

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇÖZELTİ YANMA SENTEZİYLE ÜRETİLEN VANADYUM OKSİTLERİN  
İNCE FİLM KAPLANMASI VE OPTİK VE ELEKTROKİMYASAL  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Esmâ YILMAZ**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı  
Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı**

**HAZİRAN 2017**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇÖZELTİ YANMA SENTEZİYLE ÜRETİLEN VANADYUM OKSİTLERİN  
İNCE FİLM KAPLANMASI VE OPTİK VE ELEKTROKİMYASAL  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Esmâ YILMAZ  
(506151208)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı  
Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ**

**HAZİRAN 2017**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506151208 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Esmâ YILMAZ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ÇÖZELTİ YANMA SENTEZİYLE ÜRETİLEN VANADYUM OKSİTLERİN İNCE FİLM KAPLANMASI VE OPTİK VE ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**     **Yrd. Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ**     .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**       **Doç. Dr. Cevat Bora DERİN**     .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Gökhan ORHAN**     .....  
İstanbul Üniversitesi

**Teslim Tarihi**        **: 05 Mayıs 2017**  
**Savunma Tarihi**     **: 06 Haziran 2017**





*Özgür ve aydınlık yarınlara,*



## ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımın başlangıcından itibaren bilgi birikim ve tecrübesiyle beni yönlendirip yardımlarını esirgemeyen, bu süreçte karşılaştığım sorunlara çözüm arayan, tıkanıp durduğum noktalarda önümü açıp yol gösteren, teşvikiyle beni hep ileriye taşıyan tez danışmanım sevgili hocam Yrd. Doç. Dr. M. Şeref Sönmez'e,

Öğrenimim süresince ekibinde olmaktan büyük bir mutluluk duyduğum sayın hocam Prof. Dr. Onuralp Yücel'e ve tüm üretim ekibine,

İnce film kaplama deneylerim sırasında ek laboratuvar imkanı sunan sayın Prof. Dr. Esra Özkan Zayım ve ekibine özellikle Duygu Kalkan'a,

Karakterizasyon çalışmalarında desteklerini esirgemeyen, Adnan Tekin Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına,

Deneysel çalışmalarım kapsamında her sıkıştığımda yardımına koşan Araş. Gör. Fatma Ünal, Araş. Gör. Onur Tazegül ve Araş. Gör. Samet Kaplan'a,

İTÜ'nün bana kazandırdığı en değerli kişi, son bir yılının tek motivasyon kaynağı, zor günlerin kurtarıcısı A. Hilmi Paksoy'a,

Bu zamana kadar aldığım her kararımdayken arkamda duran, başarımın fedakar destekçileri olan canım aileme,

En özel teşekkürlerimi bir borç bilirim.

HAZİRAN 2017

Esmâ YILMAZ  
(Cevher Hazırlama Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
SEMBOLLER .....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET .....	xix
SUMMARY .....	xxi
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. VANADYUM OKSİT (V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>).....</b>	<b>3</b>
2.1 Genel Özellikleri .....	3
2.2 Kromik Özellikleri .....	6
2.3 Kullanım Alanları.....	7
2.4 Üretim Yöntemleri .....	9
2.4.1 Çöktürme yöntemi.....	9
2.4.2 Katı hal reaksiyon yöntemi .....	10
2.4.3 Hidrotermal sentez yöntemi .....	10
2.4.4 Sprey piroliz yöntemi.....	11
<b>3. ÇÖZELTİ YANMA SENTEZİ .....</b>	<b>13</b>
3.1 Genel Özellikleri .....	13
3.2 Öncül Malzeme (Hammadde) Özellikleri .....	14
3.2.1 Oksitleyici özellikleri .....	14
3.2.2 Yakıt özellikleri.....	14
3.2.3 Çözücü özellikleri .....	15
3.3 Yöntem Parametreleri .....	16
3.3.1 Alev tipi.....	16
3.3.2 Termodinamik hesaplamalar .....	17
3.3.3 Gaz ürünlerin etkisi .....	17
3.3.4 O/Y oranı.....	18
3.4 Çözelti Yanma Sentezi Türleri.....	19
3.4.1 Hacimsel yanma sentezi.....	19
3.4.2 Kendiliğinden ilerleyen sol-jel yanma sentezi .....	21
3.4.3 Emprenye edilmiş aktif katman yanma sentezi.....	21
3.4.4 Emprenye edilmiş inert destek yanma sentezi .....	22
3.5 Çözelti Yanma Sentezi İle V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Üretimi Literatür Taraması .....	22
<b>4. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ .....</b>	<b>25</b>
4.1 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> İnce Film Kaplanması Literatür Taraması .....	25
4.2 Sol-jel İnce Film Kaplama .....	27
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>29</b>
5.1 Kullanılan Hammaddeler.....	29

5.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar .....	29
5.3 Deneylerin Yapılışı .....	31
5.3.1 Çözelti yanma sentezi ile V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> üretimi.....	31
5.3.1.1 Çözelti hazırlama .....	31
5.3.1.2 Termodinamik hesaplamalar .....	33
5.3.1.3 Çözelti yanma sentezi deneyleri.....	34
5.3.1.4 Yıkama ve kalsinasyon.....	35
5.3.2 Sol-jel ile kaplama.....	35
5.3.2.1 Altlık seçimi .....	35
5.3.2.2 Numune hazırlama ve altlık temizleme işlemleri.....	36
5.3.2.3 Sol-jel deneyleri .....	36
5.3.2.4 Kalsinasyon işlemi .....	37
<b>6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME.....</b>	<b>39</b>
6.1 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Tozunun Karakterizasyonu .....	39
6.1.1 Termogravimetrik analizler ve kalsinasyon .....	39
6.1.2 X-Işını difraksiyon analizleri .....	41
6.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (TEM) analizleri .....	47
6.1.4 Partikül boyut analizi .....	49
6.2 İnce Film Kaplamaların Karakterizasyonu.....	50
6.2.1 X-Işınları difraksiyonu analizi .....	50
6.2.2 Taramalı elektron mikroskobu (TEM) analizleri .....	51
6.2.3 Kalınlık ölçümü analizi .....	52
6.2.4 UV-görünür spektrum analizi.....	52
<b>7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>55</b>
<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>59</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>63</b>

## KISALTMALAR

<b>GMO</b>	: Geçiş Metal Oksit
<b>YS</b>	: Çözelti Yanma Sentezi
<b>MYG</b>	: Metal Yalıtkan Geçişi
<b>YMG</b>	: Yarı iletken Metal Geçişi
<b>EKC</b>	: Elektrokromik Cihaz
<b>EÇTK</b>	: Elektrokimyasal ift Tabaka Katmanı
<b>YS</b>	: Yanma Sentezi
<b>FA</b>	: Furfuril Alkol
<b>SA</b>	: Sitrik Asit
<b>XRD</b>	: X-ışını Difraktometresi
<b>TGA</b>	: Termal Gravimetri Analizi
<b>DTA</b>	: Diferansiyel Termal Gravimetri Analizi
<b>TEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>UV</b>	: Ultraviyole Visible Spektroskopi
<b>V</b>	: Çevrimsel Voltametri
<b>ITO</b>	: İndiyum Kalay Oksit
<b>İPA</b>	: İzo Propil Alkol



## SEMBOLLER

$\Phi_e$	: Oksitleyici / Yakıt oranı
<b>mAh/g</b>	: Miliamper. Saat/Gram
<b>Pa</b>	: Pascal
<b>T<sub>g</sub></b>	: Geçiş Sıcaklığı
<b>T<sub>E</sub></b>	: Ergime Sıcaklığı
<b>T<sub>B</sub></b>	: Buharlaşma Sıcaklığı
<b>E<sub>g</sub></b>	: Bant Aralığı
<b>eV</b>	: Elektron volt
<b>° C</b>	: Santigrat Derece
<b>M</b>	: Molar
<b>dk</b>	: Dakika
<b>nm</b>	: Nano metre
<b>L/dk</b>	: Litre / Dakika
<b>kV</b>	: Kilovolt
<b>mA</b>	: Miliamper
<b>d / d</b>	: Devir / Dakika
<b>ml</b>	: Mililitre
<b>cm<sup>3</sup></b>	: Santimetreküp
<b>W</b>	: Watt
<b>mBar</b>	: Milibar
<b>g</b>	: Gram



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1:</b> En sık rastlanan $V_xO_y$ türleri ve çeşitli özellikleri .....	4
<b>Çizelge 5.1:</b> Kullanılan valans elektron değerleri.....	31
<b>Çizelge 5.2:</b> Çözelti yanma sentezi deneyi setleri. ....	33
<b>Çizelge 5.3:</b> Farklı yakıtlar için hesaplanan alev sıcaklıkları.....	33
<b>Çizelge 6.1:</b> Farklı yakıtların pik şiddetleri ve yoğunlukları. ....	42
<b>Çizelge 6.2:</b> Sitrik asitin farklı O/Y oranlarındaki pik şiddetleri ve yoğunlukları. ...	43
<b>Çizelge 6.3:</b> Glisinin farklı O/Y oranlarındaki pik şiddetleri ve yoğunlukları.....	44
<b>Çizelge 6.4:</b> Nişastanın farklı yakıt oranlarındaki pik şiddetleri ve yoğunlukları.....	45
<b>Çizelge 6.5:</b> Karışım yakıtın farklı O/Y oranlarındaki pik şiddetleri ve yoğunlukları .....	46
<b>Çizelge 6.6:</b> Karışım yakıtın farklı yakıt oranlarındaki pik şiddetleri ve yoğunlukları. ....	46
<b>Çizelge 6.7:</b> Sitrik asitin farklı O/Y oranlarının tane boyutuna etkisi.....	50
<b>Çizelge 6.8:</b> Farklı yakıt türünün tane boyutuna etkisi.....	50
<b>Çizelge 6.9:</b> Kaplama kalınlıkları.....	52



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: C eksenini boyunca $V_2O_5$ 'in şematik yapısı.....	5
Şekil 3.1: Alev çeşitleri: (a) içten yanma (b) parlama .....	16
Şekil 3.2: Hacimsel yanma sentezinin sıcaklık-zaman grafiği .....	20
Şekil 4.1: Sol-jel yöntemi genel akım şeması .....	27
Şekil 5.1: (a) MTOPS marka mantolu ısıtıcı (b) Inovenso marka döndürmeli sol-jel kaplama.....	30
Şekil 5.2: Çözelti yanma sentezi deneyleri akım şeması.....	34
Şekil 5.3: Kalsinasyon öncesinde (a) ve sonrasında (b) elde edilen $V_2O_5$ tozları. ....	35
Şekil 5.4: Sol-jel kaplama deneyleri akım şeması.....	36
Şekil 6.1: DTA-TGA sonuçları (a) sitrik asit (b) glisin.....	40
Şekil 6.2: DTA-TGA sonuçları (a) nişasta (b) karışım.....	40
Şekil 6.3: Farklı yakıtların XRD sonuçları (01-077-2418 referans kodlu $V_2O_5$ ). ....	41
Şekil 6.4: Sitrik asitin farklı O/Y oranlarındaki XRD sonuçları (01-077-2418 referans kodlu $V_2O_5$ ). .....	42
Şekil 6.5: Glisinin farklı O/Y oranlarındaki XRD sonuçları (01-077-2418 referans kodlu $V_2O_5$ ). .....	43
Şekil 6.6: Nişasta kullanılan deneylerin farklı O/Y oranlarındaki XRD sonuçları (01-077-2418 referans kodlu $V_2O_5$ ). .....	44
Şekil 6.7: Karışım yakıtın farklı O/Y oranlarındaki XRD sonuçları (01-077-2418 referans kodlu $V_2O_5$ ). .....	45
Şekil 6.8: Karışım yakıtın aynı O/Y fakat farklı oranda yakıt karşılaştırmalı XRD sonuçları (01-077-2418 referans kodlu $V_2O_5$ ).....	46
Şekil 6.9: Sitrik asit kullanılarak ( $\Phi_e = 1$ ) üretilen $V_2O_5$ 'in TEM görüntüleri. ....	47
Şekil 6.10: Glisin kullanılarak ( $\Phi_e = 1$ ) üretilen $V_2O_5$ 'in TEM görüntüleri. ....	48
Şekil 6.11: Karışım yakıt kullanılarak ( $\Phi_e = 1$ ) üretilen $V_2O_5$ 'in TEM görüntüleri..	48
Şekil 6.12: Nişasta kullanılarak ( $\Phi_e = 1$ ) üretilen $V_2O_5$ 'in TEM görüntüleri. ....	49
Şekil 6.13: Sol-jel kaplama ile hazırlanan $V_2O_5$ ince filminin XRD sonuçları (Referans kodu 01-086-0120 Sodyum vanadyum oksit).....	51
Şekil 6.14: İnce filmlerin TEM görüntüleri.....	51
Şekil 6.15: Farklı kalınlıklardaki kaplamaların UV-görünür spektrum analizi.....	53
Şekil 6.16: $V_2O_5$ ince filminin çevrimsel voltametri grafiği. ....	54



# ÇÖZELTİ YANMA SENTEZİYLE ÜRETİLEN VANADYUM OKSİTLERİN İNCE FİLM KAPLANMASI VE OPTİK VE ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU

## ÖZET

Vanadyum, +2'den +5'e kadar birden fazla değerlik alabilen ve bu sebeple farklı oksit bileşikleri oluşturabilen bir metaldir. Geçiş metalleri arasında oldukça sık olarak kullanılan vanadyum oksit, farklı değerlikte bileşikler oluşturabilmesi sebebiyle farklı özellikler kazanmaktadır. Ayrıca vanadyum oktahedral, tetrahedral, kare piramit gibi pek çok oksijen koordinasyon geometrisine sahiptir. Bu özellikleri sayesinde, vanadyum oksitler ileri malzeme uygulamalarında kendine geniş bir yer bulabilmektedir. En sık kullanılan bileşikler  $VO_2$  ve  $V_2O_5$ 'tir. Bu oksitler birçok teknolojik uygulamada kullanılabilir.  $VO_2$  optik, elektriksel, elektrokimyasal, termokromik ve ısısal şalter malzemesi olarak kullanılabilir. Düşük sıcaklıkta,  $68^\circ C$ , yarı iletken-iletken geçişi göstermesi en önemli özelliğidir. Ayrıca sıcaklık ve basınç gibi termodinamik koşullara bağlı olarak farklı polimorfik fazlara sahiptir. Bu farklı polimorfik fazlar kararlı ve yarı kararlı fazları ortaya çıkarmaktadır. Örneğin, monoklinik yapıdaki yarı kararlı fazlardan olan  $VO_2$  özellikle lityum iyon pillerinde katot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Vanadyum pentoksit ise tabakalı yapısı sebebiyle interkalasyon için oldukça uygun bir malzemedir. Özellikle ince filmleri, elektrokromik ve termokromik cihazlarda, soğutmasız bolometrik detektörlerde, lazer korunumunda, güneş pillerinin pencerelerinde, yüksek kapasiteli lityum pillerinin elektrotlarında, elektrik ve optik anahtarlama cihazlarında, ışık modülatörlerinde kullanılmaktadır.

Bu tez kapsamında vanadyum pentoksit üretimi çözelti yanma sentezi yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Yanma sentezi kendiliğinden ilerleyen bir yüksek sıcaklık sentezi olup, seramik, intermetalik, kompozit ve fonksiyonel malzemelerin toz ya da son ürüne yakın ürünleri içeren ileri 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 yöntem farklı oksitleyici ile yakıtların homojen çözeltilerinin kendiliğinden ilerleyen reaksiyonunu içermektedir. Tez kapsamında, literatürde kullanılan yakıtlardan farklı olarak sitrik asit ve sitrik asit-glisin karışım yakıtı denenmiştir. Deneyler süresince farklı yakıtlar kullanılarak farklı fiziksel özelliklere sahip vanadyum pentoksit üretilmiştir. Ayrıca deney setlerinde farklı oksitleyici-yakıt karışım oranı deneyerek farklı tane boyutunda vanadyum pentoksit üretilmiştir. Tezin ikinci aşamasında ise, çözelti yanma senteziyle üretilen vanadyum pentoksitlerin hammadde olarak kullanılarak ıslak kaplama tekniklerinden biri olan döndürmeli sol-jel kaplama metodu ile ince film kaplanması çalışılmıştır. Elde edilen farklı kalınlıktaki ince filmlerin karakterizasyonları gerçekleştirilerek optik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Çözelti yanma sentezi deneyleri sonucunda kullanılan tüm yakıtlar ve değişen tüm O/Y oranlarında saf  $V_2O_5$  üretildiği görülmüştür. Elde edilen tozun morfolojisinin

kullanılan yakıt türüyle değişiklik gösterdiği tespit edilmiştir. Glisin ve sitrik asit kullanılan çözelti yanma sentezi deneyleri sonucunda kolonsal morfoloji elde edilirken, karışım yakıt ile üretilen  $V_2O_5$  tozlarının küresele yakın bir morfolojide olduğu görülmüştür. Elde edilen tozların sol-jel ile kaplanabilirliği tespit edilmiştir. İnce filmlerin karakterizasyonu ile elde edilen sonuçlar doğrultusunda kaplamaların fonksiyonelliğine bağlı olarak uygun kullanım alanları araştırılmıştır. Örneğin, çevrimsel voltametri analizi sonucunda ince film kaplaması gerçekleştirilen  $V_2O_5$ 'in lityum iyon pillerinde karşıt elektrot olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.



# **THIN FILM COATING OF VANADIUM OXIDES PRODUCED BY SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS ITS OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION**

## **SUMMARY**

Nano technologies have started to developed earlies of 21<sup>st</sup> century and became attractive in a short time for production or/and synthesis of advanced materials. Especially after discovery of different properties between nano and bulk scale, nano structured production methods become more trend of topic for scientists. From the nano structured production methods, nanohydrmetallurgy varies from the others due to simplicity, high efficiency and extensive application areas such as energy storages, photocatalytic and electrochemical applications.

In recent years, conjunction with awareness of environmental consciousness, photocatalytic materials become more important. Transition metals oxides such as titanium, manganese, tungsten and vanadium are on the head of list for environmental sensitive photocatalytic materials.

Vanadium is a metal that could take more than one valence and thus could form different oxide compounds. These oxides, which have different properties due to their different compositions, could be used in many technological applications. For example,  $\text{VO}_2$  and  $\text{H}_2\text{VO}_3\text{O}_8$  are used as optical, electrical, electrochemical, thermochromic and thermal switch material.  $\text{VO}_2$  has different polymorphic forms which is depending on the thermodynamic conditions such as temperature and pressure. These different polymorphic phases can reveal stable and semi-stable phases.  $\text{VO}_2$ , which is a monoclinic semiconducting phase, is used as a cathodic material especially in lithium ion batteries.

Thin films of vanadium pentoxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) is used as electrochromic and thermochromic devices, uncooled bolometric detectors, laser protection, solar cell windows, high-capacity lithium battery electrodes, electrical and optical switching devices, light modulators. In our country, the above-mentioned devices and materials are not produced industrially. With this thesis study, vanadium oxide based materials will be produced by solution combustion synthesis and then product is coated as a thin film by wet coating techniques.

Production of vanadium pentoxide will be carried out by solution combustion synthesis. Combustion synthesis which is a kind of self-propagating high temperature synthesis and it is used for the production of advanced materials which consist of ceramic, intermetallic compound, composite and functional materials close to the powder or final product. Solution combustion synthesis which is one of the combustion synthesis types, is an easy, simple and rapid method that allows the production of many nano-dimensional materials. This method involves the self-propagating reaction of homogeneous solutions which has different oxidative precursors (metal nitrates) and fuels (urea, glycine, hydrazide etc.). The solution combustion synthesis occurs in the form of volumetric or linear combustion

depending on the nature of precursors and application of the method. Although there are different types of this technique, generally solution combustion synthesis consists some basic step which are preparation of oxidizer and fuel-containing mixture solutions, preheating of these solutions and subsequent self-propagating reaction. Determination of conditions which are related to production vanadium pentoxide by solution combustion synthesis with different precursors is one of the specific values of this proposed thesis. Another unique value of this thesis; vanadium oxides which is produced by solution combustion synthesis as raw materials, is coated by wet coating techniques and the optical and electrochemical properties of the resulting films of different thicknesses after the coating process are examined. The raw material which will be used in the coating processes by wet coating methods will be lower cost when it is produced by solution combustion synthesis. Appropriate using areas will be determined depending on the functionality of the coatings in the direction of the results to be obtained.

There are many methods to produce thin films, such as chemical vapour deposition, physical vapour deposition, atomic layer deposition, spray pyrolysis, sol-gel method, etc. Among these methods, sol-gel is one of the most used method because it is very simplicity, economic and fast process. In this process, a gel is prepared by using vanadium pentoxide which is produced by solution combustion synthesis method. After that gel is deposited onto a substrate by spin coating techniques. Spin-coating techniques is greater among other techniques because it leads to atomic packing in one direction and also this method is simple, fast and controllable process than the others.

In the first step of this thesis study, precursors which is used production of vanadium oxide by solution combustion synthesis, are selected. At this stage, ammonium metavanadate ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) is used as the oxidizer. As fuel, experimental studies are carried out using different kinds of fuel type. Glycine, citric acid, their mixture (glycine + citric acid) and starch are used as fuel sources for solution combustion synthesis experiments. Thermodynamic calculations are performed which depending on the fuel / fuel mixture, to determine the combustion temperature at which the solution combustion synthesis reaction will occur. In addition, the effect of fuel and oxidant ratios on the product properties are examined during the production of vanadium oxide by solution combustion synthesis. X-ray diffraction analysis and thermogravimetric analysis (TG) shall be performed on the produced powders. Calcination temperature (to be determined according to TGA results), atmospheric conditions, reductive atmosphere and calcination time (1-24 hours) will be examined if it is necessary. After this step X-ray diffraction analysis are performed to determine phases and also scanning electron microscopy (SEM) analysis are also performed to examine grain size distribution and grain shape determination in powder materials obtained.

In the second step, the vanadium oxide powders which is produced by the solution combustion synthesis method, are coated in thin film form by wet coating methods. Vanadium oxide are coated on indium tin oxide (ITO) coated glass or glass substrates. In later stages, thin film coatings are treated at  $400^\circ\text{C}$ . After that, characterization process is applied. Firstly, in the obtained coatings, X-ray diffraction analysis are performed. The crystal structure of the coatings is characterized by scanning electron microscopy (SEM) analysis. In the last step, the electrochemical and optical properties of the resulting thin film coatings are determined by analysis of cyclic voltammetry (CV) analyses and UV-Visible analysis.

$V_2O_5$  powder which produced by solution combustion synthesis method is obtained very pure even different fuel types and O/F ratios (Oxidizer/Fuel). Morphology of final products is changed with different fuel type. Columnar morphology is seen in glycine and citric acid which are used as fuel sources. Spherical morphology is seen in mixture fuel which is used as a fuel source during the solution combustion synthesis. It is proved that, pure  $V_2O_5$  powder which obtained by solution combustion method can be coated as a thin film by sol-gel coating method. Conclusion of characterization of thin films are used to find optimum usage areas in terms of electrochromic and optical properties of thin films. For example,  $V_2O_5$  thin films could be used as a counter electrode for lithium ion batteries because of unique electrochromic properties.

It has not found in the literature like this thesis which consists of the production of vanadium oxide powders by solution combustion synthesis, and the subsequent coating by wet coating method which is spin coating and examination of the optical and electrochemical properties of coatings. With this thesis, it is aimed to develop a method which will enable the production of functional materials with superior properties.



## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

21. yüzyılın devrimi sayılabilecek olan nano teknolojinin gelişimi, malzemenin karakteristik özelliklerinin tane boyutuyla doğrudan değiştiğinin keşfiyle hızlanmıştır. Malzemelerin atomik boyutta sergilediği özelliklerin bulk özelliklerinden üstün olması, araştırmacıları nano boyutlu malzeme üretimi konusuna yönlendirmiştir [1].

