

- Nanomalzemelere ve Nanoteknolojiye Giriş,
- Doğadan nanoteknoloji örnekleri,
- Nanomalzemelerin üretim süreci:
- sol-jel yöntemi, jel şekillendirme.
- Nanomalzemelerin özellikleri: elektrik ve optik, süper iletkenlik, manyetik, mekanik özellikler.
- Nanomalzemelerin karakterizasyonu.
- **Nanopartikül üretim yöntemleri. Partikül sentezi.**
- Nanomalzemelerin uygulamaları. Özel nanomalzemeler: poroz silisyum nano yapılar, biyolojik Nanomalzemeler,
- Nanomalzemelerin Geleceği

Prof. Dr. Atilla EVCİN

Nanotanecekler

- Malzemelerin performansları özelliklerine bağlıdır. Özellikler atomik yapı, kompozisyon, mikro yapıya bağlı dönüşümleridir.
- Bu özellikler **sentezleme kinetikleri ve termodinamikleri** ile kontrol edilir. Nano boyuttan makro boyuta atom kontrolü malzeme kimyası ile ilgilidir. Bu yüzden nano yapılı malzemelerin kimyasal sentezi ve prosesi yapılmaktadır

Toz sentezi yapılırken aşağıdaki faktörler göz önünde bulundurulmalıdır :

- Başlangıç tozların kimyasal özellikleri
- Tane boyutu
- Tane boyut dağılımı
- Karışım homojenliği
- Reaksiyon atmosferi
- Reaksiyon sıcaklığı
- Zaman

Nano Malzemelerin Üretim Yöntemleri

Prensipde, çok ince taneli polikristalli malzemeleri üretmek için kullanılan her metod nanokristalli malzeme üretmek içinde kullanılabilir. Nanoyapılı malzemeleri üretmede buhar, sıvı ve katı fazdan başlayan farklı hazırlama metotları bulunmaktadır

- **Buhar yöntemleri**
- **Sıvı yöntemleri**
- **Katı yöntemler**

1. Buhar Fazından Üretim Yöntemleri

- Asal Gaz yoğunlaşması
- Fiziksel Buhar Çöktürme (PVD)
- Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD)
- Plazma Fazı Sentezleme

2. Sıvı Fazdan Üretim Yöntemleri

- Hızlı katılaştırma
- Elektrodepolama
- Sol-jel Tekniği ile Üretim
- Kimyasal Reaksiyonlar
- Hidrotermal Sentez
- Mikroemülsiyon Tekniği

3. Katı Fazdan Üretim Yöntemleri

- Mekanik Aşındırma
- Devitrifikasyon

Nanokristalli malzemelerin üretim yöntemleri

Başlangıç Fazı	Üretim Tekniği	Ürün Türü
Buhar	Asal Gaz Yoğunlaşması	3-D
	Fiziksel Buhar Depolama – Buharlaştırma ve Saçınım	1-D
	Plazma Fazı Sentezleme	3-D
	Kimyasal Buhar Depolama	3-D, 2-D
	Kimyasal Reaksiyonlar	3-D
Sıvı	Hızlı Katılaştırma	3-D
	Sol-Jel	
	Elektrodepolama	1-D, 3-D
	Kimyasal Reaksiyonlar	3-D
Katı	Mekanik Aşındırma	3-D
	Devitrifikasyon	3-D

0-D nanotanecekler (oksitler, metaller, yarıiletkenler ve fullerenler)

1-D Nanoteller, nanoçubuklar ve nanotüpler

2-D İnce filmler (tek tabakalı, çok tabakalı)

3-D Nanokompozitler, organik-inorganik hibritler

Asal Gaz Yoğunlaşması

- Gaz yoğunlaşması, çok ince taneli veya amorf alaşımları, altlık sıcaklığı ve diğer operasyon koşullarına bağlı olarak kullanılan üretim metodu olduğu bilinmektedir.
- Dolayısıyla, bu teknik, nanoyapılı saf metalleri elde etmek için kullanılıyordu. Sonradan bazı değişkenler geliştirildi.
- Bu metot metalin, önce 10^{-7} torr vakum altında bulunan ve daha sonra düşük basınçta asal gazla tekrar doldurulmuş bir odacıkta, buharlaştırılmasını kapsar. Buharlaşan atomlar odacık içerisinde gaz atomları ile çarpışır, kinetik enerjilerini kaybeder daha düşük güçlü, küçük farklı formda yoğunlaşırlar.

