

**ALEV SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÇEKİRDEK/KABUK YAPISINDAKİ  
MGAL<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KOMPOZİT TOZLARININ SENTEZLENMESİ**

**Ertuğrul İŞLEK**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İsmail Özgür ÖZER**

**Eskişehir**

**Eskişehir Teknik Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Haziran 2021**

*Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından kabul edilen 315M528 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.*

## ÖZET

### ALEV SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÇEKİRDEK/KABUK YAPISINDAKİ MGAL<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KOMPOZİT TOZLARININ SENTEZLENMESİ

Ertuğrul İŞLEK

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Haziran 2021

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi İsmail Özgür ÖZER

Bu tezin temel amacı şeffaf MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> seramiklerin mikroyapı kontrolüne önemli katkı sağlayacak, sinterleme aktivitesi yüksek MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çekirdek kabuk yapıda kompozit tozların alev sprej pirolizi ile sentezidir. İlk olarak MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tozlarının sentezi için gerekli başlangıç kimyasalının kompozisyonu ve reaktör süreç parametreleri belirlenmiştir. Bu çalışmalarda oksit tozlarının alev sprej pirolizi ile sentezi için kullanılan nem hassasiyetleri düşük ve görece maliyet etkin oksitlerden “trane” kompleksi hazırlama metodu kullanılmıştır. Ancak, oksitlerden başlanarak elde edilen “trane” komplekslerinin faz saflığı eldesini zorlaştırdığı ortaya konmuştur. İstenilen faz saflığında ve stokiyometride tozların eldesi için direkt çöktürme ile “trane” kompleksi hazırlama metodunu birleştiren hibrit bir yöntem kullanılmıştır. Stokiyometri ve faz analizleri x-ışınları kırınımı (XRD) metodu ile gerçekleştirilmiştir. Partikül boyut kontrolü, sentez süresince askıda kalma süresini ve alev sıcaklığını etkileyen süreç parametrelerine karşı çalışılmıştır. XRD deseni üzerinden Scherer denklemi ile ölçülen en yüksek birincil partikül boyutu 17 nanometre, Zetasizer ile ölçülen (elektro-foretik hareket prensibine dayalı çalışan) en yüksek aglomere boyutu ise 180 nanometre değerindedir. Çekirdek partiküllerinin kaplanması, alüminyum klorür buharının reaktör içine N<sub>2</sub> gazı ile torus halkası vasıtasıyla beslenmesi ve reaktörde yanma sonucu meydana gelen su buharıyla reaksiyona sokulması ile çalışılmıştır. Çekirdek partikülleri üzerindeki kaplama varlığı geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri ile araştırılmıştır. Sentezlenen MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tozları optik geçirim sağlayacak yüksek yoğunluğa sinterlenmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Piroliz, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Kaplama, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF CORE-SHELL $MgAl_2O_4/Al_2O_3$ COMPOSITE POWDERS VIA FLAME SPRAY PYROLYSIS

Ertuğrul İŞLEK

Department of Materials Science and Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, June 2021

Supervisor: Asst. Prof. Dr. İsmail Özgür ÖZER

The main objective of this thesis is the synthesis of composite powders in the form of  $MgAl_2O_4/Al_2O_3$  core/shell structure that are high in sintering activity and will improve microstructure significantly, by using flame spray pyrolysis method. Firstly, the precursor compositions and process parameters were determined which are required to achieve phase pure  $MgAl_2O_4$  powders. In these studies, relatively low moisture sensitive and cost effective "trane" complex precursors are used to obtain oxide phases. However, it was showed that a widely used "trane" complex method for the synthesis of oxide powders via pyrolysis makes it difficult to obtain phase purity. A new hybrid method was proposed to achieve highly pure  $MgAl_2O_4$  powders with controlled stoichiometry. Stoichiometry and phase analyzes were carried out by x-ray diffraction (XRD) method. Particle size control has been studied at different process parameters that affect the residence time of particles in the flame. The largest primary particle size measured with XRD-based Scherer formula was 17 nm, and the maximum aggregate size measured with Zetasizer was recorded as 180 nm. The coating of the core particles was studied by carrying  $AlCl_3$  vapor to the reactor with the  $N_2$  gas, feeding it into the reactor through the Torus ring and reacting it with the water vapor which is the combustion product in the reactor. The presence of the coating on the core particles were studied by transmission electron microscopy (TEM). Magnesium spinel powders were able to sintered to high densities that can provide optical transmission.

**Keywords:** Pyrolysis,  $MgAl_2O_4$ , Coating,  $Al_2O_3$ .

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimiyle bana yol gösteren, fikir ve tavsiyeleriyle her zaman ve her konuda destek olan danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi İsmail Özgür ÖZER'e,

Laboratuvar ve analiz çalışmalarımda bana her konuda yardımcı olan Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin Boğaç POYRAZ hocama,

Tüm deneysel süreçler boyunca yardımlarını esirgemeyen İsmail KOÇAK, Mertcan POLAT, Elif ADAMLIK ve Barış ÇİFTÇİ'ye,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ertuğrul İŞLEK

25/06/2021

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

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

Ertuğrul İŞLEK

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI .....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar DİZİNİ .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Şeffaf Seramikler.....	2
2. ALEV AEROSOL REAKTÖRLERİ.....	5
2.1. Buhar Beslemeli Alev Aerosol Sentezi .....	6
2.2. Alev Destekli Sprey Pirolizi.....	6
2.3. Alev Sprey Pirolizi.....	8
2.3.1. Alev sprey pirolizi ile çekirdek-kabuk yapıda tozların sentezi .....	11
2.3.2. Partikül oluşum mekanizmaları.....	14
2.3.3. Partikül boyut kontrolü .....	15
2.3.3.1. Dağıtıcı gaz akış hızının etkisi.....	16
2.3.3.2. Başlangıç çözeltisi besleme hızının etkisi .....	16
2.3.3.3. Konsantrasyonun etkisi .....	17
2.3.3.4. Başlangıç çözeltisinin etkisi .....	18
3. DENEYSEL PROSEDÜR.....	22
3.1. MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Trane Komplekslerinin Sentezi.....	22
3.1.1. Kararlı oksit ve hidroksitlerden trane kompleksi .....	22

3.1.2. Hidroksitlerden oluşan jellerden $MgAl_2O_4$ trane kompleksi .....	22
3.2. $MgAl_2O_4$ Tozlarının $Al_2O_3$ ile Kaplanması.....	24
3.3. ASP Sentezi.....	26
3.4. Karakterizasyon .....	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	29
4.1. Yüksek Faz Saflığına Sahip Stokiyometrik $MgAl_2O_4$ Sentezi.....	29
4.2. Çekirdek-Kabuk Yapıda $MgAl_2O_4$ Kompozit Tozlarının Sentezi.....	43
5. SONUÇLAR.....	59
KAYNAKÇA.....	60
ÖZGEÇMİŞ	

## TABLULAR DİZİNİ

### Sayfa

<b>Tablo 2.1.</b> Başlangıç çözeltisi besleme hızının nihai partikül boyutu üzerindeki etkisi.....	21
<b>Tablo 2.2.</b> Dağıtıcı gaz besleme hızının nihai partikül boyutu üzerindeki etkisi.....	21
<b>Tablo 2.3.</b> Dağıtıcı gaz (O <sub>2</sub> ) besleme hızının nihai partikül boyutu üzerindeki etkisi.....	21
<b>Tablo 4.1.</b> Kurutulmuş MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> trane kompleksindeki çözünmemiş partikülden alınan EDX analizi.....	32
<b>Tablo 4.2.</b> Sabit parametrelerde değişen dağıtıcı gaz (O <sub>2</sub> ) besleme hızının partikül boyutu ve alev boyu üzerindeki etkisi.....	38
<b>Tablo 4.3.</b> Sabit parametrelerde değişen başlangıç kimyasalı besleme hızının partikül boyutu ve alev boyu üzerindeki etkisi.....	38
<b>Tablo 4.4.</b> Sabit parametrelerde değişen konsantrasyonun partikül boyutu ve alev boyu üzerindeki etkisi.....	39
<b>Tablo 4.5.</b> Sabit parametrelerde değişen nozül pozisyonunun partikül boyutu ve alev boyu üzerindeki etkisi.....	39
<b>Tablo 4.6.</b> Sabit parametrelerde değişen perdeleyici gaz(O <sub>2</sub> ) besleme hızının partikül boyutu ve alev boyu üzerindeki etkisi.....	39
<b>Tablo 4.7.</b> Sabit azot besleme hızında (15L/dk.) farklı yağ banyosu sıcaklıklarında gerçekleşen alüminyum klorür kayıp miktarları.....	44
<b>Tablo 4.8.</b> Sabit yağ banyosu sıcaklığında (205 °C) farklı azot besleme hızlarında gerçekleşen alüminyum klorür kayıp miktarları.....	44
<b>Tablo 4.9.</b> Torus deliklerinde alevsiz ortamda biriken çökeltilere ait EDX analizleri.....	46
<b>Tablo 4.10.</b> Yağ banyosu sıcaklığının 205 °C, azot besleme hızının 20 L/dk., torus halka-nozül mesafesinin 6,5 cm. olduğu alevli besleme koşullarında torus deliklerinde oluşan çökeltilere ait EDX analizi.....	47
<b>Tablo 4.11.</b> Yağ banyosu sıcaklığının 205 °C, azot besleme hızının 20 L/dk., torus halka-nozül mesafesinin 40 cm. olduğu alevli besleme koşullarında torus deliklerinde oluşan çökeltilere ait EDX analizi.....	48

<b>Tablo 4.12.</b> Aynı besleme koşullarında buharlaştırılan alüminyum klorürün alevsiz ortamda torus halkası arkasında lamel üzerinde çöktürüldüğü yapılara ait EDX analizi .....	49
<b>Tablo 4.13.</b> Aynı besleme koşullarında buharlaştırılan alüminyum klorürün alevli ortamda torus halkası arkasında lamel üzerinde çöktürüldüğü yapılara ait EDX analizi .....	49
<b>Tablo 4.14.</b> Yağ banyosu sıcaklığının 205 °C, azot besleme hızının 20L/dk., torus halkası-nozül mesafesinin 19 cm olarak ayarlandığı koşullarda alev ortamında gerçekleştirilen kaplamaya ait EDX analizi .....	51
<b>Tablo 4.15.</b> 205 °C yağ banyosu sıcaklığı, 20L/dk. azot besleme hızında torus halkası-nozül mesafesinin 13 cm olarak ayarlandığı koşullarda alev ortamında gerçekleştirilen kaplamalara ait EDX analizi .....	52
<b>Tablo 4.16.</b> 205 °C yağ banyosu sıcaklığı, 20L/dk. azot besleme hızında torus halkası-nozül mesafesinin 6,5 cm olarak ayarlandığı koşullarda alev ortamında gerçekleştirilen kaplamalara ait EDX analizi .....	52
<b>Tablo 4.17.</b> Kaplama fazını oluşturacak alüminyum klorür buharıyla birlikte ticari toz süspansiyonun ASP reaktörüne (torus halka-nozül mesafesi 19 cm) beslenmesi ile elde edilen yapının geneline ait EDX analizi .....	54
<b>Tablo 4.18.</b> Kaplama fazını oluşturacak alüminyum klorür buharıyla birlikte ticari toz süspansiyonunun ASP reaktörüne (torus halka-nozül mesafesi 19 cm) beslenmesi ile elde edilen yapıda büyük partiküllere ait EDX analizi .....	54
<b>Tablo 4.19.</b> Kaplama fazını oluşturacak alüminyum klorür buharıyla birlikte ticari toz süspansiyonunun ASP reaktörüne (torus halka-nozül mesafesi 19 cm) beslenmesi sonucu elde edilen büyük partiküllerden alınan EDX analizi .....	55
<b>Tablo 4.20.</b> Torus halka çapının 7, torus halka-nozül mesafesinin 13 santimetreye indirilerek taşıyıcı azot gazının 30L/dk. besleme hızına çıkarıldığı koşullarda elde edilen yapının geneline ait EDX analizi .....	57
<b>Tablo 4.21.</b> Torus halka çapının 7, torus halka-nozül mesafesinin 13 santimetreye indirilerek taşıyıcı azot gazının 30L/dk. besleme hızına çıkarıldığı koşullarda elde edilen yapıda büyük partiküllere ait EDX analizi .....	57

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 1.1. Mikroyapıdaki saçılım kaynaklarının şematik gösterimi .....	3
Şekil 1.2. Ağırlıkça sırasıyla 0,5, 2 ve 10 oranlarında kullanılan LiF katkısının MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> tane sınırlarında çökmesine bağlı olarak oluşturduğu beyaz opak bölgeler .....	4
Şekil 2.1. Alev aerosol reaktörlerinin şematik gösterimi .....	5
Şekil 2.2. FASP ile sentezlenen, çözücünün geç buharlaşmasından dolayı patlamış a)ZnO ve b)BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu partiküllerine SEM görüntüleri.....	8
Şekil 2.3. Alev sprej piroliz reaktörünün şematik gösterimi ve reaktör içerisindeki partikül oluşum basamakları .....	9
Şekil 2.4. Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörünün yaş kimyasal metot-ASP ile sentezlenmesinin karşılaştırılmalı olarak şematik gösterimi .....	11
Şekil 2.5. Kaplama kimyasalının buhar formunda torus halkasıyla reaktör içerisine beslenerek çekirdek-kabuk yapıda SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> partiküllerin elde edildiği reaktör tasarımı .....	12
Şekil 2.6. Kaplama kimyasalının buhar formunda reaktöre beslendiği 8 delikli torus halkası .....	13
Şekil 2.7. Torus halkası vasıtasıyla ASP reaktöründe sentezlenmiş çekirdek-kabuk yapıda a) LiFePO <sub>4</sub> -ACB b) SiO <sub>2</sub> -Ag nanopartikülleri.....	13
Şekil 2.8. ASP sentezinde farklı morfolojilere neden olan partikül oluşum rotaları (1,2 ve 3 rotaları damlacıktan-partiküle, 4 rotası ise gazdan-partiküle mekanizmasını temsil etmektedir) .....	14
Şekil 2.9. MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> trane başlangıç kimyasalı formülü .....	19
Şekil 3.1. Magnezyum ve alüminyum iyonlarına ait çözünürlük denge faz diyagramları .....	23
Şekil 3.2. Kaplama kimyasalı alüminyum klorürün buharlaştırıldığı sisteme ait düzenek .....	26
Şekil 3.3. Kuvars tüplerle torus halkası-nozül arası mesafenin 19 santimetre olarak ayarlandığı reaktör konfigürasyonu .....	26
Şekil 3.4. ASP a) reaktörü b) yanma odası c) toz toplama ünitesi .....	27
Şekil 4.1. MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> trane kompleksinin etanol içerisinde dağıtıldıktan sonra reaktöre beslenmesi sonucu elde edilen toza ait XRD deseni.....	29

<b>Şekil 4.2.</b> MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> trane kompleksinin 1200 °C’de 2 saat süreyle kalsinasyonu sonrası elde edilen toza ait XRD deseni .....	30
<b>Şekil 4.3.</b> MgO ve Al(OH) <sub>3</sub> başlangıç hammaddeleri kullanılarak elde edilen MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> trane kompleksi.....	31
<b>Şekil 4.4.</b> Kurutulmuş MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> trane kompleksinin SEM görüntüsü.....	31
<b>Şekil 4.5.</b> TEA kimyasalı sistemden çıkarılarak elde edilen başlangıç kimyasalının 1200 °C’de 2 saat sürede kalsinasyonu sonrası elde edilen toza ait XRD deseni.....	33
<b>Şekil 4.6.</b> Etilen glikol miktarı 2 katına çıkarılarak elde edilen MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> trane kompleksinin 1200 °C’de 2 saat sürede kalsinasyonu sonrası elde edilen toza ait XRD deseni .....	34
<b>Şekil 4.7.</b> a) MgO ve AlOH <sub>3</sub> tozları ile b) Jel ile hazırlanan MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> trane kompleks. ....	35
<b>Şekil 4.8.</b> Jellerden üretilen MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> trane kompleksinden alev pirolizi sentezi sonucu elde edilen tozlara ait XRD deseni .....	36
<b>Şekil 4.9.</b> Hazırlanan jellere ait TG-DTA analizi .....	37
<b>Şekil 4.10.</b> Stokiyometrik düzeltme sonrası çöktürülen jellerden hazırlanan MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> trane kompleksinin ASP reaktörüne beslenmesi sonrası elde edilen tozlara ait XRD deseni .....	37
<b>Şekil 4.11.</b> Değişen süreç parametrelerine karşı elde edilen a) 13, b) 14, c) 15 d) 18, e) 19 ve f) 21 cm boyundaki alev görüntüleri.....	39
<b>Şekil 4.12.</b> a), b) ve c) 10 L/dk. dağıtıcı gaz besleme hızı ve 5 ml/dk. başlangıç kimyasalı besleme hızı koşullarında sentezlenen MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> partiküllerine ait aydınlık alan TEM görüntüleri .....	42
<b>Şekil 4.13.</b> ASP yöntemi ile sentezlenmiş tozlardan üretilen şeffaf MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> seramiğe ait görüntü.....	43
<b>Şekil 4.14.</b> Sabit azot besleme hızında a) 130 b) 155 ve c) 205 °C yağ banyosu sıcaklığında alevsiz besleme koşullarında torus deliklerinde gözlemlenen çökeltiye ait görüntüler.....	46
<b>Şekil 4.15.</b> Torus deliklerinde alevsiz ortamda biriken çökeltiye ait SEM görüntüsü.....	46

<b>Şekil 4.16.</b> 205 ° C yağ banyosu sıcaklığında 20 L/dk. azot besleme hızında torus halka-nozül mesafesinin a) 6,5 cm. b) 40 cm olduğu durumlarda torus deliklerinde oluşan çökeltilere ait SEM görüntüleri .....	47
<b>Şekil 4.17.</b> Aynı besleme koşullarında buharlaştırılan alüminyum klorürün a) alevsiz ve b) alevli ortamda torus halkası arkasında lamel üzerinde çöktürüldüğü yapılara ait SEM görüntüleri .....	49
<b>Şekil 4.18.</b> Yağ banyosu sıcaklığının 205 °C, azot besleme hızının 20L/dk., torus halkası-nozül mesafesinin a) 19, b) 13, c) 6,5 cm olarak ayarlandığı koşullarda alev ortamında gerçekleştirilen kaplama çalışmalarına ait SEM görüntüleri.....	51
<b>Şekil 4.19.</b> Kaplama fazını oluşturacak alüminyum klorür buharıyla birlikte etanol içerisinde ticari tozlardan hazırlanan bir süspansiyonun ASP reaktörüne (torus halka-nozül arası mesafe 19 cm) beslenmesi ile elde edilen partiküllere ait SEM görüntüleri .....	53
<b>Şekil 4.20.</b> a), b), c) ve d) Kaplama fazını oluşturacak alüminyum klorür buharıyla birlikte ticari toz süspansiyonunun ASP reaktörüne (torus halka-nozül mesafesi 19 cm) beslenmesi sonucu elde edilen partiküllere ait aydınlık alan TEM görüntüleri.....	55
<b>Şekil 4.21.</b> a) ve b) torus halka çapının 7, torus halka-nozül mesafesinin 13 santimetreye indirilerek taşıyıcı azot gazının 30L/dk. besleme hızına çıkarıldığı koşullarda elde edilen kaplamaya ait SEM görüntüleri.....	56
<b>Şekil 4.22.</b> a), b) ve c) torus halkasının çapının 7, torus halka-nozül mesafesinin 13 santimetreye indirilerek taşıyıcı azot gazının 30L/dk. besleme hızına çıkarıldığı koşullarda elde edilen tozlara ait aydınlık alan TEM görüntüleri.....	58
<b>Şekil 4.23.</b> Elektron demetine maruz bırakılarak bozunuma uğramış magnezyum spinel partiküllerine ait TEM görüntüsü .....	58

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\alpha$	: Alfa
$\gamma$	: Gama
$\kappa$	: Kappa
$\lambda$	: Lamda
$\Theta$	: Teta
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
CVD	: Chemical Vapour Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
EDX	: Energy Dispersive X-ray (Enerji Dağılımlı X-ışınları)
FASP	: Flame-assisted Spray Pyrolysis (Alev Destekli Sprey Pirolyzi)
FSP	: Flame Spray Pyrolysis (Alev Sprey Pirolyzi)
$g_{gas}$	: Toplam Gaz Akışı
gr	: Gram
kJ	: Kilojul
L	: Litre
nm	: Nanometre
M	: Molarite
ml	: Mililitre
mm <sup>2</sup>	: Milimetre Kare
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
$T_{bp}$	: Buharlaşma Sıcaklığı
$T_d$	: Dekompozisyon Sıcaklığı
TEM	: Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
$T_{mp}$	: Ergime Sıcaklığı
XRD	: X-ray Diffraction (X-ışınları Kırınımı)
VAFS	: Vapour-fed Aerosol Flame Synthesis (Buhar Beslemeli Alev Sentezi)

## 1. GİRİŞ

Şeffaf seramikler görünür ve kızıl ötesi spektrumda yüksek optik geçirimle birlikte yüksek mekanik, ısı ve kimyasal özellikler gerektiren farklı mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadırlar [1, 2]. Bir seramiğin optik olarak yüksek geçirim değerlerine ulaşabilmesi için mikroyapıda ışık saçılım ve absorpsiyon merkezlerinin minimize edilmesi gerekir [3]. Işık saçılım merkezleri fazlar arası kırılma indisi uyumsuzluğundan meydana gelir [3]. Diğer bir deyişle mikroyapıda kırılma indisi matrisinden farklı herhangi bir ikincil faz (gözenek, çökelti vb.) saçılım merkezi olarak davranır ve geçirim değerini düşürür. Dolayısıyla, mikroyapının olabildiğince kusursuz ve yoğun olması gerekir. Böyle bir mikroyapıya ise ancak uygun başlangıç hammaddeleriyle ulaşılabilir. Yüksek saflıkta, düşük aglomere/agrega içeren sinterleme aktivitesi yüksek ince partiküller hedeflenen mikroyapıya ulaşılması için elzemdir.

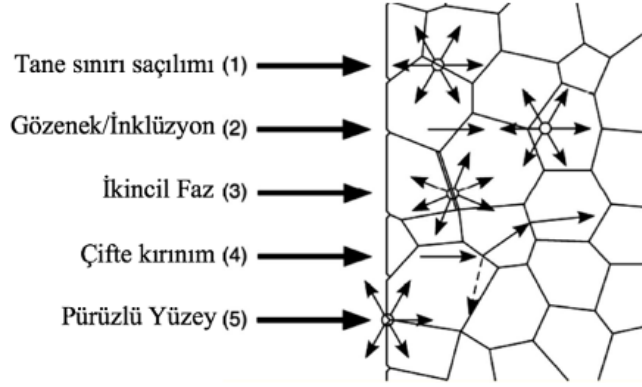
Alev sprey piroliz (ASP) prosesinde organik bir sıvıda çözünen veya dağıtılan başlangıç kimyasalları dağıtıcı bir gaz ( $O_2$ , hava gibi) yardımı ile aerosol haline getirilerek bir reaktöre beslenir. Reaktörde bir pilot aleviyle tutuşturulan aerosol yanma ve bazen de piroliz reaksiyonları ile nihai fazı oluşturur. Beslenen solüsyon genellikle organik esaslı olduğundan sentezlenen tozların saflık değeri oldukça yüksektir. Damlacıklar halinde beslenen başlangıç solüsyonu ise moleküler düzeyde karışım sağladığından difüzyon mesafesini katı hal reaksiyonlarına nazaran büyük ölçüde kısaltarak çok bileşenli oksitlerin sentezini mümkün kılar. Sistem içerisindeki reaksiyonun milisaniyeler içerisinde gerçekleşmesine bağlı olarak aglomere/agrega seviyesi oldukça düşük tozların sentezine imkân sağlar. Ayrıca, düşük miktarda kullanılan katkıların homojen şekilde partikül yüzeyine kaplanmasına veya katı-katı çözelti yapmasına olanak tanır. Ancak reaksiyonun milisaniyeler içerisinde tamamlanmasına bağlı olarak partikül boyutunun oldukça düşük olması (genellikle  $<50$  nm) proses edilebilirlikleri açısından seramikçiler için problem teşkil eder. Partikül boyut kontrolünün sağlanması durumunda ASP'nin sağlamış olduğu avantajlar seramikçiler için oldukça ilgi çekicidir.

Bu tez 5 ana bölümden oluşmaktadır. İlk bölüm çalışma hakkında genel bir girişle birlikte tezin amacını ve ana hatlarını sunmaktadır. Ayrıca, şeffaf seramiklerde yüksek optik geçirim elde edilebilmesi için kusursuz ve yoğun bir mikroyapıya olan ihtiyacın ASP ile sentezlenen tozlarla sağlanabileceğinden bahsedilmektedir. İkinci bölümde ise

alev aerosol reaktörleri hakkında genel bir literatür özeti sunulmakta ve ASP'nin sağlamış olduğu avantajlar, partikül oluşum mekanizmaları ve partikül boyut kontrolü gibi konular ele alınmaktadır. Üçüncü bölümde ASP ile çekirdek spinel ve kabuk alüminyum oksit fazlarının sentezi ve bu fazların kompozit yapıda elde edilebilmesi ile ilgili deneysel prosedürle birlikte sentezlenen tozların karakterizasyon metodlarını özetlemektedir. Dördüncü bölümde ise uygun başlangıç hammaddeleriyle elde edilen başlangıç kimyasalından yüksek faz saflığına sahip magnezyum spinel ( $MgAl_2O_4$ ) tozlarının elde edilmesinden ve kaplama fazı için gerekli koşulların belirlenmesinden sonra TEM analizleri sonucu spinel tozları üzerinde alüminyum oksit kaplama fazının bulunduğu dair bulgulardan bahsedilmektedir. Son olarak beşinci bölümde sonuçlar ile magnezyum spinel partikülleri üzerindeki kaplamanın mikro ölçekte homojen ve üniform bir şekilde dağıtılabilmesi için yapılması gerekenlerden bahsedilmektedir.

### 1.1. Şeffaf Seramikler

Bir seramiğin görünür ışık dalga boyunda şeffaf olabilmesi için, uygun bant boşluğuna sahip olması (malzemenin bant boşluğu görünür ışığın nicemi enerjisinden fazla olması) ve mikroyapısal düzeyde belli koşulları sağlaması gerekir [4]. Bu koşulların büyük çoğunluğu Şekil 1.1'de sunulan şematik mikroyapıdaki saçılım kaynaklarının elimine edilmesi ile ilişkilidir [4]. Mikroyapıda kırılım indisi matristen farklı herhangi bir ikincil faz (gözenek, inklüzyon vb.) ışığın saçılımına neden olarak geçirmeyi düşürür. Gözenekler matris ile en yüksek kırılım indisi farkına sahip oldukları için şeffaflığı etkileyen en önemli etkenlerden biridir [5]. Bu nedenle, görünür bölgede yüksek optik geçirim için mikroyapıdaki gözenekler minimize edilerek bünye teorik yoğunluğa yakın değerlere sinterlenmelidir. Bununla birlikte anizotropik kristal sistemlerin sahip olduğu çift kırılım da saçılıma neden olmaktadır. Işık, mikroyapıda rastlantısal olarak dağılmış her bir taneyi geçerken çift kırılım etkisinden dolayı farklı kırılım indisine sahip yeni bir ortama giriyormuş gibi davranır [6]. Farklı kırılım indisli ortamlardaki bu seyahat sırasında meydana gelen saçılım geçirim miktarını düşürür. Çift kırılım kaybını minimize etmek için nihai tane boyutu olabildiğince küçük (tane boyutu  $\ll \lambda$  [7]) olmalıdır. Sinterleme ve safsızlık kaynaklı çökeltilerin olmadığı oldukça düşük gözeneğe sahip ( $\ll 0,01$ ) anizotropik şeffaf seramiklerde tane boyutunu 50 nanometrenin altına indirmek çift kırılım nedeniyle gerçekleşen saçılımı ciddi miktarda azaltır [7].



