



**ÇİNKO STANAT ( $Zn_2SnO_4$ ) TOZLARININ  
KİMYASAL KARARLILIĞININ BELİRLENMESİ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Sadiye ERDEN**

**Eskişehir 2018**

**ÇİNKO STANAT (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) TOZLARININ KİMYASAL  
KARARLILIĞININ BELİRLENMESİ**

**Sadiye ERDEN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Emel ÖZEL**

**(İkinci Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI)**

**Eskişehir**

**Eskişehir Teknik Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Aralık 2018**

*Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi BAP Komisyonunca kabul edilen 1606F554 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.*

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Sadiye Erden'in "Çinko Stanat ( $Zn_2SnO_4$ ) Tozlarının Kimyasal Kararlılığının Belirlenmesi" başlıklı tezi 27/12/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Emel ÖZEL	.....
Üye	: Prof. Dr. Servet TURAN	.....
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Gökтуğ GÜNKAYA	.....

**Prof. Dr. Ersin YÜCEL**

**Fen Bilimleri Enstitü Müdürü**

**ÖZET**  
**ÇİNKO STANAT ( $Zn_2SnO_4$ ) TOZLARININ KİMYASAL KARARLILIĞININ**  
**BELİRLENMESİ**

**Sadiye ERDEN**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aralık 2018**

**Danışman: Prof. Dr. Emel ÖZEL**

**(İkinci Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI)**

Bu çalışmada, malzeme özelliklerinin (partikül yüzey alanı, partikül boyutu ve morfolojisi) ve ortam pH'ının, çinko stanatın ( $Zn_2SnO_4$ ) sulu ortamdaki kimyasal kararlılığı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Farklı yüzey alanı ve partikül boyutuna sahip  $Zn_2SnO_4$  tozları yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonu ve hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Daha sonra  $Zn_2SnO_4$  süspansiyonları sırasıyla sulu ortamda pH 3, 7 ve 9'da deiyonize suya HCl asidi,  $NH_4OH$  bazı ve %10 NaCl çözeltileri eklenerek hazırlanmıştır. Süspansiyonlardan alınan süpernatant sıvıları 24 saat aralıklarla 30 gün boyunca toplanarak  $Zn^{+2}$  ve  $Sn^{+4}$  iyonu konsantrasyonları ICP-OES analizi ile belirlenmiştir. ICP-OES sonuçlarına göre,  $Zn_2SnO_4$ 'ün katyonları nötr pH ve bazik ortamlarda çok düşük çözünürlük göstermesine rağmen, asidik ortamdan daha fazla etkilenmiştir. Ayrıca, hidrotermal yöntem ile sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozunun yüzey alanı ( $18,053 \text{ m}^2/\text{g}$ ) katı hal ile sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozuna ( $1,99 \text{ m}^2/\text{g}$ ) göre daha yüksek olduğu için pH 3'teki çözünme hızının daha fazla olduğu ortaya çıkmıştır. Sulu ortamda bekletilen  $Zn_2SnO_4$  partiküllerinin su ile etkileşime girip girmediği TEM analizleriyle incelenmiştir ve suda bekletilen partiküllerin etrafında etkileşim tabakası oluşmadığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar asidik ortamda 30 gün süre boyunca mevcut test koşullarında  $Zn_2SnO_4$  partiküllerinin yapısının değişmediğini açıkça göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:**  $Zn_2SnO_4$ , Kimyasal Kararlılık, Çözünürlük, ICP-OES, TEM.

**ABSTRACT**  
**DETERMINATION OF CHEMICAL STABILITY OF ZINC STANATE**  
**(Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) POWDERS**

**Sadiye ERDEN**

**Department of Materials Science and Engineering**

**Eskisehir Technical University, Graduate School of Sciences, December 2018**

**Supervisor: Prof. Dr. Emel OZEL**

**(Co-Supervisor: Prof. Dr. Ender SUVACI)**

In this study, the effects of material properties (particle surface area, particle size and morphology) and pH on the chemical stability of zinc stannate (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) in aqueous media were investigated. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> powders with different surface area and particle size were synthesized by high temperature solid state reaction and hydrothermal method. Subsequently, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> suspensions were prepared by adding HCl acid, NH<sub>4</sub>OH base and 10% NaCl solutions in deionized water at pH 3, 7 and 9 in aqueous media. The supernatant from the suspensions were collected for 30 days at 24-hour intervals and concentrations of Zn<sup>2+</sup> and Sn<sup>4+</sup> ions were determined by ICP-OES analysis. According to ICP-OES results, the cations of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> were more affected than the acidic medium, although it has neutral pH and very low solubility in basic media. In addition, the surface area of the Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> powder synthesized by the hydrothermal method (18,053 m<sup>2</sup>/g) was higher than the Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> powder (1.99 m<sup>2</sup>/g) synthesized by the solid state, which results in a higher dissolution rate at pH 3. The presence of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> particles in the aqueous medium was investigated by means of TEM analysis and it was determined that no interaction layer was formed around the particles which were kept in water. These results clearly show that the structure of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> particles has not changed in the acidic environment for 30 days under the current test conditions.

**Keywords:** Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, Chemical stability, Dissolution, ICP-OES, TEM.

## **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 ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmamın 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.

Sadiye ERDEN

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bana her zaman destek olan, bilgi ve fikirleriyle her zaman yol göstererek pek çok şey öğrenmeme katkıda bulunan, sahip olduğu disiplin ve düzen ile çalışmalarımı hızlı ve akıcı bir şekilde tamamlamama yardımcı olan ve bu disiplini bana da kazandıran saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Emel ÖZEL'e,

Çalışmalarım boyunca her aşamada fikir ve önerileriyle destek olan, her zaman beni sabırla dinleyerek elde ettiğim deneysel sonuçlara farklı bir gözle bakmamı sağlayan, bilgileriyle ufku genişleten ikinci danışman hocam saygıdeğer Prof. Dr. Ender SUVACI'ya,

Her türlü çalışma imkanını sağlayan, oldukça fazla ekipman ve cihaza sahip olmasıyla başarılı bilimsel çalışmalar yapmamızı sağlayan Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve çalışanlarına,

Tecrübesiz bir şekilde başladığım laboratuvar çalışmalarında sorduğum her soruya, her yardım isteğime içten bir şekilde yanıt verip hem iş anlamında hem de okul dışında her zaman yanımda hissettiğim ve ablam olarak benimsediğim, emeklerinin karşılığını ödeyemeyeceğim saygıdeğer laboratuvar koordinatörümüz Sevinç DAĞ'a,

Laboratuvarda bulunduğum süre boyunca her konuda bana destek olan, ilk deneysel çalışmamı birlikte yaptığım ve ilk yurt dışı seyahatimde yanımda olan, benim için çok kıymetli ve çok başarılı bir mühendis olan Pınar Şengün'e, özellikle reaktör çalışmalarında, analizlerimde ve her ihtiyacım olduğunda yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen İsmail Şahin'e, pek çok konuda fikir danıştığım, yardım aldığım ve sohbetleriyle beni her zaman neşelendiren Ozan Ateş'e, her koşulda yardım edip sonsuz iyiliğiyle kalbimi güzelleştiren Yeliz Köse'ye, çalışmalarım sırasında özellikle uzun süreli fırın kullandığım zamanlarda gösterdiği anlayışla ve her zaman güler yüzlü haliyle çok sevdiğim Hatice Şule Tetik'e, tanıdığım en nazik ve en düşünceli insan olarak uzakta olsa dahi her zaman yardım edip destek olan, çok değerli bir araştırma görevlisi olan sevgili arkadaşım Bülent Alkan'a, aramıza en son katılmasına rağmen sanki her zaman yanımdaymış gibi hissettiğim, gülümsemesiyle bana mutluluk veren, çok başarılı olduğundan ve olacağından hiç şüphemin olmadığı ve kapısının bana her zaman açık olduğunu bildiğim Ceren Aşkın'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı devam ettirdiğim dönemde kısa sürede verimli şekilde yol almama yardımcı olan, bilgi ve tecrübesini esirgemeyerek her konuda destek gösteren ve vakit ayıran Cem Açıksarı'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yüksek lisans sürecimde ve öncesinde ne zaman ihtiyacım olsa yanımda olan, en güzel zamanlarımı birlikte paylaştığım ve birlikte büyüdüğüm sevgili dostlarım Esra Sancak, Kadriye Bayrak, Melek Demirtaş, Gülizar Yılmaz ve Hava Bayoğlu'na teşekkürlerimi sunarım.

Çok değerli ve kendimi tanımamda büyük etkisi olan, fikirlerine çok değer verdiğim ve çok sevdiğim sevgili Emel Fil'e ve ailesine teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımda her zaman en büyük role sahip, bugün geldiğim noktada çok büyük etkisi ve katkısı olan ve her daim yanımda olmasını dilediğim sevgili Alper Tolga Fil'e teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bu günlere gelmemde en büyük emek sahibi, her zaman en büyük destekçim olan, maddi manevi hiçbir desteği esirgemeyen ve bana sonsuz inançlarıyla kendime inanmamı sağlayan ve bütün başarılarımın sahibi olan çok kıymetli AİLEME sonsuz teşekkür ederim.

Sadiye ERDEN

2018-Eskişehir



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

BAŞLIK SAYFASI .....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT.....	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
İÇİNDEKİLER.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. ÇİNKO OKSİT (ZnO), KALAY OKSİT (SnO <sub>2</sub> ) VE ÇİNKO STANAT (Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> )'ÜN GENEL ÖZELLİKLERİ .....	3
3. Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> 'ÜN KULLANIM ALANLARI .....	6
3.1. Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> 'ün Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Kullanımı.....	6
3.2. Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> 'ün Fotokatalizör Olarak Organik Kirliliklerin Gideriminde Kullanımı.....	11
3.3. Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> 'ün Gaz Sensörlerinde Kullanımı.....	13
3.4. Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> 'ün Lityum-İyon Pillerde Kullanımı.....	18
3.5. Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> 'ün Antibakteriyel Uygulamalarda Kullanımı .....	19
3.6. Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> 'ün TCO Uygulamalarında Kullanımı .....	20
4. ÇİNKO STANAT (Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> ) ÜRETİMİ.....	23
4.1. İleri Teknoloji Seramik Tozları Üretim Yöntemleri.....	23
4.1.1. Yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonu.....	24
4.1.2. Hidrotermal yöntem .....	26

<b>5. KİMYASAL KARARLILIK .....</b>	<b>32</b>
<b>5.1. Kolloidal Kararlılık .....</b>	<b>33</b>
<b>5.1.1. Kolloidal sistemlerde partiküller arası etkileşim kuvvetleri.....</b>	<b>35</b>
<b>5.1.1.1. Van Der Waals kuvvetleri .....</b>	<b>35</b>
<b>5.1.1.2. Elektrostatik kuvvetler.....</b>	<b>36</b>
<b>5.1.1.3. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli.....</b>	<b>37</b>
<b>5.1.1.4. DLVO teorisi.....</b>	<b>40</b>
<b>5.1.1.5. Sterik kuvvetler .....</b>	<b>41</b>
<b>5.1.1.6. Non-DLVO kuvvetleri .....</b>	<b>42</b>
<b>5.2. Sulu Ortamlarda Yüzey Yüklenme Mekanizmaları .....</b>	<b>42</b>
<b>5.2.1. Yüzey gruplarının iyonizasyonu.....</b>	<b>42</b>
<b>5.2.2. Latis iyonlarının diferansiyel çözünmesi .....</b>	<b>44</b>
<b>5.2.3. Yüklü partiküllerin adsorpsiyonu.....</b>	<b>45</b>
<b>5.2.4. Yüzeyden çözünme .....</b>	<b>46</b>
<b>5.3. Yüzey Çözünme Mekanizmaları .....</b>	<b>46</b>
<b>5.3.1. Proton destekli çözünme mekanizması.....</b>	<b>46</b>
<b>5.3.2. Ligand destekli çözünme mekanizması.....</b>	<b>47</b>
<b>5.3.3. Partikül boyutuna bağlı çözünme mekanizması .....</b>	<b>48</b>
<b>5.3.4. Eş çözünme (Congruent) mekanizması.....</b>	<b>50</b>
<b>5.3.5. Uyumsuz çözünme (Incongruent) mekanizması .....</b>	<b>51</b>
<b>5.4. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Kimyasal Kararlılığına Yönelik Yapılan Çalışmalar.....</b>	<b>52</b>
<b>6. AMAÇ .....</b>	<b>54</b>
<b>7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>55</b>
<b>7.1. Yüksek Sıcaklık Katı Hal Reaksiyonu ile Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Sentezi ve Karakterizasyonu .....</b>	<b>55</b>
<b>7.2. Hidrotermal Yöntem ile Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Sentezi ve Karakterizasyonu .....</b>	<b>56</b>

7.3. Yarı Sinterlenmiş $Zn_2SnO_4$ Peletlerinin Hazırlanması.....	58
7.4. Kimyasal Kararlılık Çalışmaları.....	59
7.4.1. Model elektrolit çözeltisinde kimyasal kararlılık testleri.....	60
7.5. Suda Bekletilmiş $Zn_2SnO_4$ Tozlarının Karakterizasyonu .....	61
8. SONUÇLAR.....	62
8.1. Katı Hal ve Hidrotermal Sentez $Zn_2SnO_4$ Tozlarının Karakterizasyonu .	62
8.1.1. Katı hal reaksiyonu ile sentezlenen $Zn_2SnO_4$ 'ün karakterizasyonu .....	62
8.1.2. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen $Zn_2SnO_4$ 'ün Karakterizasyonu .....	71
8.2. $Zn_2SnO_4$ Tozlarının Kimyasal Kararlılığı.....	75
8.2.1. Katı hal $Zn_2SnO_4$ tozlarının kimyasal kararlılığı .....	75
8.2.1.1. Katı hal $Zn_2SnO_4$ peletlerinin kimyasal kararlılığı.....	80
8.2.2. Hidrotermal $Zn_2SnO_4$ tozlarının kimyasal kararlılığı .....	84
8.2.2.1. Hidrotermal $Zn_2SnO_4$ peletlerinin kimyasal kararlılığı .....	90
8.2.3. Toz yüzey alanının etkisinin belirlenmesi.....	93
8.3. $Zn_2SnO_4$ Tozlarının BDGH'deki Kimyasal Kararlılığı .....	97
8.3.1. Suda beklemiş $Zn_2SnO_4$ tozlarının incelenmesi .....	100
8.3.1.1. Katı hal $Zn_2SnO_4$ tozlarının özellikleri.....	100
8.3.1.2. Hidrotermal $Zn_2SnO_4$ tozlarının özellikleri .....	103
8.4. $Zn_2SnO_4$ Tozlarının Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	106
8.5. $Zn_2SnO_4$ Partiküllerinin TEM ile İncelenmesi .....	107
9. GENEL DEĞERLENDİRME .....	110
KAYNAKLAR .....	112
ÖZGEÇMİŞ	

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1.</b> ZnO, SnO <sub>2</sub> ve Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> 'ün genel özellikleri (Batzill ve Diebold, 2005).....	3
<b>Çizelge 3.1.</b> Çalışma koşullarına bağlı olarak elde edilen tane boyutu ve morfolojileri (Annamali ve ark. 2011).....	10
<b>Çizelge 3.2.</b> Yarı iletken metaloksitlerin belirli konsantrasyon aralığında algıladıkları gazlar (Mulla 2004) .....	13
<b>Çizelge 3.3.</b> Çinko stanat tozlarının morfolojileri ve tane boyut aralığı (Jiang, 2011) ..	16
<b>Çizelge 4.1.</b> Seramikler için genel toz üretim metotları (Ring, 1996).....	23
<b>Çizelge 4.3.</b> Çeşitli seramik toz üretim yöntemlerinin karşılaştırılması (Yoshimura, 2008).....	30
<b>Çizelge 5.1.</b> Yüzey şarj mekanizmaları ve yüzey yükünü kontrol etmek için mevcut çözüm manipülasyonları (Adair ve ark., 2001) .....	34
<b>Çizelge 5.2.</b> Van der Waals kuvvetini belirleyen parametreler (Özmen, 2011).....	36
<b>Çizelge 8.1.</b> Ters kübik spinel sisteme sahip Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> için katyon alan kuvveti değerleri .....	88
<b>Çizelge 8.2.</b> Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> tozlarının optik özellikleri .....	104
<b>Çizelge 8.3.</b> Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> tozlarının elektriksel özellikleri.....	107

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

- Şekil 2.1.** Çinko stanatın kristal yapıları:  $ZnSnO_3$  için perovskit yapı ve  $Zn_2SnO_4$  için kübik spinel yapı (Baruah ve Dutta 2011) ..... 5
- Şekil 3.1.** Boyar madde güneş pili yapısı ve çalışma prensibi (Zhang, 2012)..... 7
- Şekil 3.2.** Fotokatalizörlerin çalışma mekanizması (Saravanan ve ark., 2017)..... 12
- Şekil 3.3.** a) Taneler arası potansiyel bariyer modeli (gaz olmayan ve indirgeyici gaz olan ortamda (Donato, 2011) ve b) indirgeyici gaz olan ortamında n-tipi ve p-tipi metal oksit gaz sensörünün çalışma mekanizması (Choopun, 2012)..... 15
- Şekil 4.1.**  $SnO_2$ - $ZnO$  ikili sistemi için solidüs altı faz diyagramı (Mihaiu ve ark., 2015) ..... 25
- Şekil 4.2.** Sıvı çözeltilerden sentez yöntemiyle seramik toz üretim yöntemlerinin sınıflandırılması (Rahaman, 2005; Ring, 1996; Riman, 1995) ..... 26
- Şekil 4.3.** Farklı tipteki kristalizasyon sistemleri için çözünürlük eğrileri: A eğrisi izotermal çözünürlük, B eğrisi çözünürlüğün pozitif sıcaklık katsayısı, C eğrisi çözünürlüğün negatif sıcaklık katsayısı (Ring, 1996). ..... 28
- Şekil 4.4.** Herhangi bir çözeltilerden partiküllerin çekirdeklenme ve büyümesinde, çözünen konsantrasyonun zamana bağlı değişiminin şematik gösterimi (Rahaman, 2005)..... 29
- Şekil 5.1.** Kolloidal ortamda küresel kabul edilen partiküller ve simgeleri (Özmen, 2011) ..... 36
- Şekil 5.2.** Kolloidal ortamda partikül yüzeyindeki şarj yoğunluğu (Kuchibhatla ve ark., 2005)..... 38
- Şekil 5.3.** Stern tabakası, zeta potansiyeli ve elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi (Özmen, 2011)..... 38

<b>Şekil 5.4.</b> Mesafeye karşı DLVO teorisinin etkileşim enerji grafiği (Adair ve ark., 2001) .....	40
<b>Şekil 5.5.</b> Sterik olarak stabilize olmuş partiküllerin çarpışması (Napper, 1970) .....	41
<b>Şekil 5.6.</b> Oksit yüzeylerin protonasyon ve deprotonasyonu sonucu çözünme mekanizması (Myers, 1999) .....	44
<b>Şekil 5.7.</b> AgI partikülünün su içerisindeki çözünme mekanizması (Myers, 1999).....	45
<b>Şekil 5.8.</b> Düz bir plakaya yakın bir küre üzerindeki kuvvetler (Gregory, 2006) .....	49
<b>Şekil 7.1.</b> Yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonu ile $Zn_2SnO_4$ üretimi akış şeması.....	56
<b>Şekil 7.2.</b> Hidrotermal yöntem ile $Zn_2SnO_4$ sentezi akış şeması.....	58
<b>Şekil 8.1.</b> $ZnO-SnO_2$ toz karışımının TG eğrileri .....	63
<b>Şekil 8.2.</b> a) Kuru olarak öğütülen $ZnO-SnO_2$ toz karışımının b) Sentezlenen $Zn_2SnO_4$ tozlarının FTIR analizi .....	64
<b>Şekil 8.3.</b> $ZnO-SnO_2$ karışımının kalsinasyon öncesi XRD analizi .....	65
<b>Şekil 8.4.</b> Kuru ortamda karıştırılmış ve $1300^\circ C$ 'de 4 saat süre ile kalsinasyonu ile elde edilen tozların XRD paterni .....	66
<b>Şekil 8.5.</b> a) Kuru olarak karıştırılan, b) Yaş olarak karıştırılan ve katı hal yöntemiyle $1300^\circ C$ 'de 4 saat sentezlenen $Zn_2SnO_4$ tozlarının SEM görüntüsü .....	67
<b>Şekil 8.6.</b> Katı hal senteziyle $1200^\circ C$ 'de 4 saat süre ile kalsinasyonu ile elde edilen $Zn_2SnO_4$ tozlarının XRD paterni .....	68
<b>Şekil 8.7.</b> $1200^\circ C$ 'de kapalı ortamda 4 saat kalsinasyon sonrası $Zn_2SnO_4$ tozunun SEM görüntüsü .....	69
<b>Şekil 8.8.</b> $1200^\circ C$ 'de kapalı ortamda 4 saat kalsinasyon sonrası $Zn_2SnO_4$ tozunun TEM görüntüsü .....	70

<b>Şekil 8.9.</b> Katı hal ve hidrotermal sentez ile üretilen $Zn_2SnO_4$ tozlarının zeta potansiyel analizi ve IEP değerleri .....	71
<b>Şekil 8.10.</b> Hidrotermal yöntemle $220^\circ C$ 'de 24 saat süre ile sentezlenen tozlarının XRD paterni .....	72
<b>Şekil 8.11.</b> Hidrotermal olarak $220^\circ C$ 'de 24 saat sentezlenen $Zn_2SnO_4$ tozunun SEM görüntüsü.....	72
<b>Şekil 8.12</b> $220^\circ C$ 'de 24 saat hidrotermal yöntem ile sentezlenen $Zn_2SnO_4$ tozlarının a) TEM görüntüleri ve kübik partiküllerden birinin HREM görüntüsü, b) Bazı $Zn_2SnO_4$ küplerinin etrafındaki çok küçük $SnO_2$ partikülleri.....	74
<b>Şekil 8.13.</b> Hidrotermal olarak sentezlenen çinko stanat tozunun FTIR analizi .....	75
<b>Şekil 8.14.</b> Katı hal $Zn_2SnO_4$ tozlarını içeren süspansiyonlardan toplanan örneklerin zamana bağlı iletkenlik değişimi .....	76
<b>Şekil 8.15.</b> Katı hal $Zn_2SnO_4$ tozlarını içeren süspansiyonlardan toplanan örneklerin zamana bağlı pH değişimi.....	77
<b>Şekil 8.16.</b> pH 3, pH 7 (Nötr), pH 9 ve %10 NaCl elektrolit çözeltilerinde bekletilen katı hal $Zn_2SnO_4$ tozlarının iyon konsantrasyonları.....	78
<b>Şekil 8.17.</b> Katı hal $Zn_2SnO_4$ tozunun pH'a bağlı olarak $Zn^{+2}$ ve $Sn^{+4}$ iyon konsantrasyonu .....	79
<b>Şekil 8.18.</b> $Zn_2SnO_4$ peletlerinin pH 3, pH 7, pH 9 ve %10 NaCl elektrolit çözeltilerindeki iyon konsantrasyonları .....	81
<b>Şekil 8.19.</b> $Zn_2SnO_4$ toz ve peletlerinin pH'a bağlı olarak $Zn^{+2}$ iyon konsantrasyonu ...	82
<b>Şekil 8.20.</b> $Zn_2SnO_4$ toz ve peletlerinin pH'a bağlı olarak $Sn^{+4}$ iyon konsantrasyonu ...	83
<b>Şekil 8.21.</b> Katı hal sentez tozlarının ve katı malzemenin pH 3'teki iyon konsantrasyonları .....	84

<b>Şekil 8.22.</b> Hidrotermal $Zn_2SnO_4$ tozlarını içeren süspansiyonların zamana bağlı iletkenlik değişimi.....	85
<b>Şekil 8.23.</b> Hidrotermal $Zn_2SnO_4$ tozlarını içeren süspansiyonların zamana bağlı pH değişimi.....	85
<b>Şekil 8.24.</b> pH 3, pH 7, pH 9 ve %10 NaCl elektrolit çözeltilerinde bekletilen hidrotermal $Zn_2SnO_4$ tozlarının iyon konsantrasyonları .....	86
<b>Şekil 8.25.</b> Hidrotermal $Zn_2SnO_4$ tozunun pH'a bağlı olarak $Zn^{+2}$ ve $Sn^{+4}$ iyon konsantrasyonu .....	87
<b>Şekil 8.26.</b> Sulu ortamda $25^\circ C$ 'de pH a bağlı olarak $Zn^{2+}$ ve çinko hidroksitlerine ait diyagram (Heakal ve ark., 2018).....	89
<b>Şekil 8.27.</b> $SnO_2$ 'nin pH-çözünürlük diyagramı (Tunçolu, 2014).....	90
<b>Şekil 8.28.</b> pH 3, pH 7, pH 9 ve %10 NaCl elektrolit çözeltilerinde bekletilen $Zn_2SnO_4$ peletlerinin iyon konsantrasyonları.....	91
<b>Şekil 8.29.</b> $Zn_2SnO_4$ toz ve peletlerinin pH'a bağlı olarak $Zn^{+2}$ iyon konsantrasyonu ...	92
<b>Şekil 8.30.</b> $Zn_2SnO_4$ toz ve peletlerinin pH'a bağlı olarak $Sn^{+4}$ iyon konsantrasyonu ...	93
<b>Şekil 8.31.</b> Katı hal $Zn_2SnO_4$ tozunun birim yüzey alanına karşılık gelen $Zn^{+2}$ ve $Sn^{+4}$ iyon konsantrasyonu .....	95
<b>Şekil 8.32.</b> Hidrotermal $Zn_2SnO_4$ tozunun birim yüzey alanına karşılık gelen $Zn^{+2}$ ve $Sn^{+4}$ iyon konsantrasyonu .....	96
<b>Şekil 8.33.</b> Katı hal $Zn_2SnO_4$ tozunun KI/I <sub>2</sub> ortamında nötr pH'ta zamana bağlı iyon konsantrasyonu .....	98
<b>Şekil 8.34.</b> Katı hal $Zn_2SnO_4$ tozunun KI/I <sub>2</sub> ortamında pH 3'te zamana bağlı iyon konsantrasyonu .....	99
<b>Şekil 8.35.</b> Katı hal $Zn_2SnO_4$ tozunun KI/I <sub>2</sub> ortamında ve distile su ortamındaki pH 3'te zamana bağlı iyon konsantrasyonu .....	100



<b>Şekil 8.36.</b> Katıhal yöntemiyle sentezlenen $Zn_2SnO_4$ tozlarının başlangıçta ve pH 3'te 720. saat sonunda UV-Vis reflektans spektrası . Optik bant boşluğu hesaplamak için $(h\nu\alpha)^2$ eğrisini de içermektedir.....	101
<b>Şekil 8.37.</b> Başlangıç tozu, pH 3, pH 7, pH 9 ve %10 NaCl elektrolit çözeltilerinde bekletilen katı hal tozlarının 30 gün sonundaki XRD paternleri .....	102
<b>Şekil 8.38.</b> Katı Hal $Zn_2SnO_4$ tozlarının 30 gün sulu ortamda bekletildikten sonraki FTIR spektrumları .....	102
<b>Şekil 8.39.</b> Hidrotermal yöntemle sentezlenen $Zn_2SnO_4$ tozlarının başlangıçta ve pH 3'te 30 gün sonrasında UV-Vis reflektans spektrası. Optik bant boşluğu hesaplamak için $(h\nu\alpha)^2$ eğrisini de içermektedir.....	104
<b>Şekil 8.40.</b> Başlangıç tozu, pH 3, pH 7, pH 9 ve %10 NaCl elektrolit çözeltilerinde bekletilen tozların 30 gün sonundaki XRD paternleri .....	105
<b>Şekil 8.41.</b> Hidrotermal $Zn_2SnO_4$ tozunun FTIR analizi .....	106
<b>Şekil 8.42.</b> Katı hal sentezi ile üretilmiş ve pH3 te 30 gün bekletilmiş partikülün TEM görüntüsü.....	108
<b>Şekil 8.43.</b> Hidrotermal sentez ile üretilmiş ve pH 3'te 30 gün bekletilmiş partikülün TEM görüntüsü.....	109

## 1. GİRİŞ

İki bileşenli metal oksit yarı iletken malzemeler, son yıllarda sahip oldukları optik, elektrik, termal vb. özelliklerden dolayı son yıllarda oldukça sık kullanılmaktadır. Ancak nanoteknoloji alanındaki gelişmeler, yarıiletken oksit malzemelerin çeşitli kullanım alanlarındaki özelliklerini iyileştirmeye ve daha üstün özellikli malzemelerin geliştirilmesine ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Bu gelişmelerden dolayı özellikle kadmiyum stanat ( $Cd_2SnO_4$ ; CTO),  $Mn_2SnO_4$ ,  $Mg_2SnO_4$ ,  $CoTiO_3$ ,  $CaMoO_4$  ve çinko stanat ( $Zn_2SnO_4$ ; ZTO) gibi üç bileşenli yarı iletken oksitler (II-IV-VI) sahip oldukları çeşitli fonksiyonel özelliklerden dolayı dikkat çekmeye başlamıştır.

Çinko stanat, sahip olduğu yüksek elektron mobilitesi, yüksek elektriksel iletkenlik, düşük görünür adsorpsiyon ve ilgi çekici optik özelliklere sahip olmasından dolayı son yıllarda çeşitli uygulamalarda yaygın olarak araştırılmaktadır. Bu uygulama alanlarında, boya duyarlı güneş hücreleri (BDGH), gaz sensörleri, lityum iyon pillerinde negatif elektrot malzemesi, şeffaf iletken ince filmler (TCO), organik atık ve kirliliklerin giderilmesinde kullanılan fotokatalitik malzemeler yer almaktadır. Bu uygulama alanları içerisinde özellikle son yıllarda,  $Zn_2SnO_4$ , atık sularda bulunan moleküler kirliliklerin bozundurulmasında fotokatalizör malzeme olarak ve boya duyarlı güneş pili uygulamalarında elektrot malzemesi olarak dikkat çeken bir malzemedir. Bu sebeple  $Zn_2SnO_4$  malzemesinin sulu ortamlarda yüksek performans sergileyebilmesi ve uzun süreli kullanımı için elektrolit çözeltileri içindeki kimyasal davranışının biliniyor olması ve ayrıca elektrolit çözeltileri içerisinde çinko stanat tozları ile su molekülleri arasında bir etkileşim varsa kontrol altına alınması gerekir. Ancak, teknolojik açıdan, farklı endüstriyel uygulamalarda kullanım potansiyeli olan ve ticari olarak önemi bulunan yarı iletken çinko stanatın, toz özelliklerine ve ortam koşulları bağlı olarak fiziksel ve kimyasal özelliklerinin nasıl etkileneceği bilinmemektedir. Malzeme özellikleri-sıvı ortam arasındaki ilişkilere yönelik pek çok sorunun cevabı bulunmamaktadır.

Bu çalışma, farklı uygulama alanlarında kullanım potansiyeline sahip olan  $Zn_2SnO_4$  tozlarının ve yarı sinterlenmiş peletlerinin asidik (HCl), bazik (NaOH) ve çeşitli model elektrolit çözeltileri (NaCl alkali tuz çözeltisi) içerisinde kimyasal kararlılığının incelenmesini ve kimyasal kararlılığa etki eden faktörlerin (tane boyut ve dağılımı, morfolojisi, yüzey alanı ve malzeme formu) etkisinin belirlenmesini kapsamaktadır. Bu kapsamda  $Zn_2SnO_4$  için;

Katı hal reaksiyonu ve hidrotermal olmak üzere iki farklı sentez yöntemiyle farklı toz özellikleri elde edilerek (yüzey alanı morfolojisi ve tane boyut dağılımı) bu özelliklerin kimyasal kararlılığa etkisi araştırılmıştır.

Çinko stanat toz ve peletlerin çözünme kinetiğine farklı sıvı ortam (elektrolit türü) ve çalışma koşullarının (pH, süre vb.) etkisi incelenerek çözünme mekanizmaları belirlenmiştir.

Farklı pH'larda sulu ortam etkilerine maruz kalmış tozların fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.



## 2. ÇİNKO OKSİT (ZnO), KALAY OKSİT (SnO<sub>2</sub>) VE ÇİNKO STANAT (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>)'ÜN GENEL ÖZELLİKLERİ

Çinko oksit (ZnO) periyodik tablonun IIA grubunda yer alan metalik çinkonun oksit formudur. Yapısı itibarıyla 3,37 eV bant aralığına sahip bir yarı iletkenidir. ZnO çevre şartlarında termodinamik olarak kararlı hali olan wurtzite fazındadır. Elektronik, optik, boya ve pigment sanayi, ilaç ve kozmetik endüstrisi başta olmak üzere akustik dalga cihazları, kimyasal sensörler, iletkenlik elektrotları, güneş pilleri ve fotoelektrik cihazlar, ısı aynaları, düz panelli diyotlar ve mikro cihazlar gibi çok çeşitli uygulama alanlarında sıklıkla kullanılır. Bunun yanı sıra ZnO televizyon tüpleri, floresan lambaları için fosfor üretiminde yarıiletken olarak kullanılmaktadır. Çinko oksitin temel fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de sunulmuştur.

Kalay oksit (SnO<sub>2</sub>) ise yüksek kimyasal ve mekanik dayanıma sahip olan n-tipi yarı iletken bir oksit malzemedir. Kararlı yapıda bulunan cassiterite rutil grubundadır ve tetragonal bir yapıya sahiptir (Delgebo 1996). Geniş bant aralığına, sahip olan SnO<sub>2</sub> yüksek elektrik iletkenliği ve optik özellikleri sayesinde başta, transparan elektrotlar, varistörler, güneş hücreleri ve gaz sensörleri olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır (Batzill ve Diebold 2005). Kalay oksit, çinko oksit ve çinko stanat’ın fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’ de gösterilmiştir.

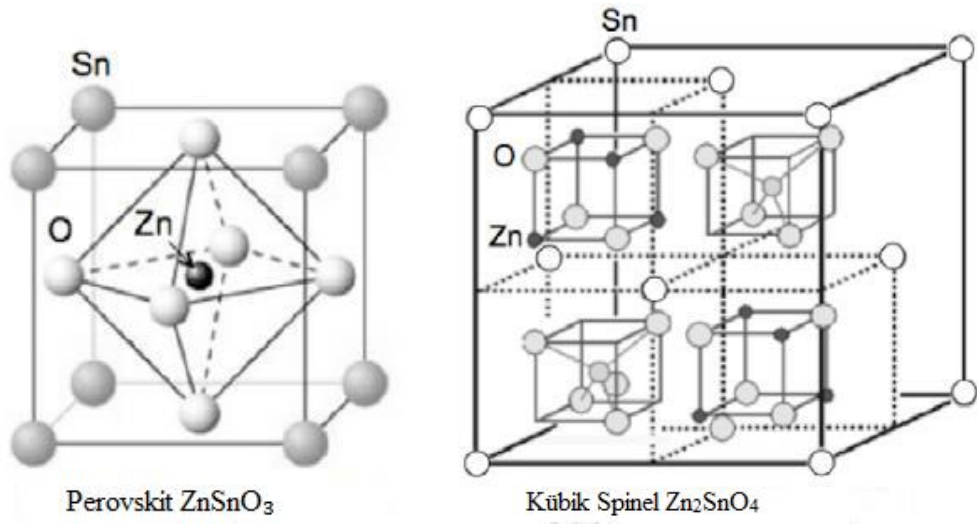
**Çizelge 2.1.** ZnO, SnO<sub>2</sub> ve Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>’ün genel özellikleri (Batzill ve Diebold, 2005)

Özellikler	ZnO	SnO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
Kristal Yapı	Wurtzite	Rutil	Ters kübik spinel
Uzay Grubu	P63mc	P42mnm	Fd3-m
Latis sabitleri (T = 300 K)	ao: 0.32469 nm co: 0.52069 nm c/a : 1.602 nm. u: 0.3825 nm	a: 0,474 nm b: 0,319 nm	a: 0,865 nm
Yoğunluk	5,61 g/cm <sup>3</sup>	6,99 g/cm <sup>3</sup>	4,14 g/cm <sup>3</sup>
Ergime Noktası	1975°C	>1500*°C	>1500°C
Dielektrik Sabiti	8,66	9,6	-
Bant Enerji Boşluğu	3,37 eV	3,60 eV	3,35-3,89 eV
Elektron Hareketliliği**	(T=300K) 200 cm <sup>2</sup> /V.s	(T=300K) 160 cm <sup>2</sup> /V.s	16-30 cm <sup>2</sup> /V.s
Direnç	9.0.10 <sup>-3</sup> Ω.cm	2.8.10 <sup>-3</sup> Ω.cm	2.5.10 <sup>-3</sup> Ω.cm
Taşıyıcı konsantrasyonu (400°C)	1.1019 cm <sup>-3</sup>	4.1018 cm <sup>-3</sup>	8.1019 cm <sup>-3</sup>
Kırınım indisi	2,0	2,0	<2,0

\*1500°C, SnO<sub>2</sub> SnO ve O<sub>2</sub> olarak dekompose olur.

Gaz sensörlerinde en çok kullanılan malzeme olan SnO<sub>2</sub>, maliyetinin ekonomik, düşük sıcaklıklarda yüksek hassasiyette çalışabildiği için tercih edilmektedir. Ancak SnO<sub>2</sub> malzemesinin bazı dezavantajları vardır. Bunlardan en önemlisi neme karşı gösterdiği duyarlılıktır. Bu problemin çözülmesi ve daha düşük gaz konsantrasyonlarında daha yüksek hassasiyet sağlanması amacı ile günümüzde ZnO-SnO<sub>2</sub> nanokompozit yapılar geliştirilmektedir (Miller 2006). Nanoteknoloji alanındaki gelişmeler ve artan üstün özellikli malzeme ihtiyacından dolayı, farklı alternatifler aranmaktadır. Çinko stanat (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>), kadmiyum stanat (Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) gibi üç bileşenli yarı iletken oksit malzemeler, iki bileşenli oksitlere göre daha üstün mekanik ve kimyasal kararlılık özelliklerine sahiptir.

Çinko stanat (ZTO) olarak adlandırılan ZnO-SnO<sub>2</sub> malzemesi, n-tipi, üç bileşenli (II-IV-VI) ve A(II)<sub>2</sub>B(IV)O<sub>4</sub> tipinde bir yarı iletken oksittir. Yarı kararlı, perovskit yapıda olan ZnSnO<sub>3</sub> (zinc metastannate) ve kararlı, ters kübik spinel yapıda olan Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> (zinc ortostannate) fazlarına sahiptir. ZnSnO<sub>3</sub> ve Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazlarına ait kristal yapıların şematik gösterimi Şekil 2.1’de sunulmuştur. ZnSnO<sub>3</sub> yapısında Zn<sup>+2</sup> katyonu oktahedral boşluklarda, Sn<sup>+4</sup> katyonu ise küp köşelerinde yer almaktadır. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> yapısında, YMK olarak yerleşen O atomlarının arasındaki tetrahedral boşlukların 1/8’inde Zn<sup>+2</sup> atomu, oktahedral boşlukların yarısında Zn<sup>+2</sup> diğer yarısı ise Sn<sup>+4</sup> katyonu yer almaktadır. İkili sistemlerle karşılaştırıldığında Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> yapısı kimyasal yönden çok daha kararlı bir formdur. Uzay grubu olarak Fd3-m, a<sub>0</sub> kafes parametresi ise 8.65 Å’dur (Çizelge 2.1).



**Şekil 2.1.** Çinko stanatın kristal yapıları:  $ZnSnO_3$  için perovskit yapı ve  $Zn_2SnO_4$  için kübik spinel yapı (Baruah ve Dutta 2011)

Katı hal reaksiyonları ile kristalleşebilen çinko stanat 300-500°C sıcaklık aralığında yarı kararlı  $ZnSnO_3$ 'e dönüşürken, sıcaklık 600°C üzerine çıktığında termodinamik açıdan kararlı formu olan  $Zn_2SnO_4$  yapısına dönüşmektedir (Baruah ve Dutta, 2011).

### 3. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>'ÜN KULLANIM ALANLARI

Çinko stanat, boya duyarlı güneş hücreleri, fotokatalitik malzemeler, ince filmler, gaz sensörleri, lityum iyon bataryaları gibi çeşitli uygulama alanlarında iyi bilinen üç bileşenli bir yarı iletken malzemedir (Masjedi-Arani, 2017). İlginç optik özelliklerle birlikte sahip olduğu geniş bant aralığı, yüksek elektron hareketliliği, yüksek elektrik iletkenliği (Çizelge 2.1), farklı ortamlarda gösterdiği yüksek kimyasal kararlılık gibi pek çok üstün özelliğe sahiptir. Son zamanlarda ZnO ve SnO<sub>2</sub>'nin spesifik elektriksel özelliklerinden dolayı ZnO-SnO<sub>2</sub> ikili sistemleri üzerine çalışmalar hız kazanmaya başlamıştır (Nikolic 2001).

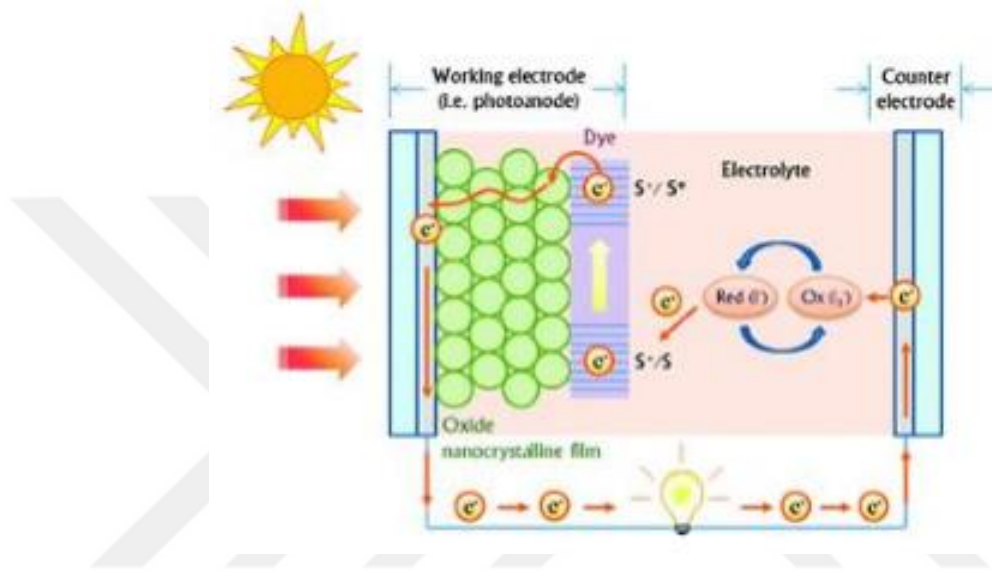
Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> malzemesinin boya duyarlı güneş pilleri, fotokatalizör, gaz algılama, lityum iyon pillerde elektrot malzemesi, antibakteriyel uygulamalar ve ince filmler olmak üzere farklı kullanımına yönelik çalışmalar aşağıda özetlenmektedir.

#### 3.1. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>'ün Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Kullanımı

Güneş pilleri, üzerlerine gelen güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklerdir. Fotovoltaik, görünür ışınlar maruz kaldığında, voltaj yapabilmeye özelliğidir. Fotovoltaik teknolojisi ışıktan elektrik üretir. Gelen ışığın fotonları yarı-iletken tarafından soğurulur ve n bölgesi içinde serbest kalan elektronlar p bölgesine, p-bölgesindeki boşluklarda n-bölgesine ilerler. Böylece, yük hareketiyle akım oluşur. Güneş pili yapımında birçok yarı iletken malzeme kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları, galyum arsenit, silisyum, bakır oksit, indiyum, titanyum dioksit ve çinko oksittir.

Günümüzde, boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC veya BDGH), özellikle düşük maliyet ve iyi performans gerektiren cihazlarda uygulama için güneş enerjisinin elektriğe dönüştürülmesi için en kapsamlı olarak incelenen sistemlerdir (Bella 2015). Boya duyarlı güneş hücreleri, teknolojisi silisyum tabanlı güneş pillerine alternatif olarak geliştirilmiş bir teknolojidir. Boya duyarlı güneş pilleri silikonlu sistemlere nazaran daha uygun fabrikasyon, düşük üretim maliyetli ve göreceli olarak yüksek verim nedeniyle son zamanlarda fotovoltaik çatı, fotovoltaik paneller, sokak lambaları, güneş arabası uygulamalarında daha fazla dikkat çekmektedir. BDGH, güneş ışığını emen bir moleküler boya ile kaplanmış titanyum dioksit nanopartiküllerinden oluşan gözenekli bir tabakadan oluşmaktadır. Bu yapıda titanyum dioksit-Pt tabanlı bir katalizörlü elektrolit solüsyonuna

batırılır. Boya duyarlı güneş pillerinin temel yapısı, çalışma anot elektrodu (Polipiridin-Ru boya kaplı yarı iletken  $\text{TiO}_2$ ), karşıt elektrot (Pt kaplı cam) ve aralarında boşluk ileten sıvı iletken (elektrolit) redoks çifti ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) katmanından oluşmaktadır. Yapının iki tarafı kalay oksit flor (FTO) kaplanmış iletken ve geçirgen cam ile desteklenmektedir. Şekil 3.1’de boya duyarlı güneş pili yapısı yer almaktadır.



Şekil 3.1. Boya madde güneş pili yapısı ve çalışma prensibi (Zhang, 2012)

Boya duyarlı güneş pilinde, yarı iletken olan  $\text{TiO}_2$  gibi ikili metal oksit yarı iletkenlerden  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ve  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  kullanılabilir (Gratzel, 2003).  $\text{TiO}_2$  den oluşan anot elektrot görünür ışığın %12'sini enerjiye dönüştürme kapasitesine sahiptir.  $\text{TiO}_2$ 'nin elektriksel özelliklerinden dolayı elektron mobilitesi  $0.1-1.10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  olduğundan kalın  $\text{TiO}_2$  anot sistemlerinin olduğu durumlarda sistemde üretilen elektronları hızlı bir şekilde taşınmasına engel olmaktadır. İkili metal oksit yarı iletken iletkenlerin kullanılması avantaj ve dezavantajlara sahiptir.  $\text{ZnO}$  ve  $\text{SnO}_2$ , sırasıyla 3.2 ve 3.6 eV bant aralığına sahiptir, bu aralık  $\text{TiO}_2$  ile benzer olmasına rağmen elektron mobiliteleri sırasıyla  $>200$  ve  $100-200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  olduğundan daha yüksek elektron mobilitesi sağlamaktadır. Buna karşın  $\text{ZnO}$  kimyasal olarak kararsız ve  $\text{SnO}_2$  ise etkin olmayan boya absorpsiyonuna ve boya ortamında hızlı yük birleşimine neden olmaktadır.



Bu nedenle  $Zn_2SnO_4$ ,  $CdSnO_3$ ,  $ZnWO_4$  gibi üç bileşenli metal oksit yarı iletkenleri kararlılıklarından dolayı, kimyasal kompozisyonlarının kontrol edilebilir olmasından ve bant yapılarından dolayı son zamanlarda popüler hale gelmiştir (Tan, 2007; Wang, 2014). Ayrıca, üç bileşenli metal oksitlerin, iki metal oksitlere göre daha iyi korozyon direncinin olması gerçek üretim koşulları altında anot materyalinin uzun süreli kimyasal kararlılık göstermelerini sağladığı bilinmektedir.

