



Determination of the effect of grain size of starting oxides on Zn_2SnO_4 synthesis and sintering

Sadiye Erden*^{ORCID}, Emel Özel^{ORCID}, Ender Suvacı^{ORCID}

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Eskisehir Technical University, 26480, Eskişehir, Türkiye

Highlights:

- Synthesis of Zn_2SnO_4 (ZTO) powders by solid-state synthesis
- Characterizations of ZTO powders by XRD and TMA analysis
- The particle size of SnO_2 has a critical role in the spinel formation rate.

Keywords:

- Zinc stannate
- Solid state synthesis
- Particle size effect

Article Info:

Research Article
Received: 10.04.2023
Accepted: 26.11.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1280657

Correspondence:

Author: Sadiye Erden
e-mail:
pelinerden04@gmail.com
phone: +90 530 132 2809

Graphical/Tabular Abstract

In this study, for the first time in the literature, determine the effect of the particle size of the starting materials on the phase development and sintering behavior of Zn_2SnO_4 (ZTO) was evaluated at temperature range between 900 and 1200°C. Figure A shows the XRD patterns of the samples sintered at 1200°C for 2 h. When the sintering temperature increased to 1200°C, spinel formation was completed and unreacted ZnO and SnO_2 phases were not observed in all compositions except CZ-CS composition prepared with coarse powders.

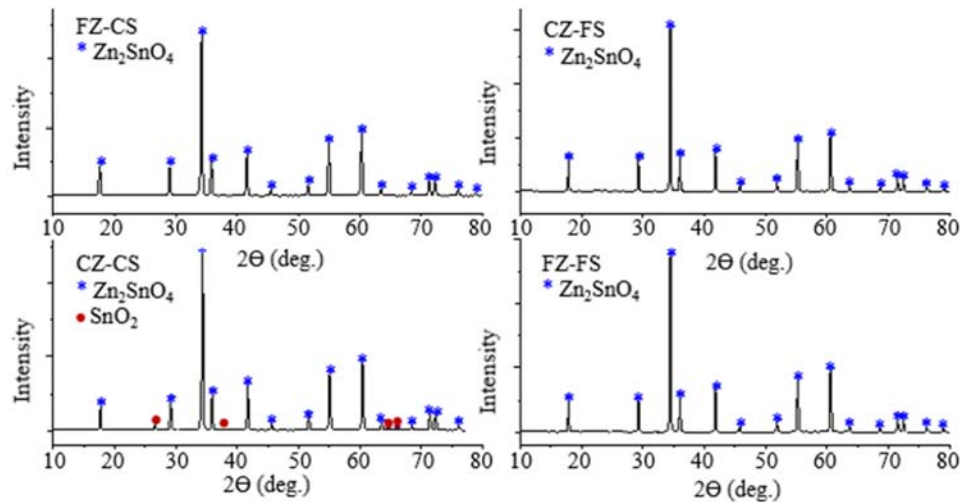


Figure A. XRD patterns of zinc stannate pellets sintered at 1200°C for 2 h

Purpose: The objective of this study is to investigate the effect of the particle size range, sintering temperature and time on Zn_2SnO_4 (ZTO) spinel formation rate and sintering behavior of ZTO materials.

Theory and Methods: In this study, ZTO powders were produced by the solid-state method by creating four different grain size compositions from starting raw materials. Thermal behavior of compositions were evaluated with differential thermal analysis (DTA). The densification behavior of pressed powders was analyzed by using a thermomechanical analyzer (TMA). To determine the phases and spinel formation rates of the sintered bulk materials, X-ray diffraction (XRD) techniques were used.

Results: According to the DTA results, in CZ-FS and FZ-FS compositions which prepared fine SnO_2 , the spinel formation peak observed at around 800°C was shifted to the left that indicating spinel formation starts at lower temperatures and crystal growth starts earlier than other compositions. The XRD patterns at 1200°C are shown the spinel formation was completed in all compositions except the CZ-CS composition prepared with coarse SnO_2 . The TMA curves shown the spinel phase formation and sintering temperature shifted to a lower temperature for CZ-FS and FZ-FS compositions prepared with fine SnO_2 .

Conclusion: In general, the spinel formation rate increases with decreasing particle size of starting oxides. Among the prepared four compositions, the highest spinel formation rate obtains in the FZ-FS composition in which both powders have fine grain size. This study also reveals that the particle size of SnO_2 has a critical role in the spinel formation rate and it controls the reactions that take place between ZnO and SnO_2 to form ZTO. The temperature is the other critical parameter in the ZTO formation.



Başlangıç oksitlerinin tane boyutunun Zn_2SnO_4 sentezi ve sinterlenmesi üzerine etkisinin belirlenmesi

Sadiye Erden*^{ID}, Emel Özel^{ID}, Ender Suvacı^{ID}

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 26480, Eskişehir, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Katı hal sentezi ile Zn_2SnO_4 (ZTO) tozlarının sentezi
- ZTO tozlarının XRD ve TMA analizi ile karakterizasyonu
- SnO_2 'nin partikül boyutunun spinel dönüşüm hızına kritik etkisi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 10.04.2023

Kabul: 26.11.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1280657

Anahtar Kelimeler:

Çinko stanat (Zn_2SnO_4),
katı hal sentezi,
partikül boyutu etkisi

ÖZ

Günümüzde metal oksit esaslı yarı iletken malzemeler, sağladığı üstün fiziksel ve performans özellikleri sebebiyle optoelektronik aygıtlar, bilgi depolama cihazları, yüksek çözünürlüklü ekran teknolojileri, yüksek performanslı gaz sensörleri ve güneş paneli uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Yarı iletken endüstrisinde sahip olduğu üstün özellikler nedeniyle ve sürdürülebilir olmasından dolayı çinko stanat (Zn_2SnO_4 , ZTO) malzemesi son zamanlarda dikkatleri üzerine çekmektedir. Bu malzemenin sentezlenmesi, özelliklerinin geliştirilmesi ve ince film özelliklerinin belirlenmesine yönelik araştırmalar sürdürülmektedir. Bu çalışmada, literatürde ilk kez hammadde tane boyutunun ZTO'nun faz oluşumu ve sinterleme davranışı üzerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Katı hal sentez yöntemiyle, farklı tane boyut aralığına sahip ZnO ve SnO_2 hammaddelerinden 4 kompozisyon tasarlanarak ZTO tozları sentezlenmiştir. Başlangıç hammaddeleri stokiometrik oranda karıştırılarak bilyalı değirmende homojenize edildikten sonra tek eksenli pres ile pelet haline getirilmiştir. Sentez öncesi peletlerin boyutları ölçülmüş ve 900-1200°C'de 2-4 saat sentezlenmiştir. Sinterlenen peletlerin boyutları tekrar ölçüldükten sonra ZTO spinel dönüşüm oranları XRD analizi ile belirlenmiştir. Bu çalışmada, en yüksek spinel dönüşüm oranı, her iki başlangıç tozunun da ince taneli olduğu bileşimde elde edilmiştir. Ayrıca, spinel oluşumu için ZnO partikül boyutunun kritik olmadığı, buna karşın SnO_2 partikül boyutunun önemli bir etkiye sahip olduğu ortaya çıkartılmıştır. Tüm bileşimlerde, 1200°C'de 2 saat sonra spinel dönüşümü tamamlanmıştır. Spinel dönüşümüne bağlı boyutsal değişim incelenmiştir.

Determination of the effect of grain size of starting oxides on Zn_2SnO_4 synthesis and sintering

HIGHLIGHTS

- Synthesis of Zn_2SnO_4 (ZTO) powders by solid-state synthesis
- Characterizations of ZTO powders by XRD and TMA analysis
- The particle size of SnO_2 has a critical role in the spinel formation rate

Article Info

Research Article

Received: 10.04.2023

Accepted: 26.11.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1280657

Keywords:

Zinc stannate (Zn_2SnO_4),
solid state synthesis,
particle size effect

ABSTRACT

Over the last years, metal oxide semiconductor materials have used in several areas such as electronics and optoelectronics devices, gas sensors and solar panels due to their superior physical properties and performances. Among ternary metal oxide semiconductors such as $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $ZnCo_2O_4$, Zn_2SnO_4 (ZTO) materials is promising n-type semiconductor oxide and thus it has been investigated to enhance electrical and optical properties either by controlling powder characteristics such as phase composition, particle size, particle distribution and morphology by changing synthesis methods such as solid-state, hydrothermal or coprecipitation methods or by controlling microstructure properties. In this study, for the first time in the literature, determine the effect of the particle size of the starting materials on the phase development and sintering behavior of ZTO was evaluated. ZTO powders were produced by solid state method by creating four different grain size compositions from starting raw materials. The starting powders were mixed in the stoichiometric ratio and dry homogenized. Then powders were pressed to form cylindrical pellets. Before and after sintering, dimensions of pellets were measured and then sintered at 900-1200°C for 2-4 hours. Permanent linear changes were calculated from dimensional changes of the pellets. Spinel conversion rates of the sintered pellets were determined from XRD analysis. The highest spinel conversion rate was obtained in the composition where both starting powders are finely grained. The coarse or fine grain size of ZnO powders is not critical for spinel formation but the grain size of the SnO_2 powders has a significant effect on the spinel transformation. In all compositions, spinel conversion at 1200°C was completed after 2 hours.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : *pelinerden04@gmail.com, eozel96@gmail.com, esuvaci@eskisehir.edu.tr /
Tel: +90 530 132 2809

1. Giriş (Introduction)

Çinko stanat malzemesinin (ZTO) taşıdığı özellikler sayesinde n-tipi yarı iletken olarak gaz sensörleri, transparan oksit malzeme, lityum iyon pillerinde anot malzemesi ve fotokatalist olarak organik kirliliklerin giderimi gibi uygulamalarda kullanım potansiyeli her geçen gün artmaktadır. Çinko stanat (Zn_2SnO_4), üç bileşenli n-tipi yarı iletken oksit olup yüksek elektron mobilitesi ($10-15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), termodinamik kararlılık, yüksek elektrik iletkenliği, iki bileşenli benzer oksitler ile karşılaştırıldığında 3.6 eV 'luk geniş bant boşluğuna sahiptir [1].