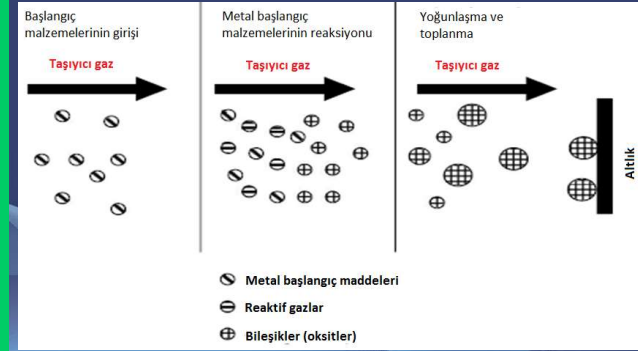
Fiziksel Buhar Çöktürme (PVD)

- Fiziksel Buhar Depolama (PVD) prosesi, katı veya sıvı kaynaktan malzemenin buhar taşınımını (genellikle vakum altında) kullanarak hedefin üzerine kaplama yapmaktır
- PVD çok yönlü bir üretim yöntemidir ve proses şartlarını dikkatle kontrol altında tutulması koşuluyla atomik veya nanometre boyutunda ince filmler hazırlanabilir.
- PVD, buharlaşma, saçınım, lazer ısıtma veya iyon demeti gibi buhar fazı türlerinin oluşturulmasını içerir. Oluşan buhar fazı çarpışma ve iyonlaşma evrelerini geçirdikten sonra numune üzerine yoğunlaşırlar ve bunu çekirdeklenme ve büyüme süreçleri takip eder.
- Diğer taraftan, saçınım, refrakter metaller ve seramikler gibi yüksek ergime noktasına sahip ve termal buharlaşma ile üretimi çok zor olan malzemelerin tabakalarının oluşmasında kullanılır.

Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD)

- Kimyasal buhar depolama (CVD) çok kullanılan bir malzeme üretim teknolojisidir. Uygulamaları arasında en çok yüzeye ince film kaplama işlemi için kullanılır ama yüksek saflıkta kütleli malzeme ve toz üretiminde de kullanılır.
- CVD prosesinde malzeme veya kimyasal bileşikler buharlaştırılır ve bunlar sıcak yüzeyler üzerinde ayrıştırılır.
- Doğrudan depolama veya buharlaştırılan malzemedan farklı yeni bir ürün elde etmek için kimyasal reaksiyonla depolama şeklinde de olabilir. Kimyasal reaksiyonlar, sıcak yüzeylerin üzerinde veya yakınında meydana gelir ve ürünler, yüzey üzerine ince film olarak depolanır.

- CVD prosesinin birçok değişkeni vardır. Bunlar,
 - sıcak duvarlı reaktörler,
 - soğuk duvarlı reaktörler,
 - düşük basınçlı / atmosferik basınçlı / yüksek basınçlı reaktörler,
 - taşıyıcı gazlı veya taşıyıcı gazsız reaktörler gibi gruplara ayrılırlar.
- CVD prosesinin ince film depolama metodu olarak avantajları vardır. En önemli avantajlarından birisi genellikle **altlık ile uyumlu** olmasıdır. Yani, bu filmler karmaşık şekilli parçalara uygulanabilir.
- CVD prosesinin bir diğer avantajı da çok yüksek saflıkta depolamaya imkan vermesidir. Diğer avantajları göreceli olarak yüksek depolama oranları ve genellikle PVD prosesi kadar yüksek vakuma gerek duymamasıdır.



CVD prosesinde tanecik oluşum aşamaları

Plazma Fazı Sentezleme

- Plazma fazı sentezleme için **gazın yüksek iyonize olmuş formu olan plazma fazı** gerekmektedir.
- İyonize gazların varlığı, reaksiyon kinetiğinin çok artıran elektrik iletimine yardımcı olmaktadır.
- Plazmalar temel olarak ikiye ayrılır:
 - sıcak (dengede) plazmalar
 - soğuk (dengede olmayan) plazmalar.
- Plazma sentezleme reaktörlerinin dizaynı, tepkime ortamı olarak kullanılan plazmanın tipine bağlıdır. **Hot plazmada** kullanılan reaktörler, direkt akım, dalgalı akım veya radyo frekanslı reaktörleri içermektedir. **Soğuk plazma** reaktörleri, radyo frekansı veya mikrodalga jeneratörü olanları kapsamaktadır.

