

**NİKEL, BAKIR VE ÇİNKO TUZLARININ
BORAKS İLE REAKSİYONUNDAN
ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Eda KELEŞ GÜNER

Doktora Tezi

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı
Prof. Dr. A. Kadir ÖZER**

2015

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**NİKEL, BAKIR VE ÇİNKO TUZLARININ
BORAKS İLE REAKSİYONUNDAN ELDE EDİLEN
ÜRÜNLERİNSENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Eda KELEŞ GÜNER

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı**

**ERZURUM
2015**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**NİKEL, BAKIR VE ÇİNKO TUZLARININ
BORAKS İLE REAKSİYONUNDAN ELDE EDİLEN
ÜRÜNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Prof. Dr. A. Kadir ÖZER danışmanlığında, Eda KELEŞ GÜNER tarafından hazırlanan bu çalışma 30.03.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabuloybirliği/oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan :	Prof. Dr. M. Salim Gülaboğlu	İmza :	
Üye :	Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIM	İmza :	
Üye :	Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER	İmza :	
Üye :	Dok. Dr. Tuba ÖZENÜZER	İmza :	
Üye :	Dok. Dr. Ayşe Bayraktar Yılmaz	İmza :	

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 07.05.2018 tarih ve 18.669 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirilerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

NİKEL, BAKIR VE ÇİNKO TUZLARININ BORAKS İLE REAKSİYONUNDAN ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Eda KELEŞ GÜNER

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. A. Kadir ÖZER

Türkiye sahip olduğu bor rezervleri ve cevherlerinin kalitesi ile dünyanın önde gelen ülkelerinden biri olmasına rağmen, değişik endüstriyel uygulamalara yönelik bor bileşiklerinin elde edilmesi önemli bir ihtiyaçtır. Nano/mikro boyutta borat üretimi, endüstriyel ölçekte uygulanabilir, ekonomik ve basit kimyasal yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmeye çalışılmaktadır. Ayrıca metal hidroksi tuzların eldesi; katalitik destekler, katalizörler ve adsorpsiyon için yüksek yüzey alanlı bir katı madde hazırlamak için önemlidir.

Yapılan çalışmada, çöktürme ve hidrotermal yöntemler ile nikel, bakır ve çinkonun farklı tuzlarının boraks ile reaksiyonu sonucunda sentezlenen ürünlerin XRD, FTIR, TG/DTA ve SEM teknikleri kullanılarak karakterizasyonları incelenmiştir.

Çöktürme ve hidrotermal yöntemle boraks ile NiSO_4 , $\text{Ni(NO}_3)_2$ ve NiCl_2 'ün reaksiyonunda $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ oluştuğu tespit edilmiştir. Boraks ile CuCl_2 'ün çöktürme ve hidrotermal yöntemle reaksiyonunda hegzagonal bakır klorür hidroksit ($\text{Cu}_2\text{Cl(OH)}_3$), $\text{Cu(NO}_3)_2$ 'dan monoklinik bakır hidroksi nitrat ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$), CuSO_4 'ın çöktürme yönteminde monoklinik bakır hidroksi sülfat ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) ve hidrotermal yöntemde ise ortorombik bakır hidroksi sülfat ($\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$) oluştuğu ve her iki yöntemde kalsinasyonu sonucunda monoklinik (Cu_2OSO_4) ve CuO oluştuğu görülmektedir.

Boraks ile ZnCl_2 ve $\text{Zn(NO}_3)_2$ 'ın hidrotermal yöntemle reaksiyonu sonucunda çinko borat monohidrat ($4\text{ZnO.B}_2\text{O}_3.\text{H}_2\text{O}$) ve kalsinasyonunda susuz çinko borat ($4\text{ZnO.B}_2\text{O}_3$), ZnSO_4 'ın çöktürme yöntemi reaksiyonu sonucunda triklinik çinko sülfat hegzahidroksi trihidrat ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6.3\text{H}_2\text{O}$), kalsinasyonunda triklinik $\text{ZnSO}_4.3\text{Zn(OH)}_2$, monoklinik $\text{Zn}_3\text{O(SO}_4)_2$ ve hegzagonal ZnO oluştuğu görülmektedir. Elde edilen SEM görüntülerinde ise çeşitli yapılarda nano/mikro partikül, çubuk, yumak ve plaka gibi yapıların oluştuğu görülmektedir.

2015, 132 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Çöktürme yöntem, Hidrotermal yöntem, Nikel borat, Çinko borat, Bakır hidroksi nitrat

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE PRODUCTS OBTAINED FROM THE REACTION OF NICKEL, COPPER AND ZINC SALTS WITH BORAX

Eda KELEŞ GÜNER

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Process and Reactor Design Department

Supervisor: Prof. Dr. A. Kadir ÖZER

Despite Turkey being the world's leading country for having high quality of boron reserves and ores, it is an important need to obtain boron compounds for various industrial applications. Nano/micro-sized borate production, applicable on an industrial scale is tried to be performed using simple and economical chemical processes. Also preparation of metal hydroxide salts is important to prepare high surface area solid material for catalytic supports, catalysts and adsorption.

In this study, the characterization of the products obtained from the reaction of nickel, copper and zinc salts with borax by using precipitation and hydrothermal methods were investigated by using XRD, FTIR, TG/DTA and SEM techniques.

It was found that the reaction of NiSO_4 , $\text{Ni(NO}_3)_2$ or NiCl_2 with borax resulted in the product of $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ either by using precipitation or hydrothermal methods. It was also found that, the reaction of CuCl_2 with borax resulted in hexagonal copper chloride hydroxide ($\text{Cu}_2\text{Cl(OH)}_3$) either by using precipitation or hydrothermal methods, the reaction of $\text{Cu(NO}_3)_2$ with borax resulted in monoclinic copper hydroxide nitrate ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$) either by using precipitation or hydrothermal methods, the reaction of CuSO_4 with borax resulted in monoclinic copper hydroxide sulfate ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) and orthorhombic copper hydroxide sulfate ($\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$) for precipitation and hydrothermal methods, respectively, and after the calcination monoclinic (Cu_2OSO_4) and CuO were occurred for both methods.

It was observed that the reaction of ZnCl_2 or $\text{Zn(NO}_3)_2$ with borax resulted in zinc borate monohydrate ($4\text{ZnO.B}_2\text{O}_3.\text{H}_2\text{O}$) by using hydrothermal method and anhydrous zinc borate ($4\text{ZnO.B}_2\text{O}_3$) was obtained after the calcination, the reaction of ZnSO_4 with borax resulted in triclinic zinc sulfate hydroxide hydrate ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6.3\text{H}_2\text{O}$) by using precipitation method, and after the calcination triclinic $\text{ZnSO}_4.3\text{Zn(OH)}_2$, monoclinic $\text{Zn}_3\text{O(SO}_4)_2$ and hexagonal ZnO were occurred. It was also seen from SEM images that various structures including nano/micro particles, rods, balls and plates were obtained.

2015, 132 pages

Keywords: Precipitation Method, Hydrothermal Method, Nickel Borate, Zinc Borate, Copper hydroxyl hydrate

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı titizlikle yöneten, çalışma süresince teşvik, hoşgörü ve fedakarlığını hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. A. Kadir ÖZER’e, lisans ve lisans üstü eğitimim boyunca kendisinden çok şey öğrendiğim çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU’na, çalışmalarımın teorik ve deneysel aşamalarında yönlendirici ve yol gösterici olan, desteğini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN’a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince karakterizasyon çalışmanlarında bana her türlü desteği veren; XRD analizlerinin yapılmasında laboratuvar imkanlarını sunan Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR’e, Sayın Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER’e ve çalışma grubuna teşekkür ederim. Termal analizlerin yapılmasında özveride bulunan ve dostluğuyla hep yanımda olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Hatice BAYRAKÇEKEN’e ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Jale NAKTİYOK’a bilhassa minnettarım. SEM analizlerinin yapılmasında gösterdiği özen ve ilgiden dolayı Sayın Arş. Gör. M. Selim ÇÖĞENLİ’ye teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım süresince bilgi, anlayış ve destekleriyle hep yanımda olan başta tüm araştırma görevlileri olmak üzere Kimya Mühendisliği Bölümünün çalışanlarına desteklerinden ve ilgilerinden dolayı yürekten teşekkür ederim.

Son olarak bugünlere gelmemi sağlayan ve beni her konuda maddi manevi destekleyen, tüm çalışma boyunca sonsuz sabır ve yardımları ile hep arkamda olan ailem ve eşim Sayın Salih Zeki GÜNER’e, varlığıyla hayatıma anlam katan biricik oğlumuz Kürşat’a sonsuz minnetlerimi sunarım.

Eda KELEŞ GÜNER

Mart, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Boratlar.....	1
1.2. Metal Hidroksi Tuzlar	5
1.3. Metal Oksitler.....	7
1.4. Nanoteknoloji	9
1.4.1. Nanopartiküllerin üretiminde kullanılan yöntemler	13
1.4.1.a. Ultrasonik sprey piroliz (USP) yöntemi	13
1.4.1.b. Poliol yöntemi	14
1.4.1.c. Ters misel / mikroemülsiyon yöntemi	15
1.4.1.d. Elektrolif çekim (Electrospinning / elektroegirme) yöntemi	15
1.4.1.e. Sol-jel metodu.....	17
1.4.1.f. Termal parçalanma yöntemi.....	18
1.4.1.g. Çöktürme metodu	18
1.4.1.h. Hidrotermal yöntem	19
1.5. Sürfaktanlar	20
1.5.1. Doğal sürfaktanlar	21
1.5.2. Sentetik sürfaktanlar	22
1.2.2.a. Anyonik sürfaktanlar	22
1.2.2.b. Katyonik sürfaktanlar	23
1.2.2.c. Amfolitik (zwitteriyonik) sürfaktanlar	24
1.2.2.d. İyonik olmayan (noniyonik) sürfaktanlar	24
1.2.3. Misel Oluşumunun Özellikleri	24
1.2.4. Kritik Misel Konsantrasyonu	26

2. KAYNAK ÖZETLERİ	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	40
3.3. Nano/Mikro Yapıların Karakterizasyonu	42
3.3.1. X-Işını Toz Kırınımı (XRD).....	42
3.3.2. Termal Gravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA)	44
3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	45
3.3.4. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)	47
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	49
4.1. Nikel Tuzları ile Elde Edilen Ürünlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	49
4.1.1. Çöktürme yöntemiyle boraks ve nikel nitrat reaksiyonundan elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu.....	49
4.1.1.a. Sürfaktan çeşidi	52
4.1.1.b. pH'ın etkisi	54
4.1.1.c. Reaksiyon süresinin etkisi	54
4.1.1.d. Başlangıç maddesi oranının etkisi	56
4.1.1.e. Reaksiyon sıcaklığının etkisi	58
4.1.1.f. Kalsinasyon sıcaklığının etkisi.....	59
4.1.2. Hidrotermal yöntemle boraks ve nikel nitrat reaksiyonundan elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu.....	61
4.1.3. Öncü maddenin etkisi	67
4.1.3.a. Boraks ve nikel klorür reaksiyonu ile elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu	76
4.1.3.b. Boraks ve nikel sülfat reaksiyonu ile elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu	76
4.2. Bakır Tuzları ile Elde Edilen Ürünlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	84
4.2.1. Boraks ve bakır nitrat reaksiyonu ile elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu.....	84
4.2.2. Boraks ve bakır klorür reaksiyonu ile elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu.....	92
4.2.3. Boraks ve bakır sülfat reaksiyonu ile elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu.....	101
4.3. Çinko Tuzları İle Elde Edilen Ürünlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	110

4.3.1. Boraks ve çinko klorür reaksiyonu ile elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu.....	111
4.3.2. Boraks ve çinko nitrat reaksiyonu ile elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu.....	115
4.3.3. Boraks ve çinko sülfat reaksiyonu ile elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu.....	119
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	126
KAYNAKLAR	129
ÖZGEÇMİŞ	133

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

cm	Santimetre
dk	Dakika
g	Gram
h	Saat
M	Molar
mL	Mililitre
nm	nanometre
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
s	Saniye
°C	Santigrat derece
µm	Mikrometre

Kısaltmalar

CMC	Kritik Misel Konsantrasyonu
CTAB	N-setil-N,N,N-trimetil-amonyum bromür
FTIR	Fourier Dönüşüm Spektroskobu
SB12	3-(N,N-dimetildodesilamonyum)-propansülfonat
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	TaramalıElektron Mikroskobu
TG/DTA	Termal Gravimetrik- Diferansiyel Termal Analiz
XRD	X-Işınları Kırınımı
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standarts

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Nanoteknolojik boyutlara ulaşma yöntemleri.....	10
Şekil 1.2. Nanometrenin güncel nesneler ve genel uzunluk birimleri ile kıyası.....	11
Şekil 1.3. Farklı şekillerdeki nanoyapılar	12
Şekil 1.4. Sprey piroliz prosesinin şematik gösterimi	14
Şekil 1.5. Basit Bir Elektrospinning Düzenneği	16
Şekil 1.6. Sol-jel üretiminde temel adımlar	17
Şekil 1.7. Sürfaktanların sınıflandırılması	22
Şekil 1.8. Misel oluşum işleminin şematik gösterimi	25
Şekil 1.9. Kritik misel konsantrasyonundan sonra meydana gelen fiziksel özelliklerdeki belirgin değişikliklerin gösterilmesi	26
Şekil 3.1. Bragg Yasası	43
Şekil 3.2. Bir X ışını tüpü	44
Şekil 3.3. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı	45
Şekil 3.4. Taramalı elektron mikroskopunun yapısı	46
Şekil 3.5. IR spektrometresinin şematik görünümü	48
Şekil 4.1. Çöktürme yöntemi ile boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları	50
Şekil 4.2. Çöktürme yöntemi ile boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları	51
Şekil 4.3. Çöktürme yöntemi ile boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri	52
Şekil 4.4. Çöktürme yöntemi $Ni_3(BO_3)_2$ sentezinde sürfaktan çeşidinin etkisi	53
Şekil 4.5. Çöktürme yöntemi $Ni_3(BO_3)_2$ sentezinde pH'ın etkisi	54
Şekil 4.6. Çöktürme yöntemi $Ni_3(BO_3)_2$ sentezinde sürenin etkisi	55
Şekil 4.7. Çöktürme yöntemi ile $Ni_3(BO_3)_2$ sentezinde başlangıç maddesi oranının etkisi	57
Şekil 4.8. Çöktürme yöntemi ile $Ni_3(BO_3)_2$ sentezinde sıcaklığın etkisi	59
Şekil 4.9. Çöktürme yöntemi ile $Ni_3(BO_3)_2$ sentezinde kalsinasyon sıcaklığının etkisi	60

Şekil 4.10. Hidrotermal yöntem ile boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları	62
Şekil 4.11. Hidrotermal yöntem ile boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları	63
Şekil 4.12. Hidrotermal yöntem ile boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri	64
Şekil 4.13. Hidrotermal yöntem ile boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri	65
Şekil 4.14. Nikel ortoborat ($\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$) yapısı.	66
Şekil 4.15. Çöktürme yöntemi ile boraks ve nikel klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları	68
Şekil 4.16. Hidrotermal yöntem ile boraks ve nikel klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları	69
Şekil 4.17. Boraks ve nikel klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları.....	71
Şekil 4.18. Boraks ve nikel klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri.....	72
Şekil 4.19. Çöktürme yöntemi ile boraks ve nikel klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri	74
Şekil 4.20. Hidrotermal yöntem ile boraks ve nikel klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri	75
Şekil 4.21. Çöktürme yöntemi ile boraks ve nikel sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları.....	76
Şekil 4.22. Hidrotermal yöntem ile boraks ve nikel sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları	77
Şekil 4.23. Boraks ve nikel sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları.....	78
Şekil 4.24. Boraks ve nikel sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri.....	80
Şekil 4.25. Çöktürme yöntemi ile boraks ve nikel sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri	82

Şekil 4.26. Hidrotermal yöntem ile boraks ve nikel sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri çöktürme yöntemi.....	83
Şekil 4.27. Çöktürme yöntemi ile boraks ve bakır nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları	85
Şekil 4.28. Hidrotermal yöntem ile boraks ve bakır nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları	86
Şekil 4.29. Bakır hidroksi nitrat ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$)’ın kristal yapısı	87
Şekil 4.30. Boraks ve bakır nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları.....	88
Şekil 4.31. Boraks ve bakır nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri.....	89
Şekil 4.32. Çöktürme yöntemi boraks ve bakır nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri.....	91
Şekil 4.33. Hidrotermal yöntem ile boraks ve bakır nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri çöktürme yöntemi.....	92
Şekil 4.34. Çöktürme yöntemi ile boraks ve bakır klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları	93
Şekil 4.35. Hidrotermal yöntem ile boraks ve bakır klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları	94
Şekil 4.36. Bakır klorür hidroksit $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Paratacamite)’in kristal yapısı.....	95
Şekil 4.37. Boraks ve bakır klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları.....	96
Şekil 4.38. Boraks ve bakır klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri.....	98
Şekil 4.39. Çöktürme yöntemi ile boraks ve bakır klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri	100
Şekil 4.40. Hidrotermal yöntem ile boraks ve bakır klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri	101
Şekil 4.41. Çöktürme yöntemi ile boraks ve bakır sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları	102
Şekil 4.42. Hidrotermal yöntem ile boraks ve bakır sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları	103

Şekil 4.43. Bakır hidroksi sülfat $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite)'ın kristal yapısı	104
Şekil 4.44. Bakır hidroksi sülfat $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ (Antlerite)'ın kristal yapısı.....	105
Şekil 4.45. Boraks ve bakır sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünler FTIR spektrumları.....	106
Şekil 4.46. Boraks ve bakır sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri.....	107
Şekil 4.47. Çöktürme yöntemi ile boraks ve bakır sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri	109
Şekil 4.48. Hidrotermal yöntem ile boraks ve bakır sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri çöktürme yöntemi.....	110
Şekil 4.49. Hidrotermal yöntem ile boraks ve çinko klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları	111
Şekil 4.50. Hidrotermal yöntem ile boraks ve çinko klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları	112
Şekil 4.51. Hidrotermal yöntem ile boraks ve çinko klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri.....	113
Şekil 4.52. Hidrotermal yöntemle boraks ve çinko klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri	114
Şekil 4.53. Hidrotermal yöntem ile boraks ve çinko nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları	116
Şekil 4.54. Hidrotermal yöntemle boraks ve çinko nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları	117
Şekil 4.55. Hidrotermal yöntemle boraks ve çinko nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri.....	118
Şekil 4.56. Hidrotermal yöntemle boraks ve çinko nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri	119
Şekil 4.57. Çöktürme yöntemi boraks ve çinko sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları.....	121
Şekil 4.58. Çinko hidroksi sülfat $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Lahnsteinite)'ın kristal yapısı ($\text{W}=\text{H}_2\text{O}$).	122
Şekil 4.59. Çöktürme yöntemi boraks ve çinko sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları.....	123

Şekil 4.60. Çöktürme yöntemi boraks ve çinko sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri.....	124
Şekil 4.61. Çöktürme yöntemiyle boraks ve çinko sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri	125

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı anorganik boratlar ve kullanım alanları.....	4
Çizelge 1.2. Nanomateryal türleri	13
Çizelge 1.3. Sürfaktanların sınıflandırılması	23
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler	40

1. GİRİŞ

Coğrafi özellikleri itibariyle stratejik bir konumda bulunan Türkiye, verimli topraklara sahip olması nedeniyle, çok çeşitli madenlere sahip bulunmaktadır ki, bu var olan madenler içerisinde, rezerv ve üretim kapasitesi bakımından dünyanın en büyük (dünya rezervinin %72'si) bor rezervlerine sahiptir.

Dünyadaki teknolojik gelişmeler, bor madeninin önemini ve kullanım alanlarını hızla arttırmaktadır ki bu durum, dünya bor piyasasını yönlendirebilecek en önemli aktör olan Türkiye açısından üretim, tüketim ve pazarlama stratejilerinin etkin kullanılabilmesi ölçüsünde önemli bir avantaj olarak değerlendirilebilir (Buluttekin 2008).

Günümüzde çok az modern endüstri bor türevlerini kullanmadan çalışmaktadır. Borun bitki ve genelde tüm yaşamdaki rolü göz önüne alındığında dünyamızın borsuz yapamayacağı rahatlıkla söylenebilmektedir. Doğada bilinen 150'den fazla bor minerali olmasına rağmen bunlardan ancak 15 kadarı ekonomik değere sahiptir. Ayrıca gün geçtikçe çeşitli üstün özellikli boratların üretimi söz konusudur (Akgül 2010). Metal boratların endüstriyel uygulamalarda kullanımlarının artmasıyla, yeni metal boratlı bileşiklerin sentezlenmesi ve karakterizasyonlarıyla ilgili çalışmalar da hızla artmıştır.

1.1. Boratlar

Boratlar, bor içerikli doğada kendiliğinden oluşan ve endüstride kullanılmak üzere geliştirilen üstün özellikli maddelerdir. Bu özelliklerinden dolayı birçok endüstri alanında kullanılmaktadır. Yüzyıllardır kullanılan boratların normal koşullarda kullanımında doğaya, insanlara ya da diğer canlılara zehirli etkisi yoktur. Kozmetikten ahşap yapılara birçok uygulamada böcek, mantar ve bakteri engelleyici olarak kullanılmakta, bitkilerin oluşumu ve gelişimi için önemli olup ürün kalitesini ve verimini önemli ölçüde arttırarak tarımda gübre içeriği olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca kanser tedavisinden nükleer kalkanlara birçok uygulamada nötron absorplayici olarak da kullanılmaktadır. Ağartıcı ve leke giderici olarak deterjanlarda ve diğer

temizlik ürünlerinde etkin kimyasal madde olarak da kullanılabilen boratlar aynı zamanda deterjanlar, yangın önleyiciler ve film işleme çözeltileri gibi birçok uygulamada kimyasal özellikleriyle alkalilik ve asitlik dengesi kurarak kararlı pH değerleri sağlamaktadır. Bununla birlikte dağılmış farklı içeriklerdeki parçacıkları bağlayabilme bir arada tutabilme özelliğiyle boyalarda viskozite, kozmetikte yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır (Akgül 2010).

Bor minerallerinin sınıflandırılması kristal yapılarındaki karmaşık bor-oksijen polianyonlarına göre yapılmaktadır. Bor üç oksijen ile çevrelenerek bir üçgen veya dört oksijen ile bağlanarak bir dört yüzlü oluşturur. Bu B-O üçgenleri ve dörtyüzlüleri köşe paylaşarak polinükleer anyonları yaparlar. Hidroksilli boratların polianyonlarında iki bor ile paylaşamayan oksijenlere bir proton eklenir ve bunlar hidroksil gruplarını oluştururlar. Bu polianyonlar bir molekül su bırakarak çeşitli biçimlerde birleşir ve değişik bor minerallerini meydana getirirler. Bor ürünleri cam, seramik, emaye, metalurji, sabun, deterjan sanayi, tarım sektörü vb. yerlerde kullanılmaktadır. Doğada yaklaşık 230 kadar bor minerali vardır. Sadece doğada değil aynı zamanda laboratuarda sentezlenmiş birçok metal borat çeşidi vardır. Bu boratlar monoboratlar veya poliboratlar (örneğin; diborat $B_2O_4^{2-}$; metaborat $(BO_2)_n^{n-}$ ve triborat $B_3O_n^{6-2n}$) olabilir. Bazı faydalı özellikleri; örneğin düşük sıcaklık fazında baryum metaborat ($BaBO_2$) saf kristali çok iyi bir lineer olmayan optik materyaldir. $Li_2B_4O_7$ tek kristali piezo elektrliği için hareket haberleşmesinde kullanılmıştır ve kolemanit ($Ca_2B_6O_{11.5}H_2O$) ferroelektrik özelliklere sahiptir. Metal boratların sulu çözelti kimyası ve yapı kimyasına ait bilgiler kıyaslandığında, metal boratların termodinamik özellikleri daha az anlaşılırdır (Yılmaz 2005).

Metal boratlar, yüksek ısıya ve korozyona dayanıklı, süper mekanik mukavemet, süper izolasyon, hafif, yüksek mukavemetli, yüksek esneklik katsayısı gibi dikkat çekici özellikleri nedeniyle en önemli teknik seramiklerdir. Bu nedenle, nanotel/nanoçubuk formunda metal boratların sentezi tek boyutlu nano malzemelerin büyüme mekanizmasının anlaşılması ve yığın malzemelerle karşılaştırıldığında uygulamasının mümkün olup olamayacağını göstermektedir (Elssafah *et al.* 2007).

Çok ince (nanometrik) tane boyutuna getirilmiş bakır boratlar motor ve makina yağlarıyla belli oranlarda homojen olarak karıştırılarak bir tür dispersiyon çözeltisi elde edilir ve bu suretle ilgili yağın kaydırıcı özelliği arttırılmış olur. Bu bakımdan bakır boratlar makina sanayinde aşınmayı önleyici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Hidratlı bakır metaborat ($\text{CuO.B}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$) kerestelerde ve diğer selüloz materyallerinde mantar önleyici (fungisit) olarak kullanılır. Susuz tuz ($\text{CuO.B}_2\text{O}_3$) ise yağ pigmenti olarak kullanılır (Yılmaz 2005).

Nikel boratlar soluk yeşil renkli kristaller halinde olup, üstün etkinliğinden dolayı özellikle yakıt pillerinde, optik ve lazer uygulamalarında ve nikel katalizörlerin kullanıldığı hidrojenasyon vb. birçok prosesinde katalizör olarak kullanılmaktadır (Menaka 2011).

Çinko boratlar polimerlerde ve kaplamalarda, PVC, halojenli polyester ve naylonlarda kullanımları ile bu bileşiklerde alev geciktirici, duman bastırıcı ve korozyon azaltıcı özellik sağlarlar. Yüksek dehidrasyon sıcaklığına sahip oldukları için yüksek sıcaklıklara dayanıklı plastik malzemelerin imalatında kullanılırlar. Yine kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda, kumaşlarda, elektronik parçalarda, yanmaya dayanıklı halı kaplamalarda, uçak ve otomobil iç aksamalarında, tekstil ve kağıt endüstrisinde kullanım alanına sahiptirler. Bunların dışında, mantar ve böcek öldürücü olarak ahşap korunmasında, bor silikat cam hammaddesi ve seramik sanayinde ergime noktasını düşürücü olarak da kullanılırlar. Diğer alev geciktiricilere göre etkili bir duman bastırıcı ve daha ucuz olması sebebiyle diğer alev geciktiriciler yerine tamamen olmasa bile kısmen kullanılmaktadırlar. Antimon oksitin kullanıldığı alanlarda da kullanılırlar. Ayrıca son yıllarda çinko boratın diğer alev geciktiricilerle farklı uygulamalarda kombine kullanımları giderek artmaktadır. Örneğin halojen içeren ve içermeyen sistemlerde, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ile birlikte kullanılma özelliğine sahiptirler (Organ 2014).

Sodyum boratların ise en önemlisi sodyum tetraborat, disodyum tetraborat, rafine boraks) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) olup, doğal borat çözeltilerinin kristalizasyonu ile veya doğal

kalsiyum boratların veya borit asitin sodyum karbonatla muamele edilmesi suretiyle elde edilir. Anhidrüz veya hidrat (5 H₂O veya 10 H₂O ile) halde olur. Isıtılıp tekrar soğutulduğunda camsı bir kütle hasıl eder (eritilmiş boraks, boraks camı, boraks incisi (boncuğu)). Keten veya kağıt sertleştirilmesinde; metallerin lehimlenmesinde (sert lehimler için eritici madde olarak); eritici madde olarak emaye sanayinde; cam haline gelebilen boyaların, özel camların (optik camlar, elektrik ampulleri için camlar), zank veya cilaların imalinde; altının rafine edilmesinde; boratların ve antrakinon boyaların hazırlanmasında kullanılır.

Diğer boratlar: Kadmiyum borat, fluoresan tüplerinin kaplanması; kobalt borat, kurutucu olarak; çinko boratlar, antiseptik olarak, ateşe dayanıklı mensucatta veya seramiklerde eritici olarak; zirkonyum borat, donuklaştırıcı olarak kullanılırlar.

Ayrıca diğer bazı boratların kullanım alanları Çizelge 1.1’de verilmiştir (Sümer 2004).

Çizelge 1.1. Bazı anorganik boratlar ve kullanım alanları

Al ₄ B ₄ O ₁₂ .3H ₂ O (Alüminyum borat)	Cam ve seramik endüstrileri
(NH ₄) ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O (Amonyum tetraborat)	Üre-formaldehit reçineleri üretimi, yanmaz eşya üretimi
BaB ₂ O ₄ .2H ₂ O (Baryum metaborat)	Yağlı boya, plastik, tekstil ve kağıt endüstrisi
CoB ₄ O ₇ .xH ₂ O (Kobalt tetraborat)	Sentetik reçinelerde katalizör
CuB ₂ O ₄ (Bakır metaborat)	Yağ pigmentleri, böcek ilaçları
Na ₂ B ₈ O ₁₃ .4H ₂ O (disodyum oktaborat)	Kereste ve diğer selülozik maddelerde yanmaya karşı koruyucu, püskürtme ekin gübresi
Li ₂ B ₄ O ₇ (Lityum tetraborat)	Araştırmalarda, cam üretiminde, X-ışınları kırınımı analizinde
MgB ₂ O ₄ (Magnezyum metaborat)	Antiseptik, fungusidlerde
MnB ₄ O ₇ .xH ₂ O (Mangan tetraborat)	Adsorban ve matbaa mürekkebi kurutucusu olarak
K ₂ B ₁₀ O ₁₆ .8H ₂ O (Potasyum pentaborat)	Paslanmaz çelik ve demir dışı metaller için kaynak ve lehim flaksı
K ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O (Potasyum tetraborat)	Lehim ve özel kaynak flaksı, kazein çözücü, diazo tipi çözeltilerde
Na ₂ B ₂ O ₄ .xH ₂ O (Sodyum metaborat)	Fotoğraf kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil işleme bileşikler, deterjan temizleyiciler, tarım ilaçları

Çizelge 1.1. (devam)

$\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Sodyum pentaborat)	Tarımda ve yanmayı geciktirici olarak
HBF_4 , (Fluoborik asit)	Alüminyumun elektrolitik parlatılması, metallerin temizlenmesi
NH_4BF_4 (Amonyum fluoborat)	Al ve Mg kalıp dökümünde flaks, araştırma
LiBF_4 (Lityum fluoborat)	Araştırmalar, pil elektrolitleri
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ (Nikelhekzaminfluoborat)	Araştırmalar ve katalizör
KBF_4 (Potasyum fluoborat)	İndirgen, flaks, öğütme çarkları, köpürtücü, kimyasal temizleyici

1.2. Metal Hidroksi Tuzlar

Tabakalı metal hidroksi tuzları boya adsorpsiyonu, yangın geciktiriciler, polimer kompozitler, elektrotlar, manyetizma, elektrokromik cihazlar ve fotokatalistler gibi organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır.

Tabakalı hidroksi tuzlarının hazırlanmasında çeşitli yöntemler vardır. Çöktürme yöntemi, pH:6,8-7,0'de metal nitrat çözeltisine bir alkali çözeltisi ilavesini içerir. Aynı zamanda, metal tuzlarının sulu çözeltisinde metal oksitin yaşlandırılması tabakalı hidroksi tuzlarının çöktürülmesi için uygundur. Üre / hegzamin kullanılarak metal nitratların hidrolizinde metal hidroksi tuzlarla çöktürülmektedir. Termodinamik ve kinetik faktörler ürün bileşiminin oluşumunu ve stokiometriyi kontrol eder. Reaksiyon kinetiği sıcaklık, reaktiflerin konsantrasyonu, pH, hidroliz hızı ve metal tuzunun hidrolizlenen madde oranı ayarlanmasıyla kontrol edilebilir.

Çinko, nikel, kobalt ve bakır temelli tabakalı hidroksi tuzlarla birçok çalışmalar yapılmıştır. Kobalt ve nikel temelli tabakalı metal hidroksi nitratlar (CoHN/NiHN) hegzagonal sistemde kristalize olur ve manyetik malzemeler olarak kullanılabilir. Çinko hidroksinitrat anti korozyon madde olarak kullanılırken, bakır hidroksi nitrat araç hava yastıklarında kullanılır. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ bileşiği ile bakır temelli hidroksinitrat (CuHN) monoklinik ve ortorombik kristal sistemlerde kristalize olur. $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)]$ veya $\text{Cu}(\text{OH})_{1.5}(\text{NO}_3)_{0.5}$ monoklinik bakır hidroksinitratın kristal yapısı hidroksil iyonlarının

bazılarının ($x=0,5$) nitrat iyonlarıyla yer değiştirdiği ve direk olarak tabakalara koordine olduğu bakır hidroksi tabakalarından oluşmaktadır (Ramesh 2015).

Literatürde birçok temel bakır sülfat mineral çalışmaları mevcuttur. Bazı mineraller pH ve sülfat iyon konsantrasyonunun spesifik şartları altında oluşmuştur. Bu grupta ki mineraller; dolerophanite Cu_2OSO_4 , antlerite $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$, brochantite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, posnjakite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, langite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve wroewulfite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dir. Antlerite asidik şartlar altında brochantite ile kıyaslandığında daha kararlıdır. Kristalizasyon sıcaklığı, posnjakite ile minerallerin sentezlenmesinde daha düşük sıcaklıklarda brochantite'den önemlidir. Antlerite, brochantite, posnjakite ve langite minerallerin tümü sülfat gruplarına bitişik hidrojen bağlı OH grupları içerir. Posnjakite ve langite mineralleri sülfat gruplarına bitişik hidrojen bağlı su molekülleri içerir. Antlerite yapısında 4 tane hidroksit, brochantite de 6 tane hidroksit vardır (Frost 2004).

Bakır hidroksi sülfatlar, doğal şartlara maruz kalan bakır yüzeylelerinin korozyon ürünleridir. Sentetik kristaller Antlerite $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ ve Brochantite $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ belirli sıcaklıklarda sülfat ve hidroksitlerin stokiyometrik karışımları ile sentezlenir. Hidrotermal şartlar ($120\text{--}200^\circ\text{C}$) büyük kristal oluşumu için birkaç günden birkaç haftaya kadar stokiyometrik oranlarda kullanılmıştır. Üre hidrolizi ile çözültiden homojen çöktürme, sülfat ve karbonat özültülerinin karışımının öktürölmesi gibi alternatif yollar, sadece iğne şekilli morfoloji ürün oluşturan geleneksel metodlardır. Bakır hidroksi sülfat partiküller manyetik özellikleri ve yapılarından dolayı son zamanlarda dikkat çekmektedir. Bu tuzlar çift zincirleri oluşturan polimerize kenar paylaşımlı çok yüzlülerin birleşimidir. Bu zincirlerdeki bakır halkalarının (Cu^{+2}) yönü ve tabakalar arasında ve içinde birleşmesinden dolayı bu bileşikler ilgi çekmektedir.

Bakır iyonları ve bileşikleri su arıtımında, tarım ve tıp gibi farklı uygulamalarda antibakteriyel, mikrop öldürücü olarak yüzyıllardır kullanılmaktadır. Tüm dünyada bakır sülfat, kireç ve su (Bordeaux) karışımı 1880'lerden beri tarımda mantar ilacı olarak kullanılmıştır. Standart Bordeaux karışımı brochantite, antlerite, posnjakite ihtiva etmektedir ve son zamanlarda brochantite'in kendisi bir mantar ilacı olarak

önerilmektedir. Son çalışmalarda antibakteriyel aktiviteler gümüş ve bakır oksitteki partiküllerin şekli kadar boyutuna da bağlı olduğu görülmektedir (Kaş 2012).

Birçok bakır temelli nano yapıları malzemeler, üre mevcudiyetinde bakır tuz çözeltilerinden sentezlenmektedir. Stokiyometrik bakır (II) klorür $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ genel olarak atacamite (ortorombik), paratasamit (hegzagonal), botallackite (monoklinik) ve clinoatacamite (monoklinik) gibi kristal yapılarının dört tipine sahip olduğu bilinmektedir (Lee 2007).

1.3. Metal Oksitler

Metal oksit yarı iletkenler oksijen veya metal atomlarının eksikliği ya da fazlalığından dolayı sahip oldukları kusurlar nedeniyle n tipi veya p tipi yarı iletkenlik gösterir. Bu yarıiletkenlerin tipini oksit yarıiletken oluştuktan sonra katkı atomları yardımıyla değiştirmek mümkün değildir. Farklı tip oksit yarıiletkenler sadece oluşturulma aşamasında elde edilebilirler. Bundan dolayı oksit yarıiletkenlerden homoelektron yapılamaz fakat p tipi metal oksit üzerinde n tipi oksit yarıiletken büyütülerek p/n heteroelektron yapmak mümkündür. Metal oksit yarıiletkenlerin çoğu n tipidir. ZnO 'de geniş enerji bant aralıklı ($E_g=3.3$ eV), n tipi bir yarıiletkenidir. CuO ise p tipi iletkenlik gösteren ender metal oksitlerden biridir ve dar enerji bant aralığına sahiptir ($E_g=1.6-1.75$ eV). Her iki oksit yarıiletken de düşük maliyette üretilebilen toksik olmayan, yüksek iletkenlik ve iyi optiksel özelliklere sahiptir. ZnO ve CuO ince filmler sol-jel daldırma yöntemi, püskürtme, saçırma, kimyasal buharlaştırma gibi çeşitli yöntemlerle elde edilebilirler (Kuş 2010).

Bakırın en çok kullanılan iki oksidi vardır. Bunlar; bakır (I) oksit (Cu_2O) ve bakır (II) oksit (CuO)'tir. Bakır (I) oksit (Cu_2O) kırmızı renkte bir katıdır. Molekül ağırlığı $143.09 \text{ g.mol}^{-1}$, yoğunluğu 5.75 g.cm^{-3} , bant aralığı 2 eV değerindedir. Cu_2O p-tipi yarıiletkenidir. Kübik kristal yapıya sahiptir. Örgü sabiti $a=4.27 \text{ Å}$ 'dur. Bakır (II) oksit (CuO) siyah ya da siyahla kahverengi arasında oldukça koyu renge sahip oldukça parlak bir katıdır. Molekül ağırlığı 79.45 g.mol^{-1} , yoğunluğu 6.3 g.cm^{-3} , bant aralığı 1.3 ile 1.8 eV arasındadır. CuO p-tipi yarıiletkenidir. Monoklinik kristal yapıya sahiptir. Birim

hücresinde 2 atom bulundurur. Örgü sabitleri $a = 4.684 \text{ Å}$, $b = 4.425 \text{ Å}$, $c = 5.129 \text{ Å}$ ve $\beta = 99^\circ$ 'dir (Hasançebi 2006).

Son zamanlarda, yüksek sıcaklıkta süper iletkenlik, dar bant aralığı ve spin dinamikli elektron korelasyon etkileri gibi farklı fiziksel özellikler gösteren nano boyutlu CuO'e ilgi giderek artmaktadır. Yüksek aktivitesinin ve yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarındaki seçiciliğinden dolayı CuO yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle de CuO; H₂ içeren reaksiyonlarda platin, paladyum, rodyum gibi çeşitli değerli metal katalizörleri, otomobil egzoz sistemlerinde NO_x'in indirgenmesi, CO ve hidrokarbonların oksidasyonu için alternatif olarak değerlendirilmiştir. CuO, CO ve H₂'den metanol sentezinde ve su-gaz dönüşüm reaksiyonunda ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) kullanılmaktadır. Aynı zamanda gaz sensörleri ve termoelektrik malzemelerde de kullanılmaktadır (Bozkurt 2013).

ZnO, II B grubu metalik çinkonun bir oksididir. Karakter olarak çinko oksit yarı iletkenlik ile iyonik malzeme sınırında yer almaktadır. Kokusuz ve beyaz renklidir. Çinko oksit farklı optik, elektriksel, piezoelektrik, manyetik ve kimyasal özellikleri bir arada bulundurmasından dolayı geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bunlara örnek olarak polimer sektörü, boya ve pigment endüstrisi, eczacılık, kozmetik, filtreleme, elektrik-elektronik ve elektro-optik sektörleri verilebilir (Arpacı 2014).

ZnO sentezinde alkali çöktürme, termal bozunma, katı-hal, hidrotermal sentez, organo-çinko hidroliz, sprey piroliz, emülsiyon ve sol-jel yöntemleri vardır. Bu yöntemler arasında, çöktürme ve termal bozunma pahalı hammadde ve karmaşık ekipmanları olmadan büyük ölçekli üretim ve düşük maliyetli yollar sağlayabilir. LiOH, NH₄OH, NaOH gibi alkali çözeltiler içeren Zn(NO₃)₂, Zn(CH₃COO)₂, ZnSO₄ gibi çinko tuzu çözeltilerinden çökelme yöntemiyle çinko oksit nano yapıların hazırlanması araştırılmıştır. Ancak, bazı araştırmacılar termal bozunma yöntemi ile ZnO nanopartiküller sentezlemiştir. Na₂CO₃, NH₄HCO₃ gibi karbonat çözeltileri ile ZnSO₄ çözeltisinden ZnO nanopartiküllerinin sentezi öncü madde olarak [Zn₅(CO₃)(OH)₆] çinkonun karbonat bileşiğinin oluşumuna yol açmaktadır (Darezereshki 2011).

Tabakalı metal hidroksi tuzunun ayrışma çalışmaları hakkında bilgiler katalitik destekler, katalizörler ve adsorpsiyon için yüksek yüzey alanlı bir katı madde hazırlamak için önemlidir. Tabakalı hidroksi tuzu ayrışımı, aynı zamanda metal oksit oluşumu ile sonuçlanır (Ramesh 2015).

1.4. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji; fizik, kimya, biyoloji gibi fen bilimleri dallarıyla, elektronik, endüstri, mekanik, uzay, bilgisayar, inşaat, malzeme gibi birçok mühendislik dallarını birleştiren, tüm disiplinleri kendi alanlarında moleküler düzeyde düşünmeye, tanıyıp anlamaya, tasarlamaya ve bunları ürüne dönüştürmeye yönlendiren disiplinler arası bir bilim dalıdır. Bu teknoloji bilinen bütün teknolojilere kıyasla çok daha fazla temel bilime ve kuramsal araştırmalara gereksinim duymaktadır.

Nanoteknoloji, atomlar ve moleküller seviyesinde 1 ile 100 nm boyut ölçeğinde çalışarak, gelişmiş ve tamamen yeni özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkan sağlamaktadır. Bu teknoloji sayesinde, bu boyutlardaki yapıların, malzeme ve sistemlerin anlaşılması kontrolü ve atomsal seviyede değiştirilip işlenmesi sonucunda ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak yeni teknolojik nano ölçekte aygıtların, malzemelerin, sistemlerin üretilmesi ve bu aygıtların günlük hayatımızda kullanılır hale getirilmesi mümkün olmuştur. Atomsal düzeyde mühendislik olan nanoteknoloji, metrenin milyarda biri anlamına gelen nanometre (nm) ölçü birimini kullanır (Birtane 2009).

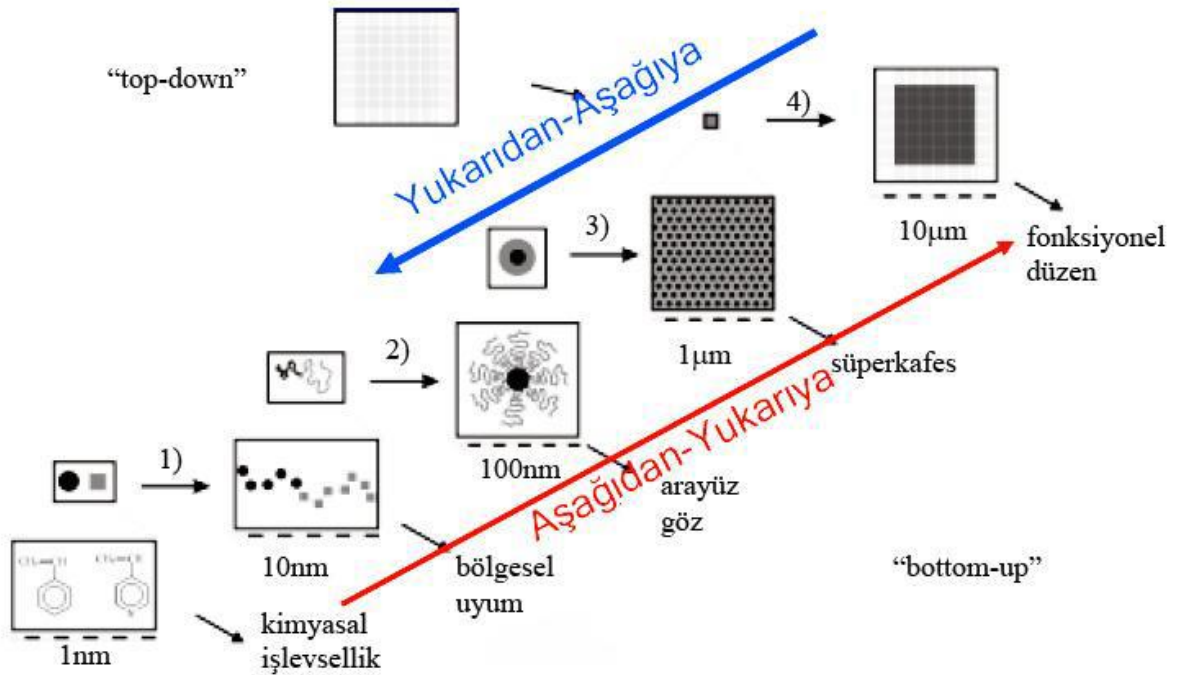
$$1\text{m} = 10^3 \text{ mm} = 10^6 \mu\text{m} = 10^9 \text{ nm} \text{ (1 milyar nm.)}$$

Nano ölçekli partiküllere olan ilgi kullanım alanlarının artmasıyla beraber her geçen gün artmaktadır. Yapılan çalışmalar metal nanopartiküllerinin boyutlarına, şekillerine, yüzey bileşenlerine ve yüzeydeki atomik düzenlenmelerine bağlı olarak üstün elektronik,

manyetik, optik, kimyasal ve katalitik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir (Gençer 2009).

Günümüzde nanoteknolojinin nanometre ölçekli yapıların analizi ve imalatı, nanometre boyutundaki yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması, nano ölçekli cihazların geliştirilmesi, nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi, daha farklı ve üstün nitelikli mekanik, elektrik, ısı, optik ve kimyasal özelliklere sahip materyal ve sistemler geliştirilmesi, daha az malzeme ve enerji kullanımı gibi birçok avantajlarının yanısıra atomik boyutta yapışma, sürtünme ve aşınma, termal titreşimler, cihazın rijitliği, pozisyon bulma ve kontrol mekanizmaları, kuantum etkisi gibi nanoteknoloji uygulamalarının bazı dezavantajları da mevcuttur (Biçer 2008).

Nanoyapıların elde edilmesinde iki ana yöntem bulunmaktadır. Aşağıdan yukarıya "bottom-up" ve yukarıdan aşağıya "top-down" olarak adlandırılan bu iki yaklaşım Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1. Nanoteknolojik boyutlara ulaşma yöntemleri

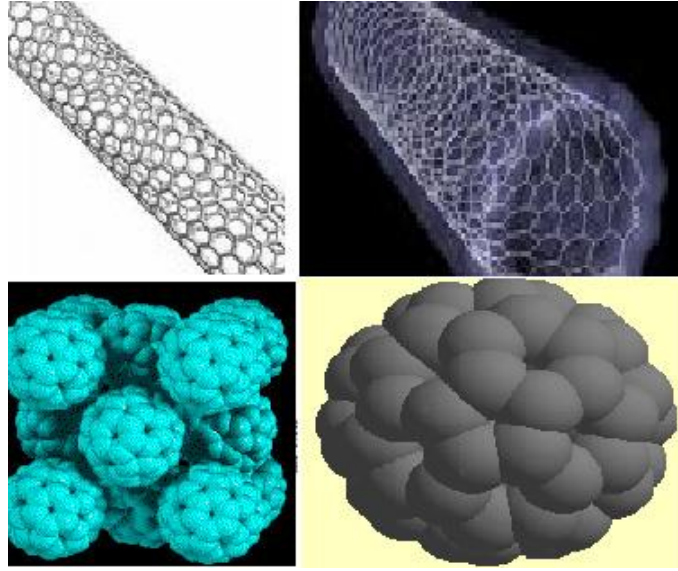
En küçükten başlayıp büyüğe doğru ilerlemeyi öngören bottom-up (aşağıdan-yukarıya) yaklaşımı, moleküler nanoteknoloji olarak tanımlanabilir. Bu yaklaşım, organik veya inorganik yapıları, maddenin en temel birimi olan atomlardan başlayarak atom atom, molekül molekül inşa edilmesi yöntemini ifade eder. En büyükten başlayıp küçüğe doğru ilerlemeyi öngören top-down (yukarıdan-aşağıya) yaklaşımı, makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nano yapıların fabrikasyonu ve imal edilmesi yöntemlerini ifade eder.

Teknolojinin bugünkü seviyesi nedeni ile yapılan çalışmaların birçoğu yukarıdan aşağıya (top-down) sınıfında değerlendirilebilir (Birtane 2009). Şekil 1.2’de nano boyut hakkında kıyaslamalar yapılmaktadır.



Şekil 1.2. Nanometrenin güncel nesneler ve genel uzunluk birimleri ile kıyası (Avcıata 2009)

Her geçen gün, nano yapıları malzemeler geliştikçe bu alanda birçok isim ve tanımlama kullanılmaktadır. Atomlardan oluşan malzemeler, atomların kendi aralarındaki bağlanma geometrisine göre çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Atomların bağlanma şekillerine göre Şekil 1.3’de gösterildiği gibi; nanodemet (cluster), kolloid, nanoparçacık, nanokristal, nano faz malzemeler, kuantum noktaları, nanotel, nanoküre, nano içi boş küre, nanotüp olarak adlandırılan yapılar gözlenebilir (Erbilen 2010).



Şekil 1.3. Farklı şekillerdeki nanoyapılar

Maddeleri metaller, seramikler, yarıiletkenler, kompozitler ve polimerler olarak çeşitli bölümlere ayırabiliriz. İlave olarak biyomateriyaller, katalitik materyaller, camlar, manyetik ve elektronik materyaller olarak da sınıflandırma yapılabilir. Söz konusu maddeler nanopartikül formunda üretilebilir ve bu yeni formdaki uygulamalar bir alt küme olarak karşımıza çıkar. Bu uygulamalarda nanomateriyallerin yüksek verimde sentezi birinci koşuldur. Diğer koşullar ise saflık, homojen boyutta dağılım, diğer kimyasal uygulamalar ve bunların kullanımlarıdır. Çizelge 1.2’de nanomateriyallere ait boyutlar ve bu boyut aralıklarındaki örnek materyaller gösterilmektedir (Biçer 2008).

Çizelge 1.2. Nanomateriyal türleri

Materyaller	Boyut (yaklaşık)	Örnekler
Nanokristaller veya kuantum noktalar	1-10 nm	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
Nanopartiküller	1-100 nm	Metaller, seramik oksitler
Nanoteller	1-100 nm	Metaller, yarıiletkenler, oksitler, nitritler
Nanotüpler	1-100 nm	Karbon
Nano gözenekli katılar	0,5-10 nm (gözenek yarıçapı)	Zeolitler, alümina
İki boyutlu nanopartiküller	Birkaç nm ² -µm ²	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
İnce filmler	1-1000 nm (kalınlık)	Yarıiletkenler

1.4.1. Nanopartiküllerin üretiminde kullanılan yöntemler

1.4.1.a. Ultrasonik sprey piroliz (USP) yöntemi

Sprey Piroliz Yöntemi homojen, küresel, aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime ve morfolojiye sahip mikro ve nano metal ve metaloksit partiküllerinin üretimine olanak sağlayan elverişli bir yöntemdir. Bu yöntemde, başlangıç malzemesi olarak kimyasal maddeler (metal tuzları, sol ve süspansiyon formları) kullanılmaktadır. Sprey piroliz, başlangıç malzemesinin atomizasyon yardımı ile aerosol damlacığına dönüşümünü temel alan bir prosestir. Sprey piroliz yönteminde başlangıç metal çözeltileri çok küçük damlacıklar halinde atomize edilir ve ısıtılmış bölgeye püskürtülürler. Bu sıcak bölgede çözücü uçar ve partikül oluşumu için reaksiyon meydana gelir. Bu teknik şematik olarak Şekil 1.4’de verilmiştir.



Şekil 1.4. Sprey piroliz prosesinin şematik gösterimi (Gençer 2009)

Bu yöntemin en önemli avantajı, farklı metal tuzlarının karışımını kullanarak çok bileşenli nanopartikül yapılarının elde edilebilir olmasıdır. Sprey Piroliz metodunda önemli bir role sahip olan aerosol oluşumu üretilcek partikülün boyutunu etkilemektedir. Farklı atomizasyon teknikleri kullanarak yarı çap boyutları 0,1-100µm arasında değişen aerosol damlacıkları üretmek mümkündür. Genel olarak bu atomizasyon tekniklerini jet, yardımcı gaz ve döner atomizörler, elektrostatik atomizörler ve ultrasonik atomizörler olarak sıralayabiliriz (Gençer 2009).

1.4.1.b. Poliol yöntemi

Temel olarak toz metal ve oksit materyal sentezlemede kullanılan, bunların yanı sıra destekli katalizör, ferromanyetik metal partikülleri, bimetalik yapılar, oksidler, hidroksipatitler, metal-polimer nanokompozitler ile farklı özellikte nanoteknolojik materyal hazırlanmasına da imkan veren bir prosestir.

Nano boyutta metal partiküllerinin üretimi için kullanılan en yaygın yöntemlerden biri poliol yöntemidir. Metal nanopartiküllerinin çözelti içinden eldesi için kullanılan poliol metodu susuz tekniklerden biridir. Bu yöntemle Cu, Ni, Co gibi birçok mikron ve mikron altı boyutta partikül üretimi mümkündür. Bu yöntemin diğer nanopartikül üretimlerine göre avantajı ise reaksiyon kinetiğinin kolayca kontrol altında tutulabilmesidir.

1.4.1.c. Ters misel / mikroemülsiyon yöntemi

Bu yöntemde; özel ekipmanlara, yüksek sıcaklık ve basınca gerek duyulmamakta, proseste hem tek reaksiyon hem de birden fazla reaksiyon kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca proseste elde edilen taneciklerin şekli, büyüklüğü ve kristal yapısı deneysel parametreler ile rahatlıkla kontrol altında tutulabilmektedir.

Mikro emülsiyon sistemlerde; organik faz ortamında, organik faz / su ara yüzeyinin yüzey aktif maddelerle kararlı hale getirilmesiyle oluşan nano boyutta su küreleri bulunur. Söz konusu küreler [yüzey aktif maddesi] / [su] oranına göre farklılaşır. Bu oran 15'in altında olduğu durumlarda ters misel, üstünde olduğu durumlarda ise mikro emülsiyon sistem olarak tarif edilen sistemler oluşur. Nano boyutta su küreleri, moleküler bazda heterojen olmalarına karşın termodinamik açıdan kararlı yapıdadırlar. Su küreleri nano yapıda taneciklerin üretilmesi için gerekli olan mikro reaktörlerdir. Su kürelerinin büyüklüğü ise oluşacak taneciklerin boyutunu etkileyen en önemli parametrelerden biridir.

Mikro emülsiyon yöntemi ile elde edilen nano yapıdaki ürünün morfolojik özellikleri; malzemenin yapısına (kristal, kompozit veya saf) ve derişimine, yüzey aktif maddesinin türüne (Polietilen glikol, Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), Sodyum diisostilsülfaksinat (AOT), vb.), organik fazın türüne (i-oktan, n-hekzan vb.), su / organik faz molar oranına (w), ikinci organik fazın türüne (Hidrojen peroksit, NaBH₄, bütanol vb.) ve tepkime süresine bağlıdır (Biçer 2008).

1.4.1.d. Elektrolif çekim (Electrospinning / elektroegirme) yöntemi

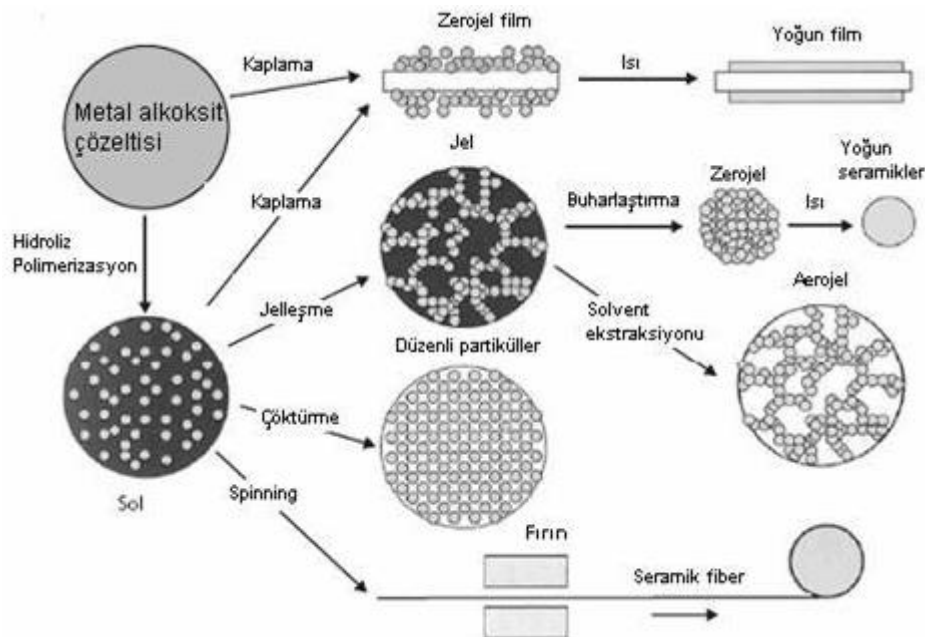
Electrospinning yönteminde temel prensip bir polimer çözeltisinin ya da eriyiğinin elektriksel olarak yüklenmesi ile bir iğneden ya da kapilar bir uçtan püskürterek nanolif oluşumunu sağlamaktır. Oluşan polimer jeti, bir güç kaynağının elektrotlarının bağlanmasıyla, iğne ucundan toplayıcıya doğru arada sağlamış olan elektrik alan şiddetine bağlı olarak çekilir. Çözeltide gerçekleşen buharlaşma, toplayıcı üzerinde

1.4.1.e. Sol-jel metodu

Metal alkoksit çözeltileri veya metal tuzları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir çözelti meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektro kimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüyüp sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir. Sol-jel yöntemi 4 basamaktan oluşur.

- Alkoksit hidrolizi
- Peptidleşme veya polimerizasyon
- Jel eldesi
- Kalsinasyon / Sinterleme

Metaloksit nanopartiküllerinin üretiminde kullanılan yöntemlerden biri olan sol-jel prosesinin temel adımları Şekil 1.6'da görülmektedir.



Şekil 1.6. Sol-jel üretiminde temel adımlar (Gençer 2009).

1.4.1.f. Termal parçalanma yöntemi

Termal Parçalanma Yöntemi inorganik nanopartiküllerin üretiminde kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem, kararlı yapıda aglomere olmamış bakır ve bakır oksit nanopartiküllerinin üretimi için yeni kullanılmaya başlanmıştır. Hızlı bir gelişim göstermeye başlayan bu yöntem diğer üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında daha hızlı, daha temiz ve ekonomik özellikler göstermektedir. Bu yöntemde çekirdeklenme metal başlangıç malzemesinin, yüzey aktif madde varlığında ısıtılmış çözeltiye eklenmesiyle meydana gelmektedir (Gençer 2009).

1.4.1.g. Çöktürme metodu

İki çözeltinin tepkimeye girmesi sonucunda istenilen maddenin çöktürülmesi esasına dayanır. Bu işlem sırasında oluşan katıya çökelti, işleme de çöktürme denir.

Çöktürme çözeltisi yavaşça eklenmelidir. Bu arada çözelti ortamı devamlı karıştırılarak tepkimenin bölgesel olmaması sağlanır. Bu şekilde elde edilen çökelti miktarı daha fazla olur. Bu işlem yüksek ısıda yapıldığı takdirde kristaller daha büyük olur.

Prensipte kristal gelişimi ve kristal morfolojisi; aşırı doygunluk derecesi, reaksiyon difüzyonu, yüzey ve arayüzey enerjileri ve kristalin yapısı gibi iç ve dış faktörlerden etkilenmektedir. Yapılan çalışmalardan elde edilen veriler, oluşan kristalin şekli ve boyutu üzerinde rol oynayan en önemli üç parametrenin yüzey aktif madde katkısı, pH ve sıcaklık olduğunu göstermektedir (İnan 2012).

Çöktürme Yönteminde, nikel, bakır ve çinko bileşiklerinin, boraks ile verdikleri reaksiyon sonucunda nikel, bakır ve çinko borat, hidroksi tuzları ve oksit bileşikleri elde edilebilmektedir.

1.4.1.h. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal terimi yüksek sıcaklık ve su basıncını ima eden yer biliminden türetilmiştir. Bu üretim tekniğinde H₂O katalizör ve bazen de katı faz bileşeni olarak gerekmektedir. Başlangıç malzemesi mümkün olduğunca saf ve homojen olmalıdır. Hidrotermal üretim yöntemiyle üretilen tozlar doğrudan çözeltiden elde edilirken, toz üretim sıcaklığına bağlı olarak susuz, kristal veya amorf özellik gösterebilirler. Bu yöntemde partikül boyutu sıcaklıkla, partikül şekli ise başlangıç malzemesiyle kontrol edilebilmektedir (Arıg 2010). Hidrotermal tekniklerde; reaksiyon karışımı otoklav gibi kapalı sistemlerde suyun kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılır ve numune yüksek basınç altında buhara maruz bırakılır. Sonuçta dar bir boyut dağılımına, kontrol edilebilir bir bileşim ve morfolojiye sahip tozlar üretilir (Biçer 2008).

Hidrotermal sentez metodunun diğer sentez metotlarına göre bazı önemli avantajları vardır. Bunlar şu şekilde sıralanabilirler:

- i) Bu metotta, sol-jel metodunda kullanılan pahalı alkoksitlerin yerine basit asetat ve nitrat tuzları kullanılır.
- ii) Materyallerin çoğu nispeten düşük sıcaklıklarda ve istenilen kristal fazda doğrudan üretilirler.
- iii) Hidrotermal yöntem, düşük sıcaklık katı-hal reaksiyonları için oldukça elverişlidir. Özellikle normal yolla elde etmenin zor olduğu çeşitli oksidasyon basamaklarındaki elementler ile önemli geçiş metallerinin bileşikleri kapalı sistemlerde hidrotermal sentezle kolayca elde edilebilirler.

Tüm bu avantajlarının yanında hidrotermal senteze artan ilginin diğer nedenleri, yüksek reaktivite, kolay çözgen kontrolü, metastabil fazların oluşumu, az hava ve çevre kirliliği ile düşük enerji sarfiyatıdır (Tekin 2007).

Hidrotermal deneylerde başlangıç maddeleri için gerekli şartlar vardır. Bu maddeler:

- ✓ bileşimi kesinlikle bilinmelidir.
- ✓ oldukça homojen olmalıdır.
- ✓ oldukça iyi kalitede olmalıdır.

Hidrotermal yöntemiyle sentezlenen tozların diğer yöntemlerle sentezlenen tozlardan farkı:

- ✓ Tozlar doğrudan çözelti içinde oluşmaktadır.
- ✓ Tozlar anhidrid, kristalize veya amorf yapıdadır. Bu yapıların oluşumu hidrotermal yöntemde kullanılan sıcaklığa göre değişmektedir.
- ✓ Hidrotermal sıcaklıklar ayarlanarak tanecik büyüklüğü ayarlanabilir.
- ✓ Başlangıç maddeleri ayarlanarak tanecik şekli kontrol edilebilir.
- ✓ Tozlar sinterlemede reaktif özellik gösterirler.
- ✓ Çoğu durumda tozların kalsinasyon ve şekil verme işlemine gerek duyulmaz (Avcıata 2009).

Bu çalışmada, nano/mikro boyutlu metal yapıların üretimi için çöktürme ve hidrotermal sentez yöntemleri kullanılmıştır.

1.5. Sürfaktanlar

Suda, sulu bir çözeltide veya susuz ortamda çözündüklerinde sıvı yüzeyini küçülten, yani yüzey gerilimini azaltan maddelere sürfaktan denir. Sabun, yüzey gerilimini azaltan bir maddedir, fakat sürfaktandenince akla, daha çok alkil sülfat, alkil sülfonat, etoksillenmiş yağ asitleri, sodyum tuzları gibi organik türevler gelir. Sürfaktanlar genellikle yapısal olarak uzun bir molekülün ucundaki ilgisi fazla grupla karakterize edilir. Sürfaktanlar bu grubun kimyasal durumu açısından iyonik ve iyonik olmayan (noniyonik) olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar.

Sümfaktanlar da kimyasal reaksiyonların çoğu tek tek atomlar, moleküller ve iyonlar gibi küçük taneciklerle değil, daha büyük taneciklerle yürür. Bu tanecikler basit kimyasal moleküllere kıyasla çok büyük oldukları halde, kabın dibine çökmezler, adi süzgeç kağıdından geçerler, bazı optik özellikler gösterirler. Uygun işlemlerle çöktürülebilir veya pıhtılaştırılabilirler. Bu sistemler bir gazın bir sıvı içinde (köpük), bir sıvının diğer bir sıvı içinde (emülsiyon) olduğu gibi, biri dağılım ortamı diğeri de küçük parçacıklar halinde dağılım fazı olmak üzere iki fazlı sistemlerdir. Bu sistemlere dispers (dağılıt) sistemler denir. Sistemdeki bütün taneciklerin büyüklüğu aynı ise monodispers, birbirinden farklı ise polidispers sistem olarak adlandırılır. Sümfaktanların çoğu polidispers sistemlerdir. Sümfaktanlar da polidisperslik, aynı tipte fakat farklı zincir uzunluğunda veya diğer yapısal özelliklerinin bazılarında farklı olduğu ürünler olarak tarif edilir. Yüzey aktif maddelerin sudaki çözeltilerinin göstermiş olduğu özelliklerin başında çözelti içinde misel oluşturmaları gelir. Sentetik yüzey aktif maddeler, çözeltilerinde 10^{-4} M'dan daha düşük konsantrasyonlarda kuvvetli elektrolit gibi davranırlar. Daha yüksek konsantrasyonlarda ise, dar bir konsantrasyon aralığında, ara yüzey gerilimi, elektrik iletkenliği, elektromotor kuvveti, pH, yoğunluk, spesifik ısı, osmotik basınç, viskozite ile çözeltinin optik ve spektroskopik özellikleri gibi fiziksel özelliklerde ani belirgin bir değişme gösterirler (Taner 2006).

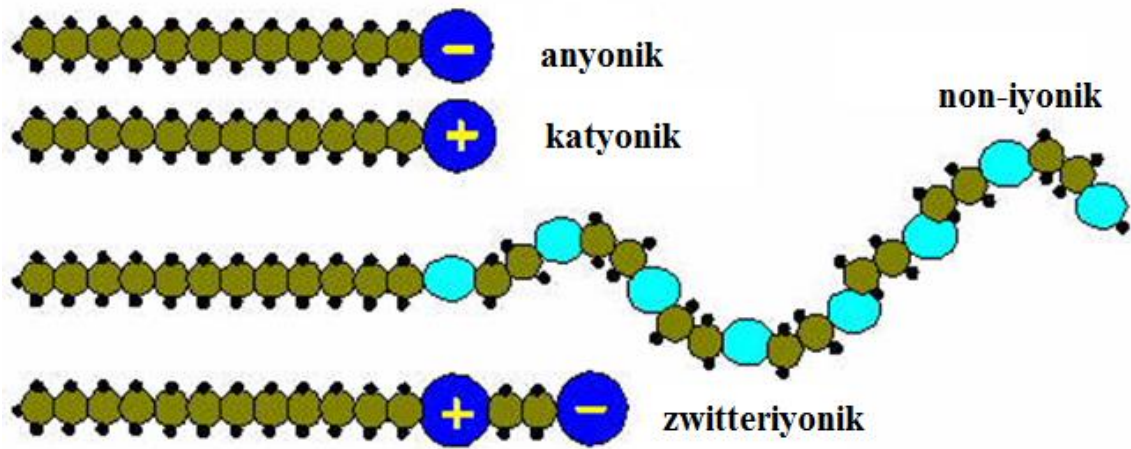
Sümfaktanlar oluşumları bakımından Sentetik Sümfaktanlar ve Doğal Sümfaktanlar olmak üzere iki grupta incelenir.

1.5.1. Doğal sümfaktanlar

Doğal olarak oluşan amfifiller, basit lipitler (örneğin, karboksil asit esterleri), kompleks lipitler (örneğin fosfor, azot veya şeker içeren yağ asitleri), kolik ve deoksikolik asit gibi safra asitlerini içerirler (Arda 2010).

1.5.2. Sentetik sürfaktanlar

Amfifilik, organik ve organometalik bileşiklerdir. Amfifilik maddeler, hidrofobik ve hidrofilik karakterli farklı bölgelere sahip moleküllerdir. Sürfaktanlar hidrofobik kısma bitişik hidrofilik kısmın kimyasal yapısına dayanarak dört sınıfta incelenebildiği Şekil 1.7’de görülmektedir.



Şekil 1.7. Sürfaktanların sınıflandırılması

Sentetik Sürfaktanlar, polar baş grupların yapısına bağlı olarak sınıflandırılır (Çizelge 1.3). Eğer baş grup negatif olarak yüklenmiş ise sürfaktan anyonik bir sürfaktandır. Buna karşın katyonik sürfaktanlar pozitif yüklenmiş bir baş grup içerirler. Yüksüz sürfaktanlar genellikle iyonik olmayan olarak adlandırılır. Hem negatif hem de pozitif olarak yüklenmiş grup içeren sürfaktanlar, zwitter iyonik sürfaktanlardır (Geçgel 2008).

1.2.2.a.Anyonik sürfaktanlar

Polar baş grup olarak karboksilat, sülfonat ve fosfat bulunmaktadır. Suda çözündüklerinde hidrofob grup negatif yük taşır. Anyonik sürfaktanlar, sürfaktanların büyük kısmını meydana getirir ve diğer sürfaktanlara göre daha çok kullanılmaktadır. Kullanımının daha çok olmasının sebebi, imalatının daha kolay ve ucuz olmasıdır. En

iyi bilinen yüzey aktif maddeler sabunlardır. Sodyum dodesil sülfat, sodyum dodesil sülfonat örnek verilebilir.

Çizelge 1.3. Sürfaktanların sınıflandırılması

Tür	İsim
Anyonik	Sodyum dodesil sülfat (SDS)
	Sodyum stearat
	Sodyum dodesil benzensülfonat
	Potasyum n-oksalat
	Sodyum di-2-etilhekzil sülfosüksinat
Katyonik	Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB)
	Trimetildodesil amonyum klorür
	Oktadesiltrimetil amonyum bromür
	Laurilamin hidroklorür
Non-iyonik	Poli oksietilen alkol
	Alkilfenol etoksilat
	Polisorbat 80
	Penta etilenglikolmonodesil eter
Zwitteriyonik	3-(N,N-dimethyl-dodecylammonio) propanesulfonate (SB12)
	Dodesil betain
	Kokoamid-2-hidroksi-propil sülfobetain
	Zwittergent 3-14

1.2.2.b. Katyonik sürfaktanlar

Birçok yüzeyde güçlü olarak adsorplandığından dolayı yüzey modifikasyonlarında kullanılmamaktadır. Suyula temasta olan bütün yüzeyler (-) olduğundan katyonik sürfaktanlar sulu çözeltilerinden daha kolay çekilir. Suda çözündüklerinde hidrofob grup pozitif yük taşır. Bunlar amin ve kuarterner amonyum bileşiklerdir. Dodesilamonyum klorür, dodesiltrimetil amonyum klorür, setiltrimetilamonyum bromür örnek gösterilebilir. Katyonik sürfaktanlar, bütün uzun zincirli katyonik sürfaktanlar germisit (mikrop öldürücü) ve bakterisit özelliği gösterir, korozyon önleyici ve maden

flotasyonunda, gübre ve diğer inorganik tuzların topraklaşmasını önlemek için, boya, pigment ve vernik sanayinde yardımcı madde olarak, tekstil sanayinde, susuz ortamda (yağ, pigment, boya gibi) ıslatıcı olarak, ilaç sanayinde tetrasiklin ve türevleri gibi antibiotik sentezinde kuarterner amonyum tuzları çöktürücü olarak, küf ve mikroorganizmaların üremesine engel oldukları için fungusit (mantar öldürücü) olarak gıda sanayinde koruyucu olarak, elektrokaplama banyolarında parlaticı olarak kullanılır.

1.2.2.c. Amfolitik (zwitteriyonik) sürfaktanlar

Bunlar genellikle asit ve bazlarda kararlıdır. Göz ve deride çok düşük tahribata neden oldukları için birçok türünün şampuan ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılması uygundur. Zwitteriyonik sürfaktanlar, farklı işaretle iki yüklü grup içerirler. Pozitif yük, genellikle amonyum iken, negatif yük yaygın olarak karboksilatır. Zwitteriyonikler, amfoterikler olarak da adlandırılır. Amfoterik bir sürfaktan düşük pH'dan yükseğe gidildikçe katyonikten anyoniğe değişir. Amfoterik sürfaktanın pH değişimi ile yükünde meydana gelen değişim, doğal olarak köpük oluşturma, ıslatma ve temizleme gibi bazı özelliklerini etkiler.

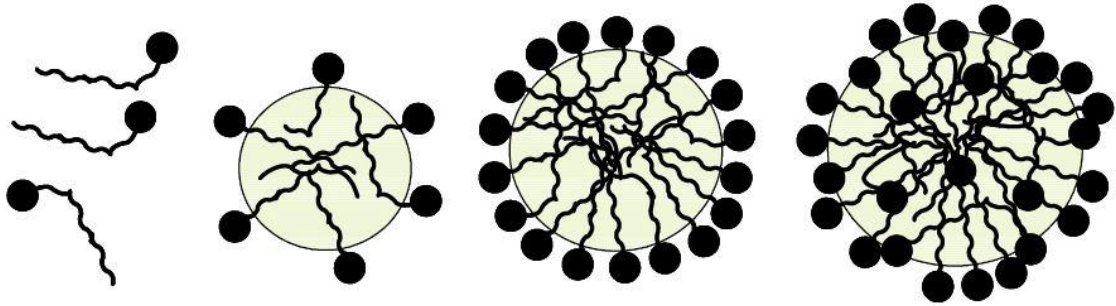
1.2.2.d. İyonik olmayan (noniyonik) sürfaktanlar

Bunlar diğer bütün sürfaktan türleri ile uyumludur. Sert sulara karşı hassasiyetleri yoktur. İyonik sürfaktanların tersine fizikokimyasal özellikleri, elektrolitler tarafından belirgin bir şekilde etkilenmez. İyonlaşmayan sürfaktanlardır. Polioksietilen ve polioksipropilen türevleridir. Polioksietilen(4) lauriler, polioksietilen (10) lauriler örnektir (Tüfekçi 2010).

1.2.3. Misel Oluşumunun Özellikleri

Sürfaktantların amfilik doğası, moleküllerin ikili hidrofobik/hidrofilik karakterinin neden olduğu sıra dışı çözelti özelliklerinin artmasına neden olur. Seyreltik çözeltilerde iyonik sürfaktantlar tipik olarak güçlü elektrolitler gibi davranır. Konsantrasyon

arttırıldıkça elektrostatik ve hidrasyon etkileşimlerinin hassas dengesi bozulmakta ve moleküllerin hidrofobik kısımları, istenmedik hidrokarbon-su temasını azaltmayı sağlayacak bir şekilde kendilerini tekrar organize etmeyi denerler. Bunun gerçekleştirildiği başlangıç mekanizması, bir hava/su ya da yağ/su arayüzeyinde amfifilik moleküllerin birikmesi ile olur. Bu da molekülün hidrofilik kısmının sürekli çözündürülmesine izin verirken, hidrofobik parçaların hava ya da yağ fazına doğru uzamasına izin verir. Amfifillerin arayüzeyde bu adsorpsiyonunun bir sonucu olarak, yüzey (hava/su) veya arayüzey (yağ/su) geriliminde bir azalma meydana gelir. Bir kez yüzey amfifiller ile doyunca, sistemin Gibbs enerjisini düşürmek için alternatif metotlar bulunmalıdır. Olası bir alternatif mekanizma, çözeltiden amfifil fazının ayrılmasıdır. Buda istenmedik hidrokarbon-su temasını engelleyebilir. Bu yaklaşımın asıl zorluğu, aynı zamanda enerjetik olarak istenmeyen bir durum olan, sudan molekülün hidrofobik kısımlarının çıkartılmasıdır. Misel gibi küçük agregatların oluşumu, bir uyuşma sağlar ve oluşan mikrofazlarda, hidrofobik alkil kuyruklarının agregatın merkezinde izole edildiği, agregatın kabuğunu oluşturan hidrofilik baş grupların su ile sürekli temas sağladığı düşünülebilir (Şekil 1.8).

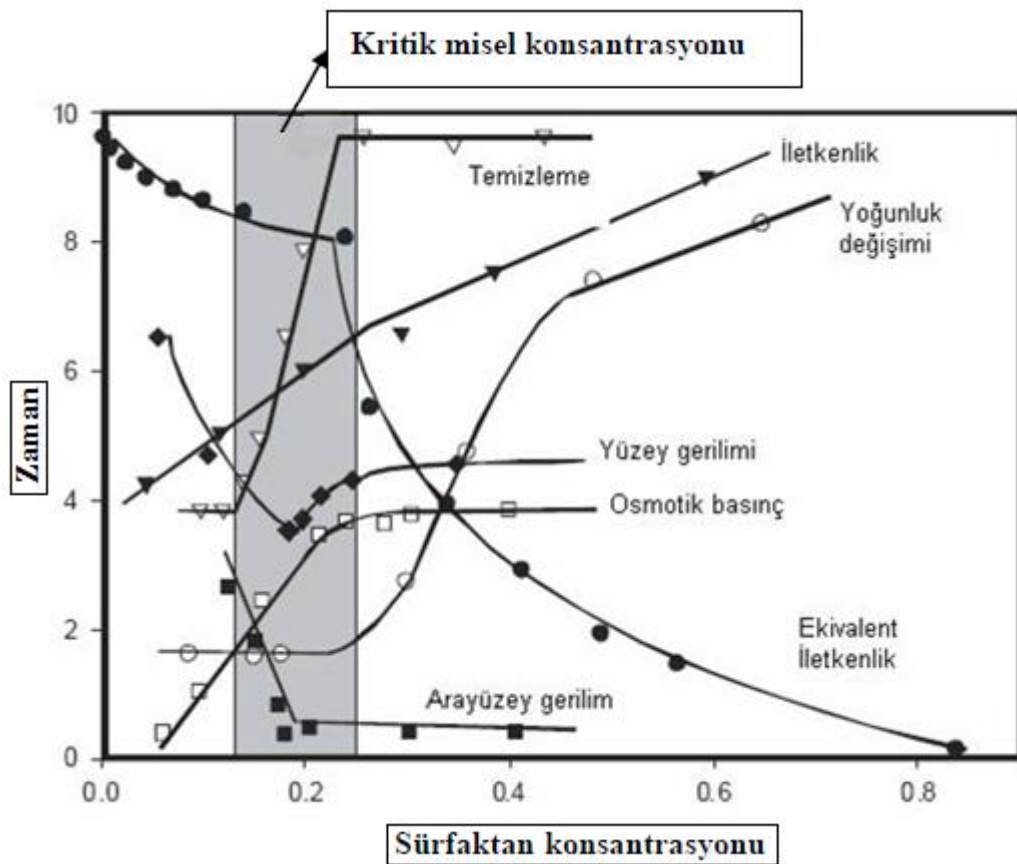


Şekil 1.8. Misel oluşum işleminin şematik gösterimi

Misel oluşum prosesi, sınırlı bir konsantrasyon aralığı üzerinde, benzer büyüklükteki agregatların kendiliğinden oluşmaya başladığı dinamik bir prosestir. Oluşan misellerin büyüklüğü, sadece amfifil molekülünün yapısı ile değil, aynı zamanda çözelti şartları ile belirlenir. Oluşan agregatlar, dağılan monomerler ile dinamik bir denge içindedir ve bu gerçek miselleri diğer assosiye kolloidlerden ayırmaktadır (Geçgel 2008).

1.2.4. Kritik Misel Konsantrasyonu

Kritik misel konsantrasyonu, muhtemelen en yaygın şekilde bilinen ve sulu çözeltilerde misel oluşumunun en geniş bir şekilde incelenen özelliğidir. CMC, sürfaktan konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir çözelti özelliğinin eğimindeki, maksimum değişime karşılık gelen sürfaktan konsantrasyonu olarak tanımlanır (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Kritik misel konsantrasyonundan sonra meydana gelen fiziksel özelliklerdeki belirgin değişikliklerin gösterilmesi (Tüfekçi 2010)

CMC değeri, hidrofilik ve hidrofobik grupların doğası, çözeltilerde katkı maddelerinin bulunması ve sıcaklık gibi dış etkileri içeren farklı parametrelere bağlıdır. Sürfaktantları tartışırken göz önünde tutulması gerekli önemli bir faktör, miselleşme prosesi üzerine katkı maddelerinin etkisidir. Birçok endüstriyel ve ticari formülasyon, sürfaktantları çok sayıda çözünen veya katkı maddesi ile beraber kullanmaktadır. Bu çözünen veya katkı

maddelerinden herhangi biri, çözeltideki sürfaktant molekülleri ile belirli etkileşimler sayesinde veya çözücünün doğasını değiştirerek miselleşme işlemini, prosesin termodinamiklerini değiştirerek etkileyebilir. Su ile düşük karışabilirliğe sahip organik maddeler, çözeltide miseller içinde etkin olarak çözündürülür. Bu genellikle, miselin şişmesi ile sonuçlanır ve sık sık agregat morfolojisindeki değişimlerde artış verir. Su ile önemli bir karışabilirliğe sahip organik maddeler (kısa zincirli alkoller, glikoller ve polar organik çözücüler), seyreltik şartlar altında bulunduğunda, yalnızca küçük bir etkiye sahiptir. Böyle katkı maddelerinin büyük etkileri, baş gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimlerde azalma meydana getirerek, suyun dielektrik sabitinde bir indirgenme sağlar ve böylece CMC değerinde azalma meydana getirir. Yüksek konsantrasyonlarda bu katkılar, yardımcı çözücü olarak değerlendirilebilir ve sonuçta sistemin çözücü özellikleri de değişmektedir. Bu, hidrofobik kuyrukların, miselden bulk çözeltiliye transferinin enerji gereksiniminde bir azalmaya ve böylece, CMC değerinin artmasına neden olabilir. Genellikle uzun zincirli alkollerin ilavesi, CMC değerinde bir azalmaya sebep olur ve bu, böyle moleküllerin (ara yüzeylerde tercihli adsorpsiyonu ve karışık misel oluşturmadaki güçlü isteği) yüzey aktivitesine bağlanır (Arda 2010).

Bu çalışmada, nano boyutlara ulaştığında üstün özellikler kazanan metal borat, hidroksi tuz ve oksit nano/mikro partiküllerinin, çöktürme ve hidrotermal yöntemle nikel, bakır ve çinko metal tuzları başlangıç malzemesi olarak kullanılarak boraks ile reaksiyonunda ürünlerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

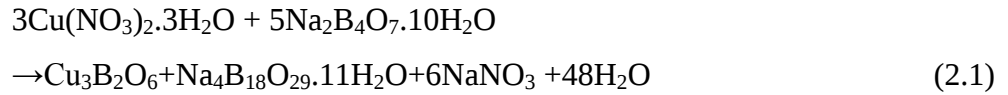
Menaka *et al.* (2010) yapılan çalışmada, mikroemülsiyon yöntemiyle iki ayrı emülsiyon hazırlamışlardır. Başlangıçta CTAB, n-bütanol, izooktan ve sudan oluşan iki emülsiyon hazırlanmış, ilkinde nikel nitrat katılırken, ikincisine sodyum boro hidrit katılmıştır. Reaksiyon bu iki emülsiyonun katılması ile başlamış ve oda sıcaklığında bir gece karıştırılma sonucunda yeşil renkli nikel borat partikülleri oluşmuştur. Elde edilen partiküller santrifüjlenip metanolle yıkandıktan sonra oda sıcaklığında bir gece kurutulmuştur. Amorf yapıda olan nikel borat 800°C’de kalsinasyon sonucunda papağan yeşili kristal nikel borat partikülleri elde edilmiştir. Yapılan analizlere göre 20-30 nm boyutuna sahip nano partiküller elde edilmiştir.

Bu çalışmanın bir sonraki adımı olarak Tergitol sürfaktanı kullanılarak mikro emülsiyon yöntemiyle nikel boratlar sentezlenen çalışmada, çeşitli yardımcı sürfaktanlar (1-bütanol, 1-hegzanol ve 1-octanol) ile mikro emülsiyonlar uniform yapıda nano çubuk (çap: 3-5nm, uzunluk: 25nm) ve nano iğ (çap: 30nm, uzunluk: 400nm) elde edilmesi için kullanılmıştır. Yardımcı sürfaktan(octanol)’ın daha fazla zincir uzunluğu butanol iğlerden daha düzgün çubuklara yol açmıştır (Menaka *et al.* 2011).

Pang *et al.* (2011) yapılan çalışmada, nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) ve borik asit (H_3BO_3) başlangıç maddeleri ile ilk olarak H_3BO_3 küçük bir porselen kap içine yayılmış ve sonra $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ üzerine konularak karışım 800°C’de 120 dakika kurutulmuştur. Böylelikle, basit bir katı hal reaksiyonu yoluyla 100-150 nm aralığındaki genişliklere ve 20 mm’ye kadar uzunluğa sahip nikel orto borat ($\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$) nano şeritler sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen nano şeritlerin anti mikrobiyal özellikleri incelenerek gram-negatif ve gram-pozitif bakterilere karşı iyi bir antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu görülmüştür.

Liu *et al.* (2012) yapılan çalışmada, enerji dönüşümü ve doğrusal olmayan optik uygulamaları için yaygın olarak kullanılan tek boyutlu mikro/nano yapıları nikel borat $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ çalışılmıştır. Saf fazda çubuk benzeri mikro $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ partiküller NaCl ve sürfaktanpoly(oxyethylene)₉ nonylphenol ether (NP-9) ile 2 saat süre, 750-800°C’de termal dönüşüm metodunda sentezlenmiştir. NaCl ve NP-9 girişi daha küçük boyutta ve çubuk benzeri yapıda $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ partiküllerin oluşumunda olumlu olduğu görülmüştür. NP-9 varlığında 750°C kalsinasyonda ve Ni:B:Na=3:8:3 molar oranında yüksek görünümüne çubuk benzeri mikro $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ partiküller elde edilmiştir. Sentezlenen partiküller ile enerji dönüşümü ve depolama, kataliz, nanokompozit alanlarında potansiyel uygulamalara karşı gelen metal boratlar ailesi genişletilmiştir.

Hu *et al.* (1999) tarafından yapılan çalışmada, nano boyutlu partikül hazırlamak için süperkritik karbon dioksit kurutma tekniği geliştirilmiştir. Yapılan deneylerde; belirli miktarlarda bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) çözeltileri kullanılarak nano bakır borat elde edilmiştir. Gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir:

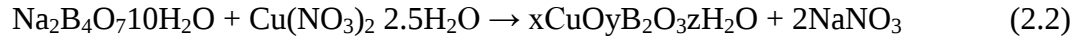


Reaksiyon sonucunda elde edilen bakır boratın karakterizasyonunda, partikül boyutu 10–20 nm, yüzey alanı 247.7 m²/g ve por hacmi 1.059 ml/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar çöktürme yöntemi ile elde edilen yüzey alanı ve por hacmi değerlerinden daha büyüktür. Bu teknik ile elde edilen bakır borat unimodal por yapısına sahipken, çöktürme yöntemi ile elde edilen bakır boratlarda bimodal por dağılımı boyutu görülmüştür.

Yapılan bir diğer çalışmada, boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve bakır sülfatın ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sulu çözeltisinde modifiye ajanı olarak fosfat esteri kullanılarak çöktürme yöntemi ile farklı morfolojilerdeki tek boyutlu (1D) ve iki boyutlu (2D) nano/mikro yapılar da bakır borat elde edilmiştir. Oda sıcaklığında açık yeşil toz olarak sentezlenen ürünler, 10°C’de 100 nm çapında, yaklaşık 2 µm uzunluğunda 1D CuBO_2 nano çubuk, 30°C’de

100-200 nm çapında yaklaşık 1µm uzunluğunda 1D CuBO₂ iğ, 50°C’de birkaç elipsoid ve bazı cılız partiküller ve fosfat esteri kullanılan 70°C’de yaklaşık 500 nm çapında 100-200 nm kalınlığında 2D Cu(BO₂)₂ elipsoidler elde edilmiştir (Zheng and Wang 2009).

Sünger *et al.* (2010)yapılan çalışmada, Zheng’in yaptığı çalışmaya benzer olarak fosfat esteri yerine Span 60 kullanılarak aynı yöntemle bakır borat üretilmiştir. İşlem sonucunda aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmiştir:



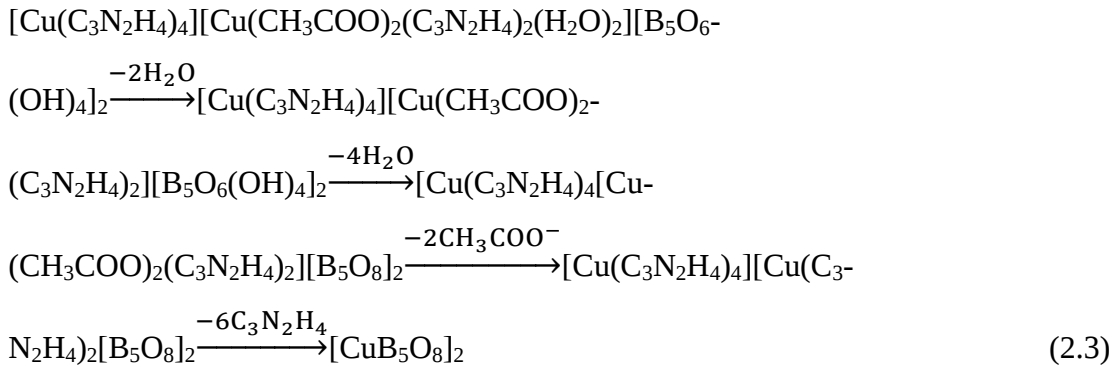
Sonuçta 40°C’de 2 saat ısıtma süresinde termal olarak 500 nm kalınlığında kararlı bakır borat partikülleri üretilmiştir.

Yılmaz (2005) tarafından yapılan çalışmada bakır nitrat (Cu(NO₃)₂·3H₂O) ve boraks (Na₂B₄O₇·10H₂O) başlangıç maddelerinden bakır borat (Cu₃B₂O₆) sentezlenmiştir. Elde edilen bakır boratın XRD analizi sonucu elde edilen spektrumlarıyla yine aynı yöntemle sentezlenmiş literatürdeki (Hu 1999) spektrumları uygunluk göstermiştir. Belirli oranlarda reaksiyona sokulmasıyla elde edilen nanometrik tane boyutlarındaki bakır boratlar yağı sanayinde aşındırma önleyici katkı maddesi olarak, ahşap ve selüloz materyallerinde mantar önleyici (fungisit) olarak kullanılmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda sentezlenen bakır boratın, sentez şartları göz önüne alınarak sanayiye uygulanması ve üretim teknolojisinin geliştirilmesi amacıyla bir akım şeması öngörülmüştür. Buna göre 1ton/gün kapasiteli bir tesiste bakır borat üretimi için girdi maddeleri tasarrufu kısmen sağılandığı gibi su tasarrufu da büyük ölçüde sağılanmıştır.

Alp *et al.* (2014) yapılan çalışmada, bakır nitrat (Cu(NO₃)₂·2.5H₂O) ve boraks (Na₂B₄O₇·10H₂O)  zeltilerinin reaksiyonu ile yağılama yağı katkı maddesi olarak bakır borat hazırlanmıştır. Boraks/bakır oranı etkisi, yüzey aktif madde (Span 60), pH, sıcaklık ve karıştırma süresi parametreleri incelenmiştir. pH 3,7 değerinde kısmen borat esasen nitrat iyonları içeren Cu₂(OH)₃NO₃ elde edilmiştir. Borat iyonları Cu₂(OH)₃NO₃

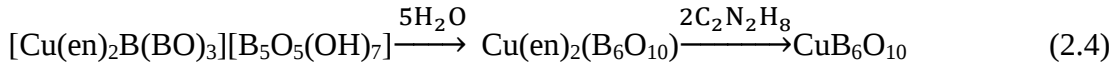
molü başına 0,32 mol $\text{Cu}(\text{BO})_2$ ile eşdeğerdir. Borat iyonlarının kristal yapısını değiştirmeden $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ içindeki nitrat iyonları ile yer değiştirmesi istenmektedir. Öte yandan, pH 10,2 değerinde $\text{Cu}(\text{BO}_2)_{1.5}(\text{OH})_{0.74}(\text{H}_2\text{O})_{0.15}$ üretilmiştir. Mol başına 0,11 mol NO_3^- içermektedir. pH 8,2’de ve oda sıcaklığında seyreltik çözeltiler karıştırılarak mol başına 0,05 NO_3^- içeren $\text{Cu}(\text{BO}_2)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_6$ nanopartiküller elde edilmiştir. pH 10.1 ve 8,2’de elde edilen çökeltiler yağlayıcı katkı maddesi olarak test edilmiştir. Span 60 ile yağlama yağına ilave edildiğinde pH 10,1’de hazırlanan çökeltiler için sürtünme katsayısı %28 iken pH 8,1’de %65 olarak elde edilmiştir.

Xiaoyan *et al.* (2010) yapılan çalışmada, bakır asetat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve borik asit (H_3BO_3) başlangıç maddeleri saf suda çözülüp, imidazol ilave edilerek 423K’de 8 saat süre ile otoklavda tutularak hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Mavi kristallerin $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_4][\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]_2$ ile uygun boyutta ($0.43\text{mm} \times 0.33\text{ mm} \times 0.23\text{ mm}$) olduğu gözlemlenmiştir. Termal analizler sonucu yapının suyunu 4 adımda kaybettiği gözlenerek aşağıdaki reaksiyonla bakır borat elde edilmiştir:



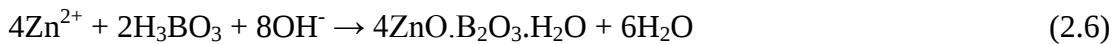
Çalışmanın devamında Danet *et al.* (2011), aynı başlangıç maddeleri saf suda çözülüp, etilendiamin ilave edilerek [molar oran; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , etilendiamin ve $\text{H}_2\text{O} = 3:20:9:222$] belirli bir süre karıştırılıp, pH=8,2’ye ayarlanarak 140°C’de 5 gün süre ile otoklavda tutulmuştur. Denemeler sonucunda, %70 verimli yeni bir organik-inorganik melez bakır borat olan $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{B}(\text{OH})_3] \cdot [\text{B}_5\text{O}_5(\text{OH})_7](\text{en} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$

sentezlenmiştir. Termal analiz verilerine göre yapının suyunu kaybederek aşağıda verilen reaksiyon sonucu bakır borat elde edilmiştir:



Shvarts and Belousova (2006) yaptıkları çalışmanın ilk adımında boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve borik asit (H_3BO_3) başlangıç maddeleri suda çözünerek, çinko sülfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ilave edilip her iki çözelti karıştırılarak amorf çökeltinin kristalleşmeyi tamamlaması için $30\text{-}40^\circ\text{C}$ 'de 6 saat süre ile tutulmuştur. Kristal çökelti filtrelenerek yıkanmış ve havada kurutulularak çok ince iğneler biçiminde 26.5 g (%94 verim) $\text{Zn}_3\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ sentezlenmiştir. İkinci adımında, Zn(II) ve B(III) içeren çinko borat ayrıldıktan sonra $50\text{-}60^\circ\text{C}$ sıcaklığa ısıtılarak çinko sülfat ilave edilmiştir. Daha sonra boraks ilave edilerek çalkalama işlemi, çökelti oluşana kadar sürdürülmüştür. Çökelti, ısıtma ve karıştırma altında 4 saat içinde kristalize edilmiştir. Kristaller filtre edilerek ayrılmış, yıkanmış ve hava içinde kurutulmuştur. Bu işlemler sonucunda 49,3gr (%96 verim) $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ elde edilmiştir. Çalışmanın en son adımında ise; Zn(II) ve B(III) içeren ikinci ana çözelti kullanılarak bakır borat elde edilmiştir. Bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve NaOH başlangıç maddeleri ile ikinci ana çözelti 80°C sıcaklığa ısıtılarak 4 saat karıştırılmış, yıkama işlemi %1'lik borik asit çözeltisi ile yapılarak kurutulmuş ve nihayetinde 75,6 g (%96.5 verim) $3\text{CuO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{Na}_2\text{SO}_4$ elde edilmiştir.

Shi *et al.* (2007) yapılan çalışmada, çinko sülfat (ZnSO_4) ve boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri ile polyethylene glycol-300 (PEG-300) sürfaktanı varlığında 100°C 'de 24 saat'de hidrotermal metotla tek boyutlu (1D) dikdörtgen çubuk benzeri $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çinko borat aşağıdaki reaksiyona göre sentezlenmiştir:



Nano çubukların oluşumunda PEG-300 önemli rol oynayarak, yaklaşık 70 nm kalınlığında, 150-800 nm genişliğinde ve birkaç mikron uzunluğunda $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapılar elde edilmiştir.

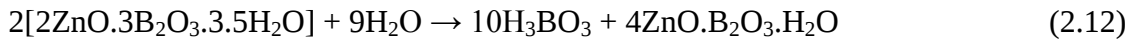
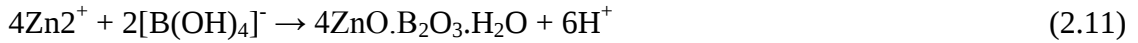
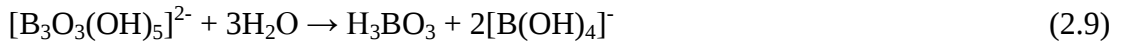
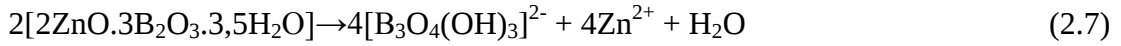
Shi *et al.* (2008) bir sonraki adım olan daha kapsamlı çalışmasında, aynı başlangıç maddeleri ile başlangıç pH'sı (3-10), hidrotermal sıcaklık (80-180°C), zaman (9-48 saat), ham madde konsantrasyonu (0,125-1,25 M), PEG-300 miktarı (0-20 mL) ve $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nano/mikro yapıların oluşumu gibi hidrotermal reaksiyon parametreleri incelenmiştir. 120°C'de 24 saatte 3 mL PEG-300 eklenerek yapılan denemelerde pH:3,6 ve 10 değerlerinde çinko borat oluşmazken, pH:8 ve 9 değerlerinde çubuk benzeri $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ elde edilmiştir. 100°C'de 24 saatte PEG-300 ilavesiz denemelerde düzensiz bir yapı görülürken, 0-1 mL ilavesinde çubuk benzeri düzensiz yapılar görülmüş, 1 mL ilavesinde tel gibi, 2-9 mL ilavesinde ve 10-20 mL ilavesinde ise çubuk benzeri $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapılar elde edilmiştir.

Çalışmanın devamında Shi *et al.* (2009), aynı başlangıç maddeleri kullanılarak $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşimine sahip çinko borat elde edilmiştir. ZnSO_4 çözeltisi PEG-300 ile karıştırılıp, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi, bu çözeltiye ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti otoklav içinde 90°C'de 24 saat, 120°C'de 9 saat ve 100°C'de 48 saat süreyle tutulmuştur. 90°C'de 24 saatte gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda 30 nm kalınlığında ve düzensiz şekillerde lameller elde edilirken, 120°C'de 9 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda, 60 nm çapında ve 200 nm uzunluğunda düzenli nano çubukların kümelenmesiyle meydana gelen 10 µm çapında küre benzeri tanecikler elde edilmiştir. 100°C'de ve 48 saatte gerçekleşen reaksiyondan elde edilen tanecikler de nano çubukların bir araya gelmesiyle oluşmuş küre benzeri yapılar şeklindedir.

Cui *et al.* (2012) yapılan çalışmada, borik asit (H_3BO_3), boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve çinko nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddelerinden üç farklı ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $3\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) çinko borat sentezlenmiştir. Borik asit ve boraksın molar oranları sırasıyla 1:8 ve 1:2, pH 5-6, 7-8, sıcaklık 80°C ve 90°C parametreleri incelenmiştir. 4 farklı sistemde çalışılmıştır. 80°C'de pH 5-6

değerlerinde, 90°C’de pH 5–6 değerlerinde, 80°C’de pH 7–8 ve 90°C’de pH 7–8 değerlerinde ürünlerin türleri üzerine reaksiyon sürelerinin etkisi incelenmiştir. Başlangıçta 2ZnO.3B₂O₃.7H₂O, 3ZnO.3B₂O₃.5H₂O ve karışımları oluşurken, reaksiyon süresi ilerledikçe sonuçta 2ZnO.3B₂O₃.3.5H₂O olduğu görülmüştür. 2ZnO.3B₂O₃.3.5H₂O örnekler 6-10 µm çapında anormal şekilli küresel yada kesikli, 3ZnO.3B₂O₃.5H₂O örnekler 6-8µm boyunda çiçek benzeri şekiller, 2ZnO.3B₂O₃.7H₂O ise 10-15µm boyunda prizmatik kristal yapılar olarak elde edilmiştir.

Liu *et al.* (2012) yapılan çalışmada, 160°C 10 saat hidrotermal işlem altında 2ZnO.3B₂O₃.5H₂O başlangıç maddesinden aşağıdaki muhtemel reaksiyonlara göre 4ZnO.B₂O₃.H₂O çubuklar hazırlanmıştır.



Sentezlenen 4ZnO.B₂O₃.H₂O çubuklarının uzunluğunun yaklaşık 3-10 µm ve çapının 0,2-0,3µm olduğu gözlemlenmiştir. Çubukların büyüme süreci ve mekanizması üzerinde yapılan çalışmalar, çubukların oluşumunun üç aşamadan geçtiğini ve 4ZnO.B₂O₃.H₂O’un morfolojisinin düzensiz parçacıklardan çubuk benzeri yapılara ve sonunda çubuklara dönüştüğü belirtilmektedir.

Tian *et al.* (2006) yapmış oldukları çalışmada, boraks (Na₂B₄O₇.10H₂O) ve çinko sülfat (ZnSO₄.7H₂O) başlangıç maddeleri ve oleik asit modifikasyon ajanı kullanılarak hidrofobik Zn₂B₆O₁₁.3H₂O bileşimine sahip nanodisk yapıda çinko borat elde edilmiştir. Deneyler pH 5.8, 7 ve 8’de ve tüm reaksiyonlar için 70 °C’de yapılmıştır. Yapılan testler oleik asit ilavesinin, ürünün hidrofobikliğini artırdığını, en yüksek hidrofobiklik değerine ulaşmak için optimum pH değerinin 5.8 olduğu ve %1 oranında oleik asit

ilavesiyle ulaşıldığı sonucuna varılmıştır. Yapılan analizler yapının 100-500 nm çapında, 30 nm kalınlığında disklerin yüksek saflık ve poli kristalin, $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiminde çinko boratla uyumlu olduğunu göstermiştir.

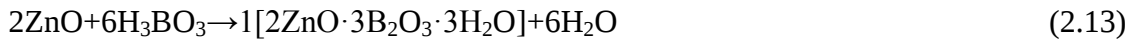
Bu çalışmanın devamı olarak, 2008 yılında yapılan bir çalışma ile modifikasyon ajanı ve ortam pH'sına ilaveten başlangıç maddelerinin mol oranının etkileri incelenmiştir. Reaksiyonlar bir önceki çalışma ile aynı şartlar altında gerçekleştirilmiş ve aynı başlangıç maddeleri kullanılmıştır. Başlangıç maddelerinin mol oranlarının etkisini görebilmek için reaksiyonlar $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ mol oranlarının 1/1, 1/2 ve 1.5/2 olduğu karışımlarda gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, yine oleik asit etkisini araştırmak için 1/1 mol oranında hazırlanan reaksiyonlardan biri oleik asit olmaksızın gerçekleştirilirken, aynı mol oranında diğer bir reaksiyon ise oleik asit varlığında gerçekleştirilmiştir. %0.5 ve %1 oleik asit ilavesi ve pH 5.8 ve pH 7 değerlerinin etkileri bu çalışmada da araştırılmıştır ve elde edilen sonuçlar, önceki sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür. 1/1 mol oranında oleik asit içermeyen ve 1/2 oranında oleik asit içeren örnekler polihedral bir yapı verirken, oleik asit içeren 1/1 ve 1.5/2 mol oranlarındaki örnekler 100 ile 500 nm çapında ve 30 ± 5 nm kalınlığında nano-pullar oluşturmuştur. Bu sonuçlar, modifikasyon ajanı ve başlangıç maddelerinin mol oranının, ürünün tanecik şeklini etkilediğini kanıtlamıştır (Tian *et al.* 2008).

Keskin (2009) tarafından yapılan çalışmada, çinko sülfat, çinko nitrat ve boraks gibi farklı başlangıç kimyasalları, farklı karıştırma süreleri (10s, 5s), farklı karıştırma hızları (250 d/d, 1000 d/d) ve sürfaktanların (oleik asit, SDS, PEG) nano boyutlarda çinko boratın oluşumuna ve tane boyut ve şekline etkileri incelenmiştir. Başlangıç kimyasalı olarak çinko sülfat ve stokiyometrik oranda boraks ve sürfaktan olarak SDS'nin kullanıldığı çalışmada 70°C'de, 5h reaksiyon süresi sonunda ve 1000 d/d karıştırma hızında 43 nm tane boyutuna sahip çinko borat üretilmiştir.

Alp (2006) tarafından yapılan çalışmada, boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve çinko klorür (ZnCl_2) kullanılarak, sulu ortamda çinko borat sentezlenebilirliği araştırılmıştır. B/Zn mol oranı 2 olacak şekilde gerçekleştirilen reaksiyonlarda, farklı sıcaklık ve çöktürme

sürelerinin etkileri incelenmiştir. Deneysel sonuçlar oda sıcaklığında ve 50°C sıcaklıkta 60 dakikalık tepkime süresinde $B_2O_3 \cdot xZnO \cdot nH_2O$ ($x=0,6-1,4$, $n=1,1-1,7$) bileşiminde amorf çinko boratların sentezlenebileceğini göstermiştir. Elde edilen amorf ürünün tane boyunun 70 μm 'den küçük olduğu saptanmıştır. 50°C sıcaklıkta tepkime süresi 120 dakikaya uzatıldığında, 75°C sıcaklıkta 15-120 dakika arasındaki tepkime sürelerinde ve 95°C sıcaklıkta 15-60 dakika arasındaki tepkime sürelerinde amorf çinko boratın yanı sıra $Zn(OH)_2$ 'in de çökeldiği gözlenmiştir. Kimyasal bileşimi $B_2O_3 \cdot 0,2ZnO \cdot 0,7H_2O$ olan kristalin çinko borat 95°C sıcaklıkta 120 dakikalık tepkime süresinde sentezlenmiştir. Bu ürünün tane boyunun 25 μm 'den küçük ve kristal suyunu kaybetme sıcaklığının yaklaşık 586°C olduğu saptanmıştır.

Shi *et al.* (2008) yapılan çalışmada, çinko oksit (ZnO) ve borik asit (H_3BO_3) başlangıç maddeleri stokiometrik oranda alınarak su ilave edilmiş ve daha sonra reolojik faz reaksiyon, 95°C sıcaklıkta 8 saat kapalı bir kapta gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonucunda aşağıdaki reaksiyonsiyona göre $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$ sentezlenmiştir:



95°C sıcaklıkta 8 saatte 3 mL su ilavesi ile oluşan yapı 19,052 μm ortalama partikül boyutuna sahipken, 0,04 mL su ilave edilen yapı 96,736 μm ortalama partikül boyutuna sahip olduğu görülmüştür.

Farklı bor mineralleri kullanılarak çinko borat sentezlenen bir diğer çalışmada, boraks kullanılarak gerçekleşen reaksiyonlar, 2-6 saat reaksiyon süresi aralığında, reaksiyondaki H_3BO_3 üzerinden %0.5-2 aşırı miktarı, 2.3:1-6.5:1 H_3BO_3 :ZnO reaktan oranı ve 12-62.5 ml reaksiyon su miktarı aralıklarındaki parametrelerde yürütülmüştür. Sentezlenen çinko boratın XRD analiz sonucundaki %100'lük pikinin yaklaşık olarak 28.6224° olduğu tespit edilmiştir. Standart çinko boratın XRD analizinde ise yapı pikleri 5-60° arasında belirginlik göstermiştir. Sentezlenen optimum çinko boratın partikül boyutunun 1-5 μm aralığında olduğu tespit edilmiştir. SEM analizi yapılan standart çinko boratın partikül boyutu ise 0.8-2 μm arası tespit edilmiştir (Akgül 2010).

Bozkurt (2013) tarafından yapılan çalışmada, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ başlangıç maddeleri kullanılarak her bir madde için ayrı ayrı $\text{NH}_3 + \text{KOH}$, KOH ve NaOH ortamında kimyasal çöktürme metodu ile nano CuO sentezlenmiştir. Sentez aşamasında sürfaktanların yapıya etkisini incelemek amacıyla SB12, CTAB ve SDS sürfaktanları kullanılmıştır. $\text{NH}_3 + \text{KOH}$ ortamında $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ başlangıç maddesi ile, 40-50 nm kalınlığında kemer, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ başlangıç maddeleri ile plaka şeklinde, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ başlangıç maddesi ile nano partiküllerin bir araya gelmesiyle yapraksı bir görünüm alan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nano yapıların oluştuğu görülmektedir. SDS sürfaktanın etkisinde, yaklaşık 35-50 nm de oluşan nano çubukların meydana geldiği görülmektedir. CTAB sürfaktanın etkisinde, nano çubuk, nano çiçek ve levha şeklinde yapıların oluştuğu tespit edilmiştir. Kalsine edilen örneklerden alınan SEM görüntülerinde nano çubuk ve nano levha yapılarının bozulmaya başladığı görülmektedir. KOH ortamında ise, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ için ortorombik $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nano çubuk, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ için $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nano çiçek, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ için 100 nm çapa sahip ortorombik $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nano partiküller ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ise nano partiküllerin bir araya gelmesiyle karnabahar benzeri monoklinik CuO yapısı gözlenmiştir. NaOH ortamında ise, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak hazırlanan numunede monoklinik CuO nano teller, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ için monoklinik CuO nano çiçek benzeri, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ için bir araya toplanmış monoklinik CuO nano partiküller ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile hazırlanan numune için ise nano partiküllerin aglomere olmasından oluşan tabakalı $\text{Cu}(\text{OH})_2$ yapı olduğu gözlenmiştir.

Wolf and Feldmann (2010), $\text{Cu}_2\text{X}(\text{OH})_3$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^-) nanopartiküller sentezlemiş ve bakır ince filmlerin iletkenliğinin birikimi/baskısı oda sıcaklığında uygulaması çalışılmıştır. $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ sentez aşamasında; nano kristallerin poliol aracılı tipik sentezindeki gibi, 500 mg CuCl_2 80 mL DEGDEE (dietilen glikol dietil eter) ve 1 mL saf su içerisinde çözülmüştür. Bu çözelti 90°C 'ye ısıtılmıştır. Su içinde 0,1M 5 mL amonyak çözeltisi kuvvetli karıştırılarak ilve edilmiştir. Bu prosedür ile parçacık çekirdeklenmesi başlamıştır. Ürünün kristallenmesi için 100°C 'de 30 dakika tutulmuştur. Süspansiyon oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücünden nanopartikülleri ayırmak için santrifüjlenmiştir. Yeşil nano maddeler etanol içinde 2 kez

suspense edilmiş ve tekrar santrifüjlenmiştir. Daha sonra katı 70°C’de kurutulmuştur. $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ sentez aşamasında; 300 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 30 mL DEGDEE içerisinde çözülmüştür (Çözelti 1). İlaveten 10 mL dietilen glikol ve 2 mL saf su karışımının içerisinde 100 mg NaHCO_3 çözülmüştür (Çözelti 2). Çözelti 1 100°C’ye ısıtılmış, ardından çözelti 2 kuvvetli karıştırma altında ilave edilmiştir. 2 dakika sonra süspansiyon 150°C’ye ısıtılmış ve 30 dakika süresince tutulmuştur. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra çözücünden nanopartikülleri ayırmak için santrifüjlenmiştir. Yeşil nano maddeler etanol içinde 2 kez süspansiyon edilmiş ve tekrar santrifüjlenmiştir. Daha sonra katı 70°C’de kurutulmuştur. SEM analizlerine göre, ortalama uniform bir boyut dağılımı 51 nm ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) küresel ve 37 nm ($\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$) trombosit tipi şekilli hidrodinamik çaplı nano pariküller elde edilmiştir.

Koga *et al.* (2008) tarafından yapılan çalışmada, CuSO_4 ve üre başlangıç maddelerinden mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile Bakır (II) hidroksit sülfat ($\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$) sentezlenmiştir. 0,1M CuSO_4 çeşitli konsantrasyonlarda (üre/ Cu^{2+} mol oranı 0,5-2 olacak şekilde) karıştırılarak 10mL’si 25ml’lik otoklava konularak 2.45GHz, 700W mikro dalga şartlarında fırında 1 dakika için reaktör içinde bekletilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan reaktör süzülüp, su ile yıkanarak, desikatörde kurutulmuştur. Oluşan ürünün ($\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$) termal bozunması incelendiğinde, CuO üretilmesi için desülfatasyon ve dehidroksilasyonun iki reaksiyon basamağına ayrıştığı ve Cu_2OSO_4 ve CuO ürünlerinin oluştuğu görülmüştür.

Ramesh and Madhu (2015) tarafından yapılan çalışmada, tabakalı metal hidroksinitratlar ve karışık metal hidroksinitratlar (bakır/kobalt hidroksinitratlar ve çinko/kobalt hidroksinitratların farklı oranları) 140°C’de metal nitratlar ve ürenin hidrolizi ile sentezlenmiştir. Sentez aşamasında, $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Cu/Co/Zn) 2g üre ve 2 mL saf su ile karıştırılmıştır. Karışım ağzı kapatılarak 140°C’de 2 saat sıcak fırında tutulmuş, daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Katı saf su ile yıkanmış ve sabit tartıma gelene kadar oda sıcaklığında kurutulmuştur. Farklı deneylerde, karışık metal hidroksinitratların $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ mol oranları=0.25, 0.33, 0.5 alınmıştır. Katmanlı metal

hidroksinitratlar genel olarak hegzagonal ve monoklinik fazlarda kristal ve brusit mineralinin türevi olduğu görülmüştür. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$, $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$, $\text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{0.5}(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$, $\text{Cu}_{1.34}\text{Co}_{0.66}(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Zn}_{3.75}\text{Co}_{1.25}(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, ve $\text{Zn}_{3.35}\text{Co}_{1.65}(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ örneklerinin izotermal bozunmaları incelenmiştir. Bakır hidroksinitratlar ve bakır/kobalt metal hidroksinitratlar tek basamakta ayrışırken, kobalt/çinko bazlı tabakalı hidroksinitratlar gibi metal oksit/metal hidroksinitratlar iki basamaklı olduğu görülmüştür.

Darezereshki *et al.* (2011) tarafından yapılan çalışmada, öncü madde olarak $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak termal bozunma yöntemi ile ZnO hazırlanmıştır. $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ öncü maddesi oluşturulması için 0,5M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine 0.4M Na_2CO_3 çözeltisi 45 dakika boyunca 70°C sıcaklıkta, şiddetli bir şekilde karıştırılarak damla damla ilave edilmiştir. Son pH 6,13 olmuştur. Beyaz çökelti süzülüş ve daha sonra saf su ve etanol ile yıkanarak, 70°C'de gece boyunca kurutulmuş ve 825°C sıcaklıkta 1 saat kül fırınında kalsine edilmiştir. SEM ve TEM görüntülerinde ZnO nanopartiküllerin küre şeklinde olduğu ve ortalama parçacık boyutlarının sırasıyla 87 nm ve 92 nm olduğu tespit edilmiştir.

Bakhtiari and Darezereshki (2011) tarafından yapılan çalışmada, CuO nanopartiküller brochantite öncü maddesi kullanılarak doğrudan termal bozunma metodu ile sentezlenmiştir. 0.5M Na_2CO_3 çözeltisine 0.5M bakır sülfat çözeltisi 4ml/dak debiyle 1 saatte 1200 rpm karıştırma hızında 55°C'de ilave edilerek brochantite $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$ öncü maddesi hazırlanmıştır. Yeşil çökelek süzülüp, sıcak saf su ile 3 kez yıkanarak, 70°C'de birkaç saat süre ile kurutulmuştur. Üretilen öncü maddenin küçük bir kısmı analiz için kullanılmış ve geri kalanı 750°C'de 2 saat kalsine edilmiştir. Sentezlenen CuO nano partiküller 235±5 nm çap ve 856±5 nm uzunlukta olduğu belirlenmiştir. Önerilen yöntemin organik çözücüler, pahalı ham maddeleri ve karmaşık ekipman gerektirmemesi ve zaman açısından da verimli olması göz önüne alınarak, bu basit sentez yönteminin, bakır sülfat çözeltisinden tenorite nano parçacıkların hazırlanması için uygun ve ucuz bir yol olarak bir endüstriyel ölçekte kullanılabilirliği belirtilmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Yapılan çalışmada, boraks ile NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ve ZnSO_4 öncü maddelerinin çöktürme ve hidrotermal yöntemle sentezi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Sentez aşamasında kullanılan maddelerin fiziksel özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Saflık	Temin Edilen Firma
Sodyum boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	%99.0-103.0	MERCK
Nikel Sülfat.Hegza hidrat	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	%99.0- 101.0	MERCK
Nikel Nitrat.Hegza hidrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	≥ 99.0	MERCK
Nikel Klorür.Hegza Hidrat	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	≥ 98.0	MERCK
Nikel Asetat	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	%99+	MERCK
Bakır Sülfat. Penta Hidrat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	%99.0- 100.5	MERCK
Bakır Nitrat. Tri hidrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	%99.5	MERCK
Bakır Klorür. Di Hidrat	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	%99.0	MERCK
Bakır Asetat. Mono Hidrat	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	≥ 99.0	MERCK
Çinko Sülfat.Hepta Hidrat	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	%99.0- 103.0	MERCK
Çinko Nitrat. Hegza Hidrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	%99	ALFA AESAR
Çinko Klorür	ZnCl_2	%98.0-100.5	MERCK
Çinko Asetat. Di Hidrat	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	%99.0-100.5	MERCK
N-setil-N,N,N-trimetil-amonyum bromür (CTAB)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	%99	MERCK
Sodyum Dodesil Sülfat (SDS)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{S}$	%99	SIGMA ALDRICH
3-(N,N-dimetildodesilamonyum)-propansülfonat(SB12)	$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{NO}_3\text{S}$	≥ 97	FLUKA

3.1. Çöktürme Yöntemi ile Yapılan Sentezler

Başlangıç maddesi olarak boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), nikel için öncü madde olarak [$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], bakır için öncü madde olarak [$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] ve çinko için öncü madde olarak [$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve ZnCl_2], anyonik (SDS), katyonik (CTAB) ve zwitteronik (SB12) gibi farklı sürfaktanlar kullanılarak çöktürme yöntemi ile sentezler yapılarak elde edilen örneklerin karakterizasyonları incelenmiştir.

Numunelerinin sentezinde, üç boyunlu 250 mL'lik reaktör, termometre, soğutucu ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılmıştır. Deneyler; 250 mL'lik reaktör içerisine 0,1M boraks çözeltisi ve kritik misel konsantrasyonu (CMC) aralığında sürfaktanın gerekli miktarı ilave edilip bir süre karıştırıldıktan sonra 0,5M öncü maddeler ortama damla damla eklenerek, nikel için oda sıcaklığında, bakır için 60°C'de ve çinko için 70°C'de deneyler gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon sonunda çözelti süzüldükten sonra bir kaç kez damıtılmış su ve etanol ile yıkanmıştır. Çökelti yıkandıktan sonra nikel numuneleri oda sıcaklığında, bakır ve çinko numuneleri 80°C'de 8 saat kurutulmuştur.

Elde edilen nano/mikro yapılar farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve sentezlenen örneklerin yapısı ve morfolojisi XRD, FTIR, TG/DTA ve SEM teknikleri ile incelenmiştir.

3.2. Hidrotermal Yöntem ile Yapılan Sentezler

Hidrotermal yöntem ile sentez öncesinde çöktürme yönteminde olduğu gibi 50 ml 0,1M boraks çözeltisi, CMC aralığında sürfaktanın gerekli miktarı eklenerek üzerine 40 ml 0,5M öncü maddeler ortama damla damla eklendikten sonra, karıştırma işlemi reaktörde 10 dk daha devam ettirilip elde edilen karışım teflon hazne içine aktarılmış ve teflon hazne otoklav içine yerleştirilmiştir.

Otoklav, 180°C reaksiyon sıcaklığında etüvde 24 saat süreyle tutulmuştur. Bu işlemde sonra oda sıcaklığına soğutulan numune süzülüp, saf su ve etanol ile birkaç kez yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur.

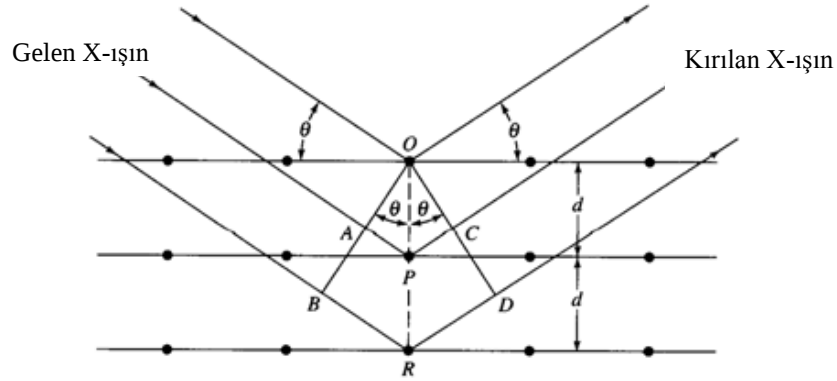
3.3. Nano/Mikro Yapıların Karakterizasyonu

Çöktürme ve hidrotermal yöntemle nikel, bakır ve çinko tuzlarının boraks ile reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünlerin karakterizasyonu XRD, TG/DTA, SEM ve FTIR analizleri ile yapılmıştır.

3.3.1. X-Işını Toz Kırınımı (XRD)

X ışınları difraksiyonu cihazının çalışma prensibi Bragg yasasına dayanmaktadır. Difraksiyon bir ışık demetinin saydam olmayan katı bir engelin kenarından veya dar aralıklardan geçerek bükülüp başka doğrultulara sapması ve bir eksen üzerinde aydınlık-karanlık şeritler meydana getirmesi olayıdır. Bu olayda, X-ışınları bir kristal üzerine geldiğinde elektronlar tarafından soğrulur ve elektronlar salınım (osilasyon) yapmaya başlar. Salınan bu elektronlar bir X-ışını kaynağı gibi davranarak her yöne X-ışını fotonları yayar. Kristalin farklı bölümlerinden saçılan bu fotonlar toplanarak ölçülebilir bir X-ışını şiddeti oluştururlar. Kristalde paralel düzlem takımları olduğunu varsayan Bragg koşulunun sağlandığı bu durumda saçılan X-ışınları yapıcı girişim yaparak birbirlerini güçlendirmiş olur.

Bragg Yasası'na göre, X-ışını demeti bir kristal yüzeyine θ açısıyla çarptığında bir kısmı yüzeydeki atom tabakası tarafından saçılır. Işın demetinin saçılmayan kısmı ikinci atom tabakasına ulaşır. Bu tabakada yine bir kısmı saçılırken geriye kalan ışın üçüncü tabakaya geçer. Işının O, P ve R deki atomlarla etkileşimi sonucu saçılma olmaktadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Bragg Yasası

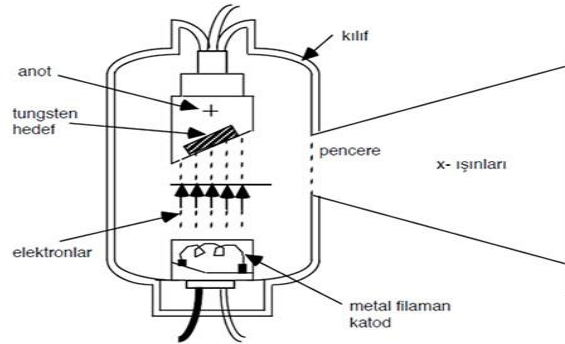
n ; bir tamsayı olmak üzere $AP+PC=n\lambda$ ise saçılan ışın OCD’de aynı fazdadır ve kristal X-ışınını yansıtır. Kristal mesafeleri arası uzaklık “ d ” olmak üzere; $AP=PC=d\sin\theta$ ’dır. Bu durum, kristal yüzeyine θ açısı ile gelen ışın demeti için olumlu girişim şartıdır. Böylece d ve θ arasındaki ilişki;

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (3.1)$$

denklemleri ile verilir. X-ışınlarının kristalden yansıtılmış olarak gözlenebilmesi için geliş açısının Bragg eşitliğini (3.1) yerine getirmesi gerekir. Diğer bütün açılarda olumsuz girişim meydana gelir. Ayrıca X-ışınları kırınımı için;

- 1) Atom tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık olarak ışın dalga boyu ile aynı olmalıdır.
- 2) Saçılma yapan merkezler çok düzgün ve tekrarlanır bir düzende olmalıdır.

X-ışınları üretmek için bir x-ışını tüpüne ihtiyaç vardır. Tüp bir tarafında bir tungsten ince tel ile bir boşaltım bölümünden oluşur ki bu bölüme katot denir. Anotta yani tüpün diğer tarafında metal bir hedef vardır. Elektrik akımı tungsten tel arasından geçer ve telin ısınmasına sebep olur. Tipik bir X-ışını tüpü Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Bir X ışını tüpü

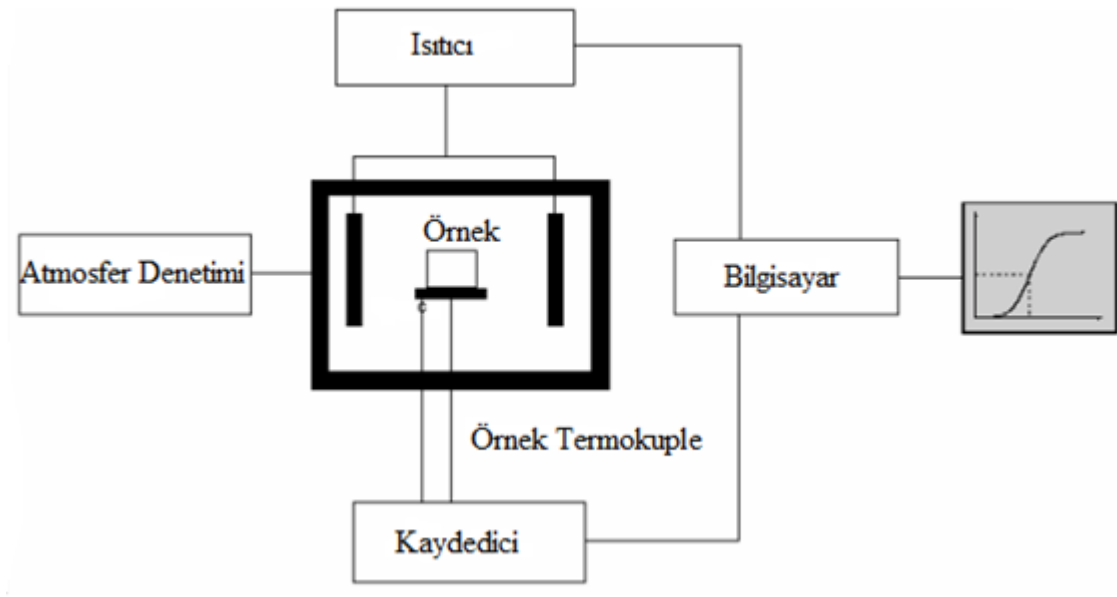
Isınan tel elektronlar yayar. Anot ile katot arasında yüksek voltaj (kilovolt) farkı olur. Elektronlar yüksek hızla telden anot hedefe doğru hareket ederler. Hedefteki atomlara çarpan elektronlar onları yerinden çıkarır, bu elektronlar düşük enerjiye atlar. Bu elektronik geçiş, X- ışınlarının üretimi ile sonuçlanır (Bozkurt 2013).

Bu çalışmada numunelerin X-Ray analizleri için Rigaku Miniflex X-ray difraktometre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) kullanılmıştır. Ölçümler $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında yapılmıştır. Elde edilen sonuçların literatürdeki referans kartlarla yapılan karşılaştırmaları sonucunda hangi standart piklere ait olduğu görülmüştür.

3.3.2. Termal Gravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA)

Bir madde ısıtıldığında fiziksel ve/veya kimyasal değişikliğe uğrar. Fiziksel değişiklikler erime, buharlaşma, kristallenme ve kristal yapılar arasında geçiş, metal alaşımların mikro yapılarındaki değişimler ve polimerlerin hacim değişimleri ile mekanik davranışlardaki değişimlerden oluşur. Kimyasal değişiklikler oksidasyon, korozyon, bozulma, dehidrasyon, kimyasal tutunma (Chemisorption) gibi kimyasal olaylardan oluşur ve yeni ürün meydana getirirler. Bu kimyasal ve fiziksel değişiklikler geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. TGA (Termogravimetric Analysis) belirli bir atmosfer altında, programlanmış bir numune sıcaklığına bağlı olarak numune kütlesini ölçen bir analiz tekniğidir (Kaplaner 2010).

Termogravimetrik analiz cihazında, hassas bir analitik terazi, bir fırın, bir fırın sıcaklığı kontrol edici ve programlayıcı ve bir kaydedici bulunur. Kaydedici, örnek kütlelerinin sıcaklığa karşı grafiğini çizer. İnert bir atmosferde gerektiği hallerde bunu sağlayacak yardımcı sistemlere de gereksinim olur. TGA ile bir örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir.



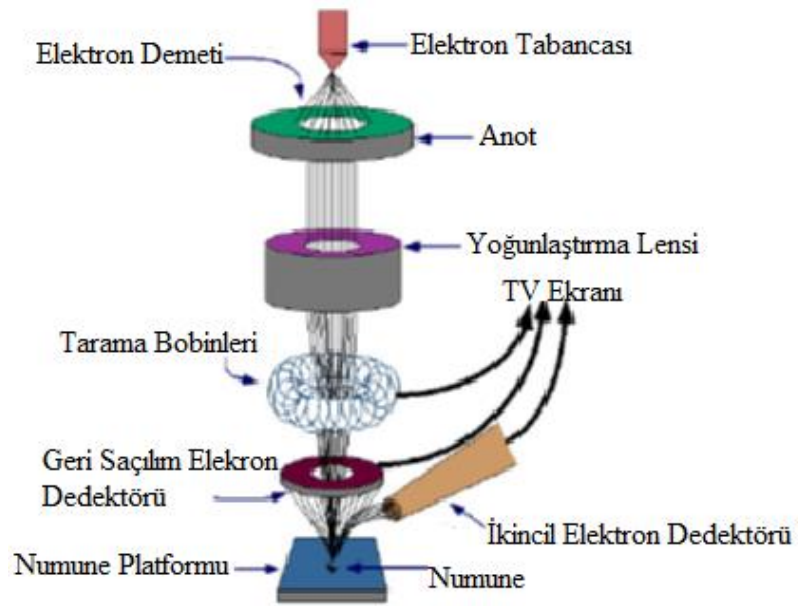
Şekil 3.3. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı

Sentezlenen numunelerin termal kararlılığı ve ağırlık kaybı tayini için NETZCH STA 409 model termal analiz cihazı kullanılmıştır. Deneyler, 10°C/dak ısıtma hızında 25–1000°C sıcaklık aralığında, 90 ml/dak akış hızıyla beslenen hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal

güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Taramalı elektron mikroskobunun yapısı

Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerine odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatürler ve elektron demetinin numune üzerini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler

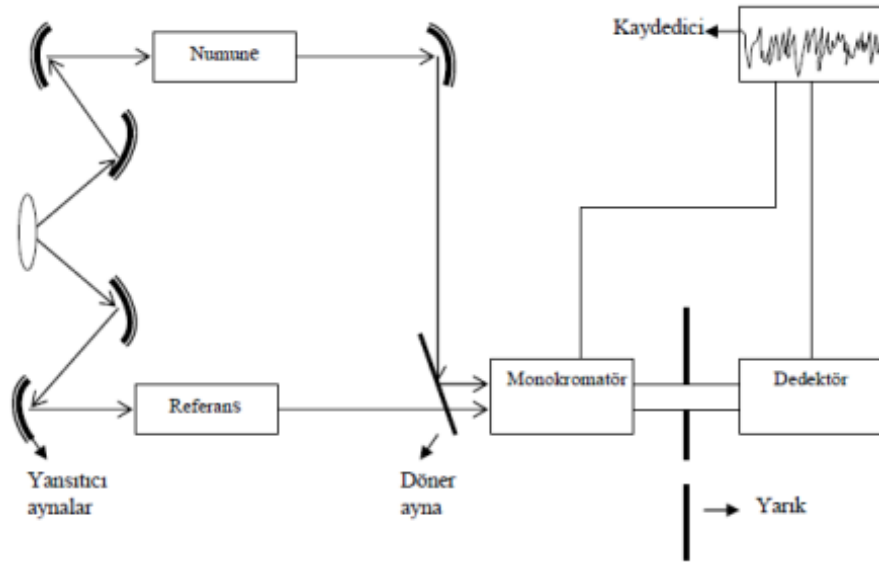
bulunmaktadır (Biçer 2008). SEM ölçümleri alınırken numuneler altın ile kaplandı ve ölçümler yüksek vakumda gerçekleştirildi.

Hazırlanan numunelerin morfolojisini ve ortalama tane boyutunu belirlemek için, FEIİnspect S50 model SEM (Scanning Electron Microscope) cihazında analizler yapılmıştır.

3.3.4. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)

IR spektroskopisi görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin moleküller veya kimyasal gruplar tarafından soğurulmasının ölçümünü esas alan bir yöntemdir. Kırmızı ötesi ışınları elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunur ve dalga boyu $0.8-500\ \mu\text{m}$ (dalga sayısı $12500-20\text{cm}^{-1}$) olan ışınmadır. $0.8-2.5\ \mu\text{m}$ ($12500-4000\text{cm}^{-1}$) bölgesine yakın kırmızı ötesi, $2.5\ \mu\text{m} - 25\ \mu\text{m}$ ($4000-400\text{cm}^{-1}$) bölgesine kırmızı ötesi ve $25-500\ \mu\text{m}$ ($400-20\text{cm}^{-1}$) uzak kırmızı ötesi ışınlarının sınırı $2.5 - 15\ \mu\text{m}$ ($4000-666\text{cm}^{-1}$) olarak verilir. Yakın kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi bölgelerde spektrum gözlemek zordur. Bu yüzden de $2.5\ \mu\text{m} - 25\ \mu\text{m}$ arasında kırmızı ötesi bölgesindeki spektrumlar incelenir.

Atomların titreşim hareketlerinden dolayı elektrik alan oluşur. Bu yüzden IR spektroskopisi çekilen malzemedeki atom titreşimlerinden kaynaklanan elektrik alan IR ışınının titreşiminin elektriksel alanına uyarsa ışın soğurulur. Bu sayede bu malzemenin IR spektrumları elde edilir. IR spektroskopisi ile malzemenin yapısı hakkında bilgi edinileceği gibi malzemenin miktarı ve farklı malzemelerin karşılaştırmaları da yapılabilir. Şekil 3.5’de IR spektrometresinin şematik gösterimi verilmektedir (Hasançebi 2006).



Şekil 3.5. IR spektrometresinin şematik görünümü

Sentezlenen tozların mevcut kimyasal bağlarını tespit etmek amacı ile Perkin Elmer Spectrum One Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR) kullanılmıştır. Spektrumlar $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve oda sıcaklığında alınmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

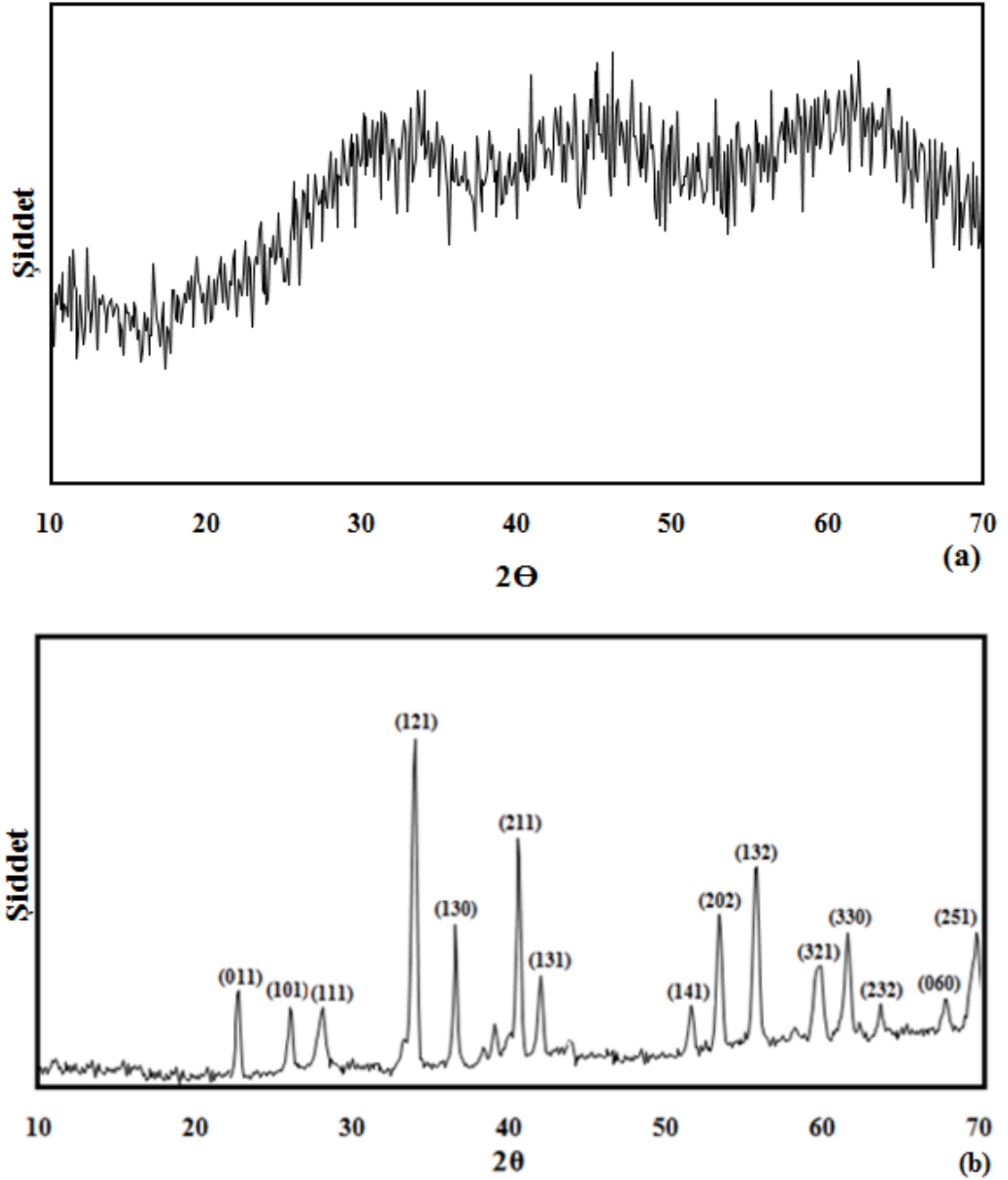
Yapılan çalışmada, çöktürme ve hidrotermal yöntemlerle boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve nikel için öncü madde olarak $[\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], bakır için öncü madde olarak $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] ve çinko için öncü madde olarak $[\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve ZnCl_2], anyonik (SDS), katyonik (CTAB) ve zwitteronik (SB12) gibi farklı sürfaktanlar kullanılarak elde edilen ürünlerin nano/mikro yapılarının sentezlenmesi amaçlanmıştır.

4.1. Nikel Tuzları ile Elde Edilen Ürünlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Çalışmanın ilk aşamasında, çöktürme metodu ile boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri kullanılarak yapılan sentez aşamasında, nano/mikro yapıların sentezlenmesinde süre, ortam pH'sı, başlangıç maddesi oranı, sıcaklık, sürfaktan çeşidi ve kalsinasyon sıcaklığı gibi parametrelerin etkileri incelenerek optimum şartlar belirlenerek ve öncü maddelerin ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) etkisinde tespit edilen optimum şartlarda deneyler yapılarak karakterizasyonları incelenmiştir.

4.1.1. Çöktürme yöntemiyle boraks ve nikel nitrat reaksiyonundan elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu

Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri ile SB12 sürfaktan ortamında, oda sıcaklığında, 24 saat süre ile, ortam pH'sında (yaklaşık 8) çöktürme yöntemi ile elde edilen numunelerin XRD sonuçları 800°C 'ye kadar kalsine örneklerde amorf yapıda olduklarından, 800°C kalsinasyonundan elde edilen XRD sonucu Şekil 4.1'de görülmektedir.

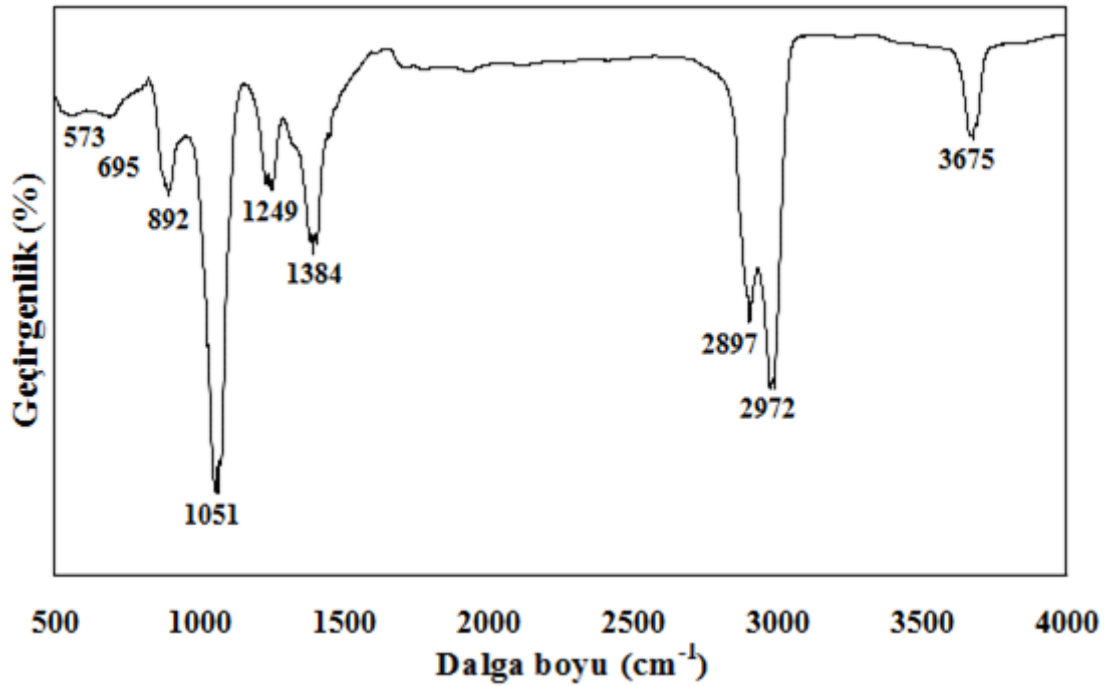


Şekil 4.1. Çöktürme yöntemi ile boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları
(a) oda sıcaklığı, (b) 800°C kalsine

Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri ile elde edilen örneklerin XRD sonuçlarının oda sıcaklığından 800°C'ye kadar kalsine edilen örneklerin amorf yapıda olduğu ve 800°C'de kalsinasyonu sonucunda oluşan piklerin

kristal yapıdaki $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ (JCPDS No. 75-1809) pikleri ile uyumlu olduğu Şekil 4.1’de görülmektedir.

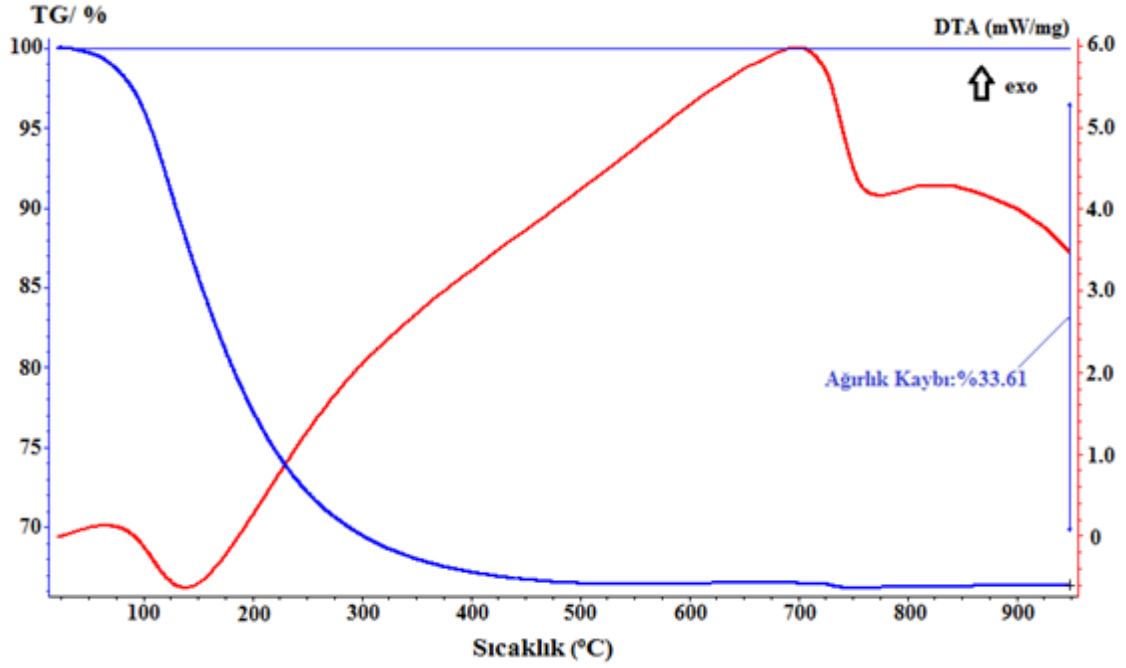
Boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile SB12 sürfaktan ortamında, oda sıcaklığında elde edilen numunelerin FTIR sonuçları Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Çöktürme yöntemi ile boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları

XRD ile ürün karakterizasyonunda nikel borat olarak analiz edilen nikel nitrat öncü maddesi ile sentezlenen numunede 3675, 2972 ve 2897 cm⁻¹’de görülen bantlar O-H gerilmesine aittir. 1384 cm⁻¹’de görülen bant B(3)-O grubuna ait asimetric eğilme bantıdır. 1249 cm⁻¹’de görülen bant düzlem içi B-O-H eğilme bantıdır. 1051 cm⁻¹’de görülen bant B(4)-O grubuna ait asimetric eğilme bantıdır. 892cm⁻¹’de görülen bant B(3)-O grubuna ait simetric eğilme bantıdır. 695 cm⁻¹’deki bant düzlem dışı B(3)-O eğilmesine ait banttır. 573 cm⁻¹’deki bant ise B(3)-O ve B(4)-O eğilme bağ hareketine karşılık gelmektedir.

Nikel nitrat öncü maddesi ile elde edilen numunelerin TG/DTA analiz sonuçları Şekil 4.3’de verilmiştir.



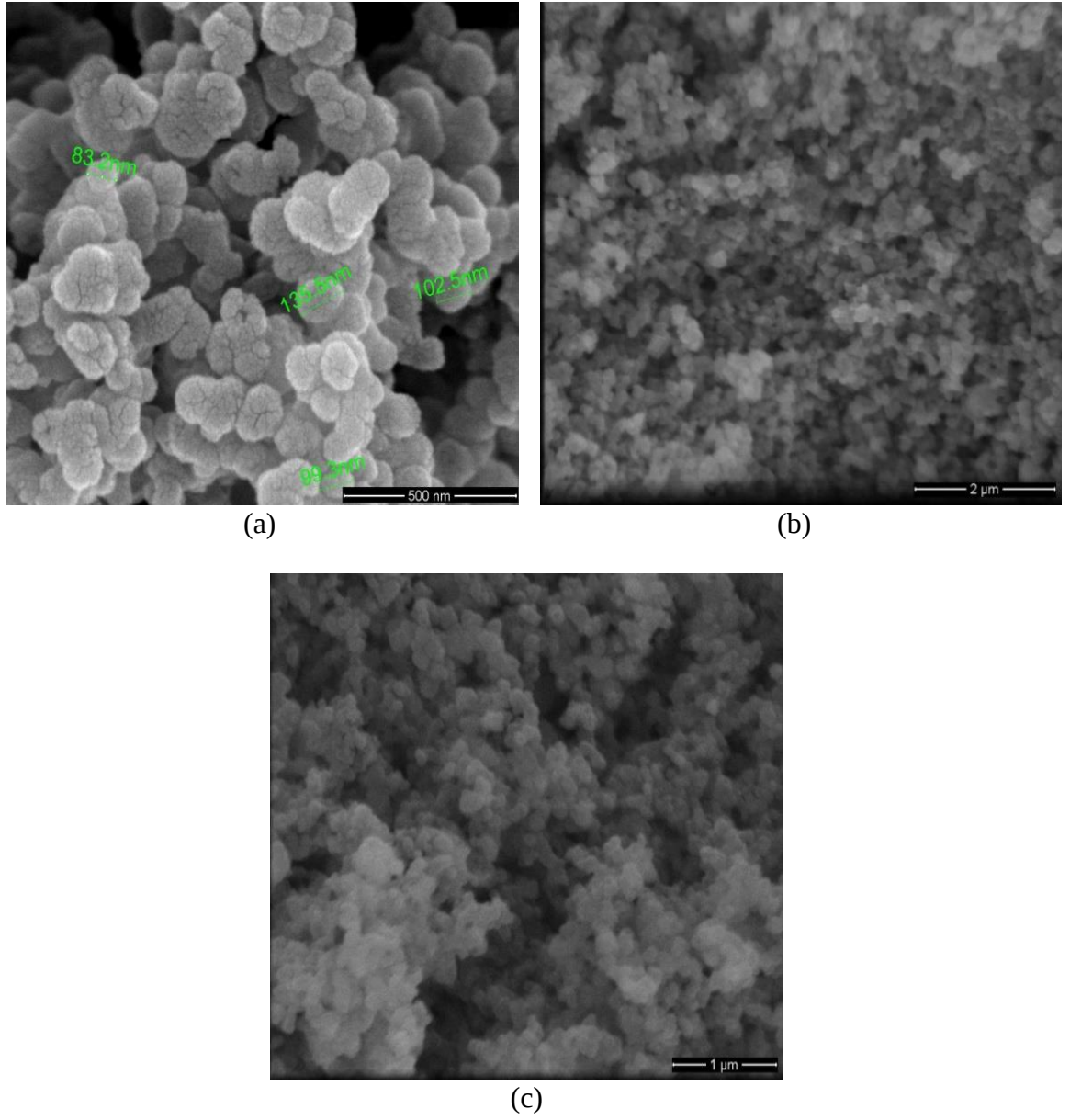
Şekil 4.3. Çöktürme yöntemi ile boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri

Şekil 4.3’de nikel boratların çöktürme yöntemiyle elde edilen $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ bileşiğinin kalsinasyonu sonucunda %33,61 ağırlık azalması tespit edilmiştir.

Elde edilen nikel boratın morfolojisindeki değişimleri görmek amacıyla sürfaktan çeşidi, pH, reaksiyon süresi, başlangıç maddesi oranı, reaksiyon sıcaklığı ve kalsinasyon sıcaklığı gibi parametrelerin etkisinde SEM analizleri incelenmiştir.

4.1.1.a. Sürfaktan çeşidi

Boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile SB12, SDS ve CTAB sürfaktanları ortamında, oda sıcaklığında elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.4’de görülmektedir.



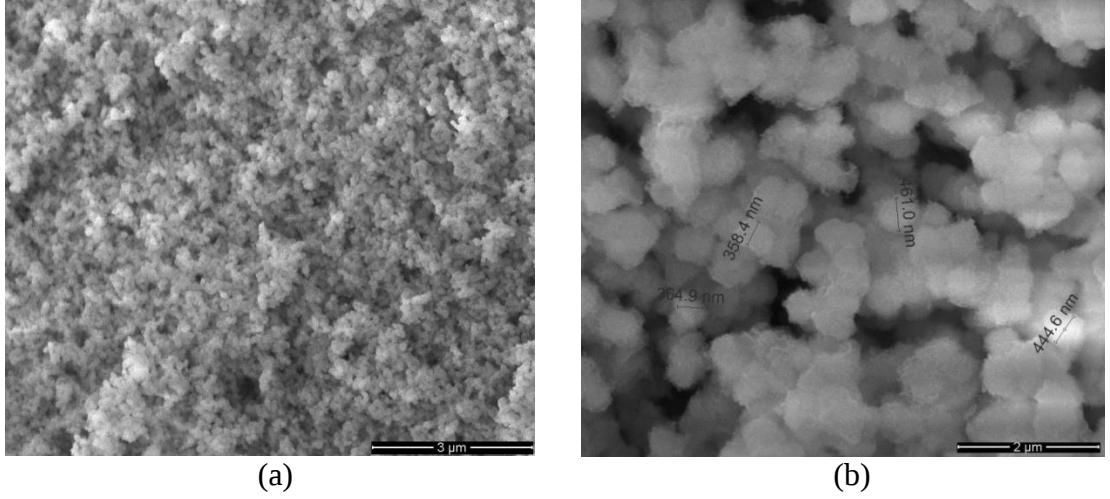
Şekil 4.4. Çöktürme yöntemi $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ sentezinde sürfaktan çeşidinin etkisi

*(a) SB12, (b) SDS, (c) CTAB (pH: Ortam pH'sı, Sıcaklık:25°C, Süre:24 saat, Başlangıç (Ni:B) Oranı: 5:1, Öncü Madde: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Çöktürme yönteminde SEM analizi sonuçlarından, Şekil 4.4 (a), (b) ve (c)'de tüm sürfaktan ortamlarında taneciklerin küresel formda ve yaklaşık 100-200 nm olduğu gözlemlenmiştir.

4.1.1.b. pH'ın etkisi

Çöktürme yöntemi ile sentezde pH'nın etkisi incelenirken deneyler oda sıcaklığında, 24 saat süre ile, başlangıç maddesi olarak boraks ve nikel nitrat kullanılarak, SB12 sürfaktanı ortamında gerçekleştirilmiştir. SEM sonuçları Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Ortam pH'sı yaklaşık pH 8'e eşdeğerdir. pH 10 deneylerinde ise herhangi bir çökme gözlenmemiştir.



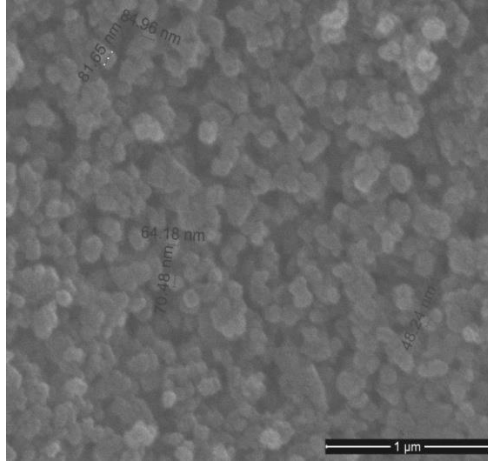
Şekil 4.5. Çöktürme yöntemi $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ sentezinde pH'ın etkisi

*Sıcaklık:25°C, Süre:24 saat, Başlangıç (Ni:B) Oranı: 5:1, Öncü Madde: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pH (a) 8, (b) 9

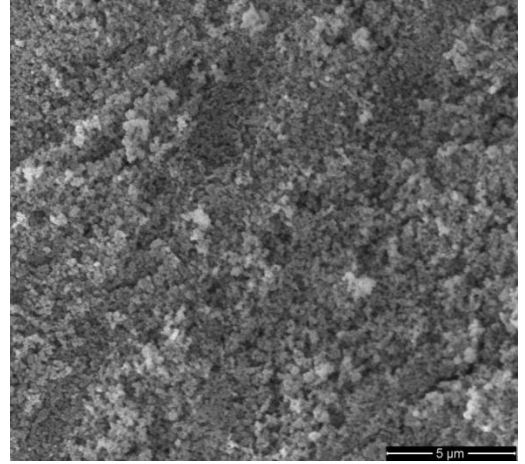
SEM analizi sonuçlarından, taneciklerin küresel forma ve pH 8'de yaklaşık 50-200 nm arasında, pH 9'da da yaklaşık 300-500 nm arasında olduğu gözlemlenmiştir. pH deneme sonuçlarına göre çözelti pH'sı (yaklaşık 8) temel alınarak deneylere devam edilmiştir.

4.1.1.c. Reaksiyon süresinin etkisi

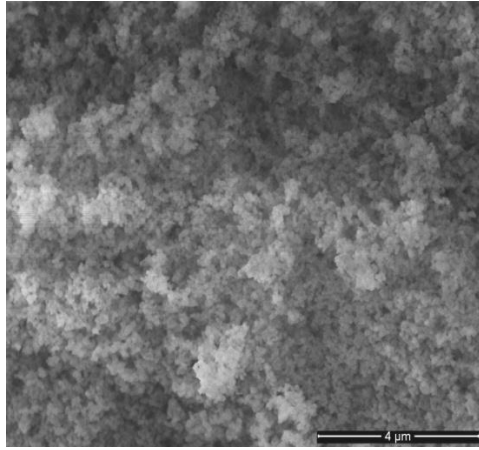
Çöktürme yöntemi ile nano/mikro yapıların sentezinde sürenin etkisi incelenirken deneyler oda sıcaklığında, ortam pH'sında, başlangıç maddesi olarak boraks ve nikel nitrat kullanılarak, SB12 sürfaktanı ortamında gerçekleştirilmiştir. SEM sonuçları Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



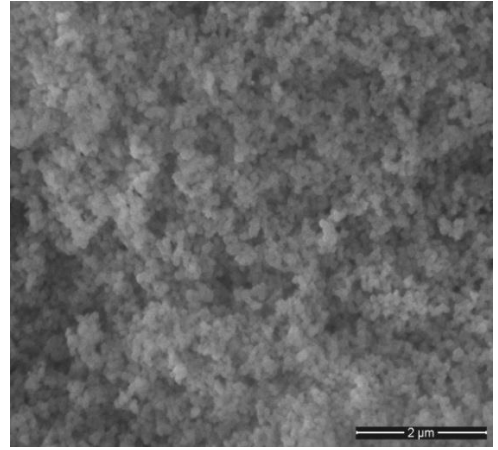
(a)



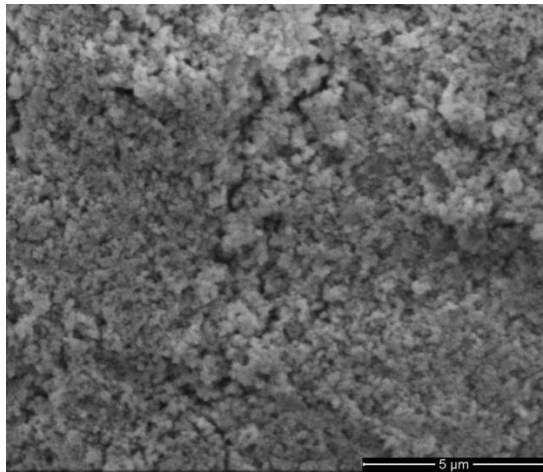
(b)



(c)



(d)



(e)

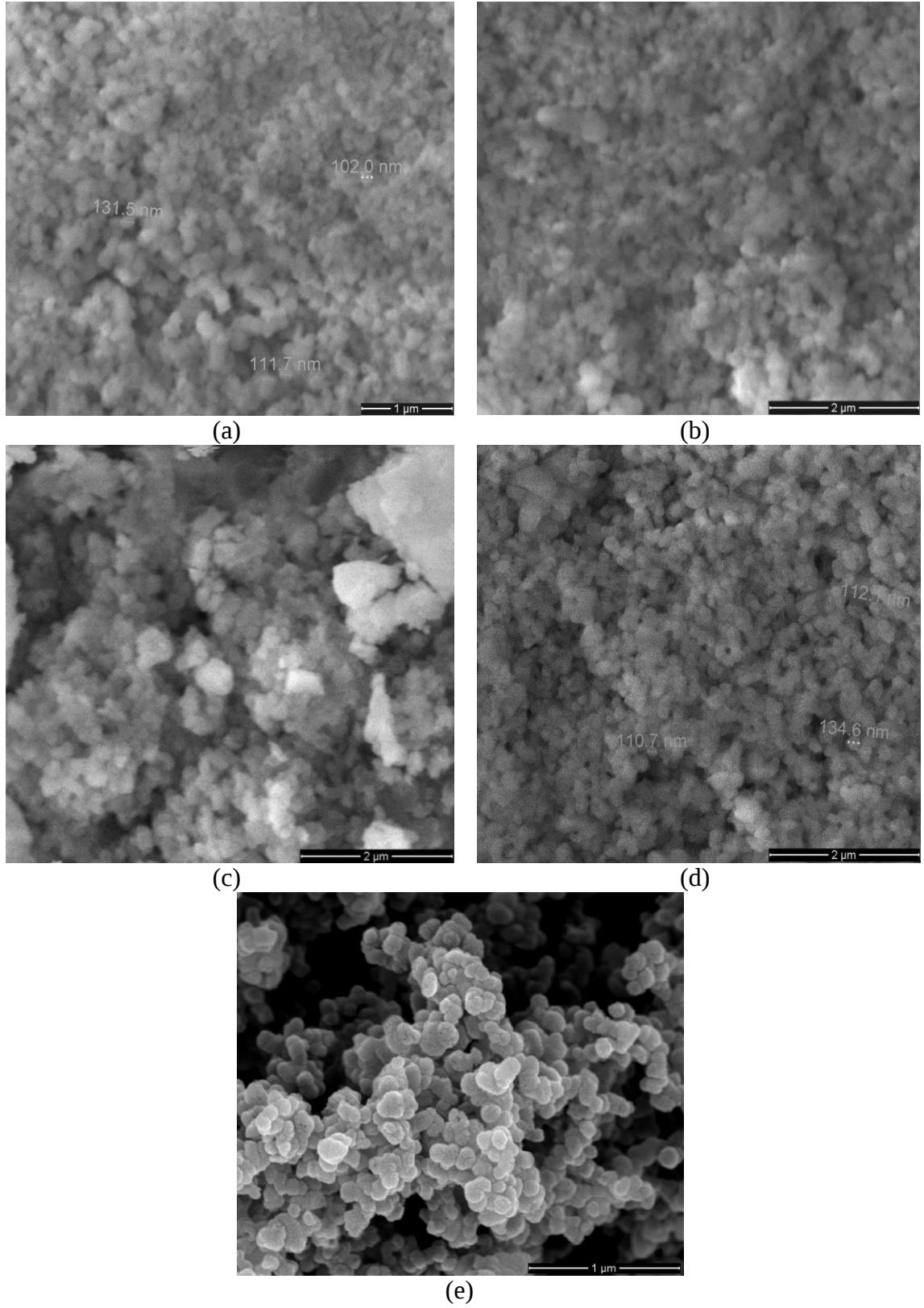
Şekil 4.6. Çöktürme yöntemi $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ sentezinde sürenin etkisi

*Sıcaklık: 25°C, pH:8.4, Başlangıç (Ni:B) Oranı:5:1, Öncü Madde: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (a)1 saat, (b) 3 saat, (c) 6 saat, (d) 12 saat, (e) 24 saat

SEM analizi sonuçlarından, taneciklerin yapı itibarı ile birbirlerine çok benzedikleri ve genellikle 50-100 nm civarında küresel formda oldukları gözlemlenmiştir. Süreyle partikül yapısında çok farklı bir değişim gözlenmemesine rağmen yapılan deneylerde reaksiyonun tamamlanması için 24 saat süre seçilmiştir.

4.1.1.d. Başlangıç maddesi oranının etkisi

Çöktürme yöntemi ile sentezde başlangıç maddesinin etkisi incelenirken deneyler oda sıcaklığında, ortam pH'sında, 24 saat reaksiyon süresi ve SB12 sürfaktan ortamında gerçekleştirilmiştir. Deneyler; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ üzerine $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Boraks) (Ni:B)[1:1], [2:1], [3:1], [4:1], [5:1] oranlarında incelenmiş ve elde edilen SEM sonuçları Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

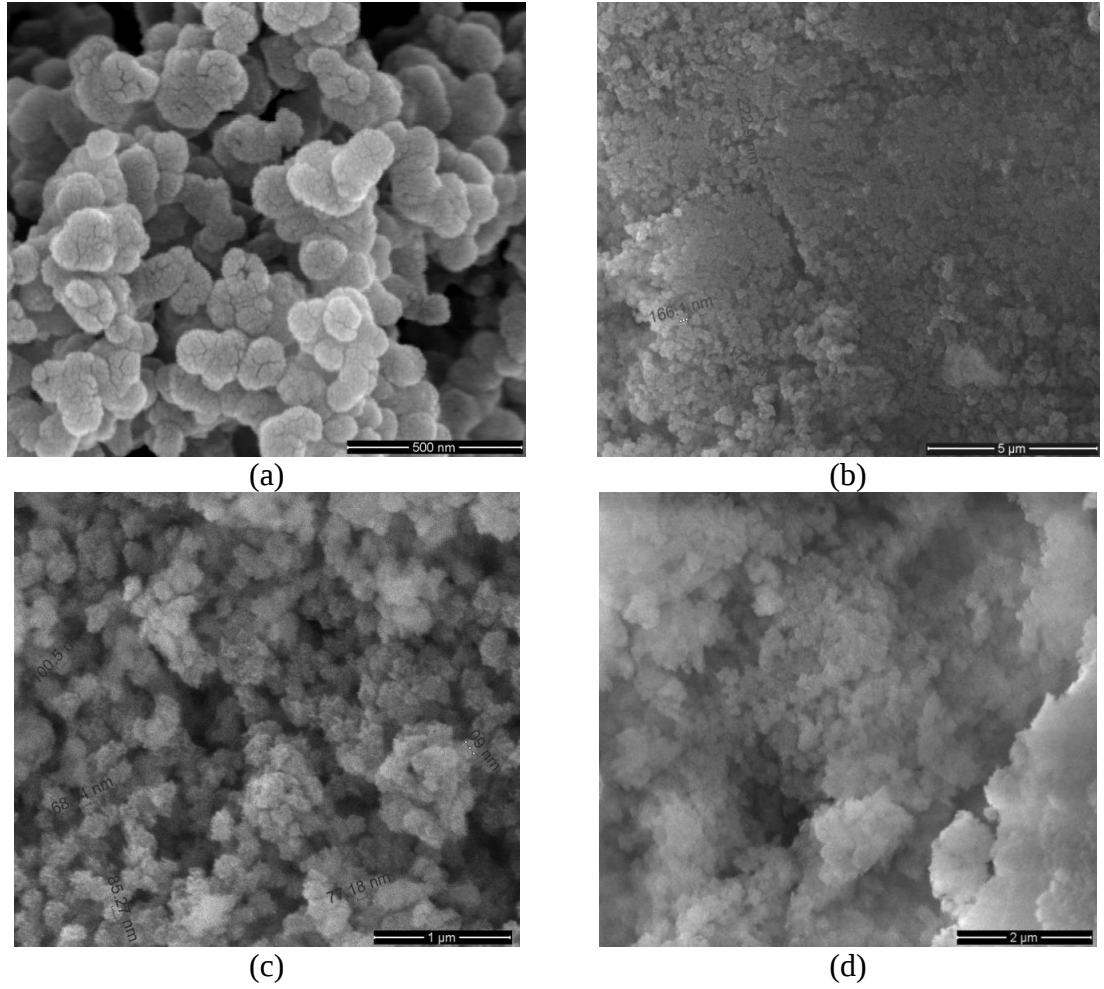


Şekil 4.7. Çöktürme yöntemi ile $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ sentezinde başlangıç maddesi oranının etkisi
 *Sıcaklık: 25°C, Süre:24 saat, pH:8.4, Öncü Madde: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sürfaktan:SB12)(Ni:B) oranı (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1, (e) 5:1

SEM analizi sonuçlarından, taneciklerin küresel partikül formunda oldukları görülmektedir. Taneciklerin 100-200 nm ve bazı bölgelerde daha büyük kristallerin olduğu gözlenmiştir. Başlangıç maddesi oranında çok farklı bir değişim gözlenmediğinden diğer deneylerde (Ni:B) oranın 5:1 olarak alınmıştır.

4.1.1.e. Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Çöktürme yöntemi ile sentezde sıcaklığın etkisi incelenirken deneyler ortam pH'sında, 24 saat reaksiyon süresince, başlangıç maddesi olarak boraks ve nikel nitrat kullanılarak, SB12 sürfaktanı ortamında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SEM sonuçları Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Çöktürme yöntemi ile $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ sentezinde sıcaklığın etkisi

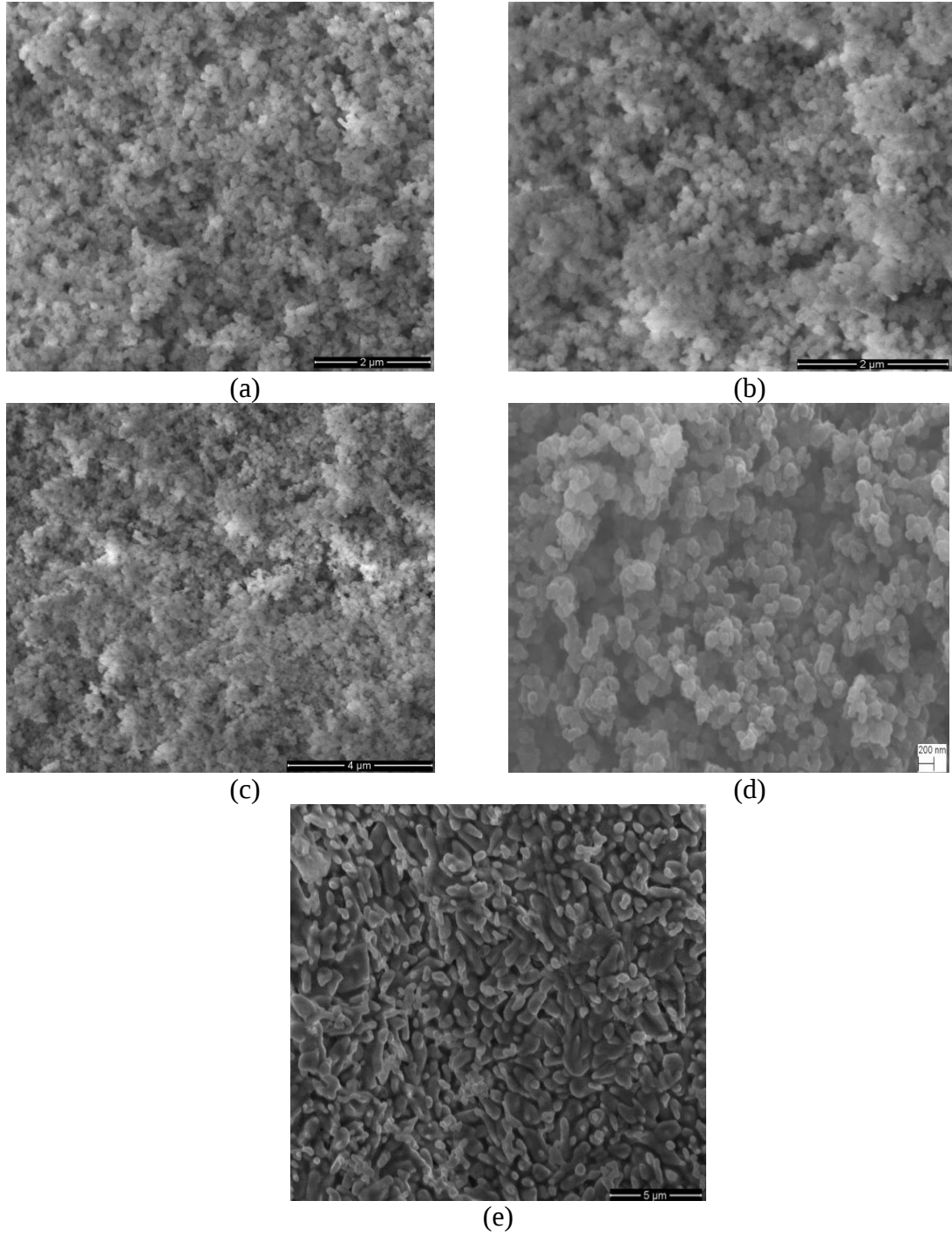
*Süre:24 saat, pH:8.4, Öncü Madde: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Başlangıç (Ni:B) Oranı:5:1) Sıcaklık (a) 25°C, (b) 40°C, (c) 60°C ve (d) 80°C

SEM analizi sonuçlarından, taneciklerin küresel formda oldukları görülmektedir. Taneciklerin yaklaşık 50-200 nm olduğu gözlemlenmiştir. 25°C’de elde edilen SEM’lerde küresel partiküllerin daha düzenli olmasından dolayı ve uygulamada fazla enerji sarfiyatının önüne geçilmesi için oda sıcaklığı temel alınarak nikel deneylerine devam edilmiştir.

4.1.1.f. Kalsinasyon sıcaklığının etkisi

Çöktürme yöntemi ile sentezde kalsinasyon sıcaklığının etkisi incelenirken oda sıcaklığında, ortam pH’sında, 24 saat süre ile, başlangıç maddesi olarak boraks ve nikel

nitrat kullanılarak, SB12 sürfaktanı ortamında gerçekleştirilen örnekler kalsine edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.9’da gösterilmiştir.

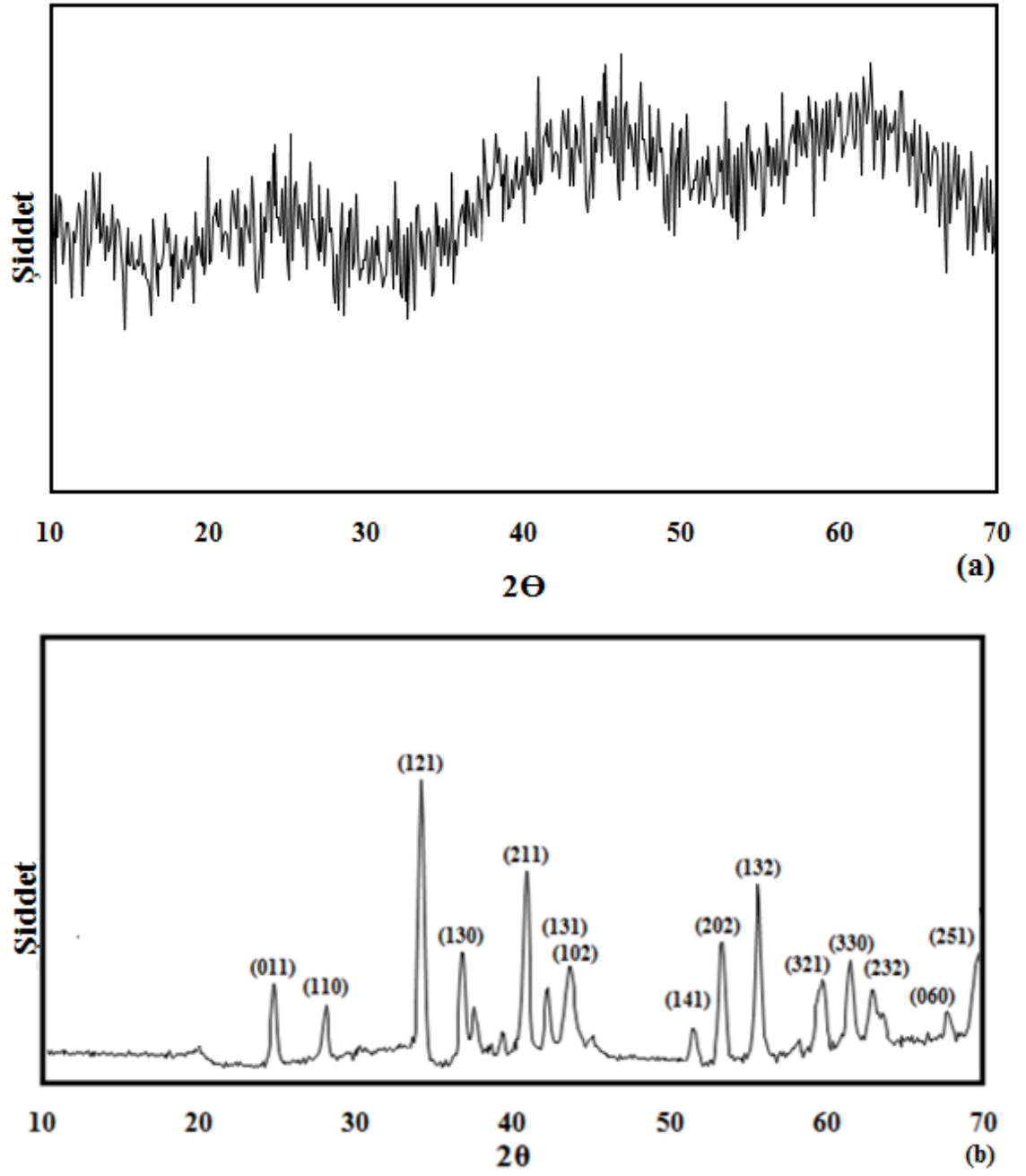


Şekil 4.9. Çöktürme yöntemi ile $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ sentezinde kalsinasyon sıcaklığının etkisi
 *Sıcaklık: 25°C, Süre: 24 saat, pH:8.4, Başlangıç (Ni:B) Oranı:5:1,Öncü Madde: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Kalsinasyon Sıcaklığı (a)500°C, (b)600°C, (c)700°C, (d)800°C, (e)900°C

SEM analizi sonuçlarından, 500°C'den 800°C'ye kadar kalsine edilen örneklerde 70-200 nm civarında küresel partikül yapının korunduğu 900°C'de elde edilen örneklerde partiküllerin sinterlenmesinden dolayı küresel yapılarının bozulduğu görülmektedir. Bu nedenle öncü maddelerin etkisinde 800°C kalsinasyon sıcaklığı seçilmiştir.

4.1.2. Hidrotermal yöntemle boraks ve nikel nitrat reaksiyonundan elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu

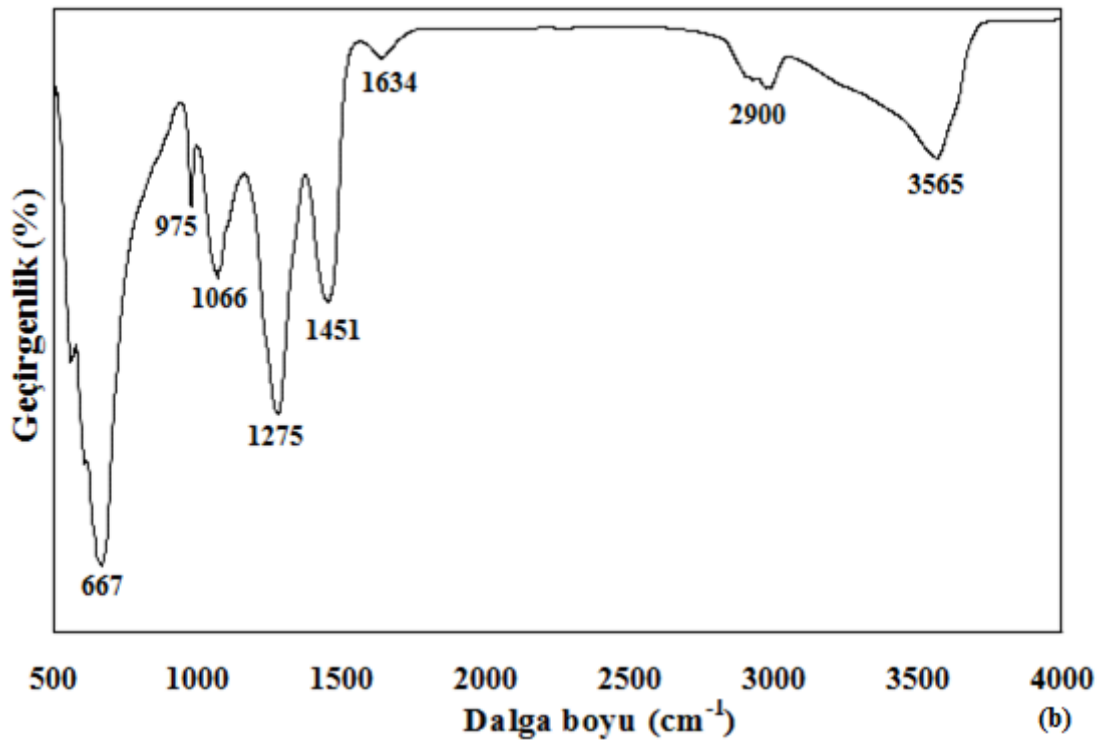
Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri ile SB12, SDS ve CTAB sürfaktanları ortamında 180°C'de elde edilen numunelerin XRD sonuçları 800°C'ye kadar kalsine örneklerde amorf yapıda olduklarından, 800°C kalsinasyonundan elde edilen XRD sonucu Şekil 4.10'da görülmektedir.



Şekil 4.10. Hidrotermal yöntem ile boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları
(a) 180°C, (b) 800°C kalsine

Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri ile elde edilen örneklerin 180°C 'de amorf yapıda olduğu ve 800°C kalsinasyon sonucunda $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ (JCPDS No. 75-1809) pikleri ile uyumlu olduğu Şekil 4.10'da görülmektedir.

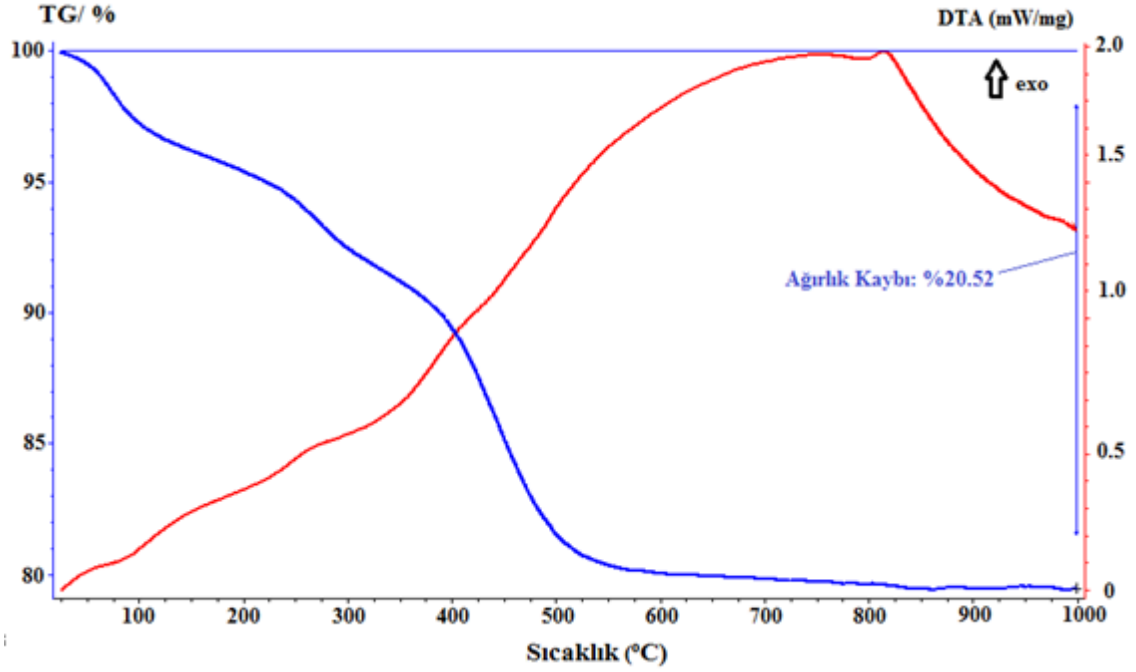
Boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile SB12 sürfaktan ortamında, 180°C 'de elde edilen numunelerin FTIR sonuçları Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Hidrotermal yöntem ile boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları

XRD ile ürün karakterizasyonunda nikel borat olarak analiz edilen nikel nitrat öncü maddesi ile sentezlenen numunede 3565 ve 2900 cm^{-1} 'de görülen bantlar O-H gerilmesine aittir. 1634 ve 1451 cm^{-1} 'de görülen bantlar B(3)-O grubuna ait asimetrik eğilme bantlarıdır. 1275 cm^{-1} 'de görülen bant düzlem içi B-O-H eğilme bantıdır. 1066 ve 975 cm^{-1} 'de görülen bantlar B(4)-O grubuna ait asimetrik eğilme bantlarıdır. 667 cm^{-1} 'deki bant ise düzlem dışı B(3)-O bağ hareketine karşılık gelmektedir.

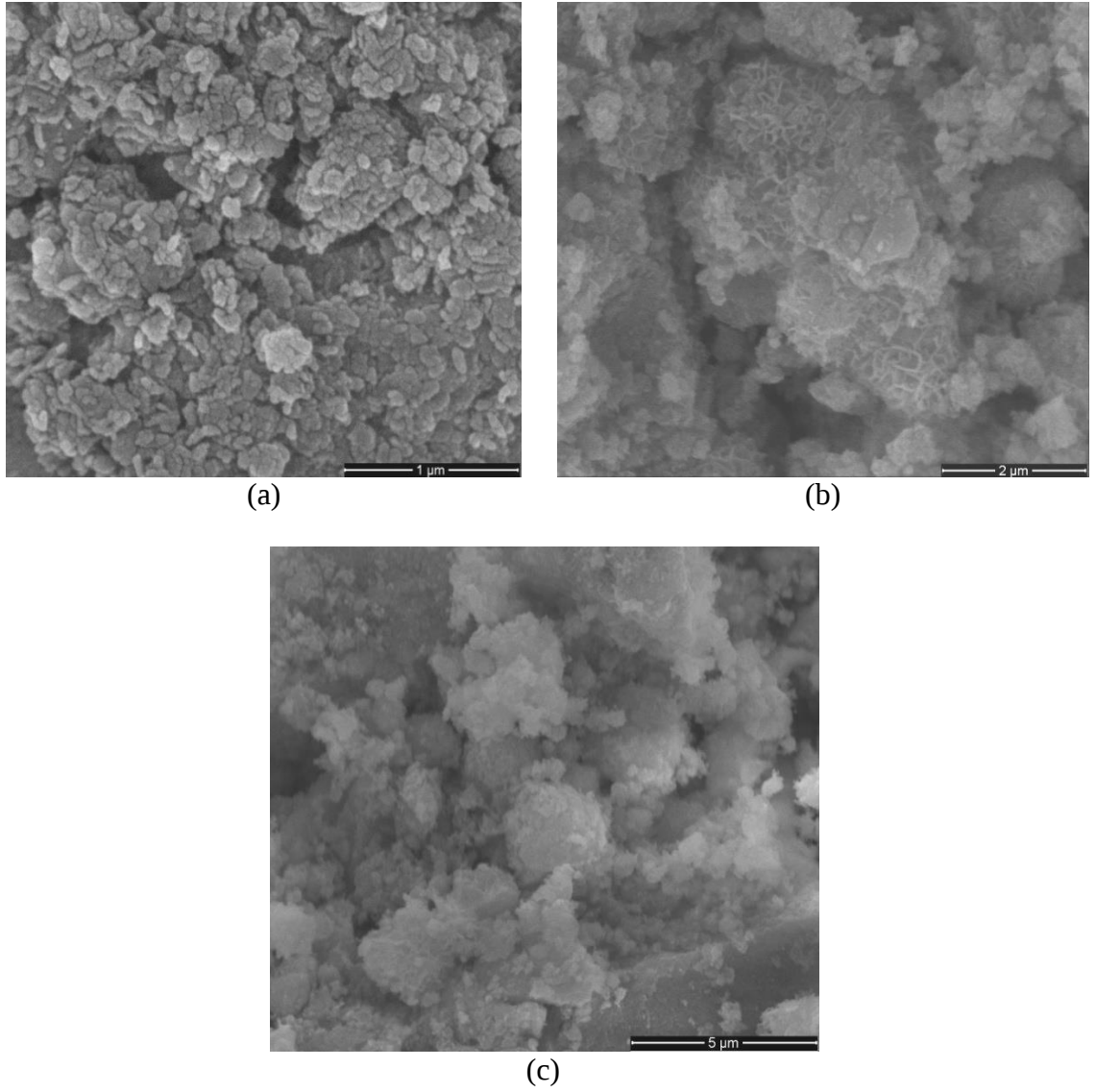
Nikel nitrat öncü maddesi ile elde edilen numunelerin TG/DTA analiz sonuçları Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12. Hidrotermal yöntem ile boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri

Şekil 4.12’de nikel boratların hidrotermal yöntemle elde edilen $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ bileşiğinin kalsinasyonu sonucunda elde edilen %20,52 ağırlık kaybı meydana geldiği görülmektedir.

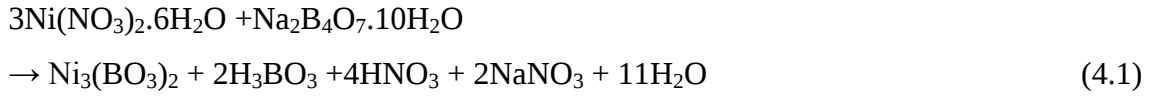
Boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile SB12, SDS ve CTAB sürfaktanları ortamında, 180°C reaksiyon sıcaklığında 24 saat süre ile hidrotermal sentez sonucunda elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.13’de görülmektedir.



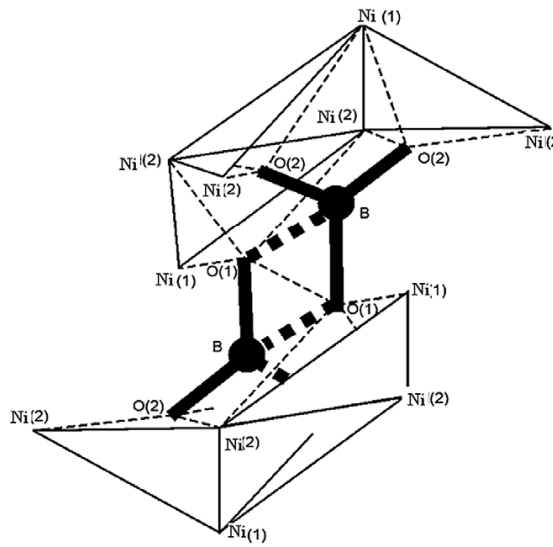
Şekil 4.13. Hidrotermal yöntem ile boraks ve nikel nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri
 (a) SB12, (b) SDS, (c) CTAB

Hidrotermal yöntemde SEM analizi sonuçlarından, taneciklerin SB12 sürfaktan ortamında aglomere olmuş nano partiküller Şekil 4.13 (a), SDS sürfaktan ortamında yumak ve partikül Şekil 4.13 (b), CTAB sürfaktan ortamında ise nano/mikro partiküllerin oluştuğu Şekil 4.13 (c)'de görülmektedir.

Bu sonuçlara göre aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmiştir;



Elde edilen $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ bileşiğinin yapısı Şekil 4.14’de görülmektedir.



Şekil 4.14. Nikel ortoborat ($\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$) yapısı (Menaka 2010).

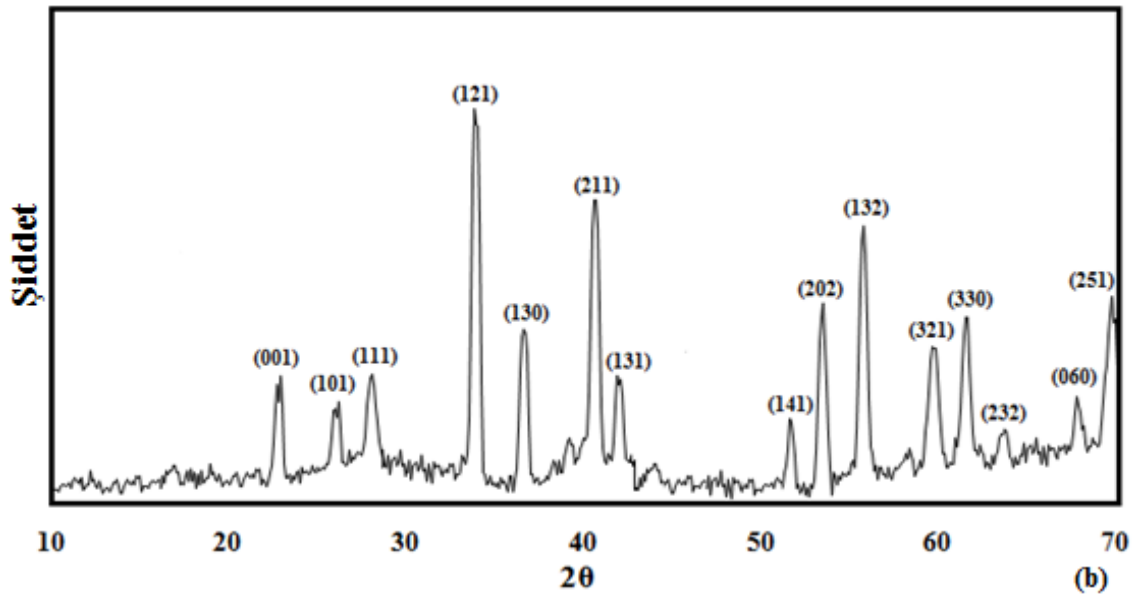
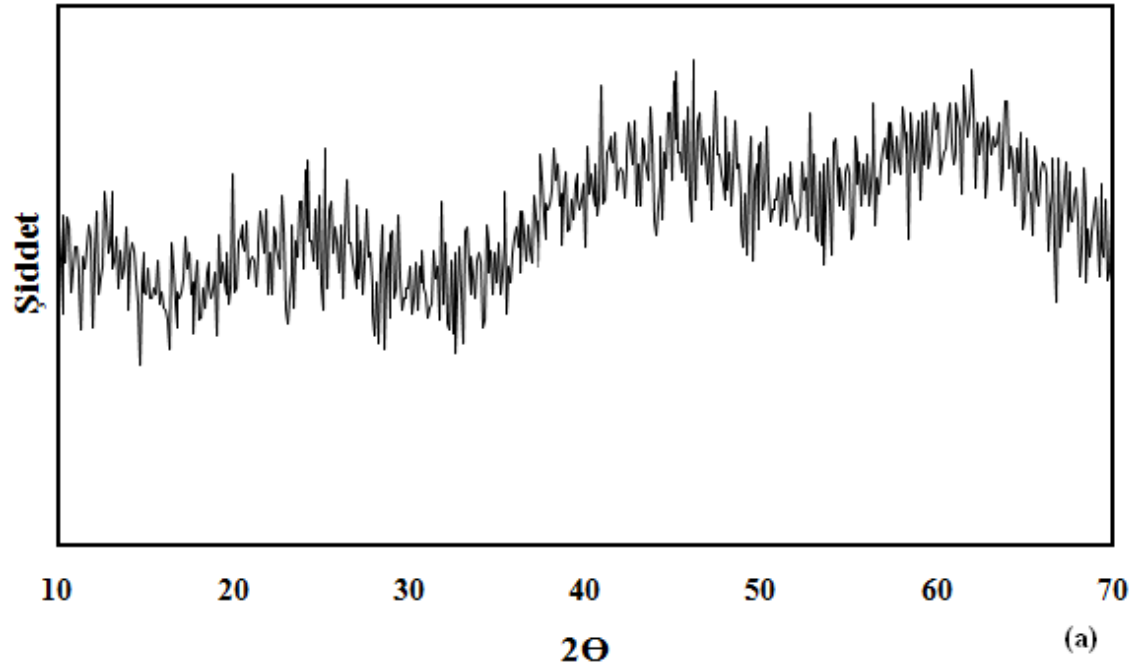
Menaka *et al.* (2010) tarafından yapılan çalışmada, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve sodyum borohidrit ile ters misel metoduyla, Menaka *et al.* (2011) tarafından yapılan çalışmada, nikel nitrat ve sodyum borohidrit ile mikro emülsiyon metoduyla, Liu *et al.* (2012) tarafından yapılan çalışmada, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, boraks ve sodyum klorür ile termal bozunma metoduyla ve Pang *et al.* (2011) tarafından yapılan çalışmada, nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) ve borik asit (H_3BO_3) başlangıç maddeleri ile elde edilen XRD sonuçlarının da $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ bileşiğinin olduğu bu çalışmanın sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

4.1.3. Öncü maddenin etkisi

Çöktürme yöntemi ile sentezde öncü maddenin etkisi incelenirken oda sıcaklığında, ortam pH'sında, 24 saat süre ile, anyonik(SDS), katyonik (CTAB) ve zwitteriyonik (SB12) sürfaktan ortamında boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve öncü madde [$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] kullanılarak sentezlenen örneklerin XRD, FTIR, TG/DTA ve SEM analizleri yapılarak karakterize edilmişlerdir.

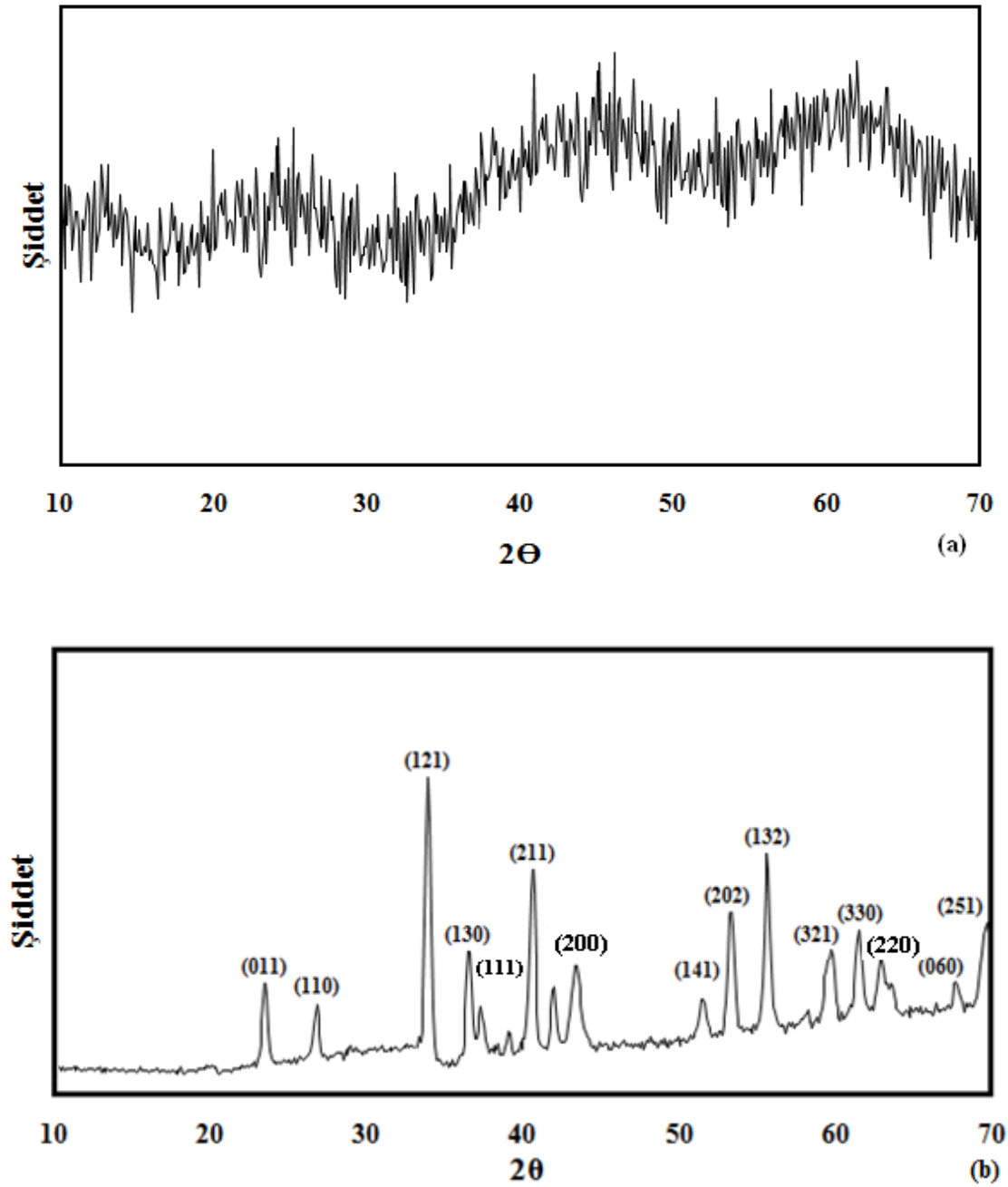
4.1.3.a. Boraks ve nikel klorür reaksiyonu ile elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu

Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve nikel klorür hegzahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri ile SB12, SDS ve CTAB sürfaktanları ortamında, oda sıcaklığında çöktürme ve 180°C 'de hidrotermal yöntem ile elde edilen numuneler 800°C 'ye kadar değişen sıcaklıklarda kalsine edilen örneklerde oluşan yapılar amorf olmasından dolayı XRD spektrumlarında hiçbir pik gözlenmemiştir. Ancak 800°C 'de yapılan kalsinasyon sonucu elde edilen kristal yapılara ait XRD spektrumları Şekil 4.14 ve 4.15'de görülmektedir.



Şekil 4.15. Çöktürme yöntemi ile boraks ve nikel klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları

*(a) oda sıcaklığı, (b) 800°C kalsine

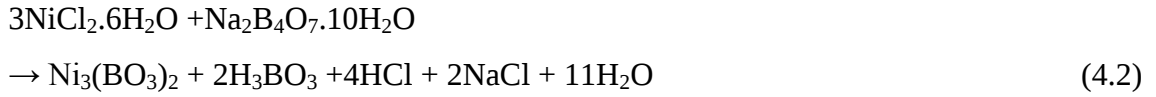


Şekil 4.16. Hidrotermal yöntem ile boraks ve nikel klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları
(a) 180°C, (b) 800°C kalsine

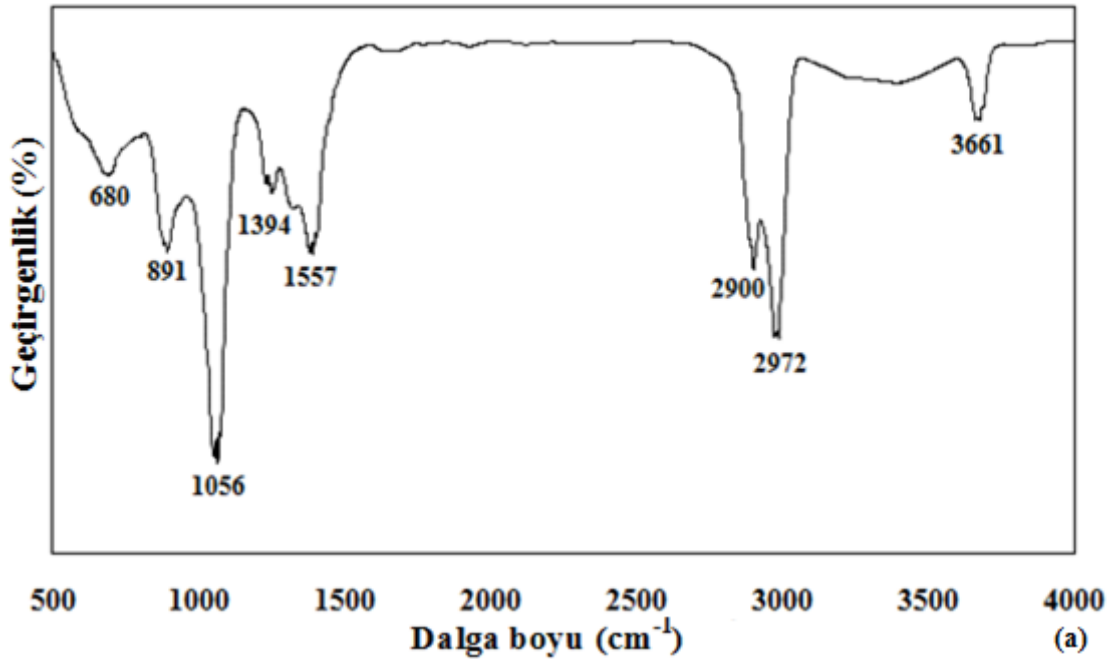
Boraks ve nikel klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen örneklerin çöktürme yönteminde XRD sonuçlarının oda sıcaklığından 800°C'ye kadar kalsine edilen örneklerin amorf yapıda olduğu ve 800°C'de kalsinasyonu sonucunda oluşan piklerin kristal yapıdaki $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ (JCPDS No. 75-1809) pikleri ile uyumlu olduğu tespit

edilmiştir. Hidrotermal sentezde ise elde edilen örneklerin 180°C’de amorf yapıda olduğu, 800°C’de kalsinasyonu sonucunda oluşan piklerin $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ (JCPDS No. 75-1809)ve NiO (JCPDS No:78-0643) pikleri ile uyumlu olduğu Şekil 4.15’de görülmektedir. Çöktürme yöntemi ile elde edilen nikel borat yapılarının daha kararlı olduğu, hidrotermal yöntemde ise XRD sonuçlarına göre kararsız yapıda olduğu ve belli bir miktarının nikel oksite dönüşüm eğiliminde olduğu sonucuna varılmıştır.

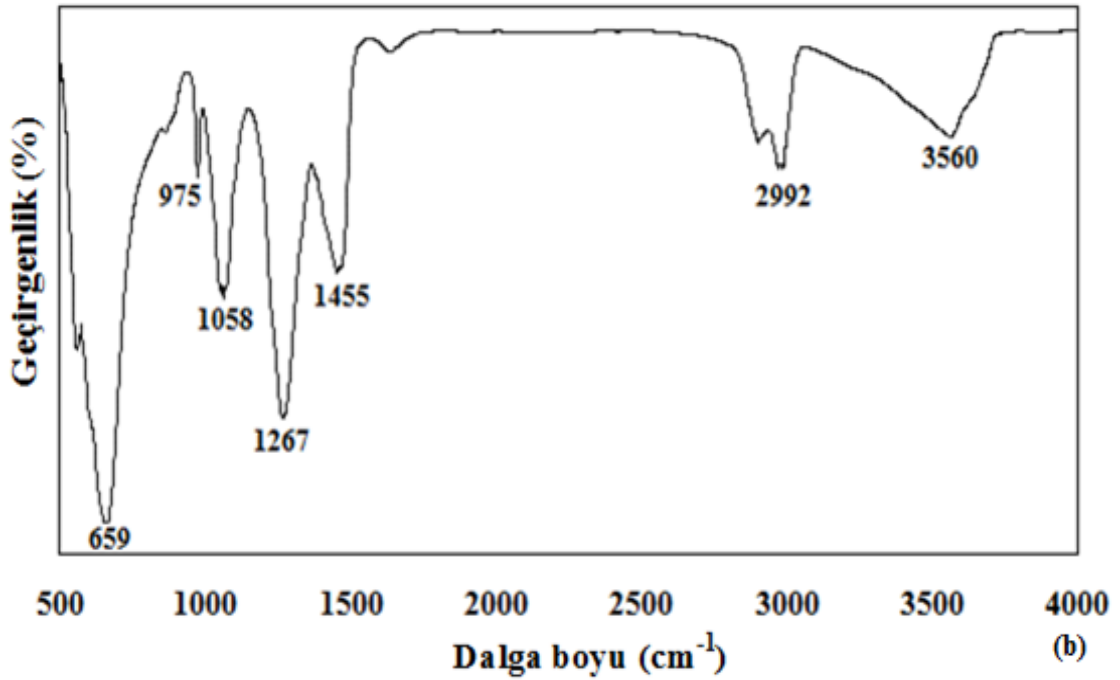
Bu sonuçlara göre aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmiştir;



Boraks ve nikel klorür başlangıç maddeleri ile SB12 sürfaktan ortamında, oda sıcaklığında çöktürme ve 180°C’de hidrotermal yöntem sonucunda elde edilen numunelerin FTIR sonuçları Şekil 4.16’da verilmiştir.



Şekil 4.17. (devam)

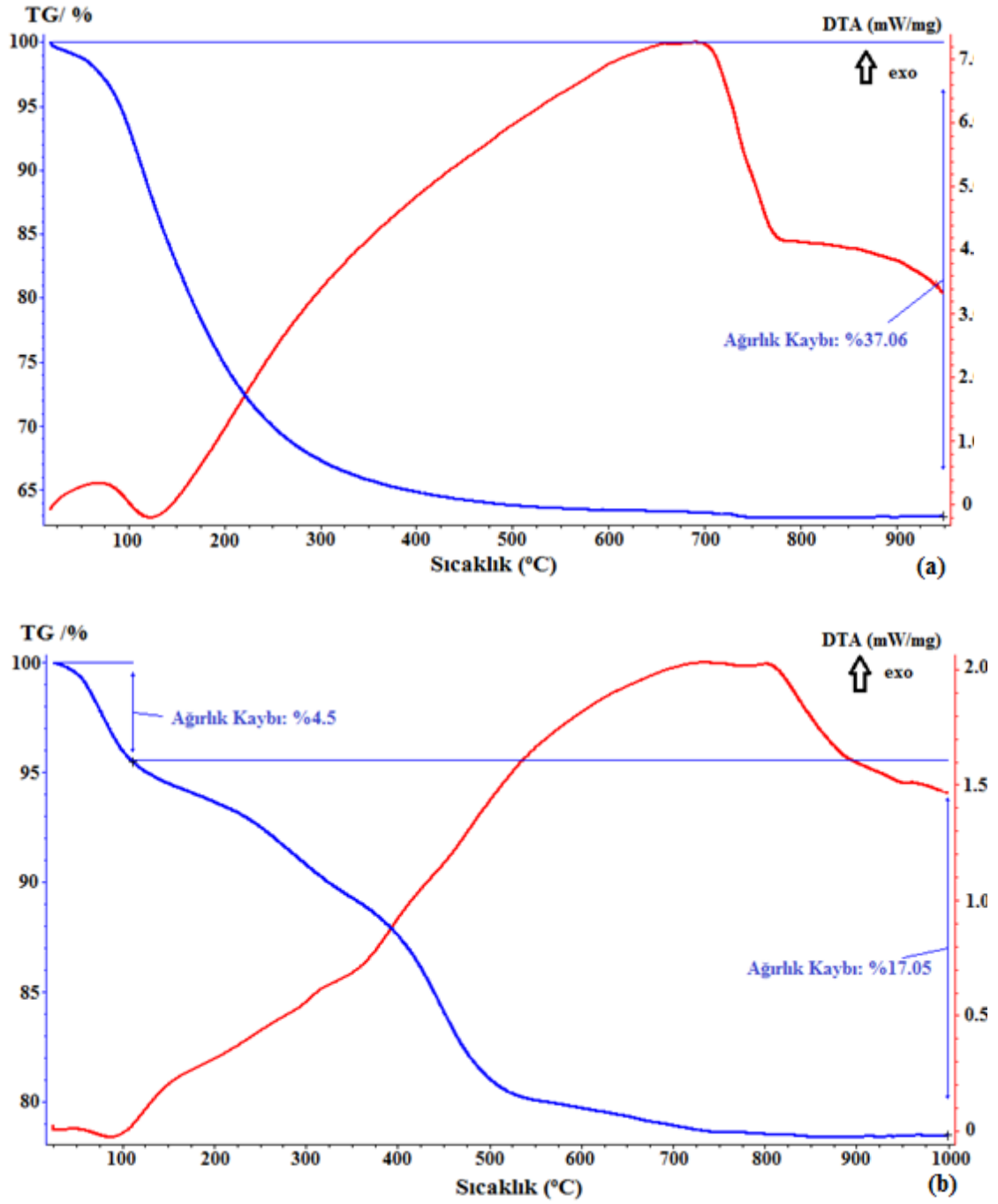


Şekil 4.17. Boraks ve nikel klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları

(a) çöktürme yöntemi, (b) hidrotermal yöntem

XRD ile ürün karakterizasyonunda nikel borat olarak analiz edilen nikel klorür öncü maddesi ile sentezlenen numunede 3661, 3560, 2992, 2972 ve 2900 cm^{-1} 'de görülen bantlar O-H gerilmesine aittir. 1557 cm^{-1} 'de görülen bant H-O-H eğilmesine ait olup, O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen nikel borat örneğinde kristalize suyun bulunduğunu işaret etmektedir. 1455 ve 1394 cm^{-1} 'de görülen bant B(3)-O grubuna ait asimetrik eğilme bantlarıdır. 1267 cm^{-1} 'de görülen bant düzlem içi B-O-H eğilme bantıdır. 1058, 1056 ve 975 cm^{-1} 'de görülen bantlar B(4)-O grubuna ait asimetrik eğilme bantlarıdır. 891 cm^{-1} 'de görülen bant B(4)-O grubuna ait simetrik eğilme bantıdır. 680 ve 659 cm^{-1} 'deki bantlar ise düzlem dışı B(3)-O eğilmesine ait bağ hareketine karşılık gelmektedir (Gönen 2009).

Nikel klorür öncü maddesi ile elde edilen numunelerin TG/DTA analiz sonuçları Şekil 4.17'de verilmiştir.

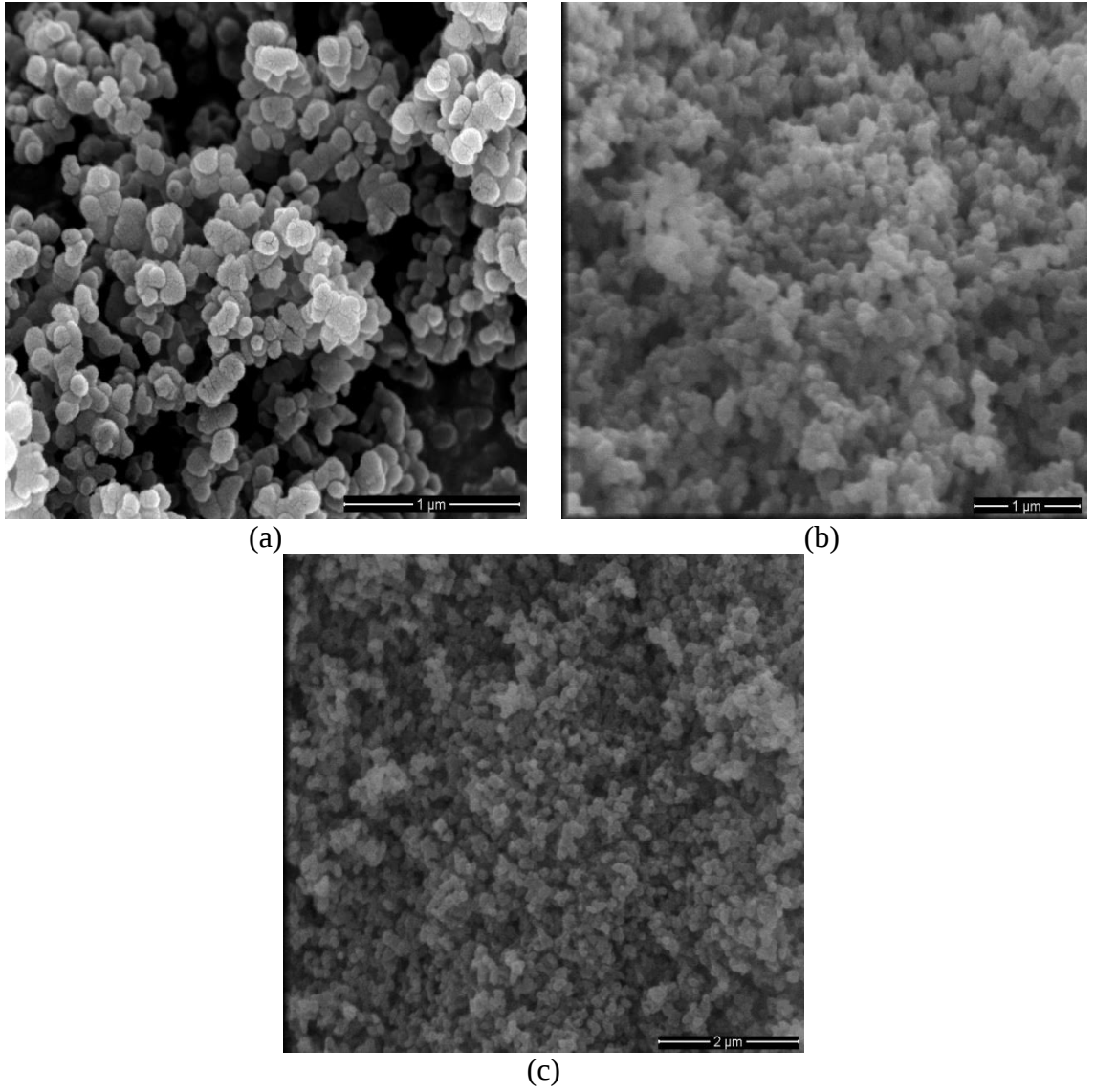


Şekil 4.18. Boraks ve nikel klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri
(a) çöktürme yöntemi, (b) hidrotermal yöntem

TG analiz sonucuna bakıldığında Şekil 4.17 (a)'da nikel boratların çöktürme yöntemiyle elde edilen $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ bileşiğinin kalsinasyonu sonucunda %37,06 ağırlık azalmasının

yüzey nem ve yapıya bağlı suyun ayrışmasından ve ağırlık azalmasında yapıdan uzaklaşan suyun 9 mole karşılık geldiği tespit edilmiştir. Şekil 4.17(b)'de nikel boratların hidrotermal yöntemle elde edilen $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ bileşiğinin kalsinasyonu sonucunda elde edilen %4,5 ağırlık kaybının partiküllerin yüzey neminden dolayı, %17,05 ağırlık kaybının ise yapıya bağlı yaklaşık 3 mol suyun uzaklaşmasından meydana geldiği görülmektedir.

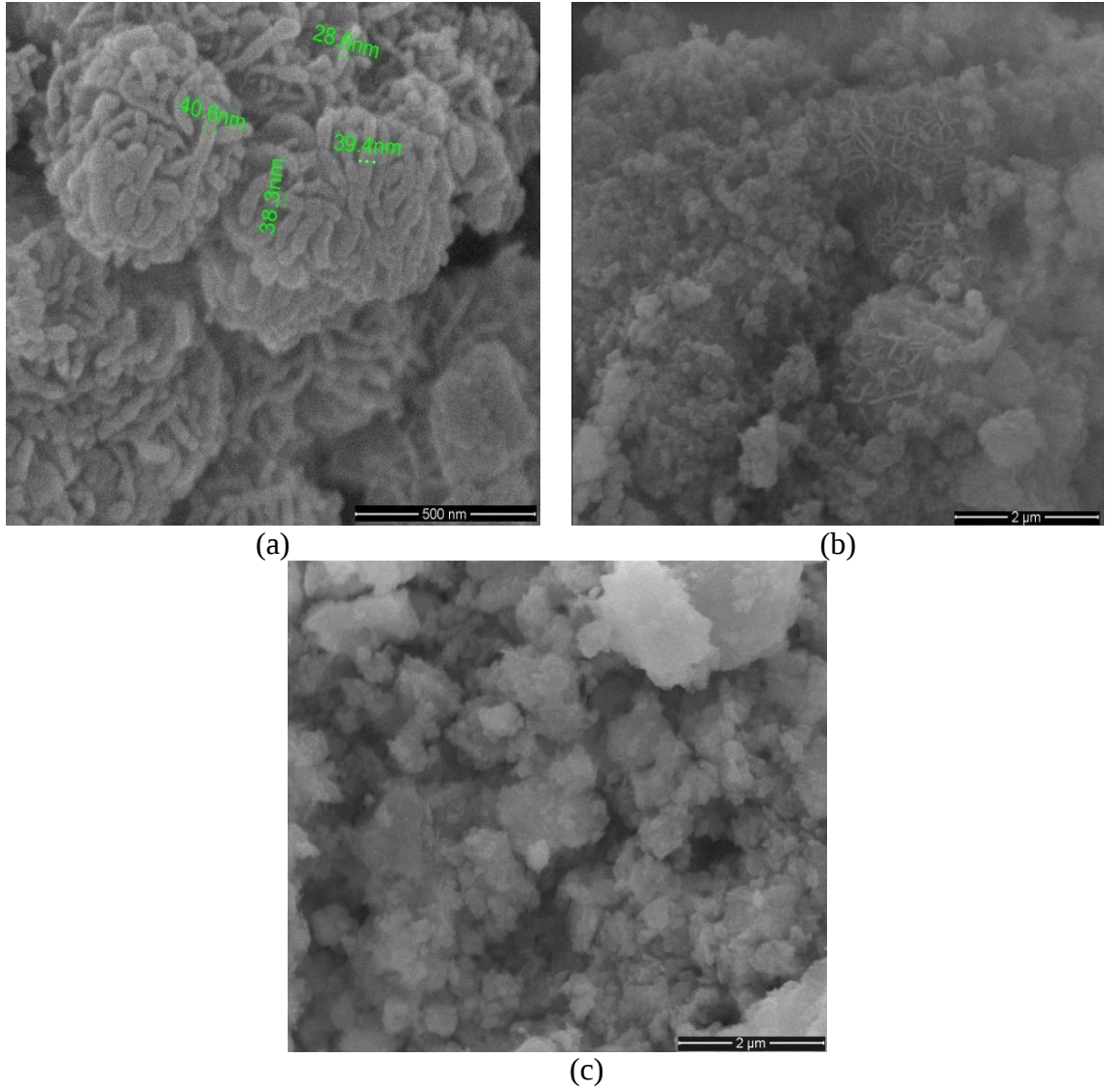
Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve nikel klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri ile SB12, SDS ve CTAB sürfaktanları ortamında, çöktürme ve 180°C 'de hidrotermal yöntemle elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.18'de görülmektedir.



Şekil 4.19. Çöktürme yöntemi ile boraks ve nikel klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri

(a) SB12, (b) SDS, (c) CTAB

Çöktürme yöntemiyle SEM analizi sonuçlarından, tüm sürfaktan ortamlarında elde edilen örneklerin küresel formda oldukları ve partiküllerin yaklaşık 50-200 nm olduğu Şekil 4.19 (a), (b) ve (c)'de görülmektedir.

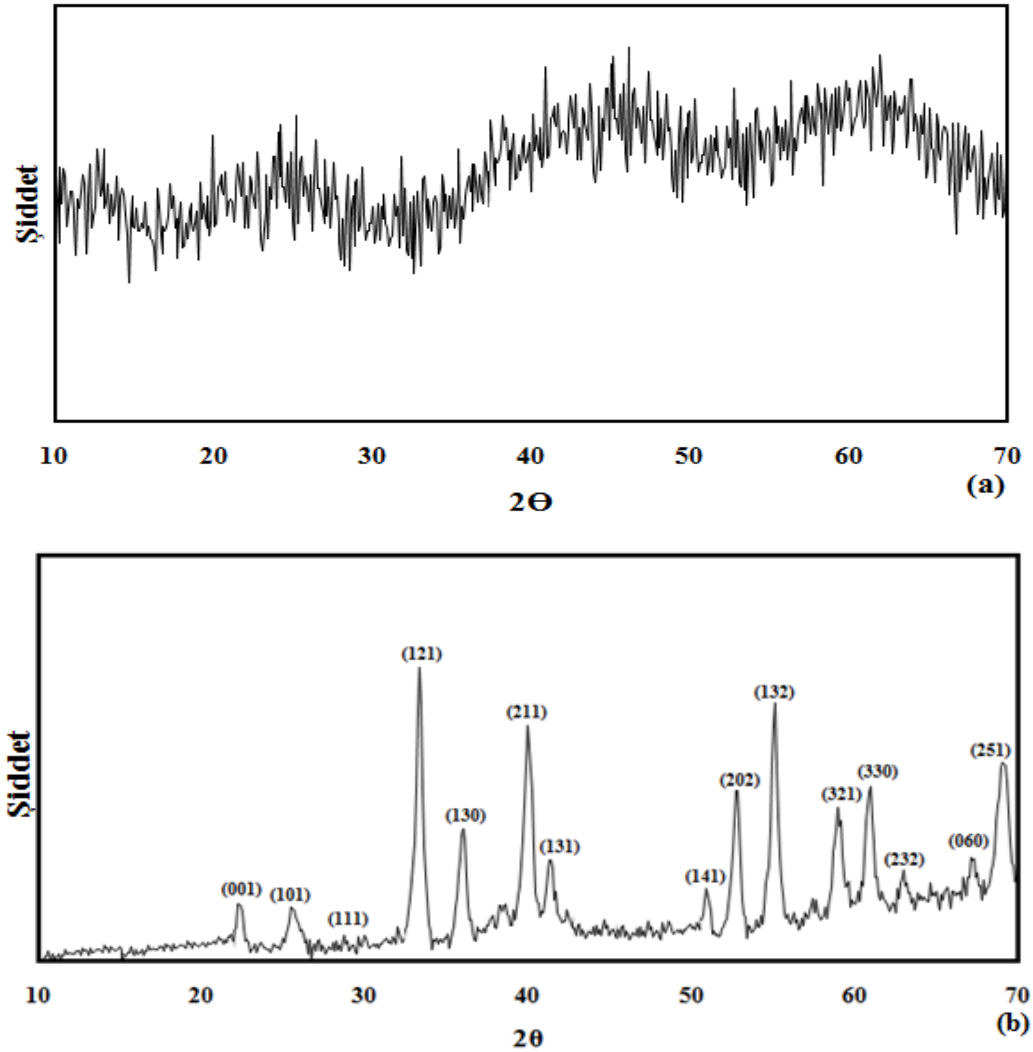


Şekil 4.20. Hidrotermal yöntem ile boraks ve nikel klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri
 (a) SB12, (b) SDS, (c) CTAB,

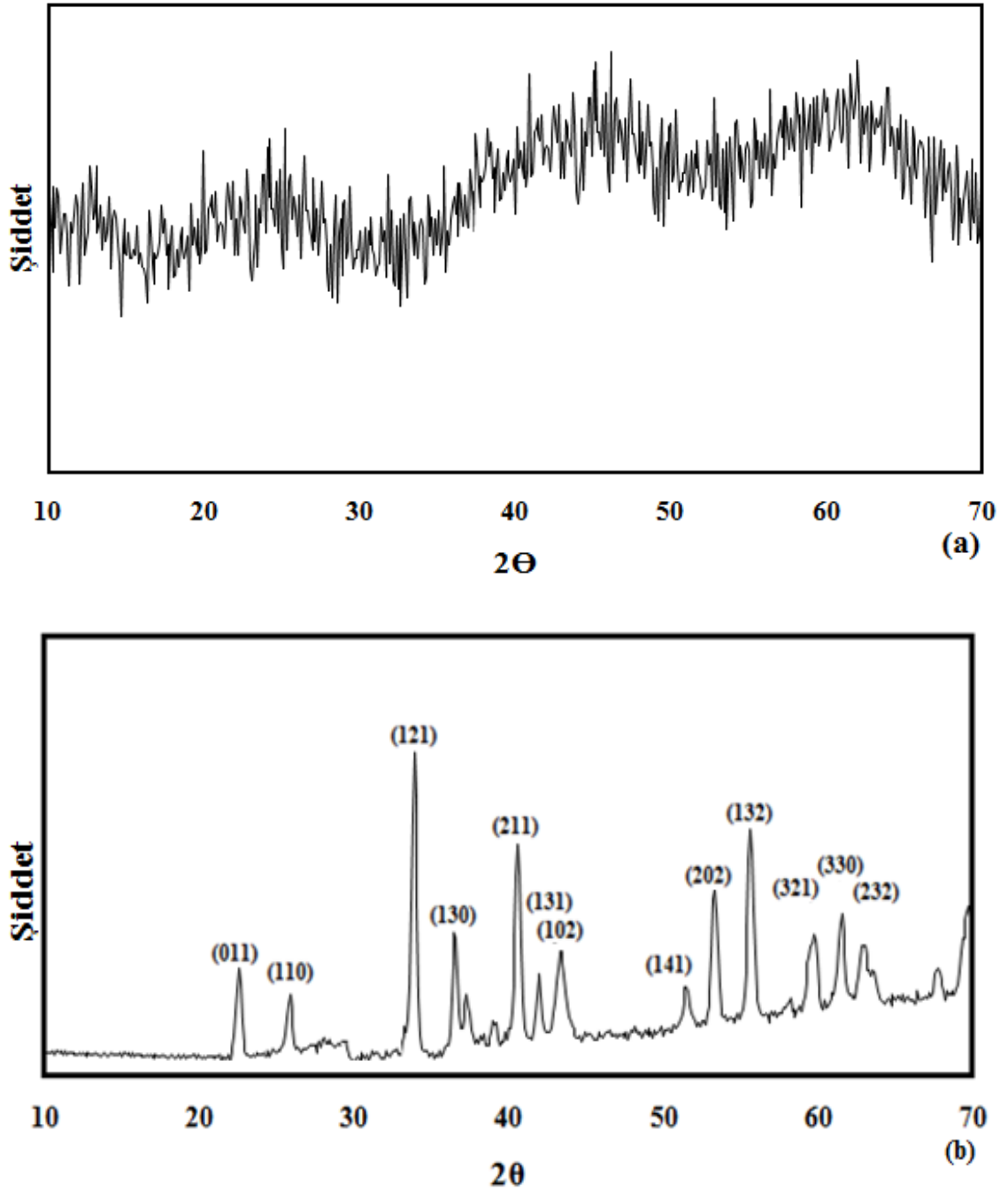
Hidrotermal yöntemde SEM analizi sonuçlarından, taneciklerin SB12 sürfaktan ortamında, yaklaşık 30-50 nm çapındaki partiküllerin bir araya gelerek nano yumak (Şekil 4.19. (a)), SDS sürfaktan ortamında yumak ve partikül (Şekil 4.19. (b)) ve CTAB sürfaktan ortamında ise nano/mikro partiküllerin oluştuğu Şekil 4.19.(c)'de görülmektedir.

4.1.3.b. Boraks ve nikel sülfat reaksiyonu ile elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu

Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri ile SB12, SDS ve CTAB sürfaktanları ortamında, oda sıcaklığında çöktürme ve 180°C 'de hidrotermal yöntem ile elde edilen numunelerin XRD sonuçları 800°C 'ye kadar kalsine örneklerde amorf yapıda olduklarından, 800°C kalsinasyonundan elde edilen XRD sonucu Şekil 4.20 ve 4.21'de görülmektedir.



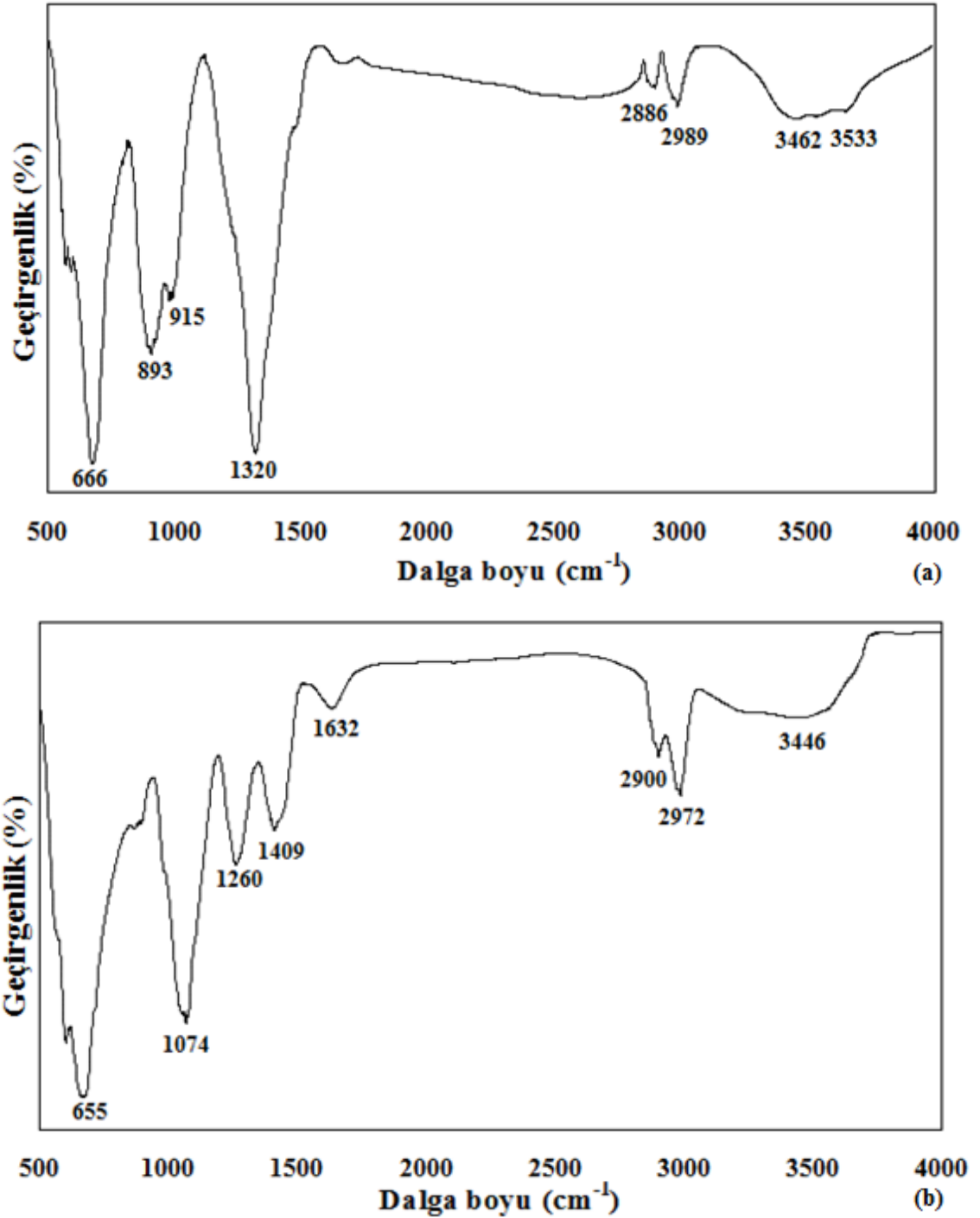
Şekil 4.21. Çöktürme yöntemi ile boraks ve nikel sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları
(a) oda sıcaklığı, (b) 800°C kalsine



Şekil 4.22. Hidrotermal yöntem ile boraks ve nikel sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları
(a) 180°C, (b) 800°C kalsine

Boraks ve nikel sülfat başlangıç maddeleri ile her iki metotta da elde edilen örneklerin 800°C kalsinasyon sonucunda $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ (JCPDS No. 75-1809) pikleri Şekil 4.20 ve 4.21’de görülmektedir.

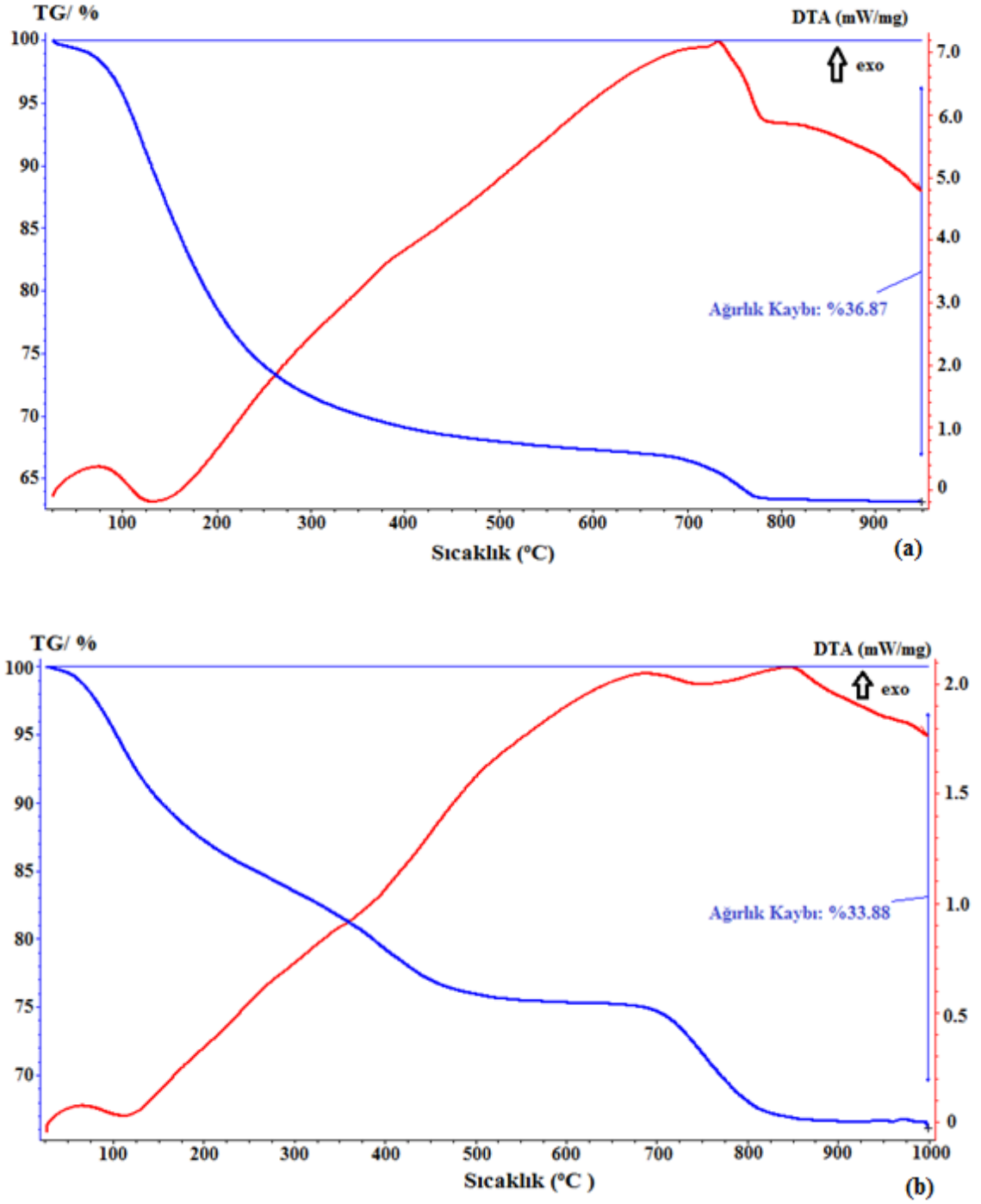
Boraks ve nikel sülfat başlangıç maddeleri ile SB12 sürfaktan ortamında, oda sıcaklığında çöktürme ve 180°C’de hidrotermal yöntem sonucunda elde edilen numunelerin FTIR sonuçları Şekil 4.22’de verilmiştir.



Şekil 4.23. Boraks ve nikel sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları
(a) çöktürme yöntemi, (b) hidrotermal yöntem

XRD ile ürün karakterizasyonunda nikel borat olarak analiz edilen nikel sülfat öncü maddesi ile sentezlenen numunede 3533, 3462, 3446, 2989, 2972, 2900 ve 2886 cm^{-1} 'de görülen bantlar O-H gerilmesine aittir. 1632 cm^{-1} 'deki bant ise H-O-H gerilmesine aittir. 1409 ve 1260 cm^{-1} 'de görülen bantlar düzlem içi B-O-H eğilme bantlarıdır. 1320 cm^{-1} 'de görülen bant B(3)-O grubuna ait asimetrik eğilme bantıdır. 1275 ve 1249 cm^{-1} 'de görülen bantlar düzlem içi B-O-H eğilme bantıdır. 1074 cm^{-1} 'de görülen bant B(4)-O grubuna ait asimetrik eğilme bantlarıdır. 915 ve 893 cm^{-1} 'de görülen bantlar B(3)-O grubuna ait simetrik eğilme bantlarıdır. 666 ve 655 cm^{-1} 'deki bantlar ise düzlem dışı B(3)-O eğilmesine ait bağ hareketine karşılık gelmektedir.

Nikel sülfat öncü maddesi ile elde edilen numunelerin TG/DTA analiz sonuçları Şekil 4.23'de verilmiştir.

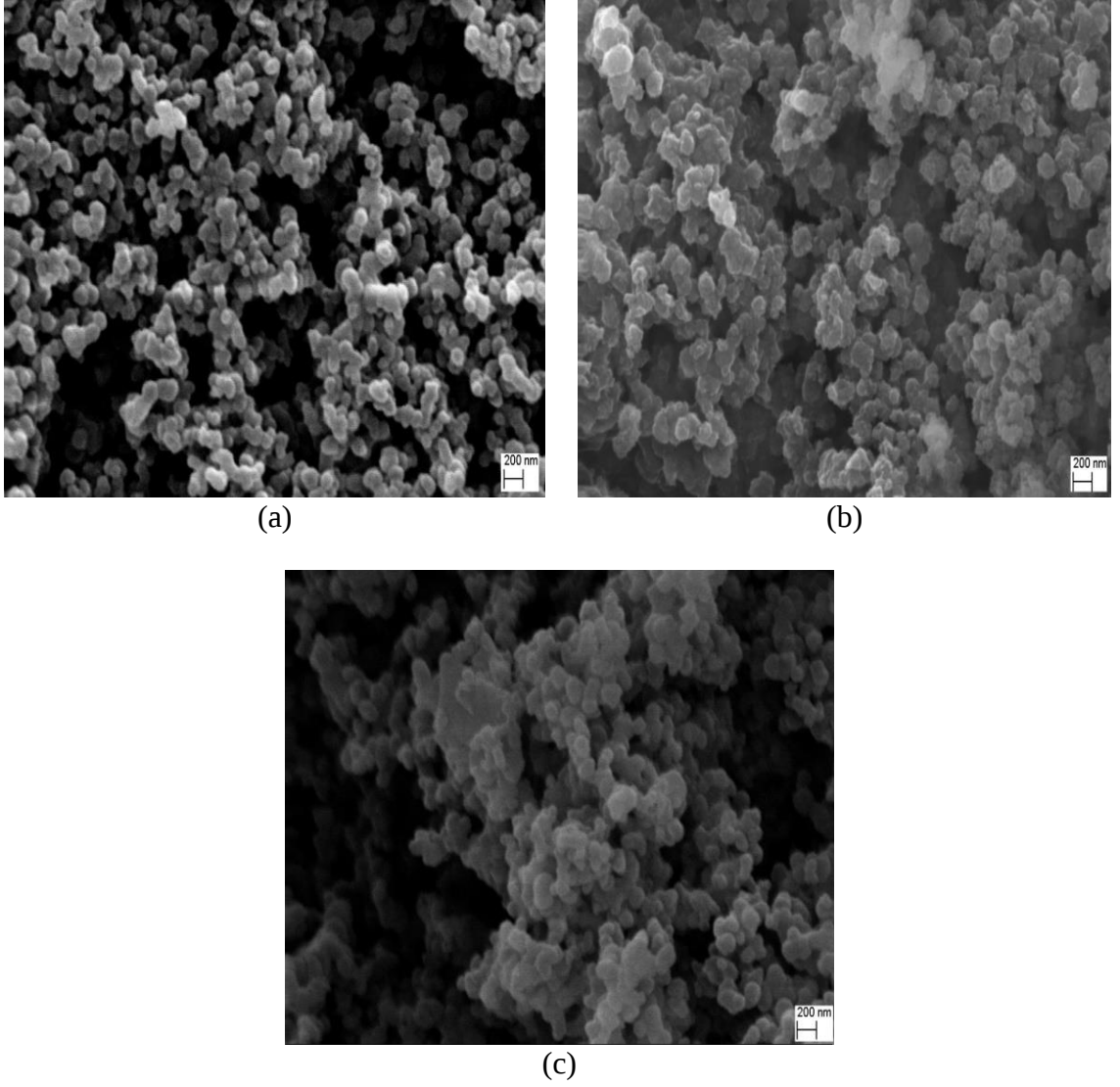


Şekil 4.24. Boraks ve nikel sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri
(a) çöktürme yöntemi, (b) hidrotermal yöntem

Şekil 4.23 (a)'da nikel boratların çöktürme yöntemiyle elde edilen $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ bileşiğinin kalsinasyonu sonucunda %36,87 ağırlık azalması tespit edilmiştir.

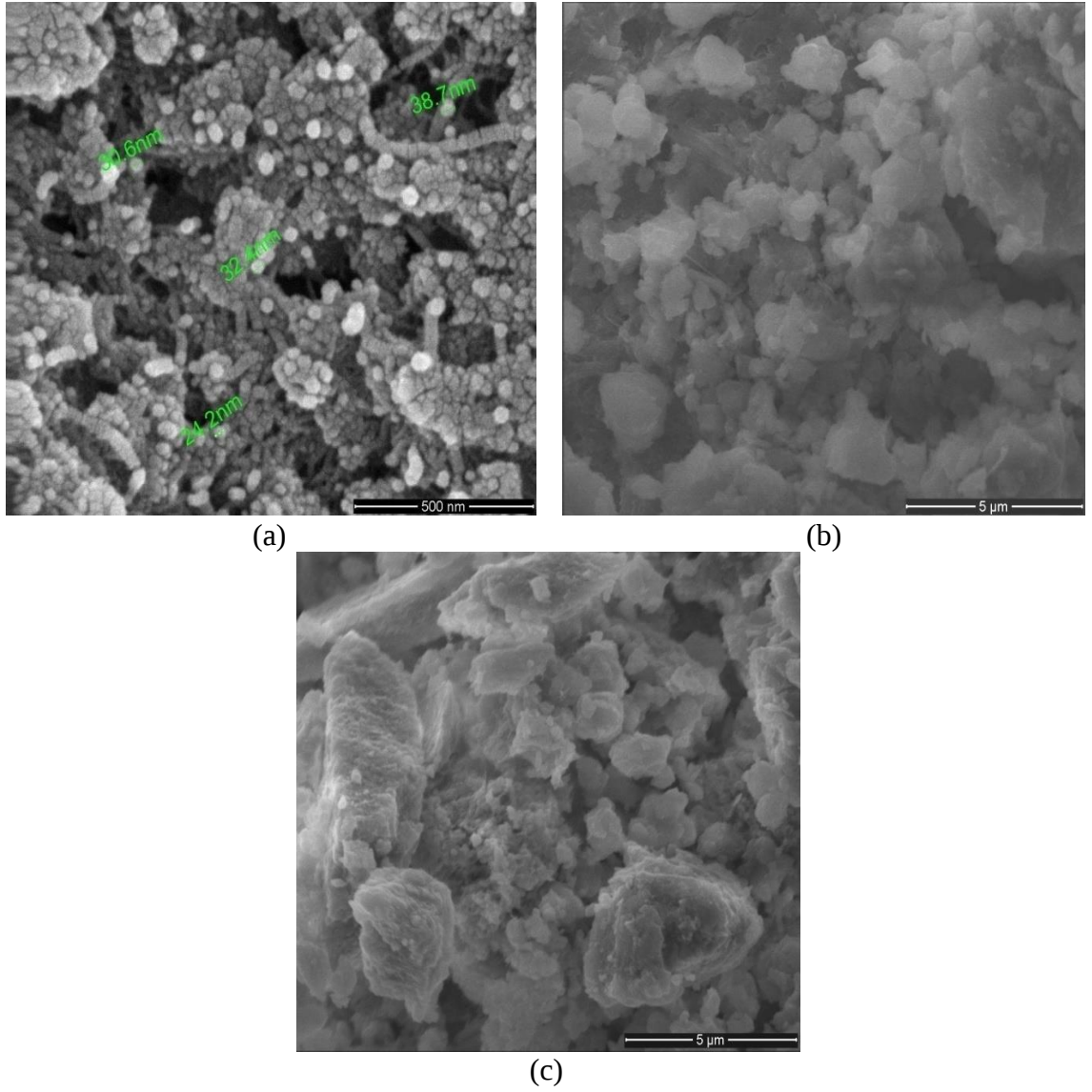
Şekil 4.23 (b)'de nikel boratların hidrotermal yöntemle elde edilen $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ bileşiğinin kalsinasyonu sonucunda elde edilen %33,88 ağırlık kaybı meydana geldiği görülmektedir.

Boraks ve nikel sülfat başlangıç maddeleri ile SB12, SDS ve CTAB sürfaktanları ortamında, oda sıcaklığında çöktürme metodu sonucunda ve 180°C reaksiyon sıcaklığında 24 saat süre ile hidrotermal sentez sonucunda elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.24 ve 4.25'de görülmektedir.



Şekil 4.25. Çöktürme yöntemi ile boraks ve nikel sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri
(a) SB12, (b) SDS, (c) CTAB

Çöktürme yöntemi ile SEM analizi sonuçlarından, Şekil 4.24 (a), (b) ve (c)'de tüm sürfaktan ortamlarında taneciklerin yaklaşık 100-200 nm küresel formda olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.26. Hidrotermal yöntem ile boraks ve nikel sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri çöktürme yöntemi

(a) SB12, (b) SDS, (c) CTAB

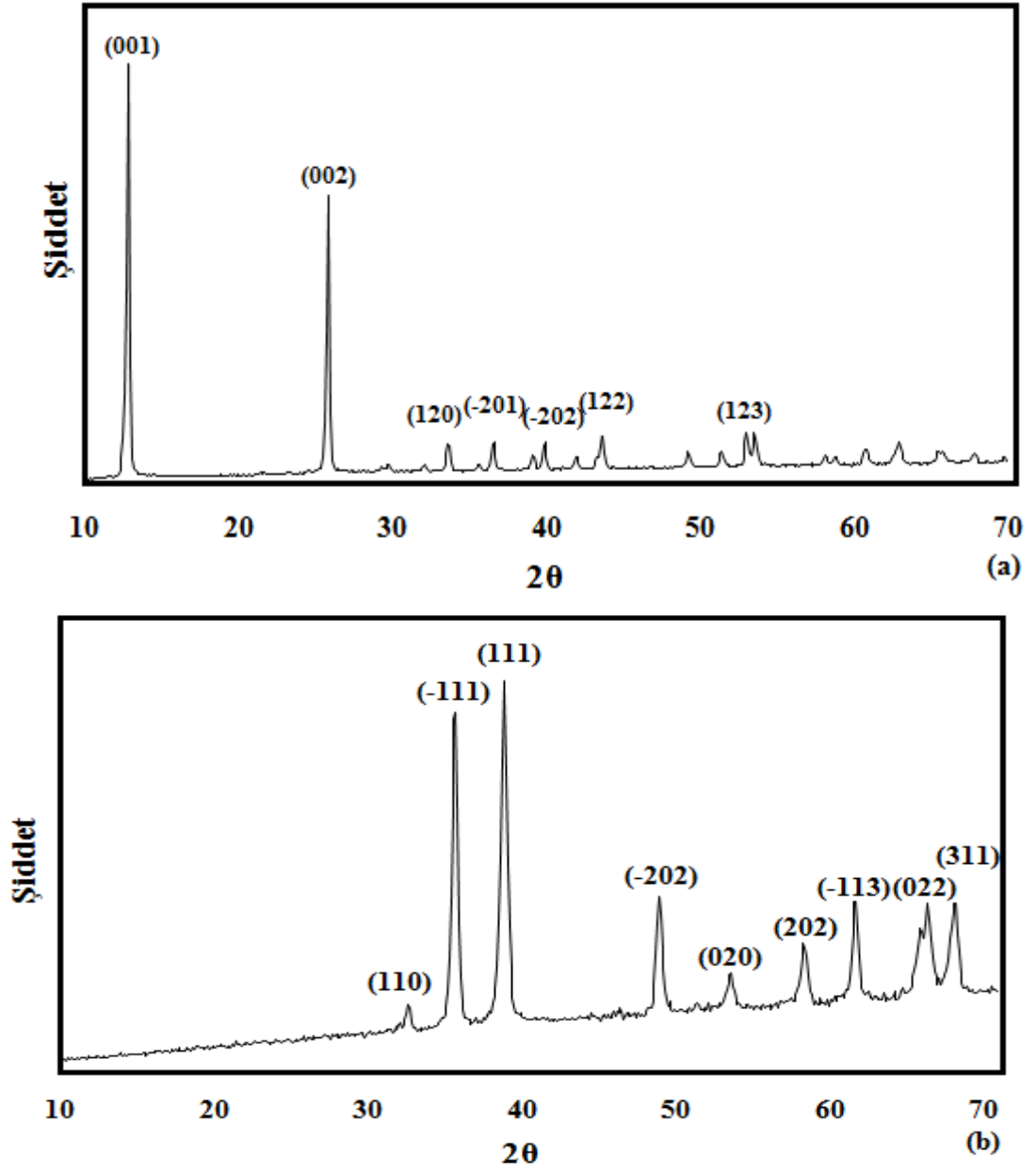
Hidrotermal yöntemde SEM analizi sonuçlarından, taneciklerin SB12 sürfaktan ortamında taneciklerin küresel formda ve yaklaşık 20-50 nm partikül boyutunda olduğu Şekil 4.23 (a), SDS ve CTAB sürfaktan ortamlarında ise yapının daha düzensiz partiküller şeklinde oldukları Şekil 4.25 (b) ve (c)'de görülmektedir.

4.2. Bakır Tuzları ile Elde Edilen Ürünlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

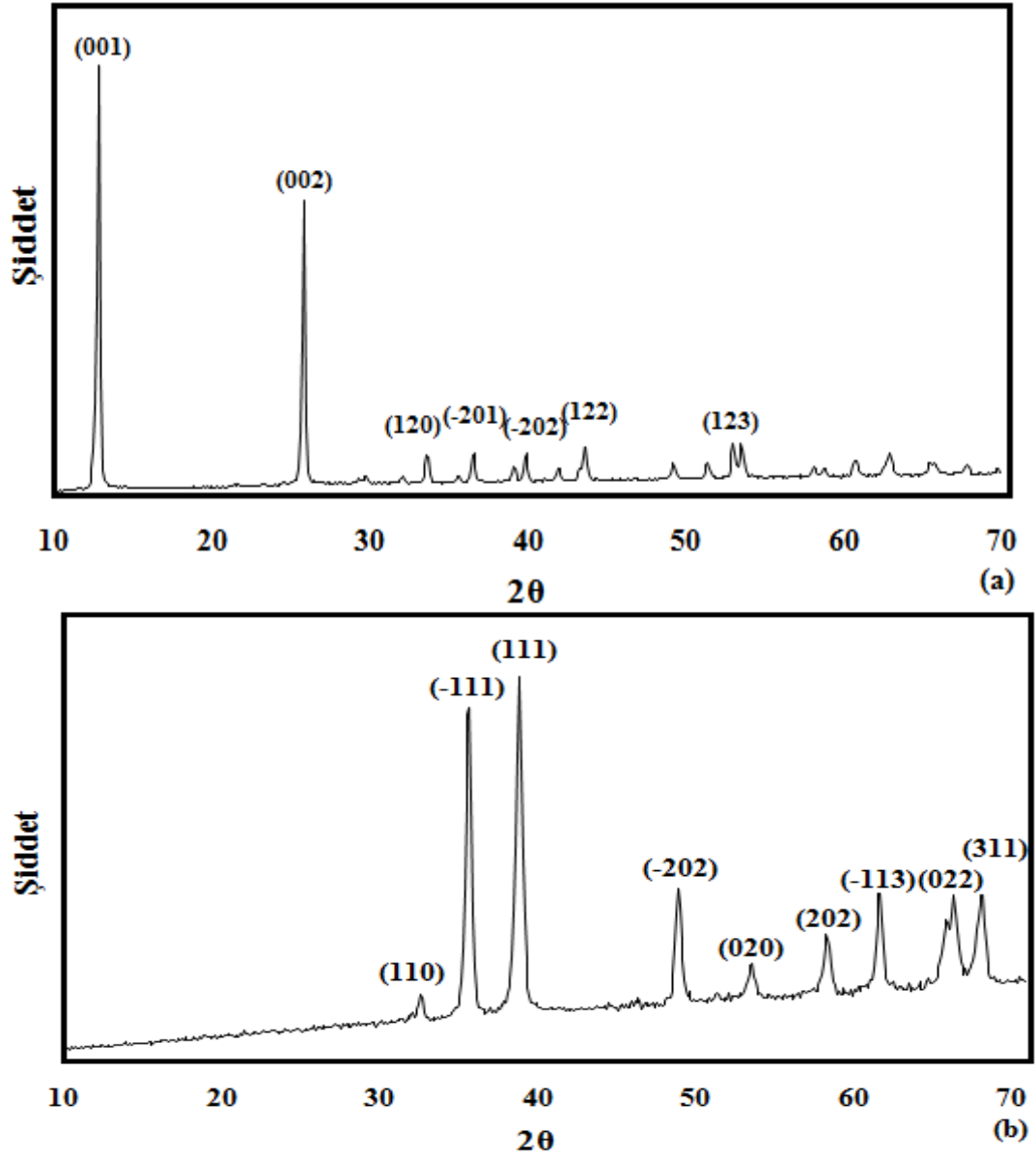
Çöktürme ve hidrotermal yöntemle boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ile bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), bakır klorür ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri, anyonik (SDS), katyonik (CTAB) ve zwitteronik (SB12) gibi farklı sürfaktanlar kullanılarak elde edilen ürünler sentezlenerek karakterize edilmiştir.

4.2.1. Boraks ve bakır nitrat reaksiyonu ile elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu

Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri ile elde edilen örneklerin 60°C 'de çöktürme ve 180°C 'de hidrotermal yöntemde monoklinik bakır hidroksi nitrat ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$) (JCPDS No. 75-1779) piki ile uyumlu olduğu ve 400°C 'de kalsinasyonu sonucunda tamamen CuO (JCPDS No. 44-0706)'e dönüştüğü Şekil 4.26 ve 4.27'de görülmektedir.



Şekil 4.27. Çöktürme yöntemi ile boraks ve bakır nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları
(a) 60°C, (b) 400°C kalsine

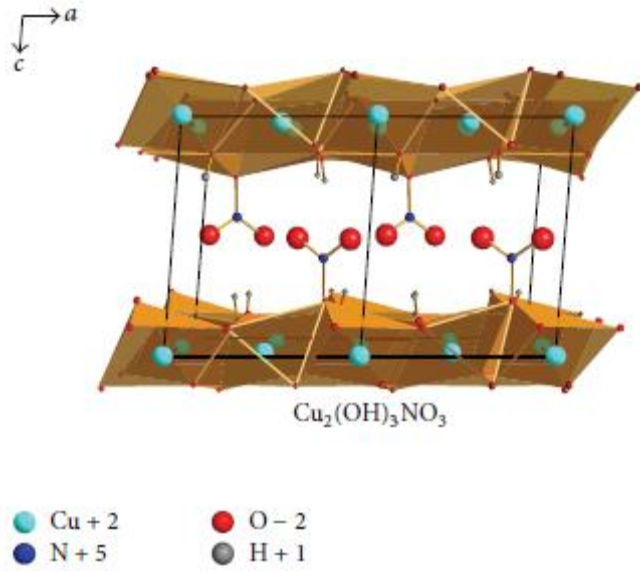


Şekil 4.28. Hidrotermal yöntem ile boraks ve bakır nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları
(a) 180°C, (b) 400°C kalsine

Elde edilen sonuçlara göre boraksın hidrolizi sonucunda bakır borat yerine $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ürününün elde edildiği görülmektedir. Ramesh and Madhu (2014) tarafından yapılan çalışmada da, bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve üre başlangıç maddeleriyle, Alp *et al.* (2014) tarafından yapılan çalışmada, bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$) ve boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri ve Span 60 sürfaktanı ile çöktürme metoduyla, Wolf ve Feldmann tarafından yapılan çalışmada ise

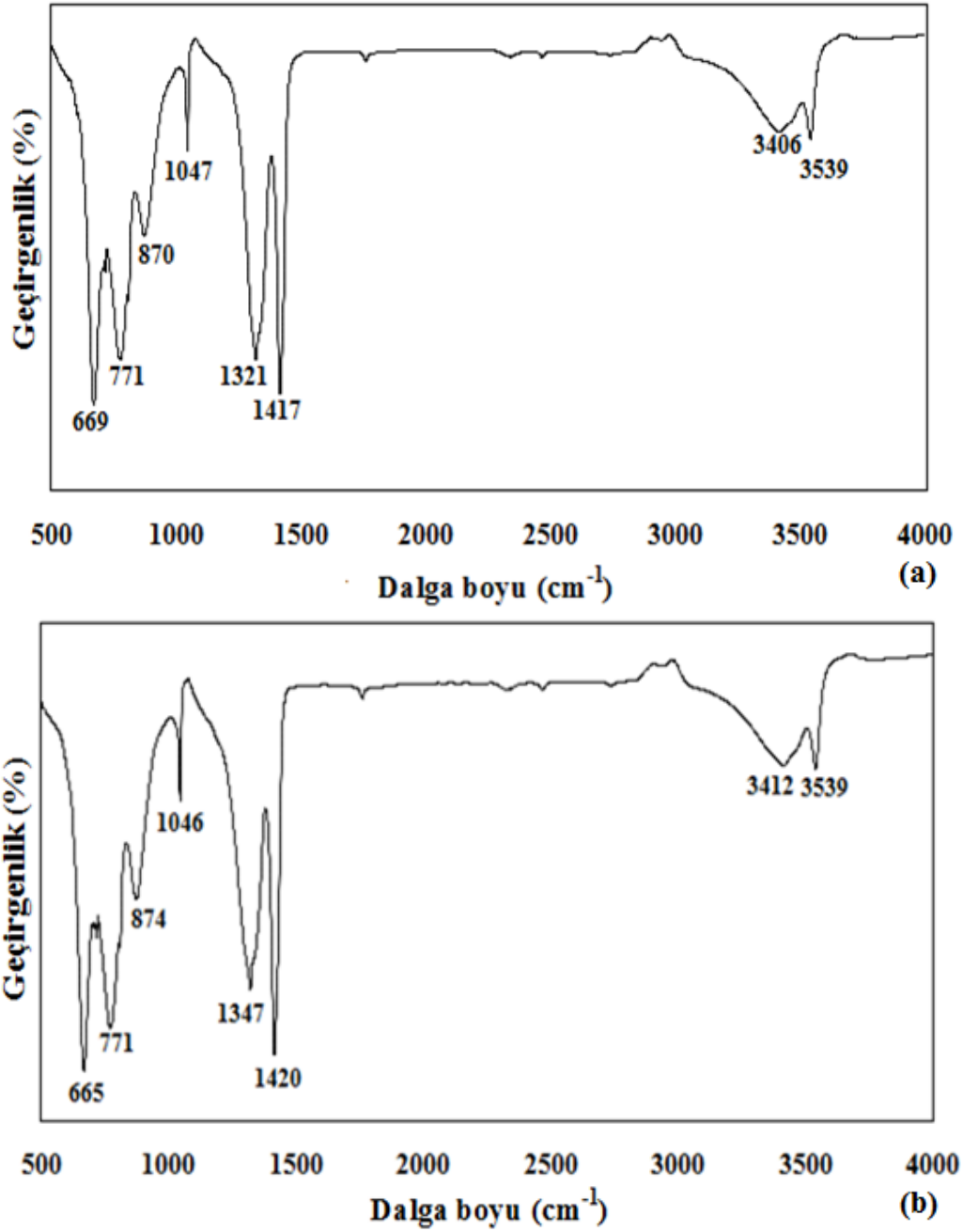
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve NaHCO_3 ile poliol metoduyla elde edilen sonuçların bu çalışmanın sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ kristal yapısı Şekil 4.28’de görülmektedir.



Şekil 4.29. Bakır hidroksi nitrat ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$)’ın kristal yapısı (Ramesh and Madhu 2015)

60°C’de çöktürme ve 180°C’de hidrotermal yöntem sonucunda elde edilen ürünlerin FTIR sonuçları Şekil 4.29’da verilmiştir.



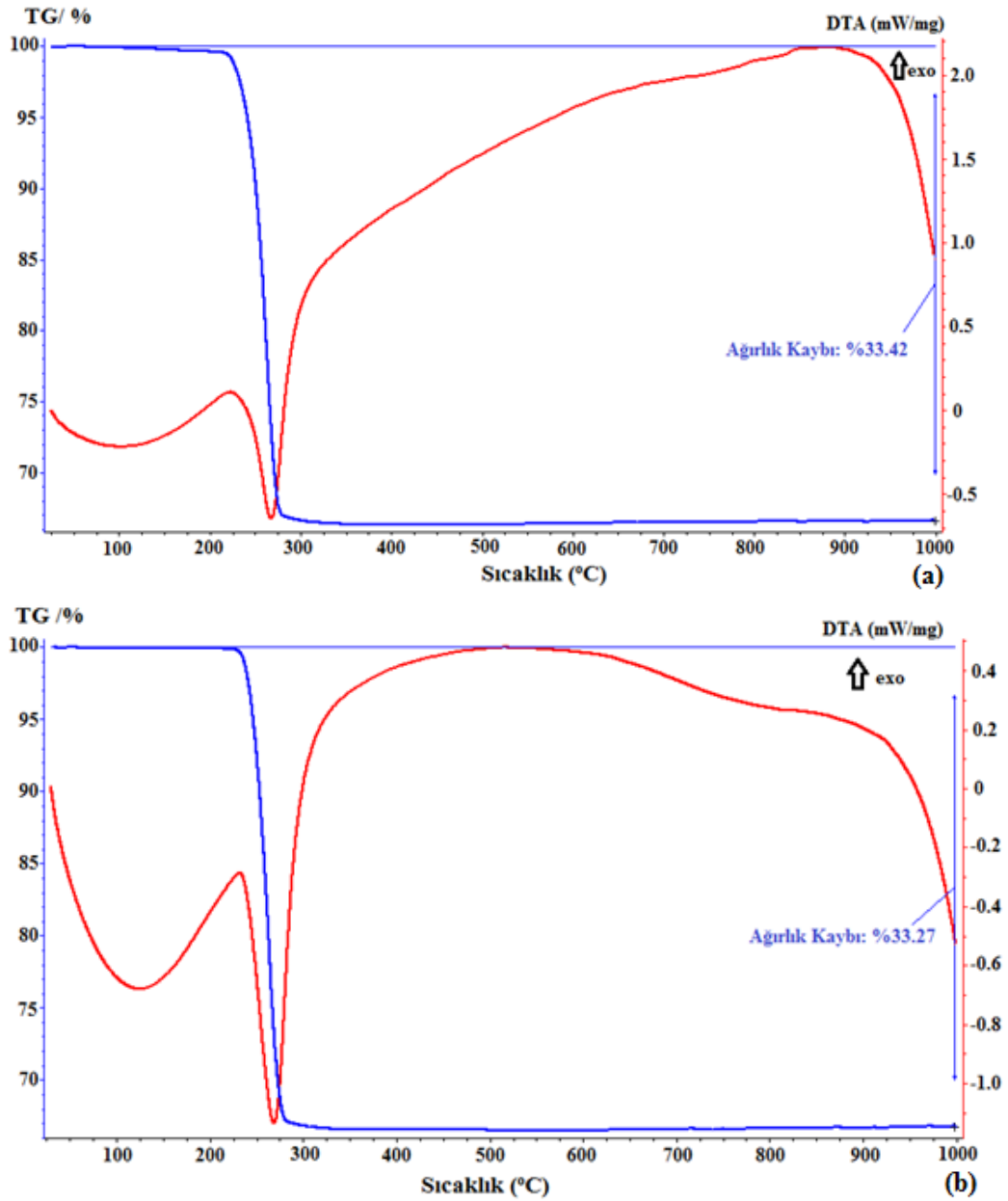
Şekil 4.30. Boraks ve bakır nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları

(a) çöktürme yöntemi, (b) hidrotermal yöntem

Sentezlenen ürünün FTIR analizlerinde (Şekil 4.29) 3539, 3412 ve 3409 cm^{-1} 'de görülen bant O-H grubuna ait bağlarıdır. 1420, 1417, 1347 ve 1321 cm^{-1} 'de görülen bant sırasıyla O-NO₂ grubuna ait simetrik ve asimetrik eğilme bantlarıdır. 1047 ve 1046

cm^{-1} 'de görülen bant N-O gerilme titreşim bantıdır. 870, 771 ve 669 cm^{-1} 'de görülen Cu-OH gruplarının titreşim eğilmesine ait bağ hareketine karşılık geldiği görülmektedir.

Bakır nitrat öncü maddesi ile elde edilen numunelerin TG/DTA analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.31. Boraks ve bakır nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri

(a) çöktürme yöntemi, (b) hidrotermal yöntem

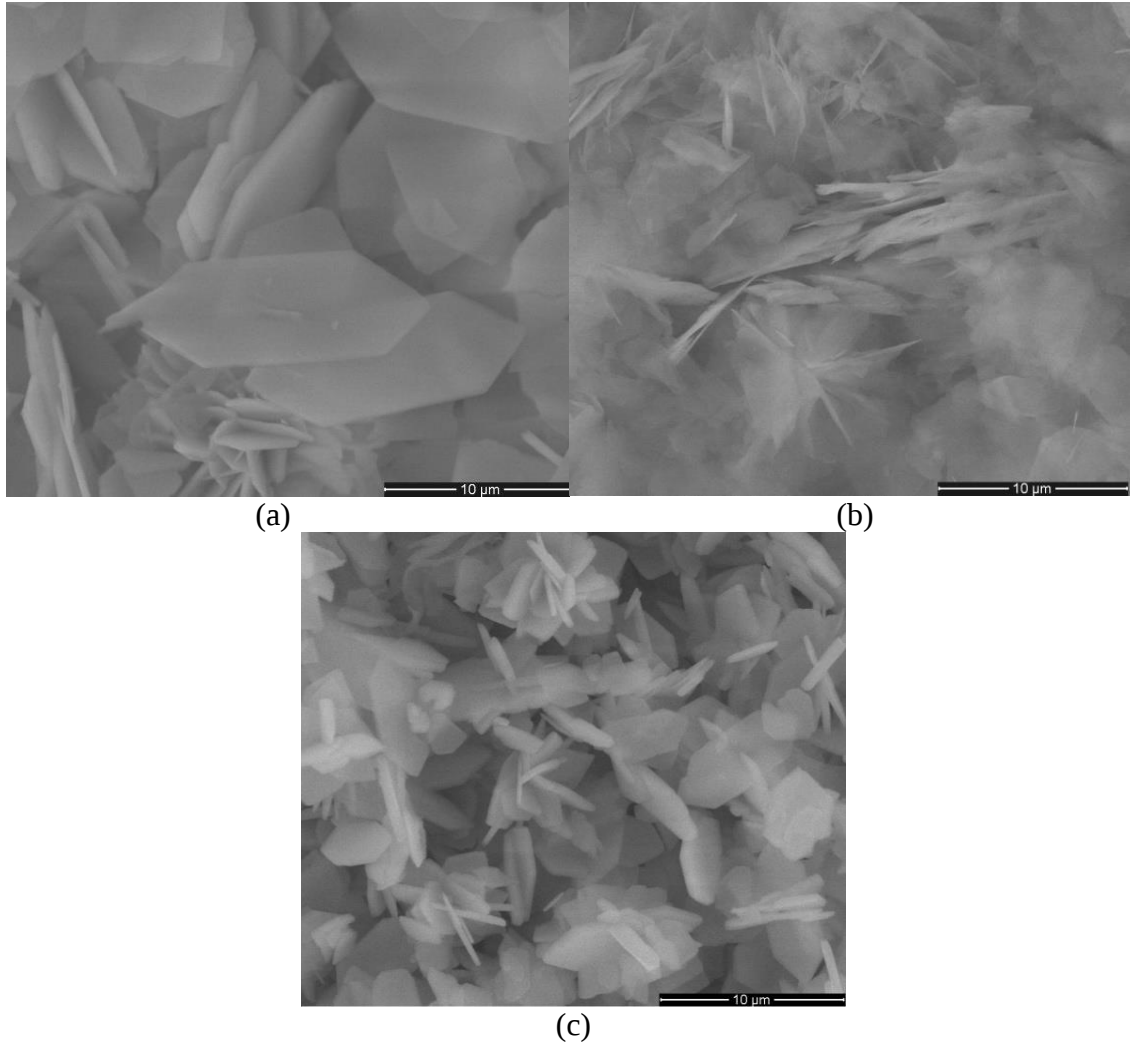
Çöktürme yöntemi (Şekil 4.30 (a)) ve hidrotermal yöntemle (Şekil 4.30 (b)) elde edilen bakır hidroksi nitratların TG analiz sonuçlarına bakıldığında her iki yöntemde de sentezlenen ürünün oda sıcaklığından 350°C'ye kadar gerçekleşen ağırlık kaybı HNO₃ ve H₂O'un eş zamanlı ayrışmasından meydana geldiği görülmektedir. Ağırlık kayıplarının çöktürme yönteminde %33,42 ve hidrotermal yöntemde %33,27 olarak tespit edilmesi, (4.3) reaksiyonunda Cu₂(OH)₃NO₃'ün bozunmasının teorik olarak hesaplanan %33,75 ağırlık kaybı ile uyumlu içinde olması elde edilen ürünün Cu₂(OH)₃NO₃ olduğunu desteklemektedir.

Elde edilen Cu₂(OH)₃NO₃'ün bozunma reaksiyonu;



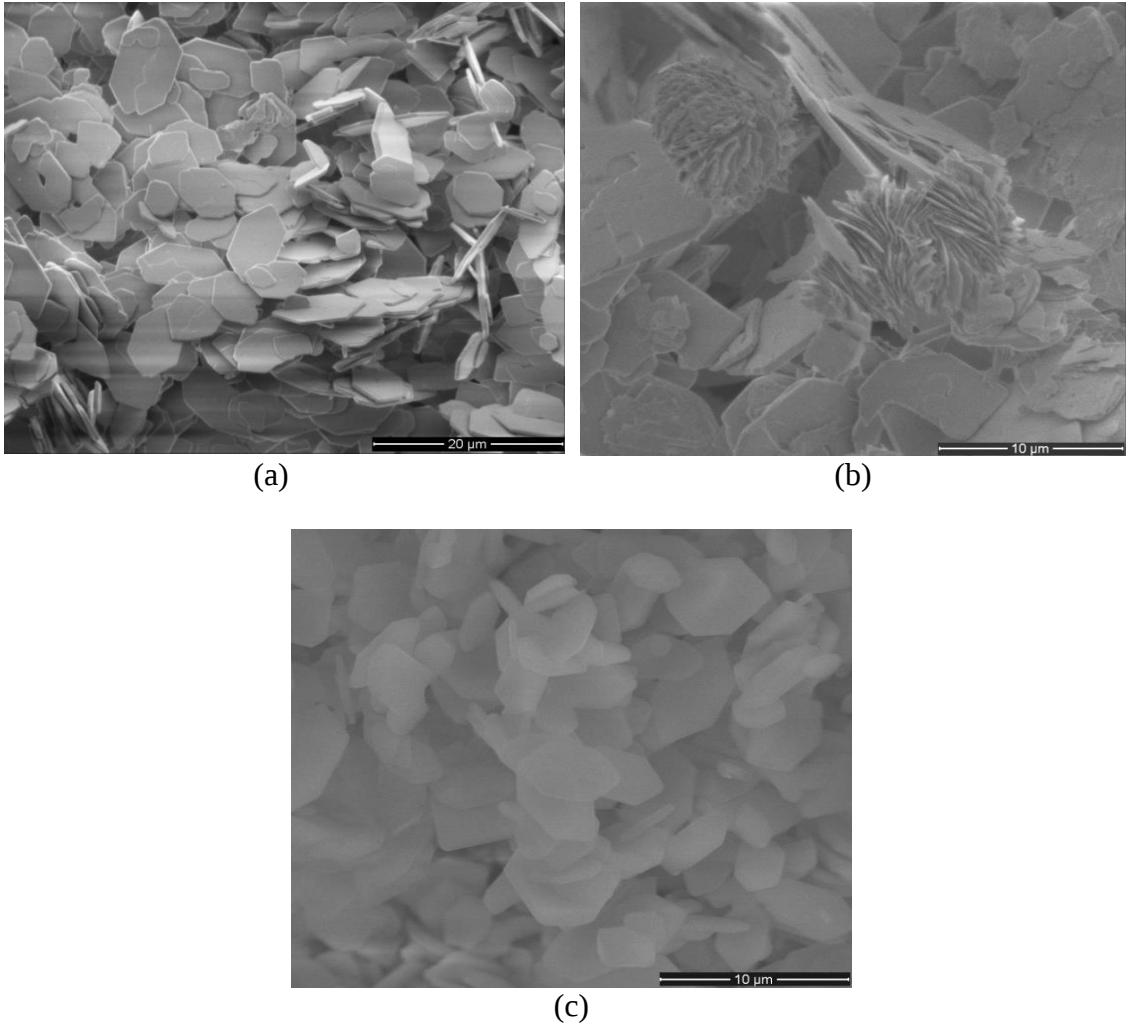
şeklindedir.

Boraks ve bakır nitrat başlangıç maddeleri ile SB12, SDS ve CTAB sürfaktanları ortamında, 60°C'de çöktürme ve 180°C'de hidrotermal yöntemle sentez sonucunda elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.31 ve 4.32'de görülmektedir.



Şekil 4.32. Çöktürme yöntemi boraks ve bakır nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri
(a) SB12, (b) SDS, (c) CTAB

SEM analizi sonuçlarından, çöktürme yöntemi Şekil 4.31 (a)'da SB12 sürfaktan ortamında altıgen plaka, SDS sürfaktan ortamında lifli (Şekil 4.31 (b)), CTAB sürfaktan ortamında altıgen plaka ve çubuk karışımından oluşan nano/mikro yapıda partiküllerden oluştuğu Şekil 4.31 (c)'de görülmektedir.



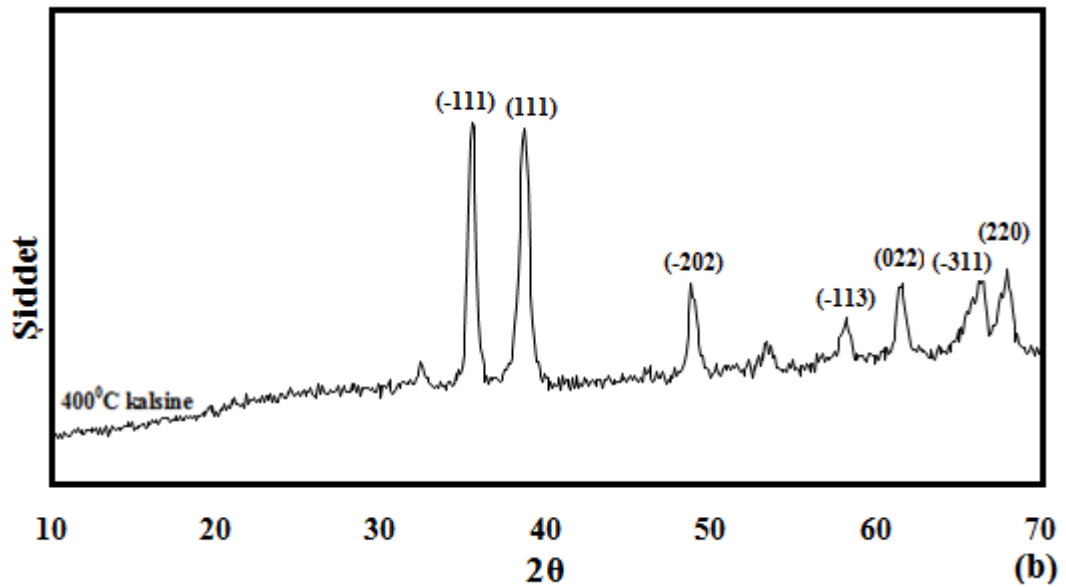
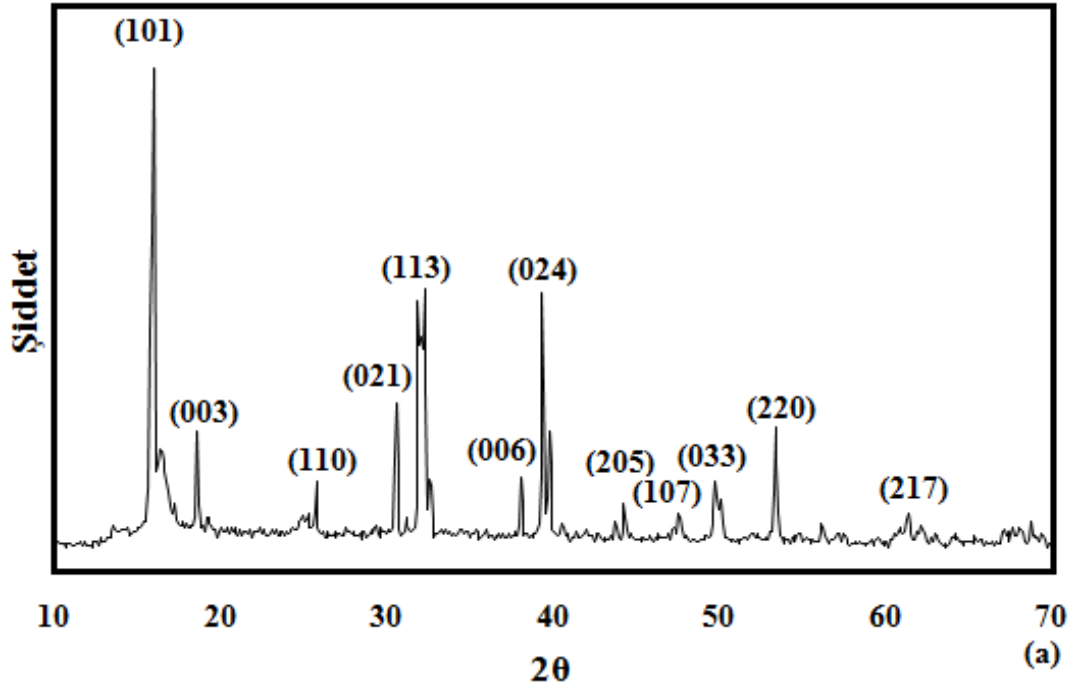
Şekil 4.33. Hidrotermal yöntem ile boraks ve bakır nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri çöktürme yöntemi (a) SB12, (b) SDS, (c) CTAB

Hidrotermal yöntemde SEM analizi sonuçlarından, SB12 ve CTAB sürfaktan ortamında altıgen plaka Şekil 4.32 (a,c), SDS sürfaktan ortamında ise düzensiz plaka ve liflerden oluştuğu Şekil 4.32 (b)'de görülmektedir.

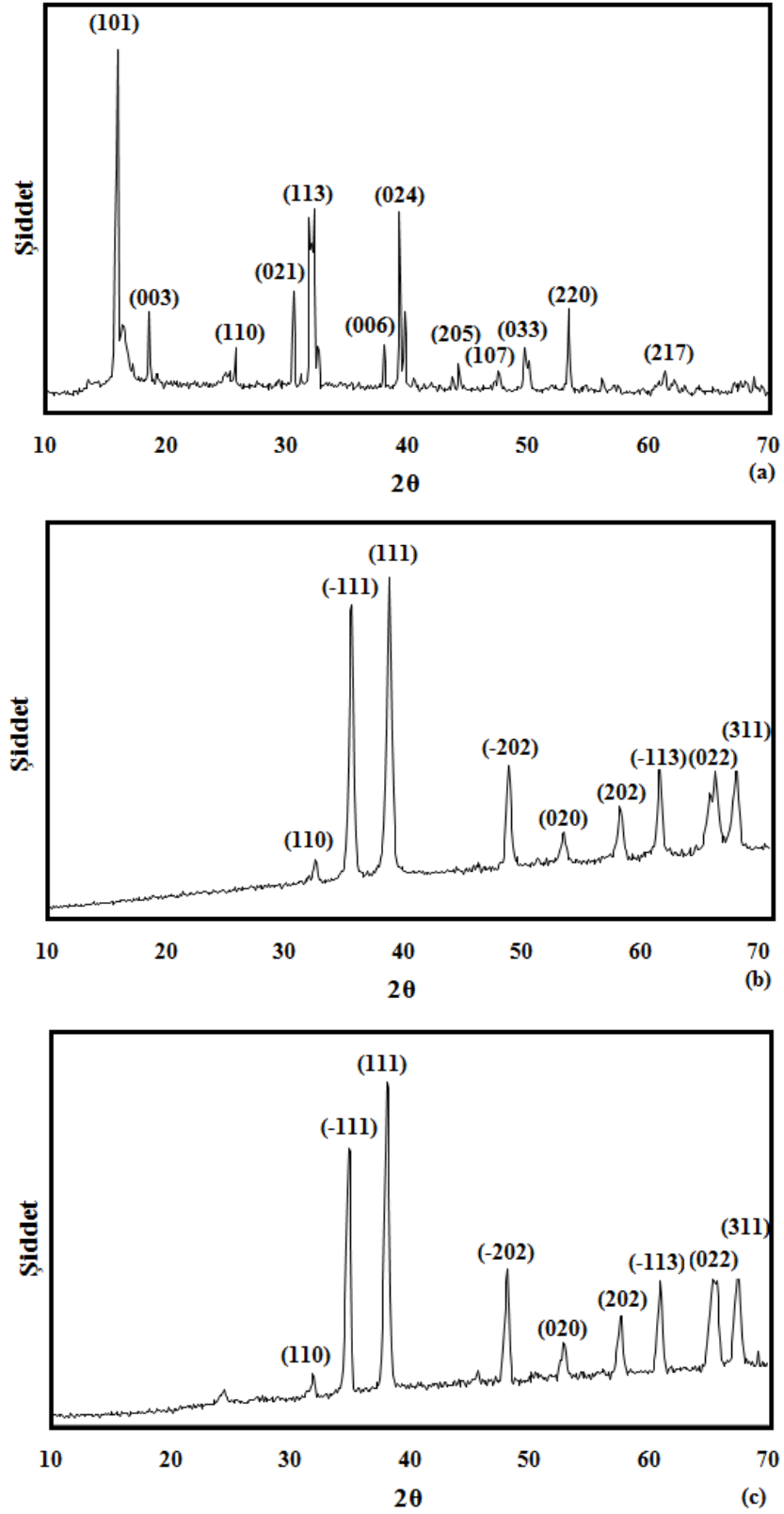
4.2.2. Boraks ve bakır klorür reaksiyonu ile elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu

Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve bakır klorür ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri ile SB12, SDS ve CTAB sürfaktanları ortamında, 60°C 'de çöktürme ve 180°C 'de hidrotermal

yöntem ile elde edilen ve kalsine edilen ürünlerin XRD sonuçları Şekil 4.33 ve 4.34’de görülmektedir.



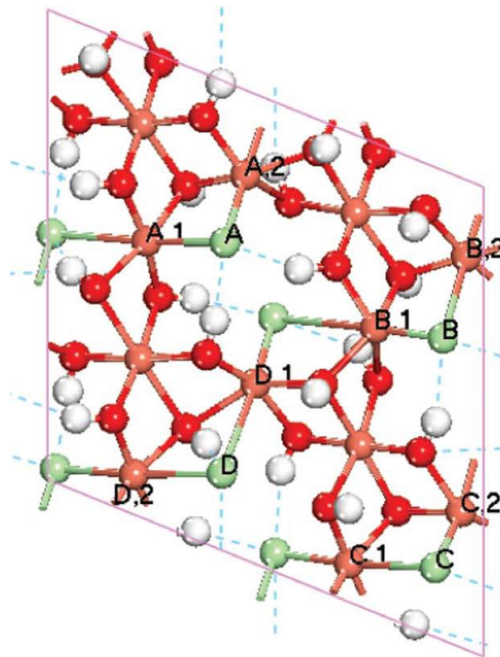
Şekil 4.34. Çöktürme yöntemi ile boraks ve bakır klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları
(a) 60°C, (b) 800°C kalsine



Şekil 4.35. Hidrotermal yöntem ile boraks ve bakır klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları
(a) 180°C, (b) 400°C kalsine, (c) 800°C kalsine

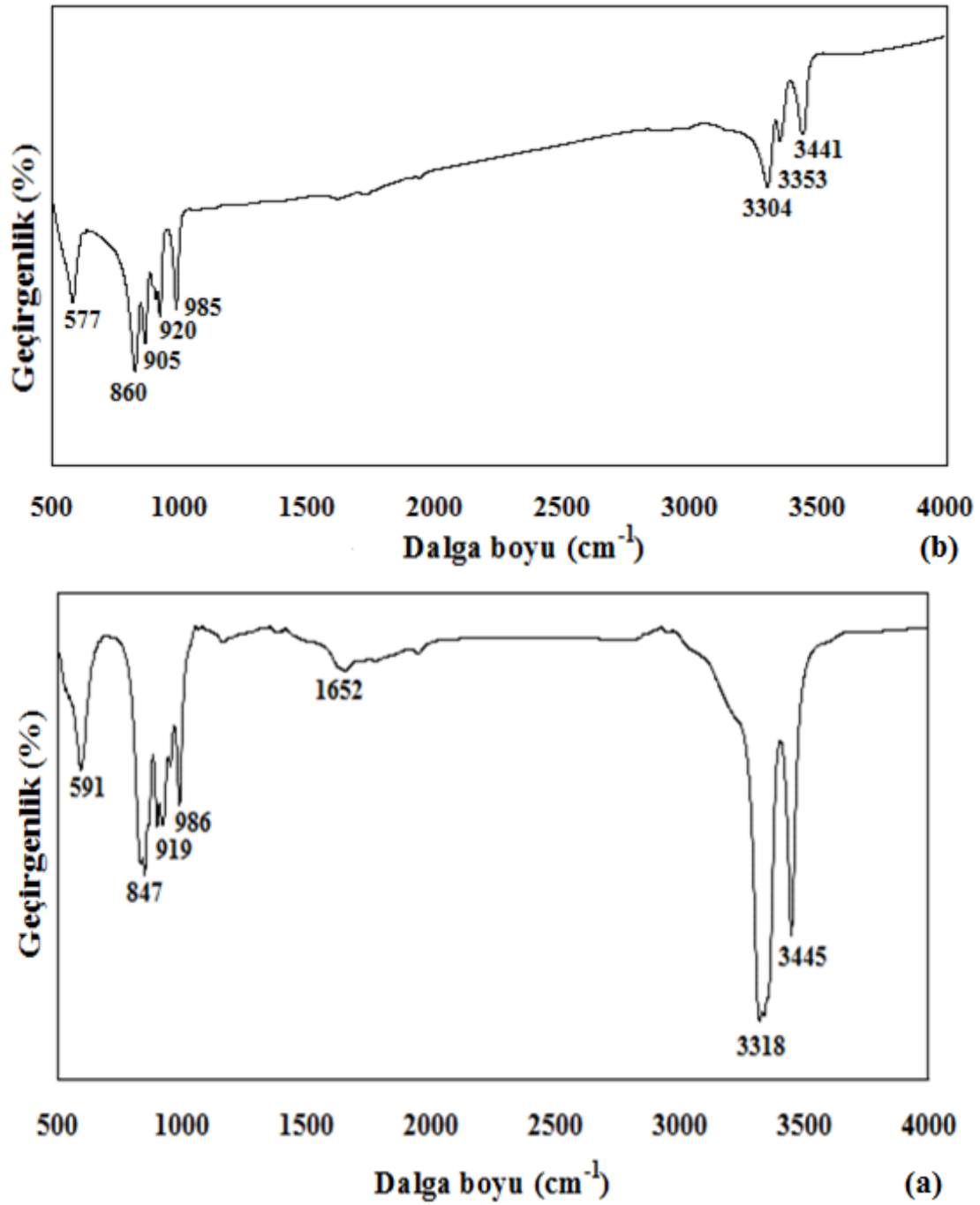
Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve bakır klorür ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri ile elde edilen örneklerin çöktürme yönteminde 60°C 'de ve hidrotermal yöntemde 180°C 'de bakır klorür hidroksit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) (paratacamite) (JCPDS No. 87-0679) pikleri görülürken, aynı örneklerin 400°C 'de ve 900°C 'de kalsinasyonu sonucunda CuO (JCPDS No. 44-0706)'e dönüştüğü Şekil 4.33 ve 4.34'de görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlara göre boraksın hidrolizi sonucunda bakır borat yerine $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ürününün elde edildiği görülmektedir. Wolf ve Feldmann tarafından yapılan çalışmada, CuCl_2 ve NH_3 ile poliol metoduyla, Sisk *et al.* (2008) tarafından yapılan çalışmada, CuCl_2 ve 2-propanol ile aerogel oluşumunda, Kratochvil ve Matijević tarafından yapılan çalışmada, CuCl_2 ve üre ile homojen çöktürme metoduyla elde edilen sonuçların bu çalışmanın sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ kristal yapısı Şekil 4.35'de verilmiştir.



Şekil 4.36. Bakır klorür hidroksit $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Paratacamite)'in kristal yapısı (Meng 2012)

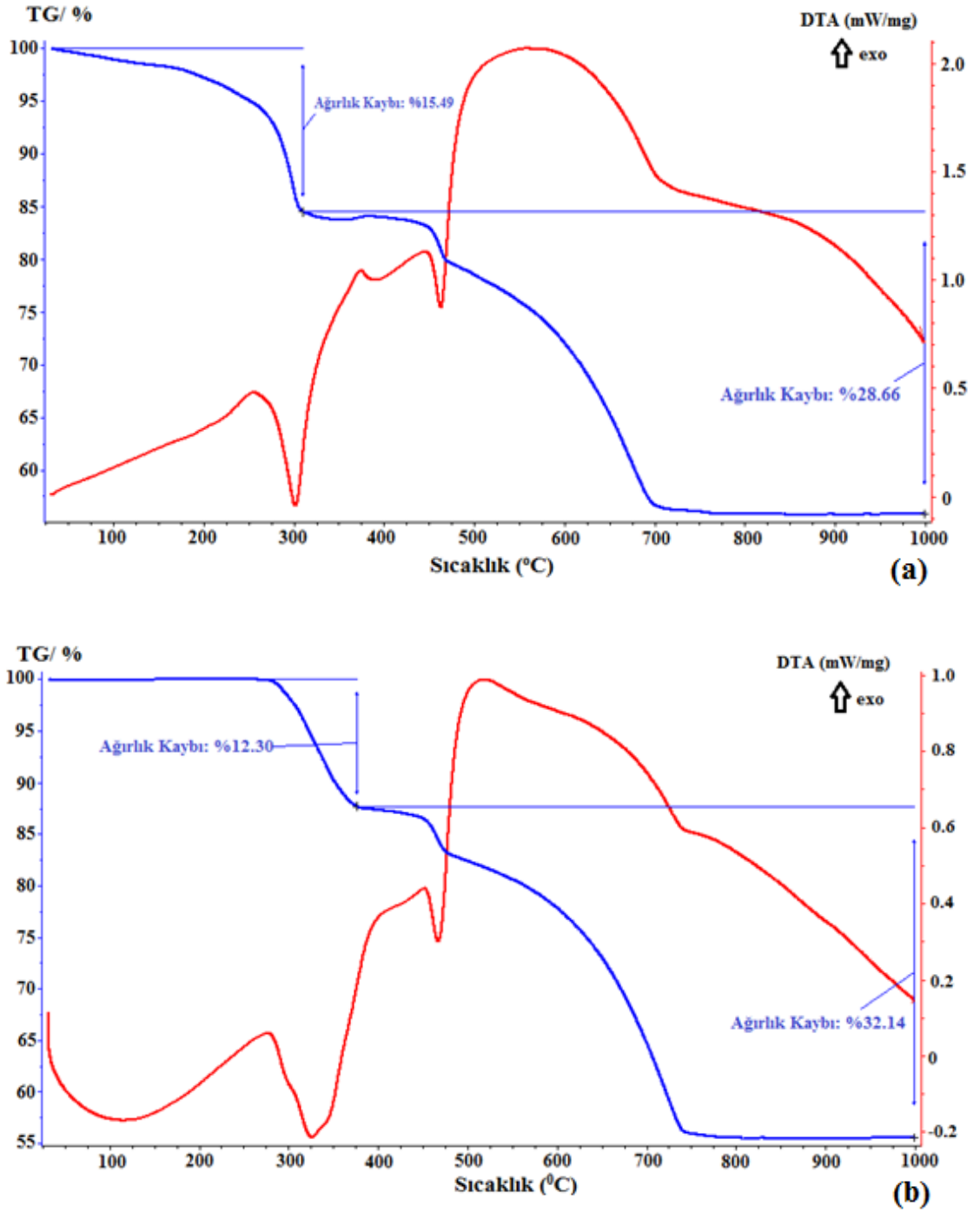
Boraks ve bakır klorür başlangıç maddeleri ile SB12 sürfaktan ortamında, 60°C’de çöktürme ve 180°C’de hidrotermal yöntemle sentezlenen numunelerin FTIR sonuçları Şekil 4.36’da verilmiştir.



Şekil 4.37. Boraks ve bakır klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları
(a) çöktürme yöntemi, (b) hidrotermal yöntem

XRD ile ürün karakterizasyonunda bakır hidroksi klorür olarak analiz edilen bakır klorür öncü maddesi ile sentezlenen numunede 3445, 3441, 3353, 3318 ve 3304 cm^{-1} 'de görülen bantlar O-H gerilmesine aittir. 1652 cm^{-1} 'deki bant ise H-O-H eğilmesine ait olup, O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen örnekte kristalize suyun bulunduğunu işaret etmektedir. 986, 985, 920, 919, 860 ve 847 cm^{-1} 'de görülen bantlar düzlem içi Cu-OH eğilme bantlarıdır. 591 ve 577 cm^{-1} 'de görülen bantlar ise O-Cu-O eğilme bağ hareketine karşılık gelmektedir.

Bakır klorür öncü maddesi ile elde edilen numunelerin TG/DTA analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.38. Boraks ve bakır klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri
(a) çöktürme yöntemi, (b) hidrotermal yöntem

Çöktürme yöntemi (Şekil 4.37 (a) ve hidrotermal yöntemle (Şekil 4.37 (b)) elde edilen bakır klorür hidroksitlerin TG analiz sonucuna bakıldığında çöktürme ve hidrotermal

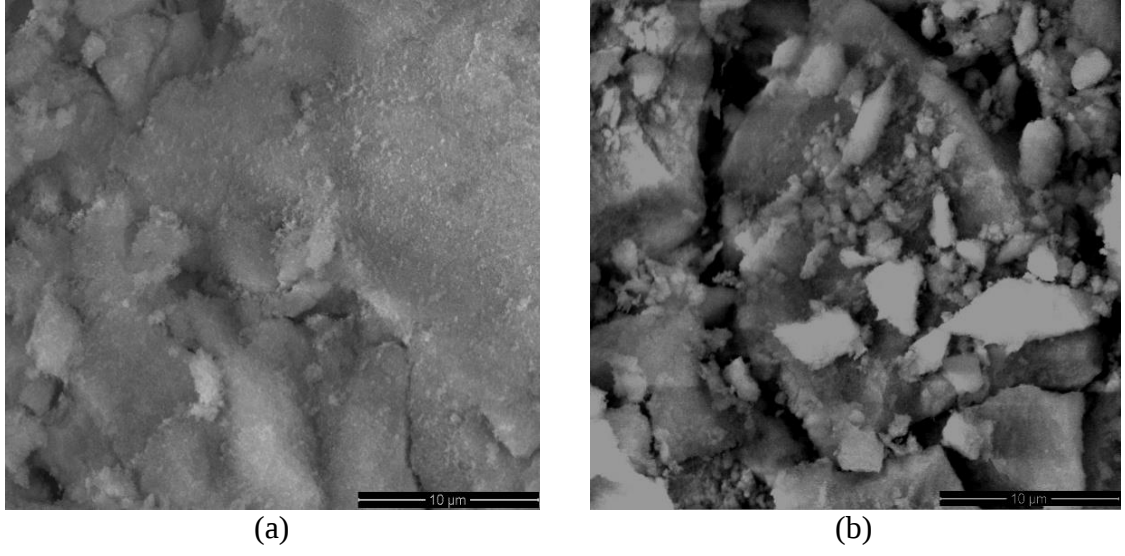
yöntemleri ile sentezlenen ürünün iki basamaklı bir ağırlık kaybının olduğu anlaşılmaktadır. Birinci basamakta gerçekleşen ağırlık kaybının aşağıdaki (4.4) reaksiyonuna göre dehidratasyonun bir sonucu olduğu görülmektedir. Dehidratasyon basamağında ağırlık kayıplarının çöktürme yönteminde oda sıcaklığından 300°C'ye kadar %15,49 ve hidrotermal yöntemde oda sıcaklığından 360°C'ye kadar %12,30 (teorik olarak hesaplanan %12,65) olarak bulunmuştur. Özellikle çöktürme yönteminde TG sonucunda elde edilen değerin teorik değerden yüksek çıkmasının sebebinin yüzey neminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Hidrotermal yöntem 180°C'de yapıldığından elde edilen değerle teorik değer uyumludur. İkinci basamak ise, (4.5) reaksiyonuna göre CuCl_2 'nin buharlaşan Cu_2Cl_2 ve Cl_2 'nin oluşumu ve ortamdan uzaklaşmasının bir sonucu olarak gerçekleşmektedir. Bu reaksiyona göre çöktürme yönteminde 300-750°C arasında %28,66 ve hidrotermal yöntemde 360-800°C arasında %32,14 (teorik olarak hesaplanan %31,5) ağırlık kaybı meydana gelmektedir. (4.4) reaksiyonunda $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 'in bozunmasının uyum içinde olması elde edilen ürünün $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ olduğunu desteklemektedir.

Elde edilen $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 'in bozunmasına meydana gelen reaksiyonlar;



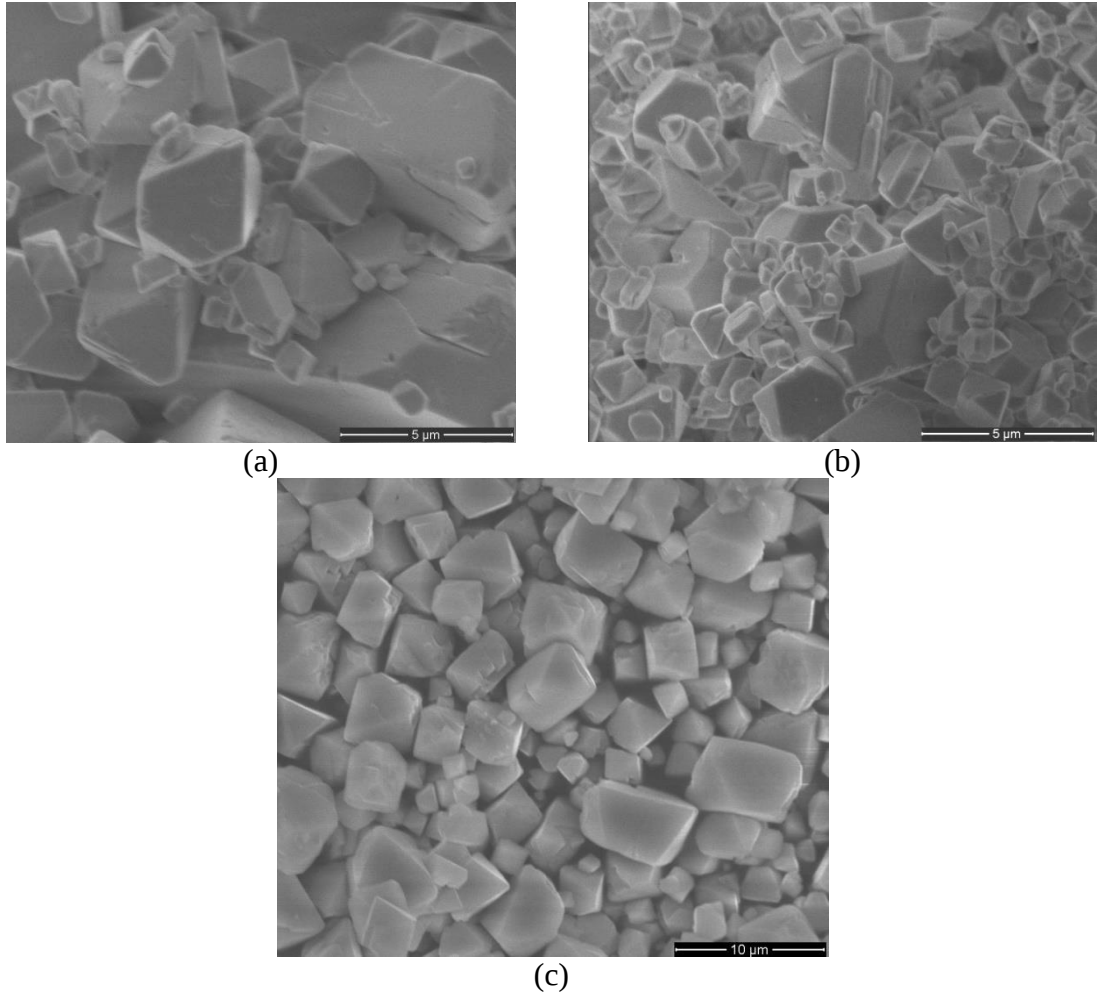
şeklindedir.

Boraks ve bakır klorür başlangıç maddeleri ile 60°C'de çöktürme ve 180°C'de hidrotermal yöntemle elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.38 ve 4.39'da görülmektedir.



Şekil 4.39. Çöktürme yöntemi ile boraks ve bakır klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri
(a) SB12, (b) SDS

Çöktürme yönteminde SEM analizi sonuçlarından, SB12 ve SDS sürfaktan ortamında taneciklerin düzensiz formda oldukları Şekil 4.38 (a) ve (b)'de görülmektedir.

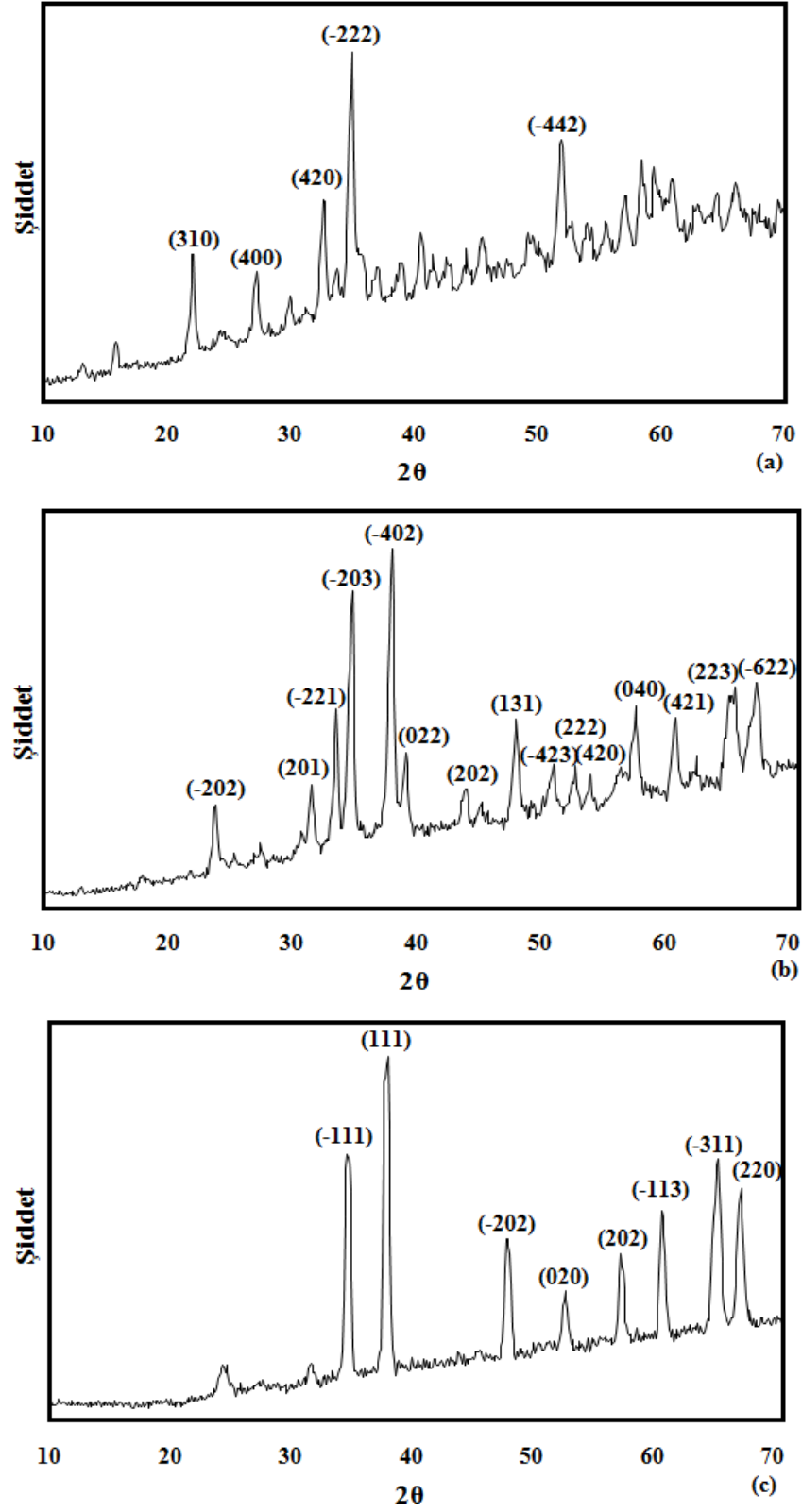


Şekil 4.40. Hidrotermal yöntem ile boraks ve bakır klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri
(a) SB12, (b) SDS, (c) CTAB

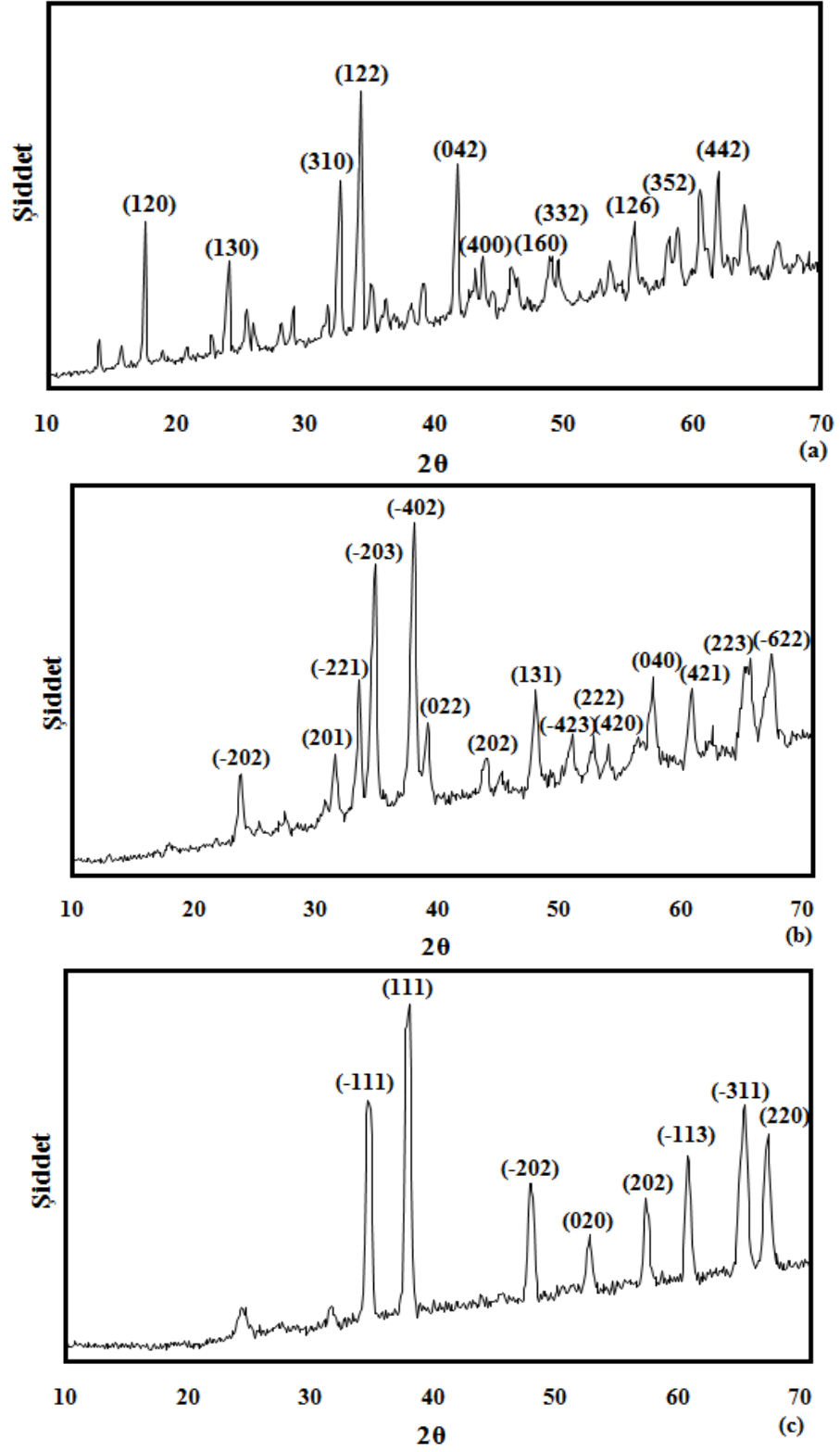
Hidrotermal yöntemde SEM analizi sonuçlarından, tüm sürfaktan ortamlarında taneciklerin birbirlerine benzedikleri hegzagonal formda ve mikro yapıda oldukları Şekil 4.39 (a),(b) ve (c)'de görülmektedir.

4.2.3. Boraks ve bakır sülfat reaksiyonu ile elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu

Boraks ve bakır sülfat başlangıç maddeleri ile SB12 sürfaktan ortamında, 60°C'de çöktürme ve 180°C'de hidrotermal yöntemle elde edilen ürünlerin XRD sonuçları Şekil 4.40 ve 4.41'de görülmektedir.



Şekil 4.41. Çöktürme yöntemi ile boraks ve bakır sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları
(a) 60°C, (b) 600°C kalsine, (c) 900°C kalsine

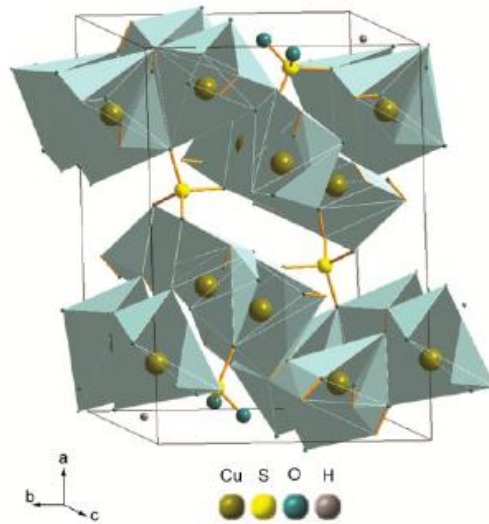


Şekil 4.42. Hidrotermal yöntem ile boraks ve bakır sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları

(a) 180°C, (b) 600°C kalsine, (c) 900°C kalsine

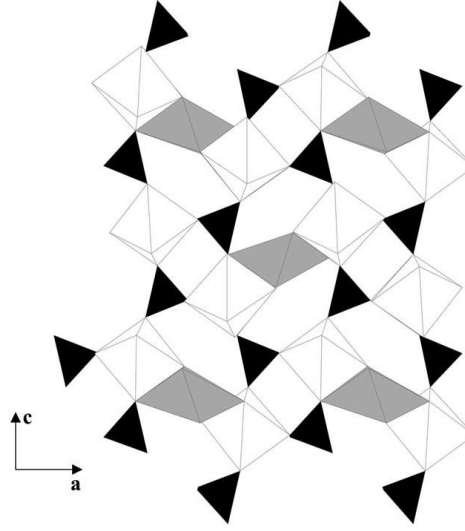
Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri ile elde edilen örneklerin 60°C çöktürme yönteminde monoklinik bakır hidroksi sülfat ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) (brochantite) (JCPDS No. 43-1458) ve 180°C hidrotermal yöntemde ise ortorombik bakır hidroksi sülfat ($\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$) (antlerite) (JCPDS No. 07-0407) pikleri ile uyumlu olduğu, her iki yönteminde 600°C 'de kalsinasyonu sonucunda yapının monoklinik (Cu_2OSO_4) (dolerophanite) (JCPDS No. 46-0005) ve CuO (JCPDS No. 44-0706)'e dönüştüğü ve 900°C 'de kalsinasyonu sonucunda tamamen CuO (JCPDS No. 44-0706) olduğu Şekil 4.40 ve 4.41'de görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre boraksın hidrolizi sonucunda bakır borat yerine $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ve $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ ürünlerinin elde edildiği görülmektedir. Koga (2008) tarafından yapılan çalışmada, bakır sülfat ve üre başlangıç maddeleriyle mikrodalga destekli hidrotermal metotla, Vilminot (2002) tarafından yapılan çalışmada ise $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve soda başlangıç maddeleriyle hidrotermal metotla elde edilen sonuçların bu çalışmanın sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ kristal yapısı Şekil 4.42'de görülmektedir.



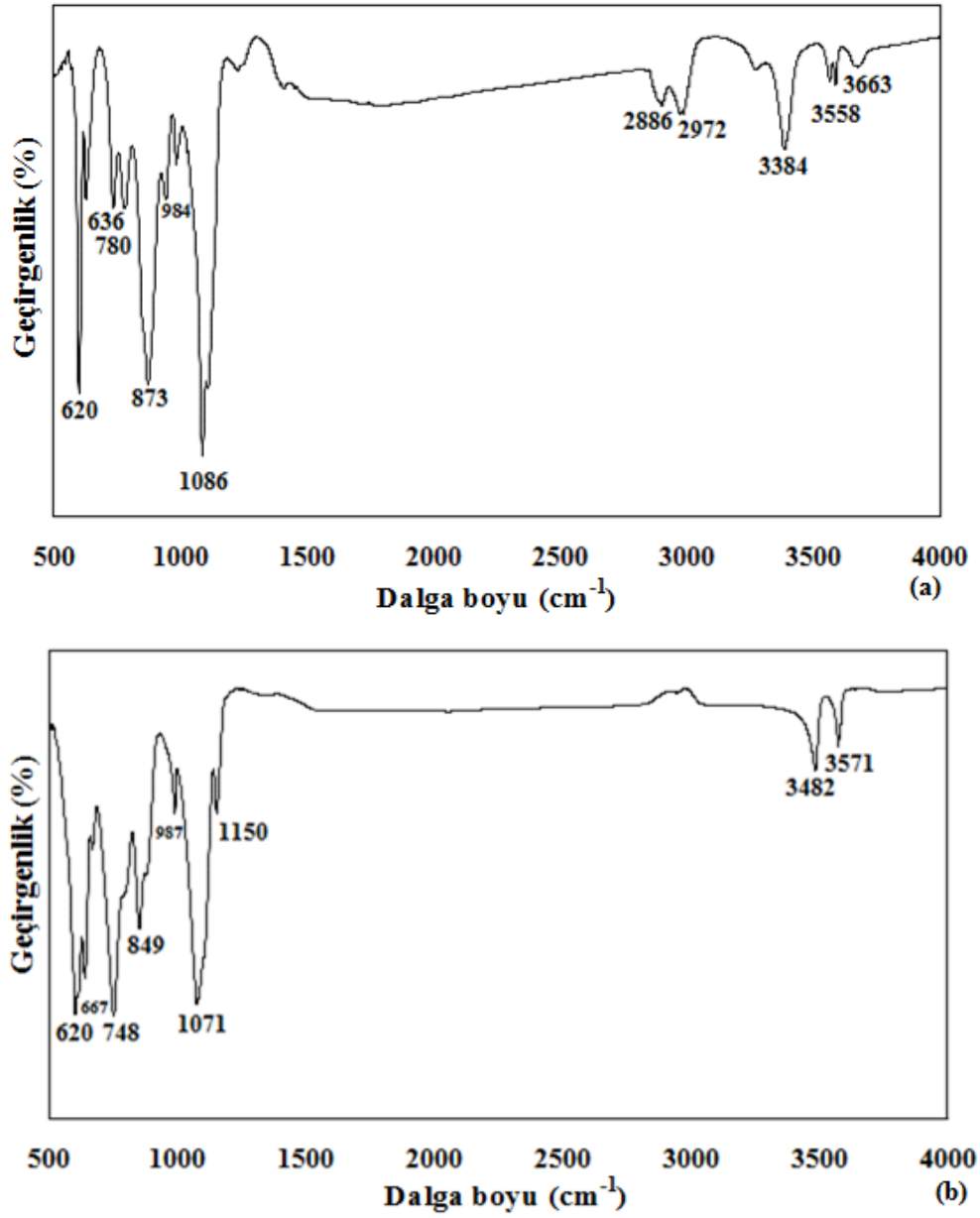
Şekil 4.43. Bakır hidroksi sülfat $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantite)'in kristal yapısı (Zhao 2013).

$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ kristal yapısı Şekil 4.43’de görülmektedir.



Şekil 4.44. Bakır hidroksi sülfat $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ (Antlerite)’in kristal yapısı (Vilminot 2002).

Boraks ve bakır sülfat başlangıç maddeleri ile SB12 sürfaktan ortamında, 60°C ’de çöktürme ve 180°C ’de hidrotermal sentez ile elde edilen ürünlerin FTIR sonuçları Şekil 4.44’de verilmiştir.

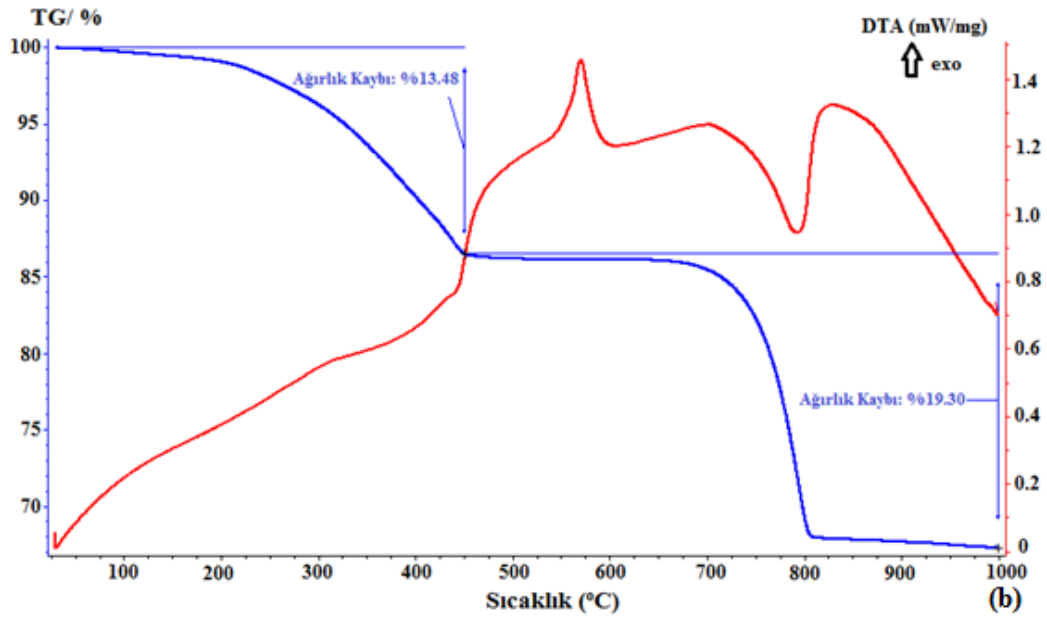
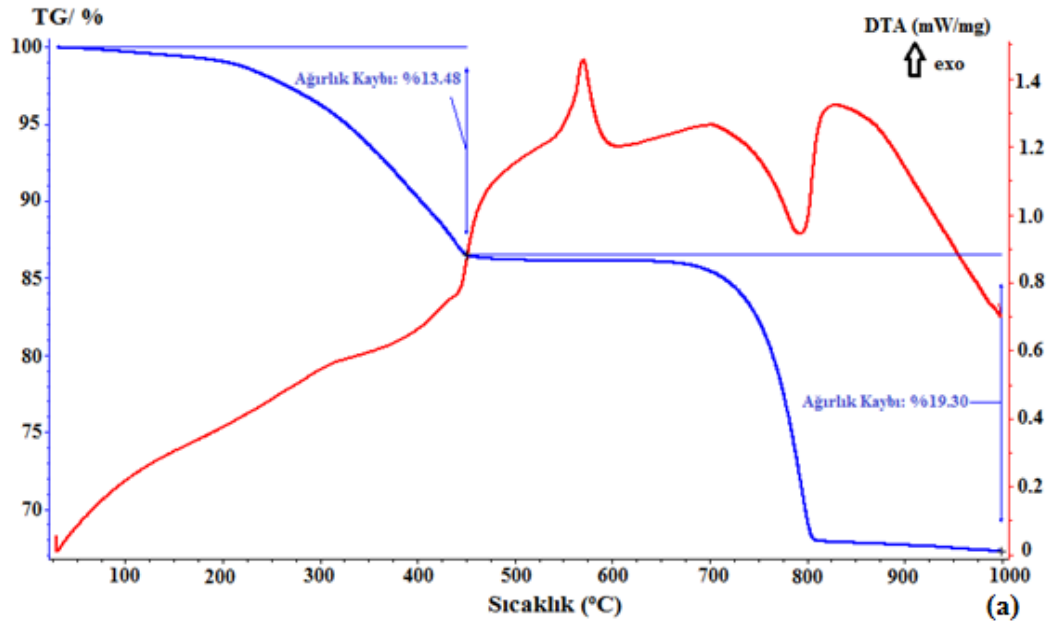


Şekil 4.45. Boraks ve bakır sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünler FTIR spektrumları
(a) çöktürme yöntemi, (b) hidrotermal yöntem

Sentezlenen ürünün FTIR analizlerinde (Şekil 4.44 (a) ve (b)), 3663, 3571, 3558, 3482, 3384, 2972 ve 2886 cm⁻¹'de görülen bantlar O-H gerilmesine aittir. 1150, 1086, 1071, 987 ve 984 cm⁻¹'de görülen bantlar asimetrik SO₄⁻² yapısına ait S-O gerilmesi titreşim bantlarıdır. 873, 849, 780, 748 ve 667cm⁻¹'de görülen Cu-OH grubuna ait farklı

hidrojen bağlarına aittir. 636 ve 620 cm^{-1} 'deki bant ise SO_4^{2-} yapısına ait O-S-O titreşimine ait bağlara karşılık gelmektedir.

Bakır sülfat öncü maddesi ile elde edilen numunelerin TG/DTA analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.45'de verilmiştir.

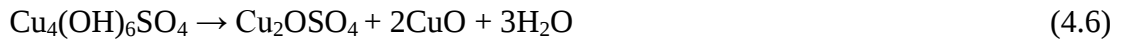


Şekil 4.46. Boraks ve bakır sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri
(a) çöktürme yöntemi, (b) hidrotermal yöntem

Çöktürme yöntemi (Şekil 4.45 (a)) ve hidrotermal yöntemle (Şekil 4.45 (b)) elde edilen bakır hidroksi sülfatların TG analiz sonucuna bakıldığında çöktürme ve hidrotermal yöntemleri ile sentezlenen ürünün iki basamaklı bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. 450°C'ye kadar olan %13,48 (teorik hesaplanan %11,9) ağırlık kaybı dehidratasyon, 450-800°C arasında gerçekleşen %19,30 (teorik hesaplanan %17,7) ağırlık kaybı desülfatasyon basamağıdır. Hidrotermal yöntemde ise, yine iki basamaklı bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. 500°C'ye kadar olan %9,71 (teorik hesaplanan %10,2)'lik ağırlık kaybı dehidratasyon, 500-800°C arasında gerçekleşen %22,4 (teorik hesaplanan %22,6) ağırlık kaybı, desülfatasyon basamağıdır. Dehidratasyon basamaklarında deneysel ve teorik ağırlık kaybı farkları örnek yüzeyindeki nemden dolayı meydana gelmektedir.

Elde edilen sonuçlar çöktürme yönteminde $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (brochantite), hidrotermal yöntemde ise $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ (antlerit) oluştuğunu desteklemektedir.

$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın bozunma reaksiyonları;

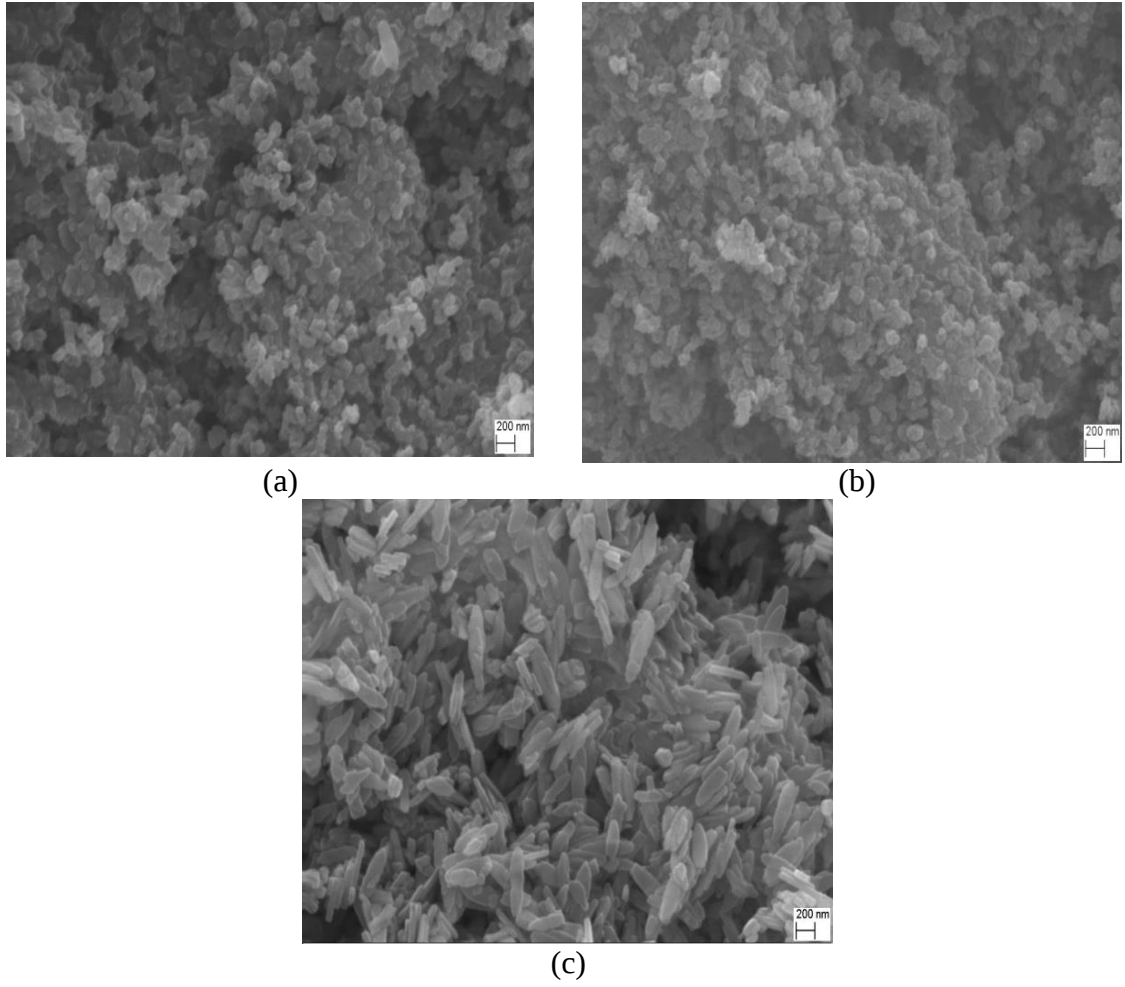


$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 'ın bozunma reaksiyonları;



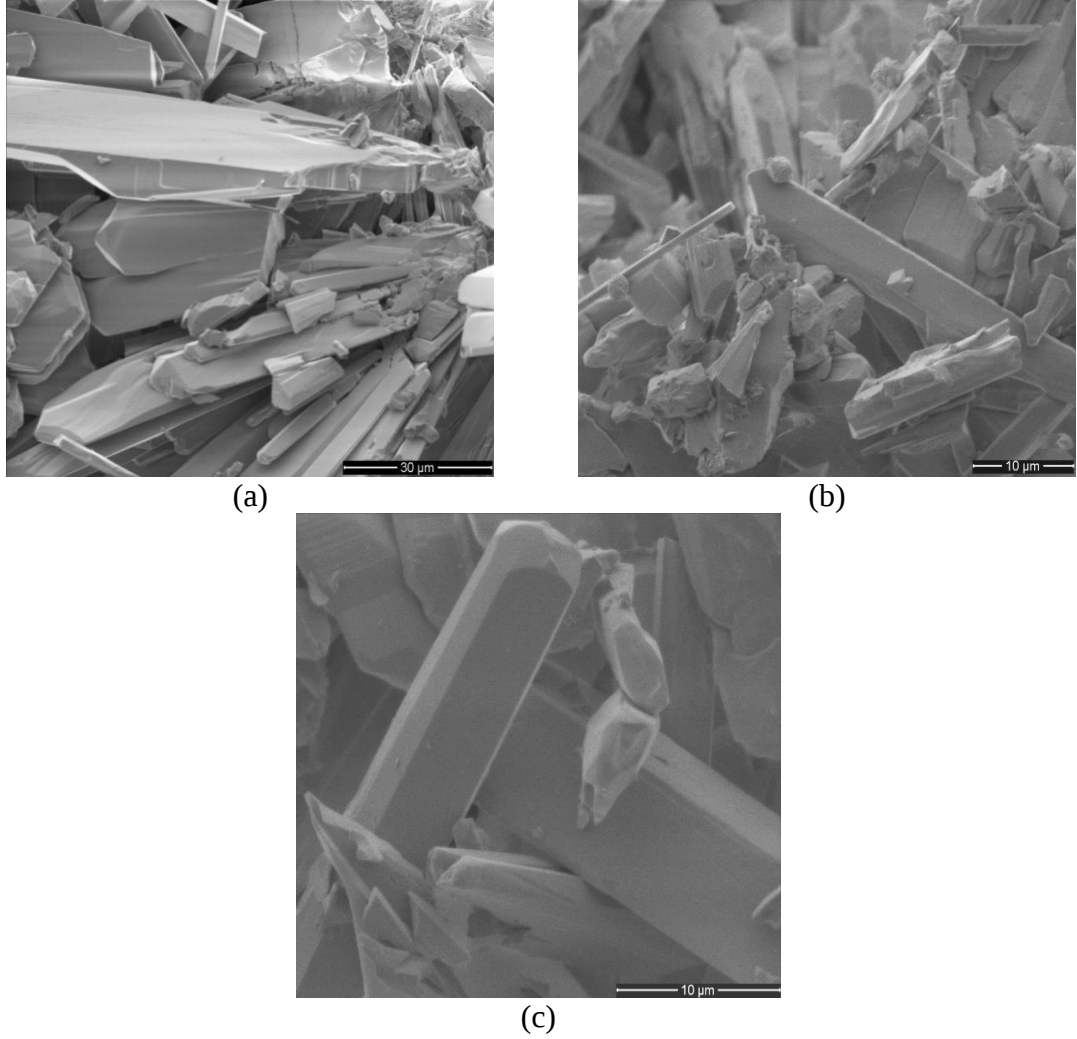
şeklindedir.

Boraks ve bakır sülfat başlangıç maddeleri ile SB12, SDS ve CTAB sürfaktanları ortamında, 60°C'de çöktürme ve 180°C'de hidrotermal yöntemle elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.46 ve 4.47'de görülmektedir.



Şekil 4.47. Çöktürme yöntemi ile boraks ve bakır sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri
(a) SB12, (b) SDS, (c) CTAB

Çöktürme yönteminde SEM analizi sonuçlarından, SB12 ve SDS sürfaktan ortamlarında 100 nm civarında nanopartiküllerden oluştuğu (Şekil 4.46 (a) ve (b)), CTAB sürfaktan ortamında ise 100 nm eninde, 400 nm uzunluğunda nano çubuklardan oluştuğu Şekil 4.46(c)'de görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi sürfaktanların oluşan ürün yapısını önemli ölçüde değiştirdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.48. Hidrotermal yöntem ile boraks ve bakır sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri çöktürme yöntemi
(a) SB12, (b) SDS, (c) CTAB

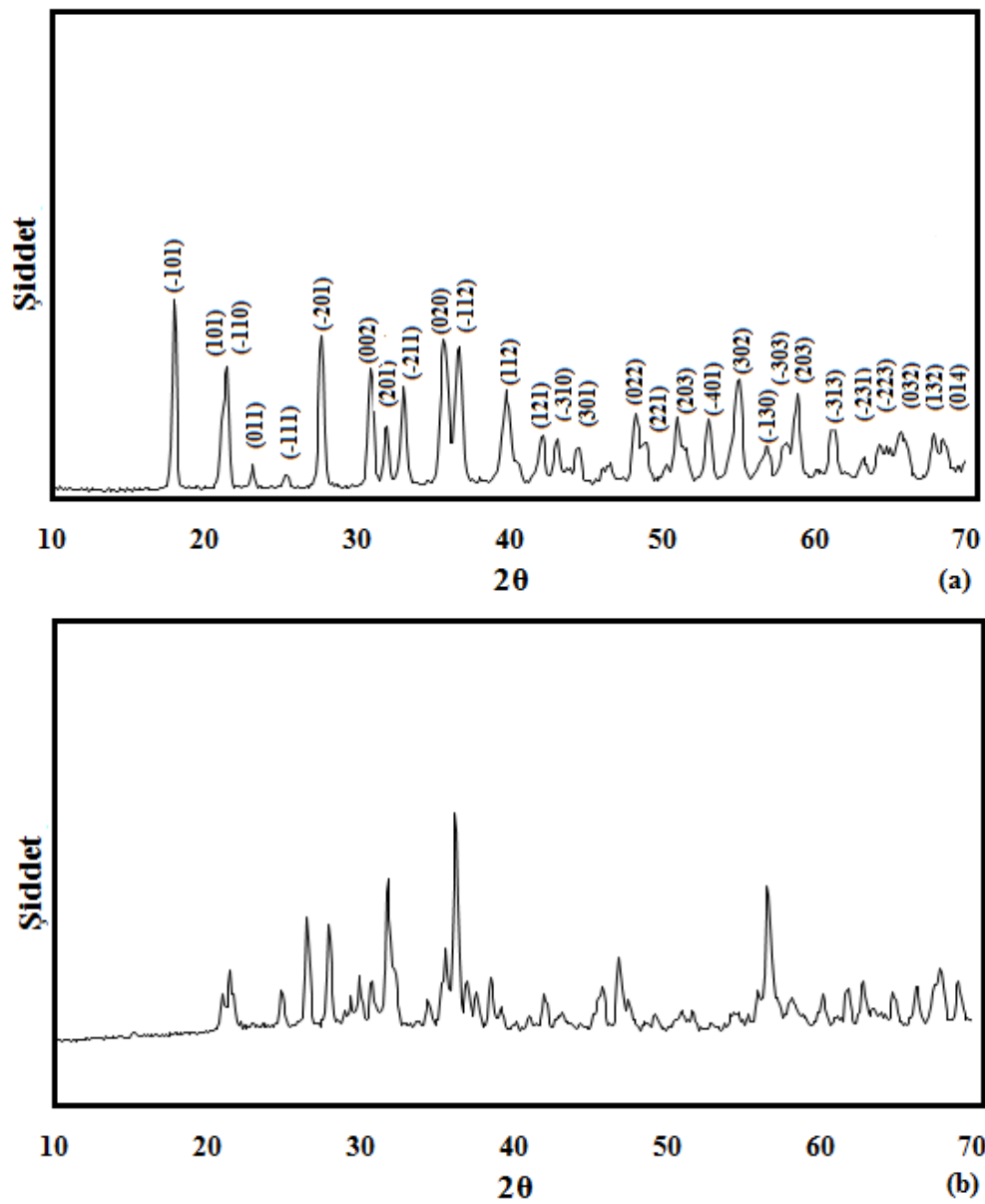
Hidrotermal yöntemde SEM analizi sonuçlarından, tüm sürfaktan ortamlarında mikro yapıda levhalardan oluştuğu Şekil 4.47 (a),(b) ve (c) 'de görülmektedir.

4.3. Çinko Tuzları İle Elde Edilen Ürünlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Çöktürme ve hidrotermal yöntemle boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ile çinko nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), çinko klorür (ZnCl_2) ve çinko sülfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri, anyonik (SDS), katyonik (CTAB) ve zwitteronik (SB12) gibi farklı sürfaktanlar kullanılarak elde edilen ürünler sentezlenerek karakterize edilmiştir.

4.3.1. Boraks ve çinko klorür reaksiyonu ile elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu

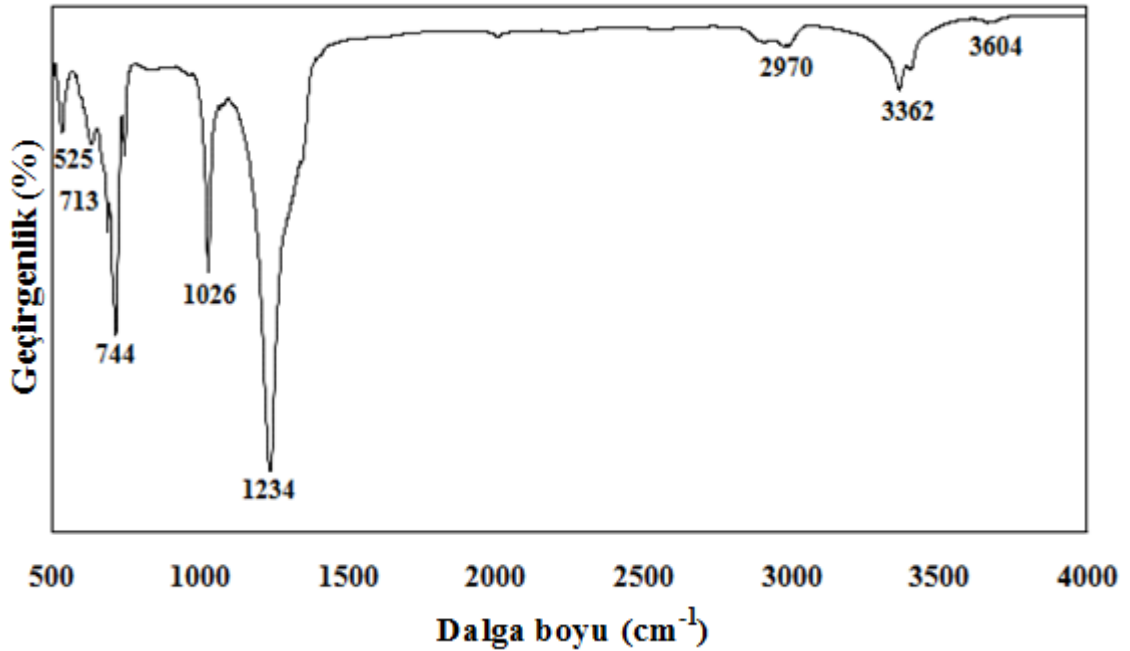
Boraks ve çinko klorür başlangıç maddeleri ile SB12 sürfaktan ortamında, 180°C reaksiyon sıcaklığında 24 saat süre ile hidrotermal sentez sonucunda elde edilen numunenin XRD sonuçları Şekil 4.48’de görülmektedir.



Şekil 4.49. Hidrotermal yöntem ile boraks ve çinko klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları
(a) 180°C, (c) 900°C kalsine

Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve çinko klorür (ZnCl_2) başlangıç maddeleri ile 180°C 'de hidrotermal yöntemle elde edilen örneklerin XRD sonuçlarına göre çinko borat ($4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve 900°C 'de kalsinasyonundan elde edilen XRD sonuçlarına göre $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 'e dönüştüğü Şekil 4.48'de görülmektedir. Shi *et al.* 2008 tarafından yapılan çalışmada, çinko oksit ve borik asit başlangıç maddelerinden reolojik faz reaksiyon metoduyla, Liu *et al.* 2012 tarafından yapılan çalışmada, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ aşırı kristali ile hidrotermal yöntemle, Gao and Liu (2009) tarafından yapılan çalışmada ise boraks ve çinko sülfat başlangıç maddelerinden hidrotermal yöntemle sentezlenen bileşiğin $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ olduğu ve bu çalışma sonucunda elde edilen ürünle uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

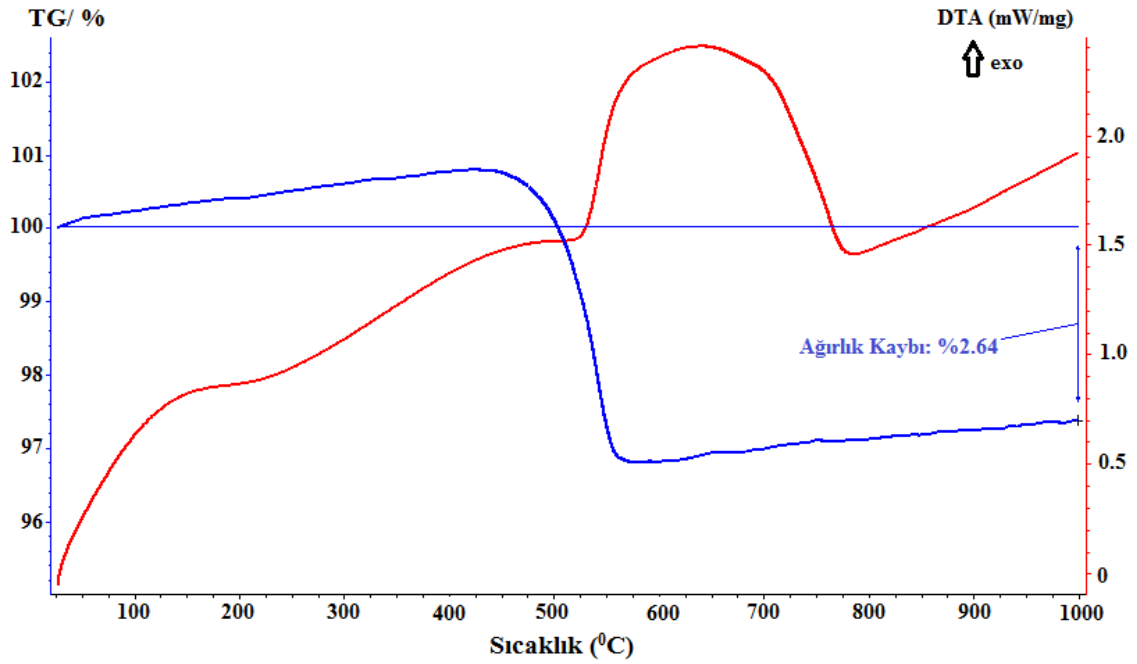
Boraks ve çinko klorür başlangıç maddeleri ile SB12 sürfaktan ortamında, 180°C reaksiyon sıcaklığında 24 saat süre ile hidrotermal sentez sonucunda elde edilen numunenin FTIR sonucu Şekil 4.49'da verilmiştir.



Şekil 4.50. Hidrotermal yöntem ile boraks ve çinko klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları

Sentezlenen ürünün FTIR analizlerinde (Şekil 4.48) 3604, 3362 ve 2970 cm^{-1} 'de görülen bantlar O-H gerilmesine aittir. 1234 cm^{-1} 'de görülen bant düzlem içi B-O-H eğilme bantıdır. 1026 cm^{-1} ve 744 cm^{-1} 'de görülen bantlar sırasıyla B(4)-O grubuna ait asimetrik ve simetrik eğilme bantlarıdır. 713 cm^{-1} 'de görülen bant düzlem dışı B(3)-O eğilme bantıdır. 525 cm^{-1} 'deki bant ise B(3)-O ve B(4)-O eğilmesine ait bağ hareketine karşılık gelmektedir.

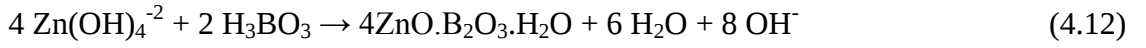
Çinko klorür öncü maddesi ile elde edilen numunelerin TG/DTA analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.50'de verilmiştir.



Şekil 4.51. Hidrotermal yöntem ile boraks ve çinko klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri

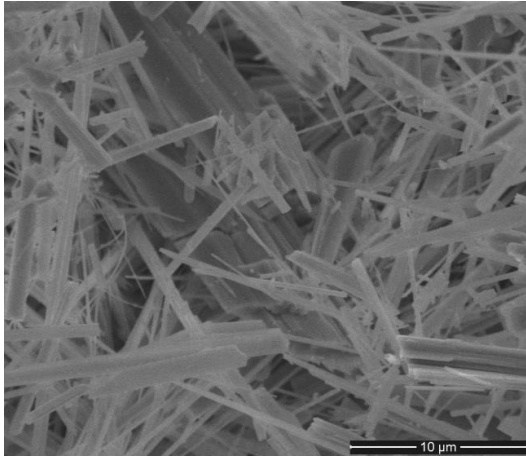
Hidrotermal yöntemde elde edilen çinko borat ($4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)'ın Şekil 4.50'de verilen TG analiz sonucunda, 450-570°C arasında dehidratasyonla 1 mol suyun uzaklaşması ile %2,64 (teorik olarak hesaplanan: %4,36) ağırlık kaybının meydana geldiği görülmektedir.

Oluşan reaksiyonlar;

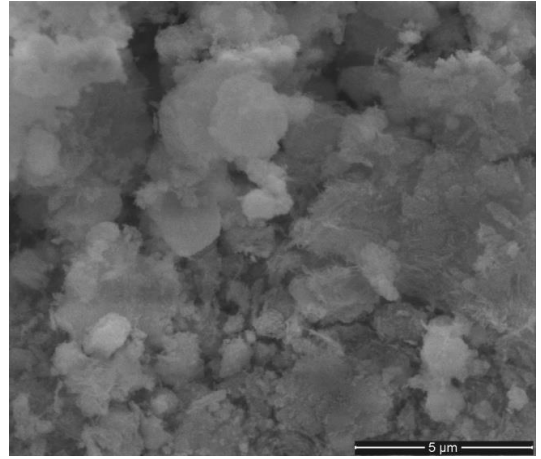


şeklindedir.

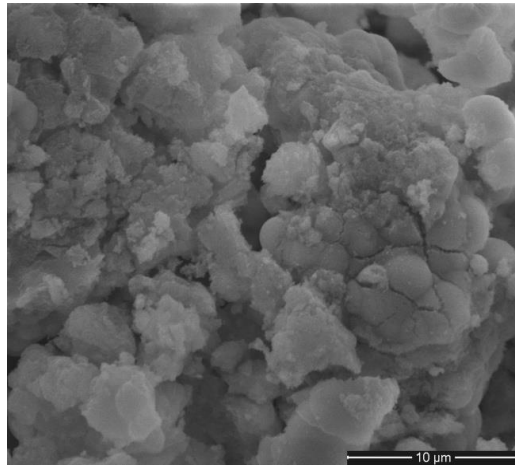
Boraks ve çinko klorür başlangıç maddeleri ile SB12, SDS ve CTAB sürfaktanları ortamında, 180°C reaksiyon sıcaklığında 24 saat süre ile hidrotermal sentez sonucunda elde edilen numunenin SEM görüntüleri Şekil 4.51’de görülmektedir.



(a)



(b)



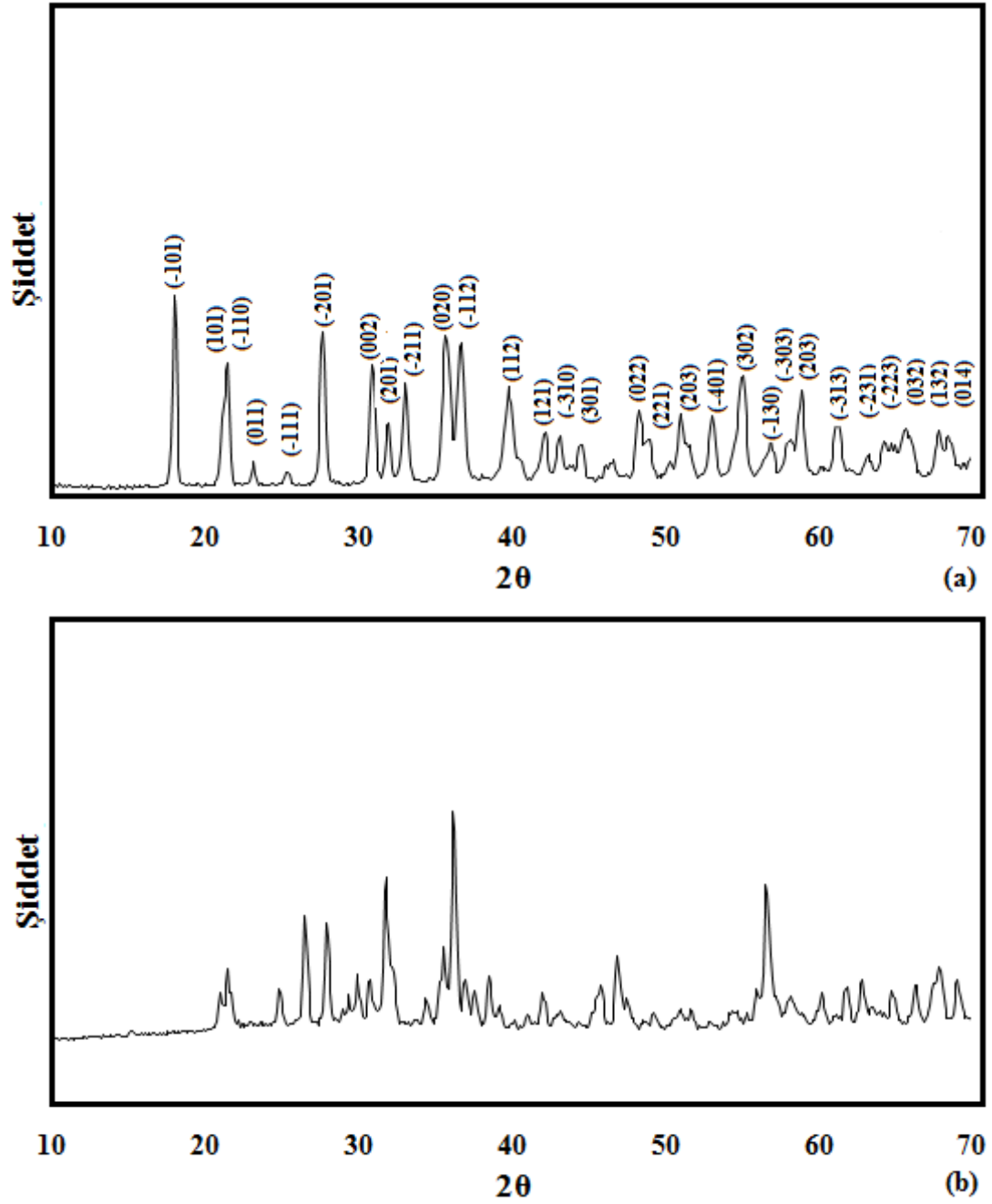
(c)

Şekil 4.52. Hidrotermal yöntemle boraks ve çinko klorür başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri
(a) SB12, (b) SDS, (c) CTAB

Hidrotermal yöntemde SEM analizi sonuçlarında görülen SB12 sürfaktan ortamında çubuk formda mikro yapıların oluştuğu (Şekil 4.51 (a)), SDS ve CTAB sürfaktan ortamlarında ise nano/mikro partiküllerin oluştuğu Şekil 4.51 (b) ve (c)'de görülmektedir.

4.3.2. Boraks ve çinko nitrat reaksiyonu ile elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu

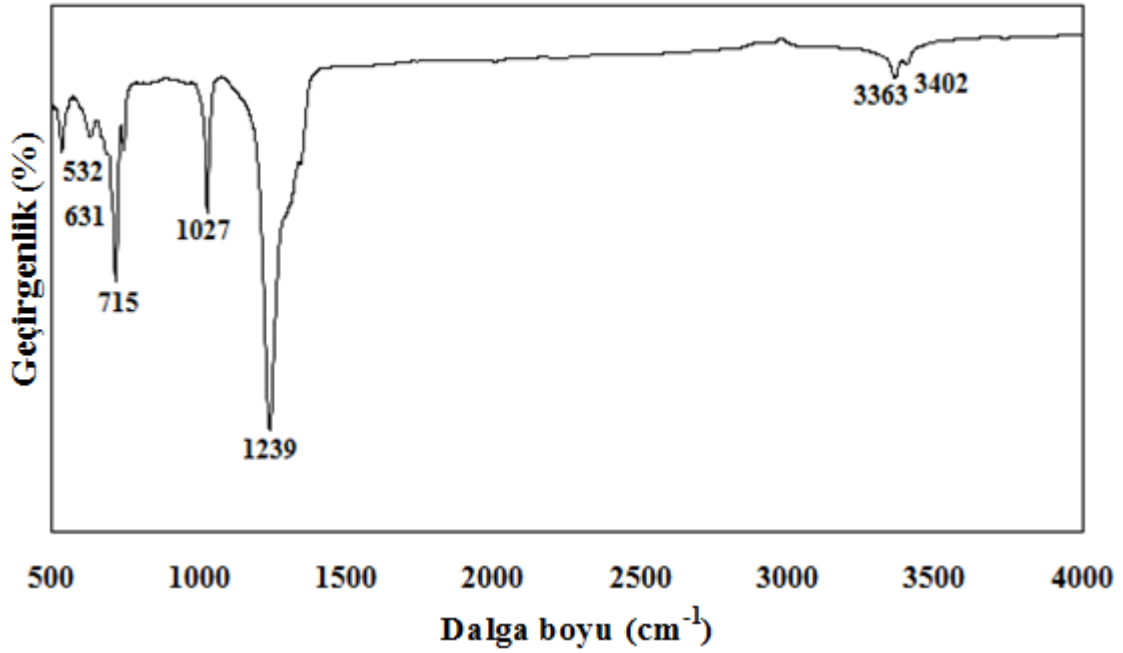
Boraks ve çinko nitrat başlangıç maddeleri ile SB12 sürfaktan ortamında, 180°C reaksiyon sıcaklığında 24 saat süre ile hidrotermal sentez sonucunda elde edilen numunenin XRD sonuçları Şekil 4.52'de görülmektedir.



Şekil 4.53. Hidrotermal yöntem ile boraks ve çinko nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları
(a) 180°C, (c) 900°C kalsine

Çinko nitrat ile sentezlenen numunelerin XRD sonuçlarında 180°C’de yapılan deneylerin çinko borat ($4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) olduğu gözlenmiştir. 900°C’de kalsine edilen numunelerin ise $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ olduğu Şekil 4.52’de görülmüştür.

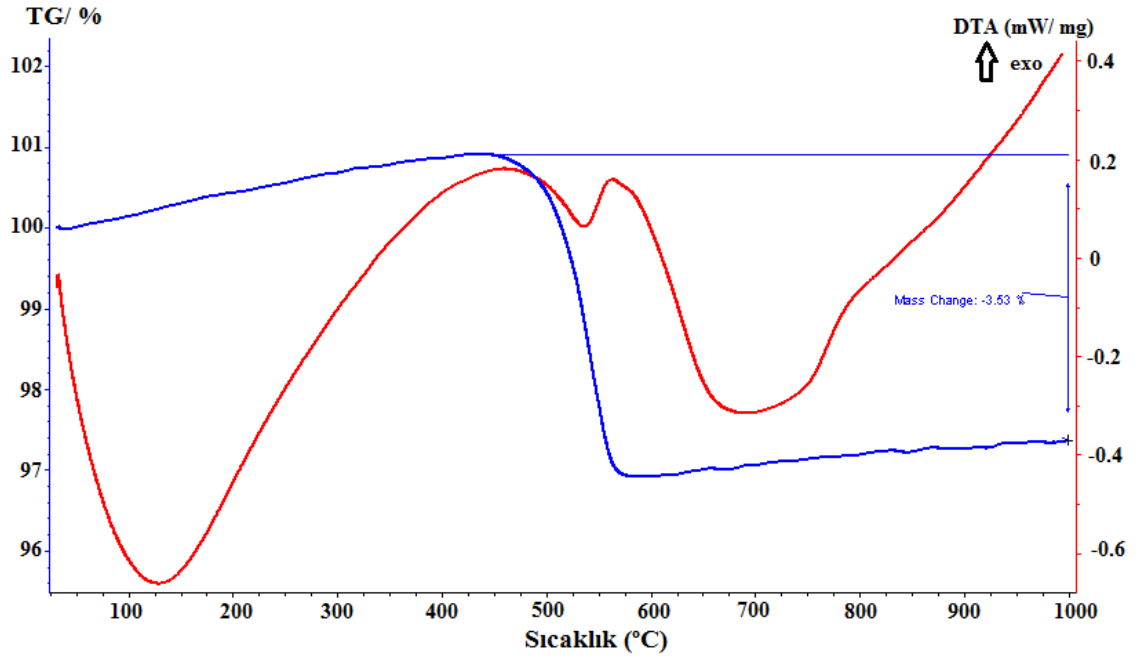
Boraks ve çinko nitrat başlangıç maddeleri ile SB12 sürfaktan ortamında, 180°C reaksiyon sıcaklığında 24 saat süre ile hidrotermal sentez sonucunda elde edilen numunenin FTIR sonucu Şekil 4.53’de verilmiştir.



Şekil 4.54. Hidrotermal yöntemle boraks ve çinko nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları

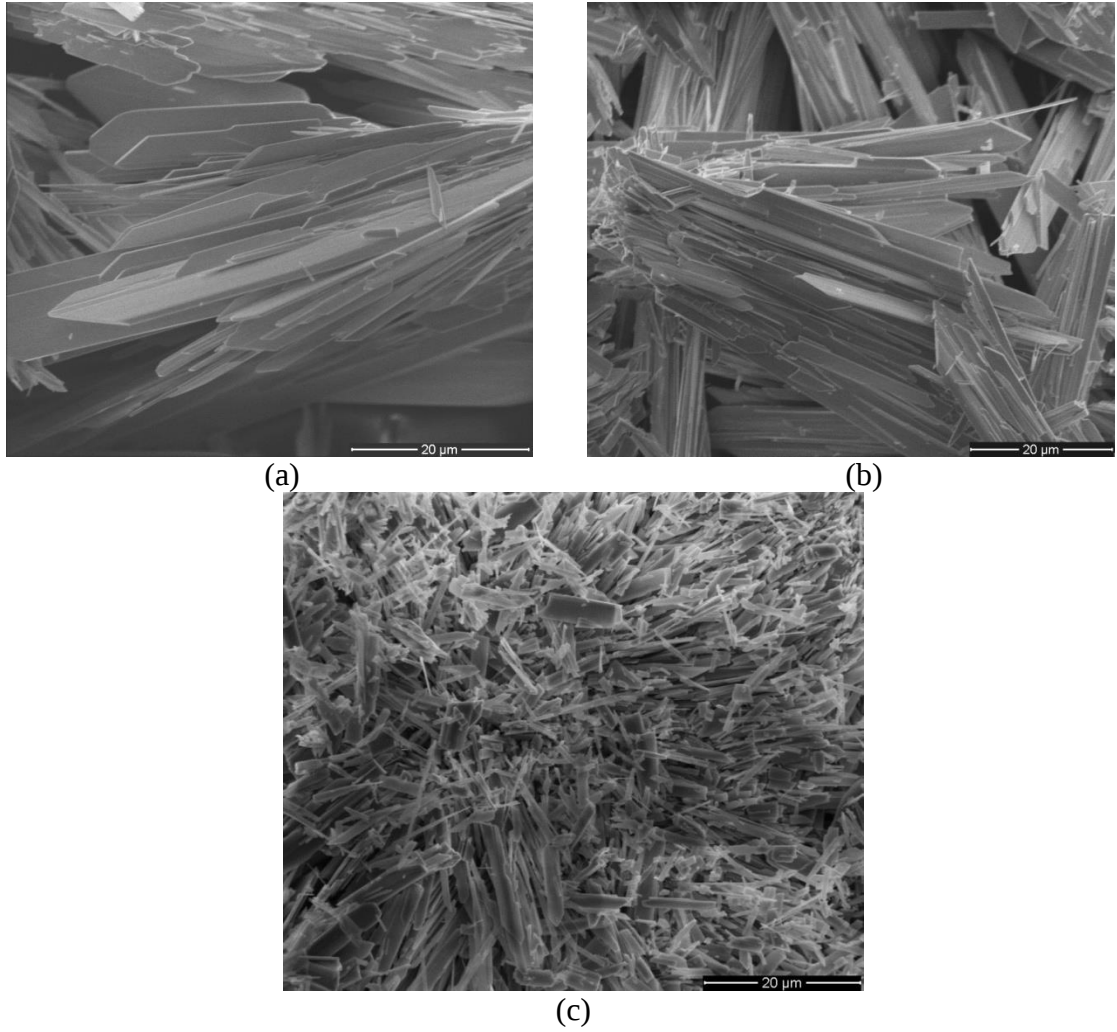
Sentezlenen ürünün FTIR analizlerinde (Şekil 4.53) 3402 ve 3363 cm^{-1} ’de görülen bantlar O-H gerilmesine aittir. 1239 cm^{-1} ’de görülen bant düzlem içi B-O-H eğilme bantıdır. 1027 cm^{-1} ’de görülen bant B(4)-O grubuna ait asimetrik eğilme bantıdır. 715 ve 631 cm^{-1} ’de görülen bantlar düzlem dışı B(3)-O eğilme bantıdır. 532 cm^{-1} ’deki bant ise B(3)-O ve B(4)-O eğilmesine ait bağ hareketine karşılık gelmektedir.

Çinko nitrat öncü maddesi ile elde edilen numunelerin TG/DTA analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.54’de verilmiştir.



Şekil 4.55. Hidrotermal yöntemle boraks ve çinko nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri

Boraks ve çinko nitrat başlangıç maddeleri ile SB12, SDS ve CTAB sürfaktanları ortamında, 180°C reaksiyon sıcaklığında 24 saat süre ile hidrotermal sentez sonucunda elde edilen ürünün SEM görüntüleri Şekil 4.55’de görülmektedir.

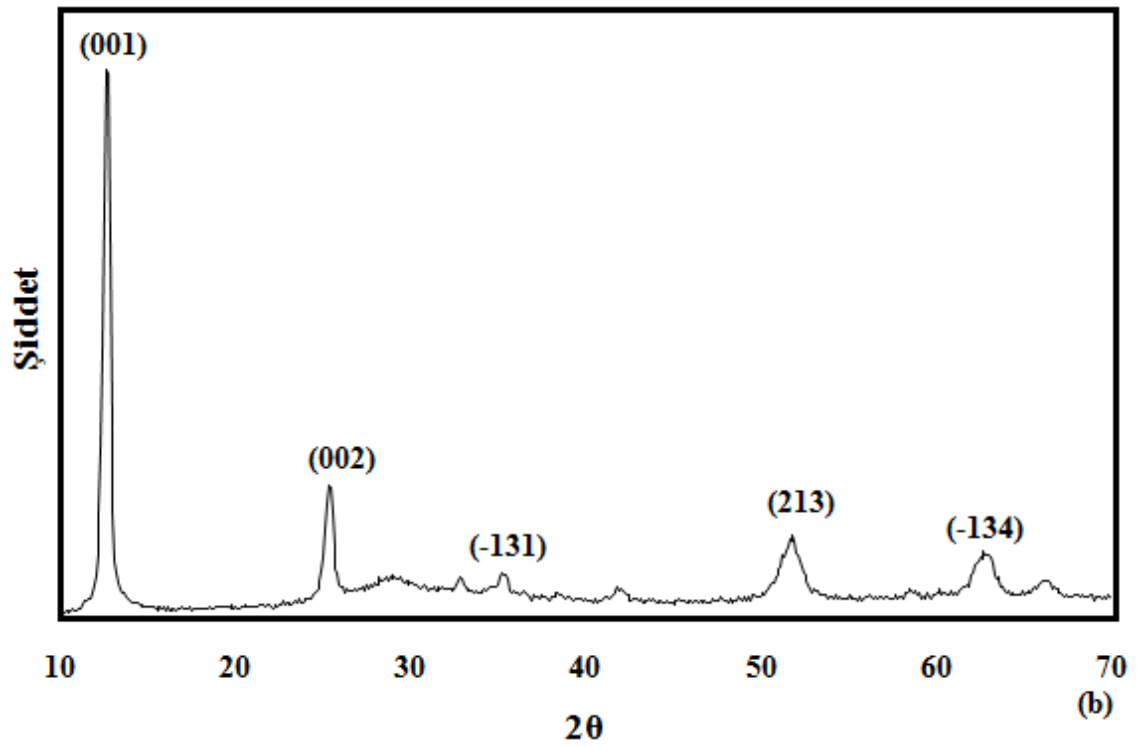
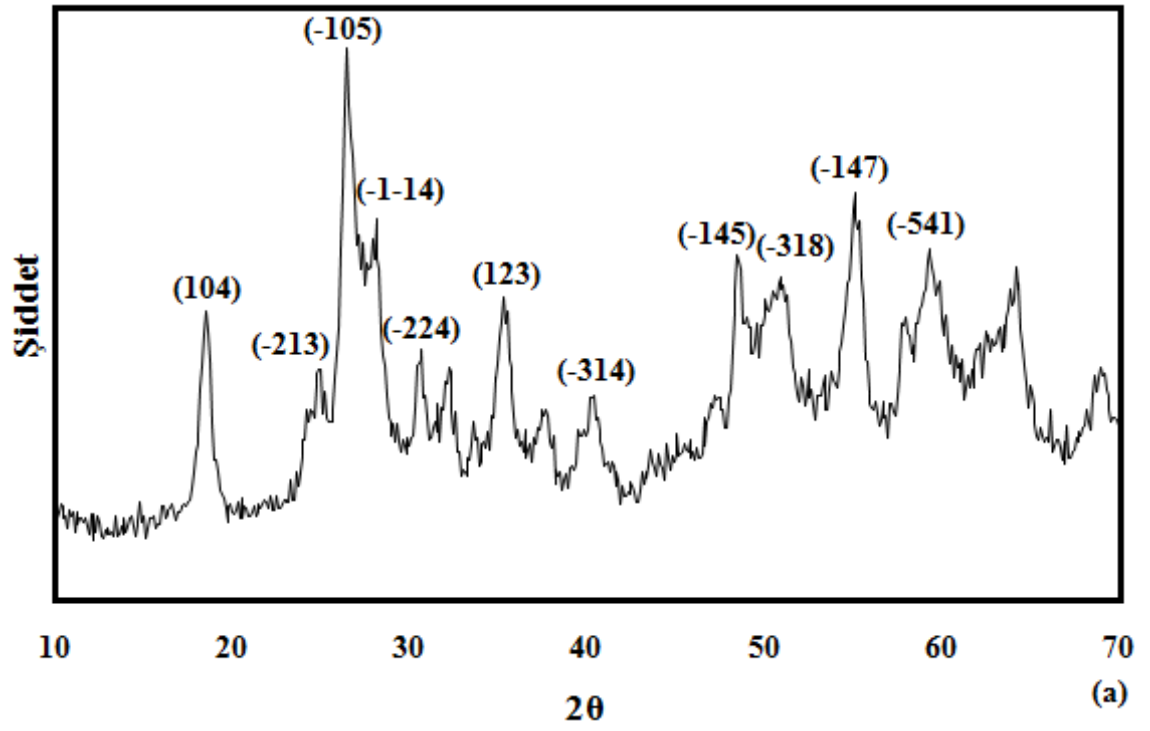


Şekil 4.56. Hidrotermal yöntemle boraks ve çinko nitrat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri
(a) SB12, (b) SDS, (c) CTAB

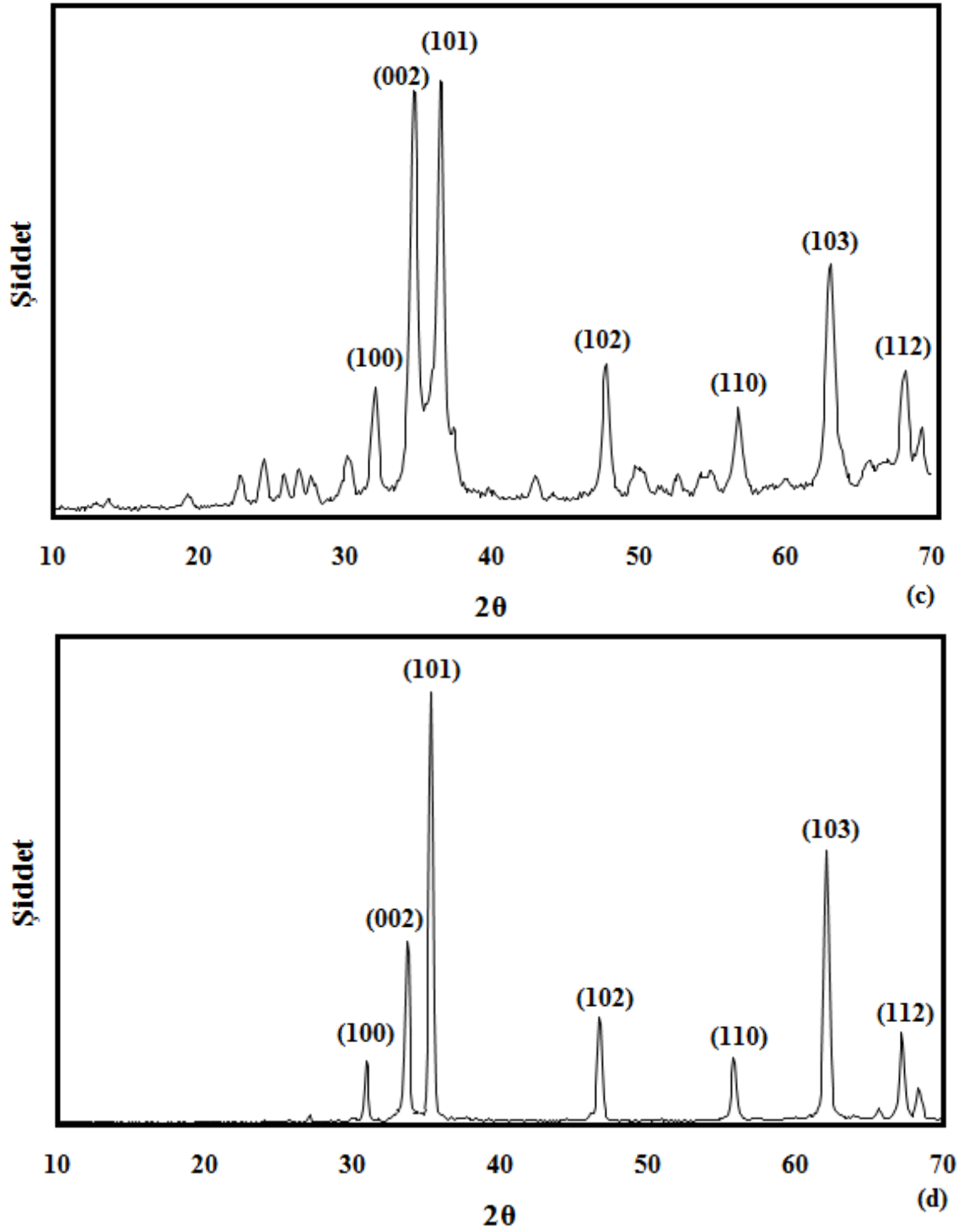
SEM analizi sonuçlarından, SB12 ve SDS sürfaktan ortamlarında mikro çubuk ve levhaların oluştuğu (Şekil 4.55 (a) ve (b)), CTAB sürfaktan ortamında ise mikro lif ve çubukların oluştuğu Şekil 4.55 (c)'de görülmektedir.

4.3.3. Boraks ve çinko sülfat reaksiyonu ile elde edilen yapıların sentezi ve karakterizasyonu

Boraks ve çinko sülfat başlangıç maddeleri ile SB12 sürfaktan ortamında, 70°C'de çöktürme yöntemiyle elde edilen ürünün XRD sonuçları Şekil 4.56'da görülmektedir.



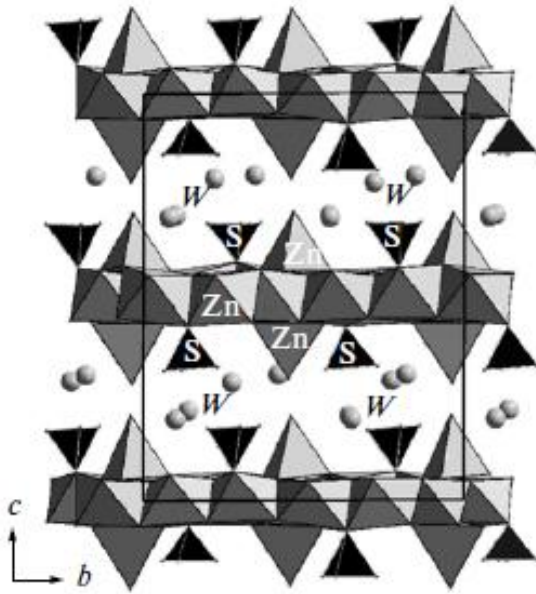
Şekil 4.57. (devam)



Şekil 4.57. Çöktürme yöntemi boraks ve çinko sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün XRD dağılımları

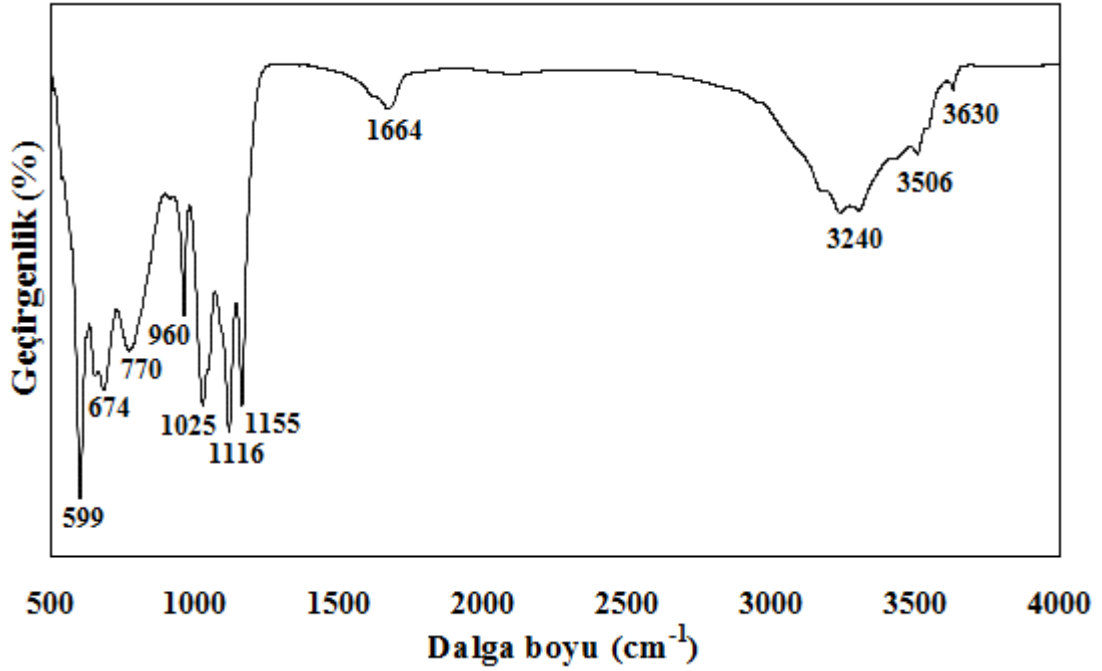
Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve çinko sülfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddeleri ile elde edilen örneklerin 70°C 'de çöktürme yöntemi ile triklinik çinko sülfat hidroksi hidrat ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) Lahnsteinite (JCPDS No. 39-0689), 200°C 'de kalsinasyonunda $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ (JCPDS No. 44-0675), 500°C 'de kalsinasyonunda $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ (JCPDS No. 31-1469) ve ZnO (JCPDS No. 36-1451) ve 900°C 'de kalsinasyonunda ZnO (JCPDS No. 36-1451) piklerinin elde edildiği Şekil 4.56'da görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre boraksın hidrolizi sonucunda çinko borat yerine $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ürününün elde edildiği görülmektedir. Darezereshki *et al.* tarafından yapılan çalışmada çinko sülfat ve sodyum karbonat başlangıç maddeleri ile termal bozunma metodu benzer sonuçlar elde edilmiş ve yapının çinko sülfat hidroksi hidrat olduğu desteklenmiştir.

$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristal yapısı Şekil 4.57'de görülmektedir.



Şekil 4.58. Çinko hidroksi sülfat $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Lahnsteinite)'ın kristal yapısı ($\text{W}=\text{H}_2\text{O}$) (Chukanov 2013).

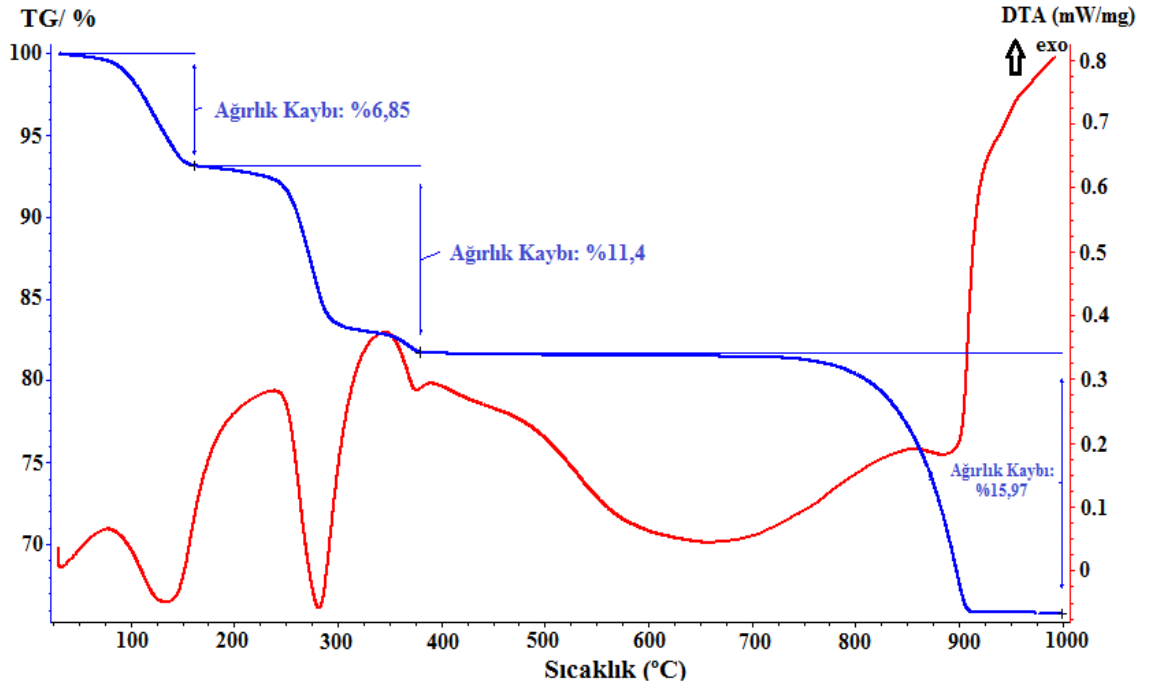
Boraks ve çinko sülfat başlangıç maddeleri ile SB12 sürfaktan ortamında, 70°C’de, çöktürme sonucunda elde edilen numunenin FTIR sonucu Şekil 4.58’de verilmiştir.



Şekil 4.59. Çöktürme yöntemi boraks ve çinko sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün FTIR spektrumları

Sentezlenen ürünün FTIR analizlerinde Şekil 4.57’de görüldüğü gibi 3630, 3506 ve 3240 cm^{-1} ’de görülen bantlar O-H gerilmesine aittir. 1664 cm^{-1} ’de görülen bant H-O-H eğilmesine ait olup, O-H bandı ile birlikte gözlenmesi sentezlenen üründe kristalize suyun bulunduğunu işaret etmektedir. 1155, 1116, 1025 ve 960 cm^{-1} ’de görülen bantlar asimetrik SO_4^{2-} yapısına ait S-O gerilmesi titreşimine aittir. 770 cm^{-1} ’de görülen bant Zn-OH titreşim bantıdır. 674 cm^{-1} ’deki bant ise SO_4^{2-} yapısına ait O-S-O titreşimine aittir.

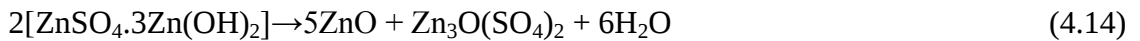
Çinko sülfat öncü maddesi ile elde edilen numunelerin TG/DTA analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.59’da verilmiştir.



Şekil 4.60. Çöktürme yöntemi boraks ve çinko sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün TG/DTA eğrileri

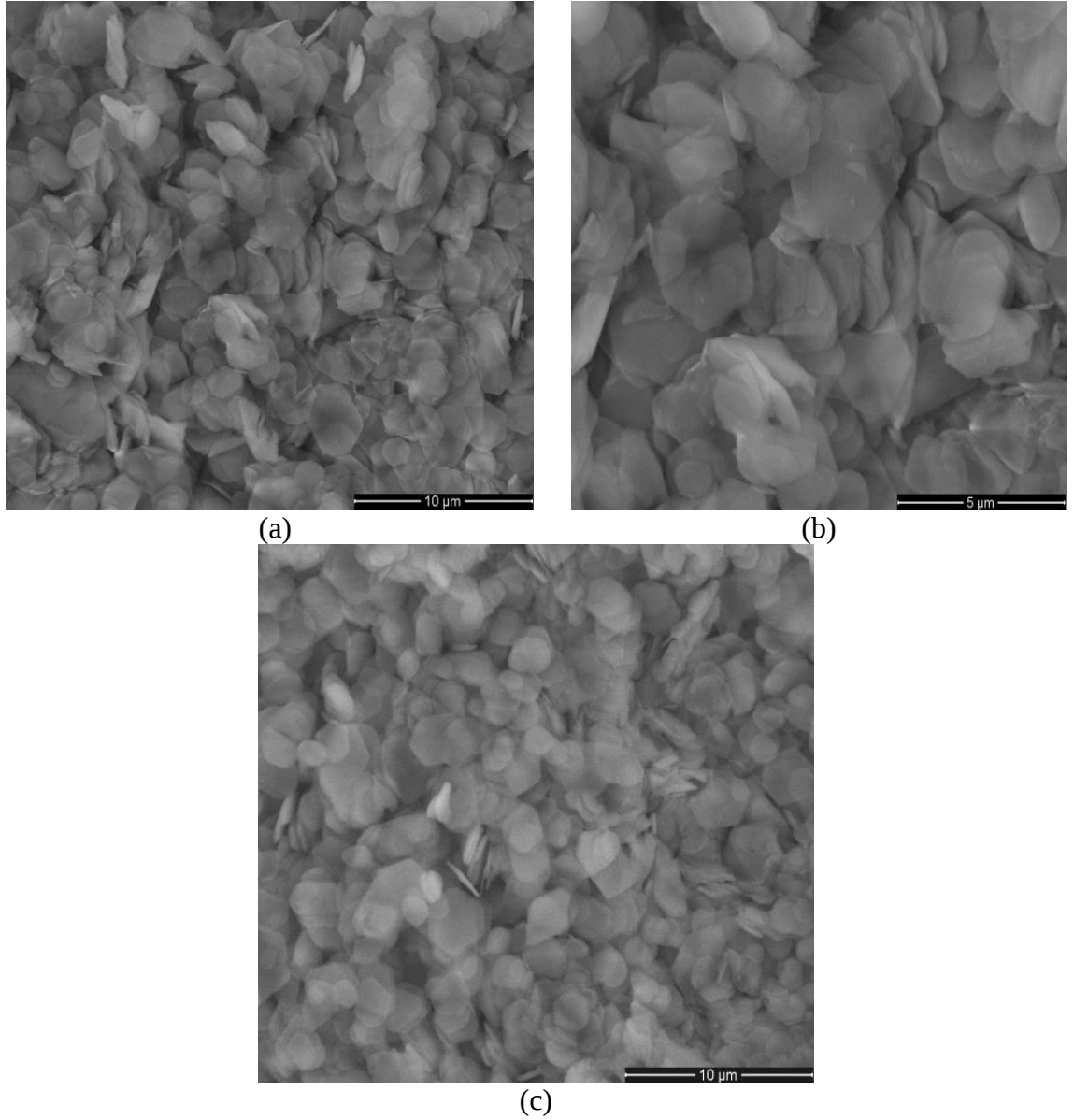
Çöktürme yöntemi ile elde edilen çinko borat ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)'ın Şekil 4.59'da verilen TG analiz sonucunda, sentezlenen ürünün üç basamaklı bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. Yaklaşık 160°C 'ye kadar olan %6,85 (teorik hesaplanan %10,5) ağırlık kaybının yapının suyunu kaybetmesinden dolayı, ikinci aşamada 290 ve 380°C 'de gerçekleşen %11,4 (teorik hesaplanan %11,7) ağırlık kaybı hidroksit tabakalarının dehidratasyonu, 900°C 'de gerçekleşen %15,97 (teorik hesaplanan %17,4) ağırlık kaybının ise sülfat gruplarının bozunmasından dolayı meydana geldiği görülmektedir.

Elde edilen $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun bozunma reaksiyonları;



şeklindedir.

Boraks ve çinko sülfat başlangıç maddeleri ile SB12, SDS ve CTAB sürfaktanları ortamında, 70°C’de çöktürme reaksiyonu sonucunda elde edilen numunenin SEM görüntüleri Şekil 4.60’da görülmektedir.



Şekil 4.61. Çöktürme yöntemiyle boraks ve çinko sülfat başlangıç maddeleri ile elde edilen ürünün SEM görüntüleri
(a) SB12, (b) SDS, (c) CTAB

SEM analizi sonuçlarından SB12, SDS ve CTAB ortamlarında da çokgen formda plaka mikro yapıların oluştuğu Şekil 4.60’da görülmektedir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Sodyum borat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve nikel, bakır ve çinko metallerinin klorür, nitrat ve sülfat tuzları ve üç farklı sürfaktan (SB12, CTAB, SDS) ile sulu ortamdaki reaksiyonları ile nano/mikro yapıların çöktürme ve hidrotermal yöntemle sentezinde, değişen reaksiyon parametrelerinin ürün üzerindeki etkilerinin incelendiği bu çalışmada; sentezlenen ürünlerin XRD, FTIR, TG/DTA ve SEM analizleri ile karakterizasyonları incelenmiştir.

Boraks ile NiSO_4 ve $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 'ın reaksiyonu sonucunda elde edilen örneklerin çöktürme ve hidrotermal yöntemde de 800°C 'ye kadar amorf yapıda olduğu, 800°C 'de kalsinasyonu sonucunda ortorombik $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ olduğu tespit edilmiştir. NiCl_2 öncü maddesinde, çöktürme yöntemde diğer öncü maddelerle benzer sonuç görülürken, hidrotermal yöntemde ise örneklerin 180°C 'de amorf yapıda olduğu, 800°C 'de kalsinasyonu sonucunda $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ ve NiO olduğu görülmüştür. TG analiz sonuçlarında, çöktürme ve hidrotermal yöntemlerden elde edilen örneklerin ağırlık azalmasının yüzey nem ve yapıya bağlı suyun ayrışmasından meydana geldiği görülmektedir. SEM analizi sonuçlarına göre, çöktürme yöntemiyle elde edilen örneklerin yaklaşık 50-200 nm civarında küresel partiküllerden olduğu, hidrotermal yöntemde ise, yaklaşık 20-50 nm çapındaki partiküllerin bir araya gelerek nano yumak ve nano partiküllerden olduğu belirlenmiştir.

Boraks ile $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 'ın 60°C 'de çöktürme ve 180°C 'de hidrotermal yöntemde monoklinik bakır hidroksi nitrat ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$) ve 400°C 'de kalsinasyonu sonucunda CuO olduğu görülmektedir. TG analiz sonuçlarında her iki yöntemde de sentezlenen ürünün oda sıcaklığından 350°C 'ye kadar gerçekleşen ağırlık kaybı HNO_3 ve H_2O 'un eş zamanlı ayrışmasından meydana geldiği tespit edilmiştir. SEM analizi sonuçlarından, çöktürme yönteminde SB12 sürfaktan ortamında altıgen plaka, SDS sürfaktan ortamında lifli yapı ve CTAB sürfaktan ortamında ise altıgen plaka ve çubuk karışımından oluşan nano/mikro yapıda partiküllerden olduğu, hidrotermal yöntemde

ise SB12 ve CTAB sürfaktan ortamında altıgen plaka, SDS sürfaktan ortamında ise düzensiz plaka ve liflerden oluştuğu görülmektedir.

Boraks ile CuCl_2 'ün 60°C 'de çöktürme ve 180°C 'de hidrotermal yöntemde hegzagonal bakır klorür hidroksit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) (paratacamite), 400°C ve 900°C 'de kalsinasyonu sonucunda CuO oluşmuştur. TG analiz sonuçlarında, çöktürme ve hidrotermal yöntemleri ile sentezlenen ürünün iki basamaklı bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. Birinci basamağın dehidratasyonun bir sonucu olduğu ve ikinci basamağın ise, CuCl_2 'nin buharlaşan Cu_2Cl_2 ve Cl_2 'nin oluşumu ve ortamdan uzaklaşmasının bir sonucudur. SEM analizi sonuçlarından, çöktürme yöntemde SB12 ve SDS sürfaktan ortamında taneciklerin düzensiz formda oldukları, hidrotermal yöntemde ise tüm sürfaktan ortamlarında taneciklerin birbirlerine benzedikleri hegzagonal formda ve mikro yapıda oldukları gözlemlenmiştir,

Boraks ile CuSO_4 'ün 60°C çöktürme yönteminde monoklinik bakır hidroksi sülfat ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) (brochantite) ve 180°C hidrotermal yöntemde ise ortorombik bakır hidroksi sülfat ($\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$) (antlerite) oluşmuş ve her iki yöntemde de 600°C 'de kalsinasyonu sonucunda monoklinik (Cu_2OSO_4) (dolerophanite) ve CuO , 900°C 'de kalsinasyonu sonucunda CuO oluştuğu görülmektedir. TG analiz sonucunda çöktürme ve hidrotermal yöntemleri ile sentezlenen ürünlerin iki basamaklı bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. Birinci basamağın dehidratasyon ikinci basamağın ise desülfatasyon basamağı olduğu belirlenmiştir. Çöktürme yönteminde SEM analizi sonuçlarından, SB12 ve SDS sürfaktan ortamlarında 100 nm civarında nanopartiküllerden oluştuğu, CTAB sürfaktan ortamında ise 100 nm eninde, 400 nm uzunluğunda nano çubuklardan oluştuğu, hidrotermal yöntemde tüm sürfaktan ortamlarında mikro yapıda levhalardan oluştuğu belirlenmiştir.

Boraks ile ZnCl_2 ve $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 'ün 180°C 'de hidrotermal yöntemle çinko borat ($4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve 900°C 'de kalsinasyonu sonucunda $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ oluştuğu görülmektedir. Elde edilen çinko borat ($4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)'ın TG analiz sonucunda, 450 - 570°C arasında meydana gelen ağırlık kaybı yapıya bağlı suyun uzaklaşmasının bir

sonucudur. Çinko klorürün SEM analizi sonuçlarında, SB12 sürfaktan ortamında çubuk formda mikro yapıların, SDS ve CTAB sürfaktan ortamlarında ise nano/mikro partiküllerin, çinko nitrat da ise SB12 ve SDS sürfaktan ortamlarında mikro çubuk ve levhaların, CTAB sürfaktan ortamında ise mikro lif ve çubukların oluştuğu görülmektedir.

Boraks ile ZnSO_4 'ın 70°C 'de çöktürme yöntemi ile triklinik çinko sülfat hidroksi hidrat ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (lahnsteinite), 200°C 'de kalsinasyonunda triklinik $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, 500°C 'de kalsinasyonunda monoklinik $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ ve hegzagonal ZnO , 900°C 'de kalsinasyonunda ZnO oluştuğu görülmektedir. Elde edilen SEM görüntülerinde ise çeşitli yapılarda nano/mikro partikül, çubuk, yumak ve plaka gibi yapıların oluştuğu görülmektedir. Çöktürme yöntemi ile elde edilen çinko borat ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)'ın, sentezlenen ürünün üç basamaklı bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. Birinci basamakta 160°C 'ye kadar olan ağırlık kaybının yapıya bağlı suyun uzaklaşması, ikinci basamakta 290 ve 380°C 'de gerçekleşen ağırlık kaybının hidroksit tabakalarının dehidratasyonu ve üçüncü basamakta 900°C 'deki ağırlık kaybının ise sülfat gruplarının bozunmasının bir sonucudur. SEM analizi sonuçlarından SB12, SDS ve CTAB ortamlarında da çokgen formda plaka mikro yapıların oluştuğu tespit edilmiştir.

Bu doğrultuda daha sonraki çalışmalarda, bakır ve çinkonun tüm parametreleri (pH, sıcaklık, kalsinasyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, sürfaktan miktarı) incelenerek, elde edilen ürünlerin karakterizasyonu yapılarak farklı alanlarında uygulanabilirliğinin araştırılması düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akgül, Ö., 2010. Farklı Bor Minerallerinden Çinko Borat Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Alp, B., 2006. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve ZnCl_2 Kullanılarak Yeni Çinko Borat Bileşikleri Eldesi Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Alp, B., Atakul Savrık S., and Balkose D., 2014. Preparation and Characterization of Copper Borates as Lubricant Additives, *Journal of Materials Science and Engineering B* 4 (4), 95-108
- Arda, M., 2010. İyonik-Noniyonik Sürfaktan Karışımlarının Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Arıg, E., 2010. Nanoyapıda Çinko Oksit Partiküllerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Arpacı Koç D., 2014. Polistiren/Çinko Oksit Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Avcıata O., 2009. Nano Tozların Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bakhtiari F. And Darezereshki E., 2011. One-step synthesis of tenorite (CuO) nanoparticles from $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ by direct thermal-decomposition method, *Materials Letters* 65, 171–174.
- Biçer M., 2008. Bakır Nanopartiküllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Birtane Y. F., 2009. Sol-Jel Yöntemiyle Alümina/Silisyumkarbür Nanokompozitlerinin Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bozkurt G., 2013. Farklı Reaktantlar ile Nano Boyutta CuO Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Buluttekin M.B., 2008. Bor Maden Ekonomisi: Türkiye'nin Dünya Bor Piyasasındaki Yeri, 2. Ulusal İktisat Kongresi ,İzmir.
- Chukanov, N.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Pekov I.V, Belakovskiy D.I., Blass G., and Möhn G., 2013. Lahnsteinite, $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a New Mineral from the Friedrichsseggen Mine, Germany, *Geology of Ore Deposits* 55, 8, 663–668.
- Cui Y.,Liu X., Tian Y., Ding N., Wang Z., 2012. Controllable synthesis of three kinds of zinc borates and flame retardant properties in polyurethane foam, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 414, 274– 280.
- Dan L., Xiaoyan Y.,Lixia Z., 2011.A New Organic-Inorganic Hybrid Copper Pentaborate with Free Boric Acid Group, *Chin. J. Chem.*,29, 463-467.

- Darezereshki E., Alizadeh M., Bakhtiari F., Schaffie M., Ranjbar M., 2011. A novel thermal decomposition method for the synthesis of ZnO nanoparticles from low concentration ZnSO₄ solutions, *Applied Clay Science* 54, 107–111.
- Elssfah, E.M., Elsanousi, A., J. Zhang, J., Song, H.S., Tang C., 2007. Synthesis of magnesium borate nanorods. *Materials Letters* 61, 4358–4361.
- Erbilen, E., 2010. Mn Katkılı CdS Nano parçacıklarının Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Frost, R. L., Williams, P.A., Martens, W., Leverett P., Klopprogge J. T., 2004. Raman spectroscopy of basic copper(II) and some complex copper(II) sulfate minerals: Implications for hydrogen bonding. *American Mineralogist*, 89 (7), 1130-1137.
- Geçgel, Ü., 2008. Polimer-Süpfaktan Etkileşimi, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Gençer, Ö., 2009. Bakır ve Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Pirofiz (Usp) Yöntemi İle Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hasançebi, Ö., 2006. Sol-Gel Yöntemi ile Hazırlanan Bakır Oksit İnce Filmlerin Elektriksel, Yapısal ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hu, Z.S. and Dong, J.X., 1999. Preparation of Nanometer Copper Borate with Supercritical Carbon Dioxide Drying, *Powder Technology* 102, 171–176.
- İnan, Y., 2012. Nano Boyutlu Çinko Borat Sentezinde Reaksiyon Koşullarının Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kaplaner, S., 2010. Farklı Montmorillonit Tipi Killer Kullanılarak Polianilin Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kaş, R. ve Biber Ö., 2012. Sonochemical shape control of copper hydroxysulfates, *Ultrasonics Sonochemistry* 19, 692–700.
- Keskin, İ., 2009. Nanosized Zinc Borate Production by Chemical Methods, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Koga N., Mako A., Kimizu T., Tanaka Y., 2008. Thermal decomposition of synthetic antlerite prepared by microwave-assisted hydrothermal method, *Thermochimica Acta* 467, 11–19.
- Lee, S.C., Park, S.H., Lee, S.M., Lee, J.B. and Kim H.J., 2007. Synthesis and H₂ uptake of Cu₂(OH)₃Cl, Cu(OH)₂ and CuO nanocrystal aggregate, *Catalysis Today* 120, 358–362.
- Liu X., Zhu, W., Cui, X., Liu, T., Zhang Q., 2012. Facile thermal conversion route synthesis, characterization, and optical properties of rod-like micron nickel borate, *Powder Technology* 222, 160-166.
- Liu X., Li, W., Nai, X., Bian, S., Meng, Q., Gao, D., Wei, M., 2012. Hydrothermal synthesis and formation of 4ZnO.B₂O₃.H₂O whiskers via a new route, *Cryst. Res. Technol.* 47, No. 4, 455-460.
- Menaka, Lofland, S.E., Ramanujachary K.V., Ganguli A.K., 2010. A New Low Temperature Methodology to Obtain Pure Nanocrystalline Nickel Borate, *Journal of Organometallic Chemistry* 695, 1002–1005.
- Menaka, Sharma S., Ramanujachary S.V., Lofland S.E. and Ganguli A.K., 2011. Controlling the size and morphology of anisotropic nanostructures of nickel

- borate using micro emulsions and their magnetic properties, *Journal of Colloid and Interface Science* 360, 393–397.
- Meng Q., Wang, Z., Shen, Y., Yan, B., Wang S. and Ma X., 2012. DFT and DRIFTS studies of the oxidative carbonylation of methanol over $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$: the influence of Cl, *RSC Advances*, 2, 8752–8761.
- Organ G.A., 2014. Çinko Borat'ın Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Pang H., Lu Q., Chen C., Liu X., Gao F., 2011. Facile synthesis of $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ nanoribbons and their antimicrobial, electrochemical and electrical properties, *J. Mater. Chem.*, 21, 13889.
- Ramesh T. N. and Madhu L., 2015. Thermal Decomposition Studies of Layered Metal Hydroxynitrates (Metal: Cu, Zn, Cu/Co, and Zn/Co), *International Journal of Inorganic Chemistry*, 536470, 11.
- Sevimli E., 2011. Elektrospraying Yöntemiyle Alümina Destekli Nikel Borosilikat Nanoliflerin Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Shi X., Li M., Yang H., Chen S., Yuan L., Zhang K., Sun J., 2007. PEG-300 assisted hydrothermal synthesis of $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanorods. *Materials Research Bulletin*, 42, 1649–1656.
- Shi X., Yuan L., Sun X., Chang C., Sun J., 2008. Controllable Synthesis of $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Nano/Microstructures with Different Morphologies: Influence of Hydrothermal Reaction Parameters and Formation Mechanism. *J. Phys. Chem. C*, 112, 3558–3567.
- Shi X., Xiao Y., Li M., Yuan L., Sun J., 2008. Synthesis of an industrially important zinc borate, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, by a rheological phase reaction method. *Powder Technology* 186, 263–266.
- Shi, X., Xiao, Y., Yuan, L., Sun, J., 2009. Hydrothermal synthesis and characterization of 2D and 3D $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nano/microstructures with different morphologies. *Powder Technology*, 189, 462 – 465.
- Shvarts E. M. and Belousova R. G., 2006. Synthesis of Zinc and Copper Borates in a Single Technological Cycle, *Zhurnal Prikladnoi Khimii* 79, 6, 905–907.
- Sümer, G., 2004. Bor Bileşikleri, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Anadolu Üni., Güzel Sanatlar Fak., Seramik Bölümü, Eskişehir.
- Sünger, M., Tektaş, E., Alp, B., Balköse D., 2010. Nano-Sized Copper Borate Production, 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference, İzmir.
- Taner, T., 2006. Katyonik Alkiltrimetilamonyum Bromür Sürfaktanlar ile C.I. Reactive Orange 16 Etkileşimi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Tekin B., 2007. Bazı Metal İçeren Boratlı, Fosfatlı ve Borfosfatlı Bileşiklerin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Tian, Y., Guo, Y., Jiang, M., Sheng, Y., Hari, B., Zhang, G., Jiang, Y., Zhou, B., Zhu, Y., Wang, Z., 2006. Synthesis of hydrophobic zinc borate nanodiscs for lubrication. *Materials Letters*, 60, 2511 – 2515.
- Tian, Y., He, Y., Yu, L., Deng, Y., Zheng, Y., Sun, F., Liu, Z., Wang, Z., 2008. In situ and one-step synthesis of hydrophobic zinc borate nanoplatelets. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 312, 99 – 103.

- Tüfekçi S., 2010. Mikroemülsiyon Çözeltilerinin Fiziksel Özellikleri, Polimer-Süpfaktan Etkileşimleri, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Vilminot S., Richard-Plouet M., Andre G., Swierczynski D., Bouree-Vigneron F., Marino E., Guillot M., Synthesis, structure and magnetic properties of copper hydroxysulfates, *Crystal Engineering* 5, 177–186.
- Wolf S. and Feldmann C., 2010. $\text{Cu}_2\text{X}(\text{OH})_3$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^-): Synthesis of Nanoparticles and its application for room temperature deposition/printing of conductive copper thin-films, *J. Mater. Chem.*, 20, 7694–7699.
- Xiaoyan Y., Lixia Z., Jia S., 2010. An Organically Templated Copper Pentaborate with Infinite Metallo-chains: $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_4][\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]_2$, *Chin. J. Chem.*, 28, 2174-2178.
- Yılmaz, A., 2005. Magnezyum ve Bakır Boratların Sentezi ve Üretim Teknolojilerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zhao R., Yang T., Miller, M.A., Chan C.K., 2013. Electrochemical Properties of Nanostructured Copper Hydroxysulfate Mineral Brochantite upon Reaction with Lithium, *Nano Lett.*, 13, 6055–6063.
- Zheng, Y. and Wang, Z., 2009. Synthesis and Performance of 1D and 2D Copper Borate Nano/microstructures with Different Morphologies, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 349, 156–161.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Erzincan'da doğdu. İlk eğitimini Erzurum'da, orta ve lise eğitimini Erzincan'da bitirdi. 2001 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2005 yılında mezun oldu. 2005-2008 yılları arasında Atatürk Üniversitesi FenBilimleri Enstitüsünde Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Eylül 2008 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimine başladı.