Zn_2SnO_4 tozlarının üretiminde mekanokimyasal sentez [2, 3], termal plazma tekniği [4], termal buharlaştırma [5], yüksek sıcaklık katı hal reaksiyonu [6-9], kimyasal çöktürme, sol-gel [10], birlikte çöktürme [11-13] ve hidrotermal yöntem [14-17] gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında, yüksek saflık gerektiği durumlarda hidrotermal ve birlikte çöktürme yöntemi, daha yüksek saflıkta ve daha iyi stokiyometrik kontrol gerektiğinde tercih edilir. Hidrotermal yöntem ile daha dar aralıkta ve nano boyutlu tozlar sentezlenebilirken, birlikte çöktürme yönteminde sentezlenen tozlar nano boyuttan mikrona kadar geniş partikül dağılımına sahip olabilir. Kalsinasyon sıcaklıkları genellikle hidrotermal ve birlikte çöktürme yöntemlerinde katı hal reaksiyon yöntemine kıyasla daha düşüktür [17]. Stambolava vd. [13], Zn_2SnO_4 'ün hidroksit öncülünde birlikte çöktürme yöntemiyle oksitlerden elde edilen normal katı hal sentezine kıyasla çok daha düşük bir sıcaklıkta ($650-750^\circ\text{C}$) elde edildiğini bildirmiştir. Hidrotermal sentez yöntemi ise 300°C 'nin altındaki düşük sıcaklıklarda sentezin gerçekleştirilmesi, tek tip morfolojiye ve ince partikül boyutuna sahip oldukça saf tozlar elde edilmesi açısından dikkat çekicidir [1]. Ancak, bu yöntemde ucuz oksitler yerine klorürler, asetatlar ve nitratlar gibi nispeten pahalı öncü kimyasalların kullanım gerektirmesi, proses koşullarının optimize edilmesinde güçlüklerin yaşanması ve özel tasarlanmış yüksek basınç gerektiren otoklavlara ihtiyaç duyulması gibi nedenlerden dolayı endüstriyel boyuta aktarılmasını kısıtlamaktadır. Tunçolu vd. [16] yaptıkları bir çalışmada, hidrotermal yöntemle sentez öncesinde ortam pH'sı kontrol edilerek tozlar jel halinde çöktürülmüş ve ardından otoklav içerisinde 220°C de yüksek saflıkta tek fazlı Zn_2SnO_4 tozları sentezlenmiştir.

Katı hal sentezi yöntemiyle ZnO ve SnO_2 başlangıç oksitleri kullanılarak yüksek sıcaklıkta ($>900^\circ\text{C}$) Zn_2SnO_4 tozları sentezlenmektedir [1]. Diğer sentez yöntemleriyle karşılaştırıldığında katı hal sentezi ucuz, kolay ve endüstriyel boyutlarda üretime olanak veren bir yöntemdir. İyi kristalleşmiş ve tek fazlı ZTO tozlarının hazırlanmasında etkili bir yol sağlar. Bu yöntemin diğer sentez metodlarına göre dezavantajı, sentezlenen tozların morfoloji ve tane boyut kontrolünün diğer yöntemlere göre daha zayıf olması ve sentezin yüksek sıcaklıklarda olması nedeniyle uçucu bileşen olan ZnO'nun buharlaşmasına sebep olmasıdır. Ancak, fırın atmosferi kontrol edilerek uzun süreli ve aşamalı kalsinasyon sürecinin uygulanmasıyla bu sorunun aşıldığı belirtilmektedir [12]. Katı hal sentezi ile toz üretimi, öğütme ve kalsinasyon gibi kolay işlem basamakları içermesi ve başlangıç sentez malzemeleri ucuz ve kolay bulunabilir olması açısından tercih edilmektedir. Buna karşın, katı hal reaksiyonları ile çinko stanat fazının sentezlenmesinde, kompozisyon, reaksiyon sıcaklığı ve süresi gibi parametrelerin kontrol edilmediği durumlarda saf (monofaz) çinko stanat elde edilmesi zordur ve çoğu kez reaksiyona girmeyen ZnO ve SnO_2 başlangıç oksitleri birlikte bulunur.

Katı hal sentezi sırasında, SnO_2 ve ZnO arasındaki reaksiyon difüzyon-buharlaştırma mekanizmasıyla açıklanmaktadır [23]. Bu nedenle başlangıç tozlarının yüzey alanı, partikül boyutu ve dar

partikül boyut dağılımı gibi toz özelliklerinin hassas bir şekilde kontrol edilmesi, sentez sırasında iyonların difüzyonunun hızlandırılması ve spinel dönüşümünün artırılması için önemli olmaktadır. Nikolic vd. [2, 6] katı hal reaksiyonu ile Zn_2SnO_4 sentezinde mekanik aktivasyon süresi ile sinterleme sıcaklığının spinel oluşumu üzerindeki etkisini araştırmıştır. Bu çalışmada ticari olarak mevcut olan ZnO ve SnO_2 başlangıç oksitleri kullanılmış ve öğütme süresi 10, 40, 80 ve 160 dakika olarak değiştirilmiştir. Uzun süreli öğütmeyle başlangıç toz karışımının spesifik yüzey alanının $20.27 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ 'den $27.15 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ 'e arttığı, spinel oluşumunun hızlandığı ve 160 dakikalık mekanik aktivasyondan sonra pelet haline getirilen tozların 1200°C 'de sinterlendiği ve tek fazlı Zn_2SnO_4 'ün oluştuğu belirtilmiştir. Zn_2SnO_4 'ün sinterlenme davranışının incelendiği çalışma sayısı ne yazık ki oldukça sınırlıdır. Hashemi vd, [23] yayınladıkları bir çalışmada, SnO_2 ve ZnO arasında katı hal reaksiyonunun ZTO oluşturmak üzere yaklaşık 1000°C 'de başladığı ve tek fazlı çok kristalli Zn_2SnO_4 'in 1280°C 'de 12 saat boyunca sinterlenme ile oluştuğu tespit edilmiştir. Mihaiu vd. [7] 2011 yılında ve devamında çalışmayı geliştirerek 2015 yılında katı hal reaksiyonları yöntemiyle SnO_2 -ZnO ikili sisteminde faz oluşumu ve sinterlenme kabiliyetini ele aldıkları sistematik bir çalışmayı yayınlamışlardır. Söz konusu çalışmada ticari olarak mevcut bulunan ZnO ve SnO_2 tozlarının tane boyutu ve öğütme süresi sabit tutularak karışımın molce ZnO- SnO_2 oranları değiştirilerek sıcaklığa bağlı faz gelişimi incelenerek faz diyagramı oluşturulmuştur. Bu çalışmayla Zn_2SnO_4 spinel faz gelişimi, kompozisyon ve sıcaklığa bağlı olarak kapsamlı bir şekilde ele alınmıştır. Ancak katı hal sentezinde difüzyon kontrollü yürüten Zn_2SnO_4 fazına dönüşüm reaksiyonlarında başlangıç ve SnO_2 hammadde tane boyutu ve dağılımının faz dönüşümüne etkisi ve özellikle ZnO ile SnO_2 başlangıç oksitlerinden hangisinin Zn_2SnO_4 spinel fazına dönüşümü kontrol ettiği ve kritik olduğu bilinmemektedir.

Literatür özetinde de bahsedildiği üzere Zn_2SnO_4 tozlarının katı hal senteziyle üretiminde sentez süresi ve sıcaklık gibi koşullarının faz dönüşümüne etkisinin çalışıldığı birçok çalışma mevcuttur ancak ZnO ve SnO_2 hammadde tane boyutunun Zn_2SnO_4 spinel faz oluşumu üzerine etkisinin ele alındığı sistematik bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle bu çalışmada, literatürde ilk kez ZnO ve SnO_2 hammadde tane boyutu ve dağılımının sıcaklık ve süreye bağlı olarak spinel oluşum hızına etkisinin araştırılması ve aynı zamanda sinterlenme davranışının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda tane boyut ve dağılımı farklı olan ZnO ve SnO_2 hammaddeleri kullanılarak 4 farklı model kompozisyon hazırlanarak spinel faz dönüşümü ve sinterlenme davranışı incelenmiştir.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

Bu çalışmada, tane boyut dağılımları farklı olan başlangıç oksitleri kullanılmıştır. Kalay oksit kaynağı olarak kaba kalay (IV) oksit (SnO_2 , Merck) tozu ve ince SnO_2 tozu [24], çinko oksit kaynağı olarak ince çinko oksit (ZnO, Fluka) tozu ve kaba ZnO tozu [17] kullanılmıştır.

Tozların spesifik yüzey alanı, 150°C 'de 3 saat boyunca gazdan arındırma işleminden sonra gaz adsorpsiyon (Brunauer-Emmett-Teller, B.E.T., Quantachrome Ins., Autosrb-1C) tekniği ile ölçülmüştür. Başlangıç tozlarının spesifik yüzey alanları Tablo 1'de verilmiştir. Tozun eşdeğer küresel çapları (D_{BET}), Eş. 1 kullanılarak BET analizinden de hesaplanmıştır [25]:

$$D_{BET} = 6 / (\rho S_{BET}) \quad (1)$$

Burada, ρ tozların yoğunluğu (g/cm^3) ve S_{BET} tozların spesifik yüzey alanıdır.

Tablo 1. Başlangıç ZnO ve SnO₂ tozlarının spesifik yüzey alanları (Specific surface areas of starting ZnO and SnO₂ powders).

Başlangıç Tozları	Spesifik yüzey alanı, S _{BET} (m ² /g)	Ortalama partikül boyutu, D _{BET} (nm)	Ortalama partikül boyutu, SEM (nm)	Toz kodu
İnce ZnO	4,2	252	200-300	FZ
Kaba ZnO	-	-	1000-2400	CZ
İnce SnO ₂	163	5,3	3-5 *	FS
Kaba SnO ₂	7,8	114	100-200	CS

*TEM analizinden elde edilmiştir [24].