Hızlı Katılaştırma

- Eğer metalik eriyiklerin hızlı katılaştırılması sırasında soğutma oranı yüksek değerlere çıkarılırsa, katı fazın **çekirdeklenme oranını yükseltmek** (ve büyüme oranını düşürmek) mümkündür ve sonuç olarak ürünün **tane boyutu nanometre boyutunda olacaktır.**
- Daha sık olarak nanokompozitler bu yöntemle, metalik eriyiklerin hızlı katılaştırılması sırasında veya hızlı katılaştırma ile üretilen **metalik camların** devitrifikasyonu ile üretilirler.

Elektrodepolama

- Çok katlı metallerin elektrodepolanması, iki veya daha fazla elektrolit kullanılarak hareketlendirerek ve elektriksel şartları düzgün kontrol ederek elde edilebilir. Aynı zamanda üç boyutlu nanoyapılı kristallerde bu metodu kullanarak elde edilebilir.
- Prosesler
 - (a) saf metal, alaşım ve kompozitleri elde etmek için uygulanabilir,
 - (b) yüksek üretim oranlarına sahiptir,
 - (c) birkaç boyut ve şekil sınırlamasına sahiptir ve
 - (d) yatırım için gerekli başlangıç sermayesi düşüktür

Sol-Jel Tekniği ile Üretim

- Sol-Gel Teknolojisi
 - ✓ Sol nedir?
 - ✓ Gel nedir?
 - Yöntemin temel özelliği
 - Sol-Gel sentezi başlangıç maddelerine göre 2'ye ayrılır;
 - ✓ Metal- organik
 - ✓ İnorganik
- Kullanım alanları
 - Cam üretimi
 - Film
 - Fiber
 - Monolit
 - Toz
 - Kompozit
 - Seramik
 - Nanotanecek

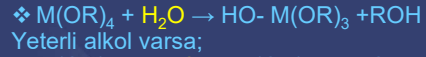
Alkoksitler

- $M(OR)_n$ ile formüllendirilir.
 - M: metal malzemeyi
 - R :CH₃ (metil), C₂H₅ (Etil) gibi alkil grubunu,
 - n : metalin değerliğini ifade eder.
- Alkoller

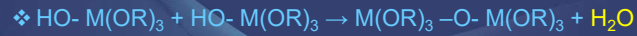
Sol –Gel Oluşumu

- ❖ Sol gel sentezlenmesi zaman bağlı bir dizi işlem adımı ile oluşur;
 - Çözelti oluşturma
 - Hidroliz
 - Polimerizasyon
 - Yoğunlaşma
 - Jelleşme
 - Kurutma
 - Yaşlandırma

○ Hidroliz Reaksiyonu



▪ Yoğunlaştırma Reaksiyonu;



✓ Bileşenlerden biri hidrolize uğramamışsa;



✓ Karışım çözeltisi → sol → mer → polimer → jel

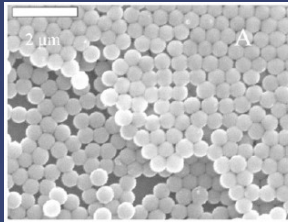
Sol-Gel yönteminde polimerizasyon 3 adımdan oluşur;

- Tanecik oluşumu
- Taneciklerin büyümesi
- Taneciklerin jelleşmesi

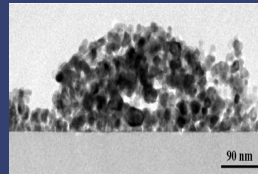
○ Bu adımlarda etkili olan faktörler ise;

- 1) pH
- 2) Sıcaklık
- 3) Reaksiyon Süresi
- 4) Konsantrasyon
- 5) Katalizör ve miktarı
- 6) H₂O/Si molar oranı
- 7) Yaşlandırma Sıcaklığı
- 8) Yaşlandırma Süresi