$Zn_2SnO_4$  tozlarının BDGH hücrelerindeki performanslarının belirlenmesine yönelik çeşitli çalışmalar mevcuttur. Wu ve ark. (2009) hidrotermal yöntemle tabakalı (sheet-like) ve kübik morfolojide  $Zn_2SnO_4$  sentezlemiş ve tabakalı morfolojide fotokatalitik aktivitenin daha iyi sonuç verdiğini ispatlamıştır. Jaculine ve ark. (2014), hidrotermal yöntemle, mineralleştirici olarak NaOH farklı sürelerde (12, 24, 48 saat)  $200^\circ C$ 'de nanopartiküllerini sentezleyerek reaksiyon süresinin nanopartiküllerinin yapısı ve morfolojisine olan etkisini incelemiştir. 12 saatte elde edilen yapının morfolojisinde büyük aglomeralar görülmüştür. Ayırt edilemeyen düzensiz partiküllerin XRD analizinden elde edilen sonuçlara göre ortalama tane boyutu 27 nm olduğu tespit edilmiştir. 24 saatte sentezlenen yapının bir kısmının çiçeksi yapıda, 48 saatte sentezlenen nanopartiküllerin morfolojisinin ise tamamen çiçeksi yapıda olduğu ve her ikisinin de ortalama tane boyutu 34 nm olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon süresi arttıkça nanopartiküllerin morfolojisi çiçeksi yapıya dönüşmüştür. 48 saat boyunca  $200^\circ C$ 'de hidrotermal yöntemle sentezlenen çiçeksi morfolojiye sahip nanopartiküllerinin BDGH'deki performansının diğerlerine kıyasla daha iyi olduğu ve reaksiyon süresi arttıkça BDGH performansının arttığı sonucuna varılmıştır.

Sha Bao ve arkadaşlarının (2017) yapmış olduğu çalışmada ise, basit hidrotermal yöntemle  $200^\circ C$ 'de 12 saat süreyle  $Zn_2SnO_4$  sentezlenmiştir. Elde edilen 20 nm partikül boyutuna sahip yüksek mesoporoz yapının perovskit güneş hücrelerindeki kullanımı araştırılmıştır. Mesoporoz elektron taşınım malzemeleri arasında en bilineni  $TiO_2$  olmasına rağmen düşük elektron mobilitesi gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bundan dolayı alternatif malzeme arayışına girilmiştir.  $Zn_2SnO_4$  ise sahip olduğu yüksek elektron mobilitesi, yüksek şarj enjeksiyonu, elektrik iletkenliği ve yüksek enerji difüzyon verimi gibi özelliklerinden dolayı bu konuda iyi bir malzeme olmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda aynı deney koşulları altındaki  $Zn_2SnO_4$ 'ün performansı %17,21 iken,  $TiO_2$ 'nin

verimi ise %14,83'tür. Bu sonuçlara bakılarak perovskit güneş hücreleri için elektron taşıyım malzemesi olarak  $Zn_2SnO_4$  umut vadeden bir performans sergilemiştir.

Seong Shin ve arkadaşları (2015),  $100^\circ C$ 'nin altındaki reaksiyon sıcaklığında yüksek saflıkta  $Zn_2SnO_4$ 'yu Zn-hidrazin kompleks başlatıcıları ile sentezleyerek perovskit güneş hücreleri için yüksek performanslı ve esnek bir malzeme geliştirdiler. Çeşitli  $N_2H_4/Zn$  oranları, reaksiyon sıcaklığı ve süre denemeleri yapılarak optimum koşulların  $N_2H_4/Zn:8$ ,  $90^\circ C$ 'de 12 saatte gerçekleştiğini ortaya çıkardılar. Üretilen  $Zn_2SnO_4$ 'ün refraktif index değeri (1,37) literatürden (Seong Shin ve ark. 2014) (2,0) farklı olarak belirlenmiştir ve çinko stanat filmi tüm dalga boyu bölgelerinde yansımayı önemli ölçüde azaltarak %90'a kadar verimi arttırıp geçirgenlik sağlamıştır. Bu yöntem, yüksek performans ve büyük üretim kapasitesine sahip bir teknoloji olarak, optoelektronik uygulamalarda esnek altlık üzerindeki metal oksit yarı iletkenlerin üretimi için bir atılım sağlayabilir.

$Zn_2SnO_4$  nano partiküller ile %6 oranında enerji dönüşüm verimi (power conversion efficiency) sağlanabilmektedir. Enerji dönüşüm verimini arttırmak için ZTO tozlarının morfolojik özelliklerinin kontrol edilmesi ve nanoboyutlu (0 boyut), nanoçubuk veya nanotel (tek boyutlu) şeklinde üretimleri konusunda yoğun çalışmalar mevcuttur (Li, 2015). Özellikle nano-çubuk bazlı  $SnO_2/Zn_2SnO_4$  mikro kürelerinin BDGH hücrelerinde %4,72 foto dönüşüm verimiyle nano çubuk şeklindeki  $SnO_2$  mikro kürelerine göre %240 oranında iyileşme sağladığı vurgulanmaktadır (Li, 2015).

Annamali ve ark. (2011)'nin yaptığı bir çalışmada, çinko stanat nanopartikülleri 3 farklı mineralleştirici ( $Na_2CO_3$ , KOH ve tert-butylamine) kullanarak sentezlenmiştir ve BDGH'deki  $Zn_2SnO_4$  bazlı fotoelektrotların boya duyarlılığı incelenmiştir. Bu çalışma ile mineralleştiricilerin  $Zn_2SnO_4$ 'ün yapısal ve morfolojik karakterine ve BDGH'deki verimliliğine etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Mineralleştirici olarak  $Na_2CO_3$  kullanıldığında  $200^\circ C$ 'de 24 saat otoklavda tutularak hidrotermal sentezle ortalama tane boyutu 26,7 nm olan tozlar sentezlenmiştir. KOH ve tert-butylamine (BA) kullanıldığında  $180^\circ C$ 'de 24 saat tutularak hidrotermal sentez yapıldığında ortalama tane boyutları sırasıyla 25,6 nm ve 26,1 nm olan tozlar elde edilmiştir. Zeta potansiyeli ölçümleri,  $Na_2CO_3$  kullanarak sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  nanopartiküllerinin boya yükleme koşullarında negatif olarak yüklendiğini göstermiştir. KOH kullanıldığında zeta potansiyeli kademeli olarak pozitif bölgeye kaymıştır. BA kullanıldığında ise zeta potansiyeli tamamen pozitif

bölgeye kaymıştır. Bu durum da pozitif yüklerin yüzeyle ilişkili olduğunu gösterir. Elde edilen sonuçlara göre BA kullanılarak üretilen  $Zn_2SnO_4$  fotoelektrotlarda yüzey, mümkün olduğunca negatif yüklü boya moleküllerini barındırabilecek maksimum pozitif yüklü metal oksit sayısına sahiptir ve 3 mineralleştirici içinde en yüksek boya adsorpsiyonunu sağlar. Çizelge 3.1’de, çalışmada kullanılan başlangıç maddelerine bağlı olarak elde edilen tane boyutu ve morfolojileri verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Çalışma koşullarına bağlı olarak elde edilen tane boyutu ve morfolojileri (Annamali ve ark. 2011)

Sample no.	Starting materials				Size distribution
	ZnAc <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Alkaline mineralizer	Morphology	
1	2.3 mL, 1M	2 mL, 0.5M	TEA, 2 mL	Irregular particle	20–50 nm
2	2.3 mL, 1M	2 mL, 0.5M	HH, 2 mL	Cube	50–80 nm
3	2.3 mL, 1M	2 mL, 0.5M	TBAH, 4.5 mL	Cuboctahedron	300–700 nm
4	2.3 mL, 1M	2 mL, 0.5M	TBAH, 5.5 mL	Truncated octahedron	500–1500 nm

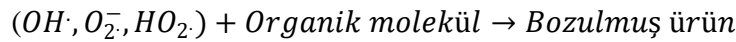
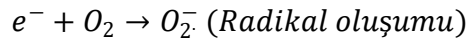
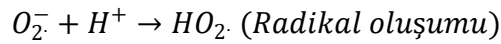
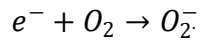
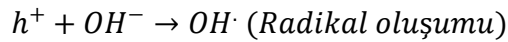
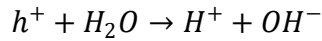
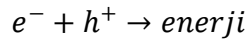
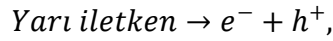
Saf  $Zn_2SnO_4$  malzemesi düşük maliyetli kimyasal yöntemle sentezlenerek N719, N3 ve eosin Y kullanılarak BDGH’deki stabilitesi incelenmiştir. pH değerlerinin sırasıyla 3.2, 5.6 ve 7.7 olduğu bilinen N3, N719 ve eosin Y boya molekülleri kullanılarak ZnO ile karşılaştırmalı olarak performansı incelenmiştir. Yaklaşık 8  $\mu$ m kalınlığında hazırlanan ZTO filmi boyaların içine daldırıldığında en yüksek performans N3’te ve minimum performans ise eosin Y’de gözlenmiştir. Farklı pH değerlerine sahip olan boya moleküllerine karşı ZTO her ortamda ZnO’ya göre daha yüksek stabiliteye sahiptir (Partha Pratim Das 2016).

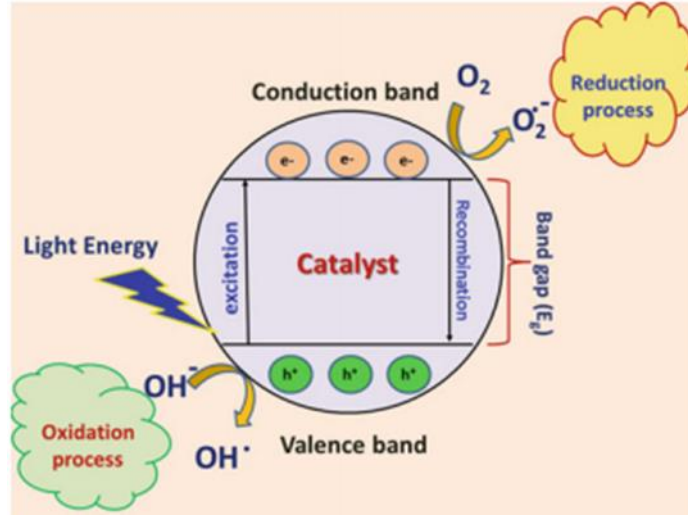
Morteza Asemi ve arkadaşları, katı hal reaksiyonu ile sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  içerisine %1-4 Silisyum katkılayıp BDGH’deki fotovoltaj performansını incelemişlerdir. Silisyum katkısının tane büyümesini engellediği gözlenmiştir. %3 Si katkılı ZTO’da 0,09 ohm.cm ile en düşük elektriksel direnç elde edilmiştir. Bunun sebebi, Zn veya Sn sitelerinde arayer boşluklarına giren Si atomlarının ZTO’nun elektriksel özelliklerini iyileştirmesinden kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Ayrıca Si-O atomları arasındaki bağların Zn-O’ya göre daha zayıf olmasından dolayı oksijen katkısız ZTO ile kıyaslandığı zaman Silisyum katkılı ZTO’da kolayca yapıdan ayrılabilir. Bu nedenle kafes içerisinde daha fazla oksijen boşlukları oluşmasından dolayı katkılı ZTO’da elektriksel iletkenlik özellikleri artmıştır. Saf ZTO ile kıyaslandığı zaman %3 Si katkılı

yapıda fotovoltaik verimin daha yüksek olduğu ortaya çıkarılmıştır. Bu çalışma Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>'ün BDGH'de fotovoltaik hücrelerdeki kullanımını konusunda umut vericidir.

### 3.2. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>'ün Fotokatalizör Olarak Organik Kirliliklerin Gideriminde Kullanımı

Fotokatalizörler, toksik olan organik çevre kirliliklerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Yarı iletken fotokatalizörü su ve ışık olan ortamda, güçlü oksitleme ajanı yaratarak, elektron deliklerinin oluşmasını ve kimyasal tepkime ile organik maddelerin karbon dioksit ile suya dönüştürülmelerini sağlar (Şekil 3.2). Işık enerjisi bant boşluk enerjisini aştığında elektronlar (e<sup>-</sup>) değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılırlar ve geride boşluk (h<sup>+</sup>) oluştururlar. Oluşan bu e<sup>-</sup> ve h<sup>+</sup> çiftleri bir araya gelerek enerji yayarlar. Ortamda, elektronlar, boşluk ve su moleküllerinin reaksiyona girerek oluşturdukları reaktif (OH<sup>•</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) radikaller, boyar madde ya da kirliliklerdeki moleküler yapının okside olmasına ve parçalanmasına yol açarlar. Geniş- bant boşluğuna sahip ZTO yarı iletkeninin fotokataliz mekanizması aşağıda özetlenmiştir (Zeng, 2008):





Şekil 3.2. Fotokatalizörlerin çalışma mekanizması (Saravanan ve ark., 2017)

Suda çözünen metilen mavisi moleküllerinin fotokatalitik olarak bozunması için hidrotermal sentez ile üretilen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nano partikülleri kullanılmıştır (Zeng, 2008). Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nano partiküllerinin, ticari olarak fotokatalizör olarak kullanılan TiO<sub>2</sub> partiküller ile kıyaslandığında organik molekülleri parçalama hızının daha etkin ve hızlı olduğunu rapor edilmiştir. Sulu çözeltilerinde benzenin ve farklı organik boyaların bozundurulmasında fotokatalizör olarak ZTO'nun başarıyla kullanıldığına dair çalışmalar bulunmaktadır (Fu, 2009).

Muhammad Najam Khan ve arkadaşları (2015) saf ZTO ve ZTO/ZnO nanokompozitini çöktürme metoduyla sentezleyerek phenol'e karşı sulu ortamdaki fotokatalitik aktivitesini pH'a bağlı olarak incelemişlerdir. ZTO/ZnO nanokompozitinin tane boyutu kübik morfolojiye sahip saf ZTO'dan daha düşüktür ve küreseldir. 50 ppm phenol'ün sulu ortamdaki fotokatalitik bozundurulması için yapılan testlerde en verimli sonuç (%47,2) zayıf asidik pH (6,4) koşullarında ZTO/ZnO tarafından gösterilmiştir. Kompozit yapıda daha yüksek verim elde edilmesinin sebebi heterojen yapının ZTO ve ZnO arasında daha fazla kontak alanı sağlaması sonucunda daha etkili elektron-boşluk yük ayrılmasının sağlanması olabilir. Elde edilen sonuçlara göre asidik koşullarda ZTO/ZnO kompozitinin phenol'e karşı fotokatalitik aktivitesi oldukça kararlıdır.

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZTO/grafen kompozitinin RhB boyasına karşı fotokatalitik etkisi incelenmiştir (Monaam Ben Ali, 2016). ZTO yapısına grafen

eklenmesiyle birlikte fotokatalitik performans artmıştır. ZTO/rGO-250 nanokompoziti 15 dakika içinde görünür ışık altında RhB'yi tamamen bozundurmıştır.

Mu-Tsun Tsai ve arkadaşları (2017), sol-jel ve kontrollü kalsinasyon yöntemiyle sentezledikleri  $Zn_2SnO_4$ , ZnO ve  $SnO_2$ 'nin azo turuncu boyasına 7(AO7) karşı fotokatalitik aktivitesini incelemişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığının  $400^\circ C$ 'den  $600^\circ C$ 'ye yükselmesiyle ZTO'nun fotokatalitik aktivitesi %84'ten %68'e düşmüştür. Aynı sürede ZnO ve  $SnO_2$  için boya bozundurma oranı %18 ve %10'dur. 1,5 saat sonra ZTO için verim %98'e ulaşırken ZnO ve  $SnO_2$  için %47 ve %64'tür. ZTO için düşük kalsinasyon sıcaklığında daha yüksek verim elde edilmesinin sebebi daha ince partikül ve daha yüksek yüzey alanı olabilir. Elde edilen sonuçlara göre 7(AO7) için ZTO'nun fotokatalitik aktivitesi saf ZnO ve  $SnO_2$ 'ye göre oldukça yüksektir.

### 3.3. $Zn_2SnO_4$ 'ün Gaz Sensörlerinde Kullanımı

1952'li yıllarda Brattain ve Bardeen'in germanyum üzerine yapmış oldukları çalışmada gaz algılama etkisini keşfetmeleri ile yarı iletken metal oksitlerin gazı hissedebilme özelliği ve bunların gaz sensörü olarak kullanma fikri ilk olarak ortaya çıkmıştır. Sonrasında Seiyama [ref] metaloksitlerin gaz algılama özelliğinin olduğunu bulmuştur. Taguchi ise yarı iletken metaloksitlerden elde edilen sensörleri endüstriyel bir ürün olarak geliştirmiştir (Mulla, 2004; Gürbüz 2007). Günümüzde ise bu tür sensörlerin ucuz ve gaz algılamadaki kolay kullanılabilirliğinden dolayı sensörün gaz algılama etkinliğinin artırılması ve yeni gaz sensörlerinin üretimi üzerine çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Çizelge 3.2'de farklı metal oksit yarı iletken malzemelerin ilave malzemeler ile belirli gazları algılayabildikleri konsantrasyon aralıkları listelenmiştir (Mulla, 2004).

**Çizelge 3.2.** Yarı iletken metaloksitlerin belirli konsantrasyon aralığında algıladıkları gazlar (Mulla 2004).

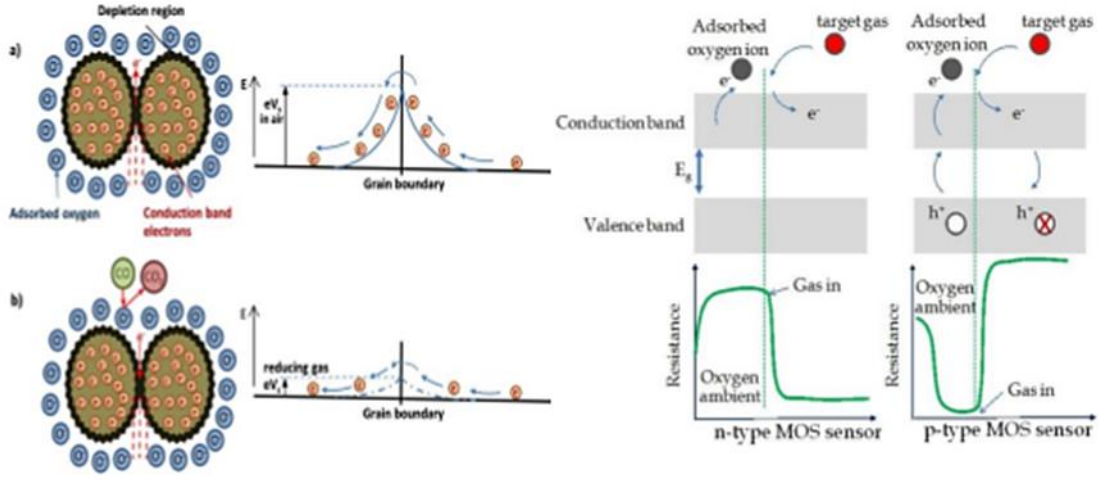
Metal Oksit Malzeme	İlaveler	Algılanan Gaz	Konsantrasyon Aralığı (ppm)
$SnO_2$	Ag (%3 kütlece)	$H_2$ , $C_3H_8$	100 ~ 5000
$SnO_2$	ZnO (%3 atomik)	$H_2S$ , $CH_3SH$	100 ~10
$SnO_2$	CuO (%5 kütlece)	$H_2S$	1 ~ 50
$SnO_2$	---	NO	1000
$SnO_2$	0.5Pt- $Al_2O_3$ kaplama	$C_3H_8$	5000
ZnO	$MoO_3$ - $WO_3$ (%5 kütlece)	$CH_3COCH_3$	2 ~ 50

**Çizelge 3.2.** (Devam) Yarı iletken metaloksitlerin belirli konsantrasyon aralığında algıladıkları gazlar  
(Mulla 2004).

ZnO	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%5 kütlece)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CHO	1 ~ 20
ZnO	_____	CO	250
WO <sub>3</sub>	Ru (%0,004 kütlece)	NO	10 ~ 200
WO <sub>3</sub>	_____	H <sub>2</sub> S	100
TiO <sub>2</sub>	Ru (%0,5 kütlece)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	300
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> (%3 atomik)	O <sub>3</sub>	0.05 ~ 5
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%5 kütlece)	CO	200 ~ 4000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> (%5 kütlece)	CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub>	5~50 ppb
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /ZrO <sub>2</sub>	_____	LPG	400
LaNiO <sub>3</sub>	_____	Etanol	200
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	_____	Etanol	200

Metal oksit yarı iletken malzemelerle (ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gazları detekte eden yapılar, diğer gaz algılama yöntemleriyle kıyaslandığında önemli avantajlar sunmaktadır. Yarı iletken sensörler, üretim açısından ekonomik olmakla beraber tasarım aşamasında da kolaylıkla minyatürize edilebilmektedirler. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda çalışabilmekte ve ppm mertebesinde de yanıcı ve toksik gazları detekte edebilmektedirler (Miller 2006, Moulson 2006). Bu nedenle nano yapıda metal oksit yarı iletkenlerin gaz sensör uygulamalarında yaygın olarak kullanımı her geçen gün artmaktadır.

Yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip olmalarından dolayı gaz moleküllerinin yüksek oranda absorpsiyonuna izin verirler. Yarı iletken gaz sensörleri 200-500°C sıcaklık aralığında çalışırlar. 150°C altında oksijen molekülleri moleküler formda yüzeye absorbe olurlar. Sıcaklık arttığında absorblanan oksijen molekülleri parçalanır ve atomik oksijene dönüşür. Sıcaklık çok arttığında yüzeyden uzaklaşır. Gaz sensörünün çalışma prensibi, ortamdaki gaz miktarına göre yüzeydeki taşıyıcı elektron miktarının değişmesidir. Ortamda bulunan gaz molekülleri iyonlaşmış olan oksijenin yoğunluğunu değiştirerek sensörün iletkenliğini ya da direncini değiştirir. Diğer bir deyişle gaz algılaması adsorblanan oksijen ile algılanacak gaz arasındaki yüzey reaksiyonudur. Havadan oksijen O<sup>-2</sup>, O<sup>-</sup> ve O<sup>2-</sup> olarak kimyasal olarak adsorblanır, bu adsorpsiyon sonucu yüzeye yakın elektron konsantrasyonunda azalma meydana gelir sonuç olarak direnç artar. Yarıiletken oksitler redükleyici gaz ile etkileştiğinde tane sınırdaki bariyerin yüksekliği azalmakta böylece dirençte azalma meydana gelirken iletkenliğin artmasına neden olur (Şekil 3.3). n-tipi metal oksit sensörlerde (MOS) oksitlerin iletkenliği indirgeyici gaz varlığında artar direnci ise azalır. p-tipi MOS ise bu durum tam tersidir.



Şekil 3.3. a) Taneler arası potansiyel bariyer modeli (gaz olmayan ve indirgeyici gaz olan ortamda (Donato, 2011) ve b) indirgeyici gaz olan ortamında n-tipi ve p-tipi metal oksit gaz sensörünün çalışma mekanizması (Choopun, 2012)

Hiratsuka ve ark (1996) çalışmalarında  $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$  kompozitlerinin  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ve  $\text{NO}_2$  gazlarının seçici olarak algılanmasında bazı yararlar elde edildiğini gözlemlemişlerdir.  $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$  sisteminin üyeleri olan  $\text{ZnSnO}_3$  ve  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  bileşenlerinin sırasıyla  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ve  $\text{NO}_2$  gazlarına karşı yüksek ve seçici hassasiyet gösterdikleri ve sadece uç bileşenler olan çinko oksit ve kalay dioksitin değil aynı zamanda ara bileşenler de ( $\text{ZnSnO}_3$  ve  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  gibi) yüksek gaz algılama hassasiyeti sergilediği rapor edilmiştir (Bochenkov, 2010; Bruah, 2011). Özellikle parlayıcı toksik gazlar arasında yer alan  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  veya sıvılaştırılmış petrol gazlarının algılanmasında n-type yarı iletken oksitler kullanılmaktadır. Moon ve ark. (2001) tarafından  $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$  nano kompozit tozları,  $\text{CO}$  ve  $\text{H}_2$  gaz karışımında  $\text{CO}$ 'nun algılanmasında başarıyla kullanılmıştır.

Gaz sensörlerinde kullanılan yarı iletken tozların tane boyut dağılımı ve morfolojik özellikleri, gaz algılama performanslarını etkilemektedir. Jiang ve ark. (2011) tarafından, hidrotermal yöntemle 3 farklı mineralleştirici kullanılarak (Triethylamine (TEA), HH, Tetrabutylammonium Hydroxide (TBAH)), farklı morfoloji ve kristal yapılarında çinko stanat sentezi gerçekleştirmiş ve gaz sensörü özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen tozların morfolojileri ve tane boyut dağılımları Çizelge 3.3'te verilmiştir. Bu çalışmada, alkali mineralleştirici ve yüzey aktif maddelerin türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak



düzensiz partiküller, kübik, kübik oktahedron ve yassı oktahedron olmak üzere farklı morfolojilerde çinko stanat tozlarının sentezlenebileceği gösterilmiştir. Kübik morfoloji ile karşılaştırıldığında, kübik oktahedron yapıdaki  $ZnSn_2O_4$ 'ün bant boşluğunda değişim olduğu ve kırmızı bölgeye kaydığı tespit edilmiştir. Yassı kübik oktahedron morfolojiye sahip olan  $ZnSn_2O_4$ 'ün gaz sensörlerindeki performansının kübik morfolojiden daha iyi olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

**Çizelge 3.3.** Çinko stanat tozlarının morfolojileri ve tane boyut aralığı (Jiang, 2011)

Mineralizatör	Morfoloji	Tane boyut aralığı
TEA, 2 ml	Düzensiz şekil	20-50 nm
HH, 2 ml	Kübik	50-80 nm
TBAH, 4.5 ml	Kübik oktahedron	300-700 nm
TBAH, 5.5 ml	Yassı oktahedron	500-1500 nm

Benzer bir çalışmada levha/küresel/küp şeklinde  $ZnSn_2O_4$  nanopartikülleri hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Farklı yapılarda üretilen tozların gaz algılama özellikleri incelenmiştir.  $280^{\circ}C$ 'de levha şeklinde olan partiküllerin diğer morfolojide olan partiküllere göre çok daha yüksek ve hızlı tolüen algılama yeteneğine sahip olduğu vurgulanmıştır (Wang 2016).

Chao Chen ve çalışma arkadaşlarının (2015) yaptığı bir çalışmada ise  $220^{\circ}C$ 'de 48 saat hidrotermal yöntemle  $CH_4N_2O$  (Urea) ve KOH (Potasyum hidroksit) kullanılarak iki farklı morfolojiye sahip çinko stanat malzemesi sentezlenmiştir. Sentez esnasında  $CH_4N_2O$  kullanıldığında nano çubuklardan oluşan 3D çiçeksi morfoloji, KOH kullanıldığında ise kompakt bir yapı elde edilmiştir. Her iki örneğin 50 ppm etanole karşı farklı operasyon sıcaklıklarında performansları incelenmiştir ve her ikisinde de en yüksek yanıt  $380^{\circ}C$  çalışma sıcaklığında alınmıştır. Çiçeksi morfolojiye sahip  $Zn_2SnO_4$ 'ün etanole karşı gösterdiği hassasiyet ve yanıt hızı her koşulda kompakt yapıdan daha fazla çıkmıştır. Bunun sebebi daha yüksek yüzey alanına sahip olan çiçeksi morfolojinin hedef gaz ile daha kolay etkileşime girmesinden kaynaklanmıştır.

Dongmin An ve ark. (2015), hidrotermal ve birlikte çöktürme yöntemini kullanarak  $ZnSn_2O_4$  nanopartiküllerinin etanol gazına karşı sensör özelliklerini incelemiştir. Karşılaştırma yapmak üzere aynı yöntem kullanılarak ZnO ve  $SnO_2$  de sentezlenmiştir.  $ZnSn_2O_4$ 'ün kalsinasyon sonrası morfolojisi düzensiz küresel yapıdadır, tane boyutu ZnO

nanopartiküllerinden daha küçüktür ve ortalama tane boyutu 14 nm olmakla birlikte, ZnO ve SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerine kıyasla daha geniş bir yüzey alanı ve dar boyut dağılımı karakterize edilmiştir. ZnSn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin 180°C’de etanol gazına karşı gösterdiği hassasiyetin, SnO<sub>2</sub> (240°C) ve ZnO (200°C)’ya göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen ZnSn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>’ün gaz sensör özellikleri mükemmel tekrarlanabilirlik ve etanol gazına karşı uzun vadeli kararlılık göstermiştir. Ayrıca ZnSn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>’ün 180°C’de CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CO ve CH<sub>4</sub> gazlarına karşı önemli ölçüde hassasiyet gösterdiği de tespit edilmiştir. Tüm bu mükemmel gaz algılama özellikleri bu malzemenin, etanol gazının tespitinde geniş bir uygulama alanına sahip olmasını sağlamaktadır.

Lue ve Tang (2015) tarafından ZnSn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> -SnO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin etanol gazına karşı sensör özellikleri incelenmiştir. Sensörlerin, 250°C çalışma sıcaklığı altında etanolü 200 ppm’e kadar tespit edebildiği görülmüştür. 100 tekrardan sonra bile, sensörün sinyalinde önemli bir değişiklik gözlenmediği tespit edilmiştir. Bu sonuçların ZnSn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin iyi hassasiyet, hızlı tepki özelliğiyle etanol gazının algılanması için mükemmel dayanıklılık sergilediği anlamına geldiği vurgulanmaktadır.

Tunçolu ve arkadaşlarının (2014) daha önce yapmış olduğu çalışmalar da ise, (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> nano kompozit tozları, geniş kompozisyon aralığında (x=0-1) hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve nanoboyutlu SnO<sub>2</sub>, ZnO ve ZnSn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tozları üretilmiştir. Üretilen tozlar sıkıştırılıp sinterlendikten sonra hedef malzeme haline dönüştürülmüş ve bu hedef malzeme kullanılarak magnetron sıçratma yöntemiyle ince film gaz sensörü üretilmiştir. Etanol ortamında atomik %0.55 Zn katkılı SnO<sub>2</sub> ince filminin katkısız SnO<sub>2</sub> ince filmine kıyasla daha düşük sıcaklıkta (200°C) 5 kat daha yüksek gaz hassasiyetine sahip olduğu belirlenmiştir (Rembeza ve ark. 2014; Tunçolu ve ark. 2015).

Dridi ve çalışma arkadaşları (2017) spreylendirme yöntemi ile 460°C’de yaklaşık 100 nm kalınlığa ve 30 nm partikül boyutuna sahip ZTO ince filmi başarıyla üretmişlerdir. Elde edilen filmin elektriksel iletkenliği, etanol gaz sensörü özellikleri ve ıslanabilirliği test edilmiştir. Sonuçlara göre filmin AC iletkenliği artan frekans ile birlikte azalmıştır. Filmin etanol gazına karşı hassasiyeti ise oldukça başarılıdır ve maksimum yanıt %0,1 etanol konsantrasyonunda 225°C’de elde edilmiştir. Gaz sensörlerindeki performansı etkileyen bir diğer parametre ise nem olduğu için ZTO ince filminin ıslanabilirlik özellikleri ölçülmüştür. Film yüzeyine 0,5 µl u damlatılarak temas açısı 90,5°

bulunmuştur. Dolayısıyla ZTO ince filmi hidrofobik özelliğe sahiptir ve bu durum gaz sensörü performansını olumlu etkilemektedir. Bunun yanında yüzey serbest enerjisi hesaplanarak  $28 \text{ mNm}^{-1}$  bulunmuştur. Bu sonuca göre yüzeydeki Van Der Waals kuvvetleri düşüktür ve filmin hidrofobik yapısı ile uyumludur.

### 3.4. $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 'ün Lityum-İyon Pillerde Kullanımı

Lityum iyon bataryalar (LIB) hafif olması ve diğer bataryalara kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmalarından dolayı, elektrikli cihazlar, taşınabilir elektronik aletler, askeri ve havacılık gibi ileri düzey uygulamalar için sıklıkla kullanılan güç kaynaklarıdır. Şarj edilebilir lityum iyon bataryalarının çalışma prensibi diğer elektrokimyasal pillerde olduğu gibi kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesi prensibine dayanır. Lityum iyon bataryaların çalışması  $\text{Li}^+$  iyonlarının şarj-deşarj süreci esnasında anot ve katot arasında göç etmesi esasına dayanır.

Lityum iyon bataryaları için genellikle grafit elektrot kullanılmaktadır. Ancak grafitin elektrik kesintisi, yapısal deformasyon ve başlangıçta kapasite kaybı gibi bazı dezavantajları vardır. Bundan dolayı yüksek enerji kapasitesine sahip ve güvenilir malzemeler için araştırmalar yapılmaktadır (Xianghui Hou, 2010). İki bileşenli metal oksit malzemeler, yüksek teorik spesifik kapasiteleri sebebiyle LIB'ler için alternatif anot malzemesi olarak araştırılmaktadır. İki bileşenli kalay oksit bazlı malzemeler arasında ( $\text{M}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{M}=\text{Mg, Co, Mn, Zn vb.}$ )  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , düşük Lityum ekleme potansiyeli ve yüksek teorik kapasitesi sebebiyle ( $1231 \text{ mAhg}^{-1}$ ) sebebiyle yoğun olarak çalışılmaktadır (Kakati 2017). Ancak son zamanlarda üç bileşenli metal oksitler, şarj-deşarj sırasındaki metal elementlerinin sinerjileri ve Lityum ile gösterdikleri tersinir reaksiyonlardan dolayı yüksek depolama kapasitesine olanak sağladıkları için araştırılmaktadır. Bu sebeple son yıllarda üç bileşenli yarı iletken metal oksitlerden kalay oksit bazlı  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  ve  $\text{CoSnO}_4$  oksit bileşenleri, lityum iyon bataryalarında anot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Jiang 2015 ve Qi 2011).

Kakati ve arkadaşları (2017) nikel katkılı  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  malzemesini hidrotermal yöntem ile sentezleyip lityum iyon bataryalarında anot malzemesi olarak performansını incelemiştir. Elde edilen makro gözenekli ve çubuksu morfoloji sayesinde lityum iyonları için kısa difüzyon yolu sağlanarak  $100 \text{ mAg}^{-1}$ 'de 75 çevrimden sonra yüksek tekrarlanabilir kapasite ( $583 \text{ mA/hg}$ ) sergilemiştir.

Xianghui Hou ve arkadaşları (2010)  $Zn_2SnO_4$ 'ü birlikte çöktürme ve ardından katı hal ile  $800^\circ C$ 'de 3 saat kalsine ettikten sonra LIB'deki performansını incelemiştir. Sentez sonrası ortalama 300 nm ve kübik morfolojide partiküller elde edilmiştir. Yapılan elektriksel ölçümlerde başlangıç şarj kapasitesi 1025 mAh/g olarak ölçülen ZTO'da 50 çevrim sonrası 689 mAh/g spesifik şarj kapasitesi ölçülmüş ve kolombik verim %98,8'e ulaşmıştır. Bu değerler seri üretime kolayca uyum sağlayabilecek olan ZTO'nun lityum iyon bataryalarda anot malzemesi olarak kullanımında umut verici olmuştur.

Literatürde yer alan bir çalışmada, lityum iyon bataryalarında anot malzemesi olarak teorik kapasitesinin ticari grafitten (372 mAh/g) daha yüksek (1231 mAh/g) ve güvenli olması sebebiyle  $Zn_2SnO_4$  kullanımı araştırılmıştır. Ancak ZTO'nun pulverizasyon ve düşük iletkenlik probleminden dolayı Sn ve C kullanılmıştır. ZTO malzemesi, metal organik kafes (MOF) olarak indirgeyici atmosferde kalsinasyonla sentezlenmiştir (MOF=Yüksek yüzey alanına ve por hacmine sahip yeni adsorban malzemeler). Metalik kalay, aktif metal ve iletkenlik sağlayıcı malzeme olarak yapıya eklendi. Bu sayede kompozit içerisinde elektron transferi kolaylaşıp pulverizasyon problemi azalmıştır. Yapıya eklenen kalay ve karbon sayesinde, kalsinasyon sonrası ZTO@C/Sn yapısında hem kapasite hem de çevrimsel kararlılıkta üstünlük gözlenmiştir (Hongyun Yue 2017).

### 3.5. $Zn_2SnO_4$ 'ün Antibakteriyel Uygulamalarda Kullanımı

Bakterilerin insanlar üzerinde benzersiz ve büyük oranda yararları olsa da çeşitli bulaşıcı hastalıkların artmasıyla birlikte bazı bakteriler antibakteriyel uygulamalara karşı direnç kazanmışlardır. Antibakteriyel ajanlar geliştirmek amacıyla, bulaşıcı hastalıkların tedavisinde kullanılmak üzere iyi etkinlik gösteren metal oksit nanopartikülleri son yıllarda dikkat çekmektedir. Organik antibiyotikler, yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinde inorganik antibiyotiklerden daha az stabil (daha kısa raf ömrü) oldukları için, metal oksit nanopartikülleri biyolojik sistemlere karşı seçici toksisiteleri sebebiyle antibakteriyel ve farklı mikrobiyal uygulamalarda iyi bir inhibitör olarak araştırılmaktadır (Zhang ve ark. 2007).

Bu konuyla alakalı Jeronsia ve arkadaşları (2016) ilk kez  $Zn_2SnO_4$  nanopartiküllerini kullanarak sistematik bir çalışma gerçekleştirmiştir. Hidrotermal yöntemle üretilen  $Zn_2SnO_4$  nanopartikülleri, gram-pozitif ve gram-negatif bakterilerinin

başarıyla giderilmesinde kullanılmıştır. Bu çalışmada özellikle  $Zn_2SnO_4$  nanopartiküllerinin biyomedikal ve farmostatik uygulamalarda antibakteriyel malzeme olarak kullanım potansiyelinin yüksek olduğu vurgulanmaktadır.

Dinesh ve ark. (2016) tarafından, antibakteriyel uygulamalarda  $Zn_2SnO_4$  nanopartiküllerinin kullanımı araştırılmıştır. Mineralleştirici olarak KOH kullanarak  $180^\circ C$ 'de 12 saat boyunca otoklavda hidrotermal sentezle yaklaşık 20 nm tane boyutunda ve düzensiz kübik şekilli olarak sentezlenmişlerdir. Ölçülen bant aralığı değeri  $E_g=3.64$  eV'dir.  $Zn_2SnO_4$  nanopartiküllerinin antibakteriyel aktivitesi agar difüzyon yöntemiyle incelenmiştir. Bu yöntemde nanopartiküller elektrostatik etkileşim yoluyla hücre zarına bağlanır ve hücre ölümüne sebep olan bakterileri bozarak hücre geçirgenliğini artırır. Sonuç olarak sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  nanopartiküllerinin antibakteriyel aktivitesinde gram-negatif, gram-pozitiften daha başarılı sonuçlar vermiştir. Bu da  $Zn_2SnO_4$ 'ün antibakteriyel ajan olarak kullanılmasında umut verici bir gelişmedir.

Yapılan bir diğer çalışmada  $ZnO-SnO_2$  kompozit yapısı sol-jel metodu ile sentezlenmiştir ve ortalama 22 nm boyutunda partiküller elde edilmiştir. Elde edilen nanokompozit yapısının gram-pozitif, gram-negatif ve fungi mantarına karşı antibakteriyel ve antifungal aktivitesi araştırılmıştır.  $ZnO-SnO_2$  yapısının antibakteriyel ve antifungal aktivitesi, bulanıklaştırma metodu ve engelleme zonu olarak iki farklı test yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, nanokompozitin gram-pozitif ve fungi'ye karşı gram-negatiften daha etkin olduğunu ve artan toz konsantrasyonu ile bazı bakteri ve mantar türlerinin tamamen etkisiz hale getirildiğini göstermektedir (Karzan Abdulkareem Omar, 2016)

### **3.6. $Zn_2SnO_4$ 'ün TCO Uygulamalarında Kullanımı**

Şeffaf iletken elektrot (TCO) uygulamalarında kalay ile katkılandırılmış indiyum oksit ( $In_2O_3:Sn=ITO$ ) yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak indiyum oksit rezervlerin tükenmek üzere olması, dolayısıyla maliyetinin gittikçe artması alternatif malzeme arayışını gündeme getirmiş,  $ZnO-SnO_2$  malzemesi de üstün özellikleri sayesinde bu uygulama için aday malzeme olmuştur.  $Zn_2SnO_4$  kararlı üç bileşenli metal oksit yarı iletkeninin bant boşluğu 3.6 eV'dir.  $TiO_2$ 'ye göre daha yüksek elektron mobilitesine ( $10-15 \text{ cm}^2 V^{-1} s^{-1}$ ) sahip olmasından dolayı elektronlar daha hızlı taşınabilmektedir. Bu özellik sistemde üretilen elektronların daha etkin taşınmasına olanak sağlamaktadır.

Mereu ve arkadaşları (2015), ZTO ince filmini hem Zn-Sn metalik target olarak hem de ZnO-SnO<sub>2</sub> oksitlerinden üretmiştir. Metal target kullanıldığında tabakaları oksitlemek için tavlama işlemleri uygulanmıştır. Tavlama sıcaklığına göre morfolojik özellikler incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla birlikte partikül büyüklüğünün arttığı ve buna bağlı olarak tabaka kalınlığının arttığı gözlenmiştir. İnce filmin optik özellikleri incelendiğinde tavlama sıcaklığının artmasıyla iletkenlik özelliklerinin arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebi düşük sıcaklıkta tavlanan ince filmde bir miktar oksitlenmeyen metal kalması ve bunun iletkenliği azaltmasıdır. Tavlama sıcaklığı artırılıp optik özellikler tekrar incelendiğinde iste optik geçirgenlik artmıştır. Düşük sıcaklıkta tavlama süresini arttırıp oksidasyon işlemi yapıldığında dahi geçirgenlik özelliklerinde önemli bir değişim olmamıştır. ZTO ince filmi üretiminde optimum koşullar 400-800 nm geçirgenlik aralığında 100 W'ta 60 dakika depolanan 160 nm film kalınlığıdır. Bu özellikler hem optik hem de elektronik uygulamalarda ZTO ince filmi için uygun üretimi sağlar.

Saafi ve arkadaşları (2015), Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> ince filmini spreylendirilme yöntemiyle 450°C'de sentezleyip solisyon miktarlarına bağlı olarak ince filmin yapısal ve optik özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir. 50, 100 ve 150 mL solisyonlar ile hazırlanan ince filmlerin kalınlık değerleri sırasıyla 0,2, 0,5 ve 0,7 µm'dir. Film kalınlığı arttıkça partikül boyutunun azaldığı gözlenmiştir. Optik özellikler UV spektrumu ile araştırılmış ve film geçirgenliklerinin %80-90 arasında olduğu tespit edilmiştir. Film kalınlığının artmasıyla birlikte optik bant boşluğu değeri 3,4 eV'den 3,75 eV'ye yükselmiştir. Optik uygulamalar için ince filmlerin refraktif index değeri önemli bir parametre olduğundan filmlerin refraktif index değerleri hesaplanmıştır. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> ince filminin kalınlığına bağlı olarak refraktif index değerleri 1,7-3,2 arasında değişiklik göstermiştir.

Mrabet ve arkadaşları (2017), Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> ince filmini spreylendirilme tekniği ile sentezlemiştir ve hava ortamında tavlamanın filmin ıslatılabilirlik özelliğine etkisi araştırılmıştır. İnce film 450°C'de sentezlendikten sonra hava ortamında 500°C'de 2 saat süreyle tavlansmıştır. Tavlama işleminden sonra ince filmin kristalliğinin arttığı ve tane boyutunun 29,5 nm'den 34,1 nm'ye çıktığı tespit edilmiştir. İnce filmin optik özellikleri fotoluminesans spektroskopisi ile incelenmiş ve tavlama öncesinde yapısal kusurlara bağlı olarak görünür luminesans sergilenirken, tavlama sonrasında yüzey gerilimlerinin azalmasına bağlı olarak görünür luminesans azalırken UV emisyonunda artış

gözlenmiştir. Tavlama işleminden önce 90,5° ıslatma açısıyla hidrofobik olan ince filmin ıslatma açısı tavlama sonrasında 26,5'e düşerek hidrofilik özellik göstermiştir. Bu çalışma, tavlama işlemiyle modifiye edilebilen ince filmlerin çeşitli uygulama alanlarındaki kullanımı açısından umut verici olmuştur.



## 4. ÇİNKO STANAT ( $Zn_2SnO_4$ ) ÜRETİMİ

$Zn_2SnO_4$  tozları farklı toz üretim teknikleri kullanılarak üretilmektedir. ZTO'nun termal buharlaştırma (Du ve ark. 2010), sol-jel (Fu ve ark. 2002), yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonları (Mihau ve ark. 2011 ve 2015), birlikte çöktürme (Wang ve ark. 2007) ve hidrotermal sentez (Wu ve ark. 2009) gibi çeşitli yöntemlerle üretimine yönelik literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur.

Bu bölümde, öncelikle genel olarak ileri teknoloji seramik tozların üretim yöntemlerine yer verilmiştir. Ardından proje kapsamında kullanılacak olan yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonları ve hidrotermal sentez yöntemiyle ilgili yapılan çalışmalar detaylı bir biçimde sunulmuştur.

### 4.1. İleri Teknoloji Seramik Tozları Üretim Yöntemleri

İleri teknoloji seramik tozlarının üretiminde kullanılan kimyasal yöntemler, genel olarak 3 ana başlıkta incelenmektedir. Bunlar; katı hal reaksiyonları, sıvı çözeltilerden sentez ve gaz fazı reaksiyonları yöntemleridir. Çizelge 4.1'de genel olarak toz üretim yöntemleri sınıflandırılmış ve bunların birbirlerine göre üstünlükleri belirtilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Seramikler için genel toz üretim metotları (Ring, 1996)

Toz hazırlama metodu	Avantajı	Dezavantajı
<b>1) Mekanik</b>		
a) Öğütme	Ucuz, kolay uygulanabilirlik	Sınırlı saflık seviyesi ve homojenlik, kaba tane boyutu
b) Mekano-kimyasal sentez	İnce tane boyutu, düşük sıcaklık süreci	Sınırlı saflık seviyesi ve homojenlik
<b>2) Kimyasal</b>		
a) Katı hal reaksiyonu	Ucuz, basit	Topaklaşmış agrega tozlar, çok bileşenli sistemlerde sınırlı homojenlik, düşük kimyasal saflık, kontrolsüz tane boyut ve dağılımı



**Çizelge 4.1.** (Devam) *Seramikler için genel toz üretim metotları (Ring, 1996)*

b) Sıvı Çözeltiden Sentez Çöktürme ya da birlikte çöktürme (birlikte çöktürme, homojen çöktürme, hidrotermal sentez) • Çözelti buharlaştırma (püskürtmeli kurutucu, dondurmalı kurutucu, püskürtmeli piroliz), • Jel Yöntemi (Sol-jel, Pechini sitrat jel yöntemi) Susuz sıvı reaksiyonları	Yüksek saflık, ince tane boyutu, kompozisyon kontrolü, kimyasal homojenlik, tane yapısı kontrolü  Yüksek saflık, ince tane boyutu	Pahalı, toz topaklaşması temel bir problem, tane boyutu ve morfoloji kontrolü yüksek, yüksek saflık  Oksit dışı tozlar ile sınırlı
c) Gaz (Buhar) fazı reaksiyonu Gaz-Katı reaksiyonu  Gaz-Sıvı reaksiyonu  Gaz-Gaz reaksiyonu	Kaba tane boyutu için çok pahalı değil  Yüksek saflık, ince tane boyutu Yüksek saflık, ince tane boyutu, oksitler için ucuz	Düşük saflık, ince tane boyutu için pahalı Pahalı, uygulanabilirliği sınırlı Oksit dışı tozlar için pahalı, toz topaklaşması genel bir problem

#### 4.1.1. Yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonu

Yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonu, iki farklı tozun bir araya getirilerek sıcaklığın yükseltilmesi sonucu atomik titreşimlerin artması ve atomların buldukları konumdan ayrılarak difüzyon olayını meydana getirmesi olarak özetlenebilir. İki malzeme arasındaki reaksiyonun devam edebilmesi için tozlardan en az birinin difüze olabilmesi ve hareketli olması şarttır. Katı hal sentezindeki önemli parametreler; sıcaklık, pH, karıştırma hızı, reaksiyon süresi vb. olarak söylenebilir (Eker, 2006).

