



ALEV SPREY PİROLİZİ YÖNTEMİYLE

ALÜMİNA NANO TOZ SENTEZİ

Yüksek Lisans Tezi

Deniz ŞANOĞLU

Eskişehir 2019

**ALEV SPREY PİROLİZİ YÖNTEMİYLE
ALÜMİNA NANO TOZ SENTEZİ**

Deniz ŞANOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
DANIŞMAN: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN**

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ağustos 2019

Bu tez çalışması, BAP komisyonunca kabul edilen 1803F069 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Deniz ŞANOĞLU'nun "Alev Sprey Pirolyzi Yöntemiyle Alümina Nano Toz Sentezi" başlıklı tezi 08/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Unvanı Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı)

: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

Üye

: Dr. Öğr. Üyesi İsmail Özgür ÖZER

Üye

: Dr. Öğr. Üyesi Ayşe KALEMTAŞ

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitü Müdürü

ÖZET

ALEV SPREY PİROLİZİ YÖNTEMİYLE

ALÜMİNA NANO TOZ SENTEZİ

DENİZ ŞANOĞLU

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos 2019

Danışman: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

“Nanoseramik” seramik alanında son yirmi yıldır iyi bilinen bir terimdir. Alümina seramikler iyi mekanik özelliklere sahiptir ve önemli uygulamalarda kullanılırlar. Bu tezde alümina nano tozlarının alev sprej pirolizi yöntemiyle sentezlenmesi üzerine çalışılmıştır. Başlangıç kimyasalı olarak seçilen alümatran, etanol gibi bir organik çözücü ile seyreltilip reaktör içine gönderilerek alümina seramik tozları üretilmiştir. Reaktöre verilen dağıtıcı gazın ve başlangıç kimyasalının debilerinin, kullanılan başlangıç kimyasalının derişimi gibi parametrelerin partikül boyutuna etkileri gözlemlenmiştir. Üretilen tozları karakterize etmek için X-ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu/enerji yayılımı X-ışını kullanılmıştır. Sonuçlar literatürden elde edilen bilgiler ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Alümina, Toz sentezi, Alev sprej pirolizi

ABSTRACT
SYNTHESIS OF ALUMINA NANO POWDER

BY FLAME SPRAY PYROLYSIS

DENİZ ŞANOĞLU

Department of Materials Science and Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August 2019

Supervisor: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

The term “Nanoceramics” is well known in the ceramic field for at least two decades. Alumina ceramics have good mechanical properties and used for significant applications. In this thesis a study was performed on the synthesis of alumina nanopowders by flame spray pyrolysis. Alumatrane was chosen as precursor was then introduced into the reactor by diluting with an organic solvent such as ethanol to produce alumina ceramic powders. As a process parameters, the effects of the reactant fed dispersing gas and the precursor, the concentration of the precursor used, to the particle size were observed. X-ray diffraction and scanning electron microscopy/energy dispersive x-ray were used to characterize the powders produced. The results were compared with the information gathered from the literature.

Keywords: Alumina, Powder synthesis, Flame spray pyrolysis

TEŞEKKÜR

Eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen ve her türlü anlayışı gösteren tez danışmanım Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN'a, yorumları ve yönlendirmeleri ile çalışmama katkı sağlayan Dr. Öğr. Üyesi İsmail Özgür ÖZER'e, cihaz kullanımları konusunda yardımlarını esirgemeyen Araş.Gör.Dr.H. Boğaç POYRAZ'a,

Çalışmalarına yardımcı olan Ertuğrul İŞLEK'e, malzeme temini için, Seyfi YAMAK'a, cihaz kullanımlarında yardımları için Orhan ÇETİN'e, ve diğer Eskişehir Teknik Üniversitesi çalışanlarına,

Eğitimim boyunca bana her türlü desteği veren ve anlayış gösteren sevgili eşim V. Gamze ŞANOĞLU'na ve hayatımın her anında benim yanımda olan, beni destekleyen aileme, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deniz ŞANOĞLU

Ağustos, 2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

(İmza)

Deniz ŞANOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
TABLolar/ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
GÖRSELLER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. NANOTEKNOLOJİ.....	2
2.1. Dünyada Nanoteknoloji.....	3
2.2. Türkiye’de Nanoteknoloji	5
2.3. Uygulama Alanları.....	6
2.3.1. Malzeme Bilimleri.....	6
2.3.2. Tıp ve Sağlık	7
2.3.3. Elektronik ve Bilgisayar	7
2.3.4. Havacılık ve Uzay.....	7
2.3.5. Çevre ve Enerji.....	8
2.4.6. Savunma	8
3. NANOYAPILI MALZEMELER	10
3.1. Nanopartikül Üretim Yöntemleri.....	10
3.1.2. Yukarıdan aşağıya yaklaşım.....	12
3.1.2.1. Mekanik aşındırma	13
3.1.2.2. Elektro patlama.....	13

3.1.2.3. Dağlama	14
3.1.2.4. Isıl yöntem	14
3.1.2.5. Dönen soğuk yüzeyde katılaştırma yöntemi	14
3.1.2.6. Gaz atomizasyonu	15
3.1.2.7. Yüksek enerji yöntemi.....	15
3.1.2.8. Litografi, aşırı ultraviyole litografi (EUV)	15
3.1.2.9. Yumuşak litografi (desenleme), nano-damgalama	15
3.1.3. Aşağıdan Yukarıya Yaklaşım	16
3.1.3.1. Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi.....	16
3.1.3.2. Alev sentezi	17
3.1.3.3. Moleküler huzme (ışın) epitaksi	19
3.1.3.4. Atom tabaka çökeltmesi	20
3.1.3.5. Yaş kimyasal sentez	21
3.1.3.6. Sol-Jel yöntemi	21
3.1.3.7. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi	22
3.1.3.8. Ultrasonik sprej piroliz (USP) yöntemi.....	23
3.2. Alev Aerosol Yöntemi.....	25
3.2.1. Alev aerosol reaktörlerinin geliştirilmesi	25
3.2.2. Alev aerosol üretim süreci.....	26
3.2.2.1. Buhar beslemeli aerosol alev sentezi	28
3.2.2.2. Alevle desteklenmiş sprej pirolizi	28
3.2.2.3. Alev sprej pirolizi (FSP)	29
3.3. Alev Sprej Piroliz Yöntemi.....	29
3.3.1. Alev sprej pirolizi reaktörleri	31
3.3.2. Alev sprej pirolizi sistem parametrelerinin üretilen toz özelliklerine etkileri	32
3.3.2.1. Başlangıç çözeltisi derişiminin etkisi.....	32

3.3.2.2. Dağıtıcı gaz besleme hızının etkisi.....	32
3.3.2.3. Başlangıç çözeltisi besleme hızının etkisi.....	32
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	34
4.1. Alev Sprey Pirolyzi Reaktörü	34
4.1.1. Besleme sistemi.....	34
4.1.2. Yanma sistemi	36
4.1.3. Toz toplama sistemi	40
4.2. Katyon Kaynağı Seçimi	42
4.3. Alumatran Sentezi	43
4.4. Deney Parametreleri.....	44
5. BULGULAR.....	46
5.1. Alumatran Sentezi ve Karakterizasyonu.....	46
5.2. Toz Sentezi ve Karakterizasyonu	49
5.2.1. Alumatran sentezinin toz sentezine etkisi.....	49
5.2.2. Dağıtıcı gazın toz sentezine etkisi	51
5.2.3. Başlangıç çözeltisi besleme hızının toz sentezine etkisi	57
5.2.4. Derişimin toz sentezine etkisi.....	59
5.3. Jel Yöntemi ile Alumatran Sentezi Çalışması	60
6.GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	62
KAYNAKÇA.....	64
ÖZGEÇMİŞ	74

TABLÖLAR/ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Makalelere atıfta bulunma sayıları	4
Tablo 2.2. Ülkelere göre nanoteknoloji alanında yapılan ISI indeksli yayın sayıları	5
Tablo 2.3. Ülkelere göre nanoteknoloji ile ilgili alınan patent sayıları.....	5
Tablo 2.4. 2019 itibari ile ISI indeksli yayın sayıları.....	6
Tablo 4.1. Üretim sürecinde kullanılan gazlar.	35
Tablo 4.3. Toz sentezinde kullanılan parametreler.	45
Tablo 5.1. Alumatran sentezi deney koşulları.....	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Teknolojideki gelişmeler	3
Şekil 2.2. Nanoteknoloji araştırma geliştirme faaliyetleri harcamalarının toplam araştırma geliştirme faaliyetleri harcamalarına oranları	4
Şekil 2.2. Nanoteknoloji uygulama alanları	6
Şekil 3.1. Üretim yöntemleri sınıflandırması	11
Şekil 3.2. En çok bilinen nanopartikül üretim yöntemleri.....	12
Şekil 3.3. Mekanik aşındırma ile parçacıkların küçültülmesi	13
Şekil 3.4. Asal gaz yönteminin şematik olarak gösterimi	17
Şekil 3.5. Alev sentezi yönteminde kullanılan sistemin şematik gösterimi	18
Şekil 3.6. Alev sentezi yöntemiyle partikül üretiminin gösterimi	19
Şekil 3.7. Moleküler ışın epitaksi odasının üstten görüntüsü	20
Şekil 3.8. Atom tabaka çökeltmesi yöntemi	20
Şekil 3.9. Sol-jel teknolojisi ve üretilebilecek malzemelerin gösterimi	21
Şekil 3.10. Sol-jel yöntemi ile parçacık üretim aşamaları	22
Şekil 3.11. Kimyasal buhar çöktürme sisteminin şematik gösterimi	23
Şekil 3.12. USP sistemi	24
Şekil 3.13. Sprey pirolizi ile üretim süreci	25
Şekil 3.14. Toz oluşum sürecinde görülen adımlar	27
Şekil 3.15. Alev yapılandırma şeması	28
Şekil 3.16. Alevde partikül oluşumu ve büyüme adımları	30
Şekil 4.1. Schlick- Düsen, Gustav Schlick GmbH + Co, 970/4 marka nozul.	36
Şekil 4.2. Nozul teknik resmi.	38
Şekil 4.3. Kafa plakası montaj resmi.	40
Şekil 4.4. Kafa plakası montaj resmi.	40
Şekil 4.5. Alumatranın yapısı.	44
Şekil 5.1. Alüminyum hidroksit tozunun XRD grafiği.	46
Şekil 5.2. D1 koşullarında sentezlenmiş alumatranın XRD grafiği.	47
Şekil 5.3. D2 koşullarında sentezlenmiş alumatranın XRD grafiği.	48
Şekil 5.4. D4 koşullarında gerçekleşen alumatran sentezinin XRD grafiği.	49
Şekil 5.5. Alumatranın yakılması sonucu elde edilen tozun XRD grafiği.	50

Şekil 5.6. Alumatran yakılması (Mavi) ve raksiyona sokulmadan (Kırmızı) yakma sonucu elde edilen tozların karşılaştırmalı XRD grafiği.	50
Şekil 5.7. Dağıtıcı gaz ile damlacık çapı arasındaki ilişki [113].	52
Şekil 5.8. 6 L/dk oksijen gazı debisinde elde edilen tozların XRD grafiği.	53
Şekil 5.9. 10 L/dk oksijen gazı debisinde elde edilen tozların XRD grafiği.	53
Şekil 5.10. 6 L/dk dağıtıcı gaz debisinde 5000x ölçekli SEM görüntüsü.	54
Şekil 5.11. 6 L/dk dağıtıcı gaz debisinde 10000x ölçekli SEM görüntüsü.	54
Şekil 5.12. 6 L/dk dağıtıcı gaz debisinde 40000x ölçekli SEM görüntüsü.	55
Şekil 5.13. 10 L/dk dağıtıcı gaz debisinde 5000x ölçekli SEM görüntüsü.	55
Şekil 5.14. 10 L/dk dağıtıcı gaz debisinde 40000x ölçekli SEM görüntüsü.	56
Şekil 5.15. 10 L/dk dağıtıcı gaz debisinde 50000x ölçekli SEM görüntüsü.	56
Şekil 5.16. 6 ml/dk başlangıç çözeltisi besleme hızında elde edilen tozların XRD grafiği	58
Şekil 5.16. 8 ml/dk başlangıç çözeltisi besleme hızında elde edilen tozların XRD grafiği	58
Şekil 5.17. Kütlece 5% seramik içeriğine sahip başlangıç çözeltisi ile elde edilen tozların XRD grafiği.	59
Şekil 5.18. Kütlece 4% seramik içeriğine sahip başlangıç çözeltisi ile elde edilen tozların XRD grafiği.	60
Şekil 5.19. Jel kullanılarak sentezlenmiş alumatrandan oluşan başlangıç çözeltisi ile elde edilen tozların XRD grafiği.	61

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 4.1. Peristaltik pompa.	35
Görsel 4.2. Bilgisayarlı kütle akış kontrolü cihazları.	36
Görsel 4.3. Alev pirolizi reaktörü.	37
Görsel 4.4. Reaktörün kafa plakası.	37
Görsel 4.5. Metal filtre tutucu hazne.	41
Görsel 4.6. Hazne içindeki filtre.	41



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

σ	: Sıvı Yüzey Gerilimi
ρ_L	: Sıvı Yoğunluğu
μ_L	: Sıvı Viskozitesi
Ds	: Damlacık Çapı
QL	: Hacimsel Sıvı Akış Hızı
QG	: Hacimsel Gaz Akış Hızı
UG	: Sıvı ve Gaz Arasındaki Göreceli Hız
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AKM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
CVC	: Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma
FSP	: Alev Sprey Pirolyzi
ISN	: Askeri Nanoteknoloji Enstitüsü
MIT	: Massachusetts Teknoloji Enstitüsü
OECD	: Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
UNI	: Ulusal Nanoteknoloji İnsiyatifi
USP	: Ultrasonik Sprey Pirolyzi
XRD	: X-Işını Difraktometresi

1. GİRİŞ

Günümüz dünyasında son zamanların teknolojisi olan nanoteknoloji ile ilgili çalışmalar giderek yaygınlaşmış ve önem kazanmıştır. Nanoteknoloji ile hızlı şarj olan bataryalar, kablosuz elektrikli aletler, çizilmeye dayanıklı cam kaplamalar gibi birçok yenilik geliştirilmiş olup, savunma, sağlık sektörü, enerji, çevre, elektronik, havacılık ve uzay gibi daha birçok alanın içerisinde bu teknoloji yer almaktadır.

Nanoteknoloji konusu üzerindeki teorik ve deneysel olarak yapılan bilimsel çalışmalar, Türkiye’de 2000’li yıllarda başlamıştır. O yıllardan günümüze kadar yapılmış olan çalışmalar, önemli ve kritik olan yeni uygulamalara kapı aralamaktadır. Nanoteknoloji, alışlagelmiş diğer teknolojilere nazaran bilimsel araştırmalara daha çok gereksinim duymaktadır. Bu da, son zamanlarda ülkemizde uygulamaya konulan Kamu-Üniversite-Sanayi İşbirliği çalışmalarının, nanoteknoloji konusundaki bilimsel araştırmaların Ar-Ge çalışmalarına uygulanabilirliği açısından önem kazanmaktadır. Bunun yanında, yüksek teknoloji ürünlerin uluslararası rekabet için önemli bir faktör olması da nanoteknolojiye duyulan ihtiyacı ve bu alan üzerinde çalışmalar yapılmasının stratejik önemini arttırmaktadır. Bundan dolayı, nanoteknoloji alanındaki akademik çalışmalar dikkate alınarak, yüksek düzeyde, ileri teknoloji ve katma değerli ürün ve hizmet geliştirmek temel hedeflerden biri olarak gösterilmiştir [1].

Nanoteknoloji sayesinde geliştirilmiş olan nano malzemeler üstün özellikler göstermektedirler. Bu malzemelerin üretilmesi, nanoteknoloji alanında atılacak ilk adım olarak görülmektedir. Nano malzeme üretim yöntemlerine bakıldığında, çöktürme, sol-jel, alev sprey pirolizi (FSP) yöntemi gibi birçok yöntemle karşılaşılmaktadır. FSP yöntemi, diğer üretim yöntemlerine göre kurutma, kalsinasyon, filtrasyon gibi işlemler içermeyen tek adımda ve kısa sürede malzeme sentezini gerçekleştirebilen bir yöntemdir [2]. Bu yöntem kullanılarak metal ve karışık metal oksitler sentezlenebilmektedir.

FSP yöntemi, metal başlatıcı tuzlarının yanabilen bir çözücü içinde çözülerek, kılcal bir boruyla nozul içerisinden geçirilip, çıkışta dağıtıcı gaz yardımı ile alev bölgesine püskürtülmesi ve oluşan ürünlerin toplanması işlemidir. Bu yöntem çeşitli başlatıcı tuzlarının kullanımına elverişlidir ve partikül boyutu ve kompozisyonunun kontrolü mümkün olduğundan, nano malzeme üretiminde pilot çapta uygulamalara geçecek araştırmalara konu olmaktadır [3].

2. NANOTEKNOLOJİ

Nano kelimesi teknik bir ölçü birimi olarak kullanılmakta ve herhangi bir ölçünün milyarda biri anlamını taşımaktadır. Nanometre, 1 metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğu ifade etmektedir. [1].

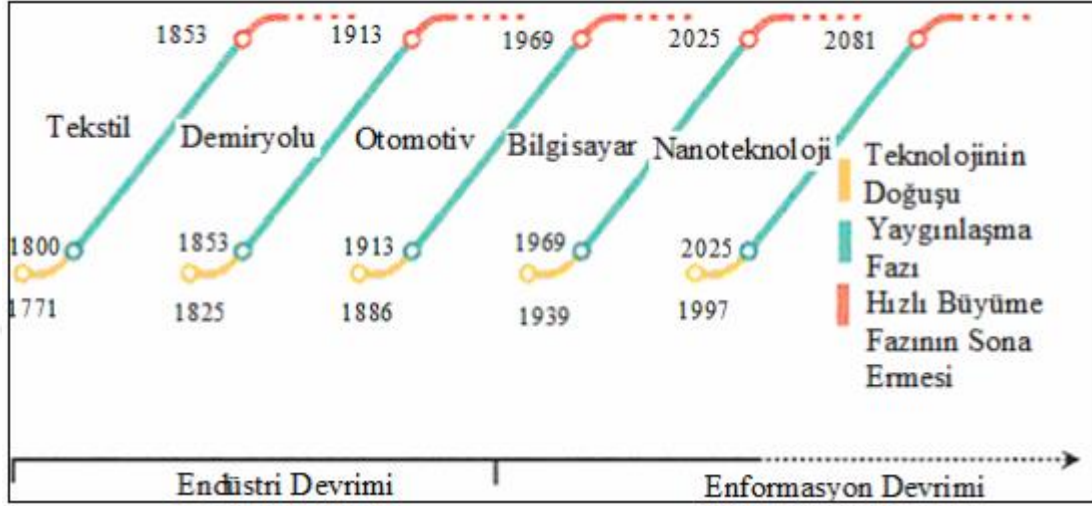
Nanobilim, 0,1 nm ile 100 nm ölçekleri arasında, moleküler ve mikron boyutlarında maddenin manipülasyonu ve karakterizasyonu ile ilgilenen; fizik, kimya, biyoloji, elektronik ve malzeme gibi bilim dallarının da nano ölçekte yapılan bilimsel çalışmaların bir araya gelmesiyle oluşan bilimdir. Uygulamaya yönelik nanobilime ise nanoteknoloji denmektedir. Nanoteknoloji, boyutları 0,1 nm ile 100 nm arasındaki yapıların ticari bir amaç için işlenmesi, ölçülmesi, modellenmesi ve düzenlenmesi ile bu ölçekteki çalışmaları ve teknolojik gelişmeleri içermektedir. Başka bir deyişle, malzemelerin veya sistemlerin nano düzeydeki tasarımları, karakterizasyonu ve uygulamaları nanoteknolojinin çalışma alanında yer almaktadır. Ayrıca nanoteknoloji, mikro ve makro düzeyler arasında bir bağ kurmayı amaç edinmiştir [1,4,5].

Nanoteknoloji, daha az ham madde kullanarak ve daha az enerji tüketerek, daha küçük, görece ucuz, hafif, daha fazla işlevi yerine getirebilen ve daha hızlı çalışabilen cihazların üretilmesine imkan tanımaktadır [1,6]. Nanoteknoloji, tüm bilimleri içerisinde barındıran birçok teknolojinin ve üretim yöntemlerinin toplamıdır.

Nanoteknoloji ilk olarak, Nobel ödüllü fizikçi Richard Feynman'ın 29 Aralık 1959'da Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde (CALTECH) yaptığı konuşmada kabul edilmiştir. Feynman, ilk kez malzeme ve aygıtların nanometre aralığındaki özelliklerinin gelecekte yeni fırsatlar doğuracağını altını çizmiştir [7]. Ardından Norio Taniguchi ve K. Eric Drexler sırasıyla 1974 ve 1980 yıllarında nanoteknoloji teriminin yer aldığı makaleler yazarak nanoteknoloji terimini gündeme taşımışlardır.

Nanoteknoloji alanındaki asıl gelişme, Gerd Binnig ve Heinrich Röhrer'in (1986 Nobel ödülü) 1981'de, taramalı tünelleme mikroskobunu (TTM) icat etmeleriyle gerçekleşmiştir. Tarayıcı iğne mikroskobu (TİM), atomik kuvvet mikroskobu (AKM), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) gibi aygıtlar, moleküllerin kendiliğinden bir araya gelmeleri ve malzemelerin en küçük ölçekteki yapılarının işleyişiyle ilgili görüntüler sağlamışlardır [8].

1997'den sonra nanoteknoloji tüm dünyada hızla gelişme göstermiştir. Günümüzde ise nanoteknoloji, bilgisayar devriminden sonra 21. Yüzyılda adından söz ettirecek bir teknoloji devrimi olarak görülmektedir (Çıracı, 2005). Şekil 2.1'de insanoğlunun refahını arttıran bilim ve teknolojiadaki temel gelişmeler gösterilmiştir.

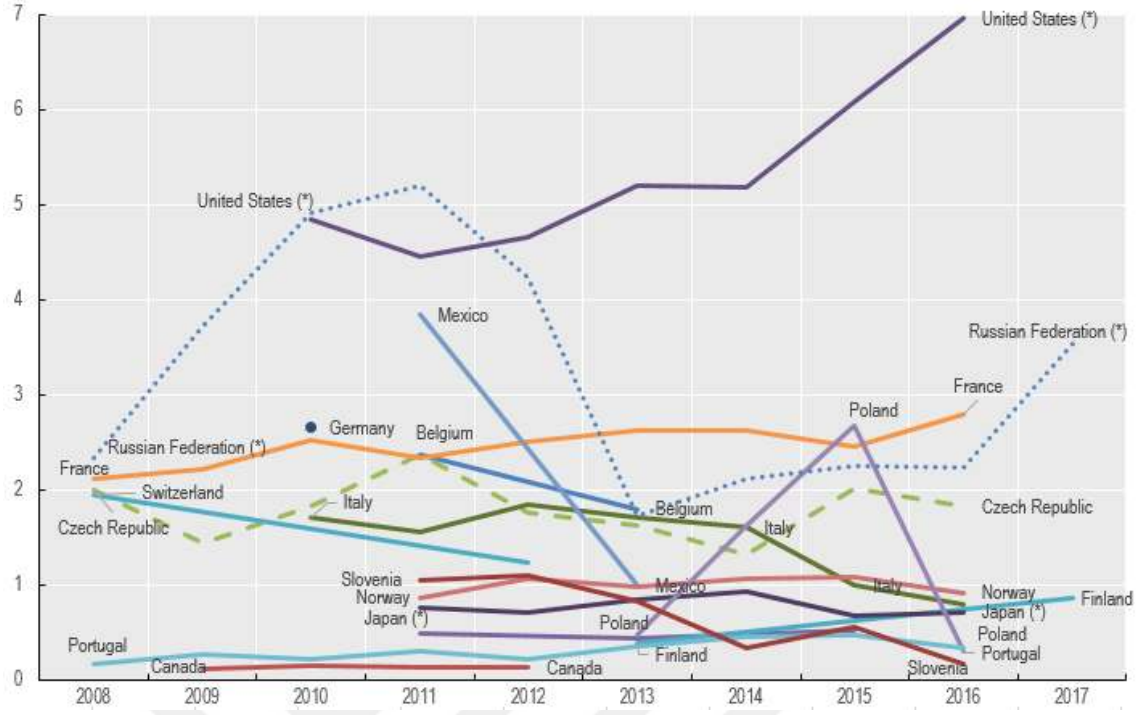


Şekil 2.1. Teknolojideki gelişmeler [9].

2.1. Dünyada Nanoteknoloji

ABD Ulusal Nanoteknoloji Girişimi kurulduğu 2001 yılından bu yana hemen hemen her gelişmiş ve gelişmekte olan ekonomi nanoteknolojiye büyük miktarlarda bütçe ayırmaktadır. Nanoteknoloji alanındaki çalışmalara yapılan harcamalar açısından bakıldığında, ABD, 25 milyar dolar harcama ile dünyada açık ara başı çekmektedir. OECD'nin 2008-2016 tarihleri arasında yaptığı araştırmaya göre, ülkelerdeki işletmelerin nanotekneoloji araştırma geliştirme faaliyetleri harcamalarının toplam araştırma geliştirme faaliyetleri harcamalarına oranları grafiği bunu açıkça göstermektedir (Şekil 2.2) [10].

2013 yılında İsviçre, milyon kişi başına düşen 198 bilimsel makale sayısı ile bu alanda güçlü bir oyuncu olduğunu göstermektedir. Onu takip edenler ise Güney Kore (150), Almanya (93), Fransa (79), ABD (69) şeklinde sıralanmaktadır [11]



Şekil 2.2. Nanoteknoloji araştırma geliştirme faaliyetleri harcamalarının toplam araştırma geliştirme faaliyetleri harcamalarına oranları [10].

Makalelere atıfta bulunma sayılarına göre bakıldığında ise Çin, 2011 yılından sonra liderliği ABD'den almış bulunmaktadır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Makalelere atıfta bulunma sayıları [12].

		2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
1	China	819,789	868,825	920,860	975,374	926,281	732,435	547,936	210,164
2	USA	879,343	814,225	740,893	653,466	529,179	382,209	239,066	85,204
3	India	139,109	139,167	152,065	155,946	138,717	114,642	73,369	27,342
4	Iran	70,918	72,912	81,024	92,323	92,839	86,578	60,709	24,910
5	South Korea	185,397	181,718	181,590	162,440	145,535	107,428	64,796	21,086
6	Germany	233,126	217,217	198,888	170,373	148,342	107,181	66,433	20,715
7	UK	137,214	129,461	131,613	115,577	99,671	78,643	49,640	15,140
8	Japan	180,255	159,225	145,014	124,861	109,049	78,421	46,169	14,597
9	Australia	81,164	83,070	89,559	85,522	82,154	61,329	41,600	14,207
10	Saudi Arabia	23,856	30,392	33,631	50,916	54,525	44,512	32,966	12,030

2.2. Türkiye’de Nanoteknoloji

Türkiye’de de her ne kadar nanoteknoloji alanında yapılan çalışmalar son yıllarda popüler hale geldiyse de, 2015 yılı ve 2016 yılının ilk yedi ayı için tüm dünyada nanoteknoloji hakkında yayımlanan makale sayılarına bakıldığında; Türkiye, 2016 Temmuz ayında toplam 1240 yayınıyla, ilk beş ülkenin verildiği Tablo 2.2’de 20. sırada yer almaktadır. Patent tablosuna bakıldığında ise, ilk beş ülkenin verildiği Tablo 2.3’te; Türkiye, Haziran 2016’da alınan altı adet patentle listenin 22. sırasında yer almaktadır. [13].