Özellikle çevresel bilincin öneminin fark edilmesi, fosil yakıtların tükenmesi ve enerjiye olan arzın gün geçtikçe artması, alternatif enerji depolama malzemeleri, fotokatalitik uygulamalarla çevresel kirliliğin iyileştirilmesi gibi konular ileri malzeme araştırmaları için motivasyon kaynağı olmuştur. Metal oksitler de gösterdikleri üstün özellikler sebebiyle, ileri malzeme uygulamalarında kendilerine oldukça geniş bir yer bulmaktadır. Özellikle tungsten, titanyum, mangan gibi geçiş metal oksitleri (GMO), yaygın olarak bulunmaları, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kuvvetli olması sebebiyle ileri malzemeler arasında popüler bir başlık halini almıştır [2].

Geçiş metal oksitleri arasında bulunan vanadyum çok yönlü bir malzeme olup, bileşiklerinde birden fazla oksidasyon basamağında bulunabilmektedir. +2'den +5'e kadar olan tüm oksidasyon durumlarında bulunabilen vanadyumun en sık kullanılan oksitleri  $VO_2$  ve  $V_2O_5$ 'tir. Vanadyum oksit ince filmleri yarı iletken-metal geçişi gösterir. Ayrıca foto-termo-elektrokromizm özelliklerinin üçünü de gösterebilen nadir metal oksitlerdendir [3].

Farklı oksidasyon basamaklarında oluşturduğu farklı yapıdaki oksitleri, kendine has özellikleri sebebiyle farklı kullanım alanlarına sahiptir. Örneğin vanadium oksit,  $VO_2$ , düşük sıcaklıklarda gösterdiği yarı iletken-iletken geçişi sebebiyle fotokatalitik uygulamalarda kendine yer bulurken, vanadyum pentoksit,  $V_2O_5$ , vanadyum oksitler arasında en stabil faz olması ve yüksek kapasitesi (440 mAh/g) sebebiyle lityum iyon pillerinde katot malzemesi ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [2].

Vanadyum pentoksitin, elektrokromik cihazlarda kullanılmasının en önemli nedeni renklendirme davranışının katodik veya anodik olarak sınıflandırılmamasıdır. Hem anodik hem de katodik renklendirme özelliği gösterdiği için elektrokromik cihazlarda hem aktif hem de karşıt tabaka olarak kullanılabilir [3].

Nano boyutlu  $V_2O_5$ , bulk  $V_2O_5$ 'e göre daha kısa difüzyon mesafesine sahip olduğu için daha iyi elektrik iletkenliği göstermektedir. Bu sebeple literürde nano ölçekte  $V_2O_5$  üretimine oldukça sık rastlanmaktadır. Literatürde genelde klasik hidrometalurji yöntemleriyle üretilen  $V_2O_5$ 'in, bu tez kapsamında Çözelti Yanma Sentezi (ÇYS) ile üretilmesi araştırılmıştır. Diğer nano boyutlu malzeme üretim tekniklerine göre, daha basit, ucuz ve hızlı bir yöntem olan ÇYS, nihai ürünün morfolojisi ve yapısı gibi özelliklerinin de kolay kontrol edilebilir olması açısından oldukça verimli bir yöntemdir.

Tez çalışmasının son aşamasında ÇYS ile üretilen  $V_2O_5$ 'in ıslak kaplama yöntemlerinden biri olan sol-jel kaplama yöntemiyle ince film kaplaması üzerine çalışılmıştır. İnce film kaplamaların çeşitli elektrokimyasal ve optik özelliklerinin karakterizasyonu yapılmıştır.

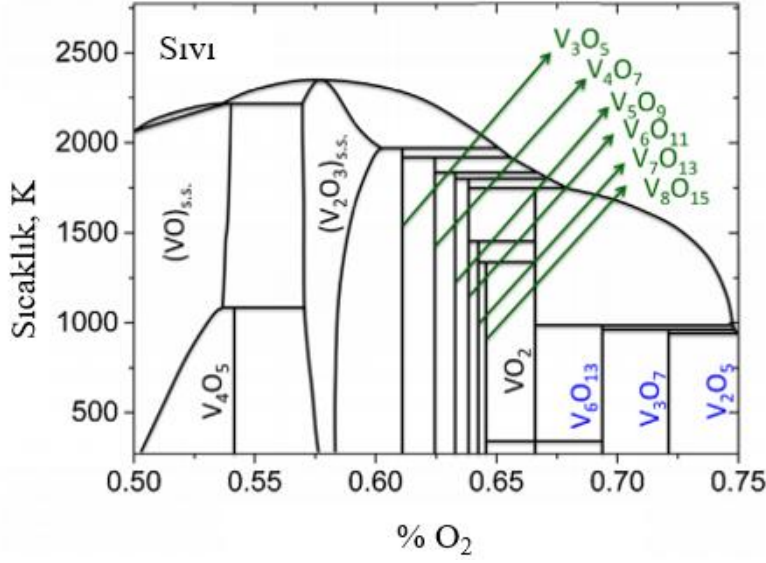
## 2. VANADYUM OKSİT ( $V_xO_y$ )

Bu bölümde vanadyum oksitlerin ( $V_xO_y$ ) genel özelliklerinin yanı sıra faz geçiş ve kromik özelliklerinden ayrıca bu özelliklere göre endüstrideki farklı kullanım alanlarından bahsedilmiştir.

### 2.1 Genel Özellikleri

Vanadyum, 1801 yılında İskandinav bilim adamı Andres Manuel del Rio tarafından keşfedilmiş olup, periyodik tablonun 5B grubunda yer alan, geçiş metalleri arasındadır. Demiri, titanyumu ve manganı takiben doğada en çok bulunan 4. Geçiş metali konumundadır. Doğada 2 farklı izotopu bulunan bu elementin ( $^{50}V$ , % 0,25) en sık karşılaşılan formu  $6,11 \text{ g/cm}^3$  yoğunluğunda olan  $^{51}V$  (% 99,75) yapısıdır. Yüksek ergime ve kaynama sıcaklıklarının ( $T_E$ ;  $1910^\circ \text{ C}$ ,  $T_B$ ;  $3407^\circ \text{ C}$ ) yanı sıra, yüksek çekme mukavemeti, korozyona dayanıklı olması ve sertliği sebebiyle en çok çelik endüstrisinde katkı malzemesi olarak kullanılan vanadyumun, ikinci en büyük tüketim alanı da, yıllık % 5 kullanım oranıyla, vanadyum oksit esaslı katalizörlerdir [4-6].

[Ar]  $3d^3 4s^2$  elektron konfigürasyonuna sahip vanadyum, en dış kabuğu olan d bandının kısmi olarak boş olması sebebiyle hem bileşiklerinde farklı oksidasyon değerlikleri içerir hem de bu sayede pek çok farklı uygulamada kullanılabilir. +4'ten +8'e kadar olan valans gruplarında birleşik oluşturabildiği için genel olarak,  $V_nO_{2n+1}$  ve  $V_nO_{2n-1}$  şeklinde iki ayrı grupta incelemek mümkündür. Temel oksidasyon halleri +2 ile +5 arasında olmakla birlikte en kararlı halleri +4 ve +5 yüklü durumlarıdır. Bunlara ek olarak, bazı bileşiklerinde iki oksidasyon durumunu da içeren karışık formları mevcuttur. Örneğin  $VO_2$  ile  $V_2O_3$  fazları arasında  $V^{4+}$  ve  $V^{3+}$  oksidasyon hallerinin her ikisine de sahip  $V_8O_{15}$ ,  $V_7O_{13}$  ve  $V_6O_{11}$  oksit veya  $VO_2$  ile  $V_2O_5$  arasında hem  $V^{4+}$  hem de  $V^{5+}$  oksidasyon basamaklarına sahip  $V_6O_{13}$  ve  $V_4O_9$  oksit türlerine rastlanabilmektedir [4, 5]. Şekil 2.1'de verilen faz diyagramı, farklı oksidasyon basamaklarında vanadyumun sahip olduğu bileşik türlerini göstermektedir.



**Şekil 2.1:** V-O Faz Diyagramı [7].

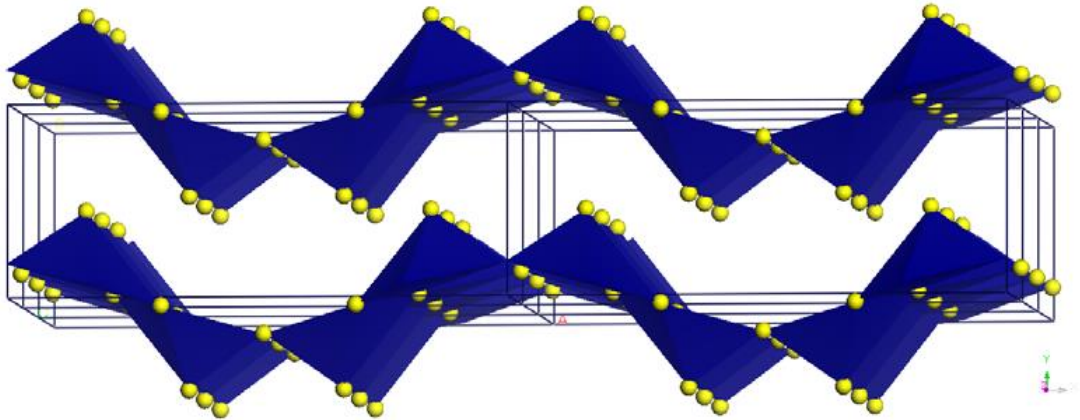
$V_xO_y$ 'lerden bazıları, ilk kez 1959 yılında F. Morin tarafından keşfedilen faz geçiş özelliği sayesinde, sıcaklık veya basınç gibi bir takım dış etkenler yardımıyla metal-yalıtkan (MYG) veya yarı iletken-metal (YMT) geçiş özelliği göstermektedirler. Bu faz geçişleri, uygulanan dış kuvvet süresince geri çevrilebilir, ani veya yavaş bir dönüşüm halidir. Bu dönüşümler neticesinde malzemenin sahip olduğu kristal yapısı farklılaşarak malzemenin kristal, optik veya elektriksel özelliklerinde değişim yaratmaktadır. Bu faz dönüşümleri sayesinde de  $V_xO_y$ 'ler endüstride çok farklı kullanım alanlarına sahip bir konuma gelmektedir [5, 8]. Vanadyumun en çok rastlanan bileşikleri ve gösterdikleri çeşitli özellikleri çizelge 2.1'de verilmektedir.

**Çizelge 2.1:** En sık rastlanan  $V_xO_y$  türleri ve çeşitli özellikleri [9].

Tür	Renk	$T_g$	Oksidasyon Hali	Kristal Yapı	Manyetik Yapı $T < T_g$	Kromik Özelliği
VO	Metalik gri	-	$V^{2+} (3d^3)$	Bozulmuş NaCl yapısı (kübik)	Manyetik	
$V_2O_3$	Siyah	$\sim 110^\circ C$	$V^{3+} (3d^2)$	Monoklinik ( $T < T_g$ ), korund ( $T > T_g$ )	Anti-ferromanyetik	Termokromik
$VO_2$	Koyu mavi	$\sim 68^\circ C$	$V^{4+} (3d^1)$	Monoklinik (bozulmuş rutil) ( $T < T_g$ ), rutil ( $T > T_g$ )	Diamanyetik	Elektrokromik & Termokromik
$V_2O_5$	Sarı-turuncu	-	$V^{5+} (3d^0)$	Katmanlı ortorombik	Diamanyetik	Elektrokromik & Fotokromik

VO<sub>2</sub> düşük T<sub>g</sub> sıcaklığı sebebiyle çok kolay bir şekilde monoklinik yapıdan tetragonel yapıya dönebilmektedir. Bu faz dönüşü malzemenin yapısal özelliklerini değiştirdiği için bant aralığını da değiştirmektedir. Değişen bant aralığı VO<sub>2</sub>'nin optik özelliklerini de değiştirdiği için örneğin mikrobolometre uygulamalarında en sık kullanılan materyal olarak karşımıza çıkmaktadır [8].

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, katmanlı yapıda olması ve kristalografik yapısı sebebiyle asidik karakterde özellik gösteren turuncu-kırmızı bir oksittir. Aynı zamanda oda sıcaklığı koşullarında sahip olduğu geniş bant aralığı (E<sub>g</sub>= 2,5 eV) ile yarı iletken özellik gösteren ve vanadyum oksitler arasında en yüksek valans değerine sahip olan oksittir. Yapısının oluşmasını sağlayan bu katmanlar, vanadyum iyonlarının çevrelediği kare piramitlerin kenarlarını veya köşelerini paylaşarak oluşturulmaktadır. Kare piramitler katmanlar içinde, yüzleri yukarı dönük veya aşağı dönük şekilde konumlanabilmektedirler. Bu katmanlı vanadyum bileşikler, tabakalarda güçlü O-V-O bağlarına ancak katmanlar arasında Van der Waals kuvveti gibi çok zayıf çekimi olan bağlarla donatılmıştır. Katmanlar arasındaki bu zayıf V-O bağı özellikle lityum iyon pillerinde kullanımı için önemlidir. Bu zayıf bağlar sayesinde lityum tabakalar arasında rahatça hareket ederek yerleşebilmektedir (interkalasyon and deinterkalasyon). Ancak V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> matrisinde lityum iyonlarının düşük difüzyon katsayısı sebebiyle interkalasyon kapasitesi ve şarj/deşarj oranı sınırlıdır. Bu problem için, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in yüzey alanını arttırarak interkalasyon için difüzyon mesafesini kısaltmak bir çözüm oluşturabilmektedir [6-9]. Şekil 2.2'de tabakalı yapıdaki V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in yapısı görülmektedir.



**Şekil 2.1:** C eksenini boyunca V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in şematik yapısı [4].

## 2.2 Kromik Özellikleri

Kromizm, herhangi bir dış etkenin varlığıyla, organik ve inorganik malzemelerin optik özelliklerinin değişmesi olarak tanımlanmaktadır. Kromik özelliğe sahip malzemeler, absorpsiyon, geçirgenlik veya yansıma gibi özelliklerinin dış etkenlerle kontrol edilebilir olması sebebiyle, binalar ve arabalardaki pencereler için radyasyon enerjisini düzenlemek ve konforlu aydınlatma gibi amaçlarla, dikiz aynaları, sensörler, dedektörler, ekranlar, yol işaretleri, akıllı camlar gibi pek çok ileri ürünlerde tercih edilmektedir [6].

Geçiş metallere tamami kromik özellik göstermektedir. Ti, Nb, Mo, W gibi GMO'lar katodik renklenme gösterirken, Cr, Mn, Fe, Ni ve Co gibi metal oksitler anodik renklenme göstermektedir. Ancak vanadyum bu metal oksitler arasından hem anodik hem de katodik renklenme özelliği göstermesi sebebiyle bir adım öne çıkmaktadır [6].

Gaz, güneş ışığı, sıcaklık veya voltaj uygulaması gibi uyarıcı dış etkenin formuna göre pek çok farklı sınıfa ayırmak mümkündür ancak en yaygın olarak kullanılanları termokromizm, elektrokromizm ve fotokromizmdir [6].

Termokromizm, sıcaklık varlığıyla optik özelliklerin değişmesi olarak tanımlanmaktadır. Diğer kromik özellikler gibi, başlangıç koşuluna döndüğünde, burada başlangıç sıcaklığı, malzeme orjinal özelliğine geri dönmektedir. Bu özellikten, yarı iletken-iletken geçişlerinde faydalanılmaktadır. Örneğin, VO<sub>2</sub> 68° C'de yarı iletken-metal geçiş özelliği göstermektedir [6, 8].

Fotokromizm ise güneş ışınlarıyla malzemelerin renk değiştirmesini tarifler. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bu özelliği gösteren geçiş metal oksitlerindedir [6].

Elektrokromizm ise potansiyel fark uygulanarak, renk değişiminin sağlanması olayıdır. VO<sub>2</sub> anodik renklenme gösterirken, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hem anodik hem de katodik renklenme özelliği göstermektedir. Elektrokromizm, geri dönüştürülebilir olması, malzemenin voltaj ortadan kalkınca orjinal haline dönmesi, görünür spektrumdaki iletim farkının belirgin olması ve tekrarlanabilir olması gibi nedenlerle ileri malzeme üretiminde oldukça yararlanan bir özellik konuma gelmektedir [6].

### 2.3 Kullanım Alanları

Kullanım alanı oldukça geniş olan  $V_2O_5$ , fonksiyonel ve inorganik bir malzeme olup, gaz sensörleri, katalizör ve ikincil elektrotlar gibi oldukça farklı alanlarda kullanılabilir. Ayrıca, sülfürik asit ve maleik anhidrit gibi önemli kimyasalların üretimi için katalizör niteliğindedir. Bunlara ek olarak, çevre kirliliğinin azaltılması için azot oksitleri seçici olarak oksitlemek için de kullanılabilir [8, 10].

Vanadyum pentoksit ince filmleri, üstün özellikleri sebebiyle gelecek vaad eden ileri teknoloji ürünlerde kullanılacak alternatif bir malzemedir. Tabakalı yapısı ve yarı iletken özellikleri sebebiyle lityum pillerinin yanı sıra elektrokromik cihazlarda, sensörlerde ve optik anahtarlama cihazlarında kullanılabilir. Ayrıca, elektrokromik cihazlarda (EKC), renkli filtrelerde ve bunun gibi pek çok uygulamada çok renkli elektrokromizm özelliği sebebiyle kullanılabilir [10].

Nano veya mikro yapıdaki  $V_2O_5$ , bulk özellikleriyle karşılaştırıldığında, tek boyutlu nano haldeki kaplamaları, bulk haline göre daha fazla tercih edilmektedir. Nano  $V_2O_5$ , geniş yüzey alanı ve benzersiz morfolojisi ile kazandığı, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı enerji depolama ve algılama cihazlarındaki performansı belirgin şekilde artmaktadır. Bunlara ek olarak da vanadyum pentoksit ince filmlerinin gösterdiği yüksek kimyasal dayanımı, elektrokimyasal kullanımlarda güvenli olması, düşük maliyet, kolay hazırlanabilirlik ve diğer geçiş metal oksitlerine göre daha az toksik özellik göstermesi gibi üstün yetenekleri vardır. Bu özellikleri göz önüne alındığında ince film kaplamaları, hem geçiş metalleri arasında kıyaslandığında hem de bulk formunun gösterdiği limitli özellikleri ile kıyaslandığında kendisini öne geçirmektedir. Sol-jel ile üretilen filmleri, homojen, şeffaf ve uniform bir dağılım göstermektedir. Ayrıca 40 dk güneş ışığına maruz bırakıldığında mükemmel hidrofobik özellik göstermektedir [11].

Bulk  $V_2O_5$  ile nano boyuttaki  $V_2O_5$  kıyaslandığında birçok önemli fark ortaya çıkmaktadır. Bunlar arasında;

- Lityum pillerinin döngü ömrünün uzatılması,
- Yüksek elektrot/elektrolit temas alanı, daha yüksek şarj/deşarj oranları,

- Elektronik taşıma için yol uzunluklarının kısalması, daha yüksek güçte çalışmaya olanak sağlaması,
- Lityum iyonu difüzyonu için yolun kısalması ve böylece kapasiteyi artırması,
- Bunlara ek olarak da, örneğin vanadyum oksit nanotüplerinin, katalizör uygulamalarında redoks reaksiyonlarının kapasitesini önemli ölçüde arttırması sayılabilmektedir [8].

Daha önce de bahsedildiği gibi,  $V_2O_5$  tabakalı yapısı sayesinde, interkalasyon özelliği göstermektedir. İnterkalasyon terimi ise, misafir atomların  $V_2O_5$ 'in tabakaları arasında kendine uygun boşluklara yerleşerek yapıyı bozmadan kristal yapıya girebilmesini ifade etmektedir. Bu misafir atomlar, metal iyonları, organik moleküller veya organometalik moleküller olabilmektedir. Bu interkalasyonun özellikle tersinir olması,  $V_2O_5$ 'in lityum iyon pillerinde katot malzemesi olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Katyonların vanadyum pentoksit içine girmesi ile (interkalasyon olması),  $V_2O_5$  hem daha iyonik hem de elektrik iletkenliği daha yüksek bir konuma gelmektedir. Bu sebeple kullanımının en çok araştırıldığı alan, lityum iyon pillerinde katot malzemesi olarak değerlendirilmesidir [12].

Süperkapasitörler bir başka kullanım alanlarıdır. İkincil bataryalara göre daha uzun ömürlü olmaları, tersinebilir özellik göstermeleri ve klasik kapasitörlere göre daha çok enerji yoğun olması gibi avantajlarla geleceğin enerji stoklayıcıları olarak görülen süperkapasitörler, enerjiyi saklama koşullarına göre fiziksel (Faradic olmayan kapasitör) ve kimyasal (Faradic kapasitör) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri (EÇTK) enerjiyi, elektrot-elektrolit arayüzünde tersinir iyon adsorpsiyonu yoluyla yükleri fiziksel olarak depolarken, psedokapasitörler yüzeyin yakınında bulunan (bir kaç nanometre) yükleri redoks reaksiyonu ile kimyasal olarak depolamaktadır [13, 14].

Psedokapasitörler genelde iletken polimerlerden veya geçiş metallerinin oksitleri, sülfürleri veya hidroksitlerinden seçilirken, EÇTK'ler ise büyük yüzey alanına sahip karbon esaslı malzemelerden seçilmektedir. Ancak üzerine en çok çalışma yapılan malzeme geçiş metallerinin oksitleridir. Çünkü bu GMO'lar hem yüzey alanı büyük karbon esaslı malzemelerden daha yüksek spesifik kapasitansa sahip hem de iletken polimerlere göre elektrokimyasal olarak daha stabil malzemelerdir. Kobalt, mangan, demir gibi geçiş metalleri arasından vanadyum, geniş oksidasyon halleri barındırdığı için öne geçmektedir. Özellikle +5 değerlikli hali olan  $V_2O_5$ , düşük maliyeti, tabakalı

yapısı ve yaygın olarak bulunabilmesi sayesinde süper kapasitör olarak da kullanılmaya yatkın bir malzemedir [13, 14].

## 2.4 Üretim Yöntemleri

Literatürde çözelti yanma sentezinden farklı olarak, sprej piroliz, çöktürme yöntemi, hidrotermal sentez, katı hal reaksiyonu, sol-jel üretim yöntemi, solvotermal üretim yöntemi gibi pek çok değişik yöntemle  $V_2O_5$  üretimi mevcuttur. Bu bölümde, bu üretim yöntemleri arasından en sık kullanılanlar detaylandırılmıştır.

### 2.4.1 Çöktürme yöntemi

Ng ve arkadaşları, çöktürme yöntemi ve arkasından vakum altında kalsinasyon işlemi ile  $V_2O_5$  üretmişlerdir. Çalışmanın ilk aşamasında, amonyum hidroksit,  $NH_4OH$ , 0,5 M vanadyum oksit triklorür,  $VOCl_3$  çözeltisi üstüne damla damla eklenmiştir. Bu sırada çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır.  $NH_4OH-VOCl_3$  reaksiyonu sonucunda katı çökelek elde edilmiştir. Çözeltiden filtre edilerek ayrılan çökelek, saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra vakum altında, fırında  $300^\circ C$ 'de  $V_2O_5$  kristalin formu sağlanmıştır. Kül fırınında bekleme süresine göre iki farklı toz elde edilmiştir (45 dk ve 1 saat). Yaklaşık olarak 36-83 nm kristalin boyutunda nano toz elde edilmiştir. Farklı kalsinasyon süreleri kıyaslandığında, daha uzun süre kalsine edilen tozun daha büyük kristalin boyutuna ve daha az yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca çevrimsel voltametri analizleri sonucunda,  $V_2O_5$ 'in lityum iyon pillerinde kullanımı ile daha uzun ömürlü pil üretilebildiği görülmüştür [15].

