

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZnWO₄ (SANMARTİNİT) ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ
İbrahim ALTINSOY

Enstitü Anabilim Dalı : **METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Cuma BİNDAL**

Ekim 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZnWO₄ (SANMARTİNİT) ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

İbrahim ALTINSOY

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez -- / -- /2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

.....
Jüri Başkanı

.....
Üye

.....
Üye

.....
Üye

.....
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

İbrahim ALTINSOY

21.10.2015

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım sűresince yardımlarını esirgemeyen, engin bilgi ve birikimleriyle yol gűsteren ve her zaman yanımda olan deęerli hocam Sn. Prof. Dr. Cuma BİNDAL'a en içten teŐekkűrlerimi sunarım. Tezin hazırlanmasında her tűrlű gűrűŐ, űneri, fikir ve yardımlarıyla elinden geldięince destek olan deęerli hocalarım Sn. Prof. Dr. Sakin ZEYTİN, Prof. Dr. Hatem AKBULUT, Doç. Dr. Mediha İPEK'e, Prof. Dr. Mahmut ŐZACAR'a, Yrd. Doç. Dr. F.G. ÇELEBİ EFE ve Doç. Dr. Erdoęan ŐENTŪRK'e, AraŐtırma gűrevlileri Tuba YENER, Dr. Ramazan KARSLIOęLU, Aydın KARABULUT, Dr. Őzgűr CEVHER, Nuray GŪY, Bekir AKIROęLU'na; yardımlarından çok faydalandıęım teknikerler Sn. Ersan DEMİR, Erkut TAŐ, Murat KAZANCI ve Metin GŪNAY'a, deneysel çalıŐma ve analizler sırasındaki deęerli yardımları için uzman Fuat KAYIŐ, Zeynep KŪŪKAKA ve Tuęrul ÇETİNKAYA'ya teŐekkűrű bir borç bilirim.

Ayrıca, maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan sevgili aileme de minnet ve teŐekkűrlerimi ifade etmek isterim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
1.1. İleri Seramikler.....	2
1.2.1. Çift metalli oksitler.....	5
1.2.2. Sanmartinit ($ZnWO_4$).....	5

BÖLÜM 2.

MEKANOKİMYASAL METOD İLE TOZ ÜRETİMİ.....	8
2.1. Giriş ve Tarihçe.....	8
2.2. Mekanik Alaşımama Mekanizması.....	10
2.2.1. Mekanik alaşımama sistemi.....	13
2.3. Mekanik Alaşımamada Kullanılan Değirmenler.....	13
2.3.1. Spex karıştırıcı değirmen.....	16
2.3.2. Gezegenel bilyalı değirmen.....	16
2.3.3. Atritör değirmen.....	17
2.4. Öğütme Prosesi Değişkenleri.....	18
2.5. Mekanokimyasal Sentez.....	21
2.5.1. Oksitlerin mekanokimyasal sentezi.....	23

BÖLÜM 3.

FOTOKATALİZ VE FOTOKATALİZÖRLER.....	26
3.1. Giriş.....	26
3.2. Fotokatalitik Süreç ve Mekanizmaları.....	26
3.2.1. Heterojen fotokataliz.....	28
3.2.2. Homojen fotokataliz.....	33
3.2.3. Solar fotokataliz.....	34
3.3. Fotokatalitik Verim.....	36

BÖLÜM 4.

MALZEMELERİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ.....	38
4.1. Giriş.....	38
4.2. Dielektrik Özellikler.....	38
4.2.1. Dielektrik sabiti.....	38
4.2.2. Kapasitans.....	39
4.2.3. Dielektrik kayıp.....	40
4.2.4. Dielektrik relaksasyon.....	41
4.2.5. Dielektrik mukavemet.....	42
4.2.6. Dielektrik polarizasyon.....	42
4.3. Dielektrik Davranış.....	45
4.4. Dielektrik Sabiti Ölçümü (Yüksek Frekans).....	45

BÖLÜM 5.

SANMARTİNİT.....	48
5.1. Literatür Taraması.....	48

BÖLÜM 6.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	50
6.1. Çalışma Konusu.....	50
6.2. Çalışma Kapsamı.....	50
6.3. Deneysel Çalışmanın Gerekçesi.....	50
6.4. Tez Kapsamında Kullanılan Malzemeler.....	52
6.5. Deneylerin Yapılışı.....	52

6.5.1. Toz numunelerin üretimi.....	52
6.5.2. Fotokatalitik bozunma verimi deneyleri.....	53
6.6. Deney Numunelerinin Karakterizasyonu.....	54
6.6.1. Mikroyapı incelemeleri.....	54
6.6.2. EDS analizleri.....	54
6.6.3. Faz analizi.....	54
6.6.4. Toz yüzey alanı ve por hacmi.....	55
6.6.5. Optik ölçümler.....	55
6.6.6. Dielektrik ölçümler.....	56
6.6.7. Fotokatalitik verim hesabı.....	56
BÖLÜM 7.	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	59
7.1. Mikroyapı.....	59
7.2. SEM-EDS Analizleri.....	61
7.3. XRD Analizi.....	71
7.3.1. XRD analizi ile partikül boyutu hesabı.....	80
7.3.2. XRD analizi ile sanmartinit faz oranı hesabı.....	82
7.4. Raman Spektroskopisi.....	84
7.5. FTIR Spektrometresi.....	90
7.6. Partikül Yüzey Alanı ve porozite Boyutu Analizi (BET-BJH).....	92
7.7. Dielektrik Özellikler.....	94
7.8. Optik Ölçümler.....	105
7.8.1. Absorbans/Reflektans ölçümleri.....	105
7.8.2. Optik yasak bant enerjisi.....	111
7.9. Fotokatalitik Bozunma Verimi.....	112
7.9.1. Ultraviyole (UV) ışığı altında fotokatalitik bozunma verimi.....	112
7.9.2. Görünür ışık altında fotokatalitik bozunma verimi.....	118

BÖLÜM 8.	
BULGULAR VE ÖNERİLER.....	122
8.1. Öneriler.....	126
KAYNAKLAR.....	127
ÖZGEÇMİŞ	138

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Numune alanı
BTO	: Bilya/Toz oranı
C	: Kapasitans
C	: Konsantrasyon
C ₀	: İlk konsantrasyon
d	: Numune kalınlığı
E	: Enerji
Hz	: Frekans (Hertz)
İKK	: İşlem Kontrol elemanı
MA	: Mekanik alaşımlama
MCP	: Mekanokimyasal proses
MG	: Malachite-Green (Malahit Yeşili)
ODS	: Oksit dispersiyonu ile sertleştirilmiş
R	: Refleksiyon
P	: Polarizasyon
S	: Kondüktans
tan δ	: Dielektrik kayıp faktörü
t	: Zaman
UV	: Ultraviyole ışık
α	: Absorbsiyon katsayısı
c	: Işığın havadaki hızı (m ² /s)
ϵ	: Dielektrik katsayısı
h	: Planck sabiti
λ	: Işık dalga boyu
ν	: Işığın frekansı
ω	: Açısal frekans

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. İleri teknoloji seramiklerinin geleneksel seramiklerle karşılaştırılması	4
Şekil 1.2. a) $ZnWO_4$ 'ün kristalografik yapısı b) Kristal yapıdaki WO_6 oktahedraları	6
Şekil 2.1. Mekanik alaşımlama prosesleri	9
Şekil 2.2. Bilyalı öğütmenin şematik diyagramı	11
Şekil 2.3. Bilyaların çarpışması ile öğütülen tozlar	11
Şekil.2.4. Benjamin ve Volin tarafından tanımlanan mekanik alaşımlamanın beş aşaması	11
Şekil 2.5. a) standart spex karıştırıcı mili b) flakon, kapaklı, conta ve bilyalardan oluşan tungsten karbür havan seti	15
Şekil 2.6. Gezegenel bilyalı değirmen	15
Şekil 2.7. Yüksek enerjili gezegenel bilyalı değirmen şeması	16
Şekil 2.8. Atritör tipi (dikey) bilyalı değirmen	17
Şekil 2.9. Atritör Değirmenin Şematik görüntüsü,	17
Şekil 2.10. Öğütme işlemi etkileyen temel faktörlerin şematik gösterimi	18
Şekil 2.11. Öğütme süresi ile partikül ve tane boyutunun küçülmesi	18
Şekil 2.12. Mekanik alaşımlamada kullanılan başlangıç toz bileşenlerinin temsili deformasyon özellikleri	19
Şekil 2.13. Sünek–gevrek sistemlerin mekanik alaşımlamasının ileri safhalarında görülen dispersiyon sertleşmesinin şematik gösterimi	20
Şekil 2.14. Oksitlerin mekanokimyası üzerine yapılmış yayınların 1998 yılından beri baz alınmış yıllık sayısı (2007' nin ilk altı ayına ait rakamlar 2 ile çarpılmıştır)	24
Şekil 3.1. Fotokatalitik mekanizma	27
Şekil 3.2. Yarı iletken partikül ve fotokataliz mekanizması	30
Şekil 3.3. Güneş enerjili katalitik döngü içerisinde ana Foto-Fenton reaksiyonlarının şematik gösterimi	
Şekil 3.4. Fotokatalizör ürünlerin 2007-2014 arasındaki global pazarı	35