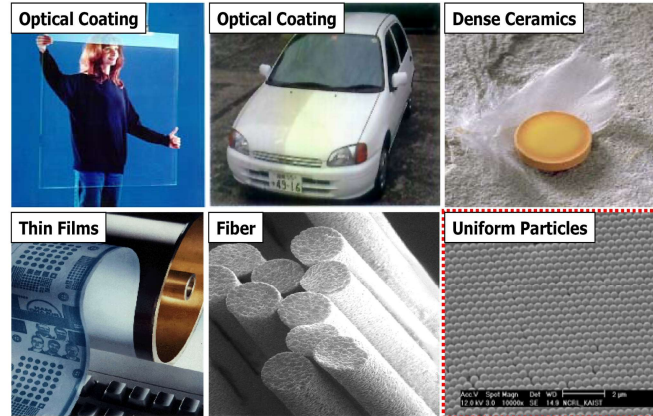
Sol-jel mikronaltı ve nanotanecekler



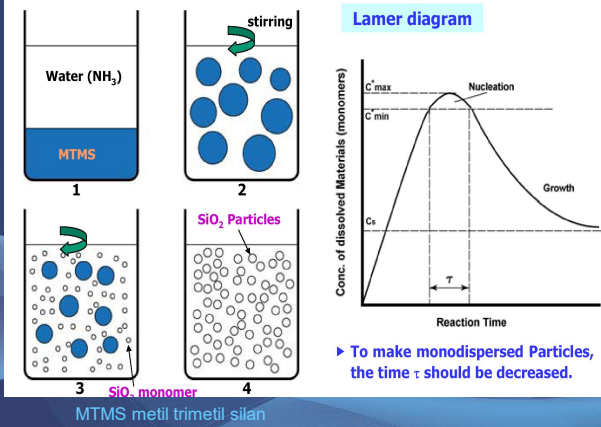
Sol-jel silika küreler

Sol-jel SnO₂

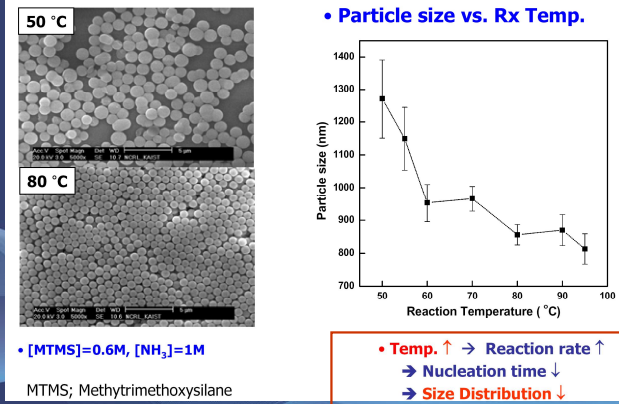
Uygulamalar



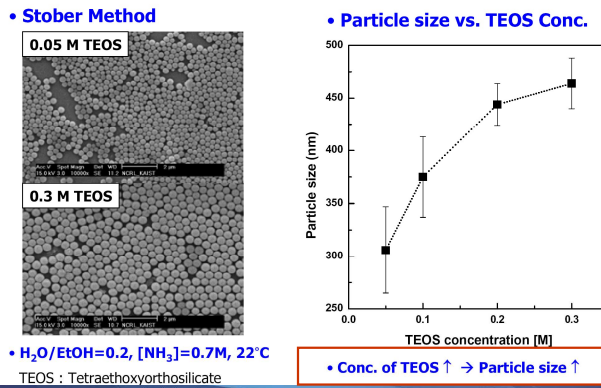
Monodispers (aynı şekil ve boyutlu) SiO₂ Tanecikler