Başka bir çalışmada ise amonyum metavanadat,  $NH_4VO_3$ , etilen glikol,  $C_2H_6O_2$  ile oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat süreyle şeffaf bir çözelti elde edilene kadar karıştırılır. Daha sonra çözelti  $120-140-160^\circ C$ 'ye ısıtılarak 4 saat süreyle karıştırılır. 4 saat sonunda elde edilen katı çökelek, saf su ile yıkanır ve  $60^\circ C$ 'de 2 saat kurutulmaya bırakılır. Kurutulan toz malzeme,  $600^\circ C$ 'de 1 saat kalsine edilerek  $V_2O_5$  elde edilir. Nano çiçek yapısında üretilen  $V_2O_5$ 'in gaz sensörlerinde kullanımı araştırılmıştır. Elde edilen gözenekli yapının gaz sensörlerinde kullanıma kolaylık sağladığı gözlemlenmiştir [16].

### 2.4.2 Katı hal reaksiyon yöntemi

Alkali veya toprak alkali metallerin tuzlarla birleştirilerek oksit, sülfür, selenit, tellurid, nitrit, karbür veya borür bileşikleri sentezlenmesi olayı katı hal reaksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Kullanılan öncüllerin, değirmende öğütülmesi ardından kurutma ve kalsinasyon aşamaları gelmektedir. Kalsinasyon sıcaklığı, kullanılan tuzun cinsine bağlı olarak ayarlanmaktadır. Örneğin alkali tuzlar, toprak alkali metallere göre daha düşük ısı açığına çıkarmaktadır [17].

Katı hal reaksiyonu ile  $V_2O_5$  tozu üretimi yine litertürde karşımıza oldukça sık çıkmaktadır.  $NH_4VO_3$  ile tartarik asit,  $C_4H_6O_6$ , 1:2 molar oranıyla karıştırılır ve polietilen glikol,  $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ , karışımı havanda dövülerek, düzgün bir toz elde edilmiştir. Daha sonra 30 dk boyunca oda sıcaklığında öğütülmeye devam edilmiştir. Böylece ilk başta beyaz olan karışım önce sarı sonra da gri renge dönmüştür. Elde edilen gri toz, etanol,  $C_2H_6O$  ile yıkandıktan sonra  $60^\circ C$ 'de 10 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Son aşama olarak 4 saat boyunca  $400-500-600^\circ C$  gibi farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Sonuç olarak, fiber elde etmişlerdir [18].

### 2.4.3 Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal sentez yöntemi nano boyutta malzeme üretmek için kullanılan, geleneksel olmayan bir yöntemdir. Bu yöntemin temeli, inorganik bileşiklerin sıcaklık ve basınç altında, sudaki çözünürlüklerinden faydalanarak hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarını kullanmaktır [19].

Literatürde  $V_2O_5$ 'in bu yöntemle üretilmesi oldukça sık görülmektedir. Çalışmalarda genel olarak vanadyum kaynağı, amonyum metavanadat seçilmiştir.  $NH_4VO_3$ , karbon ve hidrojen kaynağı yakıt ile (sitrik asit, etanol gibi) önce suda homojen bir karışım elde edene kadar karıştırılarak çözüldükten sonra, 1-2 gün boyunca otoklavda bekletilir. Daha sonra su ve etanol ile tüm safsızlıklarından arındırılmak için bir kaç kez yıkandıktan sonra vakum altında kurutulan tozlar son aşamada ise  $400-600^\circ C$ 'de kalsine edilerek çok katmanlı, nano çiçek veya nano çubuk elde edilmiştir. Farklı morfolojiyi sağlayan temel unsurun kullanılan yakıt kaynağı olduğu belirtilmiştir [20-22].

Bir başka çalışmada, kristalin  $V_2O_5$ , 3-fenilpropilenamin,  $C_9H_{13}NO$  ve saf su 1:1:375 oranında karıştırılmıştır. Elde edilen homojen karışım teflon tüpte 48 saat boyunca

180° C'de hidrotermal senteze tabi tutulmuştur. Üretilen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in elektrokimyasal özelliklerinin tayini için çevrimsel voltametri uygulanmıştır. Çevrimsel voltametri (ÇV) karakterizasyonu sonucu, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nano tozunun, güçlü elektrokimyasal özellik sergilediği görülmüştür. Lityum pillerinde kullanıldığında; elektrolit penetrasyonunu kolaylaştırdığı, Li katyonunun hızlı difüze olmasını sağladığı, elektronların taşınmasını teşvik ettiği ve elektrolitler ile aktif maddeler arasındaki temas alanını en üst düzeye çıkarmasına yardımcı olduğu görülmüştür [23].

Nagaraju ve arkadaşları, vanadyum kaynağı olarak sodyum vanadat (NaVO<sub>3</sub>) kullanmıştır. Saf suda çözülen NaVO<sub>3</sub> üzerine asitliği düzenleyip pH'ı 3-4 skalasında tutmak için bir kaç damla HCl eklenmiştir. Homojenliği sağlamak için 10 dk karıştırıldıktan sonra elde edilen asidik çözelti teflon bir tüp içine alınarak, 100-180° C'de 1-3 gün arasında hidrotermal yöntemle tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonucunda kırmızı kahverengi toz üretilmiştir. Üretilen bu toz, alkol ve saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen nano ring yapısındaki V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in elektrokimyasal özellikleri incelenerek, katmanlı yapısının lityum pillerinde katot malzemesi olarak kullanımına olanak sağladığı görülmüştür [24].

#### **2.4.4 Sprey piroliz yöntemi**

Sprey piroliz, nitrat, asetat veya metoksit gibi metal bileşiklerinin sulu çözeltilerinden ısıl bozunma sonucu, metal oksit tozu elde edilmesi yöntemidir. Bir diğer adı, çözeltilerin buharlaşma ayrışması olan bu yöntem iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada, tuz çözeltisinin püskürtme damlacıkları solventi buharlaştırmak için ısıtılır. Başlangıçtaki tuz konsantrasyonuna ve kurutma koşullarına bağlı olarak kuru tuz parçacıkları katı partiküller halinde üretilir. İkinci aşamada ise termal ayrışma gerçekleşerek metal tuzları, metal oksit ve gaz ürünler olarak ayrışır [25].

Lawton ve Theaby, vanadil sülfat (VOSO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O) katısını saf suda çözerek 0,08 - 0,8 M aralığında bir çözelti elde etmişlerdir. Daha sonra bu çözelti 5 L/dk damlatma hızı ile klasik sprej piroliz reaktörüne, H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> hava karışımı içine yollanmıştır. Reaktör içindeki havanın sıcaklığı maksimum 740° C'ye ulaşmıştır. Gaz, reaktör içinde atmosferik basınçta hareket ederken, reaktör sonundan pirolize uğramış toz V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> borosilikat cam fiber filtrelerle toplanmıştır [25].

Elektrokimyasal özellikleri açısından değerlendirildiğinde, elektrot malzemesi olarak kullanılacak metalin gözenekli yapıda olması büyük önem kazanmaktadır. Elektrolit ile elektrodun kontakt alanını arttırmak, lityum iyonlarının difüzyon mesafesini azaltmak gibi avantajlar sağlayan gözenekli, yapı özellikle lityum iyon pillerinde olması gereken bir özelliktir. Kong ve Taniguchi, lityum iyon pillerinde kullanılmak üzere, gözenekli yapıda  $V_2O_5$  üretmek için spreylendirme yöntemi kullanmışlardır. Bu yöntemde, amonyum metavanadat ve amonyum nitrat öncül kimyasallar olarak yeteri kadar saf suda homojen bir çözelti elde edene kadar ısıtıldıktan sonra, argon atmosferi altında fırında, ısı işleme tabi tutulmuştur. Gözenekli yapıda  $V_2O_5$  üretilmiştir [26].



### 3. ÇÖZELTİ YANMA SENTEZİ

Bu bölümde çözelti yanma sentezinin genel özelliklerinden, yöntem parametrelerinden ve türlerinden bahsedilmiştir.

#### 3.1 Genel Özellikleri

Yanma sentezi (YS), ileri seramiklerin, katalizörlerin, kompozitlerin, alaşımların, intermetalik bileşiklerin ve nano malzemelerin üretiminde kullanılacak önemli bir tekniktir. Ekzotermik bir redoks reaksiyonu olan YS, reaksiyona giren malzemelerin yapısına (katı, sıvı, gaz) ve alev sıcaklığına göre, yüksek sıcaklık sentezi düşük sıcaklık yanma sentezi veya çözelti yanma sentezi gibi alt dallara ayrılmaktadır. Yanma sentezlerinin içinde bulunan ÇYS, 30 yıl kadar önce, alüminyum nitrat,  $NH_4NO_3$  ile üre,  $CH_4N_2O$ , arasındaki reaksiyon sonucu tesadüfen bulunmuştur ve diğer yöntemlere göre sahip olduğu üstünlükler sebebiyle çok tercih edilen bir konuma gelmiştir [27-29].

ÇYS, diğer nano boyutlu malzeme üreten yöntemlere göre oldukça basit, hızlı ve düşük maliyetli bir yöntem olup homojen ve saf metal oksit üretmesi açısından öne çıkan bir yöntemdir. Oksitleyici ve yakıtın çözelti ortamında uygun oranlardaki homojen karışımının, başlangıç sıcaklığına ısıtılarak ( $150-300^\circ C$ ), ilerlemesi kendiliğinden gerçekleşen ekzotermik bir reaksiyondur. Tek kademeli üretim yöntemi olan ÇYS'nin diğer yöntemlere göre;

- Reaksiyona giren öncüllerin, çözelti ortamında olması sebebiyle reaksiyon girdileri moleküler seviyede karıştığından nihai ürünün homojen olması,
- Reaksiyon sonucu oluşan sıcaklığın ( $T_{ad}$ ) yüksek olması sebebiyle ultra saf ve kristalin malzeme elde edilmesi,
- Reaksiyon sonucu oluşan gaz ürünlerin yüksek miktarda olması sonucu, tane boyutu küçük nano ölçekte malzeme üretilebilmesi,
- Basit ve hızlı bir yöntem olması,

- Kompozisyonun, kristalin yapının, stokiyometrenin rahatlıkla kontrol edilebilir olması,

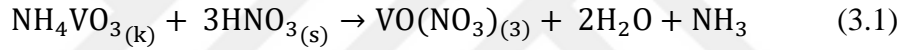
gibi bir çok üstün özellikleri vardır [29].

### 3.2 Öncül Malzeme (Hammadde) Özellikleri

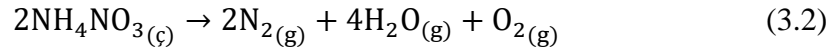
ÇYS reaksiyonlarında kullanılan bileşenler sacayağı olarak tanımlanabilir. Bunlar, oksitleyici, yakıt ve çözücü ortamdır.

#### 3.2.1 Oksitleyici özellikleri

Oksitleyici olarak, metal nitratlar seçilmektedir. Nitratlar, sudaki çözünürlükleri yüksek olduğu için, hem çözeltiye rahatlıkla metal iyonu verebilmekte hem de homojenizasyonu sağlamaktadır. Burada kilit nokta metal nitrat bileşiklerindeki NO<sub>3</sub> formudur. NO<sub>3</sub> oksitleyici ajan olarak çalışmaktadır [27]. Kullanılan oksitleyici NO<sub>3</sub> yapısında değil ise asit ile muameleme edilmelidir (Eşitlik 3.1).



Buna ek olarak, özel durumlarda, hem ucuz olması hem de reaksiyona katılan diğer bileşenlerin oranını değiştirmemesi gibi özellikleri nedeniyle ilave oksitleyici olarak amonyum nitrat kullanılabilir. Ayrıca reaksiyona, amonyum nitrat ilavesi yanma sonucu oluşan gazların miktarında artışa sebep olmaktadır (Eşitlik 3.2). Bu da mikro yapı genişlemesine ve nihai olarak da üretilen tozun yüzey alanını artırılmasını sağlamaktadır [27].



#### 3.2.2 Yakıt özellikleri

Çözelti yanma sentezi reaksiyonlarında yakıt, C ve H kaynağı olarak kullanılmaktadır. Elektron alıcı konumunda olan yakıt aynı zamanda ateşleme öncesinde, reaksiyon süresince öncü bileşenlerin çökmesini sınırlayan metalik katyonlar için kompleks yapıcı ajan olarak işlev görmektedir. Yapısında barındırdığı amino asit veya karboksilik asit grubu yardımıyla farklı katyonlar için selektif hale gelmektedir. Örneğin, alkali ve toprak alkali metal katyonları, yakıttaki karboksilli asit grubuyla aktif bir şekilde kompleks oluştururken, geçiş metalleri amino asit gruplarıyla birlikte daha verimli bir şekilde kompleks oluşturabilmektedir [27].

Ucuzluğu ve kolay bulunabilir olması sebebiyle glisin,  $C_2H_5NO_2$ , ayrıca yapısında hem karboksilli asit hem de amino asit barındırdığı için, çözelti yanma sentezi reaksiyonlarında sık tercih edilen yakıtların başında gelmektedir. Yakıt içinde bulunan amino asit sulu çözeltilerine pozitif ve negatif yükler sunarak bipolar hale gelmektedir. Böylece çeşitli ebatlarda metal iyonları için çözeltilerde etkili bir şekilde kompleks oluşturuvcu bir madde olarak işlev görerek bileşenler arasında homojenliği korumaya yardımcı olmaktadır. Bu sebeple bünyesinde amino asit  $C_6H_8O_7$  ve oksalik asit,  $C_2H_2O_4$ , gibi diğer kimyasallar da kullanılan yakıt türleri arasındadır [27].

Ürün özelliklerini doğrudan etkilediği için yakıt seçimi, ÇYS reaksiyonlarında önemli bir parametredir. Nihai ürüne istenilen yapı, tane boyutu, gözeneklilik gibi özellikleri kazandırmakta etkin bir rol oynamaktadır. Üretilcek metale göre seçilmesi gereken yakıtların genel olarak sahip olması gereken ortak özellikleri;

- Düşük ateşleme sıcaklığına ( $T_{ateş}$ ) ve yüksek entalpi değerine ( $\Delta H$ ) sahip olmalı,
- Suda çözünürlükleri yüksek olmalı,
- Metal nitratlarla uyumlu olmalı, yani yanma reaksiyonu sırasında katyonlarla kompleksler oluşturarak çözeltide homojenliği sağlamalı ve kontrolsüz patlamaya engel olmalı,
- Düşük molekül ağırlıklı ve yanma esnasında zararsız ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ) ve çok miktarda gaz açığa çıkarmalı ve
- Kolay bulunabilir olmalıdır [28-29].

### 3.2.3 Çözücü özellikleri

ÇYS reaksiyonlarında genellikle çözücü ortam olarak saf su tercih edilmektedir. Bu tercihteki en önemli pay, kolay bulunabilir, ucuz ve kullanılan öncül malzemelerin suda rahat çözünebilir olmasından kaynaklanmaktadır. Saf su, reaksiyon süresince sadece çözücü olarak çalışmakta ve reaksiyona girmemektedir. Bunun yanı sıra reaksiyon sonucu oluşan ısının bir kısmını da absorplamaktadır. Bununla birlikte su miktarının fazlalığı, reaksiyon süresini de uzatmaktadır. Bu sebeple su yerine alternatif çözücü ortamı aranmaktadır. Pek çok nitratın alkolde çözünebilir olması ve alkolün saf suya göre  $T_{ateş}$  sıcaklığının ( $50-150^\circ C$ ) düşük olması gibi avantajları sebebiyle saf suya alternatif olarak alkoller üzerine çalışılmaktadır [30].

Voskanyan ve arkadaşları, furfuril alkolün (FA) nitratları çözme yeteneği ile hem çözücü olarak hem de yüksek entalpi değeri ile alternatif yakıt kaynağı olması üzerine çalışmışlardır. FA kullanarak yapılan ÇYS deneylerinde bakır oksit, CuO ve seryum oksit, CeO<sub>2</sub> yüksek saflıkta ve nano ölçekli toz üretmeyi başarmışlardır [30].

### 3.3 Yöntem Parametreleri

Bu bölümde çözelti yanma sentezi ile malzeme üretimini etkileyen alev tipi, termodinamik hesaplamalar, gaz ürünlerin etkisi ve O/Y oranı parametreleri incelenmektedir.

#### 3.3.1 Alev tipi

Yakıt ve metal nitratın kimyasal olarak yanması sonucu ortaya çıkan ısı, alevi oluşturan temel unsurdur. Reaksiyon entalpisi ile doğrudan ilgili olan alevin iki farklı formu mevcuttur. Alev sıcaklığının 1000° C ve üstü olduğu reaksiyonlarda saniyeler veya bir kaç dakika sürebilen ve yalnızca gaz fazda görülen parlama (flaming) olurken alev sıcaklığının 1000° C altında olduğu reaksiyonlarda bir kaç saniyede son bulan ve alev yapısı hem gaz hem katı içeren içten yanma (smouldering) şeklindedir. Şekil 3.1’de her iki alev tipi de görülmektedir [27].



Şekil 3.1 : Alev çeşitleri: (a) içten yanma (b) parlama [27].

Alevin formu aynı zamanda yakıt moleküllerinin ligand gruplarına ve reaksiyonun O/Y oranına bağlıdır. Bu sebeple alev türü, sentezlenen tozların parçacık boyutunun kontrolünde de önemli bir rol oynamaktadır [27].

### 3.3.2 Termodinamik hesaplamalar

Termodinamik hesaplamalar, nihai ürünün özelliklerinin kontrol edilebilirliğinin yanı sıra reaksiyonun güvenli koşullar altında gerçekleştirilebilmesi için oldukça önemli bir parametredir. Reaksiyon süresince farklı sıcaklık tanımlamaları mevcuttur. Bunlar;

Başlangıç sıcaklığı ( $T_o$ ): Reaksiyon başlamadan önce, reaktif çözeltisinin ortalama sıcaklığıdır [27].

Ateşleme sıcaklığı ( $T_{ateş}$ ): Yanma reaksiyonunun ilave bir dış ısıya gerek duyulmadan dinamik olarak başladığı sıcaklıktır. Diğer bir tabirle, reaksiyonun başladığı sıcaklıktır ve bu sıcaklığın hesaplanması oldukça karmaşık bir iştir [27].

Adyabatik alev sıcaklığı ( $T_{ad}$ ): Adyabatik koşullar altında elde edilen maksimum yanma sıcaklığıdır.  $T_{ad}$ , sistemdeki ısı kaybı olmadan ürünlerin ısı kapasitesi, ateşleme sıcaklığı ve yanma ısısı kullanılarak eşitlik 3.1'de verilen formülasyon ile hesaplanabilmektedir [27].

Maksimum alev sıcaklığı ( $T_{maks}$ ): Deney koşullarında, ısı kaybı da göz önüne alınarak, ulaşılabilen maksimum adyabatik olmayan sıcaklıktır [27].

Alev sıcaklıkları çok sayıda faktörden etkilenebilir, ancak temel olarak reaksiyon ortamındaki oksidan miktarıyla ilintilir [27, 29].

$$\Delta H_0 = \Delta H_f^0 = \int_{298}^{T_{ad}} \Delta c_{p_{ürünler}} dT \quad (3.3)$$

Eşitlik 3.3'te yer alan  $\Delta H$  entalpi değişimini  $c_p$  ise reaksiyon sonucu ortaya çıkan gaz ürünlerin sabit basınçtaki ısı kapasitesini ifade etmektedir.

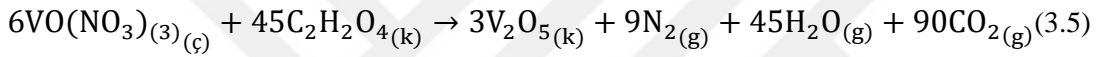
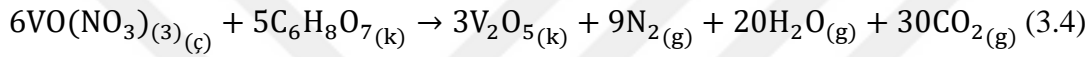
Eşitlik 3.3'de de görüldüğü gibi, yakıtın değiştirilmesi, ürünlerdeki gaz miktarını değiştireceği için alev sıcaklığını da değiştirmektedir. Ayrıca, reaksiyona amonyum nitrat gibi aşırı oksidan ilavesi ile de alev sıcaklığını değiştirmek mümkündür [27, 29].

### 3.3.3 Gaz ürünlerin etkisi

Reaksiyon süresince üretilen gazların miktarı, nihai ürünün morfolojisini, parça boyutunu ve yüzey alanını doğrudan etkilemektedir. Reaksiyon sonucu üretilen gazlar, nihai tozda oluşan büyük kümeleri kırarak parçacıklar arasında gözenekler yaratmaktadır. Diğer bir deyişle, kümeler çok sayıda yanma gazları üreten koşullarda

parçalanarak sistemden daha fazla ısı salınmasını sağlar ve böylece parçacık büyümesi engellenmektedir [27].

Bu sebeple, farklı yakıtları kullanarak parçacık boyutunda fark yaratmak mümkündür. Daha küçük tane boyutlu malzeme sentezlenebilmesi için, yanma sırasında çıkan gaz halindeki ürünlerin mol sayılarının yüksek olması istenmektedir. Örneğin, eşitlik 3.4 ve 3.5'te farklı yakıtlar kullanılarak oluşan yanma reaksiyonları verilmiştir. Görüldüğü üzere, her iki reaksiyonda aynı miktarda vanadyum nitrat kullanılmasına rağmen, yakıt olarak okzalik asit kullanıldığında sitrik asite göre daha fazla gaz ürün açığa çıkmaktadır. Bu sebeple okzalik asit ile üretilen  $V_2O_5$ 'in, sitrik asit ile üretilen  $V_2O_5$ 'ten daha küçük tane boyutuna sahip olduğu söylenebilmektedir [27].



### 3.3.4 O/Y oranı

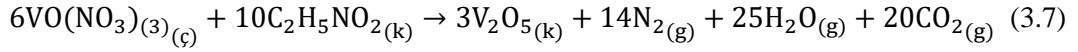
Çözelti yanma sentezi reaksiyonları, redoks tepkimesi olması sebebiyle, oksitleyici ve yakıtın hangi oranlarda katıldığı oldukça önemlidir. Maksimum ısının üretildiği kimyasal bir reaksiyon gerçekleştirebilmek için, oksitleyici ve yakıtın uygun oranda homojen bir şekilde karıştırılması gerekmektedir. Bu parametre yardımıyla, nihai ürünün kristalin büyüklüğü, yüzey alanı, morfolojisi, fazı gibi özelliklerini kontrol etmek mümkündür. Maksimum ısının sağlandığı oksit yakıt oranından ( $\Phi_e=1$ ) daha fazla ya da daha az yakıt eklenmesi üretilen gaz miktarını değiştireceği için, nihai ürünün tane büyüklüğü ve gözenekliliğini de değiştirmektedir [27].

O/Y oranı reaksiyona giren metal nitrat ve yakıtın toplam valans elektronları sayısının birbirine bölümü ile hesaplanır.  $\Phi_e$  simgesi ile gösterilen bu oran eşitlik 3.6'da verilen eşitlik ile hesaplanmaktadır [29].

$$\Phi_e = \frac{\sum(\text{Oksitleyici bileşenlerin katsayıları} \times \text{Valans değerlikleri})}{(-1) \times \sum(\text{Redükleyici bileşenlerin katsayıları} \times \text{Valans değerlikleri})} \quad (3.6)$$

Yukarıdaki eşitlikte oksitleyici bileşen olarak -2 değerlikli oksijen, redükleyici bileşen olarak ise + değerlik alan karbon, hidrojen ve diğer metal katyonları kullanılmaktadır. Azot ise yüksüz olduğundan hesaplama katılmaktadır [29].

Daha önce de bahsedildiği gibi, maksimum ısı elde edebilmek için,  $\Phi_e$  değerinin 1'e eşit olması istenmektedir. Örneğin, hesaplanan  $\Phi_e$  değeri 1'e eşit olacak şekilde bir reaksiyon yazıldığında, eşitlik 3.7 elde edilmektedir.



