



Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri - 1

Sebahattin Gürmen, Burçak Ebin

İ.T.Ü., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,

m a k a l e

Özet

Boyutu 100 nanometrenin (nm) altında olan nanopartiküller, hacimsel yapı malzemelerden çok daha farklı ve üstün olarak kabul edilen özellikler sergilemektedirler. Nanoyapılı partiküllerin gösterdikleri üstün özellikler sayesinde elektrik-elektronik, biyomedikal, otomotiv ve kimya sektörleri başka olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanıma sahiptirler. Nanopartiküllerin fizikokimyasal ve morfolojik özellikleri kullanılan başlangıç malzemesinin karakteristiğinden etkilenmesinden dolayı farklı üretim yöntemlerin geliştirildiği görülmektedir.

Bu çalışmada nanopartikül üretimi için var olan genel yaklaşımlar açıklanmakla birlikte özellikle metalik ve oksit esaslı nanopartiküllerin üretiminde kullanılan yöntemler detaylıca incelenmiştir.

Abstract

Nanoparticles, which are 100 nm diameter, exhibit remarkable and novel properties than their bulk forms. Nanostructured particles widely used in various industrial applications such as electric-electronic, biomedical, automotive and chemical industries due to their excellent features. Precursor materials properties affect on the nanoparticles physicochemical and morphological features, so different production method for nanoparticles synthesis have been developed.

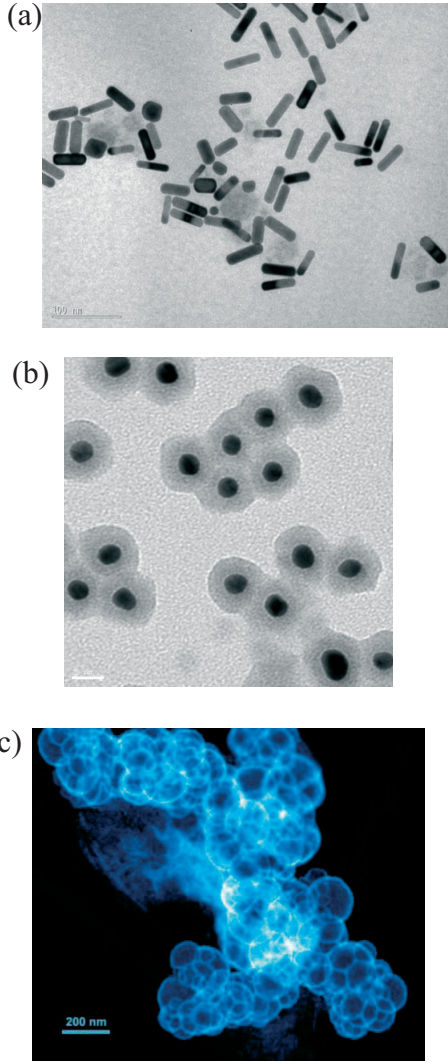
In this study, not only general approaches to produce nanoparticles were examined, but also especially metallic and oxide based nanoparticles processing methods are given detailed.

1. Giriş

Nanoboyutlu malzemeler üzerine gerçekleştirilen çalışmalar son yıllarda tek başına önemli bir alan olma doğrultusunda büyük bir gelişme göstermektedir. Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Bu konu üzerine ilginin yoğunlaşmasının

temel sebebi maddelerin belli boyut aralığında hacimsel yapılarından farklı olarak olağandışı özellikler ve işlevsellik sergilemeleridir [1],[2].

Boyutları 100 nm ve altında kalan tozlar olarak tanımlanan nanopartiküller ise nanoboyutlu malzemelerin dolayısıyla nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır [3][2]. Bu partiküller diğer ticari malzemelerden genelde farklı ve üstün kabul edilen özellikler göstermektedir. Sıkça belirtilen nanopartikül özelliklerinin çekiciliğinin günümüzde bilinen nedenleri ise; kuantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ve yüksek yüzey/hacim oranı olarak ön plana çıkmaktadır [4]. Nanopartikül sentezi bu yapıların sergiledikleri olağandışı özellikler sebebiyle yüksek aktiviteli katalizörler, optik uygulamalar için özel teknolojik malzemeler ile birlikte süperiletkenler, aşınmaya karşı katkılar, yüzey aktif maddeler, ilaç taşıyıcılar ve özel teşhis aletleri gibi birçok teknolojik ve farmakolojik ürünlerin hazırlanmasının yolunu açmıştır. Bunların yanı sıra, malzemelerin nanoboyut seviyesinde kontrolü nanotaşıyıcılar, sensörler, nanomakineler ve yüksek yoğunluklu veri depolama hücreleri gibi kendine özgü işlevselliğe sahip minyatürleştirilmiş aygıtların gerçekleştirilmesine izin vermektedir [1]-[4]. Açıkça görülmektedir ki, nanoyapılı malzemelerin ve cihazların tasarlanmasını, üretimini ve işlevsel olarak kullanımını kapsayan nanoteknoloji alanındaki yeni gelişmeler için vazgeçilemez ilk adım nanopartiküllerin üretimidir. Nanoteknolojik malzemelerin çıkış noktasını oluşturan nanopartiküller geniş bir kimyasal aralık ve morfolojide üretilebilirler. 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 nanopartiküller hazırlanabilir (Bknz. Şekil 1) [4].



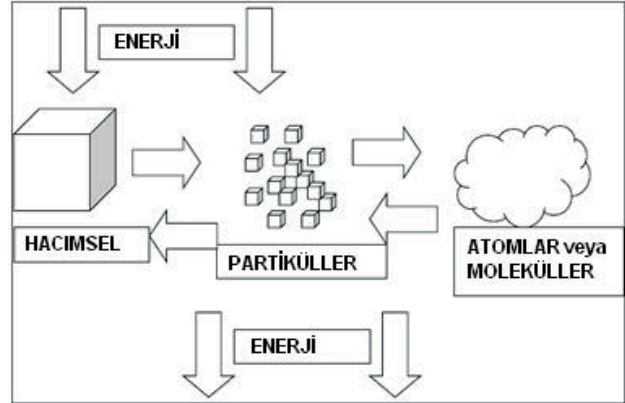
Şekil 1: Nanopartiküllere ait elektron mikroskobu görüntüleri (a) altın nanoçubuklar, (b) altın çekirdek-silika kabuk nanopartiküller ve (c) iç boşluklu platin nanopartiküller.

Bu çalışmada farklı nanoyapılı malzemelerin hazırlanması için genel olarak kabul edilen yukarıdan aşağıya “Top Down” ve aşağıdan yukarıya “Bottom Up” üretim yaklaşımları açıklanmıştır. Ayrıca metalik ve oksit esaslı nanopartiküllerin üretilmesinde kullanılan başlıca yöntemler olan kimyasal buhar yoğunlaştırma, hidrojen redüksiyonu, asal gaz yoğunlaştırma, mikroheterojen sistemlerden üretim, alev sentezi, mekanik aşındırma ve ultrasonik sprey piroliz metotları gibi farklı sistemler açıklanmıştır.

2. Nanopartikül Üretim Yöntemleri

Nanopartiküllerin üretiminde kullanılan yöntemler; Şekil 2’den de görülebileceği gibi aşağıdan yukarı

“Bottom Up” ve yukarıdan aşağı “Top Down” olarak adlandırılan iki ana yaklaşım altında incelenmektedir.



Şekil 2: Nanopartikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar [7].

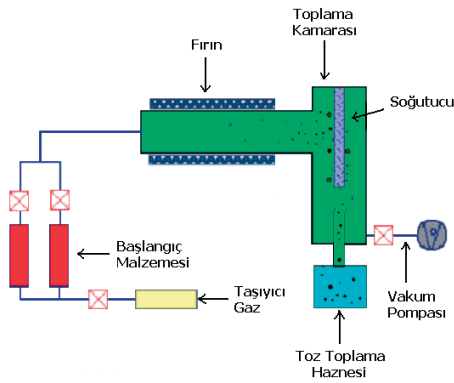
Yukarıdan aşağıya yaklaşımına dahil olan yöntemlerde hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile çalışan yöntemlere verilebilecek en genel örnekler; mekanik öğütme ve aşındırma olabilir. Bu tekniklerde klasik öğütme işlemlerinden çok daha fazla enerji tüketimi gerçekleştiğinden yüksek enerjili öğütme veya yüksek hız değirmenleri olarak da adlandırılmaktadırlar. Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dahil yöntemler ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapıları kimyasal reaksiyonlar ile büyütürük partikül oluşumunun gerçekleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Nanokristalin metal ve alaşımlarının üretiminde kullanılan ilk yöntem olan gaz yoğunlaştırma tekniği aşağıdan yukarıya yaklaşımıyla çalışmaktadır. Kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve sprey piroliz yöntemleri de bu yaklaşımın en çok bilinen diğer üyeleridir [7]-[10].

Partikül üretiminde kullanılan yöntemlerin yukarıda açıklanan ayırım dışında fiziksel veya kimyasal temelli olarak da iki ayrı sınıflandırılması mümkündür. Mekanik enerjinin kullanıldığı gibi fiziksel özelliklerin ön plana çıktığı yöntemler fiziksel ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yöntemler ise kimyasal temelli olarak kabul edilmektedir [7].

2.1 Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma Yöntemi

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi (CVC) ilk olarak 1994'de Almanya'da geliştirilmiş olup, yüksek miktarda nanopartikül üretimi için ideal bir yöntemdir [10]-[12]. Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak metalorganikler, karboniller, klorürler ve hidrürler gibi buhar fazına kolaylıkla geçebilen bileşikler kullanılmaktadır [13]. CVC yöntemin en büyük avantajı farklı kimyasal içerikli başlangıç malzemelerinin ticari olarak kolaylıkla temin edilmesinden dolayı neredeyse her çeşit malzemenin geniş bir kimyasal bileşimde üretiminin mümkün olmasıdır [11][12]. Aglomera olmamış nanopartiküllerin hazırlanması ve isteğe bağlı olarak çekirdek-kabuk veya içi boş partiküllerin üretilebilirliği yöntemin başka bir avantajı olarak kabul edilmektedir [12],[14].

Yöntem temel olarak gaz fazındaki malzemenin ısı parçalanma ile partiküle dönüşümüne dayanmaktadır. İşlem akışı; kısaca başlangıç malzemesinin gaz fazına geçtiği bölgeye gaz akışı verilerek buharın reaktör olarak da adlandırılan fırın içine taşınıp burada ısı parçalanması sağlanır. Taşıyıcı gaz olarak He, Ar veya N_2 gibi inert gazlar kullanılmakla birlikte bileşiğin redüklenmesi için H_2 , CO veya CH_4 gibi gazlar da taşıyıcı gaza ilaveten kullanılabilir. Isıl parçalanma sonucu oluşan atom kümeleri veya nanopartiküller fırın çıkışındaki farklı toz toplama yöntemleriyle toplanmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanı içerisinde sıvı azot geçen bir çubuğun kapalı bir bölme içerisinde partiküllerin çöktürülmesidir. Şekil 3'de CVC yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.

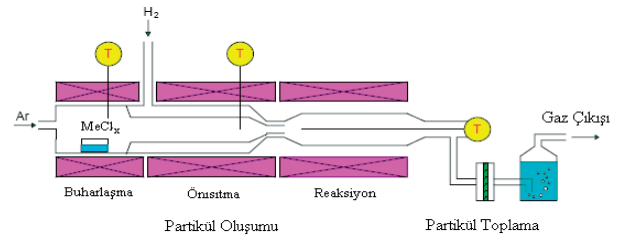


Şekil 3: Kimyasal buhar çöktürme (CVC) yönteminin şematik gösterimi [15].

CVC yönteminde üretilen partikülün boyutu, morfolojisi ve kristalinetisi üzerine başlıca taşıyıcı gazın akış hızı, başlangıç malzemesinin kompozisyonu, işlem sıcaklığı, taşıyıcı gazın cinsi ve reaktör geometrisi etki etmektedir [9-15].

2.2 Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi

Gaz fazında redüksiyon ile metalik nanopartiküllerin üretimini gerçekleştiren bir yöntem olup, yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle demir grubu metal (Fe, Ni ve Co) nanopartiküllerinin laboratuvar ölçekli sentezlenmesinde kullanıldığı görülmektedir. Şekil 4'den de görüldüğü gibi yöntem; partikül oluşumu, partikül toplanması ve gaz yıkama adımlarından oluşmaktadır.



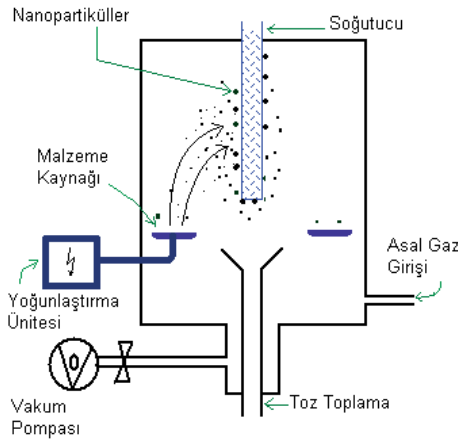
Şekil 4: Hidrojen redüksiyonu yöntemi [18].

Yöntemin ilk aşamasında kullanılan başlangıç çözültüsü 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 kullanılabilirdiği 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 [18]-[19].

2.3 Asal Gaz Yoğunlaştırma (AGY) Yöntemi

Birringer ve arkadaşları [8] tarafından ilk defa 1984 yılında nanopartikül üretimi için kullanılan asal gaz yoğunlaştırma (IGC) yöntemi, nano-kristalin metal ve alaşımlarının direkt olarak aşırı doygun buhar fazından üretiminde kullanılan en eski tekniktir. AGY yöntemi çok yönlü oluşundan dolayı

günümüzde laboratuvar ölçekli nano-yapılı tozların sentezinde kullanılmaktadır [22]. Yöntemde metalik, seramik ve kompozit nanopartiküller üretilebildiği gibi oksijen gibi bir reaktif gaz kullanılarak oksitler veya diğer bileşikler de üretilebilir [22],[23]. Yöntem, teknik olarak soğuk bir günde suyun ısıtılmasına benzemektedir. Isınan su buharlaşarak bulunduğu ortamla etkileşiminden dolayı ısı kaybetmeye başlar ve soğuk cam yüzeyinde su damlacıklarının yoğunlaşması gerçekleşir [15]. Şematik görünümü Şekil 5’de verilen asal gaz yoğunlaştırma tekniği aşağıdaki işlemlerden oluşmaktadır:



Şekil 5: Asal gaz yoğunlaştırma yönteminin şematik görünümü [15].

Buhar oluşumundan önce sistem vakuma alınıp 1 – 50 mbar asal gaz ile doldurulduktan sonra başlangıç malzemesi ısı, lazer veya elektron demeti gibi herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak buharlaştırılmaktadır. Buharlaşma W, Ta veya Mo potalarda gerçekleştirilir. Buharlaşan atomlar veya moleküller homojen olarak toplanarak ısı kaynağının hemen yakınlarında atom kümelerini oluştururlar. Buhar kaynağının üzerinde aşırı doygunluğa ulaşılır ve başlangıç malzemesinin buharlaşan atomları ile sistem içinde var olan gaz moleküllerinin çarpışması sonucu enerjilerini kaybetmeleriyle çekirdeklenme ve partikül oluşumu sıvı metale yakın bölgede gerçekleşir. Bu sebepten yüksek gaz basıncının varlığı çarpışma sayısını artıracığından daha hızlı soğuma ile çok ince partiküllerin oluşmasını sağlamaktadır [10],[15], [24]-[26]].

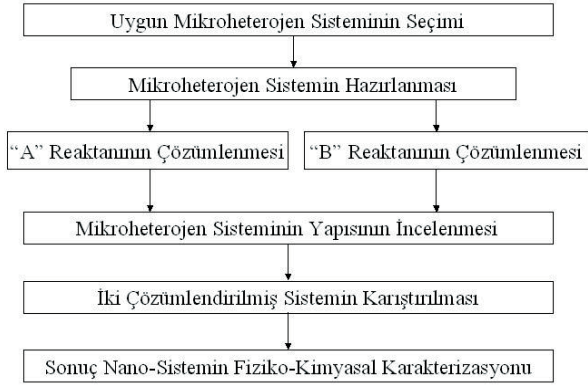
Sentezlenen nanopartiküllerin boyutu sistemde kalmasürelerinden, başlangıç malzemesinin buharlaşma

hızından, ortam sıcaklığından, gaz basıncından ve asal gazın cinsinden etkilenmektedir. Kullanılan asal gazın kütle sinin artması partikül boyutunda da artışa sebep olacaktır [15].

2.4 Mikroheterojen Sistemlerden Nanopartikül Üretimi

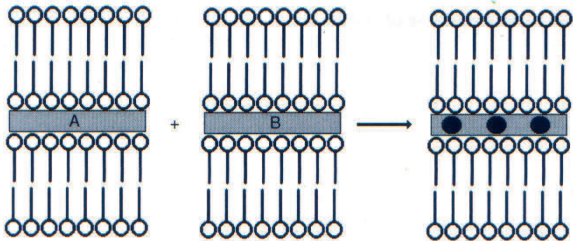
Aşağıdan yukarıya yaklaşımla moleküler seviyeden nanopartikül üretimi için kullanılan sentetik metotlar, farklı mikroheterojen sistemlerin kullanımını temel alır. Bahsedilen mikroheterojen sistemler sıvı kristaller, jeller, misel çözeltileri ve mikroemülsiyonlar formunda olabilirler. Bunlar hızlı ve 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 poröz nanopartiküllerin üretiminde kolaylıkla kullanılabilir. Mikroheterojen sistemler son ürün olarak pratik uygulamalara sahiptir. Manyetik, elektrik, ıslatma 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 [27].

Nanopartiküllerin mikroheterojen sistemler içerisinde sentezlenmesi birbirini takip eden işlemler sonucu gerçekleşmektedir (Bknz. Şekil 6). Yöntemin en önemli adımları (i) istenen nano-malzeme ye göre uygun mikroheterojen sistemin seçilmesi, (ii) reaktanların çözülmesinden sonra yapılarının incelenmesi ve (iii) karıştırma işlemi ve zaman bağımlılığında ortaya çıkan sistemin fiziko-kimyasal özelliklerinin karakterizasyonudur. Şekil 6’da mikroheterojen sisteme ait nanopartikül üretim akış diyagramı verilmektedir. Genellikle oda sıcaklığında gerçekleşen sentezlenme işlemi ince boyutu, polidisperziteye ve 1D, 2D ve 3D nanopartikül dizilimlerinin hazırlanmasına izin verir. Ayrıca atomik/moleküler boyuttan nanopartikül sentezi yaklaşımına dayandığı için uygun mikroheterojen sistem seçimiyle nanopartikül boyut ve şekli kontrol edilmektedir [27].



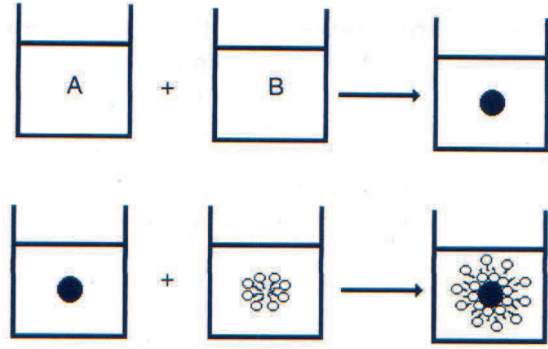
Şekil 6: Mikroheterojen sisteme ait akış diyagramı [27].

Bu yöntem, metalik nanopartiküllerin ve demir içeren manyetik nanopartiküllerin sentezlenmesi için elverişlidir. Buna en genel örnek olarak manyetik $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartiküllerinin mikroheterojen sistem ailesinde bulunan sıvı kristaller içerisinde üretilmesi verilebilir. Bu işlemde, demir oksit tozları Fe (III) ve Fe (II) tuzlarının sulu çözeltilerine alkali ilavesini takiben ferrik nitrat ile asitleştirme ve oksitlenme sonucu sentezlenmektedirler. Sıvı kristaller içerisinde nanopartikül sentezinin şematik görünümü Şekil 7’de verilmiştir. Ayrıca aynı partiküllerin FeCl_3 ve NaOH içeren sulu çözeltilerden farklı bir mikroheterojen sistemi olan tek ve çok katlı katmanlardan sentezlemeleri de mümkündür.



Şekil 7: Sıvı kristaller içerisinde nanopartikül sentezinin şematik görünümü [27].

Manyetik özellikte ve 10 nm boyutlarına sahip $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanopartikülleri sodyum dodesilsülfat çözeltilerinin içerisine $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ eklenmesini takiben NaOH ilavesi ile sulu misel çözeltilerinden Şekil 8’de görüldüğü gibi sentezlenmektedirler. Özetle verilen örneklerde olduğu gibi metalik, yarıiletken, manyetik nanopartiküller farklı çözeltiler içerisinde rahatlıkla üretilebilirler [27].



Şekil 8: Misel çözeltileri içerisinde nanopartikül sentezi içeren mikroskobik proses [27].

2.5 Alev Sentezi Yöntemi

Nanopartiküllerin ticari miktarlarda üretimi için yaygın olarak kullanılan alev sentezi tekniği diğer metotlardan farklı avantajlara sahiptir. Bunlar kimyasal bileşim aralığı, partikül morfolojisinin kontrolü, partikül boyut dağılımının kontrolü ve düşük maliyettir. Alev ortamının yüksek oksitleyici etkisinden dolayı yöntem özellikle oksit nanopartiküllerin üretimi için de uygundur. 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 nanopartikül oluşumu gerçekleşmektedir. Kabuk/çekirdek nanopartiküllerinin üretiminde de kullanılan alev sentezi yönteminin şematik görünümü Şekil 9’da verilmektedir [23],[28],[29].



Şekil 9: Kabuk/çekirdek nanopartikül üretiminin şematik görünümü [29].

Alev sentezi diğer yöntemlere yardımcı olarak da kullanılan bir tekniktir. Özellikle sprey pirolizi ile sıvı çözeltilerden meydana getirilmiş aerosolun alev ortamına taşınıp reaksiyonuyla nanopartikül sentezi gerçekleşmektedir [23],[30].

2.6 Mekanik Aşındırma Yöntemi

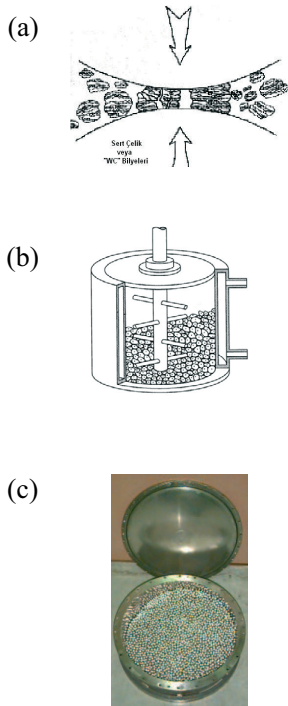
Toz partiküllerin mekanik aşındırma (MA)



yöntemi ile üretimi 1970’li yıllarda endüstriyel uygulamalar için geliştirilmiş olup, yeni alaşımlar ve faz karışımlarının üretimi bu teknik sayesinde başarıyla gerçekleştirilmektedir. Yukarıdan aşağıya üretim yaklaşımına sahip bu yöntemde, nano-yapılar 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. Şekil 10’da mekanik aşındırma işleminin şematik görünüşleri ve bilyalı öğütücü görünümü verilmiştir.



Şekil 10: Mekanik aşındırma işlemleri (a),(b) şematik görünüm ve (c) bilyalı öğütücü [31]-[33].

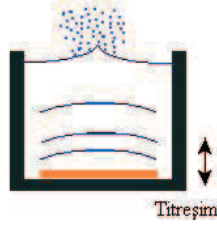
İşlemin en büyük dezavantajı, mekanik aşınma sırasında öğütülen malzeme bileşimine kullanılan bilya bileşiminden safsızlık karışmasıdır. Ayrıca açık atmosferde gerçekleşen proseslerde metalik partiküllerde oksitlenmekte veya yüzeyde azotlu yapılar oluşmaktadır. Fakat bu sorun öğütücü haznesinin asal gaz ile doldurulması ve sızdırmaz uygun contaların kullanılmasıyla zorda olsa ortadan kaldırılabilmektedir [10],[31].

2.7 Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemi

Ultrasonik atomizasyon ile sprey elde etme tekniği uzun zamandır özellikle medikal alanda uygulamalarından ve ince film üretiminden bilinmektedir. Fakat mikron altı boyutlu partiküllerin bu yöntemle üretimi yaklaşık son yirmi yıldır gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem Grenoble Nükleer Araştırma Merkezinde (CENG) geliştirilmiş ve 1971 yılında Pirozol tekniği ismiyle patenti alınan bu yöntem yıllardır farklı uygulamalar için kullanılmaktadır. Özellikle ultrasonik atomizasyon tekniği üstün kaliteli yarıiletken oksit ince filmlerinin üretiminde ön plana çıkmıştır. 1982 yılında ise “Laboratoire des Materiaux et du Genie Physique” (LMGP) araştırma merkezi CENG’den Pirozol tekniğinin geliştirilmesi için izin almıştır. O zamanlardan itibaren sisteminin kontrol kolaylığı ve güvenilirliğinden dolayı Grenoble ve tüm dünyada birçok laboratuarda farklı malzemelerin ince filmler veya çok ince toz halinde elde edilmesinde kullanılmaktadır [34].

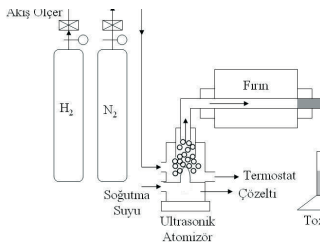
Toz üretim teknolojisi açısından Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) küresel ve aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu partiküllerin üretilmesine imkân veren çok yönlü bir yöntemdir. Bu yöntemde, yüksek safiyette metal tuzlarının veya ikincil hammaddelerin temizlenmiş liç çözeltileri kullanılmaktadır [35]. Proses birbirinden ayrık damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltilerinden oluşumunu, ısıl parçalanmanın gerçekleşmesini ve faz değişiminin kontrolünü içermektedir. Aerosol, Şekil 11’de görüldüğü gibi kullanılan yüksek frekans

(100 kHz-10 MHz) ultrasonik dalgasının gaz sıvı arayüzüne yönlendirilmesiyle ultrasonik olarak kolaylıkla oluşturulabilir [36].



Şekil 11: Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumu [37].

Aerosol senteziyle farklı partikül morfolojisine sahip ürünler elde edilmiştir. Aerosol buharı yüksek sıcaklık alanına (200°C üstü) girdiği zaman damlacığın buharlaşması/kuruması, çökmesi ve parçalanması damlacık seviyesinde gerçekleşir. Sprey piroliz yönteminde muhtemelen partikül morfolojisi üzerinde en önemli etkiye sahip ve prosesin ilk adımını oluşturan buharlaşma sırasında çözücü buharının ve çözünenin difüzyonu damlacık sıcaklığının değişmesiyle eş zamanlı gerçekleşmektedir. Bu olay çözünen tuzların yüzey veya hacim çökmesiyle katı veya poröz partiküllerin oluşumuna sebep olmaktadır. Gerçekleşen bu olayların hepsi damlacık içindeki ve damlacıkla bulunduğu çevre arasındaki ısı ve kütle iletiminin öncülüğünde meydana gelmektedir. Bu sebeple oluşan partikül boyutu damlacık boyutuna, kullanılan başlangıç çözeltisinin özelliklerine ve sıcaklık, süre gibi proses parametrelerine bağlıdır. Çökme işleminin tamamlanmasından sonra sıcaklık – zaman profili sprey piroliz yönteminin diğer işlem adımlarında oluşacak primer (ilk kristallenen) partiküllerin büyümesini, birleşmesini ve agregasyonunu etkilemektedir [36]-39]. Şekil 12’de USP yönteminin şematik görünümü verilmektedir.



Şekil 12: USP yönteminin şematik görünümü.

Kaynaklar

- [1] **Goldstain, A.**, 1997. Handbook of Nanophase Materials, Marcel Dekker Inc, New York.
- [2] **Rao, C.N. R. Müller, A. Cheetham, A. K.** 2005. The Chemistry of Nanomaterials Volume 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.
- [3] **Miller, J. C., Serrato, R., Represas-Cardenas, J. M. and Kundahl, G.**, 2004. The Handbook of Nanotechnology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [4] **Liveri, V. T.**, 2006. Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems, Springer Science+Business Media, Inc., New York.
- [5] <<http://em-lab.berkeley.edu/EML/images/NanoGallery1/pages/Gold%20nano%20rod.htm>> Erişim 12 Mayıs 2008.
- [6] <<http://www.sandia.gov/news/resources/releases/2006/platinum.html>> Erişim 12 Mayıs 2008.
- [7] **Wolfgang, L.** Bottom-up Methods for Making Nanotechnology Products. <<http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1079>>. Erişim 22 Ekim 2007.
- [8] **Sergeev, B. E.**, 2006, Nanochemistry, Elsevier B. V., Amsterdam, Netherlands.
- [9] **Stephen, W., Richard, J. and Alison, G.**, 2003. Physics at the Nanoscale, and Nanotechnology Production Methods with Special Focus on Biology. <<http://www.azonano.com/Details.asp?ArticleID=1207>>. Erişim 22 Ekim 2007.
- [10] **Zaki, A.** Processing and Synthesis Techniques for the Preparation of Nanomaterials. <<http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1710>>. Erişim 22 Ekim 2007.
- [11] **Wang, Z. H., Choi, C. J. Kim, B. K., Kim J. C. and Zhang Z. D.**, 2003. Microstructure and magnetic property of Fe-Co nanoparticles prepared by chemical vapor condensation process, J. of All. and Comp., **351**, 319-323.
- [12] **Wang, Z. H., Choi, C. J. Kim, B. K., Kim J. C. and Zhang Z. D.**, 2003. Characterization of Fe-Co alloyed nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation, Materials Letters, **57**, 3560-3564.
- [13] **Markus, W.** 2007. Nanoparticles Process Technoogy. <http://www.uni-duisburg-essen.de/ivg/nano/synthesis_nppt.shtml>. Erişim 22 Ekim 2007.
- [14] **Lee, J. S., Im, S. S., Lee, C. W., Yu, J. H., Choa, Y. H. and Oh, S.T.**, 2004. Hollow nanoparticles of β -iron oxide synthesized by chemical vapor condensation, Journal of Nanoparticle Research , **6**,



627-631.

- [15] **Kevin, M.**, 1997. Gas Phase Synthesis. <<http://www.rpi.edu/dept/materials/COURSES/NANO/moraes/page2.html>>. Erişim 22 Ekim 2007.
- [16] **Li, D., Choi, C. J., Yu, J. H., Kim, B. K. and Zhang, Z. D.**, 2004. Nanocrystalline α -Fe and ϵ -Fe₃N particles prepared by chemical vapor condensation process, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **283**, 8-15.
- [17] **Choi, C. J., Tolochko, O. and Kim, B. K.**, 2002. Preparation of iron nanoparticles by chemical vapor condensation, *Materials Letter*, **56**, 289-294.
- [18] **Jang, H. D., Hwang, D. W., Kim, D. P., Kim, H. C., Lee, B. Y. and Jeong, I. B.**, 2004. Preparation of cobalt nanoparticles by hydrogen reduction of cobalt chloride in the gas phase, *Mater. Res. Bull.*, **39**, 63-70.
- [19] **Suh, H. J., Jang, H. D., Chang, H., Kim, W. B. and Kim, H. C.**, 2006. Size-controlled synthesis of Fe-Ni alloy nanoparticles by hydrogen reduction of metal chlorides, *Powder Tech.*, **161**, 196-201.
- [20] **Jung, S. S., Kang, Y. S. and Lee, J. S.**, 2007. The optimization of hydrogen reduction process for mass production of Fe-8wt%Ni nanoalloy powder, *Material Science Forum*, **534-536**, 153-156.
- [21] **Khedr, M. H., Farghali, A. A. and Abdel-Khalek, A. A.**, 2007. Microstructure, kinetics and mechanisms of nano-crystalline CuFe₂O₄ reduction in flowing hydrogen at 300-600°C for the production of metallic nano-wires, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **78**, 1-6.
- [22] **Bernard, K. and Ganesh. S.**, 1998. Nanostructured Bulk Materials: Synthesis, Processing, Properties and Performance. <http://www.wtec.org/loyola/nano/US.Review/05_02.htm>. Erişim 23 Ekim 2007.
- [23] **Swihart, M. T.**, 2003. Vapor-phase synthesis of nanoparticles, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8**, 127-133.
- [24] **Lee, K. M., Park, S. T. and Lee, D. J.**, 2005. Nanogold synthesis by inert gas condensation for immuno-chemistry probes, *Journal of Alloys and Compounds*, **390**, 297-300.
- [25] **Hai, N. H., Lemonie, R., Remboldt, S., Strand, M., Shield, J. E., Schmitter, D., Kraus, R. H., Espy, Jr. M. and Leslie-Pelecky, D. L.**, 2005. Iron and cobalt based magnetic fluids produced by inert gas condensation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **293**, 75-79.
- [26] **Türker, M.**, 2002. Asal gaz yoğunlaştırma metodu ile nanoboyutlu Ag tozlarının üretimi ve özelliklerinin değerlendirilmesi, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, **26**, 147-154.
- [27] **Liveri, V. T.**, 2006. *Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems*, Springer Science+Business Media, Inc., New York.
- [28] **Roth, P.**, 2007. Particle synthesis in flames, *Proceedings of Combustion Institute*, **31**, 1773-1788.
- [29] **Hu, Y., Li, C., Gu, F. and Zhao, Y.**, 2007. Facile flame synthesis and photoluminescent properties of core/shell TiO₂/SiO₂ nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, **432**, L5-L9.
- [30] **Chang, H., Park, J. H. and Jang, H. D.**, 2007. Flame synthesis of silica nanoparticles by adopting two fluid nozzle spray, *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, doi:10.1066/j.colsurfa.2007.04.083.
- [31] **Edelstein, A. S. and Cammarata, R. C.**, 2001. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Institute of Physics Publishing, Bristol.
- [32] <<http://www.freepatentsonline.com/20030133824-0-large.jpg>>. Erişim 24 Ekim 2007.
- [33] <<http://users.ox.ac.uk/~engs0161/ballmill.jpg>>. Erişim 24 Ekim 2007.
- [34] **Raa, C. N. R.**, 1992. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, Blackwell Scientific Publications.
- [35] **Gürmen, S., Stopic, S. and Friedrich, B.**, 2006. Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis, *Mater. Res. Bull.*, **41**, 1882-1890.
- [36] **Tsai, S. C., Song, Y. L., Tsai, C.S., Yang, C.C., Chiu, W. Y. and Lin, H. M.**, 2004. Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis, *J. of Mater. Science*, **39**, 3647-3657
- [37] **Sonaer Inc.** How It Works? <<http://www.sonozap.com/nebulizer.htm>>. Erişim 12 Kasım 2007
- [38] **Kim, N. K. and Kim, S. G.**, 2004. Nickel particles prepared from nickel nitrate with and without urea by spray pyrolysis, *Powder Technology*, **145**, 155-162.
- [39] **Messing, G., Zhang, S. and Jayanthi, G.**, 1993. *Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis*, *Journal of American Ceramic Society*, **76**, 2707 – 2726