



## Çözelti Yanma Sentezi ile Metal Oksit Tozlarının Üretilmesi

### Metal Oxide Powder Production by Solution Combustion Synthesis

**M. Şeref Sönmez\*** 

İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34469, İstanbul TÜRKİYE

Sorumlu Yazar / Corresponding Author \*: [ssonmez@itu.edu.tr](mailto:ssonmez@itu.edu.tr)

Geliş Tarihi / Received: 28.11.2017

Kabul Tarihi / Accepted: 22.04.2019

DOI:10.21205/deufmd.2019216301

Araştırma Makalesi/Research Article

*Atıf şekli/How to cite: SÖNMEZ, M., Ş. (2019). Çözelti Yanma Sentezi ile Metal Oksit Tozlarının Üretilmesi. DEUFMD, 21(63), 697-706.*

#### Öz

Yanma sentezi kendiliğinden ilerleyen bir yüksek sıcaklık sentezi olup, seramik, intermetalik, kompozit ve fonksiyonel malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Yanma sentezi türlerinden biri olan çözelti yanma sentezi, birçok nano boyutlu malzemenin üretimine olanak veren kolay, basit ve hızlı bir yöntemdir. Bu yöntemle katalizörler, yakıt pilleri ve biyoteknoloji gibi birçok ileri uygulama için malzeme sentezi yapılabilmektedir. Çözelti yanma sentezinde oksitleyici olarak metal nitratlar ile yakıt olarak üre, glisin vb. karıştırılmaktadır. Daha sonra, tepkimeyi tetiklemek için çözelti karışımının nispeten düşük bir sıcaklığa ısıtılmasıyla çok yüksek sıcaklıklarda yanma reaksiyonu gerçekleşerek metal oksit tozları üretilmektedir. Bu çalışmada çözelti yanma sentezinin mekanizması, özellikleri, reaksiyon türleri ele alınmış ve laboratuvarlarımızda gerçekleştirilen bazı çalışmalar örnek olarak verilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Çözelti Yanma Sentezi, Metal Oksit, Nanopartiküller, Oksitleyici Yakıt Oranı

#### Abstract

Combustion synthesis, as self-propagating high temperature synthesis, is used for the production of ceramics, inter-metallics, composites and functional materials. Solution combustion synthesis is an easy, simple and faster method as one of the combustion synthesis methods and allows the production of many nano-sized materials. It is possible to synthesis many materials for advanced applications such as catalysts, fuel cells and biotechnology. Oxidizers such as metal nitrates and fuels such as urea, glycine etc. are mixed in solution combustion synthesis. Then metal oxide powders are synthesised by heating the solution mixture to relatively lower temperatures resulted in combustion reaction at higher temperatures. In this study, mechanisms, properties and reaction types of solution combustions synthesis are given and some studies carried out in our laboratories are discussed.

**Keywords:** Solution Combustion Synthesis, Metal Oxide, Nanoparticules, Oxidizer Fuel Ratio

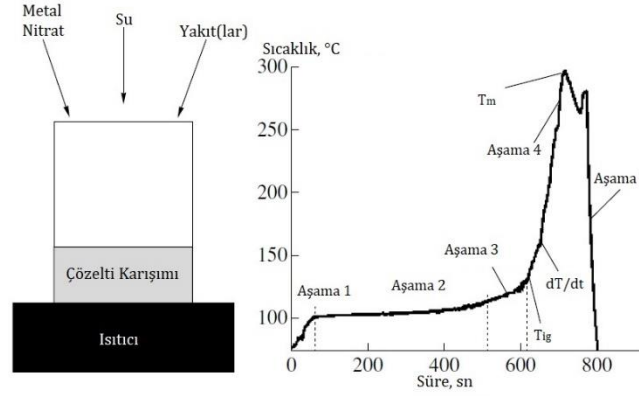
#### 1. Giriş

Genel olarak yanma sentezi ya da alev sentezi, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi olarak tanımlanmaktadır. Yanma sentezi türlerinden biri olan çözelti yanma sentezi (ÇYS) ise 1980'lerin ortalarında bulunmuştur. Bu

yöntemde reaksiyonun gerçekleşmesini sağlayacak olan alevin oluşturulması için yakıt, oksitleyici ve uygun sıcaklığa ihtiyaç vardır. Bu üç eleman alev üçgenini yaratmaktadır. Burada geçen alev; ısı, ışık ve kül ortaya çıkaran kontrolsüz bir yanma şeklinde açıklanmaktadır. Tipik olarak Şekil 1 ile verilen yöntemde

başlangıç çözelti karışımının ortalama sıcaklıklara (150-200°C) ısıtılmasıyla tüm hacim boyunca kendiliğinden tutuşma ve ardından

istenilen bileşimde ince taneli tozların oluşumu meydana gelmektedir [1, 2, 3, 4].



**Şekil 1.** Çözelti yanma sentezinin şematik gösterimi (Hacimsel yanma) [3]

Çözelti yanma sentezi, nano ölçekli malzemelerin sentezlenmesinde başvurulabilecek olan etkili bir yöntemdir ve birçok ileri teknoloji uygulama alanında kullanılmaktadır [5]. Çözelti yanma sentezi ile özgün malzemelerin üretilebilmesi yöntemin bazı özellikleriyle mümkün olabilmektedir. Bunlardan ilki, başlangıç reaksiyon ortamının sulu çözeltiler olması nedeniyle reaktantların (tepkimeye giren bileşenlerin) moleküler seviyede karışarak istenilen kompozisyonun tam ve tek formülasyonda ve tozların çok ince taneli olmasına olanak tanınmasıdır. Ayrıca, yüksek reaksiyon sıcaklıkları (>900°C) yüksek ürün saflığı ve kristalleşmesini sağlamaktadır. Bu sayede, örneğin geleneksel sol-jel yöntemlerinde istenilen ürüne ulaşmak için uygulanan uzun yöntem aşamaları atlanabilmektedir. Bir başka özellik ise çözelti yanma sentezi yönteminin kısa sürmesi ve çeşitli gazların oluşumuyla tane boyutu artışının engellenmesi ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip, çok ince taneli tozların üretilmesidir [3].

Bu yöntemde farklı oksitleyiciler (örneğin metal nitratlar, sülfatlar ve karbonatlar) ile yakıtların (örneğin; üre, glisin, hidrazin) homojen çözeltileri arasında kendiliğinden ilerleyen reaksiyon olmaktadır. Kullanılan öncülerin / başlangıç hammaddelerinin türüne ve yöntemin uygulandığı şartlara bağlı olarak çözelti yanma sentezi ya hacimsel ya da tabakalı ilerleyen yanma biçiminde gerçekleşmektedir. Hacimsel yanma reaksiyonlarında tüm karışımın tetiklenmesiyle bütünsel olarak bir yanma

meydana gelirken tabakalı yanmada yanma yüzeyi üstten alta doğru tabaka şeklinde ilerlemektedir. Yanma yönteminin temel parametreleri; alev türü, sıcaklık, oluşan gazlar, yakıt/oksitleyici oranı, öncü ajanların kimyasal bileşimidir. Ayrıca bahsi geçen yöntem parametreleri elde edilen tozun kristal yapısı, amorf yapısı, kristal boyutu, saflık, spesifik yüzey alanı ve tane aglomerasyonu gibi özelliklerini de doğrudan etkilemektedir. Bu yöntem sadece küçük taneli tozların üretimine değil, aynı zamanda, tek bir basamakta, nadir toprak elementlerinin homojen bir şekilde ana yapıya katkılanırılmasına da olanak tanımaktadır [1, 3, 6].

Tüm kendiliğinden ilerleyen yanma sentezi reaksiyonları redoks (indirgenme - yükseltgenme) reaksiyonlarıdır. Bu tür reaksiyonların kendiliğinden ilerleyen karakterde olabilmesinin şartı; reaksiyon gerçekleştiğinde oluşan ısının yanmayı tetiklemek için gerekli olan ısıdan daha yüksek olmasıdır. Buradaki yanma reaksiyonları; alevli (gaz fazı), içten içe yanmalı (katı-gaz) ya da patlama şeklinde gerçekleşebilmektedir. Yöntemde ulaşılacak en yüksek ısı miktarı oksitleyici/yakıt oranı ile doğrudan ilişkilidir. Oksitleyici ile yakıt karışımının eşdeğer (ekivalan) oranı,  $\phi_e$ , elemental stokiyometrik katsayılarla belirlenmektedir [1]:

$$\phi_e = \frac{\sum \left( \begin{array}{c} \text{Oksitleyici} \\ \text{elementlerin} \\ \text{katsayısı} \end{array} \right) \times (\text{Valans değeri})}{-1 \sum \left( \begin{array}{c} \text{Redükleyici} \\ \text{elementlerin} \\ \text{katsayısı} \end{array} \right) \times (\text{Valans değeri})} \quad (1)$$

Karışım;  $\phi_e = 1$  olduğunda stokiyometrik,  $\phi_e > 1$  olduğunda yakıtça zayıf,  $\phi_e < 1$  olduğunda ise yakıtça zengin olarak tarif edilmektedir. Stokiyometrik karışım ( $\phi_e = 1$ ) için gerekli olan oksitleyici/yakıt molar oranı (O/Y); oksitleyici bileşiklerdeki tüm oksitleyici ve indirgeyici valansların toplamının yakıt bileşiğindeki tüm oksitleyici ve indirgeyici valansların toplamına bölünerek hesaplanmaktadır. Bu tür hesaplamada oksijen tek oksitleyici elementken; karbon, hidrojen ve metal katyonları indirgeyici elementler, azot ise nötrdür. Oksitleyici elementler pozitif, indirgeyici elementler ise negatif valans değerine sahiptir [1].

Yanma sentezi reaksiyonları sırasında yöntemi ve ürün özelliklerini etkileyen dört önemli sıcaklık vardır. Reaksiyon ateşlenmeden önce, çözeltinin ortalama sıcaklığına ilk sıcaklık ( $T_0$ ), yanma reaksiyonunun herhangi bir dış ısıya maruz bırakılmadan dinamik olarak aktifleştiği sıcaklığa ise ateşleme sıcaklığı ( $T_{ig}$ ) denilmektedir. Adiyabatik şartlarda yanma sıcaklığının ulaştığı en yüksek değer adiyabatik alev sıcaklığı ( $T_{ad}$ ), gerçek durumda yani, örneğin, adiyabatik olmayan koşullarda ulaşılan en yüksek sıcaklık ise en yüksek alev sıcaklığı ( $T_m$ ) olarak tanımlanmaktadır. Ateşleme sıcaklığının hesaplanması adiyabatik alev sıcaklığının hesaplanması kadar basit değildir. Çünkü ateşleme sıcaklığı sadece sistemin termodinamiği ve ısı fiziyi ile doğrudan değil, aynı zamanda reaksiyon mekanizmasının detayları ile de ilgilidir. Alev sıcaklığı ise birçok faktörden etkilenmektedir. Proseste amonyum nitrat gibi oksitleyicilerin fazla kullanılmasıyla ya da yakıt/oksitleyici oranının artırılmasıyla alev sıcaklığı artırılabilir. Adiyabatik alev sıcaklığı, sistemde hiç ısı kaybı olmadığı kabul edilerek, ürünlerin ısı kapasiteleri ile ateşleme sıcaklığı ve yanma ısı yardımıyla hesaplanmaktadır. Alev sıcaklığı ölçümleri hemen her zaman hesaplanan adiyabatik sıcaklık değerlerinden daha düşüktür. Yanma kayıpları, tamamlanmayan yanma ve hava ortamında ısıtma gerçek alev sıcaklığının düşmesine neden olmaktadır [3].

Reaksiyon sırasında açığa çıkan ısı sistemin entalpisidir ve bu bir hal fonksiyonu olarak şu şekilde tanımlanmaktadır [1]:

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0 = \int_{298}^{T_{ad}} \Delta C_p(\text{ürün}) dT \quad (2)$$

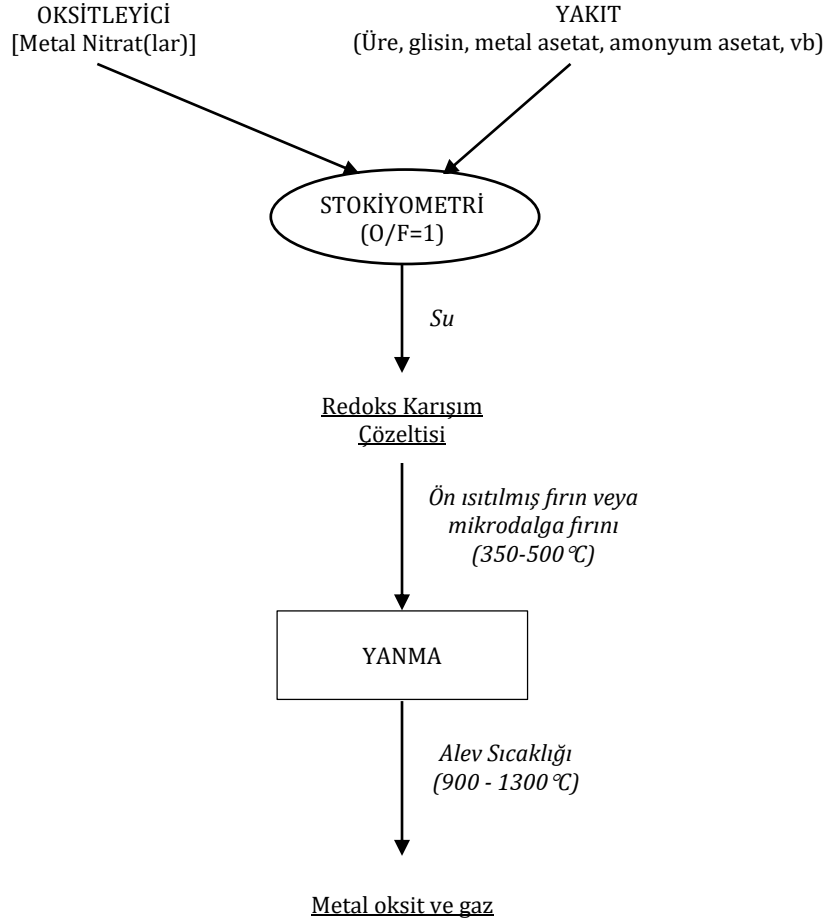
Çözelti yanma sentezinde kullanılan bileşenlerden birisi olan yakıtlar çeşitli amaçlara hizmet etmektedir. Kullanılan yakıtlar karbon (C) ve hidrojen (H) kaynağıdır ve yanma ile bunlardan karbon dioksit (CO<sub>2</sub>) ve su (H<sub>2</sub>O) gazı molekülleri oluşarak ısı açığa çıkmaktadır.

Yakıtlar çözeltideki metal iyonları ile karmaşık (kompleks) yapılar oluşturarak katyonların homojen bir şekilde karışmasını sağlamaktadır. Ayrıca yakıtlar, oluştukları bileşenlere ayrışmaktadır. Bu bileşenler daha sonra NO<sub>x</sub> ile reaksiyona giren H<sub>2</sub>CO ve NH<sub>3</sub> gibi yanabilir gazları üretmek üzere çözünürler. Çözelti yanma sentezi yönteminde kullanılacak bir yakıtın (örneğin, üre ve glisin) belirli özelliklerde olması gerekmektedir. Yapısında N-N bağları bulunan bileşikler yanma reaksiyonuna yardımcı olmaktadır. Yakıtların suda çözünürlüğünün olması, düşük ateşleme sıcaklığına (<500°C) sahip olması, metal nitratlarla uyumlu olması, yani yanma reaksiyonunun patlamaya neden olmayacak şekilde kontrol edilebilir olması tercih edilmektedir. Yanma sırasında düşük molekül ağırlıklı ve zararsız gazların çıktığı yakıtlar bu yöntem için uygun olup başka herhangi bir atık kütle oluşmamalıdır. Yakıtların kolay bulunur ya da kolayca hazırlanabilir olması da beklenen diğer bir özelliktir [1].

Yukarıda yapılan açıklamalar doğrultusunda çözelti yanma sentezi ile bir metal oksit üretiminin genel akım şeması Şekil 2'de verilmektedir.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilen ve çözelti yanma sentezi yöntemiyle üretilen çeşitli metal oksitlerin üretim şartları ve ürünlerin karakterizasyonu ile ilgili deneysel çalışmalar incelenmiştir.



**Şekil 2.** Çözelti yanma senteziyle metal oksit üretiminin akım şeması.

Bu çalışmalardan ilki karbon dioksit ( $\text{CO}_2$ ) tutulumu amacıyla kullanılmak üzere mangan oksidin ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) çözelti yanma senteziyle üretilmesidir [7]. Bu amaçla oksitleyici olarak mangan nitrat tetra hidrat ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), yakıt olarak ise üre ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) ve sitrik asit mono hidrat ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasal malzemeler Merck kalitedir.

Çözelti yanma senteziyle elektrokromizm özelliği gösteren tungsten oksit ( $\text{WO}_3$ ) tozu üretim şartlarının belirlenmesi ise incelenen bir başka çalışmadır [8]. Deneysel çalışmalarda oksitleyici olarak Alfa Aeser firmasından temin edilen amonyum meta tungstat hidrat ( $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmıştır. Çözelti yanma sentezi deneylerinde kullanılan yakıt ise Merck kalite oksalik asittir ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ). Çalışmada

nitrat kaynağı olarak Merck kalite nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) kullanılmıştır.

Çözelti yanma sentezi yöntemi kullanılarak metal oksit üretimine yönelik son örnek ise vanadyum oksit ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) sentezidir [9, 10]. Çalışmada oksitleyici olarak Sigma-Aldrich firmasından temin edilen amonyum metavanadat ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) kullanılmıştır. Yakıt olarak kullanılan sitrik asit mono hidrat ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ve glisin ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) ise Merck firmasından temin edilmiştir. Çalışmada ayrı ayrı iki yakıtla birlikte bu iki yakıtın karışımı da kullanılmıştır. Ayrıca Merck kalite  $\text{HNO}_3$  çözeltiliye nitrat kaynağı olarak ilave edilmiştir. Üretilen  $\text{V}_2\text{O}_5$  tozları ince film üzerine kaplanmış, kaplamaların optik ve elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmıştır [8].

Çözelti yanma sentezi deneylerinde saf su, analitik kalitede cam beherler, ayırma hunileri, mavi bant filtre kâğıtları ve reaksiyonların gerçekleştiği Mtops marka mantolu ısıtıcı kullanılmıştır. Deneylerde sıcaklık kontrolü, mantolu ısıtıcıya bağlı olan kontak termometre ile sağlanmıştır. Çözelti yanma sentezi sonrasında kalsinasyon işlemleri ise Protherm marka fırında gerçekleştirilmiştir.

Üretilen tozların x-ışını difraksiyonu analizi PANalytical X'pert PRO cihazı ile  $\text{CuK}\alpha$  ışınımı kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen analiz verileri X'pert HighScore Plus 2.2b programı ve ICDD ile ICSD veri tabanları kullanılarak işlenmiştir. Tozların morfolojik analizi Quanta Feg 250 ve JEOL JIB-4501 marka taramalı elektron mikroskopları ile yapılmış, tane boyutları ise Nano-Flex™ Partikül Boyut Ölçüm Cihazı kullanılarak hesaplanmıştır.

### 3. Bulgular

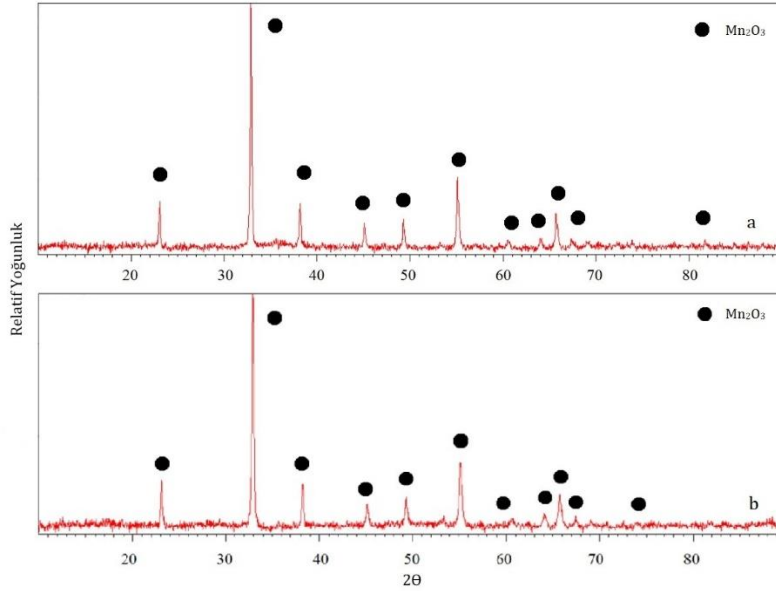
Bu bölümde çözelti yanma sentezi ile üretilen sırasıyla  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$ 'in üretim şartları ve deney sonuçları açıklanmıştır.

### 3.1. Çözelti Yanma Senteziyle $\text{Mn}_2\text{O}_3$ Üretimi

Bu çalışmada yakıt olarak kullanılan  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  ve  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'ın ürün özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bununla birlikte farklı oksitleyici/yakıt oranları da deneysel olarak çalışılmıştır.

Buna göre, yakıt olarak  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  kullanıldığı şartlarda oksitleyici/yakıt oranı 1 olarak seçildiğinde daha fazla kristalleşme oluşmuştur. Deneysel çalışmalarda farklı yakıtlar kullanıldığında ürün bileşimi ve safiyeti bakımından fark olmadığı Şekil ile verilen x-ışını difraksiyonu analiziyle görülmektedir. Yakıt olarak  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  ve  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$  kullanıldığı her iki durumda da  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  bileşiminde toz üretilmiştir. Bu tozlar, çözelti yanma sentezinden sonra  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  kullanılarak üretilen tozlara  $400^\circ\text{C}$ 'de ve  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak üretilen tozlara ise  $500^\circ\text{C}$ 'de 5 saat kalsinasyon işlemi uygulandıktan sonra elde edilmiştir.

Çözelti yanma senteziyle, oksitleyici/yakıt oranı 1 olarak,  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  kullanılarak üretilen  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  tozlarının ( $400^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyon) yüzey alanı değeri  $19.37 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak üretilen tozların ( $500^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyon) yüzey alanı değeri ise  $63.77 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak hesaplanmıştır.



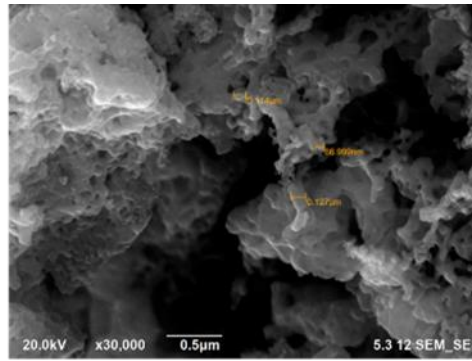
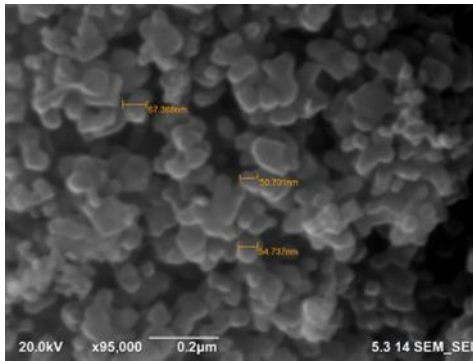
Şekil 3. Yakıt olarak  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (a) ve  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$  (b) kullanılarak üretilen  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  tozlarının x-ışını difraksiyonu analizi.

**Tablo 1.** Yakıt olarak  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  ve  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak üretilen  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  tozlarının yüzey alanı analizi.

$\text{Mn}_2\text{O}_3$ üretiminde kullanılan yakıt	Yüzey Alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	19.37
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$	63.77

Şekil ile verilen Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri incelendiğinde yakıt olarak

$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  kullanıldığında 50-60 nm boyut aralığında küresel  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  tozları üretildiği, buna karşılık yakıt olarak  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$  kullanıldığında süngerimsi morfolojide tozlar elde edildiği tespit edilmiştir. En düşük 27 nm olarak ölçülen boşluk (porozite) çapı değeri ile bu ürünün  $\text{CO}_2$  tutma malzemesi olarak kullanıma uygun olduğu öngörülmüştür. Bu amaçla ilgili çevrimsel gaz absorpsiyonu testleri üzerine çalışmalar devam etmektedir.



**Şekil 4.** Yakıt olarak  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  ve  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak üretilen  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  tozlarının SEM görüntüleri.

### 3.2. Çözelti Yanma Senteziyle $\text{WO}_3$ Üretimi

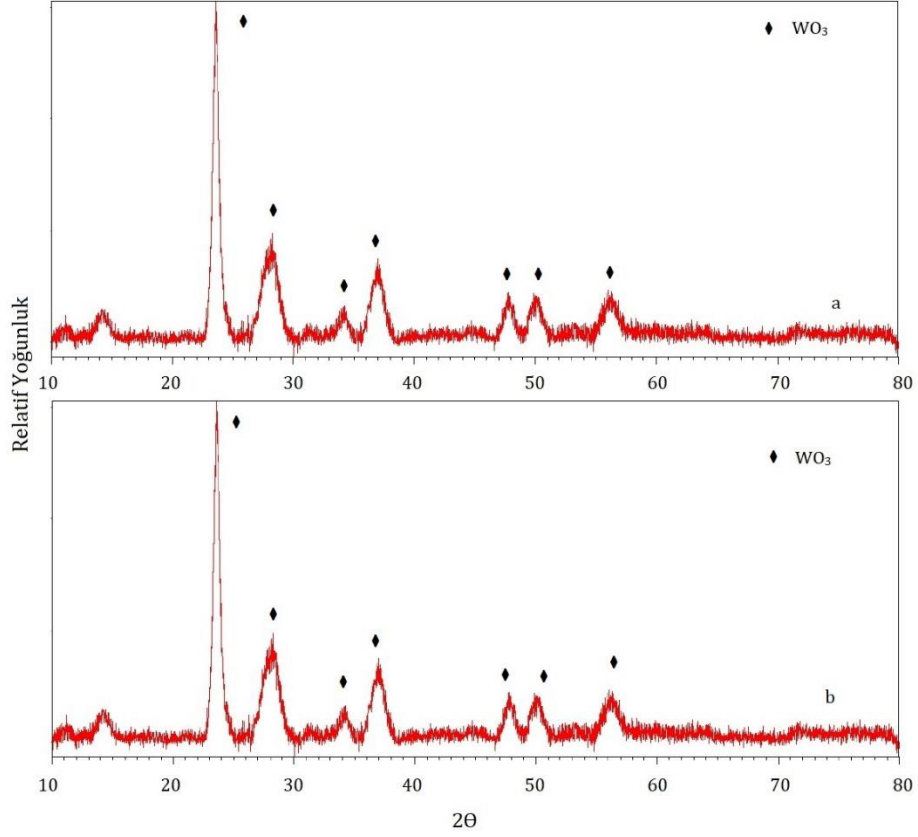
Tungsten oksitlerin öne çıkan kullanım alanlarından bir tanesi elektrokromizm uygulamalarıdır. Amorf yapıdaki malzeme kristal faza göre daha iyi elektrokromik özellik göstermekle birlikte, amorf yapı malzemeler gerçek çalışma koşullarında düşük kararlılıklarından dolayı dayanıksızdır [11]. Bu sebeple bu çalışmada açık tünel yapısı ve ara katmanlı kimyası nedeniyle hegzagonal yapı  $\text{WO}_3$  tozlarının çözelti yanma senteziyle üretilmesi hedeflenmiştir.

Bu amaçla farklı oksitleyici/yakıt oranları kullanılarak elde edilen ürünlerin özellikleri karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışmada yanma reaksiyonunu hızlandırmak için başlangıç  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  çözelti karışımına belirli oranda  $\text{HNO}_3$  ilave edilmiştir. Yanma sentezi deneyleri öncesinde çözelti karışımları 30 dk süre ile  $60^\circ\text{C}$ 'de ön ısıtılmış daha sonra mantolu ısıtıcı sıcaklığının  $300^\circ\text{C}$ 'ye çıkarılmasıyla sentez gerçekleştirilmiştir. Çözelti yanma sentezi sonrası elde edilen ürünler  $500^\circ\text{C}$ 'de 8 saat süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 'de sırasıyla oksalik asit yardımıyla (a) 1/3 ve (b) 1/1 oksitleyici/yakıt oranları kullanılarak üretilen tozların x-ışını difraksiyonu analizi görülmektedir. Bu analiz

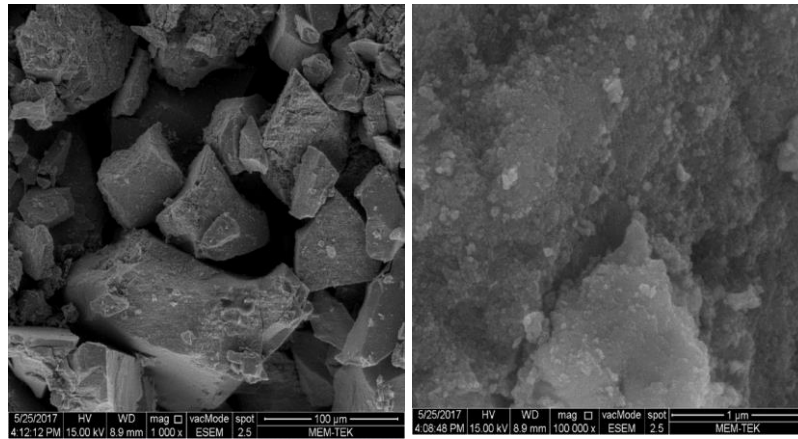
sonuçlarına göre farklı oksitleyici/yakıt oranlarında hegzagonal  $\text{WO}_3$  tozlarının üretililebildiği, oksitleyici/yakıt oranı arttıkça kristalleşmenin arttığı sonucuna varılmıştır.

Elde edilen tozların morfolojisi ise Şekil ile verilmiştir. Buna göre kalsinasyon işlemi sonrasında tozlarda aglomerasyon meydana geldiği tespit edilmiştir. Daha küçük taneli tozların elde edilmesi için kalsinasyon sonrası bir öğütme işlemi önerilmektedir. Çözelti yanma senteziyle çok saf olarak üretilen tozlar daha sonra peletler halinde sinterlenmiş ve cam altlık üzerine elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle kaplanması ile ilgili ön deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu ön çalışmalardan elde edilen ilk bulgulara göre kaplamalar iyi bir elektrokromik davranış göstermiştir. Kaplama işleminin optimizasyonu ve kaplamaların

karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar devam etmektedir.



Şekil 5. Farklı oksitleyici/yakıt oranlarında (a) 1/3 ve (b) 1/1 üretilen  $WO_3$  tozlarının x-ışını difraksiyonu analizi.

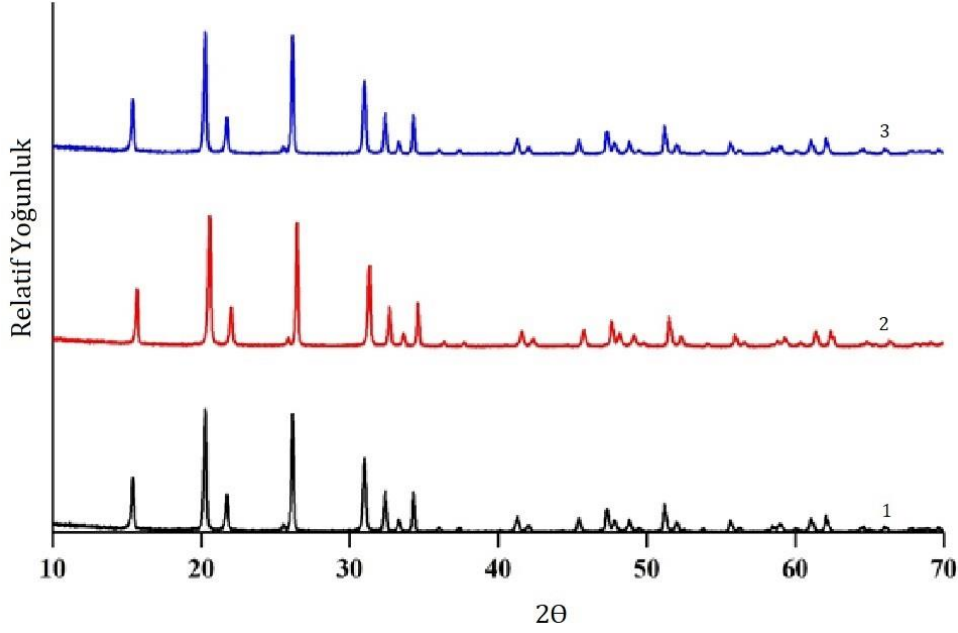


Şekil 6.  $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}.xH_2O$  ve  $C_2H_2O_4$  karışımından çözelti yanma senteziyle üretilmiş  $WO_3$  tozlarının SEM görüntüleri.

### 3.2. Çözelti Yanma Senteziyle $V_2O_5$ Üretimi

Çözelti yanma senteziyle  $V_2O_5$  tozlarının sentezi deneylerinde  $NH_4VO_3$ , su ve bir miktar  $HNO_3$  ile  $400^\circ C$ 'de karıştırılmıştır. Bu çözeltiye yakıt olarak  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ,  $C_2H_5NO_2$  ve bu iki yakıtın karışımı sırasıyla 0.75, 1, 1.5 oksitleyici/yakıt oranlarında karıştırılarak farklı yakıtların ve yakıt karışımlarının ürün özelliklerine etkisi

incelenmiştir. Çözelti yanma reaksiyonunu başlatmak amacıyla çözelti karışımı mantolu ısıtıcıda  $180^\circ C$ 'ye ısıtılmıştır. Reaksiyonun gerçekleşmesinden sonra katı/sıvı ayrımı yapılmış ve tozlar etanolla yıkanmıştır.  $105^\circ C$ 'de kurutulan tozlar amorf yapıda olduklarından kalsine edilmişlerdir. Kalsinasyon deneyleri  $500^\circ C$ 'de, 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. Farklı yakıtların (1.  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , 2.  $C_2H_5NO_2$ , 3. Karışım) çözelti yanma senteziyle  $V_2O_5$  üretimine etkisi.

Şekil 'de 1/1 oksitleyici/yakıt oranında  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ,  $C_2H_5NO_2$  ve karışımları kullanıldığında elde edilen tozların x-ışını analizi difraksiyonları görülmektedir. Buna göre ürünün kimyasal bileşimi açısından farklı yakıtların bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Tüm deneysel çalışmalar sonrasında ICSD numarası 01-077-2418 olan  $V_2O_5$  üretilmiştir. Elde edilen tozların ortorombik kristal yapısında olduğu tespit edilmiştir.

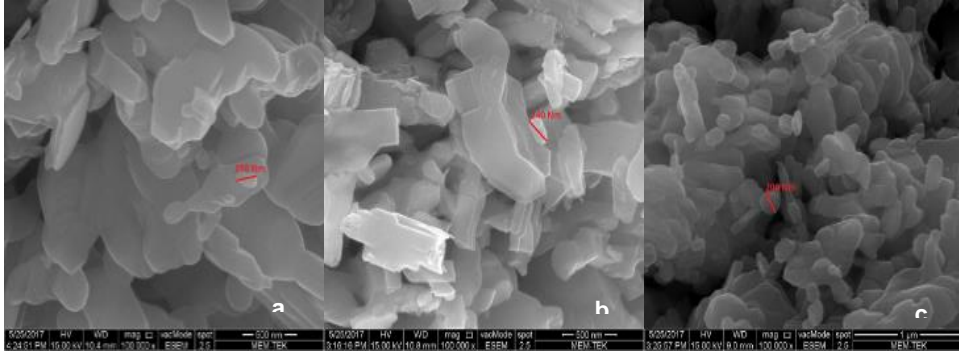
Oksitleyici/yakıt oranının elde edilen  $V_2O_5$  tozlarının tane boyutuna etkisi yakıt olarak  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  kullanıldığı şartlar için incelenmiştir. Buna göre oksitleyici/yakıt oranı arttıkça tane boyutu küçülmektedir.  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  kullanılarak gerçekleştirilen çözelti yanma

sentezi deneylerinde  $\Phi_e$  değeri  $<1$  iken ölçülen  $812 \text{ nm}$ 'lik  $V_2O_5$  tozu ortalama tane boyutu,  $\Phi_e$  değeri  $>1$  olduğunda  $255 \text{ nm}$ 'ye düşmüştür.

**Tablo 2.** Yakıt olarak  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  kullanıldığında farklı oksitleyici/yakıt oranlarının ürünün tane boyutuna etkisi.

Oksitleyici/Yakıt Oranı ( $\Phi_e$ )	Ortalama Tane Boyutu (nm)
$<1$	812
$=1$	303
$>1$	255





**Şekil 8.** (a)  $C_6H_8O_7.H_2O$ , (b)  $C_2H_5NO_2$  ve (c) karışımları kullanılarak üretilen  $V_2O_5$  tozlarının SEM görüntüleri.

Farklı yakıtların toz morfolojisine etkilerini incelemek amacıyla gerçekleştirilen SEM analizi sonuçları ise Şekil 8'de verilmiştir.  $C_6H_8O_7.H_2O$  kullanıldığında elde edilen tozların morfolojisi tabakalı şeklindedir (Şekil 8.a). Tane boyutu analizi ise 303 nm olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte yakıt olarak  $C_2H_5NO_2$  kullanıldığında ise (Şekil 8.b) öncesine benzer bir morfolojinin olduğu belirlenmiştir. Bu tozların ortalama tane boyutu ise ortalama 251 nm olarak hesaplanmıştır. Buna karşılık yakıt olarak  $C_6H_8O_7.H_2O$  ve  $C_2H_5NO_2$  karışımı kullanıldığında ise morfolojide bir değişim gözlemlenmiş ve tanelerin silindirik şekilde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ortalama tane boyutu da 183 nm olarak hesaplanmıştır. Buna göre; karışım yakıt kullanıldığında en düşük tane boyutuna ulaşılmıştır. Kalsinasyon nedeniyle yapıda meydana gelen aglomerasyondan dolayı, kalsinasyon işleminden sonra yapılacak bir öğütme işlemiyle daha küçük taneli tozların elde edilebileceği öngörülmektedir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada; çok ince taneli ve saf metal oksit tozlarının üretimi için çözelti yanma sentezi hakkında bilgiler verilmiştir. Bu yöntem sulu çözeltiler kullanılarak moleküler seviyede karışımın sağlanmasıyla istenilen bileşimde ürün üretilmesini sağlamaktadır. Reaksiyonların yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesiyle yüksek saflıkta ürün elde edilebilmektedir. Çözelti yanma sentezinin çok kısa sürmesi ve gaz çıkışı nedeniyle yüksek spesifik yüzey alanına sahip, çok ince taneli tozların üretilebilmektedir. Bu çalışmada ayrıca, üretilen  $Mn_2O_3$ ,  $WO_3$  ve  $V_2O_5$  tozlarının sentezlenme şartları tartışılmıştır. Laboratuvarlarımızda manganез titanyum oksit, bor katkılı titanyum oksit, manganез ferrit gibi metal tozlarının sentezlenmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir. Ayrıca çözelti yanma sentezinin gerçekleşme mekanizmasını çözümlenmek amacıyla özellikle termokimyasal hesaplamalar konusunda çalışmalara odaklanılmıştır.

#### Teşekkür

Yazar, deneysel çalışmalara katkı sağlayan İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği çalışanlarına ve öğrencilerine teşekkür eder.

#### Kaynakça

- [1] Patil, K.C., Hegde, M.S., Rattan, T., Aruna S.T., 2008. Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials, Combustion Synthesis, Properties and Applications, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 345s.
- [2] Varma, A., Mukasyan, A.S., Rogachev, A.S., Manukyan, K.V., 2016. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials, Chemical Reviews, Cilt.116, s. 14493-14586. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00279.
- [3] Mukasyan, A.S., Dinka, P., 2007. Novel Approaches to Solution-Combustion Synthesis of Nanomaterials, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Cilt. 16, s. 23-35. DOI: 10.3103/S1061386207010049.
- [4] Mukasyan, A.S., Epstein, P., Dinka, P., 2007. Solution combustion synthesis of nanomaterials, Proceedings of the Combustion Institute, Cilt. 31, s. 1789-1795. DOI: 10.1016/j.proci.2006.07.052.
- [5] Alves, A.K., Bergmann, C.P., Berutti, F.A., 2013. Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials. ss. 1-85. Baumann, C. ed. 2013. Engineering Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. DOI 10.1007/978-3-642-41275-2.
- [6] Aruna, S.T., Mukasyan, A.S., 2008. Combustion Synthesis and Nanomaterials, Current Opinion in

- Solid State and Materials Science, Cilt. 12, s. 44-50.  
DOI: 10.1016/j.cossms.2008.12.002.
- [7] Yilmaz, E., Sonmez, M. S., Derin, B., Cinar Sahin, F., Yucel, O., Synthesis of  $Mn_2O_3$  Nanopowders with Urea and Citric Acid by Solution Combustion Route, TMS 2017 146th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings, 39-46, 2017.
- [8] Kaplan, S. S., Derin, B., Yucel, O., Sonmez M. S., Hexagonal tungsten trioxide produced by novel solution combustion method, ECerS2017, 15<sup>th</sup> Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, 326-327, 2017.
- [9] Yılmaz, E., 2017. Çözelti Yanma Senteziyle Üretilen Vanadyum Oksitlerin İnce Film Kaplanması ve Optik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 89 s, İstanbul.
- [10]. Yilmaz, E., Sonmez, M. S., Derin, B., Yucel, O., Vanadium oxide production by solution combustion synthesis, ECerS2017, 15<sup>th</sup> Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, 359-360, 2017.
- [11] Deepa, M., Singh, D.P., Shivaprasad, S.M., Agnihotry, S.A., 2007. A comparison of electrochromic properties of sol-gel derived amorphous and nanocrystalline tungsten oxide films, Current Applied Physics, Cilt. 7, Sayı. 2, s. 220-229. DOI 10.1016/j.cap.2006.06.001.