

ALEV SPREY PİROLİZİ İLE İÇİ BOŞ Al_2O_3 KÜRECİKLERİN SENTEZLENMESİNDE BAŞLANGIÇ KİMYASALI OLARAK KULLANILAN EMÜLSİYONLARIN MORFOLOJİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Ertuğrul İŞLEK¹, Hüseyin Boğaç POYRAZ², İsmail Özgür ÖZER³

^{1,2,3}Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye

¹ ORCID No: <https://orcid.org/0000-0001-6151-8047>

² ORCID No: <https://orcid.org/0000-0001-5351-6658>

³ ORCID No: <https://orcid.org/0000-0002-5935-4474>

Anahtar Kelimeler	Özet
Alev Sprey Pirolizi Emülsiyon İçi Boş Kürecik Alümina PEG-30	<i>Bu çalışmada, Alev Sprey Pirolizi (ASP) metodunun içi boş Al_2O_3 küreciklerin sentezinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Nihai partikül sentezini sağlayacak başlangıç kimyasalı reaktöre emülsiyon formunda beslenmiştir. Emülsiyonlar, alüminyum nitrat sulu çözeltilerinin, hacimce %9,4 ile %18,8 arasında değişen konsantrasyonlarda yüzey etken madde (PEG-30 dipolihidroksistearat) içeren ksilen sisteminde dağıtılması ile elde edilmiştir. Nitrat çözeltisi/ksilen oranı 1:2 – 1:4 aralığında değiştirilmiş ve çalışılan her oranda artan PEG-30 miktarının dağılan faz boyutunu azalttığı ve emülsiyon kararlılığını arttırdığı gözlenmiştir. Hazırlanan emülsiyonlar sabit yanma koşullarında reaktöre beslenmiştir. Partiküllerin fiziksel ve kimyasal analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Analizlerde, kullanılan her bir sistem için, dolu partiküller ile birlikte içi boş küreciklerin bir arada bulunduğu heterojen bir yapı gözlenmiştir. Emülsiyonlardaki normal dağılıma göre daha geniş ve bimodal dağılıma sahip partiküller, emülsiyon üniform yapısının reaktörde korunamadığını ve/veya oluşan farklı yanma koşullarının damlacıktan-partiküle ve gazdan-partiküle olmak üzere iki farklı mekanizmaya sebep olduğunu göstermiştir. Bütünlüğünü koruyan içi boş partiküllerin belirli boyutun altında oluşabildiği, iri boş partiküllerin ise deforme oldukları gözlenmiştir.</i>

EFFECTS OF EMULSION PRECURSORS ON THE MORPHOLOGY OF HOLLOW Al_2O_3 PARTICLES SYNTHESIZED BY FLAME SPRAY PYROLYSIS

Keywords	Abstract
Flame Spray Pyrolysis Emulsion Hollow Particles Alumina PEG-30	<i>In this study, Flame Spray Pyrolysis (ASP) method was used to synthesize hollow Al_2O_3 particles. The precursors were fed to the reactor in emulsion form. Emulsions were obtained by dispersing aluminum nitrate aqueous solutions in a xylene system containing surfactant (PEG-30 dipolyhydroxystearate) at concentrations ranging from 9.4 vol. % to 18.8 vol. %. The nitrate solution/xylene ratio was changed in the range of 1:2 – 1:4. It was observed that increasing amount of PEG-30 in all emulsion concentrations decreased the dispersed phase size and increased the emulsion stability. Prepared emulsions were fed to the reactor under constant combustion conditions. Physical and chemical analyzes of the particles were made by scanning electron microscopy. In the analyses, a heterogeneous structure consisting of solid and hollow particles was observed. Particles with a larger and bimodal distribution than the normal distribution in emulsions showed that the uniform structure of the emulsion could not be maintained in the reactor. These results may also indicate a large temperature gradient in the reactor causing two different mechanisms: droplet-to-particle and gas-to-particle. It has been observed that hollow particles that maintain their integrity can form below a certain size, while large hollow particles are deformed.</i>

Araştırma Makalesi

Research Article

Başvuru Tarihi

: 28.03.2023

Submission Date

: 28.03.2023

Kabul Tarihi

: 25.07.2023

Accepted Date

: 25.07.2023

* Sorumlu yazar: ertugrulislek@eskisehir.edu.tr

<https://doi.org/10.31796/ogummf.1272408>



Bu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Giriş

İnorganik içi boş kürecikler farklı uygulamalarda proses verimliliğinin artırılması ve enerji kayıplarının azaltılması için kullanılan ısı yalıtım malzemeleridir. Organik benzerlerine göre daha yüksek yapısal ve ısı dayanım gerektiren koşullarda kullanılabilirler. Isı yalıtım dışında ilaç taşınımı, biyo-kapsülleme, fonksiyonel kompozit toz üretimi ve katalizör gibi uygulamalarda da kullanım potansiyelleri bulunmaktadır (Chen, Ding, Wang ve Shao 2004; Fuji, Han ve Takai 2013; Prieto ve diğ., 2016; Sandberg, Gao, Jelle ve Gustavsen 2013; Tartaj, Morales, Veintemillas-Verdaguer, Gonzalez-Carreno ve Serna 2003; Sharma ve Polizos 2020).