Şekil 4.1. Polarizasyon frekanslarına bağlı olarak dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp arasındaki ilişki	41
Şekil 4.2. Kutuplanabilirliğin iyonik kristalde frekansa göre değişimi	44
Şekil 4.3. Çeşitli elektrik alan frekanslarına göre dielektrik sabiti ölçüm teknikleri ve numune formları	46
Şekil 6.1. Malachite-Green boyar maddesi için konsantrasyon-absorbans referans grafiği	53
Şekil 6.2. Temsili Kubelka-Munk dönüştürülmüş reflektans-enerji grafiği	56
Şekil 7.1. MS6 serisi numunelerin proses süresine göre farklı büyütmelerde SEM imajları: a) MS6-25 b) MS6-50 c) MS6-100	58
Şekil 7.2. MS7 serisi numunelerin proses süresine göre farklı büyütmelerde SEM imajları: a) MS7-25 b) MS7-50 c) MS7-100	59
Şekil 7.3. MS6-25 numunesine ait SEM resmi ve EDS analiz sonuçları	62
Şekil 7.4. MS6-50 numunesine ait SEM resmi ve EDS analiz sonuçları	63
Şekil 7.5. MS6-100 numunesine ait SEM resmi ve EDS analiz sonuçları	65
Şekil 7.6. MS7-25 numunesine ait SEM resmi ve EDS analiz sonuçları	67
Şekil 7.7. MS7-50 numunesine ait SEM resmi ve EDS analiz sonuçları	68
Şekil 7.8. MS7-100 numunesine ait SEM resmi ve EDS analiz sonuçları	70
Şekil 7.9. ZnO-WO ₃ toz karışımı ve MS6-25 numunesinin XRD analizi	71
Şekil 7.10. ZnO-WO ₃ toz karışımı ve MS6-50 numunesinin XRD analizi	73
Şekil 7.11. ZnO-WO ₃ toz karışımı ve MS6-100 numunesinin XRD analizi	74
Şekil 7.12. ZnO-WO ₃ toz karışımı ve MS7-25 numunesinin XRD analizi	76
Şekil 7.13. ZnO-WO ₃ toz karışımı ve MS7-50 numunesinin XRD analizi	78
Şekil 7.14. ZnO-WO ₃ toz karışımı ve MS7-100 numunesinin XRD analizi	79
Şekil 7.15. WO ₃ tozuna ait Raman Spektrası	85
Şekil 7.16. ZnO tozuna ait Raman Spektrası	85
Şekil 7.17. MS6-25 numunesine ait Raman Spektrası	86
Şekil 7.18. MS6-50 numunesine ait Raman Spektrası	87
Şekil 7.19. MS6-100 numunesine ait Raman Spektrası	88
Şekil 7.20. MS7-25 numunesine ait Raman Spektrası	88
Şekil 7.21. MS7-50 numunesine ait Raman Spektrası	89
Şekil 7.22. MS7-100 numunesine ait Raman Spektrası90

Şekil 7.23. Referans toz karışımı ve MS6 serisi numunelere ait FTIR Spektrometre analizi.	90
Şekil 7.24. Referans toz karışımı ve MS7 serisi numunelere ait FTIR Spektrometre analizi	92
Şekil 7.25. WO ₃ tozunun uygulanan elektrik alan frekansına göre oda sıcaklığında reel dielektrik sabitinin değişimi	97
Şekil 7.26. MS6 serisinde uygulanan elektrik alan frekansına göre numunelerin oda sıcaklığındaki reel dielektrik sabitinin değişimi	98
Şekil 7.27. MS7 serisinde uygulanan elektrik alan frekansına göre numunelerin reel dielektrik sabitinin değişimi	99
Şekil 7.28. WO ₃ tozunun uygulanan elektrik alan frekansına göre oda sıcaklığında imajiner dielektrik sabitinin değişimi	100
Şekil 7.29. MS6 serisinde uygulanan elektrik alan frekansına göre numunelerin oda sıcaklığındaki imajiner dielektrik sabitinin değişimi	101
Şekil 7.30. MS7 serisinde uygulanan elektrik alan frekansına göre numunelerin oda sıcaklığındaki imajiner dielektrik sabitinin değişimi	102
Şekil 7.31. MS6 serisinde uygulanan elektrik alan frekansına göre numunelerin oda sıcaklığındaki dielektrik kayıp faktörü değişimi	103
Şekil 7.32. MS7 serisinde uygulanan elektrik alan frekansına göre numunelerin oda sıcaklığındaki dielektrik kayıp faktörü değişimi	104
Şekil 7.33. ZnO tozunun absorptans/reflektans spektrum analizi	105
Şekil 7.34. WO ₃ tozunun absorptans/reflektans spektrum analizi	106
Şekil 7.35. MS6-25 tozunun absorptans/reflektans spektrum analizi	107
Şekil 7.36. MS6-50 tozunun absorptans/reflektans spektrum analizi	108
Şekil 7.37. MS6-100 tozunun absorptans/reflektans spektrum analizi	108
Şekil 7.38. MS7-25 tozunun absorptans/reflektans spektrum analizi	109
Şekil 7.39. MS7-50 tozunun absorptans/reflektans spektrum analizi	110
Şekil 7.40. MS7-100 tozunun absorptans/reflektans spektrum analizi	110
Şekil 7.41. UV ışığı altında ZnO partikülleri ile fotokataliz prosesi sonucunda MG çözeltilisinin absorptans eğrisi	113
Şekil 7.42. UV ışığı altında MS6 serisi tozlar ile fotokataliz prosesi sonucunda MG çözeltilisinin absorptans eğrileri: (a) MS6-25, (b) MS6-50, (c) MS6-100 ile	114

Şekil 7.43. MS6 serisi numunelerin ve ZnO tozunun UV ışık altında fotokatalitik verimlerinin değişimi	115
Şekil 7.44. UV ışığı altında MS7 serisi tozlar ile fotokataliz prosesi sonucunda MG çözeltisinin absorbens eğrileri: (a) MS7-25, (b) MS7-50, (c) MS7-100 ile	116
Şekil 7.45. MS7 serisi numunelerin ve ZnO tozunun UV ışık altında fotokatalitik verimlerinin değişimi	117
Şekil 7.46. Görünür ışık altında MS6 serisi tozlar ile fotokataliz prosesi sonucunda MG çözeltisinin absorbens eğrileri: (a) MS6-25, (b) MS6-50, (c) MS6-100 ile	118
Şekil 7.47. MS6 serisi numunelerin ve ZnO tozunun görünür ışık altında fotokatalitik verimlerinin değişimi	119
Şekil 7.48. Görünür ışık altında MS7 serisi tozlar ile fotokataliz prosesi sonucunda MG çözeltisinin absorbens eğrileri: (a) MS7-25, (b) MS7-50, (c) MS7-100 ile	120
Şekil 7.49. MS7 serisi numunelerin ve ZnO tozunun görünür ışık altında fotokatalitik verimlerinin değişimi	121

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Malzeme üretim süreçlerinde anlayış değişimleri	2
Tablo 2.1. Mekanik alaşımların gelişiminde önemli noktalar	10
Tablo 6.1. Tez çalışmasında sentezlenen numunelerin proses parametrelerine bağlı olarak kodlanması	52
Tablo 7.1. Tüm numunelerden elde edilen XRD difraktogramlarındaki her bir faza ait en şiddetli 3 pikin pik pozisyonları ve % şiddetleri (JCPDS kart numarası ile beraber)	79
Tablo 7.2. Tüm numunelerdeki Sanmartinit fazına ait pik pozisyonları (θ) ve pik yarı genişlikleri (FWHM)	81
Tablo 7.3. Proses hızı ve süresine göre numunelerdeki Sanmartinit fazı kristalit boyutu	82
Tablo 7.4. Mekanokimyasal sentez parametrelerine göre numunelerdeki sanmartinit oranı değişimi	83
Tablo 7.5. Reaktan ve toz numunelerin partikül ve porozite yüzey alanları, ortalama por çaplarına ait ölçüm sonuçları	93
Tablo 7.6. Numunelere ait dielektrik özelliklerin ölçümünde kullanılacak geometrik parametreler	94
Tablo 7.7. Test numunelerinin oda sıcaklığındaki kapasitans ve kondüktans değerleri	95
Tablo 7.8. WO ₃ tozunun oda sıcaklığındaki kapasitans ve kondüktans değerleri	96
Tablo 7.9. Test numunelerinin elektrik alan frekansına göre kayıp faktörlerinin değişimi	102
Tablo 7.10. Referans numunelerle beraber test numunelerinin optik yasak bant enerjisi	111

ÖZET

Anahtar kelimeler: $ZnWO_4$, Mekanokimyasal sentez, partikül yüzey alanı (BET), SEM, XRD, Raman Spektroskopisi, Dielektrik özellikler, Optik yasak bant enerjisi, Fotokatalitik Verim

Bu tez çalışmasında, mekanokimyasal sentez tekniği kullanılarak, ZnO ve WO_3 başlangıç toz karışımları 1:1 oranında karıştırılıp, farklı öğütme hızlarında ve sürelerinde $ZnWO_4$ (sanmartinit) tozu elde edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen numunelerin partikül morfolojisi, boyutu, saflığı gibi fiziksel özelliklerinin öğütme hızı ve süresine bağlı olarak nasıl değiştiği ve bu özelliklerdeki değişimin numunelerin dielektrik, optik özellikleri ve fotokatalitik verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. SEM mikroskobu ile yapılan incelemeler proses hızı ve süresi arttıkça mikron-altı boyutlarında küresele yakın $ZnWO_4$ partiküllerinin çoğaldığını ve partikül boyut dağılımının homojenleştiğini göstermiştir. XRD analizleri sonucunda numunede en yüksek proses hızı ve süresinde toz örnekleri içerisinde tamamen sanmartinit fazının hakim olduğu saptanmıştır. Raman Spektrometresi de XRD sonuçlarını, halen numuneler içerisinde az bir miktar WO_3 ve ZnO kaldığının tespiti dışında, doğrulamaktadır. FTIR analizleri sonucunun, hem XRD ve hem Raman analizlerinin teyit ettiği belirlenmiştir. Partikül yüzey alanı ölçümlerinde mekanokimyasal olarak sentezlenen toz örneklerinin yüzey alanlarının $5,28-3,32 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değiştiği bulunmuştur. Dielektrik özellikler açısından, numunelerin içerisinde sanmartinit miktarı arttıkça dielektrik sabiti ve kayıpların azaldığını, bununla birlikte yüksek frekanslarda düşük dielektrik kayıp faktörüne sahip oldukları belirlenmiştir. Optik ölçümlere göre, sentezlenen numunelerin nispeten düşük absorpsiyon ve ortalama bir reflektans gösterdikleri belirlenmiştir. Numunelerin optik yasak bant enerjileri ise $2,57-2,87 \text{ eV}$ arasında değişmiştir. Fotokatalitik bozunma performans testlerinde Malakit Yeşilinin giderilmesinde ZnO 'e göre en yakın, yüksek verimin ultraviyole ışınması şartlarında MS6-25 ve MS7-25 numunelerinde ölçüldüğü, görünür ışık şartlarında da MS6-25 ve MS7-25 numunelerinin yüksek parçalama verimi gösterdiği, buna karşın MS6-100 ve MS7-100 numunelerinin düşük verimli oldukları tespit edilmiştir. Fotokatalitik verim sonuçlarına göre numuneler %25 ila %83 arasında verim değerleri göstermiştir.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ZnWO₄ (SANMARTINITE)