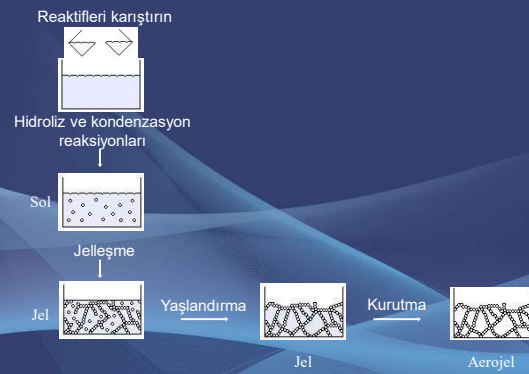
MTMS'den Monodispers SiO₂ Tanecikler

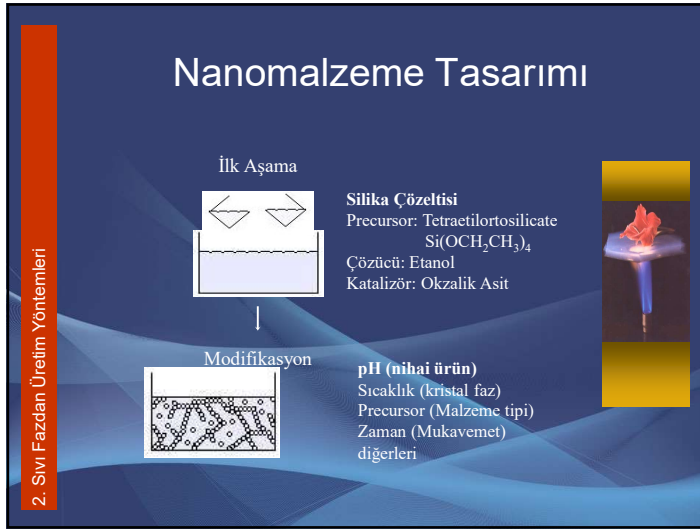
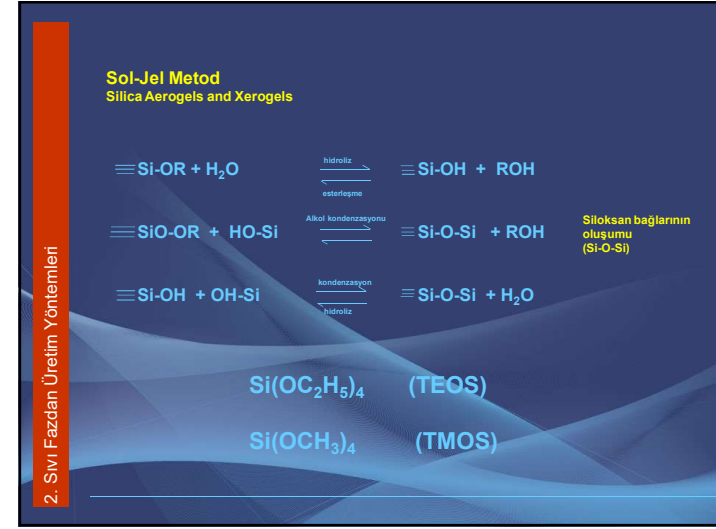
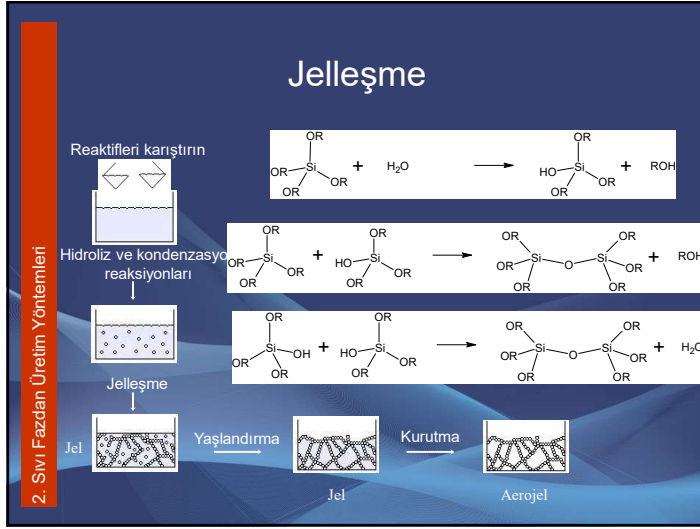


TEOS'dan Monodispers SiO₂ Tanecikler



SOL-JEL





AEROJELLERİN SOL-JEL SENTEZİ

Aerogel içerisindeki **sıvı** komponenti **hava** ile değiştirilmiş olan silikon tabanlı **kıta maddelerdir**. Aerogel ilk defa **Stefan Kistler** tarafından **1931** yılında **Charles Learned** ile tuttuğu iddia sonucu meydana getirilmiştir.

%99.8'i havadan oluşmaktadır ve çok iyi yalıtımcıdır. En gelişmiş fiber-glas yalıtım malzemesinden 39 kat daha fazla yalıtım kabiliyetine sahiptir.