Katı hal reaksiyonlarının bazı avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Bunlar aşağıda özetlenmiştir;

Avantajları:

- Öğütme ve kalsinasyon gibi kolay işlem basamakları içerir.
- Başlangıç sentez malzemeleri ucuz ve kolay bulunabilir.

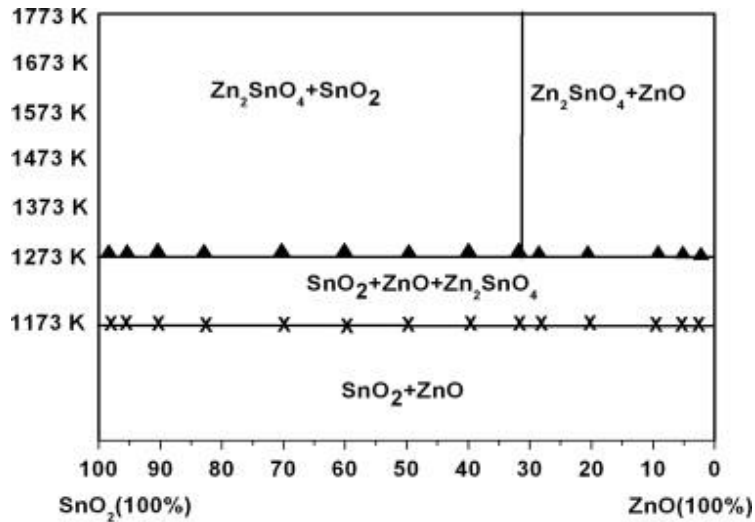
Dezavantajları:

- Yüksek işlem sıcaklığı gerektirir.
- Difüzyon hızı yüksek olan malzemeler sentez sırasında buharlaşabilir.

- Sıcaklığın yüksek olmasından dolayı taneler aglomere olabilir.
- İstenilen ürün elde edilmesi için öğütme gibi ilave işlemlere ihtiyaç duyulabilir.
- İşlem süresi uzundur.

Katı hal reaksiyonları ile kristalleşen çinko stanatın 300-500oC sıcaklık aralığında yarı kararlı faz olan  $ZnSnO_3$  perovskit yapısına dönüştüğü, sıcaklık 600oC üzerine çıktığında kararlı formu olan  $Zn_2SnO_4$  kübik spinel yapısına dönüştüğü rapor edilmektedir. Buna karşın, Hashemi ve ark (1990), katı hal reaksiyonlarının en az 1000oC’de başladığını ve monofaze polikristalin çinko stanat fazının 1280oC’de oluştuğunu belirlemişlerdir (Hashemi, 1990). Özellikle  $ZnSnO_3$  fazının oluşmadığını vurgulanmaktadır.

Mihaiu ve ark. 2011 ve 2015 yılında yapmış oldukları çalışmalarda katı hal yöntemiyle sentez uygulanarak tüm konsantrasyon aralıklarında ve 1500°C’ye kadar perovskit yapıya sahip  $ZnSnO_3$  fazının elde edilemediği vurgulanmaktadır.  $ZnO-SnO_2$  ikili sistemi için 1500°C’ ye kadar farklı sıcaklıklarda farklı konsantrasyonlarda sadece saf  $SnO_2$ , saf  $ZnO$ ,  $SnO_2:ZnO=1:1$  (molar oran) ve  $SnO_2:ZnO=1:2$  (molar oran) fazlarının oluşumu gözlemlenmiştir. Mihaiu ve ark. (2015) elde edilen sonuçlardan yola çıkarak  $ZnO-SnO_2$  sistemi için solidus altı faz diyagramını geliştirmişlerdir (Şekil 4.1.).

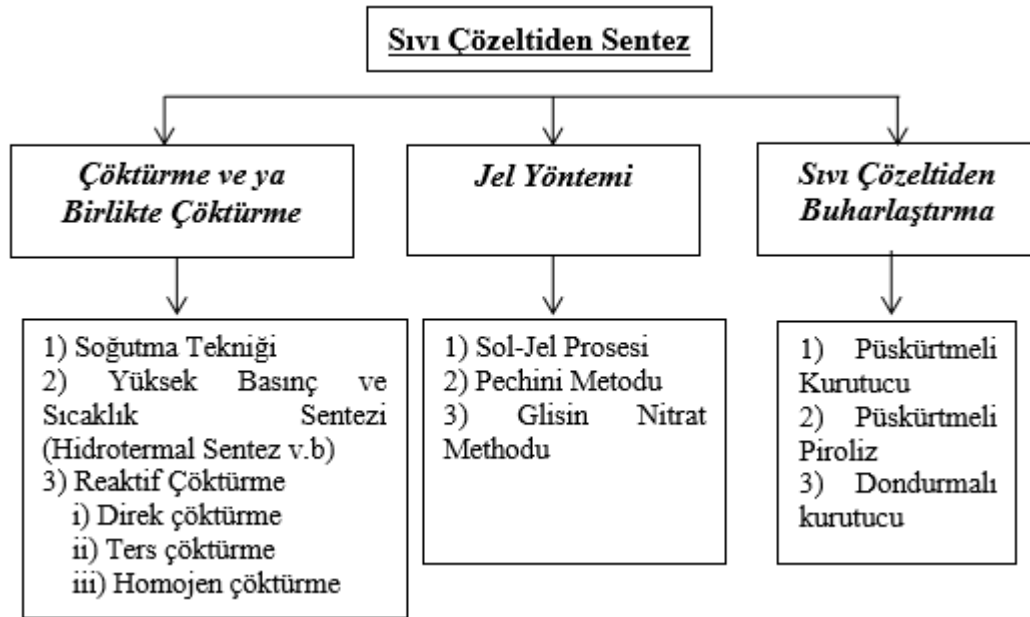


Şekil 4.1.  $SnO_2-ZnO$  ikili sistemi için solidus altı faz diyagramı (Mihaiu ve ark., 2015)

Geleneksel (ticari) toz üretim yöntemlerinden kabul edilen, katı hal sentezi, direkt ya da birlikte çöktürme yöntemi, sentezlenen tozların istenilen fazın eldesi için ısı işleme maruz kalması nedeniyle çok ince partiküllerin aglomera olmasına ve partiküllerin termal olarak büyümesine yol açar. Ayrıca partikül morfolojisini kontrol etmek zordur. Bu problemlerin ortadan kaldırılması için, alternatif toz sentez yöntemi olarak hidrotermal yöntem tercih edilmektedir.

#### 4.1.2. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntem ile toz üretimi “Sıvı Çözeltiden Sentez” başlığı altında yer almaktadır. Sıvı çözeltiden sentez yöntemi ile toz üretimini 3 alt grupta incelemek mümkündür. Bunlar; çöktürme veya doğrudan çöktürme, jel yöntemi ve çözücü buharlaştırılması olarak sınıflandırılır. Şekil 4.2’de sıvı çözeltiden sentez yöntemi ve her bir alt başlığın ayrıntıları şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Sıvı çözeltiden sentez yöntemiyle seramik toz üretim yöntemlerinin sınıflandırılması (Rahaman, 2005; Ring, 1996; Riman, 1995)

Çalışma kapsamında,  $Zn_2SnO_4$  tozu hidrotermal sentez yöntemiyle de üretilmiştir. Bu yüzden öncelikle çözeltiden çöktürme yöntemiyle ilgili belirli kavramlar üzerinden açıklamalar yapılması gerekmektedir. Çözeltiden çöktürme yöntemi genel olarak 2 temel basamak içermektedir. Bunlar; ince tanelerin çekirdeklenmesi ve yüzeye daha fazla

malzeme eklenmesi ile bu çekirdeklerin büyümesi mekanizmalarıdır. Çöktürme sırasında, bu temel basamakların kinetiklerinin kontrolü sayesinde, çöken partiküllerin tane boyutunun, tane boyut dağılımlarının ve tane şekillerinin kontrolü sağlanmaktadır. Çözeltiden çöktürme prosesinin diğer geleneksel yöntemlere nazaran avantajı, tozun fiziksel özelliklerinin kontrolü ile saf malzeme üretimidir. Bu sürecin temel dezavantajı ise, çöken tozun çözültiden ayrılması, kurutulması ve tozun istenilen seramik forma gelmesi için ısı işleme maruz kalması olarak belirtilebilir (Ring, 1996).

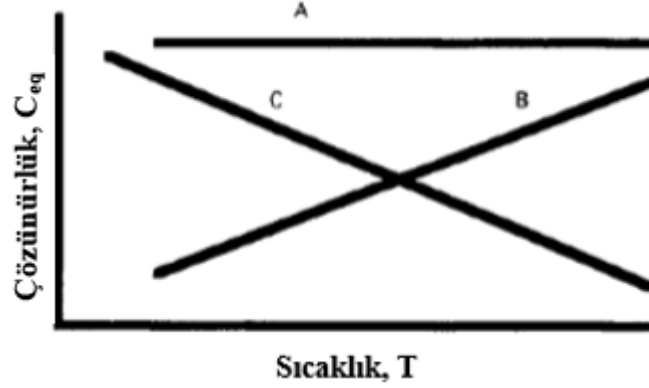
Genel olarak, sıvıdan çöktürme prosesinde herhangi bir katı başlangıç maddesi (metal tuzları, genel olarak klor, nitrat tuzları vb) uygun çözücü içerisinde çözünür. Daha sonra elde edilen çözeltiden tekrardan kristallendirme süreciyle istenilen fazda toz sentezi elde edilmiş olur. Bu süreç boyunca, sentez sıcaklığı ve süresi, başlangıç çözeltisi içerisinde çözünen katı konsantrasyonu (çözelti molaritesi), çözelti pH'ı gibi faktörler önem teşkil etmektedir. Bu süreçte partiküllerin oluşumu için gerekli itici güç, çözünme-tekrardan kristallenme sürecidir. Burada, az çözünen başlangıç maddesi ile oluşan son ürün arasındaki çözünürlük farkı, etkin aşırı doymunluk, itici güç için temel faktördür. Çöktürme süreçlerinde çözelti fazın aşırı doymunluğu tane boyutu, tane boyut dağılımı ve tane şekli kontrolünde önemli rol oynamaktadır. Herhangi bir çözeltide doymunluk derecesi (S), çözeltinin gerçek konsantrasyonunun (C), sistemin sentez sıcaklığı ve basıncındaki çözünürlüğü ( $C_{eq}$ ) oranı olarak tanımlanır (Ring 1996; Adair, 1998).

$$S = \frac{C}{C_{eq}} \quad (4.1)$$

Eğer  $S > 1$  ise, çökelti malzemesine kıyasla çözelti fazı aşırı doymuştur. Fakat termodinamik dengeye ya aşırı doymunluk durumundan ya da az doymun çözelti koşullarından ( $S < 1$ ) ulaşılır. Aşırı doymun ve az doymun çözeltiler için, sırasıyla çökelti ya da tekrar çözünürlük, termodinamik denge sağlanana kadar denge fazı meydana gelir. Bu durumda  $S = 1$  olur (Adair, 1998).

Herhangi bir çözeltinin aşırı doymunluk seviyesine ulaşması için bazı yollar vardır. Şekil 4.3'te farklı tipte kristalizasyon sistemleri için çözünürlük eğrileri gösterilmektedir. Eğer çözünürlük sıcaklığının fonksiyonu değil ise (A), çözeltiden buharlaştırma aşırı

doymunluk sağlamak için kullanılır. Çözünürlük sıcaklık ile birlikte artıyorsa (B), soğutma çözeltiye aşırı doymunluk sağlayacaktır (Ring, 1996).

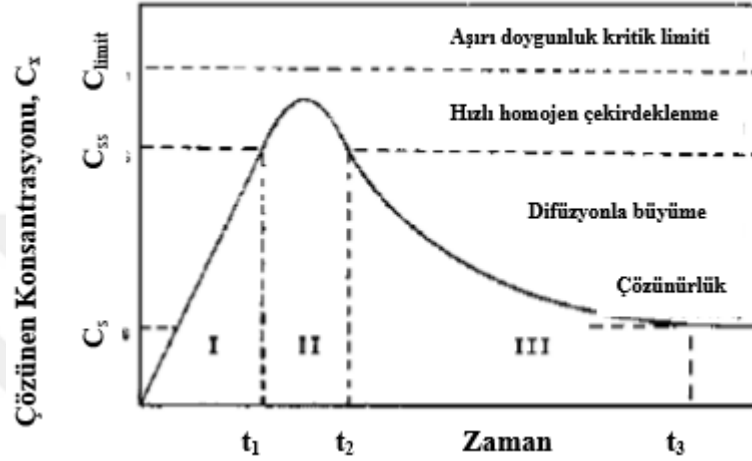


**Şekil 4.3.** Farklı tipteki kristalizasyon sistemleri için çözünürlük eğrileri: A eğrisi izotermal özünürlük, B eğrisi çözünürlüğün pozitif sıcaklık katsayısı, C eğrisi çözünürlüğün negatif sıcaklık katsayısı (Ring, 1996)

Bazı durumlarda istenilen fazın öktürölmesi, ortam basıncında mümkün olmayabilir. Bunun için sisteme yüksek basınç uygulanmalıdır. Bu metod hidrotermal sentez olarak adlandırılır. (Örneğin ortam basıncında (~1 atm), SnO<sub>2</sub>'yi çöktürmek mümkün değildir. Bu basınçta Sn(OH)<sub>4</sub> fazı çöker. SnO<sub>2</sub> seramik tozu eldesi için sentezin yüksek basına ihtiyaı vardır). Aşırı doymunluk ayrıca sisteme çöktürücü bir ajanın eklenmesi ile sağlanabilir. Bu süreç reaksiyon bağlı aşırı doymunluk olarak adlandırılır ve aşırı doymunluk oldukça fazladır. Dolayısıyla, ekirdeklenme hızı fazladır. Yüksek sayıda oluşan çekirdekçik yoğunluğu, büyüme mekanizmasının topaklaşma olmasını sağlar (Ring, 1996). Bu sürece direk çöktürme ve ters çöktürme örnek verilebilir.

Yukarıda bahsedildiği gibi, çöktürme sürecinde çekirdeklenme ve büyümenin kontrolü, çöken partikülün tane boyutunun ve tane boyut dağılımının kontrolü açısından kritik noktadadır. Tane boyutu dağılımının kontrolü LaMer diyagramı ile açıklanabilir. Şekil 4.4'te LaMer diyagramı gösterilmektedir. Reaksiyon sürecince çökelti oluşabilmesi için çözünen maddenin konsantrasyonu, C<sub>x</sub>, çözeltinin doymunluk seviyesine ya da daha üst seviyeye, C<sub>s</sub>, kadar artar. Mükemmel koşullarda (özelti tamamen temiz, çöktürme yapılan beher temiz ve düzgün yüzeye sahip), aşırı doymuş çözelti elde etmek için C<sub>s</sub> sınırının aşırı miktarlarda aşılması mümkündür (C<sub>x</sub> artması ile). t<sub>1</sub> zaman sonunda belirli bir kritik aşırı doymunluk konsantrasyonuna, C<sub>ss</sub>, ulaşılır ve homojen çekirdeklenme ve

çözünen maddenin büyümesi gerçekleşir. Oluşum  $t_2$  zaman sonunda,  $C_x$  değerinin  $C_{ss}$  değerinin altına düşmesi ile devam eder. Partiküllerin daha da büyümesi çözünen maddenin sıvıya doğru difüzyonu ile devam eder ve artık çökelti oluşum partikül yüzeylerinde gözlenir. Belirli bir  $t_3$  zamanından sonra  $C_x$  değeri  $C_s$  değerine eşit olduğunda büyüme durur (Rahaman, 2005).



Şekil 4.4. Herhangi bir çözüldüden partiküllerin çekirdeklenme ve büyümesinde, çözünen konsantrasyonun zamana bağlı değişiminin şematik gösterimi (Rahaman, 2005)

Bir veya birden çok metal katyonları içeren herhangi bir sulu süspansiyondan doğrudan seramik toz üretimi mümkündür. Artan sıcaklık ( $T > 25^\circ C$ ) ve basınçlarda ( $P > 100$  kPa) sulu ortamda bir ya da birden fazla bileşenli faz reaksiyonlarını içeren sürece hidrotermal sentez adı verilmektedir (Suchanek, 2006). Sentezler genellikle otojen basınç altında gerçekleşir. Bu otojen basınç, belirli sıcaklık (reaksiyon sıcaklığı) ve kompozisyondaki çözüldünün doymuş buhar basıncı ile oluşur. Bu yöntemde, tek ya da çok bileşenli metal oksit tozları şekil ve boyut kontrolleri ile rahatlıkla sentezlenebilmektedir. İleri teknoloji seramik tozları için, uç uygulamalar hariç, istenen toz özellikleri aşağıda sıralanmıştır:

- İnce tane boyutu ( $< 1 \mu m$ )
- Dar tane boyut dağılımı
- İyi dağılmış (Topaklanma eğilimi düşük, topaklanmamış ya da yumuşak topaklanmaya sahip)
- Küresel ya da eş eksenli tane morfolojisi
- Yüksek saflıkta ( $> 99.5\%$ )

- Yüksek yüzey alanına sahip (Reaktif, sinterlenebilir)
- Tek faza sahip ve homojen yapı

Hidrotermal sentez yönteminde sentez parametreleri kontrol edilerek uygun nitelikte toz üretmek mümkündür. Çizelge 4.2’de hidrotermal sentez ile diğer seramik toz üretim yöntemleri karşılaştırılmaktadır. Hidrotermal sentez ile seramik toz üretimi maliyet açısından makul durumdadır. Farklı morfolojilerde toz üretimi, diğer metotlar ile karşılaştırıldığında kristal büyümelerine ve kristal yönlerinin yüzey enerjilerine bağlı olarak hidrotermal sentez ile mümkündür. İyi dağılmış ve ince toz sentezi mümkün olduğundan, üretilen tozların reaktiviteleri de yüksektir. Safılık seviyesi %99,5 üzerindedir. Diğer toz sentezi metotlarına göre, en büyük avantajı süreç bitiminde, kalsinasyon ve öğütme gibi ekstra basamaklara gerek kalmamasıdır. Bu da hem enerji hem çevre hem de ekonomik açıdan önemli olup, sentez metoduna büyük avantaj sağlamaktadır.

**Çizelge 4.2.** Çeşitli seramik toz üretim yöntemlerinin karşılaştırılması (Yoshimura, 2008)

Parametreler	Katı Hal Reaksiyonları	Birlikte Çöktürme	Sol-Jel	Polimerleşebilen Kompleksler	Hidrotermal Sentez
Maliyet	Ucuz-Orta	Orta	Yüksek	Yüksek	Orta
Gelişim Durumu	Ticari	Arz/Ticari	Ar-Ge	Ar-Ge	Ar-Ge/Arz
Kompozisyon Kontrolü	Zayıf	İyi	Mükemmel	Mükemmel	İyi/Mükemmel
Morfoloji Kontrolü	Zayıf	Orta	Orta	Orta	İyi
Toz Reaktivitesi	Zayıf	İyi	İyi	İyi	İyi
Safılık (%)	<99.5	>99.5	>99.9	>99.9	>99.5
Kalsinasyon Basamağı	Evet	Evet	Evet	Evet	Hayır
Öğütme Basamağı	Evet	Evet	Evet	Evet	Hayır

Hidrotermal sentezdeki difüzyon katsayısı ( $10^{-5}$ – $10^{-2}$ /cm<sup>2</sup>) katı hal reaksiyonlarındakinden ( $<10^{10}$ /cm<sup>2</sup>) daha yüksektir ve partiküllerin oluşumunda önemli rol oynar. Atmosfer koşullarında kararlı olmayan fazlar azaltılabilir ve bu fazlar hidrotermal sentezdeki basınç ve sıcaklığın etkisi ile oluşturulabilir (Günkaya, 2008). Hidrotermal sentez, sulu ya da susuz çözücü ortamında çözülmüş başlangıç malzemesinin yüksek sıcaklık ve basınç ( $T>25^{\circ}\text{C}$  and  $P>1$  atm) yardımıyla kapalı otoklav

sistemlerinde gerçekleşir. Hidrotermal sentezde belirli sıcaklıkta atmosferik basınç altında kararlı olmayan fazlar, yüksek basınç ile birlikte düşen serbest oluşum enerjisi ile kararlı hale getirilirler (Riman ve Suchanek, 2002; Yoshimura ve Byrappa, 2008).





## 5. KİMYASAL KARARLILIK

Bu çalışmada, özellikle katı hal ve hidrotermal yöntemle toz sentezi gerçekleştirilerek farklı tane boyut aralığı ve dağılımına sahip, yüzey özellikleri farklı olan  $Zn_2SnO_4$  tozlarının üretilmesi hedeflenmiştir. Böylece, yüzey özellikleri ve tane boyu farklı olan tozların su ile etkileşimlerinde farklılık olup olmadığı araştırılmıştır.

Metal oksit tozlar su içerisinde dağıtıldığında partikül üzerinde yüzey yükü oluşur. Yüzey yükü koloidal özellikleri kontrol eden bir parametre olduğundan tanelerin elektrokinetik özellikleri veya kararlılığın etkilenmesine neden olur. Yüzey yükünün oluşum mekanizması, toz yüzeyinin çözünmesi, iyon oluşturması ve/veya metal hidrolizi ile gerçekleşir. Yüzey yüküne sahip tozlar ile polar özelliğe sahip sıvı molekülleri arasında elektrostatik olarak etkileşim meydana gelir (Tkachenko; 2006). Eğer yüzeydeki yük oluşum mekanizması tane yüzeyinden bazı katyonların çözünmesi şeklinde gerçekleşiyorsa bu durumda hem yüzeyi pasifleştirip çözünmeyi engelleyecek hem de yüzey yükünü arttıracak şekilde ilaveler kullanılması gerekmektedir. Örneğin,  $BaTiO_3$  tozlarının suda çözündüğü bilinmektedir, okzalik asit ilavesiyle baryum titanat ve alüminyum nitrat tozlarının yüzeyi pasifleştirilerek  $Ba^{2+}$  ve  $Al^{3+}$  iyonlarının çözünmesi sonucu suya geçmesi engellenerek partikül etrafında kararlı faz korunabilmektedir (Adair ve ark. 2000 ve 2001).

Sulu ya da susuz sıvı ortamlarda oksit malzemeler uzun süre kullanılacak ise bu ortam ile metal oksit malzemeler arasında meydana gelebilecek fiziko-kimyasal etkileşimlerin biliniyor olması gerekmektedir. Örneğin, seramik dekorasyonda yaygın olarak kullanılan ink-jet mürekkep sistemlerinden olan  $CoAl_2O_4$  ve  $V-Zr_2SiO_4$  pigmentlerini içeren süspansiyonlarda pigment tozları ve ortam arasındaki etkileşimler Akdemir ve ark. (2011 ve 2013) tarafından yapılan çalışmalarda detaylı olarak incelenmiş ve yüzey alanı, tane boyutu, ortam çeşitliliği, pH ve zamana bağlı olarak kimyasal kararlılığın önemli ölçüde etkilendiği, farklı çözünme mekanizmalarıyla bu tozların sıvı ortamla etkileşime girerek çözündüğü ortaya çıkartılmıştır. Böylece, seramik dekorasyonda kullanılan ink-jet mürekkeplerinin ticari uygulamalarında karşılaşılan renk değişimi, aglomerasyon ve koloidal kararlılığın azalması gibi teknolojik sorunlarının aydınlatılmasına ışık tutulmuştur.

Ticari önemi büyük olmasına rağmen ZTO taneleri-çözücü etkileşimleri ve koloidal özellikleri net olarak bilinmemektedir ve bu konuda yeterince bilimsel çalışma

bulunmamaktadır. Geniş uygulama alanına sahip  $Zn_2SnO_4$  tozlarının direk olarak termal ve sulu ortamlarda kimyasal kararlılığını inceleyen çalışma sayısı oldukça sınırlıdır.

Bu çalışma kapsamında farklı üretim yöntemleriyle sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  toz ve sinterlenmiş peletlerinin kimyasal kararlılığının belirlenmesi amaçlandığı için, kolloidal kararlılık ve sulu ortamdaki yüzey yüklenme mekanizmaları ile yüzey çözünme mekanizmaları detaylı olarak incelenmiştir.

### 5.1. Kolloidal Kararlılık

Çözücü içinde dağılmış partiküllerin boyutu, içinde bulunduğu çözücü maddenin moleküllerinden daha büyük olan malzemelere genel olarak kolloidal sistemler denilmektedir (Yürüdü, 2005). Kolloidal sistemler, genellikle “sol” adı verilen sıvı ortam içinde dağılan  $10^{-3}$ - $1$   $\mu m$  aralığındaki tane boyutlarına sahip bir veya daha fazla bileşenden meydana gelir. Kolloidal bir sistem iki fazlı sistem gibi davranır yani heterojendir. Partikül ile dağıtıcı ortam arasındaki temas alanı oldukça fazla olduğundan, ara yüzey veya yüzey kuvvetleri sistemin kararlılığını önemli oranda etkilemektedir (Akdemir, 2010). Tane boyutundan ötürü dağılan yüzey (katı) ve dağıtıcı (sıvı) ortam arasındaki etkileşim yüksektir ve bundan dolayı sistemde yer çekimi yerine kolombik kuvvetler baskındır. Kolloidal sistemdeki bu etkileşimler seramik çamurunun zamana bağlı stabilizasyon, sedimentasyon, flokülasyon, koagülasyon ve faz bölünmesi gibi durumlarda önemli bir etkendir (Özmen, 2011).

Kolloid sistemlerin en önemli fiziksel özelliklerinden birisi partiküllerin aglomerasyon veya flokülasyon eğilimleridir. Sıvı bir ortam içerisinde dağıtılan partiküller arasında her zaman etkileşim olmaktadır ve bir süspansiyonun kararlılığı bu etkileşimler esnasında partiküller arasında mevcut itici ya da çekici kuvvetler tarafından belirlenir. Sistemdeki topaklanmanın temel nedeni, partiküller arasındaki Van der Waals çekme kuvvetleridir. Bu durumu önlemek ve kararlılığı sağlamak için aynı miktarda itici kuvvet gerekir. Temel olarak stabilizasyon (kararlı hale getirme), elektrostatik (benzer yüke sahip elektriksel çift tabakaların çakışması) ve polimerik olarak sağlanabilir. Polimerik ve/veya yüzey aktif maddelerin (surfactant) ilavesi kolloidal sistemin kararlılığını çeşitli mekanizmalar ile etkiler (Shaw, 1992).

Kolloidal sistemde bulunan partiküller yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahiptir. Dağıtılan faz ile dağıtıcı ortam arasındaki ara yüzeylerde, adsorbsiyon ve elektriksel çift

tabaka etkileri gibi karakteristik yüzey özellikleri mevcuttur ve sistemin fiziksel özellikleri üzerinde çok önemli etkileri vardır. Partikül-partikül ve partikül-dağıtıcı ortam etkileşimleri, temelde ara yüzeyin birkaç moleküler tabaka kalınlığındaki kısmında bulunan malzeme tarafından belirlenir (Akdemir, 2010).

Seramik tozları suya daldırıldığı zaman, partiküllerin üzerinde yüzey yükü oluşur. Yüzey yükü, seramik süspansiyonların reolojik özelliklerini kontrol etmek için önemli bir parametre olduğundan, seramik sistemler için yüzey yükleme mekanizmalarının doğasını anlamak önemlidir. Tablo 5.1’de, yüzey şarj mekanizmalarının özeti verilmiştir ve her bir malzeme sınıfında yüzey yükünün kontrol edilebilmesi için çözüm önerileri sunulmaktadır (Adair ve ark., 2001)

**Çizelge 5.1.** Yüzey şarj mekanizmaları ve yüzey yükünü kontrol etmek için mevcut çözüm manipülasyonları (Adair ve ark., 2001)

Yüklenme Mekanizması	Yüzey Reaksiyonu	Tipik Malzemeler	Yüzey yükü kontrolü için solüsyon manipülasyonu
Çözeltiye bir iyon (genellikle bir proton) vermek için yüzeyin ayrışması.	Asidik veya bazik yüzeylerin adsorpsiyonu	Elmas Ürik asit Silika (sadece silanol yüzey gruplarından monoprotik yüzey yükleme reaksiyonu yoluyla proton kaybeder)	Çözelti pH’ı Polielektrolitler Nadir elementler ve seçilmiş toprak alkali kanyonları gibi daha yüksek değerlikli türler (>3)
Latis iyonlarının spesifik adsorpsiyon veya desorpsiyonu boyunca Nernstian yüklenmesi.	Esas olarak yüzey yükünü belirleyen kafes iyonları, kanyonun anyon konsantrasyonuna oranı ile şarjı kontrol etmek için yüzeye seçici olarak adsorbe edilir.	AgI ve bazı metal halojenürler Kalsiyum oksalat monohidrat Hidroksiapatit Metal karbonatlar ve diğer zor çözünür, oksitsiz ve hidroksitsiz metal tuzları	Potansiyel belirleyici iyonların konsantrasyonu
Metal hidroksit ve metal oksit yüzeylerinde metal hidroliz reaksiyonları	Yüzeydeki metal hidrolizi	Muhtemel silika hariç tüm metal oksitler ve metal hidroksitler	Solüsyon pH’ı Metal kanyonlarının konsantrasyonu
Kanyonik türlerin en az birinin uyumsuz çözünmesi (liç) ile metal hidrolizi	Çok değerlikli türler, faz kararlılığı sebebiyle yüzeyden ayrılır ve tükenen yüzeyin Stern düzleminde adsorbe edilir.	$A_xB_yC_z$ tipi kompleks metal oksitler Katkılı malzemeler BaTiO <sub>3</sub> gibi perovskit yapılar (ABO <sub>3</sub> ) Çimento ( $xCaO.ySiO_2$ )	Çözelti pH’ı Katı yüklemesi Liç kanyon konsantrasyonu

### 5.1.1. Kolloidal sistemlerde partiküller arası etkileşim kuvvetleri

Partiküller arası etkileşimi sağlayan kuvvetler, kolloidal partiküllerin veya elektriksel çift tabaka sistemlerinin birbirlerine yaklaşmasıyla ortaya çıkan kuvvetlerdir. Bu kuvvetler DLVO ve non-DLVO kuvvetleri olarak ikiye ayrılırlar. DLVO kuvvetleri, Van der Waals kuvvetleri, elektrostatik kuvvetler, brown hareketi, difüzyon, elektriksel çift tabaka itmesi veya çekmesi olarak tanımlanırken, non-DLVO kuvvetleri ise sterik etkiler, köprüleme etkileşimi ve hidrofobik etkiledir. Kolloidal dispersiyonlardaki kuvvetler partiküller arası erişim mesafeleriyle değişim gösterebilir, kuvvetler yapılarına bağlı olarak itici veya çekici olabilirler (Yürüdü, 2005). Kolloidal sistemde iki partikül arasındaki itme kuvveti çekme kuvvetinden daha büyükse sistem kararlıdır ve topaklanma oluşmaz. Eğer çekme kuvveti daha büyükse sistem kararsızdır ve aglomerasyon oluşur (Butt ve ark., 20017).

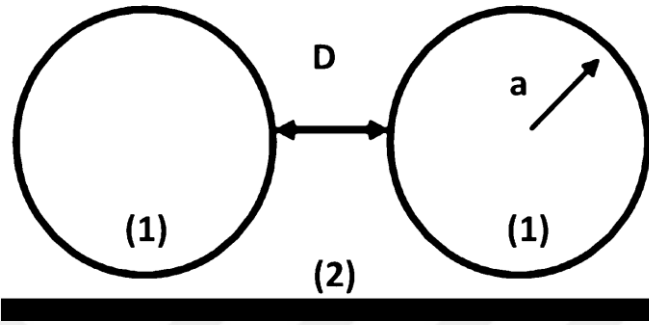
#### 5.1.1.1. Van Der Waals kuvvetleri

Partiküller arası çekici kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri olarak da bilinen uzun vadeli kuvvetlerdir. Van der Waals kuvveti, maddeyi oluşturan moleküller arasındaki, elektrostatik kökenli bir çekim kuvvetidir. Pozitif çekirdek yükü, çekirdek çevresinde bir bulut oluşturan elektronların negatif yükleriyle denkleştigiinden atomlar ve moleküller elektriksel olarak yönsüzdür. Pozitif ve negatif yükler bir elektrik dipolü oluşturabilirler. Su molekülü gibi moleküllerde negatif yüklerin ağırlık merkezi ortalama olarak, pozitif yüklerin ağırlık merkezi ile çakışır ve kalıcı dipol yoktur. Bununla birlikte, belli bir anda elektronların, konumundaki dalgalanmalardan dolayı yüklerin ağırlık merkezi tam olarak çakışmaz ve molekül, bir elektrik alanı oluşturarak bir dipole sahip olur. İki elektrik dipolü birbirine birtakım kuvvetler uygularlar (dipol- dipol etkileşimi) ve kalıcı dipolleri olmayan, iki atom ya da molekül arasındaki dipol etkileşim kuvvetinin zaman içindeki ortalama değerine Van der Waals kuvveti denilir (Çelen, 2012).

Formülasyonu partikül şekline göre değişen bir fonksiyona sahip olan Van Der Waals kuvvetlerinde, sistemdeki partiküllerin eş tane boyutuna, küresel olduğu kabul edilirse sisteme etki eden çekici potansiyel kuvvet partiküller arası uzaklığa ters, Hamaker sabiti ( $A_{121}$ ) adı verilen sabitle ise doğru orantılıdır (Eşitlik 5.1 ve Şekil 5.1). Formüldeki Hamaker sabiti, dağılmış sistemler için partikül (1) ve sıvı ortam (2) için bileşke bir

değerdir (Eşitlik 5.2.) Şekil 5.1’de kolloidal ortamda küresel kabul edilen partiküller ve simgeleri verilmiştir (Özmen, 2011).

$$\vartheta_{121} = -\frac{A_{121}a}{12D} \quad (5.1)$$



Şekil 5.1. Kolloidal ortamda küresel kabul edilen partiküller ve simgeleri (Özmen, 2011)

Hamaker sabiti, birbiriyle etkileşim halinde olan iki partikülün içerdiği atomların kutuplaşma kabiliyeti ile ölçülür. Malzemelerin dielektrik özelliklerinden yararlanılarak çıkarılan teoride, Lifshitz teorisi ile partikülün ve ortamın optik verileri ölçülebilir. Bir kolloid ortamda, Van der Waals kuvvetini belirleyen parametreler Tablo 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Van der Waals kuvvetini belirleyen parametreler (Özmen, 2011)

Etken Parametre	Etki ettiği değişken
Partikül Boyutu	Yarıçap “a”
Partikül Geometrisi	Genel Fonksiyon
Partikül Miktarısal Yoğunluğu	Partikül arası uzaklık “D”
Partikül ve Sıvı Ortamın Dielektrik Sabiti	Hamaker Sabiti “A”

### 5.1.1.2. Elektrostatik kuvvetler

Partiküller arasındaki itme kuvvetleri elektrostatik kuvvetler olarak tanımlanır. Elektrostatik kuvvetler, aynı yüke sahip partiküller arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanan potansiyel enerjidir (Özmen, 2011). Elektrostatik kuvvetler yalnızca yüklü partiküllerin bir polar ortamda etkileşimiyle oluşur ve su veya etanol gibi polar ortamlarda seramik malzemelerin kararlılığı için önemlidir (Adair ve ark., 2001). Seramik tozları bu sulu ortamlarda bulunduğu zaman partikül-sıvı ara yüzeyinde iyonik

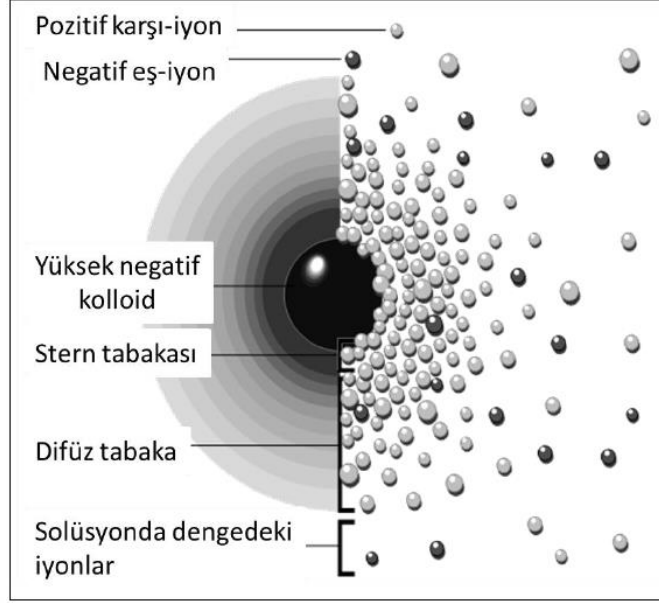
grupların adsorpsiyonu veya ayrışmasıyla şarjlanma meydana gelir. Nötr ortamlarda partiküller genellikle negatif yüklü olur. Partikül yüzeyinde şarjlanma oluştuğunda ortamdaki  $H^+$  iyonlarının konsantrasyonuna veya ortamdaki diğer iyonik konsantrasyona bağlı olarak değişen çift yönlü bir reaksiyondur. Bundan dolayı ortam pH'ı veya elektrolit miktarı sistemin şarjını değiştirmek için kullanılabilir (Özmen, 2011).

Kolloidal ortamda itici kuvvetler ve iyonik ortam çift tabaka teorisi ile açıklanır. Su ortamında yüksek potansiyelli negatif yüklü partikül yüzeyi, ortamda bulunan zıt iyonlar (pozitif) tarafından sarılırken aynı yüklü iyonlar itilir. Şarj dengesini sağlayan hem + hem de – yüklü iyonları barındıran ikinci tabakaya da difüzyon tabakası denir.

### **5.1.1.3. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli**

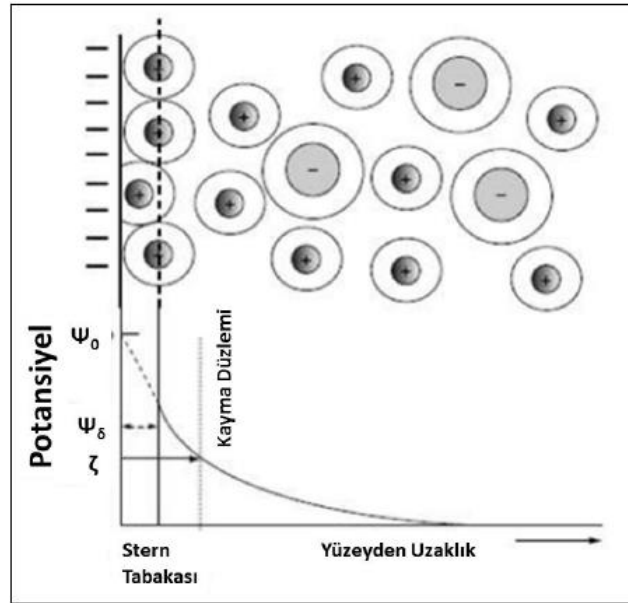
Bir kolloidal sistem içerisindeki negatif yüklü bir kolloidin etrafını saran pozitif zıt iyonlar (counter-ion), kolloidin yüzeyine elektrostatik olarak tutunur. Burada zıt iyonların kolloide tutunarak oluşturdukları tabaka Stern tabakası olarak bilinir. Negatif yüklü kolloide yaklaşmaya çalışan ortamdaki diğer pozitif iyonlar, Stern tabakasındaki zıt iyonlar tarafından itilirler. Böylece iyonlar aynı zamanda hem itme hem de çekme kuvvetinin etkisi altında kalarak difüz tabakayı oluştururlar. Kolloid yüzeyindeki yüksek pozitif iyon konsantrasyonu uzaklıkla mesafenin artmasıyla solüsyondaki zıt iyon konsantrasyonu ile dengeye gelene kadar azalmaktadır. Ortamdaki negatif iyonlar ise zıt iyonlar tarafından çekilmekte fakat kolloid tarafından itilmektedir. Negatif iyonlara kolloid ile aynı elektrik yüküne sahip olduklarından dolayı co-ion denilmektedir. Co-ion'ların konsantrasyonu ise pozitif iyonların konsantrasyonunun tersine artan mesafeyle denge durumuna gelir. Kolloidin yüzeyinden herhangi bir noktadaki yük yoğunluğu, o noktadaki negatif ve pozitif yük konsantrasyonunun farkına eşittir. Stern tabakasındaki kolloide tutunan zıt iyonlar ile difüz tabakasındaki çevre yükler elektriksel çift tabakayı oluştururlar (Yürüdü, 2005).

Kolloid partiküller üzerindeki elektrostatik yüzey yükü değiştirilerek stabilizasyon elde etmek için stern tabakası, elektriksel çift katman, zeta potansiyeli, izoelektrik nokta ve potansiyel belirleyici iyonlar hakkında bilgi gerekir. Şekil 5.2'de kolloidal ortamda partikülün yüzeyindeki şarj yoğunluğu gösterilmiştir. Bu özellikler malzemenin polarizasyonuna bağlıdır.



Şekil 5.2. Kolloidal ortamda partikül yüzeyindeki şarj yoğunluğu (Kuchibhatla ve ark., 2005)

Stern tabakasında, negatif partikül yüzeyine adsorblanan zıt yüklü iyonlar ancak iyon çapı kadar yaklaşabilir. Bu potansiyel belirleyici iyon genellikle  $H^+$  iyonudur. Spesifik adsorbe olmuş zıt yüklü iyonların merkezi, Şekil 5.3'te sunulduğu üzere stern düzlemi ile yüzey arasındaki stern tabakası içindedir. Yüzey potansiyeli,  $\Psi_0$ , stern tabakasında ( $\Psi_\delta$ ) lineer azalma gösterir.



Şekil 5.3. Stern tabakası, zeta potansiyeli ve elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi (Özmen, 2011)

Difüzyon tabaka ise Gouy-Chapman modeli ile açıklanır. Potansiyel yük, partikül karakteristiği ve ortamın iyonik özelliklerine bağlı bir parametrede eksponansiyel fonksiyona sahiptir (Şekil 5.3). Çift tabakanın oluşumu, zıt kutupların şarjlanan kolloid sistemi nötralize etme isteğinden dolayıdır. Arada oluşan potansiyel fark, milivolt türünden yüzey potansiyeli olarak tanımlanır. Dolayısıyla, yüzey potansiyelindeki değer çift tabakanın kalınlığına bağlıdır (Özmen, 2011).

Yüzey potansiyelinin büyüklüğü ayrıca difüz tabaka ile Stern tabakası arasında oluşan kayma düzlemi olarak bilinen sınır düzlemindeki elektriksel potansiyele de bağlıdır. Hareketli parçacık ile parçacığı çevreleyen ortam arasındaki sınır yüzeyinde oluşan elektriksel potansiyele zeta potansiyeli ( $\zeta$ ) denilir. Zeta potansiyeli belirli bir elektrik alan içinde hareket eden bir partikülün hızının ölçülmesiyle bulunabilir. Genellikle mV mertebesindedir (Yürüdü, 2005).

Dağıtıcı ortam ve partikül yüzey özelliklerine göre değişim gösteren zeta potansiyelinin şiddeti, koloidal sistemin kararlılığı hakkında bilgi verir. Koloidal sistemde bulunan tüm partiküller negatif veya pozitif zeta potansiyeline sahip olursa birbirini iterek sistemin kararlı hale gelmesini sağlar. Diğer yandan düşük zeta potansiyel değerine sahip partiküller birbirini itecek yeterli kuvvete sahip olmadığı için bir araya gelerek flokülasyona sebep olurlar (Akdemir, 2010). Zeta potansiyel değerini etkileyen parametreler aşağıdaki gibidir:

**pH;** sulu bir sistemin pH'ı zeta potansiyeli etkileyen en önemli etkenlerdendir. Tek başına zeta potansiyel değeri yerine pH değişimine göre sistemin kararlılığına karar verilmektedir. Zeta potansiyeli negatif olan bir çözeltiye alkali eklendiğinde zeta potansiyel eksi yönde artacaktır ve partiküller daha çok eksi yükü yükleneyecektir. Asit eklendiğinde ise yük değeri nötre ulaşacaktır. Daha fazla asit eklenmesi yüzey yükünü artı değere ulaştırır. pH-zeta potansiyel dağılımı düşük pH'larda artı olurken, pH'ın artmasıyla sıfırdan negatif değerlere doğru gider. Zeta potansiyel eğrisinin pH eksenine kesiştiği nokta ise izoelektrik noktası olarak adlandırılmaktadır (Akdemir, 2010). İzoelektrik nokta, sistemin o pH değerinde kararsız olduğunu belirtir.

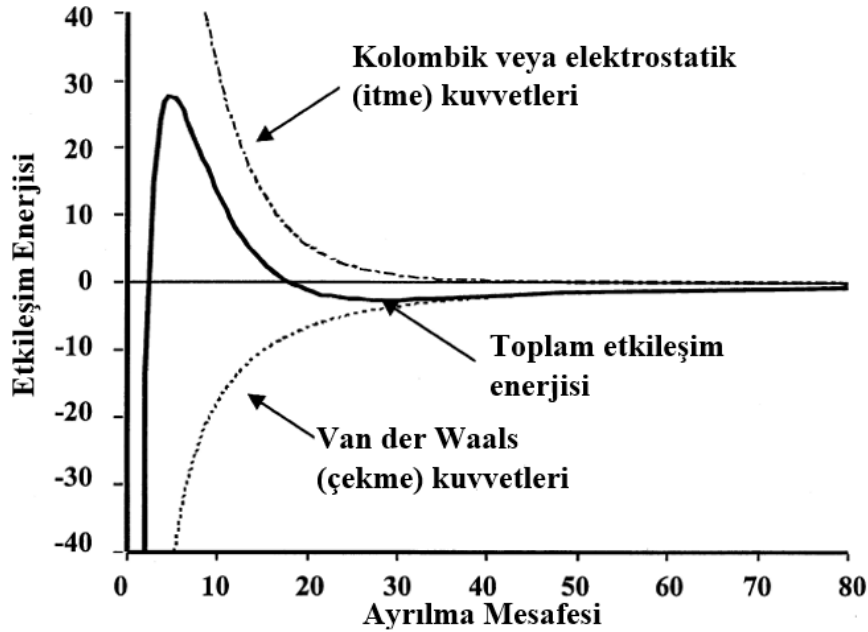
**İletkenlik;** elektriksel çift tabaka kalınlığı, sulu çözeltinin iyon konsantrasyonuna bağlıdır. İyonik mukavemetin artmasıyla birlikte elektriksel çift tabaka sıkışır. Sistemdeki iyonların değerliği ise elektriksel çift tabakanın kalınlığını değiştirir. İyonların değerliğinin fazla olması elektriksel tabakayı daha fazla sıkıştırır (Myers, 1999).



