



**KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve TERMAL
BOZUNMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Duygu KANCAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER

2019

Her hakkı saklıdır

ATATÜRKÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU ve TERMAL BOZUNMA KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ

Duygu KANCAN

KİMYA MÜHENDSİLİĞİ ANA BİLİM DALI
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

ERZURUM
2019

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU ve TERMAL BOZUNMA KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER danışmanlığında, Duygu KANCAN tarafından hazırlanan bu çalışma 12/02/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı –Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (3./3.)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Erbil KAVCI

İmza:

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu ...14.../02.../2019 tarih ve ...08.../....19... nolu kararı
ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİYLE $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve TERMAL BOZUNMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Duygu KANCAN

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

Danışman: Prof. Dr. A. Kadir ÖZER

Bu tez çalışmasında, öncü madde olarak CuSO_4 ve bazik çöktürücü ajan olarak ilk kez boraks kullanılarak kimyasal çöktürme yöntemi ile yassı iğ şeklinde morfolojiye sahip bakır hidroksi sülfat ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) sentezlenmiştir.

$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın termal bozunması termo analitik teknikler (TG/DTG) ile incelenmiştir. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın termal bozunmasında iki ayrı reaksiyon basamaklı ağırlık kaybının meydana geldiği tespit edilmiştir. I. Basamak, dehidratasyon basamağıdır. Burada, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın yapısındaki suyun ortamdan uzaklaşması ile monoklinik (Cu_2OSO_4) (dolerophanit) ve CuO oluşmaktadır. II. Basamak desülfatasyon basamağıdır. Bu basamakta ise SO_3 'ün ortamdan ayrılması ile monoklinik CuO oluşmaktadır.

$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın termal bozunmasının dört farklı ısıtma hızında (2.5, 5, 7.5 ve 10 K/dak) elde edilen eğrilerde, ısıtma hızlarının artışı ile bozunmaların daha yüksek sıcaklık bölgelerine doğru kaydığı tespit edilmiştir. I. basamak için ortalama aktivasyon enerjileri KAS ve FWO yöntemlerinden sırasıyla 90,88 ve 91,47 kJ/mol olarak hesaplandı. I. Basamak için bir boyutlu difüzyonun (α^2) kontrol edici mekanizma olduğu bulunmuştur.

II. Basamak için ortalama aktivasyon enerjileri KAS ve FWO yöntemlerinden sırasıyla 207,20 ve 213,34 kJ/mol olarak hesaplandı. II. Basamak için iki boyutlu nükleasyon ve büyümenin ($-\ln(1-\alpha)^{1/2}$) kontrol edici mekanizma olduğu tespit edilmiştir.

2019, 62 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kimyasal çöktürme yöntemi, Bakır hidroksi sülfat, bakır oksit

ABSTRACT

Master's Thesis

INVESTIGATION OF THE THERMAL DECOMPOSITION KINETICS AND SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ BY CHEMICAL PRECIPITATION METHOD

Duygu KANCAN

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

Supervisor: Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER

In this thesis, copper hydroxy sulfate ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) having a tabular spindle-like morphology was synthesized by chemical precipitation using CuSO_4 as the precursor material and the first time borax as basic precipitating agent.

The kinetics of the thermal decomposition of the $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ were investigated by the thermo analytical techniques (TG/DTG). It was determined that a two separated reaction steps weight loss occurred in the thermal decomposition of $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$. The first step is the dehydration step. Here, monoclinic (Cu_2OSO_4) (dolerophanite) and CuO are formed by the removal of water from the structure of $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$. The second step is the desulfation step. In this step, monoclinic CuO is formed by the separation of SO_3 from the environment.

It was determined that the curves shifted towards higher temperature regions with the increase of heating rates, in the curves obtained at four different heating rates (2.5, 5, 7.5 and 10 K/min) of thermal decomposition of $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$. The average activation energies for the first step from KAS and FWO methods were calculated as 90.88 and 91.47 kJ/mol, respectively. One dimensional diffusion (α^2) for the first step was found to be the controlling mechanism.

The average activation energies for the second step from KAS and FWO methods were calculated as 207.20 and 213.34 kJ/mol, respectively. Two-dimensional nucleation and growth ($-\ln(1-\alpha)^{1/2}$) for the second step was found to be the controlling mechanism.

2019, 62 pages

Keywords: Chemical precipitation method, Copper hydroxy sulphate, Copper oxide

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, çalışma süresince hoşgörü ve fedakârlığını hiçbir zaman esirgemeyen, tezimin tüm aşamasında büyük emeği bulunan çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER'e, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım süresince bilgi, anlayış ve desteklerini benden esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hatice BAYRAKÇEKEN'e, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK ve Sayın Dr. Gamze BOZKURT'a yardımlarından dolayı yürekten teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca bugünlere gelmemi sağlayan, benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Duygu KANCAN

Ocak, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Nanoteknoloji	4
2.1.1. Nanoteknolojinin kapsamı.....	4
2.1.2. Nanoteknolojinin avantajları	7
2.1.3. Nanoteknolojinin dezavantajları.....	7
2.1.4. Metal hidroksi tuzlar	8
2.1.5. Bakır hidroksi sülfatlar	8
2.1.6. Metal oksitler.....	12
2.1.7. Bakır oksit (CuO)	12
2.1.8. CuO'nin fiziksel özellikleri.....	14
2.1.9. Bakır (II) oksit sentez yöntemleri.....	15
2.1.10. Kimyasal çöktürme yöntemi	15
2.1.11. Termogravimetri (TG).....	16
2.1.12. Termogravimetrik analiz ölçüm metotları.....	18
2.1.13. Termogravimetri yöntemi ile kati faz tepkime kinetik parametrelerinin hesaplanması.....	19
2.1.14. Nonizotermal çalışma.....	22
2.1.15. $g(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasının tahmini	25
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	27
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	27
3.2. Bakır Hidroksi Sülfat $Cu_4(OH)_6SO_4$ Sentezi.....	27
3.3. Nano/Mikro Yapıların Karakterizasyonu	27

3.3.1. Termogravimetrik analiz (TG/DTG).....	28
3.3.2. X-Işını kırınım cihazı (XRD)	29
3.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	32
3.3.4. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	36
4.1. Sentezlenen Örneklerin Karakterizasyonu	36
4.1.1. Sentezlenen örneğin XRD, FTIR ve SEM analiz sonuçları	36
4.1.2. Sentezlenen $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın TG analiz sonucu	38
4.1.3. 873 K'de kalsine edilen ürünün karakterizasyonu	40
4.1.4. 1173 K'de kalsine edilen ürünün karakterizasyonu	41
4.1.5. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın termal bozunma kinetiği	43
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

μm	Mikrometre
$\text{\AA}$	Angström
cm^3	Santimetre küp
dk	Dakika
E_a	Aktivasyon enerjisi
eV	Elektron-volt
g	Gram
K	Kelvin
M	Molar
mL	Mililitre
nm	nanometre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
pH	Çözeltildeki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
t	Zaman
λ	X ışınının dalga boyu

Kısaltmalar

CuO	Bakır Oksit
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	Fouirer Transform Kızılötesi Spektroskopisi
FWO	Flynn-Wall-Ozawa Yöntemi
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose Yöntemi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TG/DTG	Termo Gravimetrik/Diferansiyel Terma Gravimetrik Analiz
XRD	X-Işınımı Toz Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Farklı şekillerdeki nanoyapılar	6
Şekil 2.2. Bakır hidroksi sülfat $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brokantit)in (a) top ve çubuk ve (b) polihedron gösteriminin kristal yapısı	11
Şekil 2.3. CuO 'nun monoklinik kristal yapısı	13
Şekil 3.1. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi	29
Şekil 3.2. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı	30
Şekil 3.3. XRD cihaz görüntüsü	32
Şekil 3.4. SEM cihazının temsili gösterimi	33
Şekil 3.5. SEM cihaz görüntüsü.....	34
Şekil 3.6. IR spektrometresinin şematik görünümü.....	35
Şekil 4.1. 60°C 'de kimyasal çöktürme yöntemi ile elde edilen ürünün XRD spektrumları	36
Şekil 4.2. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın FTIR spektrumları.....	37
Şekil 4.3. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın SEM görüntüsü	38
Şekil 4.4. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın termal bozunmasından elde edilen TG eğrisi.....	39
Şekil 4.5. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın 873 K 'de kalsinasyonu sonucunda elde edilen örneğin XRD spektrumları	40
Şekil 4.6. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın 873 K 'de kalsinasyonu sonucu elde edilen örneğin SEM görüntüsü	41
Şekil 4.7. 1173 K 'de kalsinasyon sonucunda elde edilen örneğin XRD spektrumları ...	42
Şekil 4.8. 1173 K 'de kalsinasyon sonucu elde edilen örneğin SEM görüntüsü	43
Şekil 4.9. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın termal bozunmasında farklı ısıtmalar için elde edilen TG eğrileri	44
Şekil 4.10. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın termal bozunmasında farklı ısıtmalar için elde edilen DTG eğrileri	44
Şekil 4.11. KAS yöntemi ile I. bölgede dönüşüm fraksiyonu (α) değerlerinde bozunma sıcaklığı değişimleri.....	45
Şekil 4.12. FWO yöntemi ile I. bölgede dönüşüm fraksiyonu (α) değerlerinde bozunma sıcaklığı değişimleri.....	46

Şekil 4.13. KAS yöntemi ile II. bölgede dönüşüm fraksiyonu (α) değerlerinde bozunma sıcaklığı değişimleri.....	49
Şekil 4.14. FWO yöntemi ile II. bölgede dönüşüm fraksiyonu (α) değerlerinde bozunma sıcaklığı değişimleri.....	49
Şekil 4.15. I. ve II. Bölge için dönüşümün bir fonksiyonu olarak aktivasyon enerjileri	52
Şekil 4.16. Teorik ve deneysel master eğrileri.....	55



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Nanoteknolojinin disiplinler arası bir bilim dalı olduğunun gösterimi	5
Çizelge 2.2. Nanomateryal çeşitleri	6
Çizelge 2.3. CuO'nun fiziksel özellikleri	14
Çizelge 2.4. Katı-hal bozunma reaksiyonları için mekanizmalar	26
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler	27
Çizelge 4.1. I. Bölgede bakır hidroksi sülfatın bozunmasında KAS ve FWO yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve korelasyon katsayısı (r^2)	46
Çizelge 4.2. Bakır hidroksi sülfatın 2.5, 5, 7.5 ve 10 K/dak ısıtma hızlarında I. Bölge için farklı katı hal mekanizmalarından elde edilen aktivasyon enerjileri	47
Çizelge 4.3. II. Bölgede bakır hidroksi sülfatın bozunmasında KAS ve FWO yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve korelasyon katsayısı (r^2)	50
Çizelge 4.4. Bakır hidroksi sülfatın 2.5, 5, 7.5 ve 10 K/dak ısıtma hızlarında II. Bölge için farklı katı hal mekanizmalarından elde edilen aktivasyon enerjileri.....	51

1. GİRİŞ

Su molekülleri ve yüklü kimyasal türler tarafından işgal edilen nano boyutlu ara katman aralığına sahip yığılmış iki boyutlu yüklü tabakalardan oluşan katmanlı malzemeler son yıllarda büyük ilgi çekmektedir. Bu malzemelere olan ilgi, çoğunlukla onların aynı yüklü çeşitli organik ve inorganik moleküller tarafından ara katman katyonlarını/anyonlarını değiştirme yeteneklerinden kaynaklanır ve bu da interkalasyon kimyasının zenginleşmesine neden olmaktadır.

Katyonik killer veya metal fosfatlar ve fosfonatlar gibi negatif yüklü tabakaları dengeleyen değiştirilebilir katyonlara sahip çok çeşitli tabakalı materyaller uzun zamandır bilinmektedir ve doğada yaygın olarak bulunabilir. Aksine, anyon değişim özelliklerine sahip olan tabakalı (katmanlı) materyaller nispeten nadirdir (Rajamathi *et al.* 2001; Hwang *et al.* 2001).

Yapılan çalışmanın ilk aşamasında, bakır hidroksi sülfat ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) ve çöktürücü ajan olarak boraks kullanılarak kimyasal çöktürme metodu ile sentezlenmiştir.

Bazı bazik bakır (II) sülfatlar doğal olarak meydana gelmektedir. Bunlar sadece katyon olarak Cu^{+2} ve sadece anyonlar olarak sülfat ve hidroksit ihtiva etmektedir. Bu evrelerden bazıları geçmişte önemli cevher mineralleri olmuştur. Önemli bir fonksiyonel malzeme olarak, sentezlenmiş bakır hidroksi sülfat antibakteriyel ve antifungal ajanlarda, heterojen katalizler ve elektrot materyallerinde ümit verici uygulamalarda kullanılmaktadır (Anthony 2003).

Bazik bakır sülfat mineraller üzerine uzun zamandan beri çalışmalar yapılmaktadır. Bu tür mineraller, spesifik pH ve sülfat iyonu konsantrasyonu koşulları altında oluşturulmaktadır. Bu gruptaki mineraller; dolerophanit Cu_2OSO_4 (Richmond and Wolfe 1940), antlerit $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ (Araki 1961; Finney and Araki 1963), brokantit $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Helliwell and Smith 1997) ve posnjakite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, langit

$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wroewolfeite $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve redgillite $\text{Cu}_6\text{SO}_4(\text{OH})_{10}\text{H}_2\text{O}$ (Pollard *et al.* 1990). Antlerit, asidik koşullar altında, brokantit göre daha karardır. Kristalleşme sıcaklığı, bu minerallerin sentezinde önemlidir. Bakır (II) bazlı katalizörlerin düşük sıcaklık aktiviteleri, düşük maliyeti ve çevre dostu avantajları nedeniyle mükemmel katalizörler oldukları kanıtlanmıştır. Bu katalizörler, olefin oksidasyonu, su oksidasyonu ve Diels-Alder reaksiyonu, vb. çeşitli reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Brokantitin kristal yapısı, katmanlar halinde sülfat tetrahedronları ile kümelenmiş bakır-oksijen oktahedronların çift zincirleri tarafından oluşturulur. Bu yapıların anahtar özelliği sonsuz şeritler oluşturmak için kenar paylaşımlı bakır oktahedranın mevcudiyetidir. Brokantit içinde şeritler, kıvrımlı levhalar vermek için köşeler ile bir diğerine bağlanan çift zincirlerden oluşur. Brokantitin yapısındaki geçiş metal atomlarının varlığı minerallere manyetik özellikler katmaktadır (Vilminot *et al.* 2006).

Bir sonraki aşamada ise, sentezlenen bakır hidroksi sülfat, CuO'in hazırlanması için öncü olarak kullanılmıştır. Bu bağlamda, bakır hidroksi sülfatın termal bozunması, CuO kristal büyümesinde herhangi bir sınırlama veya yönlendirme aracı olmaksızın CuO yapılarının hazırlanması için kolay bir yoldur. Ayrıca farklı ısıtma hızlarında bakır hidroksi sülfatın termal bozunma kinetiği incelenerek bozunmanın hangi mekanizmaya göre yürüdüğü belirlenmiştir.

Bakır, cuprous (Cu_2O) ve cupric (CuO) oksitler gibi iki bilinen kararlı okside sahiptir. Bu iki bakır oksidin fiziksel özellikleri, onların farklı kristal yapıları, optik ve elektronik özelliklerinden dolayı farklıdır. Düşük maliyetli imalat ve iyi elektrokimyasal özellikler nedeniyle son yıllarda CuO üzerine yapılan çalışmalar büyük ölçüde artmıştır. Bakır oksit (CuO), (1,2-1,85 eV) aralığında bir bant aralığı ile özgün bir p-tipi yarı iletkenidir (Rahman 2011). CuO'in boyutu nano boyuta yaklaştığında Cu-O bağlarının iyonikliği artmaktadır. CuO'in bu özelliklerinden dolayı, elektrik, optik, kataliz, gaz sensörleri ve güneş pilleri uygulamaları için en iyi malzemelerden biri haline getirmektedir. Yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, mekanik mukavemet ve yüksek sıcaklık kararlılığı gibi

mükemmel özelliklere sahip olan bir dizi organik-inorganik kompozitin hazırlanmasında kullanılmaktadır (Zainelabdin 2012).

Ayrıca, CuO gibi geçiş metaloksit nanomalzemeler, kuantum boyut etkisi ve yüksek spesifik yüzey alanlarından ötürü özel fiziko-kimyasal özelliklere sahiptirler. CuO nano yapıları, yüksek yüzey alanı/hacim oranı nedeniyle yoğun araştırmalara teşvik edilmiştir. CuO nano yapıları, olağanüstü elektrokimyasal aktivitesi ve düşük potansiyellerde elektron transferini teşvik etme olasılığı nedeniyle algılama için iyi bir adaydır (Yuan *et al.* 2006; Li 2011).



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji: Nano boyuttaki yapıların veya üretilecek olan malzemelerin yapılarını, şekillerini, üretilmiş olan malzemelerin yüzeylerinin veya içyapılarının incelenmesi, nanometrik boyutta sistem ve aletlerin tasarımı, karakterizasyonu ve üretimi gibi tüm olayları kapsamaktadır. Bir kenarı 1-100 nm aralığında bulunan katı maddelerin bilimi ve mühendisliği olarak da adlandırabiliriz. Ancak nanoteknoloji yalnız nano boyutta bulunan maddelerle ilgilenmemektedir. Nanoteknoloji makro boyutta bulunan maddelerin bileşimi ve boyutlarının da kontrol edilebildiği, yeni yöntemlerin ve fonksiyonel maddelerin gelişmeleriyle de ilgilenir.

Nanoteknolojiyi bu kadar ilginç kılan unsur, malzemelerin makro boyutta davranışlarına karşın nano boyutta çok daha farklı davranışlarıdır. Bunlara bir örnek vermek gerekirse makro boyut olarak adlandırdığımız külçe altın başka maddelerle reaksiyona girmekten kaçınırken, nano boyutta bulunan bir altın partikül tam tersi bir şekilde reaksiyona girmektedir. Bu olayların tamamında insanoğlu için alternatif kullanım alanlarını belirlemek amacıyla malzemelerin nanoteknolojik olarak araştırılmasına ve uygulanma alanlarına yönelik çalışmalar başlatılmıştır (Enderby and Dowling 2004).