SUMMARY

Keywords: ZnWO₄, Mechanochemical synthesis, particle surface area (BET), XRD, SEM, Raman Spectroscopy, FTIR Spectroscopy, Dielectric properties, optical band gap, Photocatalytic Efficiency

In this study for doctorate thesis, it was aimed to produce ZnWO₄(sanmartinite) powders by mechanochemical synthesis using 1:1 ratio of ZnO and WO₃ as starting powders. Then, the change in physical properties such as particle morphology, size, sanmartinite purity of as synthesized samples and effect of the variation of this physical properties on photocatalytic efficiency of the samples were investigated. SEM observations indicated that ratio of sub-micron sized ZnWO₄ particles in the microstructure were raised and particle size distribution was homogenized by increasing of process rate and time. XRD analysis revealed that only sanmartinite phase was detected in the powder samples at maximum process rate and time. Raman Spectroscopy confirmed the XRD results except detection of few amounts of WO₃ and ZnO phases were still remained in the samples. FTIR Spectroscopy confirmed the XRD and Raman results. According to particle surface area measurements, the surface area of the samples were ranged between 3,32-5,28 m²/g. According to dielectric measurements, dielectric constants and losses decreased by increasing amount of sanmartinite in the as synthesized samples, whereas the dielectric loss factor at higher electrical field frequency decreased with increment in amount of sanmartinite. Absorbance and reflectance spectrum of the as synthesized powder samples revealed that powder samples have low absorbance and mean reflectance across the light spectrum. Optical band gap energies of the samples were ranged between 2,57-2,87 eV. It was found that under the ultraviolet radiation, nearest photocatalytic efficiency to ZnO powders for degreasing malachite-green dyes were observed in MS6-25 and MS7-25 sample as a result of photocatalytic performance experiments. Similar results with the same samples were obtained under the visible light photocatalytic oxidation experiments. On the other hand, under both UV and visible light conditions it was found that MS7-100 and MS6-100 samples have lowest photocatalytic activity. The efficiency of photocatalytic activities changed from 25% to 83% for the whole samples.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Malzeme sektörü, ekonomide tüm faaliyetlere girdi sağlayan temel alanlardan biridir. Bu niteliği açısından mikroelektronik, biyoteknoloji ve nanoteknoloji ile birlikte sınai üretimin karakterini dönüştürecek ana teknolojik alanlardan biri olarak kabul edilmektedir. Savunma, havacılık, mikro-elektronik, iletişim ve otomotiv sektörlerinde kullanılacak ileri malzemelerin ortaya çıkışı; malzeme biliminin bu gereksinimleri karşılayabilecek çok disiplinli, proses ağırlıklı bir alana dönüşmesiyle birlikte ilerlemektedir [1].

Özellikle son 20 yıldır giderek önem kazanan bir ileri teknoloji alanı olarak “İleri Malzemeler” belirtilen özelliklerini daha ağırlıklı olarak hissettirmektedirler. Etkinliği ve güvenilirliği geliştirilmiş fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri daha üstün, daha hafif, daha az yer kaplayan, daha ucuz ve yeni işlemlere daha uygun, üstün performans gösteren, katma değeri yüksek malzeme ihtiyacı artmaktadır. Geleneksel anlayıştan ileri malzemelerin gelişmesine ve kullanımına yol açan yeni anlayış arasındaki farklılıklar Tablo 1.1’de özetlenmiştir [2].

İleri malzemeler katma değeri yüksek, ileri teknoloji ve bilgi gerektiren malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Endüstriyel açıdan ileri malzemelerin kullanımı ülkelerin gelişmişlik düzeyleri ve ekonomileri ile de paralellik arz etmektedir. İleri malzemeler birçok alanda kullanılmakta ve geniş bir yelpazeyi kapsamaktadır. Yüksek katma değere sahip olmaları nedeniyle ülke ekonomisinde itici unsur olarak rol olabilecek söz konusu malzemeler, ülkemizin dünya pazarlarındaki rekabet gücünü arttırabilecek potansiyele sahiptir. İleri malzemeleri en geniş anlamda “yüksek saflıkta, yüksek teknolojik performansa ve yüksek bilgi içeriğine sahip ve dünya ekonomisine giderek artan bir ölçekte katkıda bulunan yüksek katma değerli malzemeler” olarak tanımlamak mümkündür.

Tablo 1.1. Malzeme üretim süreçlerinde anlayış değişimleri [4]

GELENEKSEL ANLAYIŞ	İLERİ MALZEMELER
Makroyapı denetimi	Mikroyapı denetimi
Araştırma, tasarım, üretim ve uygulama ayrımı	Artan entegrasyon
Büyük pazar/düşük tüketim artışı	Küçük Pazar/ yüksek hızda tüketim artışı
Düşük maliyetli standart ürünler/yüksek üretim	Çok değişken ve entegre işlevli ürünler, yüksek saflık, yüksek katma değer ve çevreye duyarlılık
Ana tüketiciler : Ulaşım ve inşaat	Ana tüketiciler: Enformasyon ve telekomünikasyon
Hammadde ve enerji yoğun	Bilgi yoğun
Özel uzmanlık	Çok disiplinli ekip çalışması
Ürüne özgü donanım	Esnek üretim
Otomasyon	Bilgisayar denetimli şebeke
Düşük Ar-ge	Çok yüksek Ar-Ge
Kendi teknolojik birikimi	Araştırma-üretim-uygulama üçlü ayağı
İstatistiksel ve tahribatlı test (üretim sonrası)	Anında ve tahribatsız test
Büyük ve tek firma (kartel)	Yoğun işbirliği içinde büyük, orta ve küçük ölçekli özel birimler
Hammadde ve enerji firmanın tavrını belirler	Özel pazar ve teknolojik birikim firma tavrını belirler
Malzeme üreticilerinin hammadde kaynaklarını denetim altında tutma eğiliminde olduğu geriye doğru entegrasyon	Malzeme kullanıcılarının üretici, malzeme ve üreticilerinin kullanıcı olmak istediği yatay ve dikey etkileşim

Uygulama açısından yukarıda belirtilen ayırma uygun olarak, ileri teknolojileriyle, gelişen işlevleri, uygulamaları ve nitelikleriyle bu malzemeler grubu şu şekilde sınıflandırılmaktadır :

- 1) İleri metalik malzemeler
- 2) İleri seramikler
- 3) Yeni, ileri polimerik malzemeler
- 4) Kompozit malzemeler
 - a) Polimer bazlı kompozitler
 - b) Metal bazlı kompozitler
 - c) Seramik bazlı kompozitler [2].

1.1. İleri Seramikler

Son çeyrek asır öncesine kadar seramik konusu önemli ölçüde deneysel nitelikte bir sanattı. Seramiği kullananlar, gereksinimlerini belli bir üreticiden temin etmeyi tercih etmekteydi. Üreticiler de, üretim prosesinin herhangi bir ayrıntısını değiştirmeye çekiniyorlardı.

Bu durum halen de sürmektedir. Bu tutumun nedeni, sistemin karmaşık olmasından ve yapılacak değişikliklerin etkilerinin neler olacağı konusunda yeterli bilginin olmamasından kaynaklanmaktaydı. Ancak, teknolojik gerekler ve araştırmalar bu durumun değişmesini sağlamaktadır.