Tablo 2.2. Ükelere göre nanoteknoloji alanında yapılan ISI indeksli yayın sayıları [14].

	2015	Temmuz 2016
Çin	47519	27193
ABD	23710	12402
Hindistan	10712	6312
Güney Kore	8837	4711
Almanya	8206	4476

Tablo2.3. Ükelere göre nanoteknoloji ile ilgili alınan patent sayıları [14].

	2015	Haziran 2016
ABD	421	268
Almanya	229	125
Japonya	131	87
Fransa	152	83
Güney Kore	52	48

Bu verilere bakıldığında, yayın ve patent sayılarının diğer ülkelere göre çok düşük olması Türkiye’nin gerek patent gerekse yayın sayısında istenen seviyelerde olmadığını ifade etmektedir. Bu durum, Vizyon 2023 Strateji Belgesi’nde yer alan, nanofabrikasyon, nanofotonik, nanoelektronik, nanomanyetizma, nanokarakterizasyon, nanomalzeme, nanobiyoteknoloji gibi öncelikli nanoteknoloji alt konularına bakıldığında ciddi bir geride kalma durumunun söz konusu olduğunu göstermektedir [15].

2019 itibari ile Tablo 2.4’te ilk beş ülkenin verildiği ISI indeksli yayın sayılarına bakıldığında; ülkelerin yayın sayıları genel olarak düşmüş, Türkiye ise 1460 yayın ile 18. sırada yer almıştır.

Tablo 2.4. 2019 itibari ile ISI indeksli yayın sayıları [16].

		2017	2018	2019 [June]
1	 China	59,471	67,699	38,026
2	 USA	25,411	25,567	12,042
3	 India	13,451	14,671	7,612
4	 Iran	9,489	10,138	5,298
5	 South Korea	9,261	9,760	4,943

2.3. Uygulama Alanları



Şekil 2.2. Nanoteknoloji uygulama alanları [17].

Nanoteknoloji bilişim, tıp, gıda, savunma, havacılık, enerji ve çevre gibi birçok alanda uygulama alanı bulmaktadır. Aşağıda bu uygulama alanlarının bazılarını değinilmiştir.

2.3.1. Malzeme Bilimleri

Malzemelerin atomik ve moleküler düzeylerden başlayarak üretilmesi, geleneksel metotlar uygulanarak elde edilecek malzemelere göre daha sağlam ve hafif maddelerin üretilmesine imkan tanıyacaktır. Bu malzemeler, dayanıklılık güçleri, yüksek özellikleri ve düşük hata payları sayesinde birçok endüstriyel ürün için devrimsel yenilikler sunacaktır. Birçok açıdan iyi özellikler sergileyen nano tüpler, elyaflar, lifler ve kaplama malzemeleri, imalat teknik ve yöntemlerinin gelişmesine katkı sunacaktır.

(Özdoğan ve diğ., 2006). Yakın bir gelecekte akıllı yüzeyler gibi birçok uygulamanın insanların kullanımına sunulacağı düşünülmektedir. Bunlara örnek olarak; suyu ittiğinden dolayı silecek kullanmayan otomobil camları, buğu yapmayan banyo aynaları ve araç iç camları, kendi kendini temizleme özelliğine sahip bina cepheleri, tıkanmayan kalp kapakçığı çeperleri, yosun ve deniz hayvanlarının yapışamadığı gemi dış yüzey boyaları, ve sürtünmesiz yüzeyler gibi bir çok uygulama gösterilebilir. Bu uygulamaların ekonomi içerisindeki büyüklüğü milyarlarca dolar olması düşünülmektedir (Celep, 2006).

2.3.2. Tıp ve Sağlık

Nanoteknoloji ile yaşayan organizmalara moleküler düzeyde müdahale etme imkanı doğabilir. Bu sayede organizmalar ile etkileşimde bulunabilecek boyutlarda araçlar üretilebilecek ve yeni teşhis ve tedavi yöntemlerinin gelişmesine katkı sağlayabilecektir. Sadece hastalığın bulunduğu ve/veya yayıldığı bölgelere etki edecek şekilde ilaç veren aletler, insan vücudu içinde hareket edebilme yeteneğine sahip teşhis araçları, nano-teknolojinin tıp ve sağlık sektörü için uygulanabilecek örneklerinden sadece küçük bir kısmıdır [18].

2.3.3. Elektronik ve Bilgisayar

Elektronik araçların nanometre ölçeklerinde üretilmesi ile günümüzde kullanılmakta olan sistemlerin işlem güçlerinin bir kaç kat artacağı öngörülmektedir. Nano teknolojilerin uygulama alanlarından biri olan kuantum bilgisayarların geliştirilmesi sayesinde günümüzün en modern bilgisayarlarıyla bile kıyaslanamayacak düzeylerde işlem gücü elde etmek mümkün olabilecektir. Ayrıca, elektronik araçlarda kullanılan sensör, gösterge sistemleri ve sinyal iletimi gibi alanlarında ciddi ilerlemelerin olması beklenmektedir [18].

2.3.4. Havacılık ve Uzay

Nano malzemelerin ve nano kompozitlerin fosil yakıt endüstrilerinin verimliliğini arttırmak için kullanılabileceği düşünülmektedir. Nano kompozitlerin kullanılması ile motorların verimliliğin artırılması ve dolayısı ile daha temiz, çevre dostu ulaşım sistemlerinin uygulanmasının mümkün olabileceği tartışılmaktadır. Tarımsal ürünlerin daha faydalı ürünlere dönüştürülebileceği ve çevrenin korunması için katkı sağlaması nanoteknolojinin gelişiminde önemli ve heyecan verici bir potansiyel alan olarak görülmektedir. Günümüzde bitkisel yağların biyo-yakıtlara ve endüstriyel çözeltilere

dönüştürülebilmesi için kullanılacak nano-katalizörlerin üretilmesi ve geliştirilmesi konusunda ciddi çalışmalar yapılmaktadır (Kut ve Güneşoğlu, 2005).

2.3.5. Çevre ve Enerji

Nanoteknoloji; enerjinin verimli kullanılması, depolanması ve üretilmesi konularında son derece büyük öneme sahiptir. Bu bağlamda, hammadde ve enerji kullanımının azaltılarak daha temiz ve sürdürülebilir üretime katkıda bulunulması amaçlanmaktadır. Bu sayede, çeşitli kaynaklardan gelen atıkların önlenmesi ve daha az atık üreten, çevre dostu üretim sistemleri geliştirilmesi düşünülmektedir. Ayrıca küresel ısınmaya çare olacağı düşünülen nanoteknoloji, yenilenebilir enerji kaynakları açısından da birçok çalışmaya konu olmaktadır [1].

Nanoteknoloji çalışmaları enerji üretimi ve depolanması alanında hidrojen depolamaya imkan sağlarken ayrıca yalıtım, nakil ve aydınlatma gibi alanlarındaki çalışmaların da enerji kazanımına katkı sağladığı düşünülmektedir (İlgaz, 2006). Yenilenebilir enerji kaynakları ele alındığında en büyük potansiyele sahip olduğu düşünülen enerji kaynağı kuşkusuz güneştir. Güneş pillerinde, üzerine düşen güneş ışığını elektrik akımına dönüştüren yarı-iletken (silikon) hücrelerin enerji dönüşüm verimi oldukça yüksektir. Ancak üretim maliyetlerinin fazla yüksek olması nedeniyle güneş pillerinin halen pahalı çözümler arasında yer aldığı düşünülmektedir. Silikon yerine kullanılabilecek üretim maliyeti daha düşük diğer yarı-iletken malzemeler ele alındığında ise silikonla ulaşılan verime göre daha zayıf olduğu görülmektedir. “Kuantum noktaları” olarak adlandırılan birkaç nanometre genişliğinde yarı-iletken kristallerle oluşturulacak yeni bir çözüm ile diğer kaynaklardan elde edilecek elektrik enerjisi maliyetlerine kadar maliyetlerin düşürülebileceği düşünülmektedir(Celep, 2006).

2.4.6. Savunma

Nanoteknolojinin savunma ve güvenlik alanında kullanımına yönelik ilk çalışmalar, ABD Ulusal Nanoteknoloji İnisiyatifi/UNİ (National Nanotechnology Institute/NNI), 2001 yılında kurulduktan sonra başlamıştır. Ulusal Nanoteknoloji İnisiyatifi’nin 2018 yılı bütçesinin 1.477 milyar Dolar olduğu görülmektedir (The National Nanotechnology Initiative, 2018). Yapılan çalışmalara bakıldığında, karbon nano-tüpler, manyetik nano parçacıklar, yüksek çözünürlüğe sahip görüntüleme cihazları

için organik ışıık yayıcı diodlar, nano-bilgisayarlar, nano-sensörler ve biyomoleküler aletler üzerine yoğunlaştığı görölmektedir. ABD savunma sanayisi askerî ihtiyaçlara yönelik nano yapılı patlayıcı ve zırh projelerini hayata geçirmeye başlamıştır. ABD Savunma Bakanlığı, Massachusetts Teknoloji Üniversitesi (MIT) içerisinde Askerî Nanoteknoloji Enstitüsünü (ISN) 2002 yılında kurduktan sonra bu enstitü içerisinde; kimyasal ve biyolojik saldırılara karşı koruma sağlayan, vücut fonksiyonlarını gözlemleyerek ısı düzenlemesi yapan, yaraları iyileştiren kıyafetleri üretimine başlamıştır [19].



3. NANOYAPILI MALZEMELER

Nanoteknoloji, nano boyutlu malzemeler, moleküler yapılar, katmanlar ve yüzeylerin üretimi, incelenmesi ve uygulanmasıyla ya da üretim olanaklarıyla ilgilenmektedir. Ancak, nanoteknoloji yalnızca malzemenin geometrik yönü ile ilgilenmez, nanometre ölçeğinde, malzeme özelliklerinde ve fiziksel olgulardaki değişimle de ilgilenmektedir [20].

Nanoyapılı malzemeler, nanokristaller ya da nanofaz malzemeler 3 ile 100nm arasında çok küçük tane boyutlarına sahip çokkristallerdir. İlk nanoyapılı malzemelerin hazırlama çalışmaları, nano boyutlu metal tozlarının sıkıştırılması ile Rus araştırmacılar tarafından raporlanmıştır. Ancak nanokristalin yapı ile malzeme özelliklerinin kayda değer modifikasyonu fikri ilk olarak Gleiter ve ark. tarafından formüle edilmiştir. Bu buluştan sonra nanokristaller, geleneksel kaba tane boyutlu çokkristaller ile kıyaslandığında gösterdikleri gelişmiş özellikleri nedeniyle malzeme bilimcilerinin dikkatlerini üzerine topladı [21]. Nanoyapılı malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri mühendislik uygulamaları için daha uygun görüldü. [22]

Nano boyuttaki malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar son yıllarda tek başına önemli bir alan olma doğrultusunda önemli bir gelişme göstermektedir. Nano boyuttaki malzemelere örnek olarak gösterilen yapılar; nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Nano boyuttaki malzemeler üzerine bu kadar düşülmesinin asıl sebebi, malzemelerin belli bir boyut aralığında olağandışı özellikler ve işlevsellikler göstermeleridir [23,24]. Boyutları 100 nm ve altında kalan tozlar olarak da tanımlanan nanopartiküller nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır [24,25]. Bu partiküller genelde diğer geleneksel ticari malzemelerden farklı ve üstün özellikler sergilemektedir. Açıkça görülmektedir ki, nanoyapılı malzemelerin üretimini ve işlevsel olarak kullanımını kapsayan nanoteknoloji alanındaki yeni gelişmeler için vazgeçilemez ilk adım nanopartiküllerin üretimidir [26].

3.1. Nanopartikül Üretim Yöntemleri

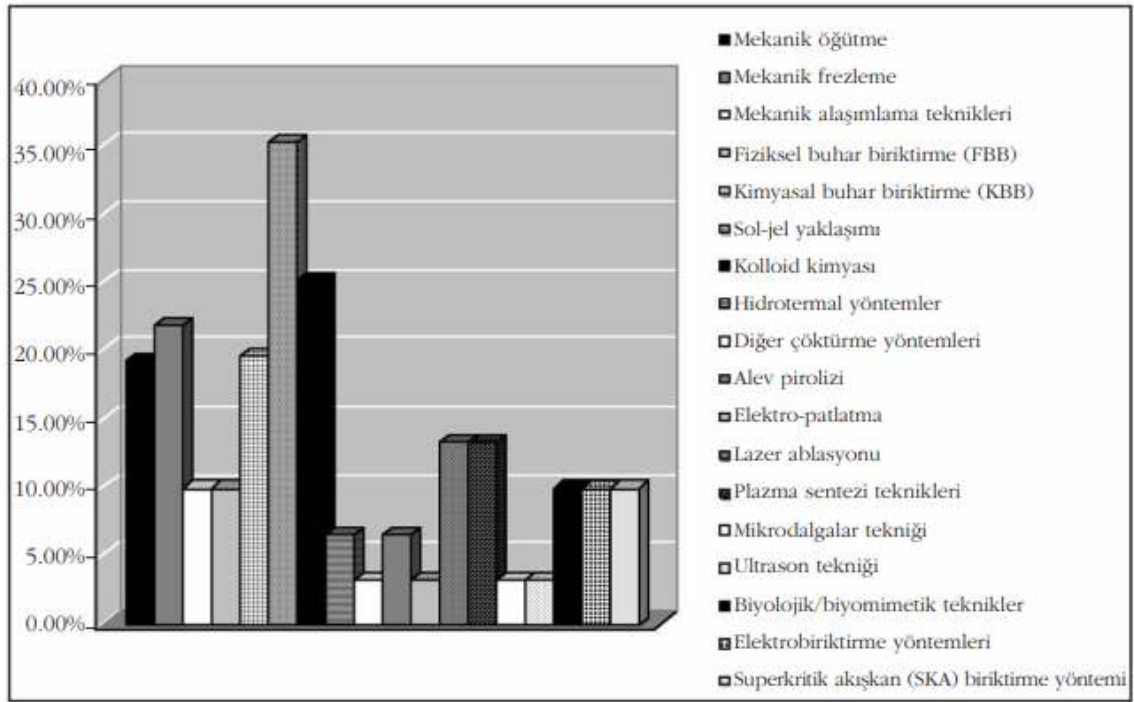
Nano malzemelerin üretiminde sınıflandırmaların yukardan-aşağıya ve aşağıdan-yukarıya üretim olarak iki farklı şekilde yapıldı görülmektedir [27-34]. Yukardan aşağıya olarak isimlendirilen ilk yaklaşıma bakacak olursak; bütün haldeki malzeme işleme sokularak malzemenin küçük parçalara ayrılması sağlanır. Bu yaklaşımda özel işleme ve

kimyasal aşındırma teknikleri kullanılarak, kusursuz yüzey şekillendirme işlemleri yapılarak, mikroskobik boyuttaki elementler nanometre ölçeğine indirilir. Aşağıdan yukarıya üretim yöntemlerinde ise malzeme, atomların ve molekülerin kimyasal reaksiyonlara girerek boyutlarının büyümesi sonucu üretim meydana gelir. Atomlar ve moleküller kontrollü bir şekilde bir arada toplanarak daha büyük sistemler, kümeler, organik örgüler, çok moleküllü yapılar ve sentezlenmiş makro-moleküller oluşturmaları sağlanır [27-30]. Şekil 3.1’de Nano parçacıkların üretim yöntemleri verilmiştir.



Şekil 3.1. Üretim yöntemleri sınıflandırması [35].

Nanopartiküllerin üretiminde birçok farklı yöntem kullanılabilir. En çok kullanılan yöntemler arasında ise “katı hal metotları”, “buhar metotları”, “kimyasal sentez / çözelti metotları” ve “gaz fazı sentezi” gibi metotlar yer almaktadır. Üretim yöntemleri seçilirken karşılaşılabilecek zorluklar, yüksek maliyet ve belirli teknik engellerdir. Ayrıca, uygun ekipmanın eksikliği ve çevresel sorunlar gibi engellerle de karşılaşılabilmektedir. Ancak, bu da genellikle, nanopartiküllerin üretimi için kullanılan yöntemlere göre değişiklik göstermektedir. Nanopartiküllerin imalatına yönelik çeşitli üretim teknolojileri üzerine oldukça fazla sayıda çalışma yapılmıştır. En fazla konu edilen yöntemler Şekil 3.2’de gösterilmiştir [28].



Şekil 3.2. En çok bilinen nanopartikül üretim yöntemleri (Willems and van der Willenberg 2005).

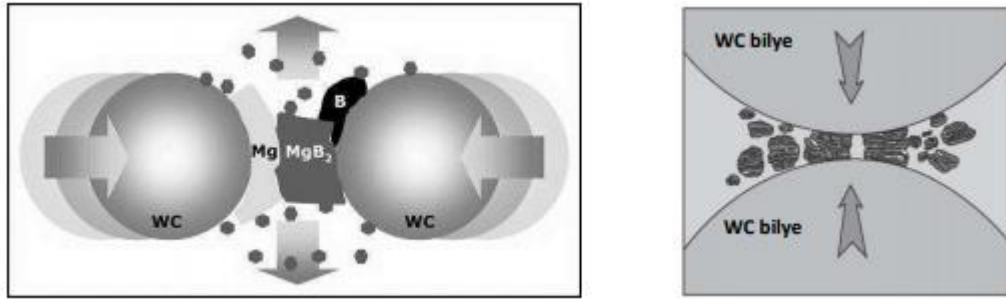
3.1.2. Yukarıdan aşağıya yaklaşım

Yukarıdan-aşağıya yaklaşımı incelediğimizde, makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler ile nano yapıların üretilmesi ve imal edilmesi yöntemlerini kapsadığını görürüz. Değişik malzemelerden nano parçacık üretiminde birçok farklı yöntem kullanıldığı görülür. Bu yaklaşıma göre yüksek enerjili bilyeli öğütme, mekano-kimyasal işlemler, dağlama, elektro patlatma, sonikasyon, püskürtme ve lazer ablasyonu, litografi (baskı), gibi yöntemlerin kullanıldığı görülmektedir [35, 36]. Bu tekniklerde ele alınan malzeme şekillendirilerek, yapısı oluşturularak ve yeniden düzenlenerek arzu edilen ürüne dönüşümü sağlanır. Daha küçük yapılar üretme arzusu, ileri düzey teknolojilerde, nanoteknoloji alanında cihazlar yapmak için ve çeşitli µm teknoloji işlemlerinin geliştirildiği alanlara uygulanması içindir. Yukardan-aşağıya üretim yaklaşımı ile özellikle optik alanına yönelik, mekanik ya da plazma işlemiyle gerçekleştirilen son derece hassas bileşenlerin yüzey şekillendirilmesi yapılabilmektedir. Litografi, nano bileşenlerde çok küçük parça boyutları üretiminde kullanılan önemli teknolojilerden biridir. Farklı fiziksel ilkelere dayalı olan ve çözünürlük, hız, kalıptan çıkarma ve transfer gibi adımlarla ilgili, farklı özelliklerde litografi yöntemleri mevcuttur. Bunlara örnek verilecek olursa, ışın litografi teknikleri (optik, x-ray, iyon ışın ya da

elektron) ya da yumuşak litografi teknikleri (baskı yapma, damgalama, kalıp ve kabartma hazırlama) verilebilir [28, 29].

3.1.2.1. Mekanik aşındırma

Mekanik aşındırma, mekanik öğütücülerle boyut küçültme işlemine dayanmaktadır. Numuneye, öğütücü ortam ve numune arasındaki çarpışmalar ile enerji uygulanması ile boyut küçültülür. Şekil 3.3'te öğütücü ve içindeki işlemler verilmiştir [37].



Şekil 3.3. Mekanik aşındırma ile parçacıkların küçültülmesi [35, 38].

Şekil 3.3'te görüldüğü gibi parçacıklar çarpışan bilyeler arasında kalmaktadır ve boyutları küçülmektedir. Öğütücü ortamda bilyeler, toz parçacıkları ve numeden oluşan bir toz bulutu bulunmaktadır. Tozların bilyeler arasında sıkışmasıyla ilk olarak yeniden düzenlenme ve yığın oluşmaktadır. Ortamdaki parçacıkların birbirilerine doğru en az deformasyon ve kırılma ile kaymasıyla düzensiz ve ince tanecikler oluşmaktadır. Sıkışmanın ikinci aşamasında ise parçacıkların elastik ve plastik deformasyon geçirmesi söz konusu olmaktadır. Sıkışma esnasında metalik sistemlerde soğuk kaynama olduğu görülmektedir. Üçüncü aşamada ise parçacıkların daha fazla deformasyona uğrayarak veya parçalara ayrılarak kırılmaya uğradığı görülür [27, 38]. Öğütme yöntemi sonucunda elde edilen tozlardan, çeşitli nano boyuttaki malzemeler üretilmiş olur. Üretilen tozların elenerek nano boyuttakileri ayırma işlemine tabi tutulur. Öğütme yöntemleri kullanılarak 20 nm'ye kadar parçacıklar elde edilme mümkündür [35].

3.1.2.2. Elektro patlama

Bu üretim yönteminin ana prensibi, soy ya da reaktif gaz ortamında, çok yüksek sıcaklıkta ve çok kısa zamanda, ince metal bir tel içerisinde çok yüksek akım oluşturma

şeklinde açıklanabilir. Çok yüksek akımların oluşması sayesinde tel 20.000–30.000 °C derecelere kadar ısınmakta ve telin direnci neredeyse sonsuz olduktan sonra akım akışı kesilmektedir. Bu noktaya gelindiğinde elektromanyetik alan kaybolmakta ve aşırı ısınmış metal plazma, süpersonik hızla genleşip, çevresindeki iyonize olmuş gaz ortamında bir şok dalgası oluşturmaktadır. 106–108 °C derece/saniyeye varan hızlı soğuma ile farklı yarı kararlı yapıların dengelenmesi için uygun şartlar sağlanmış olur. Bu yöntem sayesinde, metal teller kullanılarak 100 nm boyutlarında metalik tozlar üretilmektedir. Bu yöntemle elde edilen tozlar diğer yöntemlerle elde edilen tozlara göre daha fazla kimyasal ve metalürjik reaktiviteye sahip, iç gerilimleri ve yüzey enerjileri daha fazladır. Bu sayede mikron altı küresel yapılara dönüşebilmektedirler. [27, 35, 39].

3.1.2.3. Dağlama

Dağlama yöntemi daha çok mikro-elektromekanik alanlarında kullanılmakta olan yöntemler arasında yer almaktadır. Bu yöntem sayesinde düz yüzeyler üzerinde düzenli, nano boyutlarda yapılar oluşturmak mümkündür. Elektrokimyasal ve foto elektrokimyasal dağlama yöntemleriyle yüksek güvenlik önlemlerine gerek duyulmadan nano boyutta yapıların üretimi gerçekleştirilebilir. Bu yöntemde kuvvetli asitler kullanılır. Örnek verilecek olursa, hidroflorik asit gibi asitler elektrolit olarak kullanılarak, kristalin silikon levha üzerinde dağlama ile gözenekli yapıda silikon tabakalar elde edilebilir [35, 40, 41]. Daha çok nano tıp, opto elektronik ve elektronik alanları başta olmak üzere bu yöntemle nano parçacıkların üretimi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [41-45].

3.1.2.4. Isıl yöntem

Yukarıdan-aşağıya imalat yöntemlerinde, üretilecek son ürüne ek olarak belirlenmiş farklı sıcaklıklar uygulanacak olursa bu yönteme ısıl yöntem denir. Buradaki ısıtma işlemleri, klasik ısıl işlemler olarak adlandırılır. Lazerle ısıtma gibi yüksek enerji gerektirecek yöntemleri ısıl yöntemden ayrı tutmak gerekir. [35].

3.1.2.5. Dönen soğuk yüzeyde katılaştırma yöntemi

Bu yöntemde ergimiş malzemenin bir nozul yardımıyla soğuk bir yüzeye püskürtülmesi ile üretim sağlanır. Bu işlemde püskürtme ne kadar hızlı ise malzeme o

kadar küçük boyutlarda oluşur, yüzeyde gerçekleşen ani soğuma sayesinde katılaşma gerçekleşir. Soğuyarak yüzeyde oluşan malzeme nano boyutta üretilmiş olur [46].

3.1.2.6. Gaz atomizasyonu

Bu yöntemde, sıvı metal demetine yüksek hızlarda asal gaz püskürtülmesiyle gerçekleşen çarpışma sayesinde nano boyutta metal tanecikleri oluşur. Bu yöntem ile nano boyutta taneciklerden oluşan toz elde etmek mümkündür [35, 47].

3.1.2.7. Yüksek enerji yöntemi

Yüksek akım arkı, lazer ve güneş enerjisi altında buharlaştırmada, sırasıyla yüksek elektrik akımı, monokromatik radyasyon ve güneş radyasyonu katı bir plakaya aktarılarak nano parçacık üretimi sağlanmaktadır. Karbon nano tüpler bu yöntem ile deneysel olarak elde edilmiştir. Bu işlemler ile karbon nano tüpler, molibden veya krom parçaları içeren plaka üzerindeki grafitten elde edilir. Bu yöntem ile aynalardan da yararlanılarak güneş enerjisinden yaklaşık olarak 3000-4000°C dereceler civarında sıcaklık elde edilebilmektedir [35].

3.1.2.8. Litografi, aşırı ultraviyole litografi (EUV)

Elektronik endüstrisi için bu yöntemin geliştirilmesi önemli olarak görüldüğünden birçok endüstriyel şirket ve kamu olanakları da kullanılarak yoğun bir şekilde destek görmektedir. Bu yöntem 45 nm ve altında taneciklerin üretilmesine olanak vermektedir. Bu yöntemde kullanılan tüm basamakların üretim durumunu daha iyi bir noktaya getirebilmek için, akademik ve endüstriyel alanlarda daha yoğun araştırma geliştirme faaliyetleri göstermeleri gerekmektedir [28, 29].

3.1.2.9. Yumuşak litografi (desenleme), nano-damgalama

Nano damgalama olarak adlandırılan yumuşak litografi teknikleri, laboratuvar ortamında uygulanabilecek ucuz ve hızlı nano litografi teknikleri olarak görülmektedir. Plastiklerden üretilmiş bir damga ile bir tabaka üzerine baskı yapılarak, kendiliğinden düzenlenebilme ve tek bir katman oluşturabilme yeteneğine sahip bir mürekkeple kaplanmış olur. Elde edilen bu tek katman daha sonra, yüzey reaksiyonu gibi farklı işlemlerde maske işlevini yerine getirmektedir. Damgan ise, litografi yöntemi kullanılarak şekillendirilerek bir kalıptan dökülür. Daha sonra elektron ışınları yardımıyla

bazı yüksek çözünürlük teknikleri kullanılır. Bu yöntem ile 10 nm kadar küçük boyutlarda parçalar elde edilebilmektedir [28, 29].

