

ULTRASONİK SPREY PİROLİZ TEKNİĞİ: NiO/ZnO ve Ni/ZnO NANOKOMPOZİT PARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ

Duygu YEŞİLTEPE

İstanbul Teknik Üniversitesi,

İlayda KOÇ

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi,

Sebahattin GÜRME

İstanbul Teknik Üniversitesi

İstanbul Teknik Üniversitesi

ÖZET

Bu çalışmada; yüksek safiyetteki metal tuzlarının çözeltilerinden hareketle Ultrasonik Sprey Piroлиз (USP) tekniği ile tek adımda nanokompozit partiküllerinin üretimi ve yapısal karakterizasyonuna deney ortamının etkisi incelenmiştir. Nikel nitrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ve çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) tuzlarından hazırlanan 0,4 M başlangıç çözeltisinden 800°C sıcaklıkta sırasıyla hava ve hidrojen ortamında ve 1,3 MHz ultrasonik frekans altında NiO/ZnO nanokompozit ve Ni/ZnO nanokompozit partikülleri üretilmiştir. Üretilen nanokompozit partiküllerinin faz analizleri için X-ışınları difraktometresi (XRD), partiküllerin boyut ve morfolojilerinin tespiti için taramalı elektron mikroskobu (SEM), partiküllerin ihtiva ettiği elementlerin kalitatif oranlarını belirlemek için de enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: NiO/ZnO ve Ni/ZnO nanokompozit partikülleri, Ultrasonik Sprey Piroлиз Tekniği.

ABSTRACT

In this study; the effect of the experimental environment on the production and structural characterization of the nanocomposite particles was investigated by ultrasonic spray pyrolysis (USP) technique from the solutions of high purity metal salts. The initial solution of 0.4 M prepared from the salts of nickel nitrate ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) and zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) was respectively heated at

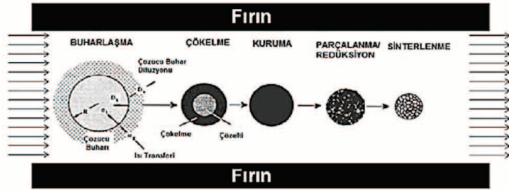
800 °C in the air and hydrogen environment and 1.3 MHz ultrasonic frequency, NiO/ZnO nanocomposite and Ni/ZnO nanocomposite particles were obtained. X-ray diffractometry (XRD) was used for the phase analysis of the nanocomposite particles produced, scanning electron microscopy (SEM) for the determination of the size and morphology of the particles, and energy dispersive spectroscopy (EDS) for determining the qualitative proportions of the elements contained in the particles.

Keywords: NiO/ZnO ve Ni/ZnO nanocomposite particles, ultrasonic spray pyrolysis.

1. GİRİŞ

21. yüzyılın devrimi olarak tanımlanan "Nanoteknoloji" kavramı, üretilen nano boyuttaki malzemelerin özelliklerinin geleneksel malzemelere oranla ne kadar değişebileceğinin fark edilmesiyle günümüzün gelecek vaad eden teknolojisi haline gelmiştir. Gelişen teknoloji sayesinde verimi ve güvenilirliği artan karakterizasyon ve üretim uygulamaları, keşfedilecek çalışma alanları ve yeni özellikleri ortaya çıkarılacak pek çok malzemeye ön ayak olmuştur. Malzemelerin nanometre ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin belirlenmesi ve kontrolü amacıyla fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesi de nanoteknoloji kapsamında incelenmektedir. Nanoteknolojinin kapsamında incelenen nano boyutlu partiküller/malzemeler, 100 nm ve daha küçük boyuta sahip olan partiküller/malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Malzemelerin sahip olduğu pek çok özellik nano ölçek mertebesinde değişmektedir. Bunun nedeni, nanometre mertebesindeki malzemelerin özelliklerinin kuantum mekaniği ile kontrol edilmesi olarak açıklanmaktadır. Nano ölçekteki partiküllerin üretimi, karakterizasyonu, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi ile bu yapıların üstün özelliklerinin açığa çıkması hedeflenir. Bu hedef doğrultusunda daha dayanıklı, hafif ve kompakt bir yapıya sahip nanopartiküllerin optik, manyetik, katalitik, elektronik gibi pek çok özelliği de gelişim göstermektedir [1-3]. Nanopartiküller; kimyasal buhar biriktirme, sol-jel, termal buharlaştırma, hidrotermal ve ultrasonik spre y piroliz (USP) yöntemleri ile üretilmektedir [4]. USP yöntemi, küresel ve aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu tozların tek adımda üretilmesine imkan veren aşağıdan yukarı yaklaşımı içinde tanımlanan çok yönlü bir yöntemdir. Ayrıca metalik ve intermetalik bileşikler ile seramik malzemelerin hazırlanmasında da