Başlangıç oksitleri spesifik yüzey alanlarına ve ortalama tane boyutlarına göre Tablo 1'de görüldüğü üzere kodlanmıştır. Örneğin ince tane boyutuna sahip ZnO tozu "FZ" olarak adlandırılmıştır. İnce ve kaba tane boyutlarına göre dört farklı kompozisyon tasarlanmış ve kompozisyonların isimleri Tablo 2'de verilen şekilde etiketlenmiştir. Katı hal yöntemiyle oksit toz karışımlarından yeni bir fazın sentezlenmesinde sıcaklığın yanı sıra başlangıç oksit tozların tane boyutu, dağılımı ve yüzey alanı etkilidir. Yüksek sıcaklıkta difüzyon kontrollü olarak ilerleyen katı-hal sentez sürecinde başlangıç tozlarının yüzey alanı ve tane boyutu, tozlar arasındaki etkileşimin artmasında etkin rol oynar ve kimyasal dönüşümü kontrol eder. Bu nedenle çalışmada kompozisyonlar tasarlanırken temel olarak yüzey alanı ve tane boyutu farklılığının olması göz önünde bulundurularak birim hacimde temas noktası sayısının artırılması ya da azaltılması hedeflenmiştir.

Tablo 2. Başlangıç oksitlerin tane boyutuna bağlı olarak tasarlanan kompozisyonlar (Designed compositions depending on the particle size).

Kompozisyon ismi	ZnO	SnO ₂
FZ-CS	İnce	Kaba
CZ-FS	Kaba	İnce
FZ-FS	İnce	İnce
CZ-CS	Kaba	Kaba

Zn₂SnO₄ sentezi için ZnO ve SnO₂ tozları stokiometrik oranı 2:1 olacak şekilde, 24 saat boyunca bir polietilen (PE) şişede zirkonyum oksit (ZrO₂) bilye ile kuru olarak karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Çalışmada karıştırma süresi, bilye türü ve oranı sabit tutulmuştur. Kompozisyonlar, homojenizasyondan sonra silindirik bir kalıpta 200 MPa'da preslenerek pelet haline getirilmiştir. Hazırlanan peletler kapalı ortamda 10°C/dk'lık sabit ısıtma hızı ile 900°C ile 1200°C aralığındaki sıcaklıklarda sentezlenmiş ve aynı zamanda sinterlenmiştir. Isıl işlem süreleri, belirlenen sıcaklıkların tepe noktalarında 2 ile 4 saat arasında değiştirilmiştir.

Başlangıç tozlarının partikül boyutu ve morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Supra 50 V, Carl-Zeiss, Almanya) ile incelenmiş, termal davranışı ise diferansiyel termal analiz (DTA, TA Instrument SDT Q600) ile 25°C ile 1300°C sıcaklık aralığında değerlendirilmiştir. Preslenmiş tozların yoğunlaşma davranışı, hava atmosferinde 10°C/dk'lık ısıtma hızında 25-1300°C arasında değişen termomekanik analizör (TMA) (Shimadzu TMA-60H) kullanılarak analiz edilmiştir. TMA ile sıcaklığa bağlı olarak numunede gerçekleşen boyutsal değişim incelenmiştir.

Sinterlenen malzemelerin fazları ve spinel oluşum oranlarını belirlemek için, Cu-K α radyasyonu ile 1°/dk hızında 20° ile 80° 2 θ arasında X-ışını difraksiyonu (XRD, Miniflex) teknikleri kullanılmıştır. Spinel faz dönüşümü, bileşenlerin en yüksek yoğunluğa sahip tepe noktalarının oranına dayanan bir iç standart yöntem olan Eş. 2'ye göre hesaplanmıştır [26]. Zn₂SnO₄ spinel faz dönüşümü için XRD paternlerinde, zinkit (101), kasiterit (110) ve spinel (311) piki ile hesaplama yapılmıştır.

$$\text{Spinel dönüşüm oranı} = \frac{\text{Spinel}_{(311)}}{\text{Spinel}_{(311)} + \text{Zinkit}_{(101)} + \text{Kasiterit}_{(110)}} \times 100 \quad (2)$$

Kompozisyonların sinterlenme davranışını değerlendirmek için kalıcı lineer boyutsal değişim (KBD) değerleri, peletlerin boyutsal değişikliklerinden hesaplanmıştır. Bunun için peletlerin sinterleme öncesi ve sonrasında boyutları manuel olarak dijital kumpas ile ölçülmüştür.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussions)

3.1. Toz Karakterizasyonu (Powder characterization)

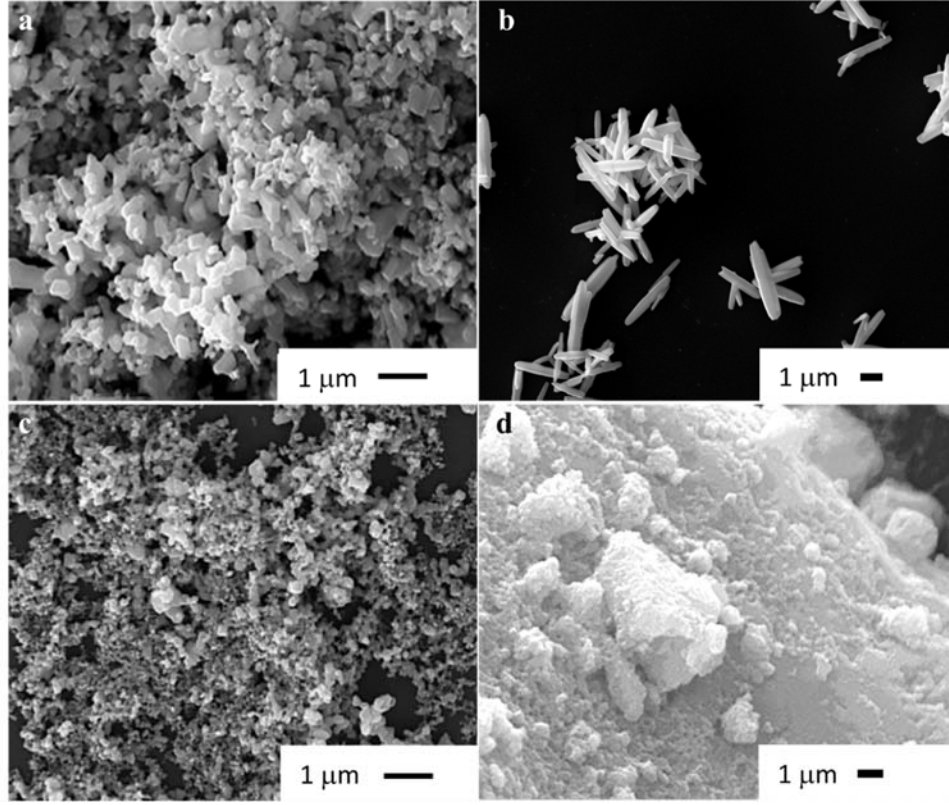
Şekil 1a'da ince ZnO tozunun SEM görüntüsü verilmiştir. İnce ZnO tanelerinin düzensiz tane şekline sahip olup genel olarak kısa ve kalın çubuk morfolojisine sahip olduğu görülmektedir ve tanelerin ortalama boyutu 200-300 nm aralığındadır. Bununla birlikte, hidrotermal yöntemle sentezlenen kaba ZnO taneleri, uzun ve çubuksu morfolojiye sahiptir ve ortalama tane büyüklüğü 1-2 μ m'dir (Şekil 1b).

Şekil 1c'de, kaba SnO₂ tozlarının SEM görüntüsü incelendiğinde, tanelerin ortalama 100-200 nm aralığında ve küresel morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen ince SnO₂ tozunun ise birincil nanoboyutlu SnO₂ tanelerin bir araya gelmesiyle oluşan büyük mikron boyutlu aglomeralar halinde olduğu gözlenmiştir (Şekil 1d). Daha önce yapılan çalışmalarımızda hidrotermal olarak sentezlenen ince SnO₂ tozlarının ortalama tane boyutu geçirimsiz elektron mikroskobu (TEM) ile 3-5 nm olarak belirlenmiştir [24].

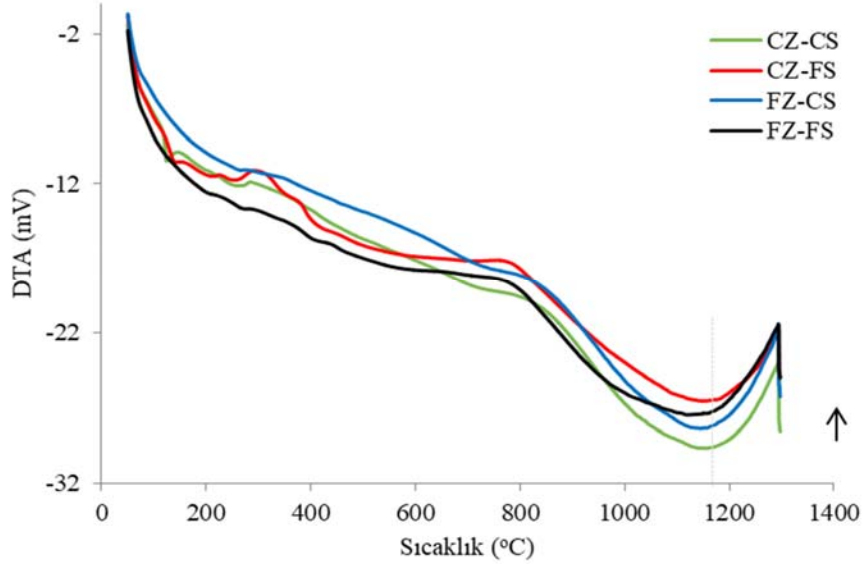
3.2. Spinel Dönüşümü (Spinel Formation)

Farklı tane boyutuna göre hazırlanan kompozisyonların termal analiz yöntemiyle sıcaklığa bağlı olarak faz dönüşümleri incelenmiştir. Şekil 2'de tüm kompozisyonların DTA eğrileri görülmektedir. DTA eğrisi incelendiğinde, yaklaşık 800°C'de gözlenen ekzotermik pik spinel Zn₂SnO₄ oluşumuna karşılık gelirken, 1100°C'nin üzerindeki ikinci ekzotermik pik ise literatürde belirtildiği gibi Zn₂SnO₄'ün kristal büyümesinden kaynaklanmaktadır [9]. DTA eğrilerine göre ince SnO₂ tozlarıyla hazırlanan karışımlarda (CZ-FS ve FZ-FS) 800°C'de gözlenen spinel oluşum pikinin sola doğru kaydığı ve daha erken faz dönüşümün başladığı söylenebilir.