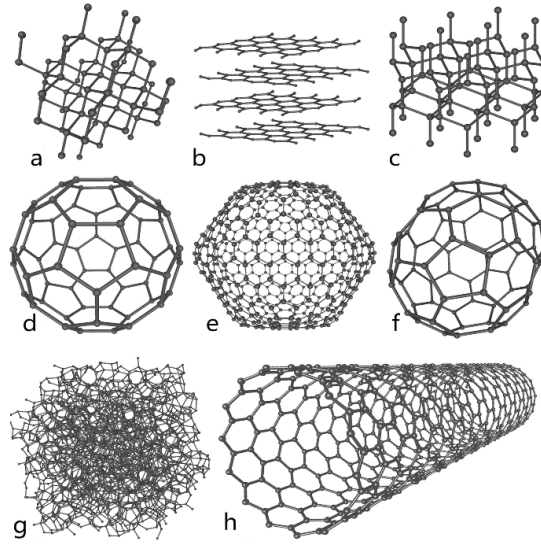
2.1.1. Nanoteknolojinin kapsamı

Nanoteknoloji, disiplinler arası bir bilim dalıdır. Nano boyutta bulunan malzemeler bir ya da daha fazla elementin birleşmesiyle oluşmaktadır. Oluşan bu malzemeler oluştuğu elementlerden farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir. Disiplinler arası bir bilim dalı olan nanoteknoloji genel olarak oluştuğu bilim dalları örnekleriyle aşağıdaki çizelgede belirtilmektedir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Nanoteknolojinin disiplinler arası bir bilim dalı olduğunun gösterimi (Erbilen 2010)

BİLİM DALI	ÖRNEK ÇALIŞMA ALANI
KİMYA	Katalizörler, Su tutmayan yüzeyler, Arıtma işlemleri, Katkı maddeleri
FİZİK	Süper iletken malzemeler
BİLGİSAYAR TEKNOLOJİLERİ	Kuantum bilgisayarlar, Süper boyutlu ve hızlı elektron spinning bellekler
ELEKTRONİK	Kuantum noktalar
MATEMATİK	Modellemeler
ECZACILIK VE TIP	Hastalık tanısı ve tedavisi
BİYOLOJİ	Biyosensörler
MALZEME BİLİMİ	Hafif ve güçlü malzemeler

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 2.1’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 2.1. Farklı şekillerdeki nanoyapılar (Erbilen 2010)

Çizelge 2.2’de nanomateryallere ait boyutlar ve bu boyut aralıklarındaki örnek materyaller gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. Nanomateryal çeşitleri (Biçer 2008)

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

2.1.2. Nanoteknolojinin avantajları

Nanoteknolojinin en büyük avantajı nanoboyutta makro boyuta göre farklı özellikler gösteren elementler yardımıyla gelişmiş veya tamamıyla yeni anlamda fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkân sağlanmasıdır.

Daha ucuz ve kolay nakliye, az malzeme kullanımı ve daha az enerji gibi kullanımda kolaylıklar sağlanmaktadır.

Nanoteknoloji sayesinde sanayi, bilişim ve sağlık sektöründe birçok yeni ürün keşfi olmasının yanı sıra günümüzün üretim süreçlerinin ve üretim yöntemlerinin değişme ihtimali bir gerçektir.

2.1.3. Nanoteknolojinin dezavantajları

Nanoboyutta bir mekanizmanın işlemesi için mutlaka dışarıdan enerji temin edilmelidir. Atomların tek tek dizilmesi çok uzun süreçlerden ve tecrübeye dayalıdır. Tek tek dizilen atomların stabilize sağlanması zordur.

Nanoboyutta araştırma ve üretim yapmanın dezavantajlarını sıralamak gerekirse:

- Sürtünme ve aşınma
- Atomik boyutta yapışma
- Kuantum etkisi
- Cihaz rijitleri
- Termal titreşimler
- Pozisyon bulma ve kontrol mekanizmaları

2.1.4. Metal hidroksi tuzlar

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

Tabakalı hidroksi tuzlarının hazırlanmasında çeşitli yöntemler vardır. Bunlardan, 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 tuzlar çöktürülmektedir. Termodinamik ve kinetik faktörler ürün bileşiminin oluşumunu ve stokiometriyi kontrol etmektedir. 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 (Ramesh 2015).

2.1.5. Bakır hidroksi sülfatlar

Bakır hidroksi sülfatlar, doğal şartlara maruz kalan bakır yüzeylerinin korozyon ürünleridir. Doğal bakır hidroksi sülfatlar esas olarak bakır içeren sülfürlerin oksidasyonu ile oluşur ve yapılarının temel özelliği kenar paylaşımli bakır oktahedraların varlığıdır. Geçmişte $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ genel olarak bakır içeren sülfidlerin istenmeyen bir oksidasyon ürünü olduğu düşünülmüş ve nadiren biyolojik ve elektrokimyasal olarak aktif olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, olumlu bir bakış açısı ile elektrot yüzeyindeki $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ nanoparçacıkları, dönüşümlü bakır iyonlarının elektrokimyasal oksidasyon veya indirgeme ile sürekli olarak geri

kazanıldığı hallerde, nihai heterojen kimyasal oksidasyon veya hedef materyallerin indirgenmesine aracılık edebilir.

Doğal bakır hidroksi sülfatlar antlerit $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ ve brokantit $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, sülfat bakır yatakları oksidasyon bölgesinin sülfat minerallerine aittir. Bunlar, sert konsantre oksitlenmiş cevherlerin bileşenleridir. Fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi hem modern madencilik endüstrisi hem de antlerit ve brokantitin ara ürün olduğu bakır içerikli malzemelerdeki korozyon prosesleri araştırmalarıyla ilgilidir (Bissengaliyeva *et al.* 2013).

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

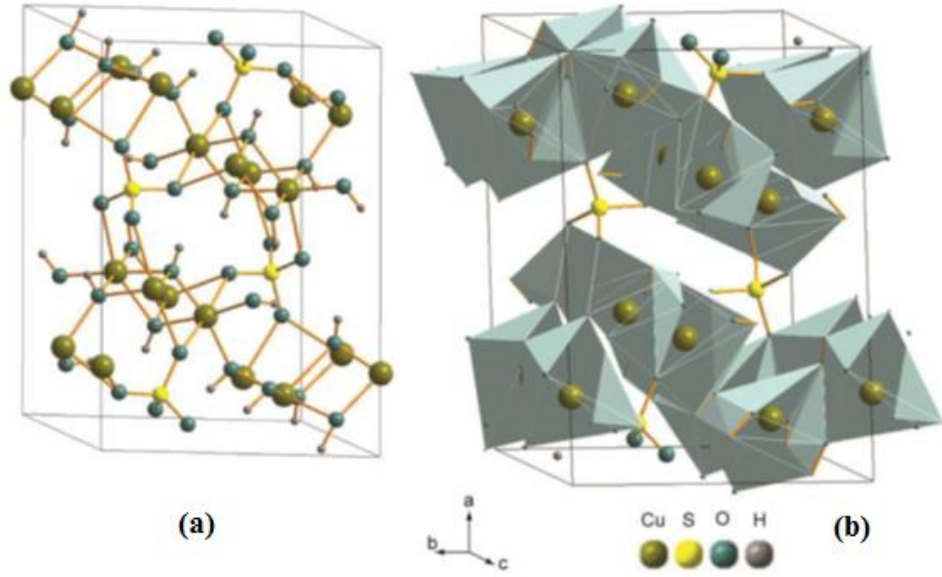
Sentetik kristaller antlerit $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ ve brokantit $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ belirli sıcaklıklarda sülfat ve hidroksitlerin stokiometrik karışımları ile sentezlenir. Üre hidrolizi ile çözüldüden homojen çöktürme, sülfat ve karbonat çözüldülerinin karışımının çöktürülmesi 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 paylaşımli çok yüzlülerin birleşimidir. Bu zincirlerdeki bakır halkalarının (Cu^{+2}) yönü ve tabakalar arasında ve içinde birleşmesinden dolayı bu bileşikler önemlidir.

Bakır iyonları ve bileşikleri su arıtımında, tarım ve tıp gibi farklı uygulamalarda antibakteriyal, 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 brokantit, antlerit, posnjakit ihtiva etmektedir ve son zamanlarda brokantit'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 atacamit (ortorombik), paratasamit (hegzagonal), botallakit (monoklinik) ve clinoatacamit (monoklinik) gibi kristal yapılarının dört tipine sahip olduğu bilinmektedir (Lee et al. 2007).

Fizikokimyasal özelliklerinin araştırılması, hem modern madencilik endüstrisi hem de antlerit ve brokantit ara ürünler olduğu bakır içeren materyallerde korozyon süreçlerinin araştırılması açısından büyük önem taşımaktadır.



Şekil 2.2. Bakır hidroksi sülfat $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brokantit)in (a) top ve çubuk ve (b) polihedron gösteriminin kristal yapısı (Zhao 2013)

Sülfat ve fosfat anyonları olan malzemelerin çok çeşitli yapısal düzenlemeler formunda olduğu bilinmektedir. Örneğin, doğal olarak oluşan $\text{M}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_n$ formundaki bakır hidroksisülfat mineralleri çeşitli genişletilmiş iskelet, tünel ve tabakalı yapılar içerisinde bulunur. Bu malzeme çoğunlukla, Özgürlük Anıtı'nda bulunanlar gibi patina tabakalarında yeşil rengi veren korozyon ürünleri ile ilişkilidir.

Brokantit, (100) düzlemine paralel kıvrımlı tabakalar oluşturmak için SO_4 tetrahedra ile bağlanmış $\text{Cu}(\text{OH})_4\text{O}_2$ ve $\text{Cu}(\text{OH})_5\text{O}$ oktahedradan oluşan, köşe ve kenar bağlantılı zincirli bir tabaka tipi sülfat minerali olarak sınıflandırılır. Brokantit mineralleri tipik olarak, bu katmanlar arasında oluşan zayıf apikal Cu-O bağları ve bu katmanlar arasında oluşan H bağları nedeniyle (100) düzlemlerinde bölünme gösterirler (Şekil 2.1). Brokantitin a-yönünde yayılan düzlemleri sülfat iyonları gerektirirken, b ve c yönlerinde yayılanlar çift Cu polihedra zincirlerini büyütmek için hidroksit iyonları gerektirmektedir. Bu iki anyonun üretim ve ilave oranları yarışır ve kristalin şeklini belirler (Zhao 2013).

2.1.6. 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 yapamaz fakat p tipi metal oksit üzerinde n tipi oksit yarıiletken büyütülerek p/n heteroelektron yapmak mümkündür.

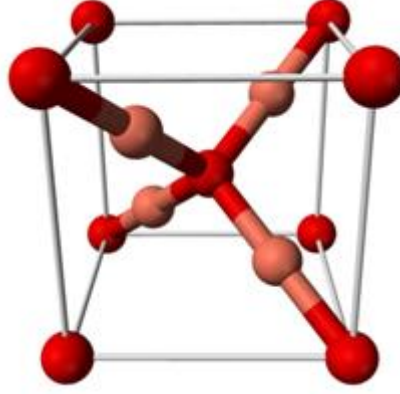
Metal oksit nanopartikülleri üzerine olan ilgi son zamanlarda oldukça fazladır. Bu ilginin sebebi bu partiküllerin katalizör, manyetik kayıt ediciler ve elektronik gibi farklı alanlarda potansiyel kullanım alanlarına sahip olmalarıdır. Birçok metal oksit nanopartikül arasından bakıldığında, CuO nanopartikülleri sahip oldukları üstün katalitik, optik, ve elektronik özelliklerden dolayı oldukça yoğun ilgi görmektedir. Ayrıca diğer metallerle de karşılaştırıldığında ucuz olması, kolay bulunabilir olması ve kullanım alanlarının geniş olması gibi avantajlarından ötürü nanoboyutlu bakır oksit partikülleri cazip hale gelmektedir (Kuş 2010).

2.1.7. Bakır oksit (CuO)

Bakır, cuprous (Cu_2O) ve cupric (CuO) oksitler gibi iki bilinen kararlı okside sahiptir. Bu iki bakır oksidin fiziksel özellikleri, onların farklı kristal yapıları, optik ve elektronik özelliklerinden dolayı farklıdır. Cu_2O , kırmızı veya sarı renkte olan, kristal yapısı kübik olan bir bileşiktir.

CuO monoclinic yapıda kristalleşir ve örgü parametreleri $a=4,684 \text{ \AA}$, $b=3,425 \text{ \AA}$, $c=5,129 \text{ \AA}$ ve $\beta=99,28^\circ$ 'dir. CuO 'in birim hücresi, yaklaşık olarak kare planar konfigürasyonda dört O^{2-} iyonu tarafından koordine edilen Cu^{2+} iyonlarını içerir (Şekil 2.3). Cu^+ iyonları orta yüz bölümünde bulunur ve O^{2-} iyonları vücut-merkezli alt-

tabakayı oluşturur. CuO siyah renkli, görünür bölgede kısmen saydam yapıya sahiptir ve yasak enerji aralığı değeri 1,3 ile 1,7 eV arasındadır (Hasançebi 2006).



Şekil 2.3. CuO'nun monoklinik kristal yapısı (Gençer 2009)

Son zamanlarda, yüksek sıcaklıkta süper iletkenlik, dar bant aralığı ve spin dinamikli elektron korelasyon etkileri gibi farklı fiziksel özellikler gösteren nano boyutlu CuO'ye 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 (CO+H₂O→CO₂+H₂) katalizör olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda gaz sensörleri ve termoelektrik malzemelerde de kullanılmaktadır (Bozkurt 2013).

CuO'yi aygıt uygulamalarında kullanmanın önemli avantajları, toksik olmaması ve bileşenlerinin bolca mevcut olmasıdır. Bakır oksit (CuO), (1.2-1.85 eV) aralığında bir bant aralığı ile özgün bir p-tipi yarı iletkenidir. Bu özellikler CuO'yi elektrik, optik, katalitik ve algılama uygulamaları için en iyi malzemelerden biri haline getirmektedir. CuO'deki Cu-O bağlarının yüksek iyonikliğinden dolayı, bu malzeme kataliz, gaz sensörleri ve güneş pilleri uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca, materyalin boyutu nano boyuta yaklaştığında Cu-O bağlarının iyonikliği artmaktadır. Bu özellik, CuO

nanomalzemelerinin nispeten geniş boyut oranı ile birleştğinde, gaz algılama ve tehlikeli kimyasalların bozunması için katalizör gibi uygulamalar için çok caziptir. Ayrıca yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, mekanik mukavemet ve yüksek sıcaklık kararlılığı gibi mükemmel özelliklere sahip olan bir dizi organik-inorganik kompozitin hazırlanmasında kullanılmaktadır (Zainelabdin 2012).

CuO gibi geçiş metaloksit nanomalzemeler, kuantum boyut etkisi ve yüksek spesifik yüzey alanlarından ötürü özel fiziko-kimyasal özelliklere sahiptirler. CuO nano yapıları, yüksek yüzey alanı/hacim oranı nedeniyle yoğun araştırmalara teşvik edilmiştir. CuO nano yapıları, olağanüstü elektrokimyasal aktivitesi ve düşük potansiyellerde elektron transferini teşvik etme olasılığı nedeniyle algılama için iyi bir adaydır (Li 2011). Bu özelliklerden hareketle pratik uygulamalarda asıl istenen şey CuO nanopartiküllerinin boyutunun ve morfolojisinin ayarlanarak fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrol altına alınmasıdır.

Yapılan çalışmada yarı iletken SnO₂ içine disperse edilmiş CuO nanopartiküllerinin H₂S gaz detektörlerinde kullanılan SnO₂'nin hassaslığını artırılabilceği belirtilmiştir. Bütün bu uygulamalar için CuO partiküllerinin boyutu, morfolojisi, aglomerasyon durumu ve spesifik yüzey alanı gibi parametreler çok önemlidir (Yuan *et al.* 2006).

2.1.8. CuO'in fiziksel özellikleri

CuO bulk maddesinin önemli özelliklerinden bazıları Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. CuO'in fiziksel özellikleri (Zaman 2012)

Özellik	Değer
Örgü yapısı	Monoklinik
Örgü parametreleri	a=4.68 Å b=3.42 Å c=5.13 Å
Yoğunluk	6.31 g/cm ³
Erime Noktası	1975°C
Dielektrik Sabiti	18.1
Yasak enerji band aralığı	1.21-1.85 eV

2.1.9. Bakır (II) oksit sentez yöntemleri

Bakır oksitin sentezi için birçok farklı yöntem geliştirilmiştir. Bunlar;

- Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemi
- Poliol Yöntemi
- Sprey Piroliz Yöntemi
- Sonokimyasal Yöntem
- Termal Parçalanma Metodu
- Kimyasal Çöktürme Yöntemi
- Sol-Jel Yöntemi
- Hidrotermal Yöntem

Ancak yukarıda belirtilen yöntemlerin çoğu organik çözücülerin kullanımı, uzun süre ve karmaşık ekipman ihtiyaçları gibi sınırlamalara sahiptir. Bu nedenle kimyasal çöktürme yöntemi daha çok tercih edilen bir yöntemdir (Sharma and Ghose 2014).

2.1.10. Kimyasal çöktürme yöntemi

Kimyasal çöktürme yöntemi basit bir işlem olması, az ekipman kullanımı, yüksek saflığa sahip ürünler elde etme, daha düşük maliyet, fiili üretim miktarı ve diğer karakteristik özellikleri kolaylaştırılmasından dolayı endüstriyel alanda en umut verici yöntemdir (Zhao *et al.* 2010).

İki solüsyonun reaksiyona 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 reaksiyonun homojen olması sağlanır ve elde edilen çökelti miktarı daha fazla olur. Proses yüksek ısıda yapıldığı takdirde kristaller daha büyük olur. Prensipde kristal gelişimi ve kristal morfolojisi; reaksiyon difüzyonu, aşırı doygunluk derecesi, 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).

2.1.11. Termogravimetri (TG)

En yaygın kullanılan termal analiz yöntemlerinden biri olan termogravimetri (TG); maddeye bir sıcaklık programı uygulanması sırasında maddede meydana gelen kütle değişiminin, sıcaklık ya da zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmesi esasına dayanır. Seçilen ısıtma programı gereği sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak madde kütlelerinde meydana gelen değişimin kaydedildiği diyagram; termoliz eğrisi, piroliz eğrisi, termogravimetrik eğri ve termogram gibi farklı terimler ile tanımlanmaktadır. Termogravimetrik eğri; başlangıç maddesinin, tepkime sonucu oluşan ara ve nihai ürün maddenin bozunma sıcaklığı, termal kararlı olduğu sıcaklık aralığı, kütle kaybı ve bileşimi hakkındaki bilgileri kapsar.

TG diyagramından olaylar her zaman net ve açık biçimde okunamayabilir. Basamaklı dehidrasyon tepkimelerinde olduğu gibi ardışık reaksiyonların gerçekleştiği sıcaklık aralığı çakışabilir ve örtüşen reaksiyonlar tek bir tepkime imiş gibi okunabilir. Bu tür reaksiyonları ayırt edebilmek için tepkimeye ait diferansiyel termogravimetri (DTG) termogramından yararlanılır. TG diyagramında zaman ya da sıcaklığın fonksiyonu olarak madde kütle (m) değişimi kaydedilirken, DTG diyagramında zaman veya sıcaklığın fonksiyonu olarak madde kütle kaybı değişim hızı ($\partial m / \partial t$) kaydedilmektedir. TG diyagramı birinci türevin alınması ile DTG diyagramı elde edilir. DTG diyagramında gözlenen pik alanı, ilgili sıcaklık aralığında gerçekleşen reaksiyondaki kütle değişim miktarı ile doğru orantılıdır ve yarı kantitatif analiz için kullanılmaktadır. DTG diyagramındaki pik maksimum noktası, kütle değişim hızının en büyük olduğu zamanı ve sıcaklığı göstermektedir (Wednall 1964).

Kütle değişimini temel alan TG ve DTG yöntem ve diyagramları kütle değişiminin gerçekleşmediği fiziksel veya kimyasal olayların açıklanmasında yetersiz kalmaktadır.