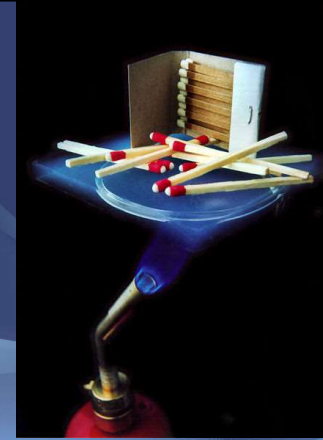
Ayrıca çok dayanıklı bir yapısı vardır. Duman gibi görüntü verdikleri için "Donmuş duman" veya "mavi duman" diye de adlandırılırlar. Özgül ağırlığı 0.00011 (havanınki 0.0004)

Silikon oksit düşük yoğunluklu aerogel

2. Sıvı Fazdan Üretim Yöntemleri



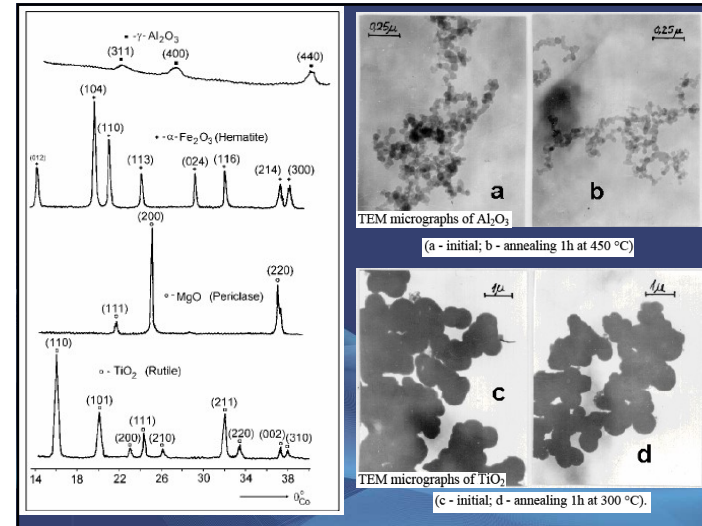
2.5 kilogramlık bir kaya parçasını taşıyan 2 gram ağırlığındaki aerjel parçası



Aerjel ısı geçirmez



• Aerjel



Kimyasal Reaksiyonlar

- WC-Co nanokristal kompozitleri, ticari olarak "Püskürtmeli Dönüşüm Proses Metodu" ile üretilmiştir.
- Bu metotta, **amonyum metatungstat** $(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve CoCl_2 gibi sulu başlangıç malzemesi çözeltisi ile veya **kobalt nitratla** $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)$ başlanır.
- Çözelti karışımı aerosol olarak dağıtılır ve hızlıca püskürtülüp kurutulur tungsten ve kobaltın kompleks bileşikleri elde edilir.
- Bu başlangıç malzemesi hidrojen ile indirgenir ve akışkan-yatak reaktöründe karbon monoksit ile reaksiyona sokularak nanofazda kobalt/tungsten karbür tozları elde edilir.
- Tungsten parçacıkları **20-40 nm** boyutundadır.

2. Sıvı Fazdan Üretim Yöntemleri

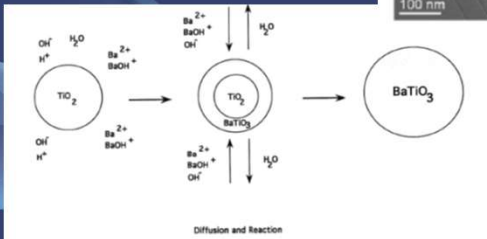
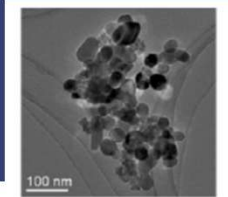
Hidrotermal Sentez

- Reaktanlar, kapalı bir kap içerisinde suda veya başka bir çözücüde çözülür
- Bomba kaynama noktası üzerinde ısıtılır
- Geleneksel yada MW fırın



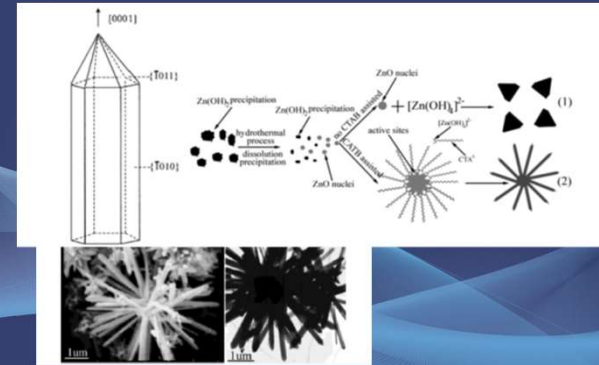
2. Sıvı Fazdan Üretim Yöntemleri

- $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3$ nanotaneçikler
- 300 - 450°C,