İnorganik içi boş partiküllerin sentezi basit iki temel mekanizma üzerine kuruludur; i) bir şablon üzerinde kısmi sürekliliği sağlanarak sentezlenen matrinden, sentez sonunda şablonun ısı veya kimyasal işlemler ile uzaklaştırılması, ii) kullanılan şablonun nihai fazı oluşturacak reaksiyon sırasında harcanması. Bu yöntemlerin ilkinde şablon olarak organiklerin kullanımı oldukça yaygındır. Caruso, Caruso ve Möhwald (1998), koloidal polistiren üzerine kontrollü ve tekrarlı bir şekilde SiO₂ partiküllerini biriktirdikten sonra uyguladıkları kalsinasyon işlemiyle farklı duvar kalınlıklarına sahip nanometre mertebesinde içi boş partiküller elde etmişlerdir. Imhof (2001) ise, hazırladığı katyonik polistiren kürecikler üzerine TiO₂ partiküllerini başarıyla biriktirmiş ve ardından hem kalsinasyon hem de kimyasal çözünme yoluyla polistiren şablonları uzaklaştırarak içi boş küreler elde etmiştir. Boş kürecik üretiminde kullanılan ikinci mekanizmaya Yin ve arkadaşlarının Kirkendall etkisini kullandıkları proses çarpıcı bir örnek olarak verilebilir (Mel, Nakamura ve Bittencourt 2015). Kirkendall etkisine dayalı proses, metal nanopartikülün yüksek sıcaklık altında genellikle kükürt, selenyum, oksijen, fosfor temelli başlangıç kimyasallarına maruz bırakılması sonucu difüzyon çifti oluşturmasıyla başlar (Wang, Dahl ve Yin 2013; Vais ve Heli 2016). Metal katyonlarının dışa doğru difüzyonu, görece büyük çaptaki anyonların içe doğru difüzyonundan çok daha hızlı olduğu için elektrostatik denge, katyon difüzyonuna boşluk taşınımının eşlik etmesi ile sağlanır. Bu boşluklar aşırı doygun hale gelerek birleşir ve içi boş partikül oluşumu ile sonuçlanır. Yin ve arkadaşları sülfür solüsyonunun sıcak kobalt kristallerine enjekte edilmesiyle içi boş CoS partikülleri elde etmiştir (Mel ve diğ., 2015). Kirkendall etkisi, CdS (Cabot ve diğ., 2008), CdSe (Cabot, Ibanez, Guardia ve Alivisatos 2009), Co₃O₄ (Ha, Islam ve Robinson 2012), SnO₂ (Lee ve diğ., 2012), Ni₂P (Popczun ve diğ. 2013) gibi farklı bileşimlerde içi boş partiküllerin sentezinde de kullanılmıştır. Bu yöntemlere ek olarak, nano boyutta partiküllerin sentezinde kullanılan Alev Sprey Pirolizi (ASP) yöntemi de son yıllarda içi boş küreciklerin üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. Yöntem yanma prosesi esaslı

olması ile yukarıdaki örneklerden ayrılrsa da süreçteki içi boş partikül oluşum mekanizmaları temelinde aynıdır. ASP yönteminde yanma entalpisi yüksek bir çözücü içerisinde çözünmüş başlangıç hammaddesi reaktöre taşıyıcı bir gaz (oksijen, hava vb.) yardımıyla aerosol formunda iletilir. Reaktör çevresinde oluşturulan pilot alevi aerosol halindeki başlangıç hammaddesini tutuşturur. Başlangıç hammaddesinin buharlaşması veya dekompozisyonu sonrası meydana gelen çekirdeklenme, sinterlenme veya yine difüzyona dayalı farklı mekanizmaları takip ederek nihai partikülleri oluşturur (Madler, 2004; Strobel, Baiker ve Pratsinis 2006; Teoh, 2007; Teoh, Amal ve Madler 2010; Wegner, Schimmöller, Thiebaut, Fernandez ve Rao 2011; Strobel ve Pratsinis 2011). ASP'de çözücünün buharlaşma sıcaklığına göre daha yüksek dekompozisyon sıcaklığına sahip metal tuzu veya metal-organik başlangıç kimyasalı ve ilgili çözücü ile başlangıç kimyasalından oluşmuş düşük yanma entalpili bir çözelti, doğrudan damlacıktan çekirdeklenmeye neden olabilir. Damlacık yüzeyinde çökelen katı faz, çözücünün sistemden uzaklaşması ile içi boş partiküllerle sonuçlanır. Ancak, çözücünün sistemden uzaklaşırken yarattığı buhar basıncı genelde bu partikülleri deforme edecek veya parçalayacak kadar yüksektir (Teoh, 2007; Teoh ve diğ., 2010). Tani, Watanabe ve Takatori (2003) çok daha kontrollü proseslerin, başlangıç kimyasalı olarak emülsiyon kullanımı ile mümkün olduğunu göstermişlerdir. Çalışmalarında farklı alüminyum tuzlarının sulu çözeltilerini, heksadirisinolat kullanarak kerosen içinde dağıtmışlar ve hazırladıkları emülsiyonları ASP reaktörüne besleyerek mikron altı içi boş alümina kürecikler üretmişlerdir. Tani ve diğ. (2003), boş küre oluşumunu, yanma süresince emülsiyondaki dağılan faz etrafında çökelen katıdan çözücünün uzaklaşması ve yanma süresince ergiyen nitratin kabarması şeklinde iki farklı mekanizma ile açıklamışlardır. Kullanılan tuz konsantrasyonunun, sorumlu mekanizma üzerinde etkin olduğu bilinmesine rağmen çalışmada tek bir konsantrasyon kullanılmıştır. Hem oluşum mekanizmalarının anlaşılması hem de içi boş kürecik sentezinde potansiyel gösteren ASP sisteminde kontrolün artırılması için farklı kimyasal ve konsantrasyonların partikül üzerindeki etkilerinin araştırılması gerekmektedir. Bu çalışmada, farklı bir emülsiyon sisteminin değişen dağıtıcı ve dağılan faz oranları ile değişen tuz konsantrasyonuna karşı toz özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Tani ve diğerlerinin (2003) çalışmalarından farklı olarak hem değişen tuz konsantrasyonunun hem de farklı yanma koşullarının etkileri literatüre yeni sonuçlar kazandıracaktır.

