

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE Zn, Fe VE B ESASLI OKSİT VE OKSİT DIŞI
NANO PARTİKÜL ÜRETİMİ**

DOKTORA TEZİ

**Beril ÖZÇELİK
(503072009)**

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Makine Mühendisliği Doktora Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Celaletdin ERGUN

MART 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 503072009 numaralı Doktora Öğrencisi **Beril ÖZÇELİK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE Zn, Fe VE B ESASLI OKSİT VE OKSİT DIŞI NANO PARTİKÜL ÜRETİMİ** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Celaletdin ERGUN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Eyup Sabri KAYALI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Turgut GULMEZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Metin USTA
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

Prof. Dr. Figen KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **22 Ocak 2014**
Savunma Tarihi : **17 Mart 2014**

Anneme, babama

ve eşıme;

ÖNSÖZ

Tez çalışmam esnasında karşılaştığım güçlüklerde kıymetli zamanını benimle paylaşan, engin bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Celaletdin ERGUN' e, teşekkür ederim.

Bana her zaman inanan ve başarılı olmam için üzerine düşenden fazlasını yapan sevgili eşim Serdal' a kalpten sevgilerimi sunarım.

Ayrıca, bu günlere ulaşmamı sağlayan, benden desteklerini hiç esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Mart 2014

Beril ÖZÇELİK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Bor Madeni.....	3
2.2 Bor Karbür Üretim Yöntemleri.....	4
2.2.1 Karbotermik redüksiyon	5
2.2.1.1 Elektrik ark fırını.....	6
2.2.1.2 Acheson tip fırınlar	8
2.2.2 Magnezyotermik redüksiyon.....	9
2.2.3 Elementlerden sentezleme.....	10
2.2.4 Buhar fazı reaksiyonları	10
2.2.4.1 Kimyasal buhar biriktirme (CVD)	11
2.2.5 Sıvı faz reaksiyonları	12
2.2.6 İyon demetiyle sentezleme.....	12
2.2.7 Buhar sıvı katı büyümesi (VLS)	13
2.2.8 Polimer başlangıç malzemesinden sentezleme	13
2.2.9 Şeker ve borik asit başlangıç malzemesinden sentezleme	14
2.2.10 Bor karbür üretiminde ve sentezinde karşılaşılan problemler	14
2.3 Nano Partiküller Ve Üretim Yöntemleri	16
2.3.1 Nano boyutlu malzemelere giriş	16
2.3.2 Nano partikül üretim yöntemleri.....	17
2.3.2.1 Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi	18
2.3.2.2 Hidrojen redüksiyonu yöntemi.....	19
2.3.2.3 Asal gaz yoğunlaştırma (AGY) yöntemi.....	20
2.3.2.4 Mikroheterojen sistemlerden nano partikül üretimi	21
2.3.2.5 Ark boşalma oluşumu (spark discharge generation).....	22
2.3.2.6 Solvotermal sentez	22
2.3.2.7 Sol–Gel.....	23
2.3.2.8 Mekanik aşındırma yöntemi.....	24
2.3.2.9 Isıl plazma sentezi	24
2.3.2.10 Alev sentezi yöntemi.....	25
2.3.2.11 Sprey piroliz	25
2.4 Sprey Piroliz Yöntemiyle Partikül Üretimi.....	26
2.4.1 Sprey piroliz işlem adımları.....	28
2.4.1.1 Başlangıç malzemeleri	28

2.4.1.2 Atomizasyon.....	29
2.4.1.3 Buharlaşma aşaması	30
2.4.1.4 Kurutma.....	31
2.4.1.5 Damlacık pıhtılaşması (coagulation).....	32
2.4.1.6 Termoliz ve sinterleme.....	32
2.4.2 Sprey piroliz üretim ekipmanları	32
2.4.2.1 Atomizasyon ünitesi	33
2.4.2.2 Reaktör üniteleri	40
2.4.2.3 Partikül toplama ünitesi.....	43
2.5 Sentezlenen Diğer Malzemelerin Özellikleri	43
2.5.1 Çinko oksit	43
2.5.2 Demir oksit.....	45
2.5.2.1 Giriş	45
2.5.2.2 Hematit (α -Fe ₂ O ₃)	45
2.5.2.3 Magnetit (Fe ₃ O ₄) ve maghemit (γ -Fe ₂ O ₃)	46
3. DÜşEY KONUMLANDIRILMIş DENEY DÜZENEğİ.....	49
3.1 Giriş	49
3.2 Deneysel Yöntem	49
3.2.1 Malzemeler.....	49
3.2.2 Düşey deney tesisatı	50
3.2.3 Malzeme karakterizasyonu.....	57
3.3 Deneysel Sonuçlar ve Tartışma	57
4. YATAY KONUMLANDIRILMIş DENEY DÜZENEğİ	65
4.1 Giriş	65
4.2 Deneysel Yöntem	65
4.2.1 Malzemeler.....	65
4.2.2 Yatay deney tesisatı.....	68
4.2.3 Malzeme karakterizasyonu.....	81
4.3 Deneysel Sonuçlar ve Tartışma	82
4.3.1 Çinko oksit partiküllerin sentezi	82
4.3.2 Demir oksit partiküllerin sentezi	88
4.3.2.1 Taşıyıcı gaz olarak kuru hava kullanılarak sentezlenen demir oksit partiküller	89
4.3.2.2 Taşıyıcı gaz olarak argon kullanılarak sentezlenen demir oksit partiküller	95
4.3.3 Bor esaslı partiküllerin deneysel sonuçları.....	103
4.3.3.3 Bor karbür partiküllerin sentezi.....	104
4.3.3.2 Diğer bor esaslı partiküllerin sentezinde deneysel sonuçlar	118
5. DENEY DÜZENEğİNİN MODELLENMESİ.....	125
5.1 Sonlu Elemanlar Modelinin Oluşturulması.....	125
5.2 Çinko Oksit Simülasyon Sonuçları	129
5.3 Demir Oksit Simülasyon Sonuçları.....	133
5.4 Bor Karbür Simülasyon Sonuçları	137
6. GENEL SONUÇLAR VE DEğERLENDİRMELER	139
KAYNAKLAR.....	143
ÖZGEÇMİş.....	155

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Sprey pirolizde kullanılan atomizörlerin özellikleri.....	29
Çizelge 4.1 : Bor esaslı partiküllerin kısaltmaları.	67
Çizelge 4.2 : Demir oksit üretimde kullanılan farklı deney koşulları.....	80
Çizelge 5.1 : CFD simülasyonları için sınır koşulları.....	128

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Ülke bazında bor rezervi [1].	3
Şekil 2.2 : Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı (2012) [1].	4
Şekil 2.3 : Elektrik ark fırınının ve işlem sırasındaki şematik kesit görüntüsü [7].	6
Şekil 2.4 : Acheson tip fırın [2].	8
Şekil 2.5 : Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi [44].	18
Şekil 2.6 : Hidrojen redüksiyon yöntemi [47].	19
Şekil 2.7 : AGY yöntemi [42].	20
Şekil 2.8 : Ark boşalma oluşumu [53].	22
Şekil 2.9 : Solvotermal sentez [54].	23
Şekil 2.10 : Sol-Gel [55].	23
Şekil 2.11 : Çekirdek/kabuk $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nano yapılarının oluşumu [58].	25
Şekil 2.12 : Sprey piroliz damlacık-partikül dönüşüm mekanizması [59].	26
Şekil 2.13 : Sprey piroliz yönteminde temel adımlar ve fizikokimyasal olaylar [62].	27
Şekil 2.14 : Sprey piroliz yönteminde aşamalar [63].	30
Şekil 2.15 : Çökeltme şartlarının ve başlangıç çözeltisi özelliklerinin partikül morfolojisi üzerine etkisi [63].	31
Şekil 2.16 : Elektrostatik atomizörün fotoğrafı [66].	34
Şekil 2.17 : Elektrospreyde çeşitli modlar [66].	34
Şekil 2.18 : Ultrasonik atomizör [68].	36
Şekil 2.19 : En çok kullanılan pnömatik nebulizörler için aerosol oluşumunun geometrik prensipleri a) konsantrik; b) çapraz-akış; c) yüksek-katlı nebulizör, d) paralel-yollu nebulizör [70].	37
Şekil 2.20 : Geliştirilmiş paralel-yol yaklaşımli nebulizör şematik görüntüsü [70].	38
Şekil 2.21 : Sprey odacığının şematik görüntüsü [70].	39
Şekil 2.22 : a) İçten-karışan iki akışkanlı atomizör; b) döner atomizör [73].	39
Şekil 2.23 : ASP için deney düzeneği [74].	40
Şekil 3.1 : a) Çinko ve b) bor esaslı kontrol numunesi.	50
Şekil 3.2 : Düşey konumlandırılmış sprej piroliz ünitesinin şematik diyagramı.	51
Şekil 3.3 : Seçilen iki akışkanlı nebulizör.	51
Şekil 3.4 : Başlangıç malzemesinin beslemesi.	52
Şekil 3.5 : Düşey deney düzeneği.	52
Şekil 3.6 : Taşıyıcı gazın içinden geçtiği bakır boru: (a) kaplanmamış, (b) direç ve izolasyonla sarılmış, (c) son görünüş.	53
Şekil 3.7 : Pirinç başlık.	53
Şekil 3.8 : Yüksek güçteki lambalar.	54
Şekil 3.9 : Partiküllerin toplandığı nuçe erleni.	55
Şekil 3.10 : Revizyon yapılmış düşey deney tesisatı.	56
Şekil 3.11 : Düşey sprej piroliz düzeneğiyle farklı fırın sıcaklıklarında alt kapakta toplanan partiküllerin görüntüleri a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C, d) 1200°C.	57

Şekil 3.12 : Düşey sprej piroliz düzeneğiyle farklı sıcaklıklarda hazırlanan partiküllerin XRD grafiği: a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C, d) 1200°C. (■) (Zn(OH)(NO ₃)(H ₂ O), (□) (Zn(CO ₃), (▲) C.....	58
Şekil 3.13 : Farklı sıcaklıklarda elde edilen Zn esaslı kontrol numunelerinin XRD grafiği: (a) 600°C, (b) 800°C, (c) 1000°C. (●) ZnO; (□) C.....	59
Şekil 3.14 : Düşey sprej piroliz düzeneğiyle farklı fırın sıcaklıklarında hazırlanan partiküllerin SEM görüntüleri: a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C, d)1200°C.	60
Şekil 3.15 : Farklı sıcaklıklarda elde edilen Zn esaslı kontrol numunelerinin SEM görünüşleri: a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C.	61
Şekil 3.16 : Revize yapılmış düşey düzeneikle farklı şartlarda hazırlanan Zn esaslı numunelerin XRD grafiği: a) hava+metanol, (b) O ₂ +su. (●) ZnO, (■) Zn ₃ (OH) ₄ (NO ₃) ₂ , (◇) Zn(OH) ₂ , (◆)Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O.	62
Şekil 3.17 : Bor esaslı (a) düşey sprej piroliz düzeneğiyle hazırlanan, (b) kontrol numunelerin XRD grafiği. (●) B ₂ O ₃ ; (◆) Ni; (□) Nikel borat (Ni ₃)(BO ₃) ₂	63
Şekil 3.18 : Bor esaslı (a) düşey sprej piroliz düzeneğiyle hazırlanan, (b) kontrol numunelerin SEM görünüşleri.	64
Şekil 4.1 : Demir esaslı başlangıç malzemesinin hazırlanması.	66
Şekil 4.2 : Yüksek sıcaklık fırını.	69
Şekil 4.3 : Pirinç başlığın teknik resmi.	69
Şekil 4.4 : (a) Montaj öncesi pirinç başlığın alttan ve (b) üstten görünüşü, (c) cam bilyalı pirinç başlık (d) montaj sonrası pirinç başlığın alttan ve (e) üstten görünüşü.	70
Şekil 4.5 : Başlık nebulizör bağlantısı.	70
Şekil 4.6 : a) Rezistans, b) izolatör, c) sistem girişi.	71
Şekil 4.7 : Flanslar.	72
Şekil 4.8 : Partikül toplama ünitesi şematik çizimi.	72
Şekil 4.9 : Partikül toplama ünitesinin (a) montaj sonrası ve (b) düzenekte görünüşü.	73
Şekil 4.10 : Yatay deney düzeneği.....	74
Şekil 4.11 : Deney sonunda partikül toplama ünitesinin görünüşü.	74
Şekil 4.12 : Deney düzeneğinin çıkışı.	75
Şekil 4.13 : Nozul çıkışındaki tıkanıklık.	75
Şekil 4.14 : Revizyon yapılmış yatay deney düzeneğinin şematik diyagramı.....	76
Şekil 4.15 : Sprej piroliz deney düzeneği, giriş kısmı.	77
Şekil 4.16 : Sprej odacığı kalıbı.	78
Şekil 4.17 : Bükülmüş cam tüp.	78
Şekil 4.18 : Deney düzeneğinin çıkış bölümü.	79
Şekil 4.19 : a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C reaksiyon sıcaklığında çıkış tüpünde toplanan partiküllerin XRD paternleri. (●) ZnO; (■) Zn(NO ₃) ₂ .2H ₂ O; (◆)Zn(N ₃) ₂ (H ₂ O) _{2.5}	82
Şekil 4.20 : a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C reaksiyon sıcaklığında nuçe erleninde toplanan partiküllerin XRD paternleri. (●) ZnO.	83
Şekil 4.21 : Farklı reaksiyon sıcaklığında çıkış tüpünde toplanan partiküllerin SEM görüntüleri: a) 600°C, b) 600°C büyütülmüş, c) 800°C, d) 800°C büyütülmüş e) 1000°C ve f) 1000°C büyütülmüş.....	84
Şekil 4.22 : Farklı reaksiyon sıcaklığında nuçe erleninde toplanan partiküllerin SEM görüntüleri: a) 600°C, b) 600°C büyütülmüş, c) 800°C, d) 800°C büyütülmüş e) 1000°C ve f) 1000°C büyütülmüş.....	85

Şekil 4.23 : Farklı reaksiyon sıcaklığında çıkış tüpünde toplanan ZnO partiküllerin FTIR spektrumu a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C.....	87
Şekil 4.24 : Farklı reaksiyon sıcaklığında nüçe erleninde toplanan ZnO partiküllerin FTIR spektrumu a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C.....	88
Şekil 4.25 : a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C reaktör sıcaklığında taşıyıcı gaz olarak hava kullanımıyla çıkış tüpünde toplanan partiküllerin XRD paternleri. (●) Hematit, α -Fe ₂ O ₃	89
Şekil 4.26 : a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C reaktör sıcaklığında taşıyıcı gaz olarak hava kullanımıyla nüçe erleninde toplanan partiküllerin XRD paternleri. (●) α -Fe ₂ O ₃	90
Şekil 4.27 : a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C reaktör sıcaklığında taşıyıcı gaz olarak hava kullanımıyla çıkış tüpünde toplanan α -Fe ₂ O ₃ partiküllerin FTIR spektrumu.....	91
Şekil 4.28 : a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C reaktör sıcaklığında taşıyıcı gaz olarak hava kullanımıyla nüçe erleninde toplanan α -Fe ₂ O ₃ partiküllerin FTIR spektrumu.....	92
Şekil 4.29 : a) 500°C, b) büyütülmüş 500°C, c) 700°C, d) büyütülmüş 700°C e) 900°C, f) büyütülmüş 900°C, g) 1100°C, h) büyütülmüş 1100°C reaktör sıcaklıklarında taşıyıcı gaz olarak hava kullanımıyla çıkış tüpünde toplanan partiküllerin SEM görüntüleri.....	93
Şekil 4.30 : a) 500°C, b) büyütülmüş 500°C, c) 700°C, d) büyütülmüş 700°C e) 900°C, f) büyütülmüş 900°C, g) 1100°C, h) büyütülmüş 1100°C reaktör sıcaklıklarında taşıyıcı gaz olarak hava kullanımıyla nüçe erleninde toplanan partiküllerin SEM görüntüleri.....	94
Şekil 4.31 : a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C reaktör sıcaklığında taşıyıcı gaz olarak argon kullanımıyla çıkış tüpünde toplanan partiküllerin XRD paternleri. (●) α -Fe ₂ O ₃ ; (■) Fe ₃ O ₄ ; (◆) FeO(OH).	96
Şekil 4.32 : a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C reaktör sıcaklığında taşıyıcı gaz olarak argon kullanımıyla nüçe erleninde toplanan partiküllerin XRD paternleri. (●) α -Fe ₂ O ₃ ; (■) Fe ₃ O ₄ ; (◆) FeO(OH).	97
Şekil 4.34 : a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C reaktör sıcaklığında taşıyıcı gaz olarak argon kullanımıyla nüçe erleninde toplanan demir oksit partiküllerin FTIR spektrumu.....	99
Şekil 4.35 : a) 500°C, b) büyütülmüş 500°C, c) 700°C, d) büyütülmüş 700°C e) 900°C, f) büyütülmüş 900°C, g) 1100°C, h) büyütülmüş 1100°C reaktör sıcaklıklarında taşıyıcı gaz olarak argon kullanımıyla çıkış tüpünde toplanan partiküllerin SEM görüntüleri.....	100
Şekil 4.36 : Farklı reaktör sıcaklıklarında ortalama partikül boyut değişimi.	101
Şekil 4.37 : a) 500°C, b) büyütülmüş 500°C, c) 700°C, d) büyütülmüş 700°C e) 900°C, f) büyütülmüş 900°C, g) 1100°C, h) büyütülmüş 1100°C reaktör sıcaklıklarında taşıyıcı gaz olarak argon kullanımıyla nüçe erleninde toplanan partiküllerin SEM görüntüleri.....	102
Şekil 4.38 : Demir esaslı başlangıç çözeltisi TGA-DSC eğrileri.....	103
Şekil 4.39 : Nebulizörde ve bükülmüş cam da oluşan tortular.	104
Şekil 4.40 : Cam nebulizör.	105
Şekil 4.41 : Bor esaslı başlangıç çözeltisi TGA-DSC eğrileri.	105
Şekil 4.42 : B-C_1100 kontrol numunesi XRD grafiği. (●) B ₂ O ₃ ; (■) C.....	106
Şekil 4.43 : B-C_1100 kontrol numunesi SEM görüntüsü.	106
Şekil 4.44 : Ni-B-C_1230 kontrol numunesi XRD grafiği. (●) B ₂ O ₃ ; (◆) Ni; (□) (Ni ₃)(BO ₃) ₂	107

Şekil 4.45 : Ni-B-C_1230 kontrol numunesi SEM görüntüsü.	108
Şekil 4.46 : Ni-B-C_1230 partiküllerin XRD grafiği. a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan. (●) B ₂ O ₃ ; (◊) H ₃ BO ₃ ; (■)C; (◆) Ni; (□) Nikel oksit (NiO); (○) Bor hidrit B ₁₀ H ₁₄	109
Şekil 4.47 : Nikel-bor esaslı başlangıç çözeltisi TGA-DSC eğrileri.	110
Şekil 4.48 : Çıkış tüpünde toplanan Ni-B-C_1230 numunesinin FTIR spektrumu.	110
Şekil 4.49 : Nuçe erleninde toplanan Ni-B-C_1230 numunesinin FTIR spektrumu.	111
Şekil 4.50 : Ni-B-C_1230 partiküllerin SEM görüntüsü a-b) Çıkış tüpünde toplanan, c-d) Nuçe erleninde toplanan.	112
Şekil 4.51 : B-C_1550 kontrol numunesi XRD grafiği (●) B ₄ C; (■) C.	113
Şekil 4.52 : B-C_1550 kontrol numunesi SEM görüntüsü.	113
Şekil 4.53 : 1550°C’ de gerçekleştirilen deney sonrası (a) çıkış ve (b) giriş tüplerinin görünüşü.	114
Şekil 4.54 : B-C_1550 numunesinin XRD grafiği a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan. (●) B ₄ C, (◊) B ₂ O ₃ , (■) C.	114
Şekil 4.57 : B-C_1550 numunesinin SEM görüntüsü: a-b) Çıkış tüpünde toplanan, c-d) Nuçe erleninde toplanan.	117
Şekil 4.58 : Ni-B_1230 numunesinin XRD grafiği a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan (●) Ni, (■) NiO; (◊) B ₂ O ₃	118
Şekil 4.59 : Ni-B_1230 numunesinin SEM görüntüsü a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan.	119
Şekil 4.60 : B-N-CH ₄ _1500 numunesinde deney sounda tesisat görünüş.	120
Şekil 4.61 : 1500°C ve üzeri sıcaklıklarda o-ringlerde gerçekleşen bozulma.	120
Şekil 4.62 : B-N-CH ₄ _1500 numunesinin XRD grafiği a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan. (●) C, (■) Bor nitrür, BN, (□) B ₂ O ₃	121
Şekil 4.63 : B-N-CH ₄ _1500 numunesinin SEM görüntüsü a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan.	121
Şekil 4.64 : B-N-H_1500 numunesinin XRD grafiği a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan. (□) B ₂ O ₃ , (■) BN.	122
Şekil 4.65 : B-N-H_1500 numunesinin FTIR spektrumu a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan.	123
Şekil 4.66 : B-N-H_1500 numunesinin SEM görüntüsü a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan.	123
Şekil 5.1 : Havanın öz ısısının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	125
Şekil 5.2 : Havanın dinamik viskozitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	126
Şekil 5.3 : Havanın ısı taşınım katsayısının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	126
Şekil 5.4 : Çinko oksit üretiminde tüp yüzeyinden ölçülen sıcaklık profili.	127
Şekil 5.5 : Demir oksit üretiminde tüp yüzeyinden ölçülen sıcaklık profili.	127
Şekil 5.6 : Bor karbür üretiminde tüp yüzeyinden ölçülen sıcaklık profili.	128
Şekil 5.7 : 600, 800 ve 1000°C reaktör sıcaklıkları için analizlerden elde edilen tüp ekseni boyunca sıcaklık profili.	129
Şekil 5.8 : (a) 600°C, (b) 800°C ve (c) 1000°C reaktör sıcaklıkları için tüpün dikey simetri yüzeyinde ki sıcaklık dağılımı.	130
Şekil 5.9 : 600°C, 800°C ve 1000°C reaktör sıcaklığı için sıcaklık-yolculuk süresi profili.	132
Şekil 5.10 : 500, 700, 900 ve 1100°C reaktör sıcaklıkları için analizlerden elde edilen tüp ekseni boyunca sıcaklık profili.	134
Şekil 5.11 : (a) 500°C, (b) 700°C, (c) 900°C ve (d) 1100°C reaktör sıcaklıkları için tüpün dikey simetri yüzeyinde ki sıcaklık dağılımı.	135

Şekil 5.12 : 500, 700, 900 ve 1100°C reaktör sıcaklığı için sıcaklık-yolculuk süresi profili.	136
Şekil 5.13 : 1550°C reaktör sıcaklığı için analizden elde edilen tüp eksenı boyunca sıcaklık profili.	137
Şekil 5.14 : 1550°C reaktör sıcaklığı için tüpün dikey simetri yüzeyinde ki sıcaklık dağılımı.....	138
Şekil 5.15 : 1550°C reaktör sıcaklığı için sıcaklık-yolculuk süresi profili.	138

SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE Zn, Fe VE B ESASLI OKSİT VE OKSİT DIŞI NANO PARTİKÜL ÜRETİMİ

ÖZET

Ülkemiz dünya bor rezervinin %73' üne sahip olmasına rağmen, ham ve rafine cevher, boraks ve borik asit ticaretinden öteye gidilememektedir. İleri teknoloji bor ürünleri üreterek ülkemizin dünya bor cevheri pazarındaki payının artırılabilmesi önem teşkil etmektedir.

Bu çalışmada, spray piroliz yöntemi ile ucuz ve kolaylıkla erişilebilir başlangıç malzemesi kullanılarak (şeker ve borik asit esaslı) bor karbür nano partiküllerinin sentezi hedeflenmiştir. Yeni bir deney tesisatı laboratuvarında geliştirilmiş, aerosol kalitesini artırmak için yüksek performanslı nebulizör ve spray odacığı ile donanmıştır. Bor karbürün üretim zorluklarından dolayı, geliştirilen tesisatı daha iyi tanıyabilmek adına öncelikle üretimi daha kolay oksit esaslı partiküller sentezlenmiştir. Böylece tesisat performansında iyileştirmeler, deney koşullarında optimizasyonlar yapılmıştır. Partikül karakterizasyonunda ısı analizler (DSC-TG), X-ışınları difraksiyonu (XRD), Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Çinko oksit partiküller 3 farklı reaksiyon sıcaklığında (600, 800 ve 1000°C) sentezlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının ve toplandığı konumun partiküllerin morfolojisi ve kristal yapıları üzerine etkisi incelenmiştir. Sentezlenen çinko oksit partiküller 200 ile 400 nm boyut aralığında uniform, küresel morfolojiye sahiptir.

Demir oksit partikülleri ise 4 farklı reaksiyon sıcaklığında (500, 700, 900 ve 1100°C) ve 2 farklı taşıyıcı gaz (argon ve hava) kullanılarak sentezlenmiştir. Taşıyıcı gaza bağlı olarak partiküllerin manyetik özellikler gösterdiği gözlenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak saf kuru hava kullanıldığında çıkış tüpünde ve erlende toplanan partiküllerde sadece saf hematit (α -Fe₂O₃) fazı bulunmaktadır. Partikül boyutları reaksiyon sıcaklığına ve toplandığı konuma bağlı olarak 70 nm ile 675 nm arasında değişmektedir. Taşıyıcı gaz olarak argon kullanıldığında çıkış tüpünde ve erlende toplanan partiküllerin faz yapısı reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak magnetit (Fe₃O₄) ve/veya hematit olmaktadır. Partikül boyutları ise reaksiyon sıcaklığına ve toplandığı konuma bağlı olarak 100 nm ile 390 nm arasında değişmektedir.

1550°C reaksiyon sıcaklığında, taşıyıcı gaz olarak argon kullanarak spray piroliz yöntemiyle borik asit ve şeker esaslı başlangıç malzemesiyle ortalama 0.46µm çapında bor karbür partikülleri sentezlenmiştir. Bazı denemelerde nikelin katalizör olarak kullanımının reaksiyon kinetiğine etkisi incelenmiştir.

Deneysel protokolün son aşamasında, borik asit ve metanole dayalı sıvı başlangıç malzemesi ile azot ve hidrojen atmosferi altında 1500°C' de bor nitrür oluşum eğilimi incelenmiştir. Bu deneylerde, erlenden toplanan partiküllerde hakim fazın bor nitrür olduğu saptanmıştır. 100 nm altında boyuta sahip birincil partiküller birbirine bağlanarak boşluklu bir yapıya sahip agrege olmuş ikincil partikülleri oluşturmuştur.

İşlem parametrelerinin, üretilen partiküllerin özellikleri üzerine etkilerini değerlendirebilmek için ticari bir CFD (hesaplamalı akışkanlar dinamiği) yazılımı kullanarak üretim düzeneği modellenmiştir. Simülasyon sonuçları, yolculuk süresi (residence time) ve tüp boyunca sıcaklık dağılım analizleri, üretilen partikül morfolojileri ile ilişkilendirilmiştir.

SYNTHESIS OF Zn, Fe AND B BASED OXIDE AND NON-OXIDE NANO PARTICLES VIA SPREY PYROLYSIS METHOD

SUMMARY

Although 73% of the world reserve lie in Turkish soil, mostly refine ore, borax and boric acid is produced and traded. Producing advanced technology boron products is very important to strength our leadership in world's boron market and increase our market share.

The aim of this study is to synthesis boron carbide nano particles by using spray pyrolysis method with low cost and easily obtained precursor solution (sugar and boric acid based). For this purpose, a new production plant was developed. Firstly, vertically positioned tubular system improved. Then, horizontally positioned tubular system improved and equipped with high-performance nebulizer and spray chamber to improve the aerosol quality.

First of all, easily producible and technological important oxide based particles were synthesized to understand properties of the developed plant because of the difficulties in boron carbide synthesis. Thus, experimental plant and parameter optimizations were made. Thermal analyses (DSC-TG), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the produced particles.

A control set of samples was prepared from precursor solution via oven drying followed by heat treatment for 1 hour depending on spray pyrolysis temperatures. The microstructure and morphology of the samples in control set were used for comparison with those of the particles synthesized via the spray pyrolysis method.

Zinc oxide particles were synthesized at three different temperatures (600, 800 and 1000°C) by using air as the carrier gas. The effects of reaction temperatures of 600, 800 and 1000°C and collection locations of the particles, such as the flask collector and the tube exit, on the morphology and crystal structure of the particles were investigated.

X-ray diffraction studies showed that the crystallinity of the particles was increased by increasing the reaction temperature from 600°C to 1000°C. Fourier transform infrared spectroscopy measurements revealed that the particles were pure and similar to each other. Scanning electron microscopy revealed that the synthesized nanoparticles were spherical and uniform morphologies.

The average sizes of the ZnO particles synthesized by spray pyrolysis and collected at the tube exit were 200 nm for a reactor temperature of 600°C, 320 nm for 800°C and 400 nm for 1000°C. The average sizes of their agglomerates were 1 µm for 600°C, 1.7 µm for 800°C and 2.3 µm for 1000°C.

The average sizes of the ZnO particles synthesized by spray pyrolysis and collected at the flask collector were 260 nm for 600°C, 560 nm for 800°C and 730 nm for

1000°C. The average sizes of their agglomerates were 1.75 μm for 600°C, 2 μm for 800°C and 3.1 μm for 1000°C.

Iron oxide particles were synthesized at four different temperatures (500, 700, 900 and 1100°C) by using two different carrier gases such as argon and air. The magnetism of the particles synthesized by using argon carrier gas was observed. Particles collected from both the tube exit and the flask collector by using air as a carrier gas had a pure hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) phase. X-ray diffraction studies showed that the crystallinity of the particles was increased by increasing the reaction temperature from 500°C to 1100°C. Fourier transform infrared spectroscopy measurements revealed that the particles were pure and similar to each other. Scanning electron microscopy revealed that the synthesized nanoparticles were spherical and uniform morphologies. The average sizes of the particles changes depending on the reaction temperature and collection location.

The average sizes of the iron oxide particles synthesized by using air as the carrier gas and collected at the tube exit were 70 nm for a reactor temperature of 500°C, 130 nm for 700°C, 150 nm for 900°C and 320 nm for 1100°C.

The average sizes of the iron oxide particles synthesized by spray pyrolysis using air as the carrier gas and collected at the flask collector were 315 nm for 500°C, 390 nm for 700°C, 650 nm for 900°C and 675 nm for 1100°C.

The phase of particles collected from the tube exit and the flask collector by using argon as the carrier gas changes depending on the reaction temperature and it could be magnetite (Fe_3O_4) and/or hematite phase. Magnetite was the dominant phase at 500°C reaction temperature. The proportion of the hematite phase in the structure increased increasing reaction temperature to 900°C. At 900°C and above reaction temperatures another phase iron (III) hydroxide oxide occurred in the particles. At 1100°C reaction temperature the proportion of hematite decreased and the proportion of magnetite increased and hydroxide based iron phase occurred in the structure.

Scanning electron microscopy revealed that the synthesized nanoparticles were spherical and uniform morphologies. The average sizes of the particles changes depending on the reaction temperature and collection location. The sphericity of the particles damaged increasing reaction especially above 900°C.

The average sizes of the iron oxide particles synthesized by using argon as the carrier gas and collected at the tube exit were 100 nm for a reactor temperature of 500°C, 130 nm for 700°C, 220 nm for 900°C and 270 nm for 1100°C.

The average sizes of the iron oxide particles synthesized by using argon as the carrier gas and collected at the flask collector were 190 nm for 500°C, 320 nm for 700°C, 375 nm for 900°C and 390 nm for 1100°C.

For a given reactor temperature, the average size of the particles collected from the flask collector were larger than those collected from the tube exit. This may be due to the size-dependent separation of the particles, depending on the trajectory they followed during their flight in the tubular reactor. Normally, the velocity profile of the carrier gas in a tube with a constant circular cross section has a parabola-like distribution. The velocity should be zero at the surface of the tube and maximum at its center. Because the largest particles have a tendency to follow the trajectories where the velocity is the highest, they tend to move along the centerline of the reactor tube. It should also be noted that tube exit to the flask collector is located

along the centerline of the reactor tube in our system; therefore, large particles will have much higher probability of being collected in the flask collector.

If the particle size decreases, especially to smaller orders of magnitude of dimension, the particles become insensitive to the velocity gradient, without showing any particular tendency to accumulate trajectories along the centerline. Instead, they may follow random trajectories in the tube reactor. Thus, it is plausible that nano particles with smaller average sizes were much more likely to pass near the surface of the tubular reactor, including at the tube exit, during their flight than larger and aggregated submicron- and micron-sized particles.

It should also be noted that as the fine particles suspended in carrier gas flow in a temperature gradient, a thermophoretic force forms as a result of greater momentum transfer to the particles from the gas molecules on the hot regions than from those on the cold regions.

It is therefore not surprising that fine particles, which are insensitive to velocity gradients and are able to follow trajectories near the tube wall, have a much higher probability of being affected by thermophoretic forces and being deposited on the tube exit.

For a given reactor temperature, the particles collected from the tube exit were more spherical than those collected from the flask collector. The particles collected from the flask collector were rather irregular, most likely due to the coagulation of liquid aerosol droplets forming larger droplets via collusion and coalescence. These larger coagulated droplets seemed to be converted into larger precipitates and then into particles in later stages. In addition, the sphericity of the particles was increasingly distorted with increasing temperature.

The average size of the boron carbide particles synthesized by using spray pyrolysis method with sugar and boric acid based precursor solution in argon atmosphere was $0.46\mu\text{m}$ for a reactor temperature of 1550°C . In some experiments, Ni was used as a catalyzer to observe its effect on reaction kinetics.

The phase of particles synthesized by using spray pyrolysis method in nitrogen and hydrogen atmosphere at 1500°C with boric acid and methanol based liquid precursor solution was boron nitride. Primary particles lower than 100 nm sizes coalesced and formed aggregated secondary particles with holes.

A computational fluid dynamics (CFD) model of the horizontally positioned tube reactor was developed. Simulations were carried out using the commercial ANSYS Fluent v.12.0.1 software. Simulation results provided information about the residence time and the temperature distribution along the tube, which were found to be correlated to the particle morphology.

The combination of a high-performance nebulizer and spray chamber as the atomization unit seems to produce droplet velocities sufficiently slow to provide adequate residence times, according to one droplet-to-particle model, generate finer droplets generation than conventional pneumatic nebulizers utilized in spray pyrolysis.

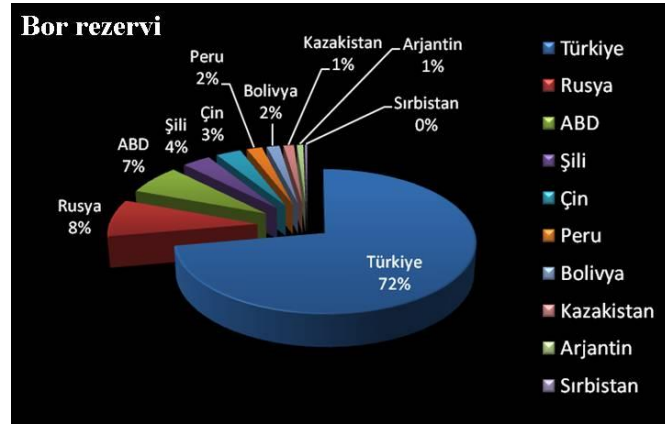
1. GİRİŞ

Yüzyılın en değerli madenleri arasında yer alan bor, bileşikleriyle yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Toplam rezervin yarısından fazlasının Türkiye’ de bulunmasından dolayı bu katma değeri yüksek bileşiği üretilip satmanın ülkemiz açısından yüksek getirisi olacaktır. Borun en stratejik ve bazı uygulamalar için ara hammadde niteliğinde bir bileşiği olan; bor karbür aşınmaya dayanıklı malzeme, seramik zırh, nükleer reaktörlerde nötron modulatörü, uzayda güç üretim uygulamaları gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. En sert üçüncü malzeme olma özelliğindeki bor karbürün tozu genellikle karbotermik redüksiyon yöntemiyle üretilir. Yüksek erime noktası, düşük difüzyon katsayısı ve yüksek buhar basıncına sahip olması üretiminde yüksek sıcaklık ve basınçları gerektirmektedir. Bu parametrelerin sağlanması üretim altyapı ve işletim maliyetini önemli ölçüde artırır. Elde edilen ürünler ise iri tane boyutundan dolayı tane inceltme işlemlerine tabi tutulması da maliyeti daha da artırır. Bu çalışma ile İTÜ Makina Fakültesinde geliştirilen ve patenti alınan şeker ve borik asit kullanılarak bor karbür ve kompozitlerinin üretimini sağlayan yöntemdeki bilgi birikimi kullanılmıştır. Böylece ucuz ve kolaylıkla erişilebilir başlangıç malzemesi kullanılarak spreyl piroliz yöntemiyle bor karbür nano partiküllerinin sentezi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda spreyl piroliz yöntemine dayalı üretim düzeneği tasarlanmıştır. Geliştirilen düzenekteki problemler ile bor karbür üretimindeki zorluklardan kaynaklanan problemleri ayırmak zor olacağı için öncelikle üretimi daha kolay ancak teknolojik açıdan kıymetli malzemeler ile deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk olarak çinko oksit nano partikülleri sentezlenmiştir. Elde edilen partiküllerin karakterizasyon sonuçlarının değerlendirilmesine bağlı olarak düzenekte değişiklikler, işlem parametrelerinde optimizasyonlar yapılmıştır. Uygun deney koşulları belirlendikten sonra çinko oksite ek olarak, demir oksit partiküllerinde sentezi gerçekleştirilmiştir. Son aşamada, elde edilen bilgi ve tecrübelerin ışığında bor esaslı partiküller sentezlenmiştir. Yatay konumlandırılmış tüp reaktörün CFD (hesaplamalı akışlanlar dinamiği) modeli geliştirilmiştir. Simülasyon sonuçları ile partikül morfolojisi üzerinde etkili olan yolculuk süresi (residence time) ve tüp boyunca sıcaklık dağılımı hakkında bilgi sağlanmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Bor Madeni

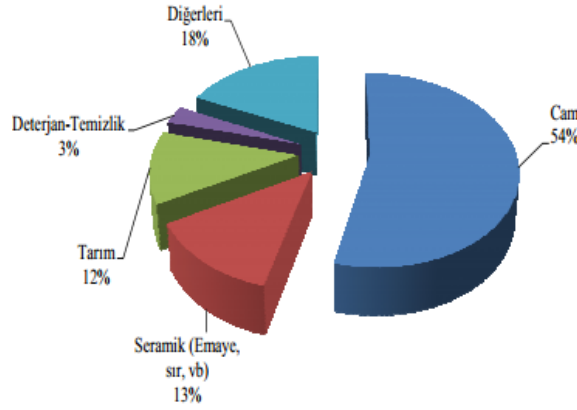
Bu yüzyılın en önemli madenleri arasında yer alan borun dünya toplam rezerv miktarının yarısından fazlası (%73' lük payı) Türkiye'de bulunmaktadır (Şekil 2.1). 2012 yılında dünya bor üretim kapasitesi 4.9 milyon ton seviyelerine ulaşmış, ETİ Maden toplam bor ürünlerinin satışından 822 milyon dolar gelir elde etmiştir. Sınırlarımız içinde bulunan geniş bor yataklarının değerlendirilip ticari açıdan ürünlerin geliştirilmesine büyük önem verilmektedir [1].



Şekil 2.1 : Ülke bazında bor rezervi [1].

Bor nihai kullanım alanı olan sektörlerde çoğunlukla bor kimyasalları şeklinde tüketildiği gibi konsantre bor olarak doğrudan da tüketilebilmektedir.

Bor ürünleri; uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, elektronik ve iletişim sektörü, tarım, cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalurji ve inşaat gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Ancak tüketilen bor ürünlerinin %90' a yakını cam (yalıtım tipi cam elyafı, tekstil tipi cam elyafı, borosilikat cam ve panel cam), seramik-frit, tarım ve deterjan sektörlerinde yoğunlaşmıştır (Şekil 2.2) [1].



Şekil 2.2 : Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı (2012) [1].

Bor karbür, titanyum diborür, zirkonyum diborür bor esaslı endüstriyel olarak büyük öneme sahip malzemelerden bazılarıdır.

2.2 Bor Karbür Üretim Yöntemleri

Borun en stratejik ve ara hammadde niteliğinde olan bor karbürün en önemli özellikleri, yüksek sertliğe (bilinen üçüncü en sert malzeme) sahip olması, düşük yoğunluk, nötron absorpsiyon kabiliyeti, yüksek sıcaklık kararlılığı ve diğer bor bileşiklerinin sentezlenmesinde ara hammadde özelliğine sahip olmasıdır.

İleri teknoloji seramiklerinden karbür-seramik bir malzeme olan bor karbür (B_4C) yapısal ve elektrik-elektronik özellikleri açısından da kendisine birçok uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır. Başlıca kullanım alanları:

- Refrakter endüstrisinde antioksidan olarak
- Nükleer reaktörlerde kontrol çubuklarında, radyasyondan koruyucu duvarlarında
- Lepleme sanayiinde aşındırıcı olarak
- Tel haddelerinde kılavuz olarak
- Ekstrüzyon kalıplarında
- Metal matrisli kompozitlerde, düşük yoğunluklu sermetlerde, alüminyum matrisli kompozitlerde
- Katı fuze yakıtlarında
- Yüzey borlama reaktiflerinde
- Diğer borürlerin (TiB_2 , SiB_2 , MoB_2 v.b.) üretiminde kullanılmaktadır.

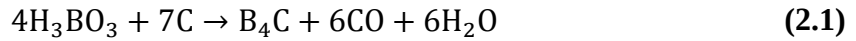
Yaygın olarak kullanım alanı ve ticareti her yıl artan bu kadar önemli ve stratejik bir malzemeyi bilindiği kadarıyla ne yazık ki Türkiye üretememektedir.

B₄C' ün literatürde yer alan çeşitli üretim yöntemleri vardır. Bunlar:

- i. Karbotermik redüksiyon
- ii. Magnezyotermik (magnesiothermic) redüksiyon
- iii. Elementlerden sentezleme
- iv. Buhar fazı reaksiyonları
- v. Sıvı faz reaksiyonları
- vi. İyon demetiyle sentezleme
- vii. Buhar sıvı katı büyümesi
- viii. Polimer başlangıç malzemesinden sentezleme

2.2.1 Karbotermik redüksiyon

Bor karbürün üretiminde ticari olarak karbotermik redüksiyon yöntemi kullanılır. Yöntem borik asit ve bor üç oksitin karbon indirgemesine dayanmaktadır. Karbotermik redüksiyon reaksiyonu genel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:



Bu reaksiyon birbirini izleyen 3 adımda ilerlemektedir:



Borik asit ısıyla B₂O₃' e dönüştürülür ve su açığa çıkar. B₂O₃' ün karbon monoksitle indirgenmesi termodinamik olarak 1400°C' nin üzerinde gerçekleşmektedir. Bütün reaksiyonların hızını artırmak için fırın sıcaklığı genellikle 2000°C' nin üzerine ayarlanır. Son derece endotermik bir yöntemdir ve B₄C üretimi için 16800 KJ mol⁻¹ enerjiye ihtiyaç vardır. Bor karbür üretiminde borulu, elektrik ark ve acheson tip (resistan elemanı olarak grafik çubuk) olmak üzere 3 tip elektrikli ısıtma fırını kullanılmaktadır. Isıtıcı eleman olarak grafit boru kullanılan borulu elektrik fırınları sadece bilimsel çalışmalarda kullanılır. Grafit tüpün mevcut olan boyutlarına bağlı

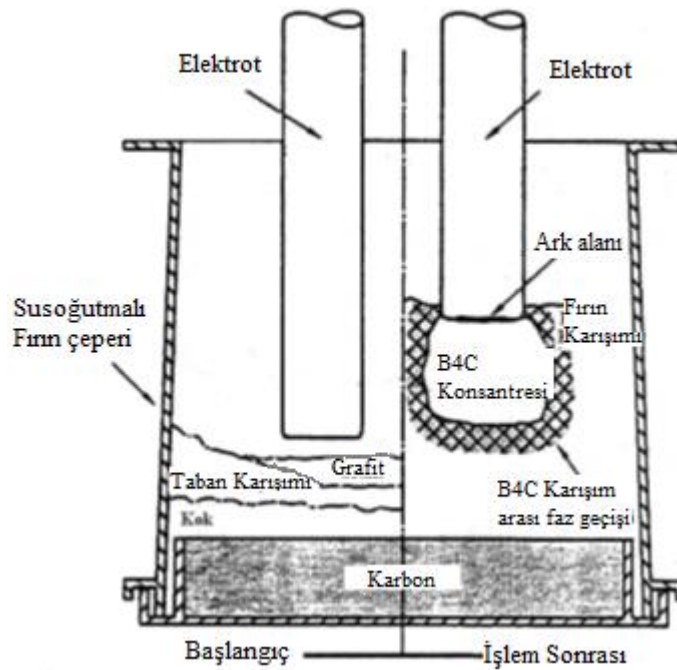
olarak bu fırınları boyutları da sınırlıdır. Bundan dolayı büyük ölçekte üretim mümkün değildir [2,3].

2.2.1.1 Elektrik ark fırını

Bor karbür üretiminde kullanılan elektrik ark fırınlı yöntemin patenti Schroll tarafından 1939 yılında alınmıştır [2,4]. Borik asit ve petrol koku ark fırınında eritilir, oluşan ürün ezildikten sonra aynı miktar borik asitle karıştırılır ve karışım 2.kez tekrar eritilir. Bor karbürün elektrik ark fırınıyla büyük ölçekte üretimi için tasarımlar Scott tarafından gerçekleştirilmiştir [5].



Elektrik ark fırınında bor karbür oluşum reaksiyonu (5) gereğince, elektrik arkının oluşturduğu ısı enerjisinin ilk olarak bor oksidi ergitmesi daha sonradan karbon ile reaksiyonunu takip eder ve B_4C ' ün ergime sıcaklığının üzerindeki sıcaklıkta, $2763^{\circ}C$ ' de, gerçekleşmektedir. Teoride basit gibi görünen B_4C işlemleri sırasında çok fazla miktarda oluşan karbon monoksit gazı problem yaratmaktadır. Bu oluşum sonucunda teorik olarak 4 kW.saat/kg harcanması gereken enerji 20-26 kW.saat/kg' a çıkmaktadır. Buna rağmen, ark fırınında B_4C üretimi 20 kW.saat/kg enerji tüketimi ile Acheson prosesine göre iki kat daha verimlidir [6].



Şekil 2.3 : Elektrik ark fırınının ve işlem sırasındaki şematik kesit görüntüsü [7].

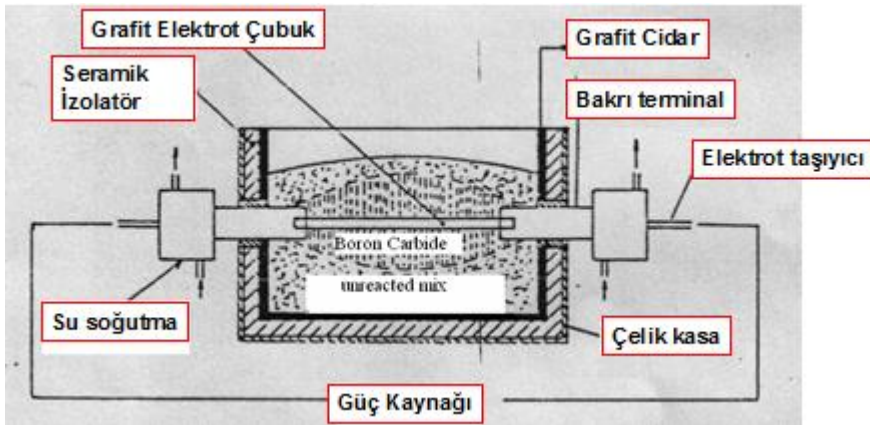
Bor karbür üç elektrotlu üstü açık elektrik ark fırınlarında üretilmektedir. 2000 kVA'lık güç kullanan endüstriyel B₄C üretiminde kullanılan ark fırının iç çapı 1.8 m olup, 0.3 m çapa sahip birbirlerinden 0.3 m uzaklıkta yerleşen üç adet grafit elektrot kullanılarak işlem görmektedir [8]. Fırın tabanı üzerine kok ve daha sonrada hammadde karışımı eklenir. Hammadde karışımı, sonuç ürünün % 78.3 B içermesi hesabına göre hazırlanır ve bileşimi % 62.4 B₂O₃ ve % 37.6 grafit parçalarından oluşmaktadır. Karışım içindeki her bir hammaddedeki toplam karbon, toplam bor ve serbest bor oksit miktarlarının bilinmesi gereklidir. Bir karıştırıcıda hammaddeler kerosen ilavesi ile karıştırılır ve fırına şarj edilir. Daha sonra elektrotlara güç verilir ve elektrotlar yüzeyle temas edene kadar seviyesi alçaltılır. Karışım daha sonradan belli sürelerde ve yavaş bir şekilde sisteme ilave edilir [7,9].

Karışım, her 10 dakikada 50–60 kg civarında olacak şekilde şarj edilir. Bir fırının çalışma süresi yaklaşık 18–20 saat olmaktadır. Fırına ilave edilen 7000 kg karışım başına, elektrot altında toplanan 900 kg katı ürün toplanmakta, 2300 kg reaksiyona girmemiş ürün ve 500 kg toz tutucularda toplanan kaçaklar oluşmaktadır. Şekil 2.3' te elektrik ark fırının ve çalışması sırasındaki şematik gösterimi verilmiştir [7].

Elektrik ark fırınında bor karbür üretiminde hammadde olarak bor oksidin yanı sıra borik asit de kullanılmaktadır. Schroll tarafından yapılan çalışmada, elektrik ark fırını iki aşamada işlem gerçekleştirilmiş ve düşük karbon içeren (%15 C) bor karbür elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda, 25 birim borik asit ve 28 birim kok hazırlanıp 6 saat süresince elektrik ark fırınında ergitme işlemi yapılmıştır. Bu işlem sonunda 10 birim ağırlıkta katı elde edilmiş olup, elde edilen bu katı öğütülüp aynı oranda bor oksit ile karıştırılmış ve tekrar elektrik ark fırınında işlem görmüştür. İkinci işlem sonucunda elde edilen 9 birim ağırlığındaki üründe %15 C içeren çok sert bir bor karbür elde edilmiştir [7].

Bu yöntemde lokalize olmuş elektrik arkının sebep olduğu yüksek sıcaklık borun oksidinin buharlaşmasına dolayısıyla fazla miktarda bor kaybına neden olur. Elde edilen ürün erimiş bor karbürün iri parçaları olduğundan zahmetli kırma ve öğütme işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır [2].

2.2.1.2 Acheson tip fırınlar



Şekil 2.4 : Acheson tip fırın [2].

Isıtma elemanı olarak grafik çubuk kullanılan bu tip fırınlarda (Şekil 2.4) bir önceki çevrimde (run) kısmen reaksiyona girmiş karışım yeni grafit ısıtma çubuğunun etrafında toplanır. Bunun üzerine borik asit ve karbondan oluşan yeni karışım yüklenir. Isıtmayla reaksiyon grafit çubuğun yakınında başlar ve karbondioksit yukarıdaki karışım arasından atmosfere doğru kaçır. Reaksiyon ilerlerken, karışım iletim ve özellikle de kaçan CO ısıyla ısınır. Borik asit ilk olarak suyunu kaybeder ve B_2O_3 ' e dönüşür. İlerleyen ısınmalarla, B_2O_3 erir ve redüksiyon bölgesinden CO'ın kaçmasını engelleyen camsı film oluşturur. Ürün gazlar kabarcıklar oluşturur ve reaksiyon bölgesinin hemen üzerinde veya yakınında boyutça büyür ve basınç arttığında hızlı kabarcık oluşumları (burst, patlamaları) karışımı yukarı doğru iter. Bu hızlı oluşum süresince kısmen reaksiyona girmiş karışımın bazıları fırın dışına doğru atılır ve borda bor oksit buharı formunda atmosfere kaçır. Bu hızlı kabarcık oluşumları ve buharlaşma kayıpları yöntemin verimini oldukça etkiler [2].

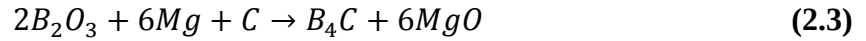
Çevrim tamamlandıktan sonra, üst açıklık kırılır ve grafit çubuğu çevreleyen bor karbür elle toplanır. Tamamen tepkimeye girmiş ürünleri tanımlamada operatörün tecrübesi önemli bir rol oynar. Böylece bor karbür kısmına az miktarda oksit girer. Çeneli konkasör (jaw crushers) de tepkimeye girmiş ürünler ezilir ve sonra daha ince boyutlara öğütülür. Öğütülmüş toz suda yıkanır ve hem ezme alanından hemde indirgenmemiş veya kısmen indirgenmiş oksitlerden (indirgenmiş üründen gelen bordan) kaynaklanan kirlilikleri uzaklaştırmak için asitle yıkanır (leach). Her bir çevrimde karışımın sadece küçük bir kısmı karbüre dönüşür ve kalan malzeme ilerideki çevrimlerde yeniden dağıtılır. Biraz miktarda bor oksit karbonmonoksitle

beraber atmosfere kaçar. Bundan dolayı bu yöntemde her bir çevrimde dönüşüm düşüktür ve bor kaybı fazladır. Kullanılan ham madde ucuz, yöntem basit olduğundan, bu yöntem ticari üretime adapte edilmiştir. Ark fırınında ve Acheson yönteminde ham madde yükleme ve tepkimeye girmiş ürünleri toplama şekli farklı olmasına rağmen, reaksiyon adımları çok benzerdir [2].

Karbotermik redüksiyon yönteminde sıcaklık önemli bir işlem parametresi olması ve bor karbür oluşumunda ısı geçişinin etkili rolünden dolayı Rao ve diğ. [10,11] bor karbür üretiminde çekirdekdeki sıcaklığı ölçmede bir yöntem tasarlamıştır. Reaktördeki ısı geçişini ve kaydedilen datalara bağlı olarak bor karbür oluşumuna etkisini analiz etmişlerdir.

2.2.2 Magnezyotermik redüksiyon

Bor karbür üretiminde alternatif bir yöntem olan karbon varlığında bor anhidritin magnezyotermik redüksiyonu aşağıda verildiği gibidir:



Reaksiyon ekzotermiktir ($\Delta H=1812$ kJ/mol). Reaksiyon sıcaklığı olan 1000°C ' de magnezyumun buhar basıncı yüksek olduğundan argon veya hidrojen kaplama gazı (cover gas) olarak kullanılır ve de yüksek sistem basıncı devam ettirilir. Bor karbürden magnezyum oksiti uzaklaştırmak için reaksiyon ürünleri sulu işlemlere tabi tutulur. Karbür kararlı bileşim olarak oluşan magnezyum borür ile kirlenir. Bu indirgeme tekniği sinterlenmiş ürün üretimine uygun olan çok ince camsı tozların oluşumunu sağlar. Doğru boyutta reaktantların seçimi ürünün parçacık boyutunu ve sıcaklığını kontrol etmenin bir yoludur [2]. Reaksiyon sıcaklığından daha yüksek olan $200-300^\circ\text{C}$ ' de redükleyici sinterleme sonrası ürünün parçacık boyutu artar. Yüğü az miktarda (%1-2) bor karbür ile beslemek, bor karbür parçacıklarının büyümesini artırdığı bulunmuştur [12].

Bor karbürün magnezyotermik redüksiyonla üretilip, ısı değeri yüksek olan uygulamalarda kullanılmasına rağmen, magnezyumun yüksek fiyatı yakında bu yöntemi devamlı üretimden kaldıracaktır.

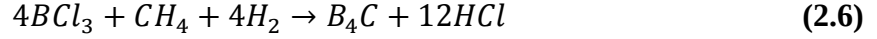
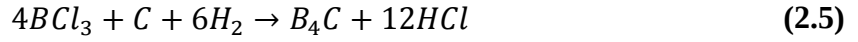
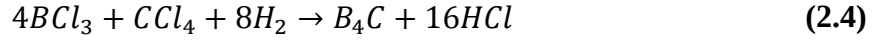
2.2.3 Elementlerden sentezleme

Elemental borun fiyatının yüksek oluşundan ve zenginleştirilmiş B¹⁰ veya saf bor karbür gibi özelleştirilmiş uygulamalarda kullanımından dolayı bor karbürü elementlerinden sentezlemenin ekonomik olmadığı düşünülür. Bor kaybından ve özellikle fırında tutulan bordan dolayı ekonomik metodlar için uygun olan karbotermik redüksiyonu zenginleştirilmiş bor karbür sentezi için kullanmak uygun olmamaktadır. Oda sıcaklığında bor karbürü elementlerinden oluşturmak termodinamik olarak mümkün olmasına rağmen, reaksiyon ısısı (-39 kJ/mol) kendi kendine ilerleyen biçimde devam etmesi için yeterli değildir. Tepkimeye girenlerin oluşan bor karbür tabakasına doğru yavaş difüzyonları daha sonraki reaksiyonları yavaşlatır. Bu nedenle yüksek sıcaklık ve elementlerin bileşimine tamamen dönüşümü için uzun süre ihtiyacı ortaya çıkar.

Elementlerden sentezlemede, üniform toz karışımı elde etmek için bor ve karbon iyice karıştırılır, sonra 1500°C’ de vakum veya inert ortamda tepkimeye girdirilir ve topaklar elde edilir. Bor karbürün kısmen sinterlenmiş topakları ezilip dövüldükten sonra ince bor karbür tozu elde edilir. Yüksek safiyette bor karbür üretimi için genellikle erimiş tuz elektrolitik (fused salt electrolytic) yöntemiyle elde edilmiş yüksek saflıkta elemental bor tozu kullanılır [13,14].

2.2.4 Buhar fazı reaksiyonları

Gazlı bileşimler içeren bor ve karbon arasında reaksiyonlar gerçekleştirerek bor karbür sentezi üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Bor karbür kaplamalar oluştururken ve mikrometre altındaki boyutlarda toz ve whisker sentezinde bu yöntemin kazançlı olduğu kabul edilmiştir. Bor kaynağı olarak BCl₃, BBr₃ ve BI₃ gibi bor halojenürleri uygun olmaktadır. Fakat kolay bulunabildiğinden ve düşük fiyatından dolayı en çok BCl₃ tercih edilir. Halojenürlerden başka boran (B₆H₆) ve oksit (B₂O₃) de bor kaynağı olarak kullanılmaktadır. Karbon kaynağı olarak CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂ ve karbon tetra klorür (CCl₄) gibi hidrokarbon gazlar kullanılmaktadır. Bor karbür sentezi istenilen sıcaklık, basınç ve atmosferde tutulan reaksiyon odacığında gerçekleştirilir. Genellikle atmosferde hidrojen bulunur ve aşağıdaki her bir reaksiyonda görüldüğü gibi hidrojen klorür oluşturan halojenler ile reaksiyona girer [2].



Oluşan ürünün bileşimi ve yapısı; tepkimeye giren maddelerin miktarı ve işlem parametreleri tarafından belirlenir. Bourdea' unun patentinde buhar faz reaksiyonu için bu gibi bir düzenek tarif edilmiştir. Buhar fazında borun halojenürü ile hidrokarbonu 1500-2500°C' de tepkimeye sokularak bor karbür üretmiştir [15]. Clifton ise B₂O₃ buharı ile hidrokarbon gazını 700 ile 1600°C sıcaklık arasında tepkimeye sokarak boyutları 0.05-0.25 µm arasında değişen bor karbür sakalcıkları üreten bir yöntemi açıklamıştır [16]. Dieter' da yüzey alanı $\geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ' li ince boyutlu bor karbür tozu üreten bir yöntem geliştirmiştir [17]. MacKinnon ve diğ. radyo frekanslı argon plazma ortamında bor triklorür CH₄-H₂ karışımıyla reaksiyona girdiğinde farklı B/C oranlarında mikrometrenin altında boyutlarda bor karbür tozu elde etmiştir. Ürünün stoichiometrisinin reaktantların bileşimine bağlı olduğunu göstermiştir [18].

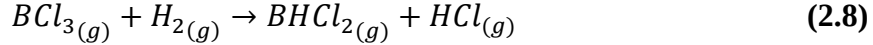
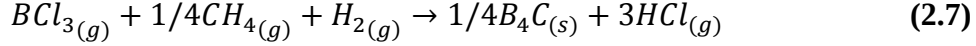
Termal aerosol, lazer veya plazma tipi reaktörler kullanılarak gerçekleşen toz üretimi reaksiyonları çok hızlı ve saniyeler içerisinde gerçekleşmektedir. Aerosol yöntemi ile üretim yöntemi katı-katı reaksiyonların çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Bununla birlikte bu işlem sonunda yüksek verimle yüksek safiyette ürünler elde edilebilmektedir. Lazer ateşlemesi ve radyo frekansı ile ısıtılan gazlar kullanılarak yüksek safiyette B₄C' ün gaz fazında üretilmesi başarılı olmuştur [7].

2.2.4.1 Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Farklı çeşitte bor karbür filmlerinin biriktirilmesine (B₁₃C₂, B₄C, yarı kararlı fazlar, çok gerilmiş yapılar (highly strained structures) yönelik CVD teknikleri literatürde anlatılmıştır [19-21]. Biriktirme kütle tranferi ve yüzey kinetikleriyle kontrol edilir ki bunlar büyüyen bor karbür fazının özelliklerini, stokiyometrisini etkiler. İnce film sentezinde kullanılan altlık malzemesi grafit, tek kristalli silisyum, karbon fiber ve bordur. Genellikle işlem vakumda 450-1450°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Altlık sıcaklığının işlem ve ürün kalitesi üzerinde güçlü bir etkisi vardır. Yüksek altlık sıcaklığı zayıf yapışmayla sonuçlanırken, düşük sıcaklıktada biriktirme hızı

düşüktür. Amorf bor karbür kaplama düşük sıcaklıklarda ~500°C elde edilirken, kristal film daha yüksek sıcaklıklarda >1100°C elde edilir.

İşlem boyunca iki ana reaksiyon meydana gelmektedir.

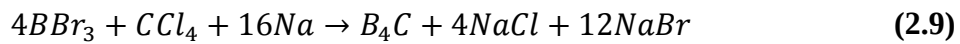


Çalışılan bütün sıcaklık aralığında (1000-1400°C) bor karbür oluşumunun reaksiyon hızı diklorürbor oluşumunda daha düşüktür [2].

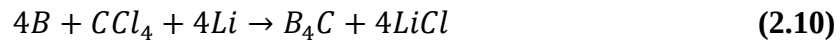
Literatürde laser CVD, plazmayla geliştirilmiş CVD, sıcak filamanlı CVD gibi değişikli yapılmış yöntemler kullanılarak oluşturulan bor karbür filmleri de incelenmiştir [22-27].

2.2.5 Sıvı faz reaksiyonları

Sıvı başlangıç malzemesi kullanarak çok ince (ultra fine) bor karbür tozu sentezleme birkaç defa denenmiştir. Bu yöntem solvotermal veya coreduction olarakta bilinir. Geleneksel yöntemlerden farklı olarak bu yöntemle daha düşük sıcaklıklarda çalışarak istenen özelliklerde bor karbür üretilebilir. Shi ve diğ. indirgeme ajanı olarak sodyum kullanarak bortribromit ve karbotetraklorürü beraber indirgeyerek çok ince bor karbür tozu oluşturma üzerinde çalışmışlardır [28].



Bu reaksiyon 450°C' de sterilazatörün içinde gerçekleştirilmektedir. Elde edilen B₄C kristalleri uniform küresel (80 nm çap), çubuk gibi (200 nm çap ve 2.5 µm uzunluk) şekillerde parçacıklardan oluşmaktadır [28]. Gu ve diğ. 600°C' de sterilazörün içinde amorf bor tozları varlığında lityum kullanarak CCl₄' ün solvotermal redüksiyonuyla B₄C nanokristali (15-40 nm) oluşumunu gözlemlemiştir [29].



2.2.6 İyon demetiyle sentezleme

B⁺ ve C⁺ iyonları doğrudan biriktirilerek bor karbür ince filmleri oluşturulabilir. İyon enerjisi, farklı iyon türleri için iyon akış hızı ve numune sıcaklığı gibi işlem

parametrelerinin birbirinden bağımsız kontrol edilebilmesi istenilen bileşimde film eldesinde avantaj sağlar [2]. Ronning ve diğ. oda sıcaklığında 100 eV iyon enerjisiyle silisyum üzerine ince bor karbür filmi geliştirmişlerdir [30]. Todorovic ve diğ. ise fuleren (C60) üzerine B⁺ ve B⁺³ iyonlarının bombardımanı ile amorf bor karbür oluşumunu gözlemlemişlerdir [31].

