



## Farklı Püskürtmeli Kurutucu Proses Parametreleri ve Çözelti Konsantrasyonunda ZnO Nanopartiküllerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

\*<sup>1</sup>Şeyma Duman, <sup>2</sup>Burak Özkal

<sup>1</sup>Bursa Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bursa, seyma.duman@btu.edu.tr 

<sup>2</sup>Istanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, ozkal@itu.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 28.04.2018

Kabul Tarihi: 30.10.2018

### Öz

Bu çalışmada ZnO nanopartiküllerinin morfoloji ve partikül boyutu üzerine farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinin ve konsantrasyonun etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında çinko asetat çözeltilerinden hareketle ZnO nanopartiküller sentezlenmiş, yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. ZnO nanopartiküllerin sentezlenmesinde püskürtmeli kurutma ve termal bozunma prosesleri ardışık olarak uygulanmıştır. X-ışını kırınım analizi, tek fazlı ZnO altıgen yapısını göstermiştir. Konsantrasyonun artırılması sayesinde sentezlenen tozların yüzey alanı değerleri azalırken gerçek yoğunluk değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinin değiştirilmesi ile partikül boyut ve yoğunluk değerleri değişmiştir. SEM görüntülerine göre; püskürtülerek kurutulmuş tozların küresel morfolojilerinin termal bozunma prosesi ile çubuk/çubuksu morfoloji sergilediği gözlenmiştir. ZnO nanopartiküllerin yapısal ve morfolojik özelliklerinin, püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinin ve konsantrasyonun değiştirilmesiyle farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** ZnO, çözelti konsantrasyonu, püskürtmeli kurutma, termal bozunma

## Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles under Different Spray Dryer Processing Parameters and Solution Concentrations

\*<sup>1</sup>Şeyma Duman, <sup>2</sup>Burak Özkal

<sup>1</sup>Bursa Technical University, Metallurgical and Materials Engineering Department, Bursa, seyma.duman@btu.edu.tr

<sup>2</sup>Istanbul Technical University, Metallurgical and Materials Engineering Department, İstanbul, ozkal@itu.edu.tr

### Abstract

In this study, it has been aimed to investigate the effect of different concentrations and spray dryer process parameters on morphology and particle size of ZnO nanoparticles. In the scope of the study ZnO nanoparticles were synthesized from zinc acetate solutions and the structural and morphological characterizations were carried out. Successive spray drying and thermal decomposition processes were performed in order to synthesize of ZnO nanoparticles. The X-ray diffraction analysis revealed single-phase ZnO hexagonal structure. It has been determined that the densities increased while the specific surface area values decreased with increasing of concentration. By the changing of spray dryer process parameters, particle size and density have altered. According to SEM micrographs, it has been observed that spherical morphologies of spray dried powders exhibit rod/rod-like morphology with the thermal decomposition process. In the evaluation of results, it has been ascertained that the structural and morphological properties of ZnO nanoparticles varied by concentration and by changing the spray dryer process parameters.

**Keywords:** ZnO, solution concentrations, spray drying, thermal decomposition

## 1. GİRİŞ

Geniş bir band aralığına (3.37 eV) ve oda sıcaklığında uyarılmış halde geniş bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olan çinko oksit (ZnO); optoelektronik cihazlar, güneş pilleri, sensörler, varistörler gibi çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle umut verici malzeme olmuştur [1, 2]. ZnO nanopartiküller diğer malzemelerle karşılaştırıldığında, düşük maliyetli oldukları, yüksek sıcaklıkta çalışabildikleri ve bünyelerinde toksik bulundurmamaları için istisnai özellikler sunmaktadırlar. Bu nedenle, nanokristalin boyuttaki ZnO partiküllerin sentezlenmesine yönelik çalışmalara ilgi artmaktadır [3, 4]. Farklı morfolojilerde ZnO nanoyapıların elde edilmesinde çeşitli sentezleme yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemlerden bazıları sol-jel [5], ultrasonik sprey piroliz [6], hidrotermal [7] ve termal bozunma [8] yöntemleridir. Liang ve diğ. tarafından yapılan çalışmada [9] bir mikrodalgaya yardımcı hidrotermal yöntem ile değişik morfolojilerde ZnO sentezlenmiştir. Çalışmalarda sulu çözeltilerdeki çinko iyonların konsantrasyonu değiştirilerek farklı mikroyapıların sentezlendiği belirtilmiştir [9, 10]. Uygulaması kolay ve maliyeti düşük olan termal bozunma prosesi ile nanopartiküllerin homojen dağılımında sorunlar yaşanabilmektedir. Bu dezavantajı gidermek ve çözelti içinde metal iyon hareketlerini dengeli dağıtarak homojen dağılımlı partiküller elde etmek amacıyla bu proses öncesinde püskürtmeli kurutma prosesi uygulanmıştır [11]. Püskürtmeli kurutma, akışkan malzemeyi sıcak hava ortamından bir atomizör aracılığıyla püskürterek düzgün küresel şekilli ve homojen boyutlu kuru toza dönüştüren bir prosedir [10,12,13]. Bu proses, katkılı çinko asetat kompozit tozların büyük ölçekli üretimi için çevre dostu ve yüksek verimli olduğundan tercih edilmektedir [11,14]. Ancak püskürtmeli kurutma ve termal bozunma ardışık prosesler ZnO nanopartiküllerin sentezinde kullanılan yeni bir yöntemdir. Bu yüzden henüz literatürde yeterli çalışma bulunmamaktadır. Bu yöntemi kullanarak daha önce yaptığımız çalışmada [14] Ag ve B katkılı ZnO nanopartiküller sentezlenmiş olup, yapısal ve optik özelliklere katkının etkisi incelenmiştir.

Püskürtmeli kurutulmuş partiküllerin kalitesi proses parametrelerinden ve çözelti konsantrasyonundan etkilenmekte ve partikül boyut, morfoloji ve görünür yoğunluk gibi özelliklerini değiştirmektedir [15,16]. Lin ve Gentry [17] yaptıkları çalışmada sıcaklık, çözünürlük ve kurutma debisi parametrelerinin damlacıklardan oluşan partikülün yoğunluğunu ve morfolojisini etkilediğini ifade etmişlerdir. Walton ve Mumford [13] yaptıkları çalışmada proses parametrelerinin püskürtülerek kurutulan partiküllerin üzerindeki etkisini incelemiş olup, kurutma hava giriş sıcaklığının kurutulan partiküllerin boyutları ve morfolojileri üzerinde etkili olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmada, püskürtmeli kurutma ve termal bozunma ardışık prosesleri ile ZnO nanopartiküllerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu rapor edilmiştir. Nihai toz özelliklerin karakterizasyonu sırasında farklı püskürtmeli kurutucu

proses parametrelerinin ve konsantrasyonun etkisi araştırılmıştır.

## 2. MALZEME ve YÖNTEM

### 2.1. ZnO Nanopartiküllerin Sentezi

Sentez aşamasında çinko asetat dihidrat tozu ( $Zn(Ac)_2$ ; Alfa Aesar™) ve çözücü olarak destile su kullanılmıştır. Çalışma kapsamında farklı çözelti konsantrasyonlarında ve püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinde ZnO nanopartikülleri püskürtmeli kurutma (PK) ve termal bozunma (TB) prosesleri ile sentezlenmiştir. 1 M konsantrasyonda hazırlanan  $Zn(Ac)_2$  çözeltisi püskürtmeli kurutucu proses parametrelerini belirlemek için kurutma hava giriş sıcaklığı (KHGS), çözelti besleme debisi (ÇBD) ve kurutma hava debisi (KHD) belli bir çalışma aralığında uygulanmıştır. Tablo 1’de, farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinin deneysel kodları ve bu kodlara ait deneysel parametreler tanımlanmıştır.

**Tablo 1.** Püskürtmeli kurutucu proses parametreleri ve deneysel kodlar.

Püskürtmeli Kurutucu Proses Parametreleri			PK Sonrası Kodlar	TB Sonrası Kodlar
KHGS °C	ÇBD mL/dk.	KHD l/sa.		
140	3	800.1	PK-1	TB-1
180	3	800.1	PK-2	TB-2
220	3	800.1	PK-3	TB-3
220	3	400.1	PK-4	TB-4
220	9	800.1	PK-5	TB-5
220	15	800.1	PK-6	TB-6

ZnO nanopartiküllerin sentezlenmesinde konsantrasyonun etkisini incelemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda ise, 0.1 M, 0.2 M, 0.5 M ve 1 M olarak dört farklı çözelti konsantrasyonlarında  $Zn(Ac)_2$  çözeltileri hazırlanmıştır. Başlangıç malzemesinin saf su içerisinde tamamen çözünmesi ve homojen karışımın sağlanması için her bir çözelti manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 30 dk. karıştırılmıştır. Püskürtmeli kurutucu proses parametreleri olan KHGS, ÇBD ve KHD sırasıyla 220 °C, 3 mL/dk. ve 800 l/sa. olarak belirlenmiş ve farklı çözelti konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltiler bu parametrelerde püskürtülerek kurutulmuştur. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerin püskürtmeli kurutma ve termal bozunma prosesleri sonrası kullanılan deneysel kodları Tablo 2’de verilmiştir.

Deneysel çalışmalar sırasında püskürtmeli kurutucudan elde edilen tozlar silindirik alümina potalara konulmuştur. Bu tozlar termal bozunma ve indirgenme reaksiyonları için oksit fırınına yerleştirilmiştir. ZnO nanopartiküllerin

sentezlenmesi amacıyla ardışık proses olarak termal bozunma uygulanmıştır. Termal bozunma reaksiyonu 300 °C sıcaklıkta ve 2 °C/dk. ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca hava atmosferi ve 12 sa. bekleme süresinde çalışılmıştır.

**Tablo 2.** ZnO nanopartiküllerin sentezlenmesinde kullanılan çözelti içerikleri ve deneysel kodlar.

Çözelti İçeriği	PK Sonrası Kodlar	TB Sonrası Kodlar
1 M ZnAc <sub>2</sub>	PK-3	TB-3
0.5 M ZnAc <sub>2</sub>	PK-7	TB-7
0.2 M ZnAc <sub>2</sub>	PK-8	TB-8
0.1 M ZnAc <sub>2</sub>	PK-9	TB-9

## 2.2. ZnO Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

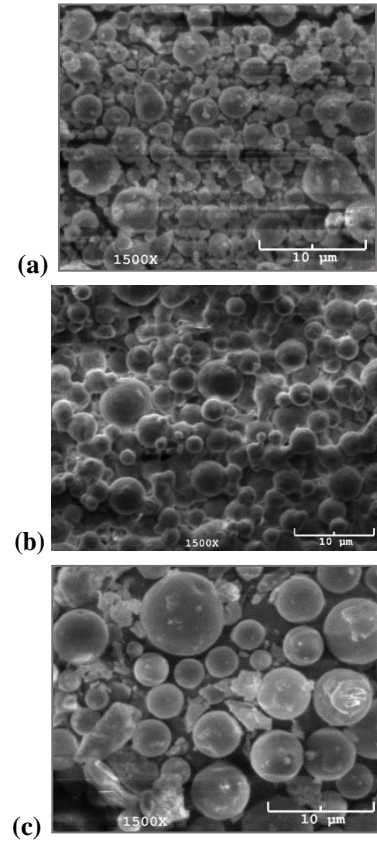
Deneysel çalışmalarda elde edilen ZnO nanopartiküllerin karakterizasyonu kapsamında; faz ve kristal yapı analizi X-ışınları difraktometresiyle (Bruker™ AXS D8 Advance) ve mikroyapısal karakterizasyonu ise taramalı elektron mikroskopuyla (Quanta™ FEG 250) incelenmiştir. Püskürtülerek kurutulmuş toz numunelerin kaba nem oranı Precisa™ nem tayin cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Nanopartiküllerin partikül boyut ölçümleri, Microtrac™ Nano-flex partikül boyut dağılım cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Spesifik yüzey alanları ise, Quantachrome™ Autosorb-1 MP cihazı ile Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu kullanılarak ölçülmüştür.

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametreleri kullanarak hazırlanan 1 M Zn(Ac)<sub>2</sub> çözeltilerinin morfolojik karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. PK-1, PK-2 ve PK-3 tozlarının SEM fotoğrafları Şekil 1'de verilmiştir. SEM fotoğrafları (Şekil 1a) incelendiğinde, 140 °C'lik kurutma giriş sıcaklığında elde edilen partiküllerin daha düzensiz ve homojen olmayan küresel morfolojilere sahip olduğu görülmektedir. 220 °C kurutma hava giriş sıcaklığında (Şekil 1c) ise elde edilen partiküller daha düzgün küresel morfoloji sergilemekte ve partikül büyüklüğünün arttığı gözlenmektedir.

Kurutma hava giriş sıcaklığının 140 °C'den 220 °C'ye yükseltilmesi ile kurutma hava çıkış sıcaklığının 80 °C'den 115 °C'ye artmıştır. Bu sonuca göre, kurutma hava giriş sıcaklığının çıkış sıcaklığını belirlemede önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Tablo 3'te farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinde elde edilen tozların nem oranları ve görünür yoğunluk değerleri verilmiştir. Tablo 3'e göre, yüksek sıcaklıklarda püskürtülerek kurutulmuş tozların nem oranı azalmakta ve kurutma hava giriş sıcaklığının artması ile görünür yoğunluğu da azalmaktadır. Ayrıca püskürtmeli kurutucudan

geçirilmiş tozların SEM fotoğrafları (Şekil 1) incelendiğinde ise, kurutma hava giriş sıcaklığının artırılmasının partikül boyutunu artırdığı görülmüştür. Diğer proses parametresi olan çözelti besleme debisi püskürtülerek kurutulmuş tozların partikül boyut ve morfolojisini etkilemektedir. Diğer püskürtmeli kurutucu proses parametreleri sabit tutulup çözelti besleme debisi artırıldığında, kurutma odasına daha büyük damlacıklar püskürtülmekte ve elde edilen tozların nem oranı artmaktadır. Tablo 3 incelenerek çözelti besleme debisi arttıkça elde edilen tozların daha yüksek görünür yoğunluğa sahip olduğu tespit edilmiştir. Çözelti besleme debisinin artırılması ile nem oranının ve görünür yoğunluğunun arttığı daha önce bildirilmisti [18, 19].



**Şekil 1.** Püskürtmeli kurutulmuş tozların SEM fotoğrafları: (a) PK-1, (b) PK-2 ve (c) PK-3.

Kurutma hava debisinin püskürtülerek kurutulmuş tozların üzerindeki etkisi incelendiğinde, diğer kurutma proses parametreleri sabit iken kurutma hava debisinin artması nem oranı ve görünür yoğunluk değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar Özdemir'in 2009 yılında yaptığı çalışmadaki bulgularla benzerlik göstermektedir. Özdemir'in çalışması sonucunda olduğu gibi kurutma havası sıcaklığı ve kurutma havası debisinin artması ile artan kuruma hızının çözelti besleme debisi ile ters orantılı olarak değiştiği saptanmıştır [20].

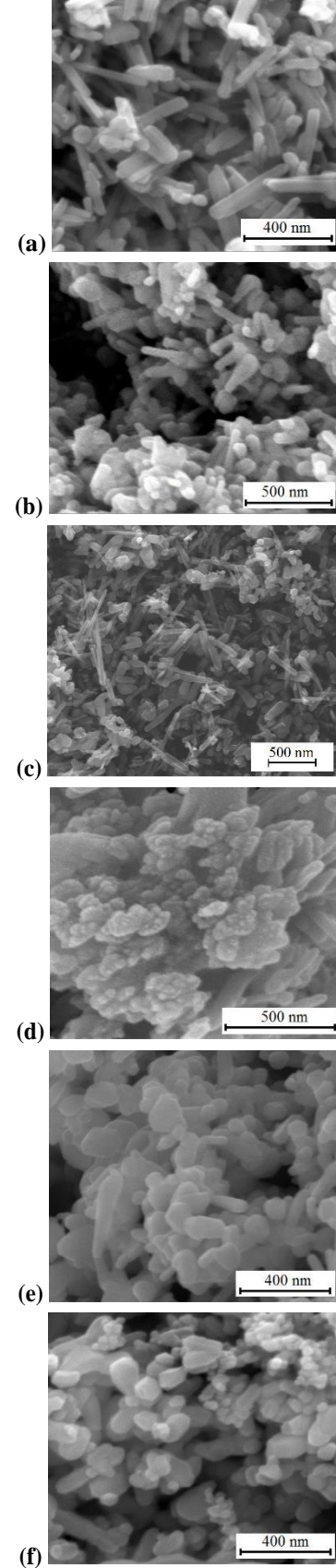
Literatürde çinko asetatın termal bozunması ile ilgili yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde [20,21] termal bozunma proses parametreleri 300 °C sıcaklık, 2 °C/dk. ısıtma hızı ve

12 saat bekleme süresi olarak belirlenmiştir. Lin ve Li [20] ve Chen ve diğ. [21] çalışmalarında, asetatların termal bozunmasında buharlaşmanın hızlı olması nedeniyle partiküllerde kararlı çekirdeklenmenin gerçekleşmediği belirtilmiştir. Çözelti içinde metal iyon hareketlerini dengeli dağıtarak homojen dağılımlı partiküller sentezlemek için bu proses öncesinde püskürtmeli kurutma prosesine tabi tutulmuştur.

**Tablo 3.** Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinde elde edilen tozların nem oranları ve görünür yoğunluk değerleri.

	PK Proses Parametreleri	Nem Oranı (%)	Görünür Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
Kurutma Hava Giriş Sıcaklığı	140	42	0.096
	180	23	0.067
	220	16	0.025
Çözelti Besleme Debisi	3	18.71	0.021
	9	28.92	0.047
	15	32.14	0.074
Kurutma Hava Debisi	400	23.04	0.053
	800	18.71	0.021

Daha önceki çalışmamızda [14] püskürtmeli kurutulmuş çinko asetat granüllerinin termal bozunma süreci sırasında ZnO'ye dönüşüm üzerine bağlayıcı ve katkısının etkilerini araştırmış ve TB-3 numunesine ait karakterizasyon çalışmalarına detaylı bir şekilde yer verilmiştir. Bu çalışma ile püskürtmeli kurutucu proses parametreleri değiştirilerek hazırlanan tozlara termal bozunma süreci uygulanmış ve sentezlenen ZnO nanopartiküller incelenmiştir. Termal bozunma süreci sonrası sentezlenen ZnO nanopartiküllerin SEM fotoğrafları Şekil 2'de verilmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde, küresel morfoloji sergileyen püskürtmeli kurutulmuş tozların termal bozunma süreci ile nanoboyut aralığında ve çubuksu/çubuk yapıya dönüştüğü gözlenmektedir. Kuruma hava giriş sıcaklığı sentezlenen ZnO nano partiküllerin morfolojilerini değiştirmiştir. Giriş sıcaklığının artması çubuk yapının uzunluklarının kısalmasına ve çaplarının genişlemesine neden olmuştur (Şekil 2). Şekil 2'e göre, sentezlenen ZnO nanopartiküllerin morfolojileri üzerine çözelti besleme debisinin (TB-3, TB-5 ve TB-6) ve kurutma hava debisinin (TB-3 ve TB-4) etkili olduğu gözlenmektedir. Kurutma hava debisinin yüksek olması sentezlenen nanopartiküllerin çubuksu yapı oluştururken kurutma hava debisinin azalması ise bu yapının bozulmasına ve karmaşık bir morfolojiye dönüşmesine neden olmaktadır (Şekil 2d). Şekil 2b'de düşük kurutma hava debisinde püskürtülerek kurutulan tozların homojen bir morfoloji sergilemediğini göstermektedir. Bunun sebebi; nemin buharlaşarak damlacık yüzeyinden uzaklaşmasını sağlayamamasıdır.



**Şekil 2.** Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinde sentezlenen ZnO nanopartiküllerin SEM fotoğrafları: (a) TB-1, (b) TB-2, (c) TB-3, (d) TB-4, (e) TB-5 ve (f) TB-6.

Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinden hareketle sentezlenen ZnO nanopartiküllerin SEM analizinde hesaplanan uzunluk/çap (L/D) oranı Tablo 4'de verilmiştir. Tablo 4'e göre, sentezlenen ZnO nanopartiküllerin L/D oranında kurutma hava giriş sıcaklığının etkisiyle azalma meydana gelmiş olup SEM fotoğraflarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, sentezlenen ZnO nanopartiküllerin L/D oranında çözelti besleme debisinin etkisiyle artış meydana geldiği belirlenmiştir.

**Tablo 4.** Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinden hareketle sentezlenen ZnO nanopartiküllerin partikül boyut sonuçları.

Numune Kodu	Partikül Boyut – uzunluk (L) (nm)	Partikül Boyut – çap (D) (nm)	L/D Oranı
TB-1	324.6	75.9	4.3
TB-2	298.2	80.3	3.7
TB-3	204.9	82.1	2.5
TB-4	218.6	81.9	2.7
TB-5	189.8	49.4	3.8
TB-6	192.3	43.6	4.4
TB-1	324.6	75.9	4.3
TB-2	298.2	80.3	3.7

Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinden hareketle sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin yoğunluk sonuçları Tablo 5'de verilmiştir.

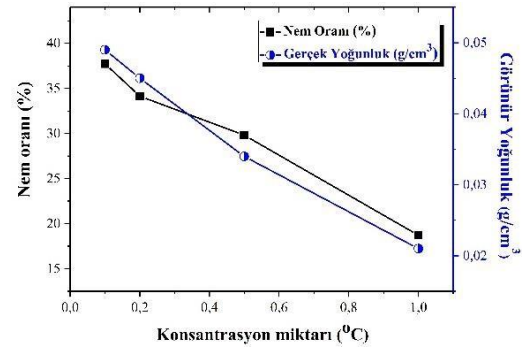
**Tablo 5.** Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinden hareketle sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin yoğunluk sonuçları.

Numune Kodu	Görünür Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Gerçek Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
TB-1	0.90±0.05	5.22±0.008
TB-2	0.75±0.04	5.36±0.010
TB-3	0.32±0.06	5.48±0.013
TB-4	0.39±0.03	5.39±0.006
TB-5	0.66±0.04	5.39±0.008
TB-6	0.80±0.06	5.27±0.011

ZnO'nin teorik yoğunluğu 5.61g/cm<sup>3</sup>'tür. Daha önceki makalemizde [14], TB-3 nanopartiküllerin gerçek yoğunluk değeri 5.48 g/cm<sup>3</sup> olarak ölçülmüş olup teorik yoğunluğa en yakın numune olduğu tespit edilmiştir. Wojnarowicz ve diğ.

[22] tarafından yapılan çalışmada, yüzey kusurlarından, Zn(OH)<sub>2</sub> hidroksitlerin varlığından ve stokiometrik olmayan bileşimden dolayı nano yoğunluk ve ZnO'nun teorik yoğunluğunda farklılık oluşabilmektedir.

Püskürtmeli kurutucu proses parametreleri değerlendirildiğinde; kurutma hava giriş sıcaklığının, çözelti besleme ve kurutma hava debilerinin optimum değerleri sırasıyla 220 °C, 3 mL/dk. ve 800 l/s olarak belirlenmiştir [14]. Bu çalışma ile püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinin elde edilen tozların üzerine oldukça etkili olduğu anlaşılmış olup sonuçlar literatürdeki çalışmalar ile benzerlik göstermektedir [13,14,18,19].



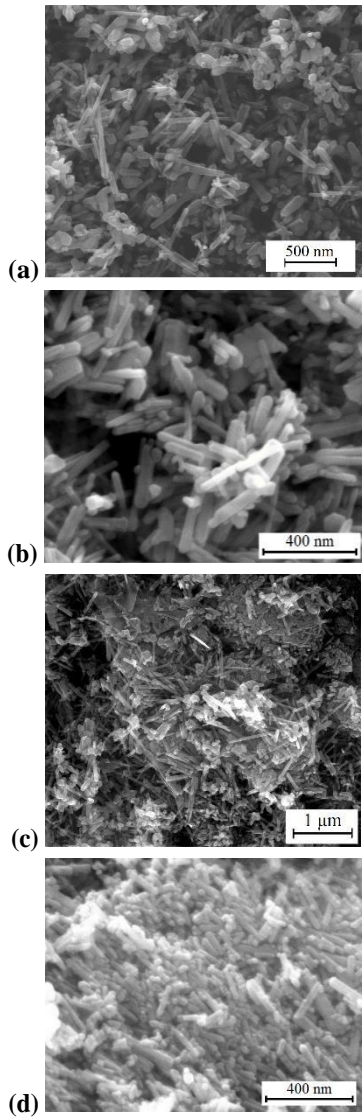
**Şekil 3.** Farklı çözelti konsantrasyonlarındaki çözeltilerin püskürtülerek kurutulması ile hazırlanan tozların nem oranları ve görünür yoğunlukları.

Farklı Zn(Ac)<sub>2</sub> konsantrasyonlarında ZnO nanopartiküllerin SEM fotoğrafları Şekil 4'de gösterilmiştir. Şekil 4'de görüldüğü gibi, sentezlenen ZnO nanopartiküllerin morfolojileri konsantrasyon miktarına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. 300 °C'de uygulanan termal bozunma prosesi ile püskürtülerek kurutulmuş küresel şekilli granüllerin nanoboyutlu çubuksu morfolojiye dönüştüğü gözlenmiştir (Şekil 4). TB-3, TB-7, TB-8 ve TB-9 numuneler çubuk yapılar sergilemiştir.

Farklı çözelti konsantrasyonlarında sentezlenen ZnO nanopartiküllerin partikül boyutları, uzunluk/çap (L/D) oranları ve yüzey alanları Tablo 6'da verilmiştir. Tablo 6 incelendiğinde, sentezlenen ZnO nanopartiküllerin L/D oranlarında konsantrasyon miktarının artmasıyla azalma meydana geldiği ve en yüksek konsantrasyondaki TB-3 nanopartiküllerin en az L/D oranına sahip olduğu belirlenmiştir. Konsantrasyon miktarının artması ile partikül boyutu büyürken eş zamanlı olarak yüzey alanı değerlerinin azalması bu bulguyu desteklemektedir.

Şekil 5'de farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinde ve konsantrasyonlarda püskürtülerek kurutulmuş tozların termal bozunması ile sentezlenen ZnO nanopartiküllerin XRD paternleri gösterilmiştir. Şekil 5a'da görüldüğü gibi, çinko asetat tozun XRD pikleri JCPDS 14-0902 numaralı referans karta göre Zn(Ac)<sub>2</sub> ile uyuştugu belirlenmiştir. Şekil 6a'ya göre; 13.4°'de (002) karakteristik

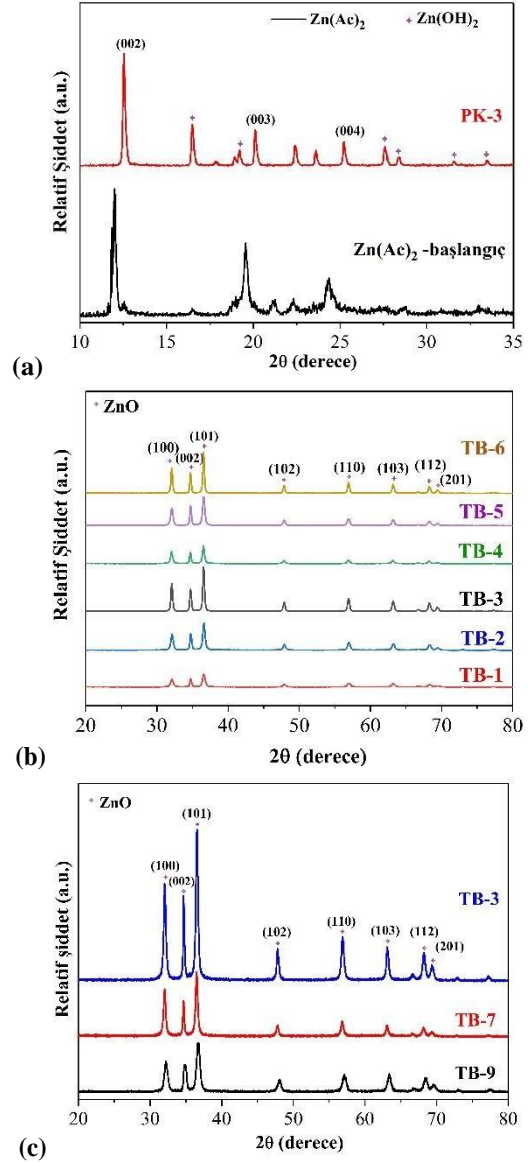
piki gösteren  $Zn(Ac)_2$ , (003) ve (004) düzlemlerine ait  $19.6^\circ$  ve  $24.3^\circ$ 'de yer alan pikler de saptanmıştır.



**Şekil 4.** Farklı çözelti konsantrasyonlarında sentezlenen ZnO nanopartiküller: (a) TB-3, (b) TB-7, (c) TB-8 ve (d) TB-9.

**Tablo 6.** Farklı çözelti konsantrasyonlarında sentezlenen ZnO nanopartiküllerin partikül boyut ve yüzey alanı sonuçları.

Numune	Ortalama Partikül Boyut (nm)	Partikül Boyut – uzunluk (L) (nm)	Partikül Boyut – çap (D) (nm)	L/D Oranı	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
TB-3	306	204.9	82.1	2.5	18.50
TB-7	245.3	267.3	58.9	5.5	24.88
TB-8	210.2	288.2	72.7	4.0	25.47
TB-9	183.6	210.6	28.2	7.5	30.65



**Şekil 5.** XRD sonuçları: (a) başlangıç tozları ve püskürtmeli kurutma sonrası tozlar, (b) farklı püskürtmeli kurutma proses parametrelerinde sentezlenen ZnO nanopartiküller ve (c) farklı çözelti konsantrasyonlarında sentezlenen ZnO nanopartiküller.

Püskürtülerek kurutulmuş tozların XRD paternleri incelendiğinde;  $220^\circ\text{C}$ 'de bozunmanın başlaması ile  $Zn(OH)_2$  hidroksitlerin oluştuğu ancak hala  $Zn(Ac)_2$  fazına rastlandığı görülmektedir. Ortorombik yapıdaki  $Zn(OH)_2$  (JCPDS kart no. 89-0138), püskürtülerek kurutulmuş tozların diğer bir karakteristik pikidir. Qu ve Jia [23]'ün XRD çalışmaları ile uyumlu olduğu saptanmıştır. Şekil 5b'de, Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinden geçirilen tozların termal bozunması sonrası XRD paternleri incelenmiş ve ZnO'nin hekzagonal sıkı paket yapıya sahip faz dönüşümünün gerçekleştiği saptanmıştır. Şekil 5c'de farklı çözelti konsantrasyonlarında sentezlenen nanopartiküllerin tüm difraksiyon piklerinin hekzagonal sıkı paket ZnO kristal yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir. ZnO nanopartiküllerin  $2\theta = 31.8^\circ, 34.5^\circ$  ve  $36.3^\circ$ 'de yer alan

pikler hegzagonal yapıdaki JCPDS 70-8070 numaralı referans karta göre ZnO ile uyumlu olup, (100), (002) ve (101) düzlemlerine aittir [24]. ZnO dışında yabancı fazların varlığına rastlanmamıştır. Konsantrasyonun artması ile pik şiddetlerinde artış meydana gelmiştir.

Farklı çözelti konsantrasyonlarında sentezlenen ZnO nanopartiküllerin yoğunluk sonuçları Tablo 7’de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi çözelti konsantrasyon miktarının azaltılmasıyla görünür yoğunluk değerlerinde artış tespit edilmiştir. Gerçek yoğunluk değerleri ise, çözelti konsantrasyonu artırıldığında artmakta ve teorik yoğunluğa yaklaşmaktadır [14].

**Tablo 7.** Farklı çözelti konsantrasyonlarında sentezlenen ZnO nanopartiküllerin yoğunluk sonuçları.

Numuneler	Görünür Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Gerçek Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
TB-3	0.32±0.06	5.48±0.013
TB-7	0.41±0.06	5.37±0.009
TB-8	0.82±0.04	5.26±0.010
TB-9	0.90±0.05	5.12±0.008

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinde ve konsantrasyonlarda hazırlanan çinko asetat çözeltilerinden hareketle ZnO nanopartiküllerinin sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Püskürtmeli kurutma ve termal bozunma ardışık prosesler ile farklı morfolojilere ve boyutlara sahip ZnO tozları üretmenin mümkün olduğu görülmüştür. Püskürtmeli kurutucu proses parametrelerinin sentezlenen ZnO nanopartiküllerin morfolojilerini etkilediği tespit edilmiştir. Konsantrasyonun artırılmasıyla daha az nemli ve daha düşük görünür yoğunluğa sahip püskürtülmüş tozlar elde edilmiştir. XRD verileri, ZnO'nun başlangıcının Zn(Ac)<sub>2</sub> olduğunu ve püskürtmeli kurutma prosesi sonrası elde edilen tozlarda bozunmanın başlaması ile Zn(OH)<sub>2</sub>'in oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca ardışık proses olan termal bozunma ile ZnO'ye dönüşümünün tamamlandığı ve sentezlenen ZnO nanopartiküllerin saf wurtzit yapıda olduğu tespit edilmiştir. Püskürtmeli kurutucu proses parametrelerindeki değişiklik ve konsantrasyondaki artış, partikül boyutunu, morfolojisini ve yoğunluğunu etkilemiş ve değiştirmiştir. Püskürtülerek kurutulmuş tozların küresel morfolojisi termal bozunma prosesi ile çubuk ve çubuksu morfolojiye dönüşmüştür. Yüzey alanı değerlerinin konsantrasyon miktarı ayarlanarak kontrol edilebilir olduğu tespit edilmiştir.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışma İTÜ Araştırma Fonu BAP 36459 No'lu araştırma projesi kaynakları ile desteklenmiştir. Çalışmaya değerli

katkılarından dolayı Yük. Müh. Merve KÜÇÜK'e ve Araş. Gör. Didem OVALI'ya teşekkür ederiz.

#### KAYNAKÇA

- [1].S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, "Recent advances in processing of ZnO", J Vac Sci Technol B Microelectron Nanometer Struct Process Meas Phenom. vol. 22, pp. 932-948, (2004).
- [2].A. Arslan, E. Hur, S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, "Controlled growth of c-axis oriented ZnO nanorod array films by electrodeposition method and characterization", Spectrochim. Acta A, Mol. Biomol. Spectrosc., vol. 128, pp. 716-723, (2014).
- [3].Y. Caglar, K. Gorgun, S. Aksoy, "Effect of deposition parameters on the structural properties of ZnO nanopowders prepared by microwave-assisted hydrothermal synthesis", Spectrochim. Acta A, Mol. Biomol. Spectrosc., vol. 138, pp. 617-622, (2015).
- [4].P. Rai, H. M. Song, Y. S. Kim, M. K. Song, P. R. Oh, J. M. Yoon, Y. T. Yu, "Microwave assisted hydrothermal synthesis of single crystalline ZnO nanorods for gas sensor application", Mater. Lett., vol. 68, pp. 90-93, (2012).
- [5].M. M. Ba-Abbad, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff, K. Sopian, "Visible light photocatalytic activity of Fe<sup>3+</sup>-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique", Chemosphere, vol. 91, pp. 1604-1611, (2013).
- [6].K. B. Dermenci, B. Genc, B. Ebin, T. Olmez-Hanci, S. Gürmen, "Photocatalytic studies of Ag/ZnO nanocomposite particles produced via ultrasonic spray pyrolysis method", J. Alloys. Compd., vol. 586, pp. 267-273, (2014).
- [7].Z. Wang, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, P. Wang, J. Wei, J. Zhan, X. Jing, H. Liu, Z. Xu, H. Cheng, X. Wang, Z. Zheng, "Growth of high transmittance vertical aligned ZnO nanorod arrays with polyvinyl alcohol by hydrothermal method", Mater. Lett., vol. 63, pp. 130-132, (2009).
- [8].S. Music, A. Saric, S. Popovic, "Formation of nanosize ZnO particles by thermal decomposition of zinc acetylacetonate monohydrate", Ceram. Inter., vol. 36, pp. 1117-1123, (2010).
- [9].S. Liang, L. Zhu, G. Gai, Y. Yao, J. Huang, X. Ji, X. Zhou, D. Zhang, P. Zhang, "Synthesis of morphology-controlled ZnO microstructures via a microwave-assisted hydrothermal method and their gas-sensing property", Ultrason. Sonochem., vol. 21, pp. 1335-1342, (2014).
- [10]. Duman Şeyma, "Püskürtmeli kurutma ve termal bozunma prosesleri ile ZnO esaslı partiküllerin ve kompozit yapıların sentezlenmesi ve karakterizasyonu" Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2016).
- [11]. J. H. Lim, H. Bang, K. S. Lee, K. Amine, Y. K. Sun, "Electrochemical characterization of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub>-LiNiO<sub>2</sub> cathode synthesized via co-precipitation for lithium secondary batteries", J. Power Sources, vol. 189, pp. 571-575, (2009).
- [12]. D. J. Kim ve J. Y. Jung, "Granule performance of zirconia/alumina composite powders spray-dried using polyvinyl pyrrolidone binder", J. Eur. Ceram. Soc., vol. 27, pp. 3177-3182, (2007).

- [13]. D. Walton ve C. Mumford, "The morphology of spray-dried particles – the effect of process variables upon the morphology of spray-dried particles", *Trans. Inst. Chem. Eng. Part A*, vol. 77, pp. 442–460, (1999).
- [14]. Ş. Duman ve B. Özkal, "Effect of dopant and binder on the formation of ZnO powders during thermal decomposition of spray dried zinc acetate based granules", *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 18, no. 7-8, pp. 705 – 711, (2016).
- [15]. K. Masters, *Spray Drying Handbook*, 5th ed., Longman Scientific & Technical, England, (1991).
- [16]. A. S. Mujumdar Principles, Classification, and Selection of Dryers, in *Handbook of Industrial Drying*, Ed. Mujumdar A. S., Taylor & Francis, Hemisphere, (2006).
- [17]. J. C. Lin ve J. W. Gentry, "Spray drying drop morphology: experimental study", *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 37, pp. 15–32, (2003).
- [18]. Özdemir Ercan, "Püskürtmeli kurutucuda disodyum oktaborat tetrahidrat üretimi ve modelleme çalışmaları" Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2009).
- [19]. L. Gallo, J. M. Llabot, D. Allemandi, V. Bucala, J. Pina, "Influence of spray-drying operating conditions on Rhamnus purshiana (Cáscara sagrada) extract powder physical properties", *Powder Technology*, vol. 208, pp. 205–214, (2011).
- [20]. C. C. Lin ve Y. Y. Li, "Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 113, no 1, pp. 334–337, (2009).
- [21]. J. Chen, R. Zhao, H. Jiang, Y. Li, G. Bao, "Thermal decomposition of zinc carbonate hydroxide hydrate powders of different particle size and sample mass", *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, vol. 8, pp. 149-153, (1998).
- [22]. J. Wojnarowicz, R. Mukhovskiy, E. Pietrzykowska, S. Kusnieruk, J. Mizeracki, W. Lojkowski, "Microwave solvothermal synthesis and characterization of manganese-doped ZnO nanoparticles", *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 7, pp. 721–732, (2016).
- [23]. X. R. Qu ve D. C. Jia, "Synthesis of octahedral ZnO mesoscale superstructures via thermal decomposing octahedral zinc hydroxide precursors", *J. Cryst. Growth.*, vol. 311, pp. 1223–1228, (2009).
- [24]. V. Manthina ve A. G. Agrios, "Single-pot ZnO nanostructure synthesis by chemical bath deposition and their applications", *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 7, pp. 1-11, (2016).