Stokiyometrik koşullar altında,  $\Phi_e$  değeri 1'e eşittir, bu koşul altında yakıtın tamamen oksidasyonu için atmosferik  $\text{O}_2$ 'ye ihtiyaç duyulmaz.  $\Phi_e < 1$  oksitleyici bakımından zengin veya yakıt bakımında fakir, buna karşılık  $\Phi_e > 1$  durumunda ise yakıt açısından zengin karışım tarif edilmektedir. Yakıt miktarının arttırılması  $\Phi_e > 1$ , sadece ısı salınımının değil aynı zamanda ürünün özgül yüzey alanının kontrolünde önemli bir faktör olan gaz fazı üretiminde ve birincil olarak elde edilen katı maddenin süngerimsi morfolojisinde de bir artışa neden olmaktadır [31].

Değişen O/Y'nin etkisi pek çok makalede araştırılmaktadır. Salunkhe ve arkadaşları 2012 yılında kobalt ferrit metal oksit bileşiğinin üretiminde değişen O/Y oranının etkisini gözlemlemiştir. Değişen O/Y oranının reaksiyonun toplam entalpi değerini değiştirdiğini ve dolayısıyla alev sıcaklığını değiştirdiğini göstermişlerdir. Alev sıcaklığı ve tane boyutu arasında lineer bir artış olduğunu gözlemlemiştir. Ayrıca reaksiyon boyunca ortaya çıkan gaz ürünlerin de O/Y artışıyla arttığını öne sürmüşlerdir. Yapılan XRD sonuçları neticesinde kimyasal kompozisyonun değişmediği gözlemlenmiştir [32].

### 3.4 Çözelti Yanma Sentezi Türleri

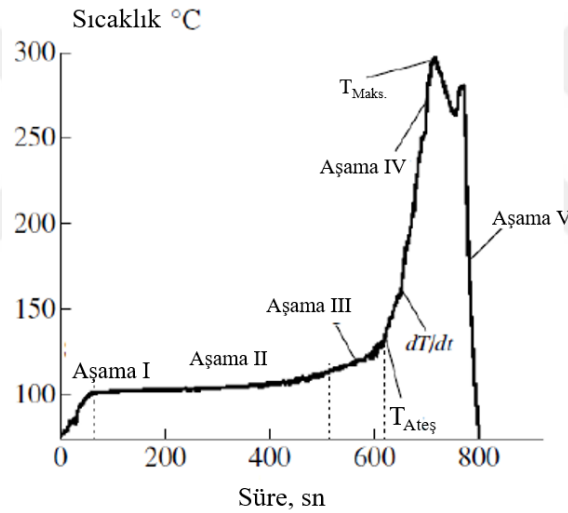
ÇYS reaksiyonları kendi içinde 4 ana başlık altında toplanmaktadır. Bunlar; Hacimsel Yanma Sentezi (Volume combustion synthesis), Kendiliğinden Yayılan Sol-Jel Yanma Sentezi (Self-propagating sol-gel combustion synthesis), Emprenye Edilmiş Aktif Katman Yanması (Impregnated Active Layer Combustion) ve Emprenye Edilmiş İnert Destek Yanma (Impregnated Inert Support Combustion) reaksiyonlarıdır.

#### 3.4.1 Hacimsel yanma sentezi

Bu yöntemde reaksiyon boyunca çözelti ısıtıcı, mikrodalga veya elektrik fırını ile homojen bir şekilde ısıtılmaktadır. Karışım, stokiyometrik oranda hazırlanmaktadır.

Düşük ekzotermik reaksiyon gösteren metal nitrat yakıt karışımlarında  $T_{ateş}$  sıcaklığına ulaşmak için ön ısıtma yapılması gerekmektedir.

Reaksiyon dört aşamada tamamlanmaktadır. İlk aşama, çözeltilinin, çözücü ortamın buharlaşma sıcaklığına kadar ısıtılması aşamasıdır. Daha sonra reaksiyon içinde en uzun süreye sahip olan ikinci aşamada, çözücü tamamen karışımdan buharlaşarak uzaklaşır. İkinci kısımda çözelti sıcaklığı çok değişmez ancak bu aşamanın bitmesiyle sıcaklık artışı başlar ve üçüncü aşamaya geçilir. Üçüncü aşama sonunda ortam sıcaklığı  $T_{ateş}$ 'e yükselir ve son aşamada reaksiyon hızlıca gerçekleşerek maksimum sıcaklığa ( $\sim 1000^{\circ}C$ ) ulaşılır. Bu reaksiyon tipinde,  $T_{ateş}$  sıcaklığı genellikle karışımdaki öncüllerin karakteristik faz dönüşüm sıcaklıklarına eşittir. Şekil 3.2'de görülen grafik, reaksiyon aşamalarını süre bazında incelemektedir [33-35].



**Şekil 3.2:** Hacimsel yanma sentezinin sıcaklık-zaman grafiği [32,34].

Örneğin, demir nitrat  $Fe(NO_3)_3$ -glisin sistemindeki  $T_{ateş}$ ,  $Fe(NO_3)_3$  için bozunma sıcaklığına eşittir, ancak buna karşılık hidrazinin bir yakıt olarak kullanılması durumunda  $T_{ateş}$ , yakıtın kaynama noktasıdır [33-35].

Hacimsel yanma sentezinde ortam atmosferi de oldukça önemlidir. Havadaki oksijen ile etkileşim yöntemin farklı aşamalarında meydana gelebilmektedir. Örneğin, hidrazin ortam ısıtmasının ilk aşamalarında havadaki oksijenle etkileşime girmeye başlar. Ancak glisin,  $T_{ateş}$  sıcaklığından sonra  $O_2$  ile etkileşime geçer. Ayrıca ortam atmosferini değiştirerek farklı son ürünleri elde etmek de mümkündür. Örneğin, aynı öncüller kullanıldığında, argon atmosferinde yapılan yanma sentezi sonucu manyetit ( $Fe_3O_4$ ) oluşurken, hava ortamında hematit ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) oluşur [33-35].

### **3.4.2 Kendiliğinden ilerleyen sol-jel yanma sentezi**

Metal nitrat, yakıt ve çözücü karışımı, ön ısıtmaya (30-80° C) tabi tutularak heterojen bir sol-jel ortamı oluşturulmaktadır. Daha sonra bir ateşleyici (ısıtılmış bir tungsten tel) yardımıyla bölgesel reaksiyon başlatma işlemi uygulanmaktadır. Sonuç olarak, kendiliğinden ilerleyen bir reaksiyon dalgası ile istenen bileşimin nano tozu oluşturulmaktadır. Maksimum sıcaklık yaklaşık 1500° C'dir. Reaksiyon dalgasının sabit bir şekilde yayılması, hacimsel yanma moduna göre malzeme bileşiminin ve yapısının çok hassas bir şekilde kontrol edilmesini sağladığı gibi daha küçük tane boyutlu ürünlerin oluşmasına da olanak sağlamaktadır [33-35].

Bununla birlikte, patlama nispeten ince bir tabakada gerçekleştiğinden, yanma dalgasındaki yüksek sıcaklık bölgesinin toplam süresi, hacimsel yanma sentezine göre önemli ölçüde daha kısadır. Bu özellikleri göz önüne alındığında da daha yüksek spesifik yüzey alanı oluşur. Ayrıca bu yöntem için ürün verimi (deneysel olarak sentezlenen toz kütlesi/teorik olarak beklenen değer), hacimsel yanma sentezine göre daha kontrol edilebilir olduğu için % 100'e yakındır [33-35].

### **3.4.3 Emprenye edilmiş aktif katman yanma sentezi**

Bir kaç aşamadan oluşan bu yöntem, reaktif çözeltinin, reaktif ve gözenekli bir yüzeye emprenye edilmesi ve ana tepkimenin gerçekleşmesi aşamalarını içermektedir. İstenen bileşimde tozları sentezlemek için, destekleyici reaksiyon ürünlerinin gaz fazında olması tercih edilmektedir. Ayrıca, nanoparçacıkların üretimine ihtiyaç duyulduğunda işlem sıcaklığı nispeten düşük ve süresi mümkün olduğunca kısa olmalıdır [33-35].

Aktif destek elemanı olarak ince bir katman halinde saf selüloz kağıdı kullanılabilir. Selüloz, çok iyi süzme özelliğine sahip olduğundan ve bir çözelti ile kolaylıkla emprenye edilebilmektedir. Reaksiyon sırasında, selülozun yanması reaksiyon ısısından faydalanılarak gerçekleştiğinden ortamın soğutulmasına yardımcı olarak nano boyutlu parçacık üretimini kolaylaştırmaktadır. Ancak, selüloz yakılırken % 0,2'nin altında kül bırakmaktadır [33-35].

Genel hatlarıyla yöntemin aşamalarında, ilk olarak inert bir destek olarak kullanılmak üzere (karbon nano tüp, ince saf selüloz kağıdı) seçilen aktif katman, oksitleyici-yakıt karışımı çözeltiye daldırılır. Çözücü, çözeltinin homojen bir şekilde

hazırlanma aşamasında olumlu bir rol oynamakla birlikte, reaksiyon yayılımı aşamasında süreci engellemektedir. Bu sebeple ikinci adım, kurutmadır. Bu adımı takiben üçüncü adımda tepkime dış kaynaklı bir ateşleyici ile başlatılarak yayılması sağlanmaktadır. Yanma cephesi, sol-jel modundakine benzer şekilde hareket etmektedir. Böylece daha kontrollü ve küçük tane boyutlu nano parçacık üretimi sağlanmış olmaktadır [33-35].

#### **3.4.4 Emprenye edilmiş inert destek yanma sentezi**

Özellikle katalizör uygulamalarında, malzemelerin yüksek yüzey alanına sahip bir destek materyali üzerine yüklenmesi istenmektedir. Bu destek materyali hem katalizörün mekanik özelliklerini iyileştirir hem de yüzey alanı geniş olduğu için yüklü katalizörün yüzey alanını da arttırmada rol oynamaktadır. Bu yaklaşımda, gözenekli inert desteklerin istenen bir reaktif solüsyona batırılması ve ardından hacimsel veya sol-jel kendiliğinden yanma yöntemlerinde olduğu gibi reaksiyon başlatılması gerekmektedir [33-35].

Aktif katman yanma sentezinde olduğu gibi, bu yöntemde bir kaç aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak, destek maddesi olarak kullanılacak olan katı peletler seçilmektedir ve daha sonra bu peletler hazırlanan çözeltiye vakum altında daldırılmaktadır. Bu aşamada vakum, çözeltinin malzeme yüzeyine nüfuz etmesine yardımcı olmaktadır. Kurutma adımının ardından yanma reaksiyonu başlatılır. Tepkime tıpkı sol-jel yanma sentezinde olduğu gibi katı heterojen ortam boyunca homojen olarak yayılır. Nihai ürün, ince yüzey tabakası üstüne yüklenen pelletlerden oluşmaktadır [33-35].

#### **3.5 Çözelti Yanma Sentezi İle V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Üretimi Literatür Taraması**

Literatürde çözelti yanma sentezi ile V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üretimi ile ilgili sınırlı sayıda yayına rastlanmıştır. Yapılan tüm çalışmalarda vanadyum kaynağı olarak NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Bunlardan ilki Despande ve arkadaşları tarafından yayınlanan çalışmadır. NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> kullanılarak hazırlanan çözelti üzerine çözünürlüğü arttırmak için bir kaç damla HNO<sub>3</sub> eklenmiştir. Önceden ısıtılmış 350° C'deki fırında reaksiyon gerçekleştirilmiştir ve son aşamada öğütülen numune 550° C'de 24 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası nano çubuk yapısında V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

üretilmiştir. Üretilen bileşikler CO oksidasyonu, adsorpsiyon, boyaların fotokatalitik bölünmesi (degradasyonu) için test edilmiş ve iyi sonuçlar alınmıştır [36].

Bir diğer çalışmada yakıt olarak yine glisin tercih edilmiş ve amonyum metavanadat ile  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  öncülleri saf suda homojen bir çözelti oluşturduktan sonra ısıtılmış  $500^\circ\text{C}$ 'lik fırında yaklaşık 3 dakikada reaksiyon tamamlanmaktadır. Son aşamada tane boyutunu küçültmek için 1 saat boyunca bilyalı değirmende öğütülmüştür [37].

Nagabhushana ve Chandrappa, çözelti yanma sentezi yöntemini kullanarak  $\text{VO}_2$  sentezlemişlerdir. Geleneksel yöntemin tersine bu yöntemde sentezleme sırasında inert atmosfer kullanılmasına gerek duyulmadığı belirtilmiş ve böylece reaksiyonun ilerlemesindeki karmaşıklığın önemli ölçüde azaltıldığı söylenmiştir. Çalışmada, beher içerisinde amonyum metavanadat, saf suda çözündürülerek sarı renkli öncü çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiliye malik asit ilave edildiğinde koyu mavi renkte çözelti elde edilmiştir. Karışım daha sonra  $470 \pm 10^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki kül fırınına konmuştur. Yaklaşık olarak 5 dk sonra köpük oluşumunu takiben yanma gözlemlenmiştir. Bu aşamada, beher fırından alınmış ve yanma oda sıcaklığında devam ettirilmiştir. Hava kısmi basıncı kontrol edilerek şu farklı ürünlerin üretilmesinin mümkün olduğu belirtilmiştir: karbon içeren mavi-siyah renkli  $\text{VO}_2$ , oda sıcaklığında ve atmosferik hava altında  $\text{VO}_2@\text{C}$  olarak tanımlanan yapı ve yanmanın oda sıcaklığında ve fazla hava ortamında meydana gelmesi sonucunda ise mavi renkli  $\text{VO}_2$  tozu elde edilmiştir. Diğer yandan yanma işlemi 30 dakika boyunca fırın içerisinde devam ettiğinde koyu sarımsı renkte  $\text{V}_2\text{O}_5$  tozunun oluştuğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak çözelti yanma sentezi yöntemiyle monoklinik vanadyum dioksit üretilmiştir.  $\text{VO}_2$  oluşumunu etkileyen faktörlerin, çözeltilinin ısıya maruz kalma süresi ve yanma sıcaklığı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca amonyum vanadat / malik asit oranının da  $\text{VO}_2$  üretiminde etkili bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır. Bu yöntemle nano boyutlu  $\text{VO}_2$  çubukları üretilmiştir [38].

Jagadeesh ve arkadaşları çözelti yanma sentezi yöntemiyle nano boyutlu  $\text{V}_2\text{O}_5$  kristalleri üretmişler ve ürünün bolometrik uygulamalar için ümit vadeden özellikler gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada  $\text{V}_2\text{O}_5$  sentezi amonyum metavanadat ve glisin çözeltilerine belirli oranda sitrik asit çözeltisi ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Bolometrik özellikler elde edilen  $\text{V}_2\text{O}_5$  peletlerine elektriksel direnç testleri yapılarak tespit edilmiştir. Çözelti yanma senteziyle üretilen tozların sarı-turuncu renkte ve eliptik – küresel morfolojide oldukları belirtilmiştir. Elde

edilen tanelerin büyük bir çoğunluğunun 200 nm'nin altında olduğu ölçülmüştür. Ayrıca ÇYS ile üretilen  $V_2O_5$ 'in ısı bozunma yöntemiyle elde edilen  $V_2O_5$  ile karşılaştırması yapılmıştır. Termoliz yöntemi ile kıyaslandığında, ÇYS ile sentezlenen nihai ürünün hem daha saf olduğu hem de tane boyutunun daha küçük olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca süre kıyaslaması yapıldığında ÇYS yönteminin, termolize göre oldukça kısa sürmesi ve bunun ekonomik olarak da avantaj sağlaması gibi artıları olduğu gözlemlenmiştir [39].

Son çalışmada, yakıt kaynağı olarak nişasta (cassava starch) kullanılmıştır. Yakıt ile birleştirilen amonyum metavanadat önce  $200^\circ C$ 'de ön ısıtma uygulanarak yarı jel kıvamında bir yapı elde edilmiştir. Daha sonra bu yarı jel kıvamındaki yapı önceden ısıtılmış  $475^\circ C$ 'lik fırında 5 dk bekletilmiştir. Elde edilen toz numune  $500^\circ C$ 'de 5 saat kalsine edildikten sonra, sarı renkli  $V_2O_5$  elde edilmiştir [2].

#### 4. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ince film kaplaması, vanadyum pentoksitin gösterdiği çok renkli elektrokromizm özelliğinden faydalanmak için oldukça sık başvurulan bir metottur. Literatürde V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in pek çok farklı yöntemle ince film kaplaması üzerine çalışılmıştır. Bunlar arasında yaygın olarak bulunanları; kimyasal biriktirme yöntemi (chemical vapor deposition), fiziksel biriktirme yöntemi (physical vapor deposition), sprej piroliz, DC iyon bombardıman yöntemi (DC ion beam sputtering), RF püskürtme yöntemi (RF magnetron sputtering), termal buharlaştırma ve sol-jel yöntemleridir.

##### 4.1 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> İnce Film Kaplanması Literatür Taraması

Nandakumar ve Seebauer, kimyasal depolama ile optik ve elektronik uygulamalarda kullanılmak üzere silikon üzerine V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kaplaması gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada başlangıç basıncı 2,7 Pa'dan daha az olan paslanmaz çelikten bir reaktör kullanılmıştır. Azot gazı, vanadyum oksit triizopropoksit (VO(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>) ve H<sub>2</sub>O öncül malzemelerinin taşıyıcısı olarak seçilmiştir. Azot ile taşınarak reaktör içinde hareket eden öncül malzemeler, daha önceden temizlenmiş ve yüzeyi yağlardan arındırılmış silikon altlık üzerinde toplanmıştır. Bu sırada reaktörün toplam basıncı 133-213 Pa sıcaklığın ise 180° C değerlerine ulaştığı görülmüştür. Daha sonra 1 saat süreyle 500° C'de kalsine edilen filmler, yapısal analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak, (001) yönlü V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> içeren pürüzsüz nano kristalin filmler elde etmişlerdir [40].

Mane ve arkadaşları, kimyasal sprej piroliz yöntemiyle cam altlık üzerine V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kaplamışlardır. Altlık malzemenin sıcaklığının optik ve elektrik özelliklerini incelemişlerdir. Başlangıç malzemesi olarak vanadyum triklorür (VCl<sub>3</sub>) kullanmışlardır. VCl<sub>3</sub>, saf suda çözündürüldükten sonra farklı sıcaklıktaki (350, 400, 450 ve 500° C) cam altlık üzerine 27,5 cm uzaklığında dakikada 3,33 ml püskürtülerek parlak sarı renkli V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ince filmlerini elde etmişlerdir. Fiziksel ve kimyasal karakterizasyon çalışmaları ardından üretilen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ince filmlerinin gaz sensörlerinde kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir [41].

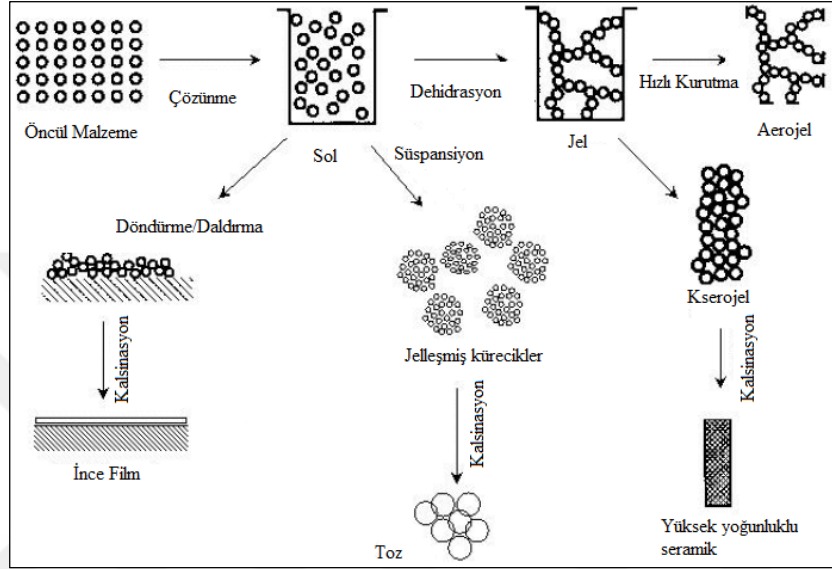
Bir başka yöntem olan RF püskürtme yöntemi vakum altında hedef malzemeden fiziksel olarak koparılan atomların, altlık üzerinde biriktirilerek ince film oluşturulması esasına dayanmaktadır. Hedef malzemeden atom koparabilmek için,  $Ar^+$  gibi reaktif olan iyonlar yüksek gerilim altında hızlandırılarak hedef üzerine bombardıman edilmektedir. Bu bombardıman sonucunda, hedef malzemeden ayrılan atomlar altlık üzerinde biriktirmektedir. Giannetta ve arkadaşları, % 99,9 saflıkta  $VO_2$  hedef malzemesi kullanarak silikon wafer üzerine  $VO_x$  kaplaması gerçekleştirmişlerdir. Depolama işlemi oda sıcaklığında, 10-5 mBar bir taban basıncı, 200 W'lık bir RF plazma gücü ve Argon gazı varlığında gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra elde edilen kaplama  $475^\circ C$ 'de 3 saat kalsine edilerek sarı renkli  $V_2O_5$  ince film kaplaması elde etmişlerdir [42-43].

Vernardou ve arkadaşları, florür katkılı kalay dioksit (FTO) camında, öncü malzeme olarak  $NH_4VO_3$  ve  $H_2O$  kullanarak hidrotermal sentez ile vanadyum oksitin birikmesi üzerine çalışmışlardır. Öncelikle, 100 ml saf su içinde, 0,48 g  $NH_4VO_3$  homojen sarı renkli bir çözelti elde edene kadar 2 saat süresince karıştırılmıştır. Daha sonra bu sarı renkli çözeltiyi polipropilen otoklavlanabilir kapaklı bir Pyrex cam şişeye yerleştirilerek  $95^\circ C$ 'de fırın ortamında 20, 30, 40, 50 ve 72 saatlik farklı biriktirme süreleri boyunca ısıtmışlardır. Her bir biriktirme periyodunun sonunda, numuneler  $95^\circ C$ 'de havada 10 dakika boyunca kurutulduktan sonra son aşama olarak  $300^\circ C$ 'de 24 saat süresince kalsine edilmişlerdir. Sonuç olarak elde edilen filmlerin karakterizasyonu neticesinde, lityum iyon pillerinde kullanımının tekrar edilebilirlik ve geri çevrilebilirlik açısından güçlü özellikte olduğunu göstermişlerdir [44].

Bir diğer yöntem olan DC püskürtme yöntemiyle cam altlık üzerine  $VO_2$  biriktirmesi çalışan Luo ve arkadaşları, daha sonra ürettikleri ince filmlerin optik özelliklerinin karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntemde, temizlenmiş cam altlık malzemesi, iç basıncı  $2 \times 10^{-3}$  Pa olan bir odaya yerleştirilerek sıcaklığı  $100^\circ C$ 'ye getirilmiştir. Daha sonra,  $Ar + O_2$  karışım gazı vanadyum (% 99,99) hedefi üzerine püskürtülerek vanadyum oksit ince filmlerin depolanmasını sağlamışlardır. Son aşamada hazırlanan filmlerin  $350^\circ C$ 'de 10 ve 25 dakika olmak üzere iki farklı sürede tavlama özelliklerini incelemişlerdir [45].

## 4.2 Sol-jel İnce Film Kaplama

Sol-jel yöntemi, basitliği, düşük sıcaklıklıklarda uygulanabilirliği ve mikro yapının kontrolünün basit olması avantajlarıyla öne çıkan bir yöntemdir. Basit adımlar içeren bu yöntemle hem ince film kaplama hem de toz üretmek mümkündür [6,46]. Yöntemin genel akım şeması şekil 4.1’de gösterilmektedir.