2.2.7 Buhar sıvı katı büyümesi (VLS)

Bor karbür sakalcıkları karbotermal VLS mekanizmasıyla üretilebilir. Bu mekanizma gaz fazda bor ve karbonu sıvı katalizör metale (Fe, Ni veya Co) taşımayı içermektedir. Katalizör bor ve karbonla aşırı doyduğunda bor karbür sakalcıkları çökeler [2]. Carlsson ve diğ. bu yöntemi kullanarak B₄C sakalcıkları ve mikrolevhaları hazırlamıştır. Bor kaynağı olarak B₂O₃ ve karbon kaynağı olarak karbon siyahı kullanılmış, sakalcıkların büyümesini kolaylaştırmak için NaCl ve Co eklenmiştir. BCl oluşturmak için B₂O₃ NaCl ile reaksiyona girerken karbonda sıvı kobalt içinde çözünür ve sonra bor karbür sakalcıkları olarak çökeler [32]. Rao ve diğ. ise az eriyen sıvı olarak K₂CO₃ ve katalizör olarak NiCl₂ kullanarak B₄C sakalcık ve mikrolevhalar geliştirmiştir [33]. Bir başka çalışmada galyum oksit ve sodyum klorür kullanarak uzunluğu 1-10 µm, kalınlığı 80-150 nm olan bor karbür nanoşeritler hazırlanmıştır [34].

2.2.8 Polimer başlangıç malzemesinden sentezleme

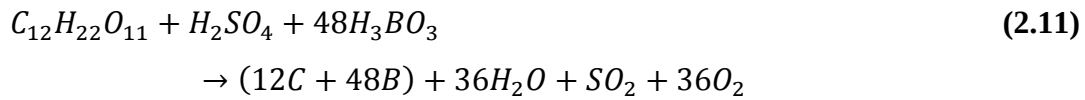
Yüksek sıcaklık reaksiyon tekniklerine alternatif olarak polimer başlangıç malzemesinden düşük sıcaklıkta seramik malzeme üretimindeki gelişmeler çok büyük bir ilgi çekmektedir.

Bazı borlu organik bileşimler; karboran (C₂B_nH_{n+2}), trifenilboran, polivinilpentaboran ve borazinin pirolizi ile bor karbür elde edilir. Genellikle bu yöntem vakum yada inert ortamda 1000-1500°C sıcaklık arasında gerçekleştirilir [2]. Bir US patentinde borik asit ve şekerden kendiliğinden akan bor karbür tozunu elde eden bir yöntem tarif edilmiştir. Karışım etilen glikol içinde çözülmüş sonra havada 180°C’ de kurutulmuş ve sonrada 700°C hidrojenle ısıtılmıştır. Bu reaksiyon ürünü öğütülüp ve 1700°C’ de 7 saat yakılarak ince bor karbür tozu elde edilmiştir [35]. Bir başka çalışmada borik asit ve polivinil alkolün (PVA) yoğunlaştırılmasıyla hazırlanan polivinil borat (PVBO) başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. PVBO başlangıç malzemesinin havada 600°C’ de 2 saat pirolizinden sonra 1300°C’ de 5 saat

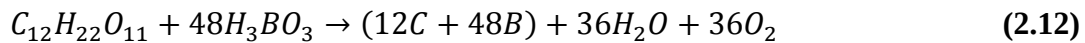
argon ortamında ısıtıl işlem yapılmış ve bor karbür tozu sentezlenmiştir [36]. Mondal düşük sıcaklıkta sentetik bir yöntem tarif etmiştir. Borik asit ve polivinil alkolün reaksiyonuyla polimerik başlangıç malzemesi sentezlemiş, 400-800°C sıcaklıkta piroliziyle kristal bor karbür elde etmiştir [37]. Sinha ve diğ. hazırladığı yöntemde ise borik asit ve sitrik asitin sulu çözeltisinden kararlı jel oluşturulmuştur. Daha sonra bu jel başlangıç malzemesi olarak işlem görür ve vakum ortamında 1450°C’ de ısıtılıp bor karbür üretilir [38].

2.2.9 Şeker ve borik asit başlangıç malzemesinden sentezleme

İTÜ Makine Fakültesinde pahalı olmayan ve kolaylıkla ulaşılabilir kaynaklardan biri olan şeker ve borik asitten saf B₄C veya in-situ B₄C/SiC, B₄C/TiB₂, B₄C/ZrB₂ kompozitlerinin eldesini mümkün kılan yüksek piroliz sıcakları gerektirmeyen bir üretim yöntemi geliştirilmiş ve bu yöntemin uluslararası patenti alınmıştır [7,39]. Bu yöntemde, şeker ve borik asit esaslı olarak hazırlanan başlangıç malzemesi şekerin sülfürik asitte dehidrasyonu (denklem 2.11) veya sıcaklık altında dehidrasyonu (denklem 2.12) ile hazırlanmakta ve de bunu takip eden 1450°C ve üzeri sıcaklıklardaki ısıtıl işlemde B₄C veya in-situ B₄C kompozitlerine dönüştürülebilmektedir.



veya



Başlangıç malzemesinin 1600 °C sıcaklıkta ısıtıl işlemi sonrası XRD sonuçlarında B₄C piklerinin oluşumu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, genelde bor karbürün 2200°C civarında elde edildiği geleneksel yöntemlere (karbotermik redüksiyon vs.) nazaran, B₄C’ ün sentezlenme reaksiyonunun 1400–1600°C arasındaki sıcaklık değerlerinde gerçekleştiği fikrini vermektedir.

2.2.10 Bor karbür üretiminde ve sentezinde karşılaşılan problemler

Yüksek sıcaklık dayanımına rağmen sinterlemedeki zorluklar, düşük kırılma tokluğu ve 1000°C’ nin üzerinde düşük oksidasyon direncinden dolayı bor karbürün

uygulamaları sınırlıdır. Yüksek erime noktası, düşük difüzyon katsayısı ve yüksek buhar basıncına sahip olması bor karbürün sinterlenmesini oldukça karmaşılaştırır. Yapısında ağırlıklı olarak kovalent bağların bulunması yüksek sinterleme sıcaklığına ihtiyacı ortaya çıkarmaktadır. Bor karbür parçacıklarının genellikle yüzeyinde bulunan ince oksit tabakası sinterlemede birleşmeye engel olmaktadır. Sıcaklık $<2000^{\circ}\text{C}$ ' de yüzey difüzyonu ve buharlaşma-yoğunlaşma mekanizmalarının çalışması sonucunda kütle transferi sinterleme olmadan gerçekleşir. Sadece $>2000^{\circ}\text{C}$ ' de tane sınırı ve hacim difüzyonu mekanizmaları sayesinde sinterleme başarılı olur. Daha yüksek sıcaklıklarda ise aşırı tane büyümesinin gerçekleşmesi sonucu zayıf mekanik özellikler elde edilir. Sıcaklık $>2150^{\circ}\text{C}$ ' de non-stokiyometrik bor karbürün buharlaştığı, tane sınırlarında çok küçük karbon bıraktığı gözlenmiştir [2].

Literatürde geniş şekilde yer verildiği üzere, B_4C oluşumu için gereken reaksiyon sıcaklığına çıkana kadar sürekli bor kaybına sebebiyet vermekte ve reaksiyon neticesinde oluşan B_4C ' ün yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalması tane irileşmesi göstermesine neden olmaktadır.

B_4C oluşumu için ihtiyaç duyulan yüksek sıcaklıklara ulaşırken ve reaksiyon sonrası oda sıcaklığına inilirken malzemenin yüksek sıcaklıklarda arzu edilenden daha fazla kalması tane irileşmesine neden olmaktadır. Yapı oldukça irileşmeden sinterlemenin gerçekleşeceği sıcaklığa hızlı ısıtma hızı ile çıkıldığında sinterlemede daha yoğun malzemeler elde edilir. Hızlı ısıtmanın etkisi yapısal irileşme gerçekleşmeden önce malzemeyi sinterlemenin oluşacağı sıcaklığa çıkarabilme kabiliyeti ile birlikte açıklanmaktadır [40].

Yoğun nesneler hazırlayabilmek için çok ince en azından mikrometre boyutunda bor karbür tozuna ihtiyaç vardır. Bu gibi tozları üretebilmek için geleneksel yöntemlerle elde edilen ürünler bir dizi boyut inceltme işlemleri geçirmektedir. Bu öğütme işlemleri ürünü kirletmekte sonuç olarak ilave saflaştırma adımlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Nano boyutta tozların kullanımıyla sadece öğütme işleminden kaçınılmaz aynı zamanda sinterleme sıcaklığında oldukça düşürülür. Nano boyut aralığında çok ince toz kullanımı çok geniş yüzey alanı ve parçacıklar arası temastan dolayı sinterleme hızını da artıracaktır.

2.3 Nano Partiküller Ve Üretim Yöntemleri

2.3.1 Nano boyutlu malzemelere giriş

Yeni moleküler düzenlemelerle büyük yapıları yaratabilmek için atom tarafından moleküler seviyede yapılan çalışmalar nano teknolojinin temelini oluşturmaktadır. Başlıca amaç; yapıları ve cihazları atomik, moleküler ve moleküler üstü seviyelerde kontrol ederek ve de etkili bir şekilde üretimini ve bu aletlerin kullanımı öğrenerek özelliklerinden faydalanmaktır. Kısacası nanoteknoloji, atomik hassasiyette mikro ve makro malzemeler ve ürünler üretme kabiliyeti olarak açıklanabilir [41].

Nano düzeyde malzemeler diğer düzeydeki malzemelerden farklıdır çünkü bu malzemelerin diğer düzeylerde olmayan temel özellikleri boyutlarına, şekline ve bileşimine bağlıdır. Nanomalzemelerin hem bilim hemde endüstride önemli bir etkiye sahip olmasının nedeni boyuta-bağlı özellikleridir. Bu boyuta bağlı özellikler; katalitik, elektrokimyasal, erime, manyetik ve optik özellikleri kapsamaktadır [41].

Malzemenin küteselden boyuta-bağlı özelliklere geçişteki kritik boyutu tahmin etmek oldukça zordur. Bu eşik değer malzemelere ve özelliklere göre farklılık göstermektedir. Örneğin nano altın nano düzey boyut aralığında farklı renklere sahip olmakta fakat boyuta bağlı olan katalitik özelliği boyutu 5 nm' nin altına düşünceye kadar önemli ölçüde değişmemektedir.

Nano düzeyde malzemelerin çok önemli olmasının spesifik nedenleri [41]:

- Nanodüzeyde değişimler madde içerisindeki elektronların kuantum mekanik özelliklerini değiştirir. Malzemelerin nanodüzeyde tasarımında, kimyasal bileşimi değiştirmeden yük kapasitesi, manyetizasyon ve erime sıcaklığı gibi mikro ve makro özellikleri değiştirmek mümkündür.
- Maddenin nanodüzeyde sistematik düzenlenmesi biyolojik varlıkların temel özelliğidir. Nanobilim ve nanoteknolojideki gelişmeler canlı hücreler içine insan-yapımı nanoboyuttaki şeyleri yerleştirmeye izin vermektedir. Bu da elbette biyolojiyle malzeme biliminin güçlü bir kombinasyonu olacaktır.
- Nanodüzeyde ki elemanların yüksek yüzey alanı hacim oranına sahip olmaları kompozit malzemeler, reaksiyona giren sistemler, ilaç tedavisi ve kimyasal enerji depolama gibi alanlarda kullanımını ideal kılmaktadır.

- Nanoyapılardan oluşan makroskopik sistemlerin yoğunluğu mikroyapılardan oluşana göre daha fazladır. Ayrıca elektrik iletkenleri daha iyi olabilmektedirler. Bu da yeni elektronik cihaz kavramları, daha küçük ve hızlı devreler, daha karmaşık işlevler ve aynı zamanda oldukça azalmış güç tüketimi olarak sonuçlanmaktadır.

Nano yapılı malzemeler, nano teknolojide en küçük yapı taşları olarak kabul edilirler. Bu malzemeler 3 grupta incelenebilir: Nano-partiküller, nano tüpler /nano kablolar, nano filmler.

Özellikle partiküller, optik fiberler, katalizörler, pigmentler, seramik ve metalik ürünler gibi birçok mamulün üretilmesinde önemli bir başlangıç malzemesidir. Bununla birlikte, sıvı içerisindeki partikül süspansiyonları, içme ve atık su arıtımında, eczacılık ve gıda endüstrisinde, gaz sensörlerinde, kaplamalarda kozmetikte, pigment ve fotoğraf endüstrisinde yaygın olarak kullanımı söz konusudur. Hammadde ve yarı mamullerin yaklaşık %50' si partikül formunda satılmaktadır. Örneğin, DuPont gibi önemli bir çok firma ürünlerinin neredeyse %80' ini ya partiküllerden direk olarak imal edilmiş veya partikül teknolojisinden yararlanılarak imal edilmiştir.

2.3.2 Nano partikül üretim yöntemleri

Nano partiküllerin boyutları malzemeye, uygulama alanına bağlı olarak 1 nm ile birkaç yüz nanometre aralıkta değişebilmektedir [41-43].

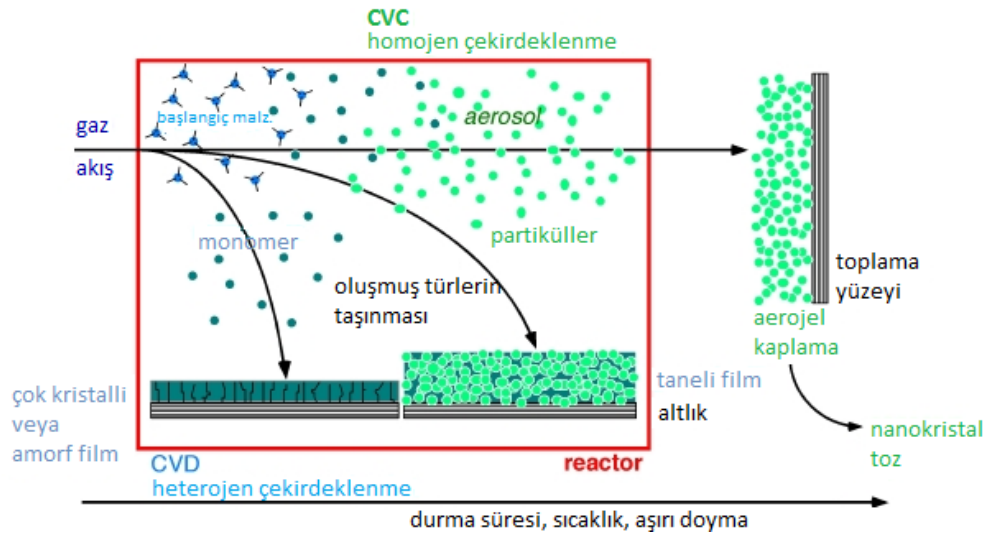
Nanoteknolojik malzemelerin çıkış noktasını oluşturan nanopartiküller geniş bir kimyasal aralık ve morfolojide üretilbilirler. Günümüzde çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç, boşluklu, küresel, çubuk benzeri ve çok yüzlü gibi farklı morfolojilere sahip metal, metal alaşımı, seramik ve polimer esaslı veya bunların karışımından istenilen özelliklere sahip nano partiküller hazırlanabilir [42].

Nano partikül üretiminde yukarıdan-aşağı (top-down), aşağıdan-yukarı (bottom-up) olmak üzere iki yaklaşım vardır. İlkinde malzemenin boyutunu büyükten nano düzeye indirilir, ikincisinde atomik seviyeden başlayarak nano malzeme üretilir. Daha dar bakış açısıyla üretim yöntemleri büyüme alanının çeşidi, ürünün şekli gibi birkaç yöne ayrılabilir. Başlangıç malzemesinin fazına bakmaksızın nano partiküllerin oluşturulduğu faza bağlı olarak üretim yöntemleri üçe ayrılır: buhar, sıvı ve katı fazda üretim.

Partikül üretiminde kullanılan yöntemlerin yukarıda açıklanan ayırım dışında fiziksel veya kimyasal temelli olarak da iki ayrı sınıflandırılması mümkündür. Mekanik enerjinin kullanılması gibi fiziksel özelliklerin ön plana çıktığı yöntemler fiziksel ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yöntemler ise kimyasal temelli olarak kabul edilmektedir.

2.3.2.1 Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yönteminin işlem parametreleri film yerine nano partikül oluşturacak şekilde değiştirilerek kimyasal buhar sentezi (CVS) veya yoğunlaştırılması (CVC) halini almıştır.



Şekil 2.5 : Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi [44].

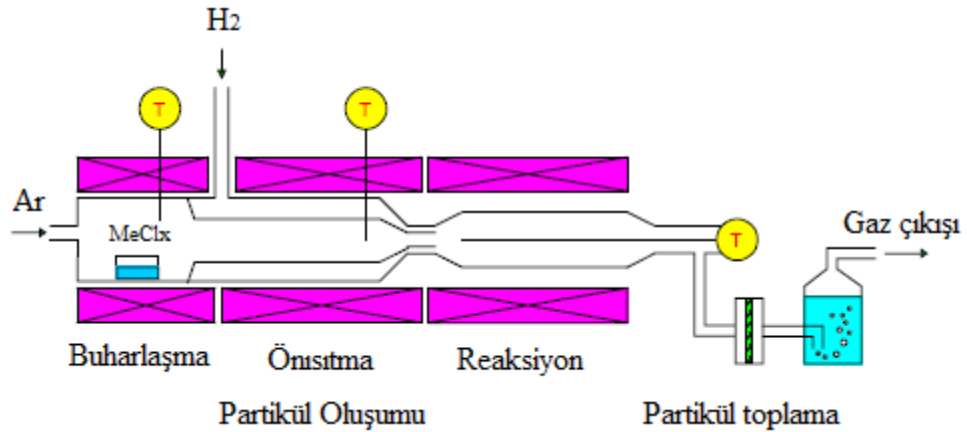
Hem CVD hem de CVC yönteminde başlangıç malzemesi metalorganikler, karboniller, hidrürler, klorürler ve gaz, sıvı veya katı halde diğer uçan bileşenlerden oluşur. CVC yönteminde başlıca sınırlama uygun başlangıç malzemesinin kullanılabilirliğidir (availability). Tepkimeye giren maddeleri nano partiküllere dönüştürmek için enerji sıcak duvar (fırın), alev (reaksiyon entalpisi), plazma (mikrodalga veya radyo frekansı) ve lazer (fotoliz veya proliz) reaktörlerle sağlanır. Nano tozun kalitesine ve kullanılabilirliğini etkileyen en önemli parametreler toplam basınç (100-100000 Pa aralığında), başlangıç malzemesi (bozunma (decomposition) kinetiği ve ligandlar empürite seviyesini belirler), başlangıç malzemesinin kısmi basıncı (üretim hızını ve partikül boyutunu belirler), enerji kaynağının sıcaklığı veya gücü, taşıyıcı gaz (kütle akışı işlem zamanını belirler) ve de reaktör geometrisidir.

Nano partikülller filtreler, termoforotik toplayıcılar (kolektör), elektrostatik tutucular veya sıvı içinde fırçalama gibi araçlarla aerosoldan alınır [44, 45].

Yöntem temel olarak gaz fazındaki malzemenin ısı parçalanması ile partiküle dönüşümüne dayanmaktadır. İşlem akışı; kısaca başlangıç malzemesinin gaz fazına geçtiği bölgeye gaz akışı verilerek buharın reaktöre taşınıp burada ısı parçalanması sağlanır (Şekil 2.5). Taşıyıcı gaz olarak He, Ar veya N₂ gibi inert gazlar kullanılmakla birlikte bileşiğin redüklenmesi için H₂, CO veya CH₄ gibi gazlar da taşıyıcı gaza ilaveten kullanılabilir. Isı parçalanma sonucu oluşan atom kümeleri veya nano partiküller reaktör çıkışındaki farklı toz toplama yöntemleriyle toplanmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanı içerisinde sıvı azot geçen bir çubuğun kapalı bir bölme içerisinde partiküllerin çöktürülmesidir [42].

CVC yöntemin en büyük avantajı farklı kimyasal içerikli başlangıç malzemeleri kullanarak her çeşit malzemenin geniş bir kimyasal bileşimde üretiminin mümkün olmasıdır. Aglomera olmamış nano partiküllerin hazırlanması ve isteğe bağlı olarak çekirdek-kabuk veya içi boş partiküllerin üretilebilirliği yöntemin başka bir avantajı olarak kabul edilmektedir [45,46].

2.3.2.2 Hidrojen redüksiyonu yöntemi



Şekil 2.6 : Hidrojen redüksiyon yöntemi [47].

Gaz fazında redüksiyon ile metalik nanopartiküllerin üretimini gerçekleştiren bir yöntem olup, yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle demir grubu metal (Fe, Ni ve Co) nano partiküllerinin laboratuvar ölçekli sentezlenmesinde kullanıldığı görülmektedir. Şekil 2.6' da görüldüğü üzere yöntem; partikül oluşumu, partikül toplanması ve gaz yıkama adımlarından oluşmaktadır. Yöntemin ilk aşamasında

kullanılan başlangıç çözeltisi buharlaştırılarak taşıyıcı ve/veya redükleyici bir gazla ön ısıtılmış bölgeye ve daha sonra redüksiyonun gerçekleşeceği daha sıcak bölgeye taşınarak partikül oluşumu gerçekleştirilmektedir. İşlem sırasında hidrojen gazı tek başına hem redükleyici hem de taşıyıcı olarak kullanılabileceği gibi bununla birlikte azot ve argon gibi inert gazlarda taşıyıcı olarak kullanılabilirler. Reaktanların konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, ön ısıtılmış bölgenin sıcaklığı ve buhar/partikülün fırın içerisinde kalış süresi, partikül boyutu, boyut dağılımı ve kristalinetisini kontrol eden başlıca faktörlerdir [42,47,48].

Ortamdaki gazın içinde katıyı buharlaşması için ısıtıp, sonra buhar sıcaklığını düşürmek için soğuk gazla karıştırılırsa aşırı doygun buhar fazından üretimde en basit yöntem başarılmış olur (Şekil 2.7). Birçok metal uygun sıcaklıkta kabul edilebilir hızda buharlaştığından bu yöntem metal nanopartiküllerin üretimi için çok uygun olmaktadır. Buharlaştırılmış malzemenin oksitleri veya diğer bileşenleri soğuk gaz akışının içinde oksijen gibi reaktif gaz bulundurulmasıyla hazırlanabilir.

Şekil 2.7 : AGY yöntemi [42].

karışımını kontrol ederek partikül boyutunun dağılımını kontrol etmişlerdir. Bu yöntemdeki diğer gelişmeler kompozit nano partikül hazırlanabilmesi ve partikül oluşumundan sonra kontrollü sinterleme ile tek-bileşenli nano partiküllerin morfolojisinin kontrol edilebilmesidir. Maisels ve diğ. [50] PbS ile Ag kompozit nano partikülleri ayrı buharlaştırma/yoğunlaştırma ile hazırlayıp sonra boyutuna ve yüküne göre seçilmiş PbS ve Ag partikülleri zıt yükleyerek birleştirmiştir.

2.3.2.4 Mikroheterojen sistemlerden nano partikül üretimi

Aşağıdan yukarıya (bottom-up) yaklaşımla moleküler seviyeden nano partikül üretimi için kullanılan sentetik metotlar, farklı mikroheterojen sistemlerin kullanımını temel alır. Bahsedilen mikroheterojen sistemler sıvı kristaller, jeller, misel çözeltileri ve mikroemülsiyonlar formunda olabilirler. Bunlar hızlı ve düşük maliyetli teknikler olup, metaller, oksitler, sülfatlar ve suda çözünmeyen maddeler ile birlikte suda çözünebilir inorganik ve organik malzemelerin nano boyutta sentezlenmesini mümkün kılmaktadır. Ayrıca yöntem, çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç veya poroz nano partiküllerin üretiminde kolaylıkla kullanılabilir. Mikroheterojen sistemler son ürün olarak pratik uygulamalara sahiptir. Manyetik, elektrik, ısıtma ve/veya yağlayıcı özelliklere sahip olabilen ve günden güne ilginin arttığı bu tür sistemlere nano akışkanlar denmektedir. Özellikle manyetik nano akışkanlar günümüzde medikal sektörden otomotiv sektörüne kadar geniş kullanım alanı bulmuştur [42].

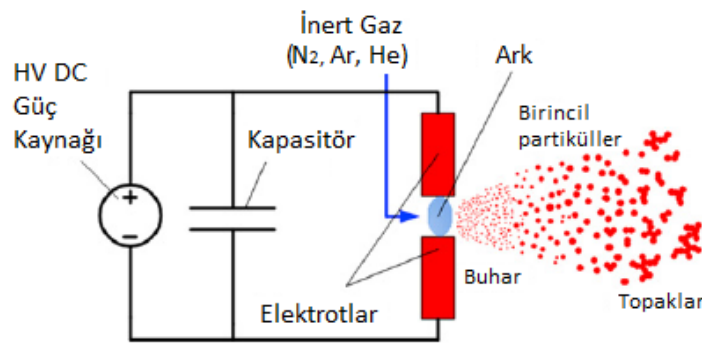
Nano partiküllerin mikroheterojen sistemler içerisinde sentezlenmesi birbirini takip eden işlemler sonucu gerçekleşmektedir. Yöntemin en önemli adımları (i) istenen nanomalzemeye göre uygun mikroheterojen sistemin seçilmesi, (ii) reaktanların çözünmesinden sonra yapılarının incelenmesi ve (iii) karıştırma işlemi ve zaman bağımlılığından ortaya çıkan sistemin fiziko-kimyasal özelliklerinin karakterizasyonudur. Genellikle oda sıcaklığında gerçekleşen sentezlenme işlemi ince boyutu, çoklu dağılım (polydispersity) ve 1D, 2D ve 3D nano partikül dizilimlerinin hazırlanmasına izin verir. Ayrıca atomik/moleküler boyuttan nano partikül sentezi yaklaşımına dayandığı için uygun mikroheterojen sistem seçimiyle nano partikül boyut ve şekli kontrol edilmektedir [42].

Mikroemülsiyondan nano partikül sentezi mikroemülsiyon reaksiyon ortamına bağlı olarak ikiye ayrılır; yağın içinde su ve superkritik akışkan içinde su

mikroemülsiyonları. Yağın içinde su mikroemülsiyonlarında partikül büyümesi miseller arası değiş tokuş hızına güçlü bir şekilde bağlıdır. Partikül boyutları, solvent çeşidine, yüzey aktif madde çeşidine, reaktiflerin bileşimine, iyonik katkı maddelerine, su ile yüzey aktif madde bileşiminin oranına bağlıdır. Superkritik akışkan (basınçlı sıvı, CO₂ gibi) içinde su mikroemülsiyonlarının yararı ise solventin ayarlanabilmesinden kaynaklanan ekstra kontrol imkânıdır. Metal Ag, Rh, Pd ve Cu; metal oksit TiO₂, TiO₂/SiO₂; metal sülfat/halitler CdS, AgI, AgBr, AgCl Ag₂S gibi nanomalzemeler superkritik akışkan CO₂ içinde su (water-in-sc-CO₂) mikroemülsiyonunda sentezlenebilir. Bu gibi malzemelerin endüstride birçok uygulaması vardır; fotografik görüntüleme ve yarıiletkenler için gümüşlü bileşimler, kataliz için TiO₂, Rh, Pt vs. [51]

2.3.2.5 Ark boşalma oluşumu (spark discharge generation)

Ortamdaki inert gazın varlığında buharlaşacak metalden yapılan elektrotları delinim (breakdown) voltajına kadar yüklemek metalleri buharlaştırmamanın bir başka yoludur. Elektrotlar arasında ark oluşur ve küçük miktarda metali buharlaştırır. Böylece çok küçük miktarda nanopartikül üretilir, fakat aynı zamanda tekrar üretilebilirliği bulunmaktadır (Şekil 2.8). Weber ve diğ. bu yöntemi son zamanlarda kullanarak ürettikleri nikel nanopartiküllerinin katalitik aktivasyonu üzerinde çalışmışlardır [52]. Oksijen veya başka reaktif gaz kullanarak metal-oksitler ve diğer bileşimler hazırlanabilir.



Şekil 2.8 : Ark boşalma oluşumu [53].

2.3.2.6 Solvothermal sentez

Solvothermal sentez (Şekil 2.9) çeşitli nanopartikülleri kristalleştirmede kullanılan iyi yöntemlerden biridir. Solvothermal reaksiyon, sıcak çözelti ile numune yüzeyinde

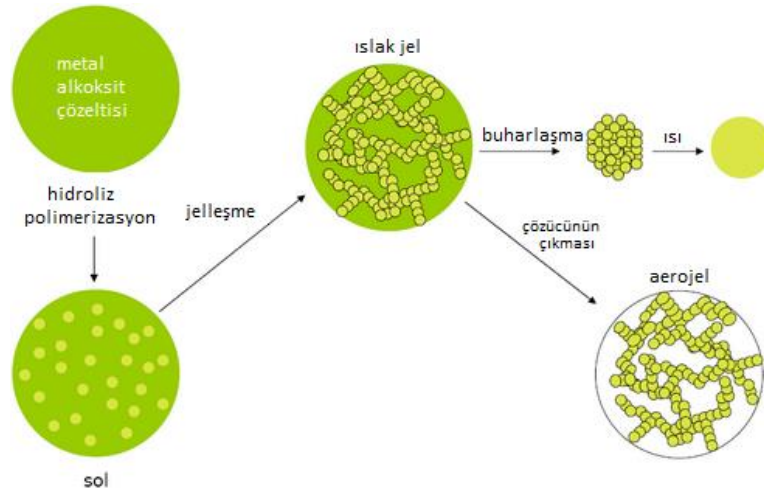
gerçekleşen bir reaksiyondur. Çözücü su olduğunda hidrotermal sentez olarak anılır. Reaksiyonlar sızdırmaz basınçlı kaplarda (otoklav) çözücünün kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıklarda ve içte kendiliğinden oluşan basınçla ilerlemektedir [43].



Şekil 2.9 : Solvotermal sentez [54].

2.3.2.7 Sol-Gel

Sol-gel yöntemi inorganik ve organik-inorganik hibrit malzemelerin özellikle oksitler ve oksit esaslı hibritlerin çeşitli morfolojilerde tozlarının, fiberlerinin, ince filmlerinin ve monolitlerinin koloidal dağılım sentezinde kullanılan basit kimyasal bir yoldur [43].



Şekil 2.10 : Sol-Gel [55].

Başlangıç malzemeleri genelde alkoksitler ve metal ve tuzlarıdır. Su, asit veya alkol ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları sonucu jel haline dönüştürülür. Daha sonra jeller yıkanıp kurutulduktan sonra elde edilen çökeltilmiş toz amorf yapıdadır ve sonrasında yapılan ısı işlemlerle kristalleştirilir (Şekil 2.10).

2.3.2.8 Mekanik aşındırma yöntemi

Toz partiküllerin mekanik aşındırma (MA) yöntemi ile üretimi 1970' li yıllarda endüstriyel uygulamalar için geliştirilmiş olup, yeni alaşımlar ve faz karışımlarının üretimi bu teknik sayesinde başarıyla gerçekleştirilmektedir. Yukarıdan aşağıya (top-down) üretim yaklaşımına sahip bu yöntemde, nanoyapılar atomik veya moleküler düzeyden kümesel toplanma şeklinde değil ancak kaba taneli yapıların plastik deformasyonu sonunda ayrışmasıyla oluşur. Mekanik aşındırma yönteminde alaşım, intermetalik, seramik ve kompozit gibi amorf veya nano-yapılı malzemelerin geniş bir bileşim aralığında üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Tekniğin endüstriyel kullanımı işlem sırasında kolaylıkla kırılabilen sert ve gevrek özellikli malzemeler ile sınırlıdır. Bu amaç için kullanılan birçok farklı bilyalı öğütücüler aşağıda listelenmiştir;

- Aşındırılmalı öğütücüler
- Gezegen öğütücüler
- Titreşimli öğütücüler
- Yüksek Enerjili Bilyalı Değirmenler

Tozların ince partikül boyutuna inebilmesi için gerekli enerji kullanılan yüksek frekans ve düşük genlikli titreşimlerden elde edilir. İşlemin en büyük dezavantajı, mekanik aşınma sırasında öğütülen malzeme bileşimine kullanılan bilya bileşiminden safsızlık karışmasıdır. Ayrıca açık atmosferde gerçekleşen proseslerde metalik partiküllerde oksitlenmekte veya yüzeyde azotlu yapılar oluşmaktadır. Fakat bu sorun öğütücü haznesinin asal gaz ile doldurulması ve sızdırmaz uygun contaların kullanılmasıyla zorda olsa ortadan kaldırılabilir [42].

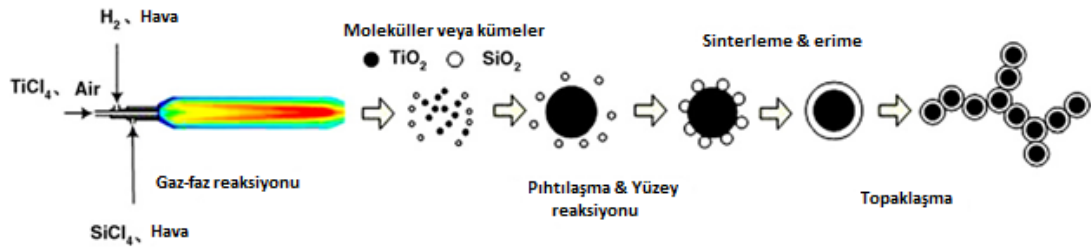
2.3.2.9 Isıl plazma sentezi

Aşırı doyum ve partikül çekirdeklenmesi için reaksiyonu başlatmada ihtiyaç duyulan enerjiyi sağlamakta kullanılan diğer bir araçta başlangıç malzemesini ısı plazma içerisine enjekte etmektir. Soğuk gazla karıştırılarak veya nozül boyunca ilerleyerek soğutulduğu zaman genellikle hepsini atomlarına ayrıştırır ve sonra atomlar reaksiyona girerek veya yoğunlaşarak partikül oluştururlar. Heberlein ve diğ. bu yöntemi uygulayarak nanofazlı sert kaplamalar için SiC ve TiC nanopartikülleri üretmişlerdir [56]. Bu yöntemlerde, çıkılan yüksek sıcaklıklardan (4000-5000 K) dolayı kullanılan ekipmanların maliyeti genelde pahalıdır.

2.3.2.10 Alev sentezi yöntemi

Reaksiyonu başlatmak ve partikül çekirdeklenmesi için gerekli olan enerjiyi dışardan sağlamak yerine partikül sentezini alevle gerçekleştirerek gerekli olan ısı yanma reaksiyonlarının meydana geldiği yerden sağlanır. Her yıl milyonlarca ton karbon siyahı ve metal oksiti üretimiyle bu yöntem nano partikül sentezinde ticari olarak en başarılı yaklaşımdır. Fakat, partikül üretimini alevle gerçekleştirmede olayın kimyası bu yöntemi karmaşıktır ve kontrol etmesi de zorlaşır. Alev ortamının yüksek oksitleyici etkisinden dolayı yöntem öncelikli olarak oksitlerin üretiminde kullanışlı olmaktadır. Son gelişmelerle alev sentezi daha geniş çeşitlikte malzemeye uygulanabilmekte ve partikül biçimi de kontrol edilebilmektedir [57].

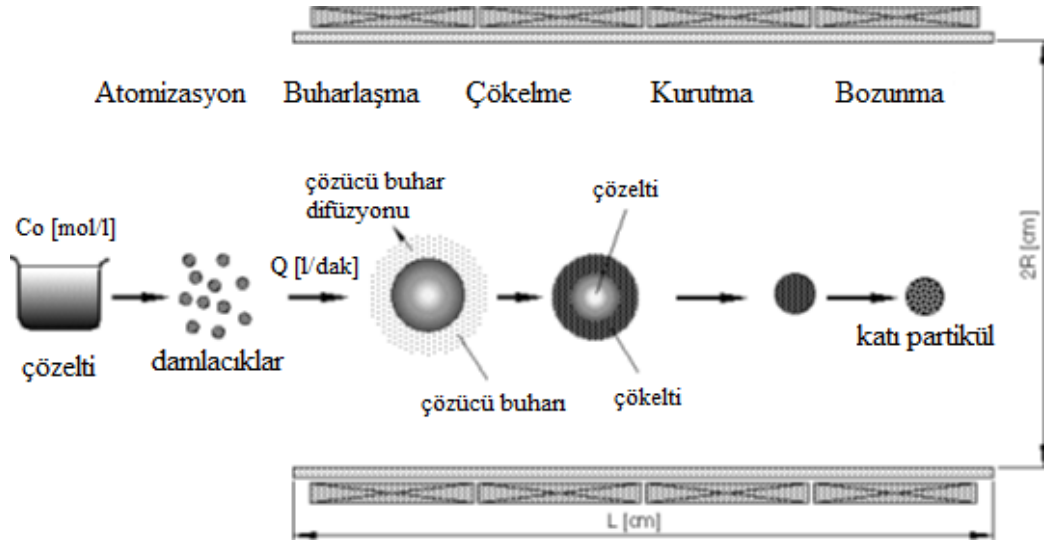
Buhar fazından sentez yöntemleri arasında bulunan alev sentezi tekniğinde kolay uçuculuğa sahip metal halojenürler başlangıç malzemesi olarak kullanılırken, oluşan buhar fazının hava, hidrojen veya oksijen gibi bir gazla alev ortamına taşınmasıyla gerçekleşen gaz fazındaki reaksiyonlar sonucu atom kümelerinin oluşumu ve bunların birleşimiyle de nano partikül oluşumu gerçekleşmektedir. Çekirdek/kabuk nano partiküllerinin üretiminde de kullanılan alev sentezi yönteminin şematik görünümü Şekil 2.11’ de verilmektedir [58].



Şekil 2.11 : Çekirdek/kabuk $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nano yapılarının oluşumu [58].

2.3.2.11 Sprey piroliz

Sprey piroliz yönteminde başlangıç malzemesini sıcak reaktöre buhar olarak iletme (CVC’ de olduğu gibi) yerine nebulizör kullanarak başlangıç malzemesinin çok küçük damlacıkları doğrudan sisteme püskürtülerek partikül üretilir. Bu yöntem, aerosol bozunma sentezi (aerosol decomposition synthesis), damlacıktan-partiküle dönüşüm vs. şeklinde de anılır. Reaksiyon genellikle damlacık içindeki çözeltide gerçekleşir, çözücü buharlaşmasıyla devam eder [57].



Şekil 2.12 : Sprey piroliz damlacık-partikül dönüşüm mekanizması [59].

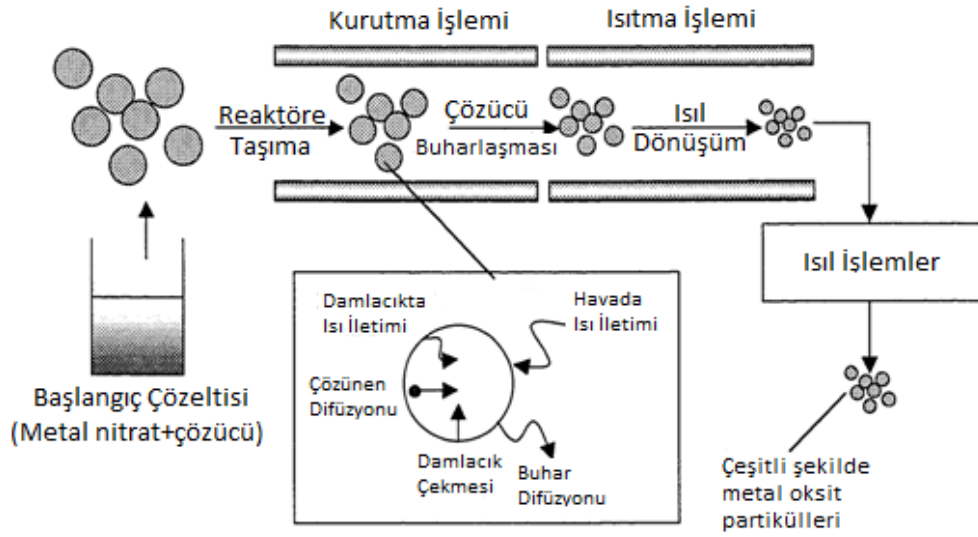
Atmosfer basıncı altında gerçekleşen sprej piroliz geleneksel sprej piroliz (CSP) olarak anılır ve metaller, metal oksitler, oksit olmayan seramikler, süperiletkenler ve nanofazlı malzemelerin partiküllerini üretmek için kullanılır [60]. Sprej piroliz yönteminde bir damlacık bir partiküle dönüşüm mekanizması temel alınarak partikül oluşturulur. Damlacık oluşumu için atomize edilmiş başlangıç malzemesi atmosferik basınç şartlarında taşıyıcı gaz aracıyla ısıtılmış bölgenin içine taşınır. Fırın içinde, damlacıktaki çözücü buharlaşır ve kalan çözünmüş çökelmeyi harekete geçirir, ısı bozunma (dekompozisyon) ve partikül içinde bulunan reaksiyonlarla en son ürünün partikülleri oluşur. Genellikle küresel, mikron-altı partikül ürettiği için damlacık mikroreaktör olarak adlandırılabilir. Damlacığın ilk boyutuna ve başlangıç malzemesinin bileşimine bağlı olarak parçacık boyutu değişir [61].

Bu çalışmada sprej piroliz tekniği temel alınarak partikül üretileceği için, bu yöntem bir sonraki bölümde daha ayrıntılı olarak incelenecektir.

2.4 Sprej Piroliz Yöntemiyle Partikül Üretimi

Bu tez çalışmasında, düşük maliyetli başlangıç malzemesi ile bor karbür nano partiküllerin üretimi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda seçilen başlangıç malzemesinin fiziksel haline uygun, basit, hızlı bir yöntem olması ve yüksek saflıkta malzeme üretmesi sprej pirolizi çeşitli sentetik metodlar arasında daha avantajlı bir yöntem haline getirmektedir.

Ancak yakın geçmişe kadar partikül endüstrisinde sadece birkaç spreylendirme yöntemi başarılı olmuştur. Çünkü son ürün olan partikül morfolojisinin kontrol edilmesi deneysel parametrelere kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Bunun nedeni başlangıç malzeme sisteminin fiziksel ve kimyasal davranışlarının karmaşık doğasının tam anlaşılabilmesi sonucu son malzemenin istenilmeyen mikro-ve nano-faz oluşumlarıyla sonuçlanması olarak gösterilebilir.



Şekil 2.13 : Sprey piroliz yönteminde temel adımlar ve fizikokimyasal olaylar [62].

Sprey piroliz işlemi süresince Şekil 2.13’ te görüldüğü üzere aerosol damlacık oluşumu, ısı transferi, çözücü buharlaşması, çözünen difüzyonu ve ısıl bozunma gibi çeşitli fizikokimyasal olaylar meydana gelmektedir. Sprey piroliz yöntemi çözücü içinde çözünmüş bir veya daha çok malzemenin kullanımını ve damlacığın akış içine aerosol olarak dağılımını, kurutucuda ve sonrasında sıcak reaktörde (fırın veya alev gibi) işlem görmesini içermektedir. Çözücünün buharlaşması genellikle; başlangıç malzemesinin çökmesi ve son ürün olan partikülü üretimini sağlayan ısıl teşvik (driven) reaksiyonuyla birlikte gerçekleşmektedir. Kurutma işlemi süresince, aerosol halindeki damlacığın yüzeyinden çözücü buharlaşması aşırı doyma şartını ortaya çıkardığından çözünen çökmesine sebep olur. Daha çok çözücü buharı yüzeyden ayrıldığında aerosol halinde damlacık büzülür, damlacık çevresi boyunca çözünen çöker ve damlacık merkezine doğru difüz eder. Katılma süreci tamamlandıktan sonra, yüksek sıcaklık ortamına maruz bırakılan metal nitrat başlangıç malzemesinin ısıl dönüşümü gerçekleşir ve sonuç mikroyapı oluşur.

2.4.1 Sprey piroliz işlem adımları

2.4.1.1 Başlangıç malzemeleri

Bu bölümde sprej pirolizde kullanılacak olan doğru çözeltiler üzerinde durulacaktır. Su esaslı çözeltiler kolay kullanımı, güvenli olması, düşük fiyatı ve çok çeşitli suda çözünen metal tuzların bulunabilirliğinden dolayı genellikle tercih edilmektedir. İşlemdede partikül üretimini artırmak için çözünenin yüksek çözünürlüğe sahip olması gerekmektedir. Metal organiklerden inorganik malzeme ve oksit olmayan seramik tozları sentezine olan ilgiden dolayı alkollü ve organik çözeltiler üzerine giderek artan çalışmalar yapılmaktadır.

Genel olarak, metal klorürler ve oksiklorürler diğer metal tuzlara göre en yüksek suda çözünürlüğe sahiptir ve MgO ve ferritlerin endüstriyel üretiminde kullanılmaktadır. Ürün olarak oluşan gazların korozyon niteliği ve seramik sinterlemede artık klorinlerin negatif etkileri ileri seramik toz sentezlemede bu tuzların çekiciliğini azaltmaktadır. Nitrat, asetat ve sülfat gibi diğer suda çözünebilen tuzlarda empuriti oluşturmakta ve sonraki işlemlerde, sinterlemede ve özelliklerde negatif etkisi vardır [63].

Metal asetatların düşük çözünürlüğü ve metal sülfatın yüksek bozunma sıcaklığı bu suda çözünen tuzların kullanımını sınırlamaktadır. Bu yüzden bir bileşenin çözelti içine diğer kalanında partikül olarak eklendiği hibrit sistemler literatürde kullanılmıştır. Örneğin $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tozu ve $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ dispersiyonunu kullanarak Al_2O_3 –%15 vol ZrO_2 tozları üretilmiştir [64].

Çözülebilir başlangıç malzemesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri sprej piroliz ile oluşturulan partiküllerin özelliklerinde güçlü bir şekilde etkilidir. Çözülebilir tuz (hidroksit, oksalat, veya karbonat) iken metal iyonların çökelindiği çoğu çözelti-çökeltme yönteminden farklı olarak sprej pirolizin buharlaşma adımında başlangıç malzemesinde bulunan çözünmüş tuzlar çöker. Sprej pirolizin buharlaşma adımı süresince oluşan partikülün katı cisim veya içi boş olmasını tuzun çözünürlüğü ve aşırı doyma derecesi etkiler.

Literatürde Charlesworth ve diğ. [65] çözücünün kaynama sıcaklığı geçildiğinde, metal tuzun geçirgenliğinin ve ısı özelliklerinin partikül biçimi üzerinde nasıl etkisi olduğunu özetlemişlerdir. Örneğin çözücü kaynar kaynamaz, termoplastik tuzlarda geçirmezlik olduğu için kabarmakta, rijit partiküller kolayca kabuk şeklinde

parçalara ayrılır. Çökelmiş başlangıç malzemesinin ısı özelliklerinin, termoliz adımı süresince gerçekleşen partikül gelişimi üzerinde etkisi vardır. Örneğin çoğu metal nitrat ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) düşük erime noktasına sahiptir. Eğer metal tuzu termoliz süresince erirse, ürün olarak oluşan gazın erimiş tuza geçirgenliğinin azalması sonrasında iç gaz basıncında artış ve partiküllerin patlaması veya köpüklenmesi ile sonuçlanır. Bu durum içi boş partikül veya geniş boyut dağılımlı partikül kırıklarına neden olur.

2.4.1.2 Atomizasyon

Çözeltiden aerosol oluşturmada çeşitli atomizasyon teknikleri (Çizelge 2.1) kullanılmaktadır: pnömatik (basınç, iki-akışkan, vs.), ultrasonik ve elektrostatik. Bu atomizörler damlacık boyutu, atomizasyon hızı ve damlacık hızı gibi özelliklerde farklılık gösterir. Damlacığın atomizörü terkettiği hız önemlidir çünkü spreylere piroliz süresince damlacığın ısınma hızını ve durma süresini belirlemektedir. Pnömatik veya basınç nozülllerinde hazırlanan damlacıkların boyutu nozül boyunca basınç farkı artırılırsa azalır. İki-akışkanlı atomizörler fazla miktarda sıvıyı $0.5\text{-}20\text{ m/s}$ damlacık hızında atomize edebilirler fakat minimum damlacık boyutu ancak $10\text{ }\mu\text{m}$ olur. Ultrasonik nozüller damlacık oluşumu için az enerji uygulamasının rağmen damlacık oluşumu için yeterlidir. $2\text{-}4\text{ }\mu\text{m}$ boyut aralığında damlacık üretebilmekte fakat atomizasyon hızı $< 2\text{ cm}^3/\text{min}$ ile sınırlıdır.

Sprey piroliz işleminde genel anlayış her bir damla için bir partikül üretmektir. Çoğu ileri seramik uygulamalarında küçük partiküller gerekli olduğundan düşük çıkış hızında fazla miktarda küçük partikül atomize edebilecek yeni teknolojilere ihtiyaç vardır [63].

Çizelge 2.1 : Sprey pirolizde kullanılan atomizörlerin özellikleri [63].

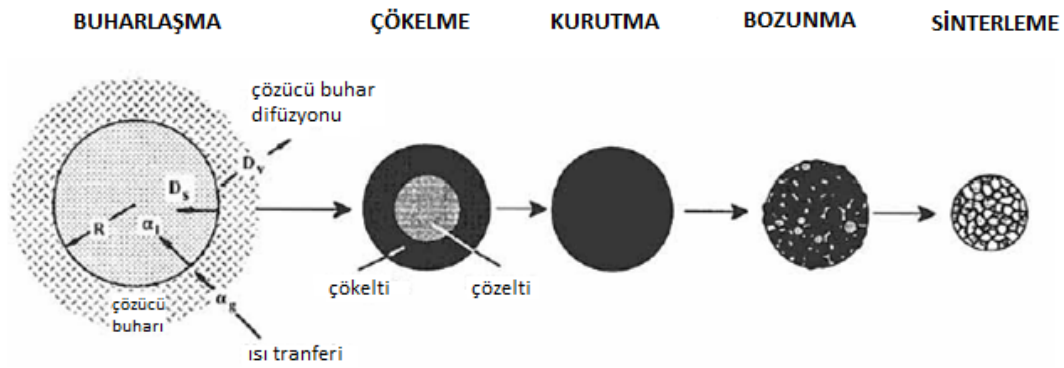
Atomizör	Damlacık Boyutu (μm)	Atomizasyon Hızı (cm^3/dak)	Damlacık Hızı (m/s)
Basınçlı	10-100	3-sınır yok	5-20
Ultrasonik	1-100	<2	0.2-0.4
Elektrostatik	0.1-10	0.2	

Belirli bir atomizör için damlacık özellikleri çözelti yoğunluğuna, viskozitesine ve yüzey gerilimine bağlıdır. Metal organik ve organik asit başlangıç malzemesinin

viskozitesi kimyasına bağılı olarak değişir. Organik-tabanlı sistemlerin (< 0.04 N/m) yüzey gerilimi su-tabanlı çözeltilerden (0.07 N/m) daha düşüktür. Bu faktörler atomizasyon sırasında direkt olarak damlacık boyutunu etkiler ve bundan dolayı başlangıçtaki aerosol boyutu ile partikül oluşum işlemi arasında ilişki kurmak için başlangıçtaki damlacık boyut dağılımına karar verilmesi önemlidir [63].

2.4.1.3 Buharlaştırma aşaması

Sprey pirolizinin ilk aşaması sırasında, şu fiziksel olaylar eş zamanlı gerçekleşir: (a) damlacık yüzeyinden çözücünün buharlaşması, (b) çözücü buharının gaz fazında damlacıktan dışarı difüzyonu, (c) damlacığın büzülmesi, damlacık sıcaklığında değişim ve (d) çözünenin damlacık merkezine doğru difüzyonu (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 : Sprey piroliz yönteminde aşamalar [63].

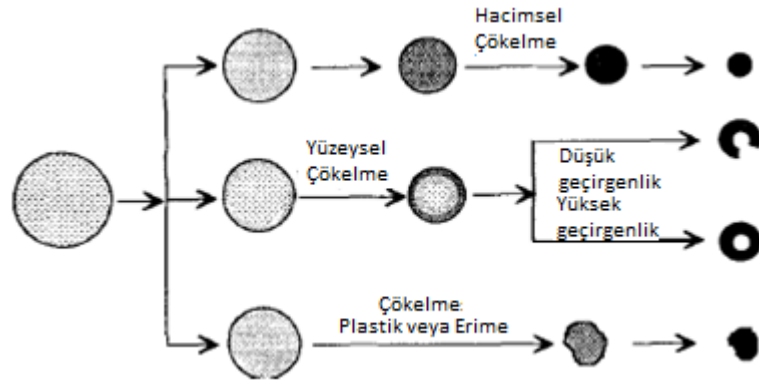
Çözücünün buhar difüzyonu damlacık büzülmesinden daha hızlı ilerler ve damlacık boyutunda önemli bir değişiklik öncesi kararlı hale ulaşır. Aynı mantıkla, damlacık büzülmesi öncesi havanın ve damlacığın sıcaklık profili kararlı durumuna ulaşır. Bu analizlerden, yüksek nemde çözücü difüzyonu en yavaş işlemle sonuçlanır fakat düşük nemlerde damlacık büzülme hızı çözücü difüzyon hızıyla karşılaştırılabilir seviyededir. Bu yüzden, partikül oluşumunu etkileyen faktörleri anlamak için hem çözünen difüzyonunu hemde damlacık büzülme hızını içeren modeller geliştirilmiştir.

Partikül biçimi açıklamada çökeltme için iki durum tasarlanmıştır (Şekil 2.15):

- i) Çözünenin damla merkezindeki bileşimi, çözünenin damlacık sıcaklığındaki denge doyumuna eşit veya büyük ise yüzeydeki çekirdeklenme çökeltmeyi damlacık içine doğru dağıtır: hacimsel çökeltme.

- ii) Çözünenin damla merkezindeki bileşimi, çözünenin damlacık sıcaklığındaki denge doyumundan az ise çökeltme sadece damlacığın denge doyumdan daha yüksek bileşimin olduğu bölgede gerçekleşir: yüzeysel çökeltme.

Bu noktada ifade etmek gerekirse sprej pirolizde kullanılan çözeltilerin kritik aşırı doyma değerlerini elde etmek oldukça zordur çünkü literatürdeki çoğu değerler heterojen çekirdeklenme içindir.



Şekil 2.15 : Çökeltme şartlarının ve başlangıç çözeltisi özelliklerinin partikül morfolojisi üzerine etkisi [63].

2.4.1.4 Kurutma

Çökelmiş tuz içeren damlacığın kurutulması buharlaşmadan önemli ölçüde farklıdır. Çökelmiş tabakadaki gözeneklere doğru buhar difüzyonu, çözücü buharının gaz fazdaki difüzyonundan daha yavaş olduğundan dolayı kütle transferine karşı direnç oldukça artar ve buharlaşma hızı azalır. Çözünen çökelmeye başladığında buharlaşma hızı önemli ölçüde azalır ve çevre sıcaklığına ulaşıncaya kadar damlacık sıcaklığı aşırı derecede artar.

Damlacık yüzeyinde katının varlığı çözücü buharının kütle transferinde ek dirence sebep olurken ısı transferine karşı ek direnç daha azdır. Bu da damlacık sıcaklığında artışa neden olur çünkü buharlaşma hızı daha yavaştır. Çökelmiş kabuğun geçirgenliği düşük ve çevre sıcaklığı çözeltinin kaynama noktasından yüksek ise, çözücü buharlaşabilir ve damlacığın kabarmasına veya çözülüp dağılmasına sebep olan kabarcıkları oluşturur. Eğer gözenekler küçük ve kurutma hızı yüksek ise, katı ve sıvı arasındaki kapılar kuvvetler partikülün kırılmasına neden olan yeterli büyüklükte gerilmelere sebep olabilir. Bu durumda sol-gel sistemlere benzerdir.

2.4.1.5 Damlacık pıhtılaşması (coagulation)

Önceki açıklamalarda sprey piroliz yöntemi tek-damlacık problemi olarak düşünülmekte fakat sıvı damlacıklar pıhtılaşmaya (iki veya daha çok damlacığın çarpışıp birleşerek daha geniş damlacık oluşturması) uğrayabilir. Bir sıvı faz olduğu sürece bu durum meydana gelebilir. Damlacığın pıhtılaşma zamanı boyutun ve sayı yoğunluğunun (birim hacimdeki partikül sayısı) bir fonksiyonudur. Damlacık boyutu önemli ölçüde azaldıkça pıhtılaşma ihtimalide artar.

Pıhtılaşma zamanı sıcaklıktan etkilenmez ancak damlacığın başlangıç sayı yoğunluğu ne kadar çok olursa damlacığın koagülasyon hızıda o oranda artar. Bu tahmin edilen atomizasyon özelliklerine ve küçük damlacıkların kısa kurutma zamanlarına bağlı olarak atomizasyon işlemini 10^6 - 10^7 damlacık/cm³ konsantrasyon (number concentration: birim bileşimdeki partikül sayısı) aralığına ayarlanırsa pıhtılaşmanın sınırlandırılabilceği düşünülmektedir. Termoliz ve sinterleme süresince katı ve inorganik partiküllerin daha az yapışma eğilimlerinden dolayı pıhtılaşmanın daha az önemli olduğu düşünülmektedir. Fakat partikül erime sıcaklığının üzerine ısıtılırsa pıhtılaşma önem kazanır. Bu analizlerden ortaya çıkan en önemli sonuç pıhtılaşmadan kaçınmak için damlacık konsantrasyonu 10^7 cm⁻³ olarak kullanılırsa, üretim hızı önemli şekilde sınırlanmış olur. Bu sınırlamaya ise ticari çok ince (ultrafine) partiküllerin üretiminde ihtiyaç duyulmaktadır [63].

2.4.1.6 Termoliz ve sinterleme

Sprey piroliz yönteminin bütün avantajını kullanabilmek için termoliz sonrası reaktif olan sprey piroliz partiküllerini yerinde sinterlemek çok önemlidir. Buharlaşma, termoliz ve sinterleme işlemlerini en iyi şekilde kontrol edebilmek için ayrı reaktörlerde olması yarar sağlar. Çünkü zaman-sıcaklık koşulları farklıdır. Örneğin termoliz reaksiyonları 400-500°C' de gerçekleşirken, sinterleme > 1000°C' de gerçekleşebilir.

2.4.2 Sprey piroliz üretim ekipmanları

Sprey piroliz yöntemiyle nano partikül üretim alanı 3 ana kısımda incelenecektir: a) atomizasyon ünitesi, b) reaktör ve c) partikül toplama ünitesi.

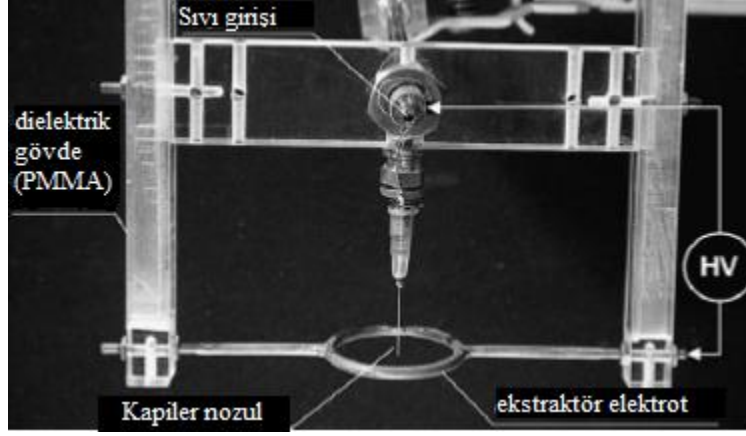
2.4.2.1 Atomizasyon ünitesi

Atomizasyon ile spray chamber (sprey odacığı) kullanarak veya kullanmayarak bir atomizör vasıtasıyla kütleli sıvı malzemenin gaz veya vakum içinde damlacıklara dağılması kastedilmektedir. Atomizör, sıvıyı çıkaran bir nozul (veya nozuller dizisi) ve atomize ortamı (gaz veya sıvı), bir santrifüj aygıtı veya bir ultrasonik vibratör olabilir. Nozullardan çoğu endüstriyel ve yerli sanayi uygulamalarda sıvıları atomize etmede yararlanılır. Çevreleyen gazın içindeki ince damlacıkların veya katı partiküllerin süspansiyonu sprej, mist veya aerosol olarak isimlendirilir. Sıvının ayrı damlacıklara atomizasyonu çeşitli yollarla sağlanabilir: mekanik, ultrasonik veya elektrostatik, vs. Örneğin, sıvının damlacıklara ayrılması iki akışkanlı (twofluid) atomizasyonda gaza çarpma ile, döner (rotary) atomizasyonda santrifüj kuvvetlerle, ultrasonik atomizasyonda piezoelektrik transduser kullanarak ultrasonik titreşimlerle veya elektrostatik /elektromanyetik atomizasyonda elektrik /manyetik alanda elektrostatik/elektromanyetik kuvvetler ile başarılır. Atomizasyon uygulamalarında temel ihtiyaç dar damlacık boyut dağılımı hatta bazı sprej kurutma ve aerosol sprej uygulamalarında tekboyut (monosize) dağılımıdır. İdeal bir atomizör geniş aralıkta sıvı akış hızlarında verimli-enerji kullanmalı ve düşük-maliyetli atomizasyon sağlamalıdır ve sıvı akış hızındaki değişikliklere cevap verebilmelidir.

Bu bölümde piroliz yöntemine uygun olan damlacık oluşturma için farklı atomizasyon teknikleri açıklanacaktır.

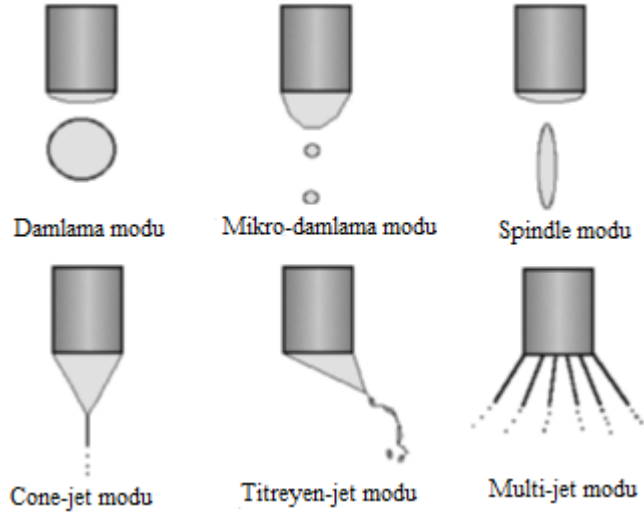
Elektrostatik atomizasyon

Elektrostatik atomizasyon (elektrohidrodinamik sprej) diğer bir adıyla elektrosprej elektriksel kuvvetler aracılığıyla sıvının atomize edildiği bir yöntemdir. Yüksek elektrik alanı uygulanan kapiler nozülde dışarı yayılan sıvı elektrik alanına maruz kalır. Menisküsün (tepesi içbükey veya dışbükey duran sıvı sütunu) jet oluşturma için uzamasına neden olur. Elektriksel kuvvetten dolayı jet deforme olur ve damlacıklara dağıtılır. Sıvı atomizasyonu için elektrik alandan başka ek bir mekanik enerjiye ihtiyaç yoktur. Elektrosprej yük miktarı Rayleigh sınırının yarısına yakın ise ince damlacıkların oluşumuna izin vermektedir. Rayleigh sınırı damladaki yük değeridir ve yüzey gerilim kuvvetini yendiğinde damlacıktaki füzyona neden olur. Damlacığın yükü ve boyutu akış hızı ve nozüle uygulanan voltaj ayarlanarak kolayca kontrol edilebilir [66,67].



Şekil 2.16 : Elektrostatik atomizörün fotoğrafı [66].

Tipik bir elektro atomizörün yapısı Şekil 2.16’ da görülmektedir. Cihaz genellikle ince iğneden yapılmış kapiler nozul ve bir halka ekstraktör elektrot içerebilir. Genellikle kapiler nozul yüksek-voltaj kaynağına bağlanırken halka elektrot ve numune topraklanır. Diğer bir konfigürasyon nozul topraklanır, ekstraktör elektrota yüksek voltaj uygulanır. Böylece kapilerin çıkış noktasında güçlü elektrik alan oluşturulur. Nozulden dışarı yayılan sıvı menisküs oluşturur ve elektrik alanda uzamış hal alır. Menisküsün biçimine, jetin hareket şekline ve damlacıkların dağılma yoluna bağlı olarak püskürtme çeşitli modlara ayrılmıştır. Elektrospreyin çeşitli biçimdeki modları Şekil 2.17’ de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.17 : Elektrospreyde çeşitli modlar [66].