Tane boyut dağılımı farklı kompozisyonlardan üretilen peletler 900, 1000, 1100 ve 1200°C arasındaki sıcaklıklarda farklı sürelerde (2-4 saat) sinterlenmiştir. Tüm kompozisyonların sinterleme koşulları ve elde edilen faz bileşimleri Tablo 3'te verilmiştir. Bu sonuçlar arasından 900°C ve 1200°C'deki numunelere ait XRD paternleri seçilerek sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4'te sunulmuştur. Şekil 3'te, 900°C'de 2 saat boyunca sinterlenen numunelerde Zn₂SnO₄ spinel fazının oluşmaya başladığı görülmektedir. Bu sıcaklıkta FZ-CS ve CZ-CS kompozisyonlarında ana fazlar ZnO ve SnO₂'dir ve Zn₂SnO₄ spinel faz dönüşümünün tamamlanmadığı görülmektedir. Buna karşın ince SnO₂ tozlarını içeren CZ-FS ve FZ-FS kompozisyonlarında ise 900°C'de ana faz Zn₂SnO₄'tür ve düşük miktarda ZnO ve SnO₂ fazları mevcuttur. Şekil 4'te ise 1200°C'de 2 saat boyunca sinterlenen numunelerin XRD grafikleri verilmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1200°C'ye yükseldiğinde, CZ-CS hariç tüm bileşimlerde spinel



Şekil 1. a) İnce ZnO tozu (FZ), b) Hidrotermal yöntemle sentezlenen kaba ZnO tozu (CZ), c) Kaba SnO₂ tozu (CS) ve d) Hidrotermal yöntemle sentezlenen ince SnO₂ tozu (FS)'nin SEM görüntüleri (SEM images of a) Fine ZnO powder (FZ), b) hydrothermally synthesized coarse ZnO powder (CZ), c) Coarse SnO₂ powder (CS) and d) hydrothermally synthesized fine SnO₂ powder (FS).



Şekil 2. Başlangıç kompozisyonlarının DTA analizi (DTA analysis of the starting mixtures).

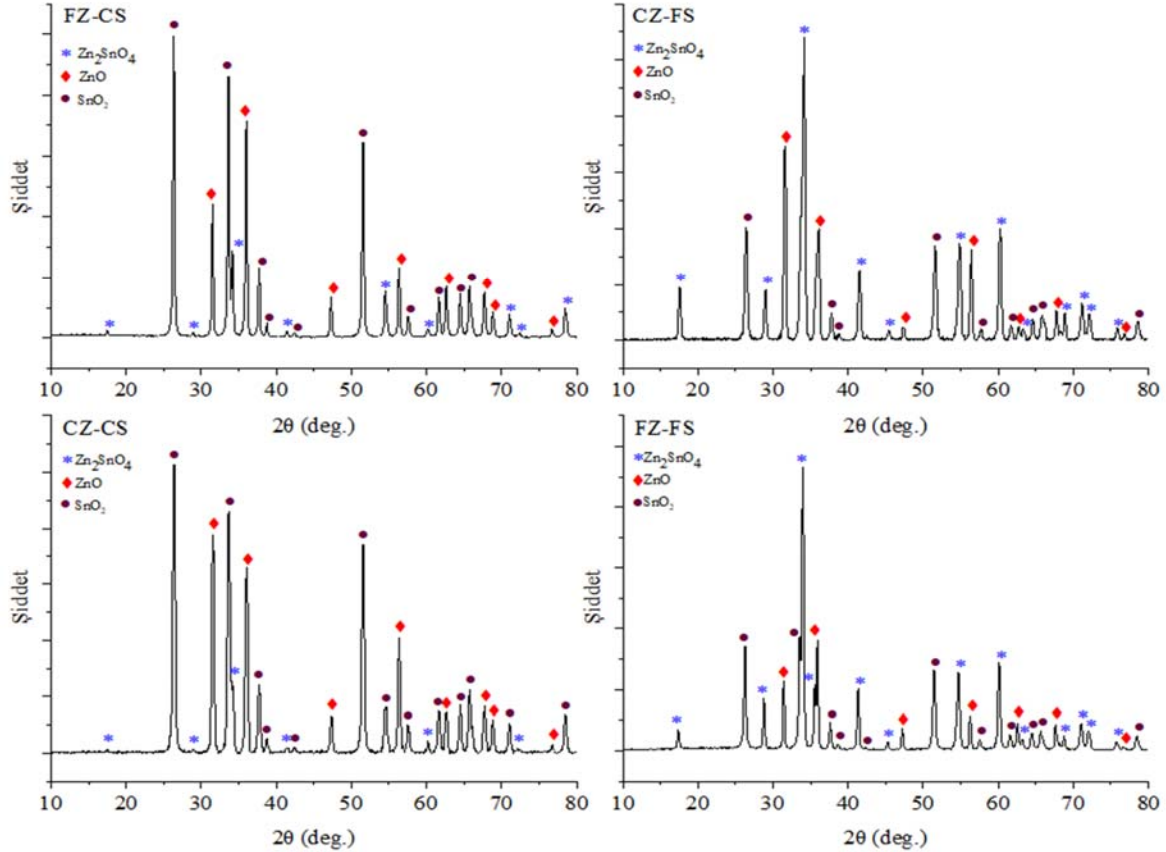
oluşumu tamamlanmıştır. Reaksiyona girmeyen ZnO ve SnO₂ pikleri gözlenmemiştir. Sadece kaba başlangıç tozlarıyla hazırlanan CZ-CS bileşiminde spinel dönüşümü tamamlanamamıştır.

Başlangıç oksitlerinin tane boyutunun Zn₂SnO₄ spinel faz dönüşümüne etkisini belirlemek üzere XRD paternlerinden Eş. 2

kullanılarak “spinel dönüşüm oranları” hesaplanmıştır. Şekil 5, sıcaklığa ve zamana bağlı olarak hazırlanan bileşimlerin spinel dönüşüm oranlarını göstermektedir. Sonuçlar, başlangıç oksitlerinin tane boyutunun spinel oluşum hızı üzerinde büyük etkisinin olduğunu açıkça göstermektedir. 900°C’de sinterleme süresi 2 saatten 4 saate artırılrsa dahi FZ-CS ve CZ-CS numunelerindeki spinel dönüşüm

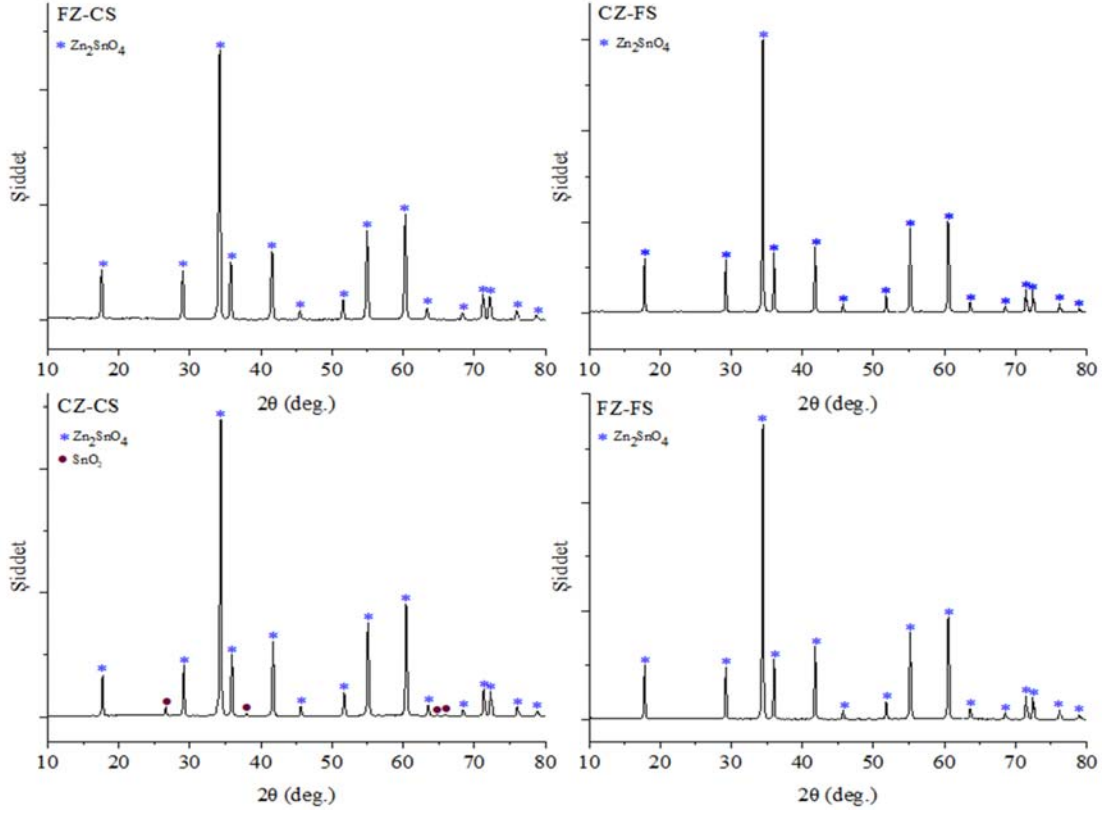
Tablo 3. Farklı sıcaklık ve sürede sinterlenen numunelerin faz bileşimi
(Phase composition of samples sintered at different temperature and time)