Kütle kaybının gerçekleşmediği olayların açıklanmasında yaygın kullanılan termal analiz yöntemi diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)'dir. TG diyagramında kütle kaybı gözlenmez iken DTA ve DSC diyagramlarında pik gözlenmesi maddede kütle değişimini gerektirmeyen genellikle katı-katı, katı-sıvı gibi bir faz dönüşüm olayının varlığını gösterir.

DTA yönteminde; seçilen örnek madde ile termal olarak inert olan referans madde önceden belirlenmiş aynı ısıtma programı ile ısıtılır, örnek madde sıcaklığı (T_o) ile referans madde sıcaklığı (T_r) sürekli olarak karşılaştırılır ve aralarındaki fark fırın sıcaklığı değişimine veya zamana karşı kaydedilir. Örnekte enerji tüketimi veya üretimini gerektiren bir olay gerçekleşmediği sürece inert madde ile örnek madde sıcaklığı arasında fark yoktur. Isıtma programı sürecinde artan fırın sıcaklığına bağlı olarak örnekte enerji üretimi veya tüketimini gerektiren bir olayın başlaması ile örnek madde sıcaklığı ile referans madde sıcaklığı arasında farklılaşma başlar. Cihaz termoçiftleri yardımı ile belirlenen örnek ve referans madde sıcaklıkları arasındaki fark değerleri $\Delta(T_o - T_r)$ cihaz amplifikatörü yardımı ile gerilim farkına (volt) çevrilir ve ısıtma programı gereği değişen fırın sıcaklığı değerinin fonksiyonu olarak kaydedilir. Duyarlılığı yüksek olan bu yöntem ile çok küçük sıcaklık farklılıkları dahi ölçülebilmekte ve çok az miktarda örnek ile çalışma yapılabilmektedir (Wednall 1964).

Yaygın kullanılan ve diyagramı DTA diyagramına oldukça benzeyen bir diğer termal analiz yöntemi diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemidir. DTA yönteminde olduğu gibi DSC yönteminde de seçilen örnek madde ile termal olarak inert olan referans madde önceden belirlenmiş aynı ısıtma programı ile ısıtılır. Örnekte enerji üreten veya tüketen bir olayın gerçekleşmesi ile örnek (T_o) ve referans madde (T_r) sıcaklıkları arasında farklılaşma meydana gelir. Örnek ve referans madde sıcaklıkları arasındaki farklılaşmayı gidermek ve aynı kılmak üzere sisteme bağlı elektronik devre aracılığı ile sıcaklığı düşük kalan örnek ve referans madde ünitesine ilave ısı enerjisi verilir. Seçilen sabit sıcaklık ve basınç altında örnek madde mutlak entalpisi (H_o) ile referans madde mutlak entalpisi (H_r) arasındaki fark, $\Delta(H_o - H_r)$ büyüklüğünün, aynı şartlarda elektronik devre aracılığı ile ilgili üniteye verilen q ek ısı enerjisi büyüklüğüne

eşit olması nedeniyle DSC diyagramı $[\delta q/dT]=[dH/dT]$ değişim değerinin sistem sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilmesi ile elde edilir.

DTA diyagramında olduğu gibi DSC diyagramında da oluşan pik alanı madde üzerinde gerçekleşen olay entalpi değişimi veya ısı enerjisi ile doğru orantılıdır. Oluşan pik başlangıç, bitiş ve tepe noktalarından yararlanılarak olay başlangıç, bitiş sıcaklık aralığı, olay pik sıcaklığı; pik alanından yararlanılarak ise olay entalpi değişimi veya ısı enerjisi büyüklüğü belirlenebilmektedir. Diyagramları oldukça benzeyen bu iki termal analiz yönteminden DSC yöntemi DTA yöntemine göre daha hassas olup çevre faktörlerinden daha az etkilenir. Diğer taraftan DTA yöntemi DSC yöntemine göre daha geniş çalışma sıcaklık aralığında kullanılabilmektedir.

2.1.12. Termogravimetrik analiz ölçüm metotları

Termogravimetrik Analiz, kontrollü bir atmosferde ve kontrollü bir sıcaklık programında herhangi bir numune kütlesinde meydana gelen değişimlerin sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak izlendiği bir tekniktir. Üç farklı sıcaklık programını esas alan termogravimetrik yöntemler şu şekilde sıralanabilir.

- **İzotermal termogravimetri** yöntemi sabit sıcaklıkta, kütle kaybının zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmesini temel alır.
- **Quasi izotermal termogravimetri** olarak adlandırılan termogravimetri yönteminde madde, sabit kütleye ulaşmaya kadar bir dizi farklı ısıtma programına tâbi tutulur.
- **Dinamik termogravimetri ya da izotermal olmayan termogravimetri** yönteminde ise maddeye, birim zamanda sabit bir sıcaklık artışı sağlayan ısıtma programı uygulanır ve madde kütlesinde meydana gelen değişimler sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilir.

İzotermal olmayan termogravimetri, ısıl bozunma reaksiyonlarının kinetiğini incelemek için geniş ölçüde uygulanan bir yöntemdir. Bu amaçla geliştirilmiş olan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

- Ağırlığın sıcaklıkla değişiminin doğrudan kullanıldığı integral yöntemler,
- Ağırlık değişim hızının kullanıldığı diferansiyel yöntemler,
- Ağırlık değişim hızındaki ikinci farkların göz önünde bulundurulduğu fark diferansiyel yöntemler,
- İlk hızlara uygulanabilen özel yöntemler,
- Lineer olmayan ısıtma hızının kullanıldığı yöntemler

Bunlar içinde en çok tercih edilen yöntemler integral ve diferansiyel yöntemlerdir.

Kinetik sonuçların değerlendirilmesinde en önemli noktalardan birisi ICTAC-2000 (11th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry) protokolü temel alınarak en basit ve en yaygın metotların kullanılmasına yöneliktir. Protokol gereğince herhangi bir modele dayanmayan (model-free) ve modele dayanan (model-fitting) ifadeleri kullanarak, termogravimetri (TGA), diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) gibi termal analiz yöntemleri aracılığıyla elde edilen verilerden kinetik parametrelerin (aktivasyon enerjisi, ön-üstel faktör ve reaksiyon modeli) güvenilir bir şekilde değerlendirilmesi için rehberlik sunmaktadır (Brown 2000; Maciejewski 2000; Vyazovkin *et al.* 2011).

Herhangi bir modele dayanmayan (model-free) metotlar, reaksiyon modeli seçmeden Arrhenius parametrelerini belirleyebilmektedir. Kinetik analizde elde edilen en önemli bilgi, dönüşüm oranına (α) karşılık aktivasyon enerjisinin (E) değişimini belirlemektir. Böylelikle çok basamaklı reaksiyonlar tanımlanabilmekte ve reaksiyon mekanizması hakkında bilgi elde edilebilmektedir.

2.1.13. Termogravimetri yöntemi ile kati faz tepkime kinetik parametrelerinin hesaplanması

Katı maddelerin termal değişmeye uğraması; biri diğerinden farklı mekanizmaya sahip ısı transferi, kütle transferi, adsorpsiyon, desorpsiyon, fiziksel veya kimyasal dönüşüm gibi birden fazla sayıda termodinamik olayı içermesi sebebi ile karmaşık olaylardır.

Belirtilen olay ve mekanizmalar da; ısıtma hızı, fırın atmosferi, sistemdeki örnek miktarı, parçacık boyutu, termal iletkenlik gibi işlevsel parametrelerden etkilenmektedir. Belirtilen faktörler nedeniyle katı madde değişimini ifade eden fiziksel veya kimyasal bir olay için genel bir eşitlik tanımlamak ve olay mekanizmasını aydınlatmak oldukça zordur (Yue *et al.* 1999; Baitalowet *al.* 1999). Katı maddede meydana gelen termal değişim mekanizmasını aydınlatmak için homojen reaksiyonların bilinen kinetik yaklaşımlarından yararlanılır. Sıvı, çözelti veya gaz gibi homojen fazda oluşan



Genel denklemi ile tanımlanan bir reaksiyon için hız ifadesi

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k \cdot (a - x)^n \quad (2.2)$$

bağıntısı ile tanımlanır. Bağıntıda bulunan k; reaksiyon hız sabiti, n; reaksiyon derecesi, a; tepkimeye giren maddenin başlangıç konsantrasyonu, x ise seçilen t zamanda reaksiyona giren reaktif konsantrasyonudur.

Benzer yaklaşım ile katı madde termal tepkimesi için hız ifadesi

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k \cdot f(\alpha) \quad (2.3)$$

bağıntısı yazılabilir. Bağıntıda yer alan α ; dönüşüm kütle kesri olup, w_i ; olay başlangıcında, w_t ; olayın t anında, w_s ise olay sonundaki örnek madde kütlesi olmak üzere aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$\alpha = \frac{w_i - w_t}{w_i - w_s} \quad (2.4)$$

Sıcaklığın fonksiyonu olan termal tepkime hız sabiti k Arrhenius eşitliği ile,

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (2.5)$$

ve sıcaklıktan bağımsız olan $f(\alpha)$ ise aşağıda verilen bağıntı ile tanımlanır.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.6)$$

(2.5) ve (2.6) denklemlerinin (2.3) no'lu denklemde yerine konulması ile aşağıdaki (2.7) nolu denklem elde edilir.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = A \cdot e^{-E/RT} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2.7)$$

Termal analiz yapılan örnekte lineer sıcaklık artışı sağlamak için programlanan ısıtma hızı;

$$\beta = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.8)$$

bağıntısının düzenlenmesi ile elde edilen $\partial t = [\partial T/\beta]$ eşitliğinin (2.7) denkleminde yerine konulması sonucu

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} \cdot \beta = A \cdot e^{-E/RT} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2.9)$$

temel bağıntı elde edilir. Elde edilen (2.9) nolu temel bağıntıdan çıkılarak kinetik parametrelerin belirlenmesinde pek çok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden uygulama pratikliği ve güvenilir sonuçlar elde edilmesi bakımından en çok tercih edilenleri; Kissinger-ba-Sunose (KAS) ve Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemleridir. Bu yöntemler aşağıda ayrıntılı bir biçimde ele alınarak incelenmiştir.

2.1.14. Nonizotermal çalışma

Eğer numune sıcaklığı kontrollü ve sabit bir ısıtma hızı ile değiştiriliyorsa herhangi bir t anındaki T sıcaklığı,

$$T = T_0 + \beta t \quad (2.10)$$

bağıntısından hesaplanmaktadır. Bu bağıntının diferansiyeli alınacak olursa

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (2.11)$$

(2.11) bağıntısı elde edilir.

(2.9) bağıntısı, (2.11) bağıntısı ile ilişkilendirilirse;

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.12)$$

Bağıntısı elde edilir.

(2.12) bağıntısının integrasyonu ile

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2.13)$$

bağıntısı elde edilir.

$$u = \frac{E}{RT} \quad (2.14)$$

dönüşümünün yapıldığı, (2.13) bağıntısının diferansiyeli alınacak olursa

$$dT = -\frac{E}{R} \frac{du}{u^2} \quad (2.15)$$

bağıntısı elde edilir. (2.15) bağıntısı (2.13) bağıntısında dT yerine yazılırsa

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \int_u^\infty \frac{\exp(-u)}{u^2} du = A\theta \quad (2.16)$$

$$\theta = \frac{E}{\beta R} p(u) \quad (2.17)$$

bağıntısı elde edilmektedir.(2.16) bağıntısının sağ teriminin kısmi integrasyonu alınacak olursa,

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \frac{\exp(-u)}{u^2} \left(1 - \frac{2!}{u} + \frac{3!}{u^2} - \dots\right) \quad (2.18)$$

bağıntısı elde edilmektedir. (2.13) bağıntısı yerine konduğunda

$$g(\alpha) = \frac{AR}{\beta E} T^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(1 - 2! \frac{RT}{E} + 3! \left(\frac{RT}{E}\right)^2 - \dots\right) \quad (2.19)$$

(2.19) bağıntısı elde edilir. Bu denklemin düzenlenmesi ile

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \left[\ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - 2! \frac{RT}{E} + 3! \left(\frac{RT}{E}\right)^2 - \dots\right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (2.20)$$

(2.20) bağıntısı elde edilmektedir.

$$1 - 2! \frac{RT}{E} + 3! \left(\frac{RT}{E}\right)^2 - \dots \cong 1 \quad (2.21)$$

Coats-Redfern yaklaşımı kullanılarak Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) tarafından önerilen bağıntı elde edilmektedir (Kissinger 1956; Akahira and Sunose 1965).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \ln g(\alpha) - \frac{E}{RT} \quad (2.22)$$

Farklı ısıtma hızları kullanılarak çizilen TGA diyagramlarından α 'nın sabit olarak seçildiği noktada $\ln(\beta/T^2)$ ile $1/T$ arasında çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır.

$$\ln p(u) = -5.331 - 1.052y \quad (2.23)$$

(2.23) bağıntısı ile verilen Doyle (1962) yaklaşımını kullanan Flynn-Wall-Ozawa (FWO) Yönteminde 1.11 bağıntısının integre edilmiş şekli

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln g(\alpha) - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (2.24)$$

kullanılmaktadır. Değişik sıcaklıklardaki eş dönüşüm değerleri kullanılarak (2.24) denkleminde göre $1/T$ değişimine karşı $\ln \beta$ değişim değerleri grafiği hazırlanır. Elde edilen doğrusal değişim grafiği eğimi $-1,05178 E/R$ olup tepkime aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır (Ozawa 1965; Flynn and Wall 1966).

Gerek KAS gerekse FWO yönteminde dönüşümü bilinen integral fonksiyon kullanılarak karşılaştırma yöntemi ile frekans faktörü ve kinetik model bağıntı bulunmaktadır.

2.1.15. $g(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasının tahmini

Katı-hal bozunma reaksiyonlarının mekanizmaları Ortega (1996) tarafından önerilen metotlardan tahmin edilmektedir. Herhangi bir metotla elde edilen aktivasyon enerjisi değeri alınarak reaksiyon mekanizması bulunabilir. (2.24) eşitliği yeniden düzenlenirse (2.25) eşitliği elde edilir.

$$\ln(g(\alpha)) = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 5,331 - 1,052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.25)$$

Katı hal bozunma reaksiyonları için farklı mekanizmalar denenerek elde edilen aktivasyon enerjileri, başka metotlarla elde edilen (KAS ya da FWO gibi) aktivasyon enerjisi ile karşılaştırılır. Çizelge 2.4’de katı hal bozunma reaksiyonları için mekanizmalar gösterilmektedir. Ortega metodunda $\ln g(\alpha)$ ’ya karşılık $1/T \cdot 1000$ grafiğinin eğimi $-1.052 \cdot E/R$ değerini verecektir. Bu grafiklerde R^2 değeri (korelasyon katsayısı) en yüksek olan mekanizma reaksiyon için yürütücü ya da kontrol edici mekanizma olarak kabul edilmektedir. Yürütücü mekanizma belirlenip aktivasyon enerji değeri (2.25) eşitliğinde yerine konularak $\ln(A)$ değeri hesaplanabilmektedir (Yorulmaz ve Atımtay 2009).

Katı hal bozunma tepkimelerinde yürütücü mekanizmalar; kimyasal reaksiyon, difüzyon, faz sınırı, ayrıca rastgele çekirdeklenme şeklinde sıralanabilirler (Ortega 1996).

Çekirdeklenme (A_n), katı bir reaktantın içinde yeni ve farklı bir ürünün oluşumu olarak tanımlanabilir. Reaktantın, ürün bileşenlerine dönüşümü ve ürün fazının kafes yapısındaki reaksiyona girmiş maddenin tekrardan kristallenmesi şeklinde gerçekleşebilir. Belki de birkaç adım gerektiren çekirdeklenme olayı, çekirdek büyüdükçe; reaksiyonun, reaktantın içine doğru ilerlemesiyle meydana geldiği aktif reaktant-ürün ara yüzeyinde oluşmaktadır.

Faz sınırı kontrollü reaksiyonlarda ise (R_n), reaksiyonun sabit bir hızdaki ara yüzün hareketi ile kontrol edildiği ve reaksiyonun neredeyse anında gerçekleştiği, böylece her partikülün yüzeyinin bir ürün tabakası ile kaplandığı varsayılır. Bu modele göre, reaksiyona girmemiş katı yüzey ile tamamen dönüştürülmüş bir kül tabakası arasındaki sınırda heterojen reaksiyonlar gözlenmektedir.

Katı hal reaksiyonu kimyasal reaksiyon kontrollü ise bu F_n şeklinde gösterilir ve her aktif bölgede eşit bir çekirdeklenme olasılığı vardır (Rey 1989).

Çizelge 2.4. Katı-hal bozunma reaksiyonları için mekanizmalar (Rey 1989)

Modeller	Sembol	$g(\alpha)$
Kimyasal kinetik		
1.Mertebe	F_1	$-\ln(1-\alpha)$
2.Mertebe	F_2	$(1-\alpha)^{-1}-1$
3.Mertebe	F_3	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$
Difüzyon		
Bir boyutlu difüzyon	D_1	α^2
İki boyutlu difüzyon	D_2	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D_4	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Etkileşim Geometrisi Fazlar arası sınırlayıcı yüzey reaksiyonu		
Tek boyutlu	R_1	α
İki boyutlu	R_2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Üç boyutlu	R_3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Rastgele çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi		
İki boyutlu	A_2	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$
Üç boyutlu	A_3	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$
Üssel çekirdeklenme		
$n=2$	P_2	$\alpha^{1/2}$
$n=3$	P_3	$\alpha^{1/3}$
$n=4$	P_4	$\alpha^{1/4}$

E_a yani aktivasyon enerjisi aktive edilen kompleksin titreşimlerinin frekansı (A) ve reaksiyon mekanizması ($g(\alpha)$) ile ilişkilidir. Belirlenen üçlülerin anlamlı bir şekilde yorumlanabilmesi, seçilen hız denkleminin proses mekanizmasının temel özelliklerini yeterince yakalayabilmesine bağlıdır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmektedir.

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
Bakır Sülfat Penta Hidrat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	%99.0-103.0	MERCK
Amonyak	NH_3	%99	MERCK
Hidroklorik Asit	HCl	%99	MERCK

3.2. Bakır Hidroksi Sülfat $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ Sentezi

Başlangıç maddesi olan 0,1M boraks ve öncü maddesi olarak 0,5M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Hazırlanan 0,1M boraks çözeltisinden 100 ml alınıp 250 ml’lik erlene konulduktan sonramanyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 60°C ’ye ısıtılmış ve çözelti pH’sı 10’a ayarlanmıştır. Daha sonra üzerine 80 ml 0,5M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ damla damla ilave edilerek 3 saat boyunca karıştırılarak reaksiyonun tamamlanması sağlanmıştır. 3 saat sonunda soğutulan karışım süzildükten sonra çökelti üzerinde kalan çözeltinin uzaklaştırılması için bir kaç kez damıtılmış su ve etanol ile yıkanarak etüvde 80°C ’de 8 saat kurutulmuştur.

