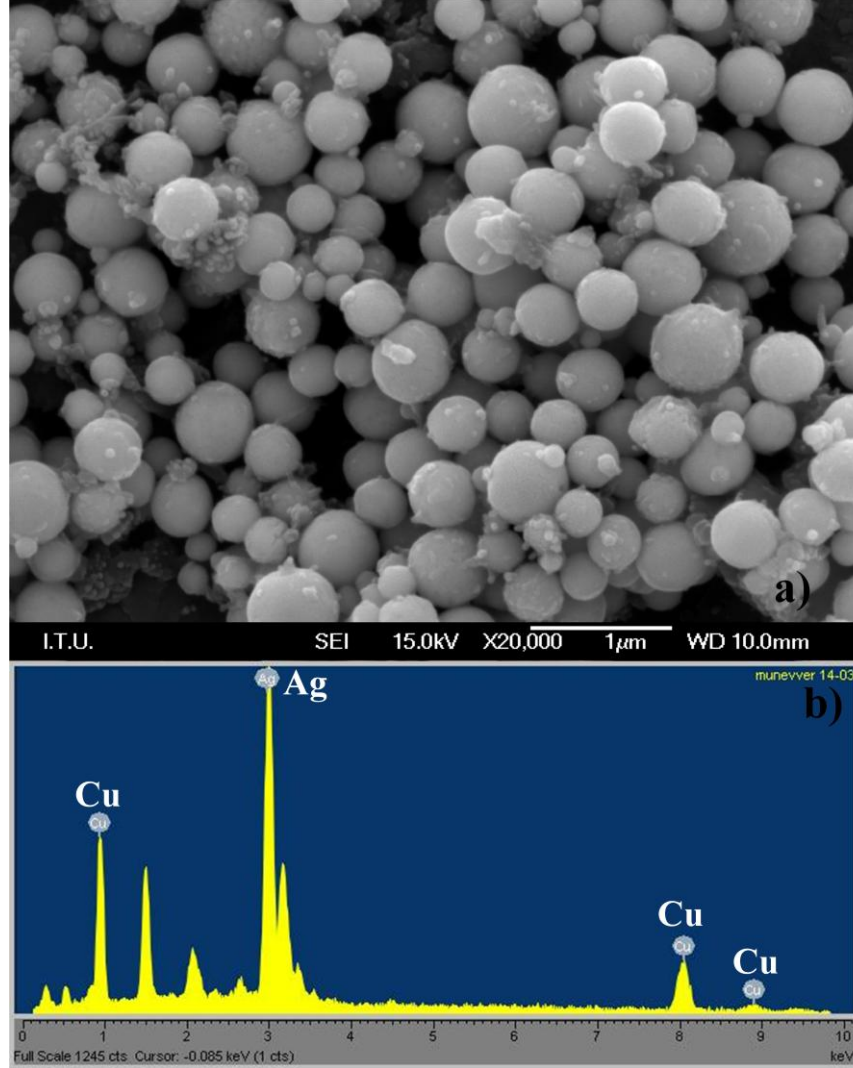


Şekil 5.7 : USP-HR tekniği ile 0,1 M konsantrasyonlu çözeltiden elde edilen Ag-Cu partiküllerin SEM ve EDS görüntüleri (800 °C, 1,0 l/dak H₂ debisi ve 1,3 MHz).

USP-HR yöntemiyle 0,2 M konsantrasyonlu çözeltisinden elde edilen nano yapılı gümüş-bakır partiküllerinin küresel morfolojiye sahip olduğu Şekil 5.8.a'da görülmektedir. Şekil 5.8.b'de ki EDS analizi gümüşün yapıdaki oranının % 52,08 ve bakırın ise % 47,92 olduğunu göstermektedir.

0,4 konsantrasyon değerine sahip gümüş nitrat - bakır nitrat başlangıç çözeltisinden 800 °C redüksiyon sıcaklığında 1,0 l/dak. H₂ debisi ve 5 saatlik redüksiyon süresinde USP-HR tekniği ile üretilen gümüş - bakır partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri Şekil 5.9'da verilmiştir.

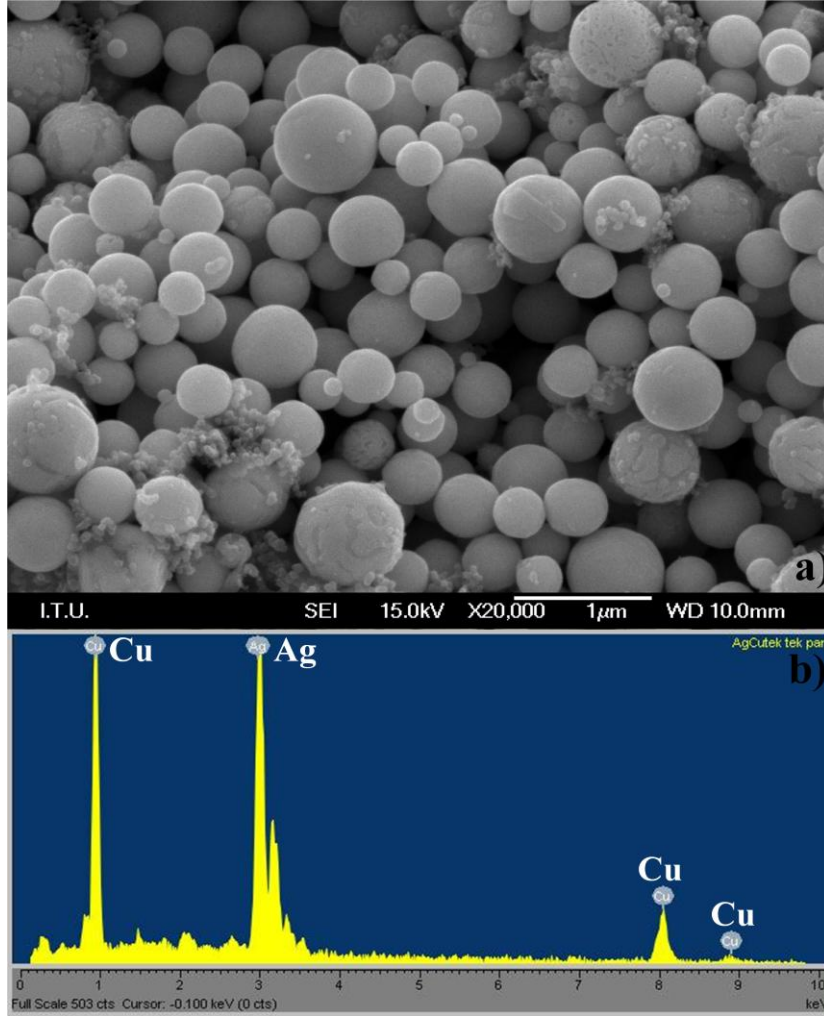
Şekil 5.9.a'da 0,4 M konsantrasyonlu başlangıç çözeltisinden üretilen gümüş-bakır partikülleri küresel yapıda olup, daha düşük molariteli başlangıç çözeltilerinden elde edilen partiküllere göre nispeten daha geniş boyut dağılımına sahip oldukları belirlenmiştir. Şekil 5.9.b'de bu gümüş-bakır partiküllerinin EDS analizi, gümüşün yapıdaki oranının % 49,07 ve bakırın % 50,93 olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.8 : USP-HR tekniği ile 0,2 M konsantrasyonlu çözeltilerden elde edilen Ag-Cu partiküllerin SEM ve EDS görüntüleri (800 °C, 1,0 l/dak H₂ debisi ve 1,3 MHz).