Kompozisyon	Sıcaklık (°C)	Faz Kompozisyonu		
		2 saat	3 saat	4 saat
FZ-CS	900	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO
	1000	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, ZTO	SnO ₂ , ZTO
	1100	ZTO	ZTO	ZTO
	1200	ZTO	ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO
CZ-FS	900	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO
	1000	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO
	1100	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO
	1200	ZTO	ZTO	ZTO
CZ-CS	900	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO
	1000	SnO ₂ , ZTO	SnO ₂ , ZTO	SnO ₂ , ZTO
	1100	SnO ₂ , ZTO	SnO ₂ , ZTO	SnO ₂ , ZTO
	1200	SnO ₂ , ZTO	SnO ₂ , ZTO	SnO ₂ , ZTO
FZ-FS	900	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO
	1000	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO
	1100	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO	ZnO, SnO ₂ , ZTO
	1200	ZTO	ZTO	ZTO

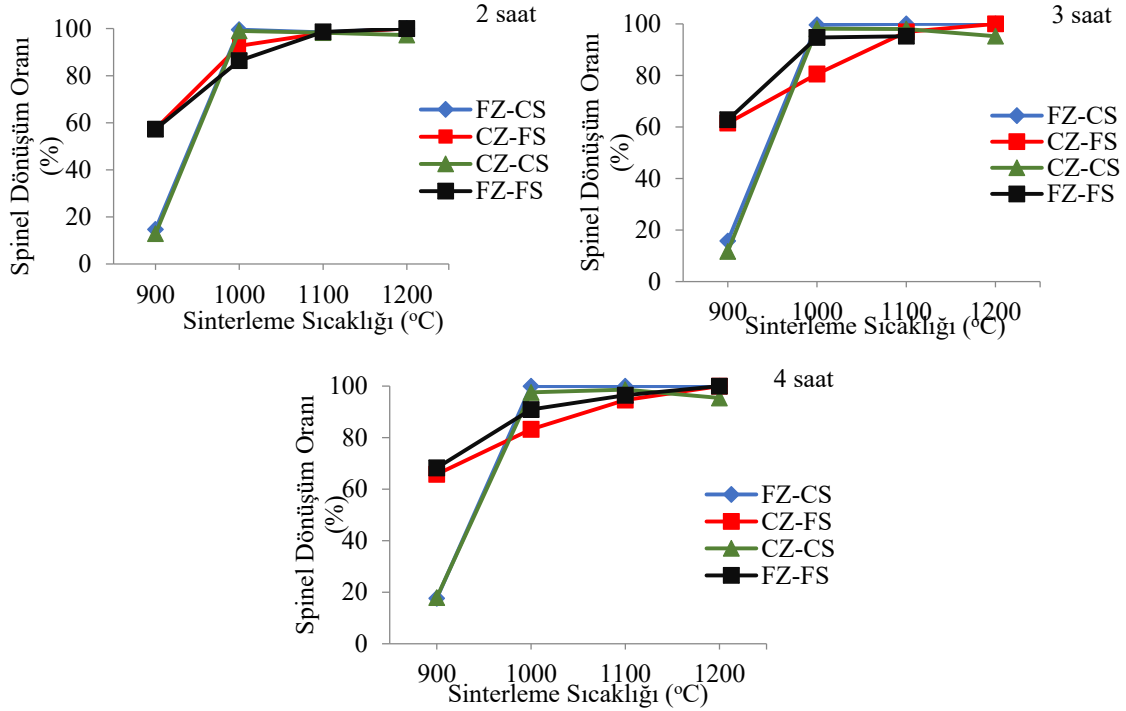
**Şekil 3.** 900°C'de 2 saat sinterlenen ZTO peletlerinin XRD görüntüsü (XRD patterns of zinc stannate pellets sintered at 900°C for 2 h)

oranı (~%10-18), CZ-FS ve FZ-FS (~%58-68) numunelerine kıyasla oldukça düşüktür. Bu iki numunede de SnO₂ kaba partiküllere sahiptir ve SnO₂'in tane boyutu 900°C'de spinel dönüşümü etkileyerek dönüşüm oranını önemli ölçüde sınırlandırmaktadır. Bu nedenle ZnO ve SnO₂ başlangıç oksitleri kıyaslandığında SnO₂'nin tane boyutunun spinel dönüşümünde önemli bir rolü olduğu ve sentez aşamasında kontrol altına alınması gereken kritik parametreler arasında yer aldığı sonucuna varılabilir.

Zn₂SnO₄ spinel dönüşüm oranını etkileyen bir diğer parametre ise sinterleme sıcaklığıdır. Şekil 5'te görüldüğü üzere sıcaklığın artmasıyla spinel dönüşüm oranı artmaktadır. Spinel dönüşüm oranı, sıcaklığın 900°C'den 1000°C'ye çıkartılmasıyla %80'in üzerine çıkmıştır. Bu sıcaklık aralığında başlangıç oksitlerinin tane boyut etkisi görülmektedir. Ancak sıcaklığın 1100 ve 1200 °C ye çıkarılmasıyla spinel dönüşümünde başlangıç tozların tane boyutu etkisi azalmıştır. 1200°C'de ise başlangıç oksitleri kaba tanelerden



Şekil 4. 1200°C'de 2 saat ZTO sinterlenen peletlerinin XRD görüntüsü (XRD patterns of zinc stannate pellets sintered at 1200°C for



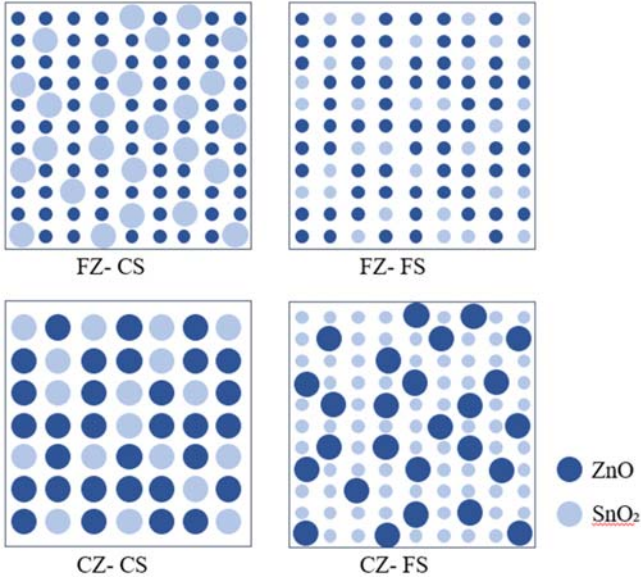
Şekil 5. Farklı sinterleme süreleri için kompozisyonların sıcaklığa göre spinel oluşum oranları (Spinel formation rates of compositions according to temperature for different times).

oluşan CZ-CS hariç tüm kompozisyonlar için %100 spinel dönüşüm oranı sağlanarak tek fazlı Zn₂SnO₄ yapısı elde edilmiştir.

Zn₂SnO₄ spinel dönüşüm oranına sinterleme süresinin etkisi incelendiğinde, süre arttıkça spinel dönüşüm oranında değişim

gözenmektedir. Şekil 5'te görüldüğü üzere spinel dönüşüm oranı, 900°C'de sürenin 2 saatten 3 saate çıkarılmasıyla önemli bir değişime neden olmazken 4 saate çıkarılmasıyla bir miktar artmıştır. Özellikle, FZ-CS ve CZ-CS kompozisyonları için dönüşüm etkisi sınırlı kalmıştır. Bu nedenle, spinel dönüşümüne sinterleme sıcaklığının, sinterleme süresi ile kıyaslandığında daha etkin rolü olduğu söylenebilir. CZ-CS bileşimi için spinel dönüşümünün 1200°C'de 4 saat sonra dahi tamamlanmamış olması dikkat çekicidir.

Zn₂SnO₄, A₂BX₄ tipinde ters kübik spinel yapıya sahiptir. A₂BX₄ tipi spinel yapıda A kanyonları +2 değerlikte olup B kanyonları +4 değerliktedir ve 2-4 kombinasyonunu alır. Tetrahedral boşluklar Zn⁺² atomları tarafından doldurulur ve oktahedral boşluklar hem Zn⁺² hem de Sn⁺⁴ atomları tarafından rastgele doldurulur. Tetrahedral koordinasyondaki Zn⁺², 0,60 A iyonik yarıçapa sahiptir, ancak oktahedral koordinasyonda, iyonik yarıçapı 0,75 A'dır. Sn⁺⁴ iyonik yarıçapı 0,69 A'dır [7]. Elde edilen sonuçlar Zn₂SnO₄ spinel faz dönüşümünde Zn₂SnO₄ spinel yapı oluşurken sinterlenme sıcaklığı ve ZnO ve SnO₂ başlangıç oksitlerinin tane boyutunun etkili olduğunu göstermektedir. İnce SnO₂ partiküllerinin kullanılması durumunda, Zn₂SnO₄ spinel dönüşüm oranı, ZnO partikül boyutundan bağımsız olarak artmaktadır. Bu sonuç, SnO₂ başlangıç oksitinin spinel dönüşümün gerçekleşmesinde önemli rol oynadığını göstermektedir. İnce tane yapısına ve dolayısıyla daha yüksek reaktiviteye sahip olan SnO₂ tanelerinin varlığı daha fazla Sn⁺⁴ kanyonunun, ZnO tarafına difüzyonla taşınmasına neden olmaktadır ve bunun sonucunda daha fazla spinel dönüşümü gerçekleşmektedir. Şekil 6'da hazırlanan kompozisyonlarda başlangıç oksitlerinin tane boyutuna göre hacimsel dağılımı şematize edilmiştir. Şekilde de görselleştirildiği üzere ince SnO₂ tozları kullanılması durumunda ZnO yüzeyine daha fazla SnO₂ tanesinin temas ettiği ve daha fazla noktadan spinel dönüşümünün başladığı sonucuna varılmaktadır. Bununla birlikte ZnO başlangıç oksitinin tane boyutu da azaltılırsa söz konusu temas noktası sayısı arttığı için FZ-FS kompozisyonunda görüldüğü üzere tüm sıcaklıklarda en yüksek spinel dönüşümü gerçekleşmektedir.