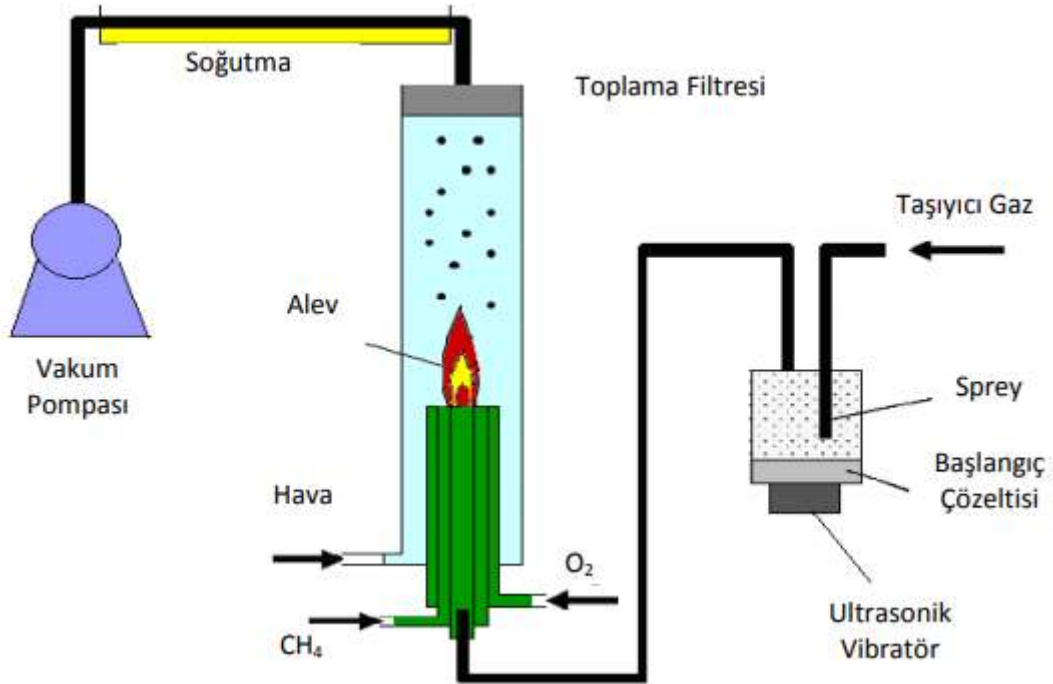
3.1.3. Aşağıdan Yukarıya Yaklaşım

Üretim yöntemleri sınıflandırmasında aşağıdan yukarıya yaklaşım; atomların ve moleküllerin teker teker işlenerek bir nano yapı oluşturma şeklinde açıklanabilir. Evrende doğal olarak bulunan nano boyutlu yapıların da bu şekilde aşağıdan yukarıya doğru bir yol izleyerek oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle aşağıdan yukarıya doğru bir üretim şekli daha çok organik malzemelerde görülmektedir. Kimya ve biyoloji dünyasına ait faaliyetlerdir. Doğal oluşan sistemlerin özelliklerine baktığımızda kendi kendini yenileyebilme, en uygun ortamlarında meydana gelme gibi durumlar bu tür üretim yöntemlerinde daha sık görülmektedir. Her ne kadar bu yöntem daha çok kimya ve biyoloji gibi dalları ilgilendiriyor gibi görünse de, her alandaki nano malzemelerin üretiminde genel olarak kullanılmaktadır. Bu tür üretim yöntemlerinde maddenin hangi faz halinde bulunduğu önem teşkil etmektedir. Nano parçacıkların üretilmesinde başlangıç malzemesi olarak genellikle çözeltiler kullanılmaktadır [27, 35, 39]. Nano yapıdaki malzemelerin üretiminde kullanılmak üzere gaz fazda, sıvı fazda veya vakum ortamında kullanılabilecek, kendi kendini düzenlenmeye dayalı birçok farklı teknik uygulanmıştır. Bu yöntemlerden en sık kullanılanlara bakılırsa; Kendiliğinden-Düzenlenmiş Tekli-Katmanlar (KDTK), Yaş Kimyasal Sentez ve Gaz Fazda ya da Vakumda Biriktirme teknikleridir [28, 29, 50, 51]. Bu genel tekniklerin alt üretim yöntemleri olarak ise sol-jel, kimyasal buhar depolama, plazma ya da alev sentezi, lazer piroliz, atomik ya da moleküler yoğunlaşma olarak ele alınmaktadır [27, 39, 50, 52].

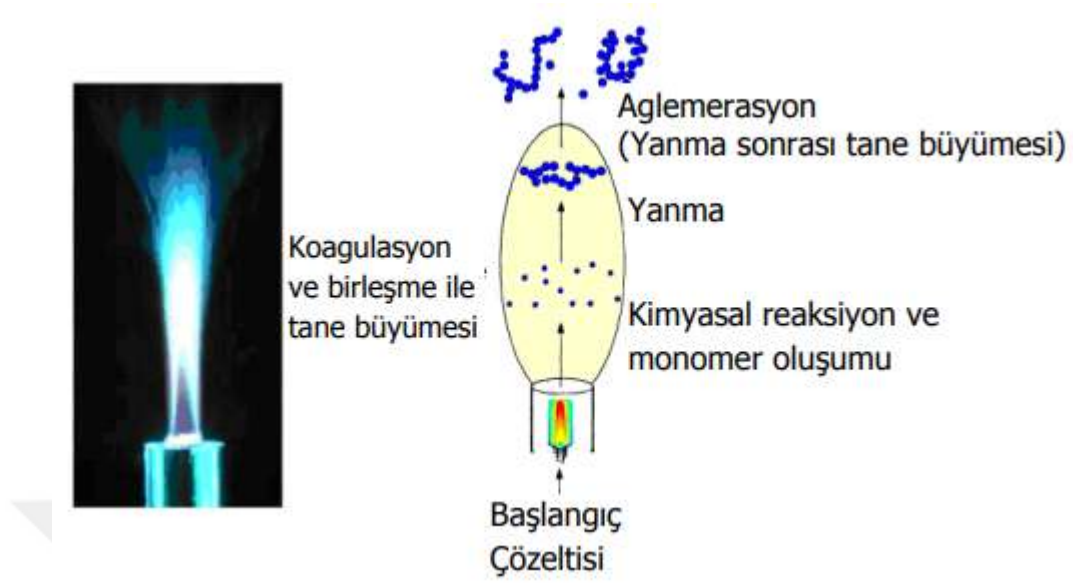
3.1.3.1. Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi

Bu yöntem üretim esnekliği ve malzeme üretimi üzerinde daha fazla kontrol sağlayabildiği için oldukça sık karşılaşılan bir nano parçacık üretim yöntemlerinden biridir. Bu yöntemdeki üretimde, başlangıç malzemesi helyum atmosferinde buharlaştırıldıktan sonra, oluşan buharın soğutulup yoğunlaştırılmasıyla ürün elde edilir. Bu işlemden sonra atomlar yoğunlaşarak nanopartiküllere dönüşür. Daha sonra oluşan nanopartiküller ısı farkına bağlı olarak taşınarak toplama ünitesinde birikmesi sağlanır. Birikenler partiküller alınarak sıkıştırılmak üzere farklı bir cihaza gönderilir. Bu yöntemle 1–100 nm arasında partiküller üretilebilir. Ayrıca gaz basıncı ayarı yapılarak tane büyüklüklerinin kontrol altında tutulabilir. Daha sonra elde edilen partiküller sinterleme

söylenmektedir. Bu yöntemde kullanılan yakıtın bir miktarı ısıtıcı kaynağı olarak kullanılırken, bir miktarı da reaksiyona girmektedir. Üretimi gerçekleştirmek için kullanılan reaktörlerin diğer üretim yöntemlerinde kullanılan reaktör ve fırınlara göre şekilsel olarak çok yönlü olduğu belirtilmektedir. Sistem oldukça karışık bir yapı göstermekle birlikte birçok parametrenin de kontrol altında tutulması gerekmektedir. Bu parametreler sıcaklık, kimyasal ortam ve zamandır [27, 56]. Bu parametreler üzerinde kontrol sağlanması için yakıtın cinsi veya oksitleyicinin akış hızı değiştirilebilir. Üretilen partiküllerin boyutu büyük oranda başlangıç çözeltisinin konsantrasyonuna bağlıdır. Çoklu bileşenli sistemleri üretebilmek için farklı tuzlar ile çözelti hazırlanabilir [57]. Bu yöntem için oluşturulan sistemde; sprej, yakıcı, reaktör, partikül toplama filtreleri ve vakum pompası bulunmaktadır. Sistem şematik olarak Şekil 3.5'te ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir. Şekilde verilen sisteme göre partikül üretimi için sıvı başlangıç çözeltisinin hazırlanması ile işlem başlatılır. Başlangıç çözeltisi pompa yardımıyla reaktöre beslenirken oksijen gazı kullanılarak çözeltinin spreyle tanecikler oluşturması sağlanır. Spreyin nozülün merkezinde buharlaşması ve tutuşması küçük alev halka ile sağlanır. Yanma işlemi ile çözeltinin buharlaşarak gaz fazına geçmesi sağlanır. Oluşan partiküllerin vakum pompası yardımıyla filtrede toplanması sağlanır [58]. Bu yöntemle partikül üretimi şematik olarak Şekil 3.6'da verilmiştir.



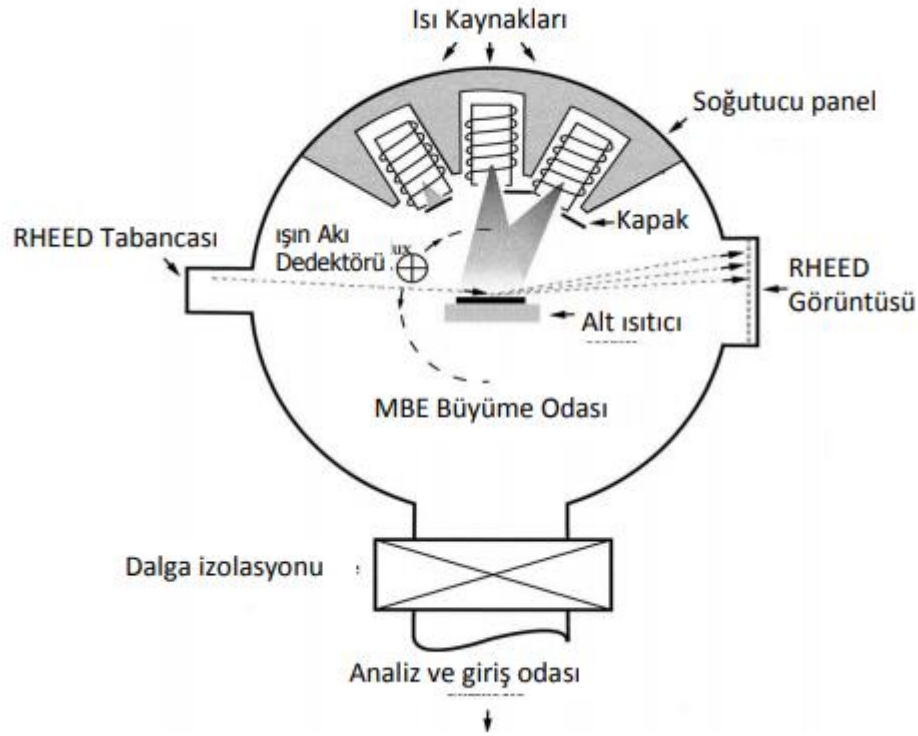
Şekil 3.5. Alev sentezi yönteminde kullanılan sistemin şematik gösterimi [59].



Şekil 3.6. Alev sentezi yöntemiyle partikül üretiminin gösterimi [60].

3.1.3.3. Moleküler huzme (ışın) epitaksi

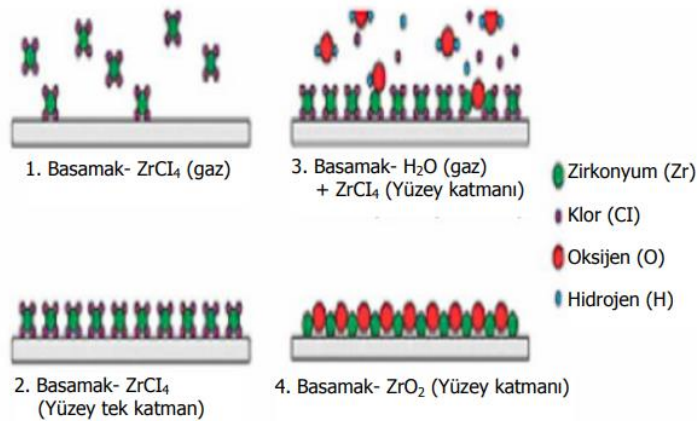
Moleküler ışın epitaksi (MBE) yöntemi ile oksitlerden yarı iletkenlere ve metallere kadar çok çeşitli aralıktaki epitaksiyel filmler üretilmektedir. Bu yöntem ilk olarak bileşik yarı iletkenlerin üretilmesi amacıyla kullanılmıştır. Bu tür malzemeler elektronik endüstrisinde kullanıldığı ve yüksek teknolojik değer barındırdığı için bu yöntem hala yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntemle atomların veya moleküllerin ışınları çok yüksek vakumlar altında neredeyse atomik düzeyde temiz yüzey üretmek için önceden işlem görmüş ve ısıtılmış kristale uygulanırlar. Atomlar yüzeydeki kristal tabakasını bir epitaksiyel film gibi oluştururlar. Kompozisyon çok çabuk olarak değiştiğinden dolayı filmler fark edilebilmektedir. Bu sayede geniş bir aralıkta benzersiz yapılar oluşturularak, kuantum kuyu cihazları, süper kafesler ve lazerler üretilebilmektedir. Tüm bunlar üretim sürecinde kompozisyon hassas olarak kontrol edilmesinin sağladığı yararlar olarak görülmektedir. Üretim sürecinde çevrenin temizliği ve kompozisyonun hassas bir şekilde kontrol edilmesi sayesinde oluşan yapılar teoride gösterilen ideal modellere çok yakın olmaktadır [61]. Bu yöntem de kimyasal buhar çöktürme gibi, çöktürülecek olan malzemenin buharı, ısıtılan bir tabaka üzerine, vakum ortamında gönderilir. (Şekil 3.8) Yüzey üzerine çökeltilecek atom veya moleküller kendi aralarında bağ yaparak istenilen ürünün elde edilmesini sağlar. [35, 61, 62].



Şekil 3.7. Moleküler ışın epitaksi odasının üstten görüntüsü [54].

3.1.3.4. Atom tabaka çökeltmesi

Bu yöntemde de kimyasal buhar çökeltme yöntemindeki gibi hazırlanmış bir yüzeyin üzerine istenilen malzemenin buharlaştırılması ve daha sonra çöktürülmesi gerekmektedir. Bu yöntem ile yüzey üzerinde her defasında bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturulmaktadır. Şekil 3.9'da zirkonyum tetraklorür ve su buharı kullanılarak yüzey üzerinde zirkonyum dioksit oluşturulması şematik gösterilmiştir [35].



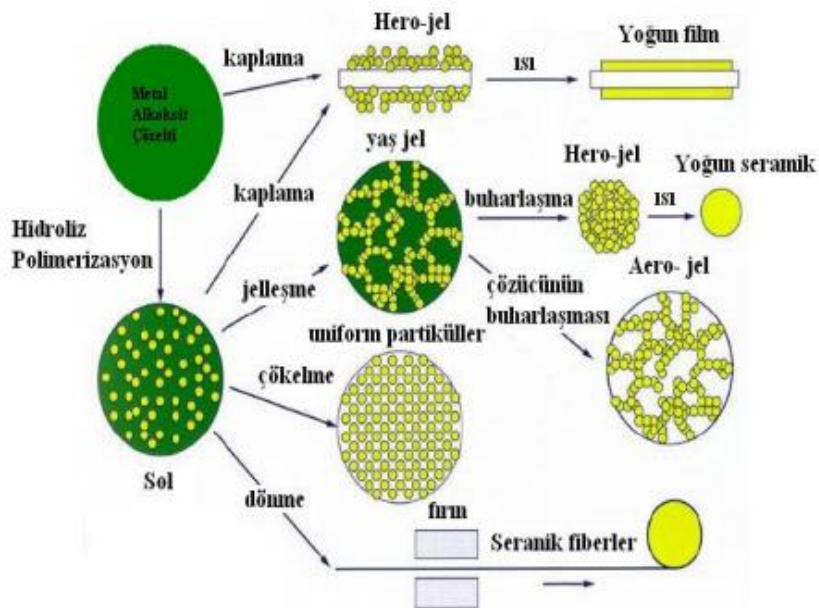
Şekil 3.8. Atom tabaka çökeltmesi yöntemi [35].

3.1.3.5. Yaş kimyasal sentez

Nano malzeme üretiminde kullanılmakta olan, jel ya da çöktürme yöntemleri gibi, birkaç farklı yaş kimyasal yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerde başlangıç malzemeleri genellikle çözeltilerde ya da kolloidlerde özel teknikler kullanılarak işlenip nano malzeme üretimi yapılmaktadır. Nano malzemeler, istenilen özelliklere sahip olan nano tozlar veya nano kaplamalar şeklinde üretilmesi mümkündür [28,29].

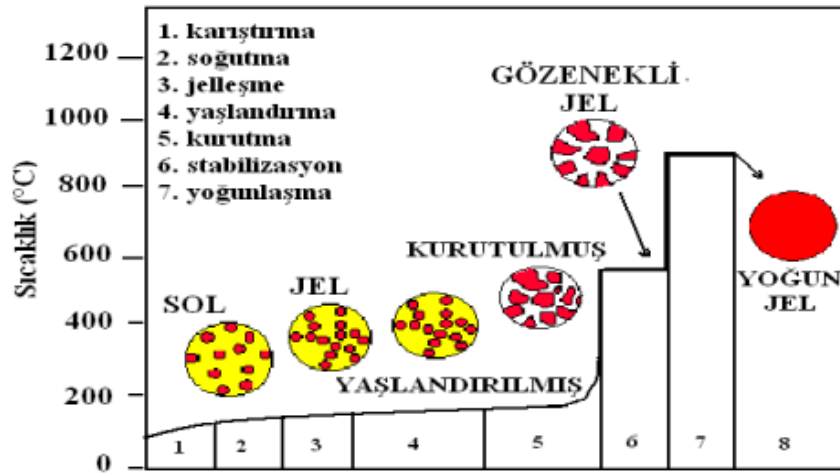
3.1.3.6. Sol-Jel yöntemi

Sol-Jel yönteminde inorganik tuz veya metal alkoksitleri gibi malzemelerden elde edilen çözeltilerin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları gerçekleştirilmesi ile ürün elde edilmektedir. Bu yöntem karmaşık ve pahalı bir yöntem olarak görülmektedir. Ancak diğer yöntemlere göre sağladığı bazı faydalar nedeniyle nanopartikül üretiminde sıkça kullanılmaktadır. Bu faydalar; mineraller ve kimyasallar kullanılarak, malzemelerin istenilen ölçü ve şekillerde, homojen olarak, kontrol edilebilir süreç adımlarıyla üretilmesi olarak sayılabilir. Bu yöntemin yüksek maliyeti ve sisteminin karmaşıklığının yanında, üretilen ürün miktarının başlangıçta kullanılan ürüne göre çok daha düşük olması yani verimin çok az olması en büyük zaafıdır [27, 63, 64]. Bu yöntem nano partikül üretimi yanında yoğun malzemelerin, fiberlerin üretiminde ve yüzey kaplamaları gibi uygulamalar için de kullanıldığı görülmektedir[35]. Sol-jel yöntemiyle üretim süreci Şekil 3.10'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Sol-jel teknolojisi ve bu teknolojiyle üretilebilecek malzemelerin gösterimi [65].

Bu yöntemde sol olarak adlandırılan kısım sıvı halde içinde askıda duran mikron altı büyüklükteki katı partiküllerden meydana gelmektedir. Bu katı partiküller, makro moleküllerin içine daldırıldığı çözücüde yoğunlaşarak yeni bir faz olarak jeli oluşturmaktadır. Elde edilen bu jelin 100 °C dereceden düşük sıcaklıklarda işlemine tabi tutularak kurutulması ile birlikte porlu katı matris (herojel) yapılar oluşturulmaktadır [5, 108]. Sol-jel sistemiyle partiküllerin üretim aşamaları Şekil 3.11’de gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi bu aşamalar karıştırma, soğutma, jelleşme, yaşlandırma, kurutma, stabilizasyon ve yoğunlaşma olarak sıralanmaktadır.

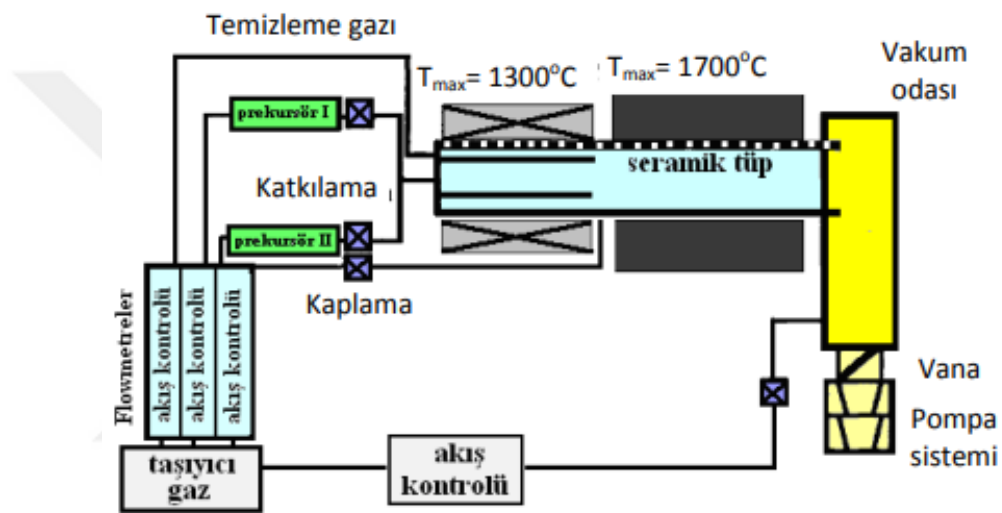


Şekil 3.10. Sol-jel yöntemi ile parçacık üretim aşamaları [66].

3.1.3.7. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi

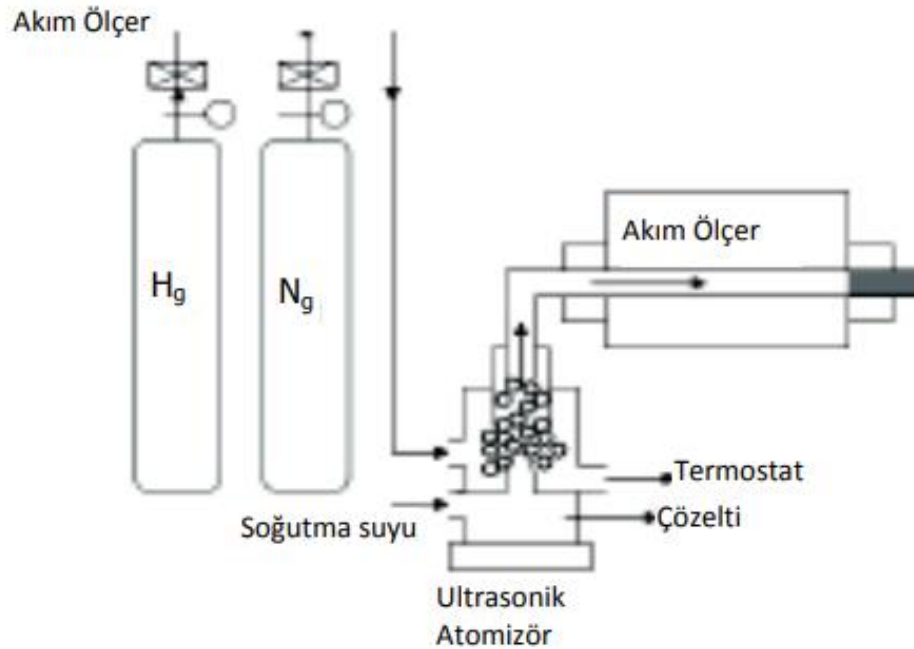
Bu yöntem 1994’de Almanya’da geliştirilmiştir. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi (CVC), yüksek miktarda nano parçacıkların üretiminde kullanılmak için ideal bir yöntem olarak görülmektedir [67]. Bu yöntem ile neredeyse her çeşit malzemenin geniş bir kimyasal bileşimde üretilebilmesi en büyük avantajlarından biri olarak görülmektedir [68]. Bu yöntemde, gaz halindeki malzemeler ısıtılarak parçalanarak nanopartiküllere dönüştürülmektedir. Başlangıç malzemesinin gaz fazına geçtiği bölgeye gaz akışı sağlanarak buharın reaktör olarak da adlandırılan bölümünün içine taşınarak burada ısıtılarak parçalanmasıyla üretim gerçekleşir. He, Ar veya N_2 gibi inert gazlar taşıyıcı gaz olarak, H_2 , CO veya CH_4 gibi gazlar da bileşiğin indirgenmesi amacıyla diğer

gazlara ek olarak kullanılmaktadır. Isıl parçalama işlemi sonucunda oluşan nano parçacıklar sistemin son halkası olan farklı toz toplama yöntemleri kullanılarak toplanmaktadır [26].



3.1.3.8. Ultrasonik sprej piroliz (USP) yöntemi

Aerosol sentezi sayesinde farklı morfolojilere sahip nano partiküller elde edilebilmektedir. Sisteme gönderilen aerosol yüksek sıcaklık alanına girdiği zaman damlacığın buharlaşması, çökmesi ve parçalanması ile birlikte ürün elde edilir. Sprey piroliz yönteminde muhtemelen parçacık morfolojisi üzerinde en önemli etkiye sahip ve işlemin ilk adımını oluşturan buharlaşma sırasında çözücü buharının ve çözünenin difüzyonu damlacık sıcaklığının değişmesiyle eş zamanlı gerçekleşmektedir. Bu nedenle çözünmüş olan tuzların yüzeysel veya hacimsel olarak çökmesi ile birlikte bütün veya poroz partiküllerin üretilmesi meydana gelmektedir. Bu süreçte meydana gelen tüm bu olaylar damlacık içindeki ve damlacık ile sistemdeki ısı ve kütle iletimi sayesinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle üretilen partiküllerin boyutları damlacık boyutuna, kullanılan başlangıç çözeltisinin özelliklerine, sıcaklık ve süre gibi süreç parametrelerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Süreçte çökme işlemi gerçekleştikten sonra sıcaklık ve zamana bağlı olarak sprey piroliz yönteminin diğer işlem adımları olarak gerçekleşecek ilk oluşan partiküllerin büyümesini, birleşmesini ve toplanması adımlarını etkilediği görülmektedir [26, 71, 72]. Ultrasonik sprey pirolizi yöntemi Şekil 3.12’de ve Şekil 3.13’de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.12. USP sistemi [35].



Şekil 3.13. Sprey pirolizi ile üretim süreci [73]

3.2. Alev Aerosol Yöntemi

3.2.1. Alev aerosol reaktörlerinin geliştirilmesi

Çeşitli metal ve metal oksit tozlarının sentezlenebilmesi için farklı özelliklerde aerosol reaktörleri ve kullanım teknikleri bulunmaktadır [74]. Bu reaktörler büyük miktarlarda, yüksek saflık oranlarında, nano boyutlarda tozların üretiminde yaygın bir şekilde kullanım alanı bulmaktadır [75]. Alev, başlangıç çözeltisini buharlaştırmak için enerji sağlayarak kimyasal reaksiyonların oluşmasını sağlamaktadır. Oluşturulan alevlerin sıcaklıkları 2500°C derecelere varabilmektedir. Alev içindeki yüksek sıcaklık bölgelerinde geçirilen zamanın çok kısa, msler düzeyinde olduğu belirtilmektedir. Bu bölge üretilecek tozun oluşumu için çok önemlidir. Üretilecek tozun yapısı ve boyutu üzerinde etkilidir. Alev sentezi yöntemiyle üretilen tozların boyutu birkaç nm'den 500 nm'ye kadar değiştiği belirtilmektedir. Tozların yüzey alanlarının 400 m²/g ya da daha fazla olduğu gözlemlenmiştir [76].

Oluşturulan alevin şekli önceden karıştırılmış veya difüzyon alevleri şeklinde kullanılmasına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Önceden karışmış alevlerde, yakıt ile oksijen veya hava önceden karıştırılarak reaktör ağzında yanma reaksiyonlarının oluşması sağlanır. Bu tür alevlerin şekil olarak çok kısa oldukları gözlenmektedir. Difüzyon alevlerinde ise, yakıt ile hava veya oksijen reaktörün ağzına ayrı yollar ile beslenmektedir. Reaksiyonları oluşturmak üzere bir araya geldikten sonra difüzyon bölgesinde yanmaları sağlanır [76]. Reaktör sıcaklık değişimi, alevde geçirilen zaman ve çözelti konsantrasyonu gibi değişkenler toz üretim sürecinde belirleyici olmaktadır. Bu

parametrelerin alev reaktöründe bir birinden ayrı bir şekilde kontrol edilmesi güz olabilir. Çünkü ısı, kütle ve momentum transferi ile alev içindeki reaksiyon aynı anda gerçekleşmektedir ve her biri diğerinden etkilenmektedir. Besleme hızlarının değiştirilmesi bu üç parametrede değişime neden olmaktadır [77].

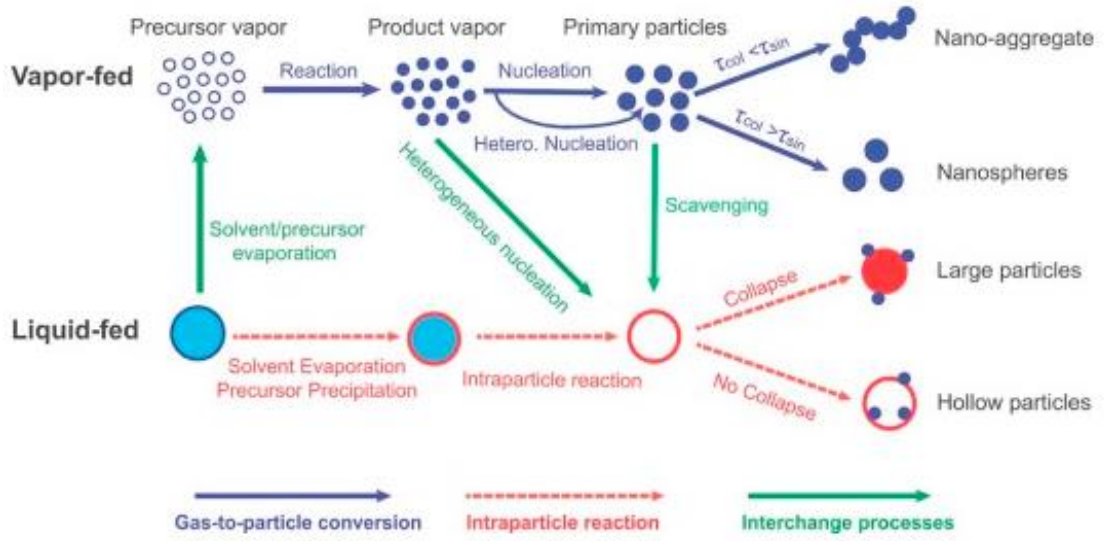
Oluşan alevler gaz besleme hızlarına ve burner geometrisine bağlıdır ve laminar veya türbülent olarak değişebilmektedir. Daha çok miktarda toz üretimi hedeflendiğinden dolayı endüstride genellikle türbülent reaktörlerin kullanıldığı görülmektedir. Deneysel olarak kullanılan reaktörlerde, laminar akış rejimi için modelleri oluşturmak daha basit olduğundan dolayı laminar alevlerin kullanıldığı görülmektedir. Ancak, endüstriyel aerosol reaktör tasarımlarında kullanılan türbülent alevlerdeki partikül oluşumunu anlamak gerekmektedir. Türbülent akım için de çeşitli teoriler geliştirilmektedir[78].

3.2.2. Alev aerosol üretim süreci

Alev aerosol üretim süreci ticari tozların üretiminde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Cabot, Columbia, Degussa Huls gibi firmalar tarafından üretilen karbon siyahı, Cabot, Degussa Huls tarafından üretilen silika, DuPont, Ishihara, Millenium, Kerr-McGee tarafından üretilen titanya (titandioksit) pigmenti ve Corning, Heraeus, Lucent, Sumitomo tarafından üretilen optik fiberler, son zamanlarda üretilen ürünlere örnek olarak gösterilebilir [78]. Bunların yanında karışık oksitlerin (V_2O_5 / TiO_2 , TiO_2 / SiO_2 , perovskitler vs) ve destek metal oksitlerin (Pt / TiO_2 , Pd / Al_2O_3 , $Pt / CeO_2 / ZrO_2$, $Pt / Ba / Al_2O_3$, Ag / ZnO , $Cu / ZnO / Al_2O_3$, $Pd / Pt / Al_2O_3$, ve Au / TiO_2 ,) alev aerosol yöntemi kullanılarak üretilmesi mümkündür.

Alev aerosol yöntemi ile tozların sentezlenmesi esnasında izlenen adımlar Şekil 3.14'te gösterilmektedir. Bu yöntem ile genel olarak düzgün kristal yapıda ve gözeneksiz tozların elde edildiği ve malzemelerin yüksek kararlılık gösterdiği belirtilmektedir. Sadece alev prosesine uygun eşsiz partikül yapısı, çeşitli katalitik uygulamalarda performansı artırmaya neden olmuştur [79,80].

Alev aerosol yöntemi diğer ıslak kimyasal yöntemlere göre bakıldığında katı-sıvı ayırma, yıkama ve kurutma gibi maliyetli işlemler gerektirmediğinden tek adımda istenilen miktarda malzemenin üretilmesini sağlaması açısından avantajlıdır. Bu yöntemin avantajlarından bazıları, çok bileşenli tozların sentezlenmesini kolaylaştırması ve farklı dağılımlar elde edebilmek için parametrelerin kontrol edilebilmesidir [74].

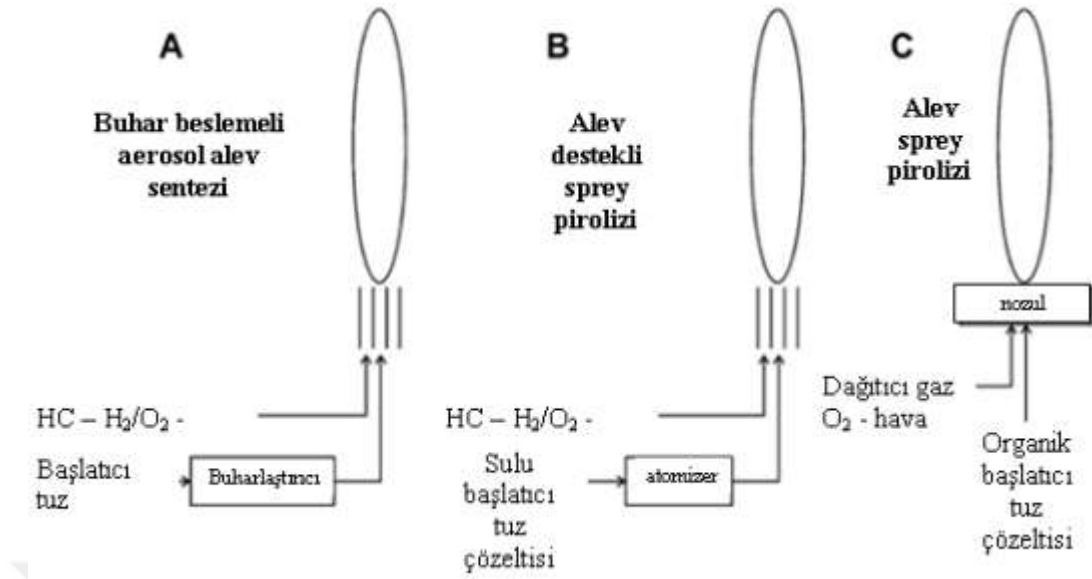


Şekil 3.14. Toz oluşum sürecinde görülen adımlar [81]

Alev aerosol yöntemiyle toz sentezinin birçok avantajı bulunduğu belirtilmektedir. Bunlar arasında;

- Temizleme işlemlerinin düşük maliyeti,
- Üretim sürecindeki adımların az olması,
- Yüksek miktarlarda üretim sağlaması,
- Yüksek saflıkta ürünler elde edilmesi [82] gibi avantajlar sayılmaktadır.

Alev aerosol yöntemi içinde kullanılan yöntemler, başlangıç çözeltisi besleme yöntemine göre buhar beslemeli (VAFS) ve sıvı beslemeli (LAFS) olarak iki sınıfa ayrılmıştır. Alev organik çözücü içerisinde çözünmüş tuz çözeltisi beslenirse, bu yöntem alev sprey pirolizi (FSP, Flame Spray Pyrolysis) olarak adlandırılmaktadır. Alev yanmayan sulu çözelti beslenirse alevle desteklenmiş sprey pirolizi (FASP, Flame Assisted Spray Pyrolysis) olarak adlandırılmaktadır [83]. Bu yöntemlerde kullanılan alev yapılandırma şeması Şekil 3.15'te gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Alev yapılandırma şeması (A) Buhar beslemeli aerosol alev sentezi (VAFS), (B) Alev destekli spray pirolizi (FASP), (C) Alev spray pirolizi (FSP) [74]

3.2.2.1. Buhar beslemeli aerosol alev sentezi

Bu yöntem endüstriyel seramik ürünlerinin üretiminde, örneğin; silika, alümina ve titanya sentezlenmesinde yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir[84, 85]. Bu yöntemde uçucu metal başlangıç tuzlarının buharlaştırılarak ve aleve beslenmesiyle ürün elde edilir. Metal başlangıç tuzu metal oksite dönüşürken çekirdeklenme ile partikül oluşumu gaz fazdan başlamaktadır. Bu yöntemin basit ve kararlı bir yöntem olduğu [86, 87] ve sistemin uçucu bileşenlere ihtiyaç duyduğu belirtilmektedir. Bu yöntem ile SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , SnO_2 gibi tekli metal oksitlerin sentezlendiği raporlanmıştır [85,88]. Buhar beslemeli aerosol alev sentezi yönteminin avantajları olarak yüksek saflıkta ve küçük boyutlarda tozların sentezlenmesi gösterilmektedir. Çok bileşenli metal oksitler sentezlenmesinde karşılaşılan zorluklar ise dezavantajlarından biri olarak gösterilmektedir[83].

3.2.2.2. Aleve desteklenmiş spray pirolizi

Aleve desteklenmiş spray pirolizi yönteminde yanmayan sıvı çözelti, buharlaştırılan ve dış alev tarafından pirolizlenen damlacıklar şeklinde dağıtılır. Dış hidrokarbon ya da oksijen alevi enerji kaynağı olarak kullanılır [89]. Bu yöntem ilk olarak ZnO [90] ve süper iletken madde [91] sentezi için geliştirilmiştir. Bu yöntem ile metal

tuzlarının sulu çözeltileri, çözücünün dış alev içerisinde buharlaştırılmasıyla dağıtılarak metal başlangıç tuzlarının oksitleri ürün olarak elde edilmektedir.

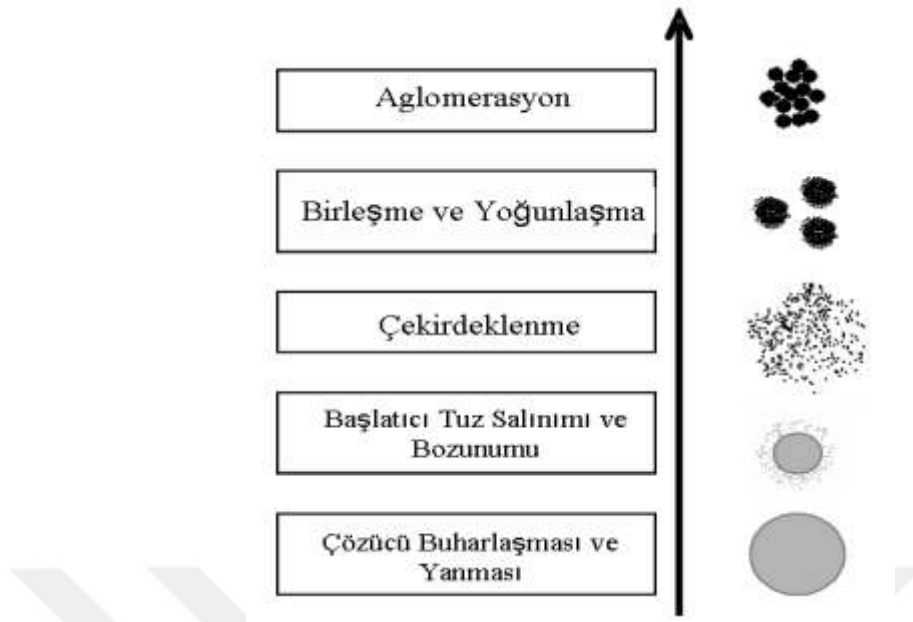
3.2.2.3. Alev sprey pirolizi (FSP)

Alev sprey pirolizi yönteminde yanabilen başlangıç çözeltileri buharlaştırıcı kullanılmadan direk olarak alev ortamına gönderilir. Alev içerisinde metal tuzları içeren başlangıç çözeltilerinin yanması ile toz elde edilir. Elde edilen tozlar gaz fazında çekirdeklenmeye başlayarak yüksek sıcaklıklarda olan alevin içerisinde kısa bir süre geçirdikten sonra oluşmaktadır [92].

3.3. Alev Sprey Piroliz Yöntemi

Alev sprey pirolizi yöntemi toz üretimi için kullanılan yüksek sıcaklık gaz fazı yöntemlerinden biridir [93]. Bu yöntem 1977 yılının başlarında Sokolowski tarafından Al_2O_3 sentezi için [94] geliştirilmiştir. Buna rağmen araştırmacılar yaklaşık 20 yıl sonrasında diğer tozların sentezi için bu yöntemi kullanmaya başlamışlardır [95, 96].

Üretim sürecinde başlangıç tuzları organik bir çözücü içerisinde çözülerek başlangıç çözeltileri oluşturulur. Bu çözelti metan ve oksijen ile oluşturulan alevlerin içerisine iki fazlı nozülünden dağıtıcı oksijen kullanılarak püskürtülmesi sağlanır. Bu sayede metal tuzlarını içeren püskürtülen damlacıklar yanar. Oluşan oksit tozları bir araya gelip birleşmeye başlarlar. Yüksek sıcaklıktaki alev içerisinde bir araya gelen bu tozlar, çarpışma ve sinterlenme adımlarıyla bir kaç saniye içerisinde nanopartiküllere dönüşmektedirler. Damlacık buharlaşması, yanması, aerosol oluşumu, birleşme, sinterlenme ve yüzey gelişimi gibi adımları içeren bu süreç Şekil 3.16'da gösterilmektedir [97]. Üretilen tozlar, yüksek sıcaklık sayesinde genellikle tamamı oksitlenmiş ve kristalleşmiş şekilde toplanmaktadır. Bu şekilde elde edilen tozlar doğrudan malzeme üretiminde kullanılabilir [93].



Şekil 3.16. Alevde partikül oluşumu ve büyüme adımları [98]

Bu yöntemde sıcaklık, tane boyutunu ve yapılarını etkileyen en önemli parametrelerden biridir [85]. Alev içerisindeki sıcaklığın ölçümü zor olduğundan dolayı, alev sıcaklığı reaktan karışımıyla ve kompozisyonuyla kontrol edilebilmektedir [99]. Ürünlerin tane boyutu, kümeleşmesi ve şekli gibi özellikleri de alev sayesinde kontrol edilebilmektedir. Çok bileşenli veya katkılı nanopartiküller farklı başlatıcı tuzu karışımları kullanılarak üretilir. Bu yöntem, büyük değişiklikler veya ayarlamalar gerektirmeden çok farklı nano malzemelerin üretilmesinde katkı sağlamaktadır. Bu yöntemin avantajlarından bazıları aşağıdaki gibidir:

- Üretim sürecindeki adımların az olması,
- Başlangıç çözeltisi kompozisyonunun ve alev özelliklerinin kontrolü ile istenilen özelliklerde toz üretimi gerçekleştirilebilmesi [100],
- Üretim sürecinin esnek olması,
- Çok bileşenli malzemelerin üretimde kolaylık sağlaması,
- Yüksek miktarda üretim [93].

3.3.1. Alev sprej pirolizi reaktörleri

Temel olarak alev sprej piroliz sistemlerinde başlangıç çözeltisini besleyecek pompa, damlacık oluşumunu sağlayacak bir ünite, damlacıkların buharlaşması ve yanmanın sağlanması için ısı kaynağı olan yakıcı ve yanmayı kolaylaştırıcı gazlar bulunmaktadır. Bu üniteler sıcaklık düzeyinin kontrolünde, başlangıç çözeltisinin girdiği reaksiyonlar sonucu oluşan tozların büyüme ve sinterlenme sürecinde kontrolü sağlar. Sürecin sonunda üretilen toz toplama ünitesi tarafından toplanır.

Başlangıç çözeltisinden oluşturulan sıvı damlacıkların oluşumu çeşitli atomizerler tarafından gerçekleştirilebilir [101]. Ultrasonik ve gaz yardımıyla basınçlandırılmış atomizerler, alev sprej pirolizinde en yaygın kullanılan türlerdendir. Ultrasonik atomizerlerin damlacık boyutu kontrolü ve homojen dağıtımı konusunda daha iyi performans gösterdiği belirtilmektedir [102]. Oluşturulan damlacıklar herhangi bir gaz akışına katılarak damlacık hızının bağımsız olarak kontrol edilebilecek şekilde taşınması sağlanır. Gaz yardımıyla basınçlandırılmış atomizerler ise, reaktörün alev aparatıyla birleştirilirler. Çalışma yöntemleri daha basit ve güvenlidir. Önceden karıştırılmış metan ve oksijen ile oluşturulan alevler ilk damlacığın buharlaşması için yeterli ısıyı sağlar. Ayrıca yanma ve alevi üretim süresince kararlı bir şekilde sürdürmek için kullanılmaktadır.

Başlangıç çözeltisi kompozisyonu, alev sprej piroliz yöntemiyle istenilen özelliklerde malzeme üretebilmek için dikkat edilmesi gereken parametrelerdendir. Başlatıcı tuz seçiminde, fiyata, reaktifliğine, seçiciliğine, kararlılığına ve fazla toksik olmamasına dikkat edilmelidir.

Organometalik bileşikler kullanılarak hazırlanan başlangıç çözeltilerinin sulu çözeltilere göre, küçük ve homojen boyutlarda tanelerin üretildiği raporlanmıştır [103]. Diğer muadillerine göre daha maliyetli olsa da, yüksek ürün kalitesi, daha homojen ve küçük tane boyutu dağılımı gibi nedenlerle tercih edilebilmektedir. Organometalik başlatıcı tuzlar genellikle sprej alev içerisinde, bir organik ile birlikte kullanıldığı görülmektedir [83].

Çözücü seçiminde yüksek yanma entalpisine sahip çözücüler seçilmelidir. Yanma entalpisi yeterli derecede yüksek ve alev yeteri kadar sıcak olmalıdır. Bu sayede, başlangıç çözeltisinden aleve gelen sıvı damlacıklar hızlı bir şekilde buharlaşması

sağlanmaktadır. Aksi durumda, mikrometre boyutunda ve delikli tanelerin olduğu gözlemlenmiştir [104, 105].

3.3.2. Alev sprey pirolizi sistem parametrelerinin üretilen toz özelliklerine etkileri

3.3.2.1. Başlangıç çözeltisi derişiminin etkisi

Başlangıç çözeltisi derişiminin artırılması ile birlikte birim hacimdeki başlatıcı tuz miktarı da artar. Bu durum çözelti içindeki atomlar arasında gerçekleşen çarpışmaların artmasına neden olur. Çarpışmaların artmasıyla birlikte tanelerin büyüme ve sinterlenme hızı arttığından dolayı oluşan tozların yüzey alanı azalmaktadır. Ayrıca, derişimin artması ile birlikte alev boyunun artmasıyla, oluşan tozların alevde kalma süresi de artmış olur. Tane büyümesi ve sinterlenme için gereken süre artacağından, sonuç olarak düşük yüzey alanına sahip tozların sentezlenmesi beklenir [106].

3.3.2.2. Dağıtıcı gaz besleme hızının etkisi

Dağıtıcı gazın besleme hızının artırılmasıyla elde edilen tozların yüzey alanının arttığı fakat çok yüksek hızlarda yüzey alanının düşürücü etki yaptığı gözlemlenmiştir. Dağıtıcı gazın besleme hızının artmasıyla alev boyu kısalmış ve tanecikler daha kısa süre alevde maruz kalır. Bu nedenle tane büyümesi için gerekli zaman kısalmış olur. Alevde kalma süresinin kısa olması yanmanın tam sağlanmadan, tozların oluşmadan sürecin sonlanmasına neden olabilir. Bu sebepten dolayı dağıtıcı gaz besleme hızı ile termal gradyan arasında iyi bir denge kurulmalıdır [107]. Yüksek dağıtıcı gaz besleme hızlarında, yakıt hızlı bir şekilde tükenir ve yüksek sıcaklıklar oluşur. Yakıt ve başlangıç çözeltisi arasındaki reaksiyon yüksek hızlarda daha yoğun gerçekleşir. Bu nedenle daha küçük birim hacimde ve yüksek sıcaklıkta, sinterlenme hızı artar ve daha küçük yüzey alanlarına sahip tozlar oluşur[108].

3.3.2.3. Başlangıç çözeltisi besleme hızının etkisi

Başlangıç çözeltisi besleme hızının azaltılması, üretilen tozların yüzey alanını artırıp tane çapını düşürücü etki gösterir [109]. Literatürde yapılmış olan çalışmalara göre, düşük hızlarda dağıtıcı gaz beslendiğinde, alev boyunun yükseldiği ve ortam sıcaklığının arttığı belirtilmektedir. Sıcaklığın atması ile daha fazla sinterlenme meydana geldiği, tozların yüzey alanının düştüğü ve toz üretim hızını arttığı söylenmektedir [110]. Başlangıç çözeltisi besleme hızının artmasıyla birlikte alev içerisine girecek olan yakıt

miktarı da arttığından daha yüksek alev sıcaklıkları ve alev boyları gözlenir. Bu nedenle taneciklerin yüksek sıcaklıkta aleve maruz kalma süreleri artmaktadır. Böylece tane büyümesinin daha hızlı gerçekleşerek sinterlenmiş büyük tanelerin oluşması beklenir. Başlangıç çözeltisi derişiminin artmasıyla, sentezlenen toz miktarı artacağından, üretim hızının da artması beklenir. Sonuç olarak, düşük üretim hızlarında çalışıldığında, başlangıç çözeltisi derişimi artıkça oluşan tozların yüzey alanının düştüğü görülür. Bu da, çözücü olarak kullanılan yakıtın yanma enerjisinin, çözelti içindeki tuzun oksitlenmesi için gerekli enerjiden daha yüksek olduğunu göstermektedir [111].



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Alev Sprey Pirolyzi Reaktörü

Bu çalışmada kullanılan FSP sistemi, TÜBİTAK Projesi kapsamında tasarlanıp üretilmiştir.

Alev sprej pirolizi tasarımlarında temelde yöne bağlı olarak iki farklı tasarım kullanıldığı görülmektedir. Bunlar yatay model tasarım ve dikey model tasarım olarak adlandırılmaktadırlar. Bu iki farklı reaktör tipinden, yatay olarak tasarlanmış reaktörlerin damlaların ve parçacıkların boyut ayırma daha yatkın olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple yatay model reaktörlerin, daha büyük ve daha küçük partikül fraksiyonlarının ayrılmasının daha kolay olduğu belirtilmiştir [112]. Bu özelliğinden dolayı, reaktör tasarımının yatay pozisyon alacak şekilde üretildiği belirtilmiştir [113].

Reaktör tasarımına etki yapacak birçok parametre bulunduğu, reaktörün tasarım sürecinde özellikle toz boyutu, saflık ve verim için parametrelerin incelendiği belirtilmiştir. Ayrıca, alev sprej pirolizi sistemi tasarımı sürecinde herhangi bir hesaplamalı akışkanlar dinamiği (CFD) çalışması ve matematiksel hesaplama yapılmadığı, ancak optimum sistemin tasarlanması için daha önce yapılmış çalışmaların kaynaklarından faydalandığı belirtilmiştir [113].

Alev pirolizi reaktörünün çalışma sistemi temel olarak üç ayrı başlık altında incelenmektedir. Bunlar aşağıda ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

4.1.1. Besleme sistemi

Besleme sistemi, başlatıcı tuzları içeren organik çözeltinin ve yanmanın sağlanması için gerekli gazların nozula iletilebilmesi için gerekli olan sistemdir. Organik çözelti “Schlick- Düsen, Gustav Schlick GmbH + Co, 970/4” marka nozula (Şekil 4.1) peristaltik pompa (Görsel 4.1) ile gönderilmektedir. Gazlar ise “Alicat” marka bilgisayarlı kütle akış kontrolü (Görsel 4.2) ile tüplerden nozula iletilmektedir. Destek alevi için kullanılmakta olan metan ve oksijen gazları, dağıtıcı oksijen ve alevin ortam ile temasını kesmek için kullanılan koruyucu gaz silindiri çıkış basınçları her bir gaz için 2 bar olarak belirlenmiştir. Gazlar hakkında bilgiler Tablo 4.1’de verilmiştir. Kontrollü bir üretim ve güvenliğin sağlanması için check-valve, on-off vanalar, alev tutucular ve T bağlantıları bulunmaktadır.

Tablo 4.1. Üretim sürecinde kullanılan gazlar.