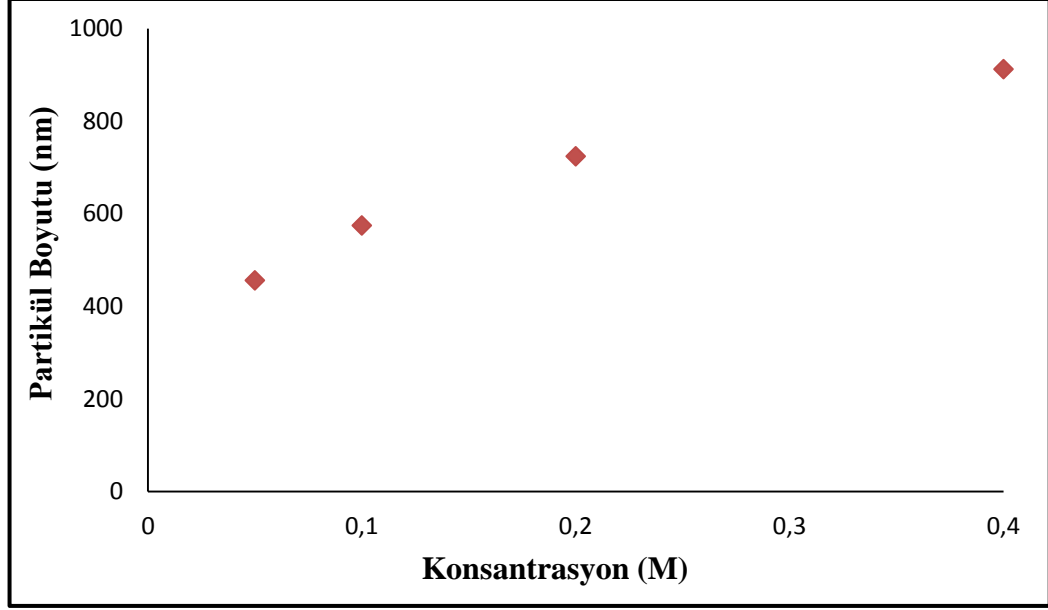
Şekil 5.6-5.9'dan görüldüğü üzere tüm çözelti konsantrasyonlarında, 800 °C redüksiyon sıcaklığında USP-HR tekniği ile elde edilen nano yapıdaki gümüş-bakır partikülleri küresel şekil ve düzgün yüzey morfolojisine sahiptirler. Çözelti konsantrasyonunun azalması ile birlikte daha ince partikül boyutuna ve genel olarak daha dar tane boyut dağılımına sahip partiküllerin üretildiği görülmektedir. Farklı konsantrasyonlu çözeltilerden üretilen numunelerde kaba partiküller ile birlikte çok

ince tanelerin bir arada bulunduğu gözlenmiştir. Ayrıca üretilen bu partiküller topaklanma eğilimi de göstermektedir. Konsantrasyonun azalması ile birlikte büyüyen gümüş-bakır nanopartiküller daha fazla topaklanma eğilimi göstermişlerdir. Konsantrasyon harici tüm koşulların aynı olduğu ortamda üretilen partiküllerde topaklanmanın farklılık göstermesi partiküllerin yüzey alanı ve aktifliği ile açıklanmaktadır.



Şekil 5.9 : USP-HR tekniği ile 0,4 M konsantrasyonlu çözeltilerden elde edilen Ag-Cu partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri. (800 °C, 1,0 l/dak H₂ debisi ve 1,3 MHz).

Farklı konsantrasyonlardaki başlangıç çözeltilerinden elde edilen partiküllerin boyutlarının ölçümü için ImageJ programı yardımıyla SEM görüntülerinde görülen partiküllerin boyutları ölçülerek ortalama partikül boyutları hesaplanmıştır. Farklı konsantrasyonlardan elde edilen partiküller için hesaplanan partikül boyutları Şekil 5.10'da görülmektedir.



Şekil 5.10 : Başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak partikül boyutundaki değişim (800 °C, 1,0 l/dak H₂ debisi ve 1,3 MHz).

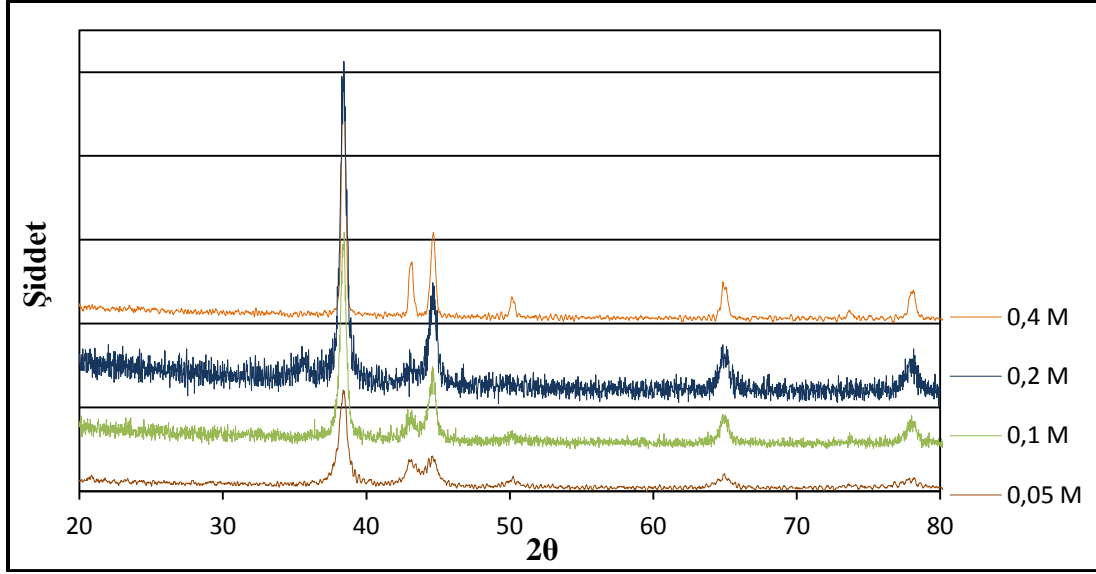
0,05 M gümüş nitrat-bakır nitrat başlangıç çözeltisinden elde edilen partikül büyüklüğü yaklaşık 224 nm boyutundayken konsantrasyonun artışıyla partiküllerin büyüdüğü ve 0,4 M konsantrasyon değerinde ise yaklaşık 364 nm boyutuna sahip partiküllerin oluştuğu belirlenmiştir.