Şekil 6. Hazırlanan kompozisyonlarda başlangıç oksitlerinin şematik olarak hacimsel dağılımı (A schematically volumetric distribution of the particles in prepared compositions).

Farklı tane boyut dağılımına sahip olan ZnO ve SnO₂ tozlarıyla hazırlanan kompozisyonlarda Zn₂SnO₄ spinel dönüşümü için gereken aktivasyon enerjisi (E_a) değişimi incelenmiştir. Spinel dönüşümü için

gerekten aktivasyon enerjisi, Arrhenius eşitliğinden ($k=Ae^{-E_a/RT}$) yola çıkılarak, aşağıdaki korelasyon yardımıyla (Eş. 3) belirlenmiştir:

$$\ln k = -E_a/R(1/T) + \ln A \quad (3)$$

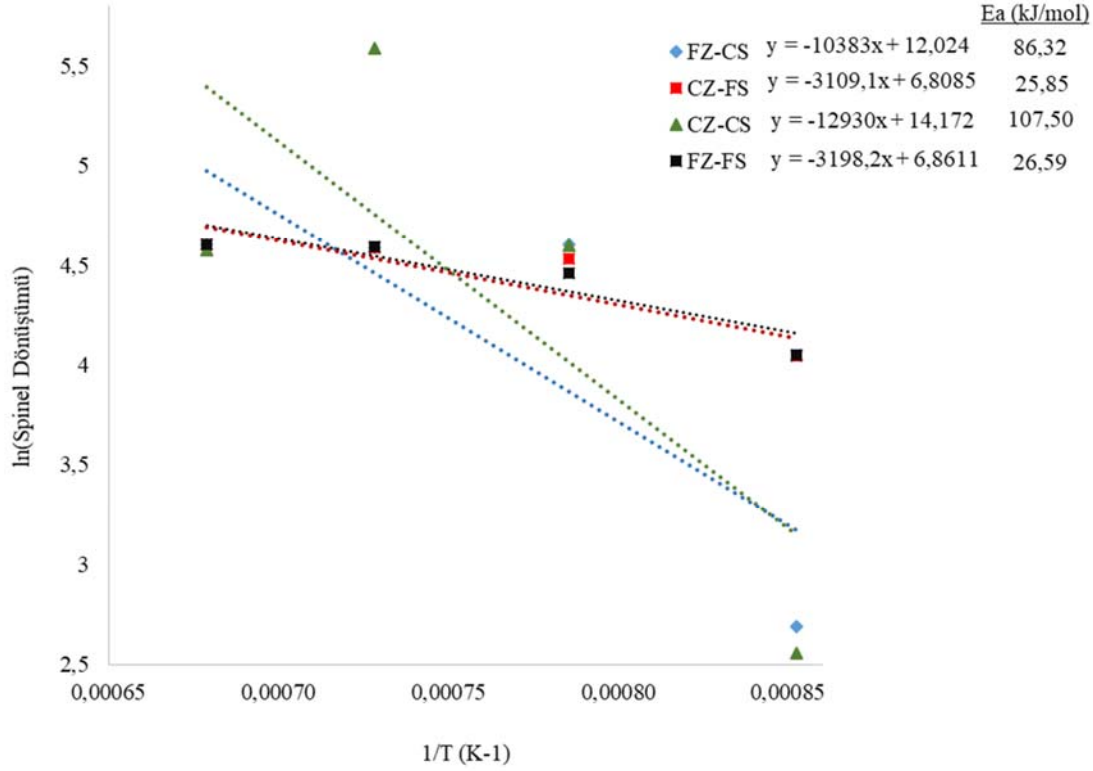
Burada k; reaksiyon hız sabiti, E_a; aktivasyon enerjisi, R; gaz sabiti (8,314 J/molK), T; Kelvin sıcaklığı ve A ise sabittir.

Şekil 7'de hazırlanan kompozisyonlar için ln(Spinel dönüşümü) vs 1/T lineer doğruları verilmiştir. Lineer doğruların eğiminden her bir kompozisyon için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. ZnO ve SnO₂ tozlarının her ikisinin de tane boyutunun kaba olması durumunda, CZ-CS kompozisyonu için hesaplanan aktivasyon enerjisi 107,50 kJ/mol iken başlangıç hammaddelerinin tane boyutu azaldıkça dönüşüm için gereken aktivasyon enerjisi de azalmaktadır. Özellikle ince SnO₂ tozlarının kullanıldığı CZ-CS ve FZ-FS kompozisyonları için spinel dönüşümü için aktivasyon enerjisi sırasıyla 25,85 ve 26,59 kJ/mol olarak belirlenmiştir ve bu değerler dönüşüm için gerekli olan aktivasyon enerjisinin yaklaşık olarak 4 kat azaldığını göstermiştir.

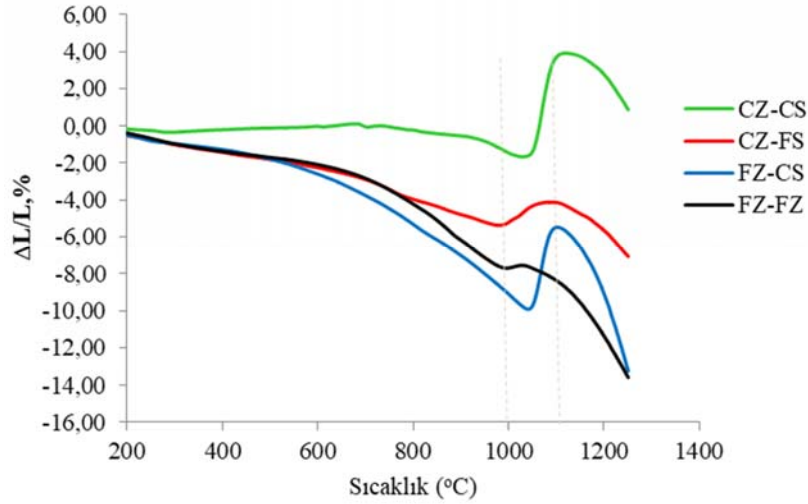
SnO₂ başlangıç oksitinin Zn₂SnO₄ spinel dönüşümündeki rolünün anlaşılması amacıyla literatürde yer alan spinel oluşum mekanizmaları da irdelenmiştir. Armijo vd. [27] katı hal sentezinde spinel oluşum kinetiği ve mekanizmasını incelemiş ve raporunda 5 farklı mekanizma öngörmüştür. Bu mekanizmalar: (1) iki değerli kation ve anyon difüzyonu; (2) iki değerli kation ve elektron difüzyonu; (3) üç değerlikli kation ve iki değerli anyon difüzyonu; (4) üç değerlikli kation ve elektron difüzyonu; (5) karşı akım kation difüzyonudur. Son mekanizma genellikle Wagner mekanizması olarak adlandırılmaktadır [27]. Wagner mekanizmasına göre, gerçekleşecek olan reaksiyon dizileri iki aşamada gerçekleşir: ilk aşamada 3A⁺² ve 3O⁻² oluşturmak için 3AO'nun ayrışması ve aynı anda 2B⁺³ ve 3O⁻² oluşturmak için B₂O₃'ün ayrışması; ikinci aşamada oluşan spinel tabaka boyunca 3A⁺² ve 2B⁺³ iyonlarının eşzamanlı ters akım difüzyonudur. Wagner mekanizması göz önüne alındığında, ZnO+SnO₂ karışımlarında spinel dönüşümü için öncelikle eş zamanlı olarak ZnO ve SnO₂ den Zn⁺² ve Sn⁺⁴ kanyonlarının ayrışması, sonrasında şarj dengesini koruyacak şekilde 2 adet Zn⁺² kanyonunun SnO₂ tarafına, 1 adet Sn⁺⁴ kanyonunun ZnO tarafına taşınması beklenir. Dolayısıyla Sn⁺⁴ difüzyonu reaksiyon hızını belirleyen taraf olacaktır. Bilindiği üzere karşı iyon difüzyonu, partiküllerin yüzey alanı yüksek olduğu ölçüde arayüzeyde daha fazla temas noktası sağladığından yüksek olacaktır. Sonuç olarak SnO₂, ZnO ile karşılaştırıldığında spinel faz oluşturmak için difüzyonu sınırladığından, ince SnO₂ tozlarının kullanımı spinel dönüşümünü artıracaktır. Bu nedenle, SnO₂ partikül büyüklüğünün spinel oluşumu için kritik bir rol oynamaktadır.

3.3. Sinterlenme Davranışı (Sintering Behavior)

ZnO ve SnO₂ toz karışımlarından hazırlanan peletler farklı sıcaklık (900-1200°C) ve sürede (2-4 saat) Zn₂SnO₄ dönüşümünü sağlamak üzere sentezlenirken aynı zamanda sinterlenerek yoğun seramik malzeme haline dönüşmektedir. Hazırlanan malzemelerin sıcaklık altında boyutsal değişimi belirlemek üzere Termomekanik analiz (TMA) yapılmıştır. Spinel dönüşümü sırasında, ZnO (5,61 g/cm³) ve SnO₂ (6,95 g/cm³) bileşenlerinin farklı yoğunluklara sahip olmasından dolayı bir miktar genleşme söz konusudur. Ancak spinel dönüşümü yavaş ise sinterleme mekanizmasının daha baskın hale gelmesiyle yoğunlaşma ve büzülme meydana gelir. Şekil 8'de hazırlanan kompozisyonların TMA eğrileri sunulmuştur. Termomekanik Analiz (TMA), sıcaklık, zaman ve yükün bir fonksiyonu olarak numune boyutundaki değişikliklerin ölçüldüğü temel analiz tekniklerinden biridir. TMA cihazında, sıcaklık ve atmosfer kontrollü ortamda, numuneye kontrollü bir yük uygulanır. Uygulanan kuvvet 0-5 N aralığındadır, böylece malzemenin genleşmesi/büzülmesi herhangi



Şekil 7. Tane boyutları farklı olan kompozisyonlar için ln(Spinel dönüşümü) vs 1/T doğruları ve hesaplanan aktivasyon enerjisi (A plot of ln (Spinel formation rate) vs 1/T).