#### 5.1.1.4. DLVO teorisi

DLVO teorisi 1940'larda Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek tarafından ortaya çıkarılmıştır (Derjaguin ve Landau 1941, Verwey ve Overbeek 1948) ve Van der Waals kuvvetlerinin elektrostatik kuvvetlerle birlikte mevcut olduğu durumu tanımlamaktadır. Teori, elektriksel çift tabaka ve Van der Waals kuvvetlerinin birbirinden bağımsız olduğunu, dolayısıyla iki partikül için her bir etkileşim mesafesine eklenebilir olduğu varsayımına dayanır. Van der Waals ve elektrostatik itme kuvvetleri, belirli bir ayırma mesafesindeki toplam etkileşim enerjisini verir (Adair ve ark., 2001).

Şekil 5.4'te görüldüğü gibi, çekme potansiyel eğrisi partiküller arasındaki kısa mesafelerde baskındır ve net etkileşim potansiyel enerjisi minimumdadır (birinci minimum). Partiküller arası mesafe arttıkça, elektrostatik itme enerjisi, Van der Waals çekme enerjisinden daha hızlı bir şekilde düşer ve net etkileşim çekme enerjisi olarak görülür (ikinci minimum). Orta mesafelerde ise elektrostatik itme kuvveti baskındır ve net etkileşim maksimum itme ( $V_{maks}$ ) potansiyelidir. Partiküller arası çekme kuvveti, partikülün şekline ve boyutuna bağlıdır. Elektrostatik itme kuvveti ise, yüzey potansiyeline, yüzey yük yoğunluğuna ve elektriksel çift tabaka kalınlığına bağlıdır. Bu faktörler aynı zamanda zeta potansiyelin şiddetini de etkiler.

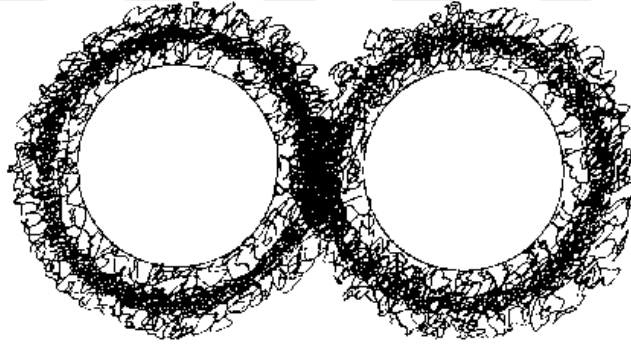


Şekil 5.4. Mesafeye karşı DLVO teorisinin etkileşim enerji grafiği (Adair ve ark., 2001)

### 5.1.1.5. Sterik kuvvetler

Sterik kuvvetler, bazı katkıların koloidal sistemin topaklanmasını önlemesini sağlayan mekanizmadır. Bu katkı maddeleri, bazı hidrofilik polimerler ve yüzey aktif cisimlerdir. Bu katkıların sistemdeki partiküllerin etrafını uzun zincirlerle çözeltiye uzanacağı şekilde kaplandığı düşünülmektedir. Bu tür zincirlerin hidrofilik olduklarından dolayı diğer yüzeylerle etkileşimde bulunmak yerine su ile etkileşimde kalarak sistemin topaklanmasını önlerler.

Sterik stabilize edilmiş süspansiyonlar, polimerlerin partikül yüzeylerine adsorbe edilmesiyle oluşturulur. Sterik olarak aktif polimerler, partikül materyali ile çözünürlük ve/veya reaktivite açısından çift kimyaya sahiptir. Polimerin bir kısmı molekülü partikül yüzeyine adsorbe eder veya sabitler, stabilize edici kısım ise aglomerasyona karşı sterik bir bariyer oluşturur (Adair ve ark., 2001). Şekil 5.5'te sterik kuvvetler ile stabilize edilmiş iki partikül gösterilmektedir.



Şekil 5.5. Sterik olarak stabilize olmuş partiküllerin çarpışması (Napper, 1970)

Koloidal sistemin kararlılığını sterik kuvvetler ile etkili bir şekilde korumak için bazı faktörler oldukça önemlidir. Bu faktörler aşağıdaki gibi sıralanmıştır;

- Sterik stabilizasyonda kullanılan polimerler partikül yüzeyini tam olarak çevrelemelidir. Açıkta kalan kolloid yüzeyler köprüleme veya Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olarak flokülasyona neden olabilir. Polimer zincirlerinin güçlü bir şekilde sabitlenmesi, polimerin partikül yüzeyine yüksek ve dispersiyon ortamına düşük afinitesiyle bağlanabilir.
- Sisteme eklenen polimerin, Van der Waals kuvvetlerine karşı koymak için partikül yüzeyinden yeterli bir mesafe için uzatılması gerekir (Gracia ve ark., 2006).

### **5.1.1.6. Non-DLVO kuvvetleri**

Sulu sistemlerin kolloidal kararlılığı için kullanılan elektrostatik, sterik ve elektromanyetik kuvvetlere ek olarak, sulu sistemin spesifik özelliklerine bağlı olarak kolloidal kararlılığı sağlamak için başka kuvvetler de vardır. DLVO olmayan bu kuvvetler arasında sırasıyla, ferromanyetizm veya ferroelektrikliğe bağlı seramik sistemlerindeki manyetik veya elektrik dipollerden kaynaklanan hidrofilik ve hidrofobik çözülme kuvvetleri ve etkileşimler bulunmaktadır (Adair, 2001).

## **5.2. Sulu Ortamlarda Yüzey Yüklenme Mekanizmaları**

Oksit katı yüzeyleri sulu sistemler ile temas ettiği zaman partikül yüzeyleri yüklenerek yüzey yükü oluşturur. Katı partikül-sulu sistem arasında etkileşim olduğu için her zaman oluşan yüzey yüklerinin şiddeti etkileşim kuvvetine göre yüksek veya düşük olabilir. Kolloidal sistemlerde  $10^{-3}$ -1  $\mu\text{m}$  tane boyut aralığında çalışıldığı için, düşük orandaki yüzey yüklenmeleri dahi sistemin elektriksel ve kararlılık özelliklerini etkiler. Ara yüzeyde oluşan yüzey yükü birden fazla mekanizma ile oluşabilir. Seramik sistemler için en önemli yüzey yükleme mekanizmaları:

- (i) yüzey gruplarının iyonizasyonu,
- (ii) latis iyonlarının diferansiyel çözünmesi,
- (iii) yüklü partiküllerin adsorpsiyonu,
- (iv) yüzeyden uyumsuz çözünme olarak sınıflandırılır (Adair, 2001).

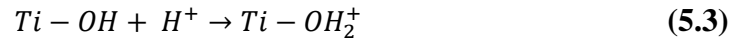
### **5.2.1. Yüzey gruplarının iyonizasyonu**

Yüzey gruplarının iyonizasyonu genellikle aşağıdaki 3 koşuldan birinde gözlemlenir.

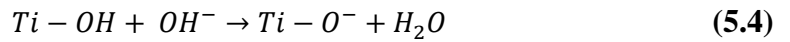
- i. Bir veya daha fazla asit veya ayrı bazik alana sahip olan yüzeyler. Bu, yüzey aktif madde dispersandan kaynaklanabilen sülfonik (güçlü asit) grupları veya karboksilik (zayıf asit) asit gruplarına sahip kauçuk yapılı kolloidler için bulunan yüzey tipidir veya öncü ortam tarafından uyarılan oksidasyon reaksiyonlarıdır. Bu tür sistemlerde izoelektrik nokta görülmez.

- ii. Aynı yüzey grubunun proton vermek veya proton almak için ayrılabilirdiği amfoterik yüzeyler. Örneğin, silika yalnızca silanol yüzey gruplarından monoproitik bir yüzey yükleme reaksiyonu ile proton kaybeder.
- iii. Çift kutuplu yüzeyler. Bu sistemlerde iki ayrı grup mevcuttur: biri proton kabul etme yeteneğine sahiptir ve diğeri ise negatif yüzey bölgesinden ayrılmak için ayrışma kapasitesine sahiptir. Bu tür yüzeyler genellikle biyolojik sistemlerde oluşur. Bu malzemelerin yüzey yükü, çözelti pH'ı, asidik ve bazik yüzeyler için sırasıyla katyonik ve anyonik polielektrolitlerin ilaveleri, nadir elementler ve seçilen alkali element katyonları gibi daha yüksek değerlikli türlerin (>3) ilaveleriyle modifiye edilebilir (Adair ve ark., 2001).

Uygun kimyasal işlevselliğe sahip olan partiküller, yüzey gruplarının iyonlaşmasının bir sonucu olarak yüklenebilir. Sulu çözeltilerde pH, iyonizasyonun derecesini ve doğasını kontrol etmek için yaygın olarak kullanılır. Örneğin, metal oksitler yüzey gruplarının protonasyonu veya deprotonasyonunun bir sonucu olarak yüklenebilir. Titanyumun izoelektrik noktadaki pH' değeri 5.8'dir, yani pH 5.8'de titanyumun zeta potansiyeli sıfırdır. 5.8'den daha düşük pH değerlerinde titanyum pozitif yüklüdür (Terence, 2010):



5.8'den büyük bir pH'larda ise titanyum negatif yüklüdür:

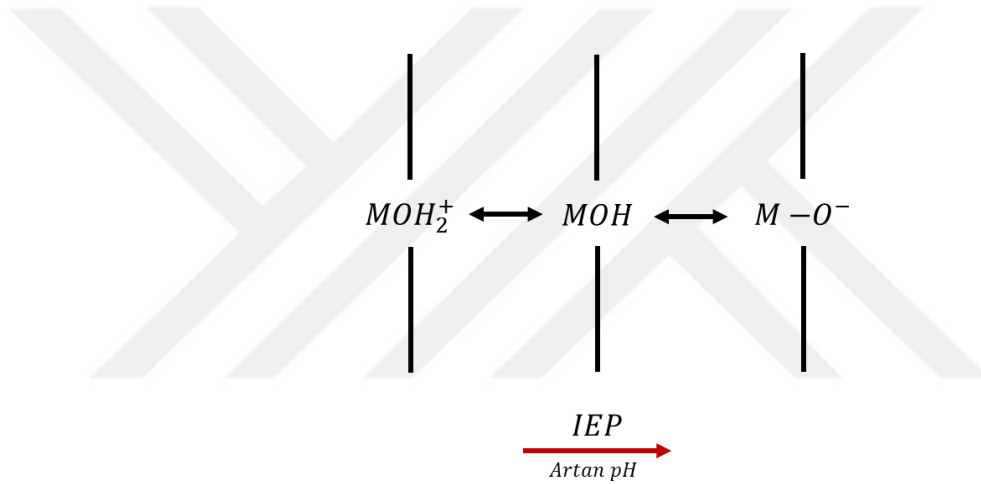
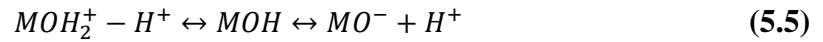


Yüzey iyonizasyonuna etki eden diğeri önemli bir etken ise metal oksitlerdir. Lewis asit davranışı gösteren kuru oksit yüzeyi, su içerisinde partikül yüzeylerinin hidroksil tabakası ile kaplanmasına neden olur. Bu durum yüzeyin deprotonasyonu olarak tanımlanır ve Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Deprotonasyona uğrayan yüzey hidroksilleri Lewis bazı gibi davranır. Böylece, yüzeye metal iyonlarının ve/veya ligandların adsorpsiyonu ile ikili veya üçlü yüzey kompleksler oluşabilir (Akdemir, 2010).

Metal oksit yüzeyleri düşük pH değerlerinde pozitif yüklenirken, yüksek pH değerlerinde negatif yüklenir. Silika gibi asidik malzemeler elektron verme

eğilimlerindedir ve geniş bir pH aralığında negatif yüklüdürler. MgO gibi bazik oksitler ise proton alma eğilimindedir ve pH 12 değerine kadar pozitif yüklüdürler (Gregory, 2006).

Metal oksit sistemlerindeki tipik amfoterik bir yüzey Eşitlik 5.5'te gösterilmektedir. İzoelektrik noktanın üstündeki pH değerlerinde yüzey pozitif yüklenirken altındaki pH değerlerinde yüzey pozitif yüklenir (Akdemir, 2010). Şekil 5.6'da oksit yüzeylerdeki protonasyon ve deprotonasyon mekanizması gösterilmiştir.



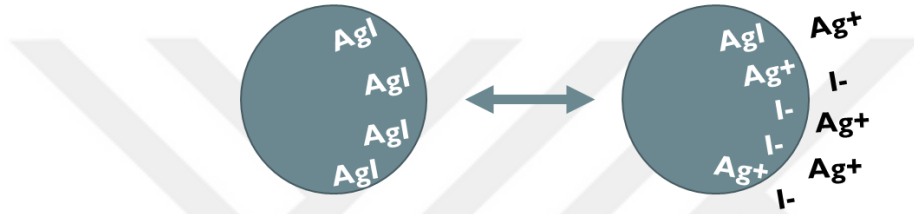
Şekil 5.6. Oksit yüzeylerin protonasyon ve deprotonasyonu sonucu çözünme mekanizması (Myers, 1999)

Bu tür çözünme mekanizmalarında, hidrojen iyonları potansiyel belirleyici iyonlar olduğu için yüzey yükü sistemin pH'ına bağlı olarak değişir. Bu tür yüzeylerin yükünü kontrol etmek çözeltinin pH'ı ve/veya metal katyonların konsantrasyonunu değiştirerek mümkündür (Adair, 2001).

### 5.2.2. Latis iyonlarının diferansiyel çözünmesi

Bu mekanizma, bir kafes iyonunun diğerlerine göre bir katıdan ortak iyon etkileriyle ayrılmasını içerir. Yüzeydeki iyonların seçici adsorpsiyonu, sulu sistemdeki katyonun anyon konsantrasyonuna oranı ile şarj olmaktadır. Örneğin, Şekil 5.7'de gösterildiği gibi AgI/su sisteminde,  $Ag^+$  ve  $\Gamma^-$ 'nin toplam aktivitesi  $Ag^+$  yüzey değişikliği üzerindeki  $Ag^+$  ve  $\Gamma^-$ 'nin oranlarını değiştirir ve bu, sıvı ile yüzey arasındaki potansiyel

farkın değişmesine yol açar.  $Ag^+$  iyonlarının çözünmesiyle sulu sistemin belirli bazı bölgelerinde  $Ag^+$  ve  $I^-$  sayıları eşit olursa sistemin net yükü sıfır olacaktır. Bu nedenle,  $Ag^+$  ve  $I^-$ , potansiyel belirleyici iyonlar olarak tanımlanır ve bu iyonların konsantrasyonu partikül yüzeyindeki elektrik potansiyelini belirler (Adair, 2001). Latis iyonlarının aktivitesine bağlı olarak yüzey yükü geliştiği için bu tür çözünme mekanizması “Nernstian yüklenme” adı ile de anılır (Akdemir, 2010). Bu yüzey yüklenme mekanizmasında, yüzey yükü potansiyel belirleyici iyonların konsantrasyonu ile kontrol edilebilir (Adair, 2001).



Şekil 5.7.  $AgI$  partikülünün su içerisindeki çözünme mekanizması (Myers, 1999)

### 5.2.3. Yüklü partiküllerin adsorpsiyonu

Bir partikül yüzeyi, iyonize olabilecek gruplara veya doğası gereği yüzey yüküne sahip olmayabilir. Buna rağmen, çözüldüden belirli iyonların adsorpsiyonu sayesinde yüzey yüklenebilir. Nötür yüzeye iyonların adsorpsiyonu spesifiktir. Yani elektrostatik çekimden başka bir etkileşim olmalıdır. İyonların zıt yüklü yüzeye adsorbe olması sadece elektrostatik sebeplerden kaynaklanabilir. Diğer taraftan, yüzey ile aynı yüklü parçacığın yüzeye adsorpsiyonu elektrostatik itmeyi ortadan kaldırabilmek için kimyasal etkileşim ile gerçekleşir. Birçok metal iyonların yüzeydeki yüzey grupları ile koordine bağ oluşturarak spesifik adsorpsiyonu gerçekleşir (Akdemir, 2010).

Yüklü partiküllerin adsorpsiyonu asidik veya bazik yüzey gruplarının protonasyonu veya protonasyona bağlı partikül yüzeyinin iyonlaşması, tüm metal oksitler (silika hariç) ve metal hidroksitler, karboksilik asit ve amin yüzeyleri için yaygın olarak görülür. Bu sistemlerdeki davranış,  $H^+$  ve  $OH^-$  ile potansiyel belirleyici iyonlar olarak davranan mekanizmaya (5.6) çok benzemektedir. Örneğin, çok sayıda amfoterik hidroksil grubu olan oksit yüzeyleri, pH'a bağlı olarak  $H^+$  veya  $OH^-$  ile reaksiyona girebilir. Bu reaksiyonlar aşağıdaki gibidir ifade edilir (Adair, 2001):



#### 5.2.4. Yüzeyden çözünme

Yüzeyden çözünme mekanizması, katyonik türlerin en az birinin uyumsuz çözünmesini (liç) içerir. Metal hidroliz reaksiyonları, basit metal oksit/hidroksit sistemleri için yüklü partiküllerin adsorpsiyonu mekanizmasında bahsedildiği gibi yüzey yükünün oluşumunu kontrol etmesine rağmen, çok değerlikli türler faz dengesizliği nedeniyle yüzeyden ayrılabilirler. Örneğin, BaTiO<sub>3</sub>'ten Ba<sup>+2</sup> ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilize tetragonal zirkonyadan Y<sup>+3</sup> iyonları sulu ortamlarda yüzeyden ayrılabilir, ancak BaTiO<sub>3</sub> yapısındaki Ti iyonlarının sulu ortamdaki çözünmesi tüm pH değerlerinde düşüktür. Bu kompleks metal oksitlerin yüzey yükleri, çözelti pH'ı ve katı madde yüklemesi ile kontrol edilebilir (Adair ve ark., 2000).

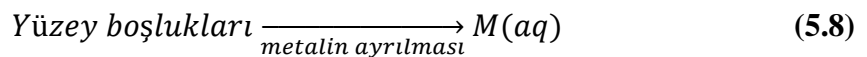
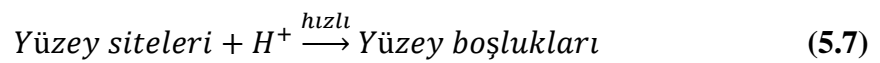
### 5.3. Yüzey Çözünme Mekanizmaları

#### 5.3.1. Proton destekli çözünme mekanizması

Proton destekli çözünme mekanizmaları genellikle asidik ortamlarda yüksek H<sup>+</sup> iyon yoğunluğuna bağlı olarak gerçekleşir. Genellikle metal oksit sistemleri için incelenir ve yüzey oksit bölgelerinin protonasyonu ile yakından ilgilidir. Bir yüzey oksidinin protonasyonu, metal-oksijen arasındaki bağları zayıflatır. Me-O arasındaki bağlar yeterince zayıfladığında, metal iyonları kafesten ayrılarak solüsyona geçebilir. Çözelti pH'ının düşürülmesi, yüzey alanındaki iyonların protonasyonunu artırır ve iyon çözünmesini kolaylaştırır (Benjamin, 2013).

Asidik ortamlarda, ortamdaki H<sup>+</sup> iyonlarının miktarının artmasıyla, protonlar oksit iyonlarının yüzeyine bağlanarak iyonların çözünmesini teşvik eder. Bundan dolayı sistemin kimyasal kararlılığı azalır (Huang 2012).

Proton destekli çözünme mekanizmasında süreç iki aşamada gerçekleşir. Bu aşamalar aşağıdaki gibidir;



Protonların metal oksit yüzeylerine bağlanması hızlıdır ve metal türlerinin yüzeyden çözünerek çözeltiye geçmesi yavaş ve hız sınırlayıcıdır (Huang 2012).

Proton promoted çözünme mekanizması kendi içerisinde indirgeyici olmayan çözünme ve indirgeyici çözünme mekanizması olarak ikiye ayrılır.

1) *İndirgeyici olmayan çözünme (Non-reductive dissolution) mekanizması:* burada klasik çözünme mekanizması söz konusudur. Hem ligand hem de proton promoted çözünme mekanizması bu grupta görülebilir. Proton promoted çözünme mekanizması ligand-promoted mekanizmasından farklıdır. Ligandlar, Lewis bazı olarak yüzeydeki metal merkezine (Lewis asit) saldırırken, protonlar yüzey hidroksil gruplarına veya kristal latisin yüzeyine yakın oksijen iyonuna tutunur. Bu durumda, protonlar oksijen ve metal iyonu arasındaki kritik bağı polarize eder. Protonların yüzeye tutunması genellikle çok hızlı iken yüzeyden metal iyonunun çıkışı en yavaş süreçtir (Akdemir, 2010).

2) *İndirgeyici çözünme (Reductive dissolution) mekanizması:* Metal (hidro)oksitlerin organik indirgeyiciler ile indirgeyici çözünmesi olayıdır. Çözünme mekanizması 3 basamakta gerçekleşir:

- i. Organik indirgeyici molekülün oksit yüzeyine difüzyonu ile kompleks oluşumu
- ii. Elektron transferi ile yüzey kimyasal reaksiyonu
- iii. Reaksiyon ürününün çıkışı ve oksit yüzeyinden difüzyonu,
- iv. olarak sıralanabilir.

Bu mekanizmada, ortamda bulunan organik indirgeyiciler sayesinde metal iyonunun indirgenmesiyle ile metal-oksijen kritik bağı daha zayıf hale gelir ve çözünme artar (Akdemir, 2010)

### **5.3.2. Ligand destekli çözünme mekanizması**

Ligand destekli mineral çözünme mekanizması, bir ligant toplayıcı maddesinin sulu sistemlerdeki bir bileşenin bağlarını koparmasına yol açarak çözeltiye geçmesini sağlayan bir mekanizmadır. Ligantlar, sistemdeki mineralin reaktif bir bileşeniyle yüzey kompleksleri oluşturarak çözeltiye geçmesini sağlar (Sposito, 2004).

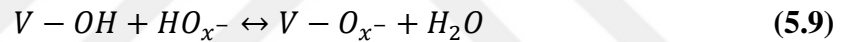
Metal oksitlerin ligand-destekli çözünmesinde, Me-O bağları ligandın yapısal oksit iyonuna göre daha kuvvetli bir şekilde çekilmesi sebebiyle kırılır. Sonuç olarak metal,



çözeltiye hidratlı serbest bir metal iyonu olarak değil, ligand ile bir kompleks olarak girer (Benjamin, 2013).

Yüzey ligandının protonasyonunun, bir katyon yüzey grubunun çözeltiye eklenmesiyle interatomik bağları polarize ederek çözünmeyi arttırdığı görülmüştür. Yüksek pH değerlerinde yüzey gruplarına bağlanan hidroksiller, anyonik bir yüzey grubunun çözünmesini kolaylaştırabilir. Bir yüzey hidroksili ile yüzey kompleksleri oluşturan ligandlar Lewis asit asitliğini düşürür. Bu, metal katyonun çözünmesine neden olan M-O bağlarını polarize eder, böylece mineral çözünmesi gerçekleşir (Huang 2012).

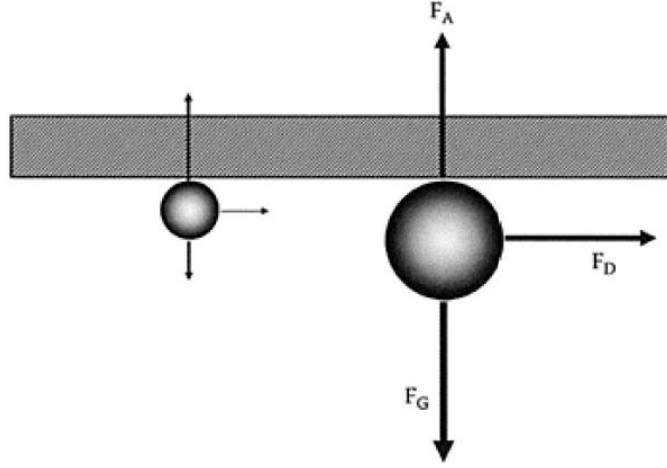
Organik çözücüler katı yüzeyi ve çözeltideki metal iyonları ile kompleks oluşturuca ligand olarak etkileşime girer ve indirgenebilir oksitler veya mineraller için indirgeyici faktör oluşturabilir. Okzalik asit, Fe(III), Mn(IV), Ni(II) ve Cr(III) gibi metal oksitler için iyi bir kompleks oluşturuca veya indirgeyici ajandır. Morando ve ark. (1999), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in okzalik asit varlığında, indirgenmeden çözünmekte olduğu sadece metal merkezi ile reaksiyona girerek ligand destekli çözünme mekanizması ile çözüldüğü Eşitlik 5.9'da belirtilmiştir (Morando, 1999).



### 5.3.3. Partikül boyutuna bağlı çözünme mekanizması

Partikül boyutu kolloidal sistemlerde çok büyük bir öneme sahiptir, çünkü partikül boyutu arttıkça kolloid etkileşimler azalır. Şekil 5.8'de boyutu farklı olan iki farklı partikül şematik olarak gösterilmiştir. Burada iki küresel partikül düz bir duvarla temas halindedir ve üç farklı kuvvete maruz kalırlar:

- Parçacıkları duvara tutan çekici bir kuvvet, FA
- Yüzeye paralel akışın neden olduğu akışkan sürtünme, FD
- FA'ya karşı dikey olarak aşağıya doğru hareket eden yerçekimi çekimi, FG.



Şekil 5.8. Düz bir plakaya yakın bir küre üzerindeki kuvvetler (Gregory, 2006)

Partiküller, iki faktöre göre değişen çaplara sahiptir ve kuvvetlerin büyüklüğü, okların uzunlukları ile belirtilmiştir. Daha küçük partikül için, çekici güç yer çekim kuvvetinden daha büyüktür ve dolayısıyla partikül yer çekim kuvvetini yenerek bağlı kalır. Daha büyük olan partikül için,  $F_A$  iki katına çıkmasına rağmen  $F_G$ , daha küçük olan partiküle göre 8 kat daha fazladır. Bu, yerçekiminin daha büyük olan partikülü ayırmak için yeterli olacağı anlamına gelir. Sürtünme kuvveti 4 kat artar ve bu daha büyük olan partikülün koparılmasında da rol oynayabilir. Bu basit örnek, kolloid etkileşimlerinin küçük partiküller için çok daha anlamlı olduğu ve daha büyük parçacıkların sıvı çekme veya yer çekimi gibi diğer dış kuvvetler tarafından daha kolay ayrılabilirdiği ortak gözlem için bir açıklama sağlar. Etkilerin kolloid etkileşimi olarak bilinmesinin ana sebebi budur (Gregory, 2006).

Bir sulu sistemde dağılmış bir katı maddenin çözünmesi iki aşamada gerçekleşir. İlk aşama, katı faz ile sıvı faz arasındaki ara yüzey reaksiyonudur ve bu da çözünen moleküllerin katı fazdan çözünmesiyle sonuçlanır. İkinci aşama, bu moleküllerin arayüzeyden difüzyonu veya konveksiyon etkisi altında ortama taşınmasıdır (Mosharraf, 1995).

Katı-sıvı sistemlerinde çözünme oranı, en yavaş aşamaya göre belirlenir. Çözücü ve çözünen madde arasında bir kimyasal reaksiyon olmadığında, hız sınırlayıcı aşama genellikle difüzyon işlemidir ve genel işlemin difüzyon kontrollü olduğu söylenir. Eşitlik 5.10'a göre sistemin çözünme oranı, arayüzey yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Bu nedenle, partikül boyutu azaldıkça yüzey alanının artmasından dolayı, çözünme oranında bir artış gerçekleşir. Birbiri içinde dağılan katı-sıvı sistemlerde, partikül büyüklüğünün

azaltılması, difüzyon tabakasının kalınlığının her bir partikülün etrafına düşürülmesiyle ve geniş bir ara yüzey alanı oluşmasından dolayı, az çözünen bir malzemenin çözünme oranının artmasına neden olur. Partikül boyutunun yanı sıra partiküllerin küreselliğinin artması, düzensiz şekilli olanlara göre daha yüksek çözünme oranı göstermektedir (Mosharraf, 1995).

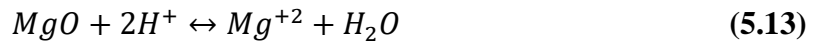
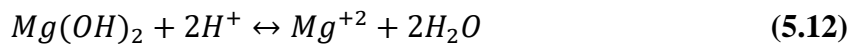
$$\frac{dc}{dt} = \frac{D}{vh_D} S_c (C_s - C_t) \quad (5.10)$$

Burada  $dc / dt$  çözünme oranını temsil eder ve çözünenin difüzyon katsayısıdır,  $h_D$  difüzyon sınır tabakasının kalınlığını ifade eder,  $V$  çözünme ortamının hacmi ve  $S_c$  çözücü ile temas halinde olup çözünmemiş katı yüzey alanını temsil eder.  $C_s$ , çözücünün doymuş hale getirilmesi için gereken çözünen maddenin konsantrasyonudur (denge çözünürlüğü),  $C_t$  ise  $t$  zamanında ortam içinde çözünen katı konsantrasyonunu gösterir (Mosharraf, 1995).

#### 5.3.4. Eş çözünme (Congruent) mekanizması

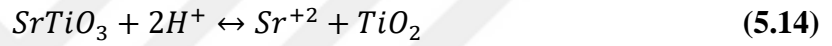
Su ve atık su arıtma işlemlerinde yaygın olarak karşılaşılan daha basit katı maddeler, tipik olarak eş çözünmeye uğrarlar ve bu nedenle işlemde farklı bir katıya dönüştürülmezler (Benjamin, 2013).

Solvent ile kimyasal reaksiyona uğrayan sistemler eş çözünme (congruent) olarak tanımlanır. Buradaki çözünme asit-baz ya da hidroliz reaksiyonu ile gerçekleşir. Katı reaksiyon ürünü oluşmazken, yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşmaz. Eş çözünme mekanizmasına örnek olarak Magnezyum oksit sistemi söylenebilir. Suda kararsız  $MgO$  bir dizi reaksiyona girerek (Eşitlik 5.11 ve 5.12) dengeye ulaşır. Ortam pH'ının asidik derecesi artar ise reaksiyon tek basamağa indirgenir, sonrasında reaksiyon hızı ve oluşan reaktantlar da farklı olabilir (Eşitlik 5.13) (Özmen, 2011).



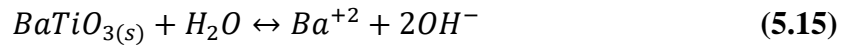
### 5.3.5. Uyumsuz çözünme (Incongruent) mekanizması

Doğada meydana gelen birçok çözünme reaksiyonunda, çözünenler katı içinde mevcut olan aynı stokiyometrik oranlarda solüsyona girmezler. Bu gibi durumlarda, reaksiyon uyumsuz çözünme (liç) olarak tarif edilir ve reaksiyon ürünleri yeni bir katı fazı içerir (Benjamin, 2013). Kristalin “reaktant oluşturan uyumsuz çözünme” hali bu mekanizmayı ifade eder. Burada, katının içinde bulunduğu sıvı ile reaksiyona girerek farklı kompozisyona sahip bir katı oluşturması esastır. Oluşan katı reaktant, giren ürüne göre çözünürlüğü daha az olduğu için reaksiyonun gerçekleştiği yüzey ya da yüzeye yakın kısımda bir bariyer oluşturur. Stronsiyum titanat sistemi için bu mekanizmada stronsiyum iyonları çözünürken, reaksiyonun gerçekleştiği alanda titanyumca zengin, suda çözünmeyen bir tabaka oluşur (Eşitlik 5.14). (Özmen, 2011).



Yüzeydeki çözünme kinetiğe bağlı olarak değişmekle birlikte genellikle çözünen katyon için katı yüzeyden belli bir miktara kadar konsantrasyon sifıra yaklaşır. Bu derinliğe kadar ortama geçen seçili katyonun dengesi solüsyonun pH tarafından belirlenir. (Özmen, 2011).

Uyumsuz çözünme mekanizmasına örnek olarak perovskit yapıya sahip oksitler verilebilir. Perovskit yapıya sahip olan BaTiO<sub>3</sub> uyumsuz çözünme mekanizması ile çözünme davranışı gösterir. BaTiO<sub>3</sub> yapısında, Ba iyonları su içerisinde genelde çözünürken Ti iyonları tüm pH değerlerinde çok az bir çözünme davranışı gösterir. BaTiO<sub>3</sub> genel hidroliz mekanizması Eşitlik 5.15’te verilmektedir. (Akdemir, 2010).



Uyumsuz çözünme mekanizmasında yüzey yükü, çözeltilinin pH’ı, katı konsantrasyonu ve/veya yüzeyden çözünen (leached) katyonun konsantrasyonu ile kontrol edilebilir (Akdemir, 2010).

Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> üç bileşenli metal oksit yarı iletken tozları, geleneksel katı hal yöntemi ve hidrotermal sentez yöntemi olmak üzere iki farklı toz üretim yöntemiyle üretilerek yöntem farklılığına bağlı olarak farklı morfoloji ve tane boyut dağılım aralığına sahip

tozların elde edilmesi sağlanmıştır. Böylece farklı toz özelliklerinin çinko stanat tozlarının çözünme davranışları ve kinetiğine olan etkisi araştırılmıştır.

#### **5.4. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Kimyasal Kararlılığına Yönelik Yapılan Çalışmalar**

Ticari önemi büyük olmasına rağmen ZTO taneleri-çözücü etkileşimleri ve kolloidal özellikleri net olarak bilinmemektedir ve bu konuda yeterince bilimsel çalışma bulunmamaktadır. Geniş uygulama alanına sahip Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının direk olarak termal ve sulu ortamlarda kimyasal kararlılığını inceleyen çalışma sayısı oldukça sınırlıdır.

Kim ve ark (2006) yapmış olduğu bir çalışmada, Al katkılı ZnO ince filmlerinin termal ve kimyasal kararlılığı incelenmiştir. Bu çalışmada Al ve Sn katkılama yapılarak AZO film ve ZTO kaplı AZO ince filmleri üretilmiştir. Üretilen filmler 0.1 M HCl çözeltisinde bekletilmiştir. Filmler XPS, AFM ve UV-Vis spektra yardımıyla karakterize edildiğinde AZO filmlerinin termal ve kimyasal kararlı olmadığı buna karşın ZTO ile kaplanmış olan AZO filmlerinin kimyasal kararlılığının arttığı ortaya çıkarılmıştır.

Diğer bir çalışmada ise Çetinörgü ve Goldsmith (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, arc vakum yöntemiyle üretilen ZnO, SnO<sub>2</sub> ve çinko stanat ince filmlerinin termal ve kimyasal kararlılıkları incelenmiştir. Bu çalışmada, üretilen ince filmlerin %18 HCl çözeltisi ve %15 lik NaOH çözeltisi içerisinde 27 saat bekletildikten sonraki optik geçirim spektraları ve absorpsiyon sınırları belirlenmiştir. Bu çalışmada çinko stanat ince filminin ZnO'e göre daha kararlı olduğu ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca bant boşluğu değerlerinin kimyasal etki sonucunda önemli derecede değişmediği vurgulanmıştır.

Boya duyarlı güneş hücrelerinde foto anot performansı sadece metal oksitten teşekkül etmez; boyanın varlığı ve hangi tip boyanın kullanıldığı da nihai foto anot performansında etkilidir (Das, 2016). Das ve ark. (2016) yılında yapmış oldukları çalışmada Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> filminden hazırladıkları foto anot malzeme ile farklı asidik özelliklere sahip olan N3, N719 ve eosin Y boya ile etkileşimi incelenmiştir. Bu çalışma, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> filmlerinin BDGH'de foto anot olarak asidik ortamda kimyasal kararlılığını inceleyen ilk çalışma olup, her üç boya içerisinde de anot malzeme olarak performans sağladığını göstermiştir (Das, 2016).

Literatür çalışmaları genel olarak değerlendirildiğinde özellikle  $Zn_2SnO_4$  toz özelliklerine bağlı olarak tozlar ile sulu ortam arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerin ve çözünmeye mekanizmalarının detaylı olarak ele alınmadığı ve bu konuda literatür boşluğu olduğu ortaya çıkartılmıştır. Özellikle,  $Zn_2SnO_4$  malzemelerde toz özellikleri, tane boyutu, yüzey alanı ve morfolojisi kimyasal kararlılığını etkiler mi? Toz özellikleri arasında yer alan yüzey alanı ve tane boyutu değiştiğinde ya da farklı elektrolit sıvısı kullanıldığında ve ortamın pH'ı değiştiğinde kimyasal kararlılığı nasıl değişir? Ortam sıcaklığı değiştiğinde elektrolit sıvısı içerisinde kimyasal kararlılık değişir mi? sorularına yönelik cevaplar bulunmamaktadır.



## 6. AMAÇ

Literatür çalışmaları incelendiğinde, çinko stanat ( $Zn_2SnO_4$ ) üretimi ile ilgili pek çok çalışma bulunurken, çinko stanat tozlarının sulu ortamlardaki kimyasal kararlılığı hakkında yeterince bilgi bulunmamaktadır. Sulu ortamlarda kullanılan çinko stanatın malzeme özellikleri ve ortam pH'ına bağlı olarak sergilediği çözünürlük davranışı bilinmemektedir.

Bu çalışmada, hidrotermal yöntem ve katı hal reaksiyonu ile farklı toz özelliklerine sahip  $Zn_2SnO_4$  sentezlenerek partikül boyutu, yüzey alanı, malzeme formu, pH ve sürenin  $Zn_2SnO_4$ 'ün kimyasal kararlılığa etkisini belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca farklı teknikler kullanılarak partiküller ile sulu ortam arasındaki etkileşimin olup olmadığı araştırılmıştır.

## 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonu ve hidrotermal sentezle üretilen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının ve sinterlenmiş peletlerinin karakterizasyonu ve farklı pH'lara sahip sulu ortamlardaki kimyasal kararlılığı incelenmiştir.

Tez kapsamında yürütülen çalışmalar:

- i. Çinko stanat tozlarının sentezlenmesi ve karakterizasyonu
- ii. Yarı sinterlenmiş  $Zn_2SnO_4$  peletlerinin hazırlanması
- iii. Kimyasal kararlılık çalışmaları
- iv. Suda bekletilmiş  $Zn_2SnO_4$  tozlarının karakterizasyonu

başlıkları altında toplanmıştır.

### 7.1. Yüksek Sıcaklık Katı Hal Reaksiyonu ile $Zn_2SnO_4$ Sentezi ve Karakterizasyonu

Katı hal reaksiyonu yöntemiyle çinko stanat tozu üretimi için ticari olarak mevcut olan %98-99 saflıktaki ZnO tozu (Sigma-Aldrich) ve SnO<sub>2</sub> tozu (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. ZnO ve SnO<sub>2</sub> tozlarının tane boyut analizleri Zeta-Sizer (Zetasizer NanoZS, Malvern, UK) ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tozların BET ile 150°C de 3 saat gaz giderme (degassing) işlemi sonrasında (Brunauer-Emmett-Teller, Quantachrome Ins., Autosorb-1C) yüzey alanı ölçülmüştür. Tozların morfolojik analizi geçirimli elektron mikroskobu SEM (SEM; Zeiss Supra 50 V, Carl-Zeiss, Germany) ile yapılmıştır.

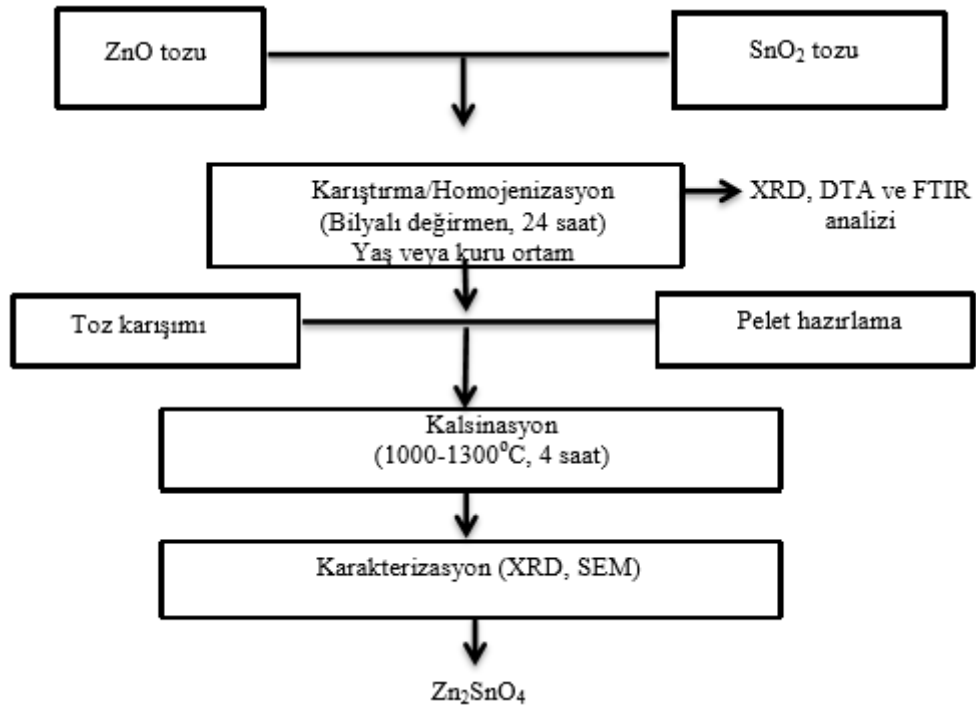
Başlangıç tozlarının homojen karışması ve tanelerin temas noktalarını arttırmak üzere, stokiometrik oranda Zn:Sn oranı 2:1 olacak şekilde hazırlanan ZnO ve SnO<sub>2</sub> toz karışımları, kuru ortamda bilyeli değirmende 3 mm çaplı alümina bilyalar ile 24 saat karıştırılarak homojenize edilmiştir.

Homojenize edilmiş tozlarda öğütme sonrasında faz dönüşümünü kontrol etmek üzere X-ışınları difraktometresi (XRD-Bruker D8 Advance) ile faz analizi gerçekleştirilmiştir. ZnO ve SnO<sub>2</sub> toz karışımının sıcaklığa bağlı olarak davranışını ve  $Zn_2SnO_4$  tozlarının sentezlenme sıcaklığını belirlemek üzere eş zamanlı termogravimetrik-diferansiyel termal analizi (TG-DTA) (TA Instrument SDT Q600) yapılmıştır. Ayrıca, karışım haldeki tozlara FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) analizi (IRTracer -100 Shimadzu) DRS (Diffuse Reflectance



Spectrometer) methodu ile yapılarak öğütme/karıştırma sonrası faz dönüşümü kontrol edilmiştir.

Homojenize edilen tozların bir kısmı, el presi kullanılarak 200 MPa'da 2 mm yükseklik ve 13 mm çaplı peletler haline getirilmiştir. Katı hal sentezinin difüzyon kontrollü bir proses olmasından dolayı tozların pelet haline getirilmesiyle partiküller arası temas noktalarını artırarak difüzyon hızının artırılması hedeflenmiştir. Toz ve pelet halindeki karışımlar, 10°C/dakika ısıtma hızıyla 1200°C'de 4 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası toz ve peletlerin XRD analizleri yapılarak faz gelişimleri incelenmiştir. Katı hal sentezi ile çinko stanat üretim süreci Şekil 7.1'de gösterilmiştir.



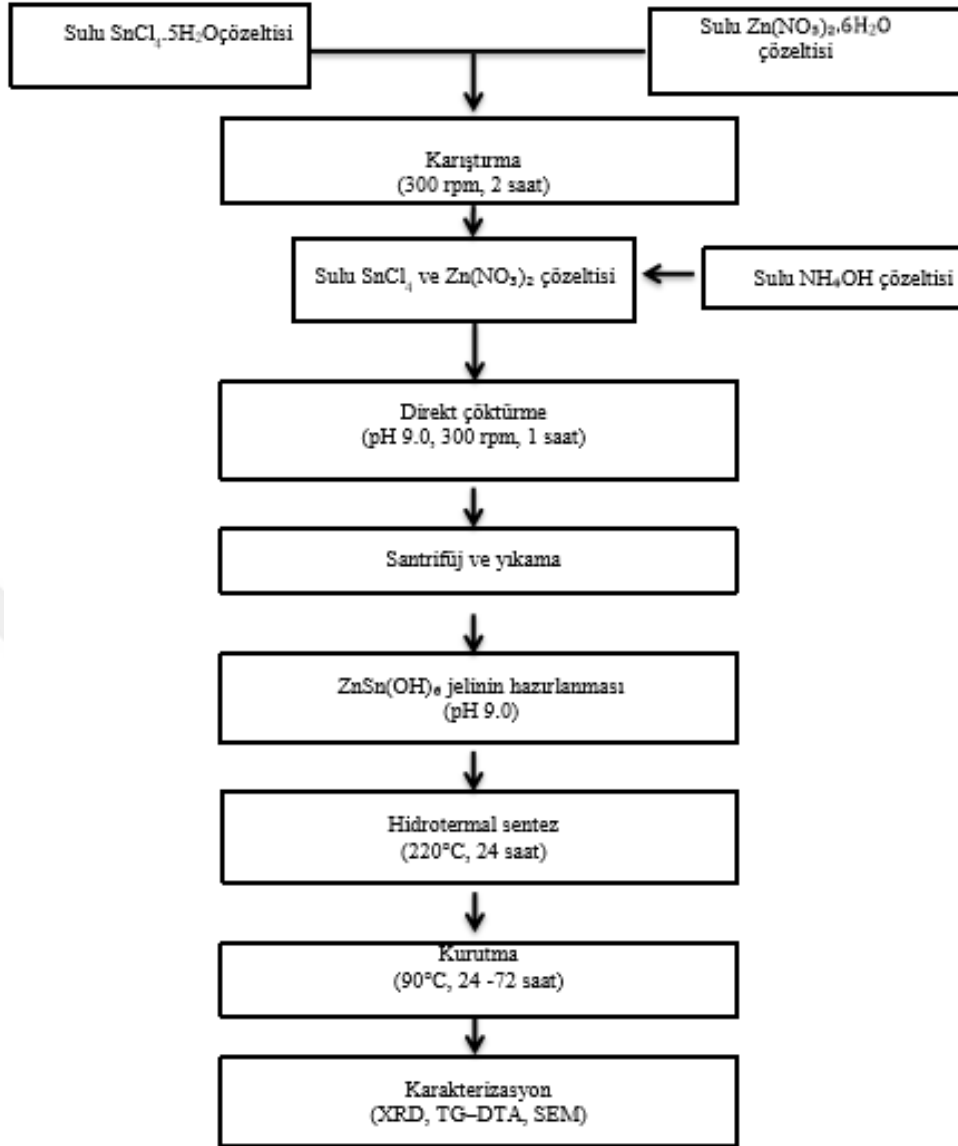
Şekil 7.1. Yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonu ile  $Zn_2SnO_4$  üretimi akış şeması

## 7.2. Hidrotermal Yöntem ile $Zn_2SnO_4$ Sentezi ve Karakterizasyonu

Tunçolu ve arkadaşlarının (2014) yapmış oldukları çalışmalarda hidrotermal yöntem ile  $Zn_2SnO_4$  üretimindeki proses parametreleri (başlangıç derişimi, pH, sentez sıcaklığı ve süresi) detaylı olarak incelenmiş ve proses koşulları optimize edilmiştir. Bu nedenle, proje kapsamında hidrotermal yöntemle  $Zn_2SnO_4$  sentezinde daha önce optimize edilen sentez koşulları aynen uygulanmıştır.

Hidrotermal yöntem ile çinko stanat üretiminde başlangıç maddesi olarak  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  (Sigma Aldrich) ve  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Sigma Aldrich) tuzları kullanılmıştır.