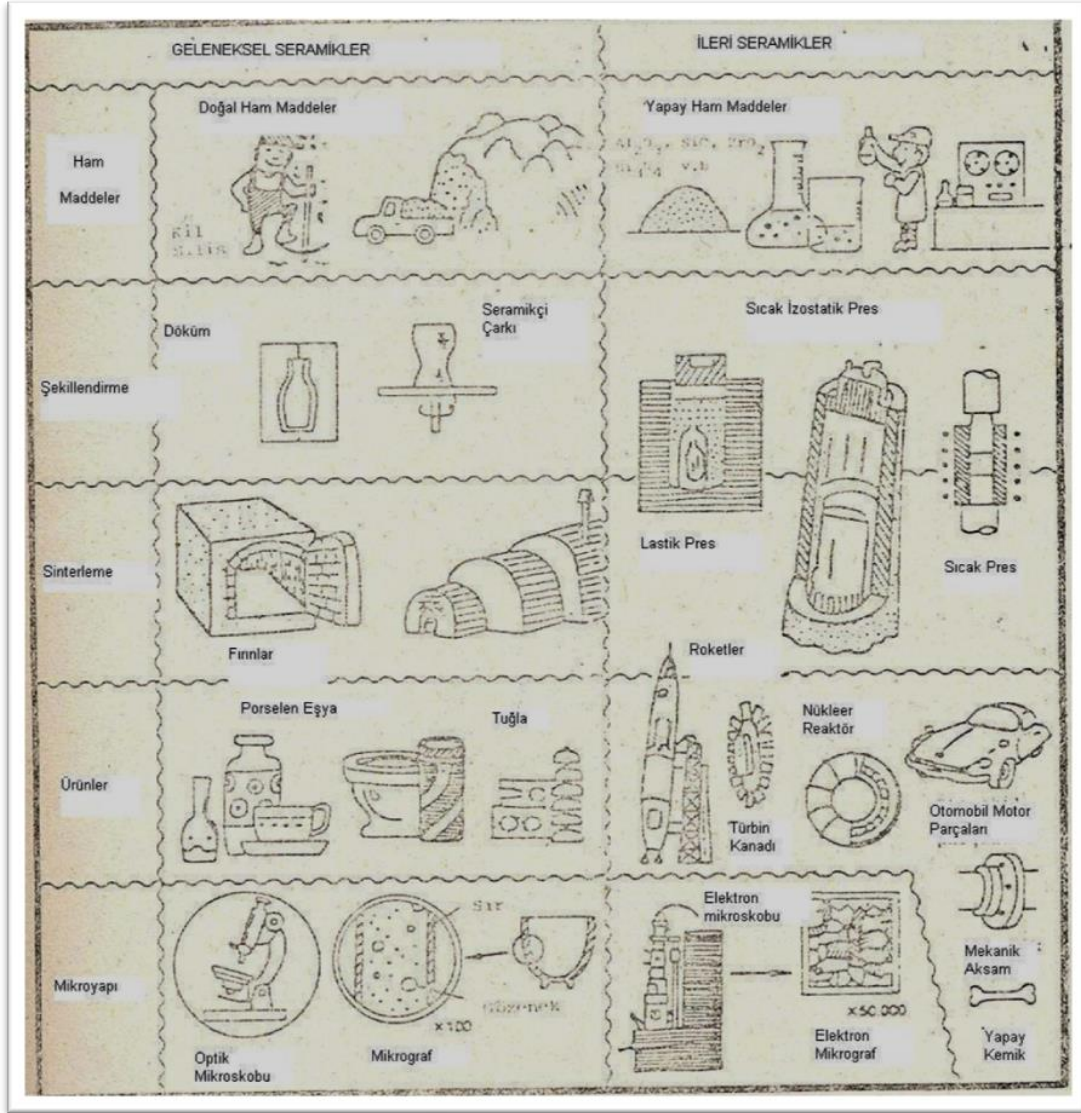
Seramik endüstrisi birçok diğer endüstrinin temel taşıdır. Refrakterler, metalurji endüstrisinin; aşındırıcılar, makina-takım ve oto endüstrisinin; cam, inşaat, elektronik ve oto endüstrisinin v.b. Son yıllarda geliştirilen özel seramikler bilgisayar, elektronik, havacılık, uzay endüstrilerinde halen kullanılmaktadır. Bu gibi ileri seramik malzemelerin önemi sahip oldukları süper özelliklerden kaynaklanmaktadır. İleri seramikler geleneksel seramiklere göre yapılarının daha ince olması nedeniyle tercih edilmektedir. Günümüzde ileri seramikler için, ince seramikler, ileri teknoloji seramikleri, yüksek performanslı seramikler, süper seramikler, mühendislik seramikleri, ultra seramikler, hiper seramikler gibi terimler de kullanılmaktadır.

Seramik malzemeler değişik bileşimde a) kristal ve cam yapıları ile, genellikle, b) porozite içermektedir. Bu farklı yapı bileşenlerinin miktarı ve dağılımları seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin; yapıda mevcut fazların yerleşim düzenini değiştirmek, yalıtkan olan bir seramik malzemeyi iletken hale getirmekte ya da bunun tersi olabilmektedir. Bugün mikro yapı üzerinde yapılan araştırmalar sonucu “yeni seramikler” ortaya çıkmıştır ve araştırmalar halen sürmektedir [2,3].

Geleneksel seramikler doğal hammaddelerden üretilirken, ileri seramiklerin hammaddeleri sentezleme yöntemiyle yapay olarak hazırlanmaktadır. Yapay olarak hazırlanan hammaddeler istenmeyen maddelerden arındırılmış, saf halde ve istenen fiziksel özelliklerdedir. Yapay hammaddelerin üretiminde çoğu zaman ileri teknoloji yöntemleri kullanılmaktadır. İleri seramikleri geleneksel seramiklerden ayıran en önemli özelliği, ince seramiklerin pudra halinde çok ince tozlardan üretilmeleridir. İleri teknolojik seramikler ile geleneksel seramiklerin karşılaştırması Şekil 1.1’de verilmiştir. Günümüzde üretilen ileri seramiklerde, 1 mikron’un altında tozlar kullanılmakta ve böylece tamamen yoğun seramikler üretilmektedir.

İleri seramikler başlıca Alumina (Al_2O_3), Zirkonya (ZrO_2), Magnezya (MgO), Berilya(BeO) gibi saf oksitlerden ve oksit olmayan seramiklerden (karbürler, nitrürler, sülfürler, silisitler, borürler) oluşmaktadır.

Şekil 1.1. İleri teknoloji seramiklerinin geleneksel seramiklerle karşılaştırılması [2]



İleri seramikler, a) fonksiyonel seramikler b) yapısal seramikler olarak sınıflandırılmaktadır. Fonksiyonel seramikler elektronik, elektromekanik, optik, optoelektronik veya manyetik fonksiyonları olan seramikleri içermektedir. Yapısal seramikler ise daha karmaşık olup, özellikle yüksek sıcaklığa dayanıklı makine (veya konstrüksiyon) parçalarını içermektedir [2]. İleri seramikler içerisinde nano yapıları olanlar son yıllarda nano teknolojiye artan ilgiye paralel olarak dikkat çekmektedir. Bu malzemeler arasında çift metalli oksitler ilgi çekici özellikler sergilemektedir.

1.1.1. Çift metalli oksitler

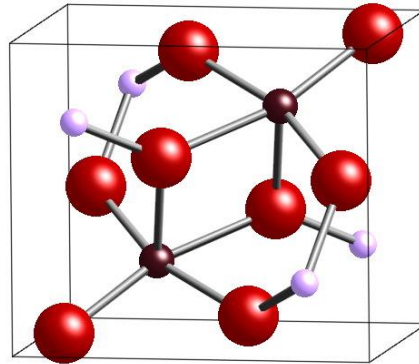
Çift metalli oksitler hem temel hem de uygulamalı bilimler açısından kayda değer bir ilgi uyandırmaktadır. Tungstatlar gibi çift metalli oksitler fotoluminesans, mikrodalga uygulamaları, optik fiberler, nem sensörleri, sintilatör malzemeleri ve kataliz gibi çeşitli alanlarda kullanıma yönelik olarak yüksek potansiyele sahiptirler. Nitekim, bizmut tungstat, çinko tungstat sentezi ve bakır tungstat ince film kaplamaları çeşitli gruplar tarafından rapor edilmiştir. Örneğin, çinko tungstat (sanmartinit) lazer sunucuları, optik fiberler, sensörler, faz değişimli optik kayıt gibi uygulama alanlarında, bakır tungstatlar ise 1,5 V voltaj aralığında çalışan primer lityum güç kaynaklarında katot malzemesi olarak kullanılabilir [5].

Yukarıdaki ifadelerle ilgili olarak, fonksiyonel seramikler içerisinde Sanmartinit ($ZnWO_4$) optik, optoelektronik ve elektronik uygulama alanlarında kullanımı olan bir malzemedir ve söz konusu uygulama alanlarına uygun olarak üretilmekte ve özelliklerinin geliştirilmesine devam edilmektedir. Bu nedenle, ülkemizde halen eksikliği hissedilmekte olan bu alanlara yönelik böyle bir malzemenin üretimi ve/veya geliştirilmesi ilgi çekebilecek bir husustur.

1.2. Sanmartinit ($ZnWO_4$)

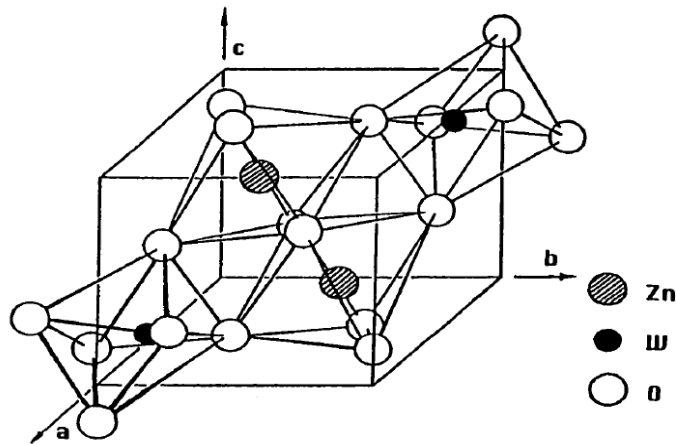
Formülasyonu AWO_4 şeklinde olan metal tungstatlar ışık yayıcı (sintilatör) ortam olarak ve elektro-optik alanlarında kullanılabilirliğinden, çok fazla ilgi çekmektedir. A^{2+} konumlarındaki katyonların iyonik yarıçapına bağlı olarak, bu bileşik ailesi şelit veya wolframit yapısından herhangi birinde kristalleşebilmektedir. Göreceli olarak büyük iki değerlikli katyonlu (iyonik yarıçap $\geq 0,99A^\circ$: Ca, Ba, Sr, Pb) tungstatlar tungstenin tetrahedral koordinasyona sahip olduğu şelit (şelit = $CaWO_4$) denilen yapıda kristallenmektedir. Buna karşın, daha ufak iki değerlikli katyon (iyonik yarıçap $\leq 0,77A^\circ$: Fe, Mn, Co, Ni, Mg, Zn) içeren tungstatlar ise tungstenin toplam 6-katları koordinasyonu gösterdiği wolframit (wolframit = $(Fe, Mn)WO_4$) yapısında kristallenmektedir [6].

Sanmartinitin kristalografik yapısı ve kristal yapı içerisindeki WO_6 oktahedraları, sırasıyla Şekil 1.2a ve b’de verilmektedir.