2. Yöntem

Bu çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur. Deneysel çalışmalar kapsamında nihai Al_2O_3 bileşenine ulaşmak için başlangıç kimyasalı olarak alüminyum nitrat nanohidrat ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Merck, Almanya) tuzu kullanılmıştır. Alüminyum nitrat tuzları deiyonize suda çözülerek 0.2 M ve 0.3 M derişimlere sahip sulu çözeltiler elde edilmiştir. Elde edilen nitrat çözeltileri hacimce %9,4, %14 ve %18,8 oranında yüzey etken malzeme (PEG-30 dipolihidroksistearat, Cithrol DPHS, Croda) içeren ksilen (Baker Xylene, J.T. Baker, ABD) sistemine ilave edilerek sabit karıştırma hızı ve süresinde dağıtılmış ve reaktöre beslenecek emülsiyonlar hazırlanmıştır. Hazırlanan emülsiyonlarda nitrat çözeltisi/ksilen oranı ise 1:2 - 1:4 aralığında değiştirilmiştir. Hazırlanan emülsiyonlarda dağılan faz boyut ölçümü, iki cam lamel arasına belirli hacimde damlatılan sistemin optik mikroskop analizi ile yapılmıştır. Analizlerde iki boyutlu olarak ölçülen boyut emülsiyonda küresel olarak dağılan fazın gerçek boyutuna, V'nin emülsiyon hacmi ve A'nın lamel yüzey alanını gösterdiği;

$$D_{küre \text{ çapı}} = 0,91 \times (D_{ölçülen} \times V/A)^{1/3} \quad (1)$$

eşitliği (Eş.1) ile çevrilmiştir. Burada rapor edilmeyen düşük etken madde denemelerinde düşük emülsiyon kararlılığı gözlemlendiği için hazırlanan tüm emülsiyonlar sedimentasyon testine tabi tutulmuştur. Sedimentasyon testleri 10 ml hacmindeki cam tüplerde askıda kalan yüksekliğin gözlemlenmesi ile yapılmıştır.

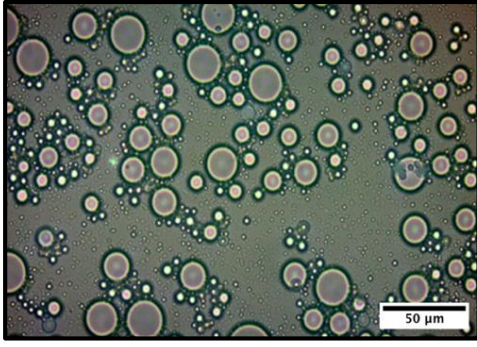
Toz sentezi çalışmalarında genel görünümü Şekil 1'de sunulan ASP reaktörü kullanılmıştır. Reaktörde pilot alevini oluşturan metan ve oksijen gazları sırasıyla 3 l/dk. ve 4.5 l/dk. akış hızlarında kullanılmıştır. Emülsiyonlar reaktöre peristaltik pompa yardımıyla 5 ml/dk. hızı ile beslenmiştir. Emülsiyon nozul çıkışına 10 l/dk. akış hızı ile beslenen oksijen gazı ile aerosol formuna getirilmiştir. Gaz akış hızları kütle akış kontrol cihazlarıyla sağlanmış ve deney süresince emülsiyon besleme hızlarıyla birlikte sabit tutulmuştur. Denemeler küçük hacimlerde gerçekleştirildiği için tozlar, toz toplama ünitesi yerine Şekil 1'de görüldüğü gibi reaktör tüpündeki birikimden toplanmıştır. SEM (Zeiss, Supra VP50) analizlerinde kullanılacak miktar reaktör içerisine yerleştirilen cam lameller üzerinde biriktirilmiş ve lamellerin altın/paladyum kaplanması ile doğrudan analize sokulmuştur. Elde edilen partiküllerin yüzey morfolojisi ve partikül boyutları 5 kV hızlandırma voltajında ikincil elektron detektörüyle incelenirken, kimyasal analizleri ise 20 kV hızlandırma voltajında enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisiyle (EDX) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Sentezlerde kullanılan ASP reaktörünün genel görünümü (Tozun toplandığı bölgenin raporlanması için sunulmuştur).