Molce 2,4:1 ( $x=0,29$ ) oranını sağlamak üzere 0,30 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ve 0,125 M  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  tuzları ayrı ayrı yaklaşık 0,1  $\mu S/cm$  iletkenlik seviyesinde saf su içerisinde hazırlanmıştır. Çözeltiler ayrı ayrı yaklaşık 2 saat 300-400 rpm karıştırma hızında manyetik olarak karıştırıldıktan sonra  $Zn(NO_3)_2$  çözeltisinin içerisine  $SnCl_4$  çözeltisi yavaşça eklenmiş ve yeni çözelti yaklaşık 2 saat boyunca 300-400 rpm'de karıştırılmıştır. Ardından çözeltiye damla damla 2.5 M  $NH_4OH$  çözeltisi eklenerek pH 9.0'da direkt çöktürme metodu ile  $ZnSn(OH)_6$ , ve  $ZnO$  fazlarından oluşan kompleks jeller çöktürülmüştür. Çöktürülen jel 1 saat karıştırıldıktan sonra santrifüj yardımıyla 3500 rpm'de sıvısından ayrıştırılmıştır. Elde edilen çözeltinin pH değeri damla damla yaklaşık 100 mL 2,5 M'lık  $NH_4OH$  eklenmesi ile 9'a çekildikten sonra, jel 1 gece boyunca 300 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Daha sonra jel 600 mL'lik hidrotermal reaktöre %50 doluluk oranı sağlanacak şekilde beslenmiştir. Hidrotermal sentez 24 saat boyunca 220°C'de otojen basınç altında gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrası elde edilen toz sıvısından 5000 rpm'de 5 dakika santrifüj ile ayrılmıştır. Çöken katı 90°C'de 24-72 saat süre ile etüvde kurutularak XRD analizi yapılarak faz gelişimi incelenmiştir. Şekil 7.2'de hidrotermal yöntem ile  $Zn_2SnO_4$  fazının sentezlenmesi için geliştirilen üretim akış şeması sunulmuştur.



Şekil 7.2. Hidrotermal yöntem ile  $Zn_2SnO_4$  sentezi akış şeması

### 7.3. Yarı Sinterlenmiş $Zn_2SnO_4$ Peletlerinin Hazırlanması

$Zn_2SnO_4$ 'ün toz hali ile katı haldeki formunun kimyasal kararlılığını karşılaştırmak amacıyla, her iki yöntemle sentezlenen tozlar 200 mPa basınçta el presi ile 2 mm yükseklik ve 13 mm çapa sahip peletler haline getirilmiştir. Hidrotermal  $Zn_2SnO_4$  peletleri 1200°C'de 10°C/dakika ısıtma hızı ile 2 saat, katı hal  $Zn_2SnO_4$  peletleri 1200°C'de 4 saat süreyle sinterlenmiştir.

#### 7.4. Kimyasal Kararlılık Çalışmaları

Bu çalışmada, katı hal reaksiyonu ve hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen ve bundan dolayı farklı tane boyut dağılımı ve morfolojisine sahip olan  $Zn_2SnO_4$  tozlarının ve malzeme formunun etkisini görebilmek amacıyla yarı sinterlenmiş peletlerinin kimyasal kararlılığı incelenmiştir. Kimyasal kararlılık çalışmaları için sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozları ve yarı sinterlenmiş peletler ile deiyonize su içerisinde ağırlıkça 1:20 oranında olacak şekilde süspansiyonlar hazırlanmıştır. Süspansiyonlara pH ayarlamak üzere HCl asit, NaOH baz çözeltisi ve NaCl ilave dilerek;

- pH 7 (Nötr)
- pH 3 (HCl)
- pH 9 (NaOH)
- %10'luk NaCl çözeltisi

çözeltileri hazırlanmıştır. Toz ve peletler bu çözeltiler içerisinde ortam sıcaklığında 30 gün (720 saat) boyunca bekletilmiştir. Süspansiyonlarının süpernatant kısımlarından ilk 6 saat için her iki saatte bir, ardından her 24 saatte bir toplam 30 gün boyunca (720 saat) 10 ml'lik örnekler toplanmıştır. Toz numuneler için örnek toplanırken süspansiyonlar 5000 rpm'de 10 dakika santrifüj yapılarak, katısı ile süpernanant kısmı ayrıştırılmıştır. Toz numunelere paralel olarak aynı sürelerde peletlerin üzerindeki sıvıdan da 10'ar ml numuneler alınmıştır.

Bekleme süresi arttıkça çözelti içinde çözünen iyon miktarının artması, çözeltinin iletkenlik değerlerini değiştirebilir. Bu nedenle, süspansiyonların iyon konsantrasyonunu belirlemede öngörü sağlayabileceği ve iyon konsantrasyonu ile iletkenlik değişimi arasındaki ilişkiyi belirlemek üzere çinko stanat tozu-su süspansiyonlarının iletkenlikleri de ölçülmüştür. Kimyasal kararlılık çalışmaları süresince alınan süpernatant örneklerinin pH değerleri ölçülerek zamana bağlı pH değişimleri de incelenmiştir. Hazırlanan süspansiyonun iletkenliğini ve pH değerlerini hatasız ölçebilmek için her bir ölçüm öncesinde pH/iletkenlik metresinin 1413  $\mu S$  ve 12.9 mS olmak üzere iki noktalı ve pH=4, 7 ve 9 olmak üzere üç noktalı kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir.

Süpernatant örneklerin iletkenlik ve pH değişimleri ölçüldükten sonra kimyasal analizleri spektroskopik bir teknik olan ICP-OES (Varian 720 OES, Amerika) ile

gerçekleştirilmiştir. Süpernatant içerisinde bulunan  $Zn^{+2}$  ve  $Sn^{+4}$  iyonlarının konsantrasyonunu belirlenmiştir. ICP-OES ölçümlerinin tamamı üçer kez tekrarlanmış ve ortalaması alınmıştır. Sonuçlar ölçümlerin standart sapmaları ile birlikte sunulmuştur.

#### 7.4.1. Model elektrolit çözeltisinde kimyasal kararlılık testleri

ZnO nanopartiküllerinin çözünmesi, partikül boyutunun, yüzey alanının ve su kimyasının özelliklerine bağlıdır. Örneğin literatürde, elektrolitlerin varlığı sulu ortamda ZnO nanopartiküllerinden  $Zn^{+2}$  iyonunun çözünmesini inhibe ettiği bilinmektedir (Sakallıoğlu, 2016; Peng 2017). Buna karşın farklı ortamlarda çinko stanat içerisindeki  $Zn^{+2}$  iyonunun nasıl davranacağı konusunda yeterli çalışma ve bilgi birikimi mevcut değildir.

Artan enerji taleplerine paralel olarak alternatif enerji kaynakları üzerine yoğun çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Çevre dostu enerji kaynağı olarak son zamanlarda güneş pilleri geliştirilmektedir. Tipik bir güneş pili, n-tipi yarı iletken malzeme, elektrot, boyar madde ve elektrolit çözeltisinden oluşmaktadır. Elektrolit çözeltileri solvent bazlı olduğu gibi son zamanlarda çevresel etkisinden dolayı sulu bazda tercih edilmektedir. Çinko stanat tozlarının boya duyarlı güneş pillerinde (BDGH) yarı iletken olarak kullanımı araştırılmaktadır. Sulu ortamda yürüyen bu uygulama alanında çinko stanat tozları ile sulu ortam arasındaki etkileşimlerinin incelenmesi ileri aşamalarda pil performansını arttırmada yol gösterici olacaktır.

Bu nedenle bu çalışmada, BDGH 'de yaygın olarak kullanılan  $I^-/I_3^-$  redoks çiftlerini içeren elektrolit çözeltisi seçilerek, bu elektrolit çözeltisinin  $Zn_2SnO_4$  parçacıklarının çözünme davranışı üzerindeki etkisini araştırılmıştır.

Katı hal reaksiyonu ile sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozları ile deiyonize su içerisinde ağırlıkça 1:20 oranı olacak şekilde  $KI/I_2$  elektrolit çifti kullanılarak süspansiyonlar hazırlanmıştır.  $Zn_2SnO_4$  tozları, 0.5 M KI ve 0.25 mM  $I_2$  çözelti modelinde pH 3 ve pH 7'de bekletilmiştir. Süspansiyonun pH değerini 3'e ayarlamak için HCl kullanılmıştır. Süspansiyonlardan 30 gün süre boyunca ilk 6 saatte 2 saat aralıklarla, daha sonra 24 saat aralıklarla örnekler alınmıştır. Alınan örnekler 5000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilerek tozlardan ayrılan süpernatantın ICP-OES (Varian 720 OES, Amerika) analizi yapılmıştır

ve ölçümlerin 3'er kez tekrarlanmasıyla hesaplanan standart sapma değerleri ile birlikte konsantrasyon-zaman grafikleri oluşturulmuştur.

### 7.5. Suda Bekletilmiş Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Tozlarının Karakterizasyonu

Süspansiyon içerisinde bekletilen tozlar, 30. günün sonunda sıvısından ayrılarak kurutulmuştur. Kurutulan tozlar, XRD, FTIR, UV spektrometresi (UV 3600 Plus SHIMADZU) ve geçirimli elektron mikroskobu (S/TEM- JEOL JEM2100F) ile incelenmiştir.

Suda bekletilmemiş ve bekletilmiş olan Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının elektriksel karakterizasyonu yapılmıştır. Tozlar el presi kullanılarak 2 mm yükseklik ve 13 mm çaplı peletler haline getirilmiştir ve peletin her iki yüzeyi de gümüş solüsyon ile kaplanarak etüvde 70°C'de yarım saat kurutulmuştur. Daha sonra pelete oda sıcaklığında iki probu Akım-Voltaj (I-V) ölçümü uygulanmıştır. Ölçüm sonucunda elde edilen direnç (R) değeri Eşitlik 7.1 kullanılarak ohm yasasına uygun olarak belirlenmiştir.

$$V = I \times R \text{ (Ohm Kanunu)} \quad (7.1)$$

Peletin yüksekliği ve hesaplanan kontak alanı kullanılarak Eşitlik 7.2'ye göre malzemenin hacimsel öz direnç değeri belirlenmiştir.

$$R = \rho \times \frac{L}{A} \quad (7.2)$$

Burada R değeri malzemenin direnci (ohm),  $\rho$  Öz direnç (ohm.cm), L değeri malzemenin yüksekliği ve A yüzey alanını ifade etmektedir.

## 8. SONUÇLAR

Tez kapsamında yapılan çalışmaların sonuçları üç ana başlık altında sunulacaktır:

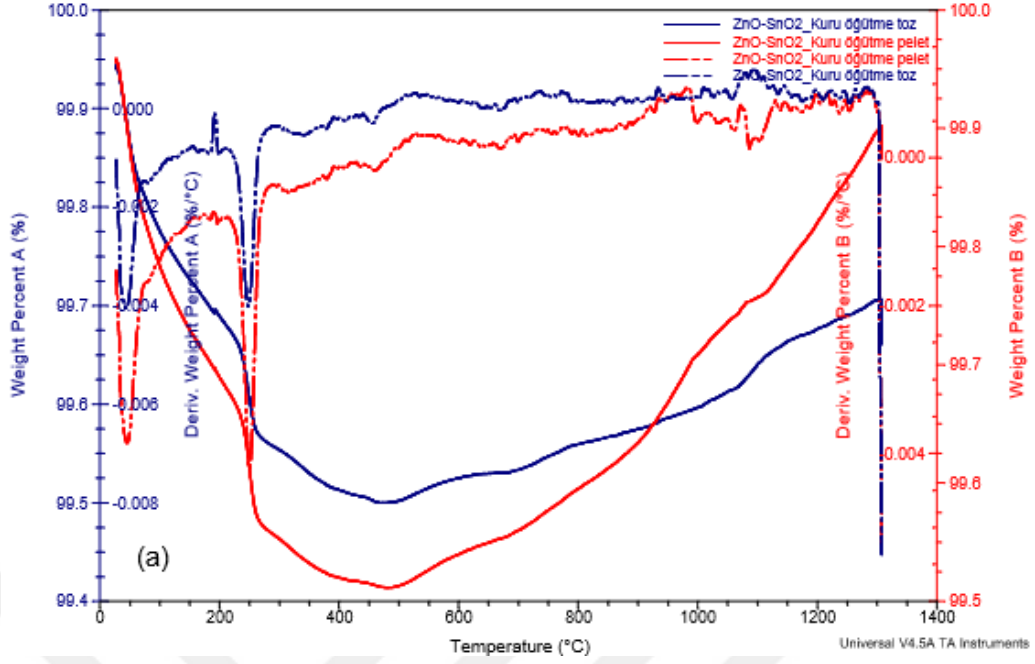
- i. Katı hal ve hidrotermal sentez  $Zn_2SnO_4$  tozlarının karakterizasyonu
- ii.  $Zn_2SnO_4$  tozlarının kimyasal kararlılığının belirlenmesi
- iii. Suda bekletilen  $Zn_2SnO_4$  toz özelliklerinin incelenmesi

### 8.1. Katı Hal ve Hidrotermal Sentez $Zn_2SnO_4$ Tozlarının Karakterizasyonu

#### 8.1.1. Katı hal reaksiyonu ile sentezlenen $Zn_2SnO_4$ 'ün karakterizasyonu

Katı hal sentezi öncesinde ticari ZnO ve SnO<sub>2</sub> tozlarının tane boyut analizleri Malvern Mastersizer ile gerçekleştirilmiştir. Ticari ZnO tozlarının dar bir tane boyut aralığına sahip olduğu ve ortalama tane boyutunun 933 nm olduğu tespit edilmiştir. Ticari SnO<sub>2</sub> tozlarının tane boyut analizinde ise dar tane boyut dağılımının ve ortalama 948 nm tane boyutunun olduğu belirlenmiştir.

ZnO ve SnO<sub>2</sub> tozları, stokiometrik oranda kuru ortamda karıştırılarak TG-DTG analizleri gerçekleştirilmiştir. ZnO ve SnO<sub>2</sub> karışımının TG analiz sonuçları Şekil 8.1'de sunulmuştur. TG analizinde görüldüğü üzere toz halde veya pelet formundaki numunelerde benzer kütle kayıpları gerçekleşmektedir. Kuru karıştırma sonrası toplamda 1300°C'ye kadar yaklaşık %0,44 oranında kütle kaybı gerçekleşmiştir. Literatürde Waghuley tarafından 2013 yılında yapılan bir çalışmada farklı kompozisyonlarda ZnO-SnO<sub>2</sub> karışımlarının 800°C'ye kadar katı hal kararlılığı termal analiz yöntemi ile incelenmiştir. 40SnO<sub>2</sub>:60ZnO karışımı için 800°C'ye kadar bozunma hızının  $1.003 \times 10^3$  mg/°C ve toplamda %7 oranında kayıp olduğu rapor edilmiştir (Waghuley, 2013). Kuru olarak karıştırılan tozlarda literatürde belirtilen bu denli yüksek oranda kütle kaybı gözlenmemiş ve 1300°C'ye kadar yaklaşık %1'in altında kütle kaybı olduğunu tespit edilmiştir.

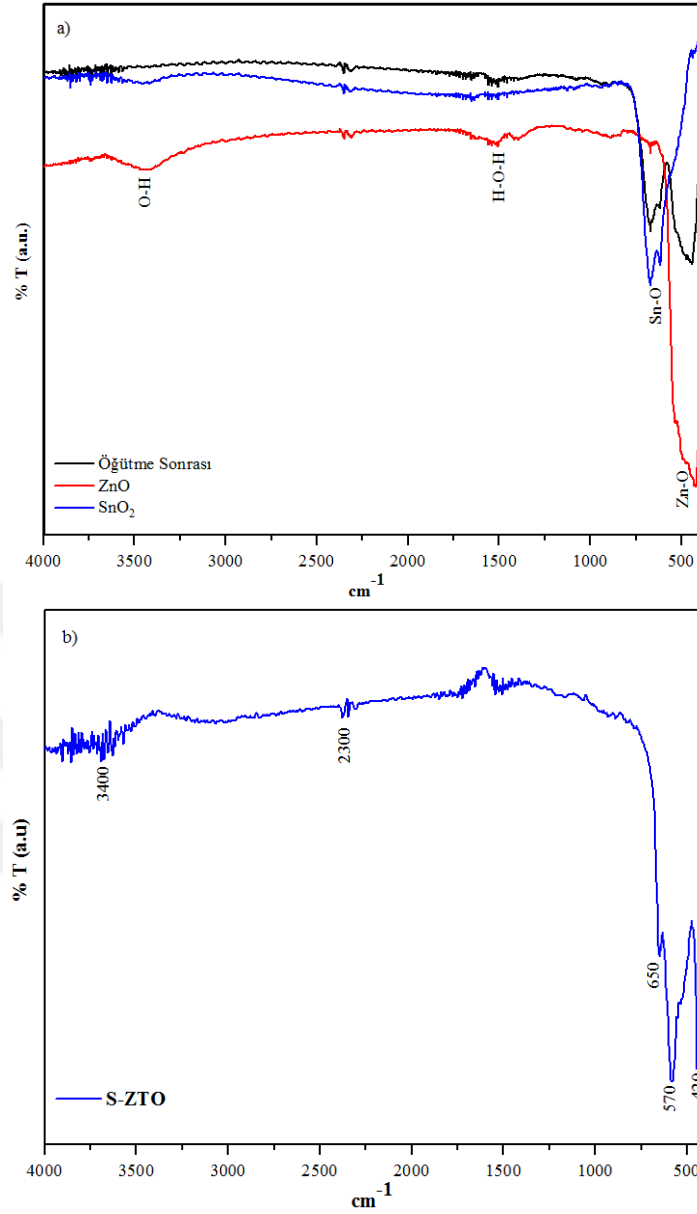


Şekil 8.1. ZnO-SnO<sub>2</sub> toz karışımının TG eğrileri

Kuru halde ve yaş olarak karıştırılan, toz haldeki ve peletlenmiş ZnO- SnO<sub>2</sub> karışımının DTA analiz sonuçları ise Şekil 8.2'de sunulmuştur. Şekil 8.2'deki DTA eğrisinde 38-60°C aralığında gözlemlenen ve ağırlık kaybına yol açan endotermik pik yüzeye adsorblanan su moleküllerinden kaynaklanmaktadır.

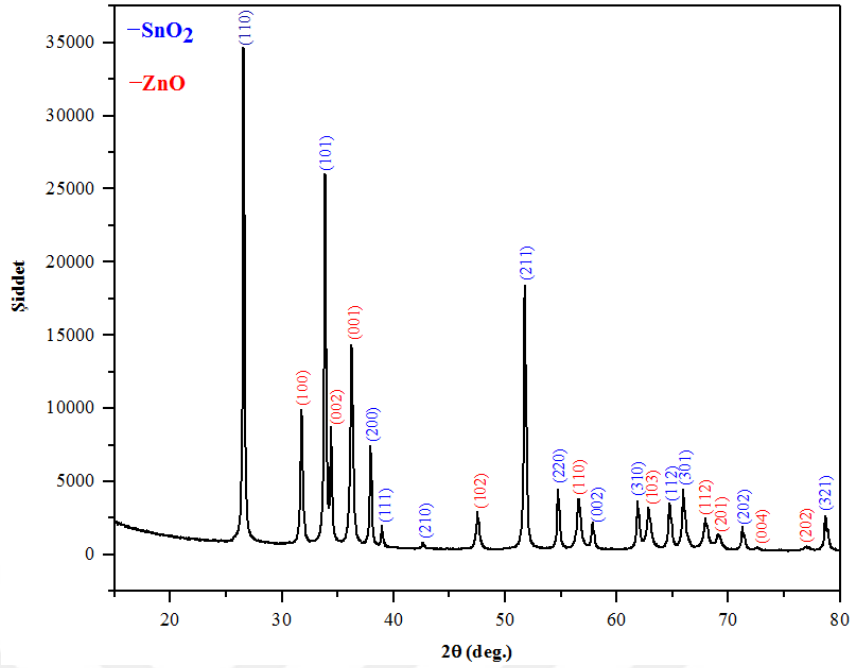
Kuru ortamda karıştırılan ZnO-SnO<sub>2</sub> toz karışımının ve saf ZnO ve SnO<sub>2</sub> tozlarının FTIR analizi sonuçları ise Şekil 8.2a'da gösterilmektedir. 550-650 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen vibrasyon bantları Sn-O bağından kaynaklanmaktadır. 400-500 cm<sup>-1</sup> aralığındaki vibrasyon bandı ise Zn-O bağından kaynaklanmaktadır (Mihaiu, 2015). Genel olarak 400-700 cm<sup>-1</sup> aralığı metal oksitler için M-O bağının varlığını göstermektedir. 3200-3600 cm<sup>-1</sup> aralığındaki ve 1400-1600 cm<sup>-1</sup> aralığındaki küçük pikler ise H-O-H bağının varlığını göstermektedir (Sumithara, 2016). Şekil 8.2b'de ise sentezlenen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının FTIR analizi sunulmuştur. 570 cm<sup>-1</sup> de gözlenen vibrasyon bandı ise Zn-O-Sn bağından kaynaklanmaktadır (Mihaiu, 2011).





**Şekil 8.2.** a) Kuru olarak öğütülen  $ZnO-SnO_2$  toz karışımının b) Sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının FTIR analizi

Bilyeli değirmende kuru ortamda karıştırılan tozlarda karıştırma sırasında meydana gelebilecek olası faz dönüşümlerini tespit edebilmek için toz karışımının sentez öncesinde XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Toz karışımının XRD analizi Şekil 8.3'te gösterilmiştir.

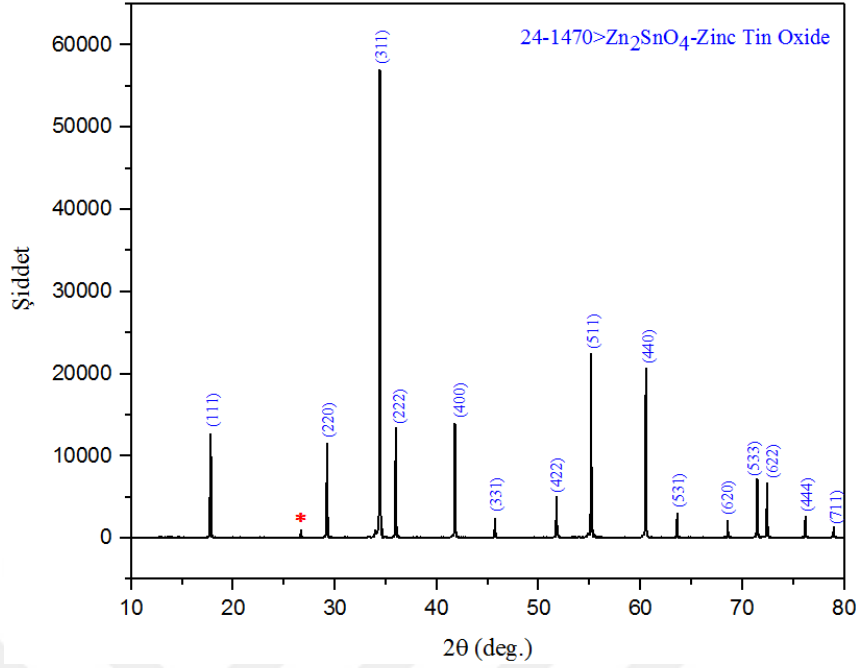


Şekil 8.3. ZnO-SnO<sub>2</sub> karışımının kalsinasyon öncesi XRD analizi

Şekil 8.3'te görüldüğü üzere başlangıç tozlarına ait zinkit (ZnO) ve kasiderit (SnO<sub>2</sub>) fazları mevcuttur. ZnO ve SnO<sub>2</sub> tozlarının kuru karıştırma sonucu mekanik etkiden dolayı herhangi bir faz dönüşümü gerçekleşmemiştir.

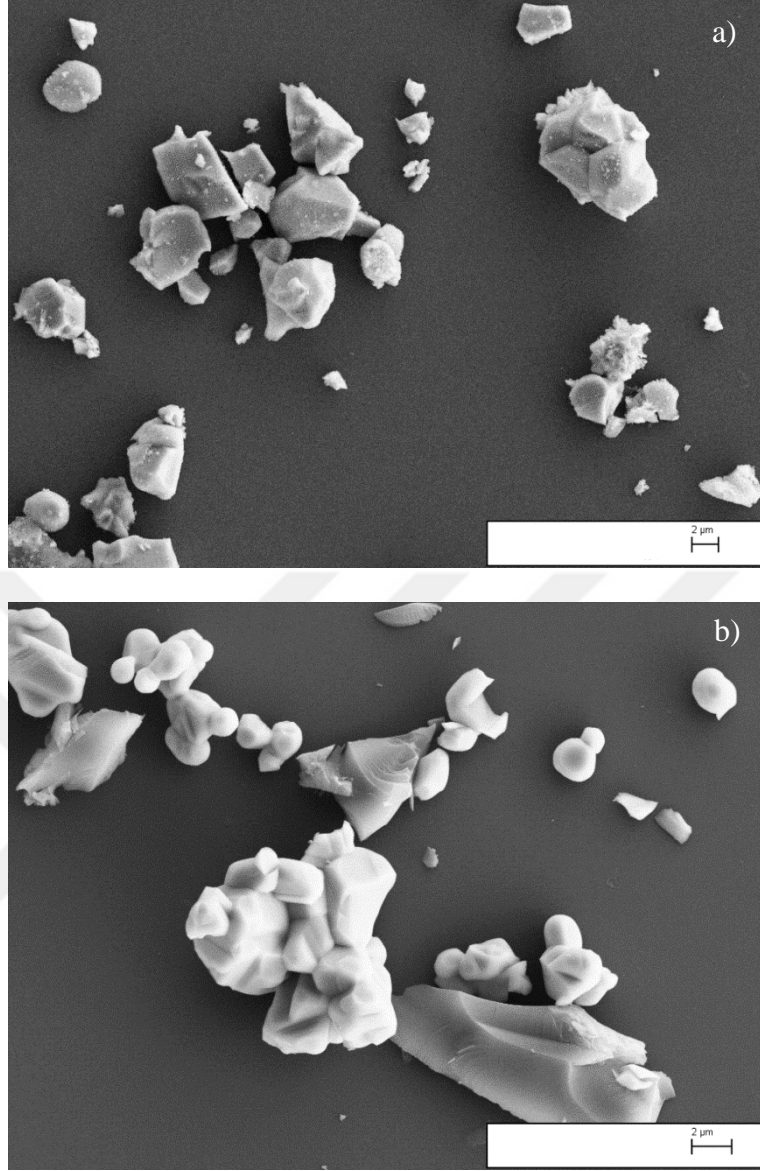
Elde edilen sonuçlara göre, katı hal reaksiyonları ile Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının üretiminde tozların kuru ortamında karıştırılması tozların faz özelliklerini ve termal davranışını önemli derecede değiştirmemektedir. Bu yüzden projenin sonraki aşamalarında da uygulama kolaylığı ve maliyetin daha düşük olması dolayısıyla kuru ortamda öğütme/karıştırma yapılmıştır.

Şekil 8.4'te kuru ortamda 24 saat öğütülen toz karışımının 1300°C'de 4 saat kalsine edilmesinin ardından çekilen XRD paternleri görülmektedir. XRD paterninde yer alan pikler tamamen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> fazının pikleriyle örtüşmektedir. Başlangıç ZnO tozuna ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Ancak başlangıç SnO<sub>2</sub> tozuna ait ise 26.5°'de çok küçük bir pik tespit edilmiştir.



**Şekil 8.4.** Kuru ortamda karıştırılmış ve 1300°C'de 4 saat süre ile kalsinasyonu ile elde edilen tozların XRD paterni

Katı hal yöntemiyle 1300°C'de 4 saat süreyle sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının morfolojik özellikleri ve tane boyut dağılımı SEM ile incelenmiştir. Şekil 8.5a'da kuru olarak karıştırılan tozların katı hal reaksiyonu ile sentezlenmesi sonucu oluşan  $Zn_2SnO_4$  tozlarının SEM görüntüsü yer almaktadır.  $Zn_2SnO_4$  tozlarının ortalama 2-5  $\mu m$  boyutundadır ve düzensiz yapıda gelişmiş güzel keskin köşeli tanecikler oluşmaktadır. Yaş halde karıştırılan tozlardan elde edilen  $Zn_2SnO_4$  tozunda ise, bireysel partiküller 1-2  $\mu m$  boyutundadır ve bireysel partiküller sıcaklığın etkisiyle birleşerek büyük aglomeraları oluşturmuştur (Şekil 8.5b).

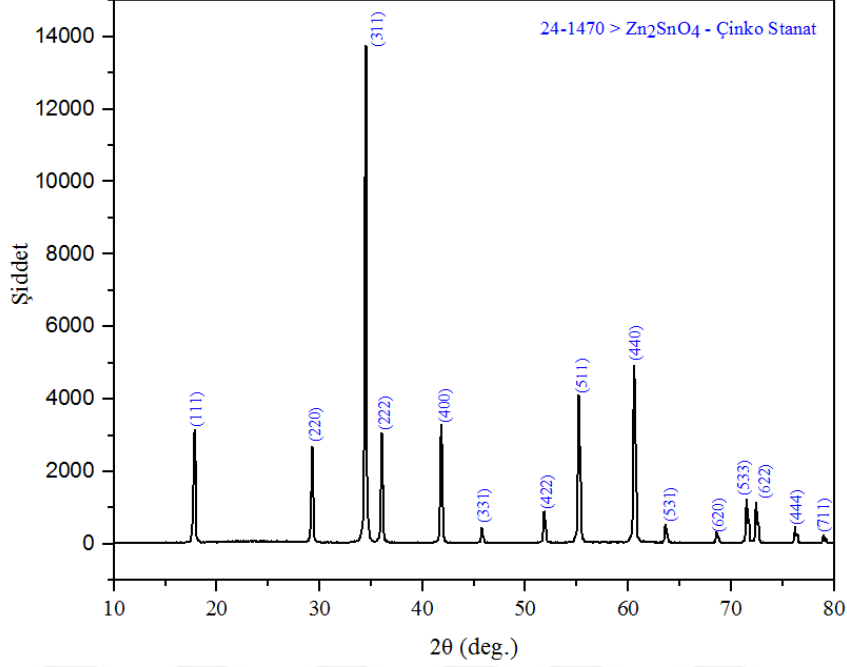


**Şekil 8.5.** a) Kuru olarak karıştırılan, b) Yaş olarak karıştırılan ve katı hal yöntemiyle 1300°C'de 4 saat sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının SEM görüntüsü

Şekil 8.5'te özellikle bireysel partiküllerin sıcaklığın etkisiyle birleşerek büyük aglomeraları oluşturduğu ve kısmen sinterlenmenin de başladığı görülmektedir. Bundan dolayı diğer parametreler sabit tutularak katı hal sentez sıcaklığı 1200°C'ye düşürülmüştür.

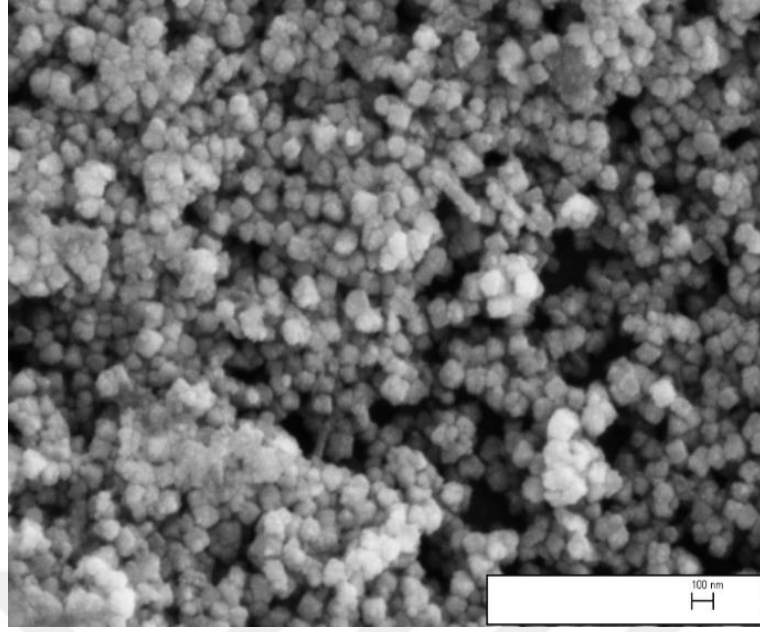
1200°C'de 4 saat süre ile sentezlenen katı hal sentez ürününe ait XRD paterni Şekil 8.6'da görülmektedir. XRD paterninde yer alan pikler tamamen  $Zn_2SnO_4$  fazının pikleriyle örtüşmektedir. Başlangıç  $ZnO$  ve  $SnO_2$  tozuna ait herhangi bir pik

gözlenmediği için 1200°C’de sentez sıcaklığının yeterli olduğu ve başlangıç tozlarından Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> spinel dönüşümünün tamamlandığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 8.6. Katı hal senteziyle 1200°C’de 4 saat süre ile kalsinasyonu ile elde edilen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının XRD paterni

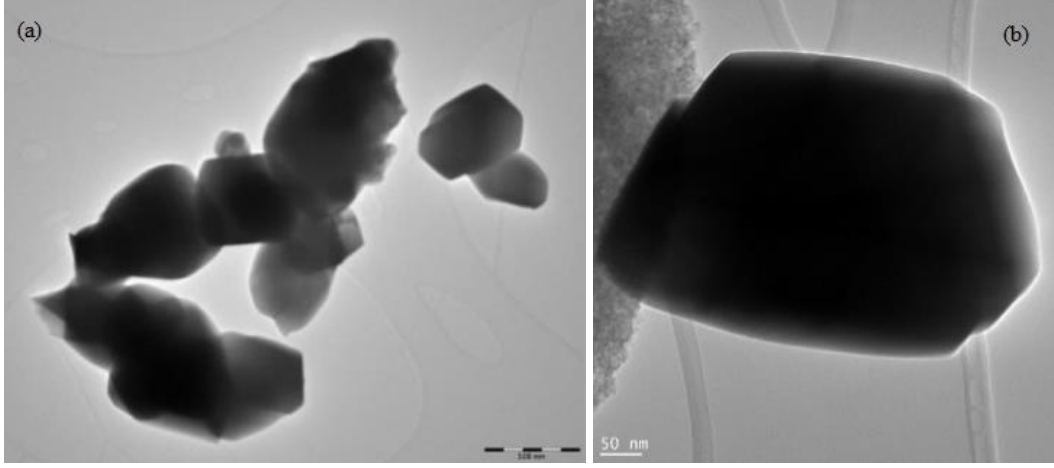
Şekil 8.7’de kuru olarak karıştırılan ve 1200°C’de 4 saat süreyle sentezlenen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının morfolojik özellikleri ve tane boyut dağılımının SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüsünde Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının aglomeralar halinde ve küresel morfolojiye sahip olduğu, ortalama tane boyutunun ise yaklaşık 200-300 nm olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca daha önce 1300°C’de sentezlenen tozlarda yüksek sıcaklığın etkisiyle görülen sinterlenme etkisinin ve tane irileşmesinin ortadan kalktığı gözlenmiştir.



**Şekil 8.7.** 1200°C'de kapalı ortamda 4 saat kalsinasyon sonrası  $Zn_2SnO_4$  tozunun SEM görüntüsü

1200°C'de 4 saat sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının BET analizi yapılarak partikül yüzey alanı belirlenerek bu yüzey alanından ortalama tane boyutu hesaplanmıştır. Analiz sonuçlarına göre 1200°C'de 4 saat süreyle sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının yüzey alanı 1,999 m<sup>2</sup>/gr olarak bulunmuştur. Yüzey alanı kullanılarak hesaplanan ortalama tane boyutu ise 486 nm'dir. SEM ve BET analizi sonucu elde edilen ortalama tane boyutundaki farklılık, SEM görüntülerinde de tespit edilen büyük aglomeraların varlığı ile ilişkilendirilebilir.

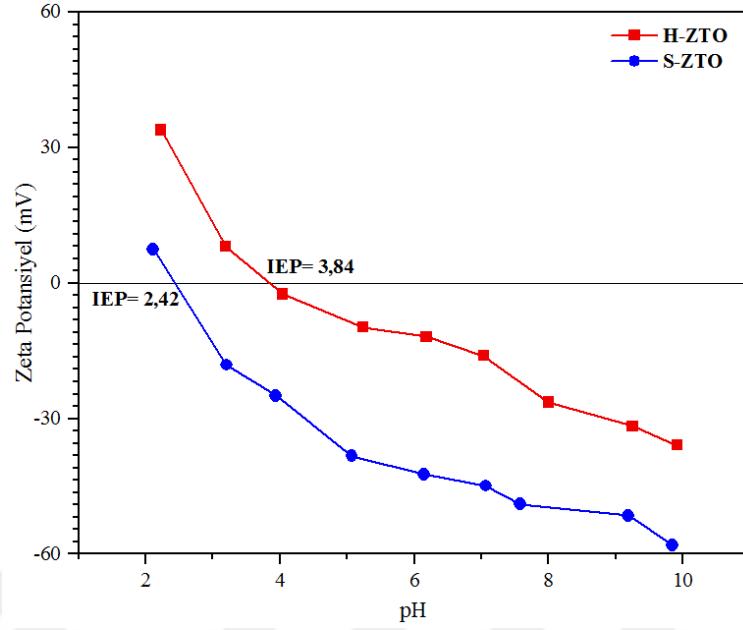
Şekil 8.8'de 1200°C'de 4 saat katı hal reaksiyonu ile sentezlenen çinko stanat tozlarının TEM analizi sunulmuştur. Şekil 8.8a'da katı hal  $Zn_2SnO_4$  partikül boyutlarının 200 nm-1 µm arasında olduğu görülmektedir. Ortalama partikül boyutu 506 nm'dir ve aglomeralar halinde düzensiz dağılıma sahiptir. Şekil 8.8b'de sentez sonrası oluşan bir  $Zn_2SnO_4$  partikülü görülmektedir. Başlangıç ZnO ve SnO<sub>2</sub> tozları tamamen reaksiyona girmiştir ve partiküllerin etrafında herhangi bir kalıntı görülmemektedir.



**Şekil 8.8.** 1200°C'de kapalı ortamda 4 saat kalsinasyon sonrası  $Zn_2SnO_4$  tozunun TEM görüntüsü

Katı hal reaksiyonu yöntemi ile sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının zeta potansiyel değerleri ölçülerek izoelektrik noktaları (IEP) belirlenmiştir. IEP, metal oksit yüzeylerinin net bir elektrik yükü taşımadığı pH değeridir. IEP katı partiküller ile çözücü molekülleri arasındaki etkileşimi belirlemede etkin bir rol oynar (Annamalai 2011). Partiküllerin IEP değeri pH'ın bir fonksiyonudur. IEP değerinde ve bu pH'ta partikül yüzeyleri kararsızdır. Metal oksit partiküllerinin yüzeyleri genellikle IEP değerinin altındaki bir pH'ta pozitif yüklü iken, IEP değerinin üzerinde bir pH'ta ise negatif yüklenirler (Thavasi 2008). Bu nedenle, çinko stanat tozlarının ortam pH'ına bağlı olarak değişen yüzey yükleri ile su molekülleri arasındaki etkileşimin ve çözünme mekanizmasının açıklanmasında IEP'nin belirlenmesine ihtiyaç duyulmuştur.

Şekil 8.9'da katı hal ve hidrotermal yöntemler ile sentezlenen çinko stanat tozlarının zeta potansiyel analizi ve IEP değerleri görülmektedir. Buna göre katı hal yöntemiyle sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının IEP değeri 2.42 ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının IEP değeri ise 3.84 bulunmuştur. Hidrotermal yöntemle sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  partikülleri pH<3 olduğunda pozitif yüklenirken, pH 4-9 arasında oksit yüzeyleri negatif yüklüdür. Benzer şekilde katı hal yöntemiyle sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  partikülleri pH 3-9 arasında negatif yüklüdür.



**Şekil 8.9.** Katı hal ve hidrotermal sentez ile üretilen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının zeta potansiyel analizi ve IEP değerleri

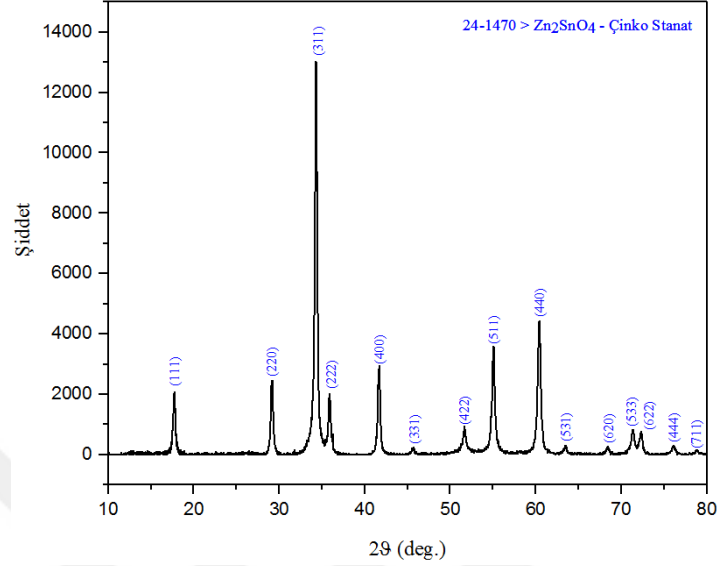
Katı hal ve hidrotermal yöntemle sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  partiküllerinin ölçülen IEP değerleri birbirine yakındır, ancak bunlar literatürde bildirilen değerlerden oldukça farklıdır. Annamalai ve arkadaşları (2011), IEP'lerin sırasıyla  $Na_2CO_3$ , KOH ve tert-butyl amin kullanılarak sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  nanopartikülleri için 5.7, 7.4 ve 8.1 olduğunu bildirmişlerdir.  $Zn_2SnO_4$  partiküllerinin IEP'leri sentez koşullarına oldukça bağlıdır.  $Zn_2SnO_4$ 'ün yüzey özellikleri, hidrotermal reaksiyon sırasında kullanılan mineralizatörlerin seçimi ile manipüle edilebilir (Annamalai 2011). Katı oksitlerin IEP'leri, hidrasyon durumundaki ve saflıktaki farklılıklar gibi çeşitli faktörlerden etkilenebilir (Parklar 1965). Bu nedenle, IEP değerlerinin asidik bölgeye kaydırılması muhtemelen başlangıç oksitlerinin saflığına ve sentezlenen koşullara atfedilen ZTO tozlarının kütle veya yüzey hidrasyonlarındaki farklılıklardan olabilir. Literatürde yer alan bir çalışmada hidrotermal sentez aşamasında kullanılan mineralizatörlerin yüzey yüklerini etkilediği ortaya çıkartılmıştır.

### 8.1.2. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen $Zn_2SnO_4$ 'ün Karakterizasyonu

Hidrotermal yöntemle  $220^\circ C$ 'de 24 saat süre ile sentezlenen çinko stanat tozlarına ait XRD paterni Şekil 8.10'da sunulmuştur. Piklerin tamamen  $Zn_2SnO_4$  fazının pikleriyle örtüştüğü ve başlangıç ZnO ile  $SnO_2$  tozuna ait herhangi bir pik olmadığı gözlenmiştir.

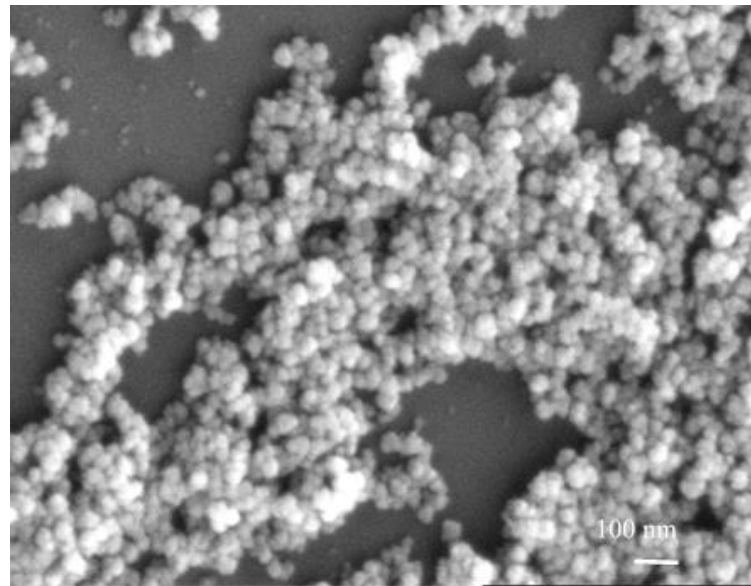


Bundan dolayı sentez sıcaklığının ve süresinin yeterli olduğu ve  $Zn_2SnO_4$  spinel dönüşümünün tamamlandığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 8.10. Hidrotermal yöntemle  $220^{\circ}C$ 'de 24 saat süre ile sentezlenen tozlarının XRD paterni

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen çinko stanat tozlarının tane boyut ve dağılımı ile morfolojisini incelemek için SEM analizi yapılmıştır. Şekil 8.11'de hidrotermal yöntemle sentezlenen çinko stanat tozlarının SEM görüntüsü verilmiştir. Ortalama tane boyutunun 30-50 nm arasında ve homojen dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Partiküller küresel morfolojiye sahiptir.

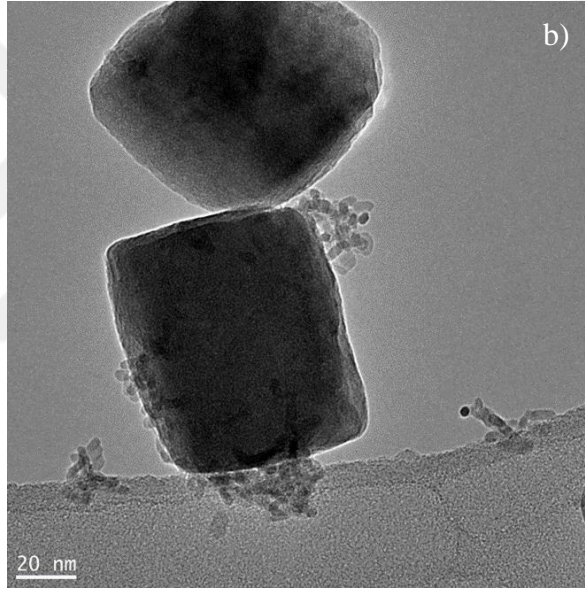
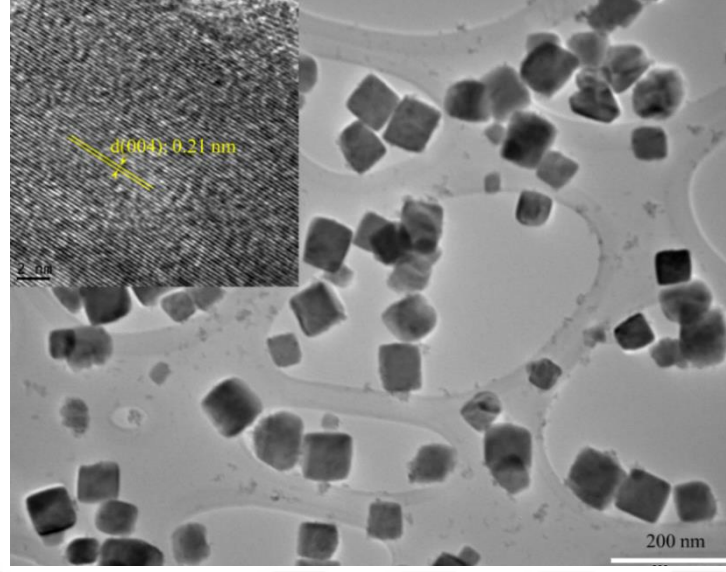


Şekil 8.11. Hidrotermal olarak  $220^{\circ}C$ 'de 24 saat sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozunun SEM görüntüsü

220°C’de 24 saat otojen basınçta sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının partikül yüzey alanını belirlemek için BET analizi yapılmıştır.  $Zn_2SnO_4$  tozlarının yüzey alanı 18,053  $m^2/gr$  olarak bulunmuştur. Yüzey alanı kullanılarak hesaplanan ortalama tane boyutu ise 53,86 nm’dir. SEM ve BET ile tespit edilen tane boyutları birbirine oldukça yakın olup birbirlerini desteklemektedirler.