Şekil 8. Başlangıç toz kompozisyonlarının TMA grafiği (TMA graph of the starting powder compositions).

bir kısıtlama olmadan gerçekleşir. Cihaz içerisinde bulunan sıcaklık kontrollü LVDT (lineer değişken diferansiyel transdüser) ile numune boyutundaki değişiklikler ölçülür. Yüksek sıcaklıkta oluşan yeni fazın yoğunluğu, başlangıç malzemelerinin yoğunluklarından farklı olacağından beraberinde hacim değişimine yol açar ve boyutsal değişimler gözlenir. TMA analizinin avantajı anlık olarak faz dönüşümü sırasındaki boyutsal değişimleri gösteriyor olmasıdır. Şekil 8’de yer alan TMA eğrilerinde görüldüğü üzere farklı tane boyut dağılımına sahip kompozisyonlar yüksek sıcaklıkta farklı boyutsal değişim davranışı sergilemektedir. 1000°C’ye kadar boyutsal olarak

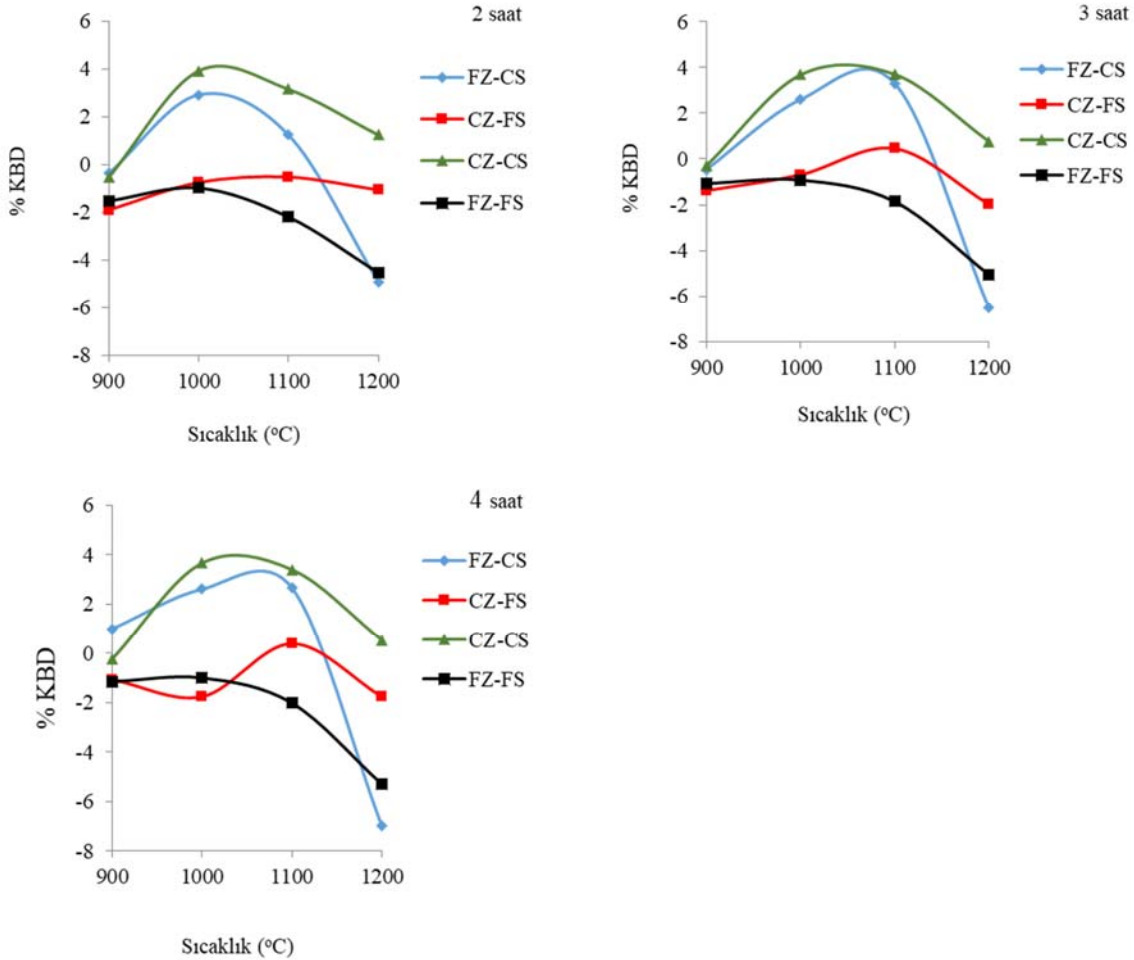
büzülme meydana gelirken 1000°C-1100°C sıcaklık aralığında ani boyut artışı ve 1100°C sonrasında boyutsal küçülme gözlenmiştir. Bu durum spinel dönüşümü ve sinterleme davranışı açısından üç evrede açıklanabilir: 1. evrede, 1000°C’nin altında tozların sinterlenmeye başlamasından dolayı az oranda boyutsal küçülme meydana gelmektedir. Bu aşamada spinel dönüşümü yeni başlamıştır ve hacimsel genişleme etkisi görülmemektedir. 2. evrede, yaklaşık 1000-1100°C aralığında, spinel dönüşümünün hızlanmasıyla boyutsal genişleme artmakta ve sinterlenmeden meydana gelen büzülme baskılanmaktadır. 3. evrede ise sıcaklığın 1100°C’nin üzerine

çıkmasıyla spinel dönüşümü tamamlanmıştır ve sinterlemeden dolayı tekrar boyutsal büzülme gözlenmektedir.

Spinel oluşumu sırasında başlangıç bileşenlerinin yoğunluk farklılıklarından dolayı hacimsel genişleme, sinterlenmeden dolayı da hacimsel büzülme meydana gelir [28]. Kalıcı lineer boyutsal değişim (%KBD) değerleri, malzemenin sinterleme davranışı hakkında ipucu vermektedir. % KBD, sinterleme büzülmesi ve spinel oluşumu sırasında karşılaşılan hacimsel genişleme nedeniyle boyutsal değişikliklerin bir kombinasyonunu temsil eder. Bu nedenle Zn_2SnO_4 tozlarının sinterlenme davranışı, hem sıcaklık değişimi ile eş zamanlı olarak gerçekleşen boyutsal değişimi gösteren TMA analizleriyle incelenmiş hem de pelletlerin sinterleme öncesi ve sonrası boyutsal değişimlerinin manuel olarak ölçülmesiyle hesaplanan %KBD değerlerine bağlı olarak değerlendirilmiştir. Şekil 9'da farklı sıcaklıklar için sinterleme öncesi ve sonrasında pelletlerin boyutsal ölçümleri kullanılarak hesaplanan %KBD grafikleri verilmiştir. Pozitif %KBD değerleri genişlemenin olduğunu, negatif olanları ise büzülmenin olduğunu göstermektedir. Grafiklerde 1000-1100°C aralığında genişmeden dolayı pozitif yönde %KBD değerlerinin maksimum olduğu görülmektedir. 1100°C'den sonra %KBD değerleri azalmaktadır. FZ-CS ve CZ-CS örneklerinde, %KBD değerindeki değişimler, spinel dönüşümünü takiben sinterlemenin olduğunu kanıtlar şekilde geniş aralıkta seyretmektedir. Buna karşın, FZ-FS ve CZ-FS numunelerinde %KBD değerindeki değişimler, spinel

dönüşümü ve sinterlemenin eş zamanlı olarak gerçekleşmesinden dolayı dar bir aralıktadır.

Hashemi vd. [23], Zn_2SnO_4 'ün sinterlenme davranışını incelediklerinde, spinel dönüşüm reaksiyonunun yaklaşık 1000°C'de başladığını ve tek faz Zn_2SnO_4 'ün 1280°C'de 12 saatte oluştuğunu ortaya koymuştur. Sinterleme sırasında yüksek sıcaklıkta ZnO buharlaşmasından dolayı SnO_2/ZnO sinterlemesinde difüzyon-buharlaşma mekanizmasının sorumlu olduğunu ileri sürmüşlerdir. Nicolic vd. [2, 6] ise, spinel Zn_2SnO_4 oluşumunda mekanokimyasal öğütme koşullarının etkisini araştırmıştır. Mekanokimyasal etki uygulanmayan numunelerde yoğun büzülmenin yaklaşık 700°C'de başladığını ve 1050°C'de başlayan spinel oluşumuyla genişlemenin olduğunu tespit etmişlerdir. 10 dakika öğütme ile mekanokimyasal olarak aktif hale getirilmiş numunelerde ise 900°C'nin üzerinde spinel oluşumuyla genişlemenin ve eş zamanlı olarak yoğunlaşmayla büzülmenin gerçekleştiği rapor edilmiştir. Elde edilen %KBD sonuçları, TMA analizi ile elde edilen boyutsal değişim sonuçlarıyla paralellik göstermektedir ve aynı zamanda literatür sonuçlarını desteklemektedir. Spinel faz dönüşümünden dolayı 1000-1100°C aralığında boyutsal genişlemenin baskın olduğu, sıcaklığın 1000°C'nin üzerine çıkmasıyla sinterlemeden dolayı büzülmenin baskın olduğu ortaya çıkartılmıştır. Tane boyutunun azalmasıyla birlikte ince ZnO ve SnO_2 tozlarının kullanılması durumunda ise spinel dönüşümü ve sinterlemenin eş zamanlı olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil 9. Farklı sinterleme süreleri için sıcaklığa bağlı olarak %KBD grafikleri (PLC% graphs of compositions according to temperature for different times).