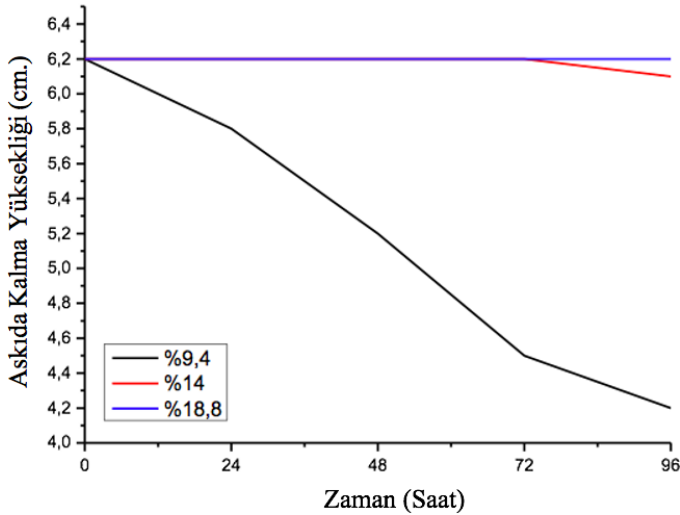
3. Bulgular ve Tartışma

Şekil 2'de düşük yüzey etken madde oranı ile hazırlanmış emülsiyona ait optik mikroskop görüntüsü sunulmuştur. Mikroskop görüntüsünden görüldüğü üzere dağılan fazın boyutu oldukça geniş aralıkta değişmektedir. İnce damlacıklar güvenilir bir ölçüm alınmasını zorlaştırdığı için veriler şu aşamada ortalama boyut ve dağılım yerine kümülatif olarak değerlendirilmiştir. Çalışılan tüm yüzey etken madde oranlarında ölçüm değerlerinin dönüştürülmesi (Eş.1) sonucu elde edilen d_{90} değeri $10 \mu m$ 'nin altındadır. Emülsiyondaki dağılan fazlardan her biri, yanma sırasında reaksiyonun gerçekleşeceği "sistem" olarak tanımlanabilir. Bu durumda dağıtıcı faz, yani bu çalışmada yakıt olarak kullanılan ksilen, yanma süresince "çevre" olarak davranacaktır. Çevre ile sistem arasındaki ısı ve kütle transferinde temel rolü oynayacak "sınır" ise; ksilen ile nitrat çözeltisi yüzey enerjilerini dengeleyerek emülsiyon oluşmasını sağlayan yüzey etken madde zarından ziyade yüksek olasılık ile yanma sırasında çözüldüğü su buharı olacaktır. Tanımlanan sistem, çevre ve sınırın karmaşık yapısı ve alevdeki akışın getirdiği dinamik koşullar emülsiyon özellikleri ile nihai partikül özelliklerini ilişkilendirmeyi güçleştirmektedir. Ancak, reaksiyon sistemi olması bakımından dağılan faz boyut kontrolünün nihai partikül boyut kontrolü anlamına da geleceği açıktır. Bu nedenle, emülsiyon sistemlerinin güvenilir karakterizasyonu üzerine çalışmalarımız sürdürülmektedir.



Şekil 2. Düşük yüzey etken madde oranı ile hazırlanmış emülsiyona ait optik mikroskop görüntüsü (çalışmada raporlanan yüzey etken madde oranları dışında net görüntü veren bir orana aittir).

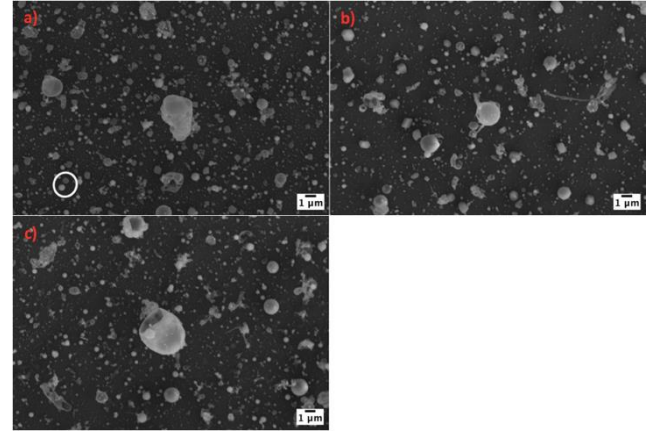
Şekil 3'te farklı oranlarda yüzey etken madde içeren (hacimce %9,4, %14 ve %18,8) emülsiyonların sedimentasyon sonuçları sunulmuştur. Sonuçlar, artan yüzey etken madde oranına bağlı olarak emülsiyon kararlılığının arttığını göstermektedir. Hacimce %9,4 oranında yüzey etken madde içeren emülsiyonda 6 saatte belirgin çökme gözlenirken diğer iki sistem 72 saate kadar kararlı kalmışlardır. Artan emülsiyon kararlılığı aynı zamanda dağılan faz boyutunun da düştüğüne işaret etmektedir. Dolayısıyla %9,4 etken madde içeren emülsiyonun diğer iki sistemden belirgin derecede yüksek dağılan faz boyutuna sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 3. Hacimce %9,4, 14 ve 18,8 oranında yüzey etken madde içeren emülsiyonların sedimentasyon sonuçları.