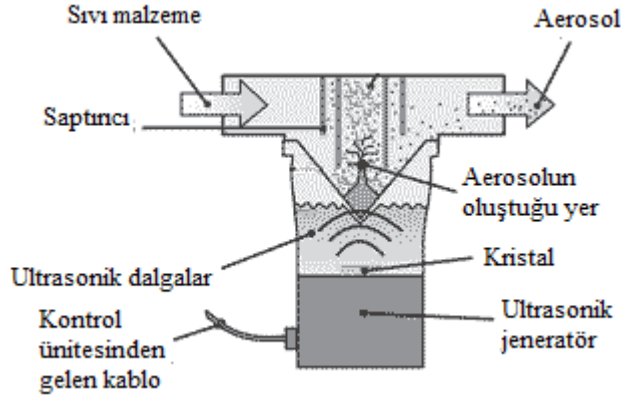
Bu modlar iki temel bölüm içinde gruplanabilir:

- Damlama (dripping) mod: sıvının parçaları direk kapiler nozülünden dışarı çıkar.
- Jet mod: bu durumda sıvı uzun, ince jet biçimine uzatılır, düzgün (smooth) ve kararlı (cone-jet mod) olabilir veya herhangi bir düzenli yörüngede hareket edebilir. Örneğin kapiler eksen yakınında dönebilir (precession mod) veya düzleminde dalgalanır (oscillating mod). Bazen kapilerin çevresinde birkaç ince jetler de görülebilir (multi-jet mod). Her durum için elektrostatik kuvvetten dolayı jet damlacıklara bölünür [66].

Voltajın daha da fazla artırılması ve yeterli bir seviyeye ulaşması ile stabil bir sprej oluşumu mümkün hale gelmektedir. Sprejin en önemli bu moduna ise konik-jet modu (cone-jet) adı verilir. Bu modda sıvı menisküs kararlı, uç kısmında ince jetli (çapı $<100\mu\text{m}$) aksenal koni (kapiler ekseni boyunca uzayan) oluşturur. Bu konik-jet modunda elektro sprej çok kararlıdır ve damlacık boyutu açısından mükemmel bir homojen dağılım söz konusudur. Diğer modlarda ise tam bir kararsızlık, kaotik bir akış, damlacık boyutu ve dağılımında heterojenlik söz konusudur. Buna karşın, konik-jet moduna ancak belli bir voltaj aralığı ve sıvı akış hızında erişilebilir. Eğer voltaj, belli bir maksimum değerin üzerinde uygulanırsa, sıvı akış hızında farklı kararsızlıklar gözlemlenmeye başlar. Öte yandan üretim hızının arttırılabilmesi için akış hızının arttırılması bunun arttırılabilmesi için ise uygulanan voltajın arttırılması gereği ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak artan voltaj belirli bir değerin üzerine çıktığında stabil ve hedeflenen mod olan konik jet modunun bozulması anlamına gelir. Bu nedenle elektrosprej yönteminde üretim hızı sınırlı kalmaktadır.

Ultrasonik atomizasyon

Ultrasonik atomizasyonda sabit damlacık boyutlu aerosol oluşturmak için ilgili çözeltiye ultrasonik nozülle (Şekil 2.18) yüksek frekanslı titreşim uygulanır. Disk-şekilli seramik piezoelektrik transduser elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye çevirir. Transduser güç jeneratöründen elde edilen yüksek frekanslı sinyal formundaki elektriksel girişi alır ve aynı frekansta titreşimli (vibratory) harekete çevirir.



Şekil 2.18 : Ultrasonik atomizör [68].

Damlacık boyutu sıvının özelliklerine ve ultrasonik (insan kulağının duyamayacağı kadar yüksek frekanslı ses) frekansına bağlıdır. Rezonans frekansı 2 MHz seviyelerinde olursa, damlacık boyutu yaklaşık olarak 2 μm ' dir [69].

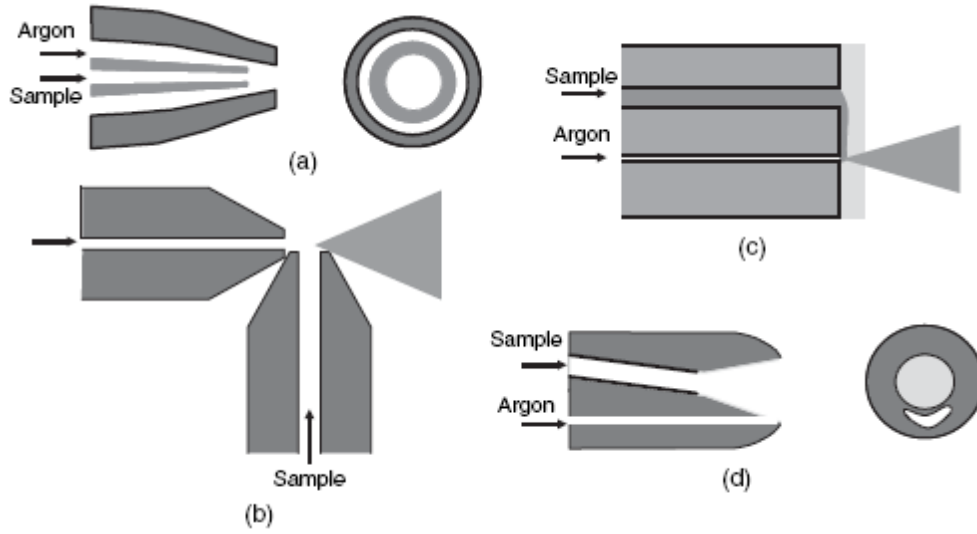
Ultrasonik sprej yönteminin başlıca avantajı, sprej oluşum hızının nispeten daha yüksek olmasıdır. Buna karşın, sıvı damlacık boyutları elektrosprej metoduna göre biraz daha büyük ve dağılım biraz daha geniştir.

Pnömatik nebulizör

Pnömatik terimi hava veya benzer bir gaz kullanma veya ile ilgili olmayı ifade etmektedir. Nebulizör, kelime kökeni Latince “nebula” dan gelir, manası ince damlacıktır (mist) ve sıvıyı ince spreye dönüştüren alet olarak tanımlanmaktadır. Genel anlamıyla pnömatik nebulizör gazı itici kuvvet olarak kullanarak sıvıyı ince spreye dönüştüren bir araçtır. Basit bir bakış açısıyla, yüksek hızlı gaz akışıyla sıvı çözelti arasındaki etkileşim sonucunda pnömatik olarak aerosollar oluşturulur. Gaz akışının kinetik enerjisinin bir bölümü kütleli sıvıya iletilir böylece damlacıklar oluşur [70].

Birçok pnömatik nebulizör geliştirilmiştir (Şekil 2.19). Bunlar:

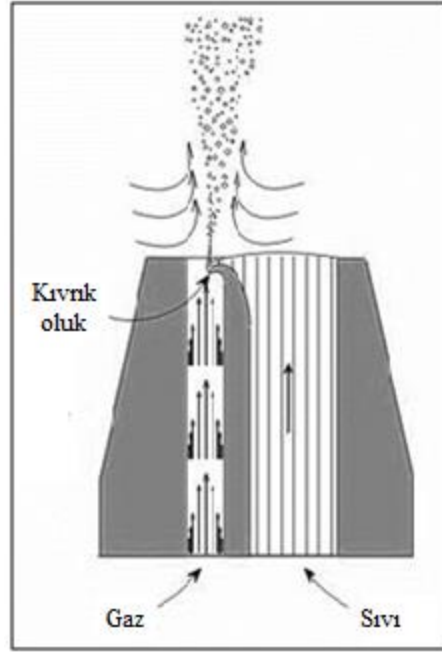
- a. konsantrik (eş merkezli) tip (concentric type), cam veya alternatif malzemeyle yapılmış
- b. çapraz-akışlı tip (cross-flow type), sabit veya ayarlanabilir uçlu olabilir
- c. yüksek-katı (high-solids) nebulizörler, yüksek tuz bileşimli çözeltiler için
- d. paralel yollu (parallel-path) pnömatik nebulizörler
- e. yüksek-basınç pnömatik nebulizörler



Şekil 2.19 : En çok kullanılan pnömatik nebulizörler için aerosol oluşumunun geometrik prensipleri a) konsantrik; b) çapraz-akış; c) yüksek-katılı nebulizör, d) paralel-yollu nebulizör [70].

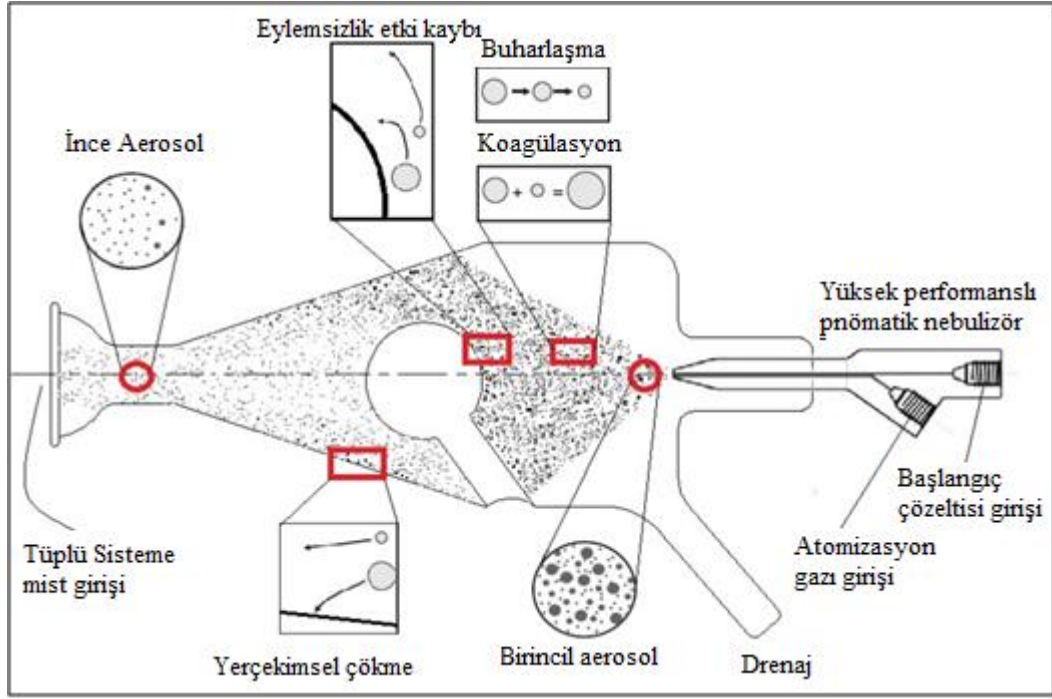
Pnömatik nebulizördeki sınırlama üretilen aerosolün (birincil aerosol gibi) çoğu durumda kaba boyutlu olmasıdır. Sıvı kütlesini parçalamak için kullanılan yüksek hızda gaz akışından dolayı birincil aerosollar normal olarak hızlı ve türbülanslıdır. Pnömatik nebulizörler de aerosolün zayıf kalitesine rağmen, aerosol üretim işlemi hakkında iyi bilgi birikimine sahip olunması, sağlam, güvenilir, kullanımının kolay yüksek damlacık üretim hızlarına sahip olması ve düşük maliyetle altyapı giderleri gerektirmesinden dolayı hala çok kullanılan aerosol üretim cihazlarıdır [70].

Ancak son zamanlarda ICP cihazlarında dahi kullanılan gelişmiş ince aerosol oluşturulan nebulizörler bulunmaktadır. Bunlardan biri pnömatik yüksek-performans nebulizördür (Teflon Mira Mist nebulizer, Burgener Research Inc., Kanada). Nebulizörün çalışma prensibi geliştirilmiş paralel-yollu yaklaşıma dayanmaktadır. Gaz çıkışında bulunan kıvrık oluk sıvı çözelti ile gaz akışının merkez bölgesinde etkileşime girmesini sağlar (Şekil 2.20). Gazın enerjisi akışın merkezinde en fazladır ve akışın dış bölgesine göre 100 kata kadar daha fazladır. Kıvrık oluk sıvı çözeltiyi bu noktadan alır ve geleneksel paralel-yollu nebulizörlere göre bu nebulizörle üretilen aerosol daha incedir. Geleneksel paralel-yollu nebulizörlerde sıvı gaz etkileşimi kapıların kenarında gerçekleşir [70, 71].



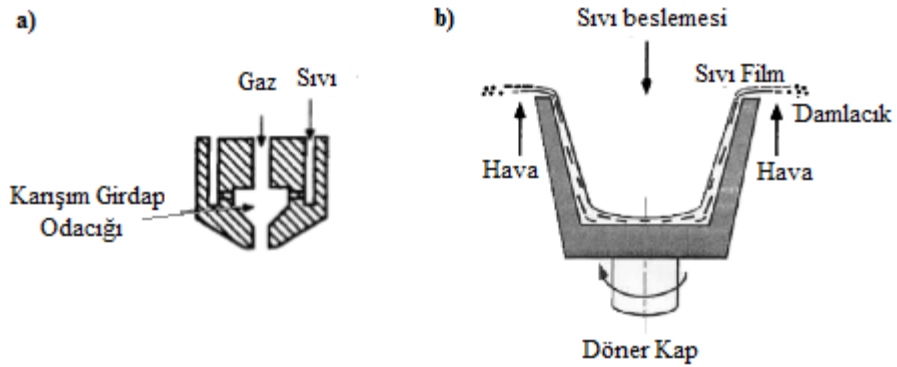
Şekil 2.20 : Geliştirilmiş paralel-yol yaklaşımlı nebulizör şematik görüntüsü [70].

Nebulizör konik sprej odacığının ilgili girişine monte edilir. Sprej odacığının içinde buharlaşma, koagülasyon veya birleşme (coalescence) gibi birçok aerosol taşıma işlemleri aynı anda gerçekleşir (Şekil 2.21). Özellikle buharlaşma göz ardı edilebilir seviyede kalırken, damlacık kaynaşması ve damlacık irileşmesi ile sonuçlanan damlacık koagülasyonu veya birleşmesi daha fazla ve sık sık oluşur. Şekil 2.21’ de görüldüğü üzere odacık duvarlarındaki damlacık eylemsizliği, yerçekimsel çökme ve türbülans ve de sprej odacığının merkezine konumlandırılmış cam kürenin sebep olduğu çarpma mekanizmaları aracılığıyla bu iri damlacıklar aerosoldan uzaklaştırılır. Literatürde yer verildiği üzere bu gibi yüksek performanslı nebulizörlerden elde edilen birincil aerosol ortalama çapı $11\mu\text{m}$ olabilmektedir. Küresel bir çarpma yüzeyinden sonra ortalama çap $3\mu\text{m}$ olabilmektedir [72]. Yoğuşan iri damlacıklar odacık altında toplanır, başlangıç çözeltisinin bulunduğu kaba boşalarak, odacıktan uzaklaştırılır ve nebulizörün kullanımı açısından geri dönüşümü sağlanır. Sadece ince bir sis kümesi (mist) oluşturan daha ince damlacıklı sprejin sprej odacığını terk etmesine ve tüplü sisteme doğru taşınmasına izin verilir.



Şekil 2.21 : Sprey odacığının şematik görüntüsü [70].

Normal sıvılar için endüstride kullanılan ve çok pratik atomizasyon işlemleri: a) basınçlı, b) iki-aışkanlı ve c) döner atomizasyonu kapsamaktadır (Şekil 2.22). Basınçlı ve döner atomizasyonda yüksek hızda sıvı daha yavaş hareket eden gaz üzerine boşaltılır. İki-aışkanlı atomizasyonda ise kısmen yavaş hareket eden sıvı yüksek hızdaki gaz akışına maruz bırakılır. Döner ve iki-aışkanlı atomizasyon özellikle spray drying (püskürtmeli kurutma) de geniş kullanım alanı bulunmaktadır [73].



Şekil 2.22 : a) İçten-karışan iki akışkanlı atomizör; b) döner atomizör [73].

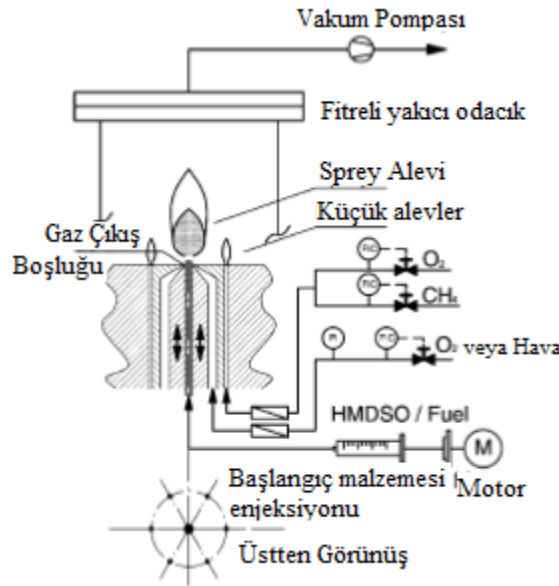
2.4.2.2 Reaktör üniteleri

Sprey piroliz yöntemine uygun olarak 3 farklı reaktör tasarımı kullanılabilir: i) alev reaktör, ii) Sıcak-duvarlı (tüp) reaktör, iii) plazma reaktör.

Alev reaktör

Halojen tuzu ve hidrokarbon buharının yanmasıyla endüstride kullanılan çeşitli bileşimlerin (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 ve diğer oksitler) yapılmasında bu reaktörler kullanılır [74].

Buhar fazında başlangıç malzemesini aleve enjekte etmek yerine (alev sentezinde olduğu gibi) sıvı başlangıç malzemesi direk olarak aleve püskürtülür. Bu yöntem alev sprej piroliz (ASP) (Şekil 2.23) yöntemi olarak anılır. Bu yöntem yeterli buhar basıncı olmayan başlangıç malzemelerinin kullanımına imkan verir [57].



Şekil 2.23 : ASP için deney düzeneği [74].

Titanya, MgAl_2O_4 , Fe_2O_3 , alumina ve zirkonya gibi çok çeşitli seramik tozları ASP ile üretilmiştir. ASP, ucuz başlangıç malzemesinden 1-200 nm boyut aralığında 250 g/l üretim hızında karışık metal oksit tozları üretebilecek kapasiteye sahiptir.

Nano partikül üretiminde yanma odasında gerçekleşen çarpışma (coalescence), toparlanma (aggregation), topaklanma (agglomeration) adımları reaktör sıcaklığı ile kontrol edilebilir. Oluşan partiküllerin morfolojileri ısı transferi ve soğuma hızına çok bağlıdır.

ASP' nin avantajları arasında çözeltiyi doğrudan yakıt içinde çözebilme kabiliyeti, başlangıç malzemesini sıcak reaksiyon bölgesine (alev gibi) getirmedeki basitlik, aerosol bileşiminin hızlı su verme için yüksek-hızda sprej jeti kullanmadaki esneklik sıralanabilir [74]. Bunlara rağmen en önemli dezavantajı aglomere olmuş partikül üretmesidir. Nano partiküllerin aglomerasyonunu azaltmak, oksidasyondan kaçınmak için sonradan uzaklaştırılabilecek bir malzemeyle partiküller kapsüllenebilmektedir. Örneğin Dufoux ve Axelbaum (1995), alevde Na kullanarak Ti nanopartikülü sentezlemeye çalışmışlardır. Geniş NaCl partiküllerle sarılmış 10-30 nm boyutta Ti partikülleri üretmişlerdir. Su veya gliserinle yıkayarak NaCl uzaklaştırılmıştır [75].

1000°C / m den daha yüksek gradyanlarda küresel, topaklanma olmayan partiküller oluştuğu görülmüştür. Fakat daha düşük gradyanlarda gözenekli tane oluşumu olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, partiküllerin morfolojileri, malzemenin erime sıcaklığı ve alev sıcaklığı arasındaki orana bağlı olacaktır. Eğer, alev sıcaklığı partikülün erime sıcaklığından önemli oranda daha yüksek olursa, buhar fazına gelmiş çözeltiden ilk olarak küresel sıvı damlacıkları oluşacaktır. Eğer keskin bir ısı gradyanından dolayı ani soğuma gerçekleşirse, partikül amorf olacaktır. Eğer soğuma ani olmazsa damlacıklar polikristal veya tek kristal olabilir. Tek kristal oluşumu, daha yüksek ihtimallidir. Azalan soğuma hızlarında partiküllerin kısmi olarak sinterlenmesi de söz konusudur [76].

Sıcak-duvarlı (tüp fırın) reaktör

Yüksek buhar basıncına sahip maddelerin orta dereceli sıcaklıkta, 1700°C, doymuş buharlarını üretmek için en basit yol fırın kaynağıdır. İnert gaz taşıyıcının ısıtılmış akışı içinden malzeme geçirilir [75]. Boru şeklinde (tubular) sıcak-duvarlı reaktör (tüp fırın gibi) uzun yolculuk süresiyle (residence time) iyi kontrol edilebilen sıcaklık profili sağlarken alev sentezinde dekompozisyon sıcaklığı daha yüksektir ve yolculuk süreleri daha kısadır [77].

Sıcak-duvar aerosol sentezi başlangıç çözeltisinden oluşan aerosolun bileşimine dayanmaktadır ve damlacık buharlaşma, kurutma, çözünen madde çökmesi ve bozunma gibi başarılı işlemler vasıtasıyla yüksek sıcaklık tüp reaktörde aerosol dekompozisyon kontrol edilir. Birkaç mikrometre boyutunda damlacıklar seviyesinde dağılmış aerosolda heterojen gaz/sıvı-katı reaksiyonu oluştuğundan dolayı bileşimde segregasyon engellenir ve yüksek ısıtma hızları (20-300 °C/s)

özellikle yüksek yüzey reaksiyonları gerçekleşir. Dekompozisyon süresince, aerosol tek bir adım içinde buharlaşma/kurutma, çökelme ve termoliz işlemlerine maruz kalır. Neticede birincil nano-partiküllerin birleşme (coalescence), çarpışma (collision) ve sinterleme mekanizmaları vasıtasıyla küresel, katı, agglomereden bağımsız, ya mikron altı, nanoyapılı yada nanoboyutlu partiküller elde edilir [77].

Bu reaktörlerin dezavantajı, fırın malzemesinin seçiminin çalışma sıcaklığını sınırlaması ve fırından gelen empuritelerin nanopartiküllere karışmasıdır. Nanopartiküller sonradan gelen soğutma adımıyla oluşturulurlar. Çok küçük partiküller için hızlı sıcaklık düşüşüne ihtiyaç vardır. Çok düşük buhar basıncına sahip malzemelerden kaydedeğer partikül yoğunluğu elde edebilmek için organometalik veya metal karboniller gibi uygun başlangıç malzemeleriyle fırın içinden beslenmelidir [75]. Fırın reaktörler kullanarak Ag [78] ve Ga [79] gibi elementel nanopartiküller ve aynı zamanda PbS [80] gibi bileşimler de elde edilebilir.

Plazma reaktör

Buharlaşma ve kimyasal reaksiyonları başlatmak için gereken enerji plazmadan da sağlanabilir. Reaktanları iyonlara, ayırtmış atomlara ve radikallere dekompoze eden plazma sıcaklığı 10^4 °C mertebelerindedir [75]. Plazma bölgesinden çıkarken nanopartiküller soğumada oluşur. Başlıca thermal plazma çeşitleri dc plazma jet, dc ark plazma ve RF endüksiyon plazmadır [81]. Bir küçük laboratuvar plazma sistemi, indüktif eşleşmiş plazma (inductively coupled plasma, ICP) atmosferik basınçta çoğunlukla bir ultrasonik atomizör çalıştıran aerosol sprey sistemi ile birlikte kullanılır. Bu teknik sprey-ICP olarak adlandırılır. ICP’ de plazmada damlacıkların yolculuk süresi oldukça kısa iken tamamen buharlaşma elde etmek için damlacık boyutunun küçük olması önemlidir. Çok bileşenli oksitler gibi kompleks malzemeler uygun karışımlar kullanarak elde edilebilir. Su içinde $Ba(NO_3)_2$ ve $Fe(NO_3)_3$ çözeltisi kullanarak, Mizuguchi ve diğ. (1994) sprey-ICP ile boyutları 10-50 nm arasında olan $BaFe_{12}O_{19}$ nanopartikülleri elde etmişlerdir [82]. Çoğu durumda, plazmanın oluşturduğu buharlar bir soğuk gaz ile karıştırılarak su verilir. Buda yüksek soğuma hızlarından başka üretilen partiküllerin uniformluğunu bozan uniform olmayan soğumaya öncülük eder. 300-900°C sıcaklık aralığında çalışan microwave-üreten plazma kullanarak daha uniform soğuma hızı elde edilmeye

çalışılır [75]. Düşük sıcaklık, sinterleme hızını düşürdüğünden sert aglomera oluşumları azaltılır [83].

2.4.2.3 Partikül toplama ünitesi

İşlem süresince oluşan partikülleri toplamada kullanılan en kolay ve ekonomik yol saf suyun içinde biriktirmektir. İşlem sonunda filtrasyon ve kurutma ile suyun içindeki partiküller basit bir şekilde ayrılır. Bunun dışında partiküllerin hareket doğrultularına paralel olarak yerleştirilen ve üzerine yaklaşık 10kV uygulanan elektrostatik tutucular vasıtasıyla partiküller toplanabilmektedir. Jowerek ve diğ. [84] literatürdeki farklı elektrostatik tutucu tasarımlarını ayrıntılı bir şekilde incelemişlerdir.

2.5 Sentezlenen Diğer Malzemelerin Özellikleri

Geliştirilen düzenekteki problemler ile bor karbür üretimindeki zorluklardan kaynaklanan problemleri ayırmak zor olacağı için öncelikle üretimi daha kolay ancak teknolojik açıdan kıymetli malzemeler ile deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk olarak çinko oksit nano partikülleri sentezlenmiştir. Elde edilen partiküllerin karakterizasyon sonuçlarının değerlendirilmesine bağlı olarak düzenekte değişiklikler, işlem parametrelerinde optimizasyonlar yapılmıştır. Uygun deney koşulları belirlendikten sonra çinko oksite ek olarak, demir oksit partiküllerinde sentezi gerçekleştirilmiştir.

2.5.1 Çinko oksit

Çinko oksit yarı iletken, piezoelektrik, piroelektrik ve optik özelliklerinden dolayı elektronik cihazları ve ilaçları da kapsayan birçok uygulama alanına sahiptir. Çinko oksitin 0.4-2 μm optik dalga boyu aralığında yüksek transparanlığa, yarı iletkenlikte 3.37 eV bant aralığına sahip olması ve diğer yüksek bant aralığına sahip malzemeler ile kıyaslandığında (ZnSe (20 meV) ve GaN (21 meV)) 60meV gibi büyük bir bağlanma enerjisine sahip olması bir çok uygulama için iyi bir aday olmasını sağlamaktadır [85-87].

Özellikle mikron altı boyut aralığında yarı iletkenlerin optik ve elektriksel özellikleri büyük ölçüde tane boyutu, boyut dağılımı ve morfolojiye bağlı olarak değişmektedir. Elektronik ve optik cihazlar, gaz sensörleri, güneş pilleri, biyosensörler ve UV ışını

emitörleri gibi alanlarda çalışan araştırmacılar özellikle nano boyutta ZnO ilgilenmektedir [88-90]. Örneğin fotokatalitik malzeme olarak ZnO nanopartikülleri fotodinamik etkiye sahiptirler ve partikül boyutuna bağlı olarak geniş spektrumlu UV ışınımını absorbe edebilir. J. Li ve diğ. [91] farklı nano boyutta (100 nm' ye kadar) ZnO nanopartiküllerin (aminopolisiloksan ile kaplanmış) kanserli hücrelerin fotodinamik terapide (PDT) davranışını incelemişler ve ZnO nanopartiküllerin kanser hücrelerinin çoğalmasını önleyebilme kabiliyeti olduğunu ortaya koymuşlardır. ZnO nanopartikülleri hem UVA (320–400 nm) hemde UVB (290–320 nm) aralığında olmak üzere UV ışınımının etkisini azaltabilmektedir. Ayrıca, kozmetik ürünlerinde genellikle 30-200 nm arasında değişen partikül boyutları kullanılmaktadır. Buna ek olarak, kuruluk hissi veren deodorantlarda ağırlıkça %0.05–10 konsantrasyonda 0.02–200 µm boyutunda ZnO partiküllerinden yararlanılmaktadır [88,92].

L. Lu ve diğ. [93] direkt çökeltme metodunu kullanarak boyutları 31 ile 88 nm aralığında değişen ZnO nanopartiküllerini sentezlemişler ve boyaya duyarlı güneş pilleri üretiminde bundan türetilmiş poroziteli ZnO elektrotları kullanmışlardır. Şekil ve boyut dağılımları homojen olmamasına rağmen, 400°C' de tavlanan elektrot optimum enerji dönüşüm verimliliği göstermiştir. Wang ve diğ. [94] ani gerilim dalgalanmalarına karşı koruyucu devre elemanı olarak yüksek-performanslı düşük-voltaj varistörleri üretmek için yeni bir çözelti temelli ZnO partikül sentez tekniği geliştirmişlerdir. Düzensiz şekilli, boyutları 100 ile 400 nm aralığında bulunan ZnO partiküllerin kritik voltajın altındaki voltajlarda mükemmel performansa sahip olduğunu gösterdiler.

Son birkaç yılda ZnO partikülleri için birçok sentez/üretim metodu geliştirilmiştir. Bu çeşitli metotlar arasındaki başlıca teknolojik farklılıklar; başlangıç malzemesinin tipi, işlem sıcaklıkları, ünitenin işleyişi, yürütüldüğü ölçek ve en önemlisi son ürünün partikül boyut dağılımı ve morfolojisidir. Genellikle, ZnO yapıların sentez/üretiminde kullanılan yöntemler iki ana gruba ayrılabilir: **(i)** büyük ölçek üretim yöntemi, özellikle endüstriyel uygulamalar için ve **(ii)** daha küçük ölçek üretim yöntemi, başlıca laboratuvar uygulamaları için. Çoğu endüstriyel ZnO partikül üretim yöntemleri piro-metalurjik yöntemler (endirekt işlemler veya direkt işlemler) veya hidrometalurjik yöntemlere dayanmaktadır [88]. Son yıllarda laboratuvar ölçekli üretim için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar buhar taşıma

(vapor transport) [95], sprey piroliz [96-98], ısı bozunma [99], sol-jel yöntemi [100,101], direkt çökelme [102], fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD) [103-105], hidrotermal ve mikrodalga hidrotermal yöntemleri olarak sıralanabilir [106].

Kullanılacak yöntemin düşük maliyetli ve yüksek üretim oranına sahip olması üretim yöntemi seçiminde önemli bir faktördür. Sprey piroliz ise mikron altı boyuttan birkaç mikron boyuta kadar değişen aralıkta partikülleri üretmek için kullanılan yöntemlerden biridir [107,108]. Yöntemin kullanım kolaylığı, fiziksel ve kimyasal esnekliği oksit [109-112], oksit dışı [113,114] ve kompozit partiküller [115-117] gibi ileri seramik partiküllerin kontrollü sentezine izin vermektedir.

2.5.2 Demir oksit

2.5.2.1 Giriş

Demir, yer kabuğunda en çok bulunan 4. element ve en sık rastlanılan geçiş metali ve de modern altyapının bel kemiğidir. Ancak nanoboyutta yeteri kadar araştırma yapılmaması demirin teknolojik uygulamalarda kullanımını geciktirmiştir. Demirin nanoboyutta gösterdiği manyetik ve katalitik özellikler, demir nanoyapıları için yeni araştırmalar yapılmasına neden olmuştur. Bununla birlikte, demirin dezavantajları da mevcuttur. Bu dezavantajlarından en önemlisi, demirin su veya oksijen ortamında bulunduğu, sahip olduğu yüksek reaktivitesi nedeni ile oksitlenmesidir. Bu sebeple D.L.Huber'in çalışmasında da belirtildiği gibi teknolojik uygulamalarda demiri daha kararlı halde tutabilmek için, polimer ile kaplanmaktadır [118]. Demir polimer ile kaplanarak kullanıldığı gibi demiri oksitleyerek, wüstit (FeO), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) veya magnetit (Fe_3O_4) olarak kullanılmaktadır [118,119]. Bilinen on altı adet demir oksit ve oksihidroksit bulunmaktadır.

2.5.2.2 Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Önemli bir metal oksit olan hematitin dikkat çekici optik, elektriksel ve manyetik özelliklerinin yanı sıra hematit yüksek korozyon direci, ucuz maliyeti, toksit olmaması ve çevreye dost olması gibi önemli özelliklere sahiptir [120-123]. Seramikler, lastikler, pigmentler, gaz sensörleri ve katalizörler gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır [124-126]. Son zamanlarda yapılan araştırmalar ile farklı boyut ve morfolojideki hematit partiküllerin farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip

olduğu gösterilmiştir. Manyetik ve biyoteknolojik alanlar, lityum iyon pillerde, ilaç iletim (drug delivery) sistemleri gibi potansiyel uygulamaları bulunmaktadır [127-129]. Bundan dolayı çeşitli hematit nanoyapıların sentezi önemli bir araştırma konusudur. Hematit partiküllerin morfolojilerini kontrol edebilmek için farklı yöntemler geliştirilmeye çalışılmıştır. Örneğin, Liu ve diğ. polietilen glikol (PEG), ferrik klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve yüzey aktif madde (surfactant) olarak setrimonyum bromid (CTAB) kullanarak nanopartikülleri yumuşak kalıplı rota ile mekiğe benzer şekilli $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sentezlemişlerdir [130]. Buna ek olarak, nanowire [131], nanorod [132], nanotüp [133], elips-şekilli [134] ve altıgen pramit sütun [124] gibi nanoyapılarda üretilmiştir.

2.5.2.3 Magnetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Manyetik malzemelerin boyutu nanoboyuta inerken, manyetik özelliklerinde meydana gelen değişimler, yıllardır bilinen malzemelerin tekrar incelenmesine neden olmuştur. Böylece bu tip malzemelerin daha farklı alanlarda etkin olmalarını sağlamıştır. Manyetik nanopartiküller ferroakışkanlarda, manyetik kayıt bandında, esnek disk kayıt araçlarında aktif bir eleman olarak özellikle de biomedikal malzemelerde ve katalizörlerde kullanılmaktadır. Buna ek olarak, nanoboyutta manyetik tanelerin montajında, sert disk kayıt araçları oluştururken, kalıcı mıknatıslarda, nanokristal yumuşak malzemelerde de kullanılmaktadır. Birbirinden tamamen farklı bu teknolojik uygulamalar birçok araştırmanın odak noktası olmuş fakat sadece bununlada sınırlı kalmamış, malzeme fiziği, jeoloji, biyoloji ve eczacılık alanlarında da araştırmalar yapılmaktadır [135-137].

Magnetit ve maghemit gibi manyetik demir oksitlerin superparamanyetik davranışı bu uygulamaları daha ilginç kılmaktadır. Biyomedikal uygulamalarda manyetik partiküllerin oda sıcaklığında superparamanyetik davranış sergilemesi tercih edilmektedir çünkü manyetik alan kaldırıldıktan sonra manyetizmin devam etmemesi istenir [137]. Bu iki malzeme diğerlerine nazaran yüksek manyetik doyum, yüksek manyetik suseptibilite, biyouyumluluk ve cobalt, demir ve nikel gibi diğer manyetik geçiş metallerine kıyasla oksidasyona karşı daha az duyarlıdır [136,137]. Kimyasal ve ısı kararlılığı, sertliği, toksit olmayışı ile birlikte biyouyumluluk ve yüksek doyum manyetik moment ($M_s=90 \text{ emu/g}$) [137] özellikleri magnetit ve maghemiti

diğer manyetik partiküller arasında biyomedikal uygulamalarda en çok kullanılan malzeme yapmıştır.

Magnetit birçok kimyasal metodla üretilir: demir tuzlarının çökmesi, sol jel, sonokimyasal metot, hidrotermal reaksiyonlar, başlangıç malzemesinin hidrolizi ve termolizi, aerosol piroliz, oksidasyon, elektrodposition, sınırlandırılmış ortamlardaki tepkimeler (vesikül, lipozom, mikroemülsiyon), elektrospinning [137].

3. DÜŞEY KONUMLANDIRILMIŞ DENEY DÜZENEGİ

3.1 Giriş

Partikül üretimi için öncelikle spreyl piroliz yöntemine dayalı düşey konumlandırılmış deney düzeneği tasarlanmıştır. Geliştirilen düzenekteki problemler ile bor karbür üretimindeki zorluklardan kaynaklanan problemleri ayırmak zor olacağı için öncelikle üretimi daha kolay ancak teknolojik açıdan kıymetli olan çinko oksit partikülleri üretilmeye çalışılmıştır. Çinko oksit, oksit esaslı seramik olduğu için sistemde taşıyıcı gaz olarak inert gaz kullanımının zorunlu olmaması yerine havada kullanılabilmesi, bor karbürle kıyasla daha düşük sıcaklıkta üretilebilmesi sayesinde tasarlanan deney düzeneğinin test edilmesinde ve düzeneğe kaynaklanan problemlerin anlaşılmasında kolaylık sağlayacağı düşünülmüştür. Deneyler sonunda elde edilen partiküllerin karakterizasyon sonuçları değerlendirilerek düzeneğe değişikliklere gidilmiş ve deney parametrelerinde optimizasyonlar yapılmıştır. Optimize edilmiş düzeneğe kullanılarak bor karbür partiküllerin üretimi de denenmiştir.

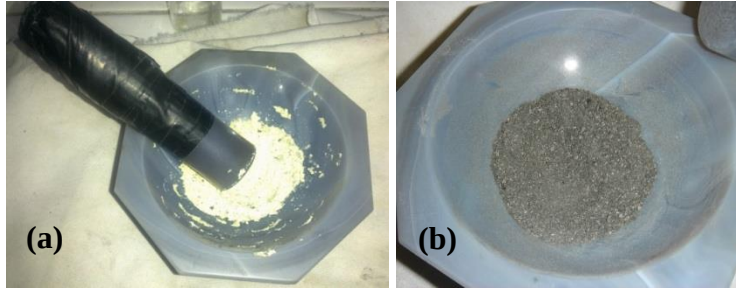
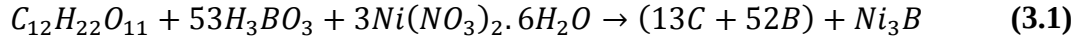
3.2 Deneysel Yöntem

3.2.1 Malzemeler

ZnO sentezinde başlangıç malzemesinde, çinko kaynağı olarak çinko nitrat hekza hidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Çözeltinin konsantrasyonu 2.75 mol/L olacak şekilde metanol kullanılarak ayarlanmıştır. Homojen karışım elde edinceye kadar çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Bor karbür üretiminde, bor kaynağı olarak kullanılan 3.375 gr borik asit (H_3BO_3), elde edilen tecrübeler ışığında 25 mL metanolde çözölmüştür. Karbon kaynağı olarak kullanılan 4.44 gr şeker (sükroz, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 4.5 mL saf su içinde çözölmüştür. Tao X. ve diğ. [138] bor karbürün yüksek üretim sıcaklığını düşörebilmek için katalizör etkisinden dolayı nikeli (nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bileşiğı şeklinde kullanmıştır. Nikel nitrat miktarı denklem (3.1)' de verilen bileşim

oranları esas alınarak ayarlanmış ve borik asit çözeltisine eklenmiştir. Bor-nikel ve karbon esaslı çözeltiler ayrı ayrı karıştırılır sonra birleştirilip homojen bir karışım elde edilinceye kadar manyetik karıştırıcı yardımıyla iyice karıştırılarak başlangıç malzemesi oluşturulur.

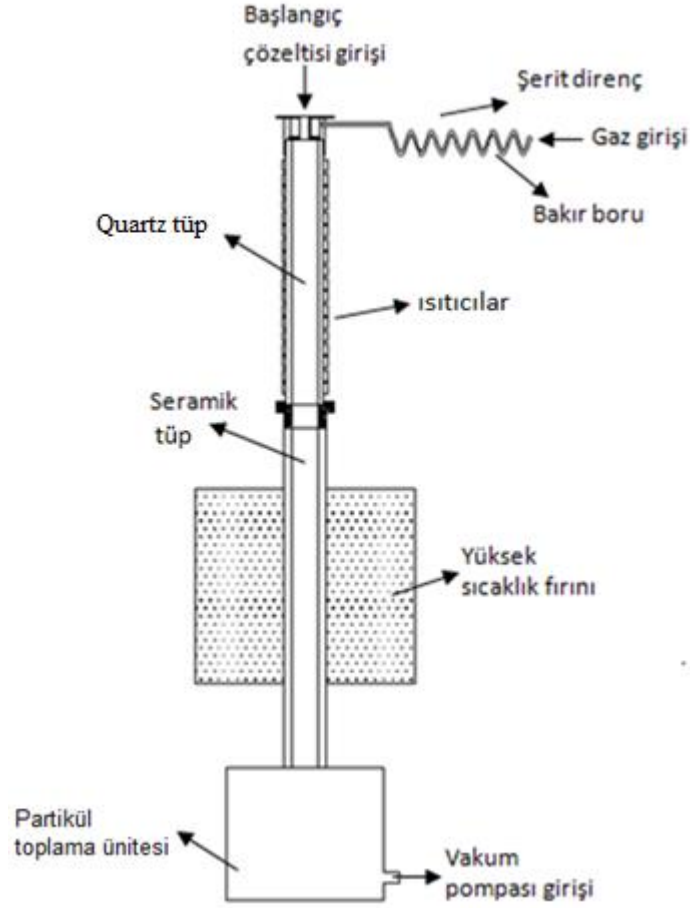


Şekil 3.1 : a) Çinko ve b) bor esaslı kontrol numunesi.

Sprey piroliz yöntemiyle elde edilen partiküllerin özellikle sıcaklığa bağlı olarak bileşimlerinin karşılaştırmasının yapılabilmesi için kontrol numuneleri hazırlanmıştır. Bu amaçla başlangıç çözeltisi elektrikli ısıtıcı üzerinde 70°C’ de buharlaştırılıp katılaştırılmıştır. Sonrasında yüksek sıcaklığa dayanıklı seramik kaplara alınıp yüksek sıcaklık fırını kullanılarak piroliz sıcaklığına ve işlem süresince kullanılan taşıyıcı gaza bağlı olarak 1 saat boyunca ısıl işleme tabii tutulmuştur. Isıl işlem sonrasında elde edilen katı partiküller havan yardımıyla öğütülüp toz haline getirilmiştir (Şekil 3.1). Böylece kontrol numuneleri hazır hale getirilmiştir.

3.2.2 Düşey deney tesisatı

Atomizasyon ünitesi, reaktör ve partikül toplama ünitesi olmak üzere 3 ana kısımdan oluşmaktadır. Şekil 3.2’ de tasarlanan sprej piroliz ünitesinin şematik diyagramı verilmiştir.



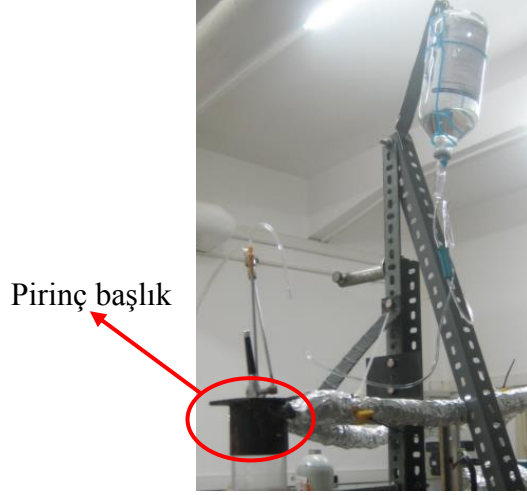
Şekil 3.2 : Düşey konumlandırılmış spreyl piroliz ünitesinin şematik diyagramı.

Şekil 3.3’ te görüldüğü üzere atomizör olarak air brush olarak bilinen iki akışkanlı nebülizör kullanıldı. Düzeneğe adapte edebilmek için gaz girişi ve sıvı besleme mekanizmasında sistemin çalışmasına uygun olacak şekilde bazı tasarım değişiklikleri yapılmıştır.



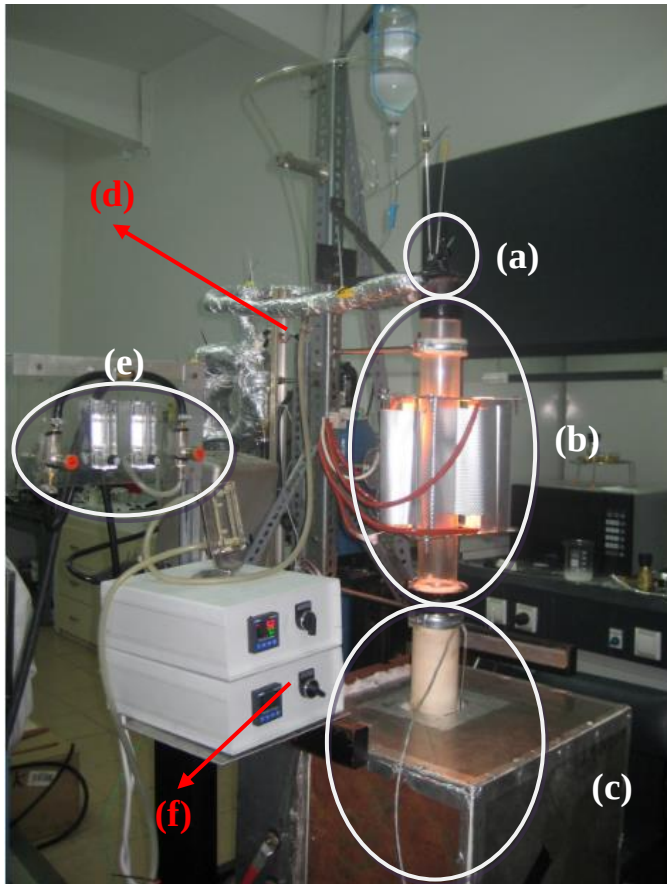
Şekil 3.3 : Seçilen iki akışkanlı nebülizör.

Başlangıç malzemesinin sisteme sürekli beslemesini sağlamak için serum şişesi başlangıç malzemesiyle doldurulmuş ve nebülizöre bağlanmıştır (Şekil 3.4). Bu pratik yaklaşımla sisteme yeterli besleme hacmi ve ayarlanabilir akış hızı sağlandı.



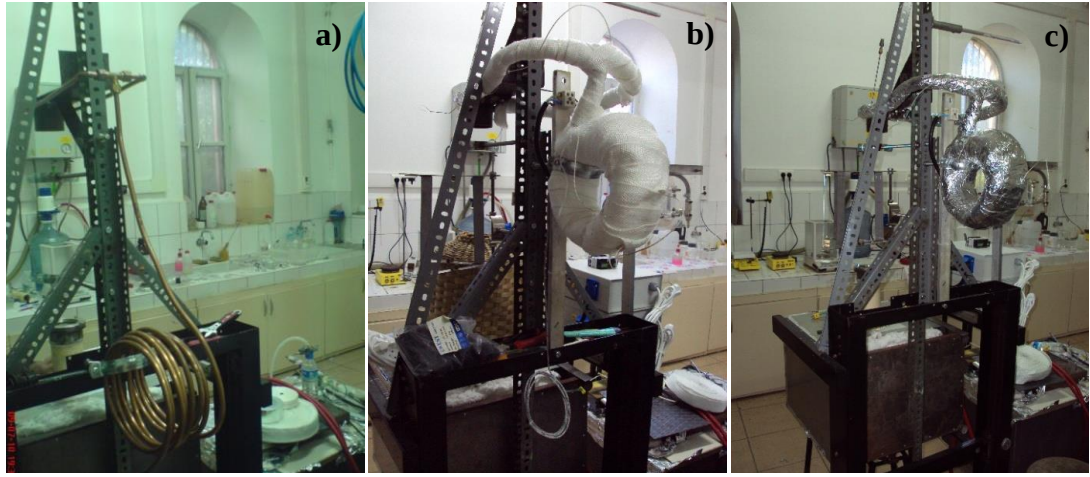
Şekil 3.4 : Başlangıç malzemesinin beslemesi.

Şekil 3.5’ te verilen düşey deney düzeneğinin fotoğrafında işaretlenen bölümler sırasıyla a) atomizör, (b) 3 tane yüksek güçte lamba ile ısıtılan quartz tüp, (c) seramik tüp fırın, (d) içinden taşıyıcı gazın geçtiği izole edilmiş bakır boru, (e) nebülizör ve taşıyıcı gaz için debi ölçer, (f) cam tüpün ve taşıyıcı gazın sıcaklığını kontrol etmek için kontrolörlerdir.



Şekil 3.5 : Düşey deney düzeneği.

Taşıyıcı gaz, sisteme girmeden önce bakır borunun (Şekil 3.6-a) içinden geçmektedir. Etrafı dirençlerle sarılı olan bakır borunun içinden taşıyıcı gaz akarken sıcaklığı artırılır. Borunun boyu sistem girişinde taşıyıcı gazın sıcaklığı 150°C olacak şekilde hesaplanarak ayarlanmıştır. Şekil 3.6 (b-c)' de görüldüğü üzere direncin dış yüzeyi de izolasyonla iyice kapatılmıştır. Ayrıca yalıtımlı olan bu bakır borunun çeşitli yerlerine termoelemanlar yerleştirilerek farklı noktalardan sıcaklık ölçümü yapılabilmekte böylece istenilen sıcaklığın sağlanıp sağlanmadığı kontrol edilmektedir.



Şekil 3.6 : Taşıyıcı gazın içinden geçtiği bakır boru: (a) kaplanmamış, (b) direç ve izolasyonla sarılmış, (c) son görünüş.

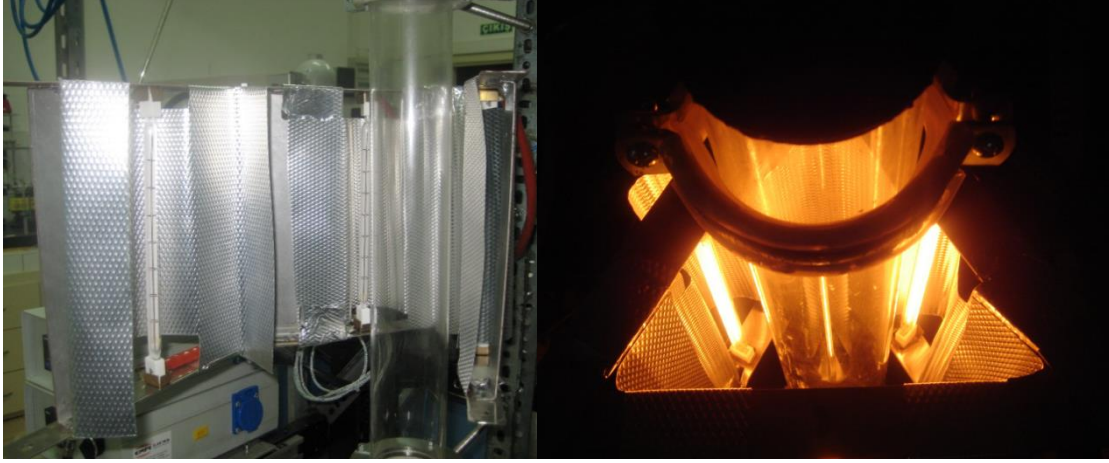
Nebülizörü tüplü sistemin girişine bağlayabilmek için quartz tüpe monte edilmiş olan bir pirinç başlık tasarlanmıştır. Pirinç başlığın içi, yani taşıyıcı gazın geçiş yolu, cam kürecikler ile doldurulmuştur. Böylece taşıyıcı gazın tüplü sisteme alan boyunca düzgün bir akışla girişi sağlanmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 : Pirinç başlık.

Taşıyıcı gaz ve atomizör için kullanılan gaz eğer hava olursa kompresör yardımıyla basınçlandırılmaktadır. Aerosol reaksiyon bölgesine quartz tüp vasıtasıyla taşıyıcı gaz akışıyla taşınmaktadır. Gazların debisi ise debimetreler ile ayarlanır.

Quartz tüpün çevresine çubuk şeklinde 3 adet (3x750W) yüksek performans lambalar yerleştirilmiştir (Şekil 3.8). Partikül sentezi süresince taşıyıcı gaz ile birlikte akan damlacıklarda kurutma adımını gerçekleştirebilmek için bu lambalar kullanılmıştır.



Şekil 3.8 : Yüksek güçteki lambalar.

Reaktör olarak seramik tüplü (Al_2O_3) yüksek sıcaklık fırını kullanıldı. Alümina tüpün iç çapı 5 cm, uzunluğu 65 cm' dir. İşlem süresince tüp fırının sıcaklığı istenilen piroliz sıcaklığına bağlı olarak ayarlanır.

Sistem tabanında bulunan flanştan ve içerisinde saf su bulunan nuçe erleninden (Şekil 3.9) partiküller toplanmıştır. Tüp fırın tabanında bulunan flanştan çıkan sıcak gaz ve partikül karışımı boru vasıtasıyla saf su içerisine yönlendirilmiştir. Böylece fırın tabanında flanşta birikmeyen diğer partiküllerde nuçe erleninde suyun içerisinde yakalanabilmektedir. Reaksiyonlar sonucunda oluşan gazlar ise boru vasıtasıyla çeker ocağa verilerek ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Deneyler sonunda nuçe erleninde saf suyun içinde biriken partiküller filtre kağıdıyla süzülüp kurutularak toplanmıştır. Reaksiyonlar sonucunda oluşan gaz ise yine boru vasıtasıyla çeker ocağa verilerek uzaklaştırılmaktadır.



Şekil 3.9 : Partiküllerin toplandığı nuçe erleni.

Çinko oksit üretiminde reaktör sıcaklığı 600, 800, 1000 ve 1200°C olmak üzere 4 farklı sıcaklığa ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 2.5 bar basınçta, 4 L/dak debide hava kullanılmıştır. Atomizördeki havanın debisi 3 L/dak olacak şekilde ayrı debimetreler vasıtasıyla ayarlanır. Başlangıç malzemesinin debisi ~0.0012 L/dak’ dır.

Sistemin izin verdiği sıcaklığın 1200°C olması ve bu sıcaklıkta B₄C üretilmemesinden dolayı Tao ve diğ. [138] iddia ettiği gibi nikeli katalizör olarak kullanarak daha düşük sıcaklıkta B₄C üretilmesi hedeflenmiştir. Piroliz sıcaklığı olarak 1100°C seçilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak 2.5 bar basınç, 4 L/dak debide yüksek saflıkta argon gazı kullanılmıştır. Atomizördeki argon gazının debisi 3 L/dak olacak şekilde ayrı debimetreler vasıtasıyla ayarlanır. Başlangıç malzemesinin debisi ~0.0012 L/dak’ dır.

Şekil 3.5’ te verilen düşey deney düzeneği ile yapılan deneylerin sonuçlarında elde edilen partiküllerin karakterizasyonu doğrultusunda deney tesisatında değişiklikler yapılmıştır. Yeni deney tesisatının fotoğrafı Şekil 3.10’ da bulunmaktadır. Yüksek güçteki lambalar ile quartz tüpün ışıma etkisiyle ısıtılamadığı farkedilmiştir. Bundan dolayı quartz tüp seramik tüple değiştirilmiştir. Sistemde oluşabilecek gaz sızıntısına engel olmak için daha iyi sızdırmazlık sağlanmıştır. Düşük taşıyıcı gaz debisi (2 L/dak) kullanımıyla da damlacıkların/partiküllerin sistemde tüp boyunca (sprey çıkışından toplama ünitesine kadar) yolculuk süresi artırılmıştır. Böylece damlacıkların/partiküllerin tepkime için ihtiyaç duyulan sıcaklıklara ulaşma ihtimalleri artırılmıştır.

Tüp içindeki ısınan gazın yoğunluk azalmasından dolayı yukarı doğru hareket etmekte düzeneğin çıkışındaki gaz debisi az olmakta bunun için sistem çıkışı vakum pompasına bağlanmıştır. Ancak 0,94 bar vakum basıncı sağlanabilmiştir.



Şekil 3.10 : Revizyon yapılmış düşey deney tesisatı.

Çinkonun başka bileşikler değilde oksit oluşturma ihtimalini artırmak için sistemde taşıyıcı gaz olarak hava yerine oksijen denenmiştir. Ancak başlangıç çözeltisinde bulunan metanol oksijenle buluştuğunda patlamalı, alevli yanmaların gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise spreyle sisteme püskürtülen damlacıkların içerisindeki metanol ve ortamdaki oksijen oranının patlayıcı/ani tutuşucu bir etki göstermiştir. Bu da deneylerin güvenli bir şekilde sürdürülmesinde olumsuz etkisi olmuştur. Fakat oksijenin havaya göre çok daha yüksek oksitleyici etkisi özellikle tüp içerisinde çinko oksit oluşumunu çok daha kolaylaştıracağı düşüncesiyle taşıyıcı gaz olarak kullanımı için değişik konfigürasyonlar üzerinde durulmuştur. Bu doğrultuda çinko nitrat metanol yerine saf suda çözülerek başlangıç çözeltisi hazırlanmıştır.

İkinci olarak, önceki deneylerde olduğu gibi taşıyıcı gaz olarak hava kullanılmasına devam edilmiş bu sayede metanol/hava karışımının patlayıcı/ani yanıcı özellik göstermemesi, deneylerin güvenli bir şekilde sürdürülmesi sağlanmıştır.

3.2.3 Malzeme karakterizasyonu

Elde edilen partiküllerin faz yapıları X-ışınları difraksiyon (Panalytical type X-Pert Pro diffractometer) cihazı ile analiz edilmiştir. 45 kV ve 40 mA' de Cu-K α radyasyonu ($\lambda = 1.5406$ nm) üretilmiş ve 0.026°/s hızla 20° ile 70° arası difraksiyon açısında taramıştır. Tarama boyunca difraksiyon sinyal yoğunluğu X-Pert HighScore Plus yazılımı kullanılarak görüntülenip, işlenmiştir.

Sentezlenen partiküllerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (Zeiss EVO/MA10) kullanılarak incelenmiştir.

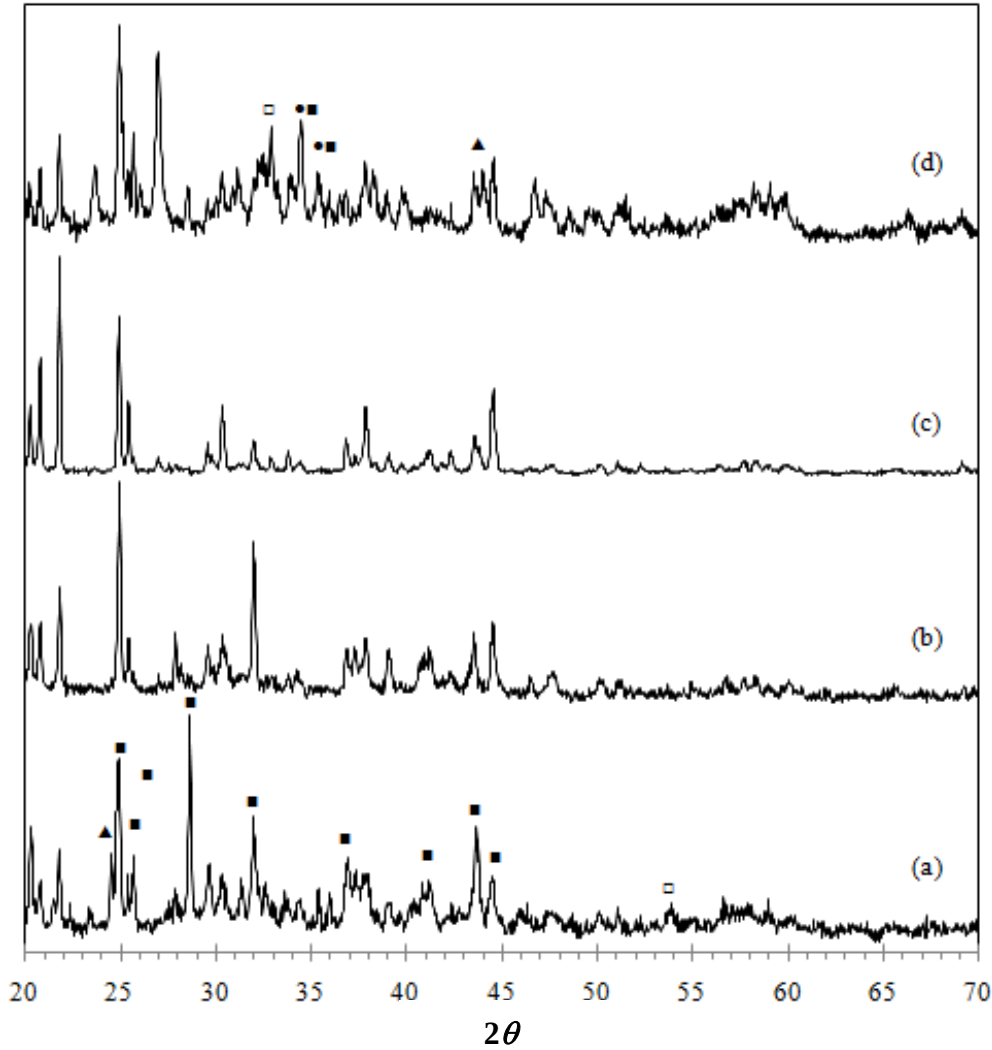
3.3 Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Farklı fırın sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler sonunda fırın alt kapığında toplanan partiküller Şekil 3.11' de görülmektedir.



Şekil 3.11 : Düşey sprej piroliz düzeneğiyle farklı fırın sıcaklıklarında alt kapakta toplanan partiküllerin görüntüleri a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C, d) 1200°C.

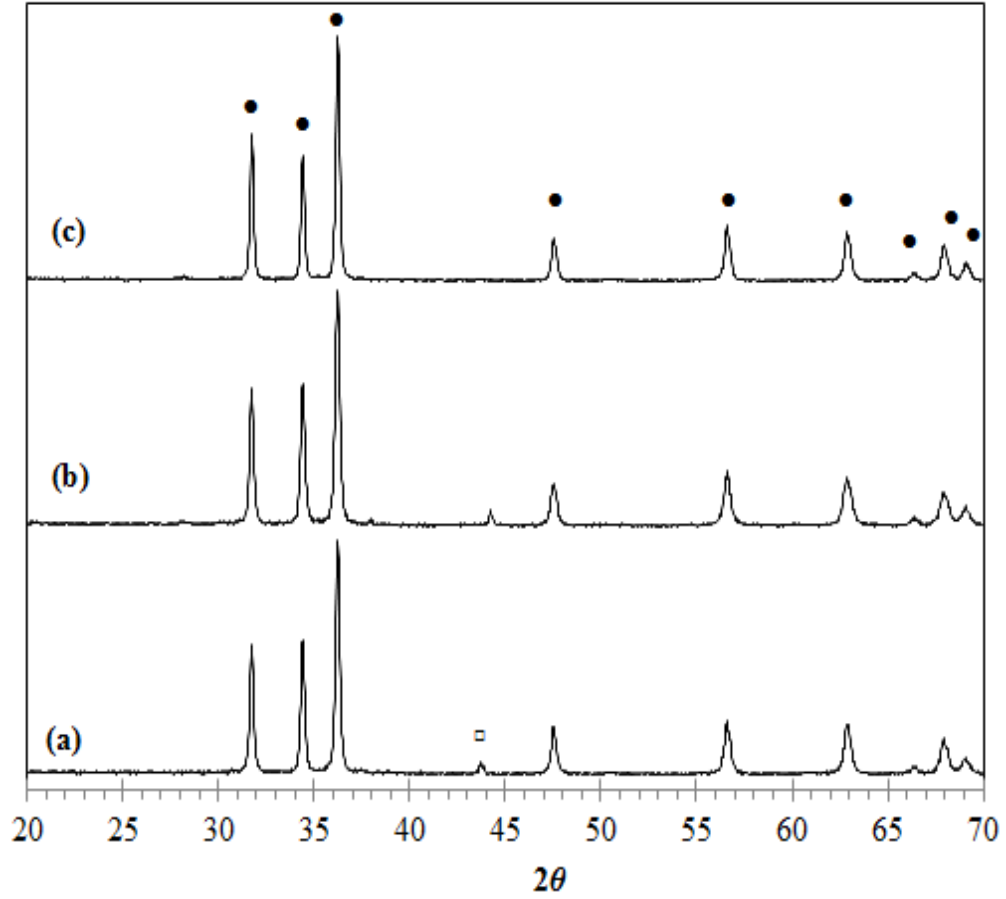
Sprey piroliz yöntemiyle sentezlenen partiküllerin XRD paternleri Şekil 3.12’ de verilmiştir.