3.3. Nano/Mikro Yapıların Karakterizasyonu

Kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenen bakır hidroksi sülfat ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) ve 600 ve 900°C ’de kalsine edilen CuO örneklerinin karakterizasyonları, X-Işını Toz Kırınımı

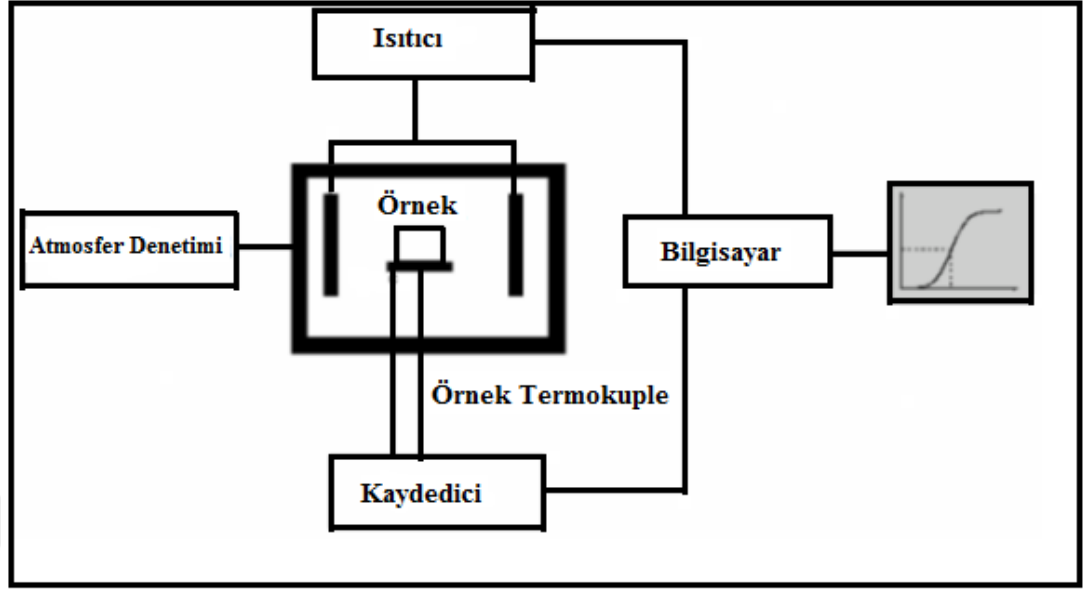
(XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ile ve bakır hidroksi sülfat ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$)'ın termal bozunma davranışı Termogravimetrik Analiz (TG/DTG) analizleri ile yapılmıştır.

3.3.1. Termogravimetrik analiz (TG/DTG)

En yaygın kullanılan termal analiz metotlarından biri olan termogravimetri; herhangi bir maddenin kontrollü bir sıcaklık programına (genellikle lineer ısıtma hızında) tabii tutulurken, sıcaklığın fonksiyonu olarak ağırlığının ölçülmesine dayanan bir tekniktir. Termogravimetri tekniğinde, örnek ısıtılarak bir termobalans yardımıyla numunenin aralığındaki değişim ölçülür; bu değişim sıcaklığa karşı kaydedilerek “ağırlık kaybı eğrileri” veya “termogram” denilen grafikler elde edilir. Deney aşamasında, numune belli bir atmosfer altında tutulmaktadır. Buradaki atmosfer ya oksitlenme özelliğini tayin etmek için oksijen gibi etkin bir gaz ya da deney koşulları altında maddeyi etkilemeyen bir gaz (örneğin azot) olabilir.

Ağırlık kaybı eğrileri; ağırlık ordinatta (ordinat boyunca ağırlık azalırken), sıcaklık (T) veya zaman (t) apsiste (soldan sağa artarak) olmak üzere kaydedilir. Bunlar tek bir ısıtma hızında kaydedilebildikleri gibi, birden fazla ısıtma hızında da kaydetmek mümkündür. Ağırlık kaybı eğrilerinin geometrik şekillerinden yararlanılarak incelenen madde hakkında birçok bilgi elde edilebilir. Bozunan maddenin, ara ve son ürünlerinin termal stabilitesi ve bozunma kompozisyonunda bazı fizikokimyasal verilerin elde edilmesi mümkündür. Eğer ölçülen özelliklerde anlamlı bir değişiklik söz konusuysa ancak kimyasal sistemi önemli ölçüde ilgilendiren yararlı bilgiler elde edilir (Earnest 1984).

Bakır hidroksi sülfat ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$)'ın termal davranışının incelenmesi için Netzsch STA 409 PC Luxx marka termogravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır. Analizler, 2,5-5-7,5 ve 10°C/dak ısıtma hızlarında 25–1000°C sıcaklık aralığında, 60 ml/dak akış hızıyla beslenen azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilmiştir.



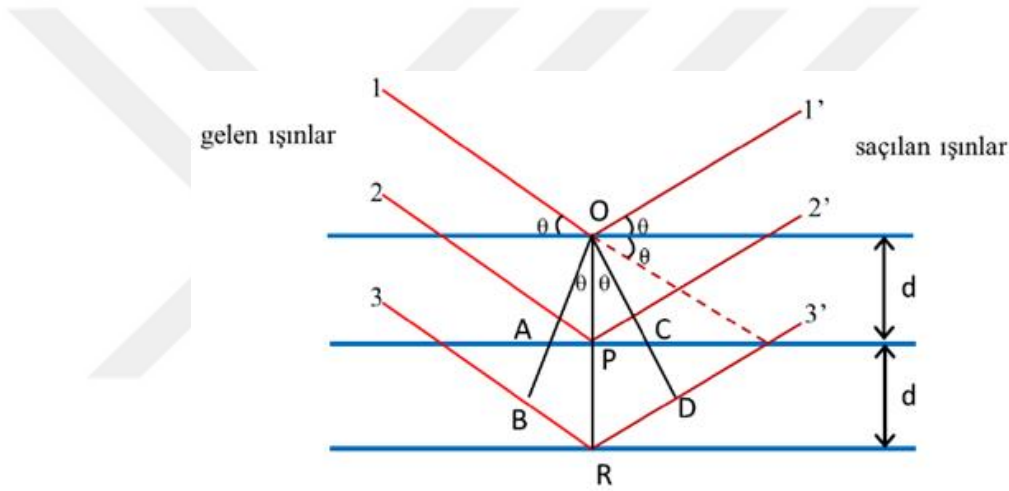
Şekil 3.1. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi

3.3.2. X-Işını kırınım cihazı (XRD)

X-ışını kırınımı, kristal malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan önemli bir yöntemdir. Bu yöntemle malzemenin kristal yönelimleri, kristal dizilişe sahip olup olmadığı, ortalama tanecik büyüklükleri, atomlar arasındaki boşluklar, kristal kusurları gibi bilgilere ulaşılabilir. Her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, aynı mertebedeki dalga boyuna sahip X-ışını dalgalarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır ve her bir kristal faz, X ışınları ile etkileştiğinde kendi yapısına özgü bir X-ışını kırınım deseni oluşur.

X-ışınları yüksek enerjili elektronların aniden yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen elektromanyetik dalgalardır. X-ışınlarının dalgaboyu $0,1^{\circ}\text{A}$ ile 100°A arasında değişir. Kristal yapı analizinde ise dalgaboyları $0,2^{\circ}\text{A}$ ile $2,5^{\circ}\text{A}$ olan X-ışınları kullanılır ve yapı tayininde kullanılan X-ışınları malzemeye zarar vermez (Birkholz 2006). X-ışınlarının dalga boyları atomik boyutlarla kıyaslanabilecek kadar küçüktür. X-ışınının dalga boyu kadar küçük olan nötron veya elektronun dalga boyları kullanılarak da kristalin yapısı hakkında bilgi elde edilebilir (Aybek 1996).

Kristal yapılarda X-ışını kırınımı, Bragg Kanunu ile açıklanır. İnce bir X-ışınları demeti bir kristal örgü düzlemi üzerine düzlemle bir θ açısı yapacak biçimde düşürüldüğünde, Huygens İlkesi gereği, kristaldeki atomların her biri, üzerlerine gelen dalga hareketi için yeni birer dalga merkezi görevi görürler. Böyle bir durumda, Şekil 3.2'de görüldüğü gibi, sayfa düzleminde yer alan ve gelme açısına eşit açılarla yansıyan ışınların, aynı fazda olmalarından birbirlerini destekledikleri gözlenir. Bu olaya, “Bragg Yansıması” denir. Birbirine paralel, ardışık örgü düzlemlerinin üzerinde yansıyan ışınların birbirlerini desteklemesi, aralarındaki yol farkının X-ışınlarının dalga boylarının tam katlarına eşit olması durumunda mümkündür (Karakız 2008).



Şekil 3.2.X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı

Ardışık iki örgü düzlemi üzerine, bu düzlemlerle θ açısı yapacak şekilde kırınıma uğrayan (1) ve (2) ışınları arasındaki yol farkı, kristal örgü sabiti d olmak üzere kristal düzlemlere gelen iki ışının birbirlerini destekleme şartı,

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

biçimde yazılır. Burada n , ($n=1, 2, 3, \dots$) kırınım mertebesini, λ ise bu mertebeye bağlı olarak belirli θ açıları altında yansıyan X-ışınlarının dalgaboyunu göstermektedir. θ ve λ 'nın bilinmesiyle, kristal örgü sabiti d kolaylıkla bulunabilir. Kristal kırınım örgüsünde, belirli bir λ , d ve n değerlerine karşı gelen, belirli ve bir tek θ değeri vardır

(Karakız 2008). Düzlemler arası mesafenin belirlenmesiyle atomların periyodik diziliminden oluşan kristal yapı hakkında bilgi edinilir (Aşar 2011).

Kübik bir yapı için düzlemler arası uzaklık örgü parametresine bağlı olarak aşağıdaki gibi verilir:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (3.2)$$

(hkl) kristal içerisindeki paralel düzlemleri temsil eden Miller İndisleri'dir. (3.1) ve (3.2) eşitliği birleştirildiğinde kübik kristallerde kırınımın gerçekleştiği açı ve kristal parametreleri arasındaki bağıntıya ulaşılır.

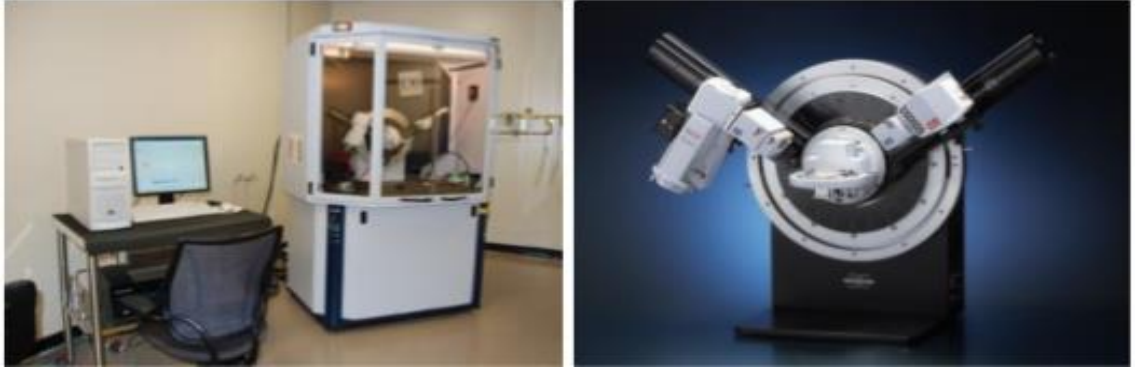
$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.3)$$

Kristalografik düzlemler (hkl) için Bragg şartları sağlandığında her bir düzlem bir ışık spotuyla temsil edilir.

1918'de Scherrer, küçük kristal boyutuna sahip yapıların XRD spektrumunun çizgi genişliğini artırdığını gözleyerek, genişlemeye bağlı olarak kristal boyutunu veren Scherrer denklemini elde etmiştir. Buna göre kristal boyutu:

$$D = \frac{\kappa\theta}{\beta\cos\theta} \quad (3.4)$$

olarak ifade edilir (Jones 1938). Denklemden D kristal boyutu, K genellikle küresel parçacıklar için 0.9 olarak alınan şekil faktörü, β pik yarı genişliğidir. Şekil faktörü, görüntü analizleri ve mikroskopide parçacık boyutundan bağımsız olarak parçacığın şeklini sayıca tarif eden ve ideal geometriden sapmanın ölçüsünü veren boyutsuz bir büyüklüktür. Şekil faktörü genellikle 0 ve 1 arasında normalize edilir ve 1'e eşitse, ideal durumu ya da daire, küre, kare ve küp gibi maksimum simetriyi temsil eder.

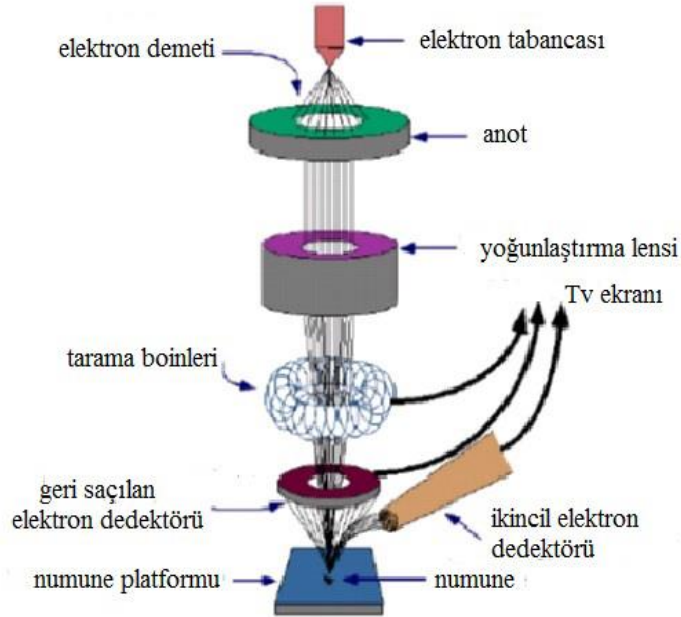


Şekil 3.3. XRD cihaz görüntüsü

Şekil 3.3'deki PANalytical Empyrean marka X-ray difraktometre (XRD) ile sentezlenen numunelerin difraksiyon pikleri belirlenmiştir. Ölçümler $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisi, mikro ve nanoyapıların morfolojisini yüksek çözünürlükte analiz etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Görüntü, odaklanmış bir elektron demetinin örnek yüzeyini taramasıyla şekillenir. SEM, elektron demetini oluşturmak için bir elektron tabancası, demeti örnek üzerine odaklamak için elektromanyetik lenslerden ve diyaframlardan oluşur. Elektron tabancasından yayılan elektronların yörüngesi manyetik alan üreten bobinlere uygulanan akımla ayarlanır ve örnekten yayılan elektronlar dedektörle toplanıp yükseltilerek görüntü oluşturulur (Aşar 2011). Şekil 3.4'de SEM'in yapısı görülmektedir.



Şekil 3.4. SEM cihazının temsili gösterimi (Aşar 2011)

En üstte bulunan elektron tabancasından yüksek sıcaklıklarda çıkan elektronlar, anot katot arasına uygulanan potansiyel farkla keV enerji mertebesinde hızlandırılır. Elektron demetinin yarıçapı büyüktür, bu nedenle elektromanyetik lensler ve diyaframlar örnek üzerinde 1-100 nm boyutunda bir spot oluşturmak için kullanılırlar. Elektronların aldıkları yol boyunca ortamdaki atomlardan saçılmasını engellemek ve elektron tabancası ile diğer bileşenlerin kirlenmesini önlemek için sistemin yüksek vakuma alınması gereklidir (Öztürk 2015).

SEM görüntüsünün oluşması, yüksek enerjili elektron demeti ile örneğin elastik ve inelastik etkileşimleri sonucu ortaya çıkan sinyallerin toplanmasına bağlıdır. Elektron demeti ve örneğin etkileşmesiyle birçok sinyal üretilir. Etkileşme hacmi, incelenen örneğin atom numarası, elektron demetinin hızlandırılması için uygulanan potansiyel fark ve elektron demetinin örnek üzerine geliş açısına bağlıdır.

SEM'de, bir elektron demeti bir numuneye çarptığında, çok sayıda sinyal üretilir. Algılanan sinyal, dedektör türüne bağlı olarak, numunenin yüzey topografyası görüntüsüne dönüştürülür veya bileşiminin araştırılması için kullanılır. Ayrıca, ikincil

elektron dedektörü kullanılır. İkincil elektronların 3-5 eV'luk tipik enerjileri vardır, sadece hızlanma voltajına ve yüzey yoğunluğuna bağlı olarak, materyal yüzeyinin nanometrelerindeki derinliğe göre kaçabilirler. İkincil elektronlar esasen, yüzey dokusunun, morfolojisinin ve pürüzlülüğünün görselleştirilmesi için kullanılır ve yüksek çözünürlüklü topografik bilgilere ulaşırlar (Amin 2012).



Şekil 3.5. SEM cihaz görüntüsü

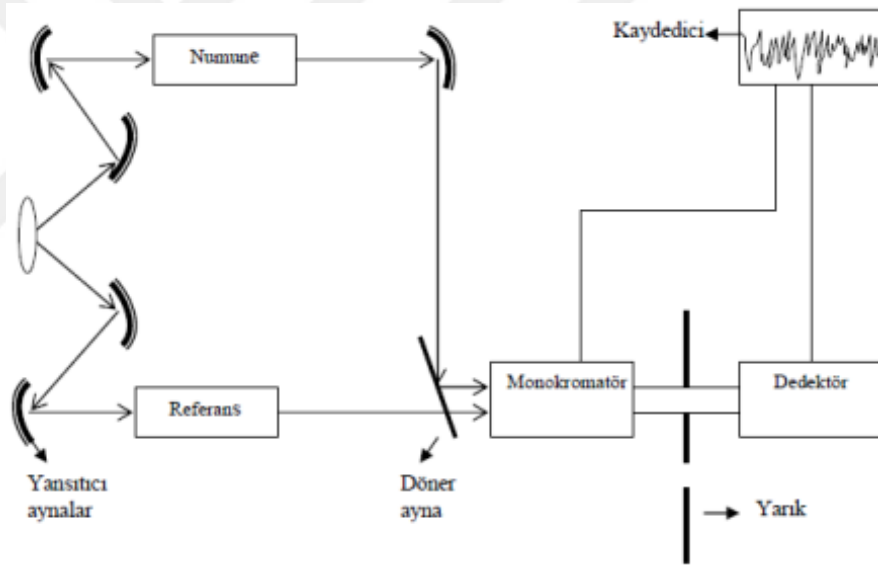
Numunelerin morfolojik ve topografik yapılarının tespit edilmesinde Şekil 3.5'deki Zeiss Sigma 300 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

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 ışıması 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 ışımadır. $0.8-2.5 \mu\text{m}$ ($12500-4000\text{cm}^{-1}$) 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 ışımının 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 3.6'da IR spektrometresinin şematik gösterimi verilmektedir (Hasançebi 2006).



Şekil 3.6. 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.