5.5 Partikül Karakterizasyonu

USP-HR tekniği ile üretilen gümüş-bakır partiküllerinin karakterizasyon çalışmaları kapsamında X-ışınları analizi ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Aşağıda bu konuyla ilgili yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar açıklanmıştır.

5.5.1 Kristal yapı analizi (XRD)

Partiküllerin X-ışınları analizi, Philips marka 1700 temelli X-ışınları difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları analizi ile partiküllerin kristal yapısı ve kristalizasyon davranışının başlangıç konsantrasyonuyla değişimi incelenmiştir. Bu amaçla farklı konsantrasyonlarda üretilen gümüş – bakır nanopartiküllerinin X-ışınları analizi yapılmış, elde edilen sonuçlar Şekil 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5.11 : Gümüş - bakır nanopartiküllerinin XRD paternleri (800 °C, 1,0 l/dak H₂ debisi ve 1,3 MHz).

Şekil 5.11’deki difraksiyon paternlerin incelendiğinde 2θ değerlerine göre 38°, 44°, 64° ve 77°’de oluşan piklerin gümüşü temsil ettiği saptanmıştır. Görülen bu pikler sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) pikleridir. Elde edilen bu pikler, nano gümüş partiküllerinin kübik yapıda olduğunu göstermektedir. Paternlerde 43°, 50° ve 74°’de oluşan piklerin ise bakırı temsil ettiği görülmüştür. Bakırı temsil eden bu pikler sırasıyla (111), (200) ve (220) pikleridir. Elde edilen bu pikler, gümüşde de olduğu gibi kübik yapıyı temsil etmektedir. Ayrıca sadece 0,2 M’lık konsantrasyonun 2θ değerlerinde (111) 36°’de yine kübik yapıda Cu₂O nanopartiküllerine rastlanmıştır. Ayrıca Şekil 5.11’deki X-ışınları difraktogramındaki difraksiyon paternlerinden Scherrer eşitliği (4.5) kullanılarak kristal boyutları hesaplanmıştır (Bknz. Şekil 5.12).

(4.5)

Bu eşitlikte;

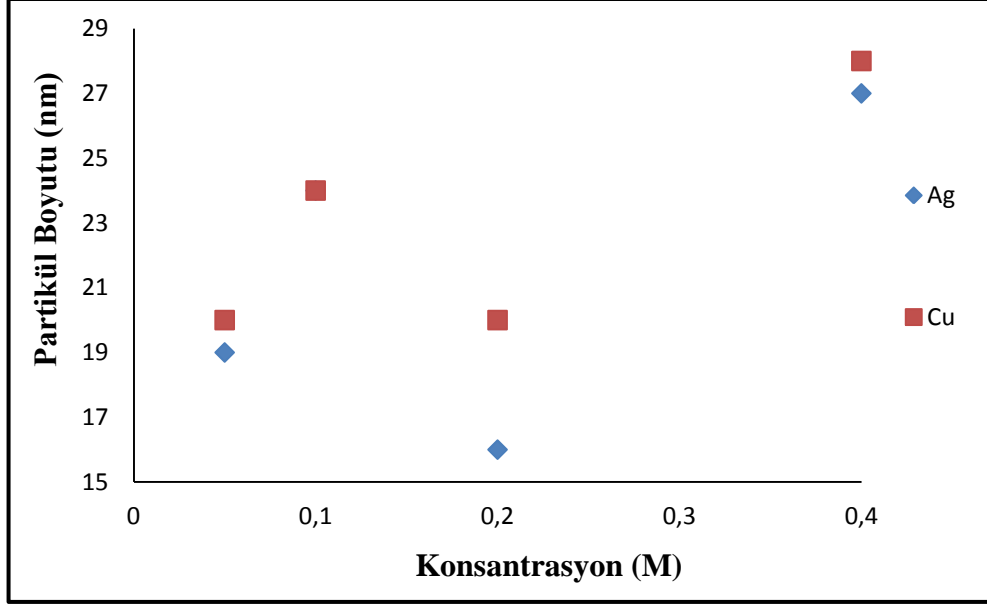
K : 0,85 ile 0,9 arasında değişen sabit değer

λ : Kullanılan X-ışınlarının dalga boyu (Cu Kα1 = 1,541874 Å)

B : Pikin radyan cinsinden genişliği

θ : Bragg açısı

t : Kristal boyutunu ifade etmektedir.