Şekil 1.1. Mikroyapıdaki saçılım kaynaklarının şematik gösterimi [4]

Magnezyum spinel gibi kübik yapıdaki izotropik sistemler çift kırılım kayıplarından etkilenmezler [1, 8]. Bu nedenle, bu yapıdaki seramiklerde temel odak yüksek geçirim sağlayacak yoğunluk değerlerine ulaşmaktır. Tane boyut kontrolü genelde ikinci plandadır. Diğer taraftan optik özellikler yanında mekanik özelliklerin de iyileştirilmesi ancak tane boyutunun ayarlanabildiği kontrollü mikroyapı gelişimi ile mümkündür. Hem sinterleme hem de mikroyapı gelişiminin kontrolü için sinterleme aktivitesi yüksek, eş partikül boyutuna sahip ve düşük miktarda aglomere/agrega içeren başlangıç hammaddelerine ihtiyaç vardır. Bununla birlikte, proses veya özellik kontrolü için kullanılan katkıların bu hammaddeler arasında üniform olarak dağıtılması gerekir. Şeffaf seramik üretiminde sistemde iyi dağıtılmayan katkıların çökelti faz oluşturarak optik kaliteyi etkilediği bilinmektedir. Örneğin; şeffaf spinel seramiklerin üretim sürecinde sıklıkla kullanılan LiF (lityum florür) katkısının doğru kullanılmadığında optik kaliteyi negatif etkilediği birçok durum rapor edilmiştir. Sinterleme süresince yoğunlaşmaya yardımcı olan LiF safsızlıklarla reaksiyona girerek uçucu ara bileşikler oluşturur ve uygun proseslerle sistemden uzaklaştırılır [9]. Şekil 1.2’de sırasıyla ağırlıkça %0,5, 2 ve 10 oranlarında kullanılan LiF katkısının sıcak presle üretilen spinel seramik bünye üzerindeki etkisi görülmektedir [10]. LiF oranı yükseldikçe artan opak bölgelerin, sinterleme sırasında katkının uzaklaştırılmamasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Bununla birlikte, opak bölgelerin rastgele dağılımı katkının homojen bir şekilde dağıtılamamasına bağlanmıştır.

Attempts to modify the Czochralski growth procedure to minimize  $Ti^{2+} \cdot Ti^{4+}$  pair formation have been unsuccessful. Instead, annealing treatments following crystal growth have been developed to minimize the level of  $Ti^{2+} \cdot Ti^{4+}$  pair defects [11], [14]. The postgrowth treatment is high-temperature annealing of as-grown material under a reducing atmosphere of hydrogen gas to convert  $Ti^{4+}$  to  $Ti^{3+}$ . The annealing process must be carefully controlled to avoid the formation of additional scattering centers or precipitates in the

**Şekil 1.2.** Ağırlıkça sırasıyla 0,5, 2 ve 10 oranlarında kullanılan LiF katkısının  $MgAl_2O_4$  tane sınırlarında çökmesine bağlı olarak oluşturduğu beyaz opak bölgeler [10]

Magnezyum spinel gibi kübik yapıdaki izotropik sistemler çift kırılım kayıplarından etkilenmezler [1, 8]. Bu nedenle, bu yapıdaki seramiklerde temel odak yüksek geçirim sağlayacak yoğunluk değerlerine ulaşmaktır. Tane boyut kontrolü genelde ikinci plandadır. Diğer taraftan optik özellikler yanında mekanik özelliklerin de iyileştirilmesi ancak tane boyutunun ayarlanabildiği kontrollü mikroyapı gelişimi ile mümkündür. Hem sinterleme hem de mikroyapı gelişiminin kontrolü için sinterleme aktivitesi yüksek, eş partikül boyutuna sahip ve düşük miktarda aglomere/agrega içeren başlangıç hammaddelerine ihtiyaç vardır. Bununla birlikte, proses veya özellik kontrolü için kullanılan katkıların bu hammaddeler arasında üniform olarak dağıtılması gerekir. Şeffaf seramik üretiminde sistemde iyi dağıtılmayan katkıların çökelti faz oluşturarak optik kaliteyi etkilediği bilinmektedir. Örneğin; şeffaf spinel seramiklerin üretim sürecinde sıklıkla kullanılan LiF (lityum florür) katkısının doğru kullanılmadığında optik kaliteyi negatif etkilediği birçok durum rapor edilmiştir. Sinterleme süresince yoğunlaşmaya yardımcı olan LiF safsızlıklarla reaksiyona girerek uçucu ara bileşikler oluşturur ve uygun proseslerle sistemden uzaklaştırılır [9]. Şekil 1.2’de sırasıyla ağırlıkça %0,5, 2 ve 10 oranlarında kullanılan LiF katkısının sıcak presle üretilen spinel seramik bünye üzerindeki etkisi görülmektedir [10]. LiF oranı yükseldikçe artan opak bölgelerin, sinterleme sırasında katkının uzaklaştırılmamasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Bununla birlikte, opak bölgelerin rastgele dağılımı katkının homojen bir şekilde dağıtılamamasına bağlanmıştır.

## 2. ALEV AEROSOL REAKTÖRLERİ

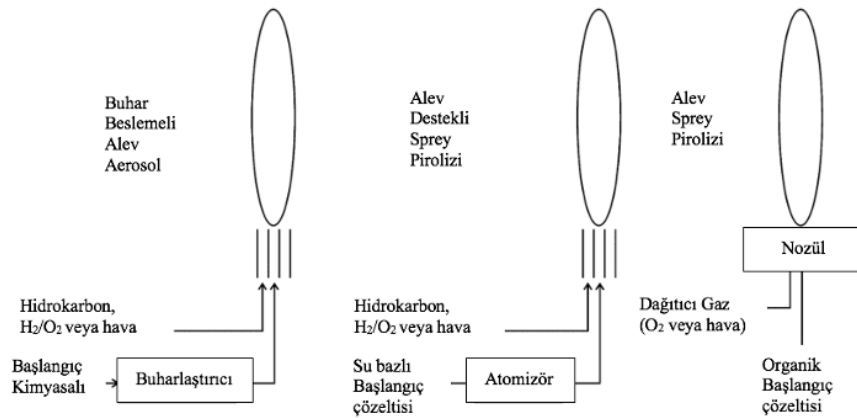
Reaktöre beslenen başlangıç kimyasalının tipine (su bazlı, çözücü bazlı, buhar), yanma koşullarına, nihai partikül özelliklerine bağlı olarak alev aerosol sentezi 3 kategoriye ayrılır [11, 12, 13];

1)  $\text{SiCl}_4$  ve  $\text{TiCl}_4$  gibi metal başlangıç kimyasallarının buharlaştırılarak reaktöre beslendiği buhar beslemeli alev aerosol sentezi (Vapour-fed Aerosol Flame Synthesis, VAFS) [11, 14].

2) Başlangıç kimyasalının genellikle su içerisinde çözüldüğü, düşük yanma entalpisine sahip çözelti (toplam yanma enerjisinin yüzde ellisinden daha az) halinde beslendiği, dolayısıyla yanma işleminin harici bir hidrojen veya hidrokarbon aleviyle desteklenmesi gerektiği [11, 15] alev destekli spray pirolizi (Flame-assisted Spray Pyrolysis, FASP).

3) Başlangıç kimyasalının, organik bir çözücü/dağıtıcı içerisinde sıvı formda beslendiği alev spray pirolizi (ASP) (Flame Spray Pyrolysis, FSP). Başlangıç çözeltisinin (başlangıç kimyasalı ve içerisinde çözüldüğü/dağıtıldığı çözücü/dağıtıcı) yanma entalpisine göre daha yüksektir (toplam yanma enerjisinin yüzde ellisinden daha fazla) [11, 16]. Harici bir alevle desteklenmesi gerekmez.

Aşağıda Şekil 2.1’de 3 farklı alev aerosol reaktör konfigürasyonu şematik olarak gösterilmektedir. Bu çalışmanın temelinde alev spray pirolizi bulunması nedeniyle buhar beslemeli alev aerosol ve alev destekli spray piroliz reaktörlerine kısaca değinilip alev spray pirolizi ayrıntılı olarak ele alınacaktır.



Şekil 2.1. Alev aerosol reaktörlerinin şematik gösterimi [13]

## 2.1. Buhar Beslemeli Alev Aerosol Sentezi

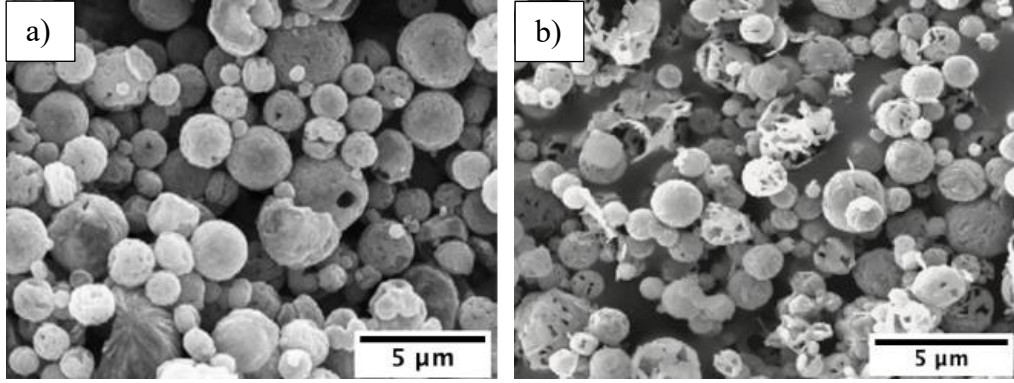
Buhar beslemeli alev aerosol sentezi, çeşitli seramik tozlarının sentezinde ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vb.) endüstriyel anlamda en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Buhar beslemeli alev aerosol sentezi, isminden de anlaşılacağı üzere, reaktöre beslenecek olan başlangıç kimyasalının buhar formunda olmasını gerektirir. Bu başlangıç kimyasalları, uçucu metal halojenürler, organo-metaller veya hidrokarbon buharları olabilir [17]. Genellikle taşıyıcı bir gaz yardımıyla beslenen buharların nihai partiküle ulaşmaları ya kendi kendine yeten alevle (yanma entalpisi yeterince yüksek buhar kullanılması sebebiyle) ya da harici bir alev desteğiyle (oksi-hidrojen vb.) gerçekleşir [17]. Alev aerosol reaktörlerinde partikül oluşumu gazdan partiküle ve/veya damlacıktan partiküle olmak üzere iki yol izlemektedir. Buhar beslemeli aerosol sentezinde sisteme beslenen başlangıç kimyasalı gaz fazında reaktöre beslendiğinden partikül çekirdeklenmesi ilk bahsedilen mekanizmadan faydalanır ve üniform partikül oluşumuna neden olur [17]. Nihai partikül boyutu ve kristalliği, diğer alev reaktörlerinde olduğu gibi alev sıcaklığı, alevde kalış süresi ve reaktör içerisindeki çekirdek konsantrasyonu gibi parametreler tarafından kontrol edilir. Bununla birlikte reaktördeki alev konfigürasyonlarının değiştirilmesinin de (başlangıç kimyasalı-taşıyıcı gaz ile birlikte oksitleyici gazın aynı kanaldan verilmesi, oksitleyici gaz ile yanıcı gazın besleme kanallarının değiştirilmesi gibi) partikülün kristalliğini ve boyutunu etkilediği gözlemlenmiştir [18].

Geçmiş yıllarda buhar beslemeli alev aerosol sentezi ile hem basit metal oksitler ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ ) [19, 20] hem de kompleks metal oksitler ((C/SiO<sub>2</sub> [21, 22], C/TiO<sub>2</sub> [23], SiO<sub>2</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24], SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> [24, 25, 26, 27], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> [28, 29], Pt/TiO<sub>2</sub> [30]) başarıyla sentezlenmiştir.

## 2.2. Alev Destekli Sprey Pirolizi

Alev aerosol sentezi açısından çok önemli bir başlangıç noktası olsa da başlangıç kimyasalı olarak metal buharlarının kullanılması gerekliliği, buhar destekli alev aerosol sentezini belirli ürünler içerisine kısıtlamaktadır [13]. Sentezlenmek istenen her ürünün uçucu başlangıç kimyasalının mevcut olmaması, maliyetinin çok yüksek olması vb. gibi sorunlar alev destekli sprej pirolizinin ortaya çıkmasını teşvik etmiştir [11]. Alev Destekli Sprej Pirolizi geleneksel sprej pirolizinin geliştirilmiş hâlidir. Geleneksel sprej pirolizinde başlangıç çözeltisi, sıcaklığın kontrol edildiği sıcak duvarlı bir fırına

püskürtülürken, Alev Destekli Sprey Pirolizinde sentez alev yardımıyla gerçekleştirilir [17]. Alev Destekli Sprey Pirolizi yöntemi, genellikle asetat, nitrat ve klorürlerin sulu çözeltileri gibi hem daha maliyet etkin hem de düşük uçuculuğa sahip başlangıç çözeltilerini kullanır [12]. Alev Destekli Sprey Pirolizi reaktörüne başlangıç kimyasalı çözelti halinde beslenir. Dolayısıyla çözeltilerin sıcak bölgeye girmeden önce ultrasonik veya basınç-destekli bir nozül yardımıyla atomize edilmesi (aerosol haline getirilmesi) gerekir. Düşük yanma entalpisi ve endotermik doğaları gereği (özellikle nitratların sulu çözeltileri), bahsi geçen başlangıç çözeltileri kendi kendine devam eden alev oluşturamazlar [11]. Bu kısıtlamaları nedeniyle harici bir alev desteğine ihtiyaç duyarlar. Harici alev desteği olarak genellikle ya hidrojen ya hidrokarbon yakıtı (hava veya oksijen yanıcısıyla) kullanılır. Çekirdeklenme için gerekli olan enerji miktarının büyük çoğunluğu bu alev desteğinden gelir [13]. Harici alev desteği, sıcak-duvar reaktörlerine (geleneksel sprej pirolizi) nazaran çok daha yüksek sıcaklıklara ve soğuma hızlarına çıkılmasını sağlar. Ancak, yanma entalpisinin başlangıç kimyasalını gaz fazına geçiremediği durumlarda partikül oluşumu gazdan partiküle giden yolu izleyemez [31]. Yukarıda da bahsedilen partikül oluşum yollarından ikincisi olan damlacıktan partiküle giden yolu takip eder. Bu rotayı izleyen partiküller ise genellikle homojen morfolojiye sahip olmayan, mikron-altı partikül boyutundadır. Ayrıca, atomize edilen damlacık içerisindeki başlangıç kimyasalını taşıyan çözücünün yeterince hızlı buharlaşmaması, damlacık yüzeyinde çekirdeklenmeye, dolayısıyla içi boş partiküllerin oluşmasına neden olur [12, 32]. Çözücünün geçirgen olmayan içi boş partiküller içinde hapsediği durumlarda ise çözücü buharlaşırken bu partiküllerin patlamasına neden olur. Şekil 2.2’de bahsi geçen partiküllere ait taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) görüntüleri sunulmaktadır [34,39].



**Şekil 2.2.** FASP ile sentezlenen, çözücünün geç buharlaşmasından dolayı patlamış a)ZnO ve b)BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu partiküllerine SEM görüntüleri [34, 49]

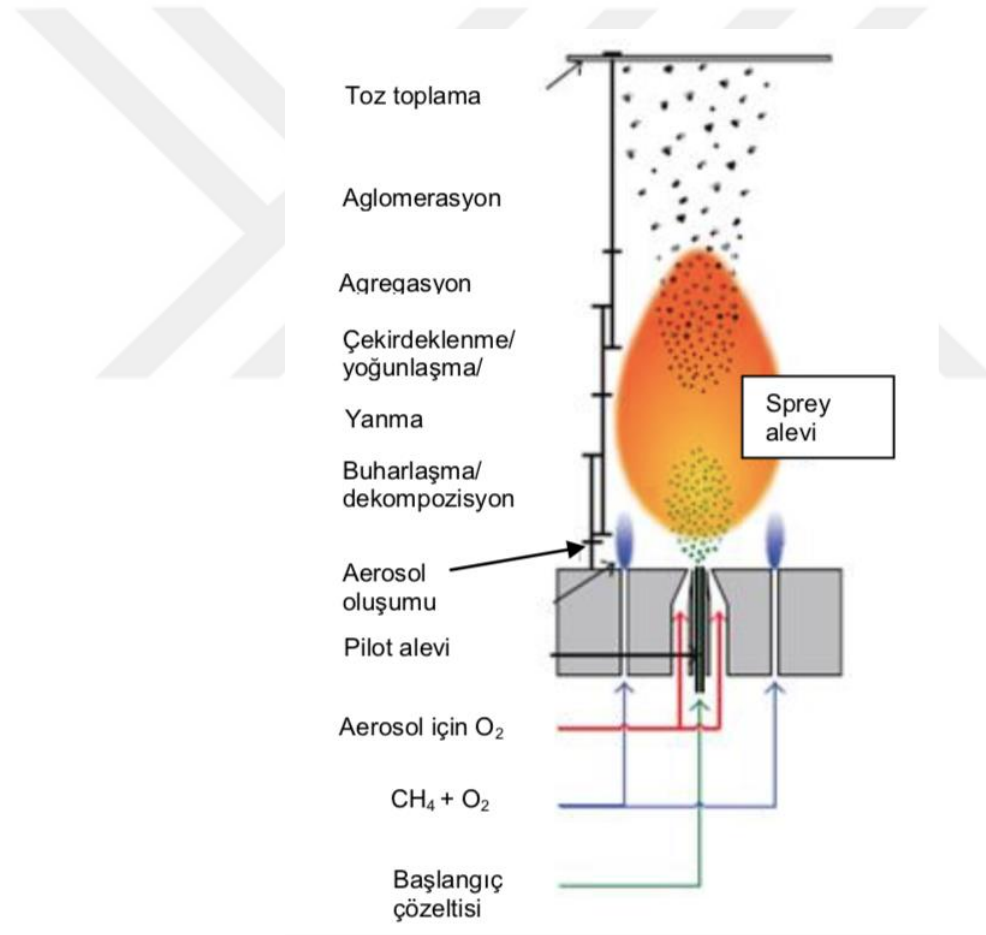
Alev Destekli Sprey Pirolyz yöntemiyle birçok basit metal oksit; TiO<sub>2</sub> [33], ZnO [34], çok bileşenli oksit; SrMnO<sub>3</sub>, NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [35], SrTiO<sub>3</sub> [36] ve katkılanmış metal oksit; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>+3</sup> [37, 38], BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>: Eu<sup>+2</sup> [39, 40] sentezlenmiştir.

### 2.3. Alev Sprey Pirolyz

İlk olarak Sokolowski ve arkadaşları [16] tarafından ultrasonik dağıtıcı yardımıyla benzen-etanol karışımı içerisindeki alüminyum asetilasetonat karışımının yakılarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozlarının sentezlenmesiyle tanıtılan alev sprej piroliz yöntemi, yaklaşık olarak yirmi yıl sonra Bickmore ve arkadaşları [11, 41] tarafından gaz-destekli atomizör ve tek bir pilot-ölçekli alevin kullanılarak MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tozlarının sentezlendiği reaktör ile geliştirilmiştir. Daha sonraları ise Madler ve arkadaşları [11, 42] tarafından sisteme basınç-destekli atomizör ile beslenen başlangıç çözeltisini çevreleyen altı adet alevciğin (oksijen-metan alevi) tutuşturma işlemini sağladığı reaktör tanıtılmıştır.

Reaktör tasarımlarına göre farklı alev konfigürasyonlar kullanılsa da ASP'nde partikül sentezi aynı rotayı takip etmektedir. Aşağıda Şekil 2.3'te partikül sentezinin reaktör içerisinde izlediği yol gösterilmektedir [33]. Organik bir çözücü içerisinde dağıtılan/çözülen başlangıç çözeltisinin reaktöre beslenme hızı peristaltik pompa (veya ultrasonik dağıtıcı) ile sağlanır. Reaktöre beslenen başlangıç çözeltisi oksijen (veya hava) yardımıyla yanma odasına mikron boyutunda damlacıklar şeklinde püskürtülür. Yanma entalpisi, kendi kendine devam eden alev oluşturabilecek seviyede olan çözelti, metan-oksijen (hidrojen-oksijen, metan-hava vb.) pilot aleviyle tutuşturulur. Başlangıç

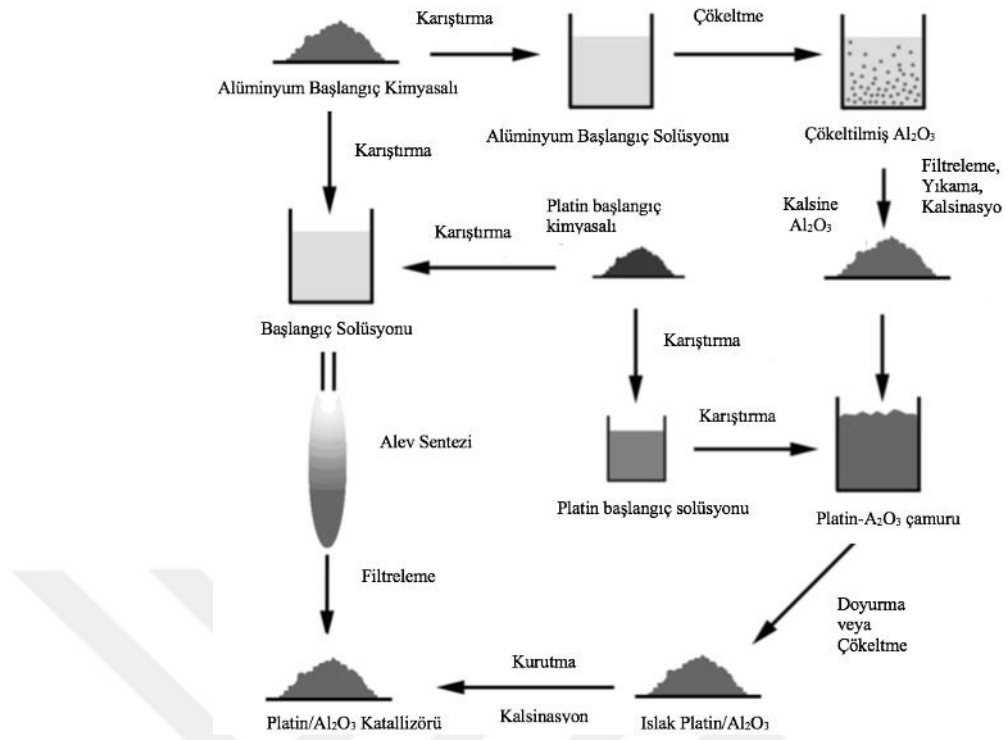
çözeltisinin buharlaşması/dekompozisyonu gerçekleşir ve organik birleşikler yanarak yan ürün karbondioksit ve su buharı meydana getirir. Başlangıç kimyasalı bileşenleri (atomik boyutta dağılmış metal buharları) çekirdeklenir ve sinterlenme, yüzey reaksiyonu veya farklı difüzyon mekanizmaları ile birleşme meydana gelerek partikül büyümesi gerçekleşir. Böylece, birincil partiküller elde edilir. Alevin daha sıcak bölgesinde bir miktar agrega oluşumu gözlemlense de hızlı soğuma sinterlemeyi durdurarak partiküller arası füzyonun artışını engeller [34]. Ancak, yüksek yüzey alanı ve gaz akışı içindeki yüksek partikül konsantrasyonu, soğuma veya partikül toplama (elektrostatik çöktürücü veya filtreleme yoluyla) sırasında aglomerasyona neden olabilir [33]



**Şekil 2.3.** Alev spray piroliz reaktörünün şematik gösterimi ve reaktör içerisindeki partikül oluşum basamakları [43]

Alev spray pirolizinde de alev destekli spray pirolizinde olduğu gibi sisteme beslenen başlangıç çözeltisi sıvı formdadır. Ancak, alev destekli spray pirolizinden farklı

olarak başlangıç kimyasalı, organik çözücü/dağıtıcı ile birlikte kullanılır. Buna bağlı olarak yanma sonucu gerçekleşen reaksiyon oldukça ekzotermiktir. [11]. Dolayısıyla, alev destekli sprej pirolizinde harici alev desteği yanma için gerekli olan tüm enerjiyi sağlarken, ASP’de yanma entalpisinin büyük bir çoğunluğu başlangıç çözeltileri tarafından sağlanmakta, alev desteği ise kendi kendine devam edecek olan alevi tutuşturma görevini sağlamaktadır. Oldukça yüksek yanma entalpisine sahip ASP başlangıç çözeltileri reaktör içerisindeki sıcaklığın, 2600 K [45], 2800 K [46] değerlerine kadar çıkmasına müsaade eder. ASP’nde çok yüksek sıcaklıklara çıkılmasının yanısıra alevde kalış süresi oldukça düşüktür (geniş sıcaklık gradyanı). Dolayısıyla reaksiyon milisaniyeler içerisinde tamamlanır. Yukarıda bahsedilen değişkenler (yüksek sıcaklık, düşük alevde kalış süresi) aynı zamanda ASP’nin bazı avantajlarını da oluşturmaktadır [11]. Yüksek bölgesel sıcaklıklar homojen ve kristalliği yüksek malzemelerin sentezini mümkün kılar [42]. Ayrıca sinterlenme, yüzey reaksiyonu veya farklı difüzyon mekanizmaları ile partikül büyümesine katkıda bulunur. Düşük alevde kalış süresi nano-mertebede ve düşük agregalı toz sentezine büyük ölçüde katkı sağlar [47]. ASP’nin milisaniyeler içerisinde gerçekleşen sentez koşulları yarı kararlı fazların ( $Y_3Al_5O_{12}$  [38], monoklinik  $BaCO_3$  [49], kübik ve tetragonal  $\gamma-Fe_2O_3$  [50, 51]) üretimine de imkân sağlar. ASP’nin en önemli avantajlarından bir tanesi ise nano-mertebedeki tozların tek adımda sentezlenebilmesidir. Aşağıda Şekil 2.4’te şematik olarak Pt/ $Al_2O_3$  katalizörünün yaş kimyasal metot-ASP ile sentezlenmesi karşılaştırılmalı olarak gösterilmektedir [52]. ASP, yaş kimyasal metotların çöktürme, yıkama, süzme, kurutma ve kalsine gibi basamaklarını es geçerek doğrudan başlangıç çözeltilerinden nihai partiküle ulaşmasını sağlar.