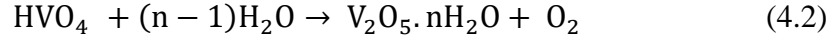
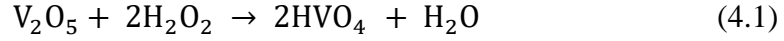
Şekil 4.1: Sol-jel yöntemi genel akım şeması [46].

Van der Waals kuvvetleri ile yüzey yükleri gibi kuvvetlerin etkili olduğu küçük kolloidal partiküllerin süspansiyonu sol olarak tanımlanırken, sıvı faz ile doldurulmuş gözenekli bir ağdan oluşan yapı, jel olarak tanımlanmaktadır. Bu tanımlardan yola çıkarak sol-jel yöntemi, kolloidal süspansiyonlar (sol) aracılığıyla inorganik ağların oluşumu ve sürekli sıvı fazda yer alacak (jel) ağ yapının elde edilmesini adımlarını içeren bir yöntem olarak tanımlanabilmektedir. Öncül maddelerden jel oluşumu hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarını içermektedir [46-47].

İnce film kaplamalarında, istenilen her geometride yüzeye (cam, seramik veya plastik) rahatlıkla uygulanabilmesi, donanım ve teçhizatın basitliği gibi avantajlarının yanı sıra kullanılan başlangıç malzemelerinin pahalılığı sebebiyle maliyetlerinin fazla olması dezavantajına sahiptir [46-47].

$V_2O_5$ 'in ince film kaplaması sırasında, eşitlik 4.1 ve 4.2 reaksiyonlarını takiben elde edilen sol ısı verilerek uygun viskozitede jele dönüştürülür. Daha sonra elde edilen

jel döndürmeli (spin coating) veya daldırmalı sol-jel kaplama (dip coating) yöntemleriyle altlık üzerine kaplanır [48].



Raj ve arkadaşları, ticari  $V_2O_5$  kullanarak daldırmalı sol-jel kaplama yöntemi ile ince film elde etmişlerdir. 3 ml %30'luk  $H_2O_2$  ve 25 ml saf su ile yeteri kadar  $V_2O_5$  10-15 dk süresince manyetik karıştırıcıda kırmızı-kahverengi bir sol elde edene kadar karıştırmışlardır. Daha sonra birkaç saat süresince karıştırma işlemine devam ederek viskoz bir jel elde etmişlerdir. Elde edilen jel 1 hafta oda sıcaklığında bırakılarak yaşlandırıldıktan (aging) sonra daldırma ile cam üstüne kaplama yapmışlardır. Elde edilen filmlerin 90 dk  $500^\circ C$ 'de ısıl işlemi sonrası fiziksel, optik ve elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır [48].

Bir diğer çalışmada Benmoussa ve arkadaşları, ticari  $V_2O_5$  kullanarak döndürmeli sol-jel kaplama yöntemi ile ince film elde etmişlerdir. 30 ml %15'lik  $H_2O_2$  ve 0,5 g  $V_2O_5$ 'i, manyetik karıştırıcıda kırmızı-kahverengi bir sol elde edene kadar karıştırmışlardır. Daha sonra 20 dk süre ile  $70^\circ C$ 'de ısıtarak viskoz bir jel elde etmişlerdir. ITO ve corning cam üstüne farklı döndürme hızları kullanarak farklı kalınlıkta ince filmler hazırlayarak 150, 200, 300 ve  $400^\circ C$  farklı sıcaklıklarında kalsine etmişlerdir. Hazırlanan filmlerin ısıl işlemleri sonrasında fiziksel, optik ve elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır [49].

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar çözelti yanma senteziyle  $V_2O_5$  tozu üretimi ve üretilen tozlardan sol-jel kaplama yöntemiyle ince filmlerin üretimi olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Çözelti yanma sentezi çalışmalarında farklı yakıtların, farklı O/Y oranlarının ürün özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu yöntemle üretilen tozların ince film kaplamaya uygunluğu deneysel çalışmaların ikinci aşamasında incelenmiştir.

### 5.1 Kullanılan Hammaddeler

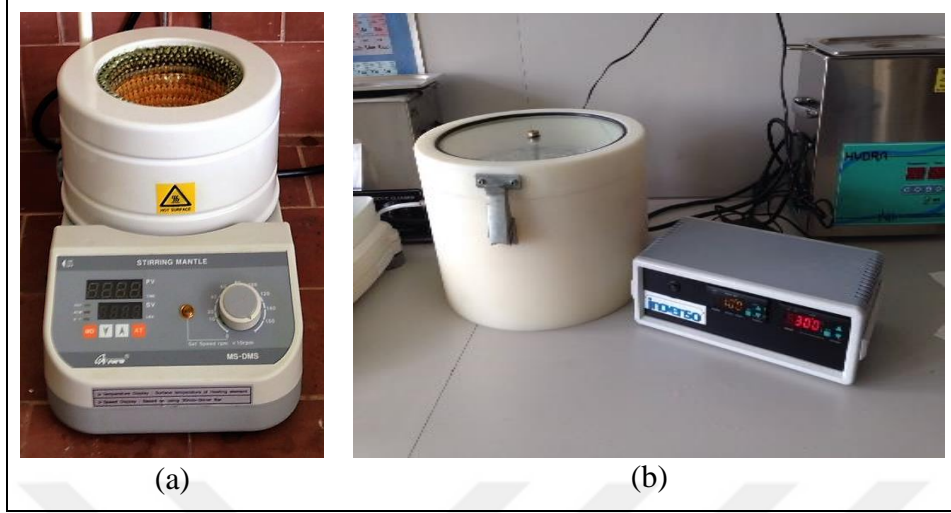
Çözelti yanma sentezi sırasında oksitleyici olarak kullanılan amonyum metavanadat ( $NH_4VO_3$ ), Sigma-Aldrich firmasından % 99,0 safiyette temin edilmiştir. Yakıt olarak kullanılan sitrik asit mono hidrat ( $C_6H_8O_7.H_2O$ ), glisin ( $C_2H_5NO_2$ ) ve nişasta ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> ise Merck firmasından temin edilmiştir. Ayrıca MERCK marka  $HNO_3$  çözeltiye nitrat kaynağı olarak ilave edilmiştir. Kaplama için kullanılan, corning ve ITO kaplı cam altlık ISO Lab firmasından temin edilmiştir. Kaplama çözeltisinin hazırlanması sırasında TEKKİM marka  $H_2O_2$  kullanılırken, altlıkların temizlenmesi sırasında MERCK marka aseton ve etil alkol kullanılmıştır.

### 5.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Deneyleerin gerçekleştirilmesinde laboratuvar tipi çeşitli aletler ve cihazlar kullanılmıştır. Deneysel çalışmaların her iki bölümünde de laboratuvar cam eşyaları, ön işlemler sırasında numune tartımları için hassas terazi (Sartorius), kalsinasyon işlemlerinde, ise PROTHERM PLF marka fırın kullanılmıştır.

Çözelti yanma sentezi deneyleri, Şekil 5.1 a'da görülen MTOPS marka mantolu ısıtıcıda yapılmıştır. Bu ısıtıcı, hem manyetik karıştırıcı sayesinde homojen bir çözelti elde etmeye hem de iç veya dış sıcaklık kontrolörü sayesinde çözeltiye gereken başlangıç sıcaklığını vermek için kullanılmıştır. Yanma reaksiyonu sonrasında elde edilen tozların yıkanma aşamasında FILTER-LAB marka 1244

numaralı filtre kâğıdı kullanılmıştır. Elde edilen tozların kalsinasyon işlemleri seramik küvetlerde yapılmıştır.



**Şekil 5.1 :** (a) MTOPS marka mantolu ısıtıcı (b) Inovenso marka döndürmeli sol-jel kaplama.

Sol-jel kaplama deneyleri öncesinde, çözelti hazırlama aşamasında DRAGON-LAB marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Altlık malzemelerin temizlenmesi aşamasında ultrasonik banyo, kurutulması sırasında sıcaklık kontrollü fırın kullanılmıştır. Şekil 5.1 b’de görülen Inovenso marka döndürmeli sol-gel kaplama cihazında, kaplama deneyleri yapılmıştır.

PERKIN ELMER Diamond Marka TGA cihazı ile çözelti yanma sentezi sonucunda elde edilen tozun, faz dönüşümleri incelenmiştir.

XRD analizleri PANalytical X’pert PRO cihazı ile  $CuK\alpha$  ışınımı kullanılarak yapılmıştır. Cihazın anot malzemesi bakır olup 30 kV – 15 mA güçte çalışmaktadır. X-ışınları analizleri  $10^{\circ}$ - $70^{\circ}$  tarama açısından  $5^{\circ}/dk$  hızında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz verileri X’pert HighScore Plus 2.2b programı ve ICDD ile ICSD veritabanları kullanılarak işlenmiştir.

Çözelti yanma sentezi sonucu elde edilen vanadyum oksit tozlarının morfolojik analizi Quanta Feg 250 markalı taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

Vanadyum oksit tozlarının tane boyutları Nano-Flex™ Partikül Boyut Ölçüm Cihazı kullanılarak hesaplanmıştır.

Çözelti yanma sentezi ile üretilen vanadyum oksit tozlarından elde edilen ince filmlerin optik özelliklerinin analizi oda sıcaklığı koşullarında hava ortamında Agilent - 8453E markalı UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

İnce film kaplamaların yapı analizleri Philips marka XRD cihazı ile görüntü analizleri ise Jeol JSM-5410 marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

İnce filmlerin kalınlık analizleri Aquila Instruments markalı NKD 7000 - Optik Ölçüm ve Analiz Cihazı ile yapılmaktadır.

Parstat 2263 markalı potansiyostat ile de ince filmlerin elektrokromik özelliklerinin analizleri yapılmıştır.

### 5.3 Deneyleerin Yapılışı

Bu kısımda çözelti yanma sentezi ile  $V_2O_5$  üretimi koşulları ve üretilen tozun cam altlık üzerine kaplanması üzerine deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

#### 5.3.1 Çözelti yanma sentezi ile $V_2O_5$ üretimi

Çözelti yanma senteziyle  $V_2O_5$  üretimi çalışmalarında literatür taramasından edinilen bilgilere göre farklı yakıtlar denenmiştir. Bu amaçla O/Y oranı, sentez ve kalsinasyon şartları incelenmiştir.

##### 5.3.1.1 Çözelti hazırlama

Deneysel çalışmalarda oksitleyici olarak vanadil nitrat, yakıt olarak ise sitrik asit, glisin, nişasta ve sitrik asit-glisin karışımı kullanılmıştır.

Deneyleer esnasında kullanılan oksitleyici ve yakıt oranları belirlenirken, reaksiyona giren maddelerin valans elektron değerleri temel alınmaktadır. Çizelge 5.1’de reaksiyona giren bileşenlerin valans elektron değerleri görülmektedir.

**Çizelge 5.1:** Kullanılan valans elektron değerleri.

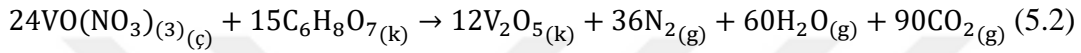
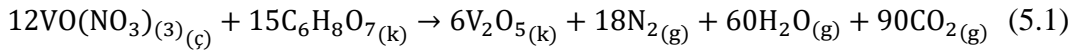
Kimyasal Adı	Formülü	Valans $e^-$
Vanadil Nitrat	$VO(NO_3)_3$	-15
Sitrik Asit Mono Hidrat	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	18
Nişasta	$C_6H_{10}O_5$	24
Glisin	$C_2H_5NO_2$	9

O/Y değerlerinin hesaplanmasında bölüm 3.3.4’te verilen 3.6 eşitliği kullanılmaktadır. Buna göre, örneğin,  $V_2O_5$  sentezinde oksitleyici olarak kullanılan

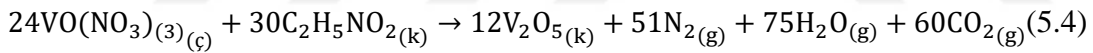
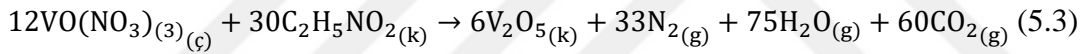
$\text{VO}(\text{NO}_3)_3$  ve yakıt olarak kullanılan glisin,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ,  $\Phi_e$  değerini hesaplandığında,  $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$ 'ün valans değeri (-15),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  ise (+9) çıkmıştır. İkisinin oranlanmasıyla  $\Phi_e$  değeri (5/3) olarak bulunmuştur.

Deneylerde, farklı yakıt ve farklı O/Y oranlarında gerçekleştirilen çalışmalara ait reaksiyonlar sırasıyla 5.1-5.8 nolu eşitliklerde görülmektedir.

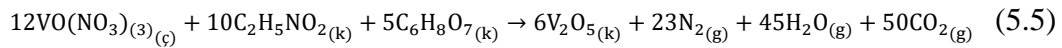
Buna göre yakıt olarak sitrik asit kullanıldığında fazla yakıt gerektiren reaksiyon, eşitlik 5.1'de ( $\Phi_e > 1$ ), az yakıt ( $\Phi_e < 1$ ) gerektiren reaksiyon ise eşitlik 5.2'de verilmiştir.



Yakıt olarak glisin kullanıldığı durumda fazla yakıt için ( $\Phi_e > 1$ ) 12 mol vanadyum nitrata karşılık 30 mol glisine ihtiyaç duyulurken (eşitlik 5.3), daha az yakıtın ( $\Phi_e < 1$ ) kullanıldığı şartlarda 24 mol vanadyum nitrat ile 30 mol glisin gerekmektedir (eşitlik 5.4).

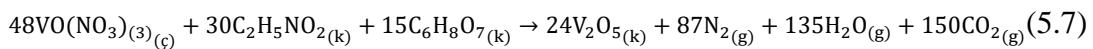
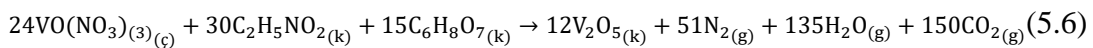


Literatürden farklı olarak üzerinde çalışmalar yapılan karışım yakıt (% 33  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , % 66  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) kullanıldığında eşitlik 5.5'te görülen reaksiyon referans olarak alınmıştır. Bu reaksiyon eşitlik 3.4 ve 3.7'nin toplanmasıyla elde edilmiştir.



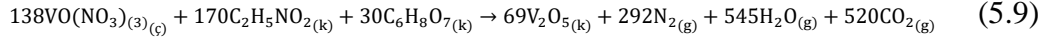
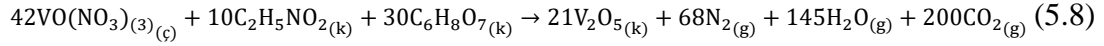
Karışım yakıt kullanıldığında hem sabit O/Y oranında farklı miktarda yakıtların hem de farklı O/Y oranlarının etkisi incelenmiştir.

Karışım yakıt kullanıldığında fazla yakıt ( $\Phi_e > 1$ ) ve az yakıt ( $\Phi_e < 1$ ) kullanılma durumlarındaki reaksiyonlar sırasıyla eşitlik 5.6 ve 5.7'de verilmiştir.



Son durum olarak da karışım yakıt deneylerinde O/Y sabit tutularak, sitrik asit ve glisin oranları değiştirilmiştir. Eşitlik 5.8'de sitrik asitin fazla (% 75  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , % 25

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) ve eşitlik 5.9’da glisinin fazla olduğu reaksiyonlar (% 15 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, % 85 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) görülmektedir.



Literatür incelemesinde nadir olarak rastlanan nişastanın yakıt olarak kullanımı vanadyum oksit sentezi deneylerinde de incelenmiştir. Deneyler sırasında nişasta için belirlenen  $\Phi_e$  oranı, literatürle uyumlu olarak [2] % miktar olarak kabul edilmiştir.

Tüm deneysel parametreler yukarıda verilen eşitlikler temel alınarak belirlenmiş ve deney setleri çizelge 5.2’de verilmiştir.

**Çizelge 5.2:** Çözelti yanma sentezi deneyi setleri.

Deney No	Yakıt Türü	Ø
1	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	1
2	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	1,5
3	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	0,75
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	1
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	1,5
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0,75
7	Karışım (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	1 (% 33 C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , % 66 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )
8	Karışım (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	0,75 (% 33 C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , % 66 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )
9	Karışım (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	1,5 (% 33 C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , % 66 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )
10	Karışım (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	1 (% 75 C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , % 25 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )
11	Karışım (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	1 (% 15 C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , % 85 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )
12	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	0,5
13	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	1
14	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	1,5

### 5.3.1.2 Termodinamik hesaplamalar

Çözelti yanma sentezi deneylerinde incelenen ilk parametre farklı yakıtlar için elde edilen reaksiyonların alev sıcaklıklarının belirlenmesidir. Bölüm 3.3.2’de verilen eşitlik 3.3’e göre farklı yakıtlar için hesaplanan alev sıcaklığı değerleri çizelge 5.3’de görülmektedir.

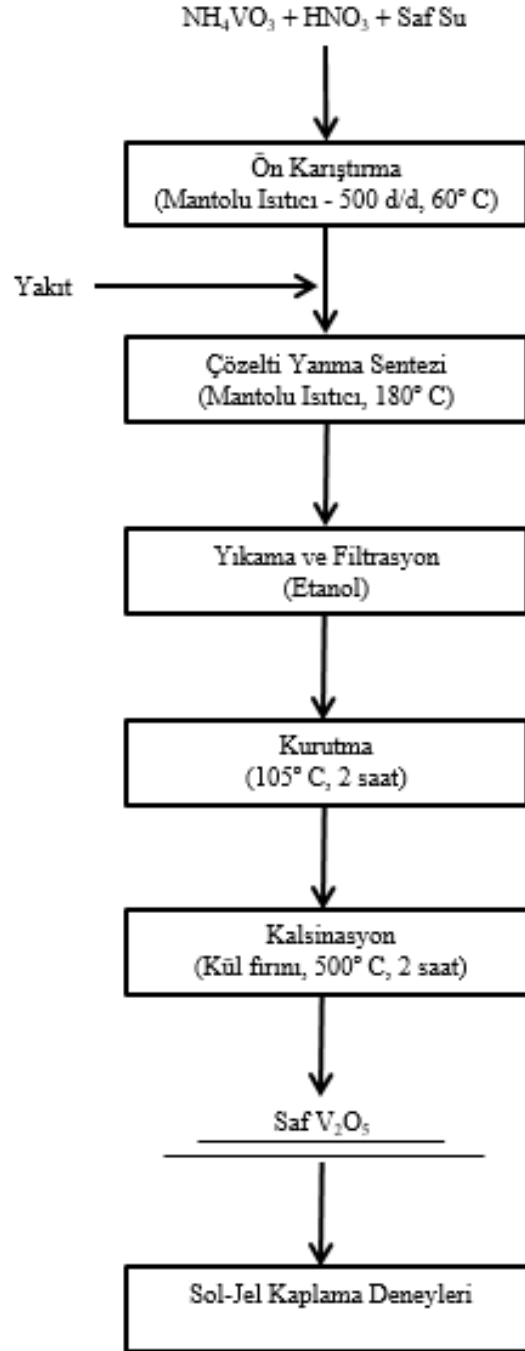
**Çizelge 5.3 :** Farklı yakıtlar için hesaplanan alev sıcaklıkları.

Yakıt Türü	T <sub>alev</sub> , ° C
Sitrik Asit	690
Glisin	1273
Nişasta	930

Farklı yakıtlar için elde edilen değerler reaksiyonların kendiliğinden ilerleyebileceğini göstermektedir.

### 5.3.1.3 Çözelti yanma sentezi deneyleri

Çözelti yanma sentezi deneyleri farklı yakıtlar ve hesaplanan  $\Phi_c$  değerlerine uygun olarak oluşturulan deney setleri doğrultusunda Şekil 5.2’de verilen akım şemasına uygun olarak yapılmıştır.



Şekil 5.2: Çözelti yanma sentezi deneyleri akım şeması.

İlk olarak deney setlerinde belirlenmiş olan oksitleyici miktarı 20 ml saf su ve 10 ml HNO<sub>3</sub> karışımında, 500 d/d'de 60° C sıcaklıkta mantolu ısıtıcıda ön karıştırmaya tabi tutulmuştur. Daha sonra içine yakıt ilave edilen çözelti, homojen hale geldikten sonra ateşleme sıcaklığı 180° C'ye getirilmiştir. Bu sıcaklık altında yaklaşık 5 dk'da reaksiyonun gerçekleştiği görülmüştür. Bu ateşleme sıcaklığı literatür incelemeleri doğrultusunda ve ön deneylerden elde edilen verilere göre belirlenmiştir.

#### 5.3.1.4 Yıkama ve kalsinasyon

Çözelti yanma sentezi deneyleri sonucunda elde edilen tozlar, etil alkol ile yıkanarak mavi bant filtre kâğıdında toplanmıştır. Daha sonra 105° C'deki etüvde 2 saat süreyle kurutulmuştur. Etüvden alınan numuneler, seramik küvetlere alınarak, sıcaklığı 500° C'ye getirilmiş fırında 2 saat süresince kalsine edilmiştir. Kalsinasyon öncesi ve sonrası elde edilen ürünlerin görüntüleri şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3: Kalsinasyon öncesinde (a) ve sonrasında (b) elde edilen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tozları.

#### 5.3.2 Sol-jel ile kaplama

Bu bölümde yüksek saflıkta elde edilen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tozlarının döndürmeli sol-gel kaplama yöntemi ile cam altlık ve ITO üzerine ince film kaplama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kaplamaların elektrokromik özelliği araştırılmış ve endüstriyel V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ile kullanılarak yapılan kaplamalara göre optik özellikleri karşılaştırılmıştır.

##### 5.3.2.1 Altlık seçimi

Deneysel çalışmalarda V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kaplamalarının optik özelliklerinin incelenmesi için cam altlık, elektrokromik özelliklerinin incelenmesi için de indiyum kalay oksit kaplı, ITO camları kullanılmıştır.

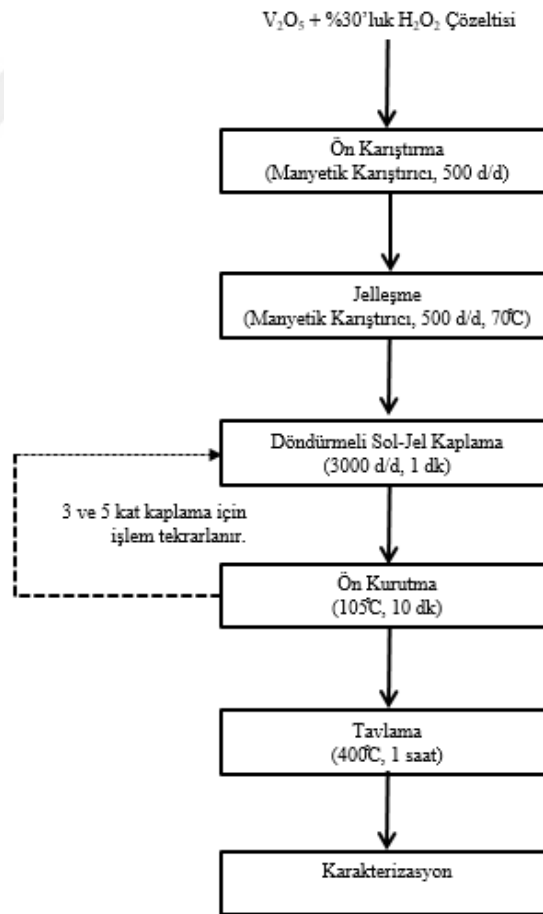
### 5.3.2.2 Numune hazırlama ve altlık temizleme işlemleri

Çözelti yanma sentezi ile elde edilen 0,5 g  $V_2O_5$ , 30 ml % 15'lik  $H_2O_2$  çözeltisinde çözüldürülmüştür. Jel, manyetik karıştırıcıda 500 d/d'de ve 70° C sıcaklıkta hazırlanmıştır. Böylece döndürmeli sol-gel kaplama için kullanıma uygun yüksek viskoziteli jel elde edilmiştir.