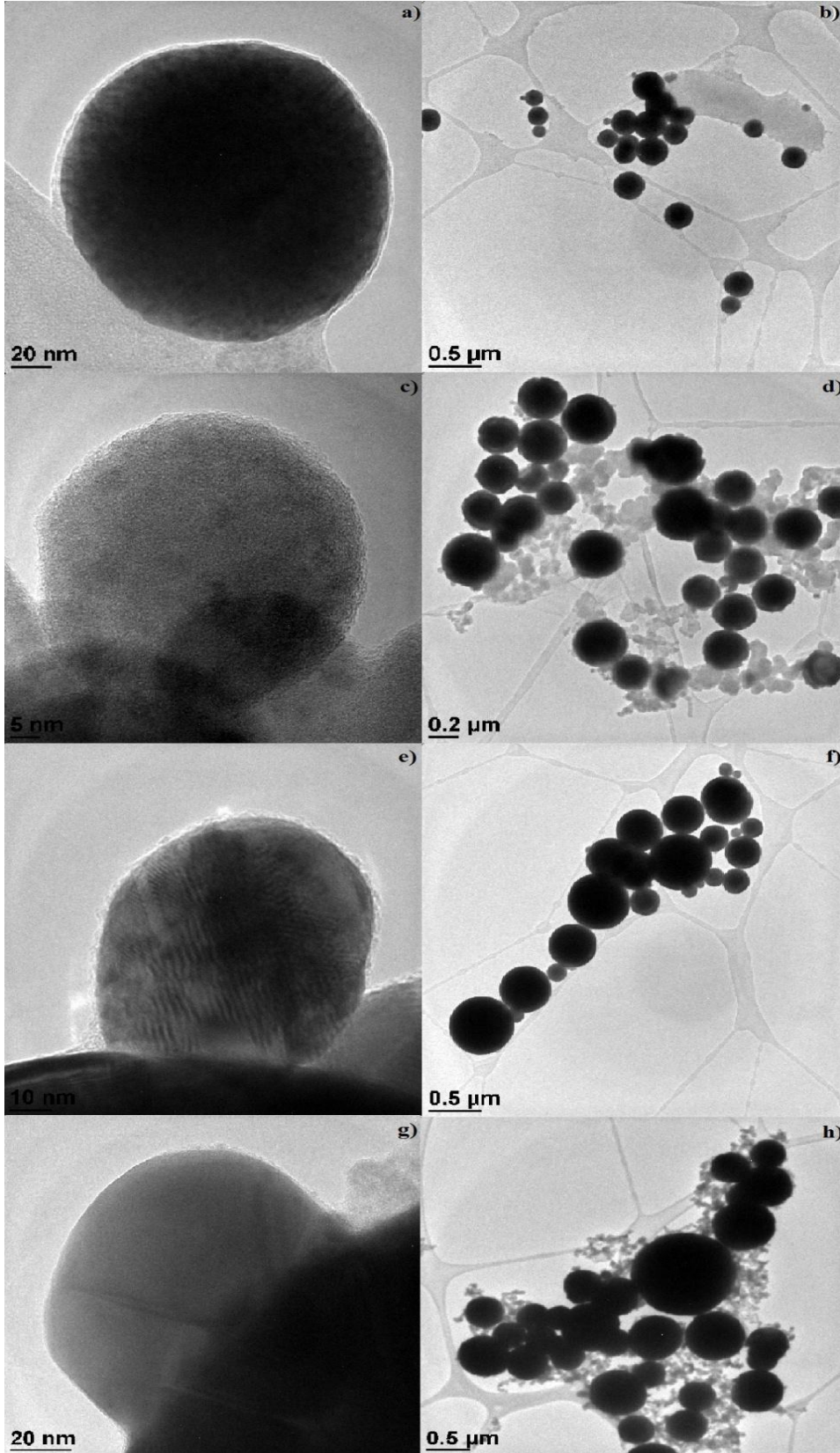
Şekil 5.12 : Konsantrasyon – Partikül boyutu ilişkisi (800 °C, 1,0 l/dak H₂ debisi ve 1,3 MHz).

Şekil 5.12’de farklı konsantrasyonlu başlangıç çözeltilerden üretilen nanopartiküllerin Scherrer Eşitliği (4.5) kullanılarak hesaplanan kristal boyutları; sırasıyla gümüş için 16 nm ile 26 nm arasında bakırın için ise 20 nm ile 28 nm arasında değiştiği belirlenmiştir.

5.5.2 TEM incelemeleri

USP-HR tekniği ile 0,05 M - 0,4 M konsantrasyonlara sahip gümüş nitrat-bakır nitrat başlangıç çözeltilerinden üretilen Ag - Cu nanopartiküllerinin TEM analizleri, FEI Tecnai G² F20 S-TWIN 200kV STEM/TEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Etanol içinde saklanan partiküller öncelikle ultrasonik homojenizatörde tutularak olası aglomerasyonlar yapıdan uzaklaştırılmıştır. Ardından daldırma yöntemiyle bakır gridlere kaplanmıştır. Bu karakterizasyon çalışmalarının sonuçları Şekil 5.13’de verilmiştir.

Şekil 5.13’de verilmiş TEM görüntülerinden [Bknz.a, c, e ve g, 0,5 M, 0,1 M, 0,2 M ve 0,4 M başlangıç çözeltileri] partikül boyutunun 100 nm’nin altında olduğu birincil partiküller açıkça görülmektedir. Ayrıca birincil partiküllerin birleşmesi sonucu oluşan ikincil partiküller [≥ 100 nm, Bknz. b, d, f ve h] açıkça görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta meydana gelen sinterlenme sayesinde boşluklu yapının yerini yoğun partiküle bıraktığı belirlenmiştir.



Şekil 5.13 : 800 °C'de a) - b) 0,05 M c) – d) 0,1 M e) - f) 0,2 M ve g) - h) 0,4 M başlangıç çözeltilerinden elde edilen partiküllerin TEM görüntüleri.

6. REACH TÜZÜĞÜ (EC1907/2006 SAYILI TÜZÜK) KAPSAMINDA GERÇEKLEŞTİRİLEN DENEYLER

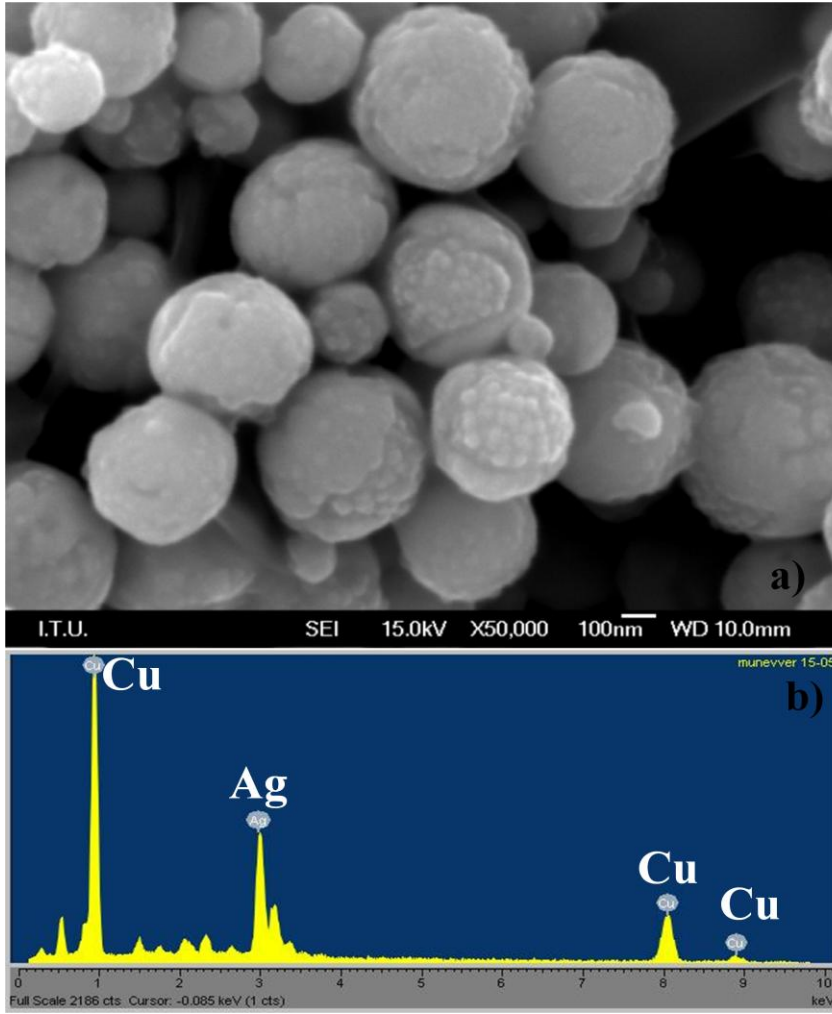
Kimyasalların kaydı, değerlendirmesi, izni ve kısıtlanmasını öngören yeni bir Avrupa Birliği mevzuatı olan REACH (Registration, Evaluation, Restriction and Authorisation of Chemicals) yönetmeliği;