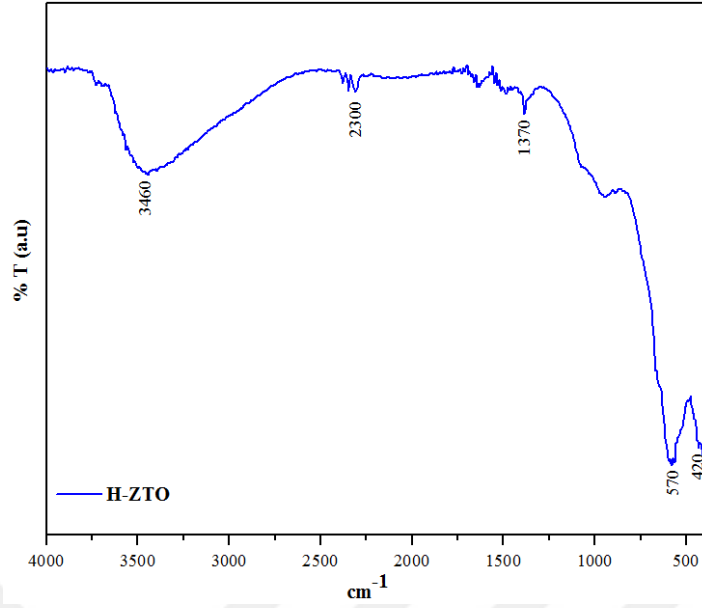
Hidrotermal çinko stanat tozlarının TEM analizleri yapılmıştır. Şekil 8.12a’da homojen dağılmış olan ve düzenli kübik şekle sahip  $Zn_2SnO_4$  partikülleri görülmektedir. Dar tane boyut aralığında olan  $Zn_2SnO_4$  partikülleri 25-94 nm aralığında olup ortalama partikül boyutu 72,4 nm’dir. Hidrotermal olarak sentezlenen tozların nano boyutlu kübik morfolojileri, Zhao (2014) ile iyi bir uyum içindedir ve Li’nin (2011) sentezindeki  $ZnSn(OH)_6$  nano küplerinden oluşan ters kübik spinel yapılı  $Zn_2SnO_4$ ’ün sırasında ürüne yansır.

Şekil 8.12b’de bazı  $Zn_2SnO_4$  kübik nanopartiküllerinin etrafında bulunan yaklaşık 3,2 nm civarındaki  $SnO_2$  partikülleri görülmektedir. Görülen  $SnO_2$  nanopartikülleri, XRD cihazının tespit edebileceği limitlerin altındaki miktarda olduğu için XRD analizi sırasında görünmemektedir. Bunun bir diğer sebebi de XRD piklerinin genişlemesine sebep olan ve  $Zn_2SnO_4$  ile kıyaslandığında çok düşük konsantrasyona sahip olan  $SnO_2$ ’nin çok küçük olan kristal boyutu olabilir.



**Şekil 8.12** 220°C'de 24 saat hidrotermal yöntem ile sentezlenen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının a) TEM görüntüleri ve kübik partiküllerden birinin HREM görüntüsü, b) Bazı Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> küplerinin etrafındaki çok küçük SnO<sub>2</sub> partikülleri

Hidrotermal yöntemle sentezlenen çinko stanat tozlarının FTIR analizi Şekil 8.13'de verilmiştir. Spektrumda görülen 420 cm<sup>-1</sup> aralığındaki vibrasyon bandı Zn-O bağlarını ve 570 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen vibrasyon bandı ise Sn-O bağlarını ifade etmektedir (Mihaiu, 2015). Genel olarak 400-700 cm<sup>-1</sup> aralığı metal oksitler için M-O bağının varlığını göstermektedir. 3200-3600 cm<sup>-1</sup> aralığındaki ve 1400-1600 cm<sup>-1</sup> aralığındaki küçük pikler ise H-O-H bağının varlığını göstermektedir (Sumithara, 2016).



**Şekil 8.13.** Hidrotermal olarak sentezlenen çinko stanat tozunun FTIR analizi

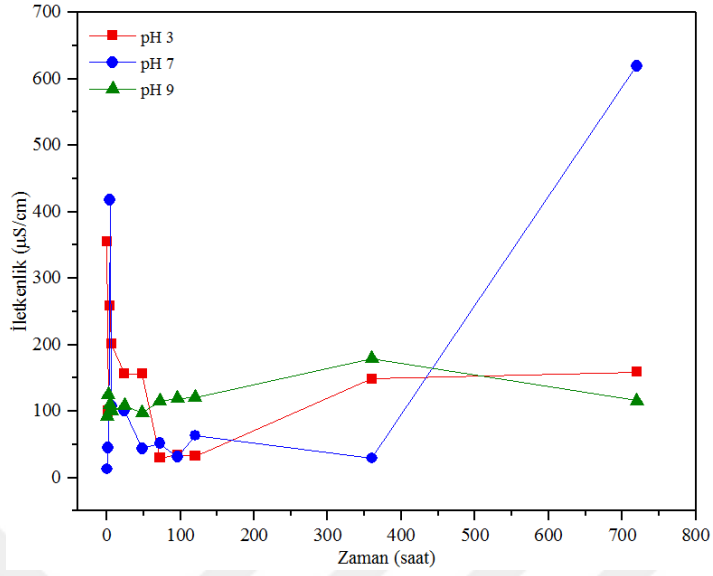
Hidrotermal yöntem ile sentezlenen çinko stanat tozlarının zeta potansiyel ölçümü ve IEP değeri Bölüm 8.1.1’de yer alan Şekil 8.9’da sunulmuştur. Buna göre hidrotermal yöntem ile sentezlenen çinko stanatın IEP noktası 3,84 olarak belirlenmiştir.

## 8.2. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Tozlarının Kimyasal Kararlılığı

### 8.2.1. Katı hal Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının kimyasal kararlılığı

Bir süspansiyonun iletkenliği, uygulanan bir elektrik alan altındaki iyonların hareketinin ölçümüne dayanmaktadır. Eğer sistemde dağıtılan toz partikülleri ve dağıtıcı ortam arasında meydana gelebilecek etkileşimler veya toz partiküllerinin çözünmesi sonucu iyonların oluşumu var ise bunu belirlemek için iletkenlik ölçümleri ön bir çalışma olarak uygulanabilir. İyonik mukavemet, sulu çözeltilerin elektriksel iletkenliğinden tespit edilebilmektedir. Metal oksitlerin sulu çözeltilerdeki kararlılığı, büyük oranda iyonik mukavemete bağlıdır (Bian 2011). Bu nedenle zamanla ortamdaki iyon miktarlarındaki değişimi izlemek üzere ön çalışma olarak tüm çözeltilerin elektriksel iletkenliği Şekil 8.14’te gösterilmiştir.

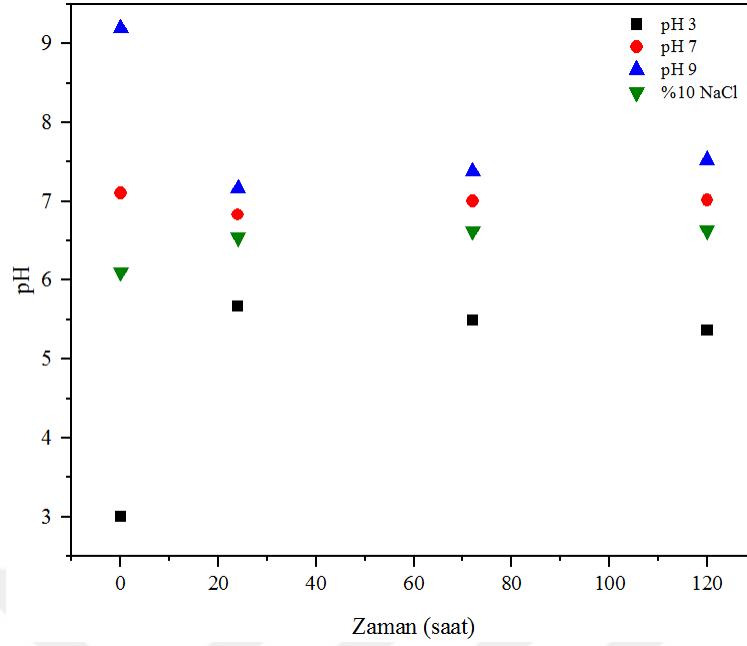
Katı hal çinko stanat tozlarının sulu ortamda zamana bağlı olarak iletkenlik değişimi pH 3, 7 ve 9’da incelenmiştir. Buna göre Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının elektriksel iletkenliği pH 3 ve 9’da kısa süre değişim göstermiştir ancak 10 saatin sonlarında yaklaşık olarak sabit bir değere ulaşmıştır.



**Şekil 8.14.** Katı hal  $Zn_2SnO_4$  tozlarını içeren süspansiyonlardan toplanan örneklerin ortam sıcaklığında zamana bağlı iletkenlik değişimi

Hazırlanan süspansiyonların zamana bağlı olarak pH değerlerinin değişimini incelemek için toplanan örneklerin pH'ları ölçülmüştür. Örneklerin zamana bağlı pH değişimleri Şekil 8.15'te verilmiştir. Farklı pH değerlerinde hazırlanan tüm süspansiyonların zamanla nötr pH değerlerine yani pH 6-7 civarında sabitlendiği görülmektedir.

Literatürde, ZnO partiküllerinin sulu ortamdaki çözünme davranışları incelenirken asidik ya da bazik çözelti pH'ının zaman içerisinde nötr pH seviyesine (~pH 7) değiştiği raporlanmıştır (Chowdhury, 2010). ZnO varlığı çözeltilerde tampon etkisi yaratarak pH'ın nötr bölgeye çekilmesine yol açmaktadır. Bu sonuçlara paralel olarak, çinko stanat tozlarının da başlangıçtaki asidik ya da bazik koşulları tamponlayarak nötr pH'a çektiği gözlenmiştir.

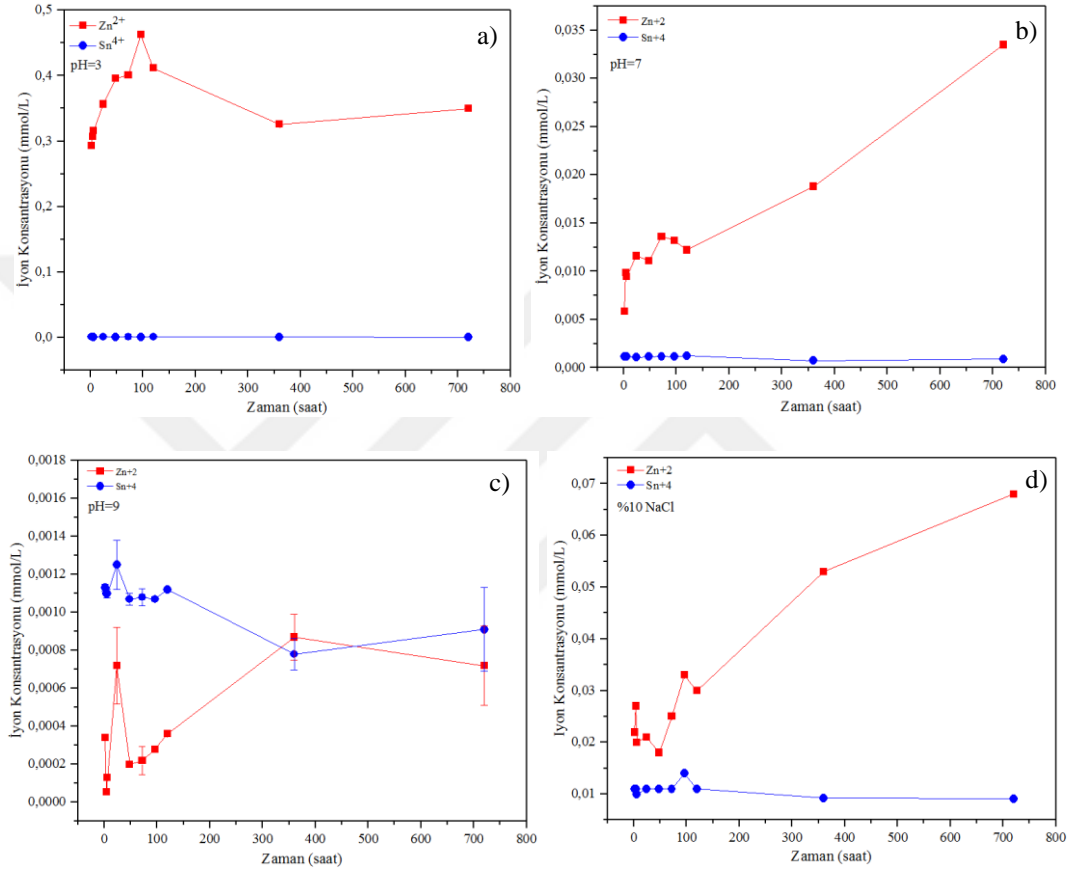


**Şekil 8.15.** Katı hal  $Zn_2SnO_4$  tozlarını içeren süspansiyonlardan toplanan örneklerin zamana bağlı pH değişimi

Katı hal sentezi ile üretilen çinko stanat tozları ve su ile hazırlanan süspansiyonların farklı pH (3, 7 ve 9) değerlerinde ve NaCl çözeltisindeki zamana bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim ICP-OES analizleriyle incelenmiştir. ICP-OES ölçümlerinde öncelikle ölçülmek istenilen elementlerin kalibrasyonu yapılmıştır. Bu nedenle, çinko stanat yapısında yer alan Zn ve Sn elementlerinin her biri için Zn ve Sn standartları kullanılarak farklı ppm derecelerinde standart çözeltiler hazırlanmıştır. Standartların kalibrasyonları yapılarak standart kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Bu kalibrasyon eğrilerine bağlı olarak örneklerin kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir.

Süspansiyonlardan toplanan örneklerin ICP-OES analizlerinin sonucunda, standart sapmaları da eklenerek zamana bağlı iyon konsantrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 8.16'da farklı pH değerlerinde 30 gün boyunca bekletilen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının iyon konsantrasyon-zaman grafikleri verilmiştir. Grafiklerde görüldüğü üzere  $Zn_2SnO_4$  içerisindeki  $Zn^{+2}$  ve  $Sn^{+4}$  iyonlarının çözünürlüğü zamana bağlı değişim göstermiştir. Tüm pH değerlerinde ve NaCl ortamında  $Zn^{+2}$  iyonlarının çözünürlüğü  $Sn^{+4}$  iyonuna göre fazladır. Tüm pH değerleri içerisinde en yüksek çözünürlük değeri pH 3'te  $Zn^{+2}$  iyonlarında görülmüştür. 30 gün sonunda 22,5 mg/L olan  $Zn^{+2}$  iyonlarının çözünme miktarı dikkat çekmektedir. Buna karşın, tüm pH değerlerinde  $Sn^{+4}$  iyonlarının çözünürlüğü 0,2 mg/L civarında ve neredeyse sabit kalmıştır.

NaCl ortamı ve pH 7’de bekletilen  $Zn_2SnO_4$ ’ün çözünürlüğü kıyaslandığı zaman, NaCl varlığının  $Zn^{+2}$  iyon çözünürlüğünü arttırdığı görülmektedir. Tüm ortam koşullarına bakıldığı zaman, pH 3’te en yüksek  $Zn^{+2}$  çözünürlüğü gözlenmesine rağmen, çözünürlük değerleri mg seviyesindedir ve çinko stanat tozları kimyasal kararlılığını korumuştur.

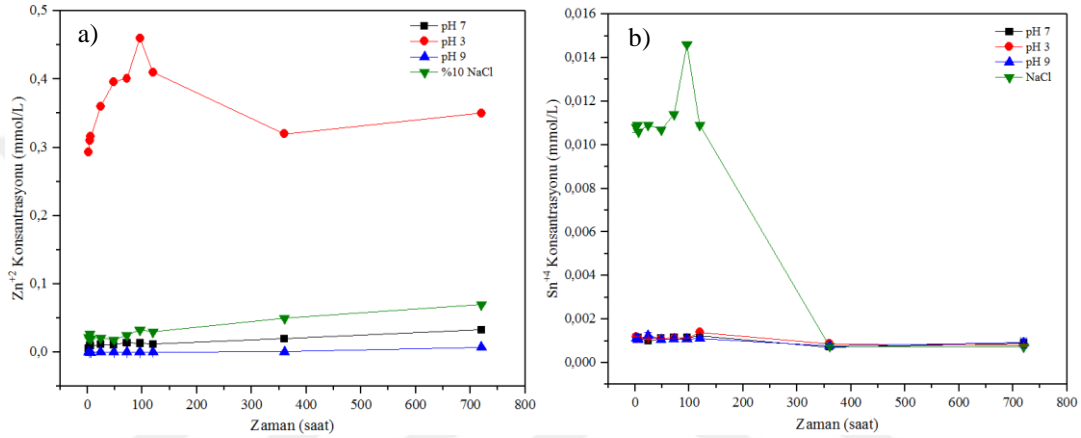


**Şekil 8.16.** a) pH 3, b) pH 7 (Nötr), c) pH 9 ve d) %10 NaCl elektrolit çözeltilerinde bekletilen katı hal  $Zn_2SnO_4$  tozlarının iyon konsantrasyonları

Şekil 8.17’de iyon konsantrasyonu değerleri tüm pH değerlerinde  $Zn^{+2}$  ve  $Sn^{+4}$  iyonları için toplu halde sunulmuştur.  $Zn^{+2}$  konsantrasyonunun pH 7, 9 ve %10 NaCl elektrolit çözeltilerindeki çözünme değerleri 5 mg/L’nin çok altındadır ve zamanla önemli bir değişim sergilememektedir. Buna karşın pH 3 değerinde ise  $Zn^{+2}$  iyon konsantrasyonu tüm zaman dilimleri için yüksektir ve ilk 96 saatte yaklaşık 30 mg/L seviyesine artmış daha sonrasında ise yaklaşık sabit bir değere (~22 mg/L) ulaşmıştır. pH 3’te  $Zn^{+2}$  iyonlarının çözünme değerinin daha yüksek olmasının sebebi, HCl asit çözeltisi ile ortama daha fazla  $H^+$  iyonlarının verilmesi ve neticede daha fazla protonun partikül yüzeyiyle etkileşime girerek dolayısıyla  $Zn^{+2}$  iyonlarının çözünürlüğünü arttırması olarak

açıklanabilir. Bu durumda özellikle “proton promoted” çözünme mekanizmasını baskın hale geldiği sonucuna varılabilir

$\text{Sn}^{+4}$  iyonlarının konsantrasyon değerleri ise NaCl çözeltisi hariç tüm pH değerlerinde oldukça düşüktür ve 0,2 mg/L değerinin altındadır. NaCl çözeltisi içerisinde ise başlangıçta 1,8 mg/L seviyelerine çıkılsa da bekleme süresi arttığında diğerlerinde de olduğu üzere 0,2 mg/L değerinin altına azalmıştır.



Şekil 8.17. Katı hal  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  tozunun pH'a bağlı olarak a)  $\text{Zn}^{+2}$  ve b)  $\text{Sn}^{+4}$  iyon konsantrasyonu

Yüzey özellikleri iki ana parametreden etkilenir; asitlik ve bazlık. Oksit malzemelerin sulu ortamlardaki çözünme davranışları yüksek oranda çözeltilerin pH değerlerine bağlıdır ve tipik olarak tozların izoelektrik noktasının (IEP) altındaki ya da üstündeki pH değerlerinde çözünürlük artış gösterir (Akdemir 2011). Yüzey atomları iç kısımdaki atomlardan farklı olarak tamamlanmamış bağlara sahiptir ve bu bağların tamamlanabilmesi için yüzey hidrate olur. Yüzeydeki oksijen sitelerine  $\text{H}^+$  iyonlarının absorblanmasıyla  $\text{OH}^-$  grupları oluşur. Yüzeyde  $\text{OH}^-$  gruplarının varlığı metal-oksijen bağlarının zayıflamasına ve yapıdaki katyonların daha hızlı ayrılmasına yol açar (Akdemir 2011).  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  tozlarının sulu ortamlardaki çözünme mekanizması da bu etkileşim mekanizmasına dayandırılabilir. Bazik ortamda iyon çözünmesinin sınırlı olması ve özellikle asidik ortamda daha baskın olmasından dolayı çinko stanat tozlarının “proton promoted çözünme” mekanizması ile çözüldüğü sonucuna varılabilir. pH 3 ortamında yapı içerisindeki +2 yüklü Zn iyonları daha fazla çözünmektedir. Bu pH değerinde HCl’ den gelen  $\text{H}^+$  iyonlarının bulunması, “proton promoted” çözünme mekanizması neticesinde yüzeydeki Zn-O bağlarını zayıflatarak  $\text{Zn}^{+2}$  iyonlarının

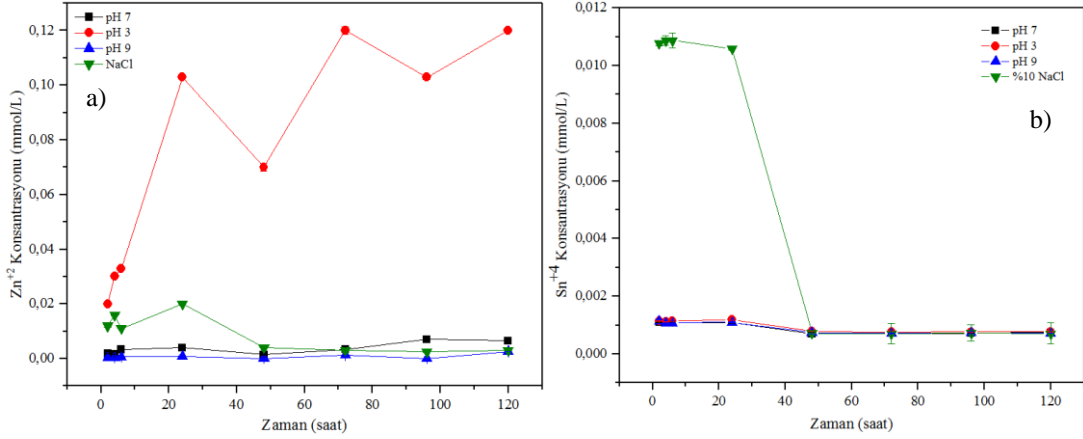


çözünmesini hızlandırmaktadır. Buna karşın, Sn iyonunun daha düşük çözünürlüğe sahip olması iyon yükünün büyüklüğü ile ilişkilendirilebilir. Sn iyonunun +4 olarak sahip olduğu daha yüksek iyon yükünden dolayı yüzeydeki oksijen atomlarına daha kuvvetli bağlandığı ve bu nedenle yüzeye bağlanan  $H^+$  iyonlarından ve yüzeyde oluşan  $OH^-$  gruplarından etkilenmediği söylenebilir.

Ortamda NaCl iyonlarının varlığı iyonik mukavemeti (ionic strength) artırıcı etki yaratmaktadır. Ortamdaki iyonik mukavemetin değişimi  $Zn^{+2}$  ve  $Sn^{+4}$  iyonlarının çözünmesini etkilenmektedir.  $Cl^-$  iyonlarının varlığı, nötr pH ile kıyaslandığında Zn iyonu üzerinde etkisi azdır (Şekil 8.16). Elektrolit varlığı sulu ortamda iyonik mukavemeti artırarak partiküllerin yüzey potansiyellerinin etkilenmesine ve partiküllerin aglomerasyonuna yol açar (Peng 2017). Peng 2017 ve Sakallıoğlu çalışmalarında, ZnO nanopartiküllerinden  $Zn^{+2}$  iyonunun çözünmesinin ortamdaki elektrolitlerin varlığından ve iyonik mukavemetten etkilendiğini (çalışmada iyonik mukavemeti modifiye etmek üzere NaCl kullanılmıştır), yüksek iyonik mukavemette aglomerasyon eğiliminin artarak çözünmenin yavaşladığını rapor etmişlerdir. Ancak çalışmamızda, literatürden farklı olarak NaCl varlığında, nötr pH ile kıyaslandığında  $Zn^{+2}$  iyonunun çözünmesinin çok az etkilendiği gözlenmiştir.

#### **8.2.1.1. Katı hal $Zn_2SnO_4$ peletlerinin kimyasal kararlılığı**

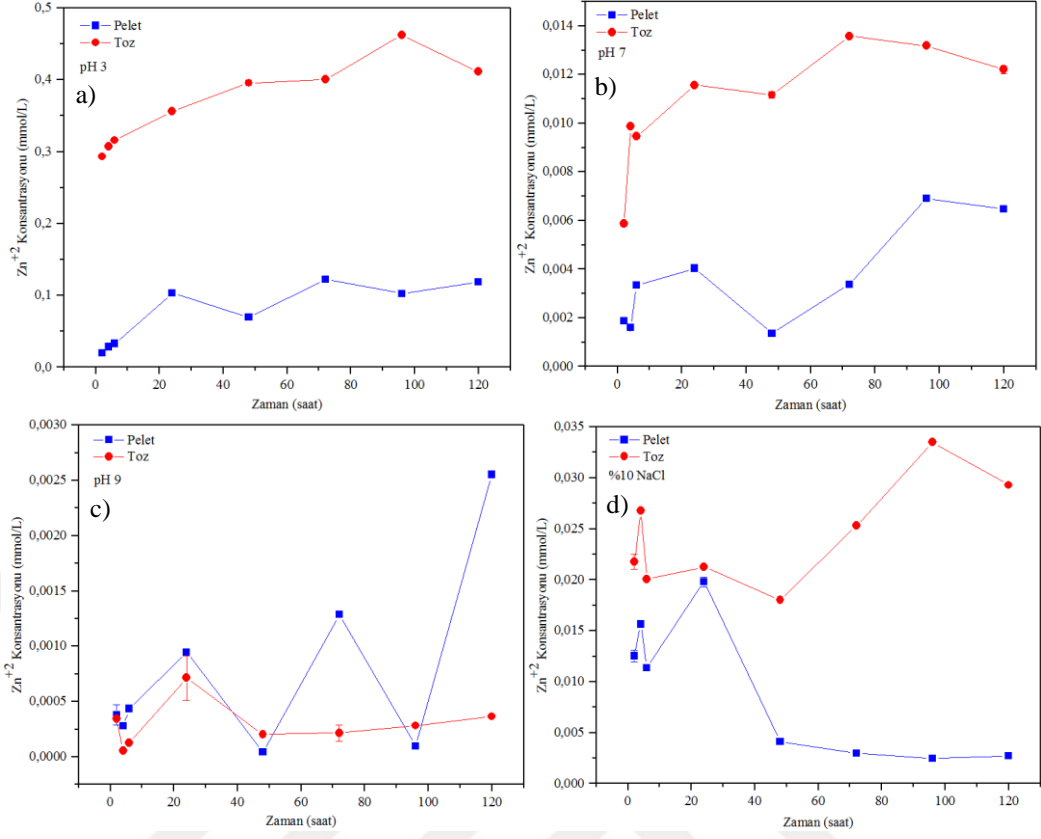
Kimyasal kararlılık çalışmalarında malzeme formunun da etkisini ortaya çıkartmak amacıyla çinko stanat peletlerinin de kimyasal kararlılığı incelenmiştir. Sentezlenen tozlar pelet haline getirilerek  $1200^{\circ}C$ 'de 4 saat süreyle sinterlenerek yoğun malzeme elde edilmiştir. Sinterlenen peletler pH 3, pH 7, pH 9 ve NaCl çözeltilerinde bekletilerek üzerindeki sıvılardan örnekler alınarak ICP-OES ile iyon konsantrasyonu analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.18'de sunulmuştur.



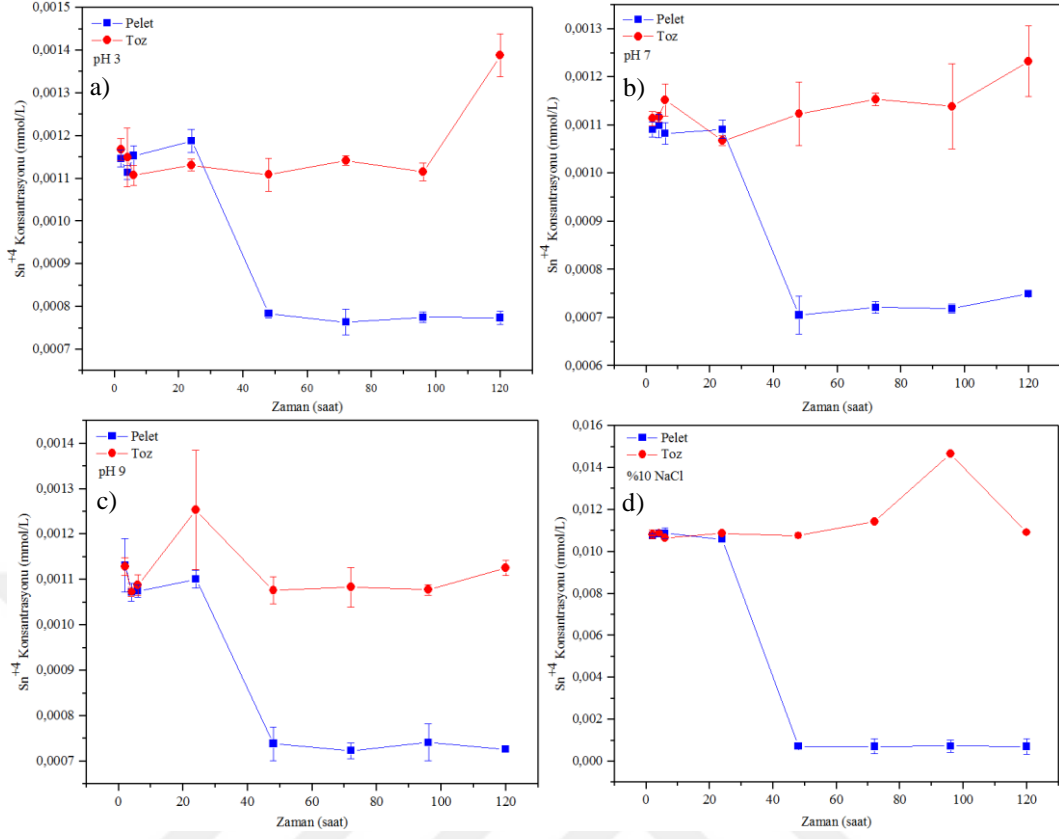
**Şekil 8.18.**  $Zn_2SnO_4$  peletlerinin a)  $Zn^{+2}$  ve b)  $Sn^{+4}$  iyonları için ortam sıcaklığında pH 3, pH 7, pH 9 ve %10 NaCl elektrolit çözeltilerindeki iyon konsantrasyonları

Şekil 8.18'e göre sinterlenmiş çinko stanat peletleri, toz formuna göre daha düşük çözünürlük değerleri göstermekle beraber, çözünürlük davranışları benzerdir. Toz malzemeye benzer şekilde peletin pH 3'teki  $Zn^{+2}$  iyon çözünürlüğü de artış göstermiştir. pH 7 ve 9'daki çözünürlük değerleri her iki iyon için de çok düşük miktarda ve yaklaşık olarak sabit kalmaktadır. NaCl ortamı  $Sn^{+4}$  iyonlarının çözünürlüğünü arttırmış olmasıyla beraber, 24. Saatin sonrasında çözünürlük tekrar düşmüştür. Bu sonuçlara göre tüm pH değerlerinde toz ve pelet haldeki  $Zn_2SnO_4$  için  $Sn^{+4}$  iyonlarının kararlılığının  $Zn^{+2}$  iyonlarına göre daha yüksek olduğu söylenebilir.

Şekil 8.19 ve 8.20'de tüm pH değerlerinde bekletilen  $Zn_2SnO_4$  tozu ile sinterlenmiş peletlerin  $Zn^{+2}$  ve  $Sn^{+4}$  iyon konsantrasyon grafikleri verilmiştir. Bu grafiklere bakıldığında, tüm pH koşullarında  $Zn_2SnO_4$  tozlarının pelet haline göre daha yüksek çözünmeye sahip olduğu görülmektedir. Başka bir deyişle, çinko stanat tozları sinterlenerek yoğun yapıya dönüştürüldüğünde tüm pH değerlerinde toz formuna göre daha fazla kararlılık sergilemektedir.

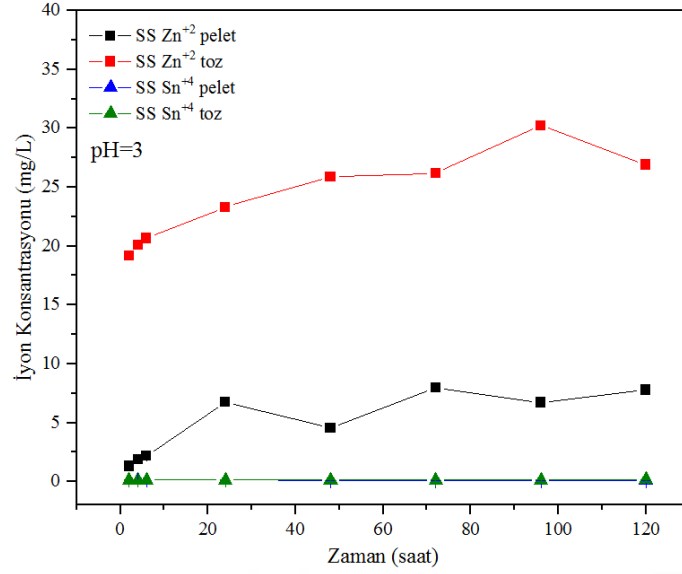


**Şekil 8.19.**  $Zn_2SnO_4$  toz ve peletlerinin pH'a bağlı olarak a) pH 3, b) pH 7, c) pH 9 ve d) %10 NaCl elektrolit çözeltilerindeki  $Zn^{+2}$  iyon konsantrasyonu



**Şekil 8.20.**  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  toz ve peletlerinin pH'a bağlı olarak a) pH 3, b) pH 7, c) pH 9 ve d) %10 NaCl elektrolit çözeltilerindeki  $\text{Sn}^{+4}$  iyon konsantrasyonu

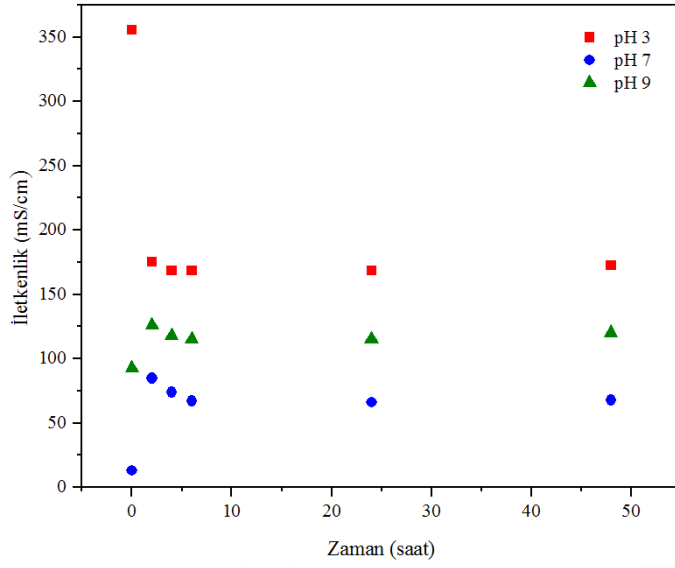
Şekil 8.21'de görüldüğü üzere katı form ya da toz formda da olsa çinko stanat yapısı içinde bulunan  $\text{Zn}^{+2}$  iyonları  $\text{Sn}^{+4}$  iyonlarından daha fazla çözünürlük göstermektedir.  $\text{Zn}^{+2}$  iyonlarının daha yüksek çözünme oranı, spinel yapısındaki  $\text{Zn}^{+2}$  iyonlarının düşük kation alan kuvvetine sahip olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 8.21. Katı hal sentez tozlarının ve katı malzemenin pH 3'teki iyon konsantrasyonları

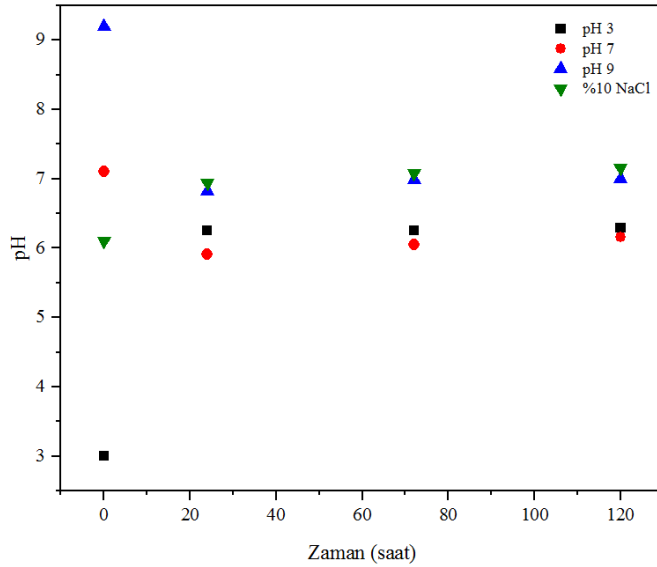
### 8.2.2. Hidrotermal Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının kimyasal kararlılığı

Hidrotermal yöntem ile 220°C'de 24 saat otojen basınçta sentezlenen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının farklı sulu ortamlardaki kimyasal kararlılığını belirlemek için pH 3, pH 7, pH 9 ve %10 NaCl elektrolit çözeltileri ile süspansiyonlar oluşturulmuştur. Bu süspansiyonlardan toplanan örneklerin ICP-OES analizi yapılarak konsantrasyon-zaman grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 8.22'de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının sulu ortamda pH ve zamana bağlı olarak gösterdiği iletkenlik değişimi verilmiştir. Hidrotermal Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının elektriksel iletkenliğinin tüm pH değerlerinde ilk bir hafta boyunca azaldığı ve sonrasında sabit kalarak başlangıç değerini koruduğu görülmektedir.



**Şekil 8.22.** Hidrotermal  $Zn_2SnO_4$  tozlarını içeren süspansiyonların zamana bağlı iletkenlik değişimi

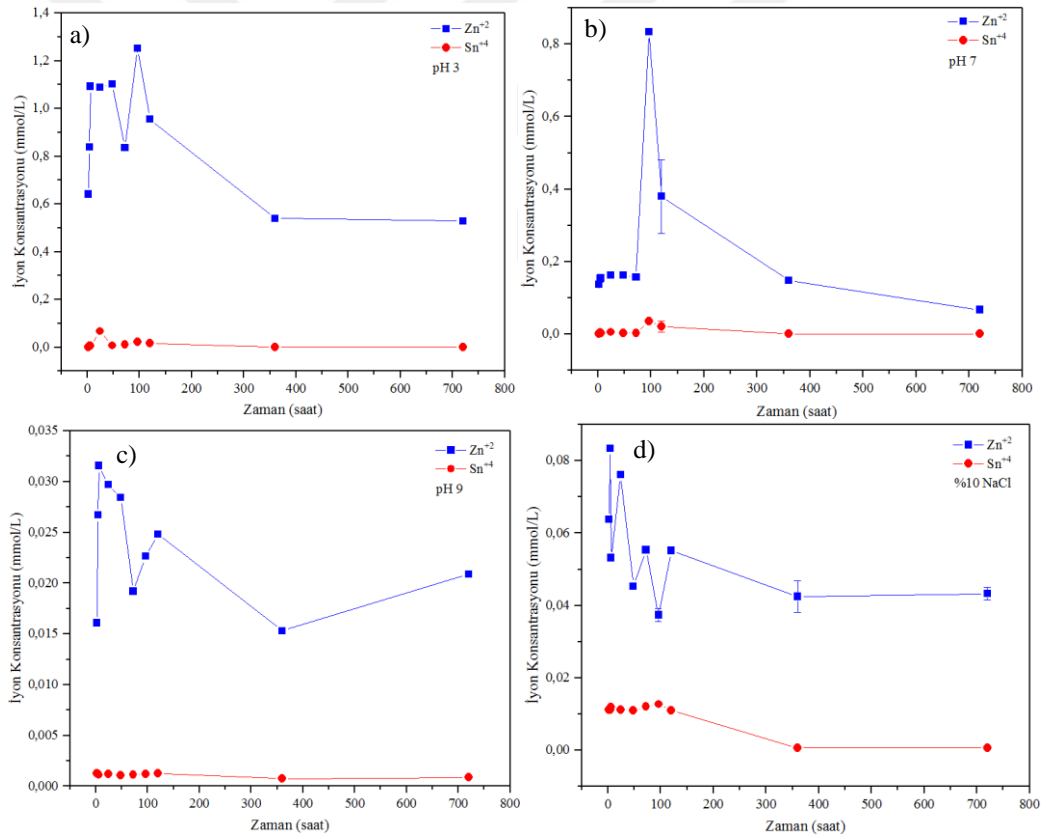
Hazırlanan süspansiyonların pH değerlerinin zamana bağlı olarak değişimini incelemek için toplanan örneklerin pH değerleri ölçülmüştür. Süspansiyonların zamana bağlı pH değişimi Şekil 8.23'te verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında katı hal  $Zn_2SnO_4$  tozlarına benzer şekilde süspansiyonların tüm pH değerlerinin zamanla nötr değere yani pH 6-7'ye ulaştığı görülmektedir.



**Şekil 8.23.** Hidrotermal  $Zn_2SnO_4$  tozlarını içeren süspansiyonların zamana bağlı pH değişimi

Şekil 8.24'te sulu ortamda bekletilen çinko stanat tozlarının zamana bağlı iyon konsantrasyonu değişim grafikleri sunulmuştur. Grafikler incelendiğinde tüm pH

değerlerinde  $Zn^{+2}$  iyon çözünürlüğü  $Sn^{+4}$  iyonuna göre daha yüksektir. Katı hal  $Zn_2SnO_4$  tozlarına göre hidrotermal yöntemle sentezlenen çinko stanat tozlarının pH'a bağlı iyon çözünürlüğü daha yüksektir. pH 3'teki  $Zn^{+2}$  iyonlarının çözünürlük değeri dikkat çekmektedir. 5. Gün 80 mg/L değerlerine ulaşan  $Zn^{+2}$  iyonlarının çözünürlüğü 30 gün sonunda 35 mg/L'dir. pH 7'deki çözünürlük ilk 5 günde artış göstererek 55 mg/L değerlerine ulaşırken, 30 gün sonunda 5 mg/L'ye düşmüştür. pH 9 ve %10 NaCl elektrolit çözeltilerinde ise  $Zn_2SnO_4$  tozlarının çözünme miktarları pH 3 ve 7'ye göre göreceli olarak daha düşüktür. pH 9 ve %10 NaCl elektrolit çözeltilerinde iyon konsantrasyon değerleri birbirine yakın olup 5 mg/L' nin altındadır.  $Sn^{+4}$  iyon konsantrasyonları %10 NaCl ortamında ilk zamanlarda değişim göstermekle birlikte 30. gün sonunda tüm pH değerlerinde 2 mg/L'nin altındadır.

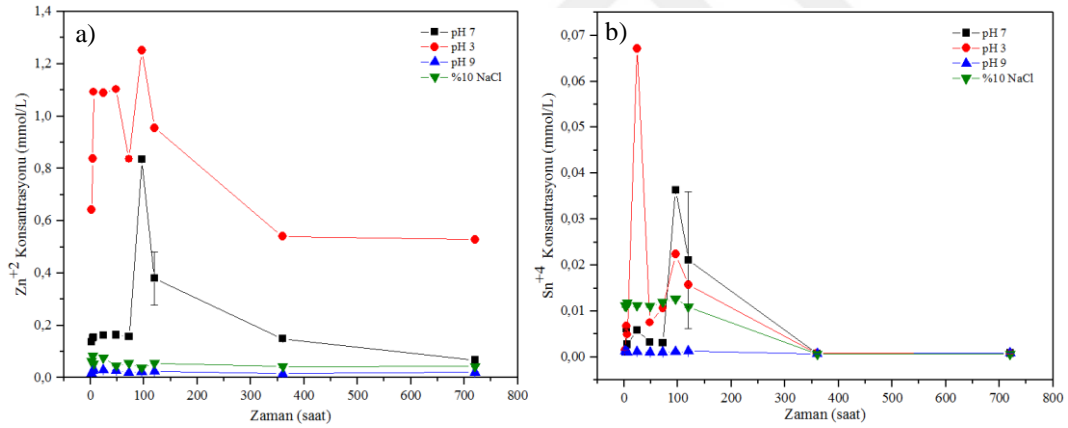


**Şekil 8.24.** a) pH 3, b) pH 7, c) pH 9 ve d) %10 NaCl elektrolit çözeltilerinde bekletilen hidrotermal  $Zn_2SnO_4$  tozlarının iyon konsantrasyonları

Şekil 8.24 incelendiğinde, iyon konsantrasyonlarının tüm pH değerleri için zamanla azaldığı görülmektedir. ZnO nanopartikülleri sulu ortamda bekletildiğinde,  $Zn^{+2}$  iyonunun çözünmesinin zamanla azaldığı tespit edilmiştir (Bian 2011; Sakallıoğlu 2016;

Peng 2017). Bu durum, nano boyutlu partiküllerin, ortamda iyonik mukavemetin artmasıyla partiküllerin aglomera olarak yüzey alanında azalma eğilimi göstermesiyle açıklanmıştır. Bu çalışmada özellikle hidrotermal yöntemle sentezlenen tozlarda gözlenen bu durum, hidrotermal  $Zn_2SnO_4$  tozlarının tane boyutunun (yaklaşık 50 nm) katı hal tozlarına (500 nm) göre daha küçük olmasıyla açıklanabilir. Daha ince tane boyutuna sahip (~50 nm) hidrotermal tozlar zamanla aglomera olarak yüzey alanını azaltır ve neticesinde  $Zn^{2+}$  iyonunun çözünürlüğü azalmaktadır.