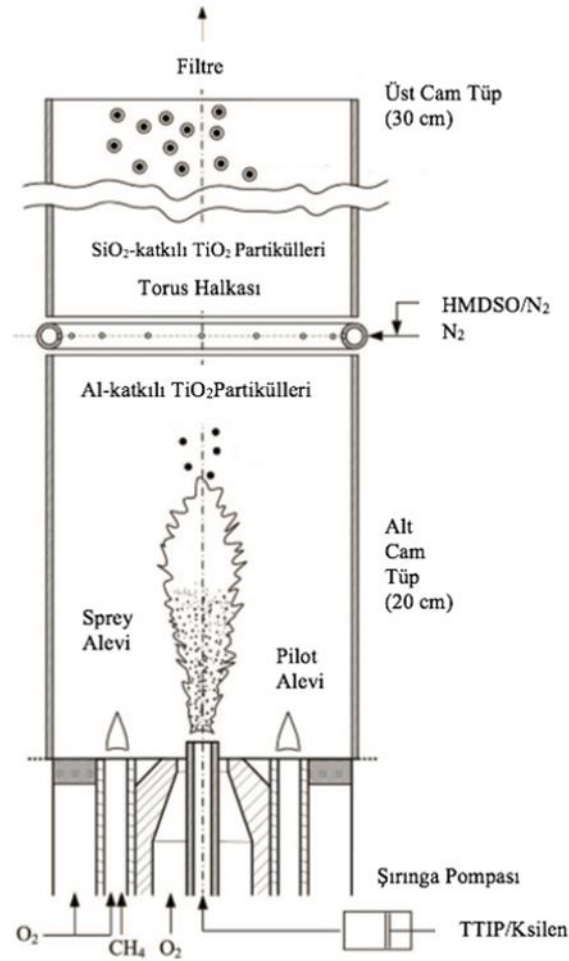


Şekil 2.4. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün yaş kimyasal metot-ASP ile sentezlenmesinin karşılaştırılmalı olarak şematik gösterimi [52]

### 2.3.1. Alev sprey pirolizi ile çekirdek-kabuk yapıda tozların sentezi

ASP, aerosol haline getirilmiş başlangıç iç çözeltisinin difüzyon mesafesini kısaltır. Dolayısıyla, çok bileşenli oksitlerin sentezi için idealdir. Ancak, çok bileşenli oksitleri oluşturacak başlangıç kimyasallarının birbirinden farklı çekirdeklenme davranışları ayrışık çekirdeklenmeye, stokiyometri dışı, homojen olmayan partiküllere sebep olabilir [53, 54]. Moleküler seviyede karışımın sağlanacağı “tek kaynak” inorganik veya metal organik başlangıç kimyasallarının kullanımı yukarıda bahsedilen problemleri çözebilmektedir [53]. Diğer taraftan, gecikmeli/sıralı çekirdeklenme davranışı son yıllarda hem akademik hem de teknolojik olarak ilgi çekmeye başlayan çekirdek-kabuk yapıda kompozit tozların sentezine imkân sağlamaktadır. Kompozit toz yapısı, mikroyapı gelişimini kontrol etmek için kullanılan sinterleme katkılarının toz yüzeyine homojen bir şekilde kaplanmasını sağlayabilmekte veya birinci partiküllerin ikincil metal oksitler tarafından kapsülленerek fonksiyonel özelliklerinin modifikasyonuna imkân tanıyabilmektedir [55, 56, 57]. Hem çekirdek hem de kaplama oksitlerinin sentezi için gerekli başlangıç kimyasallarının nozülde beslendiği sistemden farklı olarak, kaplama kimyasalının buhar formunda reaktöre beslendiği ve piroliz sırasında çekirdeklenen

birincil partikül yüzeylerinin kaplandığı reaktör tasarımları (Şekil 2.5) da mevcuttur [58-64].



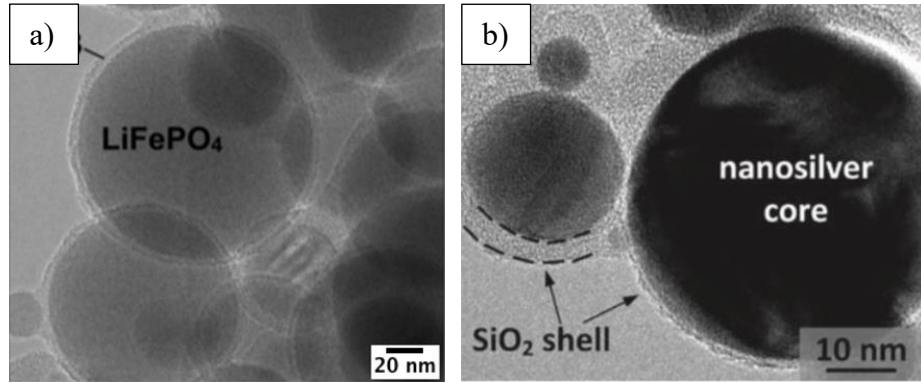
**Şekil 2.5.** Kaplama kimyasalının buhar formunda torus halkasıyla reaktör içerisine beslenerek çekirdek-kabuk yapıda  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  partiküllerinin elde edildiği reaktör tasarımı [59]

Waser ve arkadaşları [64] bu reaktör tasarımıyla oksijen kontrollü atmosferde bir torus halkası (şekil 2.6'de sunulan içi boş ve üzerinde belirli sayıda delikleri olan, çember haline getirilmiş paslanmaz çelik boru) içinden  $\text{C}_2\text{H}_2$  (asetilen) besleyerek  $\text{LiFePO}_4$  nanopartiküllerinin yüzeyini asetilen karbon siyahı (acetylene carbon black, ACB) (Şekil 2.7 a) ile kaplamıştır. Sentez sonrası indirgeyici atmosferde (argon içerisinde hacimce %5  $\text{H}_2$ )  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de uygulanan ısıl işlem sonucu elde edilen partikül boyutu kaplanmamış toza göre yaklaşık olarak 4 kat daha az ölçülmüş, yüzey kaplamasının sinterlenmeyi engelleyerek sınırlı partikül büyümesiyle yüksek sıcaklıklarda ısıl işleme müsaade ettiğini belirtmiştir. Bununla birlikte, kaplanmış tozların kaplanmamış ticari  $\text{LiFePO}_4$

tozlarına göre daha yüksek şarj kapasitesine ve kapasite yoğunluğuna sahip olduğu gösterilmiştir. Bu reaktör tasarımıyla Sotiriou ve arkadaşları [62] gümüş nanopartikülleri 2 nanometre civarı kalınlıkta amorf silika tabakasıyla kaplamış (Şekil 2.7 b) ve toksik gümüş iyonlarının ( $Ag^+$ ) salınımını büyük ölçüde engelleyerek biyo-uyumluluklarını arttırmıştır. Ayrıca, silika kaplama tabakasının, gümüş nano-partiküllerinin sulu süspansiyonlarda kolloidal dağılımını sağlayarak flokülasyonu önlediği ve böylelikle biyo-duyarlılıklarını arttırdığı bildirilmiştir. Sotiriou ve arkadaşları başka bir çalışmada ise  $Tb^{+3}$  iyonuyla katkılanmış  $Y_2O_3$  çekirdek partiküllerini silika ile kaplamıştır [63]. Bu kaplamanın  $850\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar yapılan ısıl işlemlerde faz dönüşümünü engelleyerek monoklinik fazı koruduğu, partikül büyümesini engellediği ve böylelikle fosforişma özelliği arttırdığı belirtilmiştir.



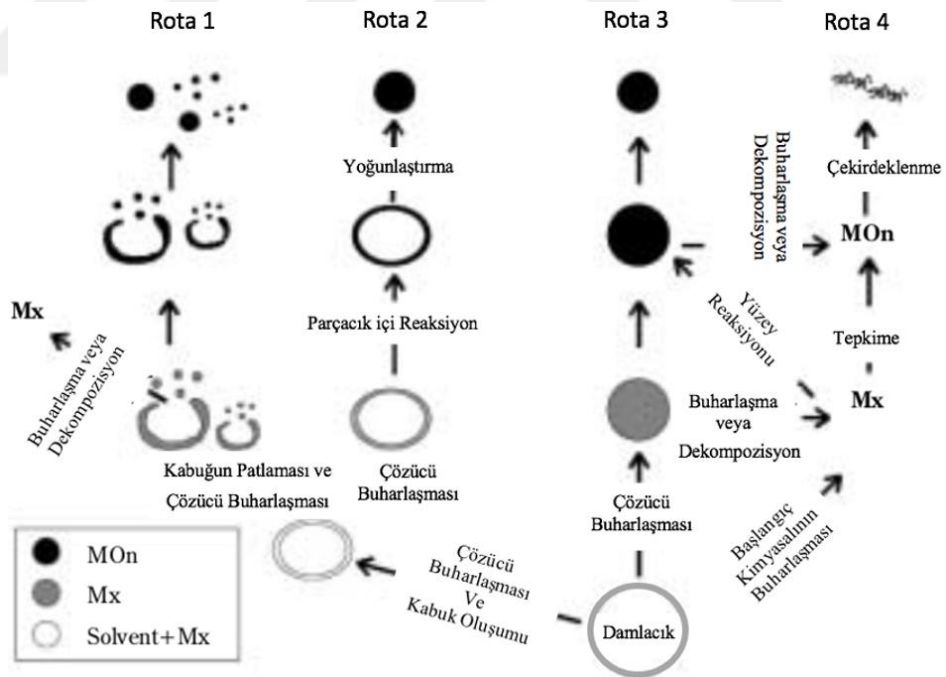
Şekil 2.6. Kaplama kimyasalının buhar formunda reaktöre beslendiği 8 delikli torus halkası [59]



Şekil 2.7. Torus halkası vasıtasıyla ASP reaktöründe sentezlenmiş çekirdek-kabuk yapıda a)  $LiFePO_4$ -ACB b)  $SiO_2$ -Ag nanopartikülleri [62, 64]

### 2.3.2. Partikül oluşum mekanizmaları

ASP'nde partikül oluşumu iki kategoriye ayrılır; 1) gazdan-partiküle 2) damlacıktan-partiküle. Partikül oluşumunun reaktör içerisinde gelişimi ve birincil partikül oluşumunun izlediği farklı rotalar Şekil 2.8'de gösterilmiştir (1-3 rotaları damlacıktan-partiküle, 4 rotası ise gazdan-partiküle rotasını göstermektedir) [12, 17]. ASP'nde kullanılan başlangıç çözeltilerinin büyük çoğunluğu oldukça yüksek yanma entalpisine sahip olduğundan genellikle gazdan-partiküle mekanizması takip edilir. Bu mekanizmanın izlemiş olduğu basamaklar; 1) başlangıç kimyasalının buharlaşması/dekompozisyonu sonucu metal buharlarının oluşması 2) aşırı-doygunluk sebebiyle partiküllerin çekirdeklenmesi 3) sinterleme, yüzey reaksiyonu veya farklı difüzyon mekanizmalarıyla partikül büyümesinin gerçekleşmesi 4) partiküllerin agrega ve aglomere oluşturması şeklinde sıralanabilir [1]. Metal buharlarının oluşabilmesi için toplam yanma entalpi yoğunluklarının  $4.7 \text{ kJ/g}_{\text{gas}}$  (başlangıç çözeltisi yanma entalpisinin toplam gaz akışına oranı) değerinden büyük olması gerekmektedir [17].



Şekil 2.8. ASP sentezinde farklı morfolojilere neden olan partikül oluşum rotaları (1,2 ve 3 rotaları damlacıktan-partiküle, 4 rotası ise gazdan-partiküle mekanizmasını temsil etmektedir) [12, 17]

Damlacıktan-partiküle mekanizmasında ise reaktör içerisine atomize edilen damlacıklar kuruma ve katı hal reaksiyonlarından geçer [17]. Nihai partiküller homojen değildir ve mikron-altı boyutundadır. Partikül oluşumunun takip edeceği rota, başlangıç çözeltilisi (başlangıç kimyasalı ve çözücü/dağıtıcı) seçimine ve yanma entalpisine bağlıdır (rota 1, 2 ve 3). Damlacıktan-partiküle mekanizmasının izlenebilmesi iki farklı koşulda gerçekleşir. Bunlar, toplam yanma entalpi yoğunluklarının  $4.7 \text{ kJ/g}_{\text{gas}}$  değerinden daha düşük ya da başlangıç kimyasalının çözücü/dağıtıcısının kaynama noktasının, başlangıç kimyasalının erime/dekompozisyon sıcaklığından daha az ( $T_{\text{bp}}/T_{\text{d/mp}} < 1,05$ ) olduğu durumlardır [31]. Çözücü buharlaşma sıcaklığının başlangıç kimyasalının erime/dekompozisyon sıcaklığından daha düşük olduğu durumlarda ilk olarak çözücü buharlaşır. Geriye kalan kuru başlangıç kimyasalı ise katı hal reaksiyonu ve yoğunlaşma basamaklarından geçerek nihai partiküle ulaşır (rota 1,2 ve 3). Nitratlar ve asetatlar damlacıktan-partiküle mekanizmasını takip eden başlangıç kimyasallarına örnek verilebilir. Çözücü buharlaşması sırasında damlacık yüzeyinde çekirdeklenmenin gerçekleşmesi içi boş küre morfolojisinde partiküllerin oluşumuna (rota 1,2) neden olur [11]. Ancak geçirgen olmayan küresel kabuk yapıda morfolojinin elde edildiği durumlarda çözücü, yapı içerisine hapsolmuşsa, buharlaşma sırasında biriken iç basınç küresel kabuk morfolojisini patlamasına (rota 1) neden olur [11]. Çözücü kaynama noktasının yeterli olmadığı durumlarda, yanma enerjisi yeterince yüksek ( $>4.7 \text{ kJ/g}_{\text{gas}}$ ) çözücü kullanılarak başlangıç kimyasalının buharlaştırılması gerçekleştirilebilir ve gazdan-partiküle oluşum mekanizması sağlanabilir [65]. Dolayısıyla, uygun başlangıç kimyasalı ve çözücü/dağıtıcısı seçilerek gazdan-partiküle oluşum mekanizması sağlanamazsa partikül boyut ve dağılımı üzerinde kontrol sağlamak mümkün olmaz.

### 2.3.3. Partikül boyut kontrolü

Alev sprey pirolizinde partikül boyutu reaktör parametreleriyle ya da başlangıç çözeltilisi dizaynıyla kontrol edilir. Dağıtıcı gaz akış hızı, başlangıç çözeltilisi besleme hızı, nozül açıklık boyutu gibi aerosol boyutunu, reaktör içerisindeki metal konsantrasyonunu, alevde kalış süresini ve alev sıcaklığını etkileyen herhangi bir reaktör parametresinin partikül boyutu, dağılımı ve kristal yapısı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Bununla birlikte, başlangıç kimyasalı, başlangıç kimyasalının çekirdeklenme davranışı, dekompozisyon sıcaklığı, başlangıç çözeltilisinin konsantrasyonu ve yanma enerjisinin

büyük çoğunluğunu sağlayan çözücü/dağıtıcı türü gibi parametreler de partikülün fiziksel özelliklerini etkiler.

### **2.3.3.1. Dağıtıcı gaz akış hızının etkisi**

Madler ve arkadaşları [66] ASP ile seryum dioksit sentezledikleri çalışmalarında başlangıç çözeltilisi besleme hızını sabit tutup (8 mL/dakika) dağıtıcı O<sub>2</sub> gaz akış hızını 3 L/dakikadan 8 L/dakikaya çıkardıklarında partikül boyutunun 7 nanometreden 4.5 nanometreye düştüğünü gözlemlemiştir. Artan dağıtıcı oksijen gaz akış hızı yanma ve alev soğutma hızı yanında yanıcı-yakıcı gaz ve başlangıç çözeltilisi karışımını arttırmakta ve bu sebeple alev boyutunu kısaltmaktadır. Kısalan alev boyutu alevde kalış süresini, artan alev soğutma hızı sinterlenme süresini azaltarak partikül boyutunu düşürmüştür. Artan dağıtıcı gaz akış hızıyla birlikte azalan partikül konsantrasyonunun da partikül boyutu düşmesinde bir etmen olduğu gösterilmiştir. Madler ve arkadaşları [42] başka bir çalışmalarında artan dağıtıcı gaz akış hızının partikül boyutunda 2 farklı etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir. Sabit molaritede (M) dağıtıcı gaz akış hızının 1.7 L/dakikadan 3.2 L/dakikadaki çıktığı durumda, yukarıda da bahsedildiği gibi alevde kalış süresini azalttığını dolayısıyla sinterlemeyi yavaşlatarak partikül boyutunu düşürdüğünü raporlamışlardır. Dağıtıcı gaz akış hızının 3.2 L/dakika ve üzerine çıkıldığında ise alev boyutunun azalmasına rağmen partikül boyutunun arttığı gözlemlenmiştir. Bu artışın ise artan oksijen oranının damlacık buharlaşmasını, metal buharlarının oluşmasını ve partikül oluşumunu daha kısa sürede meydana getirmesine, dolayısıyla partikül çekirdeklenmesi sonrası sıcak bölgede kalış süresinin uzamasına bağlamıştır.

### **2.3.3.2. Başlangıç çözeltilisi besleme hızının etkisi**

Gröhn ve arkadaşları [67], dağıtıcı O<sub>2</sub> gaz akış hızını sabit tutarak (80 L/dakika) başlangıç çözeltilisi besleme hızını 4 katına (16 mL/dakikadan 64 mL/dakikaya) çıkarmış ve zirkonya toz partikül boyutunun 8 nanometreden 17 nanometreye yükseldiğini gözlemlemiştir. Başlangıç çözeltilisi besleme hızının artışının reaktöre daha fazla yakıtın girmesine neden olduğunu, dolayısıyla yanma için gerekli oksijen miktarı arttığı için alev boyutunun ve alevde kalış süresinin arttığını bildirmiştir. Mueller ve arkadaşları [68] ASP reaktörüne etanol içerisinde Heksametildisiloksan (HMDSO) besleyerek SiO<sub>2</sub>

sentezledikleri çalışmalarında sabit dağıtıcı O<sub>2</sub> gaz akış hızında (12.5 L/dakika) başlangıç çözeltisi besleme hızı 3 katına çıktığında (11.1 mL/dakikadan 33.3 mL/dakikaya) partikül boyutunun 14'ten 41 nanometreye, alev boyutunun ise 13'ten 31 santimetreye yükseldiğini gözlemlemişlerdir. Artan başlangıç çözeltisi besleme hızının alevin entalpisini yükselttiğini, dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklarda alevde kalış süresini uzatarak sinterleme oranının arttığını belirtmiştir. Ayrıca, başlangıç çözeltisi besleme hızının artmasıyla birlikte alev içerisindeki HMDSO konsantrasyonunun arttığını, bu yüzden SiO<sub>2</sub> partiküllerinin daha fazla partikül çarpışmasına neden olarak da boyut artışını sağladığını ifade etmiştir.

### **2.3.3.3. Konsantrasyonun etkisi**

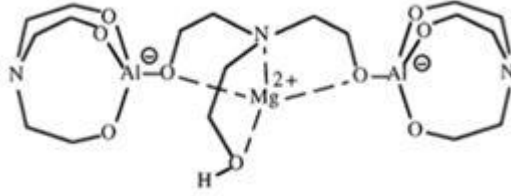
ASP ile zirkonya nano-partiküllerinin sentezlendiği çalışmada sabit dağıtıcı gaz akış ve başlangıç çözeltisi besleme hızında başlangıç çözeltisi konsantrasyonu 0.5'ten 1M'ye artırıldığında partikül boyutu 23 nanometreden 30 nanometreye çıkmıştır [46]. Artan konsantrasyonun yanma entalpisini yükselttiği ve buna bağlı olarak yüksek sıcaklıkta alevde kalış süresinin partikül sinterlenmesini hızlandırarak partikül büyümesine neden olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte, sabit başlangıç çözeltisi besleme hızında artan konsantrasyon miktarı birim zamanda reaktörde bulunan başlangıç kimyasal miktarını, buna istinaden çekirdeklenen partikül sayısını artırır. Bu da partiküllerin çarpışma frekansında ve dolayısıyla partikül boyutunda artış meydana getirir [69]. Başlangıç çözeltisi konsantrasyonunun su ve etanol karışımı ile seyreltilerek ayarlandığı başka bir ASP sentezinde ise konsantrasyonun azaltılması etanol miktarını artırarak yanma entalpisini arttırmış ancak reaktör içerisindeki partikül sayısını azaltarak çarpışma frekansını düşürmüştür [70]. Ayrıca, yukarıda da bahsedildiği gibi alev içerisindeki konsantrasyon besleme hızı ve dağıtıcı gaz akış hızından da etkilenir. Başlangıç çözeltisi besleme hızı arttıkça alev içerisindeki konsantrasyon, dolayısıyla çekirdeklenen partikül sayısı ve çarpışma frekansı artar ve partikül boyutu yükselir [68]. Artan dağıtıcı gaz akış hızı ise konsantrasyonu seyrelterek çekirdeklenen partikül sayısı ile birlikte çarpışma frekansını ve partikül boyutunu düşürür [71].

#### 2.3.3.4. Başlangıç çözeltilisinin etkisi

ASP'nde yanma entalpisinin büyük kısmı başlangıç çözeltilisi tarafından sağlanır. Daha yüksek yanma entalpisine sahip başlangıç kimyasalı ve/veya çözücü/dağıtıcı seçimi alev sıcaklığını artırır. Konsantrasyon artışının partikül boyutuna etkisine benzer şekilde sinterlenme prosesi daha hızlı gerçekleşir ve partikül boyutunda artış meydana gelir. Bununla birlikte başlangıç kimyasalının uygun çözücü/dağıtıcı seçimiyle kullanılması da partikül boyutu, morfolojisi ve boyut dağılımı açısından önemlidir. Bulunabilirlikleri ve maliyet etkinleri dolayısıyla nitratlar, asetatlar ve asetilasetonatlar ASP sentezinde başlangıç kimyasalı olarak kullanılır [11]. Ancak, partikül oluşum mekanizmaları kısmında bahsedildiği üzere toplam yanma entalpi yoğunluklarının (başlangıç çözeltilisi yanma entalpisinin toplam gaz akışına oranı)  $4.7 \text{ kJ/g}_{\text{gas}}$  değerinden daha düşük ya da başlangıç kimyasalının çözücüsü/dağıtıcısının kaynama noktasının, başlangıç kimyasalının erime/dekompozisyon sıcaklığından daha az ( $T_{\text{bp}}/T_{\text{d/mp}} < 1,05$ ) olduğu durumlarda homojen olmayan partikül oluşumu meydana gelir [11]. Bu bahsedilen koşullar sağlandığında partikül oluşumu iki mekanizmayla da gerçekleşir (gazdan-partiküle ve damlacıktan-partiküle) ve hem mikro hem de nano mertebede partiküller bir arada bulunur [11]. Bahsi geçen başlangıç kimyasalları da yeterince yüksek yanma entalpisine sahip başlangıç çözeltilisi/dağıtıcısı ile kullanılmadığı takdirde yukarıda bahsedilen çekirdeklenme davranışlarını sergiler. Çoğunlukla sıvı formda olan metal alkoksitler ise sahip oldukları yüksek yanma entalpileri nedeniyle homojen partikül oluşumu problemini ortadan kaldırır. Ancak, maliyetlerinin yüksek olmasının yanında nem hassasiyetleri, özellikle stokiyometrinin önemli olduğu çok bileşenli toz sentezi çalışmalarında bu kimyasalların kontrollü atmosferde kullanımlarını gerektirir. Laine ve arkadaşları [72], doğrudan oksit ve hidroksitlerden sentezledikleri başlangıç kimyasallarıyla hem nem hassasiyetine karşı direnci yüksek hem de maliyet etkin “trane” kompleksleri elde etmişlerdir. Bununla birlikte Alev Sprey Pirolyzi kısmında bahsedilen farklı çekirdeklenme davranışlarının sebep olduğu faz ayrışımı gibi problemlere de “tek kaynak” organo-metalik kimyasal yapısıyla çözüm sunmuşlardır. “Deneysel Çalışmalar” bölümünde de sunulacağı üzere bu tez çalışmasında da sağlamış olduğu avantajlar sebebiyle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  toz sentezi için başlangıç kimyasalı olarak “trane” kompleksleri tercih edilmiştir.

Laine ve arkadaşları tarafından [71] oksit ve/veya hidroksitlerden sentezlenen nem hassasiyetleri yüksek ve maliyet etkin başlangıç kimyasalı “trane” kompleksleri  $\text{SiO}_2$ ,

$\text{Al}(\text{OH})_3$ , I ve II. Grup elementlerin oksit ve hidroksitlerinin veya bunların karışımlarının trietanolamin (TEA) (1,2 oranında azot/metal katyonu verecek miktarda) ile etilen glikol içerisinde  $200\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta azot gazı atmosferinde reaksiyona sokulmasıyla sentezlenir [72-74]. Proses sonucu etilen glikol ve yan ürün su distile edilir. Bu yöntemle birçok tek bileşenli ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  [72],  $\text{TiO}_2$  [76],  $\text{SiO}_2$  [76]) ve çok bileşenli ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [42, 73],  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  [72, 77],  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  [75]) oksit sentezi için gerekli “trane” başlangıç kimyasalı sentezlenmiştir. Laine ve arkadaşlarının [72], sentez sonucu bekledikleri reaksiyona ait trane başlangıç kimyasalı formülü Şekil 2.9’da yer verilmiştir.



Şekil 2.9.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  trane başlangıç kimyasalı formülü [72]

ASP ile bizmut nitrat başlangıç kimyasalından bizmut oksit tozlarının sentezlendiği bir çalışmada, kullanılan çözücü tipinin nihai partikül boyutu ve morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir [79]. Başlangıç kimyasalıyla birlikte hacimce %85 etanol ve %15 nitrik asitten oluşan çözücü kullanılan sentez sonucunda 1 mikron boyutunda içi boş partiküller, 50-100 nanometre boyutunda nanopartiküller ve agregalardan oluşan birincil partikül boyutu 10 nanometre partiküller elde edilmiştir. Partikül morfolojisi ve boyut dağılımındaki farklılıklar perkolasyon teorisine bağlı olarak açıklanmıştır. Perkolasyon teorisi (başlangıç kimyasalının dekompoze olmadan eridiği kabulüyle), nihai ürünün (metal oksit) spesifik hacminin, eriyik başlangıç kimyasal spesifik hacminin %16’sından küçük olduğu durumda, içi boş kürecik morfoloji oluşumunu desteklediğini belirtir [79, 80]. Bizmut oksit ile eriyik bizmut nitratın spesifik hacmi karşılaştırıldığında bu sınırın altında kaldığından dolayı oluşan partiküllerde içi boş kürecikler bulunmaktadır. Ancak çözücü olarak asetik asit kullanıldığında içi boş küreciklere rastlanmamış ve homojen nano-partiküller elde edilmiş. Bunun sebebinin ASP sırasında yarı-kararlı bizmut oksit asetat oluşumu olduğu düşünülmüştür. Bizmut oksit ile bizmut oksit asetatın (ergimiş hâldeki) spesifik hacimleri karşılaştırıldığında yukarıda bahsedilen sınırın üstüne

çıkıldığından, dolayısıyla içi boş küreciklerin oluşumunun engellendiğinden bahsedilmiştir. Ayrıca, ara bileşik oluşumunun başlangıç kimyasalının buharlaşma ve gazdan-partiküle oluşum hızını arttırdığını ve bunun da homojen nano-partiküllerin oluşumunu desteklediği kanaatine varılmıştır.

Yapılan başka bir çalışmada ise çözücünün yanma entalpisi ve dolayısıyla partikül boyut ve dağılımı üzerindeki etkisine vurgu yapılmıştır [56]. Seryum oksit tozlarının ASP'nde sentezi için çözücü olarak sadece asetik asit kullanıldığında 10 nanometreden daha küçük nanopartiküllerle birlikte 100 nanometreden daha büyük partiküller elde edilmiştir. Bu iki farklı partikül boyutunun birlikte bulunmasının ise iki farklı partikül oluşum mekanizmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Büyük partiküllerin damlacıktan-partikül, nanopartiküllerin ise gazdan-partiküle oluşum mekanizmasını izleyerek oluştuğu ifade edilmiştir. Çözücü olarak asetik asit ile izo-oktan (hacimce %40) ve 2-butanol (hacimce %10) kullanıldığında ise çok daha homojen tozlar (ortalama partikül boyutu 5 nanometre) sentezlenmiştir. Daha yüksek yanma entalpisine sahip izo-oktanın alev sıcaklığını yükselterek başlangıç kimyasalının buharlaşmasını ve gazdan-partiküle oluşum oranını yükselttiği belirtilmiştir.