Şekil 4'te sırası ile a) %9,4, b) %14 ve c) %18,8 oranlarında yüzey etken madde ile hazırlanan emülsiyonların ASP reaktörüne beslenmesi ile elde edilen partiküllere ait SEM görüntüleri sunulmuştur.

Emülsiyon sistemlerinin her birinde nitrat çözeltisi/ksilen oranı 1:2 ve çözelti konsantrasyonu 0,3 M olarak tutulmuştur.



Şekil 4. a) %9,4, b) %14 ve c) %18,8 oranında yüzey etken madde ile hazırlanan emülsiyonlardan sentezlenmiş tozlara ait SEM görüntüleri.

Şekil 4'te sunulan her bir SEM görüntüsü, emülsiyonlarda gözlenen geniş damlacık boyut dağılımına benzer şekilde mikro merteben nano mertebeye kadar geniş bir partikül dağılımı sergilemektedir. Gözlenen geniş dağılım ASP sistemlerinde partikül oluşum mekanizmalarını açıklamada kullanılan gazdan-partiküle ve damlacıktan-partiküle taşınım sistemleri ile ilişkilendirilebilir. Gazdan-partiküle oluşum mekanizması başlangıç hammaddesinin buharlaşarak veya dekompoze olarak metal buharlarına dönüşmesini gerektirir ve nano-boyutta tozların sentezlenmesine imkân tanır. Diğer taraftan damlacıktan-partiküle dönüşümde ise reaktöre beslenen başlangıç hammaddesi kuruma ve katı hal reaksiyonlarından geçer ve tamamıyla buharlaşmamış damlacıklar mikron boyuttaki partikülleri meydana getirir. ASP reaktörlerinde sıklıkla oluşan geniş ısıl gradyan bu iki mekanizmanın aynı anda aktif olması ile sonuçlanabilir. Bu gradyana, reaktörün radyal eksen boyunca farklılık gösteren tozların askıda kalış süresi eklendiğinde geniş bir partikül dağılımı kaçınılmaz olabilir. SEM görüntüleri incelendiğinde gözlenen bir diğer sonuç; %9,4 oranında etken madde içeren sistemin emülsiyon davranışında sergilediği farklılığın bu sistemden elde edilen partikül özelliklerine yansımamasıdır. Bu gözlem, emülsiyonların aerosol haline getirildikten sonra özelliklerini koruyamadıklarına işaret ediyor olabilir. Bununla birlikte, emülsiyon karakteri aerosol haline getirildikten sonra korunmuş olsa dahi, ASP reaktöründeki geniş ısıl gradyan (alevin ortasındaki yüksek sıcaklık bölgesi ve uzun askıda kalış süresi ve çevresindeki nispeten daha düşük sıcaklık ve kısa askıda kalış süresi) elde edilen partiküllere emülsiyon davranışının yansımamasının diğer bir nedeni olabilir. Bu etkilerin araştırılması,

başka çalışmaların yapılması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Partiküllerin morfolojileri incelendiğinde her bir sistemde boyut olarak genelden ayrılan deforme olmuş içi boş parçaların varlığı dikkat çekmektedir. Tespit edilen en büyük boyut emülsiyonlarda ölçülen maksimum dağılan faz boyutunu geçmemektedir. Emülsiyon sistemleri ile üretilen içi boş partiküller, literatürde açıklandığı üzere, çözücü buharlaşması sırasında damlacık yüzeyinde oluşan çekirdeklenme ve takibinde çözücünün sistemden uzaklaşması ile meydana gelebilir (Teoh, 2007; Teoh ve diğ., 2010). Çökelen katı fazın yeterli geçirgenliğe sahip olmadığı veya buharlaşmanın çok hızlı gerçekleştiği durumlarda partikül içinde biriken basınç içi boş küreciklerin patlamasına neden olabilir. Bu morfolojideki deforme olmuş veya parçalanmış partiküller her sistemde gözlenmiştir. Diğer taraftan, sentezlenen sistemlerde bütünlüklerini koruyan içi boş partiküllerin de yer alması beklenebilir. Şöyle ki; çözeltinin dağılan faz etrafında oluşan kabuktan kurtulma süresi partikül boyutu ile yakından ilişkilidir. Küçük boyutlu partiküllerde çözeltinin kabuk içerisinden uzaklaşması iri partiküllere göre daha hızlı olur. Bu da sürecin, sıcaklık çok yükselmeden tamamlanabileceği anlamına gelir. Sıcaklığın hem kabuk yoğunluğunu hem de basıncı etkilemesi beklenir. Düşük sıcaklıkta yüksek sıcaklığa göre daha düşük yoğunluğa sahip olan kabuk daha geçirgendir. Bu tipte bir kabuk basınç çok yükselmeden çözeltinin kaçmasına izin verebilir. Bununla birlikte, küçük boyuttaki kabukların büyük boyuttakilere göre mekanik olarak daha dayanıklı olması beklenir. Dolayısıyla, boyut küçüldükçe deforme olmamış içi boş partiküle rastlama ihtimalinin artması gerekir. SEM analizlerinde bu tür partiküllerin tespiti için dolaylı yöntemler kullanılabilir. Bunlardan ilki kontrast farkını referans alır. Bilindiği üzere ikincil elektron görüntüsünde kontrastın temeli topografi farkına dayanır. Ancak, her ikinci elektron görüntüsüne geri yansıyan elektron görüntüsü de katkıda bulunduğu için geri yansıyan elektron şiddetindeki farklılık kontrastı bazı durumlarda etkileyebilir. Örneğin; ikincil elektronlara göre daha derinden gelen geri yansıyan elektronlar, boş partiküllerin analizinde dolu partiküllerin analizine göre sinyale daha düşük katkı sağlarlar. Bu durumda aynı boyutta (veya aynı eğrilikte) iki partikülden boş olanı, dolu olana göre daha koyu renkte gözükebilir. Şekil 4 a'da çember içine alınan partiküllerin kontrast farkı aynı konum ve aynı boyuta sahip olmaları nedeni ile doluluk farkına bağlanabilir. Boş partikül tespitinde kullanılacak ikinci dolaylı yöntem farklı derinliklerden alınacak EDX verilerini referans alır. SEM'de hızlandırma voltajı kontrol edilerek demet-etkileşim hacmi ayarlanabilir ve gelen sinyaller partikül iç hacminin yorumlanmasında kullanılabilir. Şekil 4 a ve c'de sunulan SEM görüntülerindeki benzer boyut ve farklı kontrasta sahip tanelerde EDX analizleri yürütülmüştür. Boş tanelerin duvar kalınlığı yüksek olasılıkla çok ince olduğu için tek