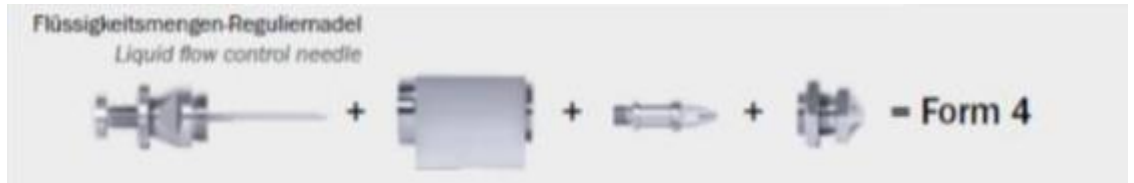
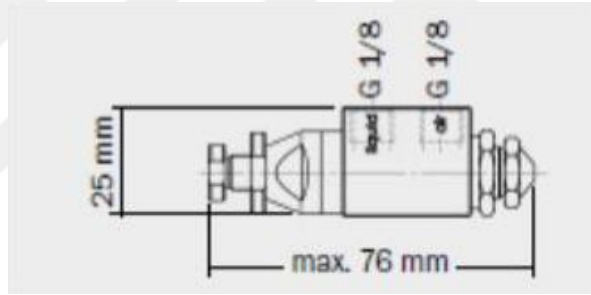
Gazlar	Kullanım Amacı	Marka	Akış Ölçer
Oksijen	Dağıtıcı	Linde	Alicat
Oksijen	Destek alevi	Linde	Alicat
Metan	Destek alevi	Linde	Alicat
Azot	Koruyucu, temizleme	Linde	Yok



Görsel 4.1. Peristaltik pompa.



Görsel 4.2. Bilgisayarlı kütle akış kontrolü cihazları.



Şekil 4.1. Schlick- Düsen, Gustav Schlick GmbH + Co, 970/4 marka nozul.

4.1.2. Yanma sistemi

Sistem Görsel 4.3 ve Görsel 4.4'te görüldüğü gibi kafa plakası profil üzerinde hareketli olacak şekilde tasarlanmıştır. Kafa plakasının merkezine Şekil 4.2'de teknik resmi verilen “Schlick- Düsen, Gustav Schlick GmbH + Co, 970/4” marka nozul yerleştirilmiştir. Nozulun bu marka ve model olarak seçilmesinin nedeni; dağıtıcı gaz geçiş hızı, püskürtme açısı ve destek alevleri içine besleme yüksekliği gibi parametrelerin

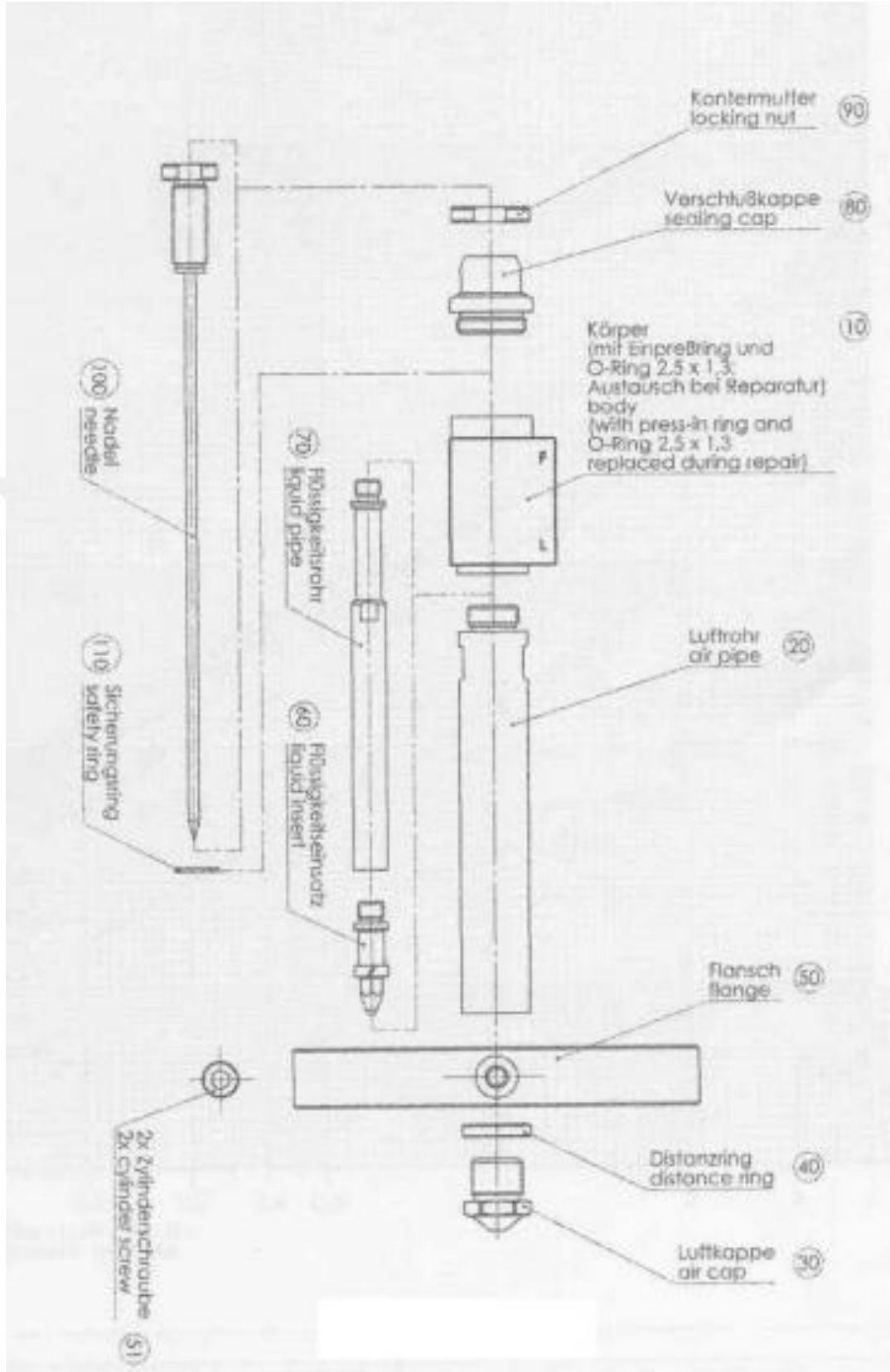
nozulun çıkış ucunda bulunan yükseltici bir halka sayesinde ayarlanabilmesi olarak açıklanmıştır [113].



Görsel 4.3. Alev pirolizi reaktörü.



Görsel 4.4. Reaktörün kafa plakası.



Şekil 4.2. Nozul teknik resmi.

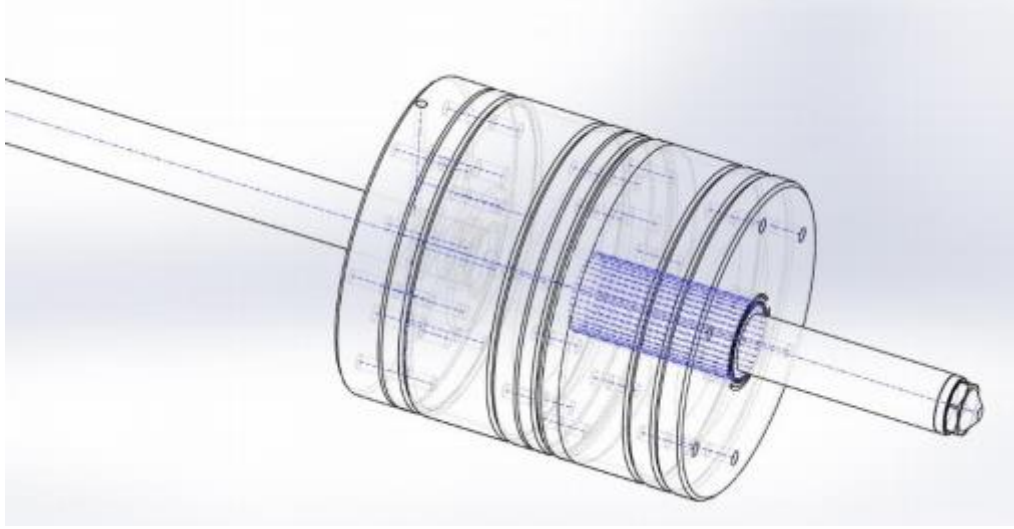
Yakıt ile karıştırılmış organik başlangıç çözeltisi Şekil 4.2’de 70 numara ile gösterilen borunun içinden geçerken, 70 ile 20 numara ile gösterilen boruların arasından ise dağıtıcı oksijen geçmektedir. Başlangıç çözeltisi ile dağıtıcı gazın nozula girişi ise 10 numara ile gösterilen kısımdan sağlanmaktadır. Yanmayı sağlayan metan ve yakıcı oksijen karışımı ile destek alevinin düzenli kalması, tozların ani soğuması için planlanan azot gazı girişi ise bir bağlantı ile direk olarak kafa plakasına verilmektedir.

Kafa plakası Görsel 4.3’te görüldüğü gibi kuvars tüplerin içine girip çıkabilecek şekilde raylı bir sistemin üzerine monte edilmiştir. Kaplama için de kullanılan reaktörün kafa plakasının hareketli olarak tasarlanmasının nedeni olarak alev boyutu ve kaplama alanı ile arasındaki uzaklığın daha iyi kontrol edilmesi olarak belirtilmiştir [113]. Ayrıca hareketli kafa plakasının kuvars tüpler ile arasında açıklık bırakarak hava girişi sağlanabilmektedir. Bu sayede açık veya kapalı alev tiplerinde yanma sağlanabilmektedir. Kapalı alevin aynı tepkime koşulları altında açık alevli sistemlere göre daha büyük partiküllerin üretilmesini sağladığı ayrıca ısı kayıplarını önleyerek parçacık birleşmesini kolaylaştırdığı görülmüştür [114].

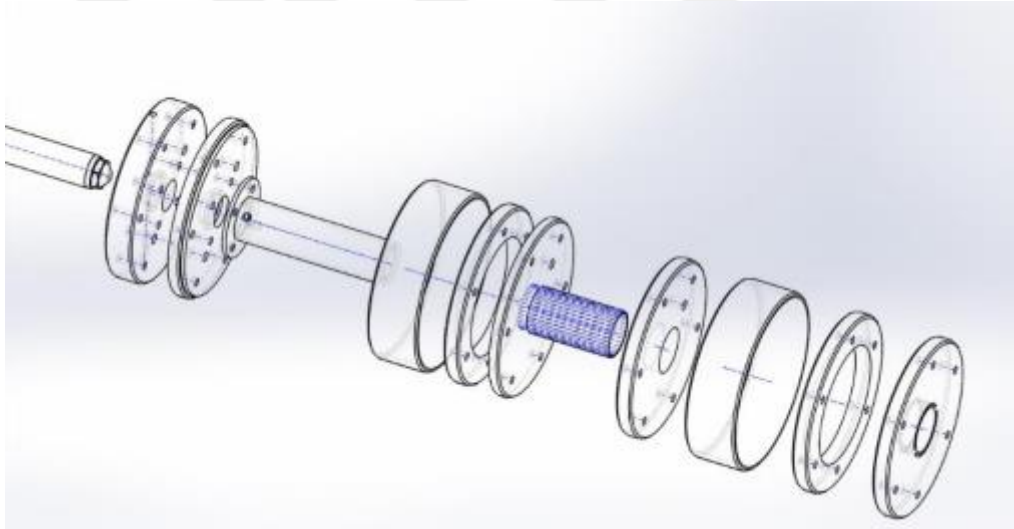
Kafa plakasının Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te montaj resimleri verilmiştir. Bu şekilde tasarlanmış kafa plakasının nispeten kolay sökülüp takılabileceği söylenebilir. Bu da herhangi bir arızada kolay müdahale edebilmeyi ve temizliğin daha kolay olmasını sağlamaktadır.

Kuvars tüplerin çap ve uzunlukları da önemli parametreler olarak ele alınmaktadır. Reaktör uzunluğunun artması kaplama verimliliğini arttırdığı, kaplama kalınlığını ve kaplı partikül boyutunun da artmasına yardımcı olduğu bilinmektedir [115]. Reaktörün kaplamada da kullanılacağı düşünülerek kuvars tüplerden birinin 40 cm birinin 50 cm, çaplarının da 10 cm tasarlandığı belirtilmiştir [113].

Görsel 4.4’te görüldüğü gibi destek alevi yakıldıktan sonra başlangıç çözeltisi peristaltik pompa yardımı ile nozula beslenerek dağıtıcı oksijen gazı ile püskürtülmesi sağlandıktan sonra yanması ile birlikte toz üretim süreci başlamış olur.



Şekil 4.3. Kafa plakası montaj resmi.



Şekil 4.4. Kafa plakası montaj resmi.

4.1.3. Toz toplama sistemi

Toz toplama sistemi tasarım aşamasında elektrostatik çöktürücü olarak planlanmış fakat daha sonra maliyetlerinden dolayı vaz geçildiği belirtilmiştir [113]. Maliyetleri düşürmek amacıyla daha basit sistemler tasarlanması düşünülmüş, ilk olarak kuvars tüplerin çıkışına konulacak torba filtre ve vakum aracılığıyla tozların toplanması düşünüldüyse de filtrenin ısıya dayanamayarak yandığı görülmüş ve vazgeçilmiştir. Daha sonra kuvars tüplerin çıkış ucu refrakter malzeme ile kapatılmış ve kuvars tüplerin

eperlerine biriken tozlar fırça yardımıyla toplanmıştır. Son olarak kuvars tüplerin çıkışına metal hazne içerisinde bir filtre yerleştirilip (Görsel 4.5 ve 4.6) diğerk ucuna metal borular yardımı ile vakum bağlanmış ancak filtrede toz toplanmasında başarılı olunamamıştır. Toz kuvars tüplerin çeperlerinde birikmekte olup yine fırça yardımı ile toplanmaktadır. Filtre ve vakum sisteminin sürekli el ile su dökülerek soğutulmaya çalışılması bir dezavantaj olarak görülse de vakumun destek alevinin düzgün yanmasına katkıda bulunduğu gözlemlenmiştir.



Görsel 4.5. Metal filtre tutucu hazne.



Görsel 4.6. Hazne içindeki filtre.

4.2. Katyon Kaynağı Seçimi

Alev pirolizi ile alümina elde etmek için literatürde çeşitli alüminyum katyonu kaynaklarının kullanıldığı görülmektedir. Bu katyon kaynakları ve birlikte kullanılan çözücüler Tablo 4.2’de verilmiştir. Üretilmesi gereken tozun ekonomik olması gerektiğinden ve kaynakların fiyatları dönemsel olarak değişebileceğinden, bu tablo uygun kaynağın seçiminde yardımcı olacaktır. Bu çalışmada Laine ve ark.’nın yapmış olduğu çalışmalar ele alındığından alüminyum katyonu kaynağı olarak alumatran kullanılmıştır.

Tablo 4.2. Alev pirolizinde kullanılan alüminyum katyonu kaynakları ve çözücüler [113].

Katyon	Katyon Kaynağı	Çözücü
Al	Alumatrane	Ethanol
		Ethanol–tetrahydrofuran
		Methanol, butanol
	Aluminium 2-ethylhexanoate	2-Ethylhexanoate–toluen
		Acetic acid anhydride–2-ethylhexanoic acid
		Tetrahydrofuran
	Aluminium acetylacetonate	Ethanol–benzene
		Ethanol–tetrahydrofuran
		Methanol–acetic acid
		Methanol/Acetic acid
		Toluen
	Aluminium chloride	Tetrahydrofuran–ethanol
	Aluminium sec-butoxide	Butanol–2-propanol

Tablo 4.2.(Devam) Alev pirolizinde kullanılan alüminyum katyonu kaynakları ve çözücüler [113].

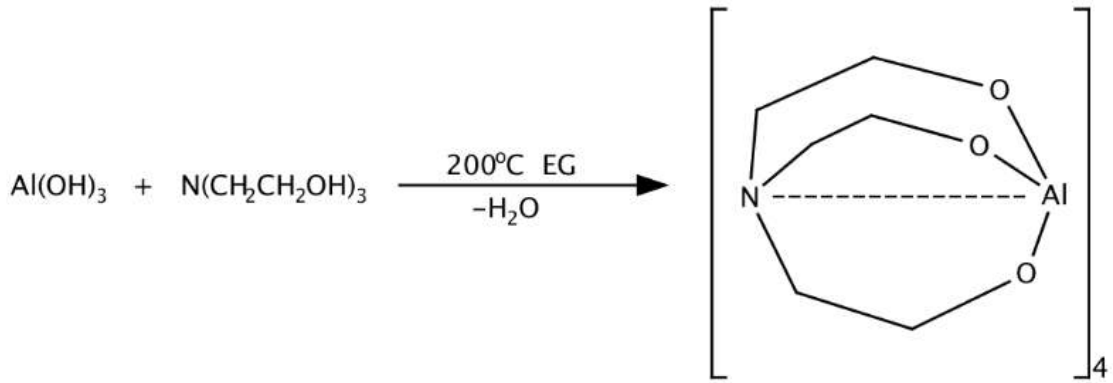
Al	Aluminium sec-butoxide	Diethylene glycol monobutyl ether/acetic anhydride
		Xylene
		Toluen-acetic acid- 2-ethylhexanoic acid
		Xylene-acetonitrile
	Aluminium isopropoxide	Isopropanol, Xylene-ethylacetate
	Aluminium nitrate nonahydrate	2-propanol-methanol
		Deionised water - kerosene-surfactant (hexa(2- hydroxy-1,3-propylene glycol) diricinoleate
		Ethanol, butanol
		Isopropanol
		Tetrahydrofuran-ethanol
		Methanol/water
		Ethanol
	Lithium-sodium-alumatrane-glycolate	Ethanol
	Magna-alumatrane glycolate	Ethanol
	Al ₂ O ₃ (predominantly sigma, gamma, thetaphase)	Ethanol
		Xylene

4.3. Alumatran Sentezi

Alumatranın ($C_6H_{12}AlNO_3$) sentezlenmesi Laine ve ark. [115] kullandığı alumatran sentezleme yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Alumatran sistemini oluşturmada metal katyonu sağlamak üzere ACROS marka alüminyum hidroksit

$Al(OH)_3$ kullanılmıştır. $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$ gibi daha ucuz kaynaklar olmasına rağmen bu metal katyon kaynağının seçilmesinin nedeni, elimizde bulunuyor olmasından dolayıdır.

Alumatran hazırlanırken, stokiometrik olarak alümina oluşturacak miktarlarda $Al(OH)_3$ kullanarak, etilen glikol ve trietanolamin (TEA) ile birlikte bir süspansiyon hazırlanmıştır. Bu süspansiyon azot gazı ortamında 200 °C sıcaklıkta reaksiyona sokulmuştur. İstenilen tepkime gerçekleştikten sonra ortaya çıkan ürün, yanma esnasında yakıt görevi de görecek olan etanol ile karıştırılıp viskozitesi düşürüldükten sonra, alev sprej pirolizi reaktörüne beslenecek olan organometalik başlangıç kimyasalı elde edilmiştir.



Şekil 4.5. Alumatranın yapısı.

4.4. Deney Parametreleri

Alumatran malzemesinin sentezi, sıcaklık, vakum altında etilen glikol damıtılarak, vakum kullanılmadan etilen glikol damıtılarak, farklı yöntemler ile gerçekleştirilmiştir. Alumatran sentezi sonrası, reaktöre beslenecek başlangıç çözeltisi derişimi kütlece yüzde 5 olarak esas alınmış, farklı olarak yüzde 4 derişim ile de denenmiştir. Toz üretim süreci esnasında, Tablo 4.3'te gösterilen parametre ve değişkenler reaktör üzerinde denenmiştir. Daha önce yapılmış olan kararlı alev çalışmaları ışığında, kullanılan gaz tüplerinin regülatörleri 2 bar basınç altında sabitlenmiştir. Destek alevi için kullanılan metan gazı 3 L/dk, Oksijen gazı ise 4,5 L/dk olarak sabit tutulmuştur.

Tablo 4.3. Toz sentezinde kullanılan parametreler.

Parametre	Birim	Değişken		
Dağıtıcı Oksijen	L/dk	6	8	10
Başlangıç Çözeltisi Besleme Hızı	mL/dk	4	6	8
Başlangıç Çözeltisi Derişimi	wt%	4	5	
Yakıcı Metan Gazı	L/dk	2.5	3	

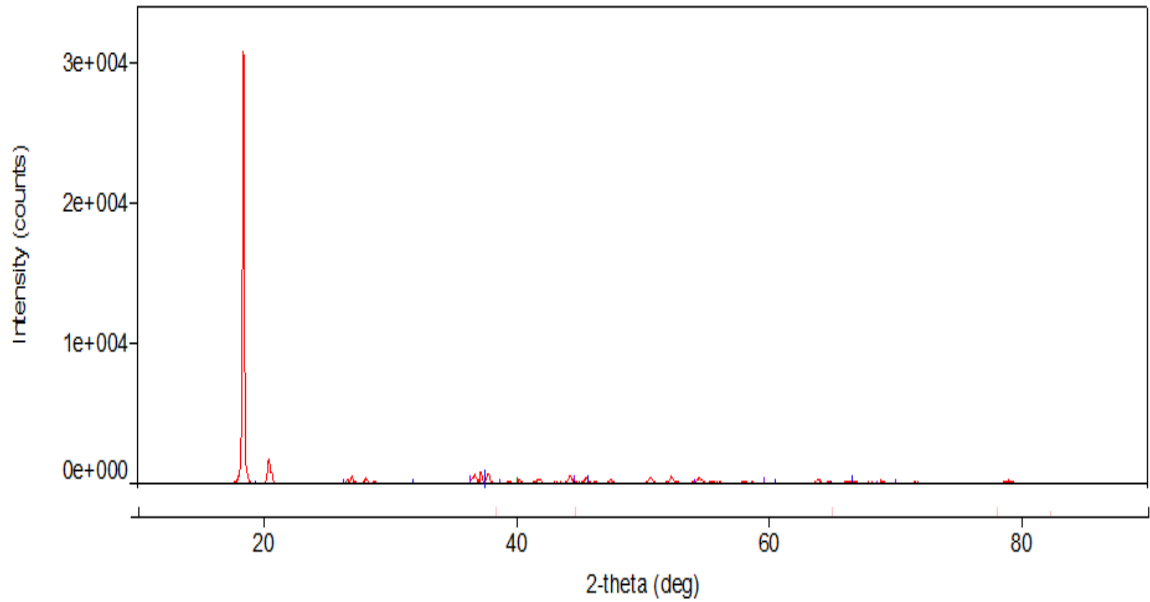
5. BULGULAR

5.1. Alumatran Sentezi ve Karakterizasyonu

Alumatran sentezi Tablo 5.1’de verilen farklı deney koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Alumatran sentezinde kullanılmış olan alüminyum hidroksit tozunun XRD grafiği Şekil 5.1’de verilmiştir.

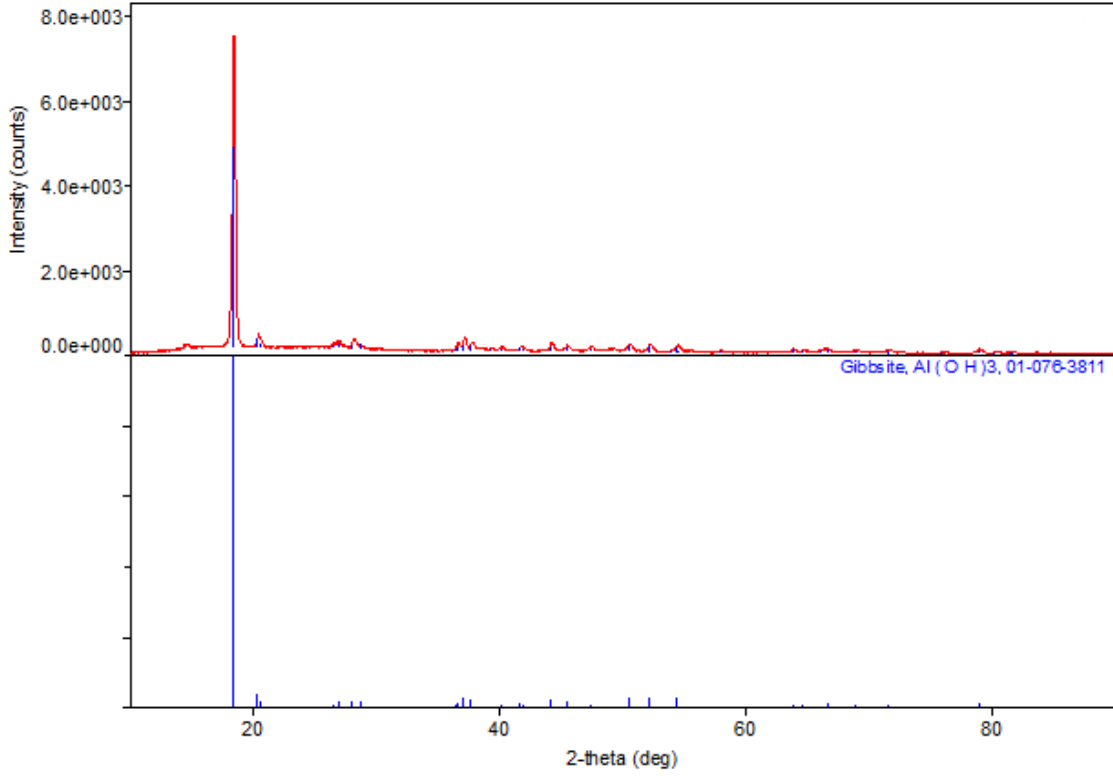
Tablo 5.1. Alumatran sentezi deney koşulları.

Deney No	Deney Koşulları
D1	200°C sıcaklıkta
D2	230°C sıcaklıkta
D3	Vakum altında etilen glikol damıtılarak
D4	Vakum kullanılmadan etilen glikol damıtılarak



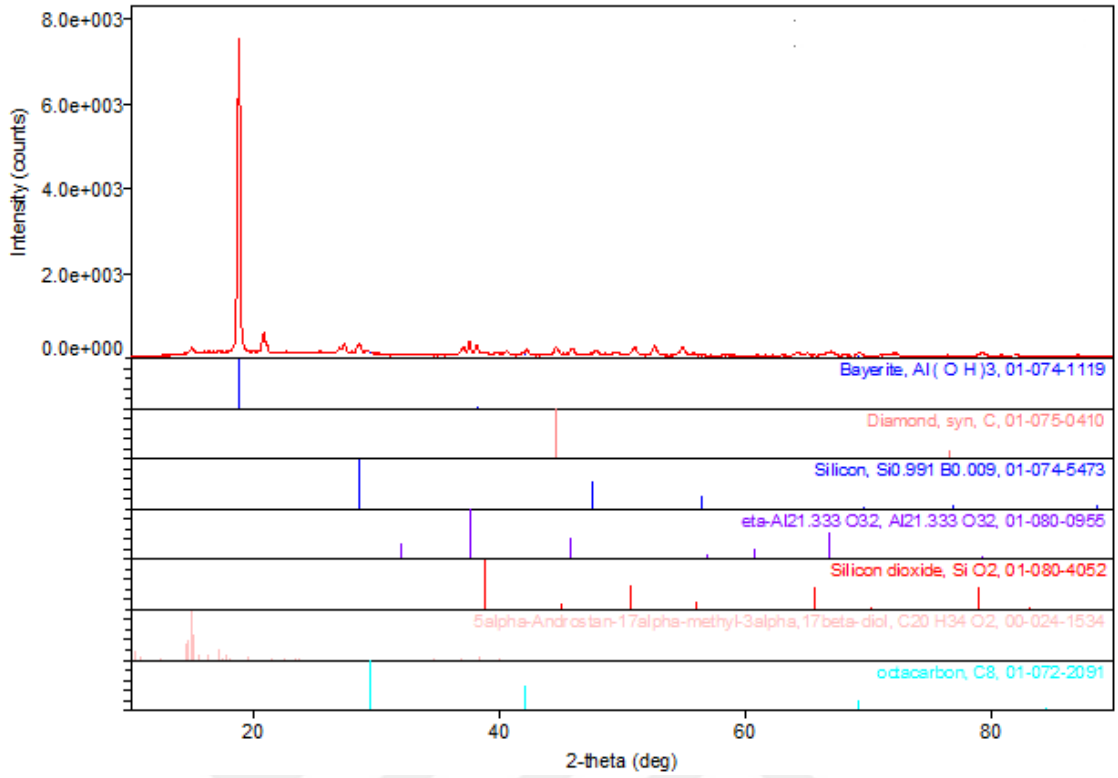
Şekil 5.1. Alüminyum hidroksit tozunun XRD grafiği.