- Çevre ve insan sağlığını, kimyasal kullanımından yüksek düzeyde korumayı sağlamak,
- Kimyasalları piyasaya süren insanları (üretici ve ithalatçı /ihracatçı) kullanım amaçlarına ilişkin risklerin anlaşılması ve yönetiminden sorumlu tutmak,
- Maddelerin AB pazarında serbest hareketini sağlamak,
- AB kimya sanayiinde rekabetin ve yenilikçiliğin artırılması,
- Maddelerin zararlı özelliklerinin değerlendirilmesi için alternatif yöntemlere teşvik etmeyi amaçlamaktadır [64].

Avrupa Birliği' ndeki kimyasal maddelere ilişkin mevcut birçok mevzuatı tek bir çatı altında toplayan REACH Tüzüğü gereğince günlük hayatta kullanılan eşya ve malzemelerde gümüş oranının azaltılması konusunda ki yaklaşımdan dolayı 0,4 M konsantrasyonlu gümüş nitrat – bakır nitrat çözeltileri 1:4 ve 1:8 gümüş:bakır oranları göz önünde bulundurularak hazırlanan başlangıç çözeltilerinden 800 °C redüksiyon sıcaklığında 1,0 l/dak. H₂ debisi ve 5 saatlik redüksiyon süresinde USP-HR tekniği ile nano yapılı gümüş – bakır partikülleri USP-HR tekniği ile üretilmiştir. 0,4 M konsantrasyon değerinde 1:4 gümüş:bakır oranında hazırlanan gümüş nitrat - bakır nitrat başlangıç çözeltilerinden 800 °C redüksiyon sıcaklığında 1,0 l/dak. H₂ debisi ve 5 saatlik redüksiyon süresinde USP-HR tekniği ile üretilen gümüş - bakır partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri Şekil 6.1'de verilmiştir.

0,4 M konsantrasyon değerinde 1:4 gümüş:bakır oranında hazırlanan gümüş nitrat - bakır nitrat başlangıç çözeltilerinden elde edilen nano yapılı gümüş-bakır alaşım partiküllerinin küresel morfolojiye sahip olduğu Şekil 6.1.a'da görülmektedir. Şekil

6.1.b’de ki EDS analizi gümüşün yapıdaki oranının % 24,55 ve bakırın ise % 75,45 olduğunu göstermektedir.

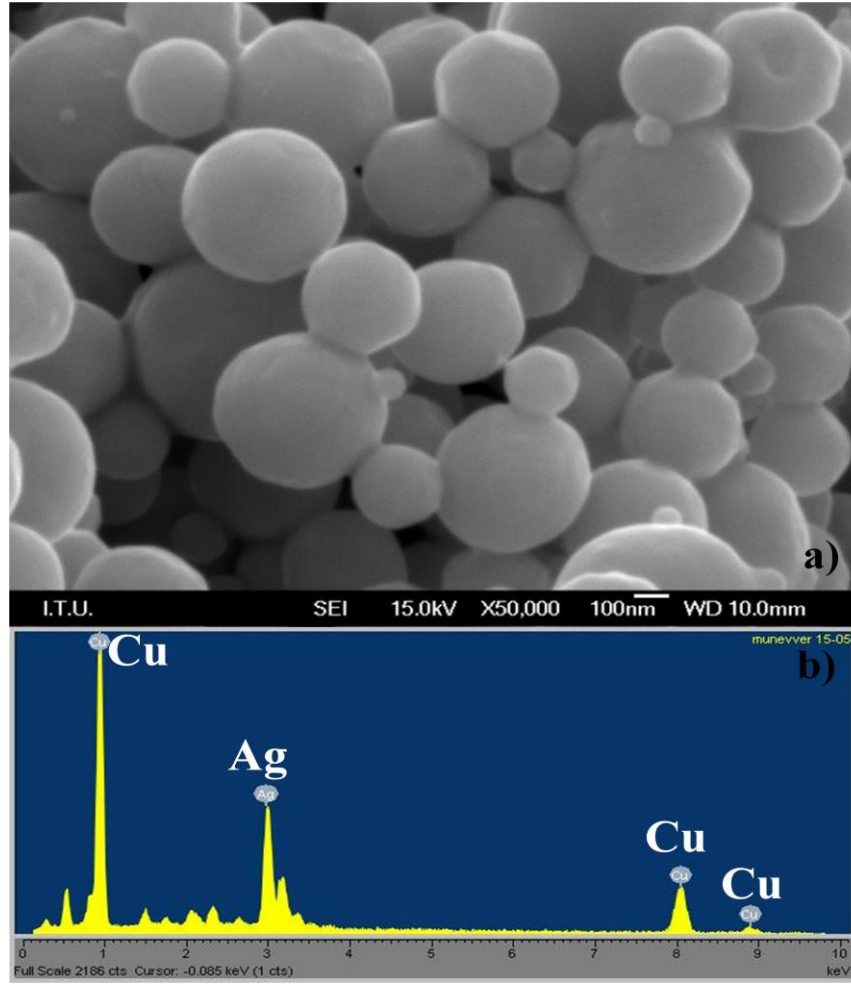


Şekil 6.1 : USP-HR tekniği ile 0,4 M konsantrasyonlu 1:4 Ag:Cu oranı içeren çözeltiden elde edilen Ag-Cu partiküllerin SEM ve EDS görüntüleri (800 °C, 1,0 l/dak H₂ debisi ve 1,3 MHz).