(a)

(Zn: kahverengi, O: kırmızı, W: pembe)



(b)

Şekil 1.2. a) $ZnWO_4$ 'ün kristalografik yapısı [7], b) Kristal yapıdaki WO_6 oktahedraları [8]

$ZnWO_4$ optik olarak iki eksenli, wolframit yapıda monoklinik bir malzeme olup, oda sıcaklığında temel emisyon azalma süresi gayet uzun olmasına rağmen, lüminesans çıkış gücü etkinliği ve kısa ışıldama sonrası gibi özellikleriyle günümüzde kullanılan sintilatör malzemelerle karşılaştırılabilir veya daha iyi olduğundan, umut vadeden bir X- ışını sintilatörü olarak göz önüne alınmaktadır [9,10].

Buna ilaveten, çinko tungstat yaygın olarak kullanılan sintilatör malzemesi olan $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 'e göre daha az nem tutma ve daha ucuz olma gibi avantajlara da sahiptir [6]. Bunların dışında, bu malzeme manyetik ve lüminesans malzemeleri, gaz sensörü, fotokatalizör, uyarılmış radyasyon yayınımla mikrodalga için yeni malzeme (MASER) olarak, yüksek sıcaklık katı yağlayıcıları, faz değişken optik kayıt ve fiber optik iletişim alanlarında kullanılmaktadır [10–13]. Ayrıca, kendiliğinden aktive edilmiş fosfor olarak, ZnWO_4 460 ve 490 nm aralığında geniş, dahili mavi ışınım bandı göstermektedir [14]. Sözkonusu tüm bu uygulamalar için ZnWO_4 'ten beklenen özellikler (ışınım vb.) kristallik, partikül boyutu ve boyut dağılımı, partikül morfolojisi ve üretim yöntemi ile sıkı bir şekilde ilgilidir. Literatürde ZnWO_4 hazırlamak için sol-jel, sprej piroliz, flaks büyütme metodu, hidrotermal yöntem, kendiliğinden ilerleyen yanma metodu, mikrodalga destekli güçlü ultrasonik ışınım metodu, katı hal sentezi, polimerize kompleks metodu, ergiyik tuz metodu, katı hal malzeme yaklaşımı, mekanokimyasal sentez ve Czochralski metodu gibi çeşitli yöntemler rapor edilmiştir [11,14].

Bu tez çalışmasında, yüksek hızlı bilyalı değirmende mekanokimyasal sentez yöntemi ile oda sıcaklığında yüksek oranda ve mikron-altı partikül boyutunda sanmartinit fazının elde edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen numunelerin partikül morfolojisi, boyutu, saflığı gibi fiziksel özelliklerinin öğütme hızı ve süresine bağlı olarak nasıl değiştiği ve bu özelliklerdeki değişimin numunelerin dielektrik özellikleri, optik özellikleri ve fotokatalitik bozunma verimi üzerine etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2. MEKANOKİMYASAL METOT İLE TOZ ÜRETİMİ

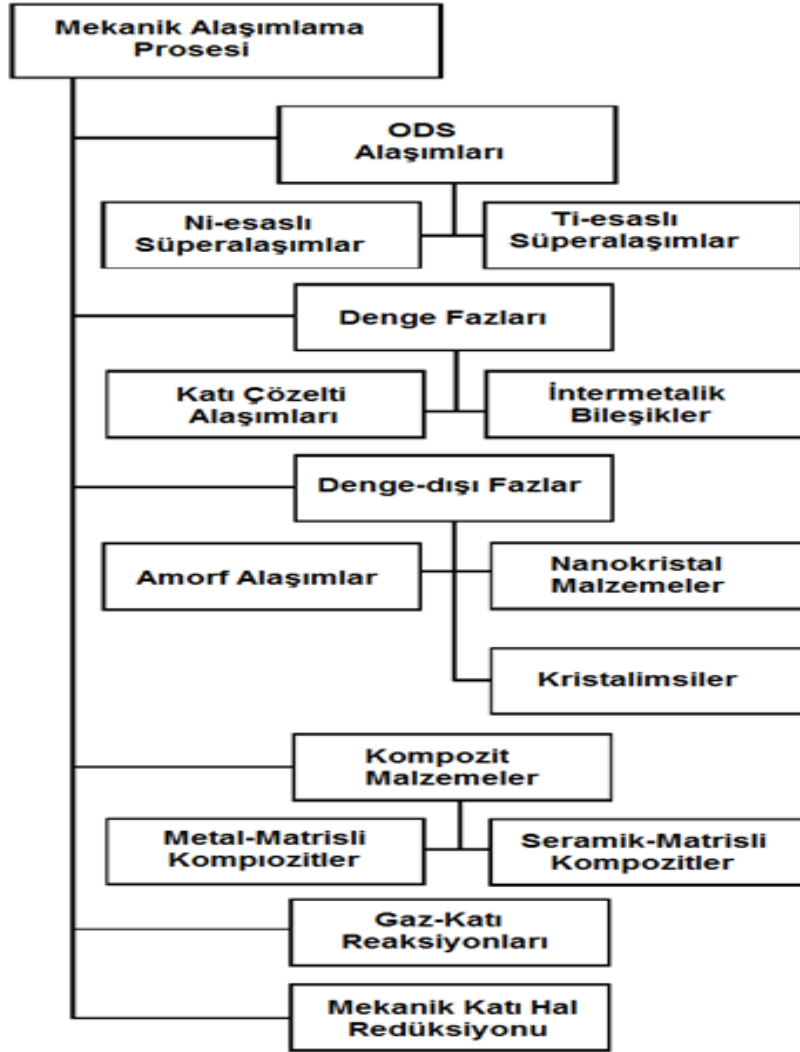
2.1. Giriş ve Tarihçe

Temel olarak, öğütme göreceli olarak kaba partiküllerin uygun bir boyuta küçültülmesi işlemini kapsamaktadır. Minerallerin öğütülmesinden başka, öğütme işlemi kuvarsın ince toz haline (70 µm çapında) getirilmesi, vücut tozu üretiminde talk'ın öğütülmesi, demir cevherinin pellet haline getirilmesi için öğütülmesi ve birçok diğer uygulamalarda olduğu gibi çeşitli endüstriyel uygulamalara malzeme temininde de kullanılabilir. Geçmiş 30 yıl süresince, bilyalı öğütme sadece mineral işlenmesi ve toz metalürjisinde öncelikle boyut küçültme amaçlı kullanımından, günümüzde yeni fazlar ve malzemeler geliştirilmesinde önemli bir metot olması ile günümüzdeki konumuna yükselmiştir. Buna uygun şekilde, mekanik alaşımlama (MA) terimi metalürji literatürü ve malzeme biliminde artan bir şekilde bilinir hale gelmiştir.

Şu ana kadar, bilyalı veya çubuklu değirmen kullanımı ile mekanik alaşımlama denge halinde, denge-dışı (amorf, kristal benzeri ve nanokristal malzemeler gibi) ve kompozit malzemelerin fabrikasyonunda güçlü bir araç olarak çok dikkat çekmektedir (Şekil 2.1). Hatta, bu yöntem geleneksel ergitme ve döküm teknikleri ile elde edilmesi mümkün olmayan veya zor olan alaşım ve bileşiklerin üretiminde kullanılabilir, bu bakımdan MA tekniği reaktan malzemelerin toz yüzeyleri arasında oda sıcaklığında katı-hal reaksiyonlarının meydana gelebilmesi bakımından özgün bir prosestir [15].

MA işlemi ilk olarak 1960'ların sonunda International Nickel Company(INCO) şirketinden Paul D. Merica Araştırma Laboratuvarı'nda uygulanmıştır. Endüstriyel bir gereklilik olarak gaz türbin motoru parçalarının üretimi için oksit disperse edilerek sertleştirilmiş nikel esaslı süper alaşım üretimi ile MA'nın gelişimi başlamıştır. Benjamin tarafından geliştirilen, ultra ince taneli, homojen mikroyapıya sahip tozların

ekonomik olarak üretilebilmesine yönelik ileri bir üretim prosesi olan mekanik alaşımlama tekniği “mekanik karıştırma” ismi ile adlandırılmıştır, fakat INCO’da patent yetkilisi olan Mr. Ewan C. MacQueen bu ilk patent için “mekanik alaşımlama” terimini bulmuş ve patent kaydına bu şekilde geçirilmiştir [16, 17].



Şekil 2.1. Mekanik alaşımlama prosesleri [15]

Daha sonraları, MA ismiyle proses literatürdeki yerini almıştır. 1980’lerin başından itibaren, amorf fazlar, kristalin ve kristalimsi ara fazlar, süper doymuş katı çözeltiler gibi kararlı ve yarı kararlı çeşitli fazların sentezlenmesine yönelik belirli sayıda incelemeler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, saf metaller, nano kompozitler, çeşitli ticari olarak kullanışlı malzemelerin oda sıcaklığında veya en azından gerekenden çok daha düşük sıcaklıklarda üretiminde tozların kimyasal reaksiyonlarının başlatılması için mekanik olarak aktive edilebilirliği keşfedilmiştir. Tüm bu çabalar sonucunda,

mekanik alaşımlamanın tarihsel gelişiminde önemli köşe taşları Tablo 2.1’de verilmektedir.