D1 koşullarında gerçekleştirilen alumatran sentezi, literatürde kullanılan koşullar olmakla birlikte, alüminyum hidroksitin tam olarak çözünmediği gözlemlenmiştir. Şekil 5.2’de D1 koşullarında sentezlenmiş alumatranın XRD grafiği verilmiştir.



Şekil 5.2. D1 koşullarında sentezlenmiş alumatranın XRD grafiği.

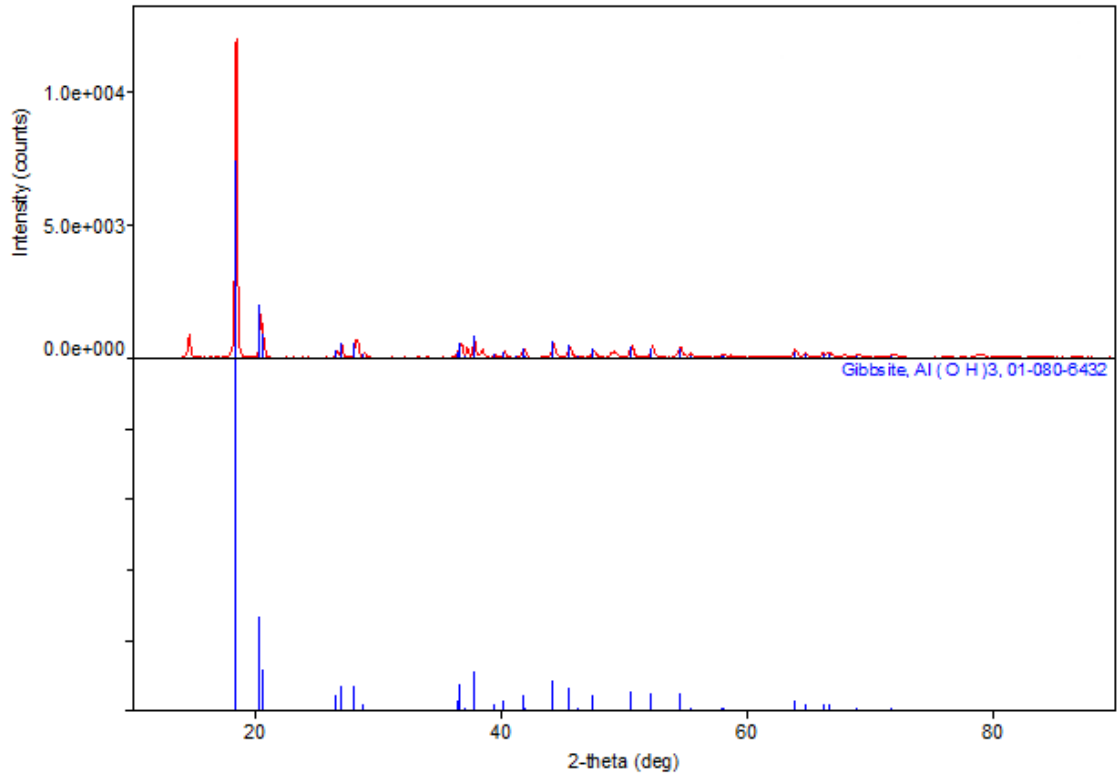
D1 koşullarında istenilen sonuca ulaşamadığından dolayı, alüminyum hidroksitin tam olarak çözünmesi için farklı yollar aranmıştır. Bunun için, D2 deney koşullarında ikinci bir deney yapılmış, sıcaklığın artırılmasıyla çözünme sağlanabileceği düşünülmüştür. Ancak, deney sonucunda reaksiyon süresinin kısaldığı gözlemlenmiş ve istenilen sonuç elde edilememiştir. D2 koşullarında sentezlenmiş alumatranın XRD grafiği Şekil 5.3’te verilmiştir.



Şekil 5.3. D2 koşullarında sentezlenmiş alumatranın XRD grafiği.

D2 koşullarında gözlenen reaksiyon süresinin kısalması sonrasında, D3 koşullarında reaksiyon süresinin uzatılarak çözünmenin gerçekleşebileceği düşünülmüştür. Reaksiyon sıcaklığı D1 koşullarında olacak şekilde, vakum altında etilen glikolün damıtılarak tekrar sisteme geri verilmesiyle reaksiyon süresinin uzatılması planlanmıştır. Ancak, vakumun etkisiyle reaksiyon süresi daha da kısalmış, istenilen sonuca ulaşamadığından dolayı XRD analizi yapılmasına gerek duyulmamıştır.

D3 koşullarındaki vakumun fazla geldiği düşünülerek, D4 koşullarında yeni bir deney yapılmıştır. D4 deneyi sonucunda reaksiyon süresinin uzadığı görülmekle birlikte tam olarak çözünme sağlanamamıştır. D4 koşullarında gerçekleşen alumatran sentezinin XRD grafiği Şekil 5.4'te verilmiştir.



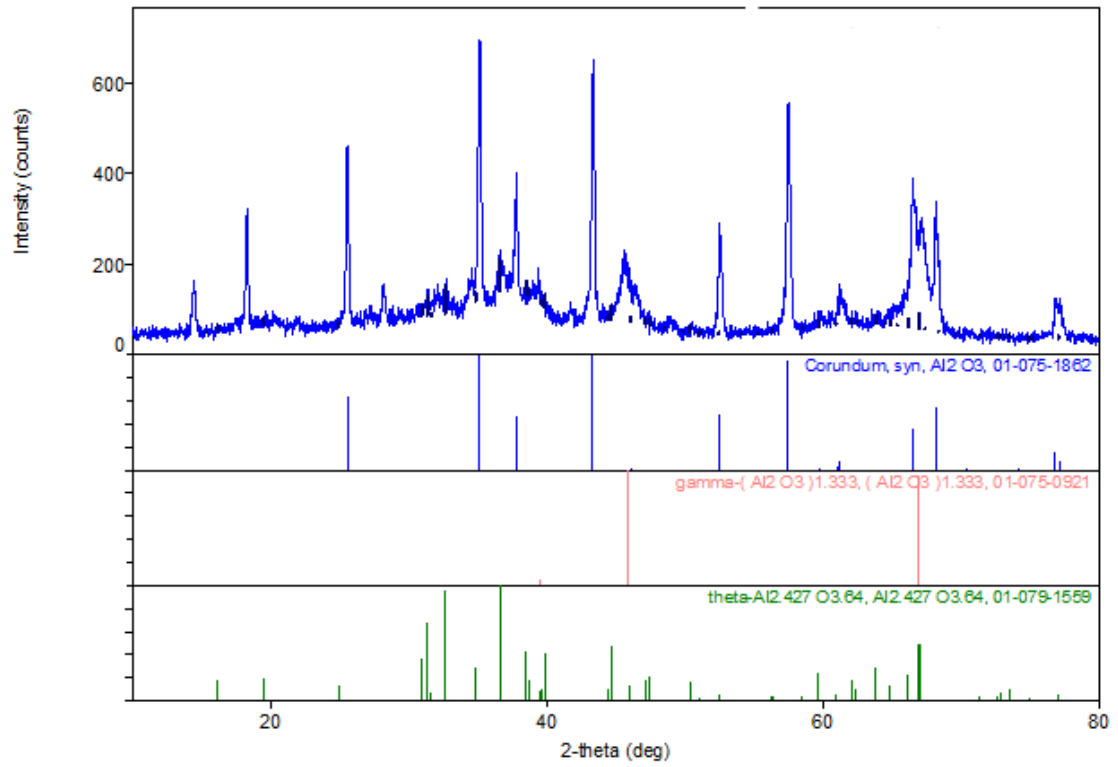
Şekil 5.4. D4 koşullarında gerçekleşen alumatran sentezinin XRD grafiği.

5.2. Toz Sentezi ve Karakterizasyonu

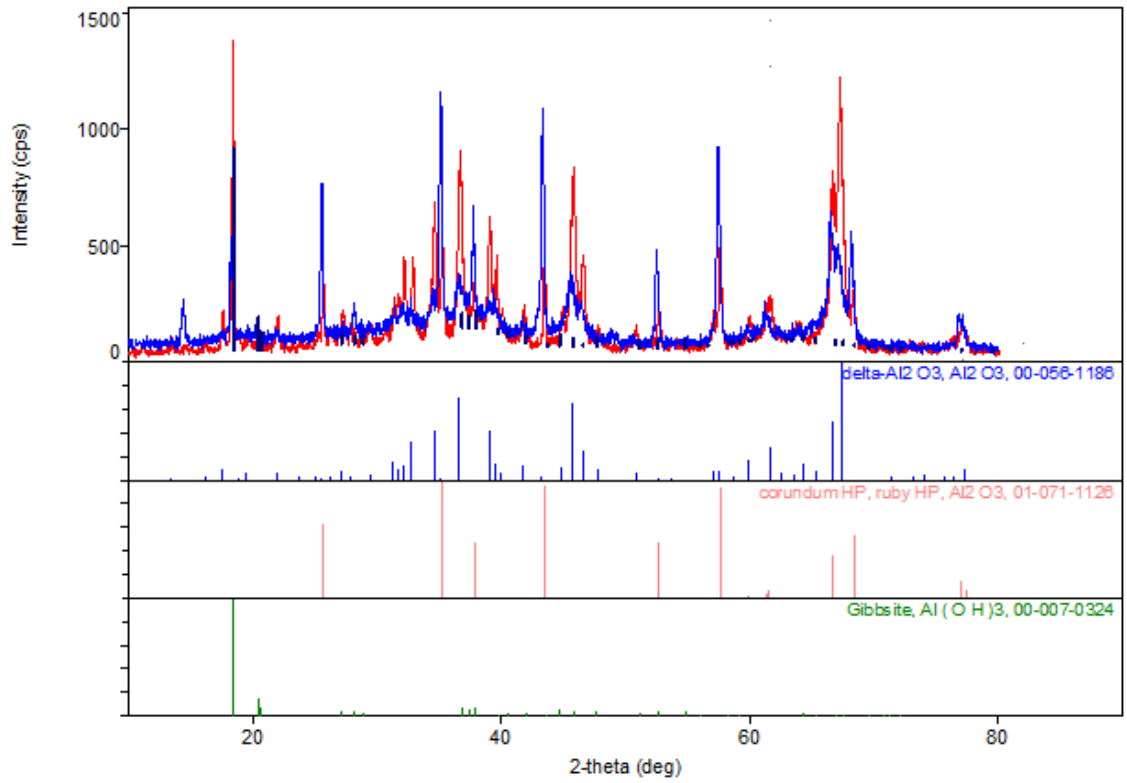
Alev sprej pirolizi ile sentezlenen alümina tozlarının faz analizlerini yapmak için X-Işını Difraktometre (XRD) cihazı kullanılmıştır. Ayrıca, partikül morfolojilerinin analizinde, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

5.2.1. Alumatran sentezinin toz sentezine etkisi

Sentezlenen alumatranın analizlerinde alüminyum hidroksitin tam olarak çözünmediği görülmüştür. Bu nedenle, alumatran sentezlenmeden yani trietanolamin ve alüminyum hidroksit reaksiyona sokulmadan aynı koşullar altında alev sprej pirolizi yapılarak test etme gereği duyulmuştur. Alumatran reaksiyonu gerçekleştirilip yakılmış ve elde edilmiş tozların XRD grafiği Şekil 5.5'te verilmiştir. Şekil 5.6'da ise reaksiyona sokulmadan yakılıp elde edilen tozların karşılaştırmalı grafiği görülmektedir.



Şekil 5.5. Alumatranın yakılması sonucu elde edilen tozun XRD grafiği.



Şekil 5.6. Alumatran yakılması (Mavi) ve raksiyona sokulmadan (Kırmızı) yakma sonucu elde edilen tozların karşılaştırmalı XRD grafiği.

Bu karşılaştırma sonucunda görüldüğü üzere, reaksiyona sokulmadığında XRD sonuçlarında alüminyum hidroksit gözlemlenmiştir. Alumatran sentezi tam bir çözünmeyle gerçekleşmese de deneyin sonucu aradaki farkı açık bir şekilde göstermektedir.

5.2.2. Dağıtıcı gazın toz sentezine etkisi

Dağıtıcı gazın toz sentezine etkisini incelemek için dağıtıcı olarak kullanılmakta olan oksijen gazı 3-12 L/dk akış hızları arasında test edilmiştir [113]. Dağıtıcı gazın debisi arttıkça, püskürtülen sıvı damlacıklarının çapının küçüldüğü görülmüştür. Bunun nedeni aşağıdaki ampirik formülle açıklanabilmektedir [116].

$$D_s = \frac{585}{U_g} \left(\frac{\sigma}{\rho L} \right)^{0.5} + 597 \left[\frac{\mu L}{(\sigma \rho L)^{0.5}} \right]^{0.45} \left[1000 \frac{Q_L}{Q_G} \right]^{1.5} \quad (5.1)$$

D_s = Damlacık çapı

σ = sıvı yüzey gerilimi (dyne/cm)

ρL = sıvı yoğunluğu (g/cm³)

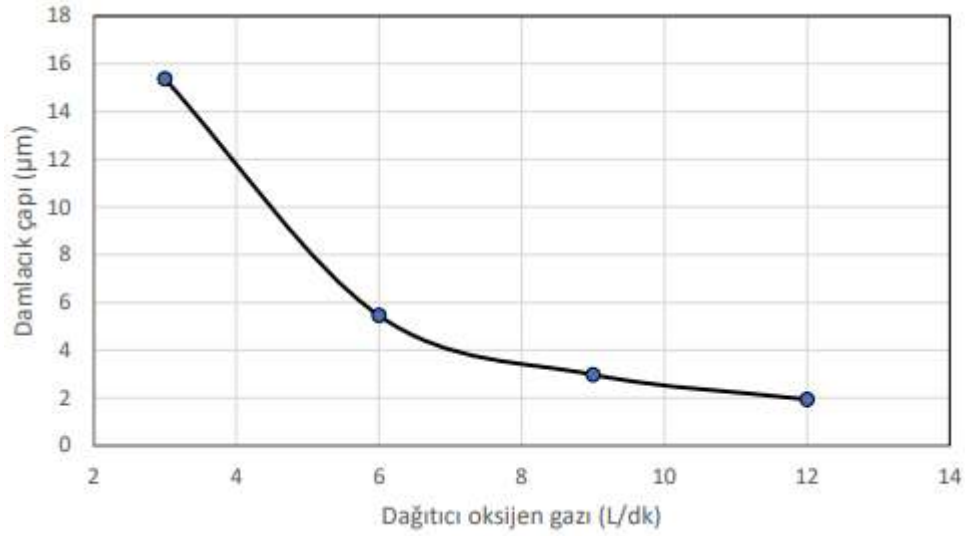
μL = sıvı viskozitesi (poise)

Q_L = hacimsel sıvı akış hızı (cm³/s)

Q_G = hacimsel gaz akış hızı (cm³/s)

U_g = sıvı ve gaz arasındaki göreceli hız (cm/s)

Daha önce reaktör ile yapılmış çalışmalarda damlacık çapları teorik olarak hesaplandığında, Şekil 5.7'deki grafik elde edilmiştir. Görüldüğü gibi, artan gaz debisiyle, damlacık çapı ters orantı göstermektedir.

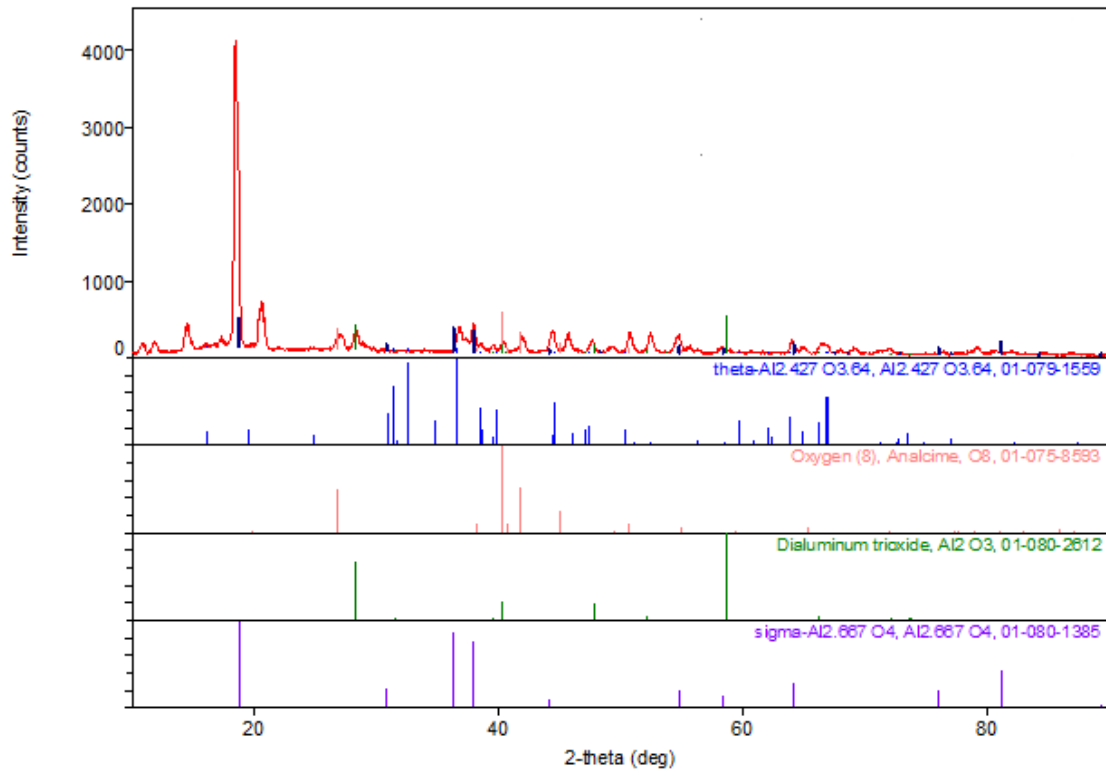


Şekil 5.7. dağıtıcı gaz ile damlacık çapı arasındaki ilişki [113].

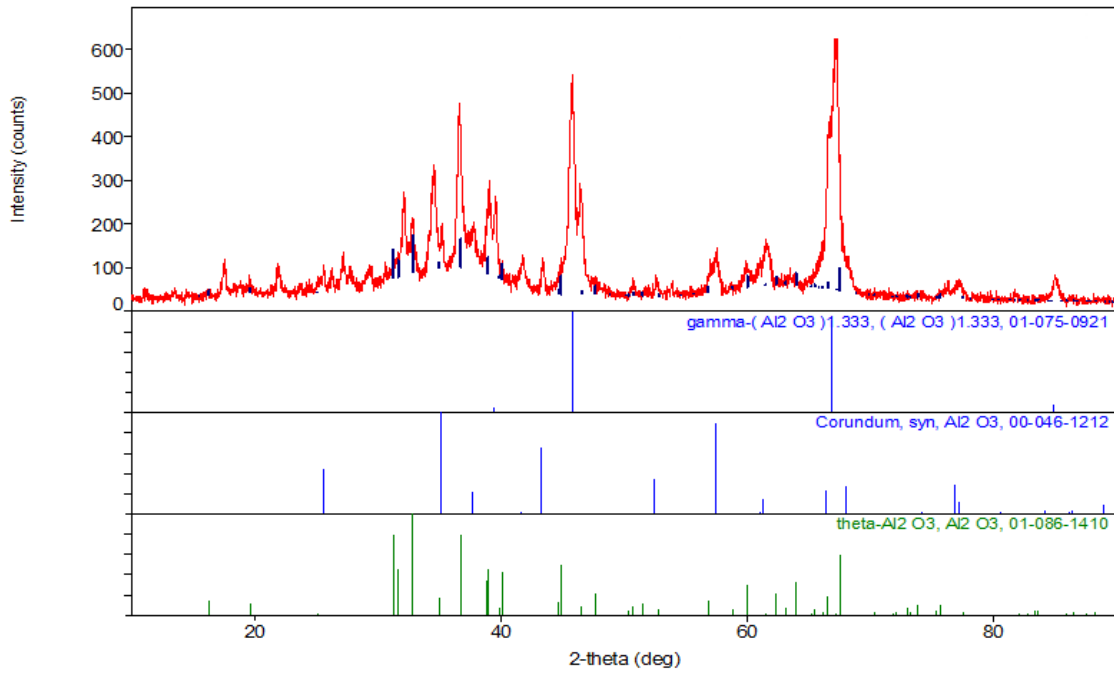
Damlacık çapının küçülmesi ile birlikte, alev içindeki buharlaşmanın daha hızlı meydana geldiği ve reaksiyona girme hızı, kütle transferine göre çok daha hızlı gerçekleştiğinden, yanma ile birlikte toz oluşumu daha kısa mesafede tamamlandığı gözlemlenmiştir. Böylece, oksijen gazı debisi arttığında, aerosolların püskürtme esnasında daha iyi dağılması ve daha küçük boyutlu tozların üretilmesine olanak sağlanmaktadır. Ayrıca, dağıtıcı oksijen debisi arttırıldığında, alev boyunun kısaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak, oksijen miktarının fazla olması yanmayı destekleyici olmaktan çok söndürme işlevi yerine getirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Daha önce yapılan çalışmalarda, reaktörde uygun toz üretimi için kullanılması gereken dağıtıcı oksijen gazı debisinin en uygun görülen 6 L/dk olması gerektiği saptanmıştır. Daha yüksek oksijen gazı debilerinde üretilen tozların tane boyutlar ciddi bir şekilde düştüğü saptanmış, daha düşük oksijen gazı debilerinde (3-4 L/dk) ise oksijen gazının gerekli görülen başlangıç solüsyonu debisinde aerosol haline getiremediği, üretiminde problemlere neden olduğu gözlemlenmiştir [113].

Daha önceki çalışmaların verileri ışığında, bu çalışmada (6-8-10 L/dk) oksijen gazı debileri test edilmiş, 10 L/dk gaz debisinin daha düzgün bir yanma sağladığı gözlemlenmiştir. Şekil 5.8 ve 5.9’da farklı oksijen gazı debilerinde elde edilen tozların XRD grafiği verilmiştir.

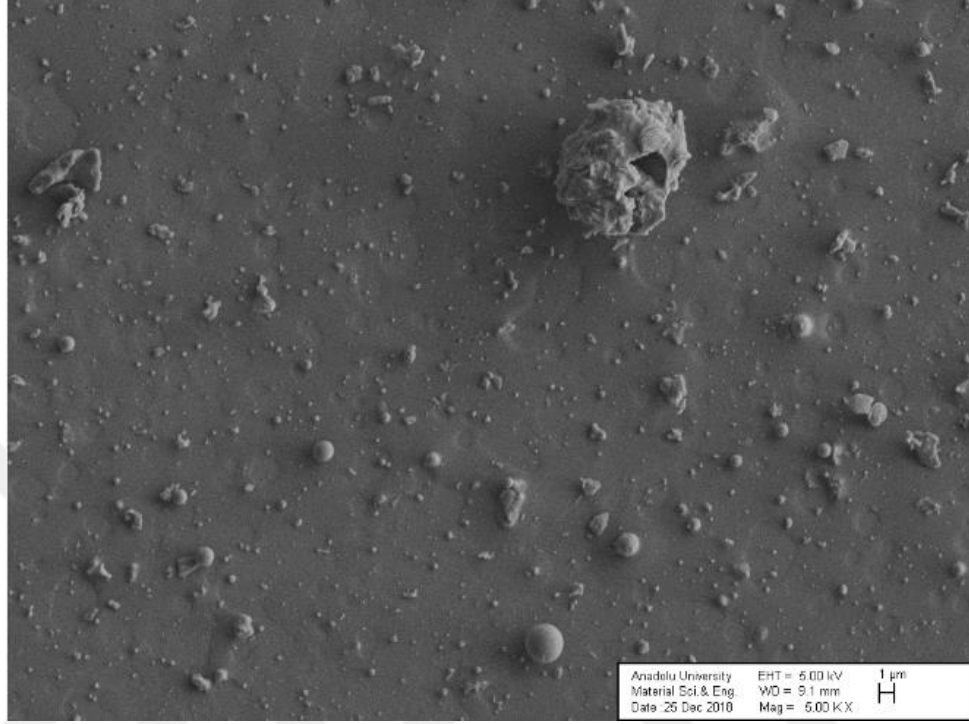


Şekil 5.8. 6 L/dk oksijen gazı debisinde elde edilen tozların XRD grafiği.

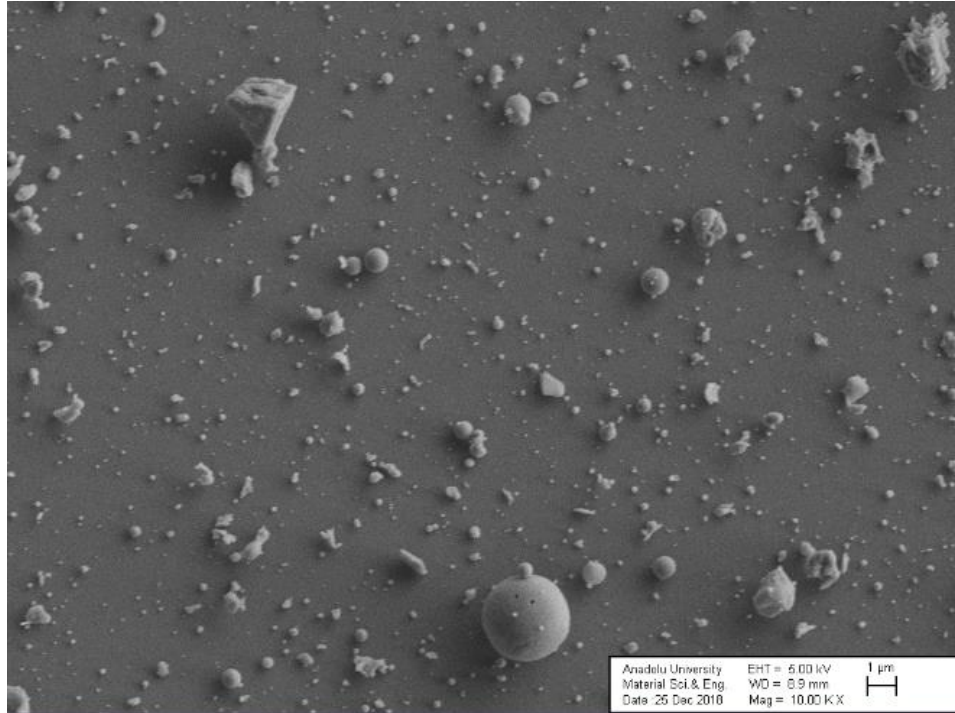


Şekil 5.9. 10 L/dk oksijen gazı debisinde elde edilen tozların XRD grafiği.