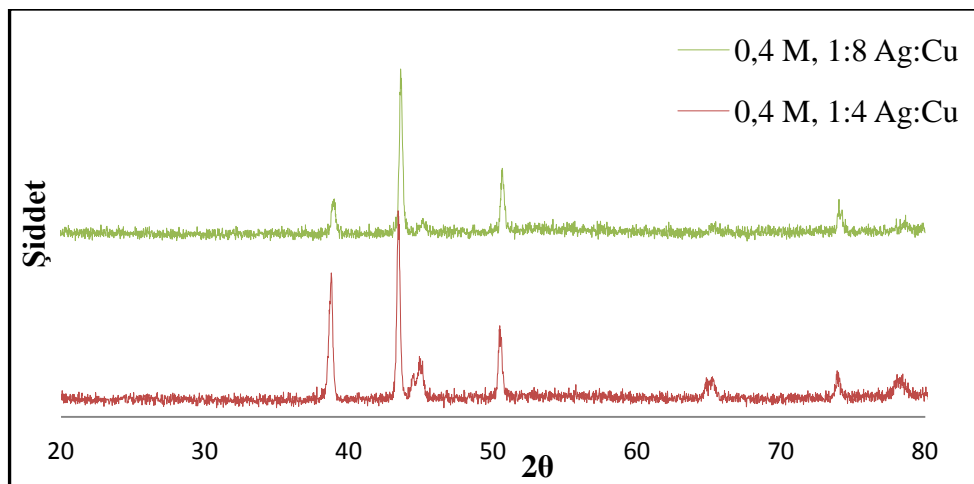
0,4 M konsantrasyon değerinde 1:8 gümüş:bakır oranında hazırlanan başlangıç çözeltisinden 800 °C redüksiyon sıcaklığında 1,0 l/dak. H₂ debisi ve 5 saatlik redüksiyon süresinde USP-HR tekniği ile üretilen gümüş - bakır partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri Şekil 6.2’de verilmiştir.

Şekil 6.2.a’da hidrojen ile 0,4 M konsantrasyonlu 1:8 gümüş:bakır oranı ile hazırlanmış başlangıç çözeltisi kullanılarak USP-HR tekniği ile üretilen partiküllerin küresel yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 6.2.b’de bu partiküllerin EDS analizinde, gümüşün yapıdaki oranının % 11,8 ve bakırın % 88,2 olduğunu göstermektedir.

Buda EDS analiz sonuçlarındaki gümüş ve bakır oranlarının başlangıç çözeltisiyle uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.2 : USP-HR tekniği ile 0,4 M konsantrasyonlu 1:8 Ag:Cu oranı içeren çözeltiden elde edilen Ag-Cu partiküllerin SEM ve EDS görüntüleri (800 °C, 1,0 l/dak H₂ debisi ve 1,3 MHz).



Şekil 6.3 : Azalan gümüş içerikli çözeltiden elde edilen gümüş - bakır nanopartiküllerinin XRD paternleri (800 °C, 1,0 l/dak H₂ debisi ve 1,3 MHz).

Şekil 6.3' deki 1:4 gümüş:bakır oranında hazırlanan gümüş nitrat - bakır nitrat başlangıç çözeltilisinden elde edilen partiküllerin difraksiyon paternleri incelendiğinde 2θ değerlerine göre 38° , 44° , 64° ve 77° 'de oluşan piklerin gümüşü temsil ettiği saptanmıştır. Görülen bu pikler sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) pikleridir. 1:8 gümüş:bakır oranında hazırlanan gümüş nitrat - bakır nitrat başlangıç çözeltilisinden elde edilen partiküllerin difraksiyon paternlerine bakıldığında ise 64° olan gümüş pikinin azalan gümüş miktarından dolayı oluşmadığı görülmektedir. Ayrıca elde edilen bu pikler, nano gümüş partiküllerinin kübik yapıda olduğunu göstermektedir. Paternlerde 43° , 50° ve 74° 'de oluşan piklerin ise bakırı temsil ettiği görülmüştür. Bakırı temsil eden bu pikler sırasıyla (111), (200) ve (220) pikleridir. Elde edilen bu pikler, gümüşde de olduğu gibi kübik yapıyı temsil etmektedir.

7. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

1. Küresel morfolojiye sahip nano yapıda gümüş–bakır alaşım partikülleri, USP-HR yöntemiyle 800 °C redüksiyon sıcaklığında 1,0 l/dak. H₂ debisi, 5 saatlik redüksiyon süresinde ve 1,3 MHz çalışma koşullarında farklı konsantrasyon değerlerindeki başlangıç çözeltilerinden başarı ile üretilmiştir.
2. USP-HR yöntemiyle istenilen boyut ve morfolojideki gümüş–bakır alaşım partiküllerinin üretiminde ineert atmosfer için azot gazı, taşıyıcı/redükleyici gaz olarak ise hidrojen gazları kullanılmıştır.
3. Başlangıç çözelti konsantrasyonunun 0,4 M’den 0,05 M’a düşürülmesiyle ortalama partikül boyutu 364 nm’den 224 nm’ye azalmıştır.
4. Deneysel çalışmalarda üretilen gümüş–bakır alaşım partiküllerinin boyut aralığı, konsantrasyonun 0,05 M olduğu çözelti için 20 nm-100 nm, 0,1 M için 100 nm-450 nm, 0,2 M için 180 nm-1100 nm ve 0,4 M için 50 nm-1050 nm olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar konsantrasyonun artışının tane boyutunu da arttığını göstermektedir.
5. X-ışınları analizinde gümüş ve bakır partiküllerinin kübik yapıda olduğu belirlenmiştir. Scherrer eşitliğine göre 0,05 M, 0,1 M, 0,2 M ve 0,4 M’lık konsantrasyonlar için hesaplanan partikül kristal boyutlarının gümüş için sırasıyla 19,92 nm, 24,3 nm, 15,91 nm ve 27,34 nm iken bakır için de 20,84 nm, 24,05 nm, 20,4 nm ve 28,7 nm olduğu hesaplanmıştır.
6. Nano yapılı gümüş–bakır alaşım partiküllerinin TEM görüntülerinde, 100 nm’den daha küçük boyutlu birincil partiküller ve daha büyük boyutlu ikincil partiküller görülmüştür.
7. AB Parlemantosunun kabul ettiği REACH Tüzüğü doğrultusunda konsantrasyondaki Ag miktarı azaltılarak nanopartiküller başarıyla elde edilmiştir.