Şekil 3.12 : Düşey spre piroliz düzeneğiyle farklı sıcaklıklarda hazırlanan partiküllerin XRD grafiği: a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C, d) 1200°C. (■) $\text{Zn(OH)(NO}_3\text{)(H}_2\text{O)}$, (□) $\text{Zn(CO}_3\text{)}$, (▲) C.

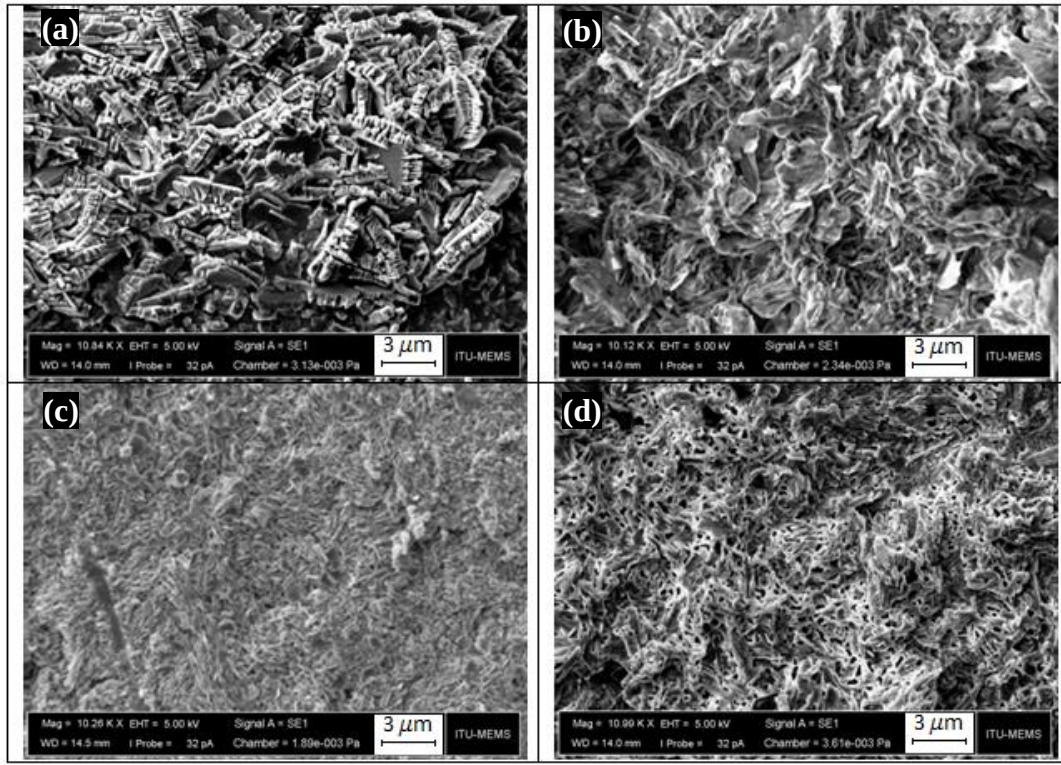
Sprey piroliz yöntemiyle üretilen partiküllerin XRD paternleri incelendiğinde ZnO piklerine rastlanmamış dolayısıyla ZnO üretilmemiş ancak çinko esaslı bileşikler (çinko hidroksit nitrat hidrat $\text{Zn(OH)(NO}_3\text{)(H}_2\text{O)}$, smithsonit $\text{Zn(CO}_3\text{)})$ elde edilmiştir (Şekil 3.12). Ancak seramik yapısı oluşturulamamıştır.

Çinko esaslı kontrol numunelerinin XRD paternleri ise Şekil 3.13’ te verilmiştir. Kontrol numunelerinde çinko oksitin karakteristik pikleri görülmektedir dolayısıyla her sıcaklıkta ZnO üretilebilmiştir.



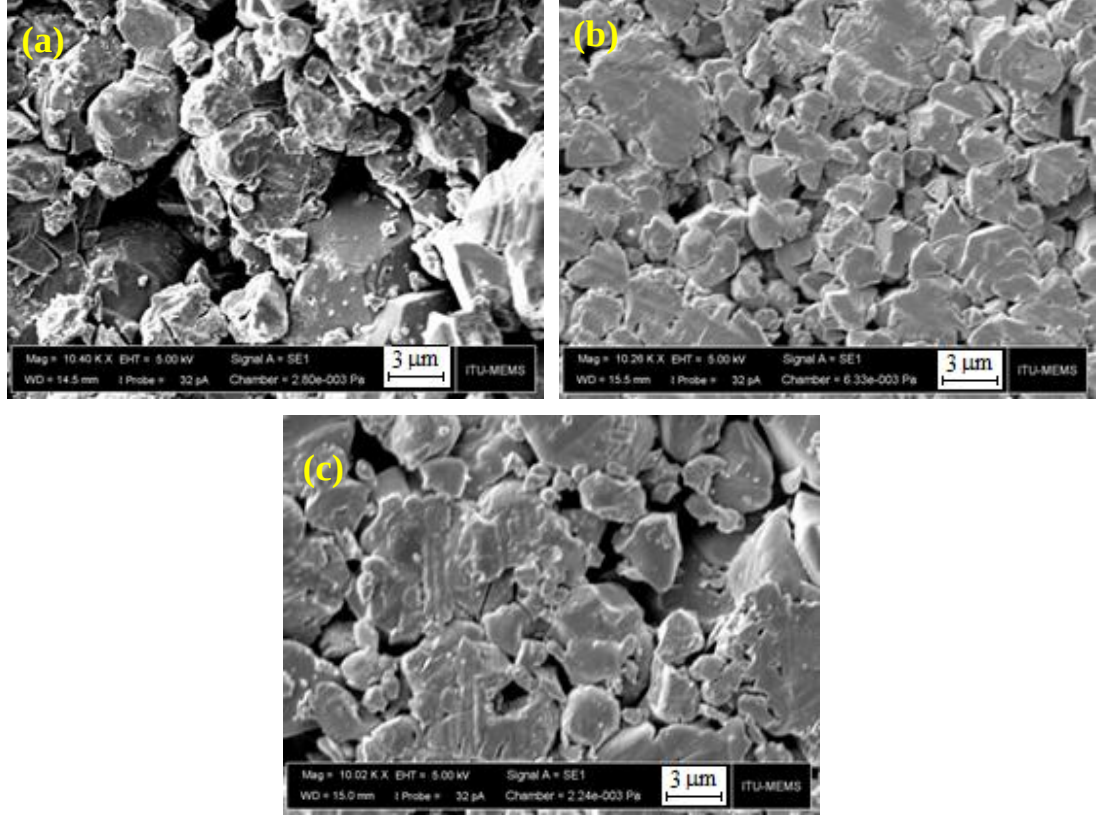
Şekil 3.13 : Farklı sıcaklıklarda elde edilen Zn esaslı kontrol numunelerinin XRD grafiği: (a) 600°C, (b) 800°C, (c) 1000°C. (●) ZnO; (□) C.

Partikül karakterizasyonunda şekil ve boyut iki temel bakış açısidir. Şekil 3.14' te verilen spreylizle elde edilen çinko esaslı partiküllerin SEM görüntüleri incelendiğinde bir çeşit tuzların oluşturduğu karmaşık yapılardan oluşmaktadır. Geometrilere lif şeklinde ve her bir numune kendi içinde dar boyut dağılımına sahiptir.



Şekil 3.14 : Düşey spreyl piroliz düzeneğiyle farklı fırın sıcaklıklarında hazırlanan partiküllerin SEM görüntüleri: a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C, d)1200°C.

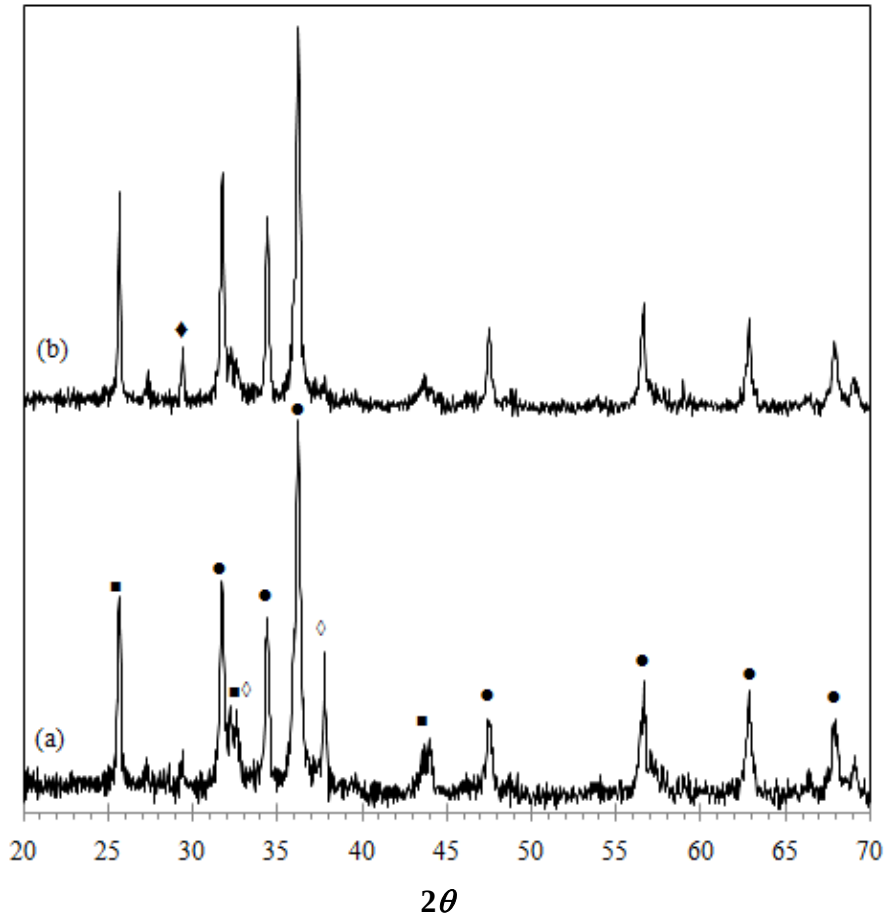
Kontrol numunelerinin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 3.15) partiküllerin küresel olmayan, kaba taneli yapılar olduğu görülmektedir. Ancak bu taneler XRD sonuçlarında (Şekil 3.13) da verildiği üzere ZnO faz yapısındadır. Reaksiyon sıcaklığının artışıyla beraber partiküller arası difüzyon sonucunda partikül boyutları artmıştır. Ortalama partikül boyutu 600°C’ de yaklaşık olarak 3µm, 800°C’ de 3.2µm, 1000°C’ de 5µm’ dir.



Şekil 3.15 : Farklı sıcaklıklarda elde edilen Zn esaslı kontrol numunelerinin SEM görüşleri: a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C.

Çinko esaslı numunelerde çinko oksit elde edilememesi sebebinin damlacıkların yeterli süre ve gerekli sıcaklığa maruz kalmamasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple ayrıntıları Bölüm 3.2.2’ de bulunan deney düzeneğinde değişiklikler yapılmıştır. Tasarım değişikliği yapılan düşey deney düzeneği kullanılarak iki farklı deneysel çalışma yapılmıştır: i) taşıyıcı gaz hava, başlangıç malzemesinde çözücü olarak metanol kullanımı, ii) taşıyıcı gaz oksijen, başlangıç malzemesinde çözücü olarak su kullanımı. Bu son iki çalışmanın XRD grafiği Şekil 3.16’ da verilmiştir.

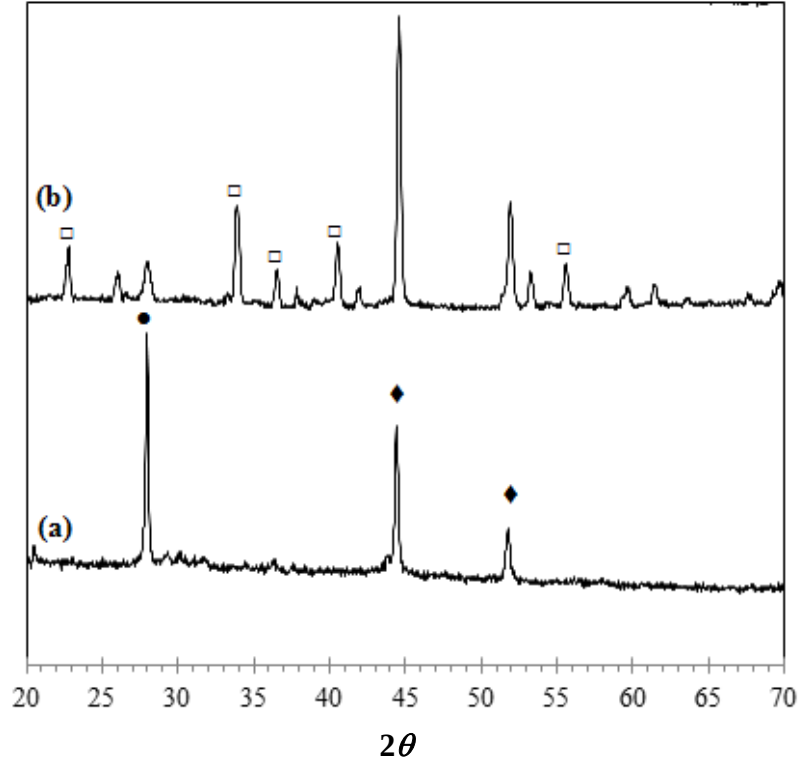
XRD sonuçlarına göre her iki numunede de çinko oksitin karakteristik pikleri görülmüştür. Ancak yapı tamamen çinko oksite dönüşmemiş, nitrat esaslı oksit dışı çinko bileşiklerinin varlığı gözlemlenmiştir. Çözücü olarak metanol kullanılan numunede çinko nitrat hidroksit ($\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$) ve çinko hidroksit ($\text{Zn}(\text{OH})_2$); çözücü olarak su kullanılan numunede ise çinko nitrat hidroksit ve çinko nitrat hidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bulunmaktadır.



Şekil 3.16 : Revize yapılmış düşey düzeneikle farklı şartlarda hazırlanan Zn esaslı numunelerin XRD grafiği: a) hava+metanol, (b) O₂+su. (●) ZnO, (■) Zn₃(OH)₄(NO₃)₂, (◊) Zn(OH)₂, (◆)Zn(NO₃)₂.6H₂O.

Yapının tamamen oksite dönüşmemesinin sebebi düşey konumlandırılan yüksek sıcaklık fırınında gerçekleşen karmaşık gaz akışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şöyle ki, düşey konumlandırılmış bir fırın sadece yalın bir şekilde çalıştırılsa bile doğal taşınımından dolayı bir çeşit pompa gibi çalışıp aşağıda ısınan gazın yukarı doğru hareket etmesi bu şekilde sürekli bir akışa sebep olması söz konusudur. Benzer ısı hareketlerinin bizim tasarladığımız sistemde de olduğu hatta vakum pompası kullanılmaması durumunda yukarıdan gönderilen taşıyıcı gazın çıkışa hangi oranda ulaştığı ciddi bir problem teşkil ettiği gözlemlenmiştir. Bu karmaşık hareketlerin teorideki gibi spray damlacıklarının stabil bir yörünge ile kesintisiz bir şekilde fırın çıkışına ulaşmalarına engellediği fikri oluşmuştur. Normal şartlarda kontrol numunelerinde 600°C’ de bile çinko oksit oluşumu gözlenmesine rağmen 1200°C’ de yapılan deneylerde tamamen oluşmaması bu sonuca bağlanmıştır.

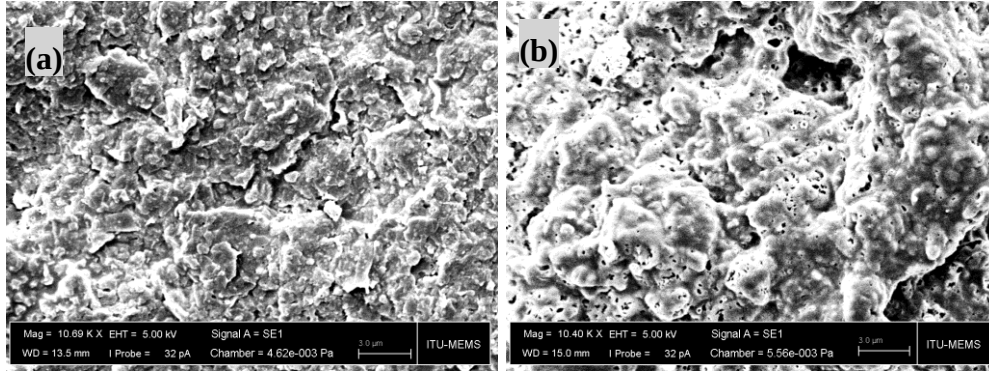
Nikeli katalizör olarak kullanarak bor esaslı başlangıç malzemesi ile spreylendirme yöntemiyle elde edilen partiküllerin XRD grafiği Şekil 3.17 (a)'da, kontrol numunesinin XRD grafiği ise Şekil 3.17 (b)'de verilmiştir.



Şekil 3.17 : Bor esaslı (a) düşey spreylendirme düzeneğiyle hazırlanan, (b) kontrol numunelerin XRD grafiği. (●) B_2O_3 ; (◆) Ni; (□) Nikel borat ($Ni_3(BO_3)_2$).

Spreylendirme yöntemiyle üretilen partiküllerin XRD analizinde bor oksit (B_2O_3) ve katalizör etkisi için başlangıç çözeltisine katılan nikel nitrattan gelen elemental nikelin pikleri görülmüştür (Şekil 3.17(a)). Nikelin bor karbür üretim sıcaklığını düşürmediği ve işlem sıcaklığı olan $1100^{\circ}C$ 'nin tepkimeler için yeterli olmadığı anlaşılmıştır. Şu anda kullanılan fırın max. kapasitede çalıştığından dolayı daha yüksek sıcaklıklarda deney yapılamamıştır. Başlangıç malzemesinin içine bor kaynağı olarak eklenen bor oksit tepkimeye girmeden çıkmıştır. Elde edilen tozun siyah rengi ise karbonun yanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kontrol numunesiyle de yetersiz işlem sıcaklığı bir kez daha ispatlanmış B_4C piklerine rastlanmamıştır (Şekil 3.17(b)). Kontrol numunesinde elemental nikelin yanında fazla miktarda nikel borat oluşumu ve tepkimeye girmeyen az miktarda bor oksitin ise aynı şekilde sistemden çıktığı gözlemlenmiştir.

Nikeli katalizör olarak kullanarak bor esaslı başlangıç malzemesi ile spreylendirilme yöntemiyle elde edilen partiküllerin SEM görüntüleri Şekil 3.18 (a)'da, kontrol numunesinin SEM görüntüleri ise Şekil 3.18 (b)'de verilmiştir.



Şekil 3.18 : Bor esaslı (a) düşey spreylendirilme düzeneğiyle hazırlanan, (b) kontrol numunelerin SEM görüntüleri.

Bor esaslı numunelerin SEM görüntüleri (Şekil 3.18) incelendiğinde numunelerin birbiri içinde düzenli bir partikül morfolojine sahip olmadığı görülmüştür. Deney sıcaklığının yeterli olmamasından dolayı bor karbür üretilmemiş ve istenilen partikül morfolojileri de elde edilememiştir.

Özellikle tüplü sistemin düşey konumlandırılmasından dolayı oluştuğu düşünülen karmaşık ısı akışın, sistemin yatay konumlandırılması ile aşılabilmektedir. Bundan dolayı yatay konumlandırılmış yeni deney düzeneği tasarlanmış, partikül üretimine yeni düzenele devam edilmiştir.

4. YATAY KONUMLANDIRILMIŞ DENEY DÜZENEGİ

4.1 Giriş

Düşey sistemde zorlanmış ve doğal taşınım birlikte yer almaktadır. Akış hızları küçük ve kaldırma kuvvetleri büyük olduğundan dışarıdan zorlanan akış ile kıyaslanabilir bir ikinci akış oluşmaktadır. Kaldırma, akışkan içindeki yoğunluk gradyanı ile yoğunlukla orantılı bir gövde kuvvetinin birlikte olmaları sonucu doğmaktadır [139]. Kullandığımız düşey deney düzeneğinde gövde kuvveti yer çekimi kuvvetidir ve yoğunluk gradyanını ortaya çıkaran durum ise yüksek sıcaklık gradyanına bağlı yoğunluk farklılığıdır. Sistemin alt tarafında fırın bulunmasından dolayı sıcaklık üst taraflardan daha yüksektir ve bu nedenle yoğunluk yerçekimi kuvvetinin yönünde azalmaktadır. Sıcaklık farkı çok yüksek olduğu için kaldırma kuvvetleri sürtünme kuvvetlerinin engelleyici etkisini yenmeye başlar. Üst kısımdaki daha yoğun akışkan üzerine etkiyen yer çekimi kuvveti, alt bölümdeki daha hafif akışkan üzerine etkiyen kuvvetten büyük olduğu için tüp içinde dolaşım hareketi başlar.

Spren damlacıkları aşağı doğru hareket etmek isterken, doğal taşınımdan dolayı yukarı doğru hareket etmekte olan sıcak hava tarafından sürüklendiklerinden damlacık hareketleri tüp içinde sirkülasyon halinde kalır. Beklenen partiküller oluşturulamamaktadır.

4.2 Deneysel Yöntem

4.2.1 Malzemeler

ZnO sentezinde başlangıç malzemesinde, çinko kaynağı olarak çinko nitrat hekza hidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Çözeltinin konsantrasyonu 2.75 mol/L olacak şekilde metanol kullanılarak ayarlanmıştır. Homojen karışım elde edilinceye kadar çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Demir oksit üretiminde demir kaynağı için demir III nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Başlangıç malzemesinin bileşimine karar verirken demir III nitrat

farklı çözücülerde (etanol, metanol, aseton, su vb.) çözülmüş en yüksek çözünürlük metanolde sağlandığı için çözücü olarak metanol seçilmiştir (Şekil 4.1). Çözeltinin konsantrasyonu 1.28 mol/L olacak şekilde metanol kullanılarak ayarlanmıştır. Homojen karışım elde edilinceye kadar çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.



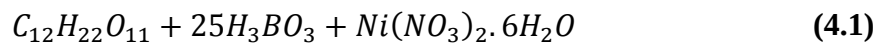
Şekil 4.1 : Demir esaslı başlangıç malzemesinin hazırlanması.

Bor esaslı partiküller için numune adlarının kısaltmaları Çizelge 4.1’ de verilmiştir. Bor esaslı partiküllerinin üretiminde öncelikle bor karbür (B_4C) üretilmeye çalışılmıştır. Bu aşamada başlangıç çözeltisinde bor kaynağı olarak kullanılan 3.375 gr borik asit (H_3BO_3) elde edilen tecrübeler ışığında 25 mL metanolde çözülmüştür. Ancak deneysel sonuçlarda verildiği üzere yoğun çözeltiden kaynaklı nozulde tıkanıklar oluşmuştur. Bundan dolayı başlangıç çözeltisinde kullanılan bor esaslı çözelti seyretilmiş, 3.375 gr borik asit 100 mL metanolde çözülmüştür. Karbon kaynağı olarak da saf su (4.5 mL) içinde çözülmüş 4.44 gr şeker (sükroz, $C_{12}H_{22}O_{11}$) kullanılmıştır. Başlangıç çözeltisinin bileşimi borikasit/sükroz mol oranı 4 olacak şekilde ayarlanmıştır. Homojen karışım elde edilinceye kadar çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Çizelge 4.1 : Bor esaslı partiküllerin kısaltmaları.

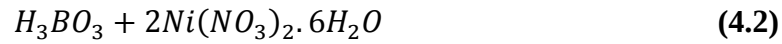
Numune	Kısaltma	Bileşim	Reaksiyon Sıcaklığı [°C]	Taşıyıcı Gaz
Borik asit ve şeker içeren başlangıç mlz. hazırlanan partikül	B-C_1100	$C_{12}H_{22}O_{11} + 4H_3BO_3$	1100°C	Argon
Borik asit ve şeker içeren başlangıç mlz. hazırlanan partikül	B-C_1550	$C_{12}H_{22}O_{11} + 4H_3BO_3$	1550°C	Argon
Borik asit, şeker ve nikel nitrat içeren başlangıç mlz. hazırlanan partikül	Ni-B-C_1230	$C_{12}H_{22}O_{11} + 25H_3BO_3 + Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1230°C	Argon
Borik asit ve nikel nitrat içeren başlangıç mlz. hazırlanan partikül	Ni-B_1230	$H_3BO_3 + 2Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1230°C	Argon
Borik asit başlangıç mlz. hazırlanan partikül	B-N-CH ₄ _1500	3.375gr H ₃ BO ₃ 100 mL CH ₃ OH	1500°C	Azot ve metan
Borik asit başlangıç mlz. hazırlanan partikül	B-N-H_1500	3.375gr H ₃ BO ₃ 100 mL CH ₃ OH	1500°C	Azot ve hidrojen

Tao X. ve diğ. [138] bor karbürün yüksek üretim sıcaklığını düşürebilmek için katalizör etkisinden dolayı nikeli, (Ni(NO₃)₂.6H₂O) bileşiği şeklinde kullanarak pamuk t-shirtleri template ve karbon kaynağı olarak kullanmış yaklaşık 1200°C’ de ısıtıl işlem sonrası B₄C nanotel/karbon mikrofiber hibrit yapısı ürettiklerini belirtmişlerdir. Tao X. ve diğ. [138] yaptığı gibi B₄C’ nin oluşum sıcaklığını düşürmek için nikelli yeni başlangıç çözeltisi hazırlanmıştır. Başlangıç malzemesinin bileşimi denklem (4.1)’ de verilen mol oranları esas alınarak oluşturulmuştur.



Sükroz saf suda, borik asit ise ayrı bir kapta metanol içinde çözülmüş sonrasında nikel nitrat bu karışıma eklenmiştir. Her iki çözelti homojen bir karışım elde edilinceye kadar manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmış böylece bor ve nikel esaslı başlangıç çözeltisi elde edilmiştir.

Bor karbürün üretim zorluğu bilinmesinde dolayı tasarlanan spreyl piroliz düzeneği kullanılarak bor esaslı farklı partiküllerinde üretimi denenmiştir. Öncelikle Ni_2B partiküllerinin üretimi amaçlanmıştır. Başlangıç çözeltisinin bileşimi denklem (4.2)' de verilen mol oranları esas alınarak oluşturulmuştur.



Denklem (4.2)' de verilen oranlarda borik asit metanol içinde çözülmüş sonrasında nikel nitrat bu karışıma eklenerek başlangıç çözeltisi oluşturulmuştur.

Son olarak bor nitrür (BN) partiküllerinin üretilmesi amaçlanmıştır. Başlangıç çözeltisi olarak metanolde çözülmüş borik asit kullanılmıştır. 3.375gr H_3BO_3 , 100 mL metanolde çözülmüş, homojen karışım elde edilinceye kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Çinko ve bor esaslı başlangıç çözeltileri ayrı ayrı $70^\circ C$ ' de elektrikli ısıtıcı üzerinde buharlaştırılıp katılaştırılmıştır. Sonrasında yüksek sıcaklığa dayanıklı seramik kaplara alınıp yüksek sıcaklık fırını kullanılarak piroliz sıcaklığına ve işlem süresince kullanılan taşıyıcı gaza bağlı olarak 1 saat boyunca ısıtılma işlemi tabii tutulmuştur. Böylece kontrol numuneleri oluşturulmuştur. Kontrol grubundan elde edilen numunelerin mikroyapısı ve morfolojisi spreyl piroliz yöntemiyle sentezlenen partiküller ile karşılaştırılmıştır.

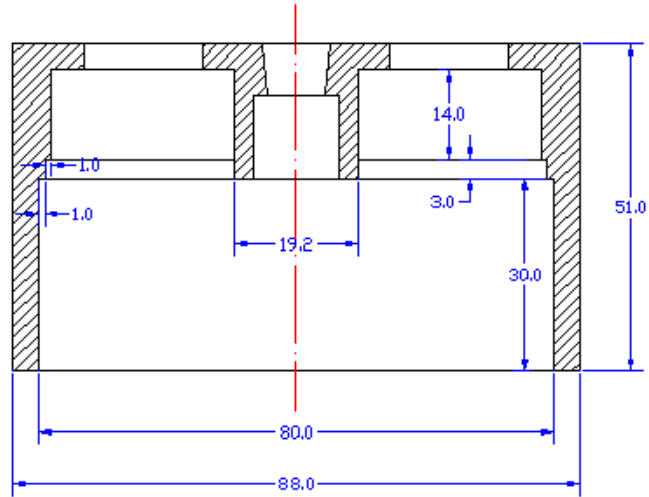
4.2.2 Yatay deney tesisatı

Kararsız gaz dolaşımı ve düşey konumlandırılan yüksek sıcaklık fırınının kapasitesinin $1200^\circ C$ olması, bor karbür üretimi için ihtiyaç duyulabilecek daha yüksek sıcaklıklara erişilebilmesini mümkün kılmamaktadır. Bunun için Şekil 4.2' de görüldüğü üzere max. $1600^\circ C$ kapasiteli yatay konumda çalışan yeni bir yüksek sıcaklık fırını temin edilmiştir.



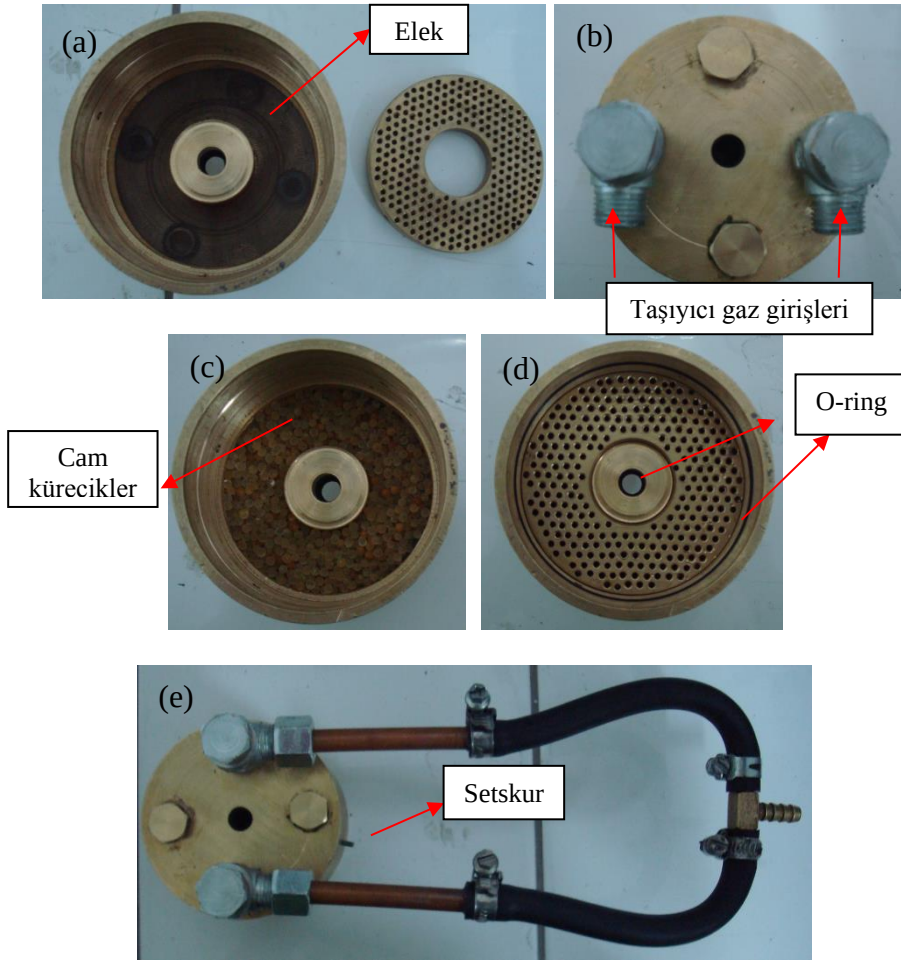
Şekil 4.2 : Yüksek sıcaklık fırını.

Sistemin girişinde bulunan, bir taraftan quartz tüpün diğer taraftan nozulün monte edildiği pirinç başlığın teknik resmi Şekil 4.3’ te bulunmaktadır.



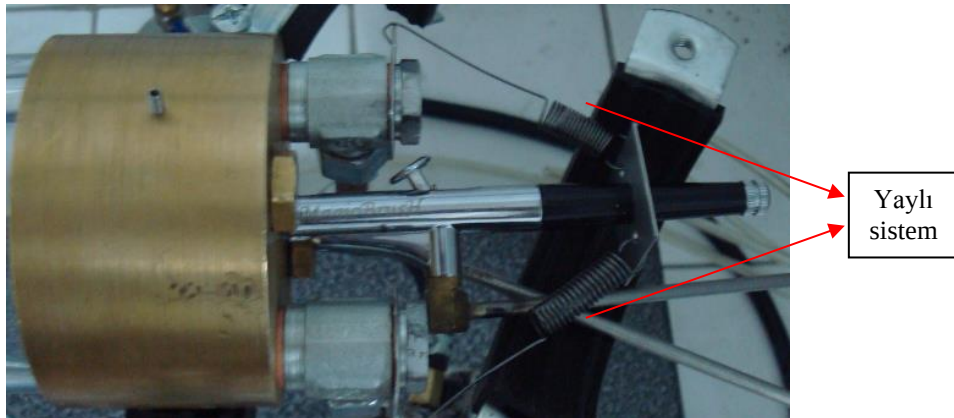
Şekil 4.3 : Pirinç başlığın teknik resmi.

Pirinç başlıktan iki yolla giriş yapan taşıyıcı gazın alan boyunca akışını sağlamak için başlık içine yerleştirilen cam küreciklerin (Şekil 4.4-c) gaz giriş yolunu kapatmaması için başlık tabanına elek (Şekil 4.4-a) yerleştirilmiştir. Eleğin üzerine bilyalar doldurulduktan sonra, 2 mm çapında deliklerin bulunduğu bir kapak cam bilyaların üzerine setskur yardımıyla kapatılmaktadır. Sızdırmazlığı sağlamak amacıyla başlığın quartz tüpe monte edildiği kısım ile nebulizörün giriş kısmına o-ring kanalları açılmış ve o-ringler yerleştirilmiştir.



Şekil 4.4 : (a) Montaj öncesi pirinç başlığın alttan ve (b) üstten görünüşü, (c) cam bilyalı pirinç başlık (d) montaj sonrası pirinç başlığın alttan ve (e) üstten görünüşü.

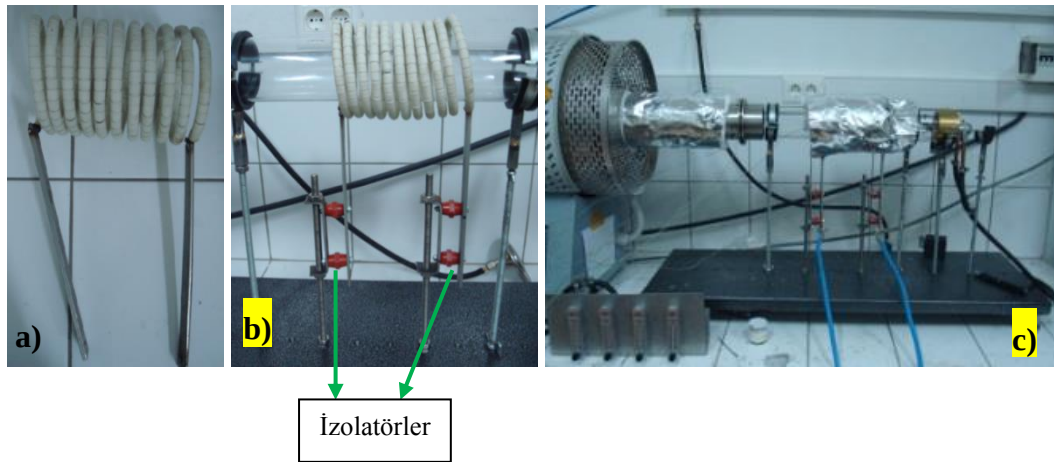
Taşıyıcı gazın sisteme girişi için başlıkta yapılan tasarım Şekil 4.4 (b) ve (e)' de görülmektedir. Gaz borusunu başlığa bağlayabilmek için bakır borulardan yararlanılmıştır.



Şekil 4.5 : Başlık nebulizör bağlantısı.

Gaz sızdırmazlığını sağlamak için nozulü başlığa yerleştirirken sadece o-ringler kullanılmamış yaylar ile de başlığa baskı oluşturulmuş, Şekil 4.5’ de görüldüğü üzere sıkı bir bağlantı elde edilmiştir.

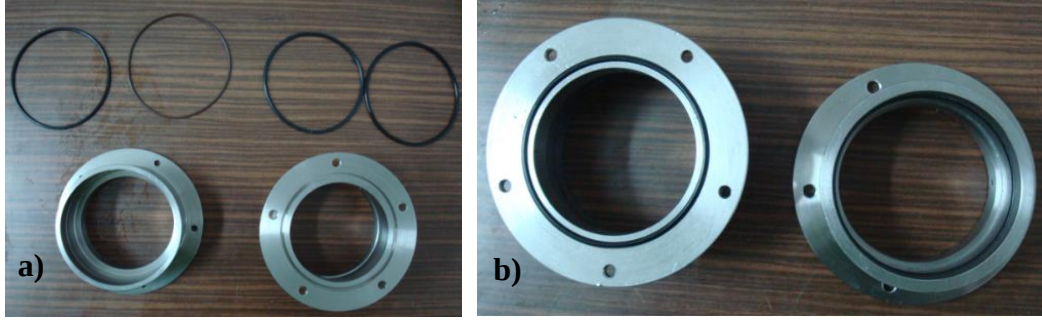
Sprey piroliz yönteminde çökelme aşaması quartz borunun etrafına direnç teller (rezistans) sarılarak gerçekleştirilmiş, bu sayede damlacıktaki çözücü burada buharlaşmaya başlayacaktır. Isıtıcı teller birbirlerinden ısıya dayanıklı porselen boncuklarla izole edilmiştir (Şekil 4.6-a). Tellerin ve fırın çıkışında açıkta kalan seramik tüpün dış yüzü cam yünü ile sarılarak taşınım yoluyla ortama olan ısı kaybı azaltılmıştır.



Şekil 4.6 : a) Rezistans, b) izolatör, c) sistem girişi.

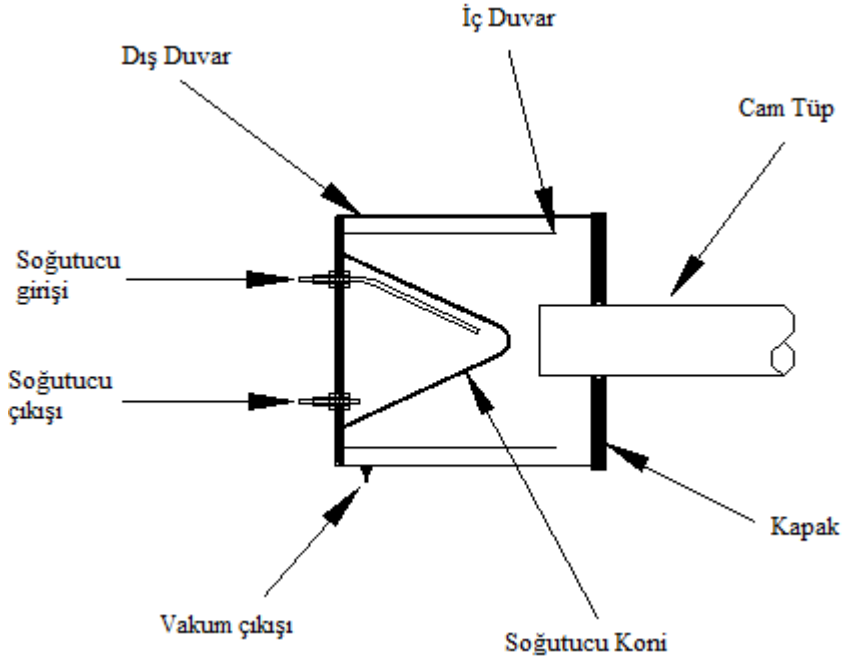
Isıtıcı teller quartz tüpün etrafına değmeyecek şekilde yerleştirilmiştir. İletken ısıtıcı tellerin tablaya tespitinde ve telleri hem taşımak hem de tespit edildikleri yerden yalıtım için 4 adet izolatör kullanılmıştır (Şekil 4.6-b).

Quartz ve seramik tüp arasındaki geçiş flanşlar ile sağlanmaktadır. Sızdırmazlığı sağlamak için flanşların birleşme yüzeylerine ve tüplerin giriş yaptığı yüzeylere o-ring kanalları açılmış ve ısıya dayanıklı o-ringler yerleştirilmiştir (Şekil 4.7). Cam veya seramik tüp flanşa sıkı geçmekte, flanşlar arası bağlantı ise 5 adet metrik vidayla sağlanmaktadır. Sistemin sıcaklık ölçümleri için flanşların yanıl yüzeylerine 2’ şer tane delik açılarak termokupul girişleri yapılmıştır.



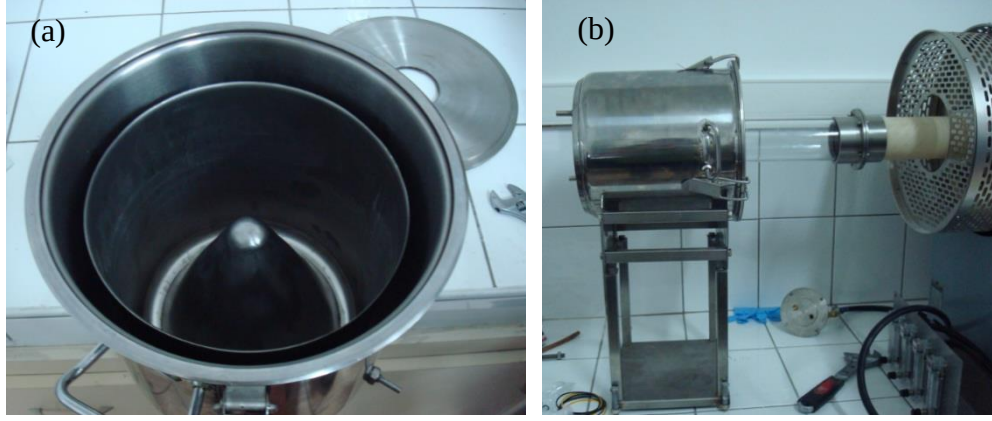
Şekil 4.7 : Flanşlar.

Fırından yani seramik tüpten çıkan sıcak moleküller toplama ünitesi öncesi quartz tüpten geçmektedir. Fırın çıkışını gözlemleyebilmek için bu quartz tüp kullanılmaktadır. Tasarlanan partikül toplama ünitesinin şematik çizimi Şekil 4.8’ de görülmektedir.



Şekil 4.8 : Partikül toplama ünitesi şematik çizimi.

Toplama ünitesinin sol duvarında bulunan soğutma suyu dolaşımı ile ünite içine gelen sıcak partiküllerin bu yüzeye çarpıp hızlı bir şekilde soğuması sağlanarak tane büyümesine engel olunacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.9 : Partikül toplama ünitesinin (a) montaj sonrası ve (b) düzenekte görünüşü.

Toplama ünitesinin deney düzeneğinde çalışmasını sağlamak için özel taşıyıcı sistem tasarlanmıştır. Üst kısmı ise ünitenin rahat oturmasını sağlayacak formda işlenmiş, boy ayarı dört köşesine kaynaklanan somunlara takılan civatalar ile hassas şekilde ayarlanabilmektedir (Şekil 4.9).

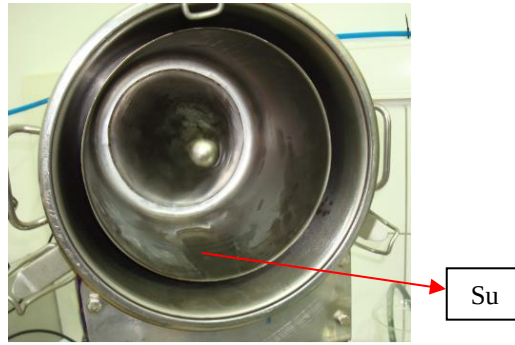
Deneye başlamadan önce sistemi temizlemek ve deney süresince de düşük gaz debilerinden dolayı partikül toplama ünitesine doğru gaz çıkışını yönlendirmek amacıyla düzeneğe vakum pompası (9005257/VPM-LBL, Mastercool Inc.) bağlanmıştır (Şekil 4.10), düzeneğe montajını sağlayabilmek için partikül toplama ünitesinin dış duvarına uygun çapta konnektör kaynaklanmıştır.

Yeni tasarlanan deney düzeneği ile 3 farklı ön deney yapılmıştır. Öncelikle 1000°C fırın sıcaklığında çinko oksit üretilmeye çalışılmıştır (Şekil 4.10). İşlem süresince taşıyıcı gazın debisi 8 L/dak, atomizördeki havanın debisi 4 L/dak olacak şekilde ayrı debimetreler vasıtasıyla ayarlanır. Sıvı başlangıç malzemesi nebulizöre enjektörlü pompa ile ~1.3 mL/dak debi ile gönderilmektedir.



Şekil 4.10 : Yatay deney düzeneği.

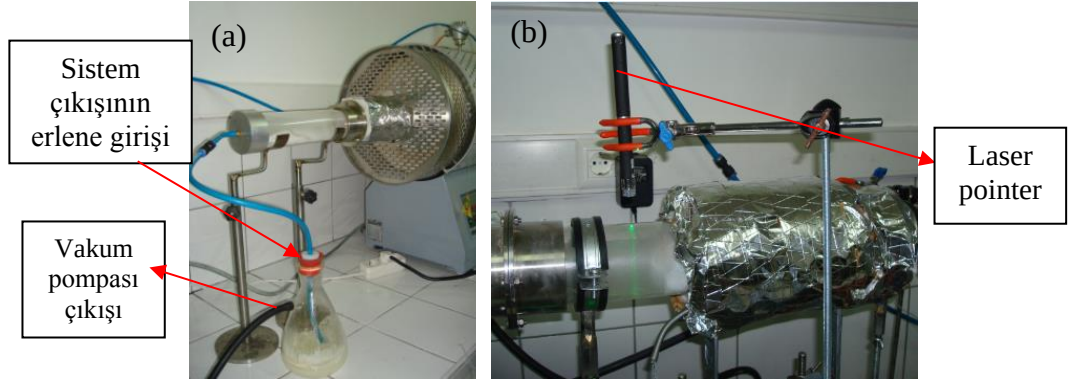
Oluşan partikülleri toplamak için yeni tasarlanan partikül toplama ünitesi kullanılmıştır. Şekil 4.11’ de görüldüğü üzere deney sonunda ünitenin tabanında su biriktiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.11 : Deney sonunda partikül toplama ünitesinin görünüşü.

Tüp fırın boyunca buharlaşan çözücü su partikül toplama ünitesine ulaştığında soğuk konik yüzeye çarpıp yoğuşmaktadır. Bu durum üniteye bulunan partikülleri nemlendirmekte, bütün yüzeye sıvanmasına sebep olmakta böylece toplanmasına engel olmaktadır.

Birinci deneyde partikül toplama ünitesinin kullanımından verim alınamamasından dolayı üretilen partikülleri toplamak için sistem çıkışına nuçe erleni bağlanmıştır. (Şekil 4.12-a). Sistemden çıkan gaz-partikül karışımı nuçe erlenindeki suyun içinden geçirilerek partiküller toplanmıştır. Nuçe erleni ise yan çıkışından vakum pompasına bağlıdır. Aynı zamanda sisteme laser pointer adapte edilerek gaz akışı gözlemlenmiştir (Şekil 4.12-b). Birinci deney ile aynı deney parametreleri kullanılmıştır.



Şekil 4.12 : Deney düzeneğinin çıkışı.

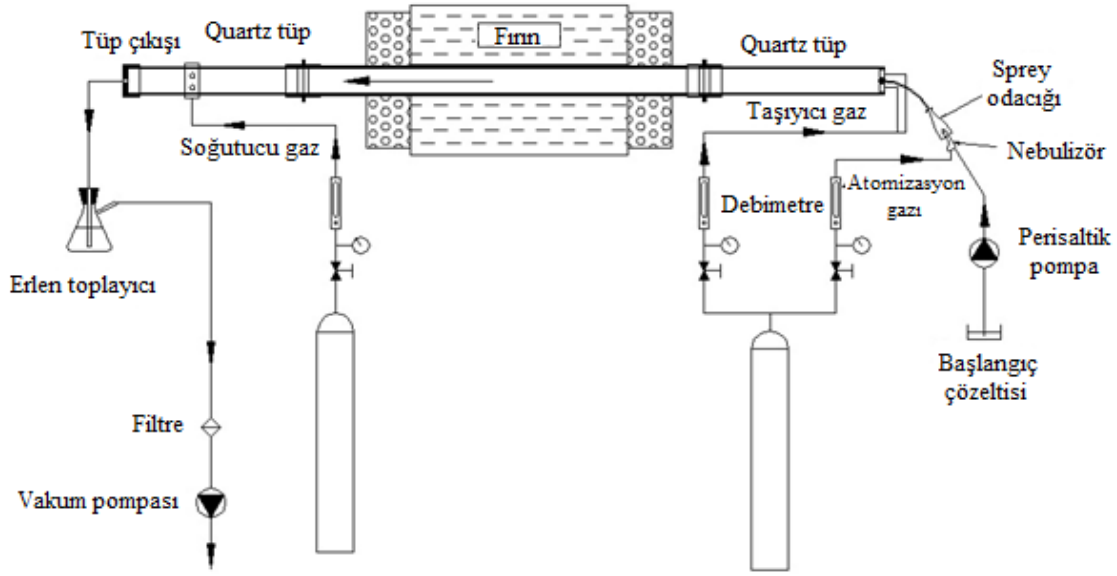
Son deney olarak, 1400°C fırın sıcaklığında bor esaslı başlangıç malzemesiyle bor karbür üretimi gerçekleştirildi. Fırının yüksek sıcaklıkta çalışması nebulizörün ısıma etkisiyle sıcaklığının artmasına neden olmaktadır. Buda nebulizörden spreya olarak çıkan başlangıç malzemesinin çözücüsünü erken buharlaştırmakta nebulizörün tıkanmasına sebep olmaktadır. Deney süresince nebulizör sık sık temizlenmekte veya değiştirilmektedir, Şekil 4.13.



Şekil 4.13 : Nozul çıkışındaki tıkanıklık.

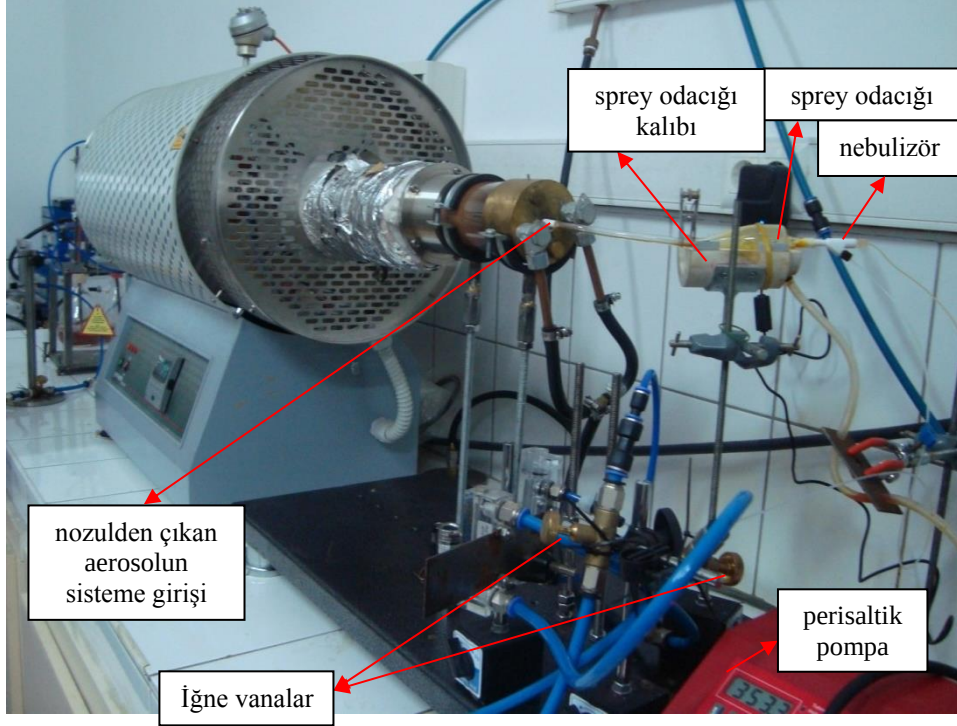
Tıkanıklık probleminin üstesinden gelmek ve homojen boyut dağılımında damlacık elde etmek için ayrıntıları bir sonraki bölümde açıklanacak olan yeni bir atomizör tasarlanmıştır.

Yapılan 3 deney sonrasında karşılaşılan problemleri çözebilmek adına deney düzeneğinin tasarımında bazı değişiklikler yapılmıştır (Şekil 4.14 ve 4.15).



Şekil 4.14 : Revizyon yapılmış yatay deney düzeneğinin şematik diyagramı.

Akışın yatay ekseninde gerçekleştiği revizyon yapılmış deney düzeneğinin şematik diyagramı ve giriş kısmının fotoğrafı sırasıyla Şekil 4.14 ve 4.15’ te verilmiştir. Aerosol ve taşıyıcı gaz pirinç başlıktan sisteme giriş yapmaktadır. Taşıyıcı gaz ve nebulizördeki gaz beslemesi basınçlı tüplerden sağlanmakta, gazların debisi ise hatlara yerleştirilen ayrı debimetreler ile gözlenmekte, debimetrelerden öncede her hat üzerine iğne vanalar yerleştirilmiş bu vanalar vasıtasıyla debi ayarı yapılmaktadır.



Şekil 4.15 : Sprey piroliz deney düzeneği, giriş kısmı.

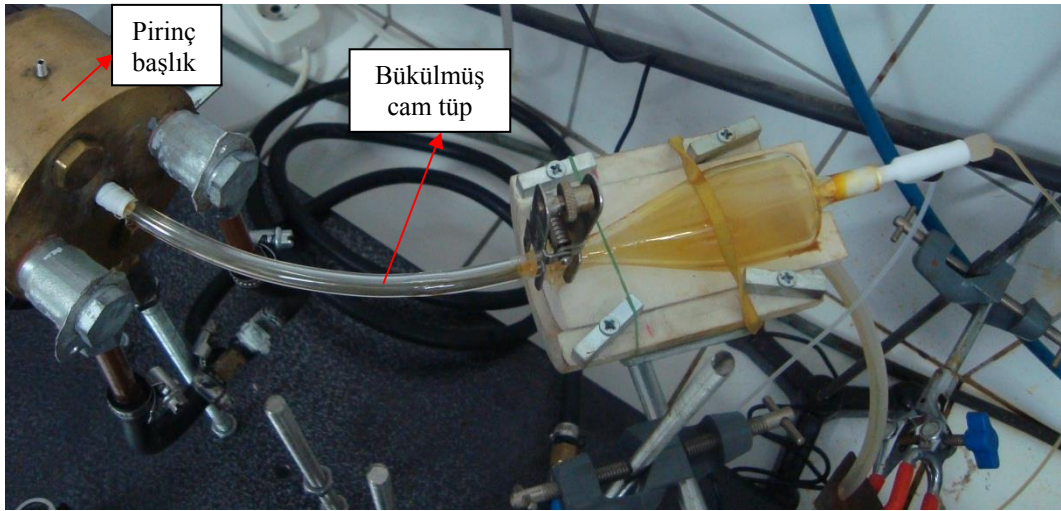
Yeni tasarlanan atomizasyon ünitesi pnömatik yüksek-performans nebulizör (Teflon Mira Mist nebulizer, Burgener Research Inc., Kanada) ve konik sprej odacığınan (Borucam, Türkiye) oluşmaktadır. Nebulizörün çalışma prensibi literatür özetinde ayrıntıları anlatılmış olan geliştirilmiş paralel-yollu yaklaşıma dayanmaktadır. Nebulizörde aerosol oluşturmak için kullanılan gaz 2.5 bar basınçta ve 0.5 L/dak debide çalışmaktadır. Başlangıç çözeltisi nebulizöre peristaltik pompa (NE-9000, New Era Pump Systems Inc.,USA) ile 2.4 mL/dak debide pompalanmaktadır. Nebulizör konik sprej odacığının ilgili girişine monte edilir. Sprej odacığının çıkışında aeroldaki ince damlacıkların debisi yaklaşık olarak 0.12 mL/dak olmaktadır.

Kullanılan bu sprej odacığının sisteme montajını sağlamak için Şekil 4.16' da görüldüğü üzere bir kalıp tasarlanmış ve rapid prototyping cihazı kullanılarak imal edilmiştir. Yükseklik ayarı kolayca yapılabilsin diye tasarlanan kalıp ayrı bir aparatla ayaklı standı monte edilmiştir.



Şekil 4.16 : Sprey odacığı kalıbı.

Sprey odacığı pirinç başlığa Şekil 4.17’ de görülen bükülmüş cam tüp aracılığı ile bağlanmaktadır. Düz değil de bükülmüş tüp kullanarak nebulizör yüksek sıcaklık fırınının ekseninden farklı bir konuma ve daha uzağa yerleştirilebilmiş böylece teflon malzemedan yapılmış olan nebulizörün ısımanın etkisiyle oluşacak sıcaklık artışından daha az etkilenmesi sağlanmıştır.



Şekil 4.17 : Bükülmüş cam tüp.

Aerosol reaksiyon bölgesine quartz tüp aracılığıyla taşıyıcı gaz olarak tabir edilen 5 L/dak gaz debisi akışıyla taşınmaktadır. Reaktör, $\pm 1^{\circ}\text{C}$ sıcaklık kontrol hassaslığı olan tüp fırının (Protherm, PTF 16/75/610, Türkiye) içine yerleştirilen iç çapı 7.5 cm, uzunluğu 130 cm olan alümina tüpten oluşmaktadır. İşlem süresince fırın istenilen piroliz sıcaklığına ayarlanır. Deney düzeneğinin çıkış bölümünün fotoğrafından (Şekil 4.18) görüldüğü üzere diğer bir quartz tüp, tüp reaktörün çıkışını partikül toplama ünitesine bağlamak için kullanılmaktadır. Partikül toplama ünitesinden az önce 2.5 bar basınç ve 3 L/dak debide kuru havanın su verme gazı olarak sisteme girişi sağlanmıştır. Partikül toplama ünitesinin çıkışına bağlanan vakum pompası

Mıknatıslar

Nuçe erleni

Soğutucu hava girişinin olduğu flanş

Çıkıştan hemen önce bulunan ikinci cam tüpün alt ve üst yüzeyine 100x100x20 mm boyutunda sert ferrit 2 adet mıknatıs yerleştirilmiştir. Manyetik özelliği bulunan partiküllerin (özellikle demir oksit partiküllerin) üretiminde, cam tüp boyunca akan gaz-partikül karışımı ikinci cam tüpten geçerken manyetik alanın etkisiyle tüpün üst ve alt yüzeyinde bu partiküllerin biriktirilmesi amaçlanmıştır.

Demir oksit, oksit esaslı bir seramik olduğu için taşıyıcı gaz olarak oksijen kullanımı düşünülmüş ancak daha önceki çalışmalarda metanol ve ortamdaki oksijen oranının patlayıcı/ani tutuşucu bir etki gösterdiği tecrübe edilmiştir. Bundan dolayı üretimde taşıyıcı gaz olarak oksijen kullanımı tercih edilmemiş, yerine yüksek saflıkta kuru hava ve inert bir gaz olan yüksek saflıkta argon gazı seçilmiştir. Böylece taşıyıcı gaz cinsinin demir oksit partikülleri üzerine etkileri ayrı ayrı incelenmiştir.

79

Çizelge 4.2 : Demir oksit üretimde kullanılan farklı deney koşulları.

		Sıcaklık [°C]			
Taşıyıcı Gaz	Argon	500	700	900	1100
	Kuru Hava	500	700	900	1100

Bor karbür üretiminde taşıyıcı gaz ve nebulizördeki gaz olarak yüksek saflıkta argon gazı kullanılmıştır. Gazın debi ve basıncı çinko oksit ve demir oksitte kullanılan değerler ile aynıdır. 1100°C ve 1550°C olmak üzere 2 farklı reaktör sıcaklığında deneyler gerçekleştirmiştir. Nikel esaslı bor karbür üretiminde ise 1230°C reaktör sıcaklığında deneyler gerçekleştirmiştir.

Ni₂B partiküllerin üretiminde sadece başlangıç çözeltisi değiştirilmiş, nikel esaslı bor karbürde olduğu gibi aynı reaktör sıcaklığı (1230°C) seçilmiştir.

Bor nitrür oluşturabilmek için taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta azot kullanılmıştır. Borik asitte bulunan borun azotla tepkimeye girip bor nitrür oluşturması istenildiği için sistemde bulunan oksijenin bordan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için düşük debi (yaklaşık olarak 1 L/dak) ve basınçta (3-5 psi) metan (CH₄) gazı, taşıyıcı gaz azot ile birlikte sisteme verilmiştir. Bu şekilde oksijenin borla değil de metandaki hidrojenle tepkimeye girmesi sağlanmaya çalışılmıştır. 1500°C reaktör sıcaklığında deneyler gerçekleştirmiştir.

Taşıyıcı gaz olarak metan kullanıldığında sistemde çok fazla karbon birikmesi olduğu düşünülmüş bundan dolayı oksijeni tutabilmek için azotla beraber hidrojenin taşıyıcı gaz olarak sisteme verilmesine karar verilmiştir. Hidrojen patlayıcı bir gaz olduğu için kullanımının tehlikeli olacağı düşünülmüş en son seçenek olarak tercih edilmiştir. Hidrojenin kullanımında ise bazı problemlerle karşılaşmıştır. Hidrojenin debisinin ayarlanması aşamasında fırın içinde oluşan gaz sıkışmasından dolayı ani patlamalar sonucu cam tüp flanştan çıkmıştır. Aynı şekilde seramik ile flanş arasındaki gaz sızıntısından dolayı seramik çevresindeki izolasyon tutuşmuştur. Düzenekte oluşabilecek tehlikeleri en aza indirmek için yeni düzenlemeler yapılmış, hidrojenin sistem girişindeki bağlantı yeri ve debisi (2 L/dak) vakum pompasının kapasitesine uygun olarak yeniden ayarlanmıştır. Hidrojenle gerçekleştirilen deneyler

metanın kullanıldığı deneylerde olduğu gibi 1500°C fırın sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Yapılan her bir deney sonunda elde edilen partiküller sistem çıkışında iki farklı konumdan (a) çıkış tüpün iç yüzeyi ve (b) nuçe erleninde saf suyun içinde toplanmıştır. Manyetik partiküllerin çoğu nuçe erlenine ulaşmadan çıkış tüpünün üzerine bağlanan mıknatısların yarattığı manyetik alan sayesinde çıkış tüpünün iç yüzeyinde tutulmaya çalışılmıştır.

4.2.3 Malzeme karakterizasyonu

Sentezlenen partiküllerin faz yapısı incelemek için yapılan XRD analizleri PW3040 tipte Panalytical marka X-Pert Pro diffractometer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 45kV ve 40 mA’ de üretilen Cu-K α ($\lambda=1.54\text{\AA}$) ışınımında 0.044 °/s hızla 20° ile 70° (2 θ) difraksiyon açısı aralığında gerçekleştirilmiştir. Tarama süresinde difraksiyon sinyali yoğunluğu X-Pert HighScore Plus software kullanılarak gözlenmiş ve işlenmiştir.

Sentezlenen partiküllerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (Zeiss EVO/MA10) kullanılarak incelenmiştir. SEM ölçümleri için, öncelikle elde edilen partiküllerin etanolde süspansiyonu yapılmış, sonra bu süspansiyon silikon wafer üzerine damlatılmış çözücü buharlaştığında kalın bir film elde edilmiştir. En son olarak, altın ile kaplanmıştır.

Sentezlenen partiküllerin kimyasal bağ karakterizasyonu için Fourier Transform Infrared Spektrometresi, FTIR kullanılmıştır. Böylece aynı başlangıç malzemesinde üretilen fakat toplanma konumuna ve sıcaklığına bağlı olarak iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu belirlenebilecektir. Numunelerin ATR-FTIR spektrumları, 4000-400 cm⁻¹ bant aralığında 4 cm⁻¹ spektral çözünürlüğü ile Alpha FT-IR Platinum ATR (Bruker) cihazı kullanılarak toplanmıştır.