bir hızlandırma voltajı ile alınan veriler sonuçların yorumlanmasında yeterli olmuştur. Analiz sonuçları Tablo 1 ve 2'de sunulmuştur. Her iki tablonun da ilk sütununda görülen Na, Mg, Si ve Ca pikleri tozların kaplandığı cam lamellerden gelmektedir. Benzer boyutlarda farklı kontrasta sahip partiküllerde yürütülen EDX analizlerinin sonuçlarında (Tablo 1 ve 2, ikinci sütunlar) ise bu elementlerde belirgin bir düşüş görülmektedir. Bu analizlerde cam bileşiminde yer alan elementlerin kayda değer miktarda azalması dolu hacmin elektron demeti-cam etkileşimini engellemesi şeklinde yorumlanabilir (Her iki tablonun her iki sütununda da yer alan oksijen miktarları tespit edilen katyonlara denk gelen stokiometriyi yaklaşık olarak karşılamaktadır).

Tablo 1. Hacimce %9,4 yüzey etken madde ile hazırlanmış emülsiyondan sentezlenen tozlara ait EDX analiz sonuçları.

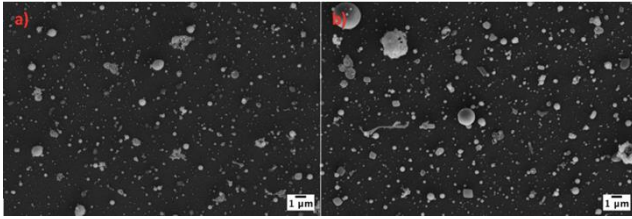
Element (Atomik %)	İçi boş	İçi dolu
O	62,47	53,77
Na	7,27	1,08
Mg	1,44	-
Al	3,26	29,82
Si	23,51	2,89
Ca	2,06	-

Tablo 2. Hacimce %18,8 yüzey etken madde ile hazırlanmış emülsiyondan sentezlenen tozlara ait EDX analiz sonuçları.

Element (Atomik %)	İçi boş	İçi dolu
O	64,15	66,07
Na	7,06	2,62
Mg	1,39	0,52
Al	6,98	23,28
Si	18,77	7,04
Ca	1,64	0,48

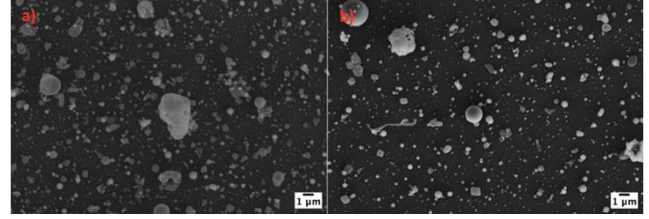
Şekil 5, a ve b'de sırası ile nitrat çözeltisi konsantrasyonunun 0,2 M ve 0,3 M olduğu emülsiyon koşulları ile yürütülen sentezlerde elde edilen partiküllere ait SEM görüntüleri sunulmuştur. İlgili emülsiyonlarda nitrat çözeltisi/ksilen oranı bir önceki sistemden farklı olarak 1:4 değerinde tutulmuştur. Sonuçlar kendi içlerinde nitrat molaritesi farkı, bir önceki sistem ile de yakıcı konsantrasyonu farkı gözetilerek karşılaştırılmıştır. SEM görüntülerinden

görüldüğü gibi nitrat konsantrasyonunun azaltılması ile (Şekil 5 a) genelden ayrılan iri boyutta partikül miktarı da azalmıştır. Bu sonuç, çözelti konsantrasyonunun düşmesi ile birlikte aşırı doygunluk noktasına daha geç ulaşılması ve ilişkili olarak ilk katı oluşumunun gecikmesine bağlanmıştır. İlk katı oluşumu gecikmesinin iri partikül oluşumu yanında genel partikül boyutunu da etkilemesi beklenir. Ancak, SEM görüntülerinde yer alan yüksek miktardaki ince partikül konsantrasyonunun, partikül boyut dağılımı analizlerini zorlaştırması, bu ilişkinin de ortaya koyulmasını güçleştirmektedir.