Şekil 8.25'te  $Zn_2SnO_4$  tozlarını içeren süspansiyonların farklı pH'lardaki  $Zn^{2+}$  ve  $Sn^{+4}$  iyon konsantrasyonları toplu olarak tekrar sunulmuştur. pH ve bekleme süresi arttıkça Zn ve Sn iyon konsantrasyonlarının azaldığı açıkça görülmektedir. Grafiklere göre tüm sulu çözeltilerde  $Sn^{+4}$  iyon konsantrasyonu  $Zn^{2+}$ 'ye göre daha düşüktür. Bu nedenle, katı hal sentezi ile üretilen tozlarda elde edilen sonuçlara paralel olarak  $Sn^{+4}$  iyonlarının hidrotermal yöntemle sentezlenen çinko stanat yapısında da daha kararlı olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 8.25. Hidrotermal  $Zn_2SnO_4$  tozunun pH'a bağlı olarak a)  $Zn^{2+}$  ve b)  $Sn^{+4}$  iyon konsantrasyonu

Feng (1988) tarafından iyonik alan kuvveti ( $Z/r^2$ ) oranı ve cam tozlarının korozyon oranı ile ilişkili bir korelasyon kurulmuştur. Burada Z iyonun valansıdır ve r, koordinasyon sayısına göre iyonik yarıçaptır. Yapılan çalışmalara göre, cam ağındaki daha yüksek alan kuvvetine sahip katyonlar agresif ortamda daha dayanıklı (pozitif  $\Delta G_{hyd}$ ), bunun tersine daha az alan kuvvetine sahip katyonlar ise korozyon eğilimindedir (negatif  $\Delta G_{hyd}$ ). Yapılan son çalışmada,  $ABO_3$  formunda perovskit sistemi için KN, NN ve KNN oksitlerinin çözünmesi, Özmen (2017) tarafından katyonların iyonik alan dayanımı ( $Z/r^2$ ) oranı ile de değerlendirilmiştir. Çalışmada, KNN oksitlerden salınan



katyon konsantrasyonlarının,  $K^+ < Na^+ < Nb^{+5}$  iyonik alan kuvveti sırasına paralel olduğunu belirtmiştir. Bizim sistemimizde ise çinko stanat kübik spinel formda  $A(II)_2B(IV)O_4$  formunda üç bileşenli bir oksitidir (Jeyadheepan ve Sanjeeviraja 2014). Bu yapıda, tetrahedral boşluklar Zn atomları tarafından doldurulur ve oktahedral boşluklar, ters spinel yapısını doğrulayan eşit sayıda Zn ve Sn atomları tarafından rastgele doldurulur (Jeyadheepan ve Sanjeeviraja 2014). Bu bilgiye göre, çinko stanat spinel sistemi için katyon alan kuvveti değerleri hesaplanarak Çizelge 8.1’de listelenmiştir.

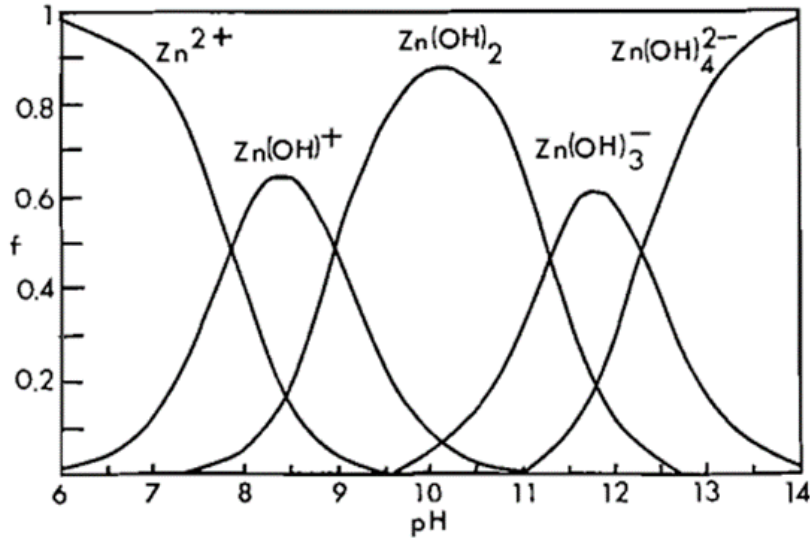
**Çizelge 8.1.** Ters kübik spinel sisteme sahip  $Zn_2SnO_4$  için katyon alan kuvveti değerleri

Katyon	İyonik Çap (nm) <sup>(Richerson)</sup>	Katyon Alan Kuvveti (nm <sup>2</sup> )
Zn <sup>+2</sup>	0,60 <sup>a</sup>	556
Sn <sup>+4</sup>	0,69 <sup>b</sup>	840

Metal-kompleks ligantlarının bulunmadığı sulu çözeltilerde metal oksitlerin çözünürlüğü genel olarak aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir (Bian 2011; Han 2010):

$$\sum Me_T = [Me^{2+}] + \sum_{i=1}^n [Me(OH)_i^{z-i}] \quad (8.1)$$

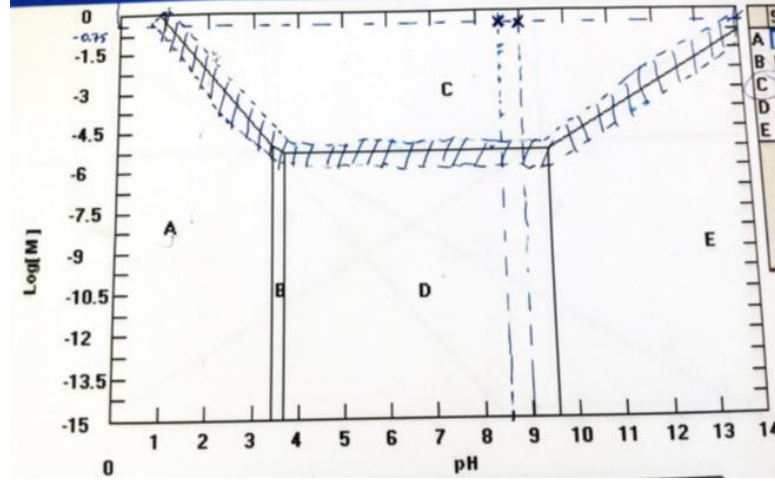
Burada  $Me^{2+}$  metal katyonunu,  $z$  metal katyonunun valans değerini ve  $Me(OH)_i^{z-i}$  ise hidroksit komplekslerini simgelemektedir. Çok asidik çözeltilerde özellikle pH 6’nın altında, ZnO’nun çözünmesi direk olarak yüzeydeki Zn-O bağlarına  $H^+$  iyonunun saldırılarıyla gerçekleşmekte ve neticede çözünür iyonik form olan  $Zn(OH)^+$ ’ın oluşmaktadır (Şekil 8.26). Eğer pH arttırılırsa ve çözelti neredeyse nötr olursa, ortamdaki  $H^+$  iyonu daha nadir olacağı için proton saldırılarının sıklığı da azalır ve buna bağlı olarak çözünürlük azalır. ZnO bazik koşullarda  $OH^-$  ile birlikte kompleks hidroksiller oluşturarak çözünebilir. Eğer çözelti pH’ı 9’dan daha büyük olursa, ZnO in çözünürlüğü  $Zn(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_3^-$ , ve  $Zn(OH)_4^{2-}$  gibi hidroksil komplekslerinin oluşumuyla ilişkilendirilmektedir. Özellikle, pH 9- 11 arasında, sulu ortamda  $Zn(OH)_2$  fazı çökeler ve bu pH aralığında en düşük ZnO çözünürlüğü görülür.  $Zn(OH)_2$  fazı zayıf alkali çözeltide düşük çözünürlüğe sahiptir ve pH 11’in üzerinde çözünür hale gelir (Bian 2011; Han 2010).



**Şekil 8.26.** Sulu ortamda 25°C'de pH a bağlı olarak  $Zn^{2+}$  ve çinko hidroksitlerine ait diyagram (Heakal ve ark., 2018)

Literatür ışığında, wurstit yapıya sahip ZnO tozlarının çözünme davranışından yola çıkılarak, spinel yapıya sahip çinko stanatın çözünmesiyle serbest hale geçen  $Zn^{2+}$  iyonların da benzer davranış sergilediği, Şekil 8.25'te görüldüğü üzere düşük pH değerlerinde çözünür  $Zn^{2+}$  ve  $Zn(OH)^+$  formlarının oluşması nedeniyle Zn iyon çözünürlüğün arttığı, pH arttıkça ise (7-9) çözünmez  $Zn(OH)_2$  formlarının oluşmasına bağlı olarak çözünürlüğün azaldığı sonucuna varılabilir.

Sulu ortamda  $Sn^{4+}$  bileşiklerinin çözünürlüğü daha önceki çalışmalarda araştırılmıştır. Şekil 8.27'de yer alan  $SnO_2$  için pH-çözünürlük diyagramına göre C bölgesi  $SnO_2$ , D bölgesi  $Sn(OH)_4$ , A, B ve E bölgeleri ise sırasıyla  $Sn^{4+}$ ,  $Sn(OH)_4^{3+}$  ve  $Sn(OH)_4^+$  iyonlarının kararlı oldukları bölgelerdir.  $SnO_2$  ya da  $Sn(OH)_4$  fazının çöktüğü pH aralığı 4.0-10.0'dur ve bu  $Sn(OH)_4$  fazının çözünürlüğü oldukça düşüktür ( $K_{sp} 1 \times 10^{-57}$ ).  $pH > 10.0$  olduğu bölgede artık kararlı  $Sn(OH)_4^+$  iyonları yer almaktadır.

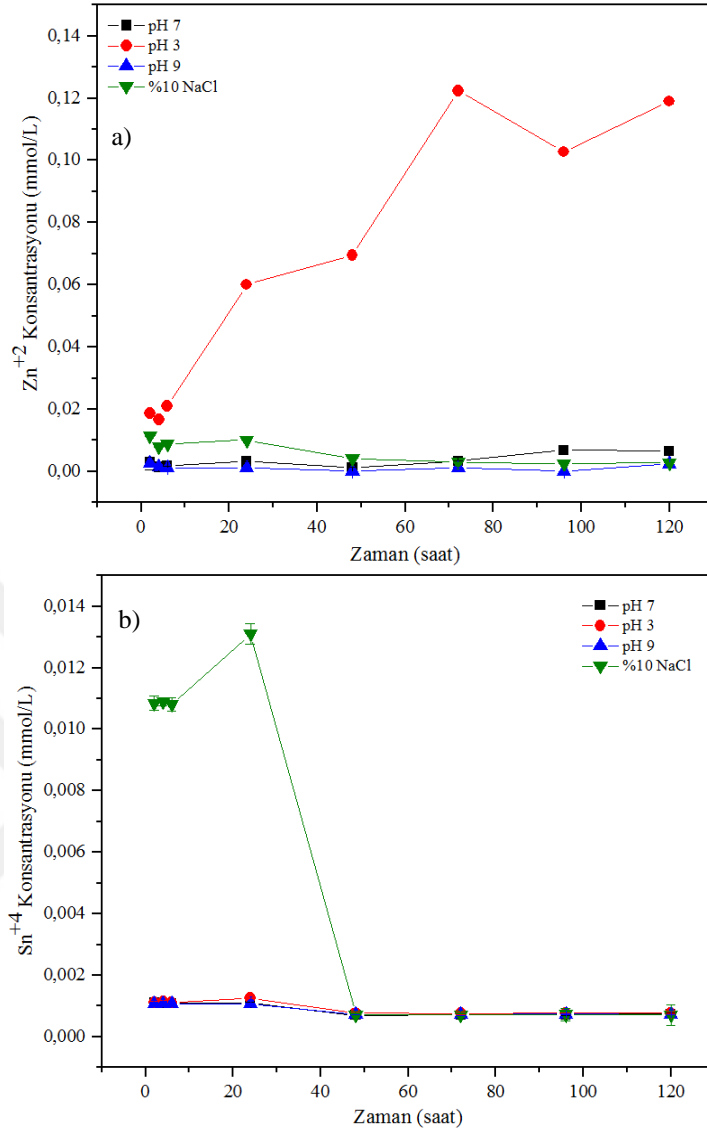


Şekil 8.27.  $\text{SnO}_2$ 'nin pH-çözünürlük diyagramı (Tunçolu, 2014)

Kasiderit formundaki  $\text{SnO}_2$ , sulu ortamda pH 2-8 aralığında çok düşük oranda çözünür ve çözünme davranışı pH tan bağımsızdır. Kristalin ve amorf  $\text{SnO}_2$ 'nin sulu  $\text{Na}^+$ - $\text{H}^+$ - $\text{OH}^-$ - $\text{Cl}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  ortamında zamana (7-49 gün) ve pH ya (1.3-8) bağlı olarak çözünürlüğü araştırılmıştır. Kalay konsantrasyonunun orta pH aralığında (1.3-8) neredeyse sabit kaldığı, 7 gün içerisinde Sn iyon konsantrasyonunun steady-state durumuna ulaştığı zamanla değişmediği tespit edilmiştir (Rai 2016). Literatürde yer alan kasiderit formundaki  $\text{SnO}_2$  den çözünen  $\text{Sn}^{+4}$  iyonunun çözünürlük davranışına benzer olarak, bu çalışmada da Şekil 8.24'te görüldüğü üzere spinel formundaki  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  yapısından Sn iyonunun çözünmesi pH dan bağımsızdır ve zamanla sabit değere ( $\sim 0,2$  mg/L) ulaşmaktadır.

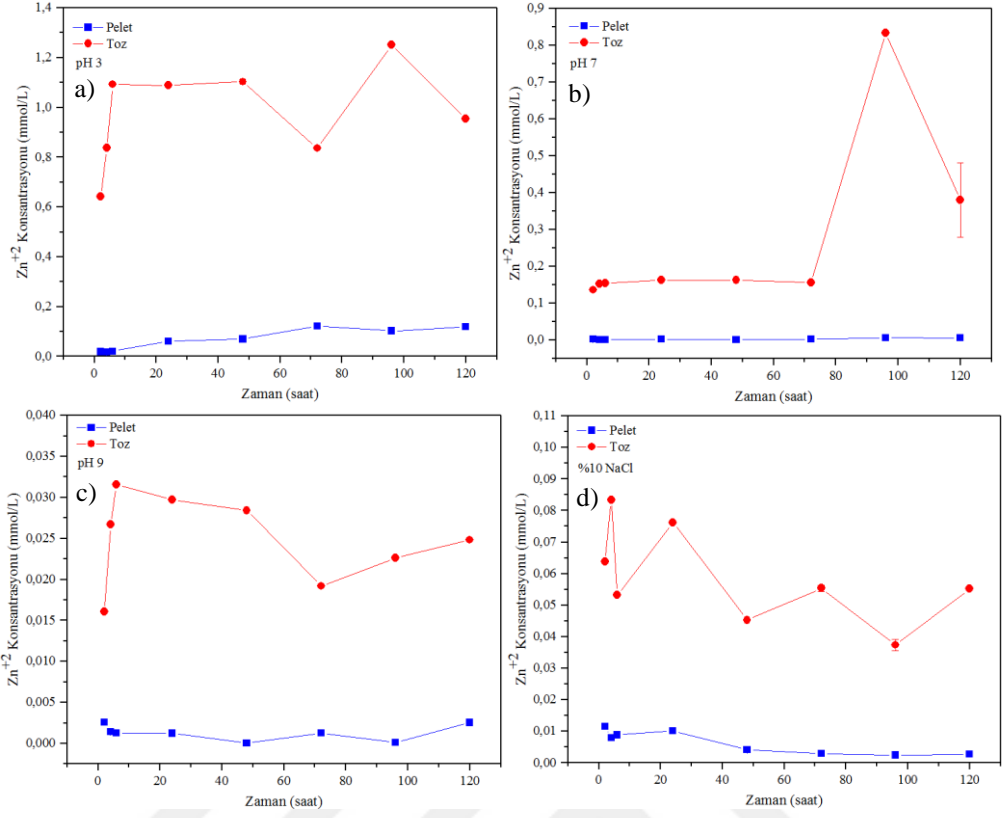
#### 8.2.2.1. Hidrotermal $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ peletlerinin kimyasal kararlılığı

Hidrotermal yöntemle sentezlenen tozlarla üretilen ve  $1200^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen peletleri içeren pH 3, pH 7, pH 9 ve %10 NaCl elektrolit çözeltileri ICP-OES ile incelenmiştir. Şekil 8.28'de  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  peletlerinin su içerisinde bekletilmesinin ardından sudan alınan örneklere yapılan ICP-OES sonuçları yer almaktadır. Diğer sonuçlara paralel olarak  $\text{Zn}^{+2}$  konsantrasyonunun pH 3'te daha yüksek olduğunu görülmektedir ve maksimum 8 mg/L seviyesine ulaşmaktadır.  $\text{Sn}^{+4}$  iyon konsantrasyonu ise oldukça düşük olup 0,1 mg/L seviyesindedir.

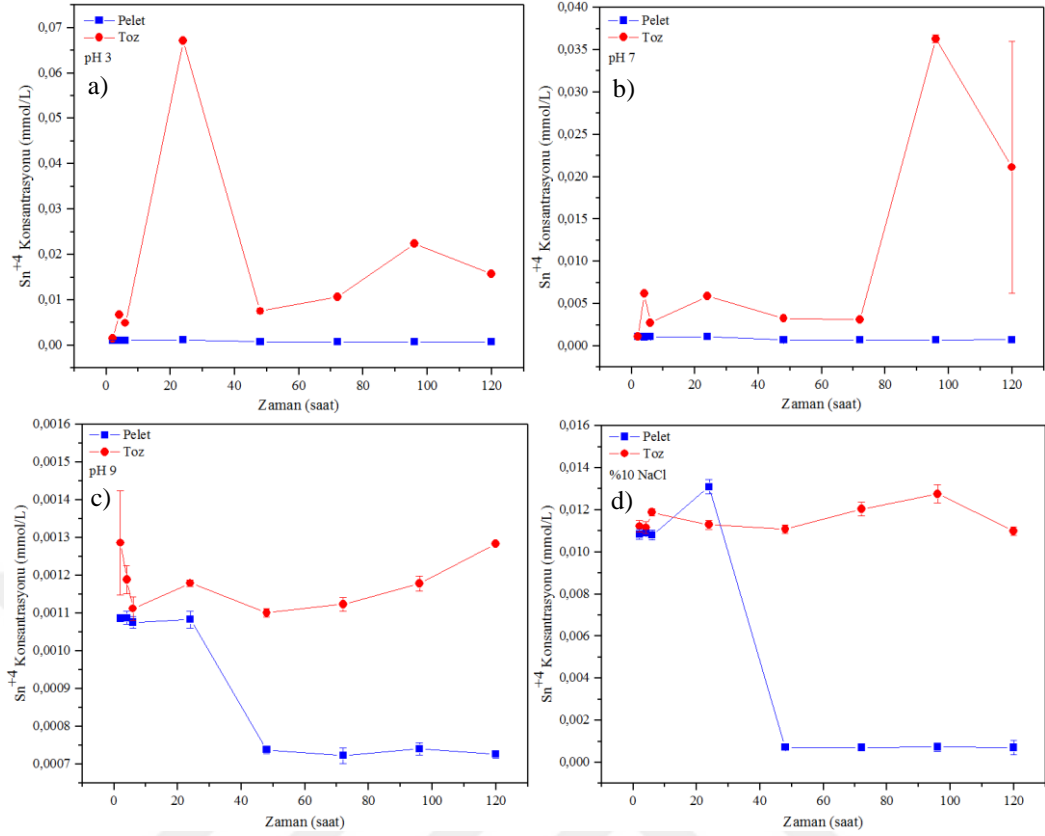


**Şekil 8.28.** pH 3, pH 7, pH 9 ve %10 NaCl elektrolit çözeltilerinde bekletilen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> peletlerinin a) Zn<sup>+2</sup> b) Sn<sup>+4</sup> iyon konsantrasyonları

Toz formundaki ve sinterlenmiş pelet formundaki hidrotermal çinko stanatın çözünürlük davranışını kıyaslamak üzere, Zn ve Sn iyonlarının çözünürlük değerleri karşılaştırmalı olarak sırasıyla Şekil 8.29 ve 8.30'da sunulmuştur. Tüm çözeltilerde peletlerin Zn<sup>+2</sup> ve Sn<sup>+4</sup> konsantrasyonları tozlara göre daha düşüktür. Bu durum sinterlenmiş hidrotermal Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>'ün kimyasal olarak daha kararlı olduğunu açıkça göstermektedir.



**Şekil 8.29.**  $Zn_2SnO_4$  toz ve peletlerinin pH'a bağlı olarak a) pH 3, b) pH 7, c) pH 9 ve d) %10 NaCl elektrolit çözeltilerindeki  $Zn^{+2}$  iyon konsantrasyonu



**Şekil 8.30.**  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  toz ve peletlerinin pH'a bağlı olarak a) pH 3, b) pH 7, c) pH 9 ve d) %10 NaCl elektrolit çözeltilerindeki  $\text{Sn}^{+4}$  iyon konsantrasyonu

### 8.2.3. Toz yüzey alanının etkisinin belirlenmesi

Elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, hidrotermal çinko stantat tozlarının tüm pH değerlerinde zamana bağlı olarak çözünürlüğü, katı hal sentez tozlarına göre daha fazladır. Bu durum hidrotermal sentez tozlarının tane boyutunun daha ince olması başka bir deyişle yüzey alanının daha yüksek olmasıyla açıklanabilir. Çözünme hızı Noyes-Whitney eşitliğine (Eşitlik 8.2) göre partikül yüzey alanına (A) bağlı olarak değişir ve çözünürlük Ostwald-Freundlich eşitliğine (Eşitlik 8.3) göre partikül tane boyutuna bağlıdır (Bian 2011).

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D \times A (C_s - C)}{h} \quad (\text{Noyes - Whitney equation}) \quad (8.2)$$

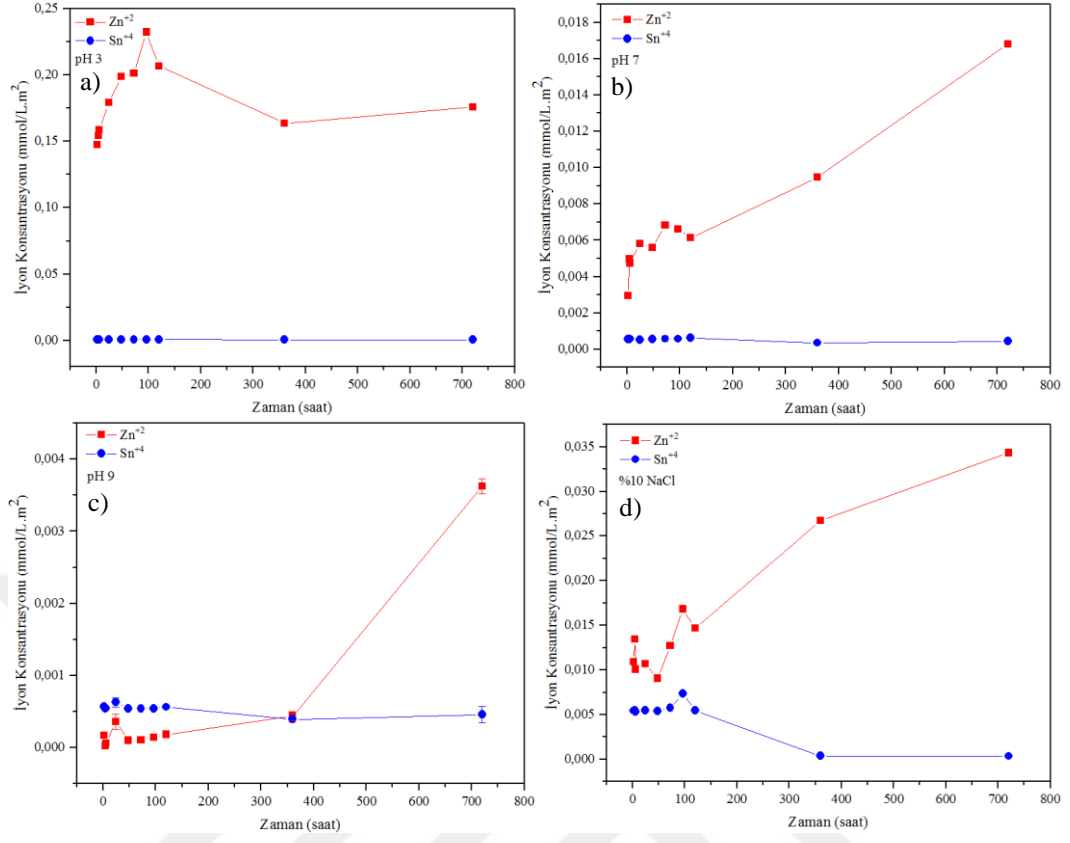
Burada, çözünen katının D difüzyon katsayısı, A çözünen katının yüzey alanı, h difüzyon tabakasının kalınlığı, Cs difüzyon tabakasında katının doygunluk çözünürlüğü, C sıvıdaki katının çözünürlüğüdür.

$$\log \frac{c_s}{c_\infty} = \frac{2\sigma V}{2.303RT\rho r} \quad (\text{Ostwald} - \text{Freundlich equation}) \quad (8.3)$$

Burada, Cs partikülün çözünürlüğü, C $\infty$  bulk malzemenin çözünürlüğü, V, molar hacim,  $\sigma$  yüzey serbest enerjisi, r partikül yarı çapı, R gaz sabiti ve T sıcaklıktır.

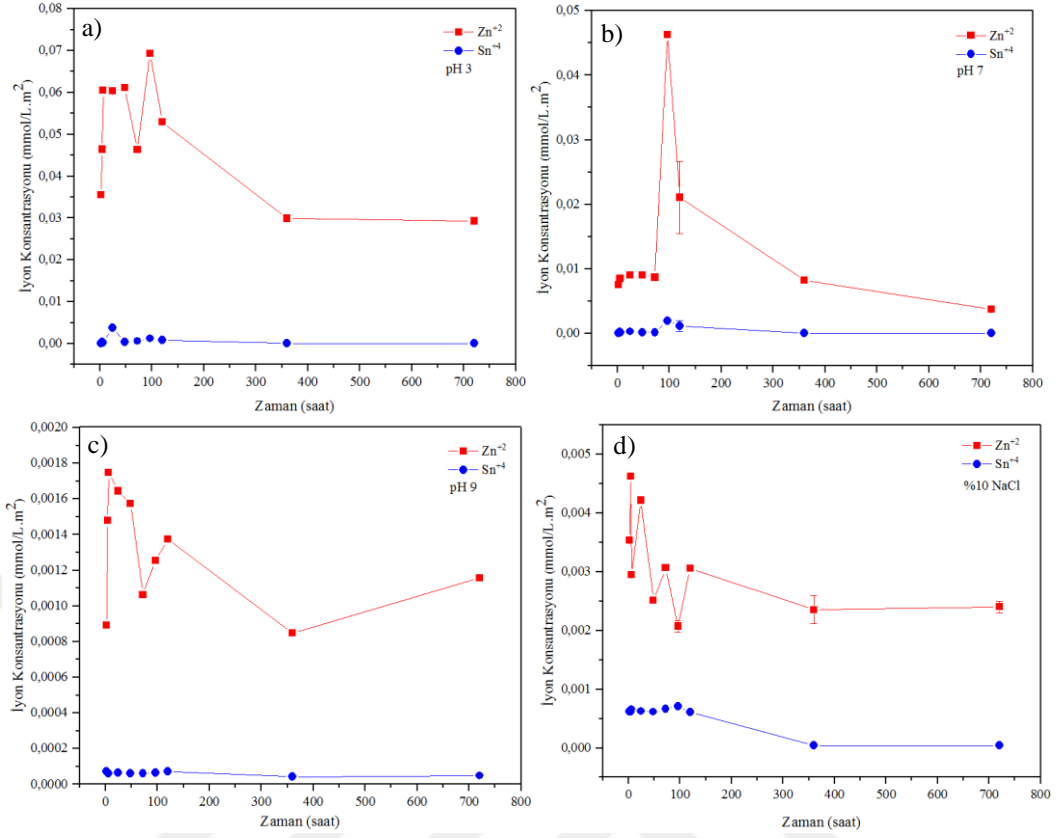
Tozların yüzey alanı arttıkça su içerisindeki etkileşimi de artacak ve doğal olarak daha fazla çözünme gerçekleşecektir. Yüzey alanı azaldıkça ve tane boyutu arttıkça etkileşimin sıklığı ve şiddeti de azalacağı için çözünürlük daha düşük olacaktır. Nitekim toz formuna göre kıyaslandığında pelet formunda sinterlenen çinko stanatın daha düşük olan çözünürlük seviyesi de bunu desteklemektedir.

Farklı tane boyut ve yüzey alanına sahip olan çinko stanat tozlarının sulu ortamda çözünürlüğünü yorumlarken birim yüzey alanındaki çözünürlük miktarının belirlenebilmesine de ihtiyaç duyulmuştur. Elde edilen veriler kullanılarak katı hal ve hidrotermal Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>'ten çözünen iyonların konsantrasyonları birim yüzey alanına bölünerek tekrar grafiklendirilmiştir (Şekil 8.31 ve 8.32). Şekil 8.31'de katı hal yöntemiyle sentezlenen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının, BET analizi ile 1.999 m<sup>2</sup>/gr olarak hesaplanan birim yüzey alanı kullanılarak, birim yüzey alanı başına düşen çözünürlük değerleri hesaplanmıştır. Şekil 8.32'de ise hidrotermal yöntem ile sentezlenen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının, BET analizi ile 18,053 m<sup>2</sup>/gr olarak hesaplanan birim yüzey alanı kullanılarak, birim yüzey alanı başına düşen çözünürlük değerleri hesaplanmıştır.



**Şekil 8.31.** Katı hal  $Zn_2SnO_4$  tozunun birim yüzey alanına karşılık gelen a) pH 3, b) pH 7, c) pH 9 ve d) %10 NaCl elektrolit çözeltilerindeki  $Zn^{+2}$  ve  $Sn^{+4}$  iyon konsantrasyonu





**Şekil 8.32.** Hidrotermal  $Zn_2SnO_4$  tozunun birim yüzey alanına karşılık gelen a) pH 3, b) pH 7, c) pH 9 ve d) %10 NaCl elektrolit çözeltilerindeki  $Zn^{+2}$  ve  $Sn^{+4}$  iyon konsantrasyonu

Katı hal ve hidrotermal sentez tozlarının her ikisinde de birim yüzey alanı başına en yüksek çözünürlük pH 3'te görülmektedir. pH 3'teki Zn iyon konsantrasyonu dikkate alındığında karakteristik özellikleri farklı olan her iki toz için birim yüzey alanındaki çözünürlük değerleri farklıdır. Tozların çözünmesinde tane boyutunun etkisi olduğu açıktır, tane boyutu azaldıkça çözünme artmaktadır. Yüzey alanı daha fazla olan tozların sahip oldukları daha yüksek enerji sebebiyle sulu ortamdaki  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları ile daha fazla etkileşime girmektedir. Tane boyutu daha ince olan hidrotermal sentez tozlarının birim yüzey alanından daha az  $Zn^{2+}$  iyonu çözünmesine rağmen tüm toz yüzeyi daha fazla olduğundan Zn iyonları daha çok noktadan  $H^+$  iyonu saldırısına maruz kalmakta ve toplamda daha fazla Zn iyonu çözünmektedir. Literatürdeki bazı çalışmalarda ZnO nanopartiküllerinin çözünmesinde pH ile birlikte tane boyutunun da oldukça etkili olduğu ve düşük pH değerlerinde “size dependent dissolution” davranışı sergilediği yer almaktadır (Bian 2011). Benzer bir yaklaşımla, çinko stanatın çözünmesinde daha önce tartışıldığı üzere “proton promoted” çözünme mekanizmasının yanı sıra “size dependent dissolution” mekanizmasının da etkili olduğu sonucuna varılabilir.

### 8.3. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Tozlarının BDGH'deki Kimyasal Kararlılığı

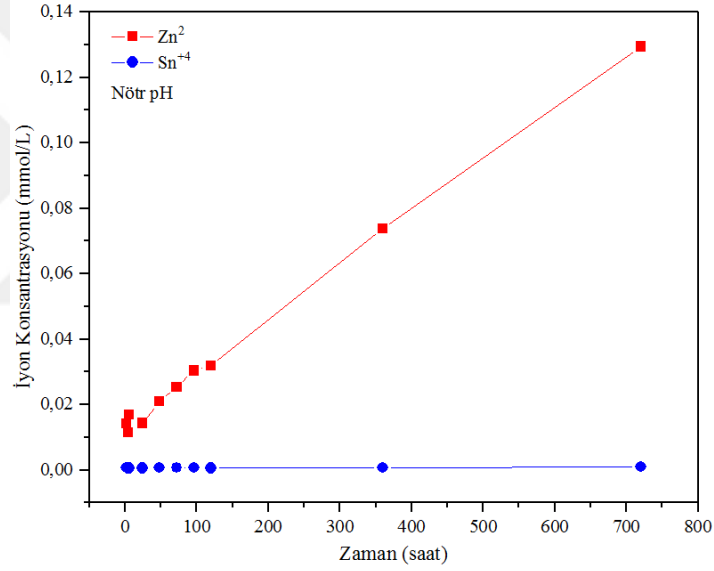
Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> malzemesinin son yıllarda artan popülerliğinden dolayı, pek çok uygulama alanındaki performansı incelenmektedir. Bu uygulama alanları, boyaların ve organik kirliliklerin bozundurulmasında kullanılan fotokatalitik malzemeler, lityum iyon pillerde negatif elektrot malzemesi, gaz sensörleri, transparan ince filmler, boya duyarlı güneş hücreleri gibi çeşitlilik göstermektedir.

Ekonomik gelişmelere paralel olarak enerjiye olan talep her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle, artan enerji ihtiyacına cevap verecek nitelikte alternatif enerji kaynakları geliştirilmesi yönünde yoğun çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Bu kapsamda son zamanlarda yapılan çalışmalar boya duyarlı güneş pilleri (BDGH) üzerine yoğunlaşmaktadır. BDGH, yüksek verimlilikle ve düşük maliyetle güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürme özelliğine sahiptir. Temel bir BDGH beş bileşenden oluşur: transparan iletken oksit (TCO) altlık, nanoyapılı n-tipi yarı iletken, görünür ışığı absorblayan boya, sıvı solvent ya da su bazlı elektrolit ve zıt elektrot (Bella 2015). Güneş ışığına duyarlı boya, geniş bant boşluğuna sahip TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> veya ZnO gibi yarı iletken malzemenin yüzeyine adsorbe olur. Boya gün ışığını absorbe ettiği zaman uyarılan elektronlar yarı iletken malzemenin iletkenlik bandına transfer olur, böylece elektronlar elektrotlardan birine taşınır. Genellikle iyot/tri iodin redox çifti (I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>) içeren elektrolit çözeltisi, boyayı nötral durumuna geri uyarır ve böylece zıt elektrot pozitif yük ile yüklenir. En iyi performansı sağlayan güneş pilleri organik solvent bazlıdır. Ancak, son zamanlarda yapılan çalışmalar, organiklerin yüksek buhar basıncına sahip olması ve çevresel etkilerinin bulunması nedeniyle, su bazlı BDGH sistemler üzerine yoğunlaşmaya başlamıştır. Bu nedenle, yarı iletken malzeme adayları olarak ZTO partiküllerinin çözünme mekanizmalarının ortaya çıkartılması, BDGH bileşenleri ve su molekülleri arasındaki etkileşimleri tanımlamada önemli bir katkı sağlayacaktır. Bu düşünceyle, projede çinko stanatın uygulama alanlarından olan boya duyarlı güneş hücrelerindeki kimyasal kararlılığı araştırılmıştır.

Çalışmada, elektrolitlerin Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> parçacıklarının çözünme davranışı üzerindeki döngüsünü belirlemek üzere BDGH 'de yaygın olarak kullanılan I<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup> redoks çiftlerini içeren elektrolit çözeltisi seçilmiştir. Katı hal reaksiyonu ile 1200°C'de sentezlenen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozları sentezlenmiştir. Sentezlenen tozlar 1:20 oranı olacak şekilde 0.5 M KI ve 0.25 mM I<sub>2</sub> lık sulu çözelti içerisinde bekletilmiştir. Ayrıca, literatürde BDGH

hücrelerinde kullanılan boya karakteristiklerinden dolayı ortam pH'ının 3-4 aralığında olduğu bilgisinden yola çıkılarak 0,5 M KI ve 0,25 mM I<sub>2</sub>, çözeltisinin HCl kullanılarak pH değeri 3'e çekilerek süspansiyonlar hazırlanmıştır. İlk 6 saat boyunca 2 saat aralıklarla, daha sonra 24 saat aralıklarla 30 gün boyunca numuneler toplanmıştır.

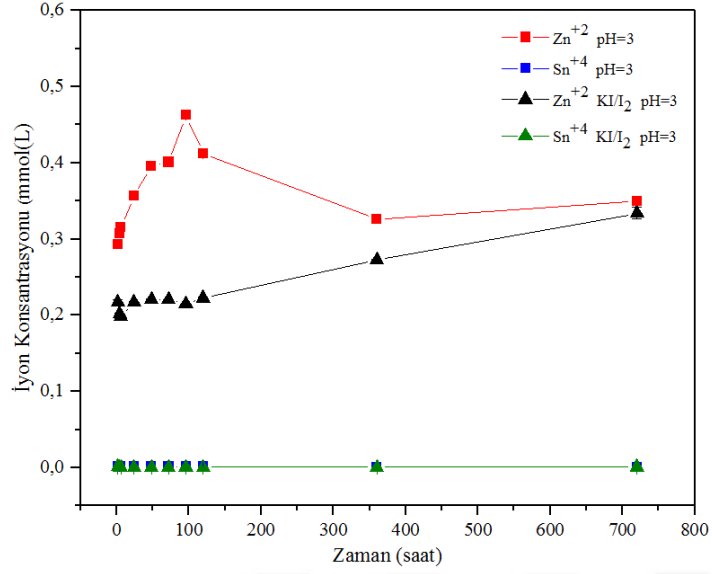
Şekil 8.33'te katı hal reaksiyonu ile sentezlenen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozunun nötr pH'ta KI/I<sub>2</sub> süspansiyonundaki zamana bağlı konsantrasyon değişimi görülmektedir. Kimyasal kararlılık çalışmalarındaki sonuçlara benzer olarak Sn<sup>+4</sup> konsantrasyonu zaman ve pH değerinden bağımsız olarak minimum çözünürlük göstermiştir. Zn<sup>+2</sup> iyonlarının nötr pH'taki çözünürlüğü ise distile su ortamındaki nötr pH'ta sergilediği çözünürlük değerinden yüksektir.



Şekil 8.33. Katı hal Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozunun KI/I<sub>2</sub> ortamında nötr pH'ta zamana bağlı iyon konsantrasyonu

Şekil 8.34'e bakıldığında, katı hal senteziyle üretilen çinko stanat tozları pH 3'teki elektrolit çözeltisinde 30 gün boyunca bekletildiğinde, Sn<sup>+4</sup> iyon çözünürlüğü etkilenmezken, Zn<sup>+2</sup> iyonlarının çözünürlük değeri su ortamına göre azalmıştır. Bu sonuçlara göre elektrolit çözeltisinin özellikle Zn iyon çözünürlüğünü baskıladığı ve çinko stanat tozlarının boya duyarlı güneş hücrelerindeki asidik pH ortamında stabil olduğu sonucuna varılabilir.





Şekil 8.35. Katı hal  $Zn_2SnO_4$  tozunun  $KI/I_2$  ortamında ve distile su ortamındaki pH 3'te zamana bağlı iyon konsantrasyonu

Elde edilen sonuçlar model elektrolit çözeltisi olarak kullanılan  $KI/I_2$  elektrolit çiftinin,  $Zn_2SnO_4$  içindeki  $Zn^{+2}$  ve  $Sn^{+4}$  iyonlarının çözünmesini inhibe ettiğini ve kimyasal kararlılığa olumlu etkisi olduğunu göstermiştir.

### 8.3.1. Suda beklemiş $Zn_2SnO_4$ tozlarının incelenmesi

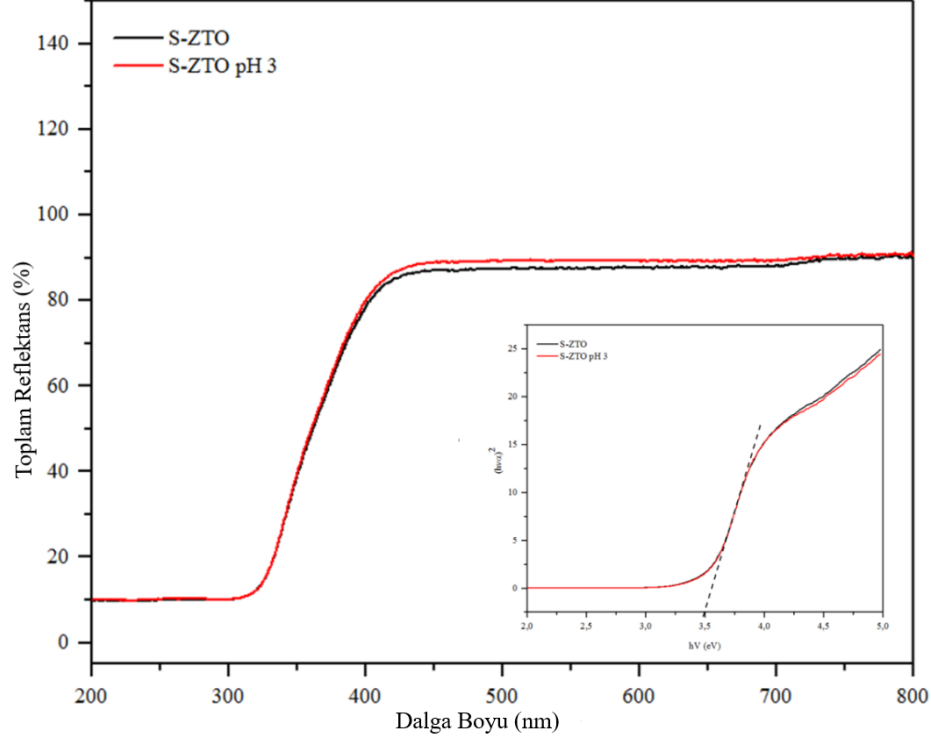
#### 8.3.1.1. Katı hal $Zn_2SnO_4$ tozlarının özellikleri

Katı hal yöntemiyle sentezlenen çinko stanat tozları, pH 3'te 30 gün bekletildikten sonra kurutulmuş ve UV-Vis spektrometre ile analiz edilmiştir. Şekil 8.36'dan optik bant boşluğu değerleri, grafikteki  $(h\nu\alpha)^2 - h\nu$  eğrilerinin lineer kısmının ekstrapolasyonu ile elde edilmiştir. Adsorpsiyon sınırı yanındaki adsorpsiyon katsayısı ve optik bant boşluğu arasındaki ilişkinin doğrudan bantlar arası geçişler için Eşitlik 8.4'teki formüle uyduğu bilinmektedir (Zeng at al. 2008).

$$(h\nu\alpha)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (8.4)$$

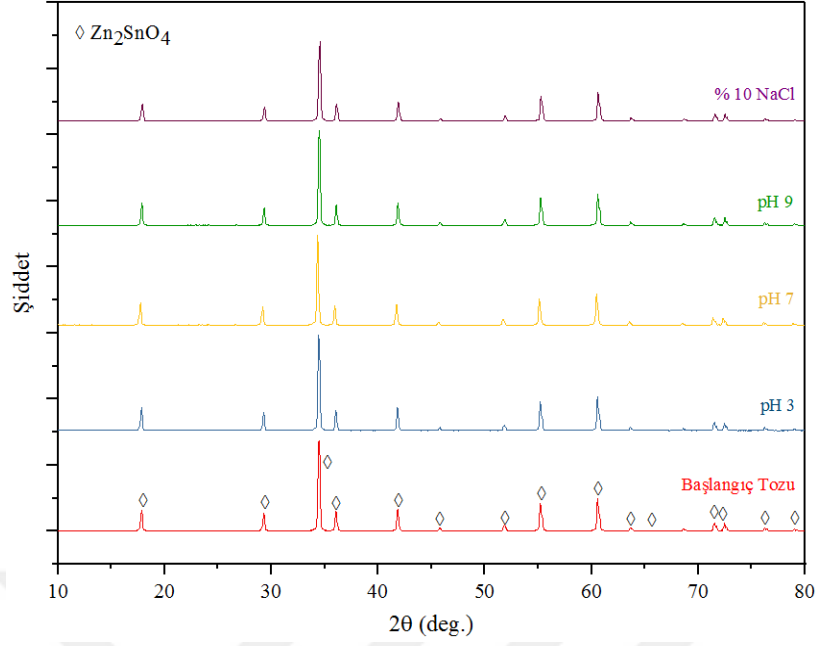
Katı hal reaksiyonu ile sentezlenen çinko stanat tozlarının başlangıçtaki optik bant boşluğu değeri Eşitlik 8.4 kullanılarak 3,5 eV olarak hesaplanmıştır. Tozların pH 3'te 30 gün boyunca bekletilmesinin ardından bant boşluğu değerinde bir değişim olmamıştır.

Yapılan hesaplamalara göre katı hal çinko stanat tozlarının agresif asidik ortamda bekletilmesinin ardından optik özelliklerini koruduğu sonucuna varılabilir.



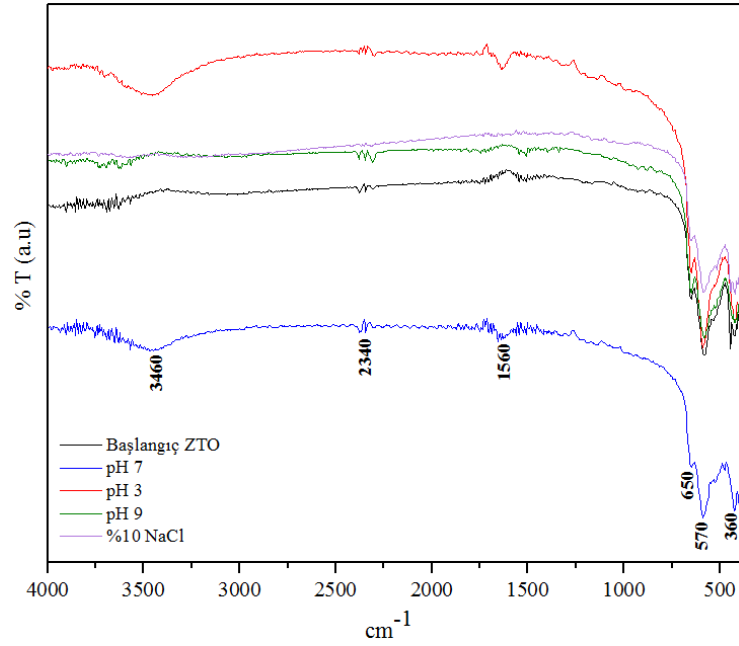
**Şekil 8.36.** *Kathal yöntemiyle sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının başlangıçta ve pH 3'te 720. saat sonunda UV-Vis reflektans spektrasi. Optik bant boşluğu hesaplamak için  $(h\nu)^2$  eğrisini de içermektedir*

30 gün süreyle su içerisinde bekletildikten sonra katı hal  $Zn_2SnO_4$  tozlarının içerdiği fazlarda değişimin olup olmadığını kontrol etmek üzere XRD ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.37'de kurutulan tozların XRD paterni verilmiştir. Sonuçlara göre, farklı ortamlarda 30 gün süreyle bekletilen çinko stanat tozlarında herhangi bir faz dönüşümü, yeni bir faz oluşumu veya çökelti fazı tespit edilmemiştir. ICP sonuçlarına göre çözünürlük değerlerinin mg/L seviyelerinde olmasından dolayı oluşabilecek yeni fazların miktarı da çok düşük olabilir ve bundan yüzden XRD cihazı ile tespit edilememiş olabilir.



**Şekil 8.37.** Başlangıç tozu, pH 3, pH 7, pH 9 ve %10 NaCl elektrolit çözeltilerinde bekletilen katı hal tozlarının 30 gün sonundaki XRD paternleri

30 gün boyunca sulu ortamda bekletilen çinko stanat tozları kurutulduktan sonra yeni bir faz oluşumu olup olmadığını tespit etmek için FTIR analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 8.38’de gösterilmiştir.