Tablo 2.1. Mekanik alaşımların gelişiminde önemli noktalar [16]

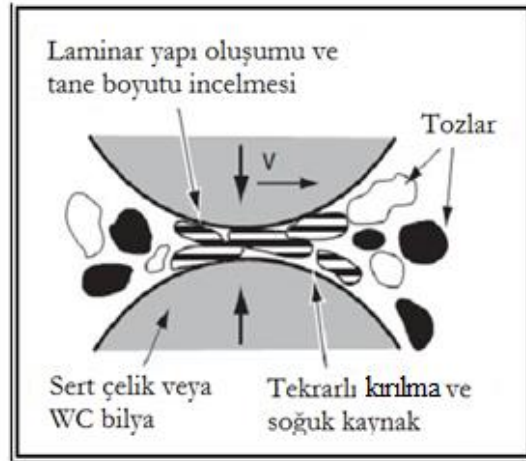
Yıl	Gelişme
1966	Oksit dispersiyonu ile sertleştirilmiş (ODS)nikel esaslı alaşımların geliştirilmesi
1981	İntermetaliklerin amoflaştırılması
1982	Düzenli bileşiklerin düzensiz hale getirilmesi
1983	Öğütülmüş elementel toz karışımlarının amorflaştırılması
1987/1988	Nanokristal fazların sentezi
1989	Yer değiştirme reaksiyonlarının meydana gelmesi
1989	Kristalimsi fazların sentezi

Yüksek enerjili bilyalı değirmenlerde toz işlenmesini göstermek üzere literatürde genellikle iki farklı terim kullanılmaktadır. Mekanik alaşımlama toz karışımlarının (farklı metal, alaşım veya bileşikler) beraber öğütülmesi şeklindeki prosesi tanımlamaktadır. Bu proseste homojen bir alaşım elde etmek için malzeme transferi gerekmektedir. Diğer taraftan, ön alaşımlı tozlar, intermetalikler, saf metaller gibi homojenleştirme için malzeme transferinin gerekmediği üniform (sıklıkla sitokiometrik) kompozisyondaki tozların öğütülmesi ise mekanik öğütme (MÖ) olarak tanımlanmaktadır. Mekanik alaşımlama literatüründe bazı başka terimler de kullanılmaktadır. Bu terimler arasında, reaktif bilyalı öğütme, sıfır-altı öğütme (cryomilling), çift mekanik alaşımlama (ÇMA), mekanik olarak aktive edilmiş kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (MAKYSS) gibi terimler bulunmaktadır [16].

2.2. Mekanik Alaşımlama Mekanizması

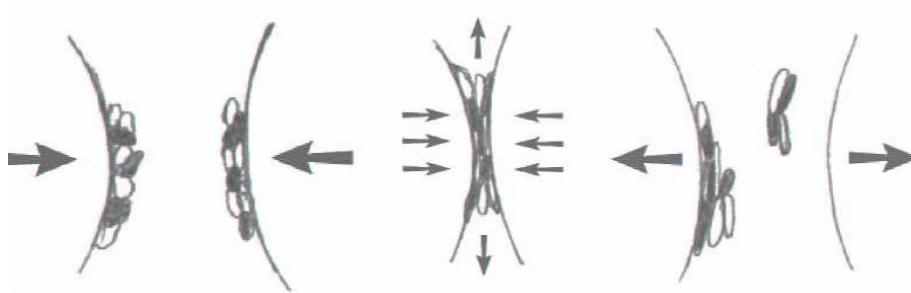
Yüksek endüstriyel öneme sahip nanoüretim proseslerinden biri de mekanik alaşımlama olarak da bilinen yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemidir. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi toz halindeki kaba taneli malzemeler (metal, seramik, polimer), genellikle oksidasyon gibi istenmeyen reaksiyonları önlemek amacıyla kontrollü atmosfer ortamında dönen bir havan içerisinde sert çelik veya tungsten karbür bilyalarla mekanik olarak öğütülmektedir. Bu tekrarlı deformasyonlar toz partikülleri içerisinde tane sınırı oluşumu ve düzenlenmesiyle tane boyutunda yüksek oranda düşüslere neden olur. Farklı bileşenler nanoyapılı alaşımlar üretmek için soğuk kaynak

yoluyla birlikte mekanik olarak alaşımlandırılabilir. Bir fazın diğeri içerisinde nanometre ölçeğinde dağılımı gerçekleştirilebilir. Bu şekilde oluşan mikroyapı ve fazlar sıklıkla termodinamik olarak yarı kararlıdır. Bu teknik endüstriyel öneminden dolayı yaygın bir şekilde kullanılabilir [18].

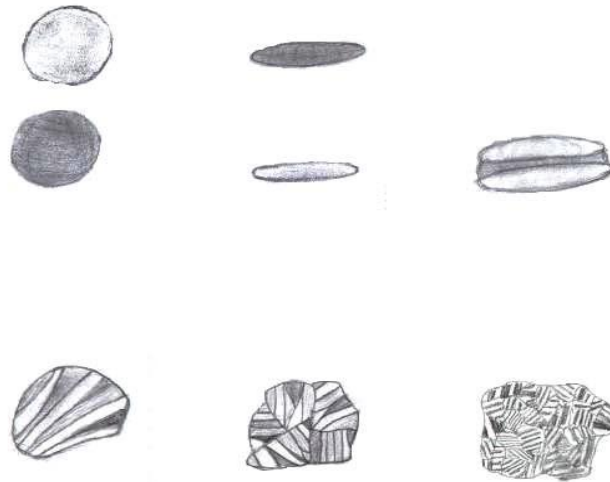


Şekil 2.2. Bilyalı öğütmenin şematik diyagramı [18]

Mekanik alaşımlama birçok farklı toz karışımlara uygulanmıştır. Kullanılan öğütme malzemesinin tipine, bileşenlerin mekanik, karşılıklı reaksiyona girme ve çözünebilme özelliklerine göre farklı alaşım sistemleri bulunmuştur. Benjamin ve Volin alaşımlamanın beş ilerleme aşamasını aşağıdaki gibi tanımlamışlardır (Şekil 2.3-2.4).



Şekil 2.3. Bilyaların çarpışması ile öğütülen tozlar [19]



Şekil 2.4 Benjamin ve Volin tarafından tanımlanan mekanik alaşımlamanın beş aşaması [19]

- a) Parçacıkların yassılaştırılması: Parçacıklar ince bir tabaka halinde ezilirler.
- b) Parçacıkların birleşmeye başlaması: Yassılaştırılan parçacıklar ince tabakalı yapıları veya tabakalaşmış bileşik parçacıklarını oluşturmak için birleşirler.
- c) Eşit boyutlu parçacıkların oluşumu: Tabakalı yapılar artık düz değil, daha ince ve yuvarlak olur. Bu şekil değişimi tozların aşırı deformasyonundan sonra oluşur.
- d) Gelişigüzel birleşme yönelimi: Boyutları birbirine yakın olan parçacıklardan oluşan parçalar farklı yönlerde birleşmeye ve tabakalı yapılar küçülmeye başlar.
- e) Kararlı hale gelme: Farklı yönlerde oluşan parçacıkların birleşmesiyle maddenin yapısı yavaş yavaş oluşmaya başlar [19].

Çok daha kontrollü bir mikroyapı ve morfolojiye sahip kaliteli alaşım ve bileşik tozlarının üretimi için MA prosesinde temel etken tekrarlı kaynama, kırılma ve reaktif karışmış tozların yeniden kaynaması şeklindedir. Mekanik alaşımlamanın başarımında soğuk kaynak ve kırılma arasında iyi bir denge kurulması önem arz etmektedir. Benjamin ve Gilbert tarafından soğuk kaynağın azaltılması ve kırılmanın artırılması amacıyla iki teknik öne sürülmüştür. İlk teknik deforme olan partikül yüzeylerinin soğuk kaynak için gerekli temiz metal-metal yüzey temasını engelleyecek uygun bir işlem kontrol kimyasal ilavesi ile modifiye edilmesidir (Islak öğütme). İkinci teknik ise tozların yassılaştırılması ve soğuk kaynak için gerekli yüksek oranda basma gerilmesi ile deforme olabilmesinden önce kırılmasını sağlayarak deformasyon modunu

değiştirmek şeklindeyir. Değirmeni bu amaçla soğutmak tozların kırılmasını hızlandırmak ve karalı halde öğütme sağlamak açasından uygun bir yaklaşımdır.

Mekanik alaşımlanacak olan başlangıç tozları iki veya daha fazla metal, intermetalik veya dispersoid tozları olabilir. MA prosesi belirli bir süre öğütme sonunda (kuru ya da yaş) nihai ürünün eldesi için birleşmiş haldeki iki veya daha fazla sayıda özğün tozun parçalanarak karıştırılmasıyla başlamaktadır. Bilyaların çarpmalarına maruz kalan tozun morfolojisi modifiye edilmektedir. Öğütülen tozlar üzerinde bilya çarpışmasının etkisi toz bileşenlerinin cinsine bağlıdır. Başlangıç bilya-toz-bilya çarpışmaları sonucunda tozlar soğuk olarak kaynak ve aşırı derecede mekanik olarak deforme olduklarında, sünek metalin düzleşmesi ve sertleşmesine yol açmaktadır. Bu yüzden, tozlar yassılaşıp, birleşmekte ve atomik olarak temiz metal arayüzeyleri oluşmaktadır. Bu sayede, tozlar arasında çok yakın bir temas oluşmakta ve toz bileşenlerinin çeşitli kombinasyonlarından oluşmuş tabakalı bir kompozit yapı oluşmaktadır (şekil 2.2).

Daha fazla öğütme, tabakalı yapının deformatsyonu ve soğuk kaynaşması ile sonuçlanmakta ve ince bir mikroyapı elde edilmektedir. Artan öğütme işlemi ile başlangıç malzemelerinin başlangıçtaki düşük sertliğinden dolayı, aglomere olmuş partiküllerin lameller arası boşlukları hızlı bir şekilde azalmaktadır. Artan öğütme hızı sertliği arttırmakta ve aglomere olmuş partiküllerin daha küçük partiküllere kırılmasına yol açmaktadır. Öğütmenin ilerleyen aşamalarında toz partiküllerindeki birbirine yapışmış tabakaların aktif yüzeylerinde yayınma reaksiyonlarının meydana gelmesine imkan vermekte ve böylece alaşım oluşmaktadır [15].

2.2.1. Mekanik alaşımlama sistemi

Sünek–sünek, sünek–gevrek ve gevrek–gevrek sistemleri olmak üzere metal ve alaşımların üç farklı kombinasyonu ile MA yapılabilmeğ mümkündür [16].