2. Sıvı Fazdan Üretim Yöntemleri

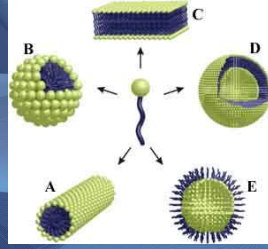
- Nanoçiçek ZnO (CTAB assisted) ZnO hidrotermal reaksiyon (NaOH çözeltisinde)



2. Sıvı Fazdan Üretim Yöntemleri

Mikroemülsiyon Tekniği

- **Bileşenler:** surfaktan, su, organik faz;
- **Termodinamik:** kararlı, hatta sentirüjendiğinde bile;
- **Damla Boyutu:** 10-100 nm;
- **Optik karakteri:** transparan



2. Sıvı Fazdan Üretim Yöntemleri

- Aynı ve istenilen boyutta metal, yarı iletken ve metal oksit parçacıklarının hazırlanması su yağ (W/O) mikro emülsiyonlarının kullanılması ile mümkündür.
- W/O mikro emülsiyonlarında nanoboyuttaki su damlaları yağ içinde çeşitli yüzey aktif maddeler kullanılarak kararlı hale getirilmiştir

2. Sıvı Fazdan Üretim Yöntemleri

Sentez Prosedürü

Reaktan A içeren mikroemülsiyon



Reaktan B içeren mikroemulsion

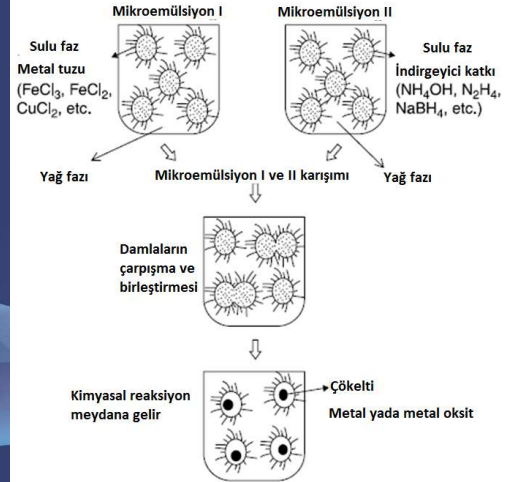


Çarpışma ve damlaların birleşmesi



Kimyasal reaksiyonun meydana gelmesi

2. Sıvı Fazdan Üretim Yöntemleri



2. Sıvı Fazdan Üretim Yöntemleri

- Metalik nanomalzemeler
- Oksit nanomalzemeler
- İnorganik bileşikler
- İnorganik kompozitler
- Organik & inorganik kompozitler
- Polimer nanomalzemeler

metal	starting material	surfactant	reducing agent	reaction conditions	product size (nm)
Co	CoCl ₂	AOT	NaBH ₄		<1
Ni	NiCl ₂	CTAB	N ₂ H ₄ ·H ₂ O	pH ~ 13	4
Cu	Cu(AOT) ₂	AOT	N ₂ H ₄		2–10
	Cu(AOT) ₂	AOT	NaBH ₄		20–28
Se	H ₂ SeO ₃	AOT	N ₂ H ₄ ·ZnCl		4–300
Rh	RhCl ₃	PEGDE	H ₂		3
Pd	PdCl ₂	PEGDE	N ₂ H ₄ ·H ₂ O	pH ~ 7	4
Ag	AgNO ₃	PEGDE	NaBH ₄		3–9
Ir	IrCl ₃	PEGDE	H ₂	70 °C	3
Pt	H ₂ PtCl ₆	PEGDE	N ₂ H ₄ ·H ₂ O		3
Bi	BiOClO ₄	AOT	NaBH ₄	Ar atm	2–10