Jel hazırlandıktan sonra, altlıklar önce kaynatılmış saf su ile yıkanmıştır ve bu yıkama işlemi iki kere tekrarlanmıştır. Daha sonra analitik saflıktaki izo propil alkol (İPA),  $C_3H_8O$  ile 10 dk ultrasonik banyoda yıkanmıştır. Ultrasonik banyodan sonra tekrar 2 defa, kaynatılmış saf su ile yıkanarak, etüvde 10 dk kurutulmaya bırakılmıştır.

### 5.3.2.3 Sol-jel deneyleri

Kaplama deneyleri şekil 5.4'te verilen akım şemasına uygun olarak yapılmıştır. Deneyler boyunca 3000 d/d döndürme hızı ve 1 dk kaplama süresi sabit tutulmuştur.



Şekil 5.4: Sol-jel kaplama deneyleri akım şeması.

Her deney seti, 1 kat kaplama, 3 kat kaplama ve 5 kat kaplama ile 3 kademe olarak gerçekleştirilmiştir. Her bir kat kaplama işleminden sonra cam altlık 105° C etüvde 10 dk süresince kurutulmuştur.

#### **5.3.2.4 Kalsinasyon işlemi**

Kalsinasyon işlemi, oda sıcaklığındaki fırına yerleştirilen kaplamaların kontrolü olarak 500° C'ye (10° C/dk) ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Kaplamalar bu sıcaklıkta 1 saat tutulduktan sonra yine kontrollü bir şekilde soğutulmuş ve oda sıcaklığına gelindiğinde fırından alınmıştır.





## 6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME

Bu bölümde farklı yakıtlar ve yakıt karışımları kullanılarak çözelti yanma sentezi ile üretilen  $V_2O_5$  tozlarının ve daha sonra üretilen bu tozların döndürmeli sol-jel kaplama yöntemi ile kaplanarak ince filmlerinin karakterizasyon sonuçları incelenmiş ve irdelenmiştir.

### 6.1 $V_2O_5$ Tozunun Karakterizasyonu

Bu bölümde çözelti yanma senteziyle üretilen  $V_2O_5$  tozlarının fiziksel ve kimyasal karakterizasyon çalışmaları irdelenmiştir.

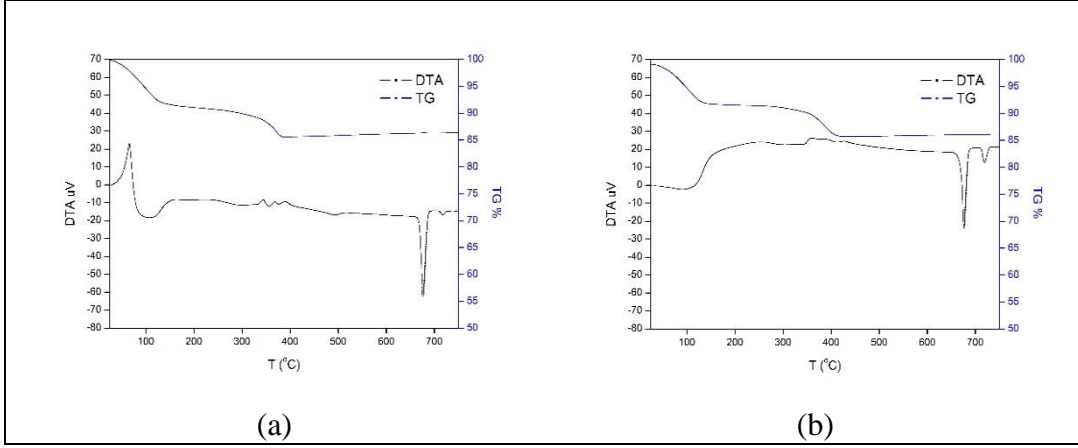
#### 6.1.1 Termogravimetrik analizler ve kalsinasyon

Bu çalışma kapsamında çözelti yanma sentezi yöntemiyle üretilen tozların X-ışını difraksiyonu analiz sonuçları, yapıların kristalin olmadığını göstermiş ve dolayısıyla fazlar tanımlanamamıştır. Bu sebeple tozların kristalin yapıya getirilerek karakterize edilebilmesi için kalsinasyon yapılması gerekli görülmüştür.

Farklı yakıtlar kullanılarak yapılan çözelti yanma sentezi deneyleri sonucunda farklı bileşimlerde tozlar üretildiğinden her tozun termogravimetrik analizinde sıcaklık artışıyla gösterdiği davranış farklılık göstermektedir. Bu sebeple çözelti yanma sentezi deneylerinde kullanılan her yakıt çeşidi için ayrı DTA-TGA analizleri yapılmıştır.

Çözelti yanma sentezi deneylerinde, sitrik asit ( $\Phi_e=1$ ) kullanılarak elde edilen tozların DTA-TGA analizleri şekil 6.1 a'da, glisin ( $\Phi_e=1$ ) kullanılarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen tozların analizleri ise şekil 6.1 b'de görülmektedir.

Şekil 6.1 a'daki sitrik asit kullanılarak üretilen tozların termogravimetrik analizine göre yaklaşık  $385^\circ C$ 'den sonra ağırlık olarak fark gözlenmemiştir. Numune bu sıcaklığa kadar kütlelerinin %14'ünü kaybetmiştir. İki kademeli olarak yaşanan kütle kaybının sebebi tozdaki fiziksel ve kimyasal bağlı suyun uzaklaşmasıdır.



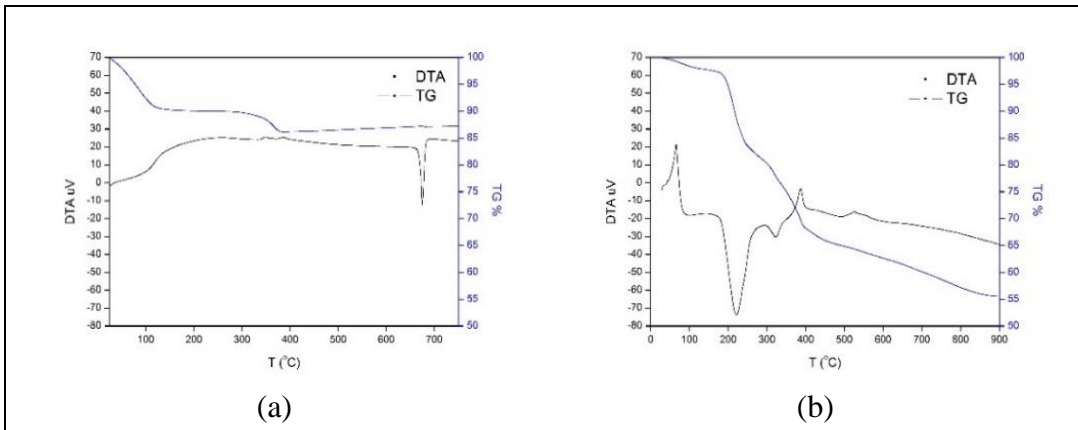
**Şekil 6.1:** DTA-TGA sonuçları (a) sitrik asit (b) glisin.

Ayrıca yaklaşık  $385^{\circ}\text{C}$ 'de tamamlanan ağırlık değişimi sonrasında yapının  $\text{V}_2\text{O}_5$ 'e dönüştüğü görülmektedir.  $690^{\circ}\text{C}$ 'de bulunan ani endotermik pik ise  $\text{V}_2\text{O}_5$ 'in ergime sıcaklığına karşılık gelmektedir.

Şekil 6.1 b'de verilen termogravimetrik eğrinin sitrik asit ile üretilen tozun TGA grafiğine benzer olduğu görülmektedir. Glisin kullanılarak elde edilen toz,  $400^{\circ}\text{C}$  ye kadar kütesinin %14'ünü kaybetmiştir. Bu örnekte de iki kademeli olarak yaşanan kütle kaybının sebebi tozdaki fiziksel ve kimyasal bağlı suyun uzaklaşmasıdır.

$690^{\circ}\text{C}$ 'de bulunan ani endotermik pik  $\text{V}_2\text{O}_5$ 'in ergime sıcaklığına karşılık geldiği için yaklaşık  $400^{\circ}\text{C}$ 'de tamamlanan ağırlık değişimi sonrasında yapının  $\text{V}_2\text{O}_5$ 'e dönüştüğü görülmektedir.

Çözelti yanma sentezi deneylerinde, nişasta ( $\Phi_e = 1$ ) kullanılarak elde edilen tozların DTA-TGA analizleri şekil 6.2 a'da, karışım yakıt ( $\Phi_e = 1$ ) kullanılarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen tozların DTA-TGA analizleri ise şekil 6.2 b'de görülmektedir.



**Şekil 6.2:** DTA-TGA sonuçları (a) nişasta (b) karışım.

Şekil 6.2 a'da yer alan nişastanın yakıt olarak kullanıldığı çözelti yanma sentezi deneylerinin sonucunda elde edilen tozun, DTA-TGA analizlerinin diğer 2 yakıta benzer olduğu görülmektedir.

Bu örnekte, kütle kaybı yaklaşık %13'tür. 380° C'de tamamlanan ağırlık değişimi sonrasında yapının  $V_2O_5$ 'e dönüştüğü görülmektedir. 690° C'de bulunan endotermik pik ise  $V_2O_5$ 'in ergime sıcaklığına karşılık gelmektedir.

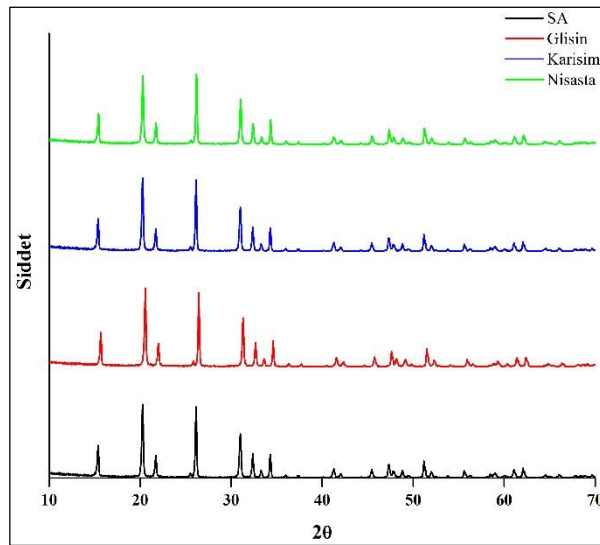
Şekil 6.2 b'de görülen termogravimetrik analiz eğrisine göre, karışım yakıt kullanılarak elde edilen toz diğer yakıtlar kullanılarak elde edilen tozdan farklılık göstermiştir ve sıcaklığın artışıyla yapıda % 42'lik bir kütle kaybı görülmektedir. Yaklaşık 220° C'de görülen ani endotermik pik, literatürle uyum içerisinde [46]  $V_2O_5$ 'in  $\alpha$ - $\beta$  faz dönüşümünü temsil etmektedir.

Elde edilen termogravimetrik analiz sonuçlarına ve literatür incelemesine göre çözelti yanma sentezi yöntemiyle üretilen tüm tozlara 500° C'de 2 saat süreyle kalsinasyon işlemi uygulanmıştır.

### 6.1.2 X-Işını difraksiyon analizleri

Çözelti yanma sentezi deneyleri sırasında, hem farklı yakıt kullanılmış hem de kullanılan tüm yakıtların O/Y oranları değiştirilmiştir. Burada amaç yakıt türünün ve O/Y oranlarının ürün özelliklerine etkisinin karşılaştırılmasıdır.

Şekil 6.3'de çözelti yanma sentezi sırasında kullanılan farklı yakıtlarla (tüm yakıtlar için  $\Phi_e=1$ 'dir) görülmektedir.



Şekil 6.3: Farklı yakıtların XRD sonuçları (01-077-2418 referans kodlu  $V_2O_5$ ).

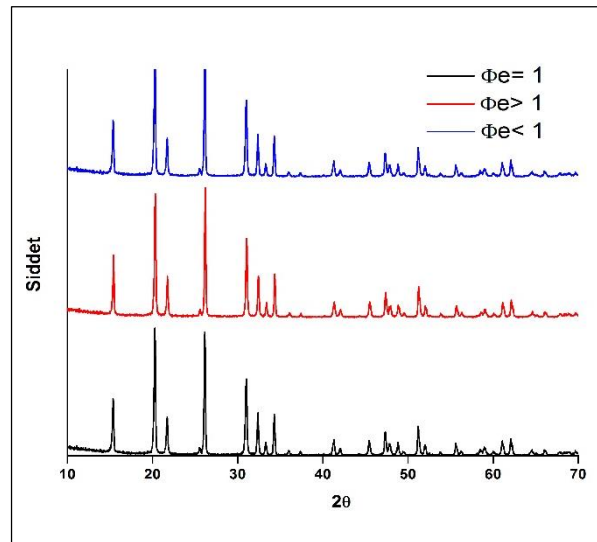
Çizelge 6.1’de çözelti yanma sentezinde kullanılan farklı yakıt kaynaklarının, XRD sonuçlarının, ürünlerin latis parametrelerini hesaplamak için kullanılan pik şiddeti ve pozisyonlarının en yüksek 5 değeri görülmektedir.

**Çizelge 6.1:** Farklı yakıtların pik şiddetleri ve yoğunlukları.

1 Nolu Deney (SA)			4 Nolu Deney (Glisin)			7 Nolu Deney (Karışım)			13 Nolu Deney (Nişasta)		
Açı	%, Pik Şiddeti	cts, Pik Şiddeti	Açı	%, Pik Şiddeti	cts, Pik Şiddeti	Açı	%, Pik Şiddeti	cts, Pik Şiddeti	Açı	%, Pik Şiddeti	cts, Pik Şiddeti
26,18	100,0	1549,6	26,19	100,0	1246,7	26,14	100,0	2266,6	26,19	100,0	1153,6
20,32	89,0	1378,8	20,34	91,8	1144,1	20,27	92,7	2100,8	20,30	94,1	1086,0
31,05	56,9	881,8	31,07	62,7	781,5	31,03	57,5	1303,8	31,05	61,7	712,0
15,42	42,1	652,4	15,44	38,7	483,0	15,37	45,0	1020,6	34,35	39,2	452,4
34,32	34,6	536,0	34,36	36,0	448,3	34,29	34,8	789,3	15,42	39,1	451,3

Tüm yakıtlarda aynı açılarda pikler alınmasına karşın, pik şiddetleri en yoğun olan yakıt, glisin ve sitrik asitin stokiometrik oranda karıştırıldığı 7 nolu deneyde elde edilmiştir.

Sitrik asit kullanılan çözelti yanma sentezi deneylerinde, denenen farklı O/Y oranlarının yapıya olan etkisi Şekil 6.4’te görülen XRD verileri ile değerlendirilmektedir.



**Şekil 6.4:** Sitrik asitin farklı O/Y oranlarındaki XRD sonuçları (01-077-2418 referans kodlu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

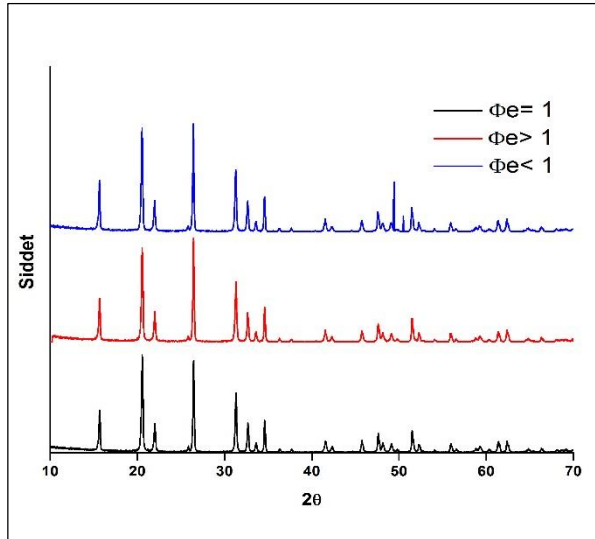
Çizelge 6.2’de çözelti yanma sentezi sırasında kullanılan sitrik asitin farklı O/Y oranları denenerek elde edilen tozların, kalsinasyon sonrası gerçekleştirilen XRD sonuçlarının ürünlerin latis parametrelerini hesaplamak için kullanılan pik şiddeti ve pozisyonlarının en yüksek 5 değeri görülmektedir.

**Çizelge 6.2:** Sitrik asitin farklı O/Y oranlarındaki pik şiddetleri ve yoğunlukları.

1 Nolu Deney ( $\Phi_e=1$ )			2 Nolu Deney ( $\Phi_e>1$ )			3 Nolu Deney ( $\Phi_e<1$ )		
Açı	Pik Şiddeti, %	Pik Şiddeti, cts	Açı	Pik Şiddeti, %	Pik Şiddeti, cts	Açı	Pik Şiddeti, %	Pik Şiddeti, cts
26,18	100,0	1549,6	26,18	100,0	1234,4	26,13	100,0	1129,0
20,32	89,0	1378,8	20,32	85,8	1058,6	20,28	98,9	1116,5
31,05	56,9	881,8	31,05	58,9	726,5	31,00	61,0	688,2
15,42	42,1	652,4	15,44	38,0	469,3	15,37	42,7	482,1
34,32	34,6	536,0	34,35	35,9	442,7	34,27	34,4	388,5

Bu incelemelere göre tüm yapının 01-077-2418 referans kodlu  $V_2O_5$  olduğu anlaşılmaktadır. Her O/Y oranında da aynı ürün üretilmesine rağmen  $\Phi_e=1$  olan stokiyometrik durumda en şiddetli pik değerlerine ulaşılmıştır. En düşük pik şiddetlerine ise yakıt az ( $\Phi_e<1$ ) olduğunda elde edilmiştir.

Glisin kullanılan çözelti yanma sentezi deneylerinde, denenen farklı O/Y oranlarının yapıya olan etkisi Şekil 6.5’te görülen XRD verileri ile değerlendirilmektedir.



**Şekil 6.5:** Glisinin farklı O/Y oranlarındaki XRD sonuçları (01-077-2418 referans kodlu  $V_2O_5$ ).

Çizelge 6.3’de çözelti yanma sentezi sırasında yakıt olarak kullanılan glisin farklı O/Y oranları denenerek elde edilen tozların, kalsinasyonu sonrası gerçekleştirilen

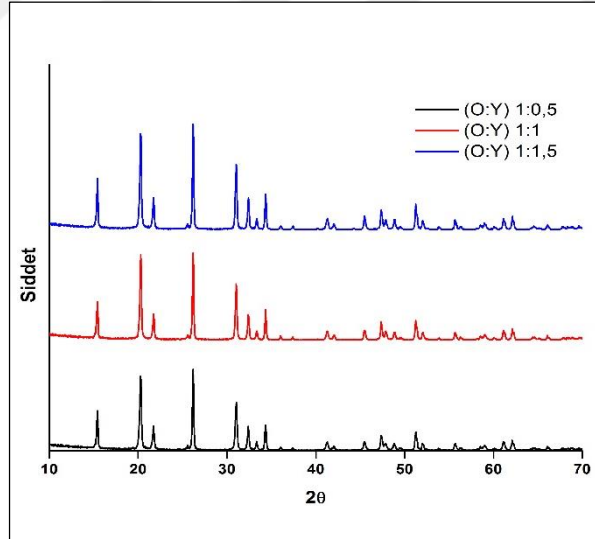
XRD sonuçlarının nihai ürünün latis parametrelerini belirlemek için kullanılan pik şiddeti ve pozisyonlarının en yüksek 5 değeri görülmektedir.

**Çizelge 6.3:** Glisinin farklı O/Y oranlarındaki pik şiddetleri ve yoğunlukları.

4 Nolu Deney ( $\Phi_e = 1$ )			5 Nolu Deney ( $\Phi_e > 1$ )			6 Nolu Deney ( $\Phi_e < 1$ )		
Açı	Pik Şiddeti, %	Pik Şiddeti, cts	Açı	Pik Şiddeti, %	Pik Şiddeti, cts	Açı	Pik Şiddeti, %	Pik Şiddeti, cts
26,19	100,0	1246,7	26,20	100,0	1363,7	26,18	100,0	1848,7
20,34	91,8	1144,1	20,31	83,6	1140,0	20,31	96,3	1779,4
31,07	62,7	781,5	31,08	53,4	728,7	31,05	58,5	1081,3
15,44	38,7	483,0	15,44	37,1	505,9	15,42	45,4	838,8
34,36	36,0	448,3	34,36	34,4	468,8	34,33	32,2	594,8

Bu incelemelere göre glisin ile yapılan deneylerinin tümünde 01-077-2418 referans kodlu  $V_2O_5$  olduğu görülmektedir. Kullanılan her O/Y oranı için aynı ürün elde edilmiş olmasına rağmen farklı pik şiddetlerine ulaşılmıştır.

Nişasta kullanılan çözelti yanma sentezi deneylerinde, denenen farklı kütle oranlarının (O:Y) yapıya olan etkisi Şekil 6.6'da görülen XRD verileri ile değerlendirilmektedir.



**Şekil 6.6:** Nişasta kullanılan deneylerin farklı O/Y oranlarındaki XRD sonuçları (01-077-2418 referans kodlu  $V_2O_5$ ).

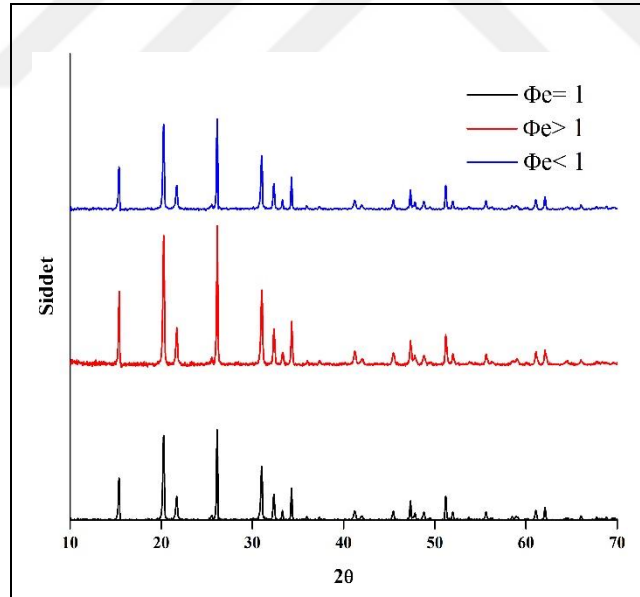
Çizelge 6.4'de çözelti yanma sentezi sırasında yakıt olarak kullanılan nişastanın farklı O:Y oranları denenerek elde edilen tozların, kalsinasyonu sonrası gerçekleştirilen XRD sonuçlarının nihai ürünün latis parametrelerini belirlemek için kullanılan en yüksek 5 pik şiddeti ve pozisyonları görülmektedir.

**Çizelge 6.4:** Nişastanın farklı yakıt oranlarındaki pik şiddetleri ve yoğunlukları.

12 Nolu Deney (O:Y=0,5:1)			13 Nolu Deney (O:Y=1)			14 Nolu Deney (O:Y=1:1,5)		
Açı	Pik Şiddeti, %	Pik Şiddeti, cts	Açı	Pik Şiddeti, %	Pik Şiddeti, cts	Açı	Pik Şiddeti, %	Pik Şiddeti, cts
26,18	100,00	1059,74	26,19	100,00	1153,63	26,20	100,00	1423,88
20,29	84,18	892,07	20,30	94,14	1085,99	20,30	80,53	1146,69
31,05	54,80	580,78	31,05	61,72	712,00	31,06	54,01	769,09
15,43	41,48	439,58	34,35	39,22	452,43	15,44	42,71	608,21
34,33	31,81	337,06	15,42	39,12	451,34	34,35	35,54	506,10

Yakıt olarak nişastanın seçildiği çözelti yanma sentezi deneyleri ve ardından kalsinasyon işleminin sonucunda elde edilen  $V_2O_5$ 'ler için tüm O:Y oranlarında 01-077-2418 referans kodlu ortorombik  $V_2O_5$  üretildiği görülmüştür. Ancak pik şiddetleri değerlendirildiğinde en yüksek pik şiddetine kütle olarak eşit oranlarda (O:Y=1:1) yakıt ve oksitleyici katılan deney düzeneğinde rastlandığı görülmüştür.