Şekil 5. Alüminyum nitrat çözeltisinin a) 0,2 M ve b) 0,3 M derişime sahip olduğu emülsiyon koşulları ile yürütülen sentezlerde elde edilen partiküllere ait SEM görüntüleri. İlgili emülsiyonlarda nitrat çözeltisi/ksilen oranı bir önceki sistemden farklı olarak 1:4 değerindedir.

Şekil 6, a ve b'de nitrat çözeltisi/ksilen oranının a) 1:2 ve b) 1:4 olduğu emülsiyon sistemlerinden elde edilen partiküllere ait SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır. Her iki sistemde de nitrat çözeltisi derişimi 0,3 M olarak tutulmuştur. SEM görüntüleri yakından incelendiğinde azalan nitrat çözeltisine bağlı olarak ürün eldesinde belirgin bir düşüş görülmektedir. Nitrat çözeltisi yaklaşık %33'ten %20'ye düşürüldüğünde lamel kaplanma oranında da %25'e varan düşüş ölçülmüştür. Bu da aynı miktarda ürün eldesi için reaktör çalışma süresinin yine yaklaşık %25 oranında artırılması anlamına gelmektedir. Yürütülen çalışmaların tümündeki ürün eldesinin genel düşüklüğü, nitrat çözeltisi/ksilen oranına bağlı olarak değişen toplam yanma entalpisi ve oluşan nihai faz arasındaki ilişkinin araştırılmasını da engellemiştir. Ancak, ulaşılan genel sonuçlar, ASP sisteminde başlangıç kimyasalı olarak emülsiyon kullanımının tek basamakta içi boş partikül sentezi için kullanılabilmesine ve emülsiyon özelliklerinin ayarlanması ile nihai partikül özelliklerinin istenen yönde kontrol edilebileceğine işaret etmektedir.



Şekil 6. Nitrat çözeltisi/ksilen oranının a) 1:2 ve b) 1:4 olduğu emülsiyon sistemlerinden elde edilen partiküllere ait SEM görüntüleri. Her iki sistemde de nitrat çözeltisi derişimi 0,3 M'dır.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, ASP metodu ile içi boş Al_2O_3 kürecikler sentezlenmiş ve sentezlerde kullanılan emülsiyon özelliklerinin nihai partikül özellikleri üzerine etkileri temel düzeyde incelenmiştir. Emülsiyonlarda dağılan faz boyutu yüzey etken madde konsantrasyonu ile kontrol edilmiştir. Sentezlenen partiküllerde tespit edilen maksimum boyut dağılan faz boyutunun daima altındadır. Dağılan fazın reaksiyon sistemi rolü oynaması gereği nihai partikül boyutu üzerinde belirgin etkisi olması beklenmektedir. Ancak, dağılan faz boyutunda güvenilir genel dağılım analizi yapılamadığı için nihai ürün-emülsiyon ilişkisi sadece maksimum boyut üzerinden değerlendirilmiştir. Çalışılan her bir sistemde içi boş partikül eldesi sağlanmıştır. Boyut olarak genelden belirgin şekilde ayrılan iri boş partiküller çoğunlukla parçalanmış formda elde edilmiştir. Partikül boyut dağılım analizi yapılamasa da ilk modun yer aldığı dağılım içinde bulunan partiküller bütünlüklerini korumuşlardır. Görece düşük boyutlu dağılan fazlardan oluştuğu düşünülen bu partiküller, çözeltinin daha erken sistemden uzaklaşmasına izin verme potansiyelleri ve iri partiküllere göre daha yüksek mekanik dayanımları ile bütünlüklerini korumuş olabilirler. Bu sonuç, emülsiyonlarda dağılan faz boyut kontrolü ile üniform dağılıma sahip bütünlüklerini koruyan içi boş partiküller sentezlenebileceğine işaret etmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen 315M528 numaralı proje kapsamında tasarlanıp imal edilmiş Alev Sprey Pirolyzi reaktörüyle ve yapılan çalışmalardan elde edilen birikimle gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, deneysel çalışmalara katkıda bulunan Elif ÇELİKKARDEŞ'e, Sarp Yalın VURAL'a, Sema ALTUN'a ve Ahmet Furkan VAYNI'ye teşekkürlerini sunar.

Araştırmacıların Katkısı

Bu çalışmada; Ertuğrul İŞLEK, literatür araştırması, deneylerin gerçekleştirilmesi, sonuçların yorumlanması ve makale yazımı, Hüseyin Boğaç POYRAZ, sonuçların değerlendirilmesi ve makalenin yazılması, İsmail Özgür

ÖZER bilimsel yayın araştırması, makalenin oluşturulması, bir araya getirilmesi ve yorumlanması aşamalarında katkı sağlamışlardır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

- Cabot, A., Ibanez, M., Guardia, P. & Alivisatos, A.P. (2009). Reaction regimes on the synthesis of hollow particles by the kirkendall effect. *Journal of American Chemical Society*, 131, 11326-11328. doi: <https://doi.org/10.1021/ja903751p>
- Cabot, A., Smith, R.K., Yin, Y., Zheng, H., Reinhard, B.M., Liu, H. & Alivisatos, A.P. (2008). Sulfidation of cadmium at the nanoscale. *ACS Nano*, 2 (7), 1452-1458. doi: <https://doi.org/10.1021/nn800270m>
- Caruso, F., Caruso, R.A. & Möhwald, H. (1998). Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. *Science*, 282 (5391), 1111-1114. doi: [10.1126/science.282.5391.1111](https://doi.org/10.1126/science.282.5391.1111)
- Chen, J.F., Ding, H.M., Wang, J.X. & Shao, L. (2004). Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application. *Biomaterials*, 25, 723-727. doi: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00566-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00566-0)
- Fuji, M., Han, Y.S. & Takai C. (2013). Synthesis and applications of hollow particles. *KONA Powder and Particle Journal*, 30, 47-68. doi: <https://doi.org/10.14356/kona.2013009>
- Ha, D.H., Islam, M. A. & Robinson, R.D. (2012). Binder-free and carbon-free nanoparticle batteries: a method for nanoparticle electrodes without polymeric binders or carbon black. *Nano Letters*, 12, 5122-5130. doi: <https://doi.org/10.1021/nl3019559>
- Imhof A. (2001). Preparation and characterization of titania-coated polystyrene spheres and hollow titania shells. *Langmuir*, 17, 3579-3585. doi: <https://doi.org/10.1021/la001604j>
- Lee, Y., Jo, M.R., Song, K., Nam, K.M., Park, J.T. & Kang, Y.M. (2012). Hollow Sn-SnO₂ nanocrystal/graphite composites and their lithium storage properties. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4, 3459-3464. doi: [10.1021/am3005237](https://doi.org/10.1021/am3005237)
- Madler, L. (2004). Liquid-fed aerosol reactors for one-step synthesis of nano-structured particles. *KONA Powder and Particle Journal*, 22, 107-120. doi: <https://doi.org/10.14356/kona.2004014>
- Mel A.A.E., Nakamura, R. & Bittencourt, C. (2015). The Kirkendall effect and nanoscience: hollow nanospheres and nanotubes. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6, 1348-1361. doi: [10.3762/bjnano.6.139](https://doi.org/10.3762/bjnano.6.139)
- Popczun, E.J., McKone, J.R., Read, C.G., Biacchi, A.J., Wiltrott, A.M., Lewis & N.S. Schaak, R.E. (2013). Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 135, 9267-9270. doi: [10.1021/ja403440e](https://doi.org/10.1021/ja403440e)
- Prieto, G., Tüysüz, H., Duyckaerts, N., Knossalla, J., Wang, G.H. & Schüth, F. (2016). Hollow nano- and microstructures as catalysts. *Chemical Reviews*, 116 (22), 14056-14119. doi: [10.1021/acs.chemrev.6b00374](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00374)
- Sandberg, L.I.C., Gao, T., Jelle, B.P. & Gustavsen, A. (2013). Synthesis of hollow silica nanospheres by sacrificial polystyrene templates for thermal insulation applications. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, 1-6. doi: <https://doi.org/10.1155/2013/483651>
- Sharma, J. & Polizoş G. Hollow silica particles: recent progress and future perspectives (2020). *Nanomaterials*, 10 (8), 1-22. doi: <https://doi.org/10.1155/2013/483651>
- Strobel, R., Baiker, A. & Pratsinis, S.E. (2006). Aerosol flame synthesis of catalysts. *Advanced Powder Technology*, 17 (5), 457-480. doi: <https://doi.org/10.1163/156855206778440525>
- Strobel, R. & Pratsinis, S.E. (2011). Effect of solvent composition on oxide morphology during flame spray pyrolysis of metal nitrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 9246-9252. doi: 10.1039/c0cp01416h
- Tani, T., Watanabe, N. & Takatori, K. (2003). Morphology of oxide particles made by the emulsion combustion method. *Journal of the American Ceramic Society*, 86 (6), 898-904. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03394.x>
- Tartaj, P., Morales, M.P., Veintemillas-Verdaguer, S., Gonzalez-Carreno, T. & Serna, C.J. (2003). The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36, 182-197. doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/202>
- Teoh, W.Y. (2007). *Flame spray pyrolysis of catalyst nanoparticles for photocatalytic mineralisation of organics and fischer-tropsch synthesis* (Doctoral dissertation, The University of New South Wales,

Australia). Retrieved from
<https://doi.org/10.26190/unsworks/17252>

Teoh, W.Y., Amal, R. & Madler, L. (2010). Flame spray pyrolysis: an enabling technology for nanoparticles design and fabrication. *Nanoscale*, 2, 1324-1347. doi: <https://doi.org/10.1039/C0NR00017E>

Vais, R.D. & Heli, H. (2016). The kirkendall effect: its efficacy in the formation of hollow nanostructures. *Journal of Biology and Today's World*, 5 (8), 137-149. doi: 10.15412/J.JBTW.01050802

Wang, W., Dahl, M. & Yin, Y. (2013). Hollow nanocrystals through the nanoscale kirkendall effect. *Chemistry of Materials*, 25 (8), 1179-1189. doi: <https://doi.org/10.1021/cm3030928>

Wegner, K., Schimmöller, B., Thiebaut, B., Fernandez, C. & Rao, T.N. (2011) Pilot plants for industrial nanoparticle production by flame spray pyrolysis. *KONA Powder and Particle Journal*, 29, 251-265. doi: <https://doi.org/10.14356/kona.2011025>