USP yöntemi kullanılabilir. USP yöntemi ile toz üretiminde etkin mekanizma; bir reaktörün içinde atomize edilen çözeltinin damlacıklarının kuruması, damlacıkların büzülmesi, termal parçalanma ve redüksiyonu, ve nihai ürünün sinterlenmesi gibi işlemler USP yönteminin temel adımlarını oluşturmaktadır (Bknz. Şekil 1) [5].



Şekil 1. USP yönteminde damlacık-partikül dönüşüm mekanizması [3,6]

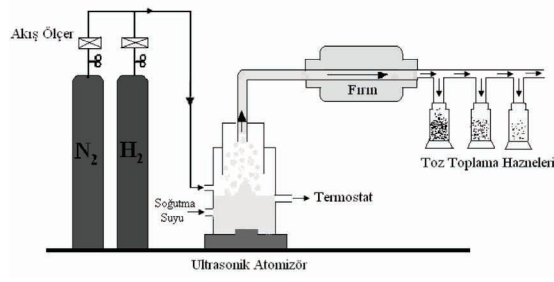
USP tekniğinde nihai ürünün özellikleri, çözelti konsantrasyonu, sıcaklık, ultrasonik atomizörün frekansı ve taşıyıcı gaz debisi ile değişmektedir.

Çinko oksit (ZnO), oda sıcaklığında 3.37 eV geniş bant aralığına sahip bir yarı iletken malzemedir [7]. Eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğu için elektronik, piezoelektrik [8] ve optik cihazların [9] yanı sıra gaz sensörleri [10], biyosensörler [11, 12], güneş pilleri [13] gibi birçok alanda kullanılmaktadır [14]. Nikel (Ni) ise yüksek manyetik [15] ve katalitik [16] özelliği, korozyon direnci [17] ve elektrik iletkenliği ile dikkat çekmektedir. Nano yapıları nikel oksit (NiO), istikrarlı bir geniş band aralığı (3,6-4,0 eV) ile p-tipi yarı iletken bir malzemedir. Son zamanlarda NiO malzemeler teknolojik alanlarda dönüş vanaları, manyetik kayıt, dirençli rastgele erişim belleği, elektrokromik, süperkapasitör, alkali pil, fotokatalizör, adsorbanlar vb. gibi çok çeşitli potansiyel uygulamalarda kullanılabilmesi nedeniyle oldukça büyük ilgi görmektedir. [18,19]. İlk nanokompozit terimi, 1980li yılların başlarında ortaya atılmıştır. Bu genel tarife göre nanokompozit, en az bir fazın nano boyutta olduğu çok fazlı bileşiklerdir. Nanokompozitler ise, içerdiği farklı yapı ve bileşimler sebebiyle nanomalzemelerden farklı yeni malzemeler oluşturarak eşsiz özellikler sağlarlar [20,21]. Nanokompozit metal oksitler ilginç yapısal, elektriksel, optik ve fotokatalitik özellikleri nedeniyle bu günlerde dikkat çekmektedir. Nanoflakes içeren bakır oksit (CuO)-çinko oksit (ZnO) kompozitler, saf ZnO nanopartiküller ile karşılaştırıldığında daha iyi şeffaflık ve fotoluminesans (PL) özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bu optoelektronik cihazlarda uygulama için önemlidir. Ni/ZnO ve NiO/ZnO nanokompozit partikülleri, başta enerji (piller) ve petrokimya sektörleri (kükürt tutucu) olmak üzere pek çok uygulama alanında kullanım bulmaktadır [22-24].

Bu çalışmada, NiO/ZnO ve Ni/ZnO nanokompozit partikülleri, USP yöntemi ile tek adımda üretilmiş ve partikül karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, nanokompozit partiküllerinin üretimi için yüksek safiyette nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve çinko nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) tuzlarından hazırlanan 0,4 M başlangıç çözeltisi kullanılmıştır. Deney ortamının etkisini incelemek için 800°C sıcaklıkta sırasıyla hava ve hidrojen ortamında olmak üzere deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneğinin genel görünümü Şekil 2'de [25] verilmiştir. Hava ortamında gerçekleştirilen deneysel çalışmada; ultrasonik atomizör vasıtasıyla elde edilen aerosol, tüp fırına hava ile taşınmıştır. Fırın içerisinde 800°C ' de gerçekleşen termal parçalanma sonucunda NiO/ZnO nanokompozit partikülleri fırın çıkışındaki gaz yıkama şişelerinde toplanmıştır. Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin üretimine yönelik hidrojen ortamında gerçekleştirilen deneyde; ultrasonik atomizörü çalıştırıp partikül üretimine başlamadan önce sistemden oksijeni uzaklaştırmak için fırın sıcaklığı redüksiyon sıcaklığına çıkıncaya kadar sistemden azot gazı (N_2) geçirilmiştir. Başlangıç çözeltisinin atomizasyonu sonucu oluşan aerosol, fırın ortamına 0,5 l/dak. akış debisindeki yüksek saflıktaki taşıyıcı ve redükleyici H_2 gazı ile taşınmış ve redüklenmiştir. Fırın içerisinde gerçekleşen redüksiyon sonucunda Ni/ZnO nanokompozit partikülleri üretilmiştir. 1,3 MHz frekans değerine sahip ultrasonik atomizör çalışırken çözelti sıcaklığını sabit tutmak amacıyla su soğutmalı termostat kullanılmıştır. Oluşan aerosol damlacıklarının atomizörden fırına, fırından da toplama şişelerine taşınması için kuvars tüp ve çeşitli bağlantı ekipmanlarından, sisteme verilen gazların akış debisini ölçmek için ise akış ölçerlerden faydalanılmıştır.



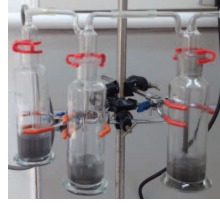
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 2.

a) Deney düzeneğinin şematik,

b) Genel görünümü

- 1)Atomizör
- 2)Atomizör güç kaynağı
- 3)Soğutma sistemi
- 4)Fırın
- 5)Akış ölçer
- 6)Kuvars tüp
- 7)Toz toplama şişeleri,

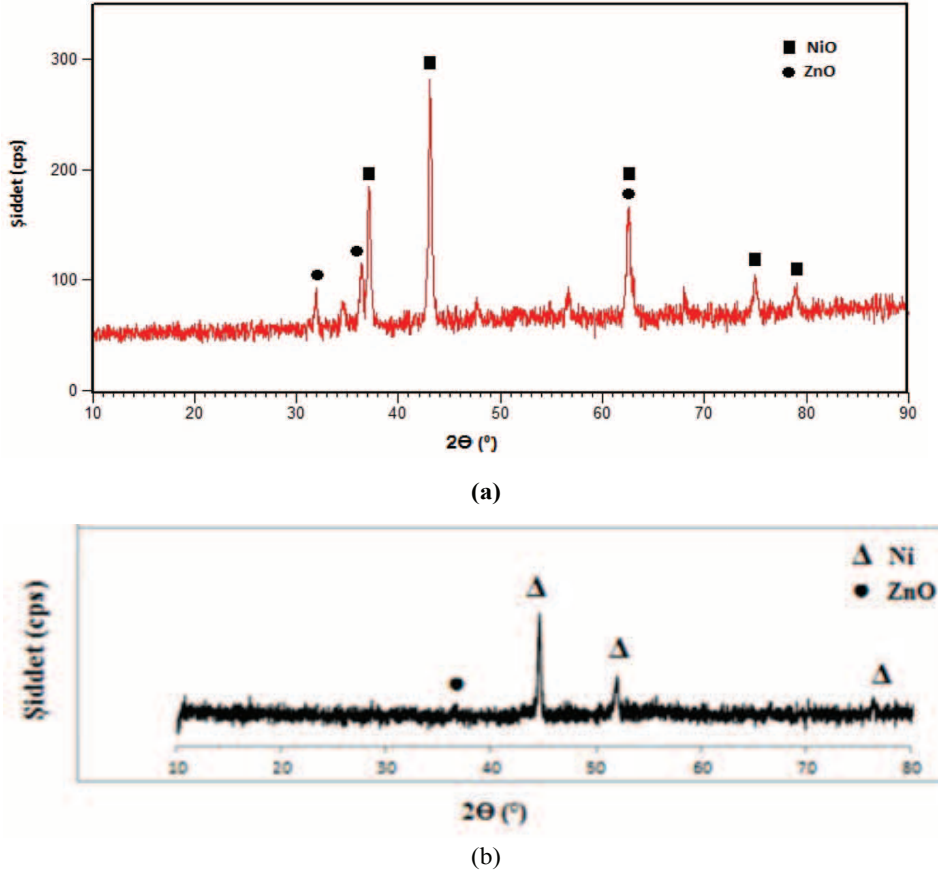
c) Gaz yıkama şişelerinde toplanmış NiO/ZnO, d) Ni/ZnO nanokompozit partiküller.

Deneyisel çalışmalarda elde edilen NiO/ZnO ve Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin karakterizasyon çalışmaları kapsamında; faz ve kristal yapı analizi X-ışınları difraktometresi (Rigaku marka XRD), partiküllerin mikroyapısal karakterizasyonu ve kimyasal bileşimleri ise taramalı elektron mikroskobu (Jeol Marka FEG SEM-EDS) ile incelenmiştir.

3. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

3.1. X-Işınları Difraksiyonu ile Faz Analizi

0,4 M başlangıç çözeltilerinden 800°C termal parçalanma ve redüksiyon sıcaklığında (0,5 l/dak. akış debisindeki sırasıyla hava ve hidrojen gazı ortamlarında) üretilmiş NiO/ZnO ve Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin X-ışınları difraksiyonu ile faz analizi sonuçları Şekil 3'de verilmiştir.



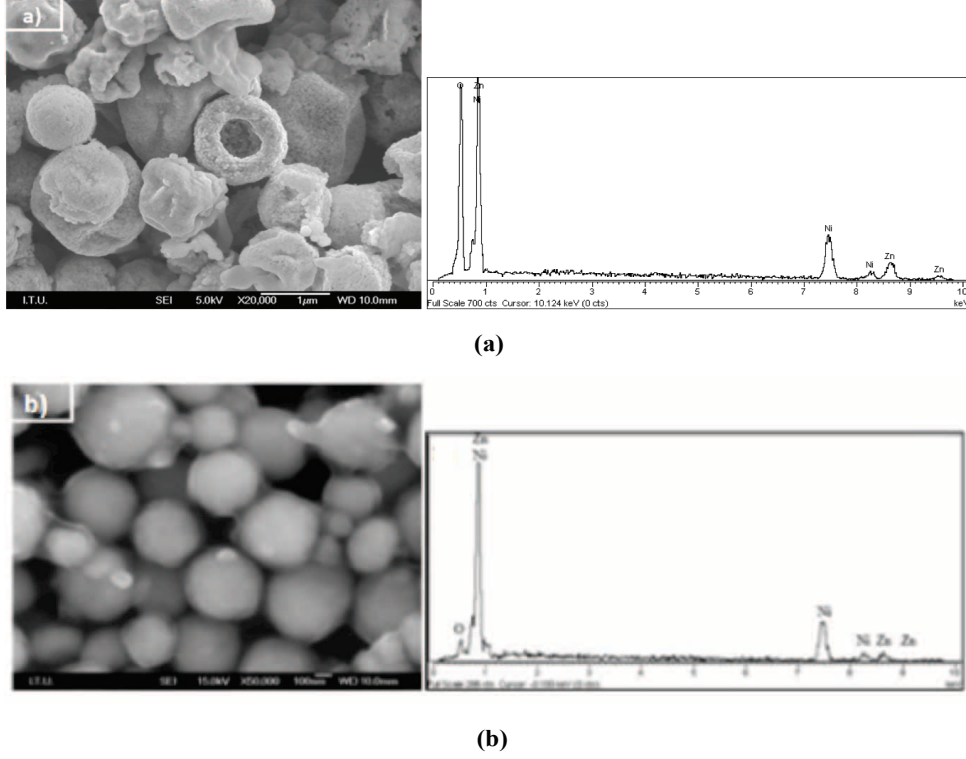
Şekil 3. a- NiO/ZnO, b- Ni/ZnO nanokompozit partiküllerin X ışınları difraksiyon paternleri.

Şekil 3a' daki NiO/ZnO nanokompozit partiküllerine ait difraksiyon paternleri incelendiğinde; 32°, 36,5° ve 63°' de yer alan piklerin çinko oksidi (ZnO) temsil ettiği görülmektedir (JCPDS No: 01-075-1526). ZnO' e ait olan piklerin kristal yapısı hegzagonaldir ve sırasıyla (100), (101) ve (103) düzlemlerinde yer almaktadır. 37°, 43°, 62,6°, 75°, 79°' de yer alan piklerin ise nikel okside (NiO) ait olduğu belirlenmiştir (JCPDS No: 01-089-7130). Bu piklerin kristal yapısı kübiktir ve sırasıyla (111), (200), (220), (311) ve (222) düzlemlerinde yer almaktadır.

Şekil 3 (b)' deki Ni/ZnO nanokompozit partiküllerine ait difraksiyon paternleri incelendiğinde 36,3°'de yer alan pikin kristal yapısı hegzagonal ve (101) düzleminde yer alan çinko oksite (ZnO) ait olduğu belirlenmiştir. 44,4°, 51,7° ve 76,1°'de yer alan pikler ise nikel (Ni) temsil etmektedir. Bu piklerin kristal yapısı kübiktir ve sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemlerinde yer almaktadır.

3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri (SEM-EDS)

NiO/ZnO ve Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin boyut, morfoloji ve kimyasal bileşim açısından incelendiği taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve EDS analiz sonuçları Şekil 4' de verilmiştir.



Şekil 4. USP yöntemi ile üretilmiş nanokompozit partiküllerin SEM görüntüleri ve EDS analizi sonuçları (a) NiO/ZnO (b) Ni/ZnO

Şekil 4a'da NiO/ZnO nanokompozit partiküllerinin SEM görüntülerinden, küresele yakın morfolojiye sahip kırık ve deforme olmuş yapıların yanı sıra, NiO nanopartiküllerin oyuk bir yapı oluşturduğu görülmektedir. Şekil 4b' de Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin küresel morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Partikül boyutlarının 470 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobunda yapılan EDS analizi sonuçlarına göre yapıların nikel, çinko ve oksijenden oluştuğu belirlenmiştir. Oksijen oranının, NiO/ZnO nanokompozit yapısında daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Yüksek safiyetteki Ni-Zn nitrat tuzlarından hazırlanan 0,4M konsantrasyonundaki başlangıç çözeltisinden USP yöntemi ile 1,3 MHz ultrasonik frekans altında, 800°C termal parçalanma/redüksiyon sıcaklığında sırasıyla hava ortamında gerçekleştirilen 2 saatlik deney süresinde NiO/ZnO nanokompozit partikülleri, H₂ ortamında gerçekleştirilen deneyde ise Ni/ZnO nanokompozit partikülleri küresele yakın morfolojide üretilmiştir. Üretilen nanokompozit partiküllerinin birincil ve ikincil partiküllerden oluştuğu belirlenmiştir. Yapılan XRD faz analizleri sonucunda elde edilen XRD paternlerinden nanokompozit partiküllerin yapısında kübik NiO, hegzagonal ZnO ve kübik Ni fazları tespit edilmiştir. Üretilen NiO/ZnO nanokompozit partiküllerinin kabukları NiO' den oluşan oyuk ve küresele yakın, Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin ise küresel morfolojiye sahip olduğu SEM incelemeleri sonucunda belirlenmiştir. SEM-EDS analizleri sonuçlarında yapıların Ni, Zn ve O'den oluştuğu tespit edilmiştir. Ni/ZnO ve NiO/ZnO nanokompozit partikülleri, nano yapılarının getirdiği avantajdan (partikül boyutu, yüzey alanı) dolayı petrokimya alanında kükürt tutucu olarak potansiyel kullanım alanına sahiptir.

KAYNAKLAR

1. Çıracı, S., Süzer, Ş. Erdemir, A., Dağ, Ö., Bengü, E., Bayındır, M., İlday, Ö., Senger, T., Dana, A., Aydınli, A., Gemici, Z., Yılgör, İ., Özgür, H., Yeşilyurt, Ö., Durgun, E., Kocabaş, A., Köylü Ö., Gürsen, İ. (2006). Türkiye’de Nanoteknoloji. Bilim ve Teknik Dergisi - Yeni Ufuklara, 469, 1-23.
2. Gürmen, S., Stopic, S., Friedrich, B. (2006). Synthesis of Nanosized Spherical Cobalt Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis. Material Research Bulletin. 41, 1882-1890.
3. Koç, İ. (2013). Ni/ZnO Nanokompozit Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniğiyle Üretimi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
4. Yılmaz, S., McGlynn E., Bacaksız, E., Cullen, J., Chellappan, R. K. (2012). Structural, Optical and Magnetic Properties of Ni-doped ZnO Micro-rods Grown by The Spray Pyrolysis Method. Chemical Physics Letters, 526, 72-76.
5. Gürmen, S., Ebin, B. (2008). Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1. Metalurji Dergisi, 150. Sayı, s. 31-38.
6. Messing, G., Zhang, S., Jayanthi, G. (1993). Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. Journal of American Ceramic Society, 76, 2707-2726
7. K. Prasad, Anal K. Jha (2009). ZnO Nanoparticles: Synthesis and Adsorption Study. Natural Science Vol.1, No.2, 129-135.
8. Wang, Z.L. (2008) Energy Harvesting for Self-powered Nanosystems. Nano Res, 1, 1-8.
9. G.-C. YiT. Yatsui, M. Ohtsu (2011). ZnO Nanorods and Their Heterostructures for Electrical and Optical Nanodevice Applications. Comprehensive Nanoscience and Technology, Pages 335–374 Volume 1.
10. Han, B., Liu, X., Xing, X., Chen, N., Xiao, X., Liu, S., Wang, Y. (2016). A High Response Butanol Gas Sensor Based on ZnO Hollow Spheres. Sensors and Actuators B: Chemical Volume 237, Pages 423–430.
11. Tereshchenko, A., Bechelany, M., Viter, R., Khranovskyy, V., Smyntyna, V., Starodub, N., Yakimova, R. (2016). Optical Biosensors Based on ZnO Nanostructures: Advantages and Perspectives. A review. Sensors and Actuators B: Chemical Volume 229, Pages 664–677.
12. Bhat, S. S., Qurashi, A., Khanday, F. A. (2016). ZnO Nanostructures Based Biosensors for Cancer and Infectious Disease Applications: Perspectives, Prospects and Promises. TrAC Trends in Analytical Chemistry, <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2016.10.001>.
13. Abbasi, H. Y., Habib, A., Tanveer, M. (2017). Synthesis and characterization of nanostructures of ZnO and ZnO/Graphene composites for the application in hybrid solar cells. Journal of Alloys and Compounds Volume 690, Pages 21–26.
14. Hassan, M., Afify, A. S., Ataalla, M., Mohammed, A., Staneva, A., Dimitriev, Y., Tulliani, J. M. (2016). Preparation and Characterization of A Zinc Oxide nanopowder Supported onto Inorganic Clay. Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 51, 168-172.
15. Fan, D., Feng, J., Zhang, S., Lv, X., Gao, T., Xie, J., Liu, J. (2016). Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Ni and Co Nanoparticles Encapsulated by Few-layer h-BN. Journal of Alloys and Compounds 689 153e160.
16. Yang, X. J., Li, L. L., Sang, W. L., Zhao, J. L., Wang, X. X., Yu, C., Zhang, X.H., Tang, C. C. (2017). Boron Nitride Supported Ni Nanoparticles as Catalysts for Hydrogen Generation From Hydrolysis of Ammonia Borane. Journal of Alloys and Compounds Volume 693, Pages 642–649.
17. Sheu, H. H., Lee, H. B., Jian, S. Y., Hsu, C. Y., Lee, C. Y. (2016). Investigation on the corrosion resistance of trivalent chromium conversion passivate on electroplated Zn–Ni alloy. Surface and Coatings Technology Volume 305, Pages 241–248.
18. Sharma, R. K., Kumar, D., Ghose, R. (2016). Synthesis of Nanocrystalline ZnO–NiO Mixed Metal Oxide Powder by Homogeneous Precipitation Method. Ceramics International 42, 4090–4098.
19. Ravikumar, P., Kisan, B., Perumal, A. (2016). Thickness dependent ferromagnetism in thermally decomposed NiO thin films. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 418, Pages 86–91.
20. Knauth, P., Schoonman, J. (2008). Nanocomposites: Ionic Conducting Materials and Structural Spectroscopies, Springer.
21. Ajayan, P. M., Schadler, L. S., Braun, P. V. (2003). Nanocomposite Science and Technology. Weinheim: WILEY-VCH.
22. Kim, K. H., Yoshihara, Y., Abe, Y., Kawamura, M., Kiba, T. Morphological Characterization of Sphere-like Structured ZnO-NiO Nanocomposites with Annealing Temperatures. Materials Letters, Volume 186, 1 January 2017, Pages 364–367.
23. Huang, Y., Chena, X., Zhang, K., Feng, X. (2015). Preparation of Graphene Supported Flower-like Porous 3D ZnO–NiO Ternary Composites for High Capacity Anode Materials for Li-ion Batteries. Ceramics International 41, 13532–13540.
24. Zhang, Y., Yang, Y., Han, H., Yang, M., Wang, L., Zhang, Y., Jiang, Z. (2012). Ultra-deep desulfurization via reactive adsorption on Ni/ZnO: The effect of ZnO particle size on the adsorption performance. Applied Catalysis B: Environmental 119- 120, 13- 19.
25. Gürmen, S., Ebin, B. (2008). Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 2 (Nanoyapılı Demir ve Bakır Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi ile Üretimi), Metalurji Dergisi, Sayı 151, 6-9, ISSN 1300-4824.