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, çinko stanat (Zn_2SnO_4) malzemesinin katı hal yöntemiyle sentezindeki kritik parametreler belirlenmiş ve sinterlenme davranışı incelenmiştir. Zn_2SnO_4 malzemesinin katı hal yöntemiyle sentezinde başlangıç oksitleri olan ZnO ve SnO_2 'in tane boyutunun ve yüzey alanının, sentez sıcaklığı ve süresinin Zn_2SnO_4 spinel dönüşümü üzerindeki etkileri incelenmiştir. Genel olarak başlangıç oksitlerinin her ikisinin de tane boyutu azaldıkça spinel dönüşüm verimi artmaktadır. Dört bileşim arasında en yüksek spinel dönüşümü, her iki tozun da ince partikül boyutuna sahip olduğu FZ-FS bileşiminde gerçekleşmiştir. Bu kompozisyonda, geniş yüzey alanına ve daha yüksek reaktiviteye sahip ($FZ=4,972 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $FS=163 \text{ m}^2/\text{g}$) tozların bulunması reaksiyon esnasında difüzyonun gerçekleşmesi için daha fazla temas noktası oluşturarak spinel dönüşüm oranını %100'e ulaştırmıştır. Ayrıca bu çalışma, başlangıç oksitlerinden SnO_2 'in tane boyutunun daha kritik bir role sahip olduğunu ve spinel dönüşümünü kontrol ettiğini ortaya çıkarmıştır. İnce taneli ve yüzey alanı yüksek olan ($163 \text{ m}^2/\text{g}$) SnO_2 içeren kompozisyonlarda spinel dönüşüm miktarı daha yüksektir. Başlangıç tozlarının tane boyutunun incelenmesiyle birlikte spinel dönüşümü için gerekli olan aktivasyon enerjisi yaklaşık olarak 4 kat azalmaktadır. Zn_2SnO_4 spinel dönüşümünde bir diğer önemli parametrenin sentez sıcaklığı olduğu belirlenmiştir. 900°C 'de spinel dönüşümü henüz başlamakta, sıcaklık 1200°C 'ye ulaştığında tamamlanmaktadır. Sentez süresinin değiştirilmesi spinel dönüşümünde etkin bir rol oynamamaktadır. Son olarak başlangıç oksitlerinin tane boyut dağılımının sinterleme davranışını etkilediği ortaya çıkarılmıştır. İnce tane yapısına sahip başlangıç oksitleri kullanıldığında spinel dönüşümünden kaynaklanan hacimce genişlemenin ve sinterlemeden kaynaklanan hacim küçülmesinin eş zamanlı gerçekleştiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde ilk kez başlangıç ZnO ve SnO_2 oksitlerinden yola çıkarak yoğun Zn_2SnO_4 malzemesi üretimi aşamasına kadar kritik olan aşamalara ışık tutarak yoğun Zn_2SnO_4 malzemelerinin üretilmesi ve performansının belirlenmesi üzerine yapılacak olan çalışmalara yol gösterici olacaktır.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma, Anadolu Üniversitesi tarafından 1606F554 numaralı proje ile desteklenmiştir. Yardımları için Hakan ATMAN'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar (References)

- Baruah S., Dutta J., Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 12, 013004, 2011.
- Nikolic N., Marinković Z., Sreckovic T., The influence of grinding conditions on the mechanochemical synthesis of zinc stannate, *Journal of Materials Science* 39, 5239-5242, 2004.
- Ivetic T. B., Ding Y., Cvetinovic M., Petrovic J., Klisuric O. R., Lukic-Petrovic S. R., Er^{3+}/Yb^{3+} activated up-conversion luminescence of zinc-tin-oxide-based powders, *Ceramics International*, 47, 17778-17783, 2021.
- Lin H.F., Liao S.C., Hung S.W., Hu C.T., Thermal plasma synthesis and optical properties of Zn_2SnO_4 nanopowders, *Materials Chemistry and Physics*, 117 (1), 9-13, 2009.
- Han G., Kang M., Jeong Y., Lee S., Cho I., Thermal Evaporation Synthesis of Vertically Aligned Zn_2SnO_4/ZnO Radial Heterostructured Nanowires Array, *Nanomaterials*, 11, 1500, 2021.
- Nikolic N., Sreckovic T., Ristic M. M., The influence of mechanical activation on zinc stannate spinel formation, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (10-11), 2071-2074, 2001.
- Mihaiu S., Atkinson I., Mocioiu O., Toader A., Tenea E., Zaharescu M., Phase formation mechanism in the $ZnO-SnO_2$ binary system, *Roumaine De Chimie*, 56 (5), 465-472, 2011.
- Mihaiu S., Toader A., Atkinson I., Mocioiu O.C., Hornoiu C., Teodorescu V.S., Zaharescu M., Advanced ceramics in the SnO_2-ZnO binary system, *Ceram. Int.*, Part B, 41 (3), 4936-4945, 2015.
- Ivetic T.B., Fincur N.L., Đacanic Lj. R., Abramovic B.F., Lukic-Petrovic S.R., Ternary and coupled binary zinc tin oxide nanopowders: Synthesis, characterization, and potential application in photocatalytic processes, *Materials Research Bulletin*, 62, 114-121, 2015.
- Dou J., Li X., Li Y., Chen Y., Wei M., Fabrication of Zn_2SnO_4 microspheres with controllable shell numbers for highly efficient dye-sensitized solar cells, *Solar Energy*, 181, 424-429, 2019.
- Masjedi-Arani M., Salavati-Niasari M., Simple size-controlled fabrication of Zn_2SnO_4 nanostructures and study of their behavior in dye sensitized solar cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2), 858-866, 2017.
- Stambolova I., Toneva A., Blaskov V., Radev D., Tsvetanova Y., Vassilev S., Peshev P., Preparation of nanosized spinel stannate, Zn_2SnO_4 , from a hydroxide precursor, *Journal of Alloys and Compounds* 391, L1-L4, 2005.
- Fu J., Sun L., Hu X., Du H., Li G., Kuang Y., Li M., Guo D., Preparation and fluorescence properties of $Zn_2SnO_4:Eu^{3+}$ orange emitting afterglow phosphor, *Ceramics International*, 46 (12), 20277-20283, 2020.
- Jiang Y.Q., Chen X.X., Sun R., Xiong Z., Zheng L.S., Hydrothermal syntheses and gas sensing properties of cubic and quasi-cubic Zn_2SnO_4 , *Materials Chemistry and Physics* 129, 53-61, 2011.
- Annamalai A., Eo Y. D., Im C., Lee M. J., Surface properties and dye loading behavior of Zn_2SnO_4 nanoparticles hydrothermally synthesized using different mineralizers, *Mater. Charact.*, 62 (10), 1007-1015, 2011.
- Tunçolu İ.G., Acıksarı C., Suvacı E., Özel E., Rembeza S.I., Rembeza E.S., Plotnikova E.Y., Kosheleva N. N., Svistova T. V., Synthesis of Zn_2SnO_4 powders via hydrothermal method for ceramic targets, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35 (14), 3885-3892, 2015.
- Li X., Zhang N., Liu C., Adimi S., Zhou J., Liu D., Ruan S., Enhanced gas sensing properties for formaldehyde based on ZnO/Zn_2SnO_4 composites from one-step hydrothermal synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 850, 156606, 2021.
- Adair J.H., Suvacı E., *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second edition)*, Submicron Electroceramic Powders by Hydrothermal Synthesis, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 8933-8937, 2001.
- Vien L. T. T., Tu N., Tran M. T., Du N. V., Nguyen D. H., Viet D. X., Quang N. V., Trung D. Q., Huy P. T., A new far-red emission from Zn_2SnO_4 powder synthesized by modified solid state reaction method, *Optical Materials*, 100, 109670, 2020.
- Silvestri S., Oliveira J. F., Foletto E. L., Degradation of methylene blue using Zn_2SnO_4 catalysts prepared with pore-forming agents, *Materials Research Bulletin*, 117, 56-62, 2019.
- Xu T. T., Zhang X. F., Deng Z. P., Hou L. H., Gao S., Synthesis of Zn_2SnO_4 octahedron with enhanced H_2S gas-sensing performance, *Polyhedron*, 151, 510-514, 2018.
- Yan Y., Liu J., Liu Q., Yu J., Chen R., Zhang H., Song D., Yang P., Zhang M., Wang J., Ag-modified hexagonal nanoflakes-textured hollow octahedron Zn_2SnO_4 with enhanced sensing properties for triethylamine, *Journal of Alloys and Compounds*, 823, 153724, 2020.
- Hashemi T., Al-Allak H. M., Illingsworth J., Brinkman A. W., Woods J., Sintering behaviour of zinc stannate, *Journal of Materials Science Letters*, 9, 776-778, 1990.
- Acıksarı C., Tunçolu İ. G., Suvacı E., Özel E., Kaya P., Rembeza S., Rembeza E., Plotnikova E., Kosheleva N., The role of cation concentration on particle formation mechanism during hydrothermal synthesis of nanosized tin oxide (SnO_2), *Journal of The Australian Ceramic Society*, 52 (1), 60 - 71, 2016.
- Mo X. K., Liu Y. F., Li Y. J., Effect of additives on particle characteristics of barium titanate nanopowder by hydrothermal synthesis, *Materials Research Innovations*, 12 (1), 35-39, 2008.
- Domanski D., Urretavizcaya G., Castro F. J., Gennari F. C., Mechanochemical Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel Powder at Room Temperature, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (11), 2020-2024, 2004.
- Armijo J. S., The Kinetics and Mechanism of Solid-State Spinel Formation-A Review and Critique, *Oxidation of Metals*, 1 (2), 171-198, 1969.
- Uylas O., Timuçin M., Suvacı E., Bilgiç M., Özdemir B., Uysal O., Cengiz U., Kurukavak Ö., Erdoğan H., Yaşınkaya Y., A Study on Spinel Formation and Sintering Behavior of Al_2O_3-MgO System for Induction Furnace Linings, *TMMOB Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası*, 18. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 2016.