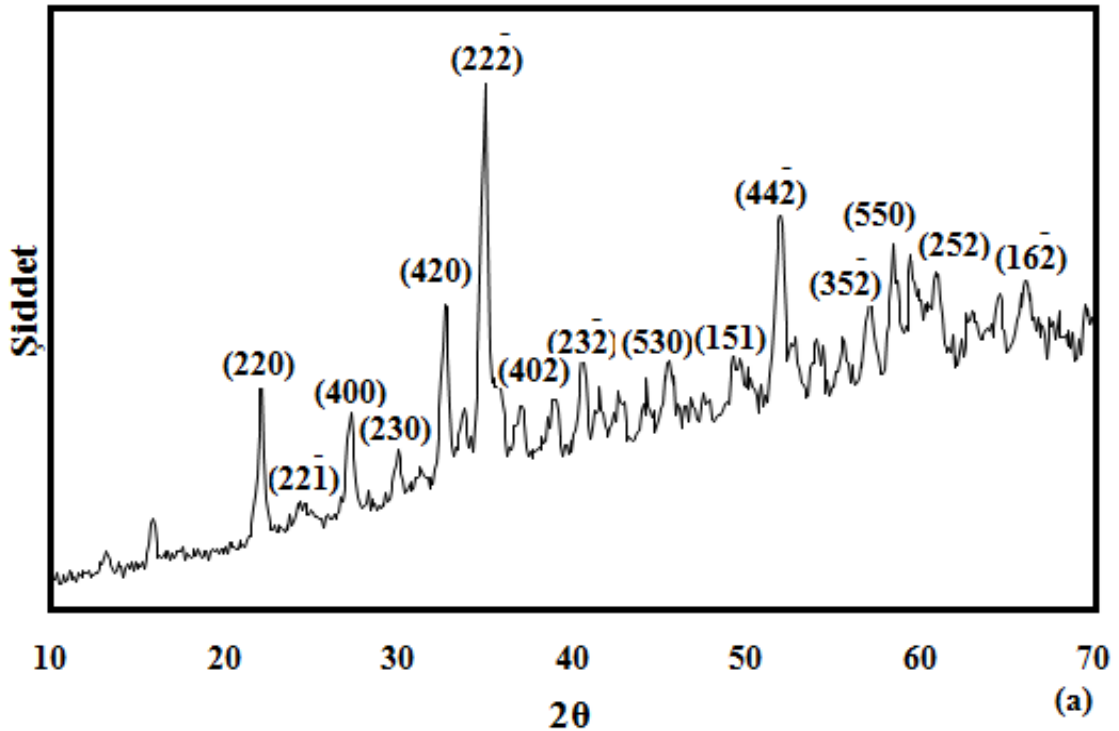
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Sentezlenen Örneklerin Karakterizasyonu

Yapılan çalışmanın ilk aşamasında kimyasal çöktürme metodu ile 60°C’de 0,5M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 0,1M Boraks kullanılarak bakır hidroksi sülfat ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$)’ın sentezlenmesinden elde edilen örneğin karakterizasyonu XRD, FTIR ve SEM analiz yöntemleri ile yapılmıştır.

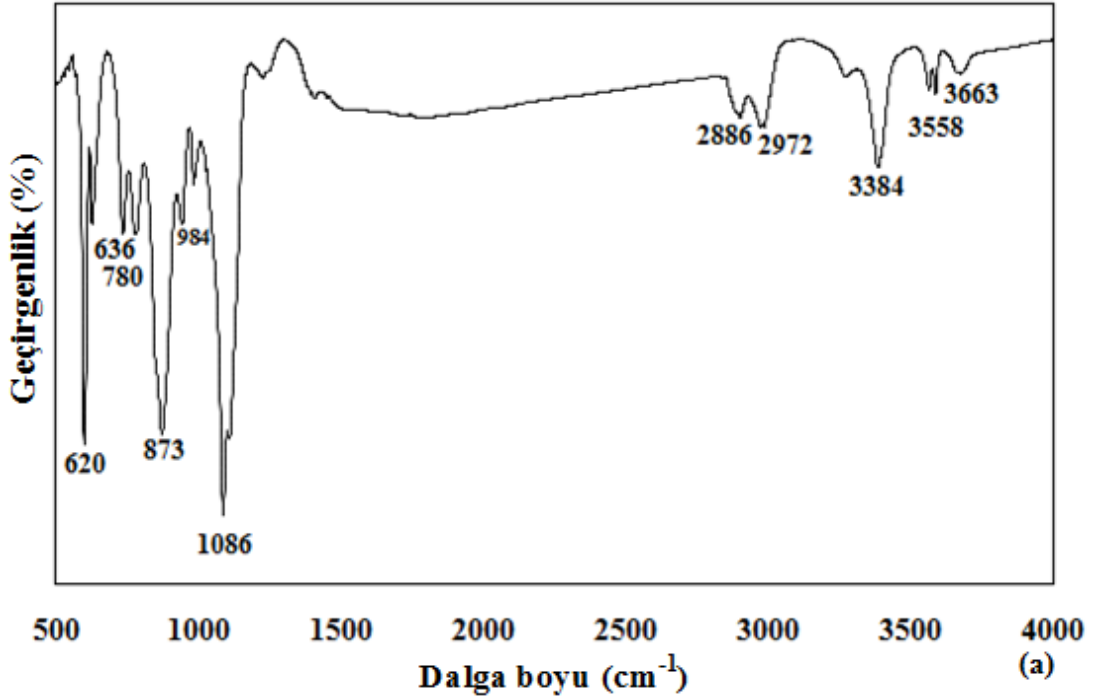
4.1.1. Sentezlenen örneğin XRD, FTIR ve SEM analiz sonuçları

Sentezlenen örneğin XRD spektrumları Şekil 4.1’de verilmiştir.



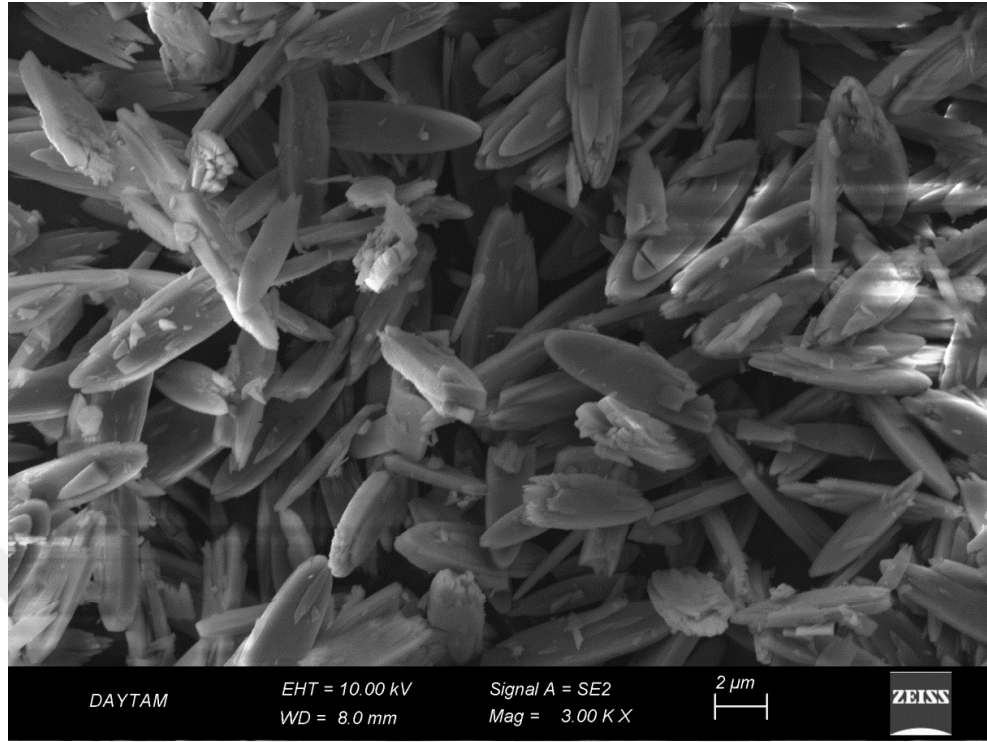
Şekil 4.1. 60°C’de kimyasal çöktürme yöntemi ile elde edilen ürünün XRD spektrumları

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 ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) (brokantit) (JCPDS No. 43-1458) pikleri ile uyumlu görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre boraksın hidrolizi sonucunda bakır borat yerine $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın elde edildiği görülmektedir. Koga (2008) tarafından yapılan çalışmada, bakır sülfat ve üre başlangıç maddeleriyle mikrodalga destekli hidrotermal metotla, Vilminot (2006) 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.



Şekil 4.2. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın FTIR spektrumları

Sentezlenen ürünün FTIR analizlerinde, 3663, 3558, 3384, 2972 ve 2886 cm^{-1} 'de görülen bantlar O-H gerilmesine aittir. 1086 ve 984 cm^{-1} 'de görülen bantlar asimetrik SO_4^{2-} yapısına ait S-O gerilmesi titreşim bantlarıdır. 873 ve 780 cm^{-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 geldiği Şekil 4.2'de görülmektedir.

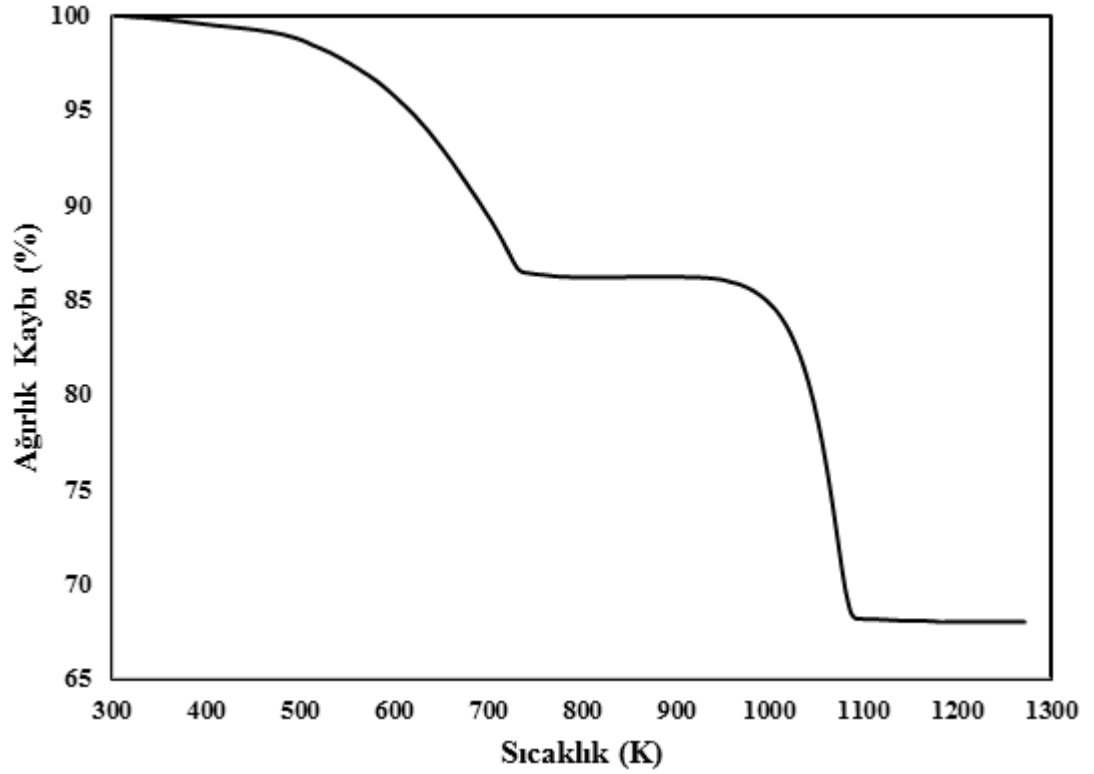


Şekil 4.3. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın SEM görüntüsü

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın yaklaşık 10 μm uzunluğunda, 2-3 μm genişliğinde 400-500 nm kalınlığında yassı iğ şeklinde (tabular spindle-like) morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Literatürde Liu (2012) tarafından yapılan çalışmada CuSO_4 ve üre maddeleri kullanılarak elde edilen $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın yapısının da bu çalışmada elde edilen yapılara benzer olduğu tespit edilmiştir.

4.1.2. Sentezlenen $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın TG analiz sonucu

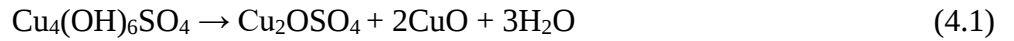
Başlangıç maddesi olarak CuSO_4 ve bazik ortam olarak boraks ortamında elde edilen örneğin termal analiz cihazında 298-1273 K aralığında 10 K/dk ısıtma hızında termal bozunması sonucunda elde edilen TG eğrisi Şekil 4.4'de görülmektedir.



Şekil 4.4. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın termal bozunmasından elde edilen TG eğrisi

Sentezlenen $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın TG analiz sonuçlarına bakıldığında sıcaklığın artışı ile iki basamaklı bir ağırlık kaybının meydana geldiği Şekil 4.4'de görülmektedir.

Literatüre göre (Liu *et al.* 2012) $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın bozunma reaksiyonları;

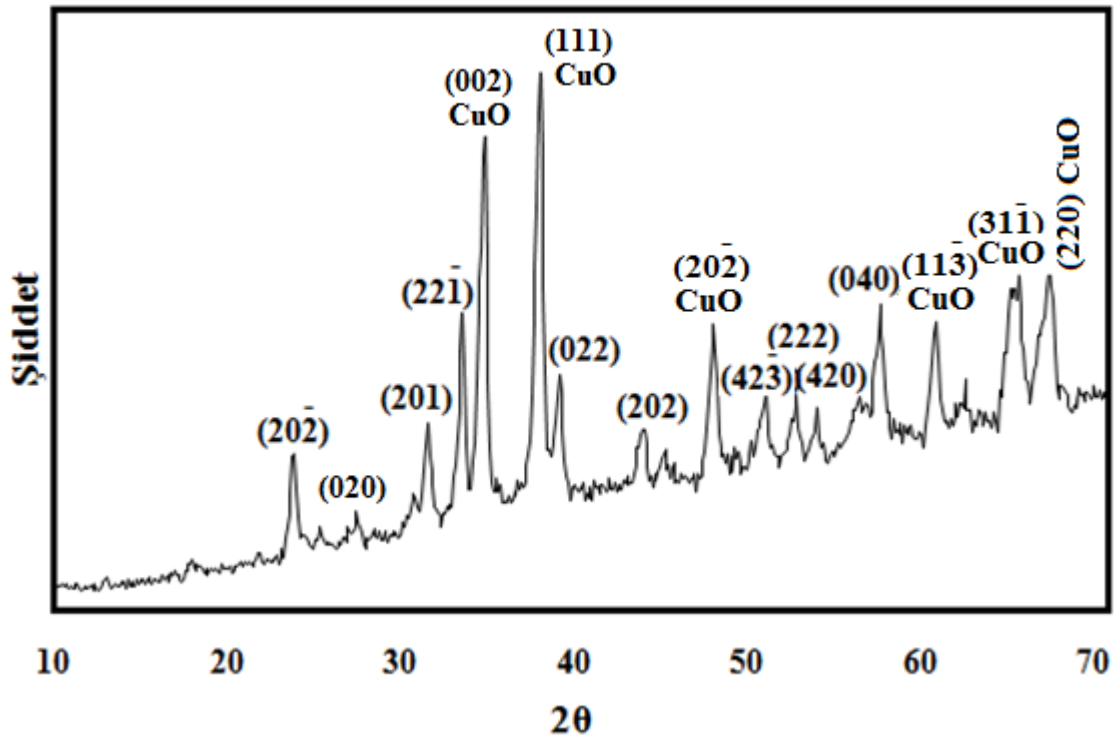


Yaklaşık olarak 298-730 K aralığında gerçekleşen ağırlık kaybının (4.1) eşitliğinde verildiği gibi $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın yapısında bulunan suyun ortamdan uzaklaşması sonucu Cu_2OSO_4 ve CuO 'ın olduğu dehidratasyon basamağı ve 950-1100 K arasında gerçekleşen ağırlık kaybının ise Eşitlik 4.2'de verildiği gibi SO_3 'ün ortamdan ayrılması

ile tamamen CuO 'e dönüştüğü desülfatasyon basamağından meydana geldiği görülmektedir.

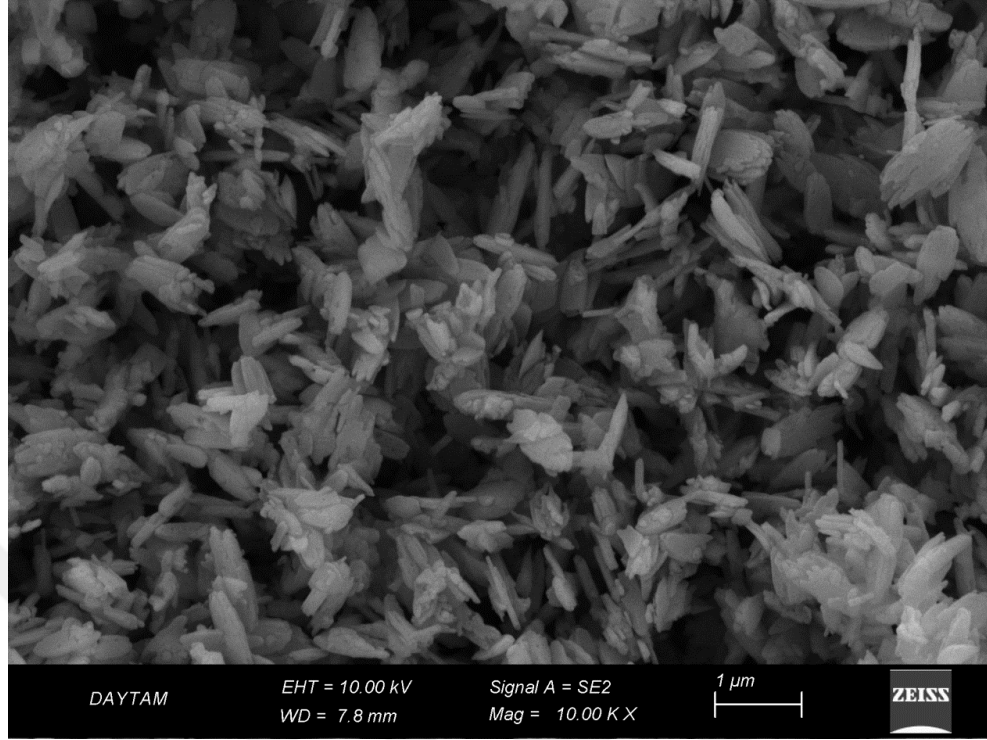
4.1.3. 873 K'de kalsine edilen ürünün karakterizasyonu

TG diyagramına göre birinci basamağın bozunması sonucu (dehidratasyon) elde edilen örneğin karakterizasyonu XRD ve SEM analiz yöntemleri ile yapıldı.



Şekil 4.5. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın 873 K'de kalsinasyonu sonucunda elde edilen örneğin XRD spektrumları

873 K'de kalsinasyonu sonucunda örneklerin yapısının önemli bir şekilde değiştiği ve monoklinik (Cu_2OSO_4) (dolerophanit) (JCPDS No. 46-0005) ve CuO (JCPDS No. 44-0706)'e dönüştüğü Şekil 4.5'de XRD sonuçlarında görülmektedir.

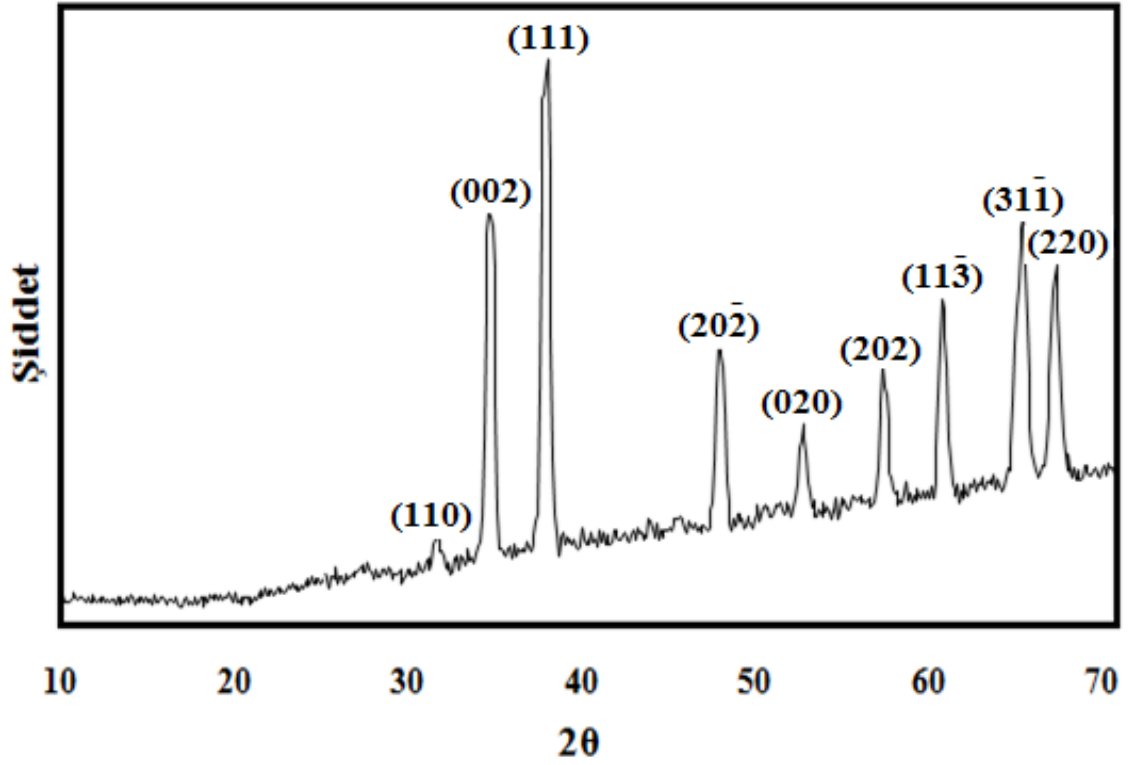


Şekil 4.6. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın 873 K'de kalsinasyonu sonucu elde edilen örneğin SEM görüntüsü

Bakır hidroksi sülfatın bünyesinden suyun ayrılması ile yassı iğ şeklindeki yapılarının deforme olduğu ve çiçek benzeri (flower-like) yapılara dönüştüğü Şekil 4.6'da gözlemlenmektedir.

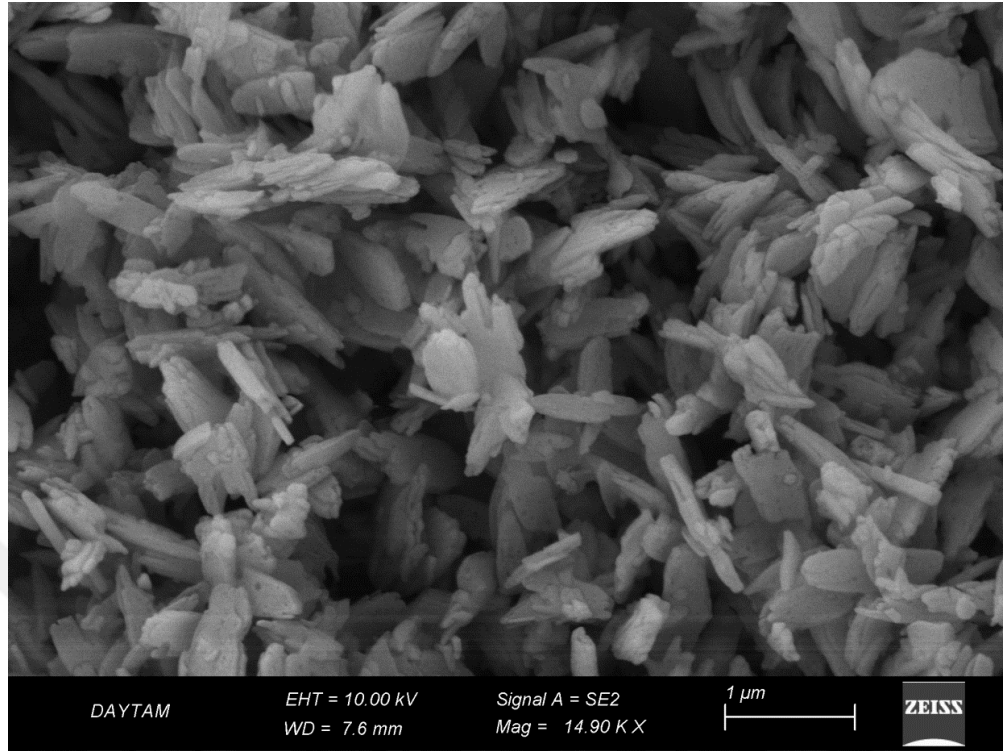
4.1.4. 1173 K'de kalsine edilen ürünün karakterizasyonu

TG diyagramına göre ikinci basamağın bozunması sonucu (dehidroksilasyon) elde edilen örneğin karakterizasyonu XRD ve SEM analiz yöntemleri ile yapıldı.



Şekil 4.7. 1173 K’de kalsinasyon sonucunda elde edilen örneğin XRD spektrumları

1173 K’de kalsinasyonu sonucunda örneğin tamamen CuO’e (JCPDS No. 44-0706) dönüştüğü ve diğer ürünlerin oluşmadı, Şekil 4.1’de XRD sonuçlarında görülmektedir.



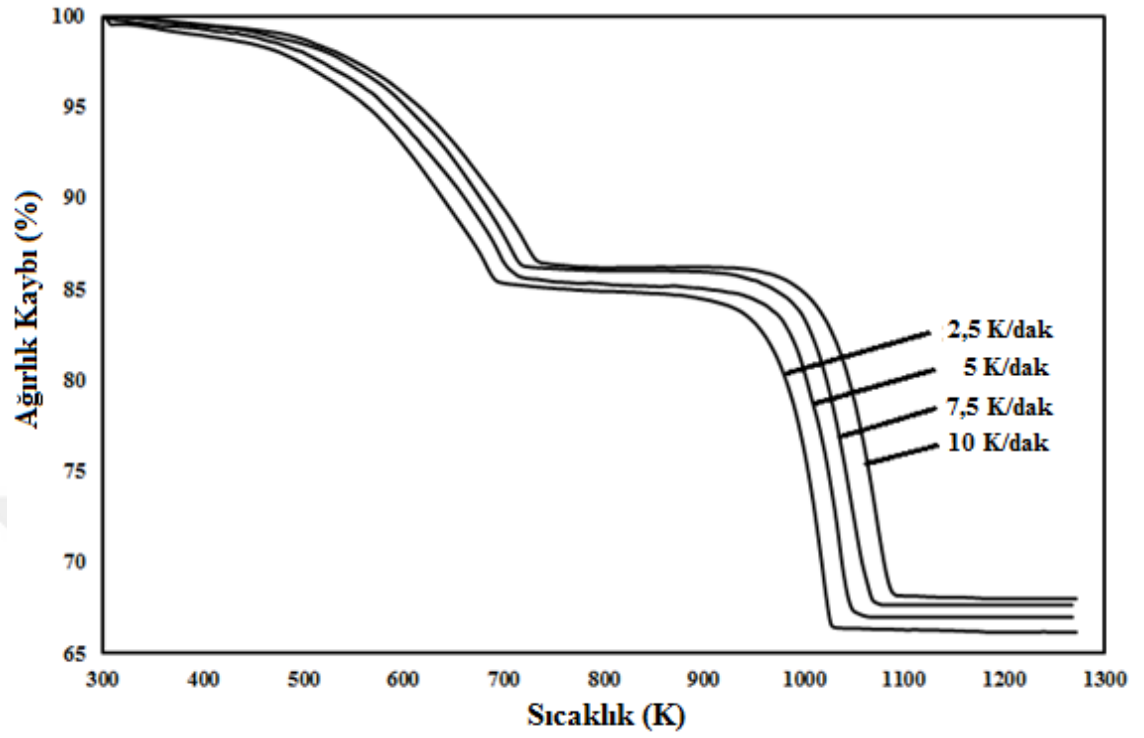
Şekil 4.8. 1173 K’de kalsinasyon sonucu elde edilen örneğin SEM görüntüsü

Şekil 4.8’de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon sonucunda sinterlenmenin etkisi ile taneciklerin birbirlerine yapıştığı ve yine çiçek benzeri (flower-like) yapının korunduğu görülmektedir.

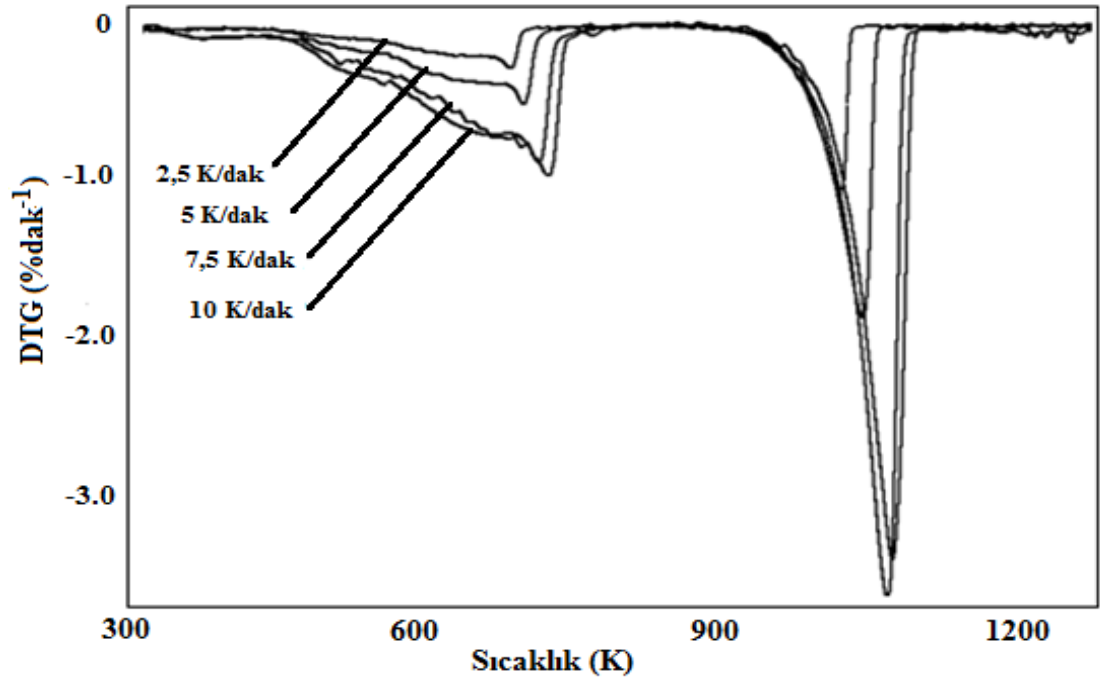
4.1.5. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ’ın termal bozunma kinetiği

TG çalışması, kinetik parametrelerin dönüşüm üzerindeki gelişimini izlemek için farklı ısıtma hızlarında elde edilen ağırlık kaybı eğrilerini içeren bir kinetik analizden ibarettir.

Başlangıç maddesi olarak CuSO_4 ve bazik ortam olarak boraks ortamında elde edilen örneğin termal analiz cihazında 298-1273 K aralığında 2.5, 5, 7.5 ve 10 K/dk ısıtma hızlarında termal bozunması sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 4.9 ve 4.10’da görülmektedir.



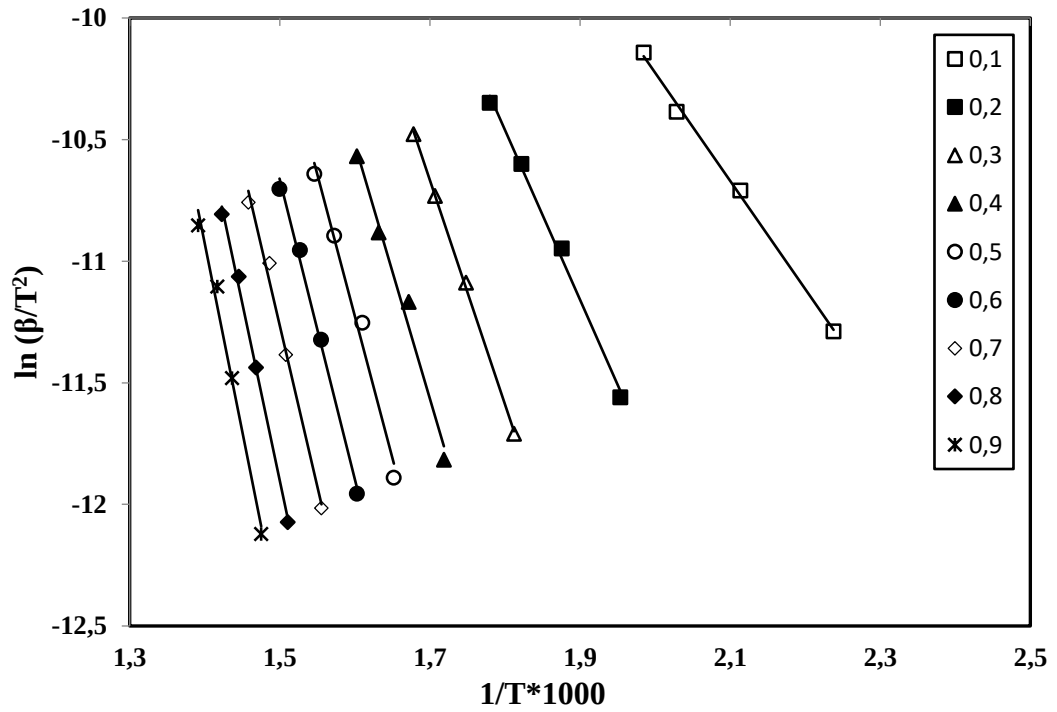
Şekil 4.9. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın termal bozunmasında farklı ısıtmalar için elde edilen TG eğrileri



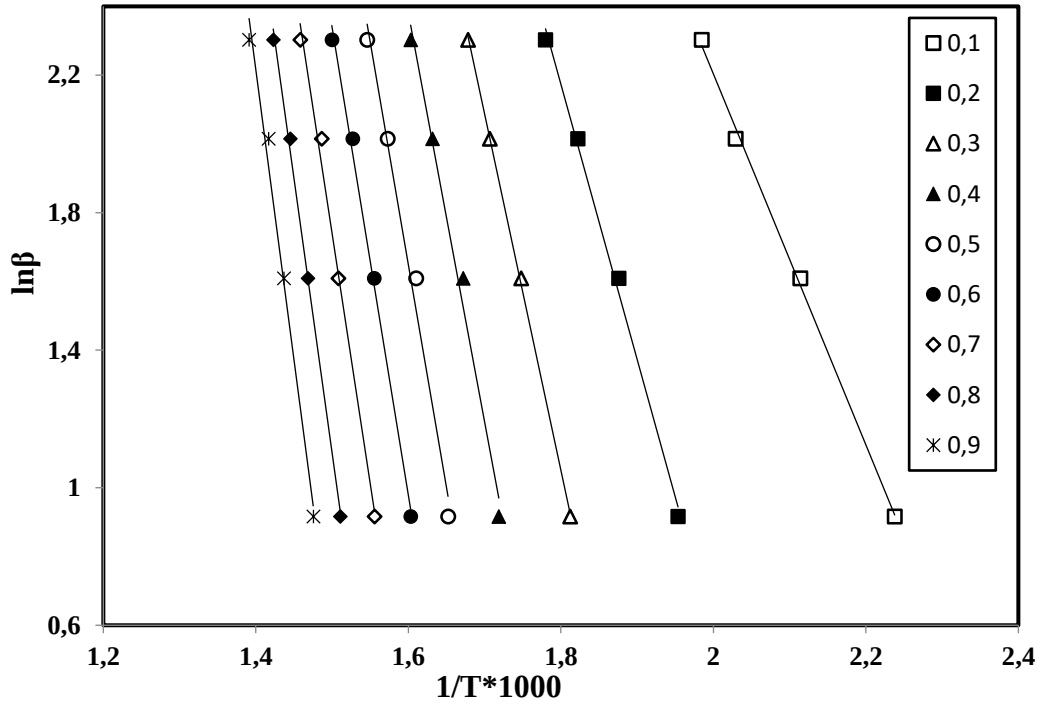
Şekil 4.10. $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın termal bozunmasında farklı ısıtmalar için elde edilen DTG eğrileri

Şekil 4.9’da TG eğrilerinde görüldüğü gibi ısıtma hızlarının artışı ile bozunmaların daha yüksek sıcaklık bölgelerine doğru kaydığı tespit edilmiştir. Bu durum DTG eğrilerinde de daha belirgin bir şekilde Şekil 4.10’da görülmektedir.

I. Bölge için her sıcaklıkta dönüştürülen (α) fraksiyon değerleri, TG verilerinden hesaplanmıştır. Bu değerler, kinetik parametrelerin hesaplanması için KAS ve FWO yöntemlerinde kullanılmıştır.