Şekil 6.7'de çözelti yanma sentezi deneylerinde kullanılan karışım yakıtın farklı O/Y oranlarındaki XRD sonuçları görülmektedir.



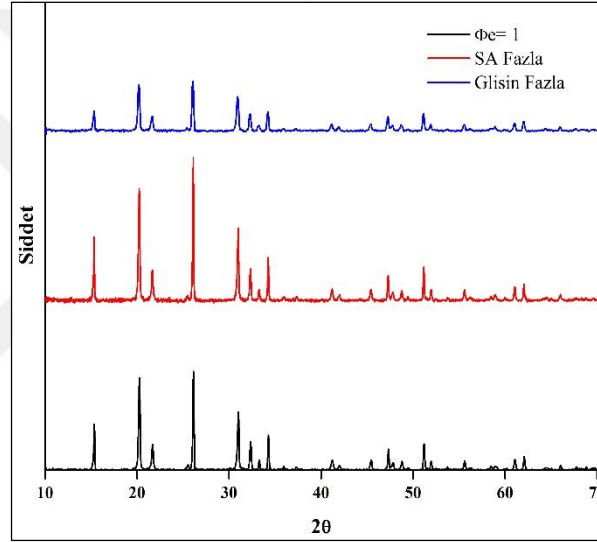
**Şekil 6.7:** Karışım yakıtın farklı O/Y oranlarındaki XRD sonuçları (01-077-2418 referans kodlu  $V_2O_5$ ).

Çizelge 6.5'de ise karışım yakıtın farklı O/Y oranlarındaki XRD sonuçlarının latis parametre hesabında kullanılmak üzere belirlenen pik şiddeti ve pozisyonlarının en yüksek 5 değeri görülmektedir.

**Çizelge 6.5:** Karışım yakıtın farklı O/Y oranlarındaki pik şiddetleri ve yoğunlukları.

7 Nolu Deney ( $\Phi_e = 1$ )			8 Nolu Deney ( $\Phi_e < 1$ )			9 Nolu Deney ( $\Phi_e > 1$ )		
Açı	Pik Şiddeti, %	Pik Şiddeti, cts	Açı	Pik Şiddeti, %	Pik Şiddeti, cts	Açı	Pik Şiddeti, %	Pik Şiddeti, cts
26,14	100,0	2266,6	26,18	100,0	1060,6	26,14	100,0	2367,3
20,27	92,7	2100,8	20,29	84,0	890,6	20,27	93,5	2213,6
31,03	57,5	1303,8	31,05	54,7	580,3	31,02	56,9	1346,6
15,37	45,0	1020,6	15,43	41,4	439,5	15,39	39,5	934,2
34,29	34,8	789,3	34,34	31,8	337,0	34,29	34,6	819,9

Son XRD görüntüsü, karışım yakıtın aynı O/Y oranında ( $\Phi_e = 1$ ) fakat farklı sitrik asit:glisin oranlarında denendiği yakıt oranı karşılaştırmalı deney sonuçları Şekil 6.8'de görülmektedir.



**Şekil 6.8:** Karışım yakıtın aynı O/Y fakat farklı oranda yakıt karşılaştırmalı XRD sonuçları (01-077-2418 referans kodlu  $V_2O_5$ ).

Çizelge 6.6'de karışım yakıtın farklı yakıt oranlarındaki XRD sonuçlarının değerlendirilerek en yüksek 5 pik şiddeti ve pozisyonları görülmektedir.

**Çizelge 6.6:** Karışım yakıtın farklı yakıt oranlarındaki pik şiddetleri ve yoğunlukları.

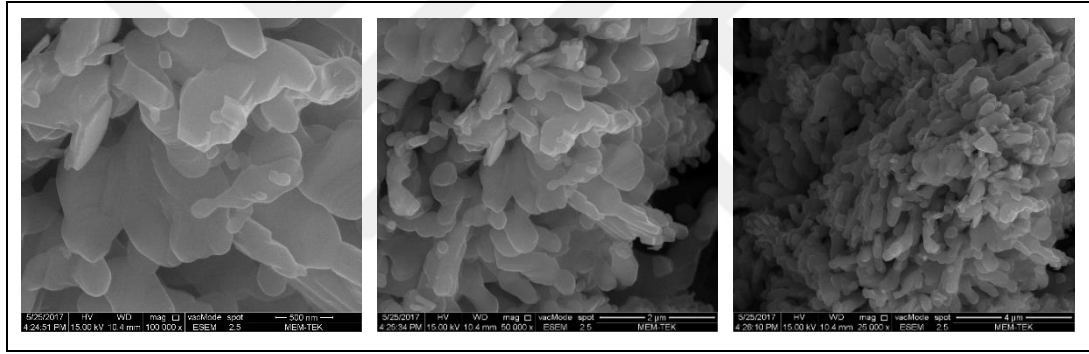
7 Nolu Deney ( $\Phi_e = 1$ )			10 Nolu Deney ( $\Phi_e = 1$ , SA Fazla)			11 Nolu Deney ( $\Phi_e = 1$ , Glisin Fazla)		
Açı	Pik Şiddeti, %	Pik Şiddeti, cts	Açı	Pik Şiddeti, %	Pik Şiddeti, cts	Açı	Pik Şiddeti, %	Pik Şiddeti, cts
26,14	100,0	2266,6	26,11	100,0	3408,9	20,24	100,0	652,1
20,27	92,7	2100,8	20,25	76,5	2607,4	30,88	85,6	558,3
31,03	57,5	1303,8	31,00	49,9	1700,0	26,14	79,2	516,5
15,37	45,0	1020,6	15,34	44,9	1531,3	15,35	42,8	279,3
34,29	34,8	789,3	34,26	29,9	1020,4	51,18	37,8	246,8

Tüm XRD sonuçları X'Pert High Score Plus programı ile çözülmüştür. Referans kodu 01-077-2418 olan ortorombik kristal yapısına sahip  $V_2O_5$  üretilmiştir. Çözelti yanma sentezi sonucu üretilen tüm tozların kalsinasyonu neticesinde aynı kristal yapıya sahip  $V_2O_5$  üretilmiş olmasına karşın pik yoğunları her bir parametrede farklı olarak bulunmuştur.

### 6.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (TEM) analizleri

Çözelti yanma senteziyle üretilen ve kalsinasyonu gerçekleştirilen tozların Taramalı Elektron Mikroskobu analizi ile görüntüleri alınmış ve kullanılan yakıt türünün morfolojiye olan etkisi incelenmiştir. TEM incelemelerinden önce tüm tozlar altın kaplanmıştır.

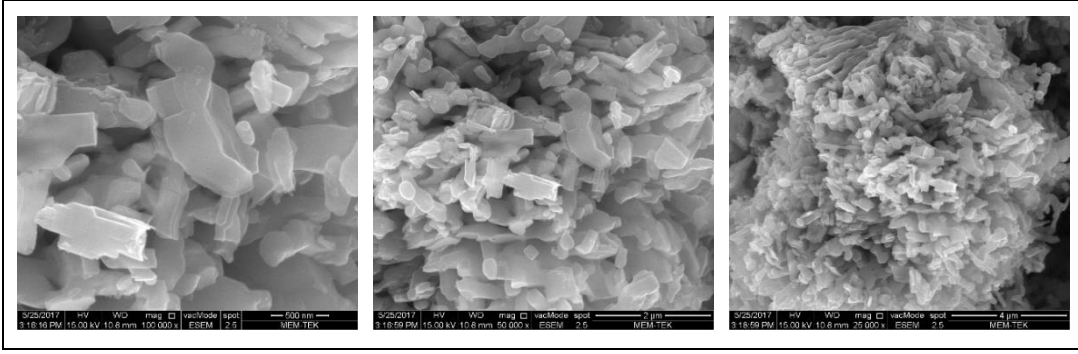
Şekil 6.9,  $\Phi_e = 1$  olacak şekilde sitrik asit kullanılarak üretilen  $V_2O_5$ 'in TEM analiz görüntülerini içermektedir.



**Şekil 6.9 :** Sitrik asit kullanılarak ( $\Phi_e = 1$ ) üretilen  $V_2O_5$ 'in TEM görüntüleri.

Şekil 6.9'da görüldüğü gibi tane yüzeyinin genelde kolonsal yapıda olmakla birlikte düzensiz bir morfoloji de olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek büyütme oranlarına çıkıldığında tanelerin levha şeklinde tabakalandığı görülmektedir. Yine aynı yüksek büyütme oranları incelendiğinde en düşük yaklaşık 112 nm tane boyutunda yapılar rastlanırken, genel olarak yaklaşık 330 nm ve üzeri tane boyutunda yapılar gözlemlenmektedir.

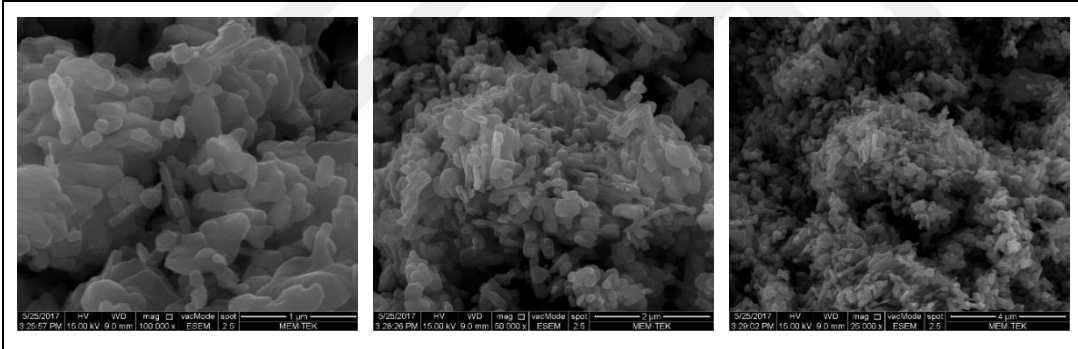
Şekil 6.10  $\Phi_e = 1$  olacak şekilde glisin kullanılarak üretilen  $V_2O_5$ 'in TEM analiz görüntülerini içermektedir.



**Şekil 6.10:** Glisin kullanılarak ( $\Phi_e = 1$ ) üretilen  $V_2O_5$ 'in TEM görüntüleri.

Şekil 6.10'da görülebileceği üzere sitrik asit yardımıyla üretilen tozlara benzer olarak kolonsal bir morfoloji söz konusudur. Ancak yakıt olarak glisin kullanılarak üretilen tozlarda tane boyutunun daha küçük olduğu ve yaklaşık olarak en küçük 90 nm'lik tanelerin de yapıda yer aldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte genel olarak ortalama tane boyutunun 240 nm dolaylarında olduğu görülmektedir.

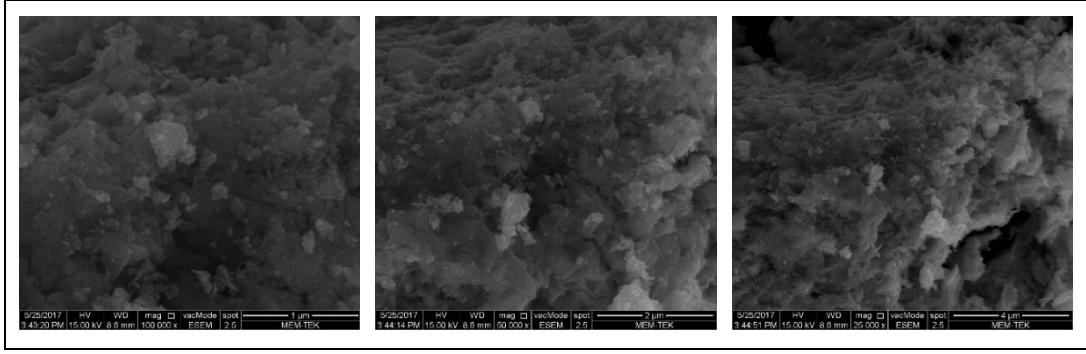
Şekil 6.11,  $\Phi_e = 1$  olacak şekilde karışım yakıt kullanılarak üretilen  $V_2O_5$ 'in TEM analiz görüntülerini içermektedir.



**Şekil 6.11:** Karışım yakıt kullanılarak ( $\Phi_e = 1$ ) üretilen  $V_2O_5$ 'in TEM görüntüleri.

Şekil 6.11'de de görüleceği gibi karışım kullanılarak üretilen tozlarda kolonsal yapıdan uzaklaşılırken küresel tane morfolojisi artmıştır. Böylece diğer iki yakıtla üretilen tozlara göre daha düşük tane boyutuna sahip  $V_2O_5$  üretildiği gözlemlenmiştir. Elde edilen görüntülerden yapılan hesaplamalara göre 90 nm ve altındaki tane boyutuna sahip tozların sayısının bu üründe daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 6.12,  $\Phi_e = 1$  olacak şekilde yakıt olarak nişasta kullanılan  $V_2O_5$ 'in TEM analiz görüntülerini içermektedir.



**Şekil 6.12:** Nişasta kullanılarak ( $\Phi = 1$ ) üretilen  $V_2O_5$ 'in TEM görüntüleri.

X-ışını analizleri sonucunda kanıtlandığı üzere nişasta kullanıldığında da  $V_2O_5$  tozu üretimi söz konusu olmakla birlikte TEM görüntüleri incelendiğinde tane morfolojisi olarak çok farklı bir yapı elde edildiği görülmektedir.

Elde edilen süngerimsi morfolojideki  $V_2O_5$  TEM görüntülerine göre aglomerasyondan dolayı çok büyük taneler görülmekle birlikte 25 nm ve altına düşen tane boyutlarında yapılara da rastlanmaktadır.

#### 6.1.4 Partikül boyut analizi

Farklı yakıt ve O/Y oranlarının partikül boyutuna etkisi incelenmiştir. Farklı O/Y oranlarındaki numunelerin partikül boyutları, partikül boyut ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Latis parametreleri ise, X-Pert Plus High Score programı kullanılarak hesaplanmıştır. Son olarak Debye-Scherrer formülü (Eşitlik 6.1) kullanılarak kristalin büyüklüğü ölçülmüştür.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (6.1)$$

Eşitlikte; K, tanenin morfolojisine göre 0,75-2,08 arası değişen bir düzeltme faktörüdür.  $\lambda$  kullanılan x-ışının dalga boyu,  $\beta$  x-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği,  $\theta$  ise düzlemin gözlemlendiği Bragg açısıdır. Çizelge 6.7 değişen O/Y oranlarının sitrik asit ile üretilen  $V_2O_5$ 'in tane boyutuna etkisini göstermektedir.

**Çizelge 6.7:** Sitrik asitin farklı O/Y oranlarının tane boyutuna etkisi.

O/Y Oranı	Debye–Scherrer Kristalin Boyutu (nm)	Partikül Boyutu (nm)	Latis Parametresi (nm)		
			a	b	c
$\Phi_e = 1$	42	303,0	11,514	3,5650	4,373
$\Phi_e > 1$	33	255,7	11,510	3,5642	4,372
$\Phi_e < 1$	37	812,0	11,524	3,5676	4,379

Daha sonra, çizelge 6.8’de kullanılan farklı yakıtların ( $\Phi_e = 1$ ) tane boyutuna etkisi incelenmiştir.

**Çizelge 6.8:** Farklı yakıt türünün tane boyutuna etkisi.

Yakıt Türü ( $\Phi_e=1$ )	Debye–Scherrer Kristalin Boyutu (nm)	Partikül Boyutu (nm)	Latis Parametresi (nm)		
			a	b	c
Sitrik Asit	42	303,0	11,514	3,565	4,373
Glisin	39	250,8	11,505	3,561	4,370
Karışım	40	183,3	11,519	3,566	4,379
Nişasta	38	426,0	11,512	3,563	4,378

Eşitlik 6.1’de verilen Debye–Scherrer formülüne göre hesaplanan kristalin boyutu değerlerine göre sitrik asitin farklı O/Y oranlarındaki kıyaslaması sonucunda, yakıtın az ( $\Phi_e > 1$ ) olduğu deneylerde 33,22 nm ile daha küçük kristalin boyutuna sahip  $V_2O_5$  üretildiği görülmüştür. Latis parametresi ve partikül boyut analizi de bu sonuca desteklemektedir.

Farklı yakıtların kıyaslandığı çizelge 6.8’de verilen kristalin boyutu hesaplamalarına göre 39,20 nm ile en düşük kristal boyutuna sahip tozun ise, glisin yakıtı kullanılarak üretilen  $V_2O_5$  olduğu görülmektedir. Latis parametresi ve partikül boyut analizi de bu sonuca desteklemektedir.

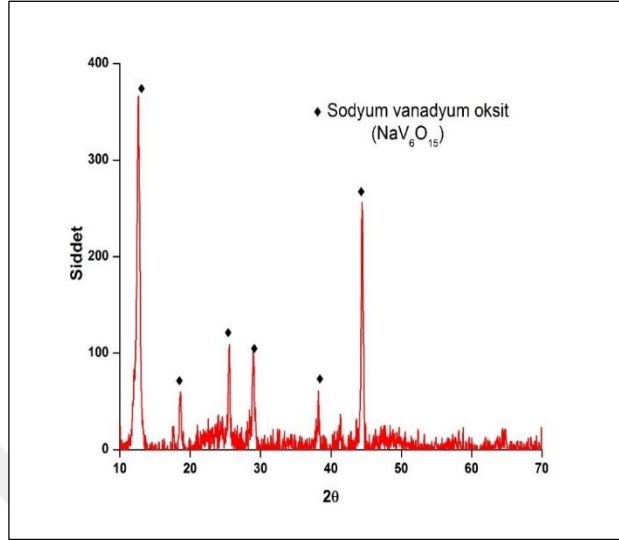
## 6.2 İnce Film Kaplamaların Karakterizasyonu

Bu bölümde çözelti yanma sentezi deneylerinde sitrik asit ( $\Phi_e = 1$ ) kullanılarak üretilen  $V_2O_5$ ’in cam altlık ve ITO yüzeyine kaplama çalışmaları incelenmiştir.

### 6.2.1 X-Işınları difraksiyonu analizi

Şekil 6.14’de sitrik asit kullanılarak hazırlanan  $V_2O_5$ ’in cam altlık üzerine 1 kat kaplamasının tavlama sonrası XRD sonucu görülmektedir.

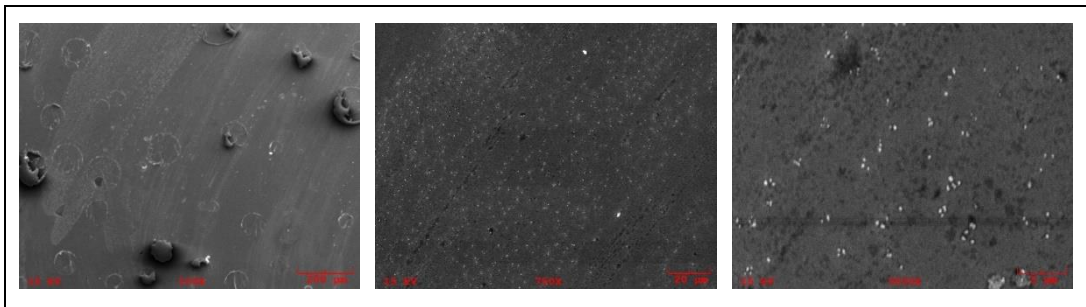
Yapıdaki sodyum varlığı,  $V_2O_5$ 'in tabakalı yapısı sayesinde cam altlıktan gelen Na atomunun interkalasyonu nedeniyledir. Kaplama bileşiminin X-Işını analiz sonucuna göre, referans kodu 01-086-0120 olan sodyum vanadyum oksit ( $NaV_6O_{15}$ ) bileşiği olduğu görülmektedir.



**Şekil 6.13:** Sol-jel kaplama ile hazırlanan  $V_2O_5$  ince filminin XRD sonuçları (Referans kodu 01-086-0120 Sodyum vanadyum oksit).

### 6.2.2 Taramalı elektron mikroskobu (TEM) analizleri

Çözelti yanma sentezi ile hazırlanan  $V_2O_5$ 'in cam altlık üzerine 1 kat kaplanmasıyla elde edilen ince filmin,  $500^\circ C$ 'de 1 saat ısıl işlem sonrası taramalı elektron mikroskobu ile morfolojisi incelenmiştir. Şekil 6.15'te ince film kaplamanın TEM görüntüleri görülmektedir.



**Şekil 6.14:** İnce filmlerin TEM görüntüleri.

Görüntüler incelendiğinde, kaplamanın kısmen homojen olmakla birlikte, kaplama esnasında gerçekleşen döndürme kuvveti sebebiyle dalgalanmalar olduğu gözlemlenmiştir. Yapıda ayrıca mikro çatlaklara rastlanmıştır. Çözelti yanma

senteziyle üretilen vanadyum pentoksit tozlarının döndürmeli sol-jel yöntemiyle kaplanabilirliği bu incelemeyle öngörülebilmektedir.

### 6.2.3 Kalınlık ölçümü analizi

Hazırlanan 1 kat, 3 kat ve 5 kat kaplamaların profilometre ile kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Çözelti yanma senteziyle üretilen  $V_2O_5$ 'in kaplamaları döndürmeli sol jel kaplama metoduyla cam üzerine homojen bir kaplaması elde edilmemiştir. Ancak her kat kaplamanın, orantılı bir şekilde tabakalandığı görülmüştür. Çizelge 6.9'da farklı katlardaki kaplama kalınlığı ölçüm sonucu görülmektedir.

**Çizelge 6.9:** Kaplama kalınlıkları.

Kat sayısı, kat	Kaplama kalınlığı, nm
1	100-330
3	300-770
5	500-920

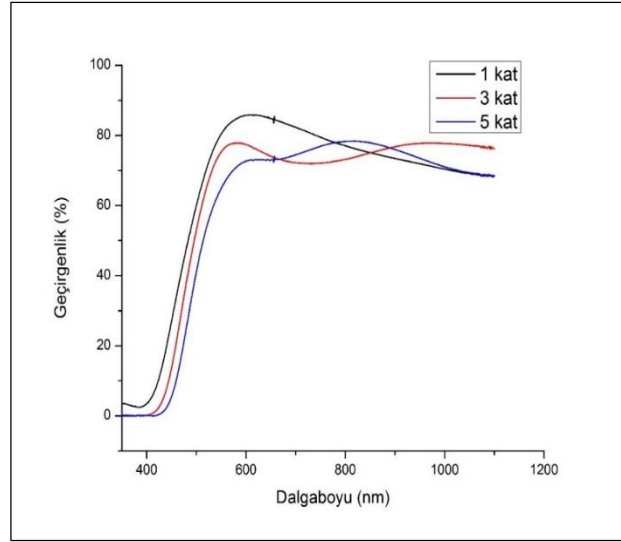
Çizelge 6.9 incelendiğinde, kaplama kat sayısı arttıkça, kaplama kalınlığında artış olduğu gözlemlenmektedir.

### 6.2.4 UV-görünür spektrum analizi

$V_2O_5$  ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumu farklı kalınlıkta oluşturulan her bir kat için UV-görünür analizi yapılmıştır. Şekil 6.15'te ince filmlerin farklı kat sayılarındaki kaplamalarının UV-görünür spektrum analiz sonuçları görülmektedir.

Şekil 6.15'te de görüldüğü gibi kat sayısı ile doğru orantılı olarak kaplama kalınlığı arttıkça geçirgenlik yüzdesi düşmektedir.