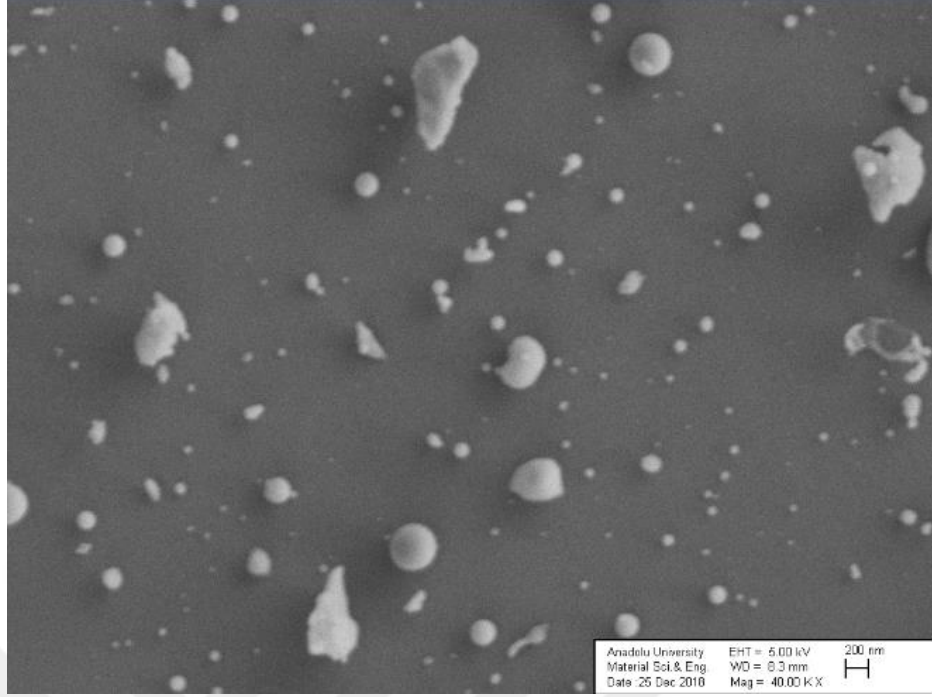
Şekil 5.10, 5.11, 5.12 ‘de 6 L/dk dağıtıcı gaz debisinde elde edilen toz numunelerinin farklı yerlerinden taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri farklı ölçeklerde verilmiştir.



Şekil 5.10. 6 L/dk dağıtıcı gaz debisinde 5000x ölçekli SEM görüntüsü.

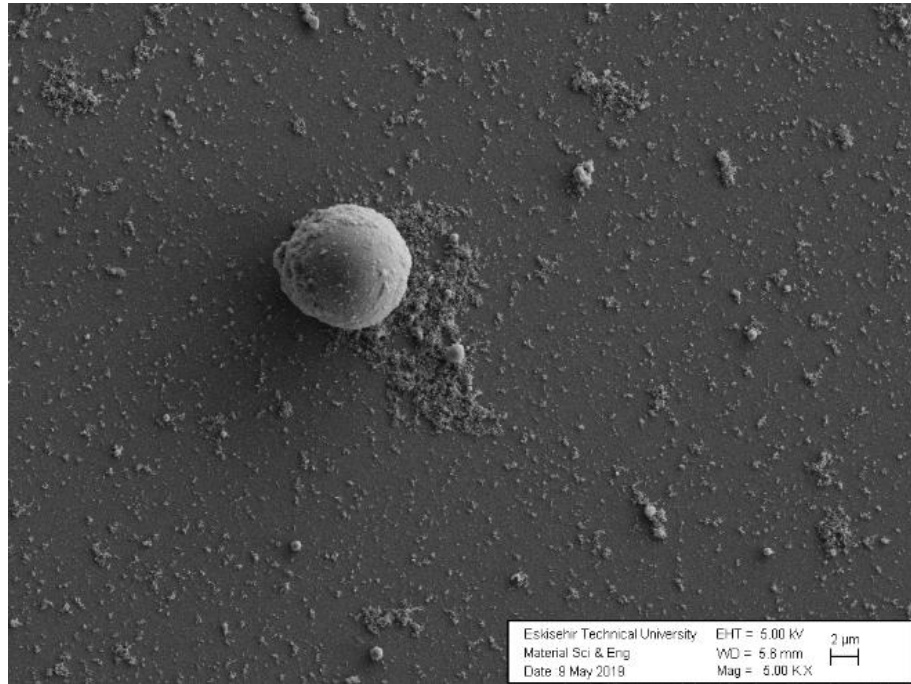


Şekil 5.11. 6 L/dk dağıtıcı gaz debisinde 10000x ölçekli SEM görüntüsü.

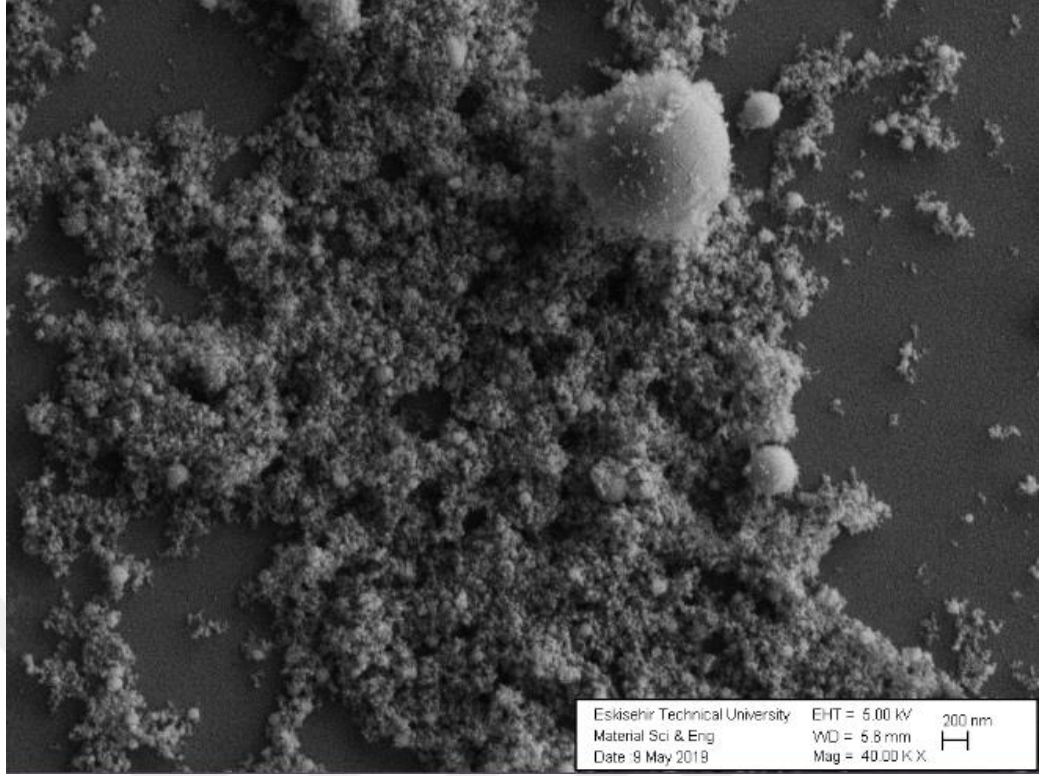


Şekil 5.12. 6 L/dk dağıtıcı gaz debisinde 40000x ölçekli SEM görüntüsü.

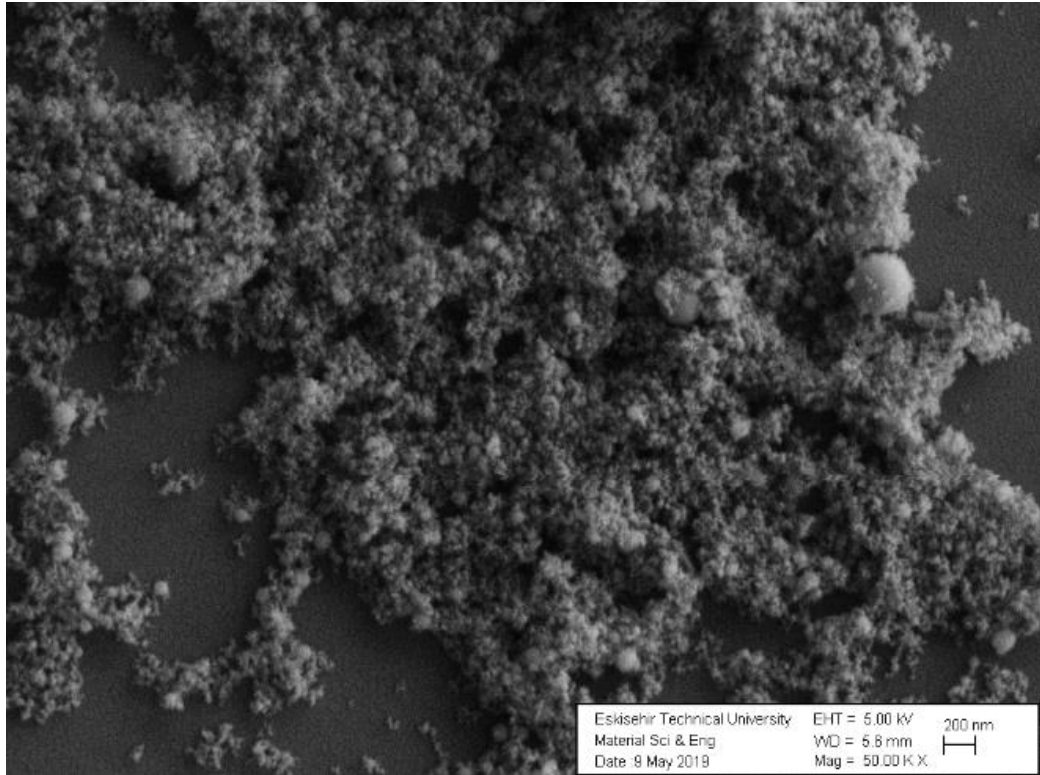
Şekil 5.13, 5.14, 5.15 ‘te ise 10 L/dk dağıtıcı gaz debisinde elde edilen toz numunelerinin farklı yerlerinden taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri farklı ölçeklerde verilmiştir.



Şekil 5.13. 10 L/dk dağıtıcı gaz debisinde 5000x ölçekli SEM görüntüsü.



Şekil 5.14. 10 L/dk dağıtıcı gaz debisinde 40000x ölçekli SEM görüntüsü.



Şekil 5.15. 10 L/dk dağıtıcı gaz debisinde 50000x ölçekli SEM görüntüsü.

SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere toz morfolojileri farklılık göstermektedir. 10 L/dk gaz akış debisinde, genel olarak küresel morfolojiye sahip tozlar görülmektedir. Ayrıca tane boyutları daha küçük olduğu ve küçük tanelerin aglomerasyonu gözlenmektedir.

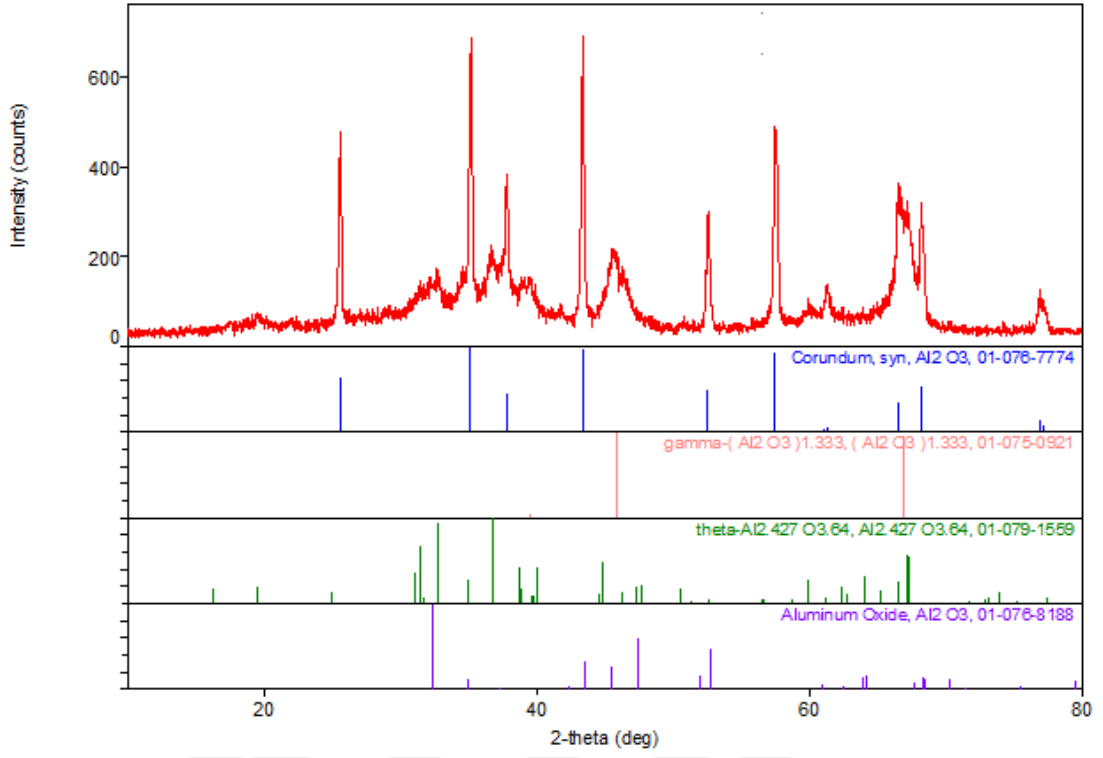
5.2.3. Başlangıç çözeltisi besleme hızının toz sentezine etkisi

Başlangıç çözeltisi besleme hızının toz sentezine etkisini gözlemlemek amacıyla, daha önce yapılan çalışmalar da göz önünde bulundurularak 4 - 8 ml/dk besleme hızları arasında çalışılmıştır. Başlangıç çözeltisi besleme hızı 4 ml/dk olarak test edildiğinde alev boyutunun küçük kaldığı ve söndüğü görülmüştür. 6 ml/ dk'ya çıkarıldığında ise gözle alev boyutunun arttığı ve reaktörün düzgün çalıştığı gözlemlenmiştir.

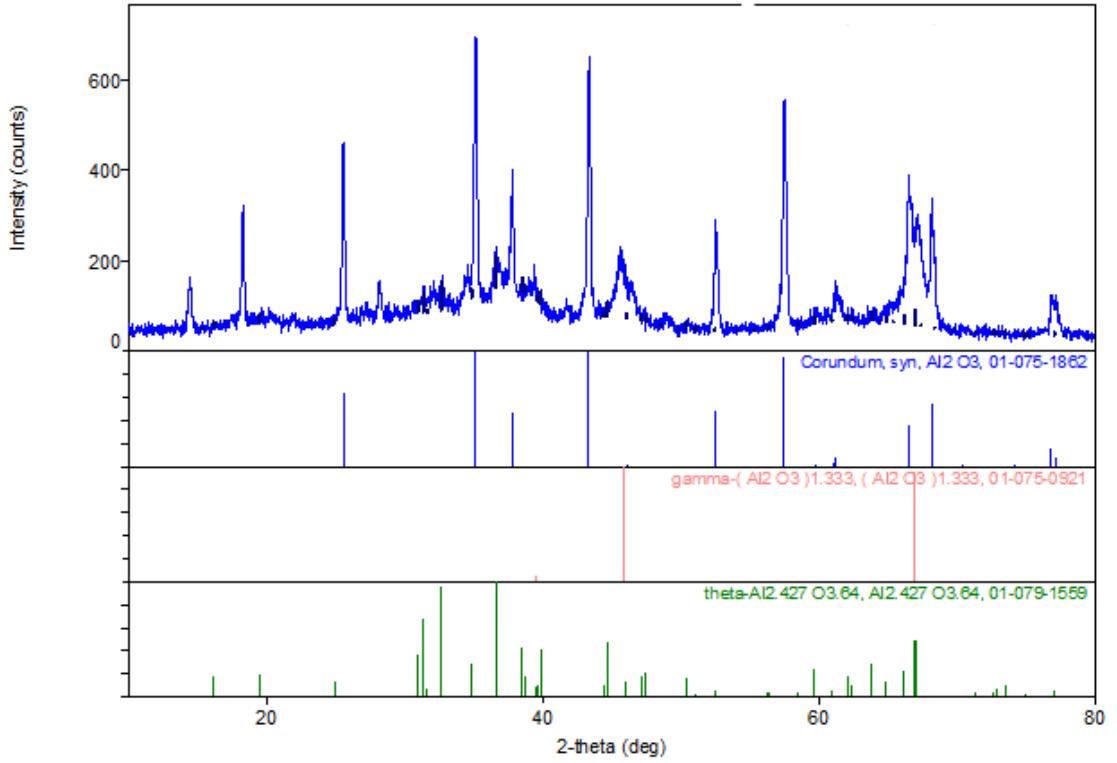
Daha önceki çalışmalarda 6 ml/dk'dan 8 ml/dk'ya geçildiğinde alev boyutunda bir düşüş gözlemlenmişse de bu çalışmada bir fark tespit edilememiştir. Ayrıca, 10 ml/dk ve üstü akışlarda gözle görülür bir biçimde, nozuldan oksijen ile aerosol haline gelmeden ve yanamadan atılarak, toz üretimine engel olduğu gözlemlenmiştir [113].

Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de 6 ml/dk ve 8 ml/dk başlangıç çözeltisi besleme hızlarında elde edilen tozların XRD grafikleri verilmiştir. Arada bir fark olduğu düşünülmemekle birlikte, alevin daha kararlı gözlemlendiği 6 ml/dk'lık besleme hızı çalışılmaya uygun bulunmuştur.

Reaktörde yapılan toz toplama sistemi gibi değişiklikler sonrasında parametreler tekrar test edilmemekle birlikte, 6ml/dk besleme hızı ile çalışılmaya devam edilmiş ve gözle görülür herhangi bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.16. 6 ml/dk başlangıç çözeltisi besleme hızında elde edilen tozların XRD grafiği.



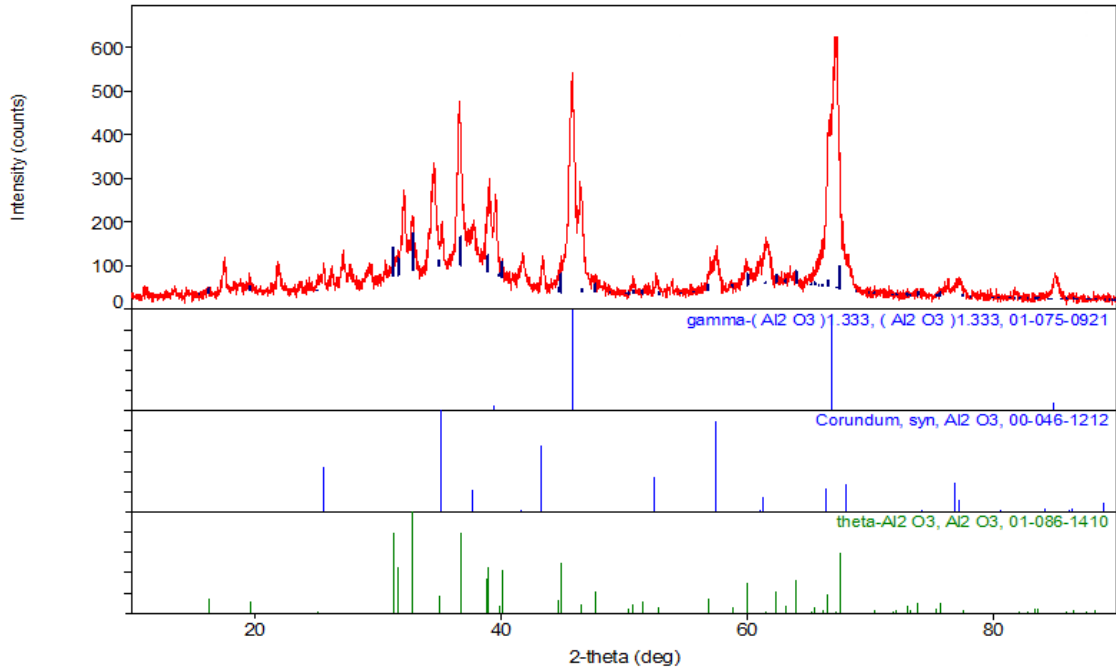
Şekil 5.16. 8 ml/dk başlangıç çözeltisi besleme hızında elde edilen tozların XRD grafiği.

5.2.4. Derişimin toz sentezine etkisi

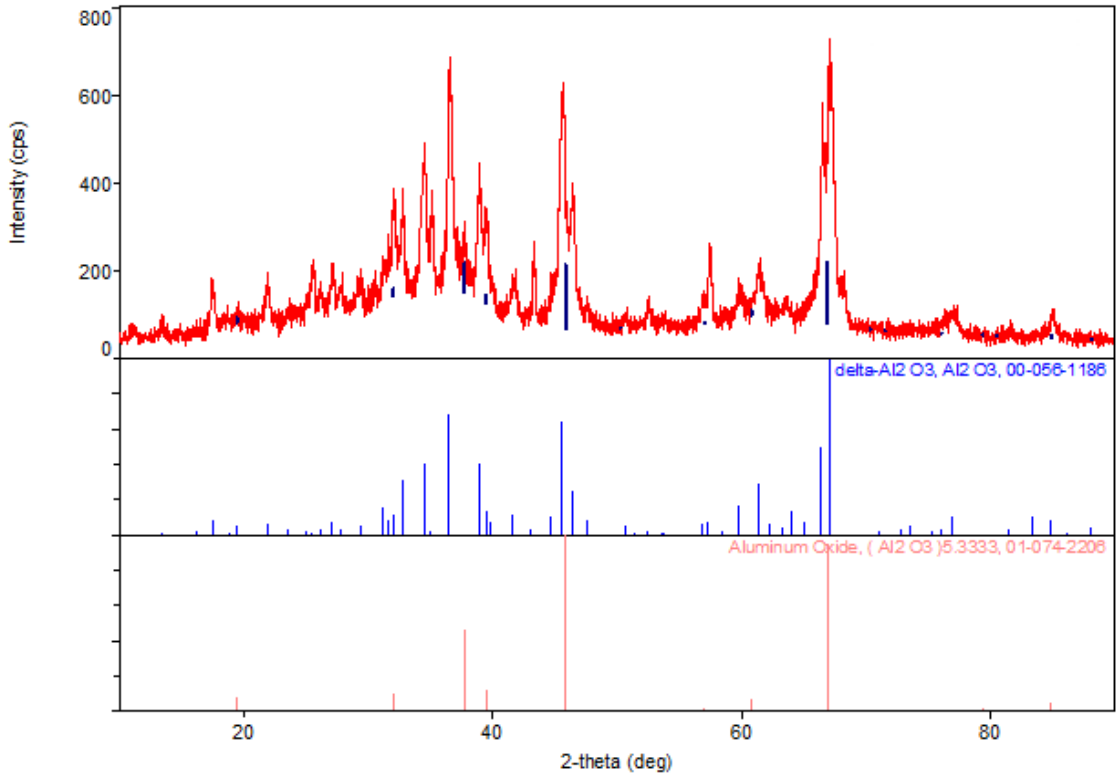
Derişimin toz sentezi üzerindeki etkileri incelendiğinde, XRD analizlerinde faz farklılıkları olduğu saptanmıştır. Kütlece 5% seramik içeriğine sahip başlangıç çözeltisi ile kütlece 4% seramik içeriğine sahip başlangıç çözeltisi aynı koşullar altında yakılarak elde edilen tozların XRD grafikleri şekil 5.17 ve şekil 5.18’de sırası ile verilmiştir.

Kütlece daha düşük oranda seramik içeren başlangıç çözeltisi ile elde edilen tozlarda gama fazı görülmemiş, delta fazı görülmüştür. Delta fazı, gama fazı dönüşümünden daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Delta fazının görülme nedeni kütlece daha az seramik içermesi, daha fazla yakıt içermesi, nedeniyle daha rahat p sk rt lebilmesi ve daha kararlı yanması olarak görülmektedir.

Yapılan  alışmalar sonucunda, nano alümina sentezi gerçekleştirilmiş olmakla birlikte, faz saflığı sağlanamamıştır. Bunun nedenleri olarak, başta alumatran sentezinden kaynaklandığı, ikinci olarak da reaktördeki termal gradyan olarak görülmektedir. Alumatran sentezine çözüm olarak, jel yöntemi denenmiş, sonuçları bir sonraki bölümde anlatılmıştır.



şekil 5.17. Kütlece 5% seramik içeriğine sahip başlangıç çözeltisi ile elde edilen tozların XRD grafiği.

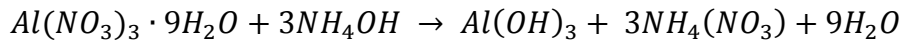


Şekil 5.18. Kütlece 4% seramik içeriğine sahip başlangıç çözeltisi ile elde edilen tozların XRD grafiği.

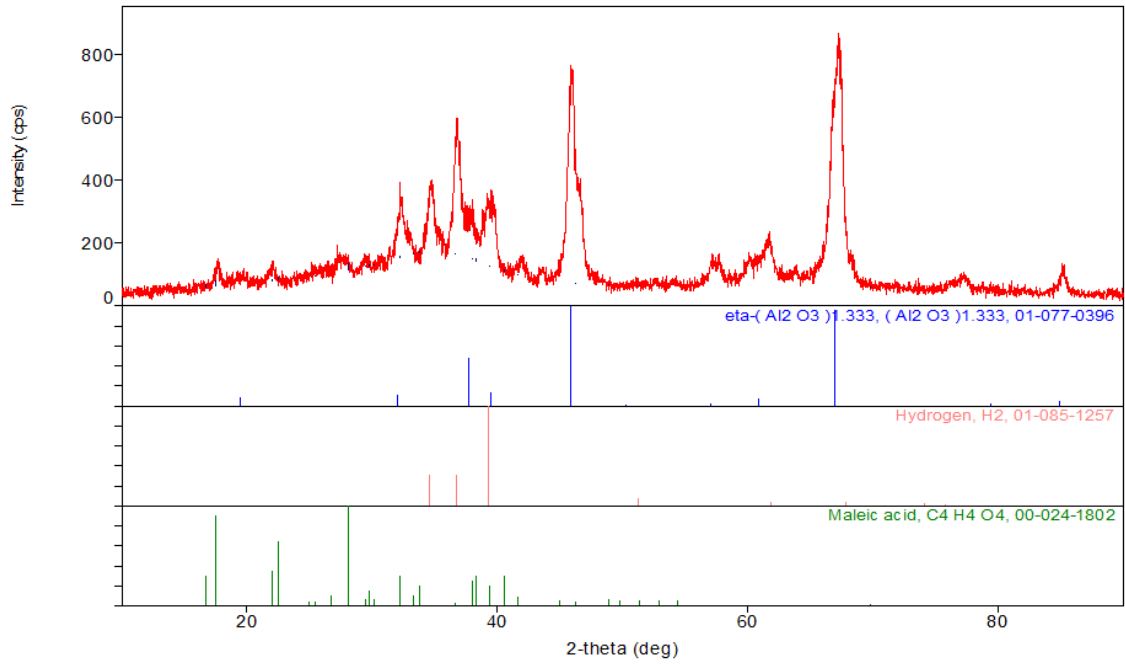
5.3. Jel Yöntemi ile Alumatran Sentezi Çalışması

Bu çalışmaya paralel olarak yürütülen Mg-Spinel üretim çalışmalarında, alumatran sentezi sürecinde sıkıntılar yaşanmış ve alumatran üretimi için başlatıcı olarak jel kullanılması düşünülmüştür. Yapılan deneylerde jel kullanımının alumatran üretim sürecine olumlu katkıları olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada da katkısı olacağı düşünülerek jel ile alumatran sentezleme çalışması yapılmıştır.