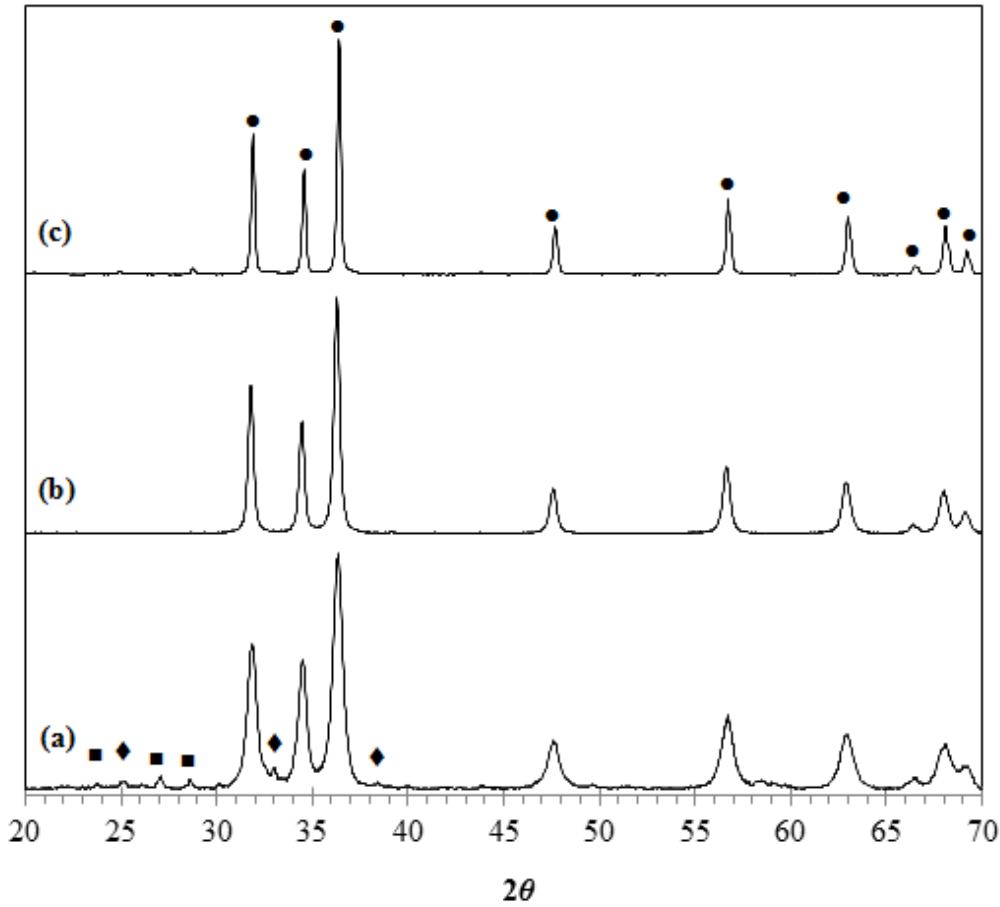
Isıl analizlerde (thermogravimetric (TG) ve differential scanning calorimeter (DSC)) 70°C’ de elektrikli ısıtıcıda kurutulmuş başlangıç çözeltisi numune olarak kullanılmıştır. Isıl analizler Netzsch STA Jupiter 449 C (NETZSCH Thermal Analysis, Selb, Germany) cihazı kullanılarak oda sıcaklığından 1200°C’ ye kadar yapılmıştır.

Sentezlenen demir esaslı partiküllerin manyetik özelliklerini anlamak için en basit yol tercih edilmiş, mıknatıs kullanarak görsel muayene yapılmıştır.

4.3 Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

4.3.1 Çinko oksit partiküllerin sentezi

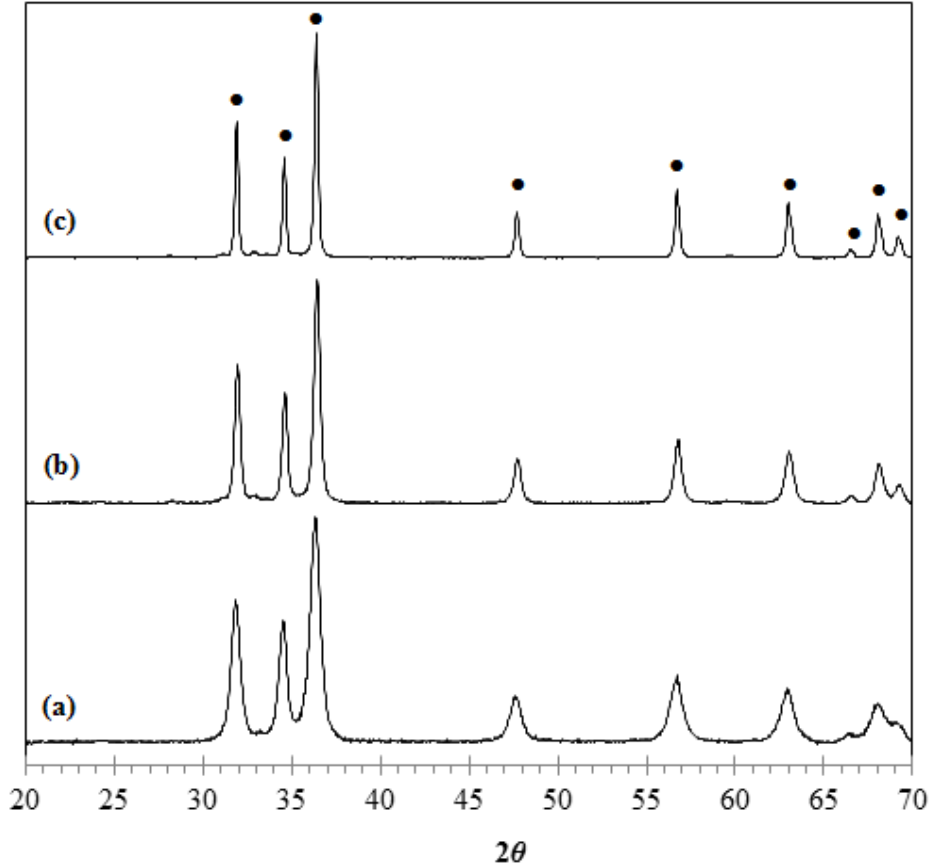
Çıkış tüpünde ve nuçe erleninde toplanan partiküllerin XRD paternleri sırasıyla Şekil 4.19 ve 4.20’ de verilmiştir.



Şekil 4.19 : a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C reaksiyon sıcaklığında çıkış tüpünde toplanan partiküllerin XRD paternleri. (●) ZnO; (■) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (♦) $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{2.5}$.

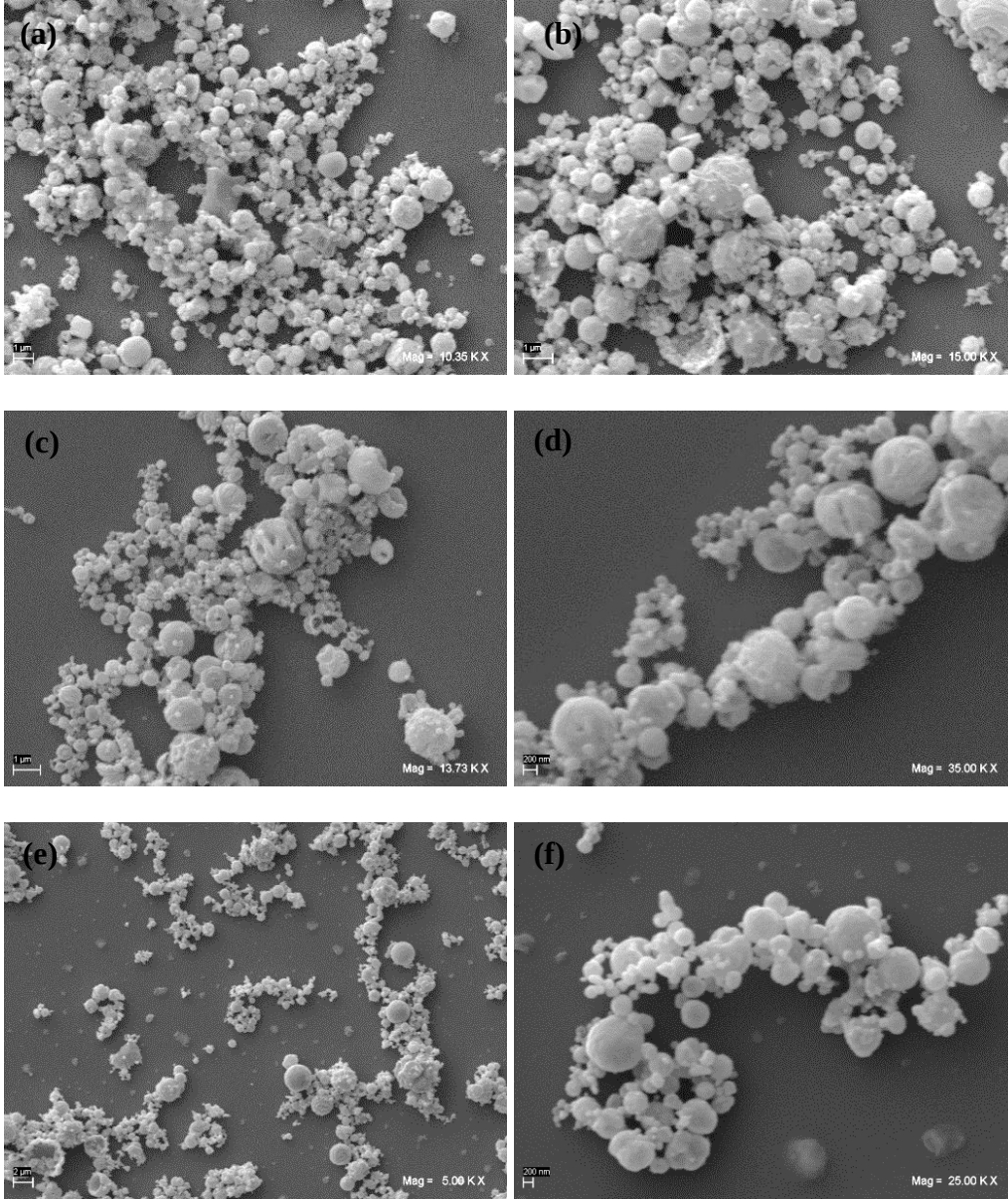
600°C reaksiyon sıcaklığında yapılan deneyler sonunda tüp çıkışında toplanan partiküllerin Şekil 4.19 (a)’ da verilen paternine göre yapıda ZnO fazının olduğu görülmesine rağmen 23.8, 25.1, 27.1 and 28.6°’ lerdeki pikler muhtemelen çinko nitrat hidrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and çinko azid hidrat $\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ gibi bazı ara fazların varlığını göstermiştir. 600°C’ deki bu hidrat temelli bileşimler muhtemelen düşük reaksiyon sıcaklığından dolayı tamamı çinko okside dönüşmemiş başlangıç

çözeltisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 600°C' nin üzerindeki reaksiyon sıcaklıklarında (Şekil 4.19 ve 4.20) bütün pikler çinko oksit olarak indekslenir, buda partiküllerin saflığını göstermektedir. Reaksiyon sıcaklığını 600°C' den 1000°C' ye artırdığımızda XRD difraksiyon patern pikleri darlaşmaktadır. Daha dar pikler çinko oksit numunelerin yüksek kristaliniteye sahip olduğunu gösterir.



Şekil 4.20 : a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C reaksiyon sıcaklığında nuçe erleninde toplanan partiküllerin XRD paternleri. (●) ZnO.

Çinko nitrat temelli başlangıç çözeltisi kullanılarak 600, 800 and 1000°C' de spre y piroliz yöntemiyle üretilen çıkış tüpünden toplanan ZnO partiküllerin SEM görüntüleri Şekil 4.21' de görülmektedir. Açıkça görülmektedir ki, bütün ZnO partiküller küresel morfolojide ve mikronaltı boyuttadır. Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak ZnO partiküllerin küreselliği artmaktadır. Yüksek sıcaklık rejimleri ve uzun bekleme süreleri birincil (primary) partiküllerin büyümesine ve topaklanmasına sebep olmaktadır [77].

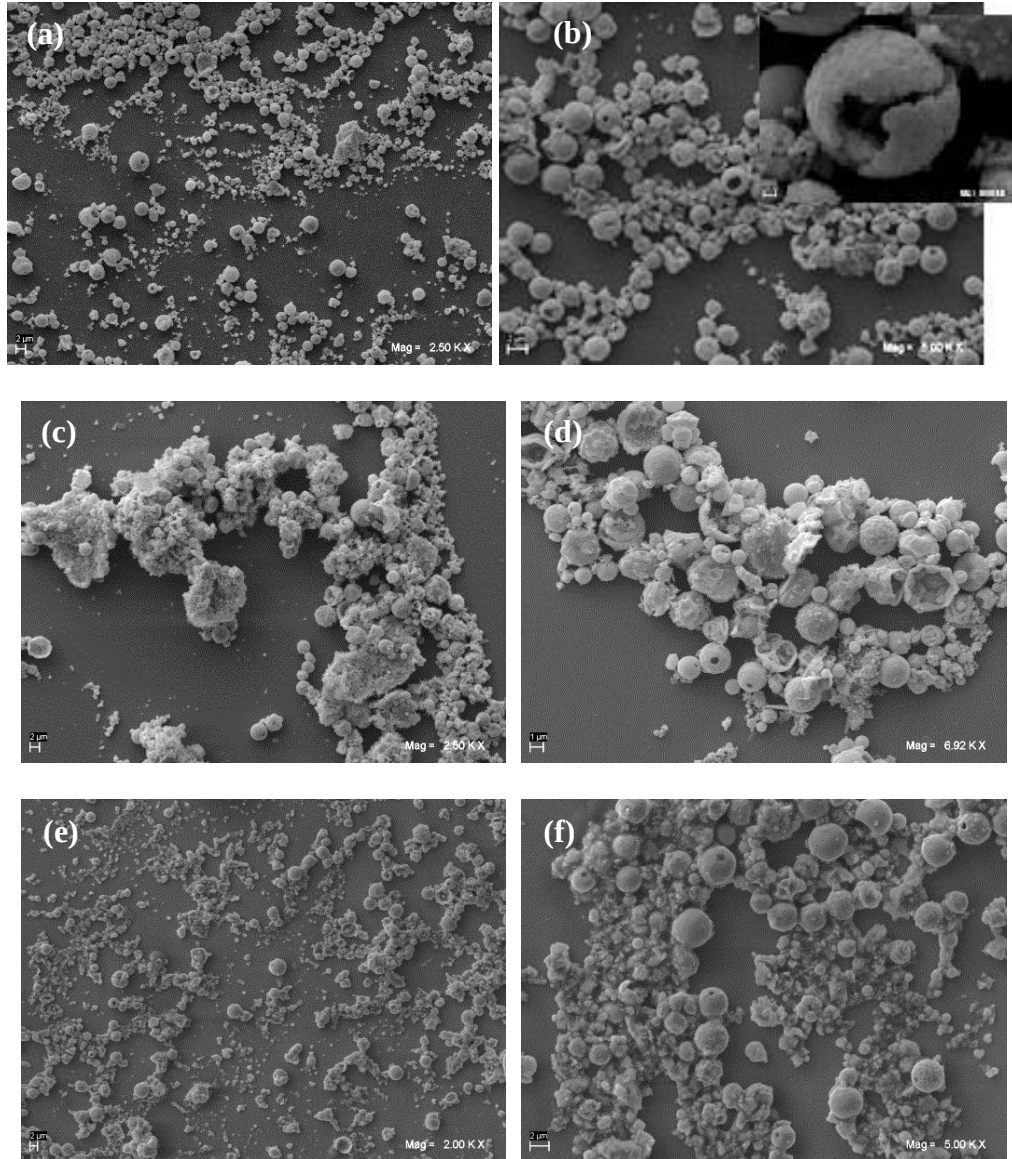


Şekil 4.21 : Farklı reaksiyon sıcaklığında çıkış tüpünde toplanan partiküllerin SEM görüntüleri: a) 600°C, b) 600°C büyütülmüş, c) 800°C, d) 800°C büyütülmüş e) 1000°C ve f) 1000°C büyütülmüş.

600°C’ de çıkış tüpünden elde edilen ZnO partiküllerin büyütülmüş SEM görüntüleri (Şekil 4.21-b) incelendiğinde micron altı partiküller ile birçok 100 nm boyutunda nanopartikül karışımından oluştuğu görülmektedir. Ortalama partikül boyutu yaklaşık olarak 200 nm ve toplanmış bu micron altı partiküller yaklaşık olarak 1µm boyutundadır. Ve bir kaç topak kabuk görünümündedir. Şekil 4.21 (c ve d)’ de 800°C reaksiyon sıcaklığında elde edilen partiküllerin yüzeyindeki delikler veya çukurlar açıkça görülmektedir. Küçük partiküller yüksek yüzey enerjilerinden dolayı bir araya gelmekte (coalesced) ve partiküller arasındaki bu birleşmede delikler gözlenmektedir [77]. 800°C reaksiyon sıcaklığında ortalama partikül çapıda 320 nm’

ye artmıştır. 1000°C reaksiyon sıcaklığında ortalama olarak 400nm boyutunda nanopartiküller elde edilmiş ve bu partiküllerin topakları mikron altı ve mikron boyutunda (max. 2.5 μm) partiküller meydana getirmektedir (Şekil 4.21 e ve f). Yüksek reaksiyon sıcaklığı partiküllerin birleşmesine ve topaklanmasına sebep olmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı arttığında partiküllerin yüzeyleri daha düzgünleşmektedir.

Şekil 4.22' de aynı reaksiyon sıcaklıklarında, sırasıyla 600, 800 and 1000°C olmak üzere, nuçe erleninde toplanan ZnO partiküllerin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.22 : Farklı reaksiyon sıcaklığında nuçe erleninde toplanan partiküllerin SEM görüntüleri: a) 600°C, b) 600°C büyütülmüş, c) 800°C, d) 800°C büyütülmüş e) 1000°C ve f) 1000°C büyütülmüş.

Çıkışta (Şekil 4.21) ve erlende (Şekil 4.22) toplanan partiküllerin SEM görüntüleri kıyaslandığında açıkça görülmektedir ki herhangi bir reaksiyon sıcaklığında nuçe erleninde toplanan partiküller çıkış tüpünde toplananlar gibi mikron altı boyuttadır. Ancak yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri ayrıntılı incelendiğinde fazla miktarda nanometre boyutunda partikülün topaklanmış ve bu topaklar mikron altı partikül meydana gelmesine sebep olmuştur. 600°C piroliz sıcaklığında topaklanmış nanopartiküller yaklaşık olarak 150 nm olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 1000°C' ye artırıldığında mikronaltı partiküllerin sayısı oldukça artmaktadır. Nuçe erleninden toplanan partiküllerin SEM görüntüleri morfoloji açısından incelendiğinde çoğunun küresel şekle yakın olduğu görülür. Az miktarda partikülün yüzeyinde çukurlar bulunmakta ve birleşmelerden (coalescences) dolayı bu çukurların miktarı artan reaksiyon sıcaklığı ile birlikte azalmaktadır.

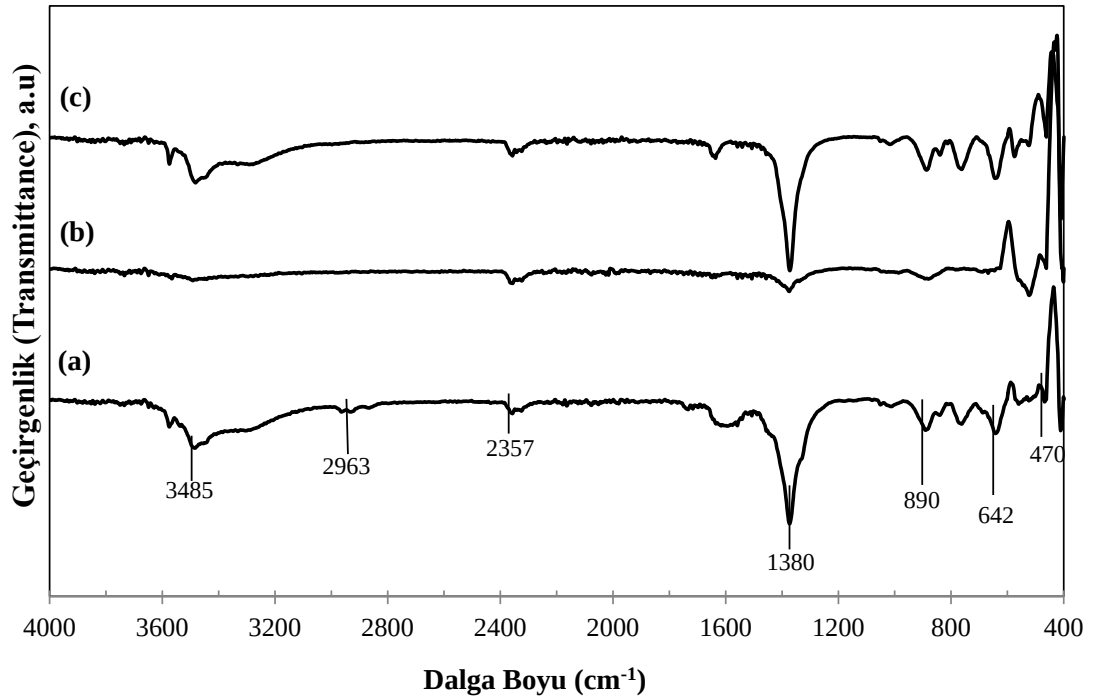
Aynı reaksiyon sıcaklığında partiküllerin toplanıldığı konuma bağlı olarak (nuçe erleni veya çıkış tüpü olmak üzere) partikül boyutu değişmektedir. Tüp kesitindeki hız gradyanına bağlı olarak işlem süresince diğerlerine göre daha büyük partiküller tüpün merkezinde hareket etme eğilimindedirler. Böylece büyük olan bu partiküller nuçe erleninde toplanır. Ancak partikül boyutu küçülür özellikle nanometre boyutunda olursa partikülün enkesiti daha da azalacağı için hız gradyanının etkisi de azalır. Bundan dolayı, merkeze doğru birikme (toplanma) eğilimi yoktur, sadece akan gazla birlikte hareket vardır, aynı nanopartiküllerde olduğu gibi. Böylece, daha küçük özellikle nano boyutta partiküller çıkış tüpünün iç yüzeyinde tutulur [140]. Piroliz işlemi süresince topaklanmış mikron altı ve mikro partiküller tüp merkezinde hareket eder ve nuçe erleninde toplanırlar. İki farklı konumdan elde edilen SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, nuçe erleninde toplanan ZnO partiküllerin daha büyük olduğu görülür, bu da teoriyi doğrulamaktadır. Örneğin 600°C' de çıkış tüpünden elde edilen topaklanmamış partiküllerin ortalama boyutu 100 nm iken, nuçe erleninden elde edilen topaklanmamış partiküllerin ortalama boyutu 300 nm dir.

Toplanıldığı konuma bağlı olarak partiküllerin morfolojileri karşılaştırıldığında çıkış tüpündekiler nuçe erleninde toplananlardan daha küreseldir. İşlem süresince iki veya daha çok damlacık çarpışıp, daha büyük damlacık olarak bir araya gelmekte yani sıvı damlacıklarda muhtemelen koagülasyona sebep olmaktadır. Bundan dolayı nuçe erleninde toplanan partiküller daha düzensiz şekillidir [63]. Koagülasyonun sentezlenen partiküllerin morfolojileri ve boyutları üzerine etkisini gösteren bir

çalışma araştırmalarımıza göre literatürde bulunmamaktadır. Ancak bu çalışmada, koagüle olmuş damlacıkların veya daha büyük damlacıkların dekompozisyon sonrası büyük partiküller dönüştüğü gösterilmiştir. Bu daha büyük partiküller sprej piroliz işlemi süresince tüpün eksenini yakın yerlerde taşınmakta böylece nuçe erleninde toplanmaktadır. Ve de, özellikle yüksek reaksiyon sıcaklığı topaklamış nano partiküllerin küresel morfolojilerinin bozulmasına sebep olmaktadır.

Kontrol numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 3.15’ de verilmiştir. Herhangi bir sıcaklıkta üretilen numuneler karmaşık şekilli ve içi dolu (katı) görünüşlüdür. Fakat kontrol numunelerinin morfolojileri sprej pirolizle üretilenler (Şekil 4.21 ve 4.22) gibi küresel ve düzgün yüzeyli değildir. Kontrol numunelerinde fırın sıcaklığı artırıldığında partikül boyutları difüzyondan dolayı artmaktadır. 600°C ısıtım işlem sıcaklığında ortalama partikül boyutu 3 µm iken 1000°C’ de yaklaşık olarak 5 µm’ dir.

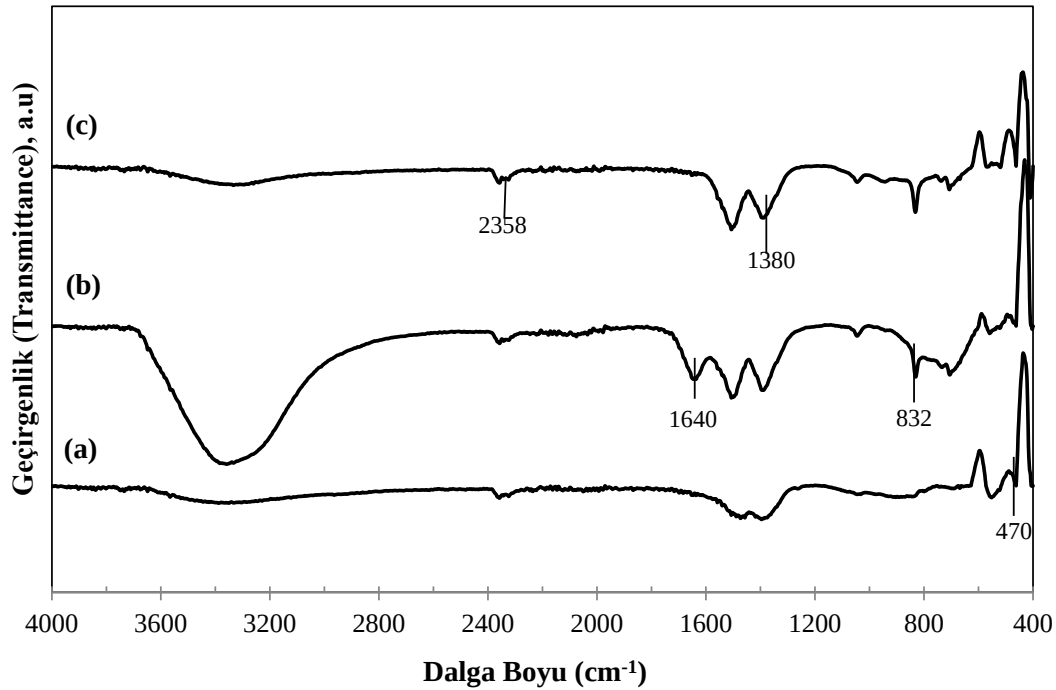
Çıkış tüpünde ve nuçe erleninde toplanan ZnO partiküllerin FTIR spektrumları Şekil 4.23 ve 4.24’ te verilmiştir.



Şekil 4.23 : Farklı reaksiyon sıcaklığında çıkış tüpünde toplanan ZnO partiküllerin FTIR spektrumu a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C.

3500, 2900 and 1640 cm⁻¹, de merkezlenen bantlar sırasıyla O-H gerilme titreşimini, C-H modu ve H-O-H eğilme titreşimi ile ilgilidir ki bunlar nanokristal ZnO’ de

absorbe edilmiş olan az miktarda H_2O 'yu göstermektedir [141-147]. Yaklaşık olarak 1380 cm^{-1} de görülen en yoğun bant ve 890 cm^{-1} civarındaki zayıf bant inorganik iyonik nitrat bileşimini göstermektedir [141,147]. Ancak XRD paternleriyle bu durum doğrulanmamaktadır. FTIR' da eser miktarda gözlemlendiği gibi çinko oksidin yüzeyinde absorbe olan nitrat gruplarına dayandırılmalıdır [147]. $2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen absorpsiyon pikleri IR karakterizasyonu sırasında numunede tutulmuş olan atmosferden gelen CO_2 molekülünün varlığından kaynaklanmaktadır [142,145,146]. Bunun, ZnO nanopartiküllerinde olabilecek herhangi bir kirliliğe ait olmadığı düşünülmektedir. 642 cm^{-1} civarındaki band, O-H grubun δ -moduna karşılık gelmektedir [147] ve diğer spektrallarda küçük kaymalar göstermektedir. Yaklaşık olarak 470 cm^{-1} de bulunan absorpsiyon bandı ise Zn-O bağının gerilme moduna aittir [146,148]. Diğer gruplarla ilgili empurite pikleri gözlenmemiş, bu da partiküllerin saflığını göstermektedir.



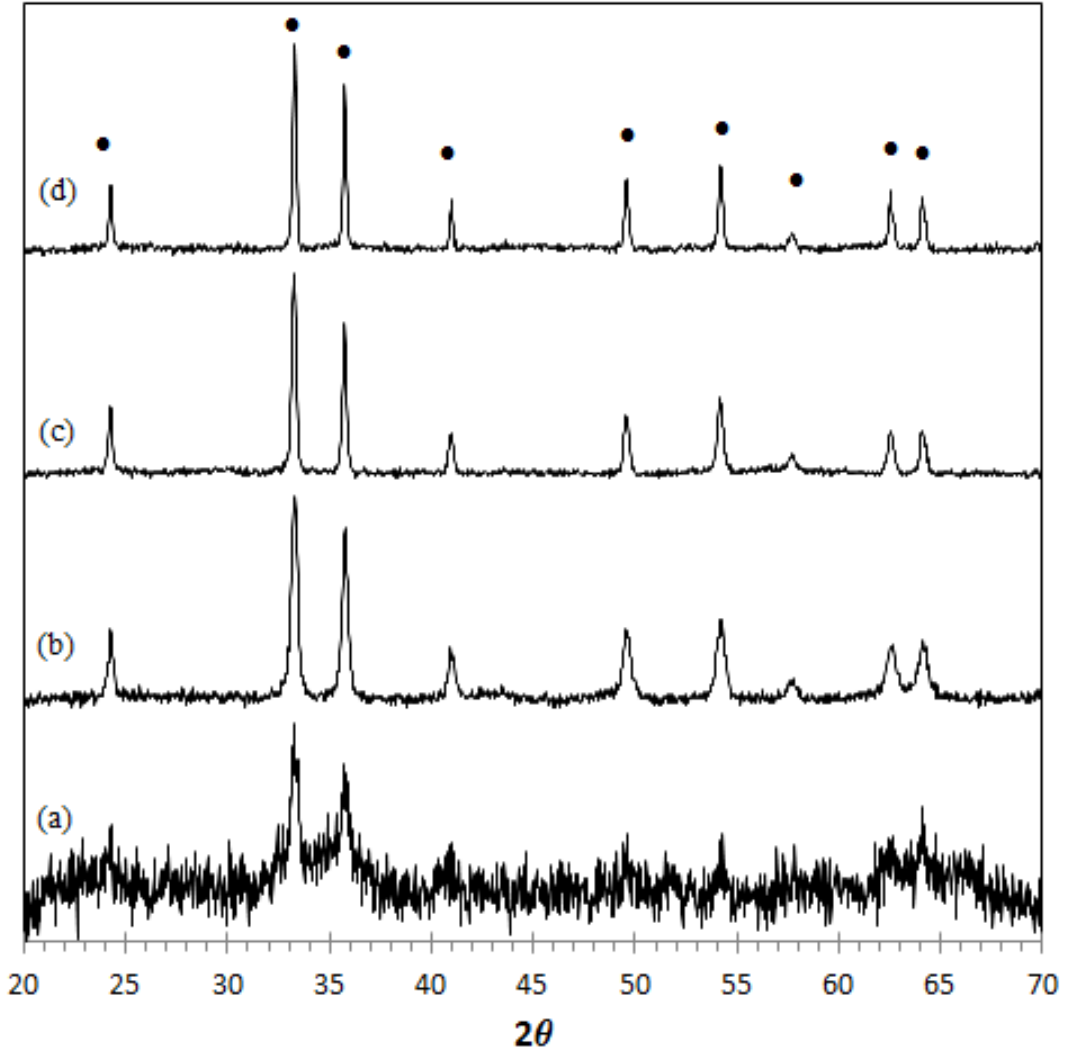
Şekil 4.24 : Farklı reaksiyon sıcaklığında nuçe erleninde toplanan ZnO partiküllerin FTIR spektrumu a) 600°C , b) 800°C , c) 1000°C .

4.3.2 Demir oksit partiküllerin sentezi

Mıknatısla yapılan görsel muayenelerde, taşıyıcı gaz olarak argon kullanıldığında elde edilen partiküllerin manyetik olduğu, hava kullanılarak elde edilen partiküllerin ise manyetik olmadığı gözlenmiştir.

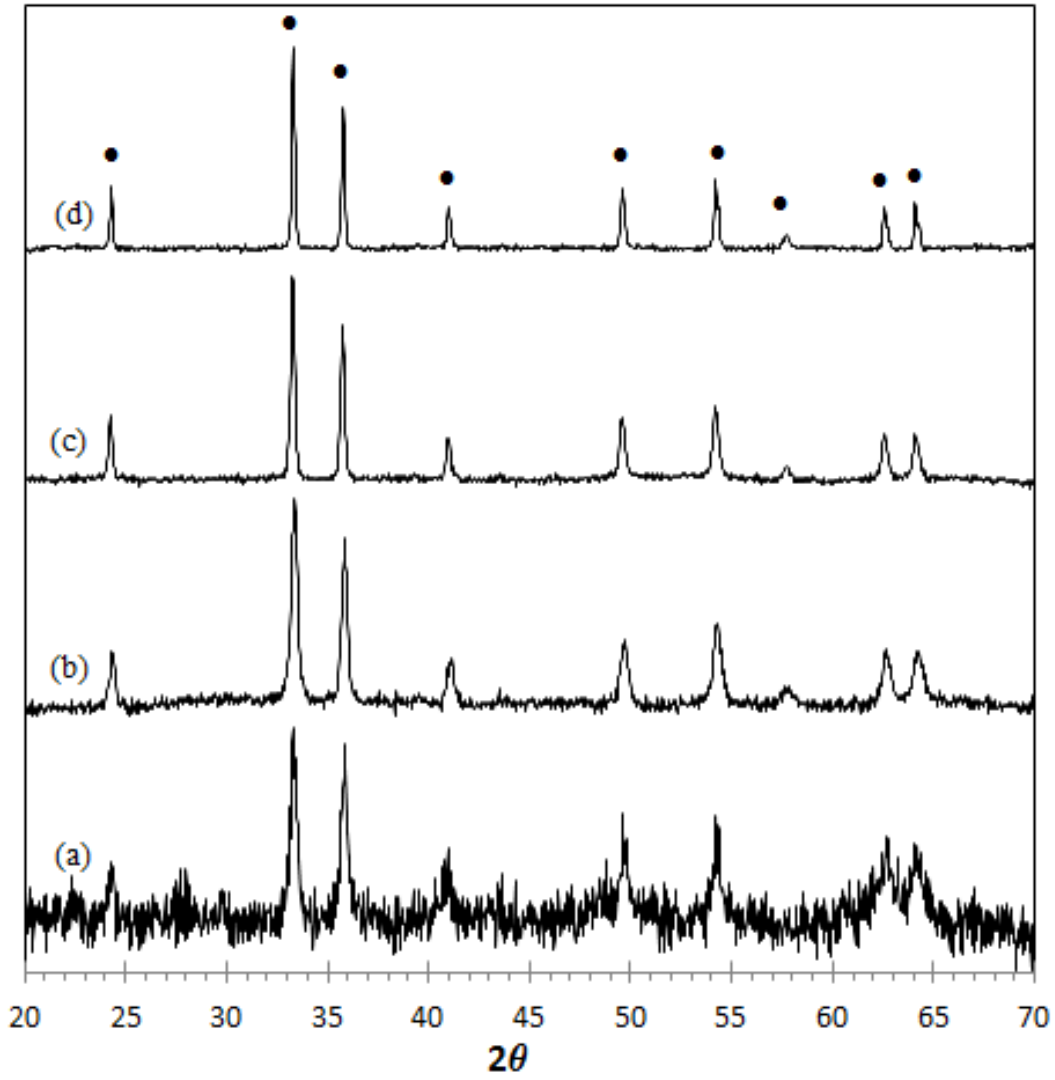
4.3.2.1 Taşıyıcı gaz olarak kuru hava kullanılarak sentezlenen demir oksit partiküller

Taşıyıcı gaz olarak saf kuru hava kullanılarak 4 farklı reaktör sıcaklığında gerçekleştirilen deneyler sonunda çıkış tüpünde ve nuçe erlenin de toplanan partiküllerin XRD grafiği sırasıyla Şekil 4.25 ve 4.26’ da ayrı olarak verilmiştir.



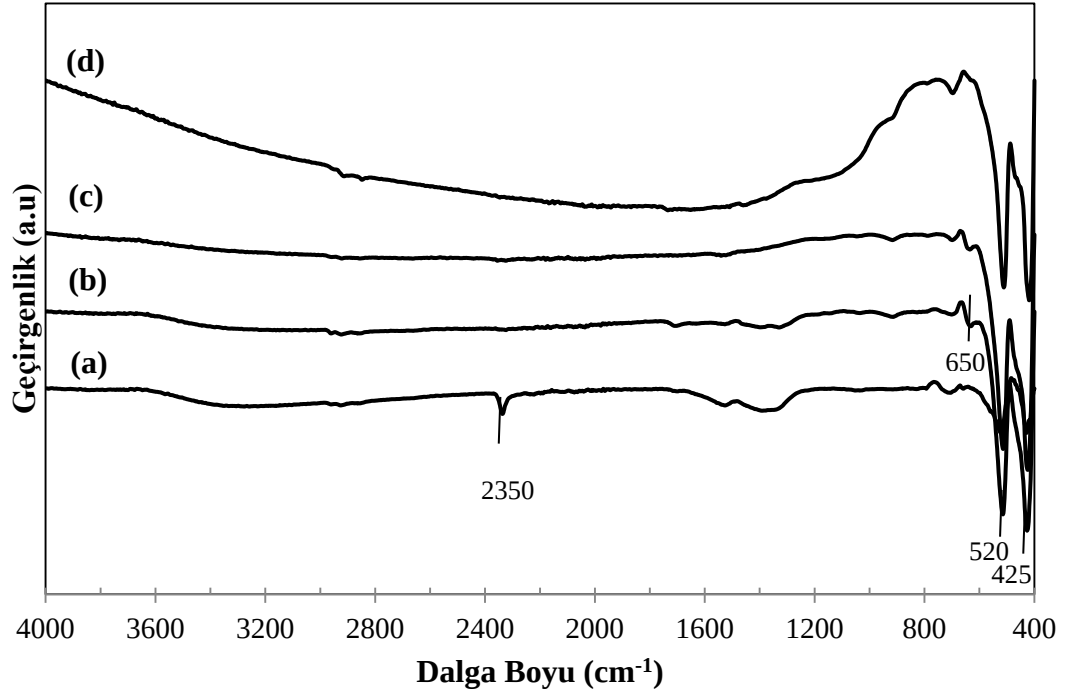
Şekil 4.25 : a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C reaktör sıcaklığında taşıyıcı gaz olarak hava kullanımıyla çıkış tüpünde toplanan partiküllerin XRD paternleri. (●) Hematit, α -Fe₂O₃.

Sentezlenen partiküllerde sadece hematit (α -Fe₂O₃) fazının karakteristik pikleri bulunmaktadır. 500°C’ den daha yüksek reaktör sıcaklıklarında elde edilen partiküllerin XRD spektrumları incelendiğinde piklerin artan sıcaklıkla birlikte daha darlaşıp keskinleştiği gözlenmiştir, bu keskinleşme partikül boyutunun ve yapının kristallik derecesinin arttığını göstermektedir.



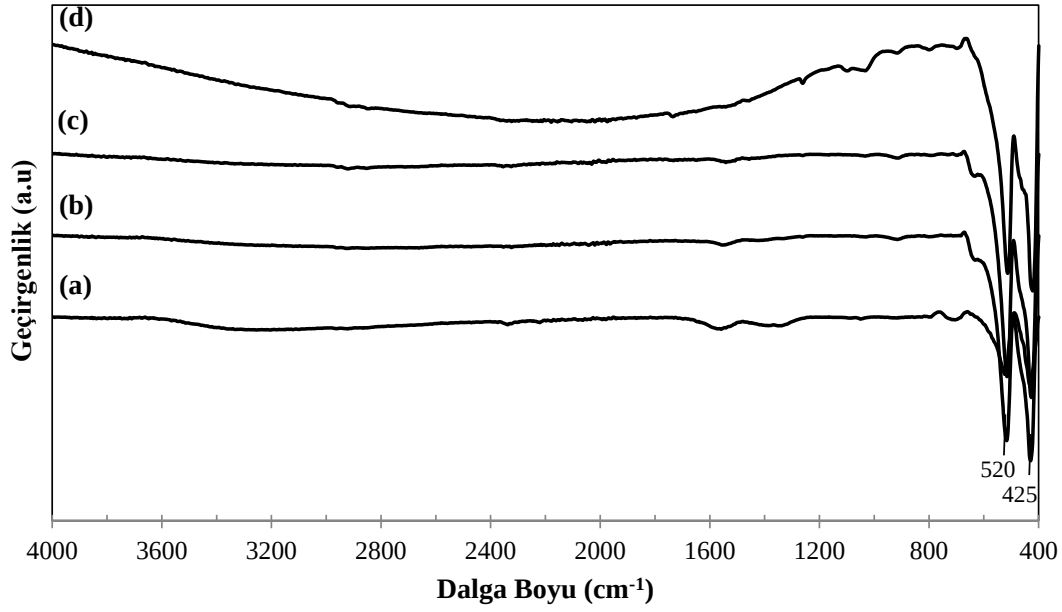
Şekil 4.26 : a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C reaktör sıcaklığında taşıyıcı gaz olarak hava kullanımıyla nuçe erleninde toplanan partiküllerin XRD paternleri. (●) α -Fe₂O₃.

Ayrıca, partiküllerin fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel bilgiler elde edebilmek için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda tüpte ve nuçe erleninde toplanan partiküllerin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.27 ve 4.28’ de verilmiştir.



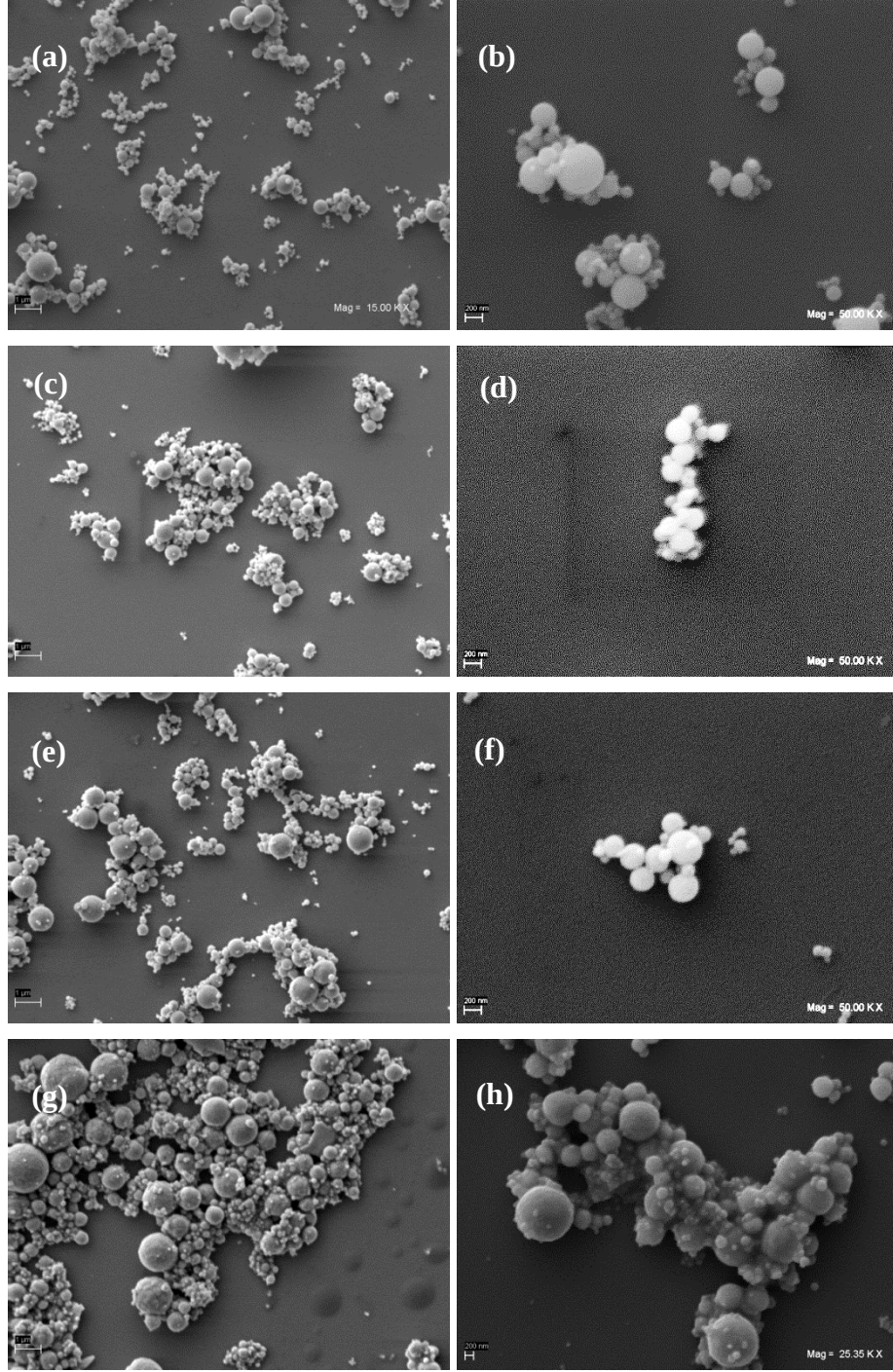
Şekil 4.27 : a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C reaktör sıcaklığında taşıyıcı gaz olarak hava kullanımıyla çıkış tüpünde toplanan α -Fe₂O₃ partiküllerin FTIR spektrumu.

XRD sonuçları FTIR analizleri ile de desteklenmektedir. IR spektrumda (Şekil 4.27 ve 4.28) 650, 520 and 425 cm⁻¹, deki bantlar (Fe–O bağı titreşimi) poly-kristal α -Fe₂O₃ hematitin karakteristik bantlarına aittir [149]. Diğer gruplarla ilgili başka empurite pikleri gözlenmemiş, bu da numunelerin saflığının yüksek olduğu şeklinde anlaşılabilmektedir.



Şekil 4.28 : a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C reaktör sıcaklığında taşıyıcı gaz olarak hava kullanımıyla nuçe erleninde toplanan α -Fe₂O₃ partiküllerin FTIR spektrumu.

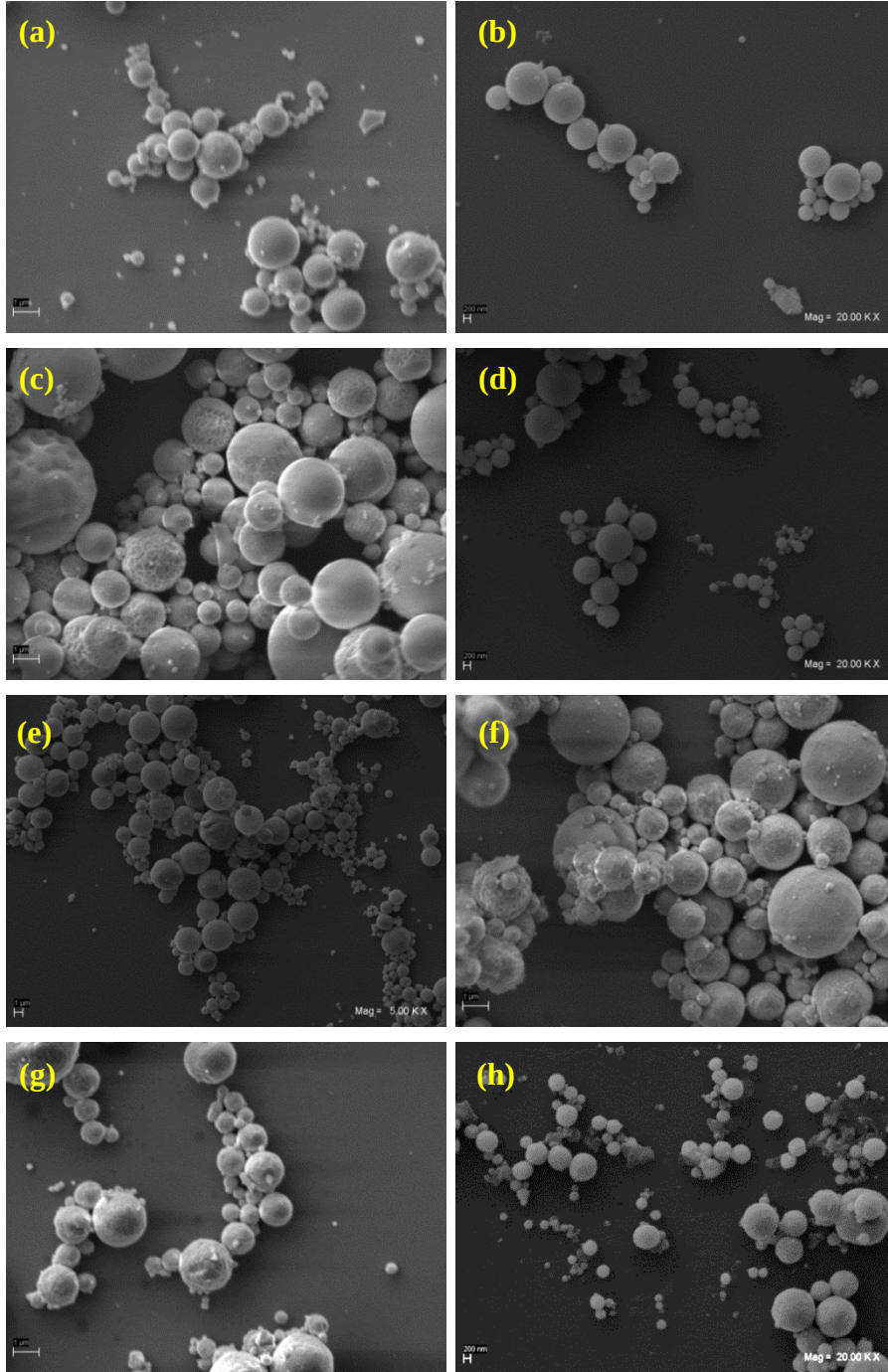
500, 700, 900 ve 1100°C reaktör sıcaklığında gerçekleştirilen deneyler sonunda çıkış tüpünden toplanan partiküllerin SEM görüntüleri Şekil 4.29’ da verilmiştir. Açıkça görülmektedir ki, elde edilen α -Fe₂O₃ partikülleri mikron altı boyutta ve küresel morfolojidedir. 500°C’ de sentezlenen α -Fe₂O₃ partiküllerin ortalama çapı yaklaşık olarak 70 nm ve en büyük topakların çapı ise 350 nm’ dir (Şekil 4.29 a ve b). Reaktör sıcaklığı 700°C’ ye artırıldığında ortalama partikül çapı 130 nm’ ye yükselmiştir. Yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri ayrıntılı incelendiğinde artan sıcaklıkla birlikte küçük partiküller yüksek yüzey enerjilerinden dolayı birleşmektedir (coalescence) [77]. Sıcaklık 1100°C’ ye çıkarıldığında Şekil 4.29 (g ve h)’ de görüldüğü üzere ortalama partikül çapı 320 nm olmakta ve mikron altı bu partiküller mikron ve mikron altı boyutta topaklar (max. 1.16µm) oluşturmaktadır. Yüksek büyütmedeki SEM görüntülerinde bu topakların yüzeyleri dikkatle incelendiğinde birçok nano boyutta partikülün birleşmesinden meydana geldiği görülmektedir. Artan reaktör sıcaklığı partiküller arasındaki bağlanma eğilimini desteklemiş ve aynı zamanda topakların çapını da artırdığı görülmüştür.



Şekil 4.29 : a) 500°C, b) büyütülmüş 500°C, c) 700°C, d) büyütülmüş 700°C e) 900°C, f) büyütülmüş 900°C, g) 1100°C, h) büyütülmüş 1100°C reaktör sıcaklıklarında taşıyıcı gaz olarak hava kullanımıyla çıkış tüpünde toplanan partiküllerin SEM görüntüleri.

Sprey piroliz yöntemiyle 500, 700, 900 ve 1100°C reaktör sıcaklıklarında nuçerleninde toplanan partiküllerin SEM görüntüleri Şekil 4.30' da verilmiştir. Çıkış tüpünde toplananlar partiküller gibi erlenden toplananlarda küresel morfolojide ve mikron altı boyuttur. Fakat yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri ayrıntılı incelendiğinde çok sayıda nano boyutta partikül bir araya gelerek daha büyük mikron

ve mikronaltı topaklar oluşturduğu görülmüştür. 500°C’ de ortalama partikül boyutu 315 nm’ dir. Sıcaklık 1100°C’ ye çıkarıldığında bu mikron altı partiküllerin sayısı oldukça artmaktadır ve ortalama partikül çapı 675 nm’ ye çıkmıştır.



Şekil 4.30 : a) 500°C, b) büyütülmüş 500°C, c) 700°C, d) büyütülmüş 700°C e) 900°C, f) büyütülmüş 900°C, g) 1100°C, h) büyütülmüş 1100°C reaktör sıcaklıklarında taşıyıcı gaz olarak hava kullanımıyla nuçe erleninde toplanan partiküllerin SEM görüntüleri.

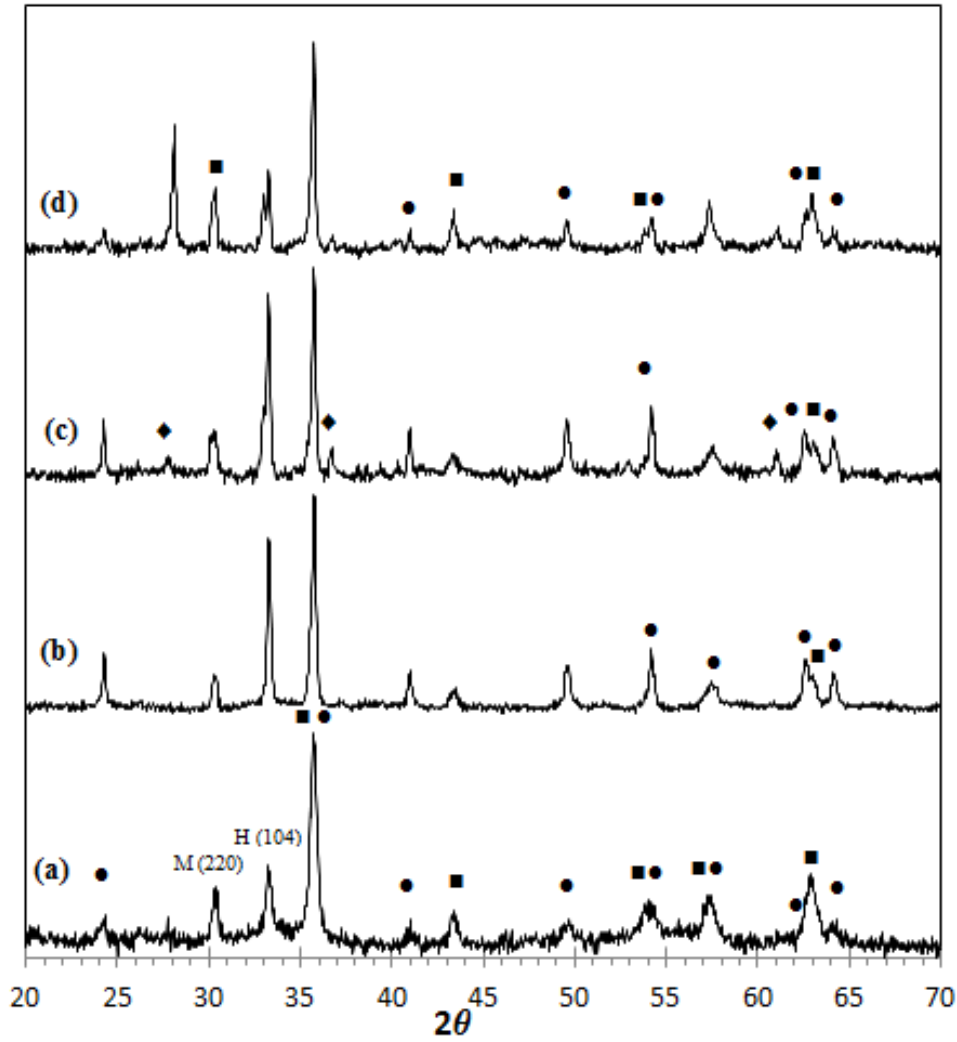
Bir önceki bölümde ZnO sentezinde anlatıldığı gibi, aynı reaksiyon sıcaklığı için çıkış tüpünde ve nuçe erleninde toplanan partiküllerin boyutlarında fark

bulunmaktadır. Dairesel kesitli tüpte taşıyıcı gazın hız vektörü parabolik dağılım göstermektedir. Hızın tüp yüzeyinde sıfır, merkezde ise maksimum olduğu kabul edilmektedir. Büyük partiküllerin hızın en yüksek olduğu yörüngeyi takip etme eğilimi olduğundan dolayı, tüpün eksen boyuna akış gerçekleştireceği düşünülmektedir. Deney düzeneğimizde ki tasarıma göre nuçe erleni, sistem çıkışında tüp reaktörün eksen boyuna yerleştirilmiştir. Bundan dolayı büyük partiküllerin nuçe erleninde toplanma ihtimali daha yüksektir. Partikül boyutu azalır özellikle nano boyutlara inerse hız gradyanının etkisi azalır ve partiküller eksende toplanma eğilimi göstermezler tüp reaktör boyuna rastgele akarlar. Bundan dolayı çıkış tüpünde daha küçük, nano boyutlu; nuçe erleninde ise daha büyük fazla sayıda topaklanmış mikron altı/mikron partiküller gözlemlenir.

Taşıyıcı gazın içinde askıda olan ince (fine) partiküller sıcaklık gradyanında akarken, soğuk bölgedekilerle karşılaştırıldığında sıcak bölgedeki partiküllerdeki gaz moleküllerinde yüksek momentum transferi sonucu termoforetik (thermophoretic) kuvvetler oluşur. Bu olay termoforosiz (thermophoresis) olarak ta bilinmektedir. Bu durumda termoforetik kuvvetlerin itici etkisiyle taşıyıcı gazın içindeki daha küçük partiküller, taşıyıcı gazın sıcak bölgesinden soğuk bölgeye doğru (tüp çeperlerine) göç etme eğilimi gösterirler [150,151]. Hız gradyanından etkilenmeyen küçük partiküllerin tüp duvarına yakın trajektörleri izleyebilmeleri şaşırtıcı olmadığı gibi termoforetik kuvvetlerden etkilenip çıkış tüpünün duvarına birikme göstermeleride oldukça normaldir. Bu durum küçük partiküllerin nuçe erlenine göre neden çıkış tüpünde biriktiğini açıklamaktadır.

4.3.2.2 Taşıyıcı gaz olarak argon kullanılarak sentezlenen demir oksit partiküller

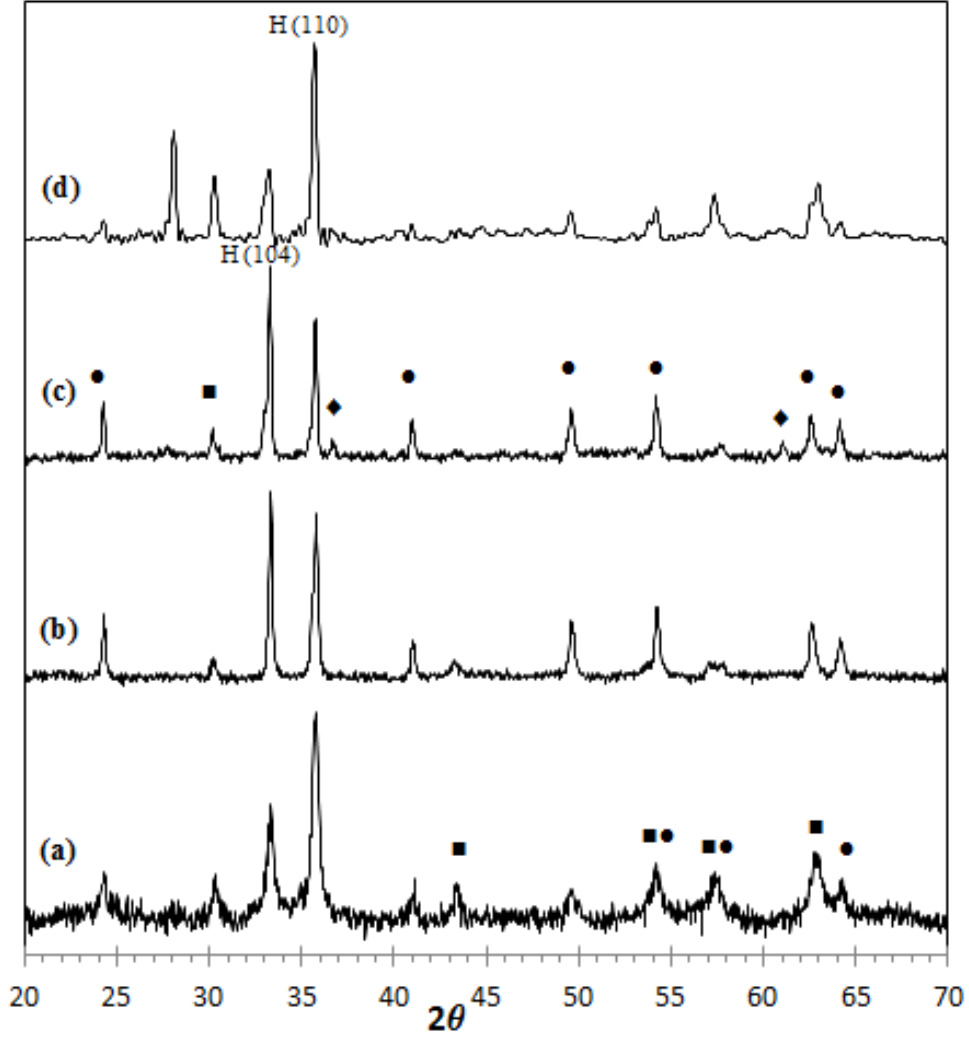
Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta argon gazı kullanılarak 500, 700, 900 ve 1100°C olmak üzere 4 farklı reaktör sıcaklığında gerçekleştirilen deneyler sonunda çıkış tüpünde ve nuçe erleninde olmak üzere iki farklı bölgeden toplanan demir esaslı partiküllerin XRD grafiği sırasıyla Şekil 4.31 ve 4.32’ de verilmiştir.



Şekil 4.31 : a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C reaktör sıcaklığında taşıyıcı gaz olarak argon kullanımıyla çıkış tüpünde toplanan partiküllerin XRD paternleri. (●) α -Fe₂O₃; (■) Fe₃O₄; (◆) FeO(OH).

500°C reaktör sıcaklığında elde edilen partiküllerde magnetit (Fe₃O₄) fazı hakimdir, bundan dolayı partiküller yüksek manyetik özellik göstermektedir. Reaktör sıcaklığı 500°C’ den 900°C’ ye çıkarıldığında hematitin (104) ve magnetitin (220)’ deki karakteristik pik şiddet oranları 1.18’ den 1.28 değerine çıkmıştır. Böylece, artan reaktör sıcaklığıyla birlikte hematit (Fe₂O₃) fazının yapıda bulunan miktarının arttığı söylenebilir (Şekil 4.31).