Şekil 4.11. KAS yöntemi ile I. bölgede dönüşüm fraksiyonu (α) değerlerinde bozunma sıcaklığı değişimleri



Şekil 4.12. FWO yöntemi ile I. bölgede dönüşüm fraksiyonu (α) değerlerinde bozunma sıcaklığı değişimleri

Çizelge 4.1. I. Bölgede bakır hidroksi sülfatın bozunmasında KAS ve FWO yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve korelasyon katsayısı (r^2)

KAS Metod			FWO Metod	
α	E_a (kJmol ⁻¹)	r^2	E_a (kJmol ⁻¹)	r^2
0,1	36,97	0,9976	40,51	0,9984
0,2	58,03	0,9957	60,11	0,9963
0,3	76,59	0,9953	77,82	0,9995
0,4	87,06	0,9817	89,35	0,9888
0,5	96,92	0,9843	97,31	0,9870
0,6	102,42	0,9948	102,23	0,9958
0,7	109,94	0,9908	109,31	0,9925
0,8	121,43	0,9968	119,96	0,9974
0,9	128,54	0,9872	126,62	0,9893
Ortalama	90,88		91,47	

KAS yöntemi (Eşitlik (2.22)) kullanılarak, dönüştürülen fraksiyonun (α) 0,1 ve 0,9 değerleri arasında $\ln (\beta/T^2)$ grafiğine karşı $1000/T$ grafiğinin eğiminden ($-E/R$) aktivasyon enerjileri hesaplandı (Şekil 4.11). Ayrıca FWO yöntemi (Eşitlik (2.24)) kullanılarak, dönüştürülen fraksiyonun (α) 0,1 ve 0,9 değerleri arasında $\ln \beta$ grafiğine karşı $1000/T$ grafiğinin eğiminden ($-E/R$) aktivasyon enerjileri hesaplandı (Şekil 4.12). Bakır hidroksi sülfatın bozunmasında I. bölge için ortalama aktivasyon enerjisi KAS yönteminden 90,88 kJ/mol ve FWO yönteminden 91,47 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemle elde edilen değerlerin birbirine yakın olduğu gözlenmektedir. Hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve korelasyon katsayıları (r^2) Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

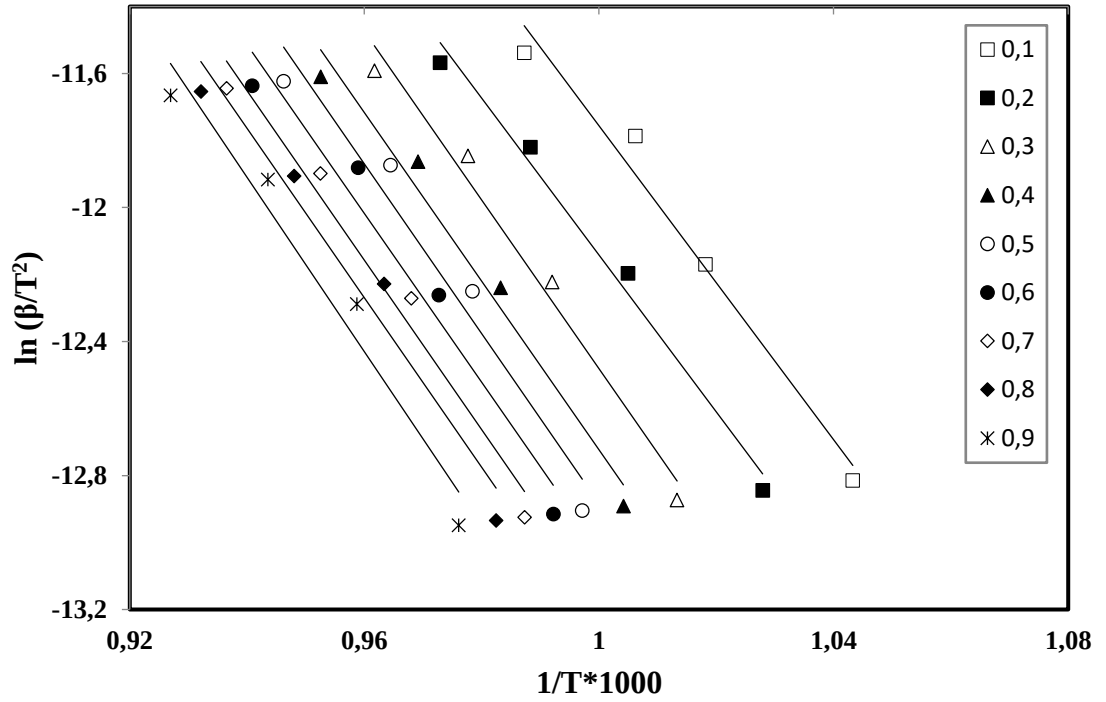
Çizelge 4.2. Bakır hidroksi sülfatın 2.5, 5, 7.5 ve 10 K/dak ısıtma hızlarında I. Bölge için farklı katı hal mekanizmalarından elde edilen aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Sembol	G(α)	E _a (Kj mol ⁻¹)			
			$\beta= 2.5$	$\beta= 5$	$\beta= 7.5$	$\beta= 10$
Kimyasal reaksiyon (birinci mertebe)	F ₁ , A ₁	$-\ln (1-\alpha)$	32,67	36,83	40,60	41,89
Kimyasal reaksiyon (ikinci mertebe)	F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$	44,18	49,95	55,11	56,92
Kimyasal reaksiyon (üçüncü mertebe)	F ₃	$[(1-\alpha)^{-2} -1]/2$	58,34	66,10	72,98	75,43
Bir boyutlu difüzyon	D ₁	α^2	48,57	54,58	60,10	61,94
İki boyutlu difüzyon	D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	53,23	59,87	65,96	67,99
Üç boyutlu difüzyon (Ginstling-Brounshtein eşitliği)	D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	55,15	62,06	68,38	70,50
Büzülmüş geometri şekli (silindirik simetri)	R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	28,10	31,62	34,85	35,93
Büzülmüş geometri şekli (küre simetri)	R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	29,53	33,26	36,65	37,80
İki boyutlu nükleasyon ve büyüme (n=2)	A ₂	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	16,33	18,42	20,30	20,94
Üç boyutlu nükleasyon ve büyüme (n=3)	A ₃	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	10,89	12,28	13,53	13,96
Mamplé güç kanunu (n = 1/2)	P ₂	$\alpha^{1/2}$	12,03	13,64	15,03	15,48
Mamplé güç kanunu (n = 1/3)	P ₃	$\alpha^{1/3}$	8,09	9,10	10,02	10,32
Mamplé güç kanunu (n = 1/4)	P ₄	$\alpha^{1/4}$	6,07	6,82	7,51	7,74

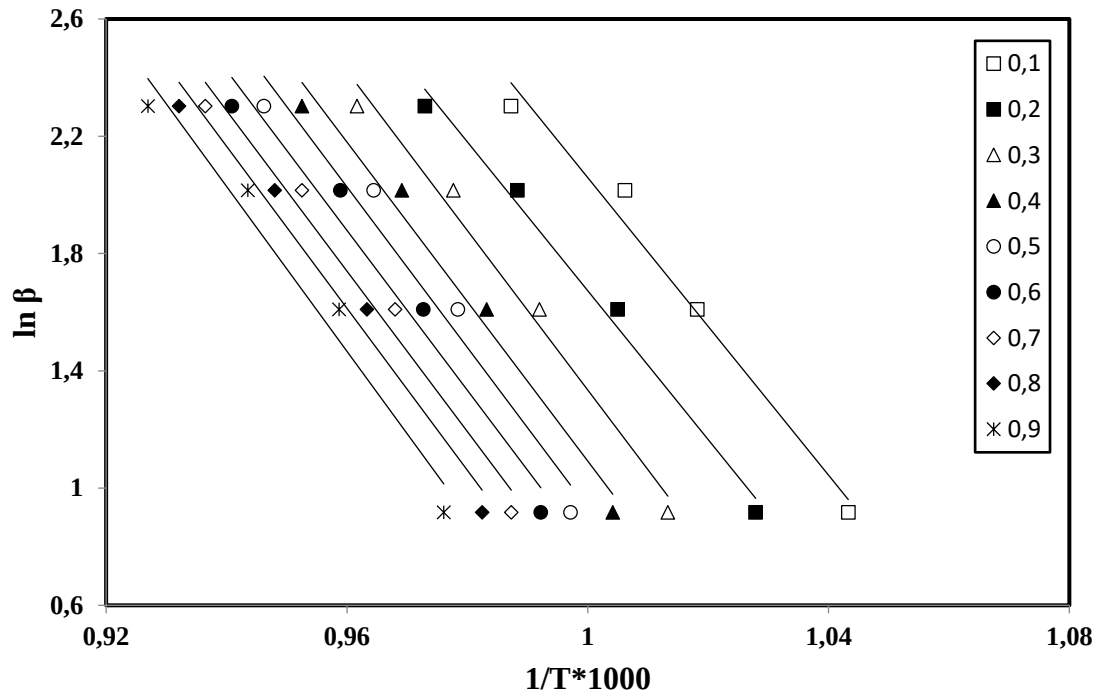
Reaksiyonların mekanizması, Ortega tarafından önerilen yöntemden tahmin edilmektedir. Reaksiyon mekanizmasını tahmin etmek için Eşitlik(2.25)'in düzenlenmiş hali olan Eşitlik (4.3) kullanılmıştır.

$$\ln g(\alpha) = \ln \left(\frac{AE}{\beta R} \right) - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (4.3)$$

Katı hal reaksiyonları için bazı önemli mekanizmaların $g(\alpha)$ yaygın formları Çizelge 4.2'de verilmiştir. $G(\alpha)$ değerleri, $\ln(g(\alpha))$ 1000/T'ye karşı, farklı β değerleri için çizilerek, 13 farklı $g(\alpha)$ için aktivasyon enerjileri eğimden hesaplanmıştır. Böylece, farklı olası $g(\alpha)$ mekanizmalar için aktivasyon enerjileri elde edilmiştir. Aktivasyon enerjisinin bu değerleri, bakır hidroksi sülfatın termal bozunması için FWO yöntemiyle elde edilen ile aktivasyon enerjileri ile karşılaştırılarak, I. Bölge için reaksiyon mekanizması belirlenmiştir. $G(\alpha)$ mekanizması bilindiğinden, her α için değeri aktivasyon enerjileri Eşitlik (4.3)'de yerine yazılarak frekans faktörü $\ln(A)$ değeri elde edilmektedir. Buna göre I. Bölgede bir boyutlu difüzyonun (α^2) (D_1) kontrol edici mekanizma olduğu, aktivasyon enerjisinin $E_a = 56,30$ kJ/mol ve $\ln(A)$ değerinin 8,49 olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.13. KAS yöntemi ile II. bölgede dönüşüm fraksiyonu (α) değerlerinde bozunma sıcaklığı değişimleri



Şekil 4.14. FWO yöntemi ile II. bölgede dönüşüm fraksiyonu (α) değerlerinde bozunma sıcaklığı değişimleri

Çizelge 4.3. II. Bölgede bakır hidroksi sülfatın bozunmasında KAS ve FWO yöntemleriyle hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve korelasyon katsayısı (r^2)

KAS Metod			FWO Metod	
α	E_a (kJmol ⁻¹)	r^2	E_a (kJmol ⁻¹)	r^2
0,1	194,79	0,9764	200,54	0,9804
0,2	194,66	0,9869	200,64	0,9893
0,3	209,28	0,9814	214,96	0,9842
0,4	209,20	0,9772	215,01	0,9806
0,5	210,58	0,9583	216,44	0,9643
0,6	209,4	0,9621	215,51	0,9688
0,7	210,24	0,9727	216,29	0,9768
0,8	210,29	0,9601	218,36	0,9768
0,9	216,36	0,9595	222,28	0,9659
Ortalama	207,20		213,34	

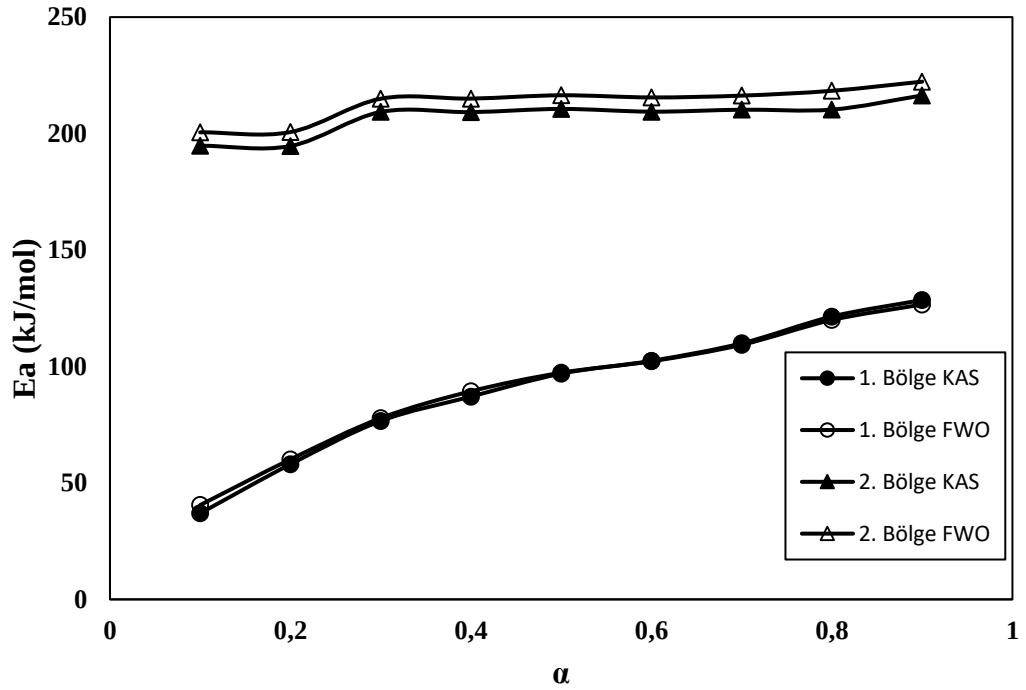
Aynı prosedürle, II. Bölge için her sıcaklıkta dönüştürülen (α) fraksiyon değerleri, TG verilerinden hesaplanmıştır. KAS yöntemi (Eşitlik (2.22)) kullanılarak, dönüştürülen fraksiyonun (α) 0,1 ve 0,9 değerleri arasında $\ln(\beta/T^2)$ grafiğine karşı $1000/T$ (Şekil 4.13) grafiğinin eğiminden ($-E/R$) aktivasyon enerjileri hesaplandı. Ayrıca FWO yöntemi (Eşitlik (2.24)) kullanılarak, dönüştürülen fraksiyonun (α) 0,1 ve 0,9 değerleri arasında $\ln \beta$ grafiğine karşı $1000/T$ (Şekil 4.14) grafiğinin eğiminden ($-E/R$) aktivasyon enerjileri hesaplandı. Bakır hidroksi sülfatın bozunmasında I. bölge için ortalama aktivasyon enerjisi KAS yönteminden 207,20 kJ/mol ve FWO yönteminden 213,34 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemle elde edilen değerlerin birbirine yakın olduğu gözlenmektedir. Hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) ve korelasyon katsayıları (r^2) Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

Katı hal reaksiyonları için bazı önemli mekanizmaların $g(\alpha)$ yaygın formları Çizelge 4.4'de verilmiştir. $G(\alpha)$ değerleri, Eşitlik (4.3)'teki $\ln(g(\alpha))$ $1000/T$ 'ye karşı, farklı β

değerleri için çizilerek, 13 farklı $g(\alpha)$ için aktivasyon enerjileri eğimden hesaplanmıştır. Böylece, farklı olası $g(\alpha)$ mekanizmalar için aktivasyon enerjileri elde edilmiştir. Aktivasyon enerjisinin bu değerleri, bakır hidroksi sülfatın termal bozunması için FWO yöntemiyle elde edilen ile aktivasyon enerjileri ile karşılaştırılarak, I. Bölge için reaksiyon mekanizması belirlenmiştir. G (a) mekanizması bilindiğinden, her α için değeri aktivasyon enerjileri Eşitlik (4.3)'de yerine yazılarak frekans faktörü $\ln(A)$ değeri elde edilmektedir. Buna göre II. Bölgede iki boyutlu nükleasyon ve büyümenin $(-\ln(1-\alpha)^{1/2})$ (A_2) kontrol edici mekanizma olduğu, aktivasyon enerjisinin $E_a = 198,33$ kJ/mol ve $\ln(A)$ değerinin 21,58 olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.4. Bakır hidroksi sülfatın 2.5, 5, 7.5 ve 10 K/dak ısıtma hızlarında II. Bölge için farklı katı hal mekanizmalarından elde edilen aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Sembol	G(α)	E _a (Kj mol ⁻¹)			
			$\beta = 2.5$	$\beta = 5$	$\beta = 7.5$	$\beta = 10$
Kimyasal reaksiyon (birinci mertebe)	F ₁ , A ₁	$-\ln(1-\alpha)$	370,19	412,21	397,00	407,25
Kimyasal reaksiyon (ikinci mertebe)	F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$	508,73	566,26	544,74	559,24
Kimyasal reaksiyon (üçüncü mertebe)	F ₃	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	679,96	756,62	727,33	747,02
Bir boyutlu difüzyon	D ₁	α^2	540,82	602,25	580,94	595,18
İki boyutlu difüzyon	D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	595,82	663,52	639,72	655,69
Üç boyutlu difüzyon (Ginstling-Brounshtein eşitliği)	D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	618,69	689,00	664,11	680,83
Büzülmüş geometri şekli (silindirik simetri)	R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	315,57	351,42	338,70	347,26
Büzülmüş geometri şekli (küre simetri)	R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	332,68	370,47	356,97	366,06
İki boyutlu nükleasyon ve büyüme (n=2)	A ₂	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	185,09	206,10	198,50	203,63
Üç boyutlu nükleasyon ve büyüme (n=3)	A ₃	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	123,40	137,41	132,33	135,75
Mample güç kanunu (n = 1/2)	P ₂	$\alpha^{1/2}$	139,19	150,56	145,24	148,80
Mample güç kanunu (n = 1/3)	P ₃	$\alpha^{1/3}$	90,14	100,37	96,82	99,19
Mample güç kanunu (n = 1/4)	P ₄	$\alpha^{1/4}$	67,60	75,27	72,61	74,39



Şekil 4.15. I. ve II. Bölge için dönüşümün bir fonksiyonu olarak aktivasyon enerjileri

α 'nın değişimi ile aktivasyon enerji değişimleri Şekil 4.15'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi I. Bölgede KAS ve FWO yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjilerinin yaklaşık olarak aynı sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. II. Bölge için FWO yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjilerinin KAS yöntemiyle elde edilenlerden biraz yüksek çıkmasına rağmen aynı trende değiştiği gözlemlenmektedir. Ayrıca α 'nın 0,3 ile 0,8 değerlerinde aktivasyon enerjilerinin değişmediği görülmektedir.

Reaksiyon Mekanizması Fonksiyonu

Katı hal reaksiyonlarının fizikokimyasal dönüşüm fonksiyonu veya reaksiyon mekanizması fonksiyonu $g(\alpha)$, master plot metodu (Gotor *et al.* 2000) kullanılarak belirlenebilir. Bu methoda, master eğrileri kinetik model fonksiyonlarına bağlı olarak referans teorik eğrilerdir, fakat genellikle prosesin kinetik parametrelerinden bağımsızdır (Malek 1992). Metod, ideal kinetik modellerin geniş bir aralığı için elde edilen teorik master eğriler ile deneysel master eğrilerin karşılaştırılmasına dayanır. Bu

metodun uygulanması genellikle katı hal reaksiyonu için en muhtemel dönüşüm modelinin seçimine öncülük eder (Yang *et al.* 2007; Jankovic 2008).

Eşitlik 2.13'ün analitik çözümü yoktur. Eğer $u = \frac{E}{RT}$ alınıp, daha sonra $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$

ifadesi,

$$\frac{E}{R} = \int_0^\infty \frac{e^{-u}}{u^2} du = \frac{E}{R} p(u) \quad (4.4)$$

4.4 eşitliğine indirgenir.

$$p(u) = \int_\infty^u -\frac{e^{-u}}{u^2} du \quad (4.5)$$

elde edilir. $p(u)$, u 'nun sonsuz bir fonksiyonudur.

Eşitlik 2.13'deki sıcaklık integralinin ($p(u)$) değerlerinin yerine yazılırsa,

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AE}{\beta R} p(u) \quad (4.6)$$

elde edilir.