➤ Oksit nanomalzemeler

Mikroemülsiyonlardan hazırlanan oksitler üzerine araştırmalar

oxide	starting material	surfactant	precipitating agent	reaction conditions	product size (nm)
LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂	LiNO ₃ Ni(NO ₃) ₂ Co(NO ₃) ₂	NP-10	kerosene	calcined 400–800 °C	19–100
Al ₂ O ₃	AlCl ₃	Triton X-114	NH ₄ OH	calcined 600–900 °C	50–80
TiO ₂	Ti(O ₂) ₄	AOT	H ₂ O		20–200
Mn _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄	Mn(NO ₃) ₂ Zn(NO ₃) ₂	AOT	NH ₄ OH	calcined 300–600 °C	5–27
Fe ₃ O ₄	Fe(NO ₃) ₃ FeCl ₃	AOT	NH ₄ OH		~2
Fe ₃ O ₄	FeSO ₄	AOT	NH ₄ OH		10
CoCrFeO ₄	CoCl ₂ CrCl ₃ Fe(NO ₃) ₃	SDS	CH ₃ NH ₂	calcined 600 °C	6–16
CoFe ₂ O ₄	CoCl ₂	SDS	CH ₃ NH ₂	dried 100 °C	6–9
Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄	FeCl ₃ Ni(NO ₃) ₂ Zn(NO ₃) ₂	AOT	NH ₄ OH	calcined 300–600 °C	5–30
CuM ₂ O ₃ (M = Ho, Er)	Fe(NO ₃) ₃ Cu(NO ₃) ₂ NO(NO ₃) ₃	CTAB	(NH ₄) ₂ CO ₃	calcined 900 °C	25–30
Y ₂ Fe ₃ O ₁₂	Fe(NO ₃) ₃ Y(OAc) ₃	Igepal CA-520	NH ₄ OH + (NH ₄) ₂ CO ₃	calcined 600–1000 °C	3
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	Y(OAc) ₃ BaCO ₃ Cu(OAc) ₂	Igepal CA-430	oxalic acid		3–12
SnO ₂	SnCl ₄	AOT	NH ₄ OH	calcined 600 °C	30–70
BaFe ₁₂ O ₁₉	Ba(NO ₃) ₂ Fe(NO ₃) ₃	CTAB	(NH ₄) ₂ CO ₃	calcined 950 °C	5–25
CoO ₂	Co(NO ₃) ₃	CTAB	NH ₄ OH	calcined 500–700 °C	6–10

Mekanik Aşındırma

- Katı halden başlayarak nanokristalli malzemelerin prosesi/sentezi, büyük miktarlarda üretim olasılığı sağladığı için popüler bir metod olmuştur.
- Bir çok yol olmasına karşın, mekanik aşındırma, en fazla ilgiyi çeken metod olmuştur. Mekanik aşındırma, bir çok plastik deformasyonun sonucu olarak iri tanelerin yapısal dekompozisyonu ile nanoyapılı malzemeleri üretmede kullanılır.
- **Mekanik aşındırma**, yüksek enerjili değirmenlerdeki toz partiküllerin tekrarlanan birleşme, kırılma ve tekrar birleşme işlemlerini kapsar.
- Bu proseslerle saf metallerde, intermetalik bileşenlerde ve karışmaz alaşım sistemlerinde nanokristalli yapılar elde edilir. Yeterli öğütme zamanından sonra, herhangi bir malzemede nanometre boyutunda taneler elde edildiği gözlenmiştir.

- Katı halde nanoparçacıkların üretimi bazı ısıtma (istenilen kristal yapısına ulaşmak için) ve öğütme basamaklarından oluşur.
- Her ne kadar öğütme tekniği ile 100 nm'in altında tanecek boyutuna inilemeyeceği savunulsa da,
 - Netzsch LMZ-25,
 - Zeta II System ve
 - Dyma-Mill CM gibi sistemlerle 30 nm parçacık boyutuna inildiği rapor edilmiştir.

- Ancak bilimsel olarak bu mekanik öğütme işleminin safsızlık oluşumuna sebep olacağı, boyut dağılımının ve yüzey özelliklerinin kontrol edilemeyeceği konularında endişeler bulunmaktadır.
- Önemli toz üreticilerinde Ferro Corporation bu yöntemi yılda yüzlerce ton lityum kobalt oksit üretmek için kullanmaktadır.
- Üretilen bu toz lityum iyon pillerde katot malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Devitrifikasyon

- Hızlı katılaştırma, mekanik asındırma, elektrodepolama ve buhar depolama gibi bir çok proses, amorf (camsı) alaşımlar oluşturabilir.
- Bu amorf alaşımların kontrollü kristalizasyonu (çekirdeklenme oranını artırarak ve büyüme oranını azaltarak) nanoyapılı malzemelerin sentezlenmesinde kullanılır.
- Manyetik malzemelerin sentezlenmesinde en çok kullanılan ortak metod, **eriyik kompozisyonu hızlı katılaştırma ile amorf faz elde etmek ve daha düşük sıcaklıklarda camsı fazı kristallendirmektir.**