Chiarello ve arkadaşları ASP ile  $\text{LaCoO}_3$  katalizör nanopartikülleri sentezledikleri çalışmalarında [79, 80] çözücünün partikül boyutu üzerindeki etkisini gözlemlemiştir. Aynı sentez koşullarında çözücü olarak daha uzun zincirli alkol veya (sırasıyla metanol, etanol, 1-propanol) karboksilik asit (asetik, propiyonik, bütirik, hekzanoik, oktanoik asit) kullandıklarında artan yanma entalpisine bağlı olarak yükselen alev sıcaklığının sinterlenme hızını arttırdığından, dolayısıyla daha büyük partikül boyutu elde ettiklerinden bahsetmişlerdir. Chiarello ve arkadaşları çözücü olarak ksilen ve propiyonik asit karışımı kullandıkları başka bir çalışmalarında [81] ise ksilen oranını yükselttikçe daha büyük partikül boyutu elde etmişlerdir. Artan partikül boyutunun da daha önce bahsedilen çalışmalarında olduğu gibi yanma entalpisi dolayısıyla yükselen alev sıcaklığı sebebiyle gerçekleştiğini ifade etmişlerdir.

Tablo 2.1, 2.2 ve 2.3'te literatürden derlenen, sırasıyla, başlangıç çözeltisi besleme hızı, dağıtıcı gaz besleme hızı ve konsantrasyon değişikliklerinin nihai partikül boyutu üzerindeki etkilerine ait sonuçlar özetlenmiştir. Tablo 2.1, 2.2 ve 2.3'te ilk 2 sütunda yer alan rakamlar sırasıyla değişim öncesi ve sonrası parametreleri ve ilgili partikül boyutlarını ifade etmektedir.

**Tablo 2.1.** *Başlangıç çözeltisi besleme hızının nihai partikül boyutu üzerindeki etkisi [50, 67, 82-84]*

<b>Başlangıç çözeltisi besleme hızı (ml/dk.)</b>	<b>Partikül Boyutu (nm)</b>	<b>Referans</b>
1-10	6-11	[50]
16-64	8-17	[67]
3-5	11-21	[82]
1-4	10-18	[83]
14-81	7-26	[84]

**Tablo 2.2.** *Dağıtıcı gaz besleme hızının nihai partikül boyutu üzerindeki etkisi [42, 67, 87]*

<b>Dağıtıcı gaz besleme hızı (L/dk.)</b>	<b>Partikül Boyutu (nm)</b>	<b>Referans</b>
1,7-6,3	10-17	[42]
3-7	14-8	[67]
2-5	9-6	[85]

**Tablo 2.3.** *Dağıtıcı gaz (O<sub>2</sub>) besleme hızının nihai partikül boyutu üzerindeki etkisi [46, 67, 71, 86]*

<b>Konsantrasyon (M)</b>	<b>Partikül Boyutu (nm)</b>	<b>Referans</b>
0,5-1	23-30	[46]
0,5-1	10-13	[67]
0,25-0,5	17-20	[71]
0,4-1,5	29-44	[86]

### **3. DENEYSEL PROSEDÜR**

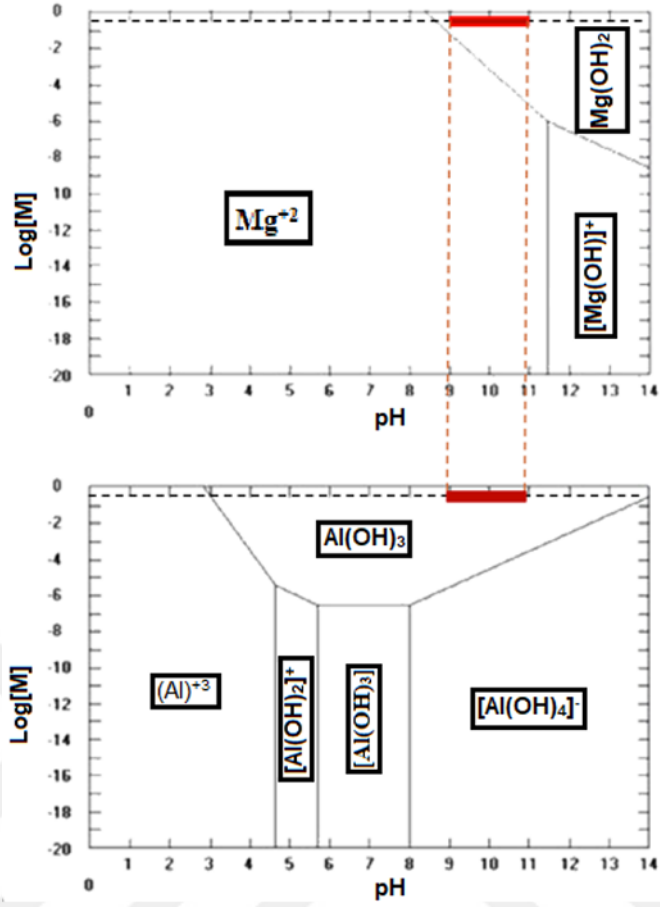
#### **3.1. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Trane Komplekslerinin Sentezi**

##### **3.1.1. Kararlı oksit ve hidroksitlerden trane kompleksi**

Stokiyometrik spineli karşılayacak oranda alüminyum hidroksit (Al(OH)<sub>3</sub>) (Merck, Almanya) ve magnezyum oksit (MgO) (Carlo Erba, İtalya) tozları, üç boyunlu cam bir balonda etilen glikol (J.T. Baker, A.B.D.) içerisinde dağıtılmış, metal atomu başına 1,2 mol nitrojen içerecek miktarda TEA (Carlo Erba, İtalya) ilavesi yapılarak süspansiyon hazırlanmıştır. Cam balon yağ banyosu içerisine yerleştirilmiş ve süspansiyon manyetik karıştırıcı üzerinde 200 °C sıcaklığa ısıtılmıştır. Yaklaşık 2 saat süren proses, kullanılan organiklerin oksitlenmesini önlemek amacıyla cam balon içerisinden geçirilen azot akışı altında tamamlanmıştır.

##### **3.1.2. Hidroksitlerden oluşan jellerden MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trane kompleksi**

Bulgular ve tartışma bölümünde ayrıntılı bir şekilde sunulacağı üzere kaba partiküllerden oluşan kararlı oksit ve hidroksitlerden faz saflığına ulaşılamaması nedeniyle ters birlikte çöktürülen daha az kararlı ve ince partikül yapısına sahip hidroksitlerden MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trane kompleksi elde edilmiştir. Ters birlikte çöktürme öncesi her iki tuzun hidroksit fazında çökelebildiği pH ve molarite değerleri için Şekil 3.1'deki çözünürlük denge faz diyagramlarından faydalanılmıştır. Çözünürlük denge faz diyagramında birlikte çökeltme için pH aralığının 8,5-11,5, molarite aralığının ise 10<sup>-1</sup>-10<sup>-5</sup> olduğu görülmektedir. Molarite değeri belirlenirken, yüksek miktarda toz elde edilebilecek konsantrasyon değerleri göz önünde bulundurulmuş ve 10<sup>-1</sup> değerinde karar kılınmıştır.



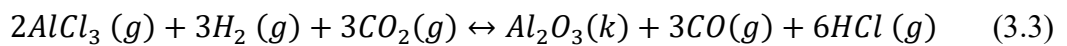
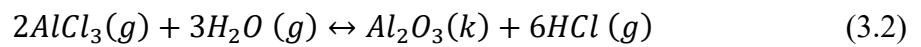
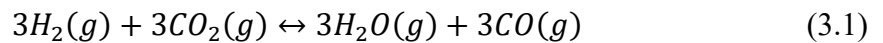
Şekil 3.1. Magnezyum ve alüminyum iyonlarına ait çözünürlük denge faz diyagramları

Magnezyum kaynağı olarak magnezyum nitrat ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck, Almanya), alüminyum kaynağı olarak alüminyum nitrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck, Almanya), çöktürme kimyasalı olarak ise %25 konsantrasyonda amonyak çözeltisi ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (Macron, A.B.D.) kullanıldı. 2:1 oranında 0,5 M alüminyum nitrat ve 0,25 M magnezyum nitrat çözeltileri, stokiyometri ve çözünürlük denge faz diyagramları dikkate alınarak 2 ayrı beherde hazırlandı. Her iki nitrat çözeltisi için titrasyon deneyleri, birlikte çökelmenin gerçekleşeceği pH aralığının (8,5-11,5) saptanabilmesi için gerçekleştirildi. Belirlenen koşullar sonrası ters birlikte çöktürme tekniğiyle (tuz solüsyonlarının amonyak çözeltisi içerisine boşaltılması) elde edilen hidroksitlerden oluşan jeller Bölüm 3.1.1’de sunulan yöntemle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  trane kompleks sentezi aşamasında başlangıç hammaddesi olarak kullanıldı.

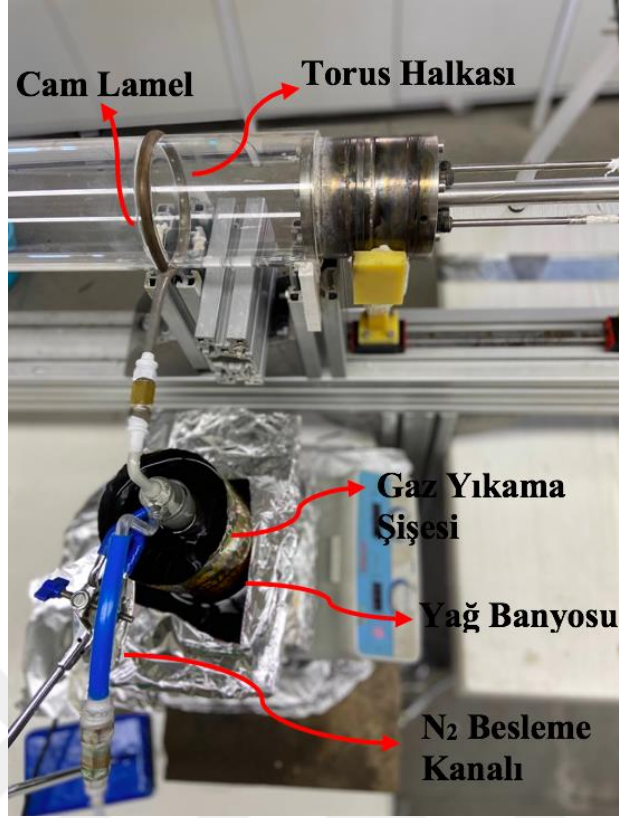
### 3.2. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Tozlarının Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile Kaplanması

Reaktörde sentezlenen veya reaktöre beslenen ticari spinel tozların torus vasıtasıyla kaplanması kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapor Deposition, CVD) yöntemine oldukça benzerdir. Dolayısıyla kaplama çalışmaları için gerekli deney tasarımı CVD yöntemi referans alınarak hazırlanmıştır. CVD yönteminde buharlaştırılan başlangıç kimyasalı reaktif olmayan bir gaz yardımıyla sıcaklık ve basınç kontrollü fırına gönderilir ve fırına beslenen reaktif gaz/gazlar ısıtılmış alt taş üzerinde biriken başlangıç kimyasalıyla reaksiyona girerek nihai yüzey kaplamasını oluşturur [87]. Bununla birlikte alt taş çevresinde bulunun başlangıç kimyasalı yüzeyde birikmeden gazlarla reaksiyona girerek partikül oluşturabilir ve alt taş üzerinde biriken partiküller heterojen çekirdeklenme noktası olarak davranabilir. Kaplamanın çekirdeklenme ve büyüme davranışını ise sistem içerisindeki sıcaklık, basınç ve beslenen gazların kısmi basınçları belirler.

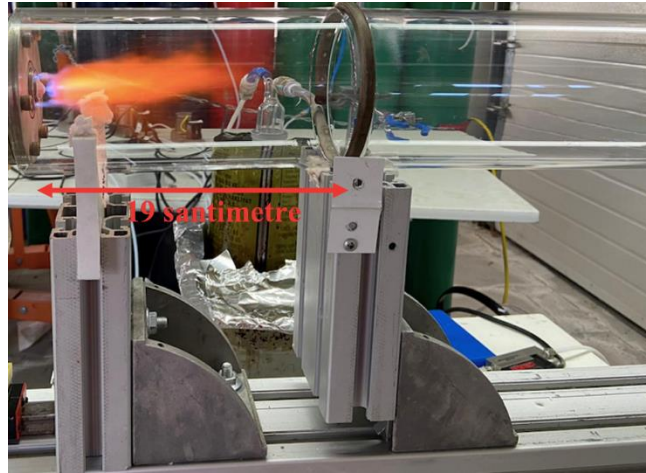
Kaplama kimyasalı olarak CVD yöntemi ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biriktirilmesinde sıklıkla kullanılan AlCl<sub>3</sub> (alüminyum klorür) kullanılmıştır [88, 89]. Bu yöntemle Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biriktirilmesi, buhar halinde reaktif olmayan bir gazla taşınan alüminyum klorürün sisteme beslenen karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ve hidrojen (H<sub>2</sub>) gazlarının meydana getirdiği suyla (Denklem 3.1 ve 3.2) veya doğrudan CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> ile reaksiyon vermesi sonucu gerçekleşir (Denklem 3.3). Bahsi geçen denklemlere göre sistemin sıcaklık aralığına bağlı olarak farklı fazlarda ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\kappa$  ve amorf fazda) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biriktirilebilmektedir [90, 91]. Ancak, alüminyum klorür ile reaksiyon vererek kaplama fazını oluşturacak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gazları kullanılmamıştır. Pilot alevi ve başlangıç çözeltilisinin yanması sonucu meydana çıkan su buharı, alüminyum klorürün hidroliz reaksiyonunu sağlamakta (Denklem 3.2), dolayısıyla Denklem 3.1 ve 3.3'ü gereksiz kılmaktadır. Deneylerde kullanılan yanma koşullarında birim zamanda meydana gelen teorik su miktarı (yanmanın %100 verimle gerçekleştiği varsayımıyla) yine birim zamanda sisteme beslenen alüminyum klorür buhar miktarını karşılayacak düzeydedir.



Kaplama koşullarını belirlemek amacıyla çalışmalara magnezyum spinel tozlarının sentezini sağlayacak başlangıç kimyasalları veya ticari spinel tozları beslenmeden başlanılmıştır. Kaplama çalışması kapsamında kullanılan sistemde, Şekil 3.2’de görüleceği üzere gaz yıkama şişesine yerleştirilen  $AlCl_3$  (Merck, Almanya), ergime sıcaklığının altında ( $192\text{ }^{\circ}C$ ) seçilen farklı sıcaklıklarda yağ banyosunda buharlaştırılmış ve değişken besleme hızlarında azot gazı ( $N_2$ ) yardımıyla torus halkası üzerinden reaktör içerisinde halka arkasına yerleştirilen lameller üzerinde biriktirilmiştir. Alüminyum klorür kayıp miktarları ise gaz yıkama şişesinin ağırlığı üzerinden ölçülmüştür. Ancak, kaplamanın çekirdeklenme ve büyüme davranışını kontrol eden parametrelerin birçoğunun kontrolü ASP reaktöründe mümkün değildir. Hidrolize reaksiyonu için yanma sonucu ortaya çıkan su buharı kullanılacağı için buhar konsantrasyonu (kısmi basınç) üzerinde keskin bir kontrol sağlamak oldukça zordur. Kaplama için gerekli gaz konsantrasyonları ise alüminyum klorürün buharlaşmasını sağlayan yağ banyosunun sıcaklığı ve taşınmasını sağlayan azot besleme hızıyla kontrol edilebilmektedir. Bununla birlikte kaplama fazını sağlayacak alüminyum klorürün farklı sıcaklık bölgelerindeki çekirdeklenme davranışı ise torus halkasının pozisyonunun (torus halkası-nozül arası mesafe) reaktörde yanma odası görevi gören farklı boyutlarda kesilmiş kuvars tüplerinin konfigürasyonu ile ayarlanabilmektedir. Şekil 3.3’te torus halkası-nozül arası mesafenin 19 santimetre olduğu reaktör konfigürasyonu yer almaktadır. Kaplama çalışmaları, gerekli koşullar belirlendikten sonra torus halkası üzerinden taşınan alüminyum klorür buharının, alevin bittiği farklı sıcaklık bölgelerinde yanma sırasında açığa çıkan su buharı ve reaktör içinde sentezlenen ve beslenen ticari spinel tozlarla buluşturulmaya çalışılarak yapılmıştır.



Şekil 3.2. Kaplama kimyasalı alüminyum klorürün buharlaştırıldığı sisteme ait düzenek



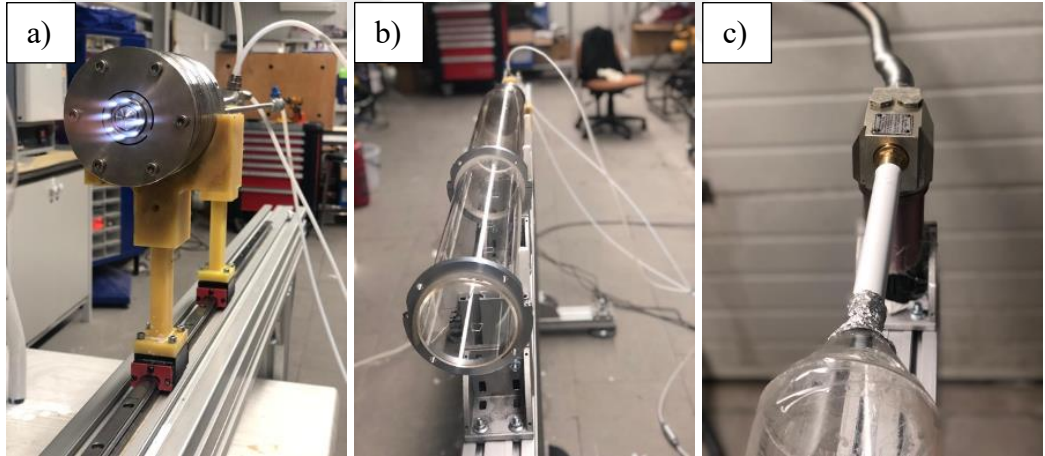
Şekil 3.3. Kuvars tüplerle torus halkası-nozül arası mesafenin 19 santimetre olarak ayarlandığı reaktör konfigürasyonu

### 3.3. ASP Sentezi

Çalışma kapsamında toz sentezi çalışmalarının tekrarlı ve emniyetli bir şekilde yapılmasını sağlayan, aynı zamanda sentez süreci içerisinde çekirdek-kabuk yapıda

tozların sentezini mümkün kılan ASP reaktörü Şekil 3.4'te sunulmaktadır. Şekil 3.4 a'da metan ve oksijen gazlarının pilot alevini oluşturduğu çalışır vaziyetteki reaktör görüntüsü yer almaktadır. Şekil 3.4 b'de ise yanma odasını oluşturan iki farklı uzunlukta kuvars tüpleri ve Şekil 3.4 c'de sentezlenen tozların kuvars tüplerden vakum yardımıyla bir filtreye yönlendirildiği toz toplama ünitesi görülmektedir.

Bölüm 3.1.1 ve 3.1.2'de elde edilen başlangıç kimyasalları hacimce %10 olacak şekilde etanol içerisinde dağıtılmış ve Şekil 3.4'te sunulan ASP reaktörüne beslenmiştir. ASP reaktöründe pilot alevini oluşturacak  $CH_4$  ve  $O_2$  gazları sırasıyla 3L/dk. ve 4.5L/dk. akış hızlarıyla, dağıtıcı oksijen gazı için 6-10 L/dk. aralığında akış hızları kullanılmıştır. Gaz akış hızları kütle akış kontrol cihazlarıyla, başlangıç çözeltisi besleme hızları ise 5-12 ml/dk. aralığında olmak üzere peristaltik pompa yardımıyla sağlanmıştır. Bölüm 3.2'de sunulan kaplama çalışmalarında ise sentezlenen ve beslenen ticari tozlar aynı konsantrasyonda ve pilot alevi koşullarında sabit dağıtıcı gaz (10L/dk.) ve başlangıç solüsyonu besleme hızında (5 ml/dk.) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. ASP a) reaktörü b) yanma odası c) toz toplama ünitesi

### 3.4. Karakterizasyon

Sentezlenen tozların faz analizi x-ışınları kırınımı (X-ray Diffraction, XRD) (Rigaku, Miniflex600) metoduyla sağlanmıştır. XRD analizleri  $10-90^\circ$  aralığındaki  $2\theta$  değerlerinde 2 derece/dk. tarama hızında yapılmıştır. Faz analizinin yanısıra, elde edilen

XRD deseni üzerinden Denklem 3.4'te görülen Scherer [92] denklemi kullanılarak sentezlenen tozların birincil partikül boyutları da ölçülmüştür.

$$t = \frac{(K.\lambda)}{(\beta_{hkl}.\cos\theta)} \quad (3.4)$$

Yukarıdaki denklemde t partikül çapını, K (partikül şekil faktörü) Scherrer sabitini,  $\lambda$  X-ışını dalga boyunu (Cu K $\alpha$  değeri olarak 1,5417 alınmıştır),  $\beta_{hkl}$  XRD deseninde hkl pikinin radyan cinsinden yarı yüksekteki tam genişliğini,  $\cos\theta$  ise Bragg açısının ( $2\theta$  açısının yarısı) kosinüsünü belirtir.

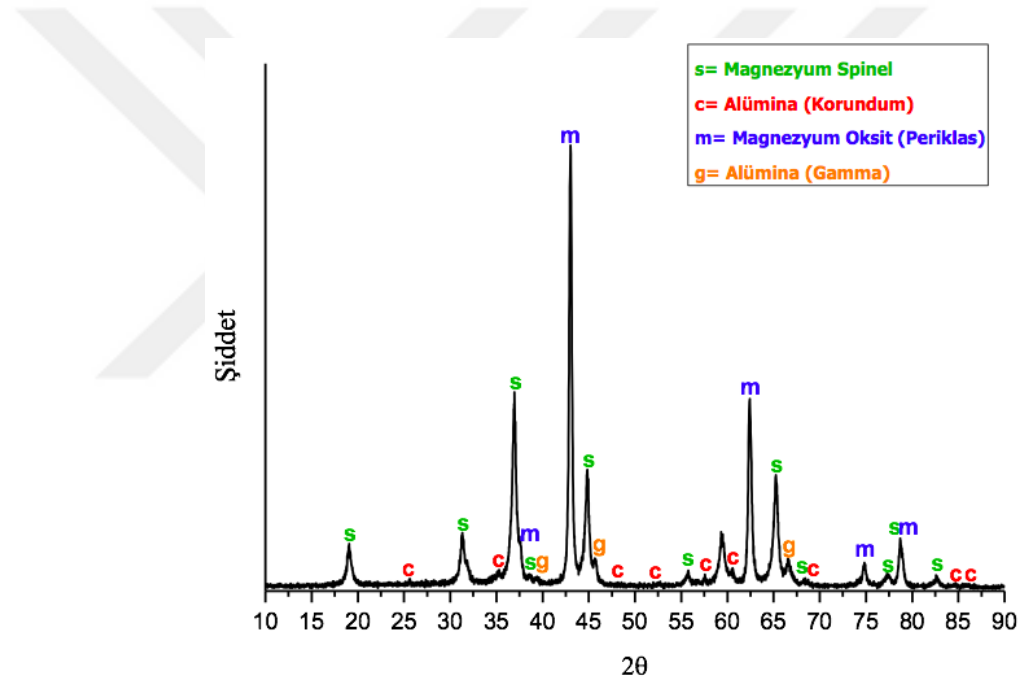
Başlangıç hammaddelerinin (MgO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) boyut, morfoloji ve kimyasal analizi taramalı elektron mikroskobu (Supra VP50) ile yapılmıştır. Bununla birlikte başlangıç hammaddelerinin partikül boyut dağılımı ise lazer kırınım metoduyla ölçülmüştür (Malvern, Mastersizer, Hydro 2000G).

Sentezlenen tozların boyut, morfoloji ve agregasyon durumu geçirimsiz elektron mikroskobu (Transmission Electron Microscopy, TEM) (JEOL, JEM2100F) ile ölçülmüştür. TEM sonuçlarıyla birlikte agregasyon/aglomere seviyesi elektroforetik hareketin dinamik ışık saçılımı ile takip edildiği Zetasizer (Malvern, Zetasizer, Zen3600) ile ölçülmüştür.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Yüksek Faz Saflığına Sahip Stokiyometrik $MgAl_2O_4$ Sentezi

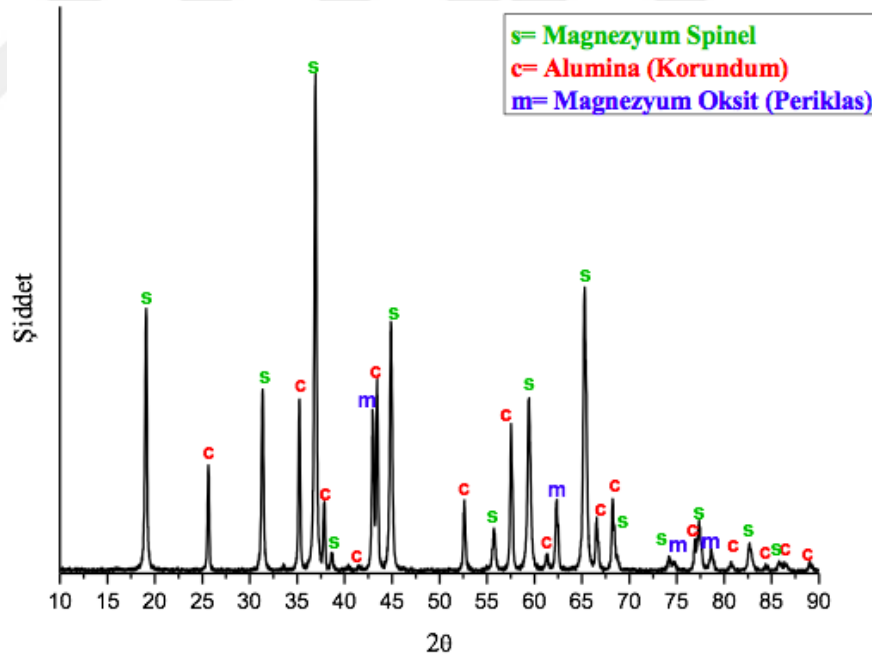
Şekil 4.1’de Bölüm 3.1.1’de bahsedilen yöntem ve hammaddelerle hazırlanan  $MgAl_2O_4$  trane kompleksinin etanol içerisinde dağıtıldıktan sonra reaktöre beslenmesi sonucu elde edilen toza ait XRD deseni yer almaktadır. Elde edilen tozun XRD deseninde magnezyum oksit (periklas) ana faz olarak gözükmemektedir. Ana faz ile alüminanın geçiş fazları  $\alpha$ - ve  $\gamma$ -alümina ve miktarca daha düşük  $MgAl_2O_4$  görülmektedir. Deneysel bölümde bahsedilen farklı besleme ve akış hızı aralıklarında gerçekleştirilen sentez koşullarında da faz kompozisyonunda kayda değer bir değişiklik elde edilememiştir.



Şekil 4.1.  $MgAl_2O_4$  trane kompleksinin etanol içerisinde dağıtıldıktan sonra reaktöre beslenmesi sonucu elde edilen toza ait XRD deseni

Şekil 4.1’de görülmekte olan XRD deseni, spinel fazının oluşumu için gerekli sıcaklığa ulaşıldığını göstermektedir. Ancak, magnezyum oksit ve alüminanın geçiş fazlarının birlikte bulunması, reaksiyonun tamamlanması için yeterli sürenin bulunmadığını veya reaktör alevinde geniş bir sıcaklık gradyanının olduğunu belirtiyor olabilir. Bununla birlikte, kalıntı fazların varlığı, hazırlanan  $MgAl_2O_4$  trane kompleksinde çözünmemiş iri oksit ve hidroksitlerin kalmış olduğuna da işaret ediyor olabilir. Bahsi geçen ihtimallerden hangisinin daha belirleyici olduğunu saptamak amacıyla  $MgAl_2O_4$  trane

kompleksi, sıcaklık gradyanının ASP reaktörüne göre çok daha az olduğu, reaksiyona tanınan sürenin ise kontrol edilebildiği tüp fırında 1200 °C’de 2 saat süreyle kalsine edilmiştir. Şekil 4.2’de  $MgAl_2O_4$  trane kompleksinin kalsinasyonu sonrası elde edilen tozlara ait XRD deseni verilmiştir. Kalsinasyon sonrası spinel fazının ana faz olarak yer alması tanınan sürenin daha fazla magnezyum oksit ve alümina reaksiyonunu sağladığını göstermektedir. Spinel ana fazıyla birlikte reaksiyona girmemiş magnezyum oksit ve  $\alpha$ -alümina fazları da XRD deseninde mevcut bulunmaktadır. Kalıntı fazların birlikte bulunuyor olması stokiyometrik bir hesap hatası olmadığını göstermektedir. 1200 °C’de 2 saat sürede spinel fazına dönüşümünü tamamlayamayan kalıntı fazların, ASP reaktöründe milisaniyeler içerisinde gerçekleşen reaksiyonla spinel fazına ulaşmaları beklenemez. Elde edilen sonuçlar, faz saflığının yakalanamadığı sentez koşullarının sıcaklık gradyanı veya reaksiyon süresiyle alakası olmadığını, başlangıç kimyasalında çözünmemiş partiküllerin mevcut olduğunu işaret etmektedir.



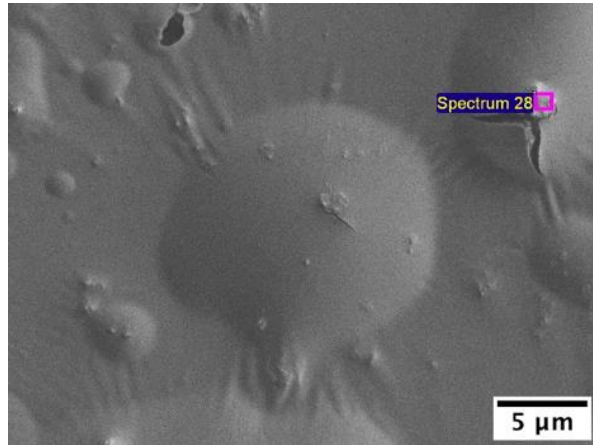
Şekil 4.2.  $MgAl_2O_4$  trane kompleksinin 1200 °C’de 2 saat süreyle kalsinasyonu sonrası elde edilen toza ait XRD deseni

Literatürde, hazırlanan süspansiyonun proses sırasında oksit/hidroksitlerin çözünmesine bağlı olarak berraklaştığından bahsedilmektedir [42, 72, 74]. Şekil 4.3’te

hazırlanan  $MgAl_2O_4$  trane kompleksine ait görüntü yer almaktadır. Çözünmenin ve dolayısıyla reaksiyonun tamamlanmadığı Tyndall etkisine (ışığın süspansiyon içerisindeki partiküllerden saçılması) bağlı olarak anlaşılmaktadır. Elde edilen  $MgAl_2O_4$  trane kompleksi kurutulduktan sonra yapılan SEM ve enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (Energy Dispersive X-ray Spectrescopy, EDX) analizi, sırasıyla Şekil 4.4 ve Tablo 4.1’de gösterilmektedir.  $MgAl_2O_4$  trane kompleksinden yapılan kimyasal analizler çözünmeden kalan partiküllerin başlangıç tozları olduğunu kanıtlamaktadır.



**Şekil 4.3.**  $MgO$  ve  $Al(OH)_3$  başlangıç hammaddeleri kullanılarak elde edilen  $MgAl_2O_4$  trane kompleksi



**Şekil 4.4.** Kurutulmuş  $MgAl_2O_4$  trane kompleksinin SEM görüntüsü

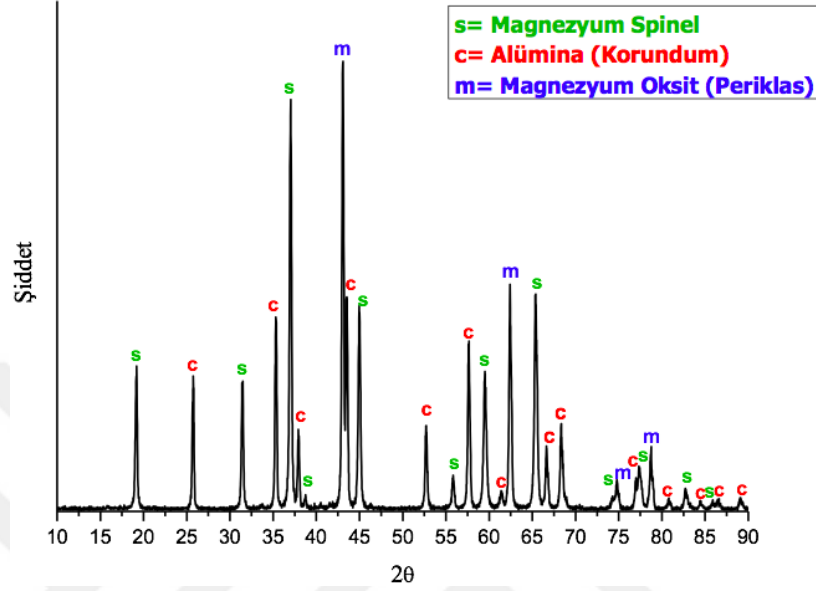
**Tablo 4.1.** Kurutulmuş  $MgAl_2O_4$  trane kompleksindeki çözünmemiş partikülden alınan EDX analizi

Element	%Ağırlık	%Atomik
O	42,42	52,81
Mg	57,58	47,19

Elde edilen sonuçlar ışığında kalıntı fazların  $MgAl_2O_4$  trane kompleksi içerisindeki çözünmemiş iri partiküllerden kaynaklandığı belirtilmişti. Ancak bu sonuçlar, ASP sırasında elde edilen magnezyum spinel fazının, başlangıç hammaddelerinin çözünerek TEA'e bağlanması sonucu oluşturdukları  $MgAl_2O_4$  trane kompleksinden mi yoksa bağlanmayan ince oksit ve hidroksitlerden mi kaynaklandığına cevap vermemektedir. TEA, etilen glikol ve oksit ve/veya hidroksitlerden elde edilen "trane" komplekslerinden gerek kalsinasyon gerekse alev piroliz yöntemiyle toz sentezinin gerçekleştirildiği birçok çalışma mevcuttur. Fakat, elde edilen "trane" komplekslerinde oksit ve/veya hidroksitlerin hangi mekanizmayla çözünerek TEA'e bağlandığını açıklayan bir çalışma bilindiği kadarıyla bulunmamaktadır. Magnezyum spinel sentezi için çalışma kapsamında kullanılan  $MgAl_2O_4$  trane kompleksinin hazırlanmasında kullanılan magnezyum oksit gibi yüksek bağ mukavemetine sahip (ergime sıcaklığı 2852 °C) bir oksit TEA-etilen glikol sistemi içerisinde hangi mekanizma ile ne verimde çözünebilir? Literatürde yer alan çalışmalarda kristalin yapıdaki kararlı oksitlerin TEA-etilen glikol sistemindeki çözünürlüklerine dair herhangi bir bulgu paylaşılmamıştır. Ancak, Bickmore [76], TEA-etilen glikol sisteminde  $TiO_2$  sentezledikleri çalışmalarında, "trane" kompleksini oksit ile hazırladıklarında %30 civarında verim aldıklarını belirtmişlerdir. Başlangıç hammaddesinin reaktifliğinin kohezif enerjisiyle ölçülmesi gerektiğini ve dolayısıyla amorf yapıdaki hammaddelerin kristalin olanlardan daha hızlı reaksiyona girmeleri gerektiğini belirtmişlerdir.

TEA'nın  $MgAl_2O_4$  trane kompleksi sentezinde etkisini görmek için TEA, başlangıç kimyasalı sentez sürecinden çıkartılmıştır. Şekil 4.5'te sentezlenen başlangıç kimyasalından kalsinasyon (1200 °C'de 2 saat) sonrası elde edilen toza ait XRD deseni bulunmaktadır. TEA sistemden çıkartıldığında ana fazın magnezyum oksit olduğu, magnezyum spinel fazının ise belirgin bir miktarda azaldığı gözlenmektedir. Dolayısıyla, magnezyum spinel oluşumunda TEA'ya bağlanan iyonların ince oksitlerden daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak oksit ve hidroksitlerin tamamının çözünerek

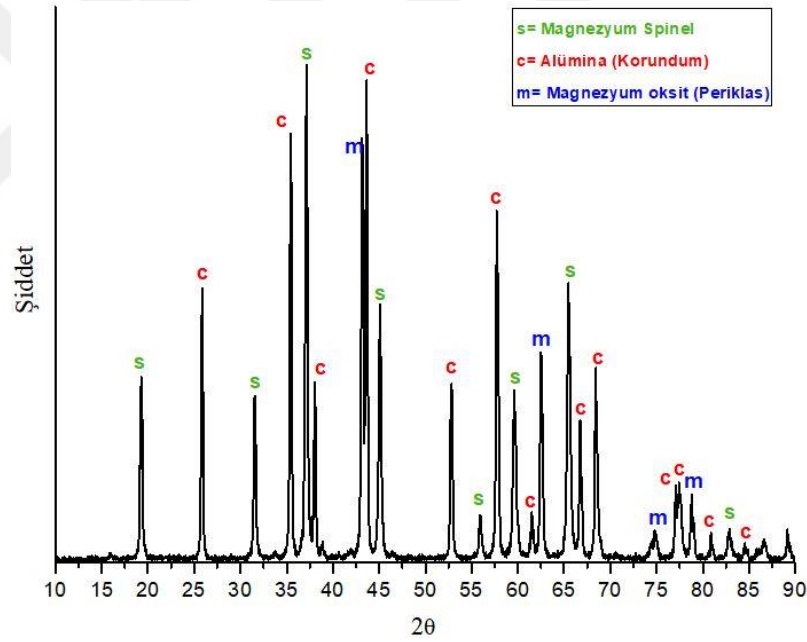
TEA'ye bağlanıp “trane” kompleksi oluşturmalarının kimyasal süreç ve dolayısıyla faz saflığı eldesi açısından kilit nokta olduğu söylenebilir.



Şekil 4.5. TEA kimyasalı sistemden çıkarılarak elde edilen başlangıç kimyasalının 1200 °C'de 2 saat sürede kalsinasyonu sonrası elde edilen toza ait XRD deseni

Başlangıç kimyasalında çözünmeden kalan oksit ve hidroksitlerin tamamının çözünüp TEA'ya bağlanması için partikül boyutlarının inceltmesi denenebilir. Mevcut olan başlangıç oksit ve hidroksitlerin (lazer kırınımı ile ölçülen MgO için  $d_{50}$  değeri yaklaşık olarak 2.2  $\mu\text{m}$ ) daha ince partikül boyutuna sahip olanlarıyla değiştirilmesi birim maliyeti arttıracığından bu yol tercih edilmemiştir. Magnezyum spinel toz sentezinde yüksek saflık hedeflendiği için atritör değirmen gibi bir sistem ile partiküllerin öğütülerek boyutlarının azaltılması yoluna da gidilmemiştir. Çözünme miktarını arttırmak için çözelti konsantrasyonunun azaltılması veya sıcaklığın ve proses süresinin arttırılması gibi farklı yöntemler de denenebilir. Proses sıcaklığının yükseltilmesi çözünürlüğü artırma yolunda denenen ilk seçenek olmuştur. Bu denemelerde proses sıcaklığında 240 °C'ye kadar çıkılıp soğutucu etkisi olan azot gaz akış hızı yavaşlatılmış, ancak aynı koşullarda kalsinasyon sonrası elde edilen tozun XRD deseninde Şekil 4.2'den farklı bir sonuç elde edilememiştir. Proses, etilen glikolün ve yan ürün suyun sistemden uzaklaşması ile sonlandırıldığı için süre uzatımında etilen glikol miktarını artırma yoluna gidilmiştir. Şekil 4.6'da etilen glikol miktarı 2 katına çıkarılarak hazırlanan  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  trane

kompleksinin kalsinasyonu sonrasında ait XRD deseni görülmektedir. Kalıntı fazlar desende de görüleceği üzere elimine edilememiştir (spinel ve alümina oranındaki değişikliklerle ilgili bir yorum yapılamamıştır). Ancak, çözünmeye vakit tanınması amacıyla etilen glikol miktarının 2 kata kadar artırıldığı deneyler dahi proses süresini %25'ten daha fazla uzatamamıştır. Çözünme kinetiğinin yine çözeltide kalan çözünele bağlı olduğu bir sistemde, proses süresinin çözünme üzerindeki etkisini gözlemleyebilmek, ancak sürenin belirgin bir şekilde artırıldığı sistemlerde mümkündür. Proses süresinin belirgin miktarlarda artırılması ise harcanan azot ve etilen glikol miktarını arttıracığından uç değerlerde deneme yapılmamıştır. Kalıntı fazın azaltılması yolunda doygunluk miktarını ayarlamak üzere TEA ve etilen glikol miktarı sabit tutularak çözünen miktarının azaltıldığı deneylerde de belirgin bir sonuç alınamamıştır.

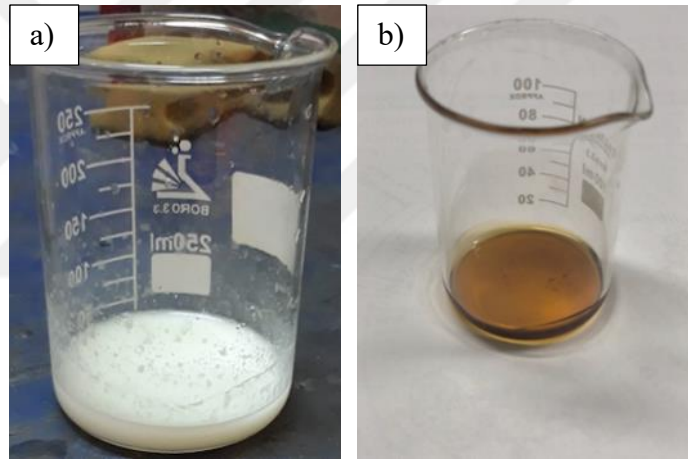


**Şekil 4.6.** Etilen glikol miktarı 2 katına çıkarılarak elde edilen  $MgAl_2O_4$  trane kompleksinin  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat sürede kalsinasyonu sonrası elde edilen toza ait XRD deseni

Buraya kadar yapılan çalışmalarda, sadece iyonların TEA'ya bağlanarak oluşturdukları trane komplekslerinin ya da başlangıç kimyasalında çözünmeden kalan ultra ince oksit/hidroksitlerin ASP reaktöründe spinel oluşumunu sağladıkları sonucuna varılmıştır. Varılan bu sonuç neticesinde, kullanılan koşullar, ASP'nde sentezin difüzyon kontrollü bir proses olduğunu önermektedir. Dolayısıyla, kullanılan sentez koşullarında

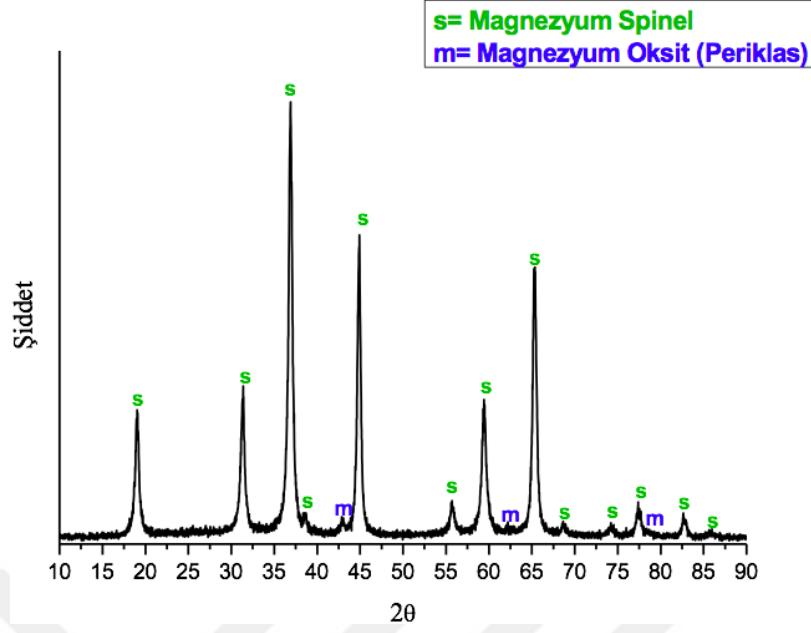
faz saflığını yakalamanın difüzyon yolunun kısaltılmasıyla mümkün olacağı öngörülmüştür. Difüzyon yolunu kısaltmanın yönteminin de iyonları TEA gibi kısa zincirli bir moleküle bağlayabilmekten geçer. Bunu gerçekleştirmekse başlangıç kimyasalı hazırlığında kullanılan oksit ve hidroksitlerin TEA-etilen glikol sistemi içerisinde tamamen çözünmesiyle mümkündür.

Bölüm 3.1.2’de bahsedilen nitratlardan ters birlikte çöktürme metodu ile elde edilen jel yapıların kararlılıkları oksitlere kıyasla çok daha düşük ve çözünme kinetikleri ince yapıları ile daha yüksektir. Elde edilen jeller ile hazırlanan  $MgAl_2O_4$  trane kompleksi ile Bölüm 3.1.1’deki yolla elde edilen başlangıç kimyasalı Şekil 4.7’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



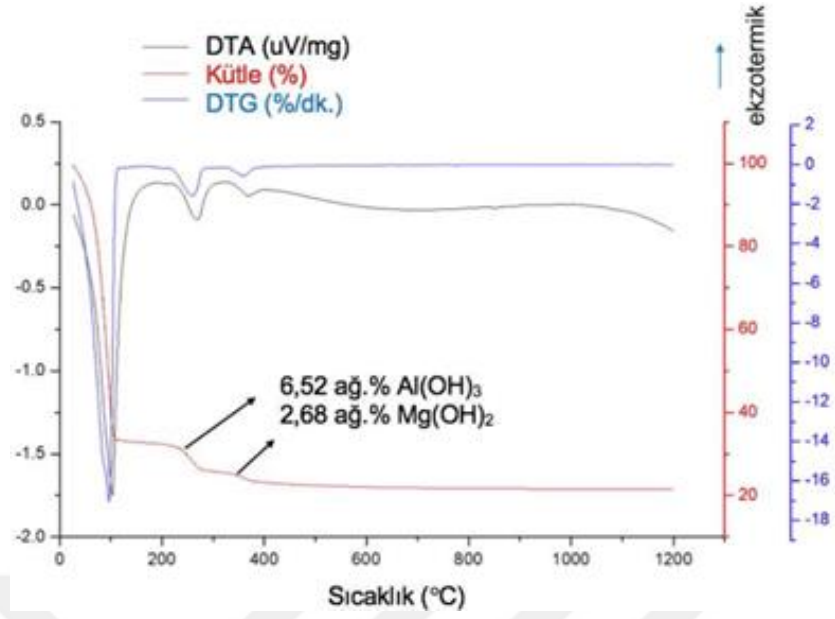
Şekil 4.7. a)  $MgO$  ve  $AlOH_3$  tozları ile b) Jel ile hazırlanan  $MgAl_2O_4$  trane kompleksi.

Şekil 4.7’de resimlerde görüldüğü üzere jel ile hazırlanan  $MgAl_2O_4$  trane kompleksinde çözünmeyen partikül kalmadığına veya çözünmenin ve reaksiyonun tamamlandığına işaret eden nispeten berrak, sarımsı, viskoz ve polimerik yapı elde edilmiştir. Elde edilen  $MgAl_2O_4$  trane kompleksi hacimce %10 olacak şekilde etanol içerisinde dağıtılarak alev piroliz reaktörüne beslenmiştir. Elde edilen toza ait XRD analizi Şekil 4.8’de gösterilmektedir. Desende de görüleceği üzere ana faz magnezyum spinel ile düşük miktarda magnezyum oksit bulunmaktadır.

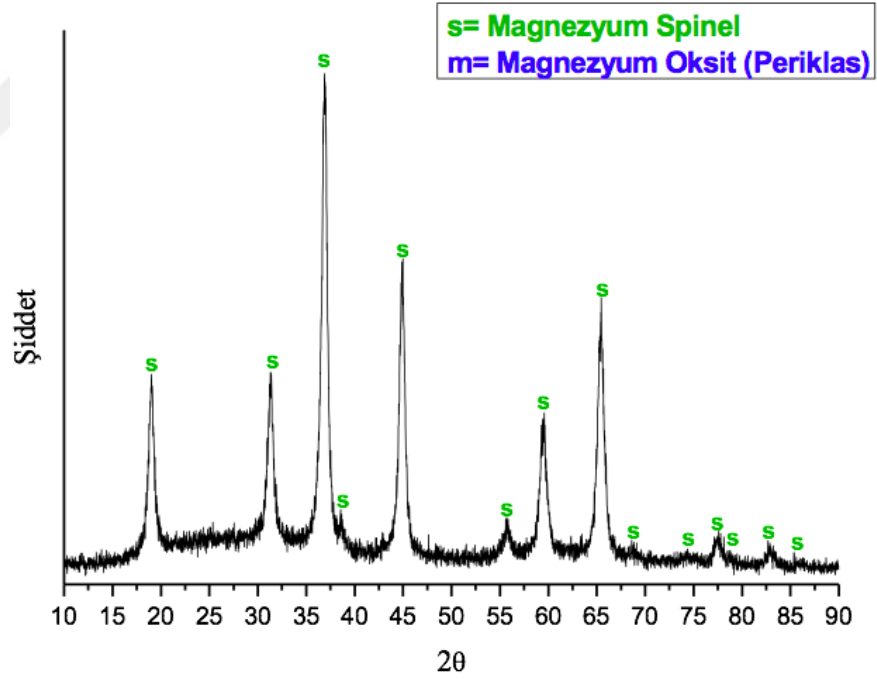


**Şekil 4.8.** Jellerden üretilen  $MgAl_2O_4$  trane kompleksinden alev pirolizi sentezi sonucu elde edilen tozlara ait XRD deseni

Kalıntı faz magnezyum oksitin, ters birlikte çöktürmeyle elde edilen jellerin hazırlığında yapılan stokiyometrik bir hesaplama hatasıyla mı yoksa deneysel süreçle mi alakalı olduğunu belirlemek amacıyla jellere termo-gravimetrik ve differansiyel termal analizi (TG-DTA) yapılmıştır. Şekil 4.9’da görülmekte olana TG-DTA analizinde ikinci ve üçüncü ağırlık kayıpları sırasıyla  $Al(OH)_3$  ve  $Mg(OH)_2$ ’e aittir. Stokiyometrik  $MgAl_2O_4$  eldesi için alüminyum ve magnezyum hidroksitlerde kimyasal su kaybı oranının 3:1 olması gerekmektedir. Ancak, hidroksitlerdeki ağırlık kayıpları ( $Al(OH)_3$  için %6.52,  $Mg(OH)_2$  içinse %2.68) üzerinden gerekli hesaplamalar yapıldığında yaklaşık olarak %19 oranında  $Al^{+3}$  iyon kaynağının eksik olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu sonuçlar göz önüne alınarak jel hazırlığında magnezyum nitrat miktarı azaltılmış ve  $MgAl_2O_4$  trane kompleksi hazırlanmıştır. Şekil 4.10’da  $MgAl_2O_4$  trane kompleksi ASP’ne beslendikten sonra elde edilen tozlara ait XRD analizi sunulmuştur. XRD deseninde görüleceği üzere faz saflığı elde edilmiştir.



Şekil 4.9. Hazırlanan jellere ait TG-DTA analizi



Şekil 4.10. Stokiyometrik düzeltme sonrası çöktürülen jellere hazırlanan  $MgAl_2O_4$  trane kompleksinin ASP reaktörüne beslenmesi sonrası elde edilen tozlara ait XRD deseni

Buraya kadar rapor edilen sonuçların, literatürde tarif edilen Laine [72] metodolojisi ile çelişmediğini, ilgili metodolojinin de doğru hammadde kullanımı ile sonuca gideceğini vurgulamak gerekmektedir. Bölüm 3.1.1’de bahsi geçen başlangıç

hammadeleri kullanılarak standart Laine [72] prosedürü ile hazırlanan  $MgAl_2O_4$  trane kompleksi filtre edildiğinde de faz saflığına ulaşılmaktadır. Dolayısıyla, bu sonuç, çok ince oksitler kullanıldığında Laine prosedürünün işe yarayacağını göstermektedir. Her ne kadar faz saflığına ulaşılsa da filtreleme işlemi ek bir basamak getirerek proses süresini uzatmakta ve zorlaştırmaktadır. Aynı zamanda ürün eldesini ciddi miktarda azaltarak maliyeti arttırmaktadır.

Jel sistemi ile elde edilen  $MgAl_2O_4$  trane kompleksinden faz saflığının yakalanması sonrası, değişen reaktör ve başlangıç çözeltisi parametrelerine karşı partikül boyut kontrolü çalışmaları yapılmıştır. 100 nanometrenin altında yüksek yüzey alanına sahip partiküllerin prosesi, aglomere olma eğilimlerinden dolayı oldukça zordur [93]. Buna bağlı olarak, bu çalışmada ASP ile sentezlenen tozlarda maksimum partikül boyutuna ulaşmak hedeflenmişti. Partikül boyut kontrolü bölümünde bahsedildiği üzere alev sıcaklığını ve alev boyutunu (dolayısıyla alevde kalış süresini) yükseltecek her parametre çoğunlukla partikül boyutunu arttırmaktadır. Tablo 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6’de sabit parametrelere karşı sırasıyla değişen, dağıtıcı gaz ( $O_2$ ) besleme hızının, başlangıç çözeltisi besleme hızının, konsantrasyonun, nozül pozisyonunun ve perdeleyici gaz ( $O_2$ ) besleme hızının partikül boyutu ve alev boyu üzerindeki etkisi sunulmaktadır. Alev boyu dolayısıyla alevde kalış süresi de partikül boyutunu etkileyeceğinden Şekil 4.11’de değişen süreç parametrelerine karşı farklı alev boylarına ait görüntüler de yer verilmiştir.

**Tablo 4.2.** Sabit parametrelerde değişen dağıtıcı gaz ( $O_2$ ) besleme hızının partikül boyutu ve alev boyu üzerindeki etkisi

Dağıtıcı gaz ( $O_2$ ) besleme hızı (L/dk.)	Partikül Boyutu (nm)	Alev Boyu (cm)
6	13	14
8	14	18
10	13	13

**Tablo 4.3.** Sabit parametrelerde değişen başlangıç kimyasal besleme hızının partikül boyutu ve alev boyu üzerindeki etkisi

Başlangıç kimyasal besleme hızı (ml/dk.)	Partikül Boyutu (nm)	Alev Boyu (cm)
5	15	15
8	13	19
12	17	21

**Tablo 4.4.** Sabit parametrelerde değişen konsantrasyonun partikül boyutu ve alev boyu üzerindeki etkisi

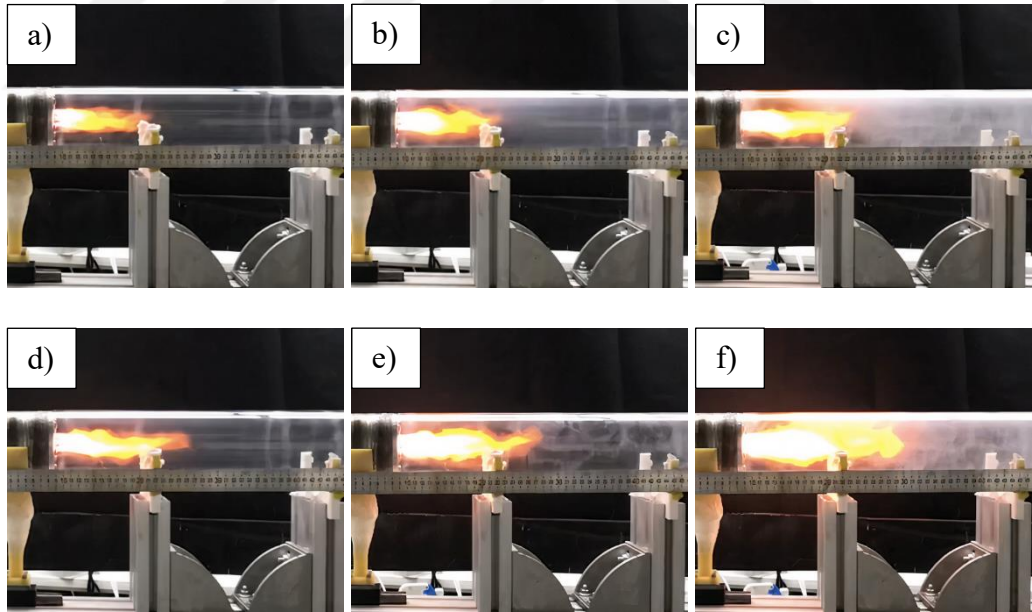
Konsantrasyon (M)	Partikül Boyutu (nm)	Alev Boyu (cm)
10	13	14
20	14	17

**Tablo 4.5.** Sabit parametrelerde değişen nozül pozisyonunun partikül boyutu ve alev boyu üzerindeki etkisi

Nozül pozisyon etkisi (mm)	Partikül Boyutu (nm)	Alev Boyu (cm)
8	12	13
12	13	15

**Tablo 4.6.** Sabit parametrelerde değişen perdeleyici gaz( $O_2$ ) besleme hızının partikül boyutu ve alev boyu üzerindeki etkisi

Perdeleyici gaz ( $O_2$ ) besleme hızı (L/dk.)	Partikül Boyutu (nm)	Alev Boyu (cm)
0	14	13
10	11	13



**Şekil 4.11.** Değişen süreç parametrelerine karşı elde edilen a) 13, b) 14, c) 15 d) 18, e) 19 ve f) 21 cm boyundaki alev görüntüleri

Literatür özetinin partikül boyut kontrolü ile ilgili olan kısmında artan konsantrasyonun yüksek sıcaklıkta alevde kalış süresini, partikül çarpışma frekansını, dolayısıyla partikül boyutunu arttırdığından bahsedilmiştir. Artan konsantrasyonla birlikte

alev boyutunun (14'ten 17 santimetreye) partikül boyutuyla (13'ten 14 nanometreye) paralel olarak arttığı çizelgede görülmektedir. Aynı şekilde nozülden çıkan başlangıç çözeltisi spreyinin daraltıldığı, dolayısıyla daha uzağa iletilmesi sağlanarak yanma işleminin daha uzun boyutta sağlandığı (alev boyutunun yükseldiği) durumlarda da hem alev boyutu (13'ten 15 santimetreye) hem de partikül boyutu (12'den 13 nanometreye) yükselmiştir.

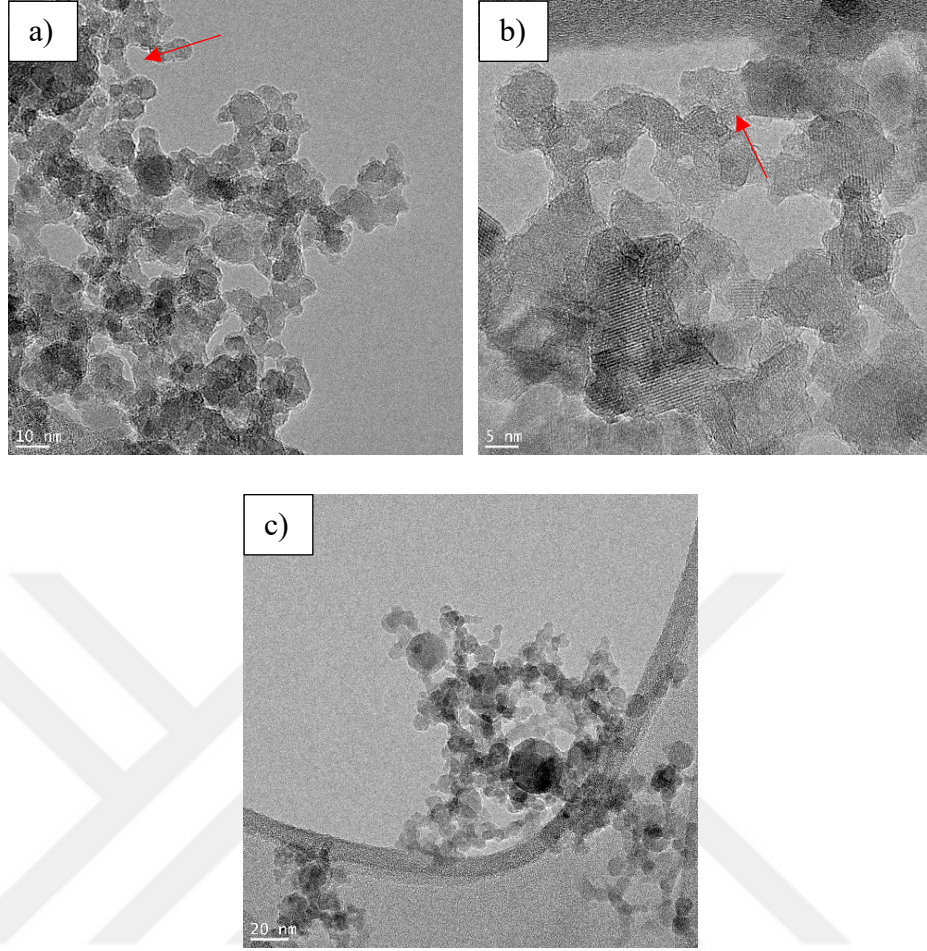
ASP sentezi sırasında yanma işleminin tamamlanması (kullanılan başlangıç çözeltisindeki organiklerin tamamen uzaklaştırılarak nihai oksite dönüşümün tamamlanması) için pilot alevi etrafından beslenen perdeleyici O<sub>2</sub> gazı [94] partikül boyutunu düşürmüştür. Partikül boyutundaki düşüş, alevi seyrelten perdeleyici gazın partiküllerin çarpışma frekansını azaltmasıyla [94] ilişkili olabilir.

Dağıtıcı gaz akış hızının yükseltilmesinin, başlangıç kimyasalı ve yanıcı-yakıcı gaz karışım hızını arttırdığı, yanma işleminin daha çabuk gerçekleştirdiği, dolayısıyla alev boyutunu küçülttüğünden literatür kısmında bahsedilmiştir. Bununla birlikte artan dağıtıcı gaz akış hızının alevin soğumasını hızlandırdığı da belirtilmiştir. Ancak, dağıtıcı gaz akış hızı 6 L/dakikadan 8 L/dakikaya çıktığında alev boyutu ve partikül boyutu artmıştır. Dağıtıcı gaz akış hızının artırılmasının 2 farklı etkiye sahip olduğundan da literatür özeti kısmında bahsedilmiştir. Artan dağıtıcı gaz akış hızı, alev boyutunu küçültmesine rağmen reaktör içerisindeki partikül oluşumunu hızlandırarak çekirdeklenme sonrası sıcak bölgede kalış süresini uzatır [58]. Dolayısıyla, büyüme için gerekli süre uzatılarak yüksek partikül boyutu elde edilebilmektedir [58]. Bu çalışmada ise 8 L/dakikaya arttırılan dağıtıcı gaz akış hızı ile alev boyutu da yükselmiştir. Dolayısıyla, artan partikül boyutu erken çekirdeklenmeye bağlı olarak artan alevde kalış süresi ile değil doğrudan uzayan alev boyutu ile ilişkilendirilmiştir. Dağıtıcı gaz akış hızı 8 L/dakikadan 10 L/dakikaya yükseltildiğinde en düşük alev boyutu elde edilmiş, ama partikül boyutunda önemli bir düşüş yaşanmamıştır.

Başlangıç kimyasalı besleme hızındaki artış alev boyutunu kademeli olarak yükseltmiştir. Ancak aynı eğilim partikül boyutunda gözlenmemiştir. Besleme hızı 5 mL/dakikadan 8 mL/dakikaya yükseltildiğinde 15 nanometreden 13 nanometreye düşen partikül boyutu, 10 mL/dakikaya çıkıldığında 17 nanometreye yükselmiştir. Artan besleme hızıyla düşen partikül boyutu reaktör içerisindeki akışın laminer olmamasıyla ilişkili olabilir. Bununla birlikte partikül boyutunun hesaplandığı Scherrer denklemi,

üzerinden ölçüm alınacak pikin yarı yükseklikteki tam genişliğini esas alır. Pik genişliği partikül boyutu ve cihaz kaynaklıdır. Ancak sentezlenen partikülde mevcut olabilecek homojen olmayan gerinimler ve kristal kafes hataları da pik genişlemesiyle birlikte pik asimetrisine katkıda bulunabilir [92]. Dolayısıyla, ölçümlerin bahsi geçen durumlardan etkilenebilmesi ihtimal dahilindedir.

ASP sentezinde kullanılan peristaltik pompanın yüksek başlangıç kimyasalı besleme hızlarında kararsızlaşmasından dolayı çok yüksek değerlere çıkılamamıştır. Reaktör içerisinde ideal aerosol oluşumu için başlangıç kimyasalı besleme hızı, dağıtıcı gaz akış hızıyla orantılı bir biçimde kullanılmalıdır. Buna bağlı olarak dağıtıcı gaz akış hızında da yüksek değerlere çıkılamamıştır. Dolayısıyla, birincil partikül boyutlarında istenilen artış yakalanamamıştır. En yüksek partikül boyutu yaklaşık olarak 17 nanometre, aglomere boyutu ise 180 nanometre olarak ölçülmüştür (elektroforetik harekete dayalı Zetasizer ölçümü). Şekil 4.12’de 10L/dakika dağıtıcı gaz besleme hızı ve 5 mL/dakika başlangıç kimyasalı besleme hızı koşullarında sentezlenen  $MgAl_2O_4$  partiküllerine ait aydınlık alan TEM görüntüleri sunulmuştur. Görüntülerdeki ince partiküllerin 10-15 nanometre aralığındaki boyutlarının Scherrer denklemiyle ölçülen partikül boyutlarını destekler nitelikte olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.12’de 10-15 nanometre boyutundaki partiküllerle birlikte 20-30 nanometre boyutlarında küresel partiküllerin de mevcut bulunduğu görülmektedir. Literatür özetinde bahsedildiği üzere tüm sürecin milisaniyeler içerisinde tamamlandığı ASP tekniği düşük agregalı tozların sentezine imkân sağlar. Ancak belirli partiküllerde boyun oluşumu net bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.12 a ve b’de oklarla işaretlenmiştir). Her ne kadar ASP’nde proses süresi oldukça düşük olsa da yüksek aktiviteye sahip tozlarda (çalışmada elde edilen 10 nanometre civarındaki tozlar gibi) düşük miktarda agrega oluşumu normal kabul edilebilir.



**Şekil 4.12.** a), b) ve c) 10 L/dk. dağıtıcı gaz besleme hızı ve 5 ml/dk. başlangıç kimyasalı besleme hızı koşullarında sentezlenen  $MgAl_2O_4$  partiküllerine ait aydınlık alan TEM görüntüleri

Çalışma sonucunda elde edilen tozlar basınçlı sinterleme tekniğiyle görünür spektrumda yüksek optik geçirim sağlayacak yoğunluğa sinterlenmiştir (sentezlenen toz miktarının düşük olması sebebiyle numune dolgu toz kullanılarak şekillendirilebilmiştir). Numune üzerinde optik geçirim analizleri yapılamamasına rağmen, elde edilen şeffaflık Şekil 4.13'te sunulan fotoğraf ile kısmen değerlendirilebilir. Şekillendirme sonrası 5-6 mm<sup>2</sup> kesit alana sahip numunenin düşük boyutlu yazı üzerinde fotoğrafı çekilmiştir.



**Şekil 4.13.** ASP yöntemi ile sentezlenmiş tozlardan üretilen şeffaf  $MgAl_2O_4$  seramiğe ait görüntü

#### **4.2. Çekirdek-Kabuk Yapıda $MgAl_2O_4$ Kompozit Tozlarının Sentezi**

Her ne kadar kaplama çalışmalarının alüminyum klorürün ergime noktası altında ( $192\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) yapılması planlansa da yağ banyosu sıcaklığının ergime noktasının üzerine çıktığı denemelerde (20 dakikaya varan deney sürelerinde) dahi gaz yıkama şişesinde önemli miktarda katı alüminyum klorür kaldığı gözlenmiştir. Bu gözlem, gaz yıkama şişesinin ve içindeki alüminyum klorürün düşük paketlenmesinin sağlamış olduğu izolasyonun, sistem içerisindeki sıcaklığın ergime noktasına ulaşmasını engellediğini işaret etmektedir. Dolayısıyla yağ banyosu sıcaklığı uç nokta olan  $205\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar yükseltilmiştir. Tablo 4.7'de aynı süre (10 dk.) ve torus halka-nozül arası mesafede (40 cm.) sabit azot besleme hızında (15 L/dk.) yağ banyosu sıcaklığının alüminyum klorür kayıp miktarı üzerindeki etkisi görülmektedir. Sabit azot besleme hızında yükselen yağ banyosu sıcaklığı buharlaşma hızını, dolayısıyla alüminyum klorür kayıp miktarını arttırmıştır. Bununla birlikte, sabit azot besleme hızında  $205\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilen tekrarlı deneylerde kaydedilen kayıp miktarları (1,65-1,75 gr. aralığında) birbirlerine oldukça yakındır.

**Tablo 4.7.** Sabit azot besleme hızında (15L/dk.) farklı yağ banyosu sıcaklıklarında gerçekleşen alüminyum klorür kayıp miktarları

N <sub>2</sub> besleme hızı (L/dk.)	Yağ banyosu sıcaklığı (°C)	AlCl <sub>3</sub> kayıp (gr.)
15	130	0,1
15	155	0,25
15	180	0,69
15	205	1,75

Tablo 4.8’de aynı süre (10 dk.) ve torus halka-nozül arası mesafede (40 cm.) sabit yağ banyosu sıcaklığında (205 °C) değişken azot besleme hızlarının alüminyum klorür kayıp miktarı üzerindeki etkisi sunulmuştur. Görüldüğü gibi sabit yağ banyosu sıcaklığında alüminyum klorür kaybı azot besleme hızına bağlı olarak artmaktadır. Yukarıda bahsedildiği üzere sabit azot besleme hızında 205 °C’de yapılan tekrarlı deneylerde yine tutarlı alüminyum klorür kayıpları kaydedilmiştir. Ancak, farklı besleme hızlarında yapılan tekrarlı deneylerde bu rejimin takip edilmediği durumlar da gözlenmiştir. Bu eğilimde gözlemlenen değişiklik reaktör içerisindeki akışın laminer olmaması ile açıklanabilir.

**Tablo 4.8.** Sabit yağ banyosu sıcaklığında (205 °C) farklı azot besleme hızlarında gerçekleşen alüminyum klorür kayıp miktarları

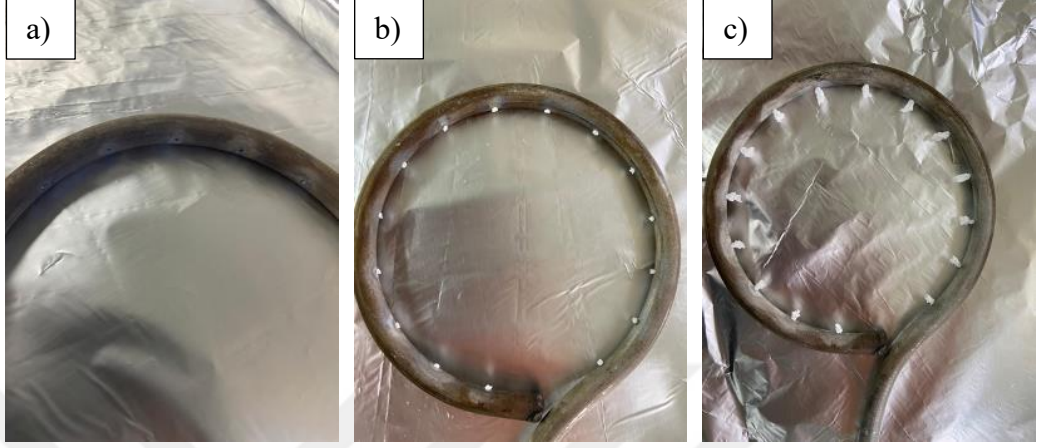
Yağ banyosu sıcaklığı (°C)	N <sub>2</sub> besleme hızı (L/dk.)	AlCl <sub>3</sub> kayıp (gr.)
205	5	0,94
205	10	1,59
205	15	1,75
205	20	1,95

Birbirine yakın atomik numaraları nedeni ile magnezyum ve alüminyum elementlerinden oluşacak çekirdek ve kaplama oksitlerinin, özellikle nanometre mertebesindeki ince kaplamalarda karşıtlık vermesi ve TEM analizlerinde tespit edilmeleri oldukça güçtür. Dolayısıyla kaplama çalışmalarında alüminyum klorür kaybının en yüksek olduğu besleme koşulları tercih edilmiştir. Bununla birlikte, sentezlenen tozlardan (ortalama 15 nanometre boyutundaki) daha analiz edilebilir kaplama kalınlığı sağlanması sebebiyle kaplama çalışmalarına ilk olarak 50 nanometre boyutundaki ticari spinel tozları beslenerek başlanmıştır. Elde edilen sonuçlar göz önüne

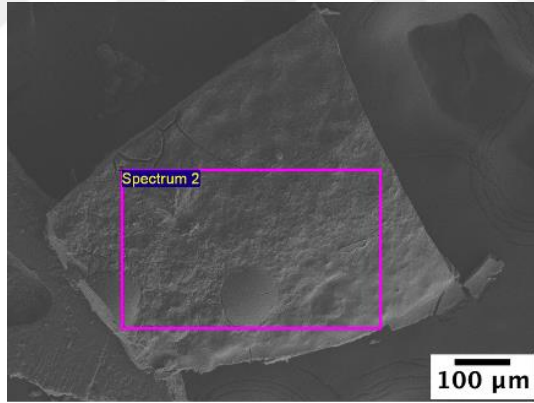
alındığında en yüksek alüminyum klorür kaybı hem gaz yıkama şişesi ölçümleri hem de torus deliklerindeki çökelti (oluşan çökeltiye dair ayrıntılardan aşağıdaki kısımlarda bahsedilecektir) gözlemlendiğinde 205 °C’de gerçekleşmektedir. Ancak hem alevli hem de alevsiz ortamda gerçekleştirilen besleme koşullarında torus deliklerinde oluşan çökelti, sisteme beslenen buharın bir kısmının reaktör içine taşınmadan besleme kanalında ve torus çeperlerinde çekirdeklendiğine işaret etmektedir. Ağırlık kayıpları ölçümlerinde besleme kanalında ve torus çeperlerinde oluşan çökelti miktarının toplam kaybın yaklaşık olarak %25’ine denk geldiği belirlenmiştir. Bu gözleme göre alüminyum klorür kaybının tamamının reaktör içine taşınmayacağı söylenebilir. Dolayısıyla, en yüksek alüminyum klorür kaybının elde edildiği 205 °C besleme koşulları göz önüne alındığında (205 °C, 20 L/dk. azot besleme hızı) yaklaşık olarak 1,46 gr. (1,95 gr. kaybın %75’i) alüminyum klorür buharının taşındığı hesaplanmaktadır. Bununla birlikte sentezlenen çekirdek tozlarının yaklaşık olarak %70’inin torus aparatını geçebildiği elde edilen tozların ağırlığından hesaplanmıştır (torus halkası nozül arası mesafenin 13 cm. olduğu koşullar). Bu miktarın tamamının sistem içerisinde alüminaya dönüşerek sentezlenen spinel tozları (ortalama partikül boyutu 15 nm) üzerinde kaplandığı varsayımı yaklaşık olarak 1,7, ticari spinel tozlarında (ortalama partikül boyutu 50 nm) ise 5,5 nm kaplama kalınlığına tekabül etmektedir.

Bölüm 3.1’de bahsedildiği üzere kaplama çalışmalarına magnezyum spinel tozlarının sentezini sağlayacak başlangıç kimyasalları veya ticari tozlar beslenmeden başlanmıştır. Şekil 4.14 a, b ve c’de görüleceği üzere yanma prosesi gerçekleştirilmeden yapılan deneylerde torus delikleri çevresinde beyaz renkli çökelti gözlenmiş ve bu çökeltinin miktarı yağ banyosu sıcaklığıyla birlikte artmıştır. Gözlemlenen çökelti, alüminyum klorürün torus deliklerinden çıkarken genişlemesine bağlı olarak soğuması sonucu tekrar alüminyum klorür olarak çökmesiyle veya deliklerden çıkarken ortam nemiyle reaksiyona girerek alüminaya dönüşmesiyle ilişkili olabilir. Ancak, meydana gelen çökeltinin büyük bir miktarının 8 saatten kısa bir süre içerisinde harcanarak geride ince beyaz bir katman bırakması çökeltinin soğuma sonrası tekrar katı hale dönüşen alüminyum klorür olduğuna işaret etmektedir. Kısa sürede harcanmalarına bağlı olarak yeterli miktarda çökelti biriktirilememiş, XRD analizi yapılamamıştır. Şekil 4.15’te alevsiz ortamda torus deliklerinde biriken çökeltiye ait SEM görüntüsü ve Tablo 4.9’da ilgili EDX analizi yer almaktadır. Çökelti genelinden elde edilen elementer analizde

görülen klor piki, çökeltilerin soğuma sonrası tekrar katı hale dönüşen alüminyum klorüre ait olduğu yorumunu doğrular niteliktedir.



**Şekil 4.14.** Sabit azot besleme hızında a) 130 b) 155 ve c) 205 °C yağ banyosu sıcaklığında alevsiz besleme koşullarında torus deliklerinde gözlemlenen çökeltiye ait görüntüler

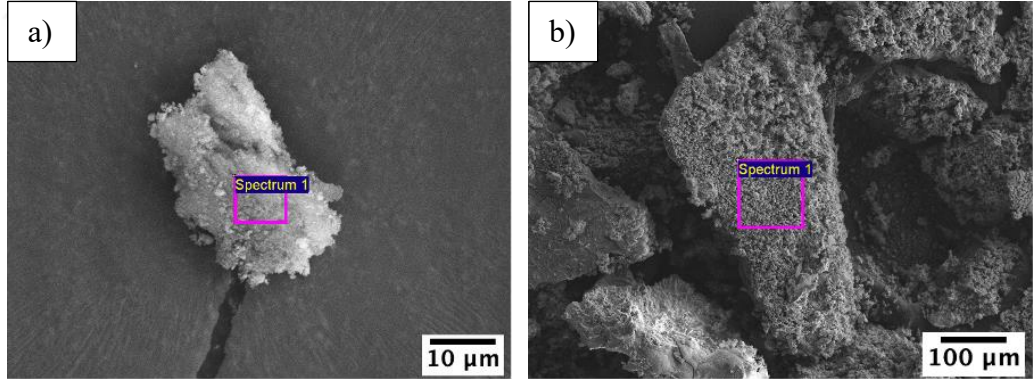


**Şekil 4.15.** Torus deliklerinde alevsiz ortamda biriken çökeltiye ait SEM görüntüsü

**Tablo 4.9.** Torus deliklerinde alevsiz ortamda biriken çökeltilere ait EDX analizleri

Element	%Ağırlık	%Atomik
O	46,52	63,03
Al	22,21	17,84
Cl	31,27	19,12

Reaktörde etanol alevi oluşturarak aynı besleme koşullarında gerçekleştirilen deneylerde de benzer çökelti elde edilmiştir. Ancak, etanol alevi altında elde edilen çökeltilerin zamanla harcanmadığı, daha kararlı oldukları gözlenmiştir. Alev ortamında çökelen kararlı yapı, alüminyum klorürün etanolün yanması sonucu oluşan su buharı ile reaksiyona girerek alüminyum oksite dönüştüğüne işaret etmektedir. Şekil 4.16 a ve b’de 205 °C yağ banyosu sıcaklığı, 15 L/dk. azot besleme hızında torus halka-nozül mesafelerinin sırasıyla 6,5 ve 40 cm. olduğu alevli besleme koşullarında elde edilen çökeltilere ait SEM görüntüleri ve Tablo 4.10 ve 4.11’de ilgili EDX analizleri sunulmuştur. Tablo 4.10 ve 4.11’de görüleceği üzere EDX analizi torus deliklerindeki çökeltinin alüminyum oksite ait olduğunu işaret ediyor olabilir. Torus halka-nozül mesafesinin azalmasıyla, diğer bir deyişle aleve yaklaşımla birlikte daha fazla alüminyum klorürün alüminyum oksite dönüşümünün gerçekleştiği söylenebilir. Gerek yükselen sıcaklık gerekse alüminyum klorür buharının yanma sonucu ortaya çıkan su buharı ile daha hızlı ve daha fazla miktarda buluşması artan dönüşüm miktarını açıklamaktadır.



**Şekil 4.16.** 205 °C yağ banyosu sıcaklığında 20 L/dk. azot besleme hızında torus halka-nozül mesafesinin a) 6,5 cm. b) 40 cm olduğu durumlarda torus deliklerinde oluşan çökeltilere ait SEM görüntüleri

**Tablo 4.10.** Yağ banyosu sıcaklığının 205 °C, azot besleme hızının 20 L/dk., torus halka-nozül mesafesinin 6,5 cm. olduğu alevli besleme koşullarında torus deliklerinde oluşan çökeltilere ait EDX analizi

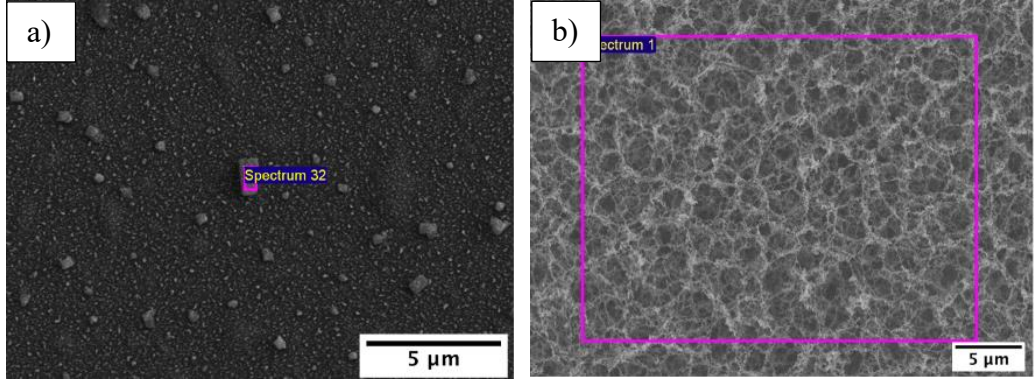
Element	%Ağırlık	%Atomik
O	48,61	61,94
Al	47,08	35,57
Cl	4,32	2,48

**Tablo 4.11.** Yağ banyosu sıcaklığının 205 °C, azot besleme hızının 20 L/dk., torus halka-nozül mesafesinin 40 cm. olduğu alevli besleme koşullarında torus deliklerinde oluşan çökeltilere ait EDX analizi

Element	%Ağırlık	%Atomik
O	44,17	59,16
Al	37,33	29,65
Cl	18,51	11,19

Şekil 4.17 a ve b’de torus halka-nozül arası mesafenin 40 cm. olduğu aynı besleme koşullarında buharlaştırılan alüminyum klorürün sırasıyla alevsiz ve alevli ortamda torus halkası arkasında lamel üzerinde çöktürüldüğü yapılara ait SEM görüntüleri ve Tablo 4.12 ve 4.13’te ilgili EDX analizleri yer almaktadır. Şekil 4.17 a’da alevsiz koşullarda çöktürülen partiküller lamel yüzeyinin dışında çekirdeklenip büyüyerek yüzeye taşınmış bir yapı sergilemektedirler. Tablo 4.12’de partiküller üzerinden yapılan EDX analizi cam lamel kompozisyonundan elementler gösterse de klor elementi partikülün alüminyum klorür olabileceğine işaret etmektedir. Alevsiz ortamda gerçekleştirilen besleme koşullarında ortamdaki yeterli su buharı ile buluşamayan alüminyum klorür buharı tekrar çekirdeklenip büyüyerek lamel üzerinde birikmiş olabilir.

Şekil 4.17 b’de ise lamel yüzeyinde süreklilik gösteren ağımsı bir yapı ve bu yapı arasında dağılmış eş eksenli taneler görülmektedir. Ağımsı yapı, lamel üzerine çöken veya lamel üzerinde çekirdeklenen ince tanelerin zamanla alüminyum klorür ve yanma sonucu meydana gelen su buharı ile buluşarak büyüdüklerine işaret ediyor olabilir. Bununla birlikte, çekirdeklenme prosesinin büyük ölçüde yüzey dışında gerçekleştiği, ancak ultra ince partiküllerin akış sırasında yüzeyde ağımsı bir yapı yaratacak şekilde kısmen kontrollü olarak bir araya geldiği durumda da benzer bir yapı oluşabilir. Tablo 4.13’te EDX analizinde gözlenen alüminyum elementindeki miktar artışı ise, ağımsı yapının bir alüminyum oksit bileşiği olabileceğini işaret etmektedir. Bununla birlikte, EDX analizinde düşük miktarda klor elementi elde edilmiştir. Ancak, düşük miktarlardaki Cl iyonu kaplamada temel olarak bir oksit bileşiği biriktirildiği sürece çalışmalar açısından önem arz etmemektedir.



**Şekil 4.17.** Aynı besleme koşullarında buharlaştırılan alüminyum klorürün a) alevsiz ve b) alevli ortamda torus halkası arkasında lamel üzerinde çöktürüldüğü yapılara ait SEM görüntüleri

**Tablo 4.12.** Aynı besleme koşullarında buharlaştırılan alüminyum klorürün alevsiz ortamda torus halkası arkasında lamel üzerinde çöktürüldüğü yapılara ait EDX analizi

Element	%Ağırlık	%Atomik
O	45,01	58,97
Na	7,56	6,89
Mg	2,56	2,21
Al	1,1	0,86
Si	35,65	26,61
Cl	3,37	1,99
Ca	4,74	2,48

**Tablo 4.13.** Aynı besleme koşullarında buharlaştırılan alüminyum klorürün alevli ortamda torus halkası arkasında lamel üzerinde çöktürüldüğü yapılara ait EDX analizi

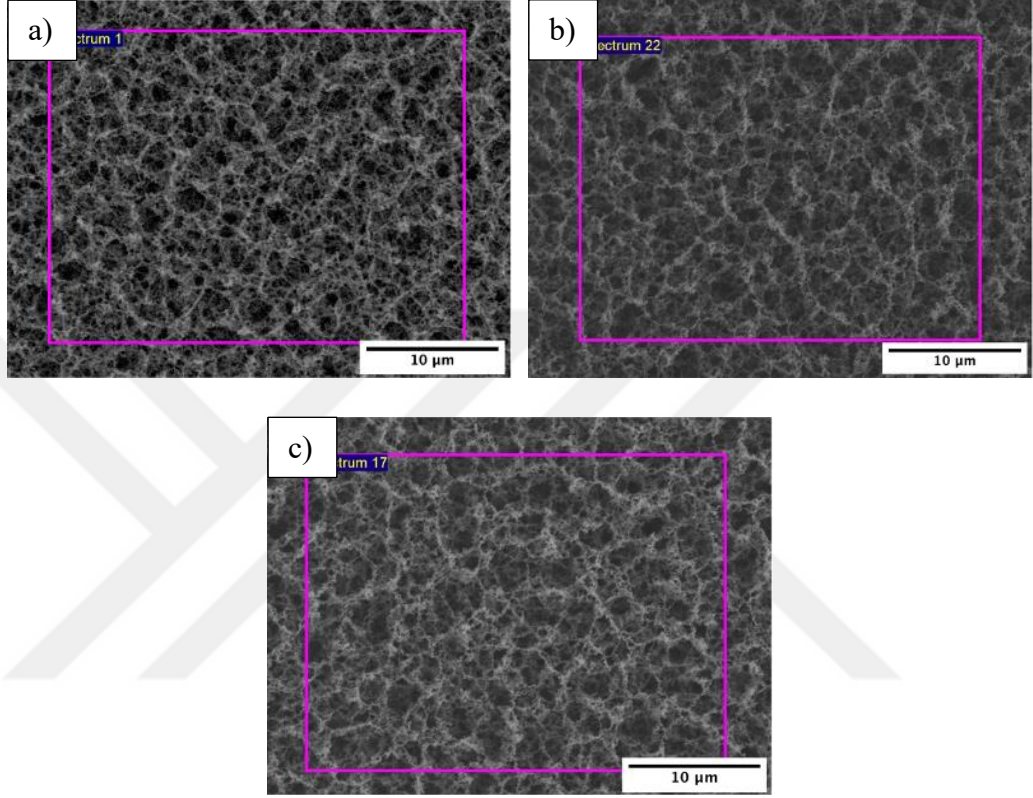
Element	%Ağırlık	%Atomik
O	46,49	60,09
Na	6,39	5,75
Mg	1,53	1,30
Al	13,21	10,13
Si	26,66	19,63
Cl	2,26	1,32
Ca	3,47	1,79

Alüminyum klorür buharının H<sub>2</sub>O ile reaksiyonunun oda koşullarında dahi gerçekleştiği ve yüksek bir kinetik ile ilerlediği bilinmektedir [95, 96]. Bu nedenle, alüminyum klorür buharından kontrollü bir şekilde alüminyum oksit çöktürülmesi için

izlenen süreç, deneysel kısımda bahsedildiği üzere yanma sonucu elde edilen su buharının hedef yüzeye yakın bir bölgede alüminyum klorür buharı ile buluşturulması şeklindedir. ASP prosesinde gerçekleştiği gibi yanma sırasında meydana gelen su buharının oldukça fazla olduğu bir sistemde alüminyum klorür, torus halkasından ayrıldıktan ve kendisini taşıyan azot gazının koruyuculuğundan kurtulduktan sonra, başka bir deyişle yeterli su buharı ile buluştuktan sonra, herhangi bir noktada alümina vermek üzere çekirdeklenebilir. Deney koşullarında birim zamanda yanma sonucu oluşan su buharı, birim zamanda reaktöre beslenen alüminyum klorür buharı ile stokiyometrik tepkime verecek orandan 150 kat daha fazladır (yanmanın %100 verimle olduğu kabulüyle). Beslenen alüminyum klorür buharının sistem içerisindeki yoğun su buharıyla kolay bir şekilde buluşabileceği söylenebilir. Dolayısıyla alüminyum klorür buharını taşıyan azot gazının buluşmadaki rolü önemlidir. ASP reaktöründe toz sentezlenerek veya ticari toz beslenerek kaplama yapıldığı durumda kaplama fazı, verdiği yüksek kinetikli tepkimeye bağlı olarak çekirdek partikülleri üzerinde birikmek yerine homojen çekirdeklenebilir. Ancak, yukarıda değinildiği gibi lamel üzerinde süreklilik sağlayacak şekilde gelişen alüminyum oksit bileşiği, reaktör içerisindeki akış sırasında alüminyum klorür ve su buharlarının sürüklenerek bir yüzey üzerinde tepkime verebilecek kadar vakit bulabildiklerine işaret ediyor olabilir. Bu koşullarda gerçekleşen proses kaplama için uygun şartları sağlayabilir. Ancak, yine yukarıda bahsedildiği gibi ağımsı yapı yüzey dışında çekirdeklenen ultra ince partiküllerin akış ile bir yüzeyde kontrollü aglomerasyonuna işaret ediyor ise sentezlenen/beslenen spinel partikülleri yanında çok ince alüminyum oksit bileşenleri bulunması beklenir.

Şekil 4.18 a, b ve c’de yağ banyosu sıcaklığının 205 °C, azot besleme hızının 20L/dk. ve torus halkası-nozül mesafesinin sırasıyla 19, 13 ve 6,5 cm. olduğu koşullarda alev ortamında gerçekleştirilen kaplama çalışmalarına ait SEM görüntüleri ve Tablo 4.14, 4.15 ve 4.16’de ise ilgili EDX analizleri yer almaktadır. SEM görüntülerinden görüleceği üzere torus halkasının aleve yaklaştırıldığı, böylece beslenen alüminyum klorür buharının daha yüksek su buharı konsantrasyonu ve alev sıcaklığı ile buluşturulduğu her mesafede kaplama sürekli ağımsı yapısını ve biriken katman morfolojisini korumuştur. EDX analizleri ise biriken fazın yine bir alüminyum oksit bileşiğine ait olabileceğini işaret etmektedir. Bununla birlikte yine EDX analizlerinden görüleceği üzere torus halkası aleve yaklaştırıldıkça (sırasıyla Tablo 4.14, 4.15 ve 4.16), cam lamel kompozisyonundan elde edilen elementlerin sayısının ve miktarının azalması kaplama kalınlığının arttığını

göstermektedir. Ancak, mesafenin azalmasıyla birlikte artan su buharı konsantrasyonu ve alev sıcaklığı alüminyum klorür ve su buharının tepkimesini hızlandırarak homojen çekirdeklenme ihtimalini arttıracaktır.



**Şekil 4.18.** Yağ banyosu sıcaklığının 205 °C, azot besleme hızının 20L/dk., torus halkası-nozül mesafesinin a) 19, b) 13, c) 6,5 cm olarak ayarlandığı koşullarda alev ortamında gerçekleştirilen kaplama çalışmalarına ait SEM görüntüleri

**Tablo 4.14.** Yağ banyosu sıcaklığının 205 °C, azot besleme hızının 20L/dk., torus halkası-nozül mesafesinin 19 cm olarak ayarlandığı koşullarda alev ortamında gerçekleştirilen kaplamaya ait EDX analizi

Element	%Ağırlık	%Atomik
O	51,58	64,55
Na	3,04	2,64
Mg	0,56	0,46
Al	32,98	24,47
Si	8,43	6,01
Cl	2,49	1,41
Ca	0,93	0,46

**Tablo 4.15.** 205 °C yağ banyosu sıcaklığı, 20L/dk. azot besleme hızında torus halkası-nozül mesafesinin 13 cm olarak ayarlandığı koşullarda alev ortamında gerçekleştirilen kaplamalara ait EDX analizi

Element	%Ağırlık	%Atomik
O	45,84	58,89
Na	3,38	3,02
Mg	0,57	0,49
Al	40,13	30,56
Si	7,92	5,80
Cl	2,16	1,25

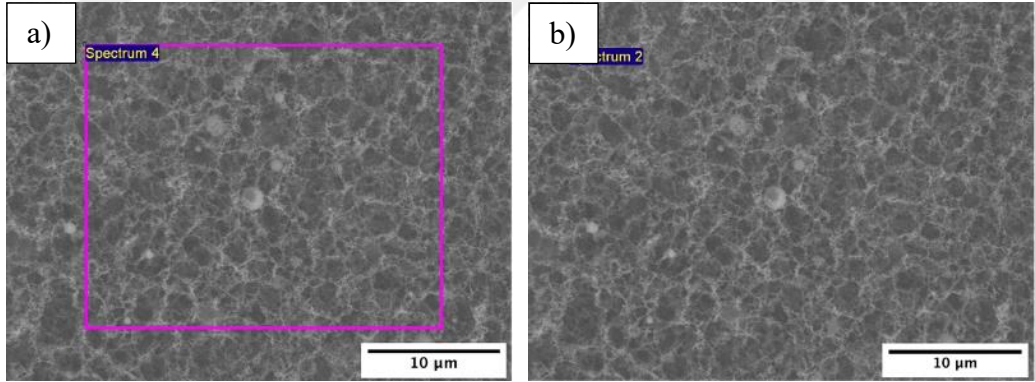
**Tablo 4.16.** 205 °C yağ banyosu sıcaklığı, 20L/dk. azot besleme hızında torus halkası-nozül mesafesinin 6,5 cm olarak ayarlandığı koşullarda alev ortamında gerçekleştirilen kaplamalara ait EDX analizi

Element	%Ağırlık	%Atomik
O	46,17	59,15
Na	3,21	2,86
Al	44,79	34,02
Si	3,94	2,87
Cl	1,89	1,09

Kaplama koşulları için göz önünde bulundurulan ilk parametre alüminyum klorür kaybı olmuştu. Analiz edilebilir bir kaplama kalınlığına ulaşabilmek amacıyla en yüksek alüminyum klorür kaybının elde edildiği parametreler (205 °C yağ banyosu sıcaklığı, 20 L/dk. azot besleme hızı) tercih edildi. Torus-nozül arası mesafe olarak en uzak nokta olan 40 cm, alüminyum klorür buharının spinel partikülleri üzerinde kaplama fazını oluşturamadan homojen olarak çekirdekleneceği uzaklıkta olduğundan tercih edilmemiştir. Nozüle en yakın olan 6,5 ve 13 cm mesafeleri ise yukarıda bahsedildiği üzere artan su buharı konsantrasyonu ve alev sıcaklığı sebebiyle homojen çekirdeklenme ihtimalini arttıracığından kaplama çalışmaları için ilk aşamada kullanılmamıştır. Homojen çekirdeklenme ihtimalinin daha düşük olduğu ancak kaplama fazının spinel partikülleri üzerinde oluşabileceği mesafe olarak 19 cm koşulu kaplama çalışmalarındaki ilk tercih olmuştur.

Şekil 4.19’de kaplama fazını oluşturacak alüminyum klorür buharıyla birlikte etanol içerisinde ticari tozlardan hazırlanan bir süspansiyonun torus halkası-nozül arası mesafenin 19 cm olduğu ASP reaktörüne beslendiği çalışma sonucunda elde edilen partiküllerin SEM görüntüleri ve Tablo 4.17 ve 4.18’te ise ilgili EDX analizleri yer

almaktadır. SEM ve EDX analizleri torus halkası arkasına yerleştirilen cam lamel üzerinde birikmiş tozlardan alınmıştır. Görüntülerden görüleceği üzere şekil 4.19 a, b ve c'ye benzer sürekli ağımsı bir yapı elde edilmiştir. Yapının genelinden yapılan EDX analizi yine şekil 4.18 a, b ve c görüntüleri üzerinden analize benzer olarak alüminyum oksit bileşiğine işaret etmekte, ancak magnezyum elementi miktarında kayda değer bir artış gözükmemektedir. Şekil 4.19 b'de elde edilen ağımsı yapı üzerindeki büyük partiküllerden yapılan EDX analizinde (Tablo 4.13 b) ise şekil 4.19 a'da yapılan EDX analizine (Tablo 4.18) nazaran gerçekleşen magnezyum elementi miktarındaki artış bu partiküllerin reaktöre beslenen ticari spinel tozları olduğuna işaret etmektedir. Her ne kadar yapı üzerinde çok fazla spinel partikülü gözükmeseyse de yapının genelinden yapılan EDX analizlerindeki magnezyum elementi, ağımsı yapının 3 boyutlu yapısı arasındaki katmanlarda dağılmış ticari spinel tozlarının mevcut olduğuna işaret etmektedir. Bu sonuçlar tozların kaplanıp kaplanmadığına dair bir bilgi vermese de kaplama fazının bir kısmının reaktörün farklı yerlerinde çöktüğüne işaret etmektedir.



**Şekil 4.19.** Kaplama fazını oluşturacak alüminyum klorür buharıyla birlikte etanol içerisinde ticari tozlardan hazırlanan bir süspansiyonun ASP reaktörüne (torus halka-nozül arası mesafe 19 cm) beslenmesi ile elde edilen partiküllere ait SEM görüntüleri

**Tablo 4.17.** Kaplama fazını oluşturacak alüminyum klorür buharıyla birlikte ticari toz süspansiyonunun ASP reaktörüne (torus halka-nozül mesafesi 19 cm) beslenmesi ile elde edilen yapının geneline ait EDX analizi

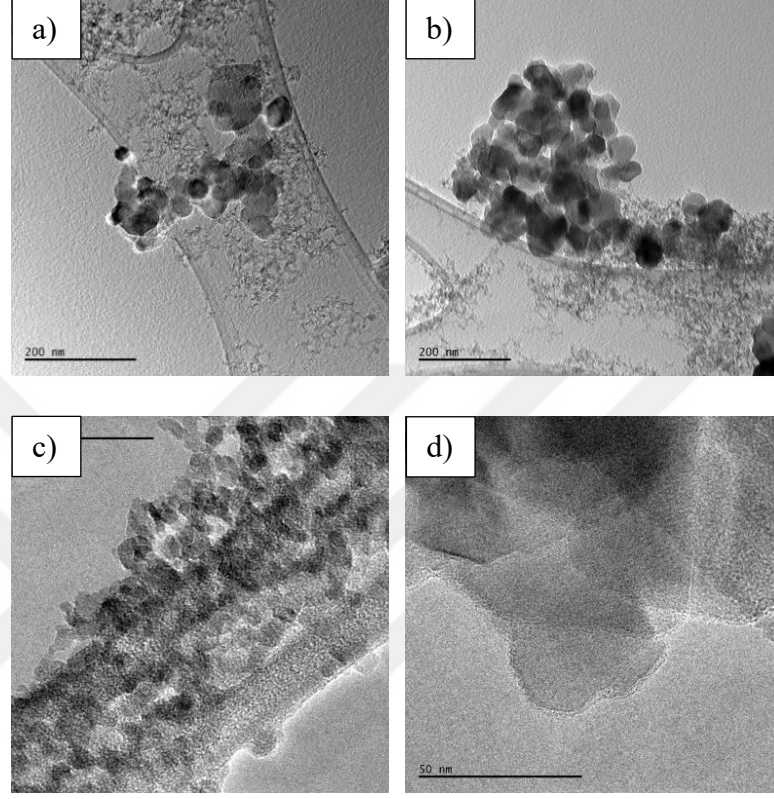
Element	%Ağırlık	%Atomik
O	46,11	58,56
Na	1,72	1,52
Mg	5,76	4,84
Al	35,25	26,55
Si	6,91	5,00

**Tablo 4.18.** Kaplama fazını oluşturacak alüminyum klorür buharıyla birlikte ticari toz süspansiyonunun ASP reaktörüne (torus halk-nozül mesafesi 19 cm) beslenmesi ile elde edilen yapıda büyük partiküllere ait EDX analizi

Element	%Ağırlık	%Atomik
O	46,83	59,91
Na	3,23	2,87
Mg	10,01	8,37
Al	26,18	19,85
Si	15,33	11,17
Ca	2,66	1,36

Şekil 4.20 a, b, c ve d’de ise yukarıdaki besleme koşullarıyla aynı koşullarda sentezlenen tozlara ait aydınlık alan TEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.20 a ve b’de boyutları 50 nm civarında olan partiküllerin etrafında boyutları 5-10 nm arasında değişen şekil 4.19 a ve b’deki ağımsı alüminyum oksit yapının tabakalara ayrılmış halini andıran aglomere/agrega olmuş ince partiküller (şekil 4.20 c üzerinden ölçülmüş) görülmektedir. Tablo 4.19’te Şekil 4.20 b’deki büyük partiküllerden alınan EDX sonuçları bu partiküllerin ticari spinel tozları olduğunu göstermektedir. Her ne kadar 5-10 nm civarında olan partiküllerden EDX analizi yapılamasa da şekil 4.19 a ve b’deki ağımsı yapıyı andıran morfolojileri ve Tablo 4.17 ve Tablo 4.18’ten yapılan EDX analizleri bu partiküllerin homojen çekirdeklenen alüminyum oksit fazı olduklarını işaret etmektedir. Bununla birlikte, yukarıda ağımsı alüminyum oksit yapısının tabakaları arasında dağılmış ticari spinel tozlarının mevcut olabileceğinden bahsedilmiştir. Elde edilen TEM sonuçları da bu ihtimali güçlendirmektedir. Numune genelinde yapılan incelemelerde spinel partikülleri üzerinde herhangi bir kaplama fazına ait bulguya ulaşılamamıştır. Şekil 4.22

d’de sunulan TEM sonucunda partiküller etrafında kaplama fazını andıran farklı morfoloji, odak dışında kalan yapının verdiği görüntüye atanmıştır.



**Şekil 4.20.** a), b), c) ve d) Kaplama fazını oluşturacak alüminyum klorür buharıyla birlikte ticari toz süspansiyonunun ASP reaktörüne (torus halka-nozül mesafesi 19 cm) beslenmesi sonucu elde edilen partiküllere ait aydınlık alan TEM görüntüleri

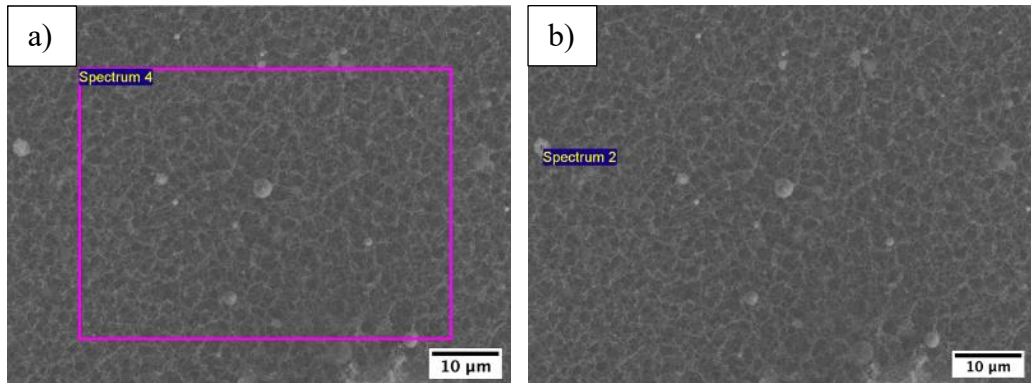
**Tablo 4.19.** Kaplama fazını oluşturacak alüminyum klorür buharıyla birlikte ticari toz süspansiyonunun ASP reaktörüne (torus halka-nozül mesafesi 19 cm) beslenmesi sonucu elde edilen büyük partiküllerden alınan EDX analizi

Element	%Ağırlık	%Atomik
O	51,34	63,26
Mg	14,87	12,06
Al	33,79	24,68

Yukarıda özetlendiği üzere magnezyum spinel partikülleri üzerinde herhangi bir kaplama fazının varlığına ulaşılamamıştır. Ancak, elde edilen bulguların değerlendirilmesi, sunulan yöntem ile kaplama ihtimalinin artırılması için yapılması gerekenleri ortaya koymuştur. Sistem içerisinde kaplamayı sağlayacak kritik kontrol,

alüminyum klorür buharının uygun bir şekilde beslenen tozlarla buluşturulması ile ilişkilidir. Kaplama fazının homojen çekirdeklenmesini engellemek için alüminyum klorür buharının yanma sonucu meydana gelen su buharından önce veya eş zamanlı olarak sentezlenen partiküller ile buluşturulması sağlanmalıdır. Bunun içinse alüminyum klorür buharının reaktör içerisine daha yüksek azot besleme hızıyla ile taşınması gerekmektedir. Taşıyıcı azot gazı alüminyum klorür buharını su buharından kısmi olarak koruyacak bir ortam sağlayabilir. Kaplama fazını oluşturacak alüminyum klorür buharının partiküllerle daha erken teması için torus halkasının çapının daraltılması ve torus halka-nozül arası mesafenin azaltılması da sistemin iyileştirilmesi için önemli bir rol oynayabilir. Kaplama fazını sağlayacak alüminyum klorür buharının beslenen tozlarla daha erken buluşturulması için tor halka çapı 9'dan 7 santimetreye torus halka-nozül mesafesi ise 13 santimetreye düşürülmüştür. Delik sayısı ve çapları değiştirilmediği için farklı koşullarda gerçekleştirilen deney sonuçlarının bu çap için de geçerli olduğu kabul edilmiştir. Taşıyıcı azot besleme hızı ise, alüminyum klorür buharını su buharından daha etkin bir şekilde koruyabilmesi için 30 L/dakikaya çıkarılmıştır.

Yukarıda yapılan değişikliklerle gerçekleştirilen besleme koşulları sonrası lamel üzerinde biriktirilen tozlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.21 a ve b'de ve ilgili EDX analizleri Tablo 4.20 ve 4.21'de yer almaktadır. Şekil 4.21 a ve b'de elde edilen ağimsı yapı, üzerindeki iri partiküller ve EDX analizleri Şekil 4.19, Tablo 4.17 ve Tablo 4.18'teki sonuçlara benzemektedir. Ancak, alüminyum miktarındaki artış, daha fazla alüminyum klorür buharının alüminyum oksite dönüşümünü tamamladığını işaret etmektedir.



**Şekil 4.21.** a) ve b) torus halka çapının 7, torus halka-nozül mesafesinin 13 santimetreye indirilerek taşıyıcı azot gazının 30L/dk. besleme hızına çıkarıldığı koşullarda elde edilen kaplamaya ait SEM görüntüleri

**Tablo 4.20.** Torus halka çapının 7, torus halka-nozül mesafesinin 13 santimetreye indirilerek taşıyıcı azot gazının 30L/dk. besleme hızına çıkarıldığı koşullarda elde edilen yapının geneline ait EDX analizi

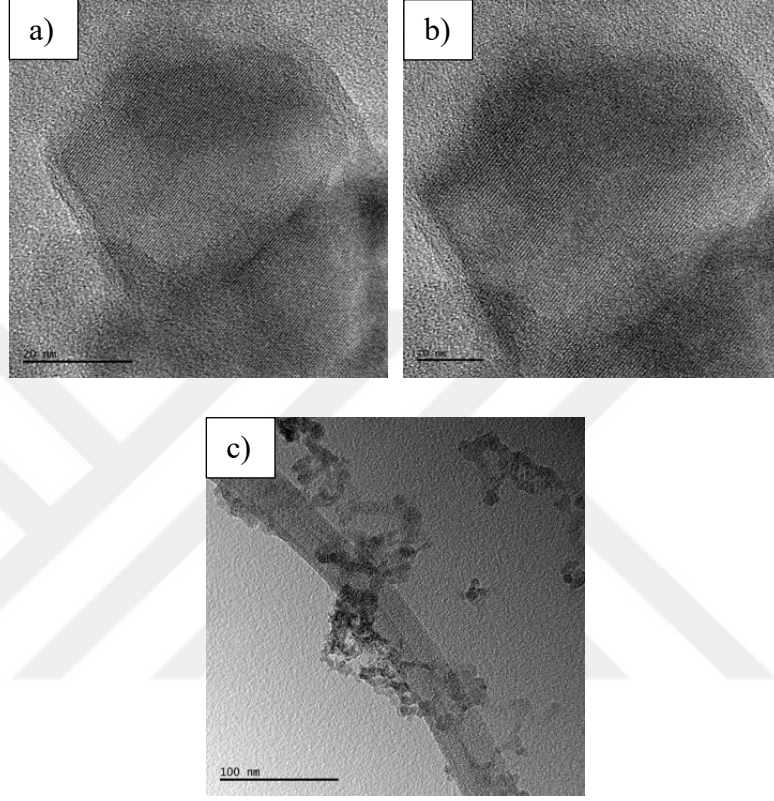
Element	%Ağırlık	%Atomik
O	50,25	62,97
Na	2,02	1,76
Mg	4,46	3,68
Al	33,23	24,69
Si	8,82	6,3
Ca	1,22	0,61

**Tablo 4.21.** Torus halka çapının 7, torus halka-nozül mesafesinin 13 santimetreye indirilerek taşıyıcı azot gazının 30L/dk. besleme hızına çıkarıldığı koşullarda elde edilen yapıda büyük partiküllere ait EDX analizi

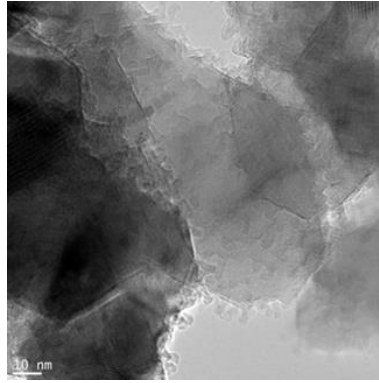
Element	%Ağırlık	%Atomik
O	50,77	62,93
Na	0,85	0,73
Mg	10,45	8,52
Al	35,77	26,29
Si	2,17	1,53

Şekil 4.22 a ve b’de torus halkasının çapının 9’dan 7 santimetreye, torus halka-nozül mesafesinin ise 19’dan 13 santimetreye indirilerek taşıyıcı azot gazının 30L/dk. besleme hızına çıkarıldığı koşullar sonrası elde edilen tozlara ait aydınlık alan TEM görüntüleri istenen kaplamanın gerçekleştiğine dair işaretler sunmaktadır. Şekil 4.22 a ve b’de düzlem görüntüleri ile kristalin olduğu anlaşılan çekirdek partiküllerinin etrafında amorf tabakalar görülmektedir. Her iki görüntüde yer alan 3-4 nm kalınlıktaki kaplamanın demet bozunumu ile meydana geldiği düşünülebilir. Şekil 4.23’te elektron demetine maruz bırakılarak bozunuma uğramış magnezyum spinel partiküllerine ait TEM görüntüsü sunulmaktadır. Dolayısıyla şekil 4.22 a ve b’de sunulan görüntülerdeki dış tabaka morfoloji farklılıkları kesin bir kanıt olmamakla birlikte kaplamanın gerçekleştiğine dair bir bulgu olarak sunulabilir. Şekil 4.22 c’de sunulan görüntüde ise gözlemlenen ince partiküllerin, EDX analizi yapılamamasına rağmen Şekil 4.20’de bahsedildiği üzere kaplama deneyleri sırasında alüminyum klorür buharından homojen çekirdeklenen alüminyum oksit fazına ait olduğu düşünülmektedir. Daha önce alev yakın besleme koşullarında artan sıcaklıkla birlikte alüminyum klorür ve su buharı tepkimesinin hızlanacağı ve homojen çekirdeklenme ihtimalini arttıracığından

bahsedilmişti. Alevde daha yakın pozisyonda gerçekleştirilen bu deney homojen çekirdeklenme ihtimalini arttırırsa da kaplamanın çekirdek üzerinde büyüyebilmesi için alevden uzak kaplama koşullarına göre önemli bir avantaj sunmaktadır.



**Şekil 4.22.** a), b) ve c) torus halkasının çapının 7, torus halka-nozul mesafesinin 13 santimetreye indirilerek taşıyıcı azot gazının 30L/dk. besleme hızına çıkarıldığı koşullarda elde edilen tozlara ait aydınlık alan TEM görüntüleri



**Şekil 4.23.** Elektron demetine maruz bırakılarak bozunuma uğramış magnezyum spinel partiküllerine ait TEM görüntüsü

## 5. SONUÇLAR

Yüksek faz saflığında ve kontrollü stokiyometride magnezyum spinel tozlarının sentezi için gerekli koşullar hem reaktör süreç parametrelerinin hem de başlangıç kimyasalının fonksiyonu olarak çalışılmıştır. Literatürde yaygın olarak kullanılan  $MgAl_2O_4$  trane komplekslerinden ASP ile yapılan alev piroliz sentezinin, çalışılan koşullarda difüzyon kontrollü olarak ilerlediği gösterilmiştir. Bu doğrultuda faz saflığının yakalanamadığı koşullarda difüzyon yolunun kısaltılması önerilmiş ve bu doğrultuda direk çöktürme ile  $MgAl_2O_4$  trane kompleksi hazırlama metodunu birleştiren hibrit bir yöntem ile yeni başlangıç kimyasalları tasarlanmıştır. Tasarlanan yeni başlangıç kimyasalları ile istenilen stokiyometri ve faz saflığında  $MgAl_2O_4$  tozları sentezlenmiştir. Sentezlenen tozların süreç içerisinde  $Al_2O_3$  ile kaplanabilmeleri için  $N_2$  gazı ile torus halkasının deliklerinden reaktör içine taşınan alüminyum klorür buharı, yanma sonucu meydana gelen su buhar ileri reaksiyona sokulmuştur. Gerçekleştirilen ilk kaplama çalışmaları sonunda elde edilen partiküllerin TEM analizleri kaplama varlığına dair net sonuçlar sunmamıştır. Ancak bu çalışmalar sonucunda kaplama prosesini geliştirmek için gereken oksit fazın homojen çekirdeklenmesini engelleyecek süreçler daha iyi anlaşılmıştır. Bu süreçlerin başında, çekirdeklenmeye sebep olan hidroliz reaksiyonunun geciktirilmesi için reaktöre alüminyum klorür buharını taşıyan koruyucu  $N_2$  gaz konsantrasyonunun arttırılması ve alüminyum klorür buharı ile su buharının partikül yüzeylerinde buluşmasını hızlandırmak için torus halkasının daraltılması gelmektedir. Bu süreçleri sağlayacak yeni deney tasarımları ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen partiküllerin TEM analizleri kaplamanın gerçekleşmiş olabileceğine dair bulgular sunmuştur. Son olarak ise sentezlenen  $MgAl_2O_4$  tozlarından görünür spektrumda optik geçirim sergileyen düşük boyutlarda bir numune üretilmiştir.

## KAYNAKÇA

- [1] Ganesh, I. (2013). A review on magnesium aluminate ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) spinel: synthesis, processing and applications. *International Materials Reviews*, 58 (2), 63-112.
- [2] Wang, S.F., Zhang, J., Luo, D.W., Gu, F., Tang, D.Y., Dong, Z.L., Tan, G.E.B., Que, W.X., Zhang, T.S., Li, S., Kong, L.B. (2013). Transparent ceramics: processing, materials and applications. *Progress in Solid State Chemistry*, 41, 20-54.
- [3] Krell, A., Klimke, J. and Hutzler, T. (2009). Transparent compact ceramics: inherent physical issues. *Optical Materials*, 31, 1144-1150.
- [4] Dash, A. (2013). Synthesis of Nd:YAG nanopowder for transparent ceramics. Rourkela: National Institute of Technology, Department of Ceramic Engineering.
- [5] Peelen, J.G.J and Metselaar, R. (1974). Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina. *J. Appl. Phys.*, 45 (1), 216-220.
- [6] Belyakov, A.V. and Sukhozak, A.N. (1996). Production of transparent ceramics (review). *Glass and Ceramics*, 52, 14-19.
- [7] Goldstein, A. and Krell, A. (2016). Transparent ceramics at 50: progress made and further prospects. *J. Am. Ceram. Soc.*, 99 (10), 3173-3197.
- [8] Krell, A., Hutzler, T. and Klimke, J. (2009). Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 207-221.
- [9] Merac, M.R., Reimanis, I.E., Smith, C., Kleebe, H.J., Müller, M.M. (2012). Effect of impurities and LiF additive in hot-pressed transparent magnesium aluminate spinel. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 10 (1), 1-16.
- [10] Villalobos, G.R., Sanghera, J.S. and Aggarwal, I.D. (2005). Degradation of magnesium aluminum spinel by lithium fluoride sintering aid. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (5), 1321-1322.
- [11] Teoh, W.Y., Amal, R. and Madler, L. (2010). Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication. *Nanoscale*, 2, 1324-1347.

- [12] Madler, L. (2004). Liquid-fed aerosol reactors for one-step synthesis of nanostructured particles. *Kona Powder and Particle Journal*, 22, 107-120.
- [13] Strobel, R., Baiker, A. and Pratsinis, S.E. (2006). Aerosol flame synthesis of catalysts. *Advanced Powder Technology*, 17 (5), 457-480.
- [14] Ulrich, G.D. (1971). Theory of particle formation and growth in oxide synthesis flames. *Combustion Science and Technology*, 4, 47-57.
- [15] Marshall, B.S., Telford, I. and Wood, R. (1971). A field method for the determination of zinc oxide fume in air. *Analyst*, 96, 569-578.
- [16] Sokolowski, M., Sokolowska, A., Michalski, A., Gokieli, B. (1977). The “in-flame-reaction” method for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerosol formation. *J. Aerosol Sci.*, 8, 219-230.
- [17] Teoh, W.Y. (2007). Flame spray synthesis of catalyst nanoparticles for photocatalytic mineralisation of organics and fischer-tropsch synthesis. Sydney: The University of New South Wales, School of Chemical Sciences and Engineering.
- [18] Pratsinis, S.E., Zhu, W. And Vemury, Srinivas. (1996). The role of gas mixing in flame synthesis of titania powders. *Powder Technology*, 86, 87-93.
- [19] Pratsinis, S.E. (1998). Flame aerosol synthesis of ceramic powders. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 24, 197-219.
- [20] Wooldridge, M.S. (1998). Gas-phase combustion synthesis of particles. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 24, 63-87.
- [21] Kammler, H.K. and Pratsinis, S.E. (1999). Scaling-up the production of nanosized SiO<sub>2</sub>-particles in a double diffusion flame aerosol reactor. *Journal of Nanoparticle Research*, 1, 467-477.
- [22] Kammler, H.K., Mueller, R., Senn, O., Pratsinis, S.E. (2001). Synthesis of silica-carbon particles in a turbulent H<sub>2</sub>-air flame aerosol reactor. *AIChE Journal*, 47 (7), 1533-1543.
- [23] Kammler, H.K. and Pratsinis, S.E. (2003). Carbon-coated titania nanostructured particles: continuous, one-step flame-synthesis. *J. Mater. Res.*, 18(11), 2670-2676.

- [24] Ehrman, S.H. and Friedlander, S.K. (1998). Phase segregation in binary SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle aerosols formed in a premixed flame. *J. Mater. Res.*, 14 (12), 4551-4561.
- [25] Stark, W.J., Kammler, H.K., Strobel, R., Günther, D., Baiker, A., Pratsinis, S.E. (2002). Flame-made titania/silica epoxidation catalysts: toward large-scale production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4921-4927.
- [26] Stark, W.J., Strobel, R., Günther, D., Pratsinis, S.E., Baiker, A. (2002). Titania–silica doped with transition metals via flame synthesis: structural properties and catalytic behavior in epoxidation. *J. Mater. Chem.*, 12, 3620-3625.
- [27] Teleki, A., Pratsinis, S.E., Wegner, K., Jossen, R. (2005). Flame-coating of titania particles with silica. *J. Mater. Res.*, 20 (5), 1336-1347.
- [28] Stark, W.J., Wegner, K., Pratsinis, S.E., Baiker, A. (2001). Flame aerosol synthesis of vanadia–titania nanoparticles: structural and catalytic properties in the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, 197, 182-191.
- [29] Stark, W.J., Baiker, A. and Pratsinis, S.E. (2002). Nanoparticle opportunities: pilot-scale flame synthesis of vanadia/titania catalysts. *Part. Part. Syst. Charact.*, 19, 306-311.
- [30] Johannessen, T. and Koutsopoulos, S. (2005). One-step flame synthesis of an active Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst for SO<sub>2</sub> oxidation—a possible alternative to traditional methods for parallel screening. *Journal of Catalysis*, 205, 404-408.
- [31] Jossen, R., Pratsinis, S.E. and Madler, L. (2005). Criteria for flame-spray synthesis of hollow, shell-like, or inhomogeneous oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (6), 1388-1393.
- [32] Okuyama, K. and Lenggoro, I.W. (2003). Preparation of nanoparticles via spray route. *Chemical Engineering Science*, 58, 537-547.
- [33] Lee, W., Gao, Y.M., Dwight, K., Wold, A. (1992). Preparation and characterization of titanium (IV) oxide photocatalysts. *Mat. Res. Bull.*, 27, 685-692.

- [34] Jang, Y.J., Simer, C. and Ohm, T. (2006). Comparison of zinc oxide nanoparticles and its nano-crystalline particles on the photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials Research Bulletin*, 41, 67-77.
- [35] Kriegel, R., Töpfer, J., Preuß, N., Grimm, S., Böer, J. (1994). Flame pyrolysis: a preparation route for ultrafine powders of metastable/  $\beta$ - $\text{SrMnO}_3$  and  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . *Journal of Materials Scienc Letters*, 13, 1111-1113.
- [36] Oliva, C., Bonoldi, L., Capelli, S., Fabbrini, L., Rossetti, I., Forni, L. (2005). Effect of preparation parameters on  $\text{SrTiO}_{3\pm\delta}$  catalyst for the flameless combustion of methane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 226, 33-40.
- [37] Dosev, D., Guo, B. and Kennedy, I.M. (2006). Photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{Y}_2\text{O}_3$  as an indication of crystal structure and particle size in nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis. *Aerosol Science*, 37, 402-412.
- [38] Tanner, P.A. and Wong, K.L. (2004). Synthesis and spectroscopy of lanthanide ion-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . *J. Phys. Chem. B*, 108, 136-142.
- [39] Jung, K.Y. and Kang, Y.C. (2004). Preparation of  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  blue phosphor by flame-assisted spray pyrolysis: photoluminescence properties of powder and film under VUV excitation. *Materials Letters*, 58, 2161-2165
- [40] Chang, H., Lenggoro, W. I., Ogi, T., Okuyama, K. (2005). Direct synthesis of barium magnesium aluminate blue phosphor particles via a flame route. *Materials Letters*, 59, 1183-1187.
- [41] Bickmore, C.R., Waldner, K.F., Treadwell, D.R., Laine, R.M. (1996). Ultrafine spinel powders by flame spray pyrolysis of a magnesium aluminium double alkoxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (5), 1419-1423.
- [42] Madler, L., Kammler, H.K., Mueller, R., Pratsinis, S.E. (2002). Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis. *Aerosol Science*, 33, 369-389.
- [43] Karhunen, L., Lahde, A., Keskinen, J., Büchel, R., Waser, O., Tapper, U., Jokiniemi, J. (2011). Transition metal-doped lithium titanium oxide Nanoparticles

- made using flame spray pyrolysis. *International Scholarly Research Notices*, 2011, 1-6.
- [44] Strobel, R. and Pratsinis, S.E. (2007). Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials. *J. Mater. Chem.*, 17, 4743-4756.
- [45] Schulz, H., Madler, L., Strobel, R., Jossen, R., Pratsinis S.E. (2005). Independent control of metal cluster and ceramic particle characteristics during one-step synthesis of Pt/TiO<sub>2</sub>. *J. Mater. Res.*, 20 (9), 2568-2577.
- [46] Mueller, R., Jossen, R. and Pratsinis, S.E. (2004). Zirconia nanoparticles made in spray flames at high production rates. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (2), 197-202.
- [47] Azurdia, J.A. (2009). Processing and synthesis of multi-metallic nano oxide ceramics via liquid-feed flame spray pyrolysis. Michigan: The University of Michigan, Materials Science and Engineering.
- [48] Laine, R.M., Marchal, J., Sun, H., Pan, X.Q. (2005). A New Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Phase produced by liquid-feed flame spray pyrolysis (LF-FSP). *Adv. Mater.*, 17(7), 830-833.
- [49] Strobel, R., Maciejewski, M., Pratsinis, S.E., Baiker, A. (2006). Unprecedented formation of metastable monoclinic BaCO<sub>3</sub> nanoparticles. *Thermochimica Acta*, 445, 23-26.
- [50] Li, D., Teoh, W.Y., Selomulya, C., Woodward, R.C., Amal, R., Rosche, B. (2006). Flame-sprayed superparamagnetic bare and silica-coated maghemite nanoparticles: synthesis, characterization, and protein adsorption-desorption. *Chem. Mater.*, 18, 6403-6413.
- [51] Li, D., Teoh, W.Y., Selomulya, C., Woodward, R.C., Munroe, P., Amal, R. (2007). Insight into microstructural and magnetic properties of flame-made  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, 17, 4876-4884.
- [52] Strobel, R. and Pratsinis, S.E. (2009). Flame synthesis of supported group metals for catalysis and sensors. *Platinum Metals Rev.*, 53 (1), 11-20.

- [53] Chandler, C.D., Powell, Q., Hampden-Smith, M.J., Kodas, T.T. (1993). Generation of metal titanate powders by spray pyrolysis using single-source precursors. *J. Mater. Chem.*, 3 (7), 775-776.
- [54] Baranwal, R., Villar, M.P., Garcia, R., Laine, R.M. (2001). Flame spray pyrolysis of precursors as a route to nano-mullite powder: powder characterization and sintering behavior. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (5), 951-961.
- [55] Feng, X., Sayle, D.C., Wang, Z.L., Paras, M.S., Santora, B., Sutorik, A.C., Sayle, T.X.T., Yang, Y., Ding, Y., Wang, X., Her, Y.S. (2006). Converting ceria polyhedral nanoparticles into single-crystal nanospheres. *Science*, 312 (5779), 1504-1508.
- [56] Kim, M. and Laine, R.M. (2009). One-step synthesis of core-shell  $(\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$   $[(\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2)@\text{Al}_2\text{O}_3]$  nanopowders via liquid-feed flame spray pyrolysis (LF-FSP) (2009) . *J. Am. Ceram. Soc.*, 131, 9220-9229.
- [57] Schulz, H., Stark, W.J., Maciejewski, M., Pratsinis, S.E., Baiker, A. (2003). Flame-made nanocrystalline ceria/zirconia doped with alumina or silica: structural properties and enhanced oxygen exchange capacity. *J. Mater. Chem.*, 13, 2979-2984.
- [58] Teleki, A., Akhtar, M.K. and Pratsinis, S.E. (2008). The quality of  $\text{SiO}_2$ -coatings on flame-made  $\text{TiO}_2$ -based nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, 18, 3547-3555.
- [59] Teleki, A., Buesser, B., Heine, M.C., Krumeich, F., Akhtar, M.K., Pratsinis, S.E. (2009). Role of gas-aerosol mixing during in situ coating of flame-made titania particles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 85-92.
- [60] Teleki, A., Heine, M.C., Krumeich, F., Akhtar, M.K., Pratsinis, S.E. (2008). In situ coating of flame-made  $\text{TiO}_2$  particles with nanothin  $\text{SiO}_2$  Films. *Langmuir*, 24, 12553-12558.
- [61] Teleki, A., Suter, M., Kidambi, P.R., Ergeneman, O., Krumeich, F., Nelson, B.J., Pratsinis, S.E. (2009). Hermetically coated superparamagnetic  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles with  $\text{SiO}_2$  nanofilms. *Chem. Mater.*, 21, 2094-2100.

- [62] Sotiriou, G.A., Sannomiya, T., Teleki, A., Krumeich, F., Vörös, J., Pratsinis, S.E. (2010). Non-toxic dry-coated nanosilver for plasmonic biosensors. *Adv. Funct. Mater.*, 20, 4250- 2457.
- [63] Sotiriou, G.A., Schneider, M., Pratsinis, S.E. (2012). Green, silica-coated monoclinic  $Y_2O_3:Tb^{3+}$  nanophosphors: flame synthesis and characterization. *J. Phys. Chem. C*, 116, 4493-4499.
- [64] Waser, O., Büchel, R., Hintennach, A., Novak, P., Pratsinis, S.E. (2011). Continuous flame aerosol synthesis of carbon-coated nano-LiFePO<sub>4</sub> for Li-ion batteries. *Journal of Aerosol Science*, 42, 657-667.
- [65] Gurav, A., Kodas, T., Pluym, T., Xiong, Y. (1993). Aerosol processing of materials. *Aerosol Science and Technology*, 19 (4), 411-452.
- [66] Madler, L., Stark, W.J. and Pratsinis, S.E. (2002). Flame-made ceria nanoparticles. *J. Mater. Res.*, 17 (6), 1356-1362.
- [67] Gröhn, A.J., Pratsinis, S.E., Sanchez-Ferrer, A., Mezzenga, R., Wegner, K. (2014). Scale-up of nanoparticle synthesis by flame spray pyrolysis: the high-temperature particle residence time. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 10734-10742.
- [68] Mueller, R., Madler, L. and Pratsinis, S.E. (2014). Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis. *Chemical Engineering Science*, 58, 1969-1976.
- [69] Kammler, H.K., Madler, L. and Pratsinis, S.E. (2001). Flame synthesis of nanoparticles. *Chem. Eng. Technol.*, 24 (6), 583-596.
- [70] Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C., Du, S.W., Wong, B.K. (2006). Flame spray synthesis of ZrO<sub>2</sub> nano-particles using liquid precursors. *Materials Science and Engineering B*, 130, 114-119.
- [71] Waser, O., Hess, M., Güntner, A., Novak, P., Pratsinis, S.E. (2013). Size controlled CuO nanoparticles for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 241, 415-422.
- [72] Laine, R.M., Treadwell, D.R., Mueller, B.L., Bickmore, C.R., Waldner, K.F., Hinklin, T.R. (1996). Processable aluminosilicate alkoxide precursors from metal

- oxides and hydroxides. The oxide one-pot synthesis process. *J. Mater. Chem.*, 6 (8), 1441-1443.
- [73] Waldner, K.F., Laine, R.M., Dhumrongvaraporn, S., Tayaniphan, S., Narayanan, R. (1996). Synthesis of a double alkoxide precursor to spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) directly from  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MgO}$ , and triethanolamine and its pyrolytic transformation to spinel. *Chem. Mater.*, 8, 2850-2857.
- [74] Narayanan, R. and Laine, R.M. (1997). Synthesis and Characterization of Precursors for Group II Metal Aluminates. *Applied Organometallic Chemistry*, 11, 919-927.
- [75] Bickmore, C.R. (1996). Oxynitride ceramics via ammonolysis of high surface area oxides produced from triethanolamine metal-alkoxides. Michigan: The University of Michigan, Materials Science and Engineering.
- [76] Baranwal, R., Villar, M.P., Garcia, R., Laine, R.M. (2001). Flame spray pyrolysis of precursors as a route to nano-mullite powder: powder characterization and sintering behavior. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (5), 951-961.
- [77] Kansal, P. and Laine, R.M. (1997). A Processable mullite precursor prepared by reacting silica and aluminum hydroxide with triethanolamine in ethylene glycol: structural evolution on pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (10), 2597-2606.
- [78] Madler, L. and Pratsinis, S.E. (2002). Bismuth Oxide Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (7), 1713-1718.
- [80] Zallen, R. (1983). *The physics of amorphous solids*. Virginia: A Wiley-Interscience Publication.
- [79] Chiarello, G.L., Rossetti, I., Forni, L., Lopinto P., Migliavacca, G. (2007). Solvent nature effect in preparation of perovskites by flame pyrolysis 2. Alcohols and alcohols + propionic acid mixtures. *Applied Catalysts B: Environmental*, 72, 227-232.
- [80] Chiarello, G.L., Rossetti, I., Forni, L., Lopinto P., Migliavacca, G. (2007). Solvent nature effect in preparation of perovskites by flame-pyrolysis 1. carboxylic acids. *Applied Catalysts B: Environmental*, 72, 218-226.

- [81] Chiarello, G.L., Rossetti, I., Lopinto P., Migliavacca, G., Forni, L. (2006). Preparation by flame spray pyrolysis of  $ABO_{3+\delta}$  catalysts for the flameless combustion of methane. *Catalysis Today*, 117, 549-553.
- [82] Teoh, W.Y., Denny, F., Amal, R., Friedmann, D., Madler, L., Pratsinis, S.E. (2007). Photocatalytic mineralisation of organic compounds: a comparison of flame-made  $TiO_2$  catalysts. *Topics in Catalysis*, 44 (4), 489-497.
- [83] Tani, T., Madler, L. and Pratsinis, S.E. (2002). Homogeneous ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis. *Journal of Nanoparticle Research*, 4, 337-343.
- [84] Mueller, R., Jossen, R., Kammler, H.K., Pratsinis, S.E. (2004). Growth of zirconia particles made by flame spray pyrolysis. *AIChE Journal*, 50 (12), 3085-3094.
- [85] Riad, K.B., Wood-Adams, P.M. and Wegner, K. (2018). Flame-made  $TiO_2(B)$ . *Materials Research Bulletin*, 106, 276-281.
- [86] Ng, S.H., Patey, T.J., Büchel, R., Krumeich, F., Wang, J.Z., Liu, H.K., Pratsinis, S.E., Novak, P (2009). Flame spray-pyrolyzed vanadium oxide nanoparticles for lithium battery cathodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 3748-3755.
- [87] Choy, L.K. (2003). Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*, 48, 57-170.
- [88] Colmet, R., Naslain, R., Hegenmuller, P., Bernard, C. (1982). Thermodynamic and experimental analysis of chemical vapor deposition of alumina from  $AlCl_3-H_2-CO_2$  gas phase mixtures. *Journal of the Electrochemical Society*, 129 (6), 1367-1372.
- [89] Colmet, R. and Naslain, R. (1982). Chemical vapor deposition of alumina cutting tool inserts from  $AlCl_3-H_2-CO_2$  mixtures: influence of the chemical vapor deposition parameters and the nature of the inserts on the morphology and wear resistance of the coatings. *Wear*, 80, 221-231.
- [90] Martin, P.M. (2009). *Handbook of deposition technologies for films and coatings*. Washington: William Andrew Publications.

- [91] Rупpi, S. (2005). Deposition, microstructure and properties of texture-controlled CVD  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 23 (4-6), 306-316.
- [92] Cullity, B.D. and Stock, S.R. (2014). *Elements of x-ray diffraction*. Harlow: Pearson Education Limited.
- [93] Rahaman, M.N. (2005). *Ceramic processing and sintering*. Newyork: Marcel Dekker, Inc.
- [94] Torabmostaedi, H., Zhang, T., Foot, P., Dembele, S., Fernandez, C. (2013). Process control for the synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles using FSP at high production rate. *Powder Technology*, 246, 419-433.
- [95] Heyman, A. and Musgrave, C.B. (2004). A quantum chemical study of the atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using AlCl<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O as precursors. *J. Phys. Chem. B*, 108, 5718-5725.
- [96] Wong, P. and Robinson, M. (1970). Chemical vapor deposition of polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 (11), 617-621.

## ÖZGEÇMİŞ

### Eğitim GeimiŒi

2011-2017, Lisans, Anadolu Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi,  
Uçak Gövde-Motor Bakım

2014-2018, Lisans (ift Anadal), Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,  
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

2018-2021, Yüksek Lisans, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve  
Mühendisliği, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

### Mesleki GeimiŒi

2020-Halen, Araştırma Görevlisi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi  
ve Mühendisliği Anabilim Dalı