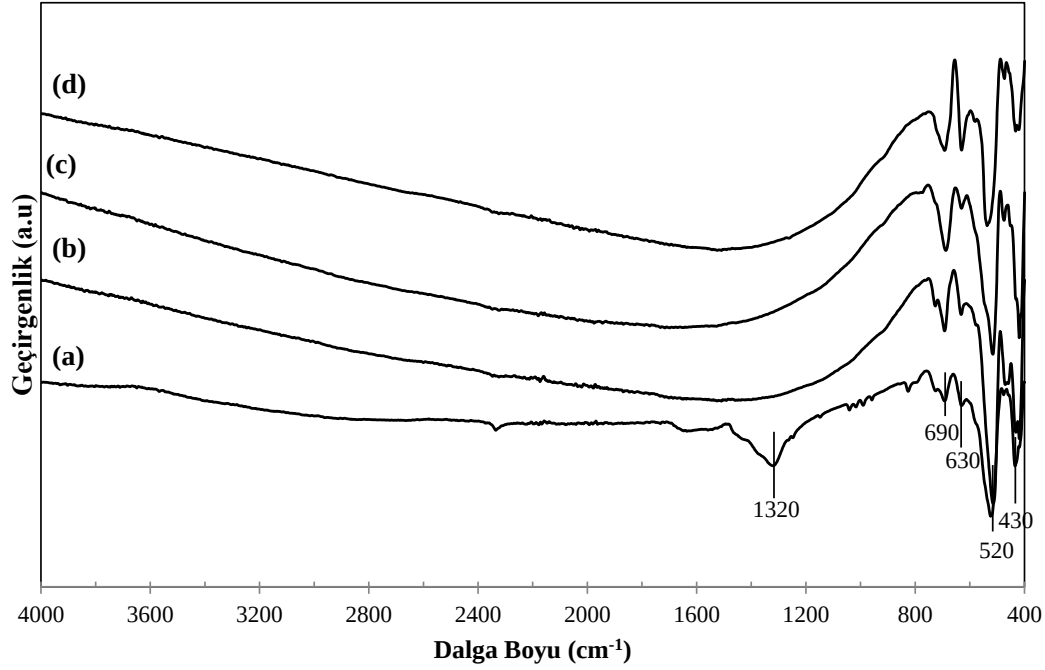
Hatta 700 ve 900°C’ de nuçe erleninde toplanan partiküllerde hakim faz hematit olmaktadır. Hematitin (104) ve magnetitin (220) daki karakteristik pik şiddetleri oranlandığında 500°C’ de 1.09 iken 900°C’ de 1.14 olduğu hesaplanmıştır (Şekil 4.32).



Şekil 4.32 : a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C reaktör sıcaklığında taşıyıcı gaz olarak argon kullanımıyla nüçe erleninde toplanan partiküllerin XRD paternleri. (●) α -Fe₂O₃; (■) Fe₃O₄; (◆) FeO(OH).

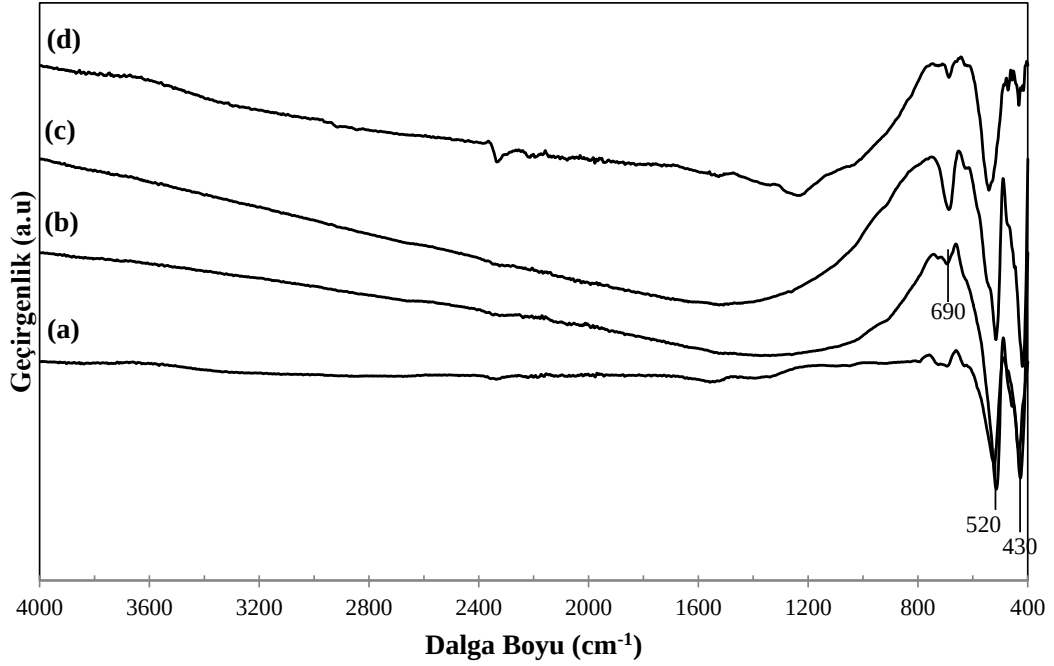
Bununla birlikte 900°C ve üzeri sıcaklıklarda faz diyagramı dikkatli incelenirse demir (III) hidroksit oksit (FeO(OH)) piklerinin oluştuğu görülmektedir. Taşıyıcı gaz olarak argon kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde 900°C üretim sıcaklığı faz yapısı adına bir geçiş sıcaklığı gibi olmuştur. 1100°C’ de üretilen partiküllerde hematit miktarı azalmıştır ve yapıda tekrar magnetit fazının miktarı artmış, bunun yanında demirin hidroksitli bir fazda oluşmuştur (Şekil 4.32).

Taşıyıcı gaz olarak argon kullanarak tüp ve erlenden toplanan partiküllerin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.33 ve 4.34’ te verilmiştir.



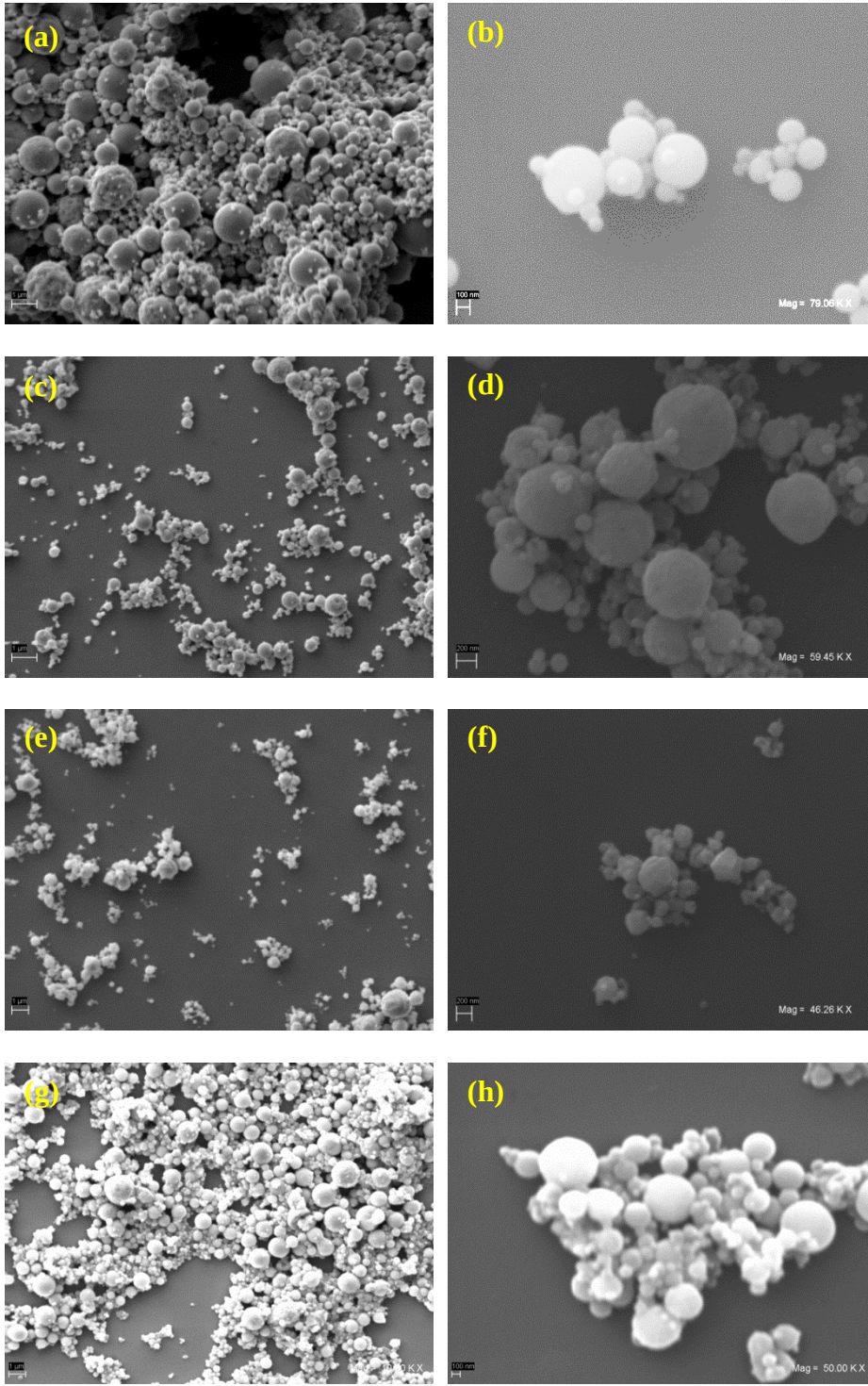
Şekil 4.33 : a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C reaktör sıcaklığında taşıyıcı gaz olarak argon kullanımıyla çıkış tüpünde toplanan demir oksit partiküllerin FTIR spektrumu.

520 ve 430 cm⁻¹ çevresinde iki keskin absorpsiyon piki bulunmaktadır. 700 ile 500 cm⁻¹ ve 500 ile 300 cm⁻¹ aralıkta bulunan iki bant magnetitin karakteristiğidir ve maghemitten (γ-Fe₂O₃) kolayca ayırt etmek için kullanılabilir. Bu iki faz sadece kafes parametrelerinde az bir fark ile kübik spinel yapıya sahiptir. Bu nedenle IR paternleriyle kolayca tanımlanabilir [152]. Bu pikler Fe–O gerilme modu ile ilgilidir. Ek olarak, 690 cm⁻¹ çevresindeki absorpsiyon bandı bütün eğrilerde gözlenmiş, Fe–O–H eğilme modunu belirlemektedir [153]. 630 cm⁻¹’ deki zayıf bant Fe₃O₄’ ün karakteristik absorpsiyon piki ile eşleşmektedir [154]. 500°C’ de tüpte toplanan partiküllerin spektrumunda (Şekil 4.33-a) 1320 cm⁻¹’ de görülen bant NO₃⁻’ ın ν₃ titreşimsel modu ile alakalıdır [147].

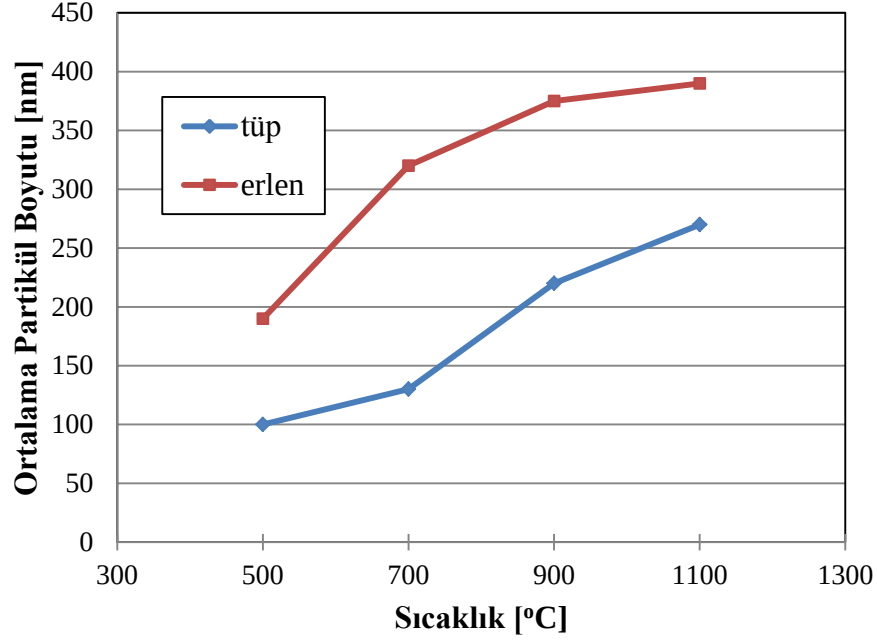


Şekil 4.34 : a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, d) 1100°C reaktör sıcaklığında taşıyıcı gaz olarak argon kullanımıyla nüçe erleninde toplanan demir oksit partiküllerin FTIR spektrumu.

Argon taşıyıcı gaz olarak kullanılarak 500°C, 700°C, 900°C ve 1100°C olmak üzere 4 farklı reaktör sıcaklığında gerçekleştirilen deneyler sonunda çıkış tüpünden toplanan demir oksit partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 4.35’ de verilmiştir. Sıcaklığın artışıyla sinterlemenin daha etkin gerçekleşeceği tahmin edildiğinden aglomerasyon sonucu büyümüş partiküllerin sentezleneceği düşünülmekte SEM görüntüleri ile de doğrulanmaktadır. Şekil 4.36’ da sıcaklığa bağlı olarak ortalama partikül çapının değişimi verilmiştir. 500 ve 700°C reaktör sıcaklığında sentezlenen partiküllerin tamamen küresel ve yoğun olduğu (Şekil 4.35 a-d) görülmektedir ve ortalama partikül çapı ise sırasıyla 100 nm ve 130 nm’ dir. Sıcaklığın artışıyla küçük partiküllerin yüksek yüzey enerjilerinin desteğiyle birleşmeleri ve difüzyonunda artması partikül boyutlarında artışa neden olduğu düşünülmektedir. 900°C elde edilen partiküllerin büyütülmüş SEM görüntüsünde (Şekil 4.35 f) yaklaşık olarak 510 nm çapındaki partiküllerin birçok daha küçük partikülün (~90nm) birleşmesiyle oluşan aglomere partiküller olduğu görülmektedir. 900°C’ de ortalama partikül çapı 220 nm iken, 1100°C’ de 270 nm’ ye çıkmıştır.

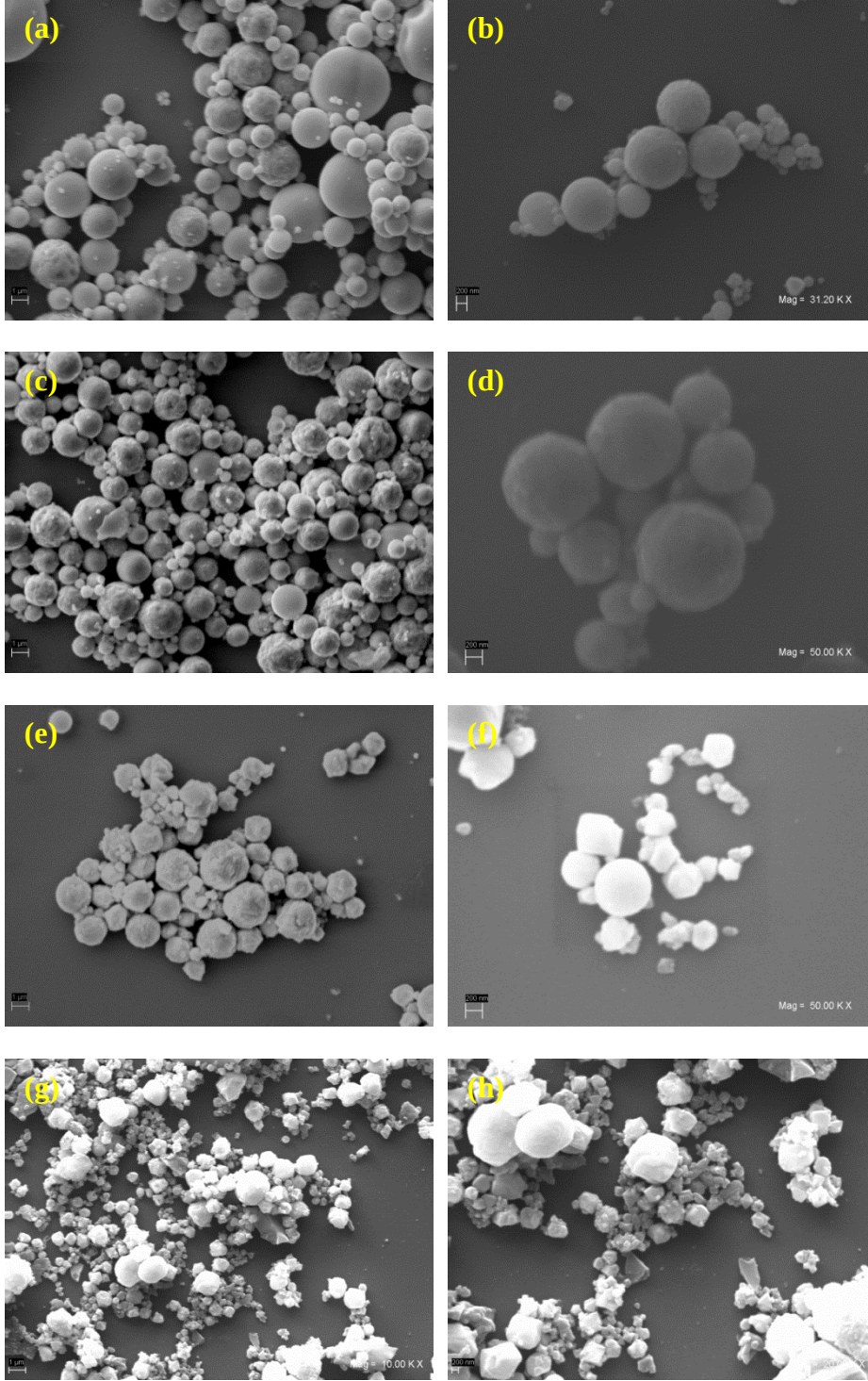


Şekil 4.35 : a) 500°C, b) büyütülmüş 500°C, c) 700°C, d) büyütülmüş 700°C e) 900°C, f) büyütülmüş 900°C, g) 1100°C, h) büyütülmüş 1100°C reaktör sıcaklıklarında taşıyıcı gaz olarak argon kullanımıyla çıkış tüpünde toplanan partiküllerin SEM görüntüleri.



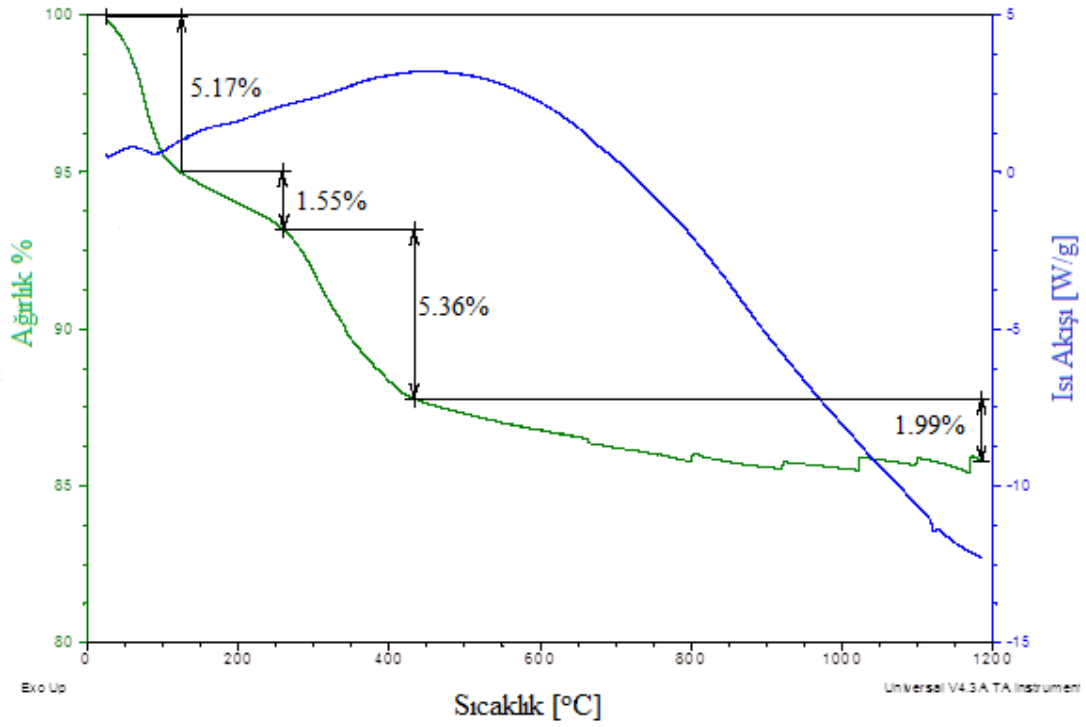
Şekil 4.36 : Farklı reaktör sıcaklıklarında ortalama partikül boyut değişimi.

Argon taşıyıcı gaz olarak kullanılarak 500°C, 700°C, 900°C ve 1100°C olmak üzere farklı reaktör sıcaklıklarında sentezlenerek nuçe erleninde toplanan partiküllerin Şekil 4.37’ de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde ortalama partikül boyutları çıkış tüpünden toplananlardan daha yüksektir. 500°C’ de elde edilen Fe esaslı partiküllerin ortalama çapı 190 nm’ dir (Şekil 4.37 a-b). Küçük partiküller toplanarak yaklaşık olarak 1.51 µm çapında topaklar oluşturduğu belirlenmiştir (Şekil 4.37 b). 700°C’ de ortalama partikül çapı 320 nm’ ye yükselmiştir aglomerelerin ortalama çapı 1.54 µm’ dir (Şekil 4.37 c,d). 700°C’ nin üzerindeki sıcaklıklarda küresel partikül morfolojisi bozulmaya başlamaktadır. Artan üretim sıcaklığıyla birlikte sinterleme daha etkin olmakta ve yapıda yüksek sıcaklıktan dolayı bozunmalar olmakta hematit ve magnetit fazının dışında yapıda oluşan ikincil fazlarında partikül küreselliğinin bozulmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Ortalama partikül çapları 900°C’ de 375 nm iken, 1100°C’ de 390 nm’ ye yükselmiştir (Şekil 4.37 e-h).



Şekil 4.37 : a) 500°C, b) büyütülmüş 500°C, c) 700°C, d) büyütülmüş 700°C e) 900°C, f) büyütülmüş 900°C, g) 1100°C, h) büyütülmüş 1100°C reaktör sıcaklıklarında taşıyıcı gaz olarak argon kullanımıyla nüçerlerinde toplanan partiküllerin SEM görüntüleri.

Demir esaslı başlangıç çözeltisinin TGA-DSC eğrileri Şekil 4.38' de verilmiştir.



Şekil 4.38 : Demir esaslı başlangıç çözeltisi TGA-DSC eğrileri.

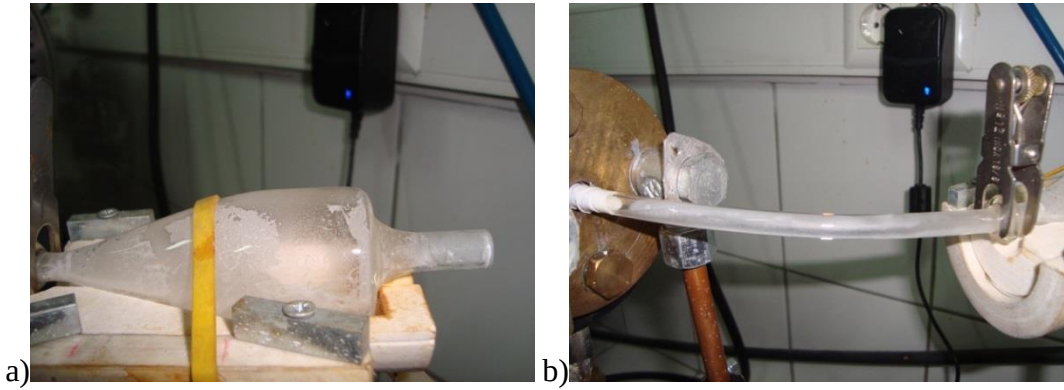
TGA eğrisine göre 25°C' den 1200°C' ye kadar, 70°C kurutulmuş başlangıç numunesinin toplam ağırlığının %15' ini 4 dekompozisyon adımında kaybetmiştir (Şekil 4.38). 135°C altındaki ve 135 ile 260°C arasındaki % 6.72' lik ağırlık kaybı sırasıyla fiziksel ve kimyasal (kristal su moleküllerinin giderilmesi) absorbe olan suyun kaybını göstermektedir. 260 ile 430°C arasındaki dekompozisyon adımı nitrat iyonlarının dekompozisyonundan kaynaklanmaktadır. DSC eğrisine göre ısıtma işleminde endotermik (93.73°C) pik fiziksel absorbe olan suyun kaybını ve geniş ekzotermik pik (460°C) ise bileşimdeki ısıl bozunmayı (piroliz, thermal decomposition) göstermektedir. 430°C' den sonra ağırlık kaybı yavaşlamakta, 700°C' nin üzerinde hemen hemen durmaktadır (ağırlık kaybı son derece küçüktür). Sonuç olarak; kararlı kalıntı, hematit (α -Fe₂O₃) olarak atfedilebilir.

4.3.3 Bor esaslı partiküllerin deneysel sonuçları

Bor esaslı partiküllerin üretiminde öncelikle bor karbür (B₄C) sentezi yapılmıştır. Sonrasında sırasıyla Ni₂B ve BN esaslı partiküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

4.3.3.3 Bor karbür partiküllerin sentezi

3.375gr borik asit (H_3BO_3) 25 mL metanolde çözünerek hazırlanan başlangıç çözeltisinde gerçekleştirilen deneyler süresince nebulizörün uç kısmında, spray odacığında ve şekillendirilmiş cam tüpün iç yüzeyinde beyaz tortular oluşmuştur, Şekil 4.39. Bu tortuların metanolün buharlaşmasıyla ötelenen bor oksit olduğu düşünülmektedir. Yapılan yeni tasarımla nebulizör fırının ısıma etkisinden uzaklaştırılmış, nozul çıkış ucunda sıcaklık gradyanının etkisi bulunmamasına rağmen metanolün uçuculuğundan dolayı oluşan bu tortular hala nebulizörü tıkamaktadır.



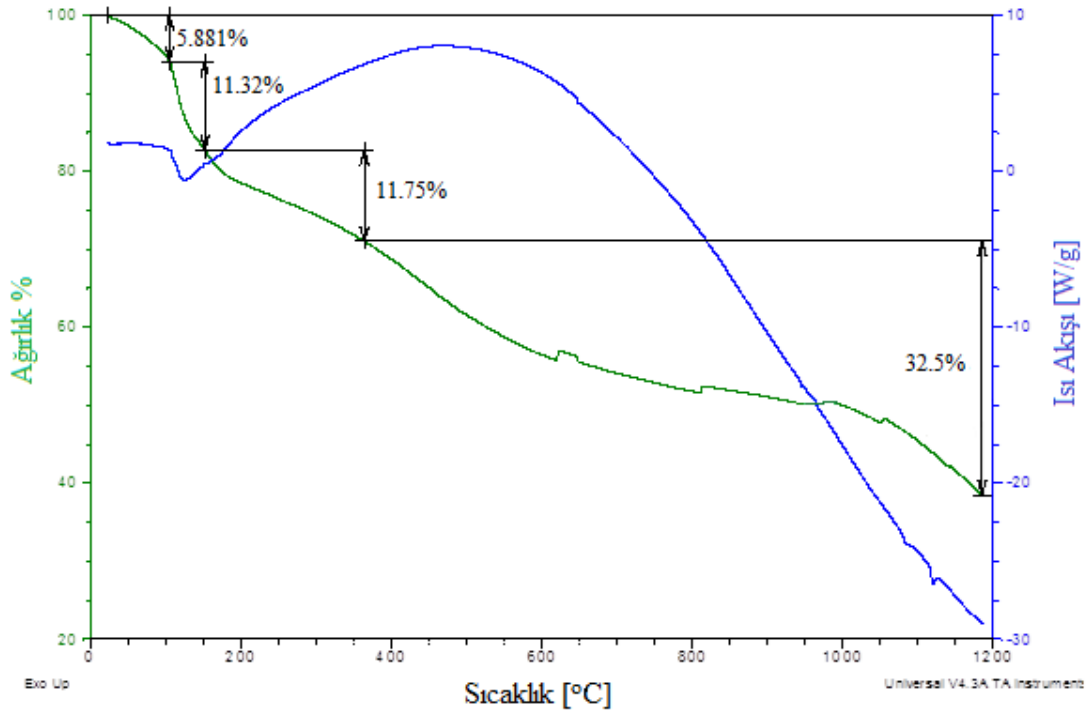
Şekil 4.39 : Nebulizörde ve bükülmüş cam da oluşan tortular.

Teflon malzemeden yapılmış nebulizör yerine Şekil 4.40’ da görülen cam nozul kullanılırsa tıkanıklığın elimine edileceği düşünülmüştür. Sistemin girişi bu nozule göre yeniden düzenlenmiştir. Ancak cam nebulizör (Thermo Scientific: concentric nebulizer) kullanılmaya başlandığı anda tıkanmıştır. Cam malzemeden yapılan nozulün teflona göre daha az tortu tutacağı düşünülmüş ancak daha hassas bir içyapıya sahip olması çabuk tıkanmasına neden olmuştur. Bundan dolayı cam nebulizör vazgeçilmiş eski teflon nebulizörle deneylere devam edilmiştir. Çözelti seyreltilerek ($3.375\text{gr } H_3BO_3 + 100\text{ ml } CH_3OH + 4.44\text{gr } C_{12}H_{22}O_{11} + 4.44\text{gr } H_2O$) oluşan tortuların miktarı oldukça azaltılmıştır. Hatta seyreltilmeden önce başlangıç çözeltisinin bulunduğu kabın üst yüzeyinde de deney sonlarına doğru aynı tortulara rastlanmaktaydı.



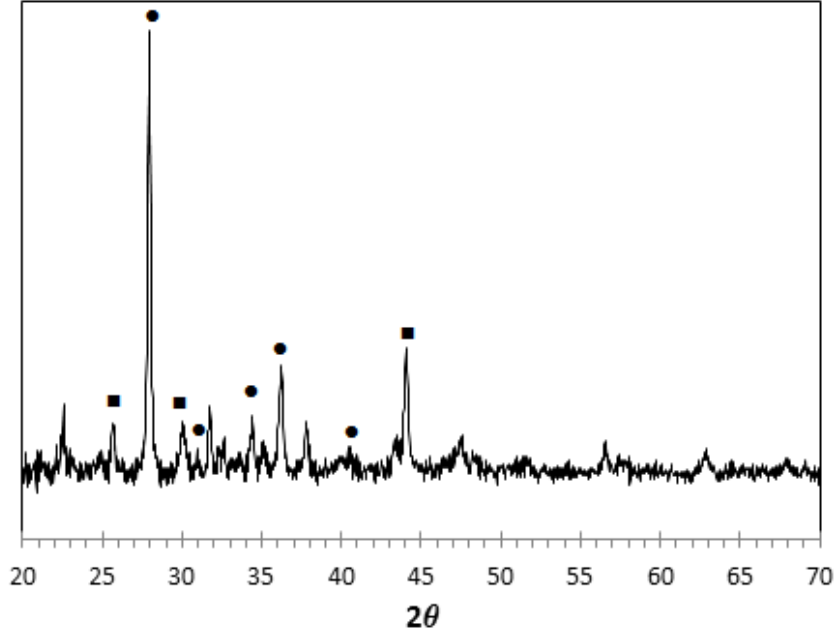
Şekil 4.40 : Cam nebulizör.

Bor esaslı kurutulmuş başlangıç çözeltisinin TG-DSC eğrileri Şekil 4.41’ de verilmiştir. TG eğrisi 4 bölüme ayrılabilir: **i)** 24-110°C, bu aralıktaki ağırlık kaybı muhtemelen açık kusurlardaki suyun buharlaşması ile ilişkilidir; **ii)** 110-170°C, kristaller arasındaki kalıntı suyun uzaklaşması ve bir kısım borik asittin buharlaşmaya başlaması; **iii)** 170-370°C, bir kısım borik asittin buharlaşmaya devam etmesi ve H_3BO_3 ’ ün DSC analizlerine göre [155], borik asidin bor okside dekompozisyonu iki bölgede ve iki adımda gerçekleşmektedir. DSC eğrisinde 430-520°C aralıkta bulunan geniş pik, piroliz süresince gerçekleşen faz değişikliklerinin göstergesi olabilir [156]. **iv)** 370-1200°C, büyük ağırlık kayıplarıyla numune endotermik tepkimeler gerçekleşmektedir: Fazla karbonun yanması, yüksek sıcaklıklarda bor-karbon arasındaki tepkimeler, vs.



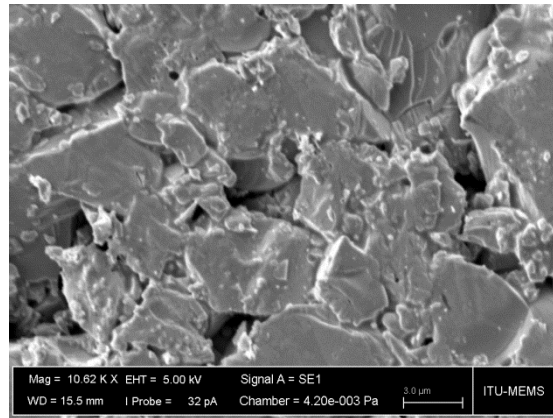
Şekil 4.41 : Bor esaslı başlangıç çözeltisi TGA-DSC eğrileri.

1100°C’ de ısıtılma sonucunda elde edilen kontrol numunesinin (B-C_1100 kontrol numunesi) XRD grafiği Şekil 4.42’ de verilmiştir.



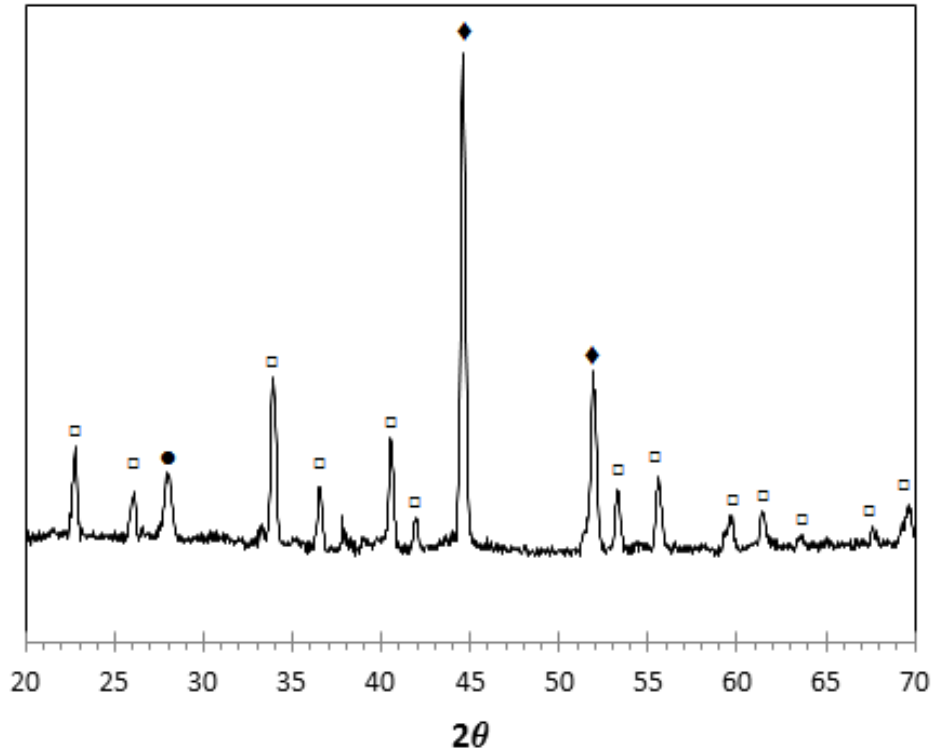
Şekil 4.42 : B-C_1100 kontrol numunesi XRD grafiği. (●) B₂O₃; (■) C.

B-C_1100 kontrol numunesi XRD grafiğine göre (Şekil 4.42) yapıda bor oksit (B₂O₃) ve karbon (C) fazları bulunmaktadır. Başlangıç çözeltisinde bulunan borik asit ısının etkisiyle B₂O₃ dönüşmüş ancak düşük işlem sıcaklığından dolayı yapı bor karbüre (B₄C) dönüşmemiştir. B-C_1100 kontrol numunesinin SEM görüntüsüne (Şekil 4.43) göre numune düzenli bir morfolojiye sahip değildir ve partikül çapı ortalama olarak 6 µm’ dir.



Şekil 4.43 : B-C_1100 kontrol numunesi SEM görüntüsü.

B-C_1100 kontrol numunelerinin XRD sonuçlarında B_4C pikleri görülememesinden dolayı nikel, katalizör olarak kullanıp Tao X. ve dig. [138] yaptığı gibi B_4C 'nin oluşum sıcaklığının düşürülmesi hedeflenmiştir. Kontrol numunesi oluşturabilmek için nikel katkıli başlangıç çözeltisi aynı ısıtma işlemine tabi tutulmuş hatta ısıtma işlem sıcaklığı $1230^{\circ}C$ 'ye çıkarılmıştır. B_4C oluşma ihtimalini desteklemek için işlem sıcaklığı az da olsa artırılmış ve nikel-bor esaslı bileşiklerin erime sıcaklığı göz önüne alınarak bu sıcaklıklardan daha düşük bir sıcaklık seçilmeye çalışılmıştır. Nikel katkıli bor esaslı başlangıç çözeltisi kullanılarak $1230^{\circ}C$ 'de ısıtma işlem sonucu elde edilen kontrol numunesini (Ni-B-C_1230 kontrol) XRD grafiği Şekil 4.44'te verilmiştir.

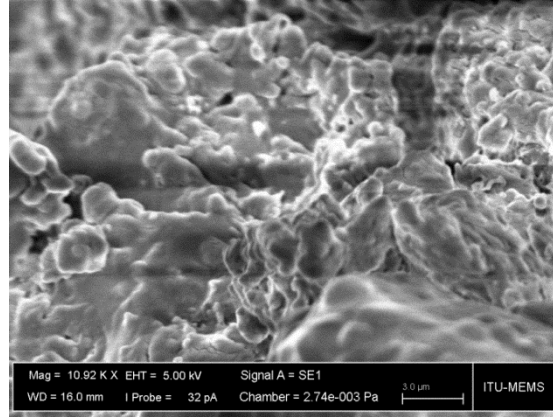


Şekil 4.44 : Ni-B-C_1230 kontrol numunesi XRD grafiği. (●) B_2O_3 ; (◆) Ni; (□) $(Ni_3)(BO_3)_2$.

XRD grafiği incelendiğinde yapıda sadece B_2O_3 , elemental Ni ve nikel borat $(Ni_3)(BO_3)_2$ piklerine rastlanmıştır. Nikelin B_4C üretim sıcaklığını düşürmediği ve işlem sıcaklığının tepkimeler için yeterli olmadığı anlaşılmıştır. Başlangıç malzemesinin içine bor kaynağı olarak eklenen bor oksit tepkimeye girmemiş sadece damlacıktaki çözücü buharlaşmıştır. Elde edilen tozun siyah rengi ise karbonun yanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Karşılaştırma numunesiyle de yetersiz işlem sıcaklığı bir kez daha ispatlanmış bor karbür piklerine rastlanmamıştır. Sonuç

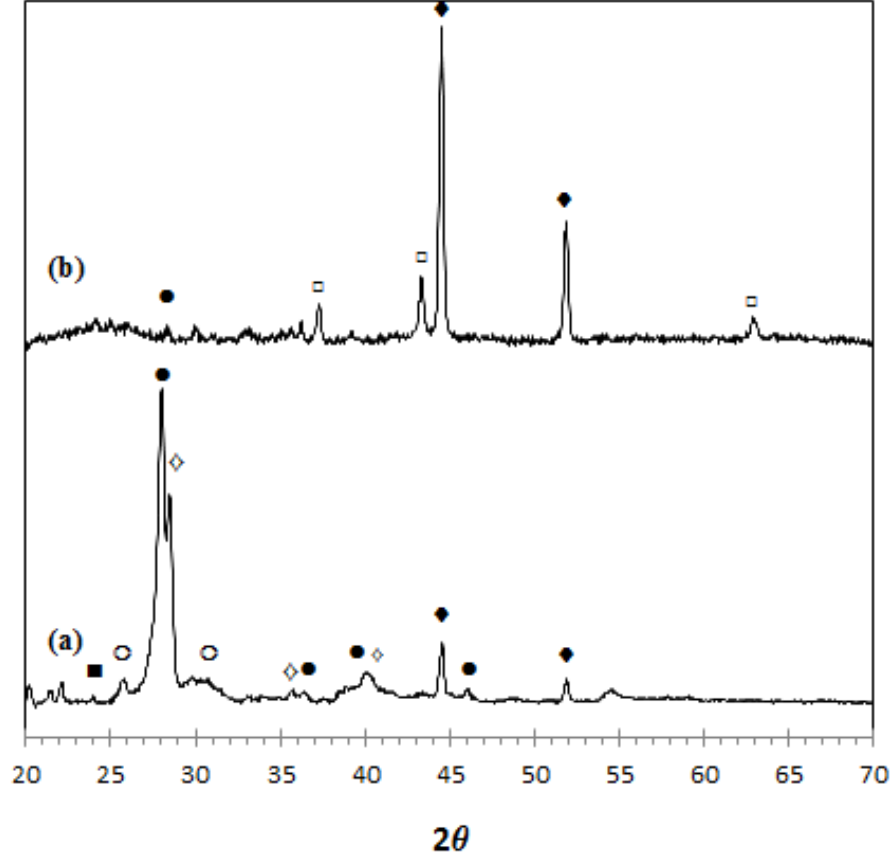
olarak, karşılaştırma numunelerinde elemental nikelin yanında fazla miktarda nikel borat oluşumu ve tepkimeye girmeyen az miktarda bor oksitin ise aynı şekilde sistemden çıktığı gözlemlenmiştir.

SEM görüntülerinde (Şekil 4.45) düzenli bir partikül morfolojine sahip olmadığı görülmüştür. Deney sıcaklığının yeterli olmamasından dolayı bor karbür üretilmemiş ve istenilen partikül morfolojileri de elde edilememiştir.



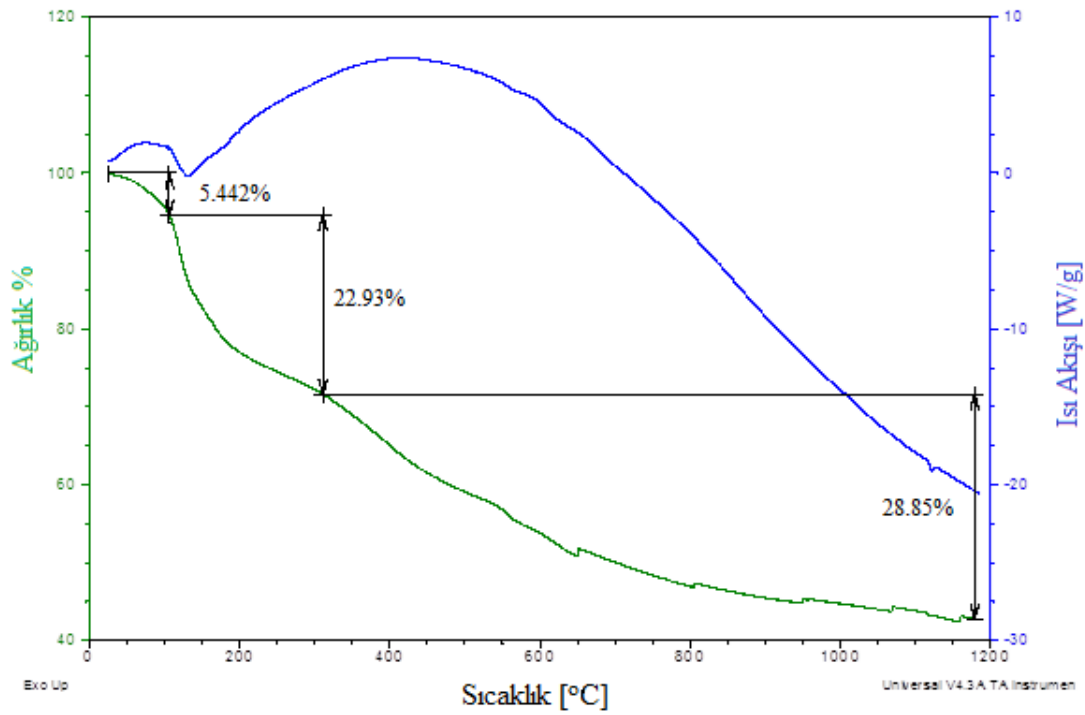
Şekil 4.45 : Ni-B-C_1230 kontrol numunesi SEM görüntüsü.

Nikel katkılı bor esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak sprey piroliz yöntemiyle 1230°C’ de gerçekleştirilen deneyler sonucunda çıkış tüpünde ve nuçe erleninde toplanan partiküllerin (Ni-B-C_1230) XRD grafiği Şekil 4.46’ da verilmiştir. Çıkış tüpünde toplanan partiküllerde, düşük işlem sıcaklığından dolayı başlangıç çözeltisinden gelen, tam dönüşemeyen borik asit, bor oksit gibi yapılar bulunmaktadır. Bunun yanında elemental nikel ve karbon fazlarına da rastlanmıştır. Deneyler sırasında çıkış tüpünde görülen beyazlık borik asitin varlığını desteklemektedir. Nuçe erleninde toplanan partiküllerde ise hakim faz elemental nikeldir ve az miktarda nikel oksitte bulunmaktadır.



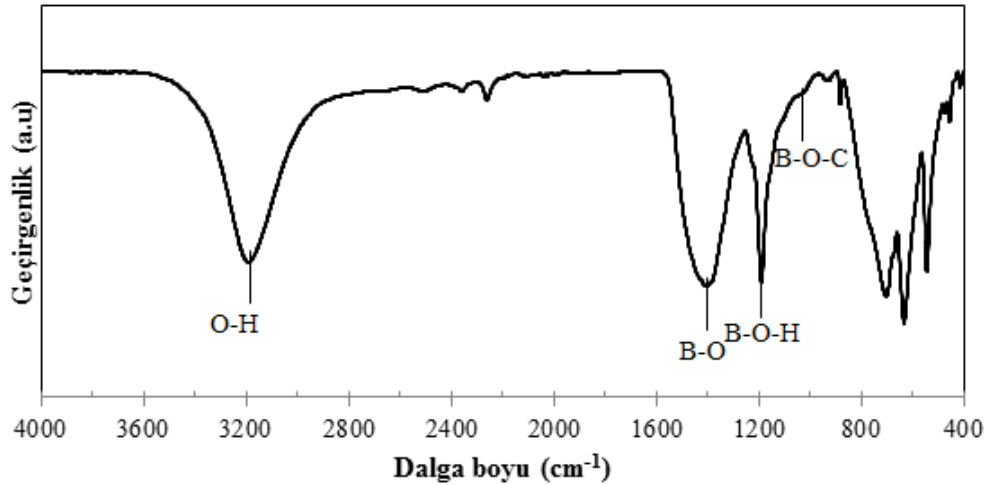
Şekil 4.46 : Ni-B-C₁₂₃₀ partiküllerin XRD grafiği. a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan. (●) B₂O₃; (◇) H₃BO₃; (■)C; (◆) Ni; (□) Nikel oksit (NiO); (○) Bor hidrit B₁₀H₁₄.

Nikel katkılı bor esaslı başlangıç çözeltisinin TGA-DSC eğrileri Şekil 4.47’ de verilmiştir. Nikel katkılı bor esaslı başlangıç çözeltisinin TGA ve DSC eğrileri (Şekil 4.47), bor esaslı numuneler (Şekil 4.41) ile benzerlik göstermektedir. TG ölçümlerinde 150°C civarındaki endotermik pik dehidrasyonu belirtmektedir. 1200°C’ ye kadar yapılan incelemede nikel-bor esaslı başlangıç numunesine göre bor esaslı numune tepkimeler için daha çok enerji kullanmıştır. Ancak nikel katkılı çözelti ile gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucunda elde edilen partiküllerin yapısında bor karbür fazı oluşturulamamıştır.



Şekil 4.47 : Nikel-bor esaslı başlangıç çözeltisi TGA-DSC eğrileri.

Şekil 4.48’ de Ni-B-C_1230 numunesinin çıkış tüpünden toplanan partiküllerin FTIR spektrumları verilmiştir.

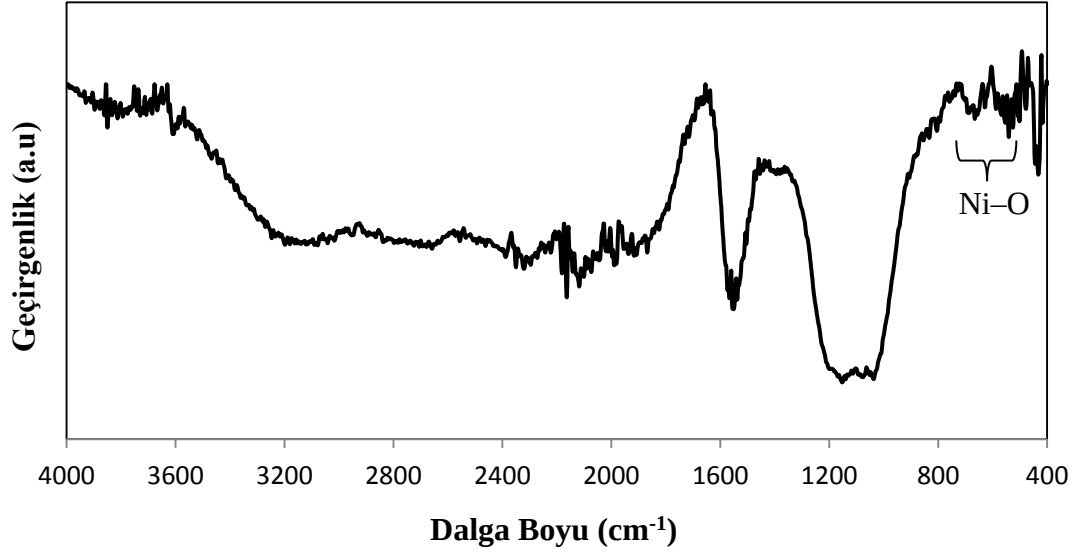


Şekil 4.48 : Çıkış tüpünde toplanan Ni-B-C_1230 numunesinin FTIR spektrumu.

FTIR spektrumunda (Şekil4.48) 3200 cm^{-1} civarında olan absorpsiyon bandı O–H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve numune yüzeyinden absorbe olan nem ile ilgilidir. 1450 cm^{-1} ’ de bulunan band B–O gerilme ve 1190 cm^{-1} civarında bulunan band B–O–H gerilme ve 1015 cm^{-1} ’ de B–O–C gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [157,158]. Bu sonuçlara göre borik asit ve sükroz arasında bir

kompleks olduğu görülmekte ve gerekli piroliz sıcaklığına ulaşırsa bor karbür oluşabileceği düşünülmektedir.

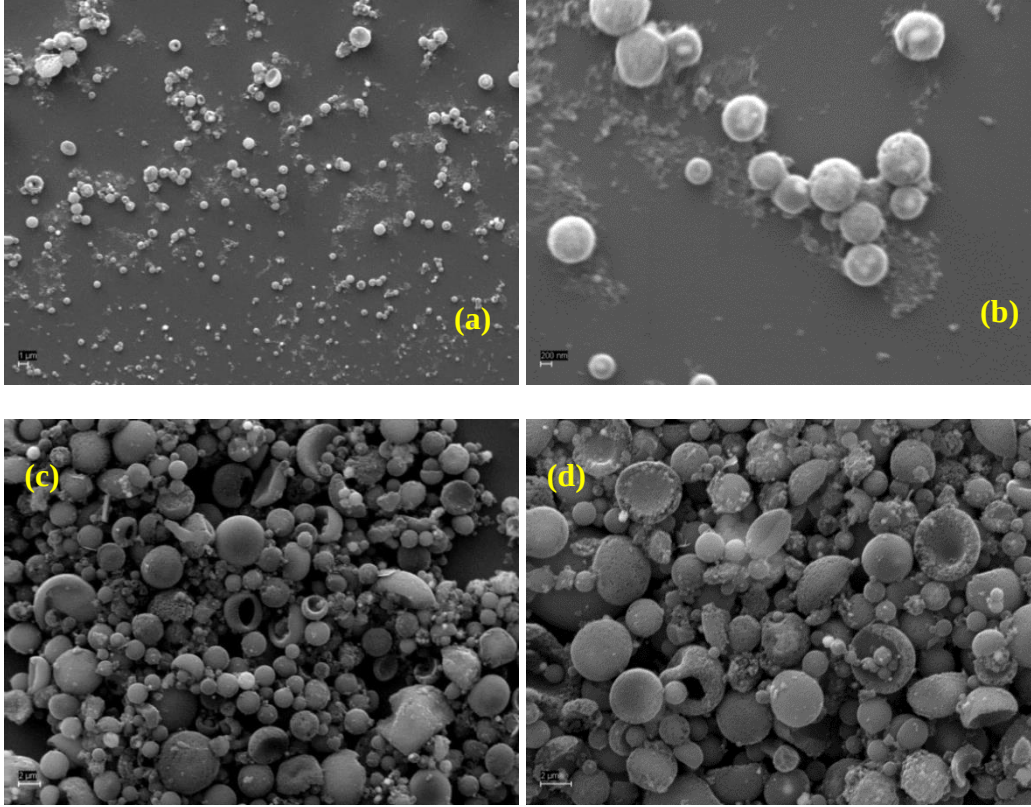
Şekil 4.49’ de Ni-B-C_1230 numunesinin nuçe erleninde toplanan partiküllerin FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.49 : Nuçe erleninde toplanan Ni-B-C_1230 numunesinin FTIR spektrumu.

Nuçe erleninde toplanan partiküllerin FTIR spektrumunda (Şekil 4.49) 600-700 cm⁻¹ bölgesindeki geniş absorpsiyon bandı Ni–O gerilme titreşim modunu belirlemektedir. Absorpsiyon bandının genişliği NiO tozlarının nanokristal olduğunu belirtmektedir [159].

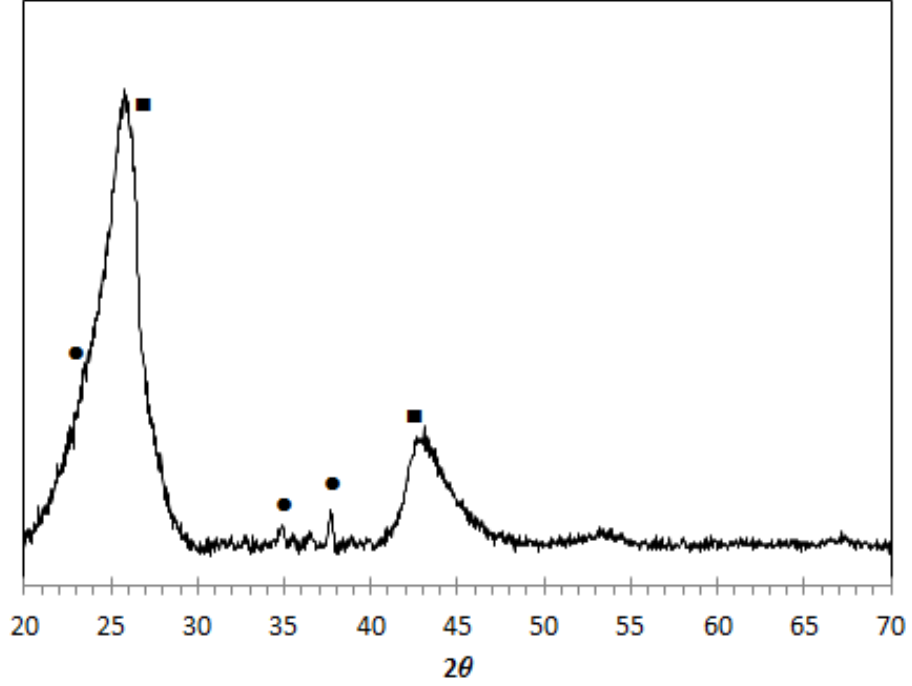
Sprey piroliz yöntemiyle elde edilen Ni-B-C_1230 partiküllerin SEM görüntüleri Şekil 4.50’ de verilmiştir. Çıkış tüpünden toplanan partiküllerin ortalama çapı 0.6 µm dir (Şekil 4.50 a,b) ve küresel morfolojidedir. Ancak XRD sonuçlarına (Şekil 4.46-a) göre çıkışta toplanan partiküller istenilen bileşime sahip değildir, tamamen tepkimeye girmemiş bor oksit ve elemental nikelden oluşmaktadır. 1230°C reaksiyon sıcaklığında yetersiz sinterlemeden dolayı nuçe erleninden toplanan partiküllerin yüzeylerinde çukurlar (hole) gözlenmiştir (Şekil 4.50 c,d). Nuçe erleninde toplanan partiküllerin ortalama çapı 230 nm dir ve birincil partiküller aglomere olarak yaklaşık olarak 2 µm çapında aglomere olmuş partiküller oluşturmaktadır.



Şekil 4.50 : Ni-B-C₁₂₃₀ partiküllerin SEM görüntüsü a-b) Çıkış tüpünde toplanan, c-d) Nuçe erleninde toplanan.

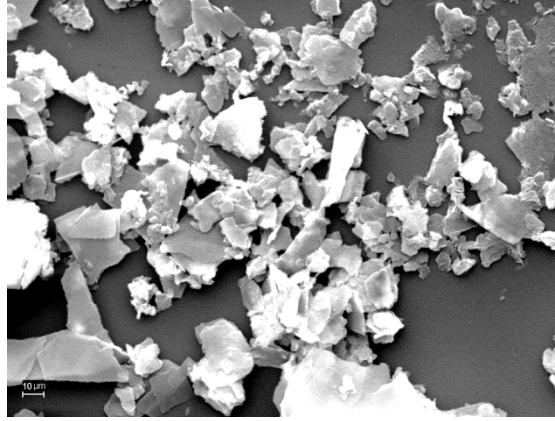
Tao ve diğ. [138] nikeli katalizör olarak kullanarak aynı bileşimdeki başlangıç çözeltisiyle elde ettikleri malzemenin faz yapısını incelemekten düşük sıcaklıkta B₄C ürettiklerini iddia etmişlerdir. Yapılan bu çalışmayla hem kontrol hemde spreylendirilerek gerçekleştirilen deneyler sonucunda nikelin B₄C' ün oluşum sıcaklığını düşürücü etkisi olmadığı ispatlanmıştır.

Bundan dolayı sonraki deneylerde işlem sıcaklığı artırılmış ve nikelsiz bor esaslı başlangıç numunesiyle deneylere devam edilmiştir. Sentez sıcaklığı belirlenirken hem sistemin izin verdiği max. sıcaklık hem de bu çalışmadan önce patenti alınan çalışmada [39] B₄C piklerinin görüldüğü sıcaklık göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Seçilen sıcaklık 1550°C' dir. Öncelikle kontrol numunesi oluşturulmuştur. Bor esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak argon atmosferinde 1550°C fırın sıcaklığında ısıtılma işlemiyle elde edilen kontrol numunesinin XRD grafiği Şekil 4.51' de verilmiştir. XRD sonuçlarına göre yapıda fazla miktarda amorf C ve B₄C fazı bulunmaktadır.



Şekil 4.51 : B-C_1550 kontrol numunesi XRD grafiği (●) B₄C; (■) C.

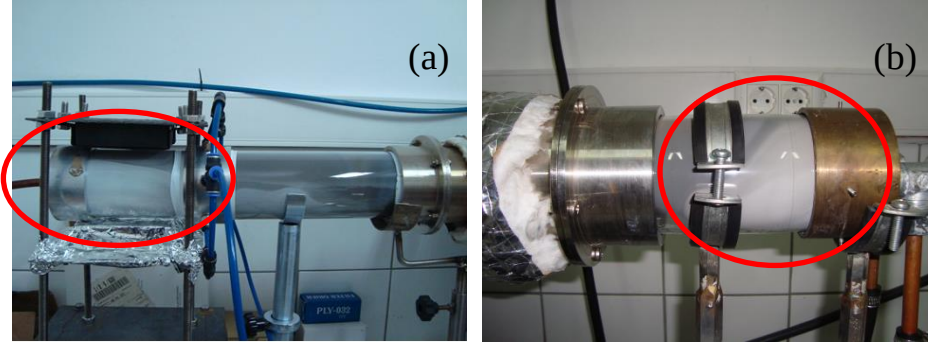
Ancak elde edilen kontrol numunesinin morfolojisi SEM’ de (Şekil 4.52) incelendiğinde küresel morfolojiden tamamen uzak, plakalar şeklinde, kendi içinde düzensiz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.52 : B-C_1550 kontrol numunesi SEM görüntüsü.

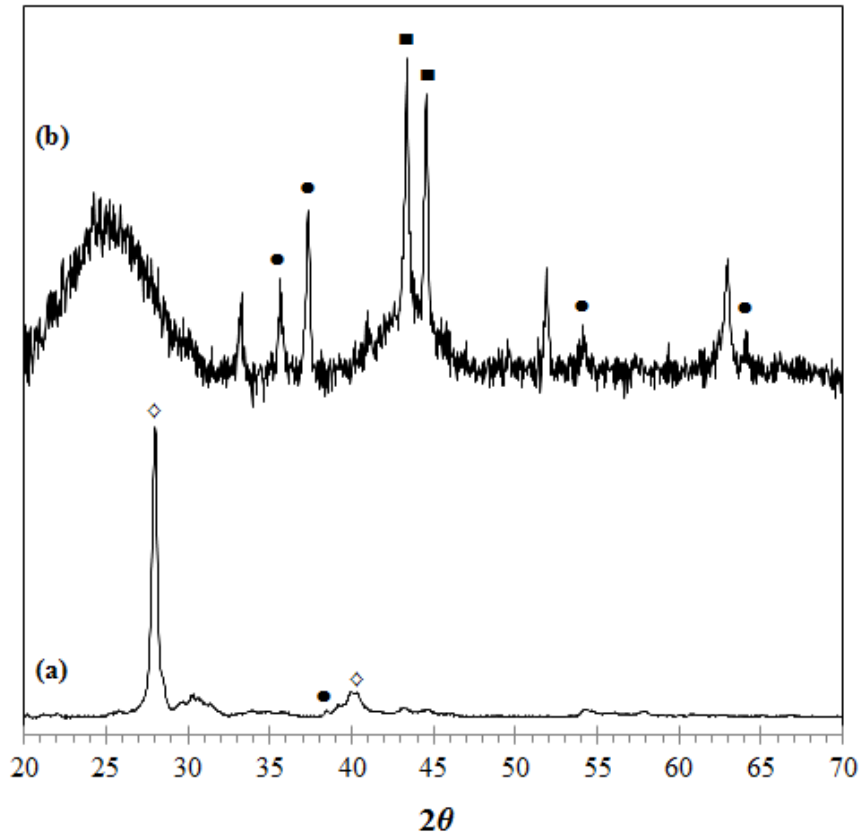
Partikül morfolojisini ve boyutlarını iyileştirmek için tasarlanan deney düzeneği kullanılarak 1550°C reaktör sıcaklığında aynı başlangıç malzemesi ile gerçekleştirilen deneyler sonunda çıkış tüpünün ve giriş tüpünün görüntüsü sırasıyla Şekil 4.53 (a ve b)’ de verilmiştir. Tüpün iç yüzeyine yapışmış şekilde bulunan

yapının borik asit olduğu düşünölmekte ve işlemler süresinde borun büyük bir kısmının ayrıştığı tepkimelere girmediği açıkça görölmektedir.



Şekil 4.53 : 1550°C’ de gerçekleştirilen deney sonrası (a) çıkış ve (b) giriş tüplerinin görünüşü.

Çıkış tüpünden toplanan partiküllerin XRD sonuçları da (Şekil 4.54-a) borik asitin varlığını doğrulamaktadır. Başlangıç numunesinin TG-DSC eğrilerinde (Şekil 4.41) yaklaşık 170°C’ de borik asitin buharlaşmaya başladığı gösterilmiştir.



Şekil 4.54 : B-C_1550 numunesinin XRD grafiği a) çıkış tüpünde toplanan, b) nüçe erleninde toplanan. (●) B₄C, (◇) B₂O₃, (■) C.

Nüçe erleninden toplanan partiküllerin XRD grafiğinde (Şekil 4.54-b) ise çıkış tüpünden farklı olarak B₄C ve C fazlarını görölmektedir. B₄C piklerinin şiddet

değerleri oranı 0.5' dir ve ideal B₄C pik oranına (0.64) yakın bir değere sahiptir. Sprey piroliz yönteminde bor kaybı halen etkin olmasına karşın, kontrol numunesine göre yapıda bulunan B₄C fazının C fazına göre daha baskın olduğu söylenebilir.