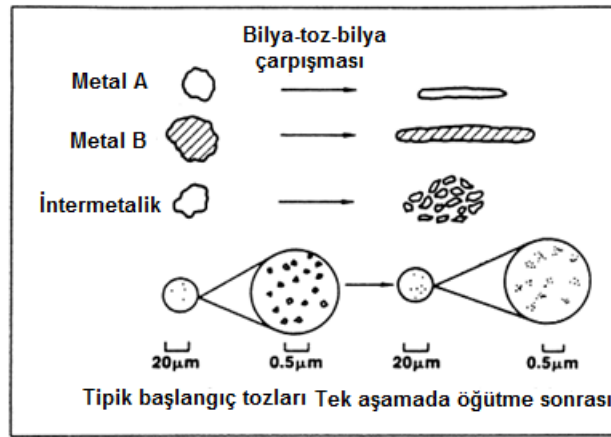
Sünek–sünek birleşiminin MA için ideal olduğu düşünölmektedir. Başarılı bir alaşımlama için en az %15 sünek malzeme içeriği olması tavsiye edilmektedir. Bu bir gerçektir, çünkü alaşımlama tekrarlanan soğuk kaynaklanma ve toz parçacıkların

kırılması ile gerçekleşir. Eğer hiçbir parçacık sünek değilse, soğuk kaynaklanma gerçekleşmemektedir [20].

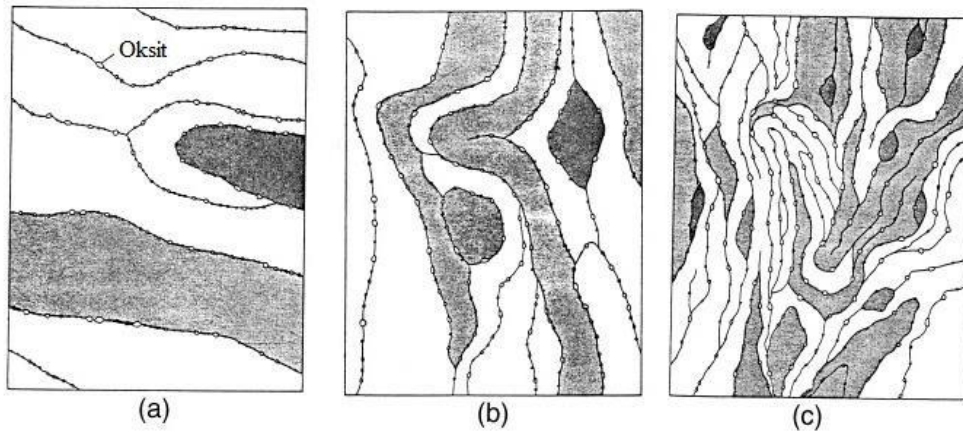
Sünek–gevrek sistemlerde öğütmenin başlarında, gevrek oksit veya intermetalik parçacıklar ufalanırken, sünek metal toz parçacıkları bilye – toz–bilye çarpışmalarına uğrarlar (Şekil 2.5). Bu ufalanan gevrek parçacıklar, sünek bileşenler tarafından engellenmekte ve bunlar içerisinde hapsolmaktadırlar. Gevrek bileşenler, lamellar arası boşluklara yerleşmektedirler (Şekil 2.6a). Devam eden öğütme ile birlikte sünek parçacıklar sertleşirler, lameller sarmal bir hal alır ve incelirler (Şekil 2.6b). Öğütme ilerledikçe, lameller daha fazla incelmekte, lamellar arası boşluklar azalmakta ve gevrek parçacıklar düzensiz bir şekilde disperse olmaktadır. Özellikle birbiri içerisinde çözünürlük göstermeyen sistemlerde, gevrek parçacıklar sünek matris içerisinde bu şekilde disperse olurlar (Şekil 2.6c).

Gevrek–gevrek sistemlerde iki veya daha fazla gevrek bileşenlerin olması durumunda, alaşımlamanın olmayacağı öngörülmektedir. Bunun nedeni, sünek malzeme yokluğu nedeniyle kaynaklanmanın oluşmaması ve bundan dolayı alaşımlamanın beklenmemesidir. Fakat Si/Ge ve Mn/Bi sistemlerinde gevrek–gevrek alaşımlamasının gerçekleştiği rapor edilmiştir. Öğütme sırasında daha gevrek (daha sert) bileşenin ufalandığı ve daha az gevrek (daha yumuşak) bileşene eklendiği gözlemlenmiştir.

Öğütme sırasında gevrek bileşenler arasındaki malzeme geçişini sağlayan olası mekanizmalar plastik şekillenmeyi içermektedir. Bu mekanizmalar (a) yerel sıcaklık artışı, (b) hatasız hacimlerdeki mikro deformasyonlar, (c) yüzey deformasyonu ve/veya (d) öğütme esnasındaki tozlarda oluşan hidrostatik gerilim bölgeleri ile mümkün olmaktadır [16].



Şekil 2.5. Mekanik alaşımlamada kullanılan başlangıç toz malzemenin temsili deformasyon özelliği [16]



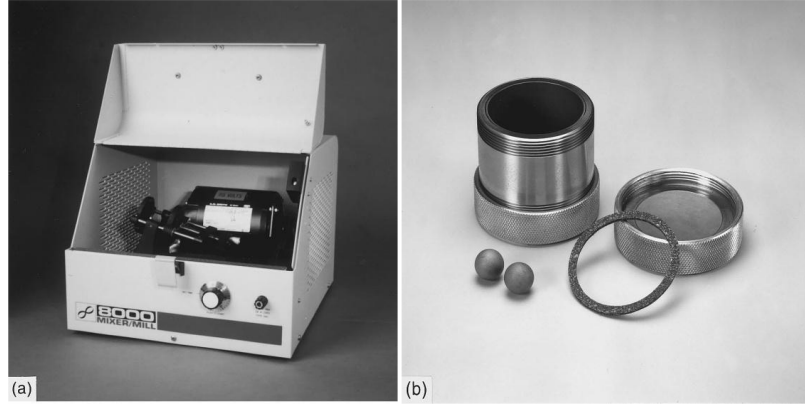
Şekil 2.6. Sünek-gevrek sistemlerin mekanik alaşımlamasının ileri safhalarında görülen dispersiyon sertleşmesinin şematik gösterimi [16]

2.3. Mekanik Alaşımlamada Kullanılan Değirmenler

Yüksek enerjili öğütme ekipmanları farklı tipte mekanik alaşımlı tozları üretmek için kullanılır. Spex Karıştırıcı/değirmenler, gezegensel bilyalı değirmenler, atritör değirmenleri ve ticari değirmenleri, bu amaç için yaygın olarak kullanılan ekipman örnekleridir. Bunlar ısıtma, soğutma, öğütme ve ek düzenlemeler gibi farklı kapasitelere sahiptir [16, 21].

2.3.1. Spex karıştırıcı değirmeni

Spex karıştırıcı değirmenleri bileşenleri başlangıç yoğunluğuna bağlı olarak bir defada yaklaşık 10-20 gr toz öğütebilir [21]. Tipik Spex değirmen ve tungsten karbür havan seti Şekil 2.7’de görülmektedir.



Şekil 2.7. a) Standart spex karıştırıcı mili b) flakon, kapaklı, conta ve bilyalardan oluşan tungsten karbür havan seti.[16]

2.3.2. Gezegenel bilyalı değirmen

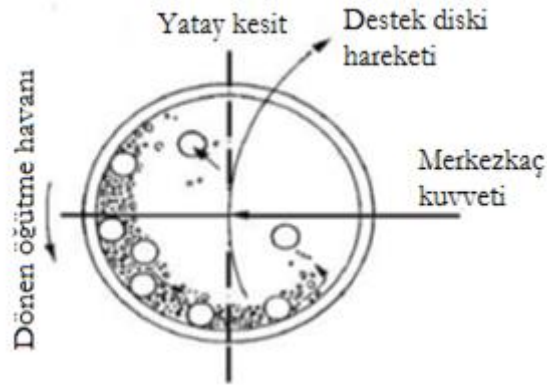
Laboratuvar araştırmaları için popüler olan değirmenlerden bir tanesi gezegenel bilyalı değirmenlerdir (Şekil 2.8). Bu şekilde adlandırılmasının sebebi gezegenel olarak hareket eden havanlarıdır. Kendi eksenini etrafında dönen havan tarafından oluşturulan merkezkaç kuvveti havanın içerisindeki öğütülecek toz ve öğütücü bilyalara etki etmektedir. Bunun sonucunda dönen bilyalar ile havan duvarları arasında sıkışan tozlar öğütülerek incelik. Bu tip değirmenlerdeki bilyaların lineer hızı Spex tipi olanlarınkinden fazla olsa da darbe frekansı Spex tipi olanlardan çok daha yüksektir. Bu yüzden, Spex tipi değirmenlerle karşılaştırıldığında, gezegenel değirmenler daha düşük enerjili olarak kabul edilebilir. Şekil 2.9’da, gezegenel değirmendeki bilya hareketi şematik olarak görülebilir [16].

2.3.3. Atritör değirmen

Bir başka değirmen türü olan atritör değirmende (Şekil 2.10) ise yaklaşık 0,5-40 kg gibi büyük bir miktarda toz tek seferde öğütebilmektedir. Şekil 2.11’de atritör tipi değirmenin şematik görüntüsü verilmiştir.