1, 3 ve 5 kat kaplanmış  $V_2O_5$  ince filmlerin tamamı, 540-650 nanometre arasında absorpsiyon göstermektedir. 1 kat kaplı  $V_2O_5$  ince film, %86 geçirgenlik değeri ile en yüksek optik geçirgenlik yüzdesine sahiptir. Daha yüksek geçirgenlik göstermesinin nedeni film yüzeyinin doğası ve film kalınlığının daha düşük olması ile yorumlanabilmektedir.



**Şekil 6.15:** Farklı kalınlıklardaki kaplamaların UV-görünür spektrum analizi.

Literatür incelendiğinde [48] geleneksel yöntemle üretilmiş ince filmlerin çok daha düşük dalga boyu aralığında absorpsiyon gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca deneysel çalışmalar sonucu elde edilen geçirgenlik değerinin ticari  $V_2O_5$  kullanılarak hazırlanan [48] ince filmlerden daha yüksek geçirgenlik gösterdiği görülmüştür.

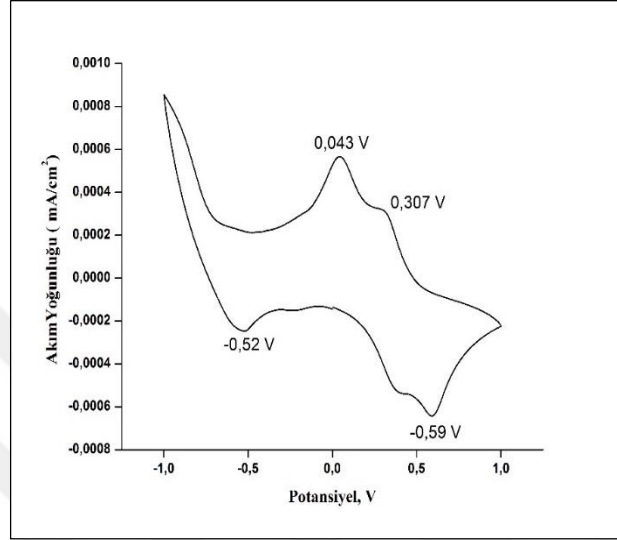
### 6.2.5. Çevrimsel voltametri analizi

Çevrimsel voltametri (ÇV) analizi, malzemelerin elektrokimyasal davranışlarının ölçümü için kullanılmaktadır. Üç elektrod prensibiyle uygulanan bu metotta, karşıt elektrot (counter electrode), çalışma elektrotu (working electrode), doymuş kalomel elektrot (saturated calomel electrode), çalışma elektroduna uygulanan voltaja karşılık, yüzeyden transfer olan elektronların indirgeme ve yükseltgeme reaksiyonlarını incelenmektedir. Uygulanan voltaja karşılık elde edilen akım yoğunluğu grafiğinde, elektrot döngüsü sırasında meydana gelen lityum iyonunun interkalasyon/de-interkalasyon işlemlerinden kaynaklanan oksitlenme ve indirgeme tepkimeleri nedeniyle anodik ve katodik tepeler gözlemlenmektedir. Bu voltametrik dalgalanmalar,  $Li^+$  iyonlarının araya eklenmesi sırasında elektrot maddesinin faz değiştirdiğini göstermektedir.

Çözelti yanma sentezi deneylerinde sitrik asit ( $\Phi_e$ ) kullanılarak üretilen  $V_2O_5$ 'in, ITO üzerine kaplanması ve 400 C'de ısı işlemleri sonucu elde edilen ince filmin çevrimsel voltametri analizi şekil 6.16'da görülmektedir. Platin, karşıt elektrot, ITO üzerine kaplı  $V_2O_5$ , çalışma elektrodu ve doymuş kalomel elektrodu ise referans elektrodu olarak görev yapmaktadır. Elektrolit çözeltisi olarak ise 1 M Lityum perklorat,

LiClO<sub>4</sub> ve propilen karbonat, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> karışımı kullanılmıştır. Çalışılan potansiyel aralığı, -1'den +1 voltaja kadar olup tarama oranı (scanning rate) 50 mV/s'dir.

Şekil 6.16'daki çevrimsel voltametri grafiğinde 2 adet anodik ve 2 adet katodik pik görülmektedir. Li iyonları, katodik potansiyel taraması sırasında interkalasyona uğrarken, anodik potansiyel taraması sırasında de-interkalasyona uğrar.

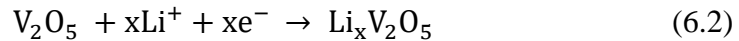


Şekil 6.16: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ince filminin çevrimsel voltametri grafiği.

Katodik tarama sırasında, elektronların ve Li<sup>+</sup> iyonlarının V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> matrisine eşzamanlı olarak yerleştirilmesiyle, beş değerli vanadyum (V<sup>5+</sup>), düşük valans durumuna (V<sup>4+</sup>) kademeli olarak indirgenir. İlk katodik pik, -0,59 V'da görülür ve bu esnada V<sup>5+</sup>'in bir kısmı V<sup>4+</sup>'e redüklenir. Daha sonra kalan V<sup>5+</sup> iyonları -0,52 V'da ikinci bir katodik pik vererek V<sup>4+</sup>'e indirgenir.

0,043 ve 0,307 V civarındaki anodik tepeler ise, şarj işlemi sırasında katot elektrodundan Li<sup>+</sup> iyonlarının ayrılması (de-interkalasyon) nedeniyle oksidasyon reaksiyonlarını temsil etmektedir.

Bu reaksiyonlar sonucunda eşitlik 6.2'de verilen renkli bir vanadyum bronz (Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) oluşur.



İnce filmde gerçekleşen bu indirgenme ve oksitlenme reaksiyonları süresince renk değişimi görülebilmektedir (sarı renkli V<sup>5+</sup> mavi renkli V<sup>4+</sup>). Ancak sitrik asit kullanılarak üretilen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in ITO üzerine kaplanmasıyla elde edilen ince filmin, bu indirgenme ve oksitlenme reaksiyonları süresince gözle görülür bir renk değişimi gözlemlenmemiştir.

## 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Bu çalışmada çözelti yanma senteziyle vanadyum oksit tozlarının üretimi ve üretilen tozların sol-jel kaplama yöntemiyle kaplanması üzerine deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.
- Literatür incelemesine bağlı olarak vanadyum oksit sentezinde yakıt olarak daha önce kullanıldığı görülmemiş sitrik asit, nişasta ve sitrik asit-glisin karışımı kullanılarak çözelti yanma sentezi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen ürünlerin özelliklerinin karşılaştırılabilmesi için, üzere glisin kullanılarak da deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.
- Çözelti yanma sentezi deneyleri oksitleyicinin, 30 ml saf su ve 10 ml nitrik asit, HNO<sub>3</sub> ile 60° C ön ısıtma işlemini takiben yakıt ile karıştırılması ardından 180° C'de mantolu karıştırıcıda yaklaşık 5 dk ısıtılması sonucunda tamamlanmıştır.
- Çözelti yanma sentezi sonrasında elde edilen tozların X-ışınları analizlerinden kristal yapıları olmadıkları için bir sonuç alınamamıştır. Bu sebeple gerçekleştirilen termogravimetrik analizler neticesinde tüm yakıtlar için V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'e dönüşüm sıcaklığının yaklaşık 400° C olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen tüm tozlara 500° C'de 2 saat süreyle kalsinasyon işlemi uygulanmıştır.
- Deneysel çalışmalarda kullanılan farklı yakıtların ve denenen her bir oksitleyici yakıt oranının (0,75, 1 ve 1,5) XRD analiz sonuçlarına göre ürün sentezine kimyasal bileşim olarak bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir.
- Üretilen tozların, ICSD numarası 01-077-2418 olan ortorombik kristal yapısına sahip V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> olduğu tespit edilmiştir.
- Sitrik asit, glisin ve karışım yakıt kullanılarak üretilen tozların TEM analizleri incelendiğinde yapıların genellikle kolonsal morfolojide olduğu ve bu kolonların levha şeklinde tabakalandığı tespit edilmiştir. Ancak sitrik asit ve glisin kullanılarak üretilen tozlarla karşılaştırıldığında karışım yakıt kullanılarak üretilen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tozlarının daha düşük tane boyutuna sahip ve küresel morfolojide olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte nişasta yakıtı kullanılarak üretilen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tozlarının

morfolojisi diğer 3 yakıttan tamamen farklı olarak süngerimsi yapıda olduğu görülmüştür.

- Yakıt olarak sitrik asit yakıt kullanılarak üretilen tozlar için O/Y oranı arttıkça partikül boyutunun arttığı gözlemlenmiştir. Partikül boyutuna yakıt türünün etkisi incelendiğinde ise en düşük tane boyutu 183,3 nm değeri ile karışım yakıtı kullanılarak elde edilen tozlara aittir.
- Çözelti yanma sonucu elde edilen  $V_2O_5$ 'in 0,5 gramının % 30'luk 15 ml  $H_2O_2$  ile karıştırılarak elde edilen çözeltisinin,  $70^\circ C$ 'de 500 d/d karıştırma hızıyla manyetik karıştırıcıda 20 dk karıştırılması sonucu jel elde edilir. Elde edilen jelin, döndürmeli sol-jel kaplama cihazında, 3000 d/d döndürme hızında ve 1 dk süresince cam altlık üzerine uygulanması ile ince film kaplanma deneyleri gerçekleştirilmiştir.
- Kaplama işlemleri 1, 3 ve 5 kat olacak şekilde ayrı olarak tamamlanmıştır. Her bir kat kaplama arasında,  $105^\circ C$ 'de 10 dk kurutma işlemi uygulanmıştır. Tüm kaplamalara  $400^\circ C$ 'de 1 saat süresince ısı işlem uygulanmıştır.
- 1 kat kaplamanın X-Işını analizi sonucuna göre ICSD numarası 01-086-0120 olan  $NaV_6O_{15}$  olduğu görülmüştür. Yapıdaki Na varlığı, sodyumun  $V_2O_5$ 'in tabakalı yapısı içerisine interkalasyonu nedeniyledir.
- 1 kat kaplanmış ince filmin TEM analizine göre ince filmde, kısmen homojen olmakla birlikte, kaplama esnasında gerçekleşen döndürme kuvveti sebebiyle dalgalanmalar olduğu gözlemlenmiştir. Yapıda ayrıca mikro çatlaklara rastlanmıştır. Çözelti yanma senteziyle üretilen vanadyum pentoksit tozlarının döndürmeli sol-jel yöntemiyle kaplanabilirliği bu incelemeyle tespit edilmiştir.
- Kaplama kalınlığı incelendiğinde, kaplama kat sayısı arttıkça kaplama kalınlığında artış olduğu gözlemlenmiştir.
- Döndürmeli sol-jel yöntemi ile 1, 3 ve 5 kat kaplanan ince filmlerin optik geçirgenlik özellikleri incelenmiştir. 540-650 nm aralığındaki dalga boyunda % 86 geçirgenlik yüzdesi ile 1 kat kaplamada en yüksek geçirgenlik değerine ulaşılmıştır. Bu değer, ticari  $V_2O_5$  kullanılarak hazırlanan ince filmlerin geçirgenlik değerinden daha yüksektir.
- Çözelti yanma sentezi deneylerinde sitrik asit kullanılarak üretilen  $V_2O_5$ 'in, ITO üzerine kaplanması ve  $400^\circ C$ 'de ısı işlemi sonucu elde edilen ince filmin elektrokimyasal özelliklerinin analizi çevrimsel voltametri analizi ile tespit edilmiştir.

- Çevrimsel voltametri analizi,  $V_2O_5$  kaplı ITO'nun çalışma elektrotu, platin elektrodun karşıt elektrot ve doymuş kalomel elektrodun referans elektrot olarak kullanıldığı, 1 M  $LiClO_4$  ve polipropilen karbonat elektrolit çözeltisi içinde, 50 mv/s tarama oranı kullanılarak -1/+1 voltaj aralığında yapılmıştır.
- Elektrot olarak kullanılacak malzemelerin elektrokimyasal özellikleri, malzemenin içyapısı, morfolojisi ve üretim yöntemine göre değişkenlik göstermektedir. Uygulanan çevrimsel voltametri analiz sonuçlarına göre çözelti yanma senteziyle sitrik asit kullanılarak üretilen  $V_2O_5$ 'in elektrokromik aygıtlarda kullanılabileceği tespit edilmiştir.
- Çalışmanın bundan sonraki aşamaları için, farklı oksitleyici yakıt oranlarının morfolojiye olan etkisinin incelenebilmesi için TEM yapılması önerilmektedir.
- Kalsinasyon sıcaklığının tane boyutuna ve morfolojiye olan etkisinin araştırılması için farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanması önerilmektedir.
- Farklı yakıt kullanımıyla çözelti yanma sentezi sonucu farklı morfolojide elde edilen  $V_2O_5$  tozlarının, ince film kaplanması ve değişen morfolojinin kaplama morfolojisine etkisinin incelenmesi önerilmektedir.
- Kaplamaların homojenliğinin sağlanabilmesi için, hazırlanan jel vizkozitesinin kontrol edilebilmesi, önerilmektedir.



## KAYNAKLAR

- [1] **Pesic, B.** (2015). Teaching and learning adaptive hydrometallurgy nanohydrometallurgy, *Journal of Mining and Metallurgy*, 41B (17-32).
- [2] **Ramasami, A. K., Reddy, M. V., Nithyadharseni, P., Chowdari, B. V. R., Balakrishna, G. R.** (2017). Gel-combustion synthesized vanadium pentoxide nanowire clusters for rechargeable lithium batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 695 (850-858).
- [3] **Türhan, T., Tepehan, G. G.** (2009). Tantalum oksit katkılı vanadyum oksit ince filmlerin özellikleri, *İtü Dergisi*, 7(1), (27-37).
- [4] **Ban, C.**, (2008), Synthesis and characterization of nano-scale vanadium oxides, vanadium phosphates as cathodes for lithium batteries, Doktora Tezi, Philosophy in Chemistry, Binghamton University, Amerika Birleşik Devletleri.
- [5] **Morin, F.J.** (1959). Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature, *Physical Review Letters*, 3(1), (34-36).
- [6] **Mohseni, A., T.**, (2013), Synthesis and analysis of tungsten oxide-based chromogenic systems, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [7] **Shimuzu, Y., Nagase, K., Miura, N., Yamazoe, N.** (1990). New preparation process of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film based on spin-coating from organic vanadium solution, *Japanese Journal of Applied Physics*, 29(9), (1708-1711).
- [8] **Çapar, O.**, (2010), Nano ölçekli vanadyum oksit ince filmlerin yapısal ve elektriksel karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- [9] **Bilgiç, P.**, (2012), Tavlama sıcaklığının nano ölçekli vanadyum oksit ince filmlerin optik ve elektriksel özelliklerine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi Eskişehir.
- [10] **Raj, D.V., Ponpandian, N., Mangalaraj, D., Viswanathan, C.** (2013). Effect of annealing and electrochemical properties of sol-gel dip coated nanocrystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(2), (256-262).
- [11] **Yavru, C.**, (2015), Nano ölçekli vanadyum oksit ince filmlere uygulanan ısıtma işleminin film yapısına etkisinin karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

- [12] McNulty, D., Buckley, D. N., O'Dwyer, C. (2014). Synthesis and electrochemical properties of vanadium oxide materials and structures as Li-ion battery positive electrodes, *Journal of Power Sources*, 267 (831-873).
- [13] Zheng, J., Zhang, Y., Jing, X., Wang, Q., Hu, T., Xing, N., Meng, C. (2017). Improvement of the specific capacitance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanobelts as supercapacitor electrode by tungsten doping, *Materials Chemistry and Physics*, 186 (5-10).
- [14] Zhang, Y., Zheng, J., Zhao, Y., Hu, T., Gao, Z., Meng, C. (2016). Fabrication of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with various morphologies for high-performance electrochemical capacitor, *Applied Surface Science*, 377(385-393).
- [15] Ng, S.H., Chew, S.Y., Wang, J., Wexler, D., Tournayre, Y., Konstantinov, K., Liu, H.K. (2007). Synthesis and electrochemical properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanostructures prepared via a precipitation process for lithium-ion battery cathodes, *Journal of Power Sources*, 174(2), (1032-1035).
- [16] Raj, A.D., Kumar, P.S., Yang, Q., Mangalaraj, D. (2012). Synthesis and gas sensors behavior of surfactants free V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanostructure by using a simple precipitation method, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44(7-8), (1490-1494).
- [17] Blair, R.G., Kaner, R.B., Solid-State Metathesis Materials Synthesis, in ChemFiles Solid-State Synthesis. pp. (9).
- [18] Rong, Y., Cao, Y., Guo, N., Li, Y., Jia, W., Jia, D. (2016). A simple method to synthesize V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanostructures with controllable morphology for high performance Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 222 (1691-1699).
- [19] Schäf, O., Ghobarkar, H., Knauth, P., (2002) Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials, in Nanostructured Materials: Selected Synthesis Methods Properties and Applications, Knauth and Schoonman, Editors. Springer US: Boston, MA. p. (23-41).
- [20] Zhang, Y., Zheng, J., Wang, Q., Hu, T., Tian, F., Meng, C. (2017). Facile preparation, optical and electrochemical properties of layer-by-layer V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quadrate structures, *Applied Surface Science*, 399 (151-159).
- [21] Mu, J., Wang, J., Hao, J., Cao, P., Zhao, S., Zeng, W., Miao, B., Xu, S. (2015). Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanomaterials with different dimensions, *Ceramics International*, 41(10), (12626-12632).
- [22] Nefzi, H., Sediri, F. (2016). Electrochemical performances of nanostructured vanadium oxides, *Ceramics International*, 42(10), (12084-12091).
- [23] Niu, C., Liu, X., Meng, J., Xu, L., Yan, M., Wang, X., Zhang, G., Liu, Z., Xu, X., Mai, L. (2016). Three dimensional V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NaV<sub>6</sub>O<sub>15</sub> hierarchical heterostructures: Controlled synthesis and synergistic effect investigated by in situ X-ray diffraction, *Nano Energy*, 27 (147-156).

- [24] **Nagaraju, G., Ashoka, S., Manjunatha, R., Srinivasan, S., Livage, J., Chandrappa, G. T.** (2016). Vanadium oxide nanorings: Facile synthesis, formation mechanism and electrochemical properties, *Materials Research Bulletin*, 83 (542-549).
- [25] **Lawton, S. A., Theaby, E. A.** (1995). Synthesis of Vanadium Oxide Powders by Evaporative Decomposition of Solutions, *Journal of American Ceramic Society*, 78(1), (104-108).
- [26] **Kong, L., Taniguchi, I.** (2017). Synthesis and characterization of sulfur/carbon/porous nanostructured V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composite cathodes for lithium sulfur batteries, *Advanced Powder Technology*, 28(5), (1411-1417).
- [27] **Alves, K. A., Bergmann, C. P., Berutti, F. A.**, (2013) Chapter 2 Combustion Synthesis, Novel synthesis and characterization of nanostructured materials, Berlin Heidelberg, (11-22).
- [28] **Patil, K. C., Hegde, M. S., Rattan, T., Aruna, S. T.** (2008) Solution Combustion Synthesis of Oxide Materials. Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: (42-60).
- [29] **Patil, K. C., Aruna, S. T., Mimani, T.** (2002). Combustion synthesis: an update, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(6), (507-512).
- [30] **Voskanyan, A. A., Chan, K. Y.** (2014). Solution combustion synthesis using furfuryl alcohol as fuel and a combustible solvent, *Journal of Experimental Nanoscience*, 10(6), (466-475).
- [31] **Specchia, S., Galletti, C., Specchia, V.** (2010). Solution Combustion Synthesis as intriguing technique to quickly produce performing catalysts for specific applications, *10th International Symposium "Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts"*, 175(59-67).
- [32] **Salunkhe, A. B., Khot, V. M., Phadatore, M. R., Pawar, S. H.** (2012). Combustion synthesis of cobalt ferrite nanoparticles—Influence of fuel to oxidizer ratio, *Journal of Alloys and Compounds*, 514(91-96).
- [33] **Mukasyan, A. S., Dinka, P.** (2007). Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 16(1), (23-35).
- [34] **Dinka, P., Mukasyan, A.** (2006). Solution Combustion Synthesis of Nano Materials, *NSTI-Nanotech*, 1(456-459).
- [35] **Mukasyan, A. S.** (2010). Solution Combustion as a Promising Method for the Synthesis of Nanomaterials, *Advances in Science and Technology*, 63(187-196).
- [36] **Deshpande, P.A., Madras, G.** (2011). Combustion synthesized vanadia rods for environmental applications, *AIChE Journal*, 57(8), (2215-2228).
- [37] **Molli, M., Salian, G. D., Aditha, S. K., Muthukumar, V. S., Rattan, T. M., Amrithapandian, S., Panigrahi, B. K., Kamiseti, V.** (2012). Vanadium pentoxide nanoparticles based saturable absorbers, (233-236).

- [38] **Nagabhushana, G. P., Chandrappa, G. T.** (2013). Facile solution combustion synthesis of monoclinic VO<sub>2</sub>: a unique and versatile approach, *Journal of Materials Chemistry A*, 1(38), (11539).
- [39] **Jagadeesh, A., Rattan, T. M., Muralikrishna, M., Venkataramaniah, K.** (2014). Instant one step synthesis of crystalline nano V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by solution combustion method showing enhanced negative temperature coefficient of resistance, *Materials Letters*, 121 (133-136).
- [40] **Nandakumar, N. K. Seebauer, E. G.** (2011). Low temperature chemical vapor deposition of nanocrystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films, *Thin Solid Films*, 519(11),(3663-3668).
- [41] **Mane, A. A., Ganbavle, V. V., Gaikwad, M. A., Nikam, S. S., Rajpure, K. Y., Moholkar, A. V.** (2015). Physicochemical properties of sprayed V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films: Effect of substrate temperature, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115 (57-65).
- [42] **Dönmez, M.,** (2015), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optiksel karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, Fizik anabilim dalı, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [43] **Giannetta, H. M. R., Calaza, C., Lamas, D.G., Fonseca, L., Fraigi, L.** (2015). Electrical transport properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films obtained by thermal annealing of layers grown by RF magnetron sputtering at room temperature, *Thin Solid Films*, 589(730-734).
- [44] **Vernardou, D., Louloudakis, D., Spanakis, E., Katsarakis, N., Koudoumas, E.** (2014). Electrochemical properties of vanadium oxide coatings grown by hydrothermal synthesis on FTO substrates, *New J. Chem.*, 38(5), (1959-1964).
- [45] **Luo, Z., Wu, Z., Xu, X., Wang, T., Jiang, Y.** (2011). Electrical and optical properties of nanostructured VO<sub>x</sub> thin films prepared by direct current magnetron reactive sputtering and post-annealing in oxygen, *Thin Solid Films*, 519(19), (6203-6207).
- [46] **Türhan, İ.,** (2008), Vanadyum oksit ve katkılı vanadyum oksit ince filmlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, Doktora tezi, Fen bilimleri enstitüsü, İstanbul teknik üniversitesi, İstanbul.
- [47] **Demirkıran, N.,** (2009), Sensör amaçlı sol-jel kaplamaların hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Fen bilimleri enstitüsü, İnönü üniversitesi, Malatya.
- [48] **Raj, D. V., Ponpandian, N., Mangalaraj, D., Viswanathan, C.** (2013). Effect of annealing and electrochemical properties of sol-gel dip coated nanocrystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(2), (256-262).
- [49] **Benmouss, M., Outzourhit, A., Jourdani, R., Bennouna, A., Ameziane, E. L.** (2003). Structural, Optical and Electrochromic Properties of Sol-Gel V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films, *Active and Passive Electronic Components*, 26(4), (245-256).

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Esmayılmaz  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 29.10.1990, İstanbul  
**E-posta** : esmayilmazz@gmail.com



### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği
- **Yüksek lisans** : 2017, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği