



Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri - 2

Sebahattin Gürmen, Burçak Ebin
İ.T.Ü., Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü,
34469 Maslak-İstanbul

Özet

Bu çalışmada; başlangıç malzemesi olarak demir(II) klorür (FeCl_2) ve bakır(II) nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) tuzlarının kullanıldığı sulu çözeltilerden Ultrasonik Sprey Piroлиз ve Hidrojen Redüksiyonu (USP-HR) yöntemi ile küresel morfolojiye sahip nanoyapılı demir (Fe) ve bakır (Cu) partiküllerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Nanoyapılı demir ve bakır partiküllerinin boyut ve morfolojisi 1,3 MHz ultrasonik frekans, 800°C redüksiyon sıcaklığı, 0,2 M çözelti konsantrasyonu ve 1,0 l/dak H_2 gaz akış debisi koşulları altında incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları boyut ve şekil morfolojileri üzerine odaklanmakla birlikte faz analizleri de gerçekleştirilmiştir. Üretilen demir partiküllerinin ortalama boyutları 400 nm olup X-ışınları difraksiyon (XRD) paternleri kullanılarak hacim merkezli kübik kristal yapısına sahip olduğu tespit edilmiş ve kristal boyutu ise yaklaşık 35 nm saptanmıştır. Bakır partiküllerinin ortalama boyutu 250 nm ve 22 nm kristal boyutundan oluşan yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahip olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Nanoyapı, demir partikülleri, bakır partikülleri, ultrasonik sprej piroliz

Abstract

In this study, nanostructured iron (Fe) and copper (Cu) particles in spherical morphology were prepared from aqueous precursor solutions of iron(II) chloride (FeCl_2) and copper(II) nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) salts by using Ultrasonic Spray Pyrolysis and Hydrogen Reduction (USP-HR) method. Particle size and morphology of nanostructured iron and copper particles were investigated under 1,3 MHz ultrasonic frequency, 800°C reduction temperature, 0.2 M precursor concentration, and 1.0 l/min H_2 gas flow rate conditions. Characterization studies were conducted on size and shape morphology, and besides that phase analysis were carried out. Particle size of the synthesized iron particles are about 400 nm, and X-ray diffraction patterns indicates that iron particles have based

(Nanoyapılı Demir ve Bakır Partiküllerinin Ultrasonik Sprej Piroлиз

ve Hidrojen Redüksiyonu (USP-HR) Yöntemi ile Üretimi)

centered cubic crystal structure with 35 nm crystalline size. Also, it was determined that copper powders have about 250 nm particle size, and 22 nm crystalline size on face centered cubic crystal structure.

Keywords: Nanostructure, iron particles, cobalt particles, ultrasonic spray pyrolysis

Giriş

Nanoyapılı demir partikülleri hacimsel yapılarından farklı, beklenmeyen olağandışı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedir. Partikül boyutu, şekil/ yüzey morfolojisi ve aglomerasyonlarının kontrolü nanoyapılı partiküllerin özelliklerini yakından etkilemektedir [1]. Demir partikülleri sahip oldukları üstün manyetik özellikleri sayesinde manyetik veri depolama cihazlarında, manyetik akışkanlarda ve biomedikal uygulamalarda ilaç taşıyıcı olarak, kanser tedavilerinde ve manyetik görüntüleme cihazlarında kullanılmaktadır. Ayrıca demir partiküllerinin kimyasal özellikleri karbon nanotüplerin sentezlenmesi gibi kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak bu tür tozların kullanımlarını mümkün kılmaktadır [1-3]. Fakat demir nanopartikülleri hava ortamında kolaylıkla oksitlenerek en büyük avantajları olan yüksek manyetik momentlerini kaybetmektedirler [4]. Sergiledikleri katalitik, optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı 1990'lardan itibaren ilgi odağı olan bakır nanopartikülleri ise yağlayıcı ve katalizör olarak kimya, iletken olarak elektrik sektöründe geniş potansiyel uygulama alanlarına sahiptir [5-7]. Demir gibi bakır nanopartiküllerinin de en büyük sorunu kolay oksitlenerek kendilerinden beklenen özellikleri gösterememeleridir [8,9].

Nanopartiküllerin üretimi için yukarıdan aşağıya “top down” ve aşağıdan yukarıya “bottom up” yaklaşımları çerçevesinde geliştirilmiş birçok yöntem bulunmaktadır. Özellikle metalik nanopartiküllerin üretiminde kullanılan yöntemler mikroemülsiyon teknikleri [10], gaz fazından üretim teknikleri olan asal gaz yoğunlaştırma [11], kimyasal buhar yoğunlaştırma

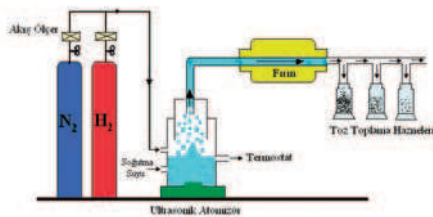


[12] ve hidrojen redüksiyonu [13] olarak sıralanabilir. Ultrasonik sprey piroliz yöntemi ise küresel aglomere olmamış, mikron altı partiküllerin geniş kimyasal kompozisyonda üretimine olanak sağlamaktadır [14]. Yöntemin en önemli avantajları basit ve ucuzluğunun yanı sıra ürünün morfolojik özelliklerinin ve kimyasal yapısının rahat kontrolüdür [15,16].

Bu çalışmada; küresel morfolojiye sahip nano-yapılı demir ve bakır partikülleri ultrasonik sprey piroliz ve hidrojen redüksiyonu (USP-HR) yöntemi ile demir ve bakır tuzlarından üretilmişlerdir. Karakterizasyon çalışmaları taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak boyut ve morfoloji üzerine odaklanmakla birlikte faz ve kristal yapı analizleri ise X-ışınları difraksiyonu (XRD) yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Deneysel

Nanoyapılı demir ve bakır partikülleri USP-HR yöntemiyle demir klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve bakır nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) sulu çözeltilerinden Şekil 1'de görülen deney düzeneği kullanılarak üretilmiştir. Başlangıç çözeltisi olarak 0,2 M demir (II) klorür ve 0,2 M bakır (II) nitrat tuzu içeren başlangıç çözeltileri kullanılmıştır. Ultrasonik atomizörünü çalıştırıp partikül üretimine başlamadan önce sistemden oksijeni uzaklaştırmak amacıyla 1,0 l/dak gaz akış debisiyle N_2 gazı geçirilmiştir. Ultrasonik atomizör (RBI, 1,3 MHz) vasıtasıyla elde edilen aerosol (çok ince damlacıklardan oluşan), atomizör içerisinden hem taşıyıcı hem de redükleyici ajan olarak kullanılan H_2 gazı sayesinde kuvars bağlantı ekipmanları yoluyla 800°C 'deki tüp fırın (Nabertherm, Almanya) ortamına taşınmaktadır. Fırın içerisinde çok kısa sürelerde gerçekleşen redüksiyon sonucu nanoyapılı demir ve bakır partikülleri fırın çıkışındaki gaz yıkama şişelerinde toplanmaktadır.

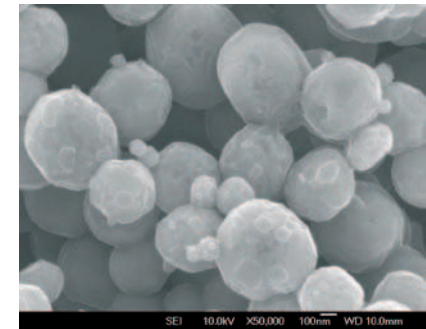
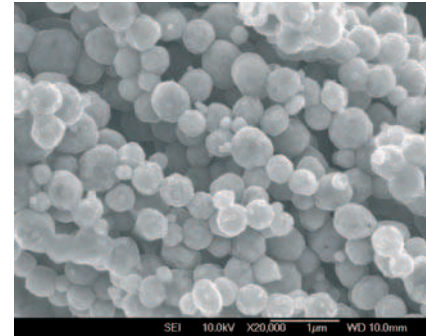


Şekil 1. Çalışmalarda kullanılan laboratuvar ölçekli USP-HR yönteminin şematik görünümü.

Deneysel çalışmalarda elde edilen nanoyapılı demir ve bakır partiküllerinin özelliklerini incelemek amacıyla X-ışınları difraktometresi (Philips - 1700) ve taramalı elektron mikroskobu (Jeol FEG - SEM) kullanılmıştır.

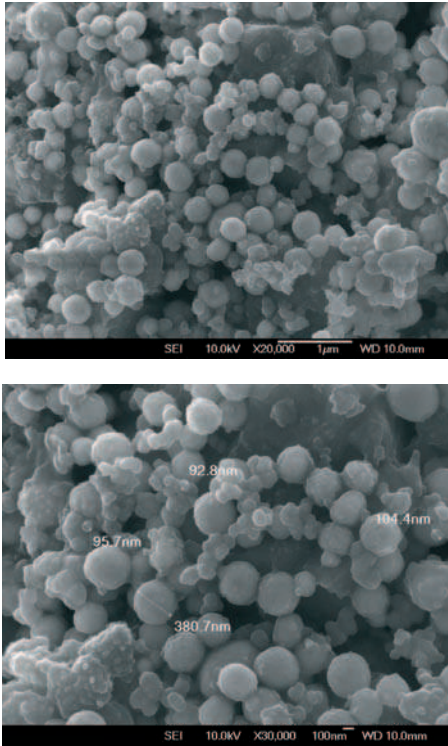
Sonuçlar ve Değerlendirmeler

USP-HR yöntemi ile elde edilen demir partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 2'de verilmektedir. Şekil 2.a'dan görülebileceği gibi küresel morfolojiye sahip partiküller ortalama 400 nm çapında üretilmiştir. Daha yüksek büyütme oranlarında çekilen Şekil 2.b'de ise elde edilen partiküllerin yüzeyinde kısmen aglomere olmuş birincil partiküller görülmektedir. Bu durum elde edilen partiküllerin birincil partiküllerin sinterlenmesi sonucu yoğunlaşmanın tamamlanamadığını göstermekle birlikte partikül oluşum mekanizmasını açıklamaktadır. Fırın ortamına taşınan aerosolun hidrojen redüksiyonu sonucu çekirdeklenme gerçekleşerek 100 nm boyutunun altındaki birincil partiküller oluşmaktadır. Bunlar, aerosol damlacığının kapladığı hacim içerisinde birbirlerine yakın olanlar ile sinterlenme mekanizması gereğince birleşmeye başlayarak nanoyapılı mikron altı tozları oluşturmaktadırlar.



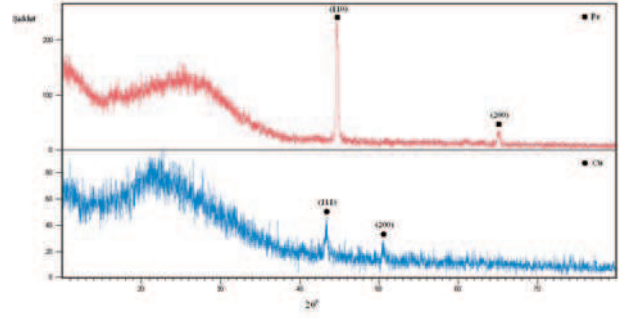
Şekil 2. Nanoyapılı demir partiküllerinin SEM görüntüleri (a) x20000 ve (b) x50000.

USP-HR yöntemi kullanılarak bakır nitrat sulu çözeltisinden üretilen nanoyapılı bakır partiküllerinin Şekil 3'de verilen SEM görüntülerinden düzgün yüzeyli, küresel morfolojiye sahip ve yaklaşık 250 nm boyutlarında olduğu söylenebilir. Şekil 3.a'da görülebileceği gibi elde edilen partikül boyutları homojen olmayıp mikronaltı partiküller ile birlikte 100 nm ve daha düşük boyutlarda tozlar varlığını korumaktadırlar. Şekil 3.b'de ise özellikle 100 nm altındaki tozların aglomerasyona uğradıkları görülmektedir.



Şekil 3. Nanoyapılı bakır partiküllerinin SEM görüntüleri (a) x20000 ve (b) x30000.

Nanoyapılı demir ve bakır partiküllerinin Cu-K α (dalga boyu 1,542 Å) ışınıyla elde edilen XRD paternleri Şekil 4'de verilmektedir. Analiz sonucunda üretilen demir partiküllerinin hacim merkezli kübik kristal yapısına (06-0696, ferrite) ve bakır partiküllerinin ise yüzey merkezli kübik kristal yapısına (04-0836, Copper, syn) sahip olduğu tespit edilmiştir. Her iki paternde de yaklaşık 10 – 40° dereceleri arasındaki 2 θ değerlerinde görülen yayvan pik kullanılan cam altlıktan kaynaklanmaktadır. Paternler incelendiği zaman hem demir hem de bakır partiküllerinin yapısında kristalin oksit fazlarının olmadığı görülmektedir.



Şekil 4. Demir (Fe) ve bakır (Cu) partiküllerinin XRD paternleri.

Her iki numune içinde XRD paternlerinden elde edilen değerler aşağıda verilen Scherrer formülizasyonunda kullanılarak kristalin boyutları hesaplanmıştır. Bu eşitlikte k ; kristalin boyutunu, λ ; kullanılan X-ışınının dalga boyunu, B ; pik yarı yüksekliğinin genişliğini ve θ_B ; Bragg difraksiyon açısını göstermektedir.

Demir partikülleri için hesaplamada (110) düzleminde alınan veriler kullanılarak kristalin boyutu yaklaşık 35 nm bulunmuştur. Bakır partikülleri için ise (111) düzleminde elde edilen veriler ile kristalin boyutu 22 nm olarak hesaplanmıştır.

Demir partiküllerinin (110) düzlemleri arasındaki ve bakır partiküllerinin (111) düzlemleri arasındaki mesafe Bragg eşitliği kullanılarak tespit edilmiştir. Ayrıca nanoyapılı demir ve bakır partiküllerinin latis parametreleri aşağıda verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır. Bu eşitlikte d ; düzlemler arası mesafeyi, hkl ; difraksiyonun gerçekleştiği düzlemi ve a ; kübik kristal sistemi için latis parametresini ifade etmektedirler.

XRD analizleri demirin (110) düzlemleri arasındaki mesafenin 2,031 Å ve hacim merkezli kübik kristal yapısı için latis parametresinin, $a_{Fe} = 2,872$ Å olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte bakırın (111) düzlemleri arasındaki mesafe 2,087 Å ve yüzey merkezli kübik kristal yapısı için latis parametresi, $a_{Cu} = 3,615$ Å bulunmuştur. Tablo 1'de XRD analizleri yardımıyla tespit edilen demir ve bakır partiküllerinin kristalografik bulguları verilmiştir.



Tablo 1: XRD verilerinden hesaplanan demir ve bakır partiküllerinin parametreleri.

	2 θ (°)	h k l	k (nm)	d(Å)	a(Å)
Fe	44,617	(110)	35	2,031	2,872
Cu	43,363	(111)	22	2,087	3,615

Bu sonuçlar demir ve bakır latis parametreleri ile karşılaştırılsa demir partikülleri için normal değerinden ($a = 2,864 \text{ \AA}$) biraz sapma olduğu ve latis gerilimi olduğu söylenebilir. Bakır için ise latis parametresinde bir değişim olmadığı anlaşılmıştır.

Genel Sonuçlar

USP-HR yöntemi ile demir (II) klorür tuzunun sulu çözeltisinden nanoyapılı demir ve bakır (II) nitrat tuzunun sulu çözeltisinden nanoyapılı bakır partiküllerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Küresel morfolojiye sahip demir partikülleri ortalama 400 nm partikül boyutuna sahiptir. Bakır partikülleri de küresel morfolojiye sahip olup ortalama partikül boyutu yaklaşık 250 nm ve en küçük partikül boyutu 25 nm'dir. XRD analizlerinden elde edilen bulgular demir partiküllerinin hacim merkezli kübik yapısında ve kristalin boyutunun yaklaşık olarak 35 nm olduğunu göstermektedir. Yüzey merkezli kübik yapısında bulunduğu tespit edilen bakır partiküllerinin kristalin boyutu ise 22 nm hesaplanmıştır.

Kaynakçalar

1. Han, Y. C.; Cha, H. G.; Kim, C. W.; Kim, Y. H.; Kang, Y. S.; *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 6275-6280.
2. Park, S. I.; Kim, J. H.; Kim C. G.; Kim, C. O.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2007**, 312, 386-389.

3. Huang, K. C.; Ehrman, S. H.; *Langmuir*, **2007**, 23, 1419-1426.
4. Shpaisman, N.; Bauminger, E. R.; Margel, S.; *Journal of Alloys and Compounds*, **2008**, 454, 89-96.
5. Park, B. K.; Jeong, S.; Kim, D.; Moon, J.; Lim, S.; Kim, J. S.; *Journal of Colloids and Interface Science*, **2007**, 311, 417-424.
6. Han, W. K.; Choi, J. W.; Hwang, G. H.; Hong, S. J.; Lee, J. S.; Kang, S. G.; *Applied Surface Science*, **2006**, 252, 2832-2838.
7. Zhu, H. T.; Zhang, C. Y.; Yin, Y. S.; *Journal of Crystal Growth*, **2004**, 270, 722-728.
8. Lee, J.; Kim, D. K.; Kang, W.; *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2006**, Vol. 27, No. 11 1869-1872.
9. Male, K. B.; Hrapovic, S.; Liu, Y.; Wang, D.; Luong, J. H. T.; *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 516, 35-41.
10. Carpnetter, E. E.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2001**, 225, 17-20.
11. Lee, K. M.; Park, S. T.; Lee, D. J.; *Journal of Alloys and Compounds*, **2005**, 390, 297-300.
12. Swihart, M. T.; *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **2003**, 8, 127-133.
13. Evanoff, D. D.; Chumanov, G.; *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, 108, 13948-13956.
14. Gürmen, S.; Stopic, S.; Friedrich, B.; *Materials Research Bulletin*, **2006**, 41, 1882-1890.
15. Kim, K. D.; Choi, K. Y.; Yang, J. W.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2005**, 254, 193-198.
16. Jokanovic, V.; Spasic, A. M.; Uskokovic, D.; *Jorunal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 278, 342-352