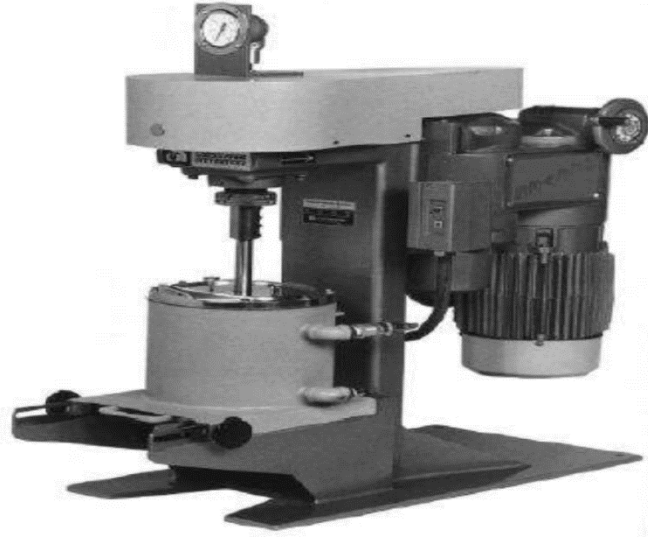


Şekil 2.8. Gezegenel bilyalı değirmen [22]

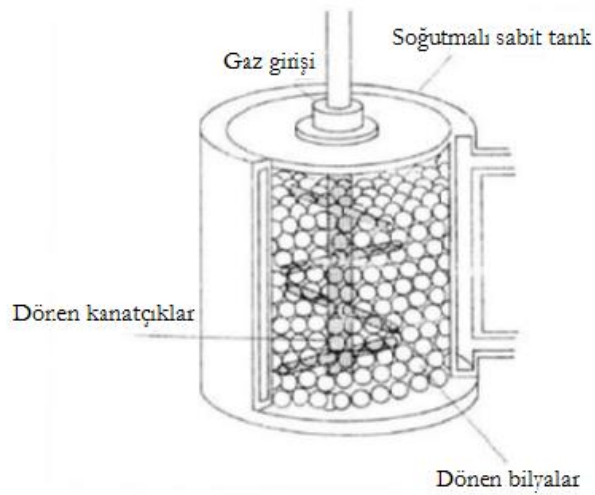


Şekil 2.9. Yüksek enerjili gezegenel bilyalı değirmen şeması [16]

Öğütme süresi değirmen enerjisindeki artış ile azalır. Yaklaşık olarak, proses için gerekli olan süre Spex tipi değirmende sadece birkaç dakika iken, bir atritörde birkaç saat ve ticari bir değirmende ise günler boyunca olabilmektedir [16].



Şekil 2.10.Atritör tipi (dikey) bilyalı değirmen [16]

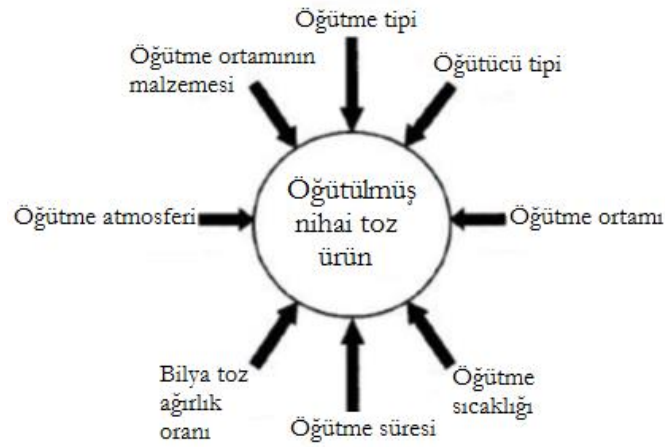


Şekil 2.11.Atritör Değirmenin Şematik görüntüsü [21]

2.4. Öğütme Prosesi Değişkenleri

Mekanik öğütme işlemi, homojen malzemenin üretiminde çok önemli bir rol oynayan çeşitli faktörler tarafından etkilenmektedir. Nihai ürünlerdeki öğütülmüş tozun nihai boyut dağılımı, amorflaşma derecesi ve son haldeki sitokimyası gibi özellikleri öğütme şartlarının takibi ve kontrolündeki başarıya bağlıdır ve böylelikle daha iyi bitmiş ürün elde edilebilir [15,16].

Öğütme işlemini kontrol eden faktörler şematik olarak Şekil 2.12’de verilmiştir [15].



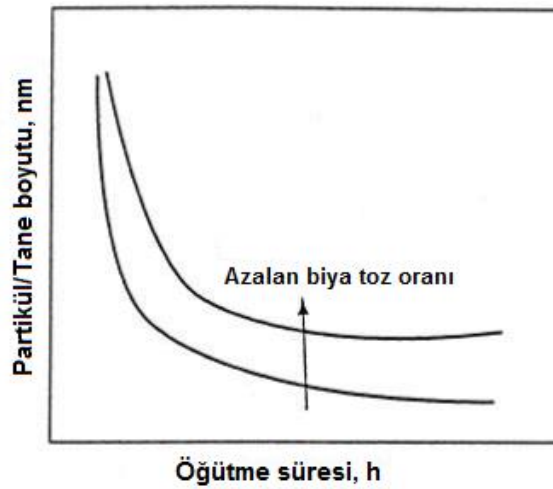
Şekil 2.12. Öğütme işlemini etkileyen temel faktörlerin şematik gösterimi [15]

Öğütme ortamı için (öğütme kazanı, havan) kullanılacak malzeme öğütücü ortamın havanın iç duvarlarına çarpması sonucu havan duvarlarından çok küçük oranlarda kırılma ve toz içerisine dispersiyonu ile sonuçlanacağından önem arz etmektedir. Bu gibi durumlar tozu kontamine edebilir veya kimyasını değiştirebilir. Öğütme kabının malzemesi tozunkinden farklı ise, toz öğütme kabındaki malzeme ile kontamine edilebilmektedir. Öğütme prosesinden bağımsız olarak, belirli bir sistem için en uygun öğütme kabı ve öğütücü bilya malzemesi seçilmelidir. Genellikle, öğütme sırasında kontaminasyonu azaltmak için öğütülecek tozla aynı öğütme kabı malzemesi kullanılmaktadır. Buna ilaveten, öğütücü ortamın yoğunluğu bilyaların toz üzerinde yeterli darbe kuvvetini meydana getirebileceği şekilde yüksek olmalıdır.

Bir diğer önemli konu bilya-toz oranıdır (BTO). BTO değeri farklı araştırmacılar tarafından belirlendiği gibi 1:1 gibi düşük ve 220:1 gibi yüksek olabilmektedir. Genellikle, Spex değirmenlerdeki gibi küçük kapasiteli toz öğütme sırasında 10:1 oranı en yaygın olarak kullanılır. Bu oranın öğütülen toz içerisinde belirli bir fazın elde edilmesi için gereken süre üzerinde önemli bir etkisi vardır. Daha yüksek BTO değeri ile daha az zaman gerekmektedir.

Değirmen atmosferi de mekanik alaşımlama prosesi için önemli bir değişkendir. Değirmen atmosferinin en büyük etkisi toz kirliliğidir.

Tozlar vakumlu kaplarda ya da Helyum ve argon gibi soy gaz ile doldurulmuş kaplar içinde öğütülür. Ancak, yüksek saflıkta argon tozun oksitlenmesini ve kirlenmesini önlemek için en yaygın kullanılan gazdır. Kabın içindeki havanın varlığı eğer tozlar reaktif ise, toz içerisinde oksit ve nitrürlerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle, tozların havana yüklenmesi ve boşaltılması atmosfer kontrollü glove box içerisinde gerçekleştirilmelidir. Öğütme süresi en önemli parametredir. Birçok öğütme prosesinde içyapının (toz boyutu, kristal boyutu, lamelar boşluk vs.) küçülme oranı öğütme süresi ile yaklaşık olarak logaritmik bir ilişkiye sahiptir (Şekil 2.13). Birkaç dakikadan saate kadar, lameller arası boşluk sıklıkla küçülmekte, kristal (veya tane) boyutu nanometre ölçeklerine inmektedir. Ayrıca, öğütme için gereken zaman kullanılan öğütme tipine, öğütme hızına, bilya:toz oranına ve öğütme sıcaklığına bağlıdır. Buna karşın, toz gerekenden daha uzun sürelerde öğütülürse, tozun kirlenmesi ve istenmeyen fazların oluşumu söz konusu olabilmektedir. Bu yüzden, toz gerekenden daha uzun süre öğütülmemelidir [23].



Şekil 2.13. Öğütme süresi ile partikül ve tane boyutunun küçülmesi [23]

Özellikle tozlar sünekse, öğütme sırasında ağır plastik deformasyon sebebiyle toz parçacıklar birbirleriyle soğuk kaynak olur. Fakat toz parçacıklar arasındaki doğru alaşımlama sadece parçacıkların soğuk kaynağı ve kırılma arasında denge kurulduğunda olur. Bir işlem kontrol kimyasalı (İKK), toz parçacıklar arasındaki soğuk kaynağı minimize eder, toz parçacıkların yüzeyinde emilir ve bu şekilde topaklaşmayı önler. Parçacık yüzeyinde emilmiş yüzey aktif kimyasalları katı malzemenin daha düşük yüzey gerilimi ve soğuk kaynak ile toza karışır. İKK'ları katı,

sıvı veya gazlar olabilir. İKK'ları geniş bir alanda pratikte toplam toz şarjının yaklaşık %1,5'i kadar bir seviyede kullanılır. İKK'larının en önemlileri; stearik asit, hekzan, metanol ve etanoldür. Öğütme sırasında toz ve parçaların birbirini etkilemesi ile ayrışan parçalar, çoğunlukla dağıtıcı ve inklüzyonların oluşumu ile birleşir. Eğer toz-İKK ağırlık oranı kritik değerinin altında ise parçacık boyutunu artırma, üzerinde ise partikül boyutunu düşürme eğilimindedir [24].

2.5. Mekanokimyasal Sentez

Mekanokimya katıların mekanokimyasal işleme tabi tutulması ile tetiklenen kimyasal ve fiziko-kimyasal reaksiyonları veya mekanokimyasal ön işlem sonucunda değişen reaksiyon hızlarını incelemektedir [25].

Mekano-kimyasal işleme (MCP) ya da mekano-kimyasal sentez, öğütme sırasında mekanik enerjinin uygulanmasından dolayı kimyasal