Bu eşitlik, $p(u)$ fonksiyonunun değerlendirilmesine bağlıdır. Doyle (1962) tarafından $p(u)$ değerlendirilerek aşağıdaki (4.7) eşitliği önerilmiştir.

$$p(u) = 0,00484 \exp(-1,0516 u) \quad (4.7)$$

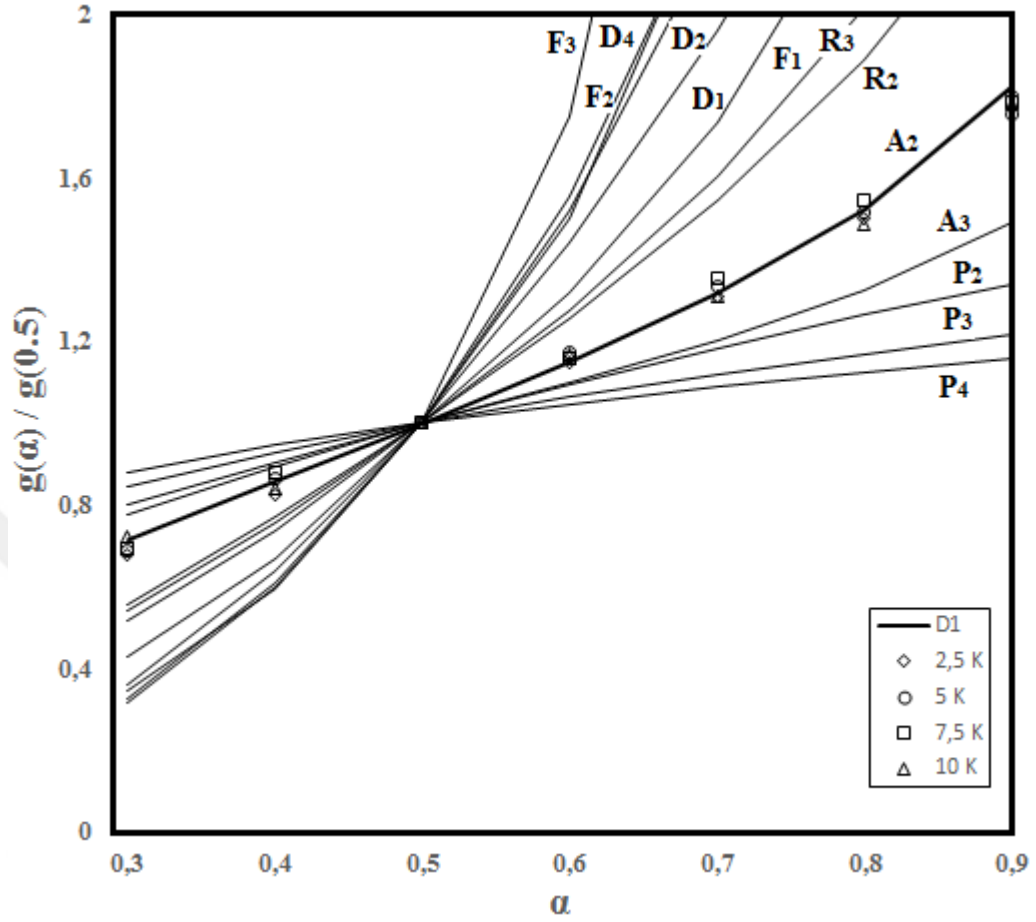
The Master-plot methodu $\alpha=0,5$ bir referans noktası kullanılmasıyla eşitlik (4.6)'nın çözülmesini sağlamaktadır ve ardından aşağıdaki eşitlik (4.8) elde edilmektedir.

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} p(u_{0,5}) \quad (4.8)$$

$u_{0,5} = E\alpha/RT_{0,5}$ dir. Eşitlik (4.7)'nin eşitlik (4.8)'e bölünmesi ile aşağıdaki eşitlik (4.9) elde edilir.

$$\frac{g(\alpha)}{g(0,5)} = \frac{p(u)}{p(u_{0,5})} \quad (4.9)$$

α 'ya karşı $g(\alpha)/g(0,5)$ 'in eğrileri, çeşitli $g(\alpha)$ fonksiyonlarının (Çizelge 4.4) teorik master eğrilerine karşılık gelmektedir. Deneysel master eğrilerini çizmek için (yani, belirli bir ısıtma hızında elde edilen deneysel verilerden α 'ya karşı $p(u)/p(u_{0,5})$ 'i çizmek için), hem dönüşüm-sıcaklık profili (α -T) hem de E_a değerinin önceden bilinmesi gerekir. $p(u)/p(u_{0,5})$ 'in eğrilerini çizmek için Doyle eşitliği (4.7) kullanılmaktadır. Eşitlik (4.9)'a göre, $P(u)/P(u_{0,5})$ 'in deneysel değerleri, $g(\alpha)/g(0,5)$ 'in teorik olarak hesaplanan değerleri ile tutarlıysa, uygun kinetik model kabul edilebilir.



Şekil 4.16. Teorik ve deneysel master eğrileri

Master plot modeli α 'nın değişimi ile aktivasyon enerjilerinin yaklaşık olarak sabit kaldığı noktalar arasına uygulanmaktadır. Bu nedenle, Şekil 4.15'den görüldüğü gibi II. Bölgede α 'nın 0,3 ile 0,8 değerleri arasındaki bölgede aktivasyon enerjilerinin yaklaşık değişmemesinden dolayı bu aralıkta master plot uygulanmıştır. Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi her dört ısıtma hızında (2.5, 5, 7.5 ve 10 K/dak) hesaplanan deneysel değerlerin farklı modeller için elde edilen master eğrilerinden A₂ (yani iki boyutlu nükleasyon ve büyüme $(-\ln(1-\alpha)^{1/2})$) eğrisi ile uyumlu olduğu ve kontrol mekanizmasının A₂ olduğu teyit edilmiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bakır oksit (CuO), (1,2-1,85 eV) aralığında bir bant aralığı ile özgül bir p-tipi yarı iletkenidir. Yüksek aktivitesinin ve yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarındaki seçiciliğinden dolayı CuO yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu özellikler CuO'ü elektrik, optik, katalitik ve gaz sensör uygulamaları için en iyi malzemelerden biri haline getirmektedir.

CuO, birçok yöntemle elde edilmektedir. Bunlardan biride bakır hidroksi sülfatın($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) termal bozunmasıdır. Bakır hidroksi sülfatın üre, HMT ve NaOH ortamlarında sentezlenmesine literatürde rastlanmasına karşın boraks ortamında sentezlenmesi ilk defa bu çalışmada yapılmıştır.

Yapılan çalışmanın ilk aşamasında kimyasal çöktürme metodu ile 60°C'de, öncü madde olarak bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve bazik reaktant olarak boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak bakır hidroksi sülfat sentezlenmiştir. Elde edilen XRD sonuçlarına göre CuSO_4 ve boraksın reaksiyonu sonucunda bakır boratın oluşmadığı aksine boraksında üre, HMT ve NaOH gibi bazik ortam oluşturduğu ve hidrolizi sonucunda monoklinik bakır hidroksi sülfat ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$) (brokantit) pikleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Sentezlenen ürünün FTIR analizlerinde, 3663, 3558, 3384, 2972 ve 2886 cm^{-1} 'de görülen bantlar O-H gerilmesine aittir. 1086 ve 984 cm^{-1} 'de görülen bantlar asimetrik SO_4^{2-} yapısına ait S-O gerilmesi titreşim bantlarıdır. 873 ve 780 cm^{-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 geldiği belirlenmiştir.

SEM görüntülerinde, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın yaklaşık 10 μm uzunluğunda, 2-3 μm genişliğinde 400-500 nm kalınlığında yassı iğ şeklinde (tabular spindle-like) morfolojiye sahip olduğu görülmektedir.

Sentezlenen $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın TG analiz sonuçlarında sıcaklığın artışı ile iki basamaklı bir ağırlık kaybının meydana geldiği tespit edilmiştir. TG diyagramına göre 298-730 K aralığında gerçekleşen birinci basamağın bozunması sonucu (dehidratasyon) elde edilen örneğin monoklinik (Cu_2OSO_4) (dolerophanit) ve CuO 'e dönüştüğü ve bakır hidroksi sülfatın bünyesinden suyun ayrılması ile yassı iç şeklindeki yapılarının deforme olduğu ve çiçek benzeri (flower-like) yapılara dönüştüğü gözlemlenmiştir.

950-1100 K arasında gerçekleşen ikinci basamağın bozunması sonucu (dehidroksilasyon) elde edilen örneğin tamamen monoklinik CuO 'e dönüştüğü ve yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon sonucunda sinterlenmenin etkisi ile taneciklerin birbirlerine yapıştığı ve yine çiçek benzeri (flower-like) yapının korunduğu belirlenmiştir.

İkinci basamağın bozunması sonucu (dehidroksilasyon) elde edilen örneğin tamamen monoklinik CuO 'e dönüştüğü ve yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon sonucunda sinterlenmenin etkisi ile taneciklerin birbirlerine yapıştığı ve yine çiçek benzeri (flower-like) yapının korunduğu belirlenmiştir.

Bakır hidroksi sülfatın bozunmasında I. bölge için ortalama aktivasyon enerjisi KAS yönteminden 90,88 kJ/mol ve FWO yönteminden 91,47 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bu bölgede bir boyutlu difüzyonun (α^2) (D_1) kontrol edici mekanizma olduğu ve $\ln(A)$ değerinin 8,49 olduğu bulunmuştur.

Aynı prosedürle, II. Bölge için ortalama aktivasyon enerjisi KAS yönteminden 207,20 kJ/mol ve FWO yönteminden 213,34 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. II. Bölgede ise iki boyutlu nükleasyon ve büyümenin ($-\ln(1-\alpha)^{1/2}$) (A_2) kontrol edici mekanizma olduğu ve $\ln(A)$ değerinin 21,58 olduğu tespit edilmiştir.

Bir diğer uygulanan metod olan Master plot modeli α 'nın değişimi ile aktivasyon enerjilerinin yaklaşık olarak sabit kaldığı noktalar arasına uygulanmaktadır. Bu nedenle, sadece II. Bölgede α 'nın 0,3 ile 0,8 değerleri arasındaki bölgede aktivasyon enerjilerinin

yaklaşık değişmemesinden dolayı bu aralıkta master plot uygulanmıştır. Dört ısıtma hızında (2.5, 5, 7.5 ve 10 K/dak) hesaplanan deneysel değerlerin farklı modeller için elde edilen master eğrilerinden A_2 (yani iki boyutlu nükleasyon ve büyüme $(-\ln(1-\alpha)^{1/2})$) eğrisi ile uyumlu olduğu ve kontrol mekanizmasının A_2 olduğu teyit edilmiştir.

Yapılan çalışmanın sonuçları ışığında gelecek çalışmalarda $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 'ın termal bozunma ile elde edilen CuO'nin elektrokimyasal ve optiksel özellikleri incelenerek diğer yöntemlerle sentezlenen CuO'lerin bu özellikleri ile kıyaslanacaktır.



KAYNAKLAR

- Akahira, T., Sunose, T., 1971. Joint Convention of Four Electrical Institutes, Science Technology, 16, 22-31.
- Amin, G. 2012. ZnO and CuO Nanostructures: Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications. Linköping Üniversitesi, Physical Electronics and Nanotechnology Department of Science and Technology, Norrköping, Sweden.
- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W., Nichols, M.C. 2003. Handbook of Mineralogy, Vol. V: Borates, Carbonates, Sulfates, Mineral Data Publishing, Tucson, AZ.
- Araki, T. 1961. Crystal structure of antlerite. Mineralogy Journal (Tokyo), 3, 233-35.
- Aşar, N. 2011. Çinko Oksit (ZnO) Nanoyapıların Sentezlenmesi ve Sensör Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aybek, A.Ş. 1996. Zn(In₂S₃)S Yarıiletken Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Baitalow, B., Schmidt, H.G., Wolf, G. 1999. Formal Kinetic Analysis of process in The Solid State, Thermochimica Acta, Vol. 337, 111-120.
- Biçer M., 2008. Bakır Nanopartiküllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Bissengaliyeva, M.R., Bekturganov, N.S., Gogol, D.B., Taimassova, S.T., Koketai, T.A., Bespyatov, M.A. 2013, Heat Capacities of Natural Antlerite and Brochantite at Low Temperature, J. Chem. Eng. Data, 58, 2904–2912.
- Bozkurt G., 2013. Farklı Reaktantlar ile Nano Boyutta CuO Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Brown M. E., Maciejewski M., Vyazovkin, S., Nomen, R., Sempere, J., Burnham, A., Opfermann, J., Strey, R., Anderson, H.L., Kemmler, A., Keuleers, R., Janssens, J., Desseyn, H.O, Li, C., Tang Tong B., Roduit B., Malek J., Mitsuhashi T., 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis: Part A: The ICTAC Kinetics Project-Data, Methods and Results. Thermochimica Acta, 355(1-2), 125-143.
- Doyle, CD. 1962. Estimating isothermal life from thermogravimetric data, J Appl Polym Sci. 6, 639-42.
- Earnest, C.M. 1984, Modern thermogravimetry, Anal. Chem. 56, 1471A.
- Enderby, J. and Dowling, A., 2004. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, The Royal academy of Engineering Report, London.
- Erbilen, E., 2010. Mn Katkılı CdS Nano Parçacıklarının Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Finney, J.J. and Araki, T. 1963. Refinement of the crystal structure of antlerite, Nature, 197, 70.
- Flynn, J., Wall, L.. 1966. A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 4(5), 323-328.

- Frost, R.L., Williams, P., Martens, W.N., Leverett, P., Kloprogge, 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.
- Gençer, Ö. 2009. Bakır ve Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz (Usp) Yöntemi İle Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gotor, F. J., Criado, J. M., Malek, J., & Koga, N. (2000). Kinetic analysis of solid-state reactions: the universality of master plots for analyzing isothermal and nonisothermal experiments. *The journal of physical chemistry A*, 104(46), 10777-10782.
- 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.
- Helliwell, M. and Smith, J.V. 1997. Brochantite, *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, C53, 1369-1371.
- Hwang, S.H., Han, Y.S., Choy, J.H. 2001. Intercalation of Functional Organic Molecules with Pharmaceutical, Cosmeceutical and Nutraceutical Functions into Layered Double Hydroxides and Zinc Basic Salts. *Bull. Korean Chem. Soc.* 22, 1019–1022.
- İnan, Y. 2012. Nano Boyutlu Çinko Borat Sentezinde Reaksiyon Koşullarının Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Janković, B. (2008). Kinetic analysis of the nonisothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods. *Chemical Engineering Journal*, 139(1), 128-135.
- Jones F. W. 1938. The Measurement of Particle Size by the X-Ray Method. *Proc. R. Soc, London*, 166, 14-43.
- Karakız, M. 2008. Farklı Çözeltiler Kullanılarak Üretilen ZnO İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kaş, R. ve Biber Ö., 2012. Sonochemical shape control of copper hydroxysulfates, *Ultrasonics Sonochemistry* 19, 692–700.
- Kissinger, H., 1956. Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 57(4), 217-221.
- 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.
- Kuş, F. 2010. Bakır Oksit/Çinko Oksit Heteroeklem Yapıların Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- 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.
- Li, Y., Wei, Y., Shi, G., Xian, Y., Jin, L. 2011. Facile Synthesis of Leaf-Like CuO Nanoparticles and Their Application on Glucose Biosensor. *Electroanalysis*, 23(2), 497-502.

- 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.
- Maciejewski, M., 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project-The Decomposition Kinetics of Calcium Carbonate Revisited, or Some Tips on Survival in the Kinetic Minefield, *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 145-154.
- Málek, J. (1992). The kinetic analysis of non-isothermal data. *Thermochimica acta*, 200, 257-269.
- Ortega, A., 1996. Some successes and failures of the methods based on several experiments, *Thermochimica Acta*, 284, 379-387.
- Ozawa, T., 1965. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38(11), 1881-1886.
- Öztürk, A. 2015. İki Elektrotlu Hücrelerde Grafen/sds Süspansiyonlarının Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Grafen İnce Filmlerinin Elektrokatalitik Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Pollard, A.M., Thomas, R.G., Williams, P.A. 1990, Mineralogical changes arising from the use of aqueous sodium carbonate solutions for the treatment of archaeological copper objects, *Studies in Conservation*, 35, 148-52.
- Rahman, M. M., Jamal, A., Khan, S. B., Faisal, M. 2011. CuO Codoped ZnO Based Nanostructured Materials For Sensitive Chemical Sensor Applications. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 3(4), 1346-1351.
- Rajamathi, M., Thomas, G.S., Kamath, P.V., 2001. The many ways of making anionic clays. *Journal of Chemical Sciences*, 113, (5-6), 671-680.
- 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.
- Rey, F.J., Martin-Gil, J., Gonzales, A., Martin-Gil F. J., 1989. Kinetic analysis of thermal decomposition of Praseodymium(III) nitrate hexahydrate, *J Thermal Anal.*, 35, 805-813.
- Richmond, W.E. and Wolfe, C.W. 1940. Crystallography of dolerophanite, *American Mineralogist*, 25, 606-10.
- Sharma, R. K., Ghose, R. 2016. Synthesis Of Co_3O_4 -ZnO Mixed Metal Oxide Nanoparticles by Homogeneous Precipitation Method. *Journal Of Alloys and Compounds*, 686, 64-73.
- Vilminot, S., Richard-Plouet, M., Andr e, G., Swierczynski, D., Bour ee-Vignerond, F., Kurmooc, M. 2006. Nuclear and magnetic structures and magnetic properties of synthetic brochantite, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, *Dalton Trans.*, 1455-1462.
- Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, L. M., P rez-Maqueda, L. M., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N. 2011. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta* 520, 1-19.
- Wendlandt, W.M. 1964. *Thermal Methods of Analysis*, (3rd Ed.) Interscience Publication, ISBN 0-471-88477-4, 813 p., New York.
- Yang, H. C., Cho, Y. J., Eun, H. C., Kim, E. H., & Kim, I. T. (2007). Kinetic study of a thermal dechlorination and oxidation of neodymium oxychloride. *Thermochimica Acta*, 460(1-2), 53-59.

- Yorulmaz, S. Y., Atimtay, A. T., 2009. Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis, *Fuel Processing Technology*, 90, 939–946.
- Yuan, G. Q., Jiang, H. F., Lin, C., Liao, S. J. 2007. Shape-And Size-Controlled Electrochemical Synthesis of Cupric Oxide Nanocrystals. *Journal Of Crystal Growth*, 303(2), 400-406.
- Yue, L., Shui, M. and Xu, Z., 1999. The Decomposition Kinetick of Nanocrystalline Calcite, *Thermochimica Acta*, Vol. 335, 121-126.
- Zainelabdin, A. 2012. Lighting and Sensing Applications of Nanostructured ZnO, CuO and Their Composites. Linköping Üniversitesi, Physical Electronics and Nanotechnology Department of Science and Technology, Norrköping, Sweden.
- Zaman, S. 2012. Synthesis of ZnO, CuO and their Composite Nanostructures for Optoelectronics, Sensing and Catalytic Applications. Linköping Üniversitesi, Physical Electronics and Nanotechnology Department of Science and Technology, SE-601 74, Norrköping, Sweden.
- 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.
- Zhao, X., Zhang, F., Xu, S., Evans, D.G., Duan, X. 2010. From Layered Double Hydroxides to ZnO Based Mixed Metal Oxides by Thermal Decomposition Transformation Mechanism And UV-Blocking Properties of The Product. *Chem. Mater.* 22, 3933–3942.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Ordu’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ordu’da tamamladı. 2010 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi’nden 2014 yılında Kimya Mühendisi unvanıyla mezun oldu. 2015 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı.