Yukarıdaki tepkimeye göre; 100ml deiyonize su içerisinde çözülmüş $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 0.15 mol NH_4OH üzerine eklenerek 0.5 molarlık çözelti hazırlanmıştır. Jelleşmesi beklendikten sonra santrifüjde yıkama işlemi uygulanmıştır. Ancak diğer çalışmadaki gibi jelleşmenin tam gerçekleşmediği görülse de alumatran sentezlenmiştir. Bu alumatran ile oluşturulan başlangıç çözeltisinin yakılması sonucu elde edilen tozun XRD grafiği şekil 5.19’da verilmiştir.



Şekil 5.19. Jel kullanılarak sentezlenmiş alumatrandan oluşan başlangıç çözeltisi ile elde edilen tozların XRD grafiği.

Alumatran sentezinde başlatıcı tuz değiştirildiğinden dolayı yanma sonucu eta-alumina fazında toz oluşmuştur.

Bu deney sonucunda; tam jelleşme sağlanamadığından dolayı toz üretimine katkı sağlayacak özelliklerde alumatran sentezlenememiştir. Mg-Spinel çalışmasında jelleşmenin sağlanması, Mg kaynağının jelleşmeye yardımcı olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Bu tez sürecinde yetiştirilememiş olsa da en düşük miktarda Mg kaynağı eklenerek oluşacak jel ile alumatran sentezleme çalışmaları devam edecektir.

6.GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, alev sprej pirolizi yöntemi ile farklı özelliklere sahip alümina nano tozları sentezlenmiş ve bunların karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu bölümde, yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve daha sonra yapılacak çalışmalara yardımcı olacak öneriler sunulmuştur.

Yapılan deneylerle elde edilen sonuçlar;

1. Alev pirolizi yöntemi ile alümina tozları sentezlenebilmiştir.
2. Alumatran sentezleme sürecinde bir miktar alüminyum hidroksitin çöktüğü, tam bir bağlanma gerçekleşmediği görülmüştür.
3. Alumatran sentezinde 200 °C üzerindeki sıcaklık artışının çözünmeye katkı sağlamadığı tespit edilmiştir.
4. Etilen glikolün damıtılmasıyla alumatran sentezinin süresinin uzatılması, çözünmeye etki etmemiştir.
5. Alumatran sentezinde kullanılan başlangıç tuzunun, alev pirolizi sonucu oluşan tozun fazına etki ettiği görülmüştür.
6. Dağıtıcı gaz debisi arttıkça püskürtülen başlangıç çözeltisi damlacıklarının küçüldüğü gözlemlenmiştir.
7. Yüksek dağıtıcı gaz debisi ile daha küçük tane boyutlarına sahip tozların üretildiği görülmüştür.
8. Başlangıç çözeltisi besleme hızı, aerosola dönüşme ve düzgün bir yanma sağlanması için önemli bir parametredir.
9. Kullanılan reaktör için 3 ml/dk'dan küçük ve 12 ml/dk'dan büyük başlangıç çözeltisi besleme debilerinde aerosola dönüşmediği gözlemlenmiştir.
10. Alev sprej pirolizi reaktöründe üretim için en uygun koşullar olarak; dağıtıcı gaz debisi, 10 L/dk; başlangıç kimyasal debisi, 6 ml/dk; metan gazı debisi, 3 L/dk; oksijen gazı debisi, 4,5 L/dk; olarak belirlenmiştir.
11. Jel yöntemi ile yapılan alumatran sentezi çalışmasında, tam jelleşme sağlanamamıştır. Yapılan diğer çalışmalarda Mg kaynağının jelleşmeye katkıda bulunduğu görülmüştür.
12. Alev pirolizi sırasında, beslenen çözeltinin zaman zaman kesik geldiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni; reaktörde kullanılan nozulun tıkanması veya daha önceki kullanımlardan kaynaklı hasar olabilir.

13. Reaktörün destek alevi yakılırken bazı deliklerden alev çıkmadığı görülmüş, bir metal parçası ile hepsinin yanması sağlanmıştır. Ancak başlangıç çözeltisi beslenirken zaman zaman alevlerin söndüğü görülmüştür. Bunun nedeni; reaktör kafa plakası üzerindeki destek alevi deliği sayısının az olması veya kafa plakası tasarımından kaynaklanan nedenler olabilir.
14. Alev pirolizi sonrası reaktörün kafa plakasındaki destek alevi deliklerinin bazılarının tıkanabildiği görülmüştür. Ayrıca gerçekleşen oksitlenme nedeniyle sorunlar yaşanmış, çalışmalara bir süre ara verilmiştir.
15. Reaktörün toz toplama sistemi yetersiz kalmaktadır. Reaktörün çıkış ucuna filtre ile vakum bağlanmış olsa da tozlar filtreden değil kuvars tüplerden, fırça yardımı ile toplanmaktadır. Bu nedenle, elde edilen tozlarda safsızlık görülme ihtimali artmaktadır.
16. Reaktörün çıkış ucuna eklenen filtre ve vakum hortumları için bir soğutma sistemi bulunmamaktadır. Soğutma el ile su dökülerek yapıldığından, zaman ve güç kaybına neden olmaktadır.

İleride yapılacak çalışmalar için getirilen öneriler;

1. Alumatran sentezleme sürecinde karşılaşılan zorluklar nedeni ile literatürde karşılaşılan diğer organometalik bileşikler veya tuz sistemleri kullanılarak nano alümina toz sentezi çalışmaları yapılabilir.
2. Toluen ve ksilen gibi entalpisi daha yüksek olan yakıtların, toz üretimi sürecine etkileri gözlemlenebilir.
3. Jel yöntemi ile yapılacak çalışmalarda jelleşmenin sağlanacağı minimum miktarda Mg kaynağı katkısını bulabilmek için çalışmalar yapıp, alumatran sentezi sürecine ve üretilecek tozun özelliklerine yapacağı etkiler araştırılabilir.
4. Reaktörün kafa plakasında karşılaşılan sorunların giderilmesi için tasarımı tekrar gözden geçirilebilir.
5. Reaktörün toz toplama sistemi üzerinde çalışmalar yapılabilir.
6. Reaktör için uygun bir soğutma sistemi tasarlanabilir.

KAYNAKÇA

- [1] T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Bilim ve Teknoloji Genel Müdürlüğü (2017). Türkiye Nanoteknoloji Stratejisi ve Eylem Planı 2017-2018.
- [2] Skandan G., Chen Y. J., Glumac N., Kear B. H. (1999). Synthesis of oxide nanoparticles in low pressure flames, Nanostructured Materials, 11, 149–158.
- [3] Matthey J.(2011). Flame Spray Pyrolysis: A unique facility for the production of nanopowders, Platinum Metals Review, 55, 149–151.
- [4] European Commission SCIENTIFIC COMMITTEE ON EMERGING AND NEWLY IDENTIFIED HEALTH RISKS (SCENIHR) . The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies (2006).
- [5] <https://www.nano.gov/nanotech-101/what> (11.05.2019)
- [6] Taylor J. M. (2002). New dimensions for manufacturing: UK strategy for nanotechnology, U.K. Department of Trade and Industry, URN 02/1034.
- [7] Feynman R. P. (1960). There is plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of physics, Caltech Engineering and Science, 23 (5), 22-36.
- [8] Sharifzadeh M. (2006). Nanotechnology sector report, Cronus Capital Markets Inc.
- [9] Yalçın K. A. (2010). Nanoteknoloji ve Gıda Sanayiinde Uygulama Alanları.
- [10] OECD (2018). Nanotechnology R&D expenditures in the business sector, 2008-16.
- [11] UNESCO (2015). Science Report: towards 2030.
- [12] <https://statnano.com/report/s36> (15.05.2019).
- [13] Sağlam N. , Emül E. (2016). Bilimlerin Buluşma Noktası: Nanoteknolojiye Kısa Bir Bakış.
- [14] StatNano.com [Internet]. Iran Nanotechnology Initiative Council (INIC). c2010 [updated 2016 June]
- [15] Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), (2004). Ulusal Bilim ve Teknoloji Politikaları 2003-2023 Strateji Belgesi. 19th Ed. , 1-77.

- [16] <https://statnano.com/report/s29> (15.05.2019).
- [17] Yasemin BOZKAYA, Anadolu Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Birimleri, Nanoteknoloji Bilim Dalı Nanoteknoloji Bilim Dalı, Nanoteknolojiler Sunumu.
- [18] Özdağın E. , Demir A. , Seventekin N. (2006). NANOTEKNOLOJİ VE TEKSTİL UYGULAMALARI.
- [19] Özer Y. (2019). NANOTEKNOLOJİ’NİN ASKERİ UYGULAMALARI ÜZERİNE BİR DEĞERLENDİRME. Güvenlik Bilimleri Dergisi, 33-52.
- [20] Şanlıtürk S. (2013). ALEV SPREY PİROLİZ YÖNTEMİYLE KATALİZÖR ÜRETİMİ ve METANIN KATALİTİK YANMASINDA ETKİNLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI. KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
- [21] William A. Goddard, Donald Brenner, Sergey Edward Lyshevski, Gerald J I. (2002). Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology.
- [22] Öztürk B. (2013). PRODUCTION OF MgO CATALYZOR NANOPARTICLES BY FLAME SPREY PYROLYSES METHOD. DOKUZ EYLÜL UNIVERSITY.
- [23] Goldstain A. (1997). Handbook of nanophase materials, Marcel Dekker Inc, New York.
- [24] Rao C. N. R., Müller A., Cheetham A. K. (2005). The chemistry of nanomaterials volume 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.
- [25] Miller J. C., Serrato R., Represas-Cardenas J. M. and Kundahl, G. (2004). The Handbook of Nanotechnology, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.
- [26] Gürmen S., Ebin B. (2008). Nanopartiküller ve üretim yöntemleri – 1, Metalurji Dergisi, 150, 31-38.
- [27] Yazıcı, E., Ultrasonik sprej piroliz tekniğiyle küresel gümüş nano-parçacıklarının üretimi, İ.T.Ü. Fen bilimleri Enstitüsü yüksek lisans tezi, 2009.
- [28] TÜRK SANAYİCİLERİ VE İŞADAMLARI DERNEĞİ (TÜSİAD), (2008). Uluslar Arası Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye. TÜSİAD Rekabet Stratejileri Dizisi-11.

- [29] Luther, W., International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology, March 2004.
- [30] Jon, J. K., 2006: Functional Fillers and Nanoscale Minerals, ISBN 0873352475, 9780873352475, 33.
- [31] Ahmed, W., Jackson, M.J., Hassan, I. U., Chapter 1 – Nanotechnology to Nanomanufacturing Carbon Nanotube Reinforced Composites, CNR Polymer Science and Technology, Pages 1–36, 2015.
- [32] Ganji, D. D., Kachapi, S. H. H., Chapter 1 – Introduction to Nanotechnology, Nanomechanics, Micromechanics, and Nanofluid, Application of Nonlinear Systems in Nanomechanics and Nanofluids, Analytical Methods and Applications A volume in Micro and Nano Technologies, Pages 1–11, 2015.
- [33] Sanchez F, Sobolev, K., Nanotechnology in concrete – A review Florence Construction and Building Materials 24, 2060–2071, 15 May 2010.
- [34] NSTC, The National Nanotechnology Initiative – Strategic Plan, Executive Office of the President of the United States; December 2007.
- [35] Ateş H., Bahçeci E. (2015). Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 3(2):483-499
- [36] Koch, C. C., Top-Down Synthesis of Nanostructured Materials: Mechanical and Thermal Processing Methods, Rev.Adv.Mater.Sci, 5, 91-99, 2003
- [37] Claudio, L. D. C., Brian, S. M., Nanoparticles from Mechanical Attrition, Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles, M.I. Barton, editor, American Scientific Publishers, 2002.
- [38] Suryanarayana, C., Mechanical Alloying And Milling, ISBN 9780824741037 - CAT# DK1314, September 2004.
- [39] Vandana, S. P., Nanometre Scale Surface Modification in a Needle–Plate Exploding System, J. Phys.: Condens. Matter, 17 5327-5334, 2005

- [40] Raskin, J. P., Iker F., Andr'e N., Olbrechts B., Pardoen T., Flandre D., Bulk and Surface Micromachined MEMS in Thin Film SOI Technology, *Electrochimica Acta*, 52, 2850–2861, 2007.
- [41] Kevin Mantey, Somayeh Shams, Munir H. Nayfeh, Osama Nayfeh, Mansour Alhoshan and Salman Alrokayan, Synthesis of Wirelike Silicon Nanostructures by Dispersion of Silicon on Insulator Using Electroless Etching, *Journal of Applied Physics* 108, 124321, 2010.
- [42] First Light on Silicon Lasers, *Physics World* V14, No 1 (January 2001), page 7;
- [43] Silicon Lights Up Imaging, *Nature Biotechnology* v.20 (April 2002), page 351;
- [44] Silicon Nanoparticles Enable Microscopic Lasers, *Electronic Engineering Times*, (March 4, 2002), page 61;
- [45] Silicon Nanoparticles Boost Performance of Solar Cells, *Nanomaterial News* v.3, Issue 14, page 7 Spet 18, 2007)
- [46] Ates, H., Nano Parçacıklar ve Nano Teller. *GU J Sci Part:C* , 3(1)(437-442), 2015.
- [47] Sarıtaş, S., Türker, M. ve Durlu, N., Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, *Toz Metalurjisi Derneği*, ISBN: 978-975-92463-2-7, Temmuz 2007.
- [48] G. Timp (Ed.): *Nanotechnology* (Springer, New York 1999).
- [49] Rietman, E.A., *Molecular Engineering of Nanosystems*, Springer, New York, 2001.
- [50] Bushan B., *Handbook of Nanotechnology*, Third Edition, ISBN: 978-3-642-02524-2, 2010.
- [51] Goddard, W.A., Brenner, D.W., Yshevski, Iafrate, S.E., G.J. (Eds.), *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology* (CRC Press, Boca Raton, 2002.
- [52] Kumar, V., *Nanosilicon*, ISBN: 978-0-08-044528- 1, First Edition, 2007.
- [53] Ward, M. B., Brydson, R. and Cochrane R. F., Mn Nanoparticles Produced by Inert Gas Condensation, *Journal of Physics: Conference Series*, 26, 296–299, 2006.

- [54] Ceylan, A., Abdul K. R., Ismat Shah S., Inert Gas Condensation of Evaporated Ni and Laser Ablated CoO, *Journal Of Applied Physics*, 101, 294-302, 2007.
- [55] Türker, M., Asal Gaz Yogunlaştırma Metodu ile Nano boyutlu Ag Tozlarının Üretimi ve Özelliklerinin Degerlendirilmesi, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 26, 147- 154, 2002.
- [56] Randy, V. W. and Gordon, M. B., Flame Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes and Nanofibers, *NASA/CP-212376/REV1.*, 2003.
- [57] Qin X. and Ju Y., Flame Synthesis of Y₂O₃:Eu Nanophosphors Using Ethanol as Precursor Solvents, *Journal of Materials Research*, 20,2960-2968, 2005.
- [58] Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C., Su, L.T. and Ng, S.H., Flame Synthesis of Nanoparticles, *Chemical Engineering Research & Design*, 82, 1444-1452, 2001.
- [59] Chen M., Xie, Y., Lu, J., Xiong, Y.J., Zhang, S.Y., Qian, Y.T., Liu, X.M., Synthesis of Rod, Twinrod, and Tetrapodshaped CdS Nanocrystals Using a Highly Oriented Solvothermal Recrystallization Technique, *J. Mater. Chem.* 12, 748–753, 2002.
- [60] Stark1, W.J., Wegner, K., Pratsinis1, S. E. and Baiker, A., Flame Synthesis of Vanadia/ Titania Nanoparticles for NO Removal, *Particle & Particle Systems Characterization*, 19, 306 – 311, 2002.
- [61] Arthur, J. R., Molecular Beam Epitaxy, *Surface Science* 500, 189–217, 2002.
- [62] D.G. Schlom a*, J.H. Haeni a , J. Lettieri a , C.D. Theis a , W. Tian b , J.C. Jiang b , X.Q. Pan, Oxide Nano-Engineering Using MBE, *Materials Science and Engineering B*, 87, 282–291, 2001.
- [63] Willems and van der Willenberg (W & W), NRM Nanoroadmap Project: Roadmap Report on Nanoparticles, November 2005.
- [64] Willems and van der Willenberg (W & W), NRM Nanoroadmap Project: Roadmap Report on Nanoparticles, November 2005.
- [65] Chen, Q., Soutar, A. M., Progress on Nanoceramics by Sol Gel Process, *Key Engineering Materials*, 391, 79-95, 2009.

- [66] Brinker, C. J. and Scherer, G. W., Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, New York, Academic Pres, 1990.
- [67] Wang Z. H., Choi C. J., Kim B. K., Kim J. C. and Zhang Z. D., Characterization of Fe-Co alloyed nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation, Materials Letters, 2003, 57, 3560-3564.
- [68] Wang Z. H., Choi C. J. Kim B. K., Kim J. C. and Zhang Z. D., Microstructure and magnetic property of Fe-Co nanoparticles prepared by chemical vapor condensation process, Journal of Alloys and Compounds, 2003, 351, 319-323.
- [69] Stephen W., Richard J. and Alison G., Physics at the nanoscale and nanotechnology production methods with special focus on biology, 2003,
- [70] Gürmen, S., Stopic, S. and Friedrich, B., Synthesis of Nanosized Spherical Cobalt Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis, Mater. Res. Bull., 41, 1882- 1890, 2006.
- [71] Tsai, S. C., Song, Y. L. Tsai, C.S., Yang, C.C., Chiu, W. Y. and Lin, H. M., Ultrasonic Spray Pyrolysis for Nanoparticles Synthesis, J. of Mater. Science, 39, 3647-3657, 2004.
- [72] Messing, G., Zhang, S. and Jayanthi, G., Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, Journal of American Ceramic Society, 76, 2707 –2726, 1993.
- [73] Gogotsi, Y., Nanomaterials Handbook, CRC Press, Taylor and Francis, 2006.
- [74] Strobel R., Baiker A., Pratsinis S. E., Aerosol flame synthesis of catalysts, Advanced Powder Technology, 2006, 17, 457–480.
- [75] Kudas T. T., Hampden-Smith M., Aerosol processing of materials, WileyVCH, New York, 1999.
- [76] Fristrom R. M., Flame structure and processes, Oxford University Press, New York, 1995.
- [77] Mühlenweg H., Pridöhl M., Zimmermann G., Gas-phase production of nanoparticles, Kona powder and particle journal, 2002, 20, 24-37.

- [78] Charinpanitkul T., Faungnawakij K., Tanthapanichakoon W., Review of Recent Research on Nanoparticle Production in Thailand, *Advanced Powder Technology*, 2008, 23 (19), 443–457.
- [79] Stark W. J., Pratsinis S. E., Baiker A., Heterogeneous catalysis by flame-made nanoparticles, *Chimia*, 2002, 56, 485–489.
- [80] Johannessen T., Jenson J. R., Mosleh M., Johansen J., Quaade U. and Livbjerg H., Flame synthesis of nanoparticles — applications in catalysis and product / process engineering, *Chemical Engineering Research and Design*, 2004, 82, 1444–1452.
- [81] [<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.04.002>]
- [82] Pratsinis S. E., Mastrangelo S. V. R., Material synthesis in aerosol reactors, *Chemical Engineering Progress*, 1989, 85, 62.
- [83] Kammler H. K., Synthesis of oxide nanoparticles with closely controlled characteristics, PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2002.
- [84] Ulrich G. D., Flame synthesis of fine particles, *Chemical Engineering News*, 1984, 62, 22–29.
- [85] Pratsinis S. E., Flame aerosol synthesis of ceramic powders, *Progress in Energy and Combustion Science*, 1998, 24, 197–219.
- [86] Wegner K., Pratsinis S. E., Scale-up of nanoparticle synthesis in diffusion flame reactors, *Chemical Engineering Science*, 2003, 58, 4581–4589.
- [87] Wegner K., Pratsinis S. E., Gas-phase synthesis of nanoparticles: scale-up and design of flame reactors, *Powder Technology*, 2005, 150, 117–122.
- [88] Wooldridge M. S., Gas-phase combustion synthesis of particles, *Progress in Energy and Combustion Science*, 1998, 24, 63–87.
- [89] Mädler L., Liquid-fed aerosol reactors for one-step synthesis of nanostructured particles, *Kona powder and particle journal*, 2004, 22, 107–120.
- [90] Marshall B. S., Telford I., Wood R., Field method for determination of zinc oxide fume in air, *Analyst*, 1971, 96, 569–578.

- [91] Zachariah M. R., Huzarewicz S., Aerosol processing of YBaCuO superconductors in a flame reactor, *Journal of Materials Research*, 1991, 6, 264–269
- [92] Kammler H. K., Pratsinis S. E., Flame temperature measurements during electrically assisted aerosol synthesis of nanoparticles, *Combustion and Flame*, 2002, 128, 369–381.
- [93] Zhao Q. Q., Boxman A., Chowdhry U., Nanotechnology in the chemical industry – opportunities and challenges, *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5, 567–572.
- [94] Sokolowski M., Sokolowska A., Michalski A., Gokieli B., The ‘in-flamereaction’ method for Al₂O₃ aerosol formation, *Journal of Aerosol Science*, 1977, 8, 219–229.
- [95] Mädler L., Kammler H. K., Mueller R. and Pratsinis S. E., Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis, *Journal of Aerosol Science*, 2002, 33, 369–389.
- [96] Hunt A. T., Carter W. B. And Cochran J. K., Combustion chemical vapor deposition: a novel thin film deposition technique, *Applied Physics Letters*, 1993, 63, 266–268.
- [97] Wortmann A., Kistler-Momotova A., Zenobi R., Heine M. C., Wilhelm O. and Pratsinis S. E., Shrinking droplets in electrospray ionization and their influence on chemical equilibria, *Journal of American Society for Mass Spectrometry*, 2007, 18, 385–393.
- [98] Chiarello G. L., Rossetti I., Forni L., Flame-spray pyrolysis preparation of perovskites for methane catalytic combustion, *Journal of Catalysis*, 2005, 236, 251–261.
- [99] Zhu W., and Pratsinis S. E., Flame synthesis of nanosize powders: effect of flame configuration and oxidant composition, *Nanotechnology*, 1996, 622, 64- 78.
- [100]] Stark W. J., Mädler L., Maciejewski M., Pratsinis S. E. and Baiker A., Flame synthesis of nanocrystalline ceria-zirconia: effect of carrier liquid, *Chemical Communications*, 2003, 5, 588–589.
- [101] Lefebvre A. H., Atomization Spray, Taylor and Francis, London, 1989.

- [102] Rodes C., Smith T., Crouse R., Ramachandran G., Measurements of the size distribution of aerosols produced by ultrasonic humidification, *Aerosol Science Technology*, 1990, 13, 220-229.
- [103] Vollath D., Sickafus K. E., Synthesis of nanosized ceramic oxide powders by microwave plasma reaction, *Nanostructured Materials*, 1992, 1, 427-437.
- [104] Strobel R., Pratsinis S. E., Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17, 4743-4756.
- [105] Teoh, W. Y., Amal, R., Mädler, L., Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication, *Nanoscale*, 2010, 2, 1324- 1347.
- [106] Pratsinis S. E., Zhu W. and Vemury S., The role of gas mixing in flame synthesis of titania powders, *Powder Technology*, 1996, 86, 87-93.
- [107] Chiarello G. L., Rossetti I., Lopinto P., Migliavacca G., Forni L., Preparation by flame spray pyrolysis of ABO₃ catalysts for the flameless combustion of methane, *Catalysis Today*, 2006, 117, 549–553.
- [108] Siriwong C., Phanichphant S., Flame-made single phase Zn₂TiO₄ nanoparticles, *Materials Letters*, 2011, 65, 2007–2009.
- [109] Kammler H. K. and Pratsinis S. E., Scaling-up the production of nanosized SiO₂ particles in a double diffusion flame aerosol reactor, *Journal of Nanoparticle Research*, 1999, 1, 467-477.
- [110] Zhu W. and Pratsinis S. E., Synthesis of SiO₂, and SnO₂ particles in diffusion flame reactors, *AIChE Journal*, 1997, 43, 2657-2664.
- [111] Briesen H., Fuhrmann A. and Pratsinis S. E., The effect of precursor in flame synthesis of SiO₂, *Chemical Engineering Science*, 1998, 53, 4105-4112.
- [112] Machin N.E. (2011). Alev Hidrolizi Yöntemiyle Nano Büyüklükte Malzeme Sentezi , Karakterizasyonu ve Katalitik Yanma Uygulamaları İçin Performans Testleri. Tübitak Proje No : 106M232.
- [113] L. Karacasulu (2018). Transparan Zırh ve Kızıl Ötesi Kubbe Uygulamaları için MgAl₂O₄ Spinel Tozlarının Sentezi.

- [114] Waser, O., Groehn, A.J., Eggersdorfer, M.L., and Pratsinis, S.E. (2014). Air entrainment during flame aerosol synthesis of nanoparticles, *Aerosol Sci. Technol.*, 48(11), 1195–1206.
- [115] T. Hinklin, B. Toury, C. Gervais, F. Babonneau, J. J. Gislason, R. W. Morton, R. M. Laine, (2004). Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis of Metalloorganic and Inorganic Alumina Sources in the Production of Nanoalumina Powders. *Chem. Mater.* 2004, 16, 21-30.
- [116] Jolly, B.M., Divija, D., Kumar, B.M., and Bhattachary, S.S. (2013). Flame Spray Synthesis of Nanocrystalline Alumina Particles. *IEEE Proc. ICANMEET-2013*, 557–559.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Deniz ŞANOĞLU
Yabancı Dil : İngilizce, Bulgarca
Doğum Yeri ve Yılı : Razgrad / 01.06.1989
E-Posta : deniz.sanoglu89@gmail.com

Eğitim Geçmişi:

- 2019, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
- 2019, Anadolu Üniversitesi, İktisat Fakültesi, İktisat
- 2015, Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği
- 2011, Anadolu Üniversitesi, Porsuk Meslek Yüksek Okulu, Makine, Resim, Konstrüksiyon

Bilimsel Yayınları:

- Karasu, B. , Bereket, O. , Biryen, E. , Şanoğlu D. The Latest Developments in Glass Science and Technology. El-Cezerî Journal of Science and Engineering Vol: 4, No: 2, 2017 (209-233)

Mesleki Birlik/Dernek/Kuruluş Üyelikleri:

- 2015, TMMOB Makine Mühendisleri Odası