**Şekil 8.38.** Katı Hal Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının 30 gün sulu ortamda bekletildikten sonraki FTIR spektrumları

Şekil 8.38’de yer alan FTIR spektrumunda  $365\text{ cm}^{-1}$  de Zn-O’ya ait vibrasyon bandı,  $580\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ ’de ise tipik Sn-O a ait absorpsiyon bantları görülmektedir.  $1560\text{ cm}^{-1}$ ’de (Xie 2015) ve  $3450\text{ cm}^{-1}$  de görülen pikler ise örneklerde yer alan O-H gruplarına aittir (Sumithara 2016, Das 2016). 30 gün bekletme sonrası tozların FTIR spektrumları ile başlangıç  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  tozları oldukça benzerdir. Özellikle pH 3 de bekletilen tozlarda  $3450$  ve  $1560\text{ cm}^{-1}$  de görülen piklerin derinliğinde artış gözlenmesine rağmen bu etkinin herhangi bir  $\text{M}^{n+}(\text{OH})_n^{1-}$  çökelti fazından mı kaynaklandığı yoksa yüzeyde oksijen atomlarına tutunan  $\text{H}^+$  iyonlarından dolayı oluşan  $\text{OH}^-$  gruplarından mı kaynaklandığı tespit edilememiştir.

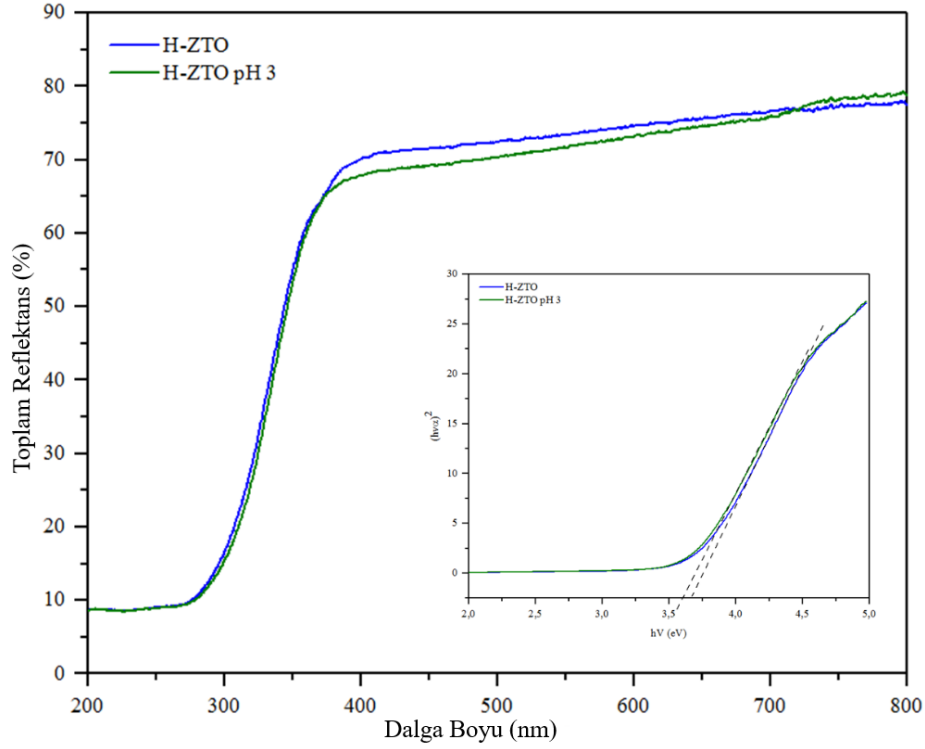
Bu sonuçlar göz önüne alınarak, farklı pH değerlerine sahip sulu ortamlarda bekletilen çinko stanat tozlarında herhangi bir faz dönüşümü veya yeni bağ oluşumu gözlenmediği için, katı hal reaksiyonu ile sentezlenen  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  tozlarının asidik ve bazik ortamlara karşı kimyasal kararlılığını koruduğu sonucuna varılabilir.

#### **8.3.1.2. Hidrotermal $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ tozlarının özellikleri**

Şekil 8.39’da hidrotermal yöntem ile sentezlenen çinko stanat tozlarının ve bu tozların pH 3’te 30 gün bekletildikten sonra kurutulan tozların UV-Vis reflektans spektrası görülmektedir. Bölüm 8.3.1’de verilen Eşitlik 8.4’e göre, hidrotermal  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  tozlarının bant boşlukları hesaplanmıştır.

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen çinko stanat tozlarının başlangıçtaki optik bant boşluğu değeri Eşitlik 8.4 kullanılarak  $3,72\text{ eV}$  olarak hesaplanmıştır. Tozların pH 3’te 30 gün boyunca bekletilmesinin ardından hesaplanan bant boşluğu ise  $3,69\text{ eV}$ ’dir. Yapılan hesaplamalara göre katı hal çinko stanat tozlarının pH 3’te bekletilmesinin ardından optik özelliklerinde önemli bir değişim olmadığı sonucuna varılabilir.





**Şekil 8.39.** Hidrotermal yöntemle sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının başlangıçta ve pH 3'te 30 gün sonrasında UV-Vis reflektans spektrarı. Optik bant boşluğu hesaplamak için  $(h\nu)^2$  eğrisini de içermektedir

UV-Vis spektrumları kullanılarak yapılan hesaplamalara göre katı hal reaksiyonu ve hidrotermal sentez ile üretilen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının başlangıçtaki ve pH 3'te kimyasal kararlılık testlerinden sonra hesaplanan optik bant boşluğu değerleri Çizelge 8.2'de sunulmuştur.

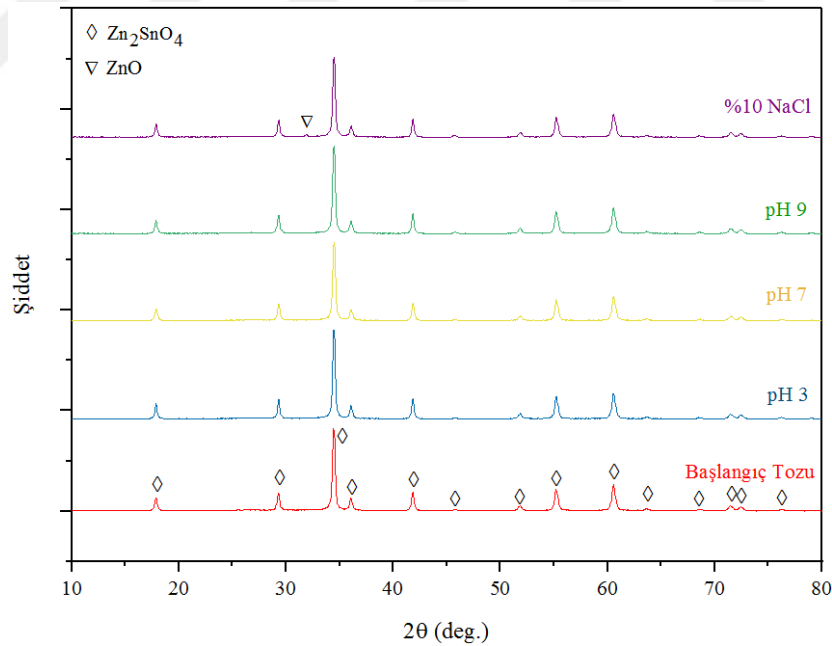
**Çizelge 8.2.**  $Zn_2SnO_4$  tozlarının optik özellikleri

Numune	Bant Boşluğu (eV)
S-ZTO (Başlangıç tozu)	3,50
S-ZTO (pH 3)	3,50
H-ZTO (Başlangıç tozu)	3,72
H-ZTO (pH 3)	3,69

Hidrotermal  $Zn_2SnO_4$  tozları, katı hal tozlarına (3,50 eV) göre daha yüksek bant boşluğu değerine (3,72 eV) sahiptir. Enerji bandı aralığı, partiküllerin büyüklüğüne bağlıdır (Donega 2014). Partikül büyüklüğü nano ölçeğe yaklaştıkça, valans bandı ve iletkenlik bandı arasında daralan enerji seviyelerine bağlı olarak bant boşluğu enerjisi artmaktadır. Bu etkiden dolayı hidrotermal ZTO'nun sahip olduğu daha yüksek bant

boşluğunun, BET analizi ve SEM görüntülerinde açıklandığı gibi nano boyutlu partikül büyüklüğü ile ilişkilendirildiği öne sürülebilir. Tozların pH 3'te bekletilmesi durumunda, asidik durumda ZTO tozundan iyonların çözünmesi gözlenmiş olsa da bant boşlukları neredeyse sabit kalmaktadır. Bu nedenle, ZTO tozunun optik özelliklerinin, asidik sulu süspansiyondaki bekletmeden etkilenmediği sonucuna varılabilir.

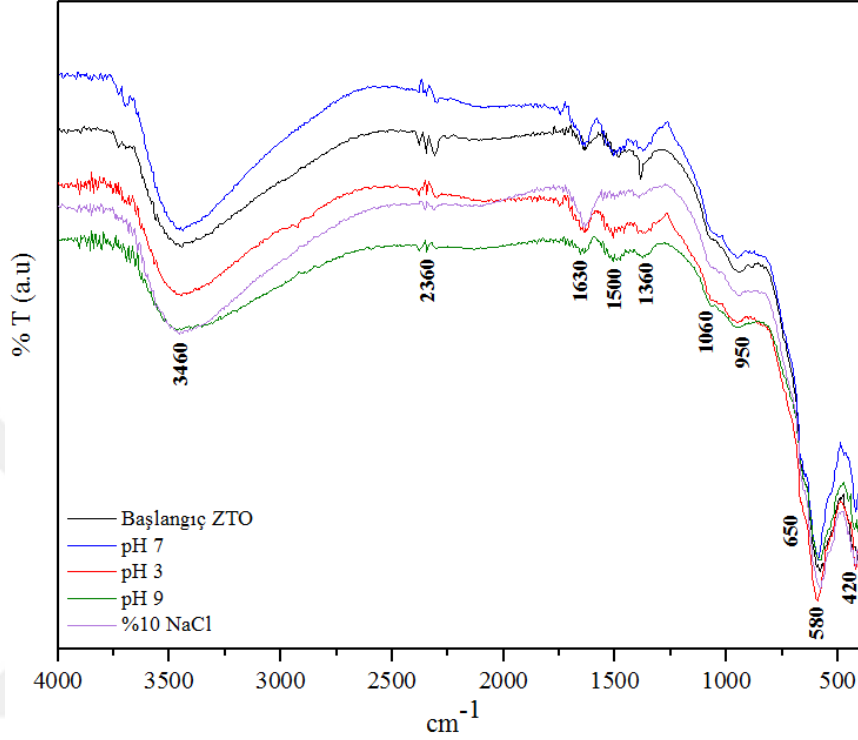
Hidrotermal yöntemle sentezlenen tozların 30 gün sulu ortamda bekletilmesinin ardından faz değişimi olup olmadığını görmek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 8.40'da 30 gün sonunda kurutulan tozların XRD analizi verilmiştir. XRD sonuçlarına göre, başlangıç tozları ile kıyaslandığında 30 gün sonunda santrifüj edilerek kurutulan pH 3, 7 ve 9 çözeltilerinde bekletilen tozlarda herhangi bir faz dönüşümü veya  $Zn_2SnO_4$ 'ün yanında herhangi bir faz oluşumu gözlenmemiştir. Ancak %10 NaCl elektrolit çözeltilerinde bekletilen  $Zn_2SnO_4$  tozunda  $2\theta=32^\circ$ 'de ZnO pikinin varlığı tespit edilmiştir. Genel olarak hidrotermal sentez ile üretilen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının pH 3, 7 ve 9 çözeltilerinde 30. günün sonunda mevcut fazlarını koruduğu söylenebilir.



**Şekil 8.40.** Başlangıç tozu, pH 3, pH 7, pH 9 ve %10 NaCl elektrolit çözeltilerinde bekletilen tozların 30 gün sonundaki XRD paternleri

Sulu ortamda bekletildikten sonra kurutulan hidrotermal sentez tozlarının FTIR spektralleri, suda bekletilmemiş olan orijinal tozlarla kıyaslamalı olarak Şekil 8.41'de sunulmuştur. ICP-OES sonuçlarına göre en fazla iyon çözünürlüğü pH 3'de gözlenmiştir.

Dolayısıyla özellikle pH 3'te bekletilen tozların FTIR spektrası ile orijinal tozlar karşılaştırıldığında meydana gelen piklerin pozisyonunda ya da şiddetlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 8.41. Hidrotermal Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozunun FTIR analizi

#### 8.4. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Tozlarının Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Pek çok uygulama alanında alternatif malzeme olarak araştırılan Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>'ün elektriksel özellikleri henüz yeterince bilinmemektedir. Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>'ün elektriksel özelliklerinin araştırılması, malzemenin uygulamadaki potansiyelinin ve performansının bilinmesi için oldukça önemlidir. Bu sebeple iki farklı toz sentezi yöntemiyle üretilen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının, başlangıçtaki ve yüksek çözünürlük gösterdiği asidik ortamda 30 gün bekletildikten sonraki elektriksel direnç değişimleri araştırılmıştır.

Yüksek sıcaklık katı hal sentezi ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZTO tozlarının elektriksel dirençleri Bölüm 7.5'te yer alan formülasyonlar kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 8.3'de sunulmuştur. Katı hal reaksiyonu ile 1200°C'de 4 saat boyunca sentezlenen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının hacimsel direnci  $\rho=8,07 \times 10^5$  ohm.cm olarak hesaplanmıştır. Hidrotermal olarak sentezlenen Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tozlarının hacimsel direnci ise  $\rho=819,77$  ohm.cm olarak hesaplanmıştır.

Yüksek sıcaklık katı hal yöntemi ile sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozlarının elektriksel direnci, hidrotermal yöntem ile sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozlarından çok daha yüksektir. Bunun sebebi katı hal ile sentezlenen tozların daha iri taneli olması ve tanelerin yüzey alanının daha az olmasından kaynaklanabilir. Katı hal senteziyle üretilen çinko stanat tozlarının elektriksel direnci, 30 gün boyunca pH 3'teki sulu ortamda bekletildiğinde %3,84 oranında azalmıştır. Hidrotermal yöntemle sentezlenen çinko stanat tozlarının 30 gün asidik ortamda bekletildikten sonraki direnci ise %22,72 oranında azalmıştır. Bu sonuçlara bakılarak  $Zn_2SnO_4$  tozlarının elektriksel direncinin sentezleme yöntemine önemli oranda bağlı olduğu ve elektriksel direncin asidik ortamda bekletilen tozlarda azaldığı söylenebilir.

**Çizelge 8.3.**  $Zn_2SnO_4$  tozlarının elektriksel özellikleri

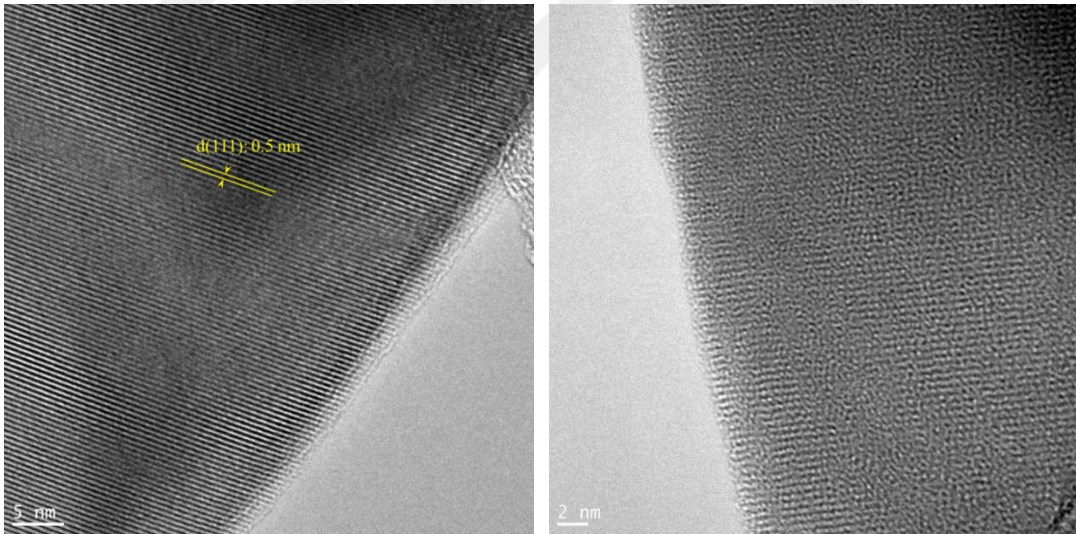
Numune	Özdirenc (ohm.cm)
S-ZTO (Başlangıç tozu)	$8,07 \times 10^5$
S-ZTO (pH 3)	$7,76 \times 10^5$
H-ZTO (Başlangıç tozu)	819,7
H-ZTO (pH 3)	633,44

### 8.5. $Zn_2SnO_4$ Partiküllerinin TEM ile İncelenmesi

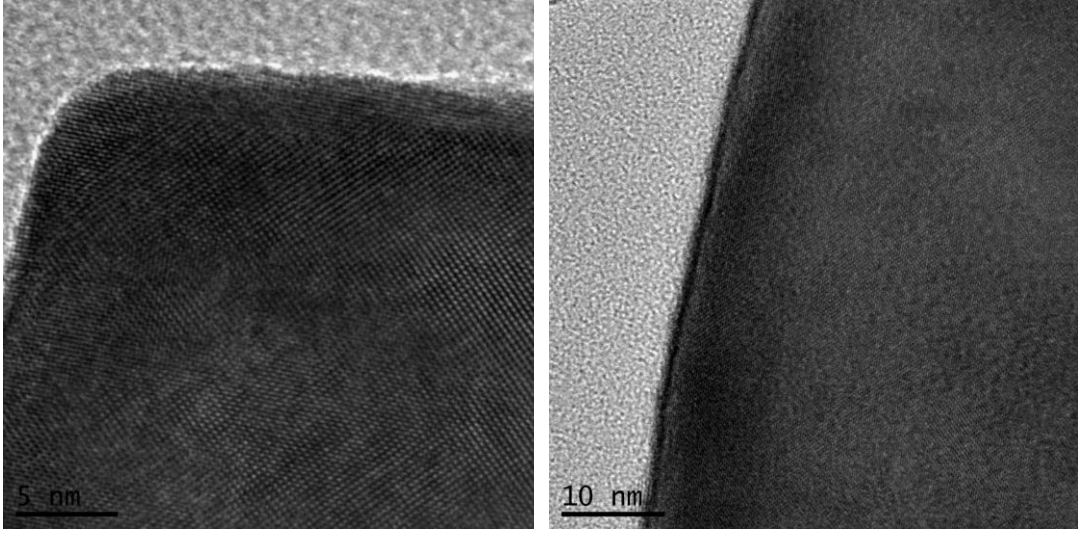
En çok iyon çözünürlüğünün görüldüğü pH 3 koşullarında, ICP analiz sonuçlarına göre katı hal sentezi tozlarından, ilave edilen başlangıçtaki  $Zn^{+2}$  iyon miktarının %0,15'i ve hidrotermal tozlardan %0,4'ünün çözüldüğü belirlenmiştir. KI/I<sub>2</sub> elektrolit varlığında ise yaklaşık olarak %0,11 oranında çözünme gerçekleşmektedir. Öte yandan  $Sn^{+4}$  iyonunun ise çözünme oranı daha düşük olup katı hal sentez tozlarında  $8,95 \times 10^{-4}$  ve hidrotermal tozlarda %0,042 seviyesindedir. Genel olarak değerlendirildiğinde spinel kristal yapısından  $Zn^{+2}$  iyonları,  $Sn^{+4}$  iyonlarına göre daha fazla çözünmektedir. Bu durum, muhtemelen  $Zn_2SnO_4$  partiküllerinin yüzeyinde  $Zn^{+2}$  iyonlarınca fakir bir tabakanın oluşmasına yol açabilir. Dolayısıyla, çözünen toplam iyon konsantrasyonundan yola çıkılarak stokiometrik kompozisyonun iç kısımlarda  $Zn_2SnO_4$  olarak kalırken partikül yüzeyine doğru stokiometrinin azalması da ön görülebilir.

Çözünme proseslerinde, partikül yüzeyinden yaklaşık reaksiyona giren tabakanın kalınlığı ve hacim oranı başlangıçtaki ve suda bekleme sonrasındaki iyon

konsantrasyonundan hesaplanabilir. Literatürde reaksiyon tabaka kalınlığının hesaplanmasına ilişkin eşitlikler verilmektedir (Kimel and Adair, 2002; Ozmen 2017). Söz konusu eşitlikler kullanılarak 30 gün sonrası bekleyen katı hal sentez partiküllerinde 0.17 nm kalınlığında bir tabakanın oluşabileceği ve hacim oranının 0.0021 veya %0,2 olacağı teorik olarak hesaplanmaktadır. Hidrotermal sentez tozlarda ise bu reaksiyon tabakası kalınlığının 26,89 nm ve hacim oranının 0,0045 veya %0,4 olacağı hesaplanmıştır. Teorik olarak partiküllerin yüzeyinde reaksiyon tabakasının oluşabileceği ön görüşünü ispatlamak ve suda 30 gün süreyle pH 3'te bekletilmiş ZTO partikülleri ile su molekülleri arasında meydana gelebilecek olası etkileşimi belirlemek üzere, tozların TEM analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.43'te katı hal sentezi ile üretilmiş tozların TEM görüntüsü ve Şekil 8.44'te ise hidrotermal sentez ile üretilen tozların TEM görüntüsü yer almaktadır. Her iki şekilde yer alan görüntülerde, partiküllerin yüzeyinde herhangi bir reaksiyon tabakası tespit edilememiştir. Bu sonuçlar pH 3'te 30 gün süre boyunca mevcut test koşullarında ZTO partiküllerinin yapısının değişmediğini açıkça göstermiştir.



**Şekil 8.42.** Katı hal sentezi ile üretilmiş ve pH 3'te 30 gün bekletilmiş partikülün TEM görüntüsü



**Şekil 8.43.** *Hidrotermal sentez ile üretilmiş ve pH 3'te 30 gün bekletilmiş partikülün TEM görüntüsü*

## 9. GENEL DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonu ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen  $Zn_2SnO_4$  tozların ve bu tozlardan kısmi sinterlenen peletlerin sulu ortamda farklı pH değerlerinde ve NaCl çözeltisi içerisindeki çözünme davranışı ve kimyasal kararlılığı literatürde ilk kez kapsamlı olarak incelenmiştir. Katı hal sentezi ve hidrotermal sentezle üretilen çinko stanat tozlarının karakterizasyonu yapılmıştır. TEM sonuçlarına göre katı hal sentez tozları mikron boyutuna yakın geniş tane boyutu aralığında gelişmiş güzel tane yapısındadır. Buna karşın hidrotermal sentez tozları 100 nm'nin altında homojen dağılımda nano küplerden oluşmaktadır. Özellikle nano küplerin etrafında daha küçük tanelerin varlığı tespit edilmiştir. EELS çalışmasıyla her iki sentez ile sentezlenen tozların elektriksel konfigürasyonunun etkilenmediği belirlenmiştir.

Farklı üretim yöntemleri ile sentezlenen ve dolayısıyla farklı toz özelliklerine sahip (yüzey alanı, tane boyutu ve form)  $Zn_2SnO_4$  üretilerek, ortam pH'ı ve toz özelliklerinin çözünme kinetiğine etkisi araştırılmıştır.  $Zn_2SnO_4$  malzemesi genel olarak ortam pH'ından fazla etkilenmemiştir, ancak hidrotermal yöntem ile sentezlenen ZTO partiküllerinin asidik ortamlardaki kimyasal kararlılığı katı hal ile sentezlenen tozlara göre daha fazla etkilenmektedir.

$Zn_2SnO_4$  yapısındaki  $Zn^{+2}$  ve  $Sn^{+4}$  iyonları kendi içerisinde farklı çözünürlük davranışı sergilemektedir.  $Sn^{+4}$  iyonları pH ve zamandan bağımsız olarak tüm pH değerlerinde neredeyse sifıra yakın çözünürlük göstermiştir (0,2 mg/L) ve spinel yapı içerisinde çok daha karardır. Buna karşın spinel yapıdaki  $Zn^{+2}$  iyonları başta asidik ortam olmak üzere daha fazla çözünmektedir.  $Zn_2SnO_4$  tozları asidik ortamda (pH 3) diğer ortam koşullarına göre daha yüksek çözünürlük göstermiştir (30 günün sonunda yaklaşık 80 mg/L). Ancak wurstit yapıdaki ZnO'nin asidik ortamlarda tamamen çözüldüğü göz önüne alındığında spinel yapıdaki  $Zn_2SnO_4$ 'ün kimyasal olarak daha karardlı olduğu görülmektedir.

Buna ek olarak,  $Zn_2SnO_4$  malzemesinin boya duyarlı güneş hücrelerindeki kullanımına yönelik, BDGH'de sık kullanılan  $I^{-3}/3I^{-}$  elektrolit çifti ile model elektrolit çözeltisi hazırlanarak kimyasal kararlılık testleri yapılmıştır. Katı hal  $Zn_2SnO_4$  tozları, pH 3 ortamına göre, kısmen daha düşük iyon çözünürlüğü göstermiştir.  $Sn^{+4}$  iyonları süre ve pH'tan bağımsız olarak kararlılığını korurken, elektrolit çifti,  $Zn^{+2}$  iyonlarının ortamdaki  $H^{+}$  ile etkileşime girmesini inhibe ederek iyon çözünürlüğünü %0,11 oranında azaltmıştır.

Çözelti ortamında NaCl'nin varlığı iyonların çözünmesini etkilemektedir. Nötr pH'ta bulunan çözeltideki iyonların çözünme davranışıyla kıyaslandığında,  $Zn^{+2}$  iyonunun çözünmesi neredeyse etkilenmezken  $Sn^{+4}$  iyonunun çözünürlüğü kısmen artmaktadır.

$Zn_2SnO_4$ 'ün çözünürlüğü toz özelliklerine ve yüzey alanına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozlar daha ince tane boyutuna dolayısıyla daha yüksek yüzey alanına sahip olmasından dolayı sulu ortam ile daha fazla etkileşime girmiştir.

$Zn_2SnO_4$  tozlarının çözünmesinde, ortamın pH'ına ve tozların tane boyutuna bağlı olarak düşük pH değerlerinde "proton promoted" çözünme mekanizmasının yanı sıra "size dependent dissolution" mekanizması da etkili olmaktadır.

İyon çözünürlüğü malzeme formuna göre de değişiklik göstermiştir. Kısmi sinterlenerek pelet haline getirilen  $Zn_2SnO_4$  malzemesinde, toz formuna göre daha düşük iyon çözünürlüğü gerçekleşmiştir. Dolayısıyla sinterlenerek daha yoğun hale getirilen  $Zn_2SnO_4$ 'ün kimyasal kararlılığı toz formuna göre daha yüksektir.

Kimyasal kararlılık çalışmaları sonrasında  $Zn_2SnO_4$  tozları herhangi bir faz dönüşümüne uğramamıştır. En yüksek çözünürlük oranının gözlemlendiği pH 3'te bekletilen tozların TEM analizi yapılarak, partiküllerin üzerinde herhangi bir etkileşim katmanı oluşmadığı görülmüştür.

Katı hal ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen çinko stanat tozlarının sulu ortamda bekletilmesinin ardından optik ve elektriksel özelliklerinde önemli bir değişim olmamıştır. Tüm bu sonuçlar, çinko stanat malzemesinin farklı uygulama alanlarında sulu ortamlarda güvenle kullanılabileceğini göstermiştir.



## KAYNAKÇA

- Adair, J. H., Kerchner, J. A., Bell, N. S., Carasso, M. L., (1998). Application of chemical principles in the solution synthesis and processing of ceramic and metal particles. *American Chemical Society*.
- Adair, J.H., Krarup, H.G., (2000). The role of solution chemistry in understanding colloidal stability of ceramic suspensions. In: Jillavenkatesa A., Onado G.Y (eds.) *Advances in Process Measurements for the ceramic Industry. American Ceramic Society*, Westerville, OH, 205-221.
- Adair, J. H., Suvacı, E. ve Sindel, J. (2001). Surface and colloid chemistry of advanced ceramics. *Encyclopaedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Publishing*, The Netherlands, 8996-9006.
- Akdemir, S. (2010). *Seramik Mürekkep Formülasyonlarında Kullanılan Pigmentlerin Kararlılığını Etkileyen Parametrelerin Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Akdemir, S., Ozel, E., and Suvaci, E., (2011). Solubility of blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ceramic pigments in water and diethylene glycol media. *Ceramics International*, 37, 863-870.
- Akdemir, S., Ozel, E., and Suvaci, E., (2013). Stability of zircon pigments in water and diethylene glycol media: the case of turquoise  $\text{V-ZrSiO}_4$ . *Ceramics International*, 39, (2) 1909-1915.
- Annamalai, A., Dam Eo, Y., Im, C. Lee. M, (2011). Surface properties and dye loading behavior of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  nanoparticles hydrothermally synthesized using different mineralizers. *Material Characterization*, 62, 1007-1015.
- Arani, M. M., Niasari M. S., (2017). Simple size-controlled fabrication of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  nanostructures and study of their behavior in dye sensitized solar cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 858-866.

- Asemi, M., Ghanaatshoar, M., (2017). Boosting the photovoltaic performance of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-based dye-sensitized solar cells by Si doping into Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 100, 5584-5592.
- Bao, S., Wu J., He, X., Tu, Y., Wang, S., Huang, M., Lan, Z., (2017). Mesoporous Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> as effective electron transport materials for high-performance perovskite solar cells. *Electrochimica Acta*, Vol. 251, 307-315.
- Baruah, S., Dutta, J., (2011), Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 12, 21-31.
- Batzill, M., Diebold, U., (2005). The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 79, 47–154.
- Bella, F, Gerbaldi, C, Barolob, C, Gratzel, M. (2015). Aqueous dye-sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.*, 44, 3431, 2015.
- Ben, Ali, M., Bouaifel, F.B, Elhouichet, H., Sieber, B., Addad, A., Boussekey, L., Ferid, M., Boukherroub, R. (2015). Hydrothermal synthesis, phase structure, optical and photocatalytic properties of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 457, 360-369.
- Benjamin, M. M., Lawler, D. F., (2013). *Water Quality Engineering Physical/Chemical Treatment Processes*. JohnWiley&Sons, 423-425.
- Bian, SW, Mudunkotuwa, IA., Rupasinghe, T, and Grassian, V H. (2011). Aggregation and Dissolution of 4 nm ZnO Nanoparticles in Aqueous Environments: Influence of pH, Ionic Strength, Size, and Adsorption of Humic Acid, *Langmuir*, 27 (10), pp 6059–6068.
- Bochenkov, V. E., Sergeev, G. B. (2010). Metal oxide nanocomposites and their applications. Vol. 3, Chp. 2, Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures, *American Scientific Publishers*.
- Butt H. J., Berger R., Bonaccursa E., Chen Y., Wang J., (2007). Impact of atomic force microscopy on interface and colloid science. *Advances in Colloid and Interface Science*, 133, 91-104.

- Chen, C., Li, G., Li, J., Liu Y., (2015) One-step synthesis of 3D flower-like Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> hierarchical nanostructures and their gas sensing properties. *Ceramics International*, 41, 1857-1862.
- Choopun, S., Hongstith, N. and Wongrat, E, (2012). Metal-Oxide Nanowires for Gas Sensors, Nanowires-Recent Advances, Prof. Xihong Peng (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/54385.
- Çelen, D. (2012). *Alüminyum Halojenürlerinin Polimerik Yapılarının Kararlılığının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Edirne: Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çetinorgu, E. ve Goldsmith, S., (2007). Chemical and thermal stability of the characteristics of filtered vacuum arc deposited ZnO, SnO<sub>2</sub> and zinc stannate thin films. *J. Phys. D: App.Phys.* 40, 5220-5226.
- Das, P.P., Roy, A., Das, S., Devi, P.S., (2016). Enhanced stability of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> with N719, N3 and eosin Y dye molecules for DSSC application. *Phys. Chem. Chem. Physic*, 18, 1429-1438.
- Delgado, R.D. (1996) Tin oxide gas sensors: An electrochemical approach. *Barselona Üniversitesi, Doktora Tezi*.
- Dinesh, S., Barathan, S., Premkumar, V.K., Sivakumar, G., Anandan, N., (2016). Hydrothermal synthesis of zinc stannate (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) nanoparticles and its application towards photocatalytic and antibacterial activity. *J. Mater Sci. Mater Electron*, 27, 9668-9675.
- Donato, N., Latino, M. and Neri G, (2011). Novel carbon nanotubes-based hybrid composites for sensing applications, carbon nanotubes-from research to applications. Dr. Stefano Bianco (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/18855.
- Dongmin, A., Wang, Q., Tong, X., Zhou, Q., Li, Z., Zou, Y., Lian, X., Li, Y., (2015). Synthesis of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> via co-precipitation method and its gas-sensing property toward ethanol. *Sensors and Actuators B*, 213,155-163.

- Dridi R., Mrabet C., Labidi A., Mahdhi N., Amlouk A., Amlouk M., (2017). Electrical conductivity of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> thin films along with wettability and EtOH-sensing. *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 769-779.
- Du Y., Ding P., (2010). Thermal evaporation route to zinc stannate nanowires and the cathodoluminescence of the individual nanowires. *Journal of Alloy and Compounds*, 502, L14-L16.
- Eker, E. (2006). Lantanborat Bileşiminin Katı Hal Yöntemi İle Sentezi ve Karakterizasyonu. *Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*.
- Fu X., Whang X.X, Long J. L, Ding Z.X, Yan TJ, (2009). Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. *J.Solid State Chem.*, 517524.
- Fu, G., Chen, H., Chen, Z., Zhang, Z. ve Kohler, H., (2002). Humidity sensitive characteristics of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-LiZnVO<sub>4</sub> thick films prepared by the sol-gel method. *Sensors and Actuators B*, Vol. 81, 308-312.
- Gracia, L., Chowdhry, B. Z., Snowden, M. J., (2006). Stabilization Of Colloids By Polymers. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Third Edition, 6850-6862.
- Gratzel, M., (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 4, 145-153.
- Gregory, J., (2006). *Particles in Water Properties and Processes*, Taylor & Francis Group, 47-92.
- Gürbüz, M., (2007). Elektrosprey yöntemiyle nano boyutlu yarı iletken metal oksitlerin sensör amaçlı kaplanması. *Anadolu Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*.
- Han J., Qiu W., Gao W., (2010). Potential Dissolution and photo-dissolution of ZnO thin films. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 115-122.
- Hashemi, J., Al-Allak, H.M., Illingsworth, J., Brinkman, A.W., Woods, J., (1990) Sintering behaviour of zinc-stannate. *J. Materials Science Letters*, 9, 776-778.

- Heakal, F., Abd-Ellatif, W. R., Tantawy, N. S., Taha A. A., (2018). Impact of pH and temperature on the electrochemical and semiconducting properties of zinc in alkaline buffer media. *The Royal Society of Chemistry*, 8, 3816-3827.
- He, Y., Hu, J., Xie, Y. (2015). High-efficiency dye-sensitized solar cells of up to 8.03% by air plasma treatment of ZnO nanostructures. *The Royal Society of Chemistry*, 51, 16229-16232.
- Hiratsuka, N., Hosoi, A., Kobayashi, H., Kakizaki, K., (1996). Isobutane gas sensing characteristics of zinc-tin complex oxide System. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 104, 1173– 1175.
- Hou, X., Cheng, Q., Bai, Y., Zhang, W. F., (2010). Preparation and electrochemical characterization of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> as anode materials for lithium ion batteries. *Solid State Ionics*, 181, 631-634.
- Huang, P. M., Li, Y., Sumner, M. E., (2012). *Handbook of Soil Sciences Properties and Processes*. Second Edition. CRC Press. 3-18/3-20.
- Jaculine, M., Raj, J.J. Kim, H., Rajendran, A.J., Das, S.J, (2014). Zinc stannate nanoflower Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> photoanodes for efficient dye sensitized solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 25, 52-58.
- Jeronsia, J.E., Joseph, L.A., Jacqueline M.M, Vinosha, P.A., Das, S.J., (2016). Hydrothermal synthesis of zinc stannate nanoparticles for antibacterial application. *Journal of Taibah University for Science*, 10, 601-606.
- Jiang, T., Tian, X., Gu, H., Zhou, Y., (2015). Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>@C core-shell nanorods with enhanced anodic performance for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 239-243.
- Jiang, Y.Q, Chen, X., Sun, R., Xiong, Z., Zheng, L.S., (2011). Hydrothermal syntheses and gas sensing properties of cubic and quasi-cubic Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. *Materials Chemistry and Physics*, 129, 53-61.

- Kakati, N., Lee, K., Yoon, Y. S., (2017). Synthesis of ZnNiSnO<sub>4</sub> nanorods by a simple hydrothermal method as a new anode material for Li ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 711, 387-394.
- Khan, M. N., Dutta, J., (2015). Comparison of photocatalytic activity of zinc stannate particles and zinc stannate/zinc oxide composites for the removal of phenol from water, and a study on the effect of pH on photocatalytic efficiency. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 36, 124-133.
- Kim, H., Ku, D.Y., Ko, J.H. vd. 2006. Improvement of the thermal and chemical stability of Al doped ZnO films. *J. Electroceram*, 17, 241-245.
- Kuchibhatla, S., Karakoti, A. S., Seal, S., (2005). Colloidal stability by Surface modification. *The Journal of The Minerals*, 57, 52-56.
- Li, Z., Zhou, Y., Yang, H., Huang, R., Zou, Z., (2015). Nanosheet-assembling hierarchical zinc stannate microspheres for enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 152, 25-30.
- Li, Z., Zhou, Y., Mao, W., Zou, Z., (2015). Nanowire-based hierarchical tin oxide/ zinc stannate hollow microspheres: Enhanced solar energy utilization efficiency for dye sensitized solar cells and photocatalytic degradation of dyes. *Journal of Power Sources*, 274, 575-581.
- Mereu, R. A., Donne, A. L., Trabattoni, S., Acciarri, M., Binetti, S., (2015). Comparative study on structural, morphological and optical properties of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> thin films prepared by r.f. sputtering using Zn and Sn metal targets and ZnO-SnO<sub>2</sub> ceramic target. *Journal of Alloys and Compounds*, 626, 112-117.
- Mihaiu, S., Atkinson, I., Mocioiu, O., (2011). Phase formation mechanism in the ZnO-SnO<sub>2</sub> binary System. *Rev. Roum. Chim.*, 56, 465-472.
- Mihaiu, S., Toader, A., Atkinson, I., Mocioiu, O.C., Hornoiu, C., Teadorecu, V.S., Zaharescu, M., (2015). Advances ceramics in SnO<sub>2</sub>-ZnO binary System. *Ceramics International*, 41, 4936-4945.

- Miller, T. A., Bakrania, S. D., Perez, C., Wooldridge, M. S. (2006). Functional nanomaterials Chp. 30 Nanostructured tin dioxide materials for gas sensor applications, *American Scientific Publishers*.
- Moon, WJ, Yu, J H, Choi, G., (2001). Selective CO gas detection of SnO<sub>2</sub>-Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> composite gas sensor. *Sensor Actuators B*, 80,1, 21-27.
- Morando, P.J., Bruyère, V.I. E., ve Blesa, M.A., (1999). The dissolution of vanadium pentoxide in aqueous solutions of oxalic and mineral acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 209, 207–214, (1999).
- Mosharraf, M., Nyström, C., (1995). The effect of particle size and shape on the surface specific dissolution rate of microsized practically insoluble drugs. *International Journal of Pharmaceutics*, 122, 35-47.
- Moulson, A. J., Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics materials properties applications*. 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- Mulla, I.S., Ramgir, N.S., Hwang, Y.K., Chang, J.S., (2004). Semiconductor tin oxide gas sensors: from bulk to thin films. *J. Ind. Eng. Chem*, Vol. 10, 1242-1256.
- Mrabet, C., Dridi, R., Mahdhi, N., Amlouk, M., (2017). Mechanism of wettability conversion on sprayed Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> thin film surfaces modified by thermal annealing in air. *Journal of Alloy and Compounds*, 725, 765-772.
- Myers, D., (1999). *Surfaces, Interfaces and Colloids*. John Wiley & Sons, Inc, Second Edition, 79-96.
- Napper, D. H., (1970). Colloid Stability. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, Vol. 9, No. 4, 1970.
- Nikolic, N., Sreckovic, T., Ristic, M.M., (2001). The influence of mechanical activation on zinc stannate spinel formation. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 2071– 2074.

- Omar, K. A., Meena, B. I., Muhammed, S. A., (2016). Study on the activity of ZnO-SnO<sub>2</sub> nanocomposite against bacteria and fungi. *Physicochem. Probl. Miner. Process*, 52(2), 754-766.
- Özmen, Ö. (2011). *Alkali Niyobat Piezoseramik Tozlarının Yüzey Ve Kolloid Kimyasının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Peng Y, Tsai YC, En Hsiung C, Hsuan Lin Y, Shih Y. (2017). Influence of water chemistry on the environmental behaviors of commercial ZnO nanoparticles in various water and wastewater samples. *Journal of Hazardous Materials*, 322, Part B, 348–356.
- Qi Y., Du N., Zhang H., Wu P., Yang D., (2011). Synthesis of Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>@C core-shell nanostructures with reversible lithium storage. *Journal of Power Sources*, 196, 10234-10239.
- Rahaman, M.N. (2005). *Ceramic processing and sintering*. 2nd Edition, Marcel Dekker, INC.
- Rembeza, S.I., Kosheleva, N.N., Rembeza, E.S., Svistova, T.V., Plotnikova, E.Yu., Suvaci, E., Ozel, E., Tuncolu, G., Aciksari C., (2014). Synthesis of multicomponent metal oxide films of different composition (SnO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>1-x</sub> (x=1–0.5). *Semiconductors*, 48, (8), 1147-1157.
- Riman, R. E., Suchanek, W. L., (2002). Hydrothermal crystallization of ceramics. *Annales de Chimie Science des Materiaux*, 27, 15-36.
- Riman, R.E., (1995). Ceramic powder synthesis-current status and future challenges. *Ceramic Transactions: Ceramic Processing and Technology*, Vol. 51, 3-10.
- Ring, T.A. (1996). *Fundamental of ceramic powder processing and synthesis*. Academic Press INC.
- Saafi, I., Dridi, R., Mhamdi, A., Lakhdar, M. H., Boubaker, K., Amlouk, A., Amlouk, M., (2015). Study of thickness effect on structural and optical properties of sprayed



- Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> thin films. *International Journal for Light and Electron Optics*, 126(23), 4382-4386.
- Sakallioğlu, T, Bakirdoven, M, Temizel, I, Demirel, B, Coptay, NK, Onay, TT, Uyguner Demirel, CS, Karanfil, T. (2016). Leaching of nano-ZnO in municipal solid waste. *J Hazard Mater.*, 317:319-26.
- Saravanan, V., Gracia, F., Stephen, A., (2017). Basic Principles, Mechanism and Challenges of Photocatalysis. Springer Series on Polymer and Composite Materials, 19-40.
- Shaw, D.J., (1992). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Elsevier Science Ltd., Fourth Edition. Pp: 174-241.
- Shin, S. S., Kim, D. W., Hwang, D., Suk, J.H., Oh, L. S., Han, B. S., Kim, D.H., Kim, J. S., Kim, D., Kim, J. Y., Hong, K. S., (2014). Controlled Interfacial Electron Dynamics in Highly Efficient Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemPubSoc Europe*, Vol. 7, 501-509.
- Shin, S. S., Yang, W. S., Noh, J. H., Suk, J.H., Jeon, N. J., Park, J. H., Kim, J. K., Seong, W. M., Seok, S., (2015) High-performance flexible perovskite solar cells exploiting Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> prepared in solution below 100°C. *Nature Communications*, DOI: 10.1038/ncomms8410.
- Sposito, G., (2004). *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford University Press. 106-115.
- Suchanek, W.L., Riman, R.E., (2006). Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. *Advances in Science and Technology*, Vol. 45, 184-193.
- Sumithra, S and Jaya, N.V., (2016). Band gap tuning and room temperature ferromagnetism in Co-doped zinc stannate nanostructures. *Physica B*, 493, 35-42.
- Tan, B., Toman, E., Li, Y and Wu Y., (2007). Zinc stannate dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 4162-4163.

- Tkachenko, N.H., Yaremko, Z. M. ve Bellmann, C., (2006). Effect of 1-1 charged ions on aggregative stability and electrical surface properties of aqueous suspensions of titanium dioxide. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 279, 10-19.
- Tsai, M. T., Chang, Y. S., Liu, Y. C., (2017). Photocatalysis and luminescence properties of zinc stannate oxides. *Ceramics International*, 43, S428-S434.
- Tunçolu, İ.G. (2014). *Hidrotermal yöntemle ZnO-SnO<sub>2</sub> kompozit tozların sentezlenmesi ve bu tozlardan hedef malzeme üretimi*. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi.
- Tunçolu, İ.G., Acıksarı, C., Suvacı, E., Özel, E., Rembeza, S.I., Rembeza, E.S., Plotnikova, E.Yu., Kosheleva, N.N.; Svistova, T.V., (2015). Synthesis of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Powders via Hydrothermal Method for Ceramic Targets. *Journal of the European Ceramic Society*, 35, 3885-3892.
- Waghuley, S.A., (2013). Study of solid-state stability of the ZOTO binary System. *Turkish Journal of Physics*, 37, 113-120.
- Wang, K., Shi, Y., Guo W., Yu, X. Ave Ma, T., (2014). Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> based dye-sensitized solar cells: insight into dye-selectivity and photoelectric behaviours. *Electrochimica Acta*, 135, 242-248.
- Wang, L., Zhou, T., Zhang, R., Lou, Z., Deng, J., Zhang, T., (2016). Comparison of toluene sensing performances of zinc stannate with different morphology-based gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 227, 448-455.
- Wang, S., Yang, Z., Lu, M., Zhou, Y., Zhou, G., Qiu, Z., Wang, S., Zhang, H., Zhang, A., (2007). Coprecipitation synthesis of hollow Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> spheres. *Materials Letters*, 61, 3005-3008.
- Wu, Y.S., Lee, Y.H., Feng, C.L. (2009). Characterization and photocatalytic activity of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanostructures synthesized via hydrothermal method. *International Journal of Modern Physics B*, 23, 1086–1092.
- Yoshimura, M., Byrappa, K., (2008). Hydrothermal processing of materials: past, present, future. *J. Mater. Science*, 43, 2085-2103.

- Yue, H., Shi, Z., Wang, L., Li, X., Dong, H., Yin, Y., Yang, S., (2017). Rapid calcination synthesis of  $Zn_2SnO_4@C/Sn$  composites for high-performance lithium ion battery anodes. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 723, 1018-1025.
- Yürüdü, C. (2005). *Hdtabr/Nammt Kompozitlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zeng J., Xin M., Li K.W., Wang H., Yan H., Zhang W.J., (2008). Transformation process and photocatalytic activities of hydrothermally synthesized  $Zn_2SnO_4$  nanocrystals. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, 4159-4167, 2008.
- Zhang, Q., Myers D., Lan, J., Jenekhebc, A.S and Cao, G., (2012). Applications of light scattering in dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 14982-14998.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sadiye Erden

Yabancı Dil : İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı : İstanbul / 09.03.1993

E-Posta : pelinerden04@gmail.com

### Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2018-Halen devam ediyor, Kalite Kontrol Mühendisi, Metamin Mümessillik San. ve Tic. Aş., AR-GE
- 2016-2019, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
- 2011-2015, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

### Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- 2018, Bildiri, Chemical stability of zinc stannate in aqueous media, Paris, France.

### Ödülleri:

- 2018, Poster birincilik ödülü, Poster Sunumu, SERES 2018.