7.1 Öneriler

- Nano yapılı gümüş–bakır alaşım partiküllerinin antibakteriyel ve antifungal özellikleri araştırılmalıdır.
- Nano yapılı gümüş–bakır alaşım partiküllerinin gümüş içeriği REACH yönetmeliğine uygun olarak azaltılıp, antibakteriyel ve antifungal özellikleri araştırılmalıdır.

KAYNAKÇA

- [1] **Dikensoy Ö.** (2010). NanoPartiküller ve Plevra, *Plevra Bülteni*, **4**, 7-9.
- [2] **Url-1** <<http://www.cea.fr/UserFiles/File/Nano/Echelle-nanos.jpg>>, alındığı tarih: 05.05.2012.
- [3] **Hahn A., Brandes G., Wagener P. ve Barcikowski S.** (2011). Metal ion release kinetics from nanoparticle silicone composites, *Journal of Controlled Release*, **154**, 164-170.
- [4] **Wang S., Hou W., Wei L. ve Jia H.** (2007). Antibacterial activity of nano-SiO₂ antibacterial agent grafted on wool surface, *Surface & Coatings Technology*, **202**, 460-465.
- [5] **Ahamed M., AlSalhi M.S. ve Siddiqui M.K.J.** (2010). Silver nanoparticle applications and human health, *Clinica Chimica Acta*, **411**, 1841-1848.
- [6] **Santo C.E., Taudte N., Nies D.H. ve Grass G.** (2008). Contribution of copper ion resistance to survival of Escherichia coli on metallic copper surfaces, *Applied and Environmental Microbiology*, **74**, 977-986.
- [7] **Url-2** <<http://vizyon2023.tubitak.gov.tr>>, alındığı tarih: 21.03.2012.
- [8] **Theodore, L. ve Kunz, R.G.** (2005). *Nanotechnology: Environmental Implication and Solutions*, John Wiley&Sons.
- [9] **Shong, C. W., Haur, S. C, Wee ve A. TS.** (2010). *Science at the Nanoscale*, Pan Stanford.
- [10] **Süzer, Ş.** (2005). Metrenin Bir Milyarda Birinde Bilim Ve Teknoloji. *Bilim ve Teknik Yeni Ufuklara, TÜBİTAK*, 6-8.
- [11] **Çıracı, S.** (2006). Nanobilim ve Nanoteknolojide Türkiye'nin Bir Mükemmeliyet Merkezi, *Bilim ve Teknik Yeni Ufuklara, TÜBİTAK, Aralık*, 2-3.
- [12] **Tan, G.** (2012). Nano Ürünler, *Nanobülten*, **15**, 24-25.
- [13] **Ebin, B.** (2008). *Demir Nano-Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi ile Üretimi*, (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [14] **Yazıcı, E.** (2009). *Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniğiyle Küresel Gümüş Nano-Partiküllerinin Üretimi*, (yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [15] **Kavaz, D.** (2011), Nanopartiküller, *Nanobülten*, **Mayıs**, 12-19.
- [16] **Ebin, B. ve Gürmen, S.** (2008). Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri - 1, *Metalurji Dergisi*, **150**, 32-38.

- [17] **Url-3** <<http://www.scribd.com/doc/48714615/36/Nanopartikuller#page=32>>, alındığı tarih: 07.03.2012.
- [18] **Sanchez, F. ve Sobolev, K.** (2010). Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials*, **24**, 2060-2071.
- [19] **Ram, K., M., Andreescu, S. ve Ding, H.** (2011). *Nanotechnology for Environmental Decontamination*, McGraw Hill Companies.
- [20] **Castro, C.L.D. ve Mitchell, B.S.** (2002). *Nanoparticles from Mechanical Attrition, Baraton, M. I., Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*, New Orleans: American Scientific Publishers, 1-3.
- [21] **Url-4** <<http://www.dem-solutions.com/company/news.php?y=2010>>, alındığı tarih: 26.03.2012.
- [22] **Url-5** <<http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1710>>, alındığı tarih: 25.03.2012.
- [23] **Ansari, A.A., Khan, M.N., Alhoshan, M., Aldwayyan, A.S. ve Alsalhi, M.S.** (2010). *Nanostructured Materials Classification, Properties and Fabrication*, Nova Science Publishers.
- [24] **Wolfgang, L.** Bottom-up Methods for Making Nanotechnology Products, <<http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1079>>, alındığı tarih: 24.03.2012.
- [25] **Url-6** <<http://www.docstoc.com/docs/106441910/Nanocomposites>>, alındığı tarih: 15.05.2012.
- [26] **Ward, M., B., Brydson R. ve Cochrane.** (2006). Mn nanoparticles produced by inert gas condensation. *Journal of Physics: Conference Series*, **26**, 296-299.
- [27] **Ceylan, A., Abdul K. R. ve Ismat Shah S.** (2007). Inert gas condensation of evaporated Ni and laser ablated CoO. *Journal Of Applied Physics*, **101**, 294-302.
- [28] **Stopić S., Friedrich B., Raić K., Husović T.V. ve Dimitrijevic M.** (2008). Characterisation of nano-powder morphology obtained by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Metallurgy*, **14**, 41-54.
- [29] **Song Y.L., Tsai S.C., Chen C.Y., Tseng T.K., Tsai C.S., Chen J.W. ve Yao Y.D.** (2004). Ultrasonic spray pyrolysis for synthesis of spherical zirconia particles. *Journal of the American Ceramic Society*, **87**, 1864-1871.
- [30] **Fortunato M.E., Rostam-Abadi M. ve Suslick K.S.** (2010). Nanostructured Carbons Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Chemistry Materials*, **22**, 1610-1612.
- [31] **Liu K., Yang B.F., Yan H., Fu Z. ve Wen M.** (2008). Strong room-temperature ultraviolet emission from nanocrystalline ZnO and ZnO: Ag films grown by ultrasonic spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, **255**, 2052-2056.