Genelde, karbonun tamamen reaksiyona girmesi zordur çünkü karbon monoksit gibi reaksiyon ürünü uçan borik türlerini reaksiyon bölgesinin dışına taşırlar. Bu da stokiyometriyi bozar. Bundan dolayı, B₄C' nin nihai özellikleri fazla miktarda serbest karbon içerdiği için bozulur [167].

Bor karbürün önemli miktarda serbest karbon içermesi sinterlenmesinde ve bor karbürün stokiyometrik bileşimini gerektiren kimyasal işlemlerde kullanılmasında engel teşkil eder. Bu bağlamda bor karbürden karbonu uzaklaştırmak önemlidir. Karbür fazından serbest karbonu ayırma fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki farklılıklara bağlıdır. Bu yüzden karbür fazı ve serbest karbonu ayırma metotları kimyasal ve fiziksel olarak ikiye ayrılabilir. Fiziksel metotlar, serbest karbon ile karbür fazının özgül ağırlıkları arasındaki farkı temel alan (Thoulet çözeltisi gibi) yöntemleri kapsamaktadır [168].

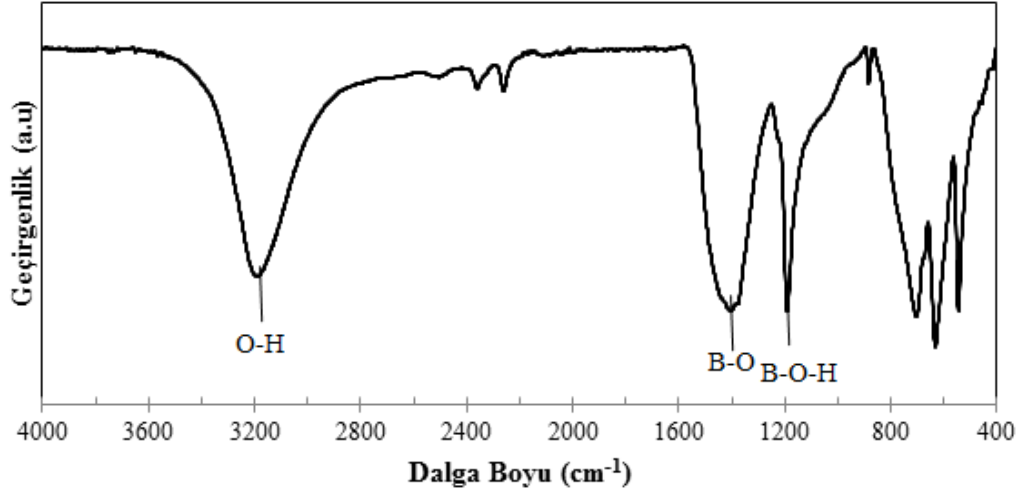
Bor karbür fazından serbest karbonu uzaklaştırmada en etkili yöntem bor karbür ile serbest karbonun oksidasyon özellikleri arasındaki farka dayanmaktadır. Popova N.M. ve diğerleri [169] serbest karbonun oksidasyonunu %30 hidrojen peroksit çözeltisiyle kaynama süresince gerçekleştirdiğini göstermişlerdir. Bu yöntemle karbür fazını değişmeden kaldığını iddia etmişlerdir. Sülfirik asit ile krom üç oksit veya sülfirik asit ile potasyum bikromat karışımları ile işlem sonrası bor karbürden serbest karbonu uzaklaştırılabilir. Tavsiye edilen karışımlar aşağıda verilmiştir [170]:

CrO₃+H₂SO₄, KIO₃+H₃PO₄, K₂CrO₇+KIO₃, CrO₃+H₂SO₄+H₃PO₄, KMnO₄+ H₂SO₄, H₂SO₄+HClO₄+K₂Cr₂O₇, vb.

Son zamanlarda ticari yeni bir yöntem kullanılmaktadır. W₁ ağırlığında olan serbest karbon içeren bor karbür tozu hava ortamında 700°C' ye ısıtılır 30 dak bekletilir. Isıl işlem süresince serbest karbon ve bor karbür tozunun bir miktarı okside olur. Sonra kalan tozdan, W₂, bor karbürün okside olan kısmı yani B₂O₃' i uzaklaştırmak için sıcak suda yıkanır. Bor kabür sıcak suda çözünmez ve kalan toz kurutulur, W₃ olarak tartılır. W₂-W₃=W₄ tozdan uzaklaştırılan bor oksit miktarını gösterir. Okside olan bor karbür miktarı (W₅) uzaklaştırılan bor oksidin ağırlığından hesaplanabilir.

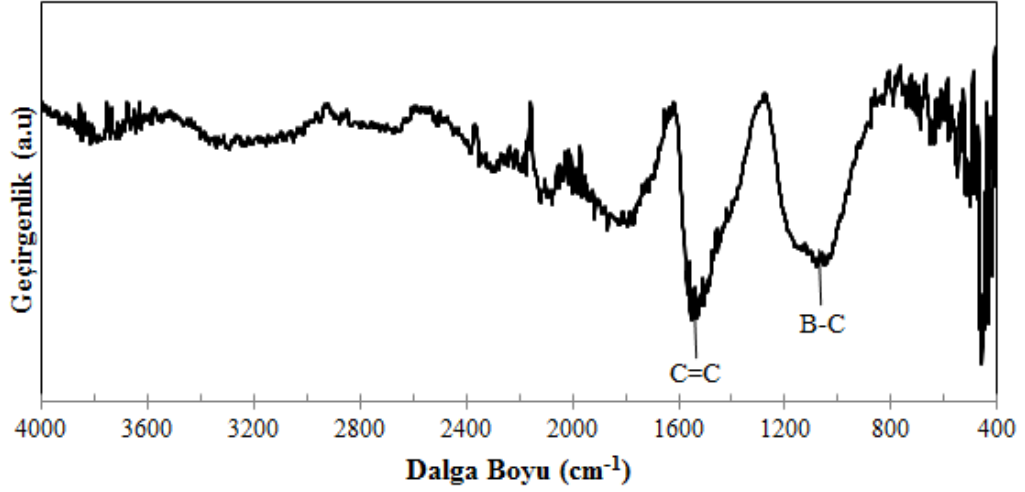
$W_3+W_5=W_6$ toplam bor karbür miktarını ve $W_1-W_6=W_7$ kalıntı serbest karbon miktarını verir [171,172].

Şekil 4.55’ de çıkış tüpünden toplanan partiküllerin FTIR spektrumları verilmiştir.



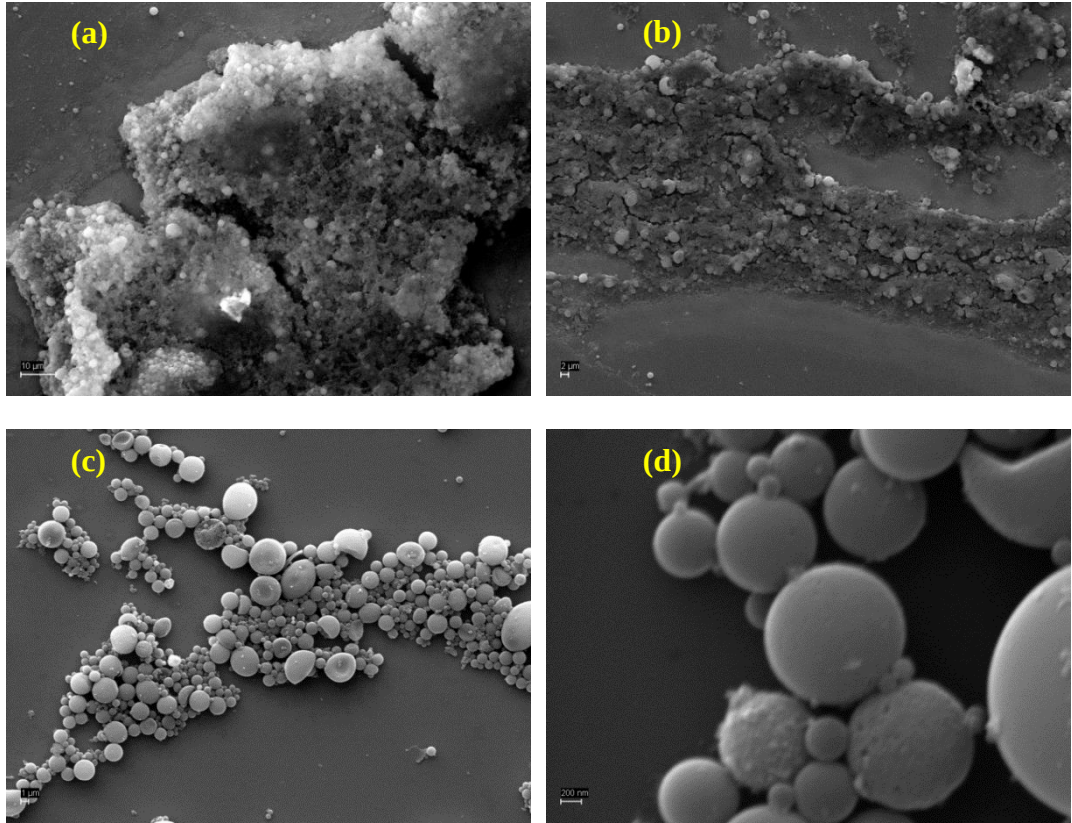
Şekil 4.55 : Çıkış tüpünde toplanan B-C_1550 numunesinin FTIR spektrumu.

3200cm⁻¹ civarında olan absorpsiyon bandı O–H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1450cm⁻¹ civarında bulunan absorpsiyon bandı B–O gerilme titreşimlerine dayanmakta ve B–O–H absorpsiyon bandı ise 1190cm⁻¹ civarında görülmektedir [157,158]. H₃BO₃ için B–O gerilme titreşim bandında (1472cm⁻¹) [160] düşük dalga boylarına kayma çıkış tüpünden toplanan partiküllerde görülmüştür. Buda B–O–C bağlarının oluştuğunu göstermektedir. Nuçe erleninde toplanan partiküllerin FTIR spektrumunda (Şekil 4.56) B–C bağının oluştuğu gözlemlenmiş, piroliz sırasında bor karbürün elde edildiğini desteklemektedir. 1020cm⁻¹ bulunan geniş band B–C gerilme titreşimine aittir [161].



Şekil 4.56 : Nuçe erleninde toplanan B-C_1550 numunesinin FTIR spektrumu.

B-C_1550 numunesinin SEM görüntüleri Şekil 4.57’ de verilmiştir.



Şekil 4.57 : B-C_1550 numunesinin SEM görüntüsü: a-b) Çıkış tüpünde toplanan, c-d) Nuçe erleninde toplanan.

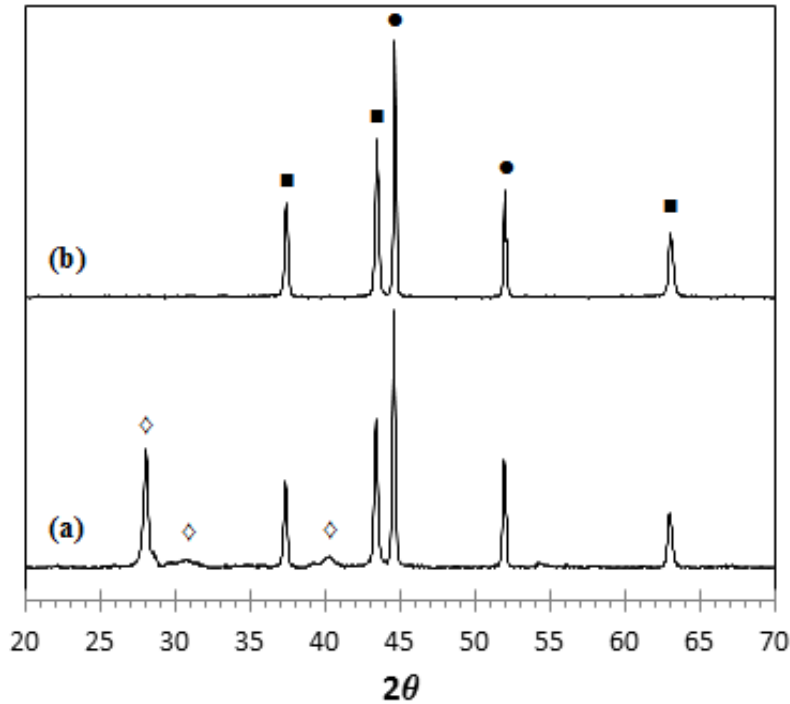
Nuçe erleninde toplanan bazı partiküllerin içi boş (hollow) iken diğerleri agreg olmuş nanopartiküllerden oluşmaktadır (Şekil 4.57 c, d). Partiküller, ortalama boyutu 70 nm olan daha küçük birincil partiküllerden (çekirdekler) meydana gelmiştir.

Yüksek sıcaklığa maruz kaldıklarından dolayı birincil partiküller komşularıyla sinterlenmeye başlarlar [162]. Sinterleme sonucunda oluşan partiküllerin yüzeylerinde delikler ve tümsekler görülür. Agrege olmuş partiküller max. 2 µm boyutundadır.

Tüpte toplanan partiküllerin XRD sonuçlarına göre başlangıç çözeltisinin dönüşemeyen bileşimini (yani bor oksit) içermektedir (Şekil 4.54-a). Yani üretilen aerosoldaki bazı damlacıklarda sadece çözücü buharlaşmakta ve tepkimelere girmeden çıkıştaki cam tüpte toplanmaktadır. Küresel görünümlü yaklaşık olarak 0,35 µm boyutunda agrege olmuş partiküllerden oluşmaktadır (Şekil 4.57 a, b).

4.3.3.2 Diğer bor esaslı partiküllerin sentezinde deneysel sonuçlar

Tasarlanan spreyl piroliz düzeneği kullanılarak Ni_2B , BN olmak üzere bor esaslı farklı partiküllerin üretimi denenmiştir. Nikel ve bor molar oranı 2 olacak şekilde bileşimi ayarlanan başlangıç çözeltisi kullanılarak 1230°C’ de gerçekleştirilen deneyler sonunda elde edilen partiküllerin XRD grafiği Şekil 4.58’ de verilmiştir.

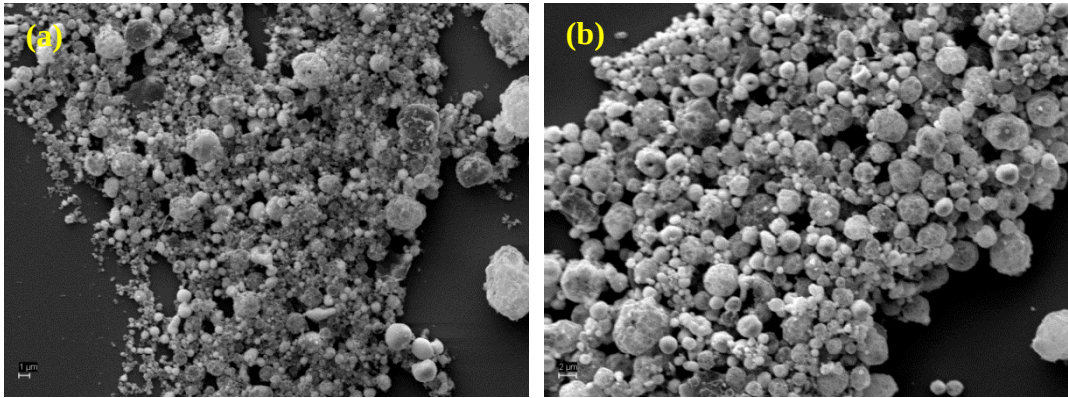


Şekil 4.58 : Ni-B_1230 numunesinin XRD grafiği a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan (●) Ni, (■) NiO; (◇) B_2O_3 .

Çıkış tüpünde toplanan partiküllerin faz yapısı incelendiğinde başlangıç çözeltisinde bor kaynağı olarak kullanılan borik asitin tepkimelere girmedeği ve tüp çıkışında

biriktiği anlaşılmıştır (Şekil 4.58-a). Bundan dolayı nikel bor ile bileşik oluşturmak yerine, nikel oksit ve elemental nikel oluşmuştur. Nuçe erleninde toplanan partiküllerde de hakim faz nikel ve nikel oksittir. Soğutucu gaz olarak sisteme verilen oksijenin oksitleyici etkisi olmuştur.

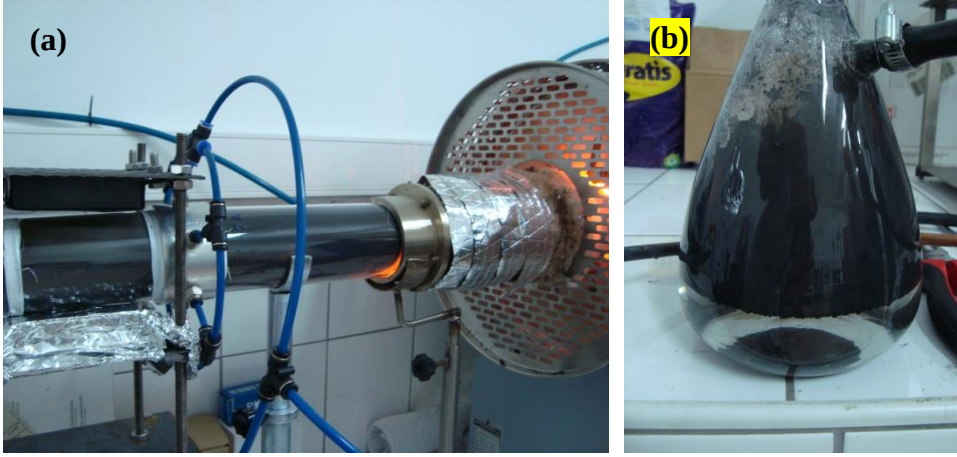
Ni-B_1230 numunesinin SEM görüntüleri (Şekil 4.59) incelendiğinde çıkış tüpünde ve nuçe erleninde toplanan partiküllerin tamamen küresel morfolojide olduğu görülmektedir. Daha yüksek büyütmelelerdeki incelemeler göstermektedir ki küçük birincil partiküller (yaklaşık olarak 100 nm boyutunda) agglomerate olup daha büyük partikülleri oluşturmaktadır. Çıkış tüpünde toplanan partiküllerin ortalama çapı 350 nm iken nuçe erleninde toplanan partiküller 500 nm boyutundadır.



Şekil 4.59 : Ni-B_1230 numunesinin SEM görüntüsü a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan.

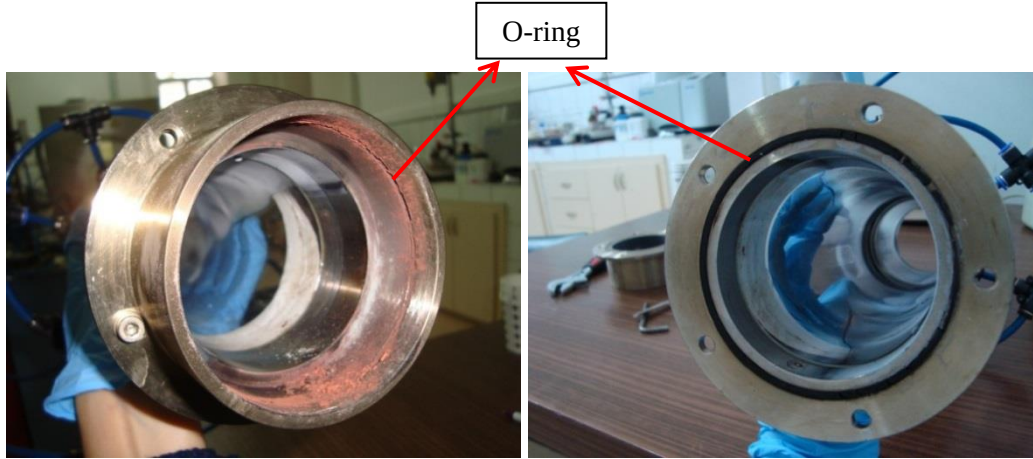
Son olarak borik asit metanol karışımıyla elde edilen başlangıç çözeltisi kullanılarak azot ortamında spray piroliz yöntemiyle bor nitrür üretilmeye çalışılmıştır. Oksijenin borla tepkimeye girmesine engel olmak için 2 farklı yöntem denenmiştir. Birinci yöntemde sisteme taşıyıcı gaz olarak nitrür oluşturması için azot ve oksijeni tutması için de düşük debide CH_4 gazı sisteme verilmiştir.

1500°C fırın sıcaklığında gerçekleşen deneyler sırasında tepkimeler hızlı bir şekilde gerçekleşmiş sistem hızlı bir şekilde siyah dumanla kaplanmıştır (Şekil 4.60). Tepkimelerin hızından dolayı ortam kararsız olmuş yani gaz akışının düzensiz olduğu gözlemlenmiştir. Sistemde çok fazla karbon birikmesi olduğu düşünülmüş bundan dolayı oksijeni tutabilmek için azotla beraber hidrojenin taşıyıcı gaz olarak sisteme verilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.60 : B-N-CH₄_1500 numunesinde deney sounda tesisat görünüşü.

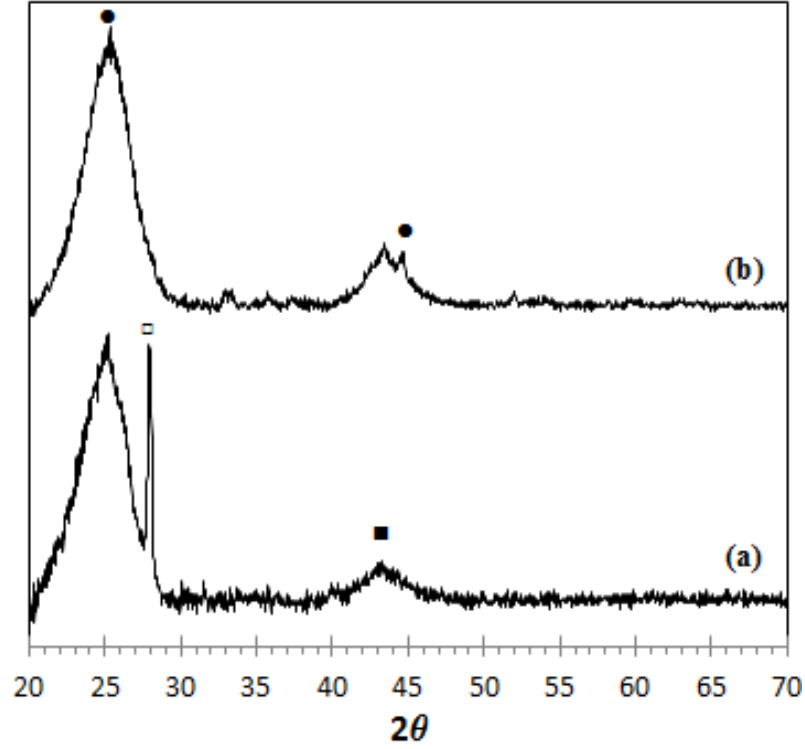
Hidrojen patlayıcı bir gaz olduğu için kullanımının tehlikeli olacağı düşünülmüş en son seçenek olarak tercih edilmiştir. Hidrojenin kullanımında ise bazı problemlerle karşılaşmıştır. Hidrojenin debisinin ayarlanması aşamasında fırın içinde oluşan gaz sıkışmasından dolayı ani patlamalar sonucu cam tüp flanştan çıkmıştır. Aynı şekilde seramik ile flanş arasındaki gaz sızıntısından dolayı seramik çevresindeki izolasyon tutuşmuştur. Düzenekte oluşabilecek tehlikeleri en aza indirmek için debilerde düzenlemeler yapılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak azot ile düşük debide H gazı sisteme verilmiştir.



Şekil 4.61 : 1500°C ve üzeri sıcaklıklarda o-ringlerde gerçekleşen bozulma.

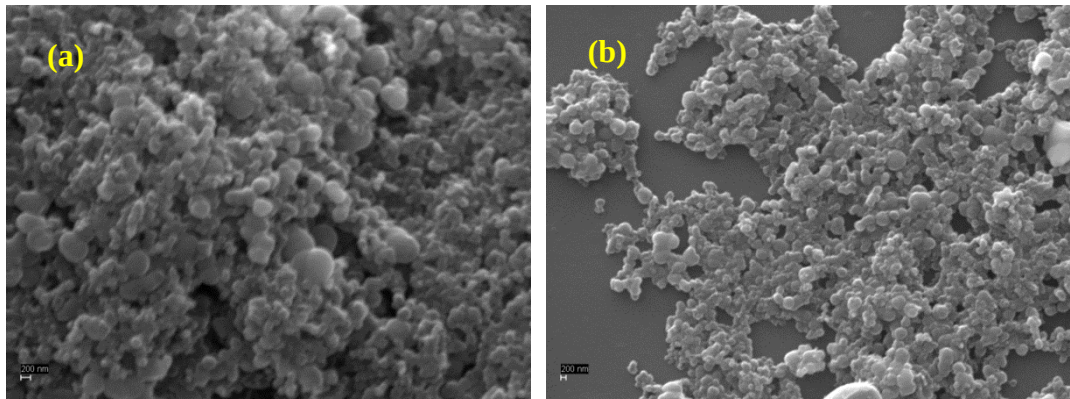
Ancak 1500°C ve üzeri sıcaklıklar kullanılan deney düzeneği için yüksek sıcaklıklardır. Seramik tüpün çıkışında ve çıkıştaki cam tüpün seramiğe bağlandığı flanşta bulunan sızdırmazlığı sağlayan sıcaklığa dayanıklı o-ringler bu sıcaklıklarda özelliklerini yitirmiş, sertleşmiştir (Şekil 4.61).

CH_4 taşıyıcı gaz olarak kullanılarak elde edilen partiküllerin XRD grafiği Şekil 4.62’de verilmiştir. Çıkış tüpünde ve nuçe erleninde toplanan partiküllerde hakim faz karbondur. Diğer bor esaslı başlangıç çözeltilerinde olduğu gibi çıkış tüpünde tepkimeye girmemiş borik asit birikimi olmuştur. Yapıda ki bir diğer faz da bor nitrürdür.



Şekil 4.62 : B-N- CH_4 _1500 numunesinin XRD grafiği a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan. (●) C, (■) Bor nitrür, BN, (□) B_2O_3 .

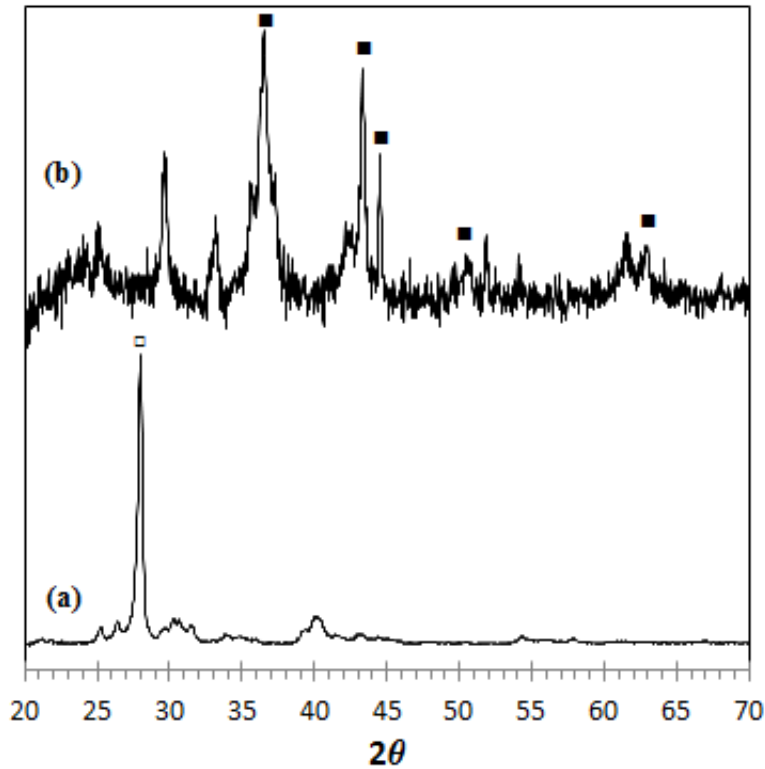
B-N- CH_4 _1500 numunesinin çıkışta ve erlende toplanan partiküllerin SEM görüntüsü Şekil 4.63’de verilmiştir.



Şekil 4.63 : B-N- CH_4 _1500 numunesinin SEM görüntüsü a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan.

Çıkış tüpünde ve nuçe erleninde toplanan partiküllerin SEM görüntüleri (Şekil 4.63) incelendiğinde, piroliz sonucunda çekirdeklenmeye başlayan iyon kümeleri 100 nm altında boyuta sahip birincil partiküllere dönüşmüştür. Birbirine yakın olan birincil partiküller sıcaklık-zaman ilişkisine bağlı olarak farklı morfolojilere sahip partiküllerin oluşumuna sebep olurlar. Eğer birincil partiküllerin sinterlenmesi için sıcaklık ve fırın ortamında yolculuk süreleri yeterliyse birincil partiküller birbirlerine bağlanmaya başlar. Şekil 4.63’ te SEM görüntüleri verilen yapılarda birincil partiküllerin birbirine bağlanarak boyun verdiği açıkça görülmektedir.

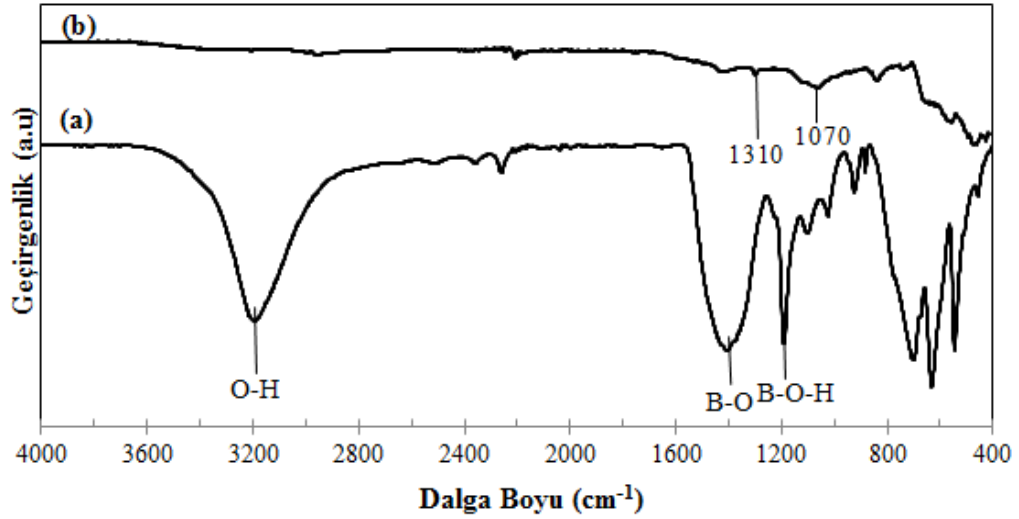
CH₄ gazı kullanımında tepkimelerin hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve kontrolü zor, kararsız deney koşullarının olduğu gözlenmiştir. CH₄ ile sisteme çok fazla karbon verildiği düşünülmüş bundan dolayı oksijeni tutabilmek için azotla beraber hidrojenin taşıyıcı gaz olarak sisteme verilmesine karar verilmiştir. 1500°C reaktör sıcaklığında hidrojenle gerçekleştirilen deney sonunda elde edilen partiküllerin XRD grafiği Şekil 4.64’ te verilmiştir.



Şekil 4.64 : B-N-H_1500 numunesinin XRD grafiği a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan. (□) B₂O₃, (■) BN.

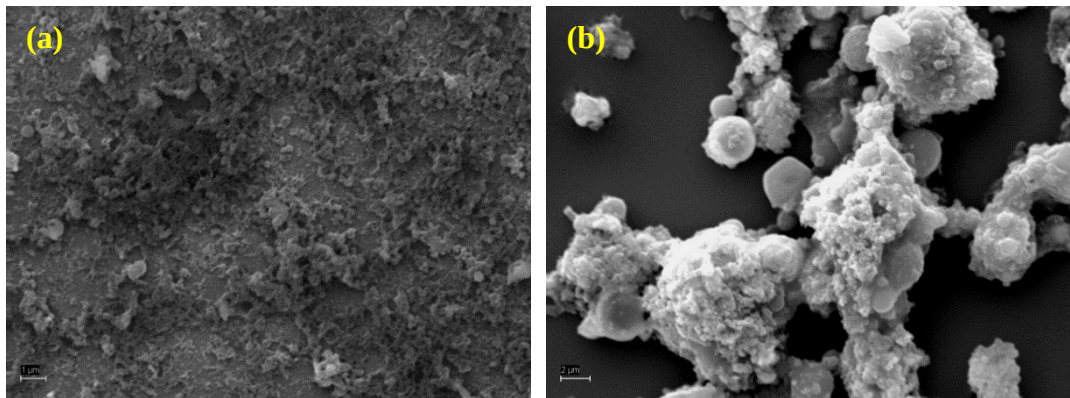
Diğer borik asitin kullanıldığı bor esaslı başlangıç çözeltileriyle yapılan deneylerde olduğu gibi deneyler sonunda çıkış tüpünde tepkimeye girmemiş borik asit birikimi

olmuştur (Şekil 4.64-a). Deneyler süresince bor kaynağı olarak kullanılan borik asitin büyük bir miktarının ayrışmasına bir türlü engel olunamamıştır. Nuçe erleninde toplanan partiküllerin XRD grafiğine (Şekil 4.64-b) bakıldığında bor nitrür fazının karakteristik pikleri bulunmaktadır.



Şekil 4.65 : B-N-H_1500 numunesinin FTIR spektrumu a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan.

B-N-H_1500 numunesinde çıkış tüpünde ve nuçe erleninde toplanan partiküllerin bileşimleri aynı olmadığı için FTIR spektrumlarında (Şekil 4.65) birbirinden tamamen farklıdır. Çıkış tüpünden toplanan partiküllerin FTIR spektrumu, B-C_1550 numunesinin FTIR spektrumu ile (Şekil 4.55) tamamen aynıdır çünkü faz yapıları da aynıdır. Nuçe erleninde toplanan partiküllerin FTIR spektrumundaki en güçlü 1070 cm^{-1} 'deki band ile 1310 cm^{-1} bulunan bandlar BN ile ilgilidir [163].



Şekil 4.66 : B-N-H_1500 numunesinin SEM görüntüsü a) çıkış tüpünde toplanan, b) nuçe erleninde toplanan.

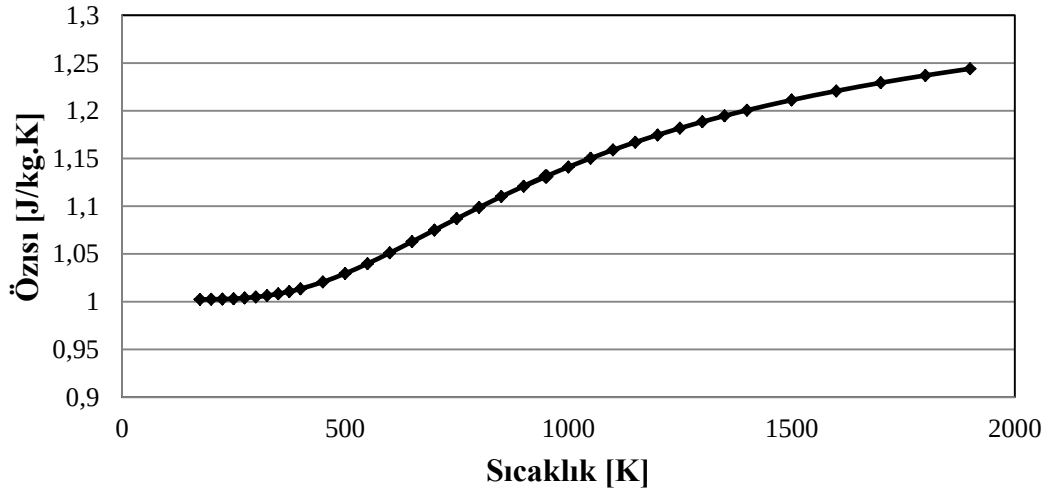
Nuçe erleninde toplanan partiküllerin SEM görüntüsü ( ekil 4.66-b) incelendiğinde 100 nm altında boyuta sahip birincil partiküllerin birbirine bağlanarak ikincil partikülleri oluşturduğu görülmektedir. Ancak sıcaklık-zaman ilişkisini yeterli olmamasından dolayı sinterleme tam gerekle ememi  düzgün yüzeyli ve yoğun partiküller elde edilememiştir. Zayıf bağlanmış birincil partiküllerin oluşturduğu ikincil partiküllerden meydana gelmiş boşluklu bir yapıya sahiptir. ıkı  tüpünde toplanan partiküllerin ise yaklaşık 70 nm boyutunda birincil partiküllerin birbirine bağlanarak boyun verdiği açıkça görülmektedir ( ekil 4.66-a).

5. DENEY DÜZENİĞİNİN MODELLENMESİ

İşlem parametrelerinin, üretilen partiküllerin özellikleri üzerine etkilerini değerlendirebilmek için ticari bir CFD yazılımı kullanarak üretim düzeneği modellenmiştir.

5.1 Sonlu Elemanlar Modelinin Oluşturulması

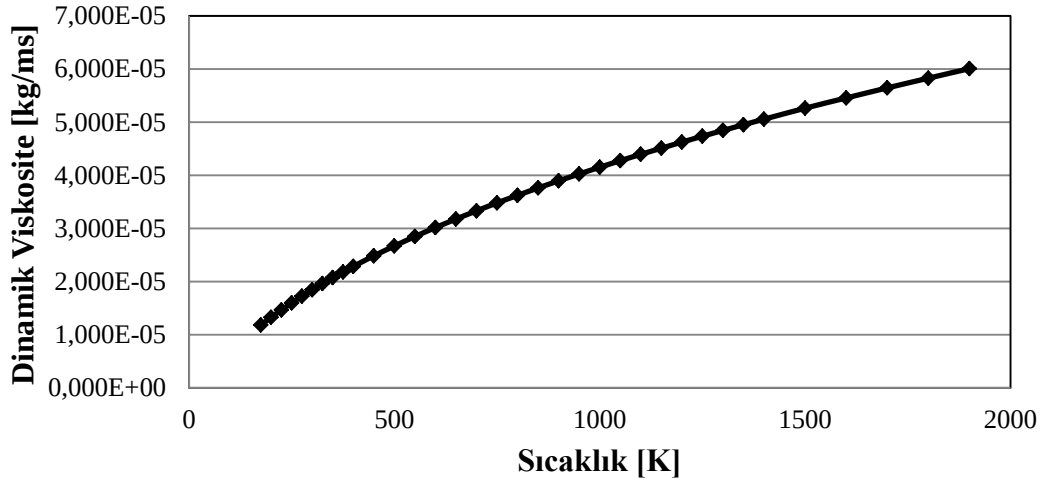
Deneylede kullanılan spreyl piroliz düzeneğinde tüplü sistem yatay olarak yerleştirilmiştir. Tüp içinde akan taşıyıcı gazın kaldırma kuvvetinin etkisiyle simetrik olmayan akış oluşturacağı beklenmektedir. Dolayısıyla, CFD analizlerinde tüplü sistem 2-boyutlu simetrik model ile temsil edilememektedir. Bunun yerine tüplü sistem boyunca gerçekleşen akışı tanımlayabilmek için yarı silindirik 3-boyutlu model kullanılmıştır. Böylece, yerçekimi ivmesiyle kaldırma kuvvetinin etkisi hesaba katılmıştır. Simülasyonlar ANSYS Fluent v.12.0.1 yazılımı kullanılarak yapılmıştır.



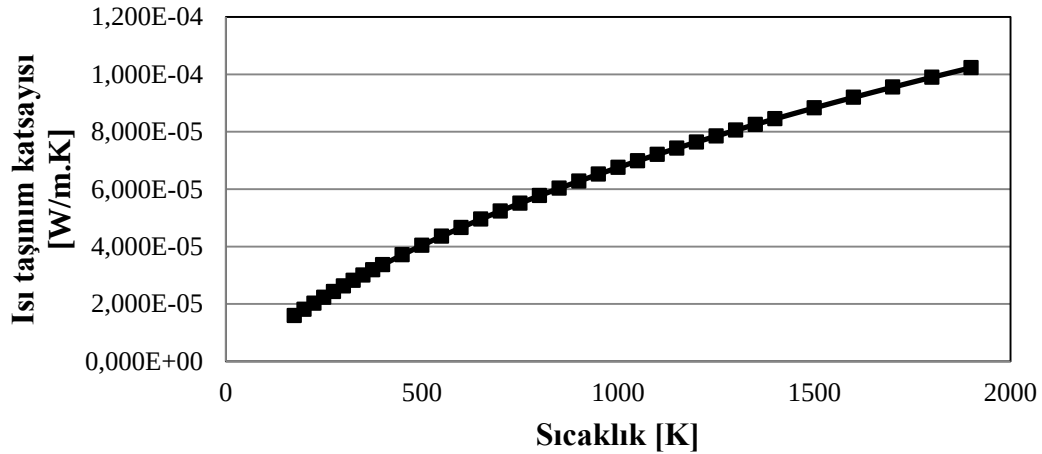
Şekil 5.1 : Havanın öz ısısının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Analizlerde nebulizör gazı ile taşıyıcı gaz ideal gaz kabul edilmiştir. Gazın öz ısısı, ısı taşınım katsayısı, dinamik viskozitesinin sıcaklığa bağlı değişimi programa

polinom olarak girilmiştir. Örneğin kuru havanın bu malzeme sabitlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 5.1, 5.2 ve 5.3’ te verilmiştir.

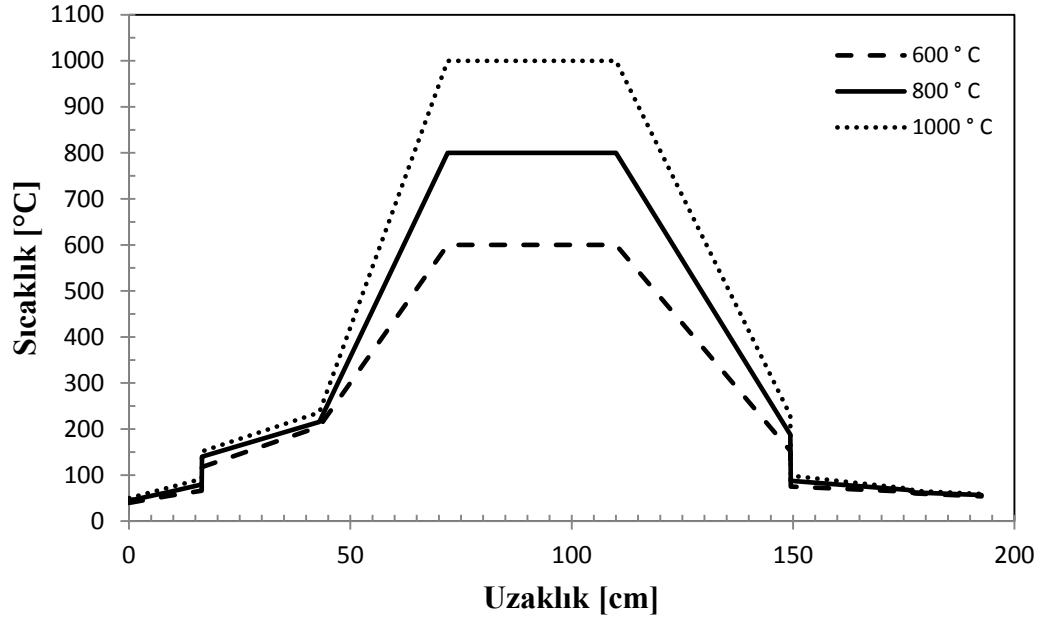


Şekil 5.2 : Havanın dinamik viskozitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.



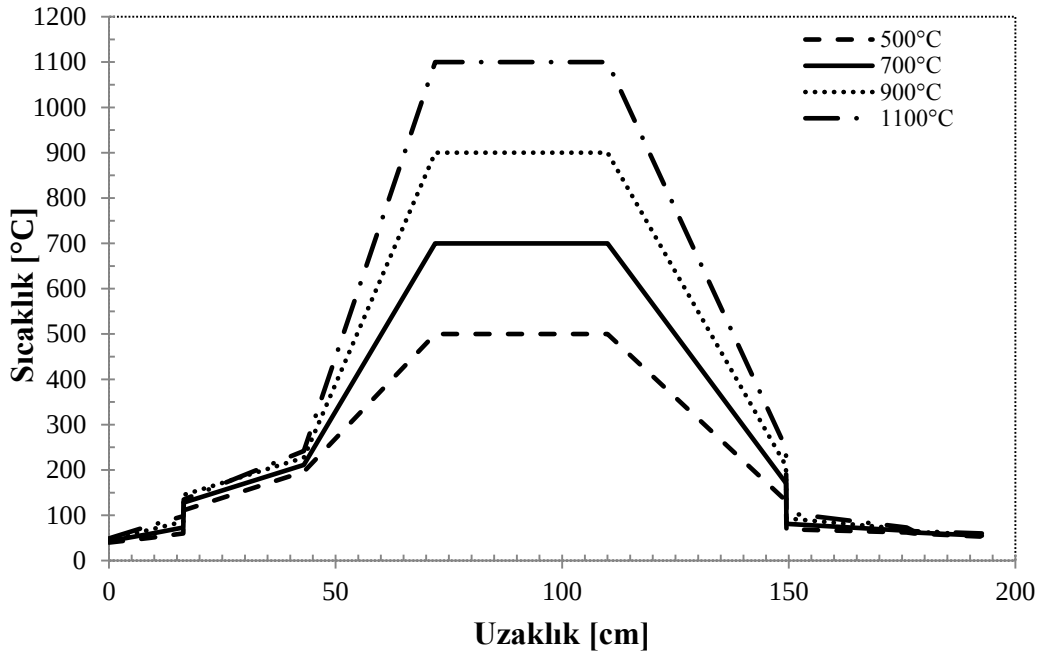
Şekil 5.3 : Havanın ısı taşınım katsayısının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Analizlerde, duvar (wall), kütleli debi girişi (mass flow inlet), sabit basınçta çıkış (pressure outlet) ve simetri (symmetry) sınır koşulları tanımlanmıştır. Duvar sınır koşulu tüpün cidarını temsil etmekte ve tüp cidarının sıcaklığı tüp eksenini boyunca değişmektedir. Tüp cidarının sıcaklığı deneyler süresince boy yönünde 20 farklı noktadan termokupullarla ölçülmüştür ve analizlerde tüp cidarındaki sıcaklık fonksiyonu tanımlanırken bu ölçülmüş sıcaklıklar kullanılmıştır. Bu fonksiyonlar farklı reaktör sıcaklıkları için ayrı ayrı oluşturulmuş ve analizlerde kullanılmıştır. Şekil 5.4’ te çinko oksit üretiminde kullanılan 3 farklı reaktör sıcaklığı için tüp yüzeyinden ölçülen sıcaklığın eksen boyunca değişimi verilmiştir.

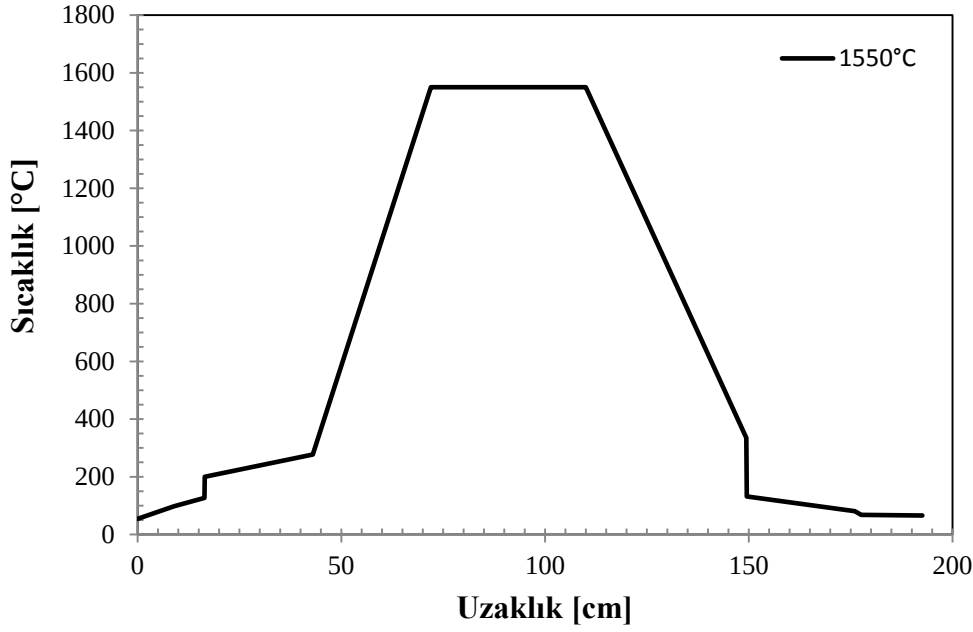


Şekil 5.4 : Çinko oksit üretiminde tüp yüzeyinden ölçülen sıcaklık profili.

Şekil 5.5’ te demir oksit üretiminde kullanılan 4 farklı reaktör sıcaklığı için tüp yüzeyinden ölçülen sıcaklığın eksen boyunca değişimi verilmiştir.



Şekil 5.5 : Demir oksit üretiminde tüp yüzeyinden ölçülen sıcaklık profili.



Şekil 5.6 : Bor karbür üretiminde tüp yüzeyinden ölçülen sıcaklık profili.

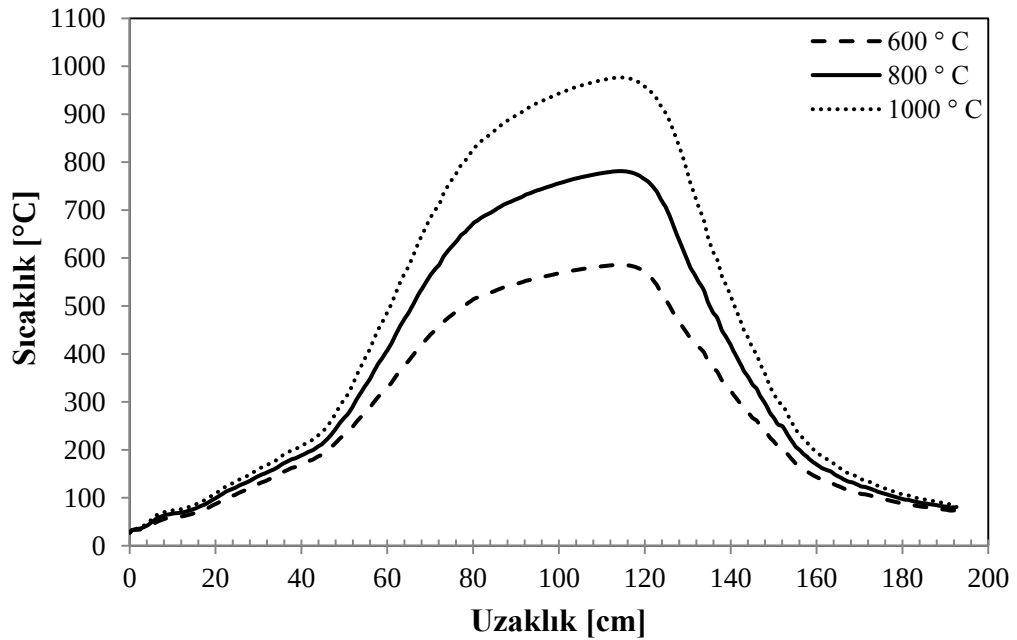
Deneyler süresince vakum pompası kullanarak çıkış basıncı -20,000 Pa manometre basıncında muhafaza edilmiştir. Bu nedenle, tüp çıkışında sabit basınçta çıkış sınır koşulu kullanılmıştır. Nebulizör ve taşıyıcı gaz debisi bilindiğinden nebulizör ve taşıyıcı gaz için sistem girişinde kütleli debi girişi sınır koşulu kullanılmıştır. Kütleli debi sınır koşulu tanımlanarak basınçtan bağımsız olarak belirlenen sabit miktarda akışkanın sisteme girişi sağlanmıştır [164]. Tüplü sistemin geometrisi düşey düzleme göre simetriktir, bu nedenle analizler için yarım model oluşturulmuş ve modelde simetri sınır şartı kullanılmıştır. Çizelge 5.1’ de sınır koşulları özetlenmiştir.

Çizelge 5.1 : CFD simülasyonları için sınır koşulları.

Sınır	Çeşit	Değer
Nebulizör gaz	Kütleli debi girişi	1.128×10^{-5} kg/s
Taşıyıcı gaz	Kütleli debi girişi	9.024×10^{-5} kg/s
Tüp yüzeyleri	Duvar	Şekil 5.4, 5.5 ve 5.6’ da verilmiştir.
Çıkış	Çıkış basıncı	-20,000 Pa (gauge pressure)
Tüp yarı kesiti	Simetri	

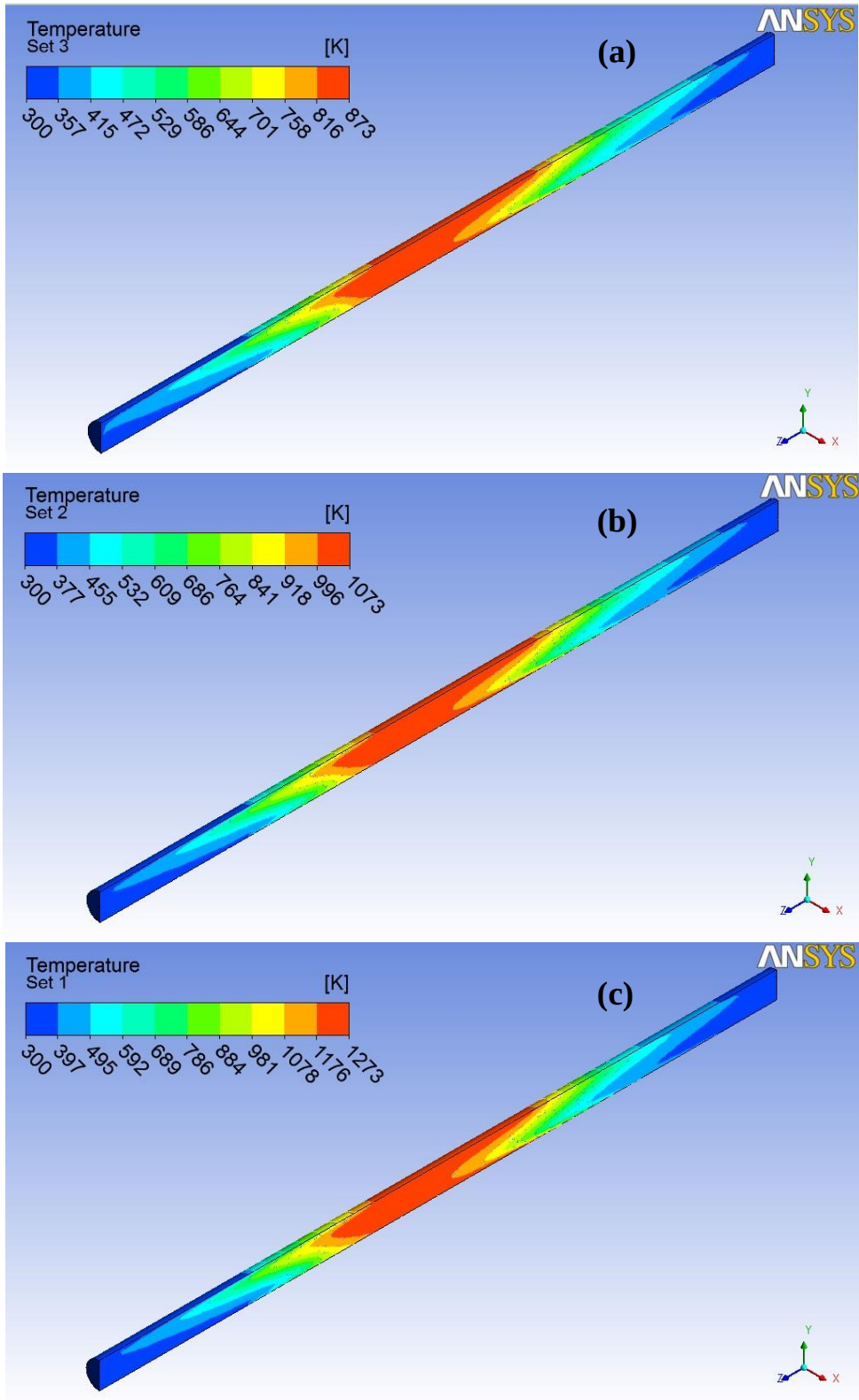
5.2 Çinko Oksit Simülasyon Sonuçları

CFD analizleri 600, 800 ve 1000°C reaktör sıcaklıklarında tüpün boy yönünde farklı noktalarından cıdardan ölçülen sıcaklıklar (Şekil 5.4) esas alınarak oluşturulan sıcaklık fonksiyonu ve Çizelge 5.1’ de verilen sınır koşulları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerin sonuçlarından düğümlerdeki sıcaklık ve hız değerleri saptanabilmektedir. İki düğüm arasındaki uzaklık, düğüm koordinatlarından belirlenebilmektedir. Yapılan analizlerin sonuçlarından iki düğümdeki hızların ortalaması alınarak ortalama hız hesaplanmış ve benzer hesaplamalar, sıcaklıklar içinde gerçekleştirilmiştir. Bu değerlerde akışkanın tüpteki yolculuk süresini hesaplamak ve bunun sıcaklığa göre değişimini görmek için kullanılmıştır.



Şekil 5.7 : 600, 800 ve 1000°C reaktör sıcaklıkları için analizlerden elde edilen tüp ekseninde sıcaklık profili.

600, 800 ve 1000°C reaktör sıcaklıkları için analizlerden elde edilen tüp eksenindeki sıcaklık profili Şekil 5.7 (a, b ve c)’ de verilmiştir. Reaktör sıcaklığını artırma tüp ekseninde sıcaklık dağılımını etkilediği açıkça görülmektedir. Bu üç sıcaklık düzenlemesinde taşıyıcı gazın etkisinden dolayı maksimum sıcaklık sistemin çıkış tarafına doğru kaymakta ve akışkan ayarlanan sıcaklığa ulaşmaktadır.



Şekil 5.8 : (a) 600°C, (b) 800°C ve (c) 1000°C reaktör sıcaklıkları için tüpün dikey simetri yüzeyinde ki sıcaklık dağılımı.

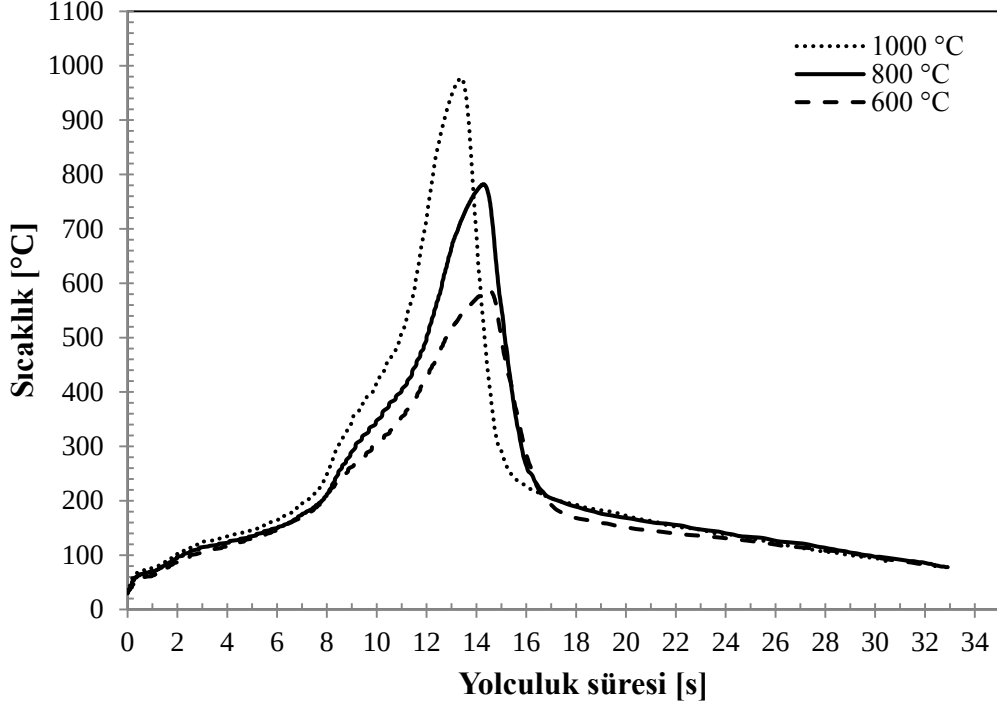
600, 800 ve 1000°C reaktör sıcaklıkları için tüplü sistemin analizlerinden elde edilen sonuçlardan, simetri yüzeyinde ki sıcaklık dağılımı sırasıyla Şekil 5.8 (a, b ve c)' de verilmiştir.

Tüpün üst yüzeyinin sıcaklığı alt yüzeyinden daha yüksek olduğu görülmektedir ve bu durum deneysel ölçümlerle de uyuşan bir sonuçtur. Akışkan ısıtılmış bölgenin içinden geçerken sıcaklığı artar ve yoğunluğu azalır bu da yerçekimi etkisinden dolayı akışkanın düşey yönde de hareket etmesine neden olur. Bu da tüpün üst ve alt yüzeyindeki sıcaklık farkını açıklamaktadır.

Akan gazın basınç ve hız alanlarındaki patternlerindeki benzerlikten dolayı bu üç farklı reaktör sıcaklığı için sıcaklık dağılımları Şekil 5.8 (a-c)' da görüldüğü üzere birbirine benzerdir.

Tüplü reaktör sistemde partiküllerin yolculuk süresi (residence time), partiküllerin kalitesini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Yolculuk süresi azalırsa, çözücü buharlaşması, termoliz ve sinterleme gibi sprey piroliz işlem adımlarında partiküller daha az zaman harcar. Böylece partiküller reaktörde hareketleri süresince daha ani sıcaklık değişimine maruz kalırlar. Örneğin, çözücü buharlaşma adımında yavaş buharlaşma gereklidir, böylece çökeltme öncesinde damlacıktaki çözücü konsantrasyonunda ani değişimlerin gelişmesinden ve çökeltme öncesi damlacıkta ki çözücü kaynamasından kaçılır. Aksi takdirde, damlacık içindeki gaz basıncındaki ani yükselme damlacık/çökelti patlamasına neden olabilir.

Yolculuk süresi damlacık hızının bir fonksiyonudur. Damlacık hızı da atomizasyonda kullanılan nebulizör tipine oldukça bağlıdır. Örneğin, ultrasonik atomizasyon ile elde edilen damlacığın hızı, iki-akışkanlı atomizasyona göre daha düşüktür ve bununla ilgili olan yolculuk süreside daha uzun olmaktadır. Ultrasonik atomizasyonlu sistemler ile sentezlenen katı partiküller iki-akışkanlı atomizasyon sistemlerine göre daha iyi kalitede olabilmektedir [63].



Şekil 5.9 : 600°C, 800°C ve 1000°C reaktör sıcaklığı için sıcaklık-yolculuk süresi profili.

CFD analizlerinde iki düğüm arasındaki yolculuk süresi, uzaklığı ortalama hıza oranlayarak hesaplanmıştır. Bu veriler, Şekil 5.9' da verilen sıcaklık- yolculuk süresi profilini oluştururken kullanılmıştır. Hesaplanan yolculuk süresi yaklaşık olarak 30 saniyedir.