- [32] **Singh, P., Kumar A. ve Kaur D.** (2007). Growth and Characterization of ZnO Nanocrystalline Thin Films and Nanopowder Via Low-Cost Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Journal of Crystal Growth*, **306**, 303-310.
- [33] **Url-7** <<http://www.sonozap.com/nebulizer.htm>>, alındığı tarih: 26.04.2012.
- [34] **Peskin R. ve Raco R.** (1963). Ultrasonic atomization of liquids. *Journal of Acoustical Society of America*, **33**, 1010-1014.
- [35] **Janackovic, D., Jokanovic V., Gvozdenovic L. K. Ve Uskokovic D.** (1998). Synthesis of mullite nanostructured spherical powder by ultrasonic spray pyrolysis. *Nanostructured Materials*, **10**, 341-348.
- [36] **Brinker, C. J. ve Scherer, G. W.** (1990). *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Pres.
- [37] **Jung D.S., Lee H.M., Kang Y.C. ve Park S.B.** (2011). Air-stable silver-coated copper particles of sub-micrometer size. *Journal of Colloid and Interface Science*, **364**, 574-581.
- [38] **Gürmen, S.** (2005). Recovery of Nano-Sized Cobalt Powder from Cemented Carbide Scrap. *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, **29**, 343-350.
- [39] **Konarova, M. S. ve Taniguchi, I.** (2008). Preparation of LiFePO₄/C composite powders by ultrasonic spray pyrolysis followed by heat treatment and their electrochemical properties. *Materials Research Bulletin*, **43**, 3305-3317
- [40] **Liu, M., Zhou, M.L., Zhai, L.H., Liu, D.M., Gao, X. ve Liu, W.** (2003). A newly designed ultrasonic spray pyrolysis device to fabricate YBCO tapes, *Physica C*, **386**, 366–369.
- [41] **Wee A.T.S., Sow C.H. ve Chin, W.S.** (2010). *Science At The Nanoscale*, Pan Stanford Publishing, 202-203.
- [42] **Rao C.M.R., Müller A., Cheetham A.K.** (2004). The Chemistry of Nanomaterials Synthesis, *Properties and Applications*, Wiley-VCH, 6-8.
- [43] **Bulut, E.** (2007). *Gümüş Nanopartiküllerin Polifenollerle Sentezi ve Karakterizasyonu*, (yüksek lisans tezi), Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [44] **Malachová, K., Praus, P., Rybková, Z. ve Kozák, O.** (2011). Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. *Applied Clay Science*, 642-645.
- [45] **Özkal, B.** (2010). ZnO ve Ag nano partikül ve nano fiberlerinin üretimi ve bu tozlardan hareketle antibakteriyel polimer matrisli kompozit yapıların enjeksiyon kalıplama yöntemiyle geliştirilmesi, *TÜBİTAK Proje Kapanış Raporu*.
- [46] **Url-8** <<http://www.marubeni-sunnyvale.com/antibacterial.html>>, alındığı tarih; 08.04.2012.
- [47] **Ashby, M. F., Ferreira-Daniel, P. J. ve L.Schodek.** (2009). *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*, Elsevier Ltd.

- [48] **Khanna, P. K., Gaikwad, S., Adhyapak, P. V., Singh, N. ve Marimuthu, R.** (2007). Synthesis and characterization of copper nanoparticles, *Materials Letters*, **61**, 4711-4714.
- [49] **Dadgostar, N.** (2008). *Investigations on colloidal synthesis of copper nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system*, (yüksek lisans tezi), Ontario, Canada : University of Waterloo.
- [50] **Url-9** <<http://www.nanomaterialstore.com/nano-copper.php>>, alındığı tarih: 20.05.2012.
- [51] **Kawashita, M., Tsuneyama, S., Miyaji, F., Kokubo, T., Kozuka, H. ve Yamamoto, K.** (2000). Antibacterial silver - containing silica glass prepared by sol-gel method. *Biomaterials*, **21**, 393-398.
- [52] **Toshikazu, T.** (1999). *Inorganic Mater*, **6**, 505-511.
- [53] **Ripp, S. ve Sayler G. S.** (2007). Biosensors, advanced bioreporter technologies for targeted sensing of chemical and biological agents, Center For Environmental Biotechnology. *Sensors and Actuators B:Chemical*, **123**, 922-928.
- [54] **Ren, X., Mena X., Chen D., Tang F. ve Jiao J.** (2005). Using silver nanoparticle to enhance current response of biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, **21**, 433-437.
- [55] **Qin Y., Chen L. ve Shen H.** (1997). In-situ X-ray diffraction examination of nanocrystalline Ag₃₇Cu₆₃ powders synthesized by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, **256**, 230-233.
- [56] **Pingali K.C., Rockstraw F.A. ve Deng S.** (2005). Silver Nanoparticles from ultrasonic spray pyrolysis of aqueous silver nitrate. *Aerosol Science and Technology*, **39**, 1010-1014.
- [57] **Stopic S., Dvorak P. ve Friedrich B.** (2006). Synthesis of spherical nanosized silver powder by ultrasonic spray pyrolysis. *Metall-Forschung*, 299-304.
- [58] **Guo Z., Fang J., Wang L. ve Liu W.** (2007). Fabrication of Superhydrophobic Copper by Wet Chemical Reaction. *Thin Solid Films*, **515**, 7190-7194.
- [59] **Li Z.Y., Gong P.W. ve Zhai Y.C.** (2008). Effect of granularity on anti-oxidizing ability of copper nano – powder. *Journal of Iron and Steel Research, International*, **14**, 126-129.
- [60] **Baloğlu A.** (2008). *Alüminyum alaşımlarına anodik oksit filmi içerisine gümüş katılması yolu ile antibakteriyel özellik kazandırılması*, (yüksek lisans tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [61] **Shia X., Wang S., Duanb X. ve Zhang Q.** (2008). Synthesis of nano Ag powder by template and spray pyrolysis technology. *Materials Chemistry and Physics*, **112**, 1110-1113.
- [62] **Valodkar M., Modi S., Pal A. Ve Thakore S.** (2011). Synthesis and antibacterial activity of Cu, Ag and Cu-Ag alloy nanoparticles: A green approach. *Materials Research Bulletin*, **46**, 384-389.
- [63] **Priya C.S. ve Velraj G.** (2012). Synthesis and characterization of nano and micro copper doped conducting polymer. *Materials Letters*, **77**, 29-31.

[64] **Url-10** <http://reach.immib.org.tr/web/index.php?option=com_frontpage&Itemid=1>, alındığı tarih : 10/07/2012.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Münevver KÖROĞLU
Doğum Yeri ve Tarihi: Karabük 17/08/1988
Adres: Acıbadem Mah. İkbalçeşme Sok. Eruçar Ap. 16/5
Kadıköy/İSTANBUL 34718
E-Posta: mnvvrkoroglu@gmail.com
Lisans: Sakarya Üniversitesi

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Production of Nanostructured Silver-Copper (Ag-Cu) Alloy Particles Via Ultrasonic Spray Pyrolysis and Hydrogen Reduction (USP-HR)

Köroğlu M., Dermenci K.B., Toparlı Ç., Ebin B., Akarsubaşı A.T., Gürmen S.

8th Nanoscience and Nanotechnology Congress

[Abstract:0635][PP-088][A-1 Nanoparticles]