Şekil 5.8 ve 5.9' da verilen simülasyon sonuçları göstermektedir ki, her üç farklı sıcaklık için taşıyıcı gaz tüplü sistemde akışı süresince ayarlanan reaktör sıcaklığına ulaşmaktadır. Bundan dolayı bütün reaktör sıcaklıkları için merkez hatlı yörüngeyi takip eden daha büyük damlacıklar tüp reaktör içinde ayarlanan sıcaklığa ulaştığı görülmektedir. Sonuçta saf ZnO partiküllere dönüşmekte ve erlen içinden toplanmaktadır. 800°C ve 1000°C' de çıkış tüpünden toplanan partiküller saf ZnO faz özelliği sergilerken, 600°C reaktör sıcaklığında elde edilen partiküllerde çok az miktarda kalıntı nitrat fazına rastlanmıştır (Şekil 4.20-a). Bu açıdan bakıldığında, atomizasyon birimi olarak yüksek performanslı nebulizör ve sprej odacığı kombinasyonu ile damlacık-partikül modeline dayanarak yeterli yolculuk süresi sağlayan damlacık hızları oluşturulabildiği görülmektedir [63,59,165,166] ve sprej pirolizde kullanılan geleneksel pnömatik nebulizörlere göre daha ince damlacıklar

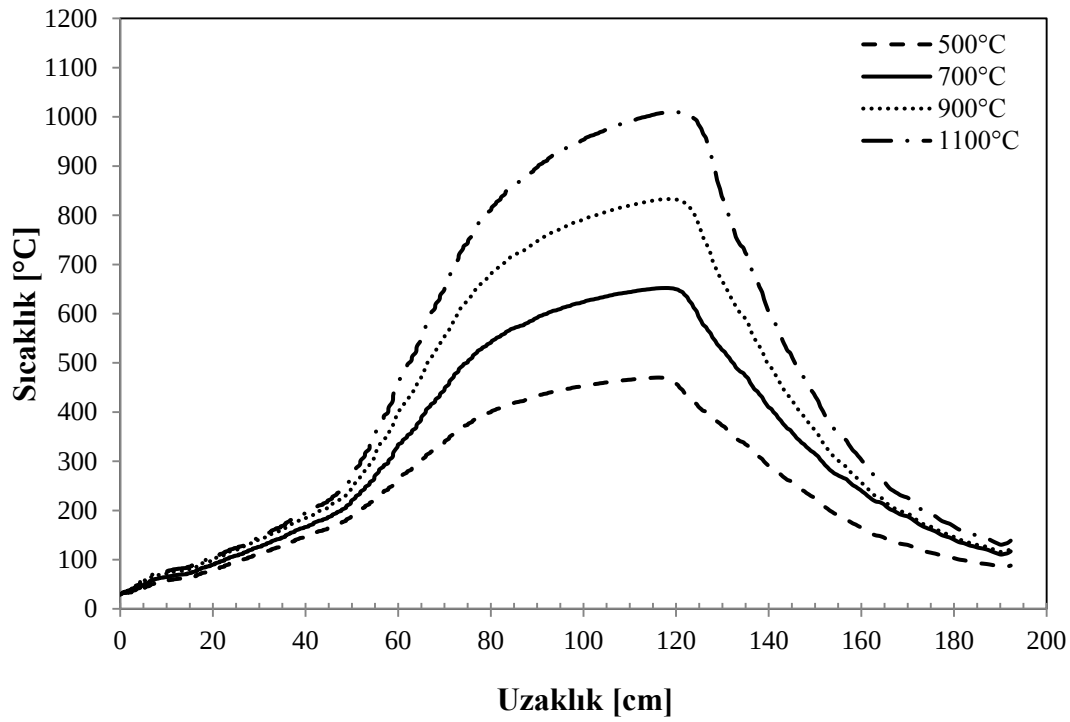
üretilmiştir [63]. Ultrasonik atomizörler hassas ve bakımı zor olduğundan dolayı bu kombinasyon daha düşük-maliyetli bir çözüm olmuştur.

Şekil 5.8’ de verilen her bir reaktör sıcaklığı için sıcaklık dağılımlarına bağlı kalarak söyleyebiliriz ki, en düşük sıcaklık gradyanı en düşük reaktör sıcaklığı olan 600°C’ de elde edilmiştir. Bununda en yavaş ısınmayı sağlayacağı beklenilmiş ve her bir damlacıktaki sıvı fazın en yavaş buharlaşmasıyla sonuçlanmıştır. Yüksek sıcaklık rejimlerinin yaklaşık olarak aynı yolculuk sürelerine sahip olması, birincil partikülleri büyüten ve aglomera eden yüksek enerji girişi ile ilgili olan daha ani sıcaklık gradyanlarıyla birlikte hızlı ısınma ve soğumaya sebep olmaktadır [77]. Bu açıdan bakıldığında, aynı yerden toplanılan partiküllerin ortalama boyutları reaktör sıcaklığına bağlıdır, reaktör sıcaklığının artışıyla birlikte ortalama boyutlarda artmaktadır.

Yüksek sıcaklık gradyan bölgelerinde başka durumlarda oluşabilmektedir. Çözücü buharlaşma adımı süresince gerçekleşen hızlı ısınma kabuk gibi morfolojilerin oluşumuna ve hatta çatlaklara veya beklenmeyen morfolojilere sebep olan her bir damlacığın patlamasına yol açabilir [60]. Çıkış tüpünden toplanan kabuk görünümlü morfolojideki nanopartiküllerin oluşum nedeni bu durum olabilir.

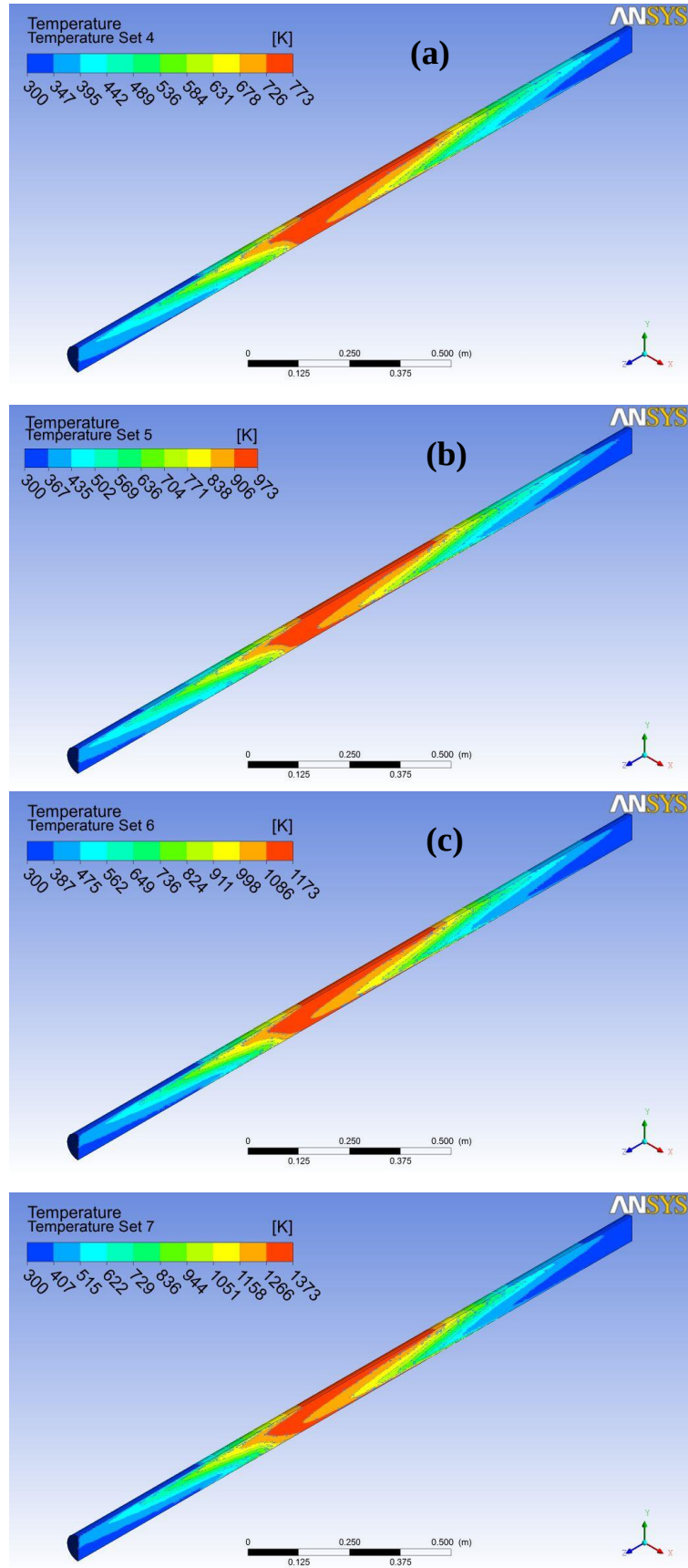
5.3 Demir Oksit Simülasyon Sonuçları

Analizlerde nebulizör gazı ile taşıyıcı gaz olarak argon kullanılmış ve ideal gaz kabulü yapılmıştır. CFD analizleri 500, 700, 900 ve 1100°C reaktör sıcaklıklarında tüpün boy yönünde farklı noktalarından cıdardan ölçülen sıcaklıklar (Şekil 5.5) esas alınarak oluşturulan sıcaklık fonksiyonu ve Çizelge 5.1’ de verilen sınır koşulları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



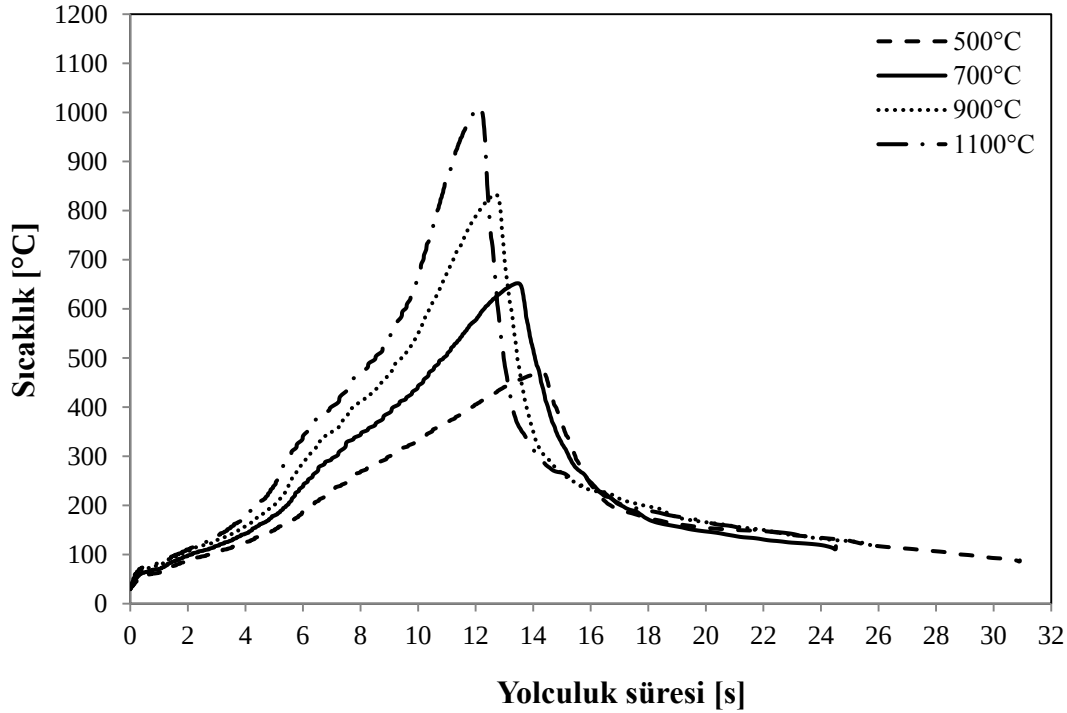
Şekil 5.10 : 500, 700, 900 ve 1100°C reaktör sıcaklıkları için analizlerden elde edilen tüp eksenini boyunca sıcaklık profili.

500, 700, 900 ve 1100°C reaktör sıcaklıkları için analizlerden elde edilen tüp eksenindeki sıcaklık profili Şekil 5.10 (a, b, c ve d)' de verilmiştir. Reaktör sıcaklığını artırma tüp eksenini boyunca sıcaklık dağılımını etkilediği açıkça görülmektedir. Çinko oksit üretiminde kullanılan sıcaklıklarda yapılan analizlerde olduğu gibi bu dört sıcaklık düzenlemesinde de taşıyıcı gazın etkisinden dolayı maksimum sıcaklık sistemin çıkış tarafına doğru kaymaktadır. Taşıyıcı gaz olarak hava kullanarak yapılan deneylerde eksendeki akışkan sıcaklığı reaktör sıcaklığına ulaşmış olmasına rağmen argonda eksende elde edilen sıcaklık reaktör sıcaklığının ortalama olarak 50°C altında kalmıştır. Bunun nedeni hava ve argonun ısı özelliklerinin birbirinden farklı olmasıdır.



Şekil 5.11 : (a) 500°C, (b) 700°C, (c) 900°C ve (d) 1100°C reaktör sıcaklıkları için tüpün dikey simetri yüzeyinde ki sıcaklık dağılımı.

500, 700, 900 ve 1100°C reaktör sıcaklıkları için tüplü sistemin analizlerinden elde edilen sonuçlardan, simetri yüzeyinde ki sıcaklık dağılımı sırasıyla Şekil 5.11 (a, b, c ve d)’ de verilmiştir. Akan gazın basınç ve hızları aynı olduğundan dolayı bu dört farklı reaktör sıcaklığı için sıcaklık dağılımları birbirine benzerdir. Bir önceki bölümde açıklandığı gibi bu analizlerde de tüpün üst yüzeyinin sıcaklığı alt yüzeyinden daha yüksek olduğu görülmektedir ve bu durum deneysel ölçümlerle de uyuşan bir sonuçtur.



Şekil 5.12 : 500, 700, 900 ve 1100°C reaktör sıcaklığı için sıcaklık-yolculuk süresi profili.

Analiz sonuçlarına göre Şekil 5.12’ de verilen sıcaklık—yolculuk süresi profili oluşturulmuştur.

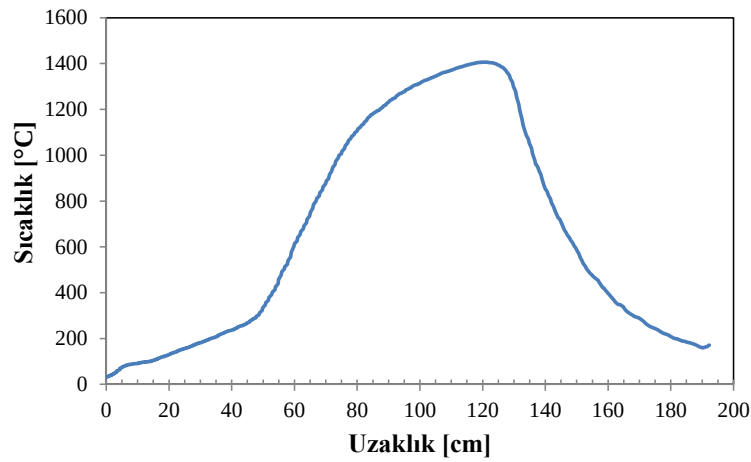
Lenggoro ve diğ. göre [59], ya sıcaklık profilini ya da yolculuk süresini değiştirme nihai partikül morfolojisini fazlasıyla etkilemez. Aksine bu çalışmada partikül boyutları ve morfolojisi reaktör sıcaklığı ve partiküllerin toplandığı konuma bağlı olarak değişmektedir.

Bununla beraber, çalışma sonuçlarımız sayesinde spreylü piroliz sisteminin dizaynı ile sentezlenen partiküller arasındaki ilişkiyi daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunulmasına rağmen nanopartikül sentezinde özellikle planlanmış morfolojide nanopartikül sentezinde daha etkili hız ve sıcaklık alanları oluşturabilmek adına

komponentlerin boyutlarını belirlemek için başka araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

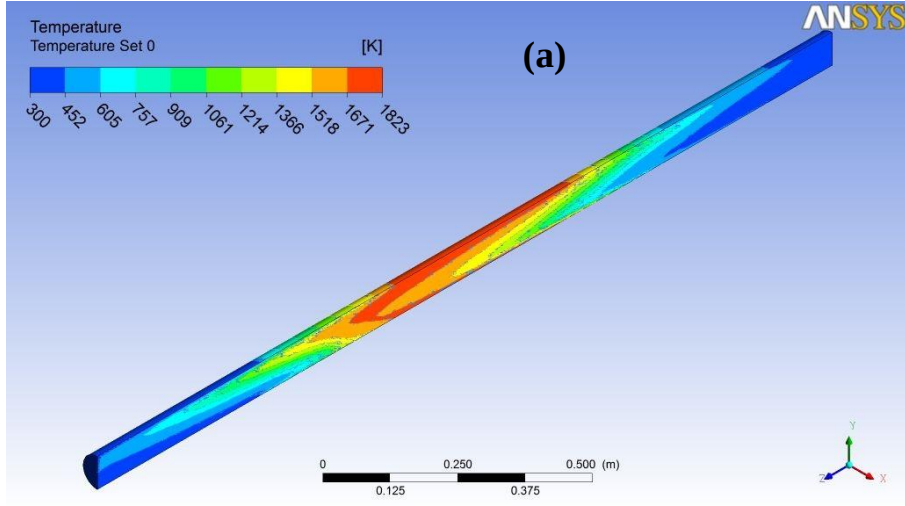
5.4 Bor Karbür Simülasyon Sonuçları

Analizde nebulizör gazı ile taşıyıcı gaz olarak argon kullanılmış ve ideal gaz kabulü yapılmıştır. Analiz, 1550°C reaktör sıcaklığında tüpün boy yönünde farklı noktalarından cıdardan ölçülen sıcaklıklar (Şekil 5.6) esas alınarak oluşturulan sıcaklık fonksiyonu ve Çizelge 5.1’ de verilen sınır koşulları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



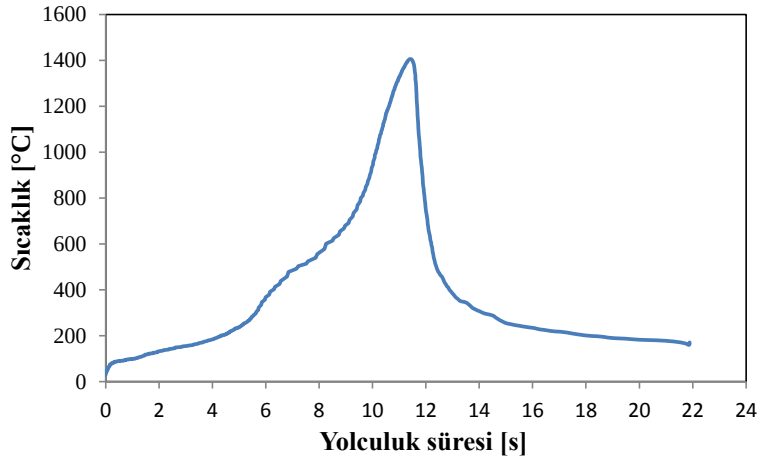
Şekil 5.13 : 1550°C reaktör sıcaklığı için analizden elde edilen tüp eksen boyunca sıcaklık profili.

1550°C reaktör sıcaklığı için analizden elde edilen tüp eksenindeki sıcaklık profili Şekil 5.13’ te verilmiştir. Çinko oksit üretiminde kullanılan sıcaklıklarda yapılan analizlerde olduğu gibi taşıyıcı gazın etkisinden dolayı maksimum sıcaklık sistemin çıkış tarafına doğru kaymaktadır. Eksende elde edilen sıcaklık reaktör sıcaklığının ortalama olarak 100°C altında kalmıştır.



Şekil 5.14 : 1550°C reaktör sıcaklığı için tüpün dikey simetri yüzeyinde ki sıcaklık dağılımı.

1550°C reaktör sıcaklığı için tüplü sistemin analizinden elde edilen sonuçlardan, simetri yüzeyinde ki sıcaklık dağılımı Şekil 5.14’ te verilmiştir. Bu analizde de diğerlerinde olduğu gibi tüpün üst yüzeyinin sıcaklığı alt yüzeyinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Tüp üst cidarına yakın akan gazlar ayarlanan reaktör sıcaklığına ulaşabilmektedir. Merkezde ise 1450°C civarına ulaşılabilmiştir.



Şekil 5.15 : 1550°C reaktör sıcaklığı için sıcaklık-yolculuk süresi profili.

Analiz sonuçlarına Şekil 5.15’ te verilen sıcaklık—yolculuk süresi profilini oluşturulmuştur. Buradan hesaplanan yolculuk süresi yaklaşık olarak 22 saniyedir.

6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışma kapsamında, ucuz ve kolaylıkla erişilebilir şeker ve borik asitten oluşan başlangıç malzemesi kullanılarak geleneksel yöntemlere göre daha düşük sıcaklıkta düzenli morfolojide bor karbür partikülleri üretilmesi hedeflenmiştir. Sıvı başlangıç malzemesini kullanabilen sprej piroliz yöntemine dayalı yeni bir ünite laboratuvarında geliştirilmiştir. Ünite aerosol kalitesini artırmak için yüksek performanslı nebulizör ve sprej odacığı ile donatılmıştır. Partiküller tüp çıkışı ve erlen olmak üzere iki farklı konumdan toplanmıştır. Bu düzenek kullanılarak sadece bor karbür değil, başka bor esaslı partiküller, çinko oksit ve demir oksit partikülleride üretilmiştir. İşlem parametrelerinin, üretilen partiküllerin özellikleri üzerine etkilerini değerlendirebilmek için üretim düzeneği CFD yazılımı kullanarak modellenmiştir. Çalışmadan elde edilen başlıca sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

- Atomizasyon ünitesi olarak kullanılan yüksek performanslı nebulizör ve sprej odacığı kombinasyonu ile diğer atomizasyon sistemlerine göre daha ince damlacıklar oluşturulmuş ve yeterli yolculuk süresi sağlanmıştır.
- Bor esaslı partiküller için;
 - ✓ Borik asit ve karbon kaynağı olarak şeker kullanılarak hazırlanan başlangıç malzemesi ile argon atmosferi altında 1550°C reaktör sıcaklığında sprej piroliz yöntemiyle **bor karbür** partikülleri sentezlenmiş ve erlenden toplanan partiküllerin ortalama çapı 0.46 µm' dir.
 - ✓ Borik asit ve metanole dayalı sıvı başlangıç malzemesi ile azot ve hidrojen atmosferi altında 1500°C' de **bor nitrür** oluşum eğilimi incelenmiştir. Bu deneylerde, erlenden toplanan partiküllerde hakim fazın bor nitrür olduğu saptanmıştır. 100 nm altında boyuta sahip birincil partiküller birbirine bağlanarak boşluklu bir yapıya sahip agregat olmuş ikincil partikülleri oluşturmuştur.

- **Çinko oksit** partikülleri için;
 - ✓ Partikül boyutları ve morfolojileri reaktör sıcaklığını bağlı olarak değişmektedir.
 - ✓ 600°C’ de çıkış tüpünde toplanan partiküllerde az miktarda kalıntı çinko nitrat fazına rastlanmış olmasına rağmen, hem çıkış tüpünde hemde erlenden toplanan diğer partiküllerde sadece ZnO fazı bulunmaktadır.
 - ✓ Sprey pirolizle sentezlenerek çıkış tüpünde toplanan partiküllerin ortalama çapı 600°C reaktör sıcaklığında 200 nm, 800°C’ de 320 nm, 1000°C’ de 400 nm’ dir. Topakların ortalama olarak boyutları 600°C’ de 1 µm, 800°C’ de 1.7 µm ve 1000°C’ de 2.3 µm’ dir.
 - ✓ Sprey pirolizle sentezlenerek erlende toplanan partiküllerin ortalama çapı 600°C reaktör sıcaklığında 260 nm, 800°C’ de 560 nm, 1000°C’ de 730 nm’ dir. Topakların ortalama olarak boyutları 600°C’ de 1.75 µm, 800°C’ de 2 µm ve 1000°C’ de 3.1 µm’ dir.
- **Demir oksit** partikülleri için;
 - ✓ Partiküllerin faz yapısı taşıyıcı gaza ve reaktör sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir.
 - ✓ Taşıyıcı gaz olarak saf kuru havanın kullanıldığı 4 farklı reaktör sıcaklığında (500°C, 700°C, 900°C ve 1100°C) çıkış tüpünde ve erlende toplanan partiküllerde sadece saf **hematit** ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) fazı bulunmaktadır. Artan reaktör sıcaklığıyla birlikte yapının kristalliği artmaktadır.
 - ✓ Taşıyıcı gaz olarak argon kullanıldığı deneylerde hem çıkış tüpünde hem de erlende toplanan partiküllerde 500°C reaktör sıcaklığında **magnetit** (Fe_3O_4) fazı hakimdir. Reaktör sıcaklığı 900°C’ ye çıkarıldığında hematit (Fe_2O_3) fazının yapıda bulunan miktarı artmaktadır. 900°C ve üzeri sıcaklıklarda demir (III) hidroksit oksit (HFeO_2) fazının oluştuğu görülmüştür. Taşıyıcı gaz olarak argon kullanıldığında 900°C üretim sıcaklığı faz yapısı adına bir geçiş sıcaklığı gibi olmuştur. 1100°C’ de üretilen partiküllerde hematit miktarı azalmıştır ve yapıda tekrar magnetit fazının miktarı artmış, bunun yanında demirin hidroksitli bir fazı da oluşmuştur.
 - ✓ Partikül boyutları ve morfolojileri reaktör sıcaklığını bağlı olarak değişmektedir.

- ✓ Taşıyıcı gaz olarak saf kuru hava kullanılarak çıkış tüpünde toplanan partiküller küresel morfolojidedir ve ortalama çapı 500°C reaktör sıcaklığında 70 nm, 700°C' de 130 nm, 900°C' de 150 nm, 1100°C' de 320 nm' dir.
- ✓ Taşıyıcı gaz olarak saf kuru hava kullanıldığında erlende toplanan partiküller küresel morfolojidedir ve ortalama çapı 500°C reaktör sıcaklığında 315 nm, 700°C' de 390 nm, 900°C' de 650 nm, 1100°C' de 675 nm' dir.
- ✓ Taşıyıcı gaz olarak argon kullanıldığında çıkış tüpünde toplanan partiküllerin ortalama çapı 500°C reaktör sıcaklığında 100 nm, 700°C' de 130 nm, 900°C' de 220 nm, 1100°C' de 270 nm' dir.
- ✓ Taşıyıcı gaz olarak argon kullanıldığında erlende toplanan partiküllerin ortalama çapı 500°C reaktör sıcaklığında 190 nm, 700°C' de 320 nm, 900°C' de 375 nm, 1100°C' de 390 nm' dir. Artan reaktör sıcaklığıyla birlikte 900°C ve üzeri sıcaklıklarda küresel partikül morfolojisi bozulmaya başlamaktadır.
- Aynı reaktör sıcaklığında çıkış tüpünde ve nuçe erleninde toplanan partiküllerin boyutlarında fark bulunmaktadır. Partikül boyutu azalır özellikle nano boyutlara inerse hız gradyanının etkisi azalır ve partiküller eksende toplanma eğilimi göstermezler tüp reaktör boyunca rastgele akarlar. Bundan dolayı çıkış tüpünde daha küçük, nano boyutlu; nuçe erleninde ise daha büyük fazla sayıda topaklanmış mikron altı/mikron partiküller gözlemlenir.

Öneriler:

- Bor esaslı başlangıç çözeltileriyle yapılan deneylerde gözlemlendiği üzere uzun yolculuk süresinden dolayı borun hepsi tepkimelere girmemekte, bir kısmı bor oksit olarak buharlaşmakta ve tüp iç çeperinde birikmektedir. Borun daha verimli kullanılabilmesi ve tamamının tepkimeye girmesini sağlamak için aerosol yöntemi ile değilde plazma reaktör kullanarak bor oksitin buharlaşmaya fırsat bulmadan daha hızlı şekilde tepkimelere girmesinin sağlanabileceği düşünülmektedir. Böylece daha fazla miktarda ve saflıkta bor karbür üretilir.

- Saflığın değiştirilmesinde problem olmayan uygulamalarda partikül üretiminde başlangıç malzemesine farklı katkı maddelerin ilavesi denenerek aglomerasyon engellenmeye çalışılabilir.
- Analiz sonuçları spre y piroliz sisteminin dizaynı ile sentezlenen partiküller arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmaktadır. Özellikle planlanmış morfolojide nanopartikül sentezinde daha etkili hız ve sıcaklık alanları oluşturabilmek adına komponentlerin boyutlarında optimizasyonlar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] **Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü** (2013). *Bor Sektör Raporu*. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı.
- [2] **Suri, A. K., Subramanian, C., Sonber, J. K. & Ch. Murthy, T. S. R.** (2010). Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. *International Materials Reviews*, 55, 4–40.
- [3] **Alizadeh, A., Taheri-Nassaja, E. & Ehsani, N.** (2004). Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 3227–3234.
- [4] **Schroll, F. & Vogt, A.** (1939). U.S. Patent No. 2,163,293. United States Patent Office.
- [5] **Scott, J. J.** (1964). U.S. Patent No: 3,161,471. United States Patent Office.
- [6] **Alkan, M.** (2008). *Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi yöntemiyle bor karbür tozu üretimi* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] **Cihangir, S.** (2009). *Şeker esaslı başlangıç malzemesiyle bor karbür üretimi* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] **Cho, N.** (2006). *Processing of boron carbide* (Doctoral dissertation). Georgia Institute of Technology, School of Materials Science and Engineering, Atlanta, USA.
- [9] **Akhtar, M. K. & Pratsinis, S. E.** (1997). *Thermal aerosol processes, in carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*. Chapman & Hall, London, UK.
- [10] **Rao, M. P. L. N., Gupta, G. S., Manjunath, P., Kumar, S., Suri, A. K., Krishnamurthy N. & Subramanian, C.** (2009). Temperature measurements in the boron carbide manufacturing process—a hot model study. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 27 (3), 621–628.
- [11] **Rao, M. P. L. N., Gupta, G. S., Manjunath, P., Kumar, S., Suri, A. K., Krishnamurthy N. & Subramanian, C.** (2009). Core temperature measurement in carbothermal reduction process, *Thermochim. Acta*, 482, 66–71.
- [12] **Aghai, A., Falamaki, C., Yekta, B. E. & Afarani, M. S.** (2002). Effect of seeding on the synthesis of B₄C by the magnesiothermic reduction route, *Ind. Ceram.*, 22 (2), 121–125.

- [13] **Nair, K. U., Bose, D. K. & Gupta, C. K.** (1992). The production of elemental boron by fused salt electrolysis, *Miner. Proc. Extract. Metall. Rev.*, 9, 283–291.
- [14] **Jain, A., Anthonysamy, S., Ananthasivan, K., Ranganathan, R., Mittal, V., Narsimhan, S. V. & Mittal, V.** (2008). Characterization of electrodeposited elemental boron, *Mater. Charact.*, 59, 890–900.
- [15] **Bourdio, R. G.** (1967). *U.S. Patent No. 3,334,967*. United States Patent Office.
- [16] **Clifton, R. A.** (1970). *U.S. Patent No. 3,525,589*. United States Patent Office.
- [17] **Ditter, J. F., Gerhart, F. J. & Williams, R. E.** (1977). *U.S. Patent No. 4,017,587*. Washington, DC: United States Patent Office.
- [18] **MacKinnon, I. M. & Reuben, B. G.** (1975). The synthesis of boron carbide in an RF plasma, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (6), 806–811.
- [19] **Economy, J., Lin, R. Y. & Smith, W. D.** (1980). *U.S. Patent No. 4,238,547*. *High strength yarn consisting of boron carbide fibers*,
- [20] **Jazirehpour M. & Alizadeh, A.** (2009). Synthesis of boron carbide core- shell nanorods and a qualitative model to explain the formation of rough shell nanorods, *J. Phy. Chem.*, 113, 1657–1661.
- [21] **Karaman, M., Sezgi, N. A., Dogu T. ve Ozbelge, H. O.** (2006). Kinetic investigation of chemical vapour deposition of B_4C on Tungsten substrate, *AIChE J.*, 52 (12), 4161–4166.
- [22] **Lackey, W. J., Rosen, D., Duty, C. E., Jean, D. L., Bondi, S. N. & Elkhatib, T. N.** (2002). Laser CVD system design operation, and modeling, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 23 (4), 23–33.
- [23] **Oliveira, J. C., Paiva, P., Oliveira, M. N. & Conde, O.** (1999). Laser assisted CVD of boron carbide at atmospheric pressure, *Appl. Surf. Sci.*, 138–139, 159–164.
- [24] **Lee, S. & Dowben, P. A.** (1994). The properties of boron carbide/silicon heterojunction diodes fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Appl. Phys. A*, 58A, 223–227.
- [25] **Byun, D., Hwang, S. D., Dowben, P. A., Perkins, F. K., Filips F. & Ianno, N. J.** (1994). Heterojunction fabrication by selective area chemical vapor deposition induced by synchrotron radiation, *Appl. Phys. Lett.*, 64 (15), 1968–1970.
- [26] **Robertson, B. W., Adenwalla, S., Harken, A., Welsch, P., Brand, J. I., Dowben, P. A. & Classen, J. P.** (2002). A class of boron –rich solid state neutron detectors, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (19), 3644–3646.
- [27] **Deshpande, S. V., Gulari, E., Harris, S. J., Weiner A. M. & Anita M.** (1994). Filament activated chemical vapor deposition of boron carbide coating, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (14), 1757–1759.
- [28] **Shi L., Gu Y., Chen L., Qian Y., Yang Z. & Ma, J.** (2003). A low temperature synthesis of crystalline B_4C ultrafine powders, *Solid State Commun.*, 128, 5–7.

- [29] **Gu Y., Chen L., Qian Y., Zhang W. & Ma J.** (2005). Synthesis of nanocrystalline boron carbide via a solvothermal reduction of CCl_4 in the presence of amorphous boron powder, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (1), 225–227.
- [30] **Ronning C., Schwen D., Eyhusen S., Vetter U. & Hofsass H.** (2002). Ion beam synthesis of boron carbide thin films, *Surf. Coat. Technol.*, 158–159, 382–387.
- [31] **Todorovic B. M., Draganic I., Vasiljevic-Radovic D., Romdevic N., Romccecic M., Dramicanin M. & Markovic Z.** (2007). Synthesis of amorphous boron carbide by single and multiple charged boron ions bombardment of fullerene thin films, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 4029–4053.
- [32] **Carlsson M., Garcia F. J. G. & Johnsson M.** (2002). Synthesis and characterization of boron carbide whiskers and thin elongated platelets, *J. Cryst. Growth*, 236, 466–476.
- [33] **Krishnarao R. V. & Subrahmanyam, J.** (2004). Studies on the formation of whiskers and platelets of B_4C and BN , *J. Mater. Sci.*, 39, 6263–6269.
- [34] **An, X., Zhai, H., Zhai, H., Cao, C. & Zhu, H.** (2007). Synthesis and characterization of boron carbide nanobelts, *Key Eng. Mater.*, 336–338 (3), 2166–2168.
- [35] **Harris, G. L. & Parsons, D. S.** (1975). *U.S. Patent No. 3,885,022*. Stamford, Conn., United States Patent Office.
- [36] **Yanase, I., Ogawara, R. & Kobayashi, H.** (2009). Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor, *Materials Letters*, 63, 91–93.
- [37] **Mondal, S. & Banthia, A. K.** (2005). Low temperature synthetic route for boron carbide, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 287–291.
- [38] **Sinha, A., Mahata, T. & Sharma, B. P.** (2002). Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid-citric acid gel precursor, *J. Nucl. Mater.*, 301, 165–169.
- [39] **Ergun, C. & Yilmaz, S.** (2009). Patent No. WO 2009/070131 A2.
- [40] **Dole, S. L., Prochazka, S. & Doremus, R.H.**, (1989). Microstructural coarsening during sintering of boron carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (6), 958-66.
- [41] **Wang, H.** (2007). *A study of the structural, microstructural and magnetic properties of FePt and CoPt type nanoparticles* (Doctoral dissertation). Department of Physics & Astronomy, University of Delaware.
- [42] **Gürmen, S. ve Ebin, B.** (2008). Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-1, *TMMOB Metalurji Muhendisleri Odası*, 150, 31-38.
- [43] **Charinpanitkul, T., Faungnawakij, K. & Tanthapanichakoon, W.** (2008). Review of recent research on nanoparticle production in thailand, *Advanced Powder Technology*, 19, 443–457.

- [44] **Chemical Vapor Synthesis of Nanocrystalline Powders** (t.y). Retrieved June 12, 2011, from https://www.uni-due.de/ivg/nano/synthesis_nppt.shtml.
- [45] **Chang, W., Skandan, G., Hahn, H., Danforth, S. C. & Kear, B. H.** (1994). Chemical vapor condensation of nanostructured ceramic powders, *Nanostructured Materials*, 4 (3), 345-351.
- [46] **Lee, J. S., Im, S. S., Lee, C. W., Yu, J. H., Choa, Y. H. & Oh, S.T.** (2004). Hollow nanoparticles of β -iron oxide synthesized by chemical vapor condensation, *Journal of Nanoparticle Research*, 6, 627-631.
- [47] **Jang, H. D., Hwang, D. W., Kim, D. P., Kim, H. C., Lee, B. Y. & Jeong, I. B.** (2004). Preparation of cobalt nanoparticles by hydrogen reduction of cobalt chloride in the gas phase, *Mater. Res. Bull.*, 39, 63-70.
- [48] **Suh, H. J., Jang, H. D., Chang, H., Kim, W. B. & Kim, H. C.** (2006). Size-controlled synthesis of Fe-Ni alloy nanoparticles by hydrogen reduction of metal chlorides, *Powder Tech.*, 161, 196-201.
- [49] **Wegner, K., Walker, B., Tsantilis, S. & Pratsinis, S. E.** (2002). Design of metal nanoparticle synthesis by vapor flow condensation, *Chem.Eng. Sci.*, 57, 1753–1762.
- [50] **Maisels, A., Kruis, F.E., Fissan, H., Rellinghaus, B. & Zahres, H.** (2000). Synthesis of tailored composite nanoparticles in the gas phase, *Appl Phys Lett.*, 77, 4431–4433.
- [51] **Eastoe, J., Hollamby, M. J. & Hudson, L.** (2006). Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles, *Advances in Colloid and Interface Science*, 128–130, 5-15.
- [52] **Weber, A. P, Seipenbusch, M. & Kasper, G.** (2001). Application of aerosol techniques to study the catalytic formation of methane on gasborne nickel nanoparticles, *J. Phys. Chem. A*, 105, 8958–63.
- [53] **Vons, V.A., Leegwater, H., Legerstee, W.J., Eijt, S.W.H. & Schmidt-Ott, A.** (2010). Hydrogen storage properties of spark generated palladium nanoparticles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5479–5489.
- [54] **Solvothermal synthesis** (t.y). *Wikipedia*. Retrieved June 12, 2011, from http://en.wikipedia.org/wiki/Solvothermal_synthesis.
- [55] **Solgel technology for textile treatment** (t.y). Retrieved June 12, 2011, from <http://www.centexbel.be/solgel-treatment>
- [56] **Heberlein, J., Postel, O., Girshick, S. L., McMurtry, P., Gerberich, W., Iordanoglou, D., Tymiak, N.** (2001). Thermal plasma deposition of nanophase hard coatings, *Surf Coat Technol*, 142–144, 265–71.
- [57] **Swihart, M. T.** (2003). Vapor-phase synthesis of nanoparticles, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8, 127–133.
- [58] **Hu, Y., Li, C., Gu, F. & Zhao, Y.** (2007). Facile flame synthesis and photoluminescent properties of core/shell $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 432, L5–L9.

- [59] **Lenggoro, I. W., Hata, T., Iskandar, F., Lunden, M. M. & Okuyama, K.** (2000). An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor, *Journal of Material Research*, 15 (3), 733-743
- [60] **Okuyama, K. & Lenggoro, I. W.**, (2003). Preparation of nanoparticles via spray route, *Chemical Engineering Science*, 58, 537 – 547.
- [61] **Widiyastuti, W., Balgis, R., Iskandar, F. & Okuyama, K.** (2010). Nanoparticle formation in spray pyrolysis under low-pressure conditions, *Chemical Engineering Science*, 65, 1846–1854.
- [62] **Kim, S. H.** (2003). *Growth and characterization of nano-structured aerosol produced by diffusion flame and spray pyrolysis methods* (Doctoral dissertation). University of Minnesota.
- [63] **Messing, G. L., Zhang, S-C. & Jayanthi, G. V.** (1993). Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (11), 2707-26
- [64] **Sproson, D. W. & Messing, G. L.** (1984). Preparation of alumina-zirconia powder by evaporative decomposition of solutions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 675, C90-93.
- [65] **Charlesworth, D. H. & Marshall, W. R.** (1960). Evaporation from drops containing dissolved solids, *J. Al. Ch. E*, 6, 9-23.
- [66] **Jaworek, A. & Sobczyk, A. T.** (2008). Electrospraying route to nanotechnology: an overview, *Journal of Electrostatics*, 66, 197–219.
- [67] **Jaworek, A.** (2007). Micro- and nanoparticle production by electrospraying, *Powder Technology*, 176, 18–35.
- [68] **Matah, S. C.** (2008). Aerosol therapy through nebulizer. Retrieved December 11, 2013, from <http://www.medicalbuyer.co.in/>
- [69] **Gurmen, S., Guven, A., Ebin, B., Stopic, S. & Friedrich, B.** (2009). Synthesis of nano-crystalline spherical cobalt–iron (Co–Fe) alloy particles by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction, *Journal of Alloys and Compounds*, 481, 600–604.
- [70] **Todoli, J. L. & Mermet, J. M.** (2008). *Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry*. Elsevier.
- [71] **Burgener, J. A.** (2003). *U.S. Patent No. 6,634,572*. United States Patent Office.
- [72] **Todoli, J. L. & Mermet, J. M.** (2000). Effect of the spray chamber design on steady and transient acid interferences in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 863–867.
- [73] **Huimin, L.** (2000). *Science and Engineering of Droplets Fundamentals and Applications*. Noyes Publications, New Jersey.
- [74] **M'adler, L., Kammler, H. K., Mueller, R. & Pratsinis, S. E.** (2002). Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis, *Aerosol Science*, 33, 369–389.
- [75] **Kruis, F. E., Fissan, H. & Peled, A.** (1998). Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications: review, *J. Aerosol Sci.*, 29 (5/6), 511-535.

- [76] **Bickmore, C. R., Waldner, K. F., Baranwal R., Hinklin, T., Treadwell, D. R. & Laine, R. M.** (1998). Ultrafine titania by flame spray pyrolysis of a titanatrane complex, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 287–97.
- [77] **Milosevic, O., Mancic, L., Rabanal, M. E., Gomez, L. S. & Marinkovic, K.** (2009). Aerosol route in processing of nanostructured functional materials, *KONA Powder and Particle Journal*, 27, 84-106.
- [78] **Scheibel, H. G. & Porstendörfer, J.** (1983). Generation of monodisperse Ag- and NaCl-aerosol with particle diameters between 2 and 300 nm, *J. Aerosol Sci.*, 14, 113-126.
- [79] **Deppert, K., Bovin, J-O., Malm, J-O. & Samuelson, L.** (1996). A new method to fabricate size-selected compound semiconductor nanocrystals: aerotaxy, *J. Crystal Growth*, 169, 13-19.
- [80] **Kruis, F. E., Goossens, A. & Fissan, H.** (1996). Synthesis of semiconducting nanoparticles, *J. Aerosol Sci.*, 27 (S1), 165-166.
- [81] **Young, R. M. & Pfender, E.** (1985). Generation and behavior of fine particles in thermal plasmas-A review, *Plasma Chem. Plasma Process*, 5, 1-37.
- [82] **Mizuguchi, Y., Kagawa, M., Suzuki, M., Syono, Y. & Hirai, T.** (1994). Synthesis of ultrafine particles and thin films of BaFe₁₂O₁₉ by the spray-ICP technique, *Nanostruct. Materials*, 4, 591-596.
- [83] **Vollath, D. & Sickafus, K. E.** (1992). Synthesis of nanosized ceramic oxide powders by microwave plasma reactions, *Nanostruct. Materials* 1, 427-437.
- [84] **Jaworek, A., Krupa, A. & Czech, T.** (2007). Modern electrostatic devices and methods for exhaust gas cleaning: a brief review, *Journal of Electrostatics*, 65, 133–155.
- [85] **Schmidt-Mende, L. & MacManus-Driscoll, J.L.** (2007). ZnO-nanostructures, defects, and devices, *Mater. Today*, 10, 40–48.
- [86] **Salavati-Niasari, M., Mir, N. & Davar, F.** (2009). ZnO nanotriangles: synthesis, characterization and optical properties, *J. Alloys Compd.*, 476, 908–912.
- [87] **Singh, P., Kumar, A., Deepak & Kaur, D.** (2007). Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis, *J. Cryst. Growth.*, 306, 303–310.
- [88] **Moezzi, A., McDonagh, A. M. & Cortie, M. B.** (2012). Zinc oxide particles: synthesis, properties and applications, *Chem. Eng. J.*, 185-186, 1–22.
- [89] **Raoufi, D.** (2013). Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method, *Renew. Energy*, 50, 932–937.
- [90] **Cao, X., Ning, W., Lil, D. & Guo, L.** (2008). Synthesis and characterization of waxberry-like microstructures ZnO for biosensors, *Sens. Actuators, B: Chem.*, 129, 268–273.

- [91] **Li, J., Guo, D., Wang, X., Wang, H., Jiang, H. & Chen, B.** (2010). The photodynamic effect of different size ZnO nanoparticles on cancer cell proliferation in vitro, *Nanoscale Res. Lett.*, 5, 1063–1071.
- [92] **Brahms, J., Mattai, J., Jacoby, R., Chopra, S. & Guenin, E.** (2005). U.S. Patent No. 20,050,191,257. United States Patent Office.
- [93] **Lu, L., Li, R., Fan, K. & Peng, T.** (2010). Effects of annealing conditions on the photoelectrochemical properties of dye-sensitized solar cells made with ZnO nanoparticles, *Sol. Energy*, 84, 844–853.
- [94] **Wang, Q., Qin, Y., Xu, G.J., Chen, L., Li, Y., Duan, L., Li, Z. X., Li, Y. L. & Cui, P.** (2008). Low-voltage ZnO varistor fabricated by the solution-coating method, *Ceram. Int.*, 34, 1697–1701.
- [95] **Chen, Y. X., Lewis, M. & Zhou, W. L.** (2005). ZnO nanostructures fabricated through a double-tube vapor-phase transport synthesis, *J. Cryst. Growth*, 282, 85–93.
- [96] **Kang, Y. C. & Park, S. B.** (1995). A high-volume spray aerosol generator producing small droplets for low pressure applications, *J. Aerosol Sci.*, 26, 1131–1138.
- [97] **Zhao, X., Zheng, B., Li, C. & Gu, H.** (1998). Acetate-derived ZnO ultrafine particles synthesized by spray pyrolysis, *Powder Technol.*, 100, 20–23.
- [98] **Kang, Y. C. & Park, S. B.** (1997). Effect of preparation conditions on the formation of primary ZnO particles in filter expansion aerosol generator, *J. Mater. Sci. Lett.*, 16, 131–133.
- [99] **Music, S., Saric, A. & Popovic, S.** (2010). Formation of nanosize ZnO particles by thermal decomposition of zinc acetylacetonate monohydrate, *Ceram. Int.*, 36, 1117–1123.
- [100] **Rani, S., Suri, P., Shishodiya, P. K. & Mehra, R. M.** (2008). Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol–gel route for dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells*, 92, 1639–1645.
- [101] **Ba-Abbad, M. M., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Takriff, M. S. & Sopian, K.** (2013). The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol–gel technique, *J. Alloys Compd.*, 550, 63–70.
- [102] **Hong, R., Pan, T., Qian, J. & Li, H.** (2006). Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, 119, 71–81.
- [103] **Jimenez-Cadena, G., Comini, E., Ferroni, M., Vomiero, A. & Sberveglieri, G.** (2010). Synthesis of different ZnO nanostructures by modified PVD process and potential use for dye-sensitized solar cells, *Mater. Chem. Phys.*, 124, 694–698.
- [104] **Thangadurai, P., Zergioti, I., Saranu, S., Chandrinou, C., Yang, Z., Tsoukalas, D., Kean, A. & Boukos, N.** (2011). ZnO nanoparticles produced by novel reactive physical deposition process, *Appl. Surf. Sci.*, 257, 5366–5369.

- [105] **Phan, T.-L., Yu, S. C., Vincent, R., Dan, N.H. & Shi, W. S.** (2010). Photoluminescence properties of various CVD-grown ZnO nanostructures, *J. Lumin.*, *130*, 1142–1146.
- [106] **Komarneni S., Bruno M. & Mariani E.** (2000). Synthesis of ZnO with and without Microwaves, *Mat. Res. Bull.*, *35*, 1843-1847.
- [107] **Messing, G.L., Zhang, S.C. & Jayanthi, G.V.** (1993). Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, *76* (11), 2707–2726.
- [108] **Lenggoro, I. W., Hata, T., Iskandar, F., Lunden, M .M. & Okuyama, K.** (2000). An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor, *J. Mater. Res.*, *15* (3), 733–743.
- [109] **Lenggoroa, I. W., Itoha, Y., Iidab, N. & Okuyama, K.** (2003). Control of size and morphology in NiO particles prepared by a low-pressure spray pyrolysis, *Mat. Res. Bull.*, *38*, 1819–1827.
- [110] **Chiang, C-Y., Aroh, K. & Ehrman, S. H.** (2012). Copper oxide nanoparticle made by flame spray pyrolysis for photoelectrochemical water splitting-part I: CuO nanoparticle preparation, *Int. J. Hydrogen Energy*, *37*, 4871–4879.
- [111] **Chen, C. Y., Tseng, T. K., Tsai, S. C., Lin, C. K. & Lin, H. M.** (2008). Effect of precursor characteristics on zirconia and ceria particle morphology in spray pyrolysis, *Cer. Int.*, *34*, 409–416.
- [112] **Eslamian, M. & Ashgriz, N.** (2006). Effect of precursor, ambient pressure and temperature on the morphology, crystallinity and decomposition of powders prepared by spray pyrolysis and drying, *Powder Technol.*, *167*, 149–159.
- [113] **Cho, J. S. & Rhee, S-H.** (2013). Formation mechanism of nano-sized hydroxyapatite powders through spray pyrolysis of a calcium phosphate solution containing polyethylene glycol, *J. Eur. Ceram. Soc.*, *33*, 233–241.
- [114] **Pingali, K. C., Rockstraw, D. A. & Deng, S.** (2005). Silver nanoparticles from ultrasonic spray pyrolysis of aqueous silver nitrate, *Aerosol Sci. Technol.*, *39*, 1010–1014.
- [115] **Xiao, T. D., Gonsalves, K. E., Strutt, P. R. & Klemens, P. G.** (1993). Synthesis of Si(N,C) nanostructured powders from an organometallic aerosol using a hot-wall reactor, *J. Mater. Sci.*, *28*, 1334–1340.
- [116] **Yoshida, H., Deguchi, H., Kawano, M., Hashino, K., Inagaki, T., Ijichi, H., Horiuchi, M., Kawahara, K. & Suda, S.** (2007). Study on pyrolysing behavior of NiO–SDC composite particles prepared by spray pyrolysis technique, *Solid State Ionics*, *178*, 399–405.
- [117] **Yang, S-Y. & Kim, S-G.** (2004). Characterization of silver and silver/nickel composite particles prepared by spray pyrolysis, *Powder Technol.*, *146*, 185–192.
- [118] **Huber, D. L.** (2005). Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles, *Small*, *1* (5), 482 –501.

- [119] **Cornell, R. M. & Schwertmann, U.** (2003). *The iron oxides structure, properties reactions occurrences and uses*. Wiley.
- [120] **Liu, X., Qiu, G., Yan, A., Wang, Z. & Li, X.** (2007). Hydrothermal synthesis and characterization of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ uniform nanocrystallines, *J. Alloys Compd.*, 433, 216–220.
- [121] **Gou, X., Wang, G., Park, J., Liu, H. & Yang, J.** (2008). Monodisperse hematite porous nanospheres: synthesis, characterization, and applications for gas sensors, *Nanotechnology*, 19, 125606–125613.
- [122] **Gou, X., Wang, G., Kong, X., Wexler, D., Horvat, J., Yang, J. & Park, J.** (2008). Flutelike porous hematite nanorods and branched nanostructures: synthesis, characterisation and application for gas-sensing, *Chem. Eur. J.*, 14, 5996–6002.
- [123] **Woo, K., Lee, H.J. & Magn, J.** (2004). Synthesis and magnetism of hematite and maghemite nanoparticles, *Magn. Mater.*, 272–276, 1155–1156.
- [124] **Lu, B., Li, P., Liu, H., Zhao, L. & Wei, Y.** (2012). Synthesis of hexagonal pyramidal columnar hematite particles by a two-step solution route and their characterization, *Powder Technology*, 215–216, 132–136.
- [125] **Sun, Z., Yuan, H., Liu, Z., Han, B. & Zhang, X.** (2005). A highly efficient chemical sensor material for H₂S: α -Fe₂O₃ nanotubes fabricated using carbon nanotube templates, *Advanced Materials*, 17, 2993–2997.
- [126] **Tohidifar M. R., Taheri-Nassaj E. & Alizadeh P.** (2008). Optimization of the synthesis of a nano-sized mica-hematite pearlescent pigment, *Materials Chemistry and Physics*, 109, 137–142.
- [127] **Woo, K., Lee, H.J, Ahn, J.-P. & Park, Y. S.** (2003). Sol–gel mediated synthesis of Fe₂O₃ nanorods, *Advanced Materials*, 15, 1761–1764.
- [128] **Chen, J., Xu, L., Li, W. & Guo X.** (2005). α -Fe₂O₃ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications, *Advanced Materials*, 17, 582–586.
- [129] **Wang, Y., Wong J.F., Teng X.W., Lin X.Z. & Yang H.** (2003). Pulling nanoparticles into water: phase transfer of oleic acid stabilized monodisperse nanoparticles into aqueous solutions of α -cyclodextrin, *Nano Letters*, 3, 1555–1559.
- [130] **Liu, X.-M., Fu S.-Y., Xiao H.-M. & Huang C.-J.** (2005). Preparation and characterization of shuttle-like α -Fe₂O₃ nanoparticles by supermolecular template, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 2798–2803.
- [131] **Fu, Y., Chen J. & Zhang H.** (2001). Synthesis of Fe₂O₃ nanowires by oxidation of iron. *Chem. Phys. Lett.*, 350, 491.
- [132] **Lian, S., Wang E., Kang Z., Bai Y., Gao L., Jiang M., Hu C. & Xu L.** (2004). Synthesis of magnetite nanorods and porous hematite nanorods, *Solid State Commun.*, 129, 485.
- [133] **Wen, X. G., Wang S. H., Ding Y., Wang Z. L. & Yang S. H.** (2005). Controlled growth of large-area, uniform, vertically aligned arrays of α -Fe₂O₃ nanobelts and nanowires, *J. Phys. Chem. B*, 109, 215.

- [134] **Hu, C. Q., Gao Z. H. & Yang X. R.** (2007). Facile synthesis of single crystalline α -Fe₂O₃ ellipsoidal nanoparticles and its catalytic performance for removal of carbon monoxide, *Materials Chemistry and Physics*, 104, 429–433.
- [135] **Kodama, R.H.** (1999). Magnetic nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, 359–372.
- [136] **Ferreira, R. V., Fabris J. D. & Domingues R. Z.** (2011). Magnetic Hyperthermia Studies in Magnetite Ferrofluids. In D.M. Angrove (Eds.), *Magnetite: Structure, Properties and Applications* (Ch.13, pp. 379–392). Nova Science Publishers, Inc.
- [137] **Culita, D. C., Marinescu, G. & Patron, L.** (2011). Polynuclear Complex Precursors to Magnetite Nanoparticles: Synthesis and Properties. In D.M. Angrove (Eds.), *Magnetite: Structure, Properties and Applications* (Ch. 9, pp.316–336). Nova Science Publishers, Inc.
- [138] **Tao, B. X., Dong L., Wang, X., Zhang, W., Nelson, B. J. & Li, X.** (2010). B₄C-nanowires/carbon-microfiber hybrid structures and composites from cotton t-shirts. *Adv. Mater.*, 22, 2055–2059.
- [139] **Incropera, F. T. & Dewitt D. P.** (2001). *Isı ve Kütle Geçişinin Temelleri*. T. Derbentli, O.F. Genceli, A. Güngör, A. Hepbaşlı, Z. İlken, N. Özbaltı, F. Özgüç, C. Parmaksızoğlu, Çev.). Mart Matbaacılık.
- [140] **Yang, B. H., Wang J., Joseph D. D., Hu H. H., Pan T-W. & Glowinski R.** (2005). Migration of a sphere in tube flow, *J. Fluid Mech.*, 540, 109–131.
- [141] **Hosseinmardi, A., Shojaee N., Keyanpour-Rad M. & Ebadzadeh T.** (2012). A study on the photoluminescence properties of electrospray deposited amorphous and crystalline nanostructured ZnO thin films, *Cer. Int.* 38, 1975–1980.
- [142] **Muthukumaran, S. & Gopalakrishnan R.** (2012). Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method, *Opt. Mater.*, 34, 1946–1953.
- [143] **Lanje, A. S., Sharma S. J., Ningthoujam R. S., Ahn J.-S. & Pode R. B.** (2013). Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method, *Adv. Powder Technol.*, 24, 331–335.
- [144] **Reddy, A. J., Kokila M. K., Nagabhushana H., Chakradhar R. P. S., Shivakumara C., Rao J. L. & Nagabhushana B. M.** (2011). Structural, optical and EPR studies on ZnO: Cu nanopowders prepared via low temperature solution combustion synthesis, *J. Alloys Compd.*, 509, 5349–5355.
- [145] **Maensiri, S., Laokul P. & Promarak V.** (2006). Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly(vinyl pyrrolidone), *J. Cryst. Growth*, 289, 102–106.

- [146] **Dole, B. N., Mote V. D., Huse V. R., Purushotham Y., Lande M. K., Jadhav K. M. & Shah S. S.** (2011). Structural studies of Mn doped ZnO nanoparticles, *Curr. Appl. Phys.*, *11*, 762–766.
- [147] **Ghotbi, M. Y.** (2012). Nickel doped zinc oxide nanoparticles produced by hydrothermal decomposition of nickel-doped zinc hydroxide nitrate, *Particuology*, *10*, 492– 496.
- [148] **Hong, R. Y., Li J. H., Chen L. L., Liu D. Q., Li H. Z., Zheng Y. & Ding J.** (2009). Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles, *Powder Technol.*, *189*, 426–432.
- [149] **Rendon, J. L. & Serna C. J.** (1981). IR Spectra Of Powder Hematite: Effects Of Particle Size And Shape. *Clay Minerals*, *16*, 375-381.
- [150] **Park, S. H., Kim W. J. & Kim S. S.** (1999). Thermophoretic transport and deposition of particles in vertical tube flow with variable wall temperature and thermal radiation, *KSME Int. J.*, *13* (3), 253–263.
- [151] **Moore, M. J. & Crane R. I.** (1973). Deposition and Corrosion in Gas Turbine, In A.B. Hart, A.J.B. Cutler (Eds.), *Materials and Corrosion* (Ch. 4, pp.34). John Wiley&Sons, New York.
- [152] **Raman, A., Kuban B. & Razvan A.** (1991). The application of infrared spectroscopy to the study of atmospheric rust systems-I. Standard spectra and illustrative applications to identify rust phases in natural atmospheric corrosion products, *Corrosion Science*, *32* (12), 1295-1306.
- [153] **Zhang, S., Wu W., Xiao X., Zhou J., Ren F. & Jiang C.** (2011). Preparation and characterization of spindle-like Fe₃O₄ mesoporous nanoparticles, *Nanoscale Research Letters*, *6*, 89.
- [154] **Can, M. M., Ozcan S., Ceylan A. & Firat T.** (2010). Effect of milling time on the synthesis of magnetite nanoparticles by wet milling, *Materials Science and Engineering B*, *172*, 72–75.
- [155] **Saidaminov, M. I., Maksimova, N. V. & Avdeev V. V.** (2012). Expandable graphite modification by boric acid, *J. Mater. Res.*, *27* (7), 1054-1059.
- [156] **Khanra, A. K.** (2007). Production of boron carbide powder by carbothermal synthesis of gel material, *Bull. Mater. Sci.*, *30* (2), 93–96.
- [157] **Kakiage, M., Tominaga Y., Yanase I., Kobayashi H., Kakiage M., Tominaga Y., Yanase I. & Kobayashi H.** (2012). Synthesis of boron carbide powder in relation to composition and structural homogeneity of precursor using condensed boric acid–polyol product, *Powder Technology*, *221*, 257–263.
- [158] **Pilladi, T. R., Ananthasivan K., Anthonysamy S. & Ganesan V.** (2012). Synthesis of nanocrystalline boron carbide from boric acid–sucrose gel precursor, *J Mater Sci.*, *47*, 1710–1718.
- [159] **Ganachari, S. V., Bhat R., Deshpande R. & Venkataraman A.** (2012). Synthesis and characterization of nickel oxide nanoparticles by self-propagating low temperature combustion method, *Recent Research in Science and Technology*, *4* (4), 50-53.

- [160] **Parsons, J. L. & Milberg M. E.** (1960). Vibrational spectra of vitreous $B_2O_3 \cdot xH_2O$, *Journal of the American Ceramic Society*, 43, 326–330.
- [161] **Romanos, J., Beckner M., Stalla D., Tekeei A., Suppes G., Jalisatgi S. & Lee, M.** ve dig. (2013). Infrared study of boron–carbon chemical bonds in boron-doped activated carbon, *Carbon*, 54, 208–214.
- [162] **Kim, K. N. & Kim S.-G.** (2004). Nickel particles prepared from nickel nitrate with and without urea by spray pyrolysis, *Powder Technology*, 145, 155–162.
- [163] **Lili, Y., Bin G., Zhi C., Chuantao S., Deliang C., Chengjian W., Qilong W. & Minhua J.** (2005). In situ FTIR investigation on phase transformations in BN nanoparticles, *Chinese Science Bulletin*, 50 (24), 2827-2831.
- [164] **ANSYS Inc.** (2009). *Ansys Fluent 12.0 User's Guide*. Ansys Inc.
- [165] **Tsai, S. C., Song Y. L., Tsai C. S., Yang C. C., Chiu W. Y. & Lin, H. M.** (2004). Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis, *J. Mater. Sci.*, 39, 3647–3657.
- [166] **Kim, J. H., Babushok V. I., Germer T. A., Mulholland G. W. & Ehrman S. H.** (2003). Co-solvent assisted spray pyrolysis for the generation of metal particles, *J. Mater. Res.*, 18 (7), 1614–1622.
- [167] **Jung, C.-H., Lee, M.-J. & Kim, C.-J.** (2004). Preparation of carbon-free B_4C powder from B_2O_3 oxide by carbothermal reduction process, *Materials Letters*, 58, 609– 614.
- [168] **Nazarchuk, T. N. & Mekhanoshina, L. N.** (1964). The oxidation of boron carbide, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 3 (2), 123-126.
- [169] **Popova, N. M. & Zaslavskaya, L. V.** (1955). *Zavodsky. Lab.*, 21, 1285.
- [170] **Rekov, A. M. & Samsonov, G. V.** (1961). *Poroshkovaya Met.*, 5, 82.
- [171] **Bigdeloo, J. A. & Hadian, A. M.** (2009). Synthesis of high purity micron size boron carbide powder from B_2O_3/C precursor, *International Journal of Recent Trends in Engineering*, 1 (5), 176-180.
- [172] **Najafi, A., Golestani-Fard, F., Rezaie, H. R. & Ehsani, N.** (2012). A novel route to obtain B_4C nano powder via sol–gel method, *Ceramics International*, 38, 3583–3589.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Beril ÖZÇELİK

Doğum Yeri ve Tarihi: Kahramanmaraş, 14.02.1982

E-Posta: beril.ozcelik@berilpinar.com

Lisans: 2005, İstanbul Teknik Üniversitesi, Makina Mühendisliği

Yüksek Lisans: 2007, İstanbul Teknik Üniversitesi, Makina Mühendisliği Malzeme ve İmalat Programı

Yayın Listesi:

- **Kaya, B.**, Gulmez, T. & Demirkol, M. (2008). Preparation and properties of electroless Ni-B and Ni-B nanocomposite coatings, *The World Congress on Engineering and Computer Science*, (pp.44-48). San Francisco, USA, 22–24 October.
- **Kaya, B.**, Gulmez, T. & Demirkol, M. (2009). Study on the Electroless Ni-B Nano-Composite Coatings. In S.-I. Ao (Eds.), *IAENG Transactions on Engineering Technologies* (Vol. 2, pp.62-73). New York.
- **Kaya, B.**, Yilmaz, S., Ergun, C. (2009). Ion nitriding of CoCrMo alloys, *Defect and Diffusion Forum*, 297-301, 82-87.
- Gokcekaya, O., Yilmaz, S., Ergun, C., **Kaya, B.**, Yucel, O. (2010). Plasma nitrided austenitic stainless steel for biomedical applications, *Advanced Ceramic Coatings and Interfaces V*, 31 (3), 135-146.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Ozcelik, B. K.**, Ergun, C., Dulger O. (2013). Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles formed by spray pyrolysis process. *International Conference on Composites or Nano Engineering ICCE-21*, Tenerife, İspanya, July 21-27.
- **Ozcelik, B. K.**, Ergun, C. (2014). Boronated carbon and boron carbide synthesize via aerosol method. *Materials Science&Technology-14*, Pittsburgh, USA, October 12-16.
- **Ozcelik, B. K.**, Ergun, C. (2014). Synthesis of ZnO nanoparticles by an aerosol process, *Ceramics International*, 40 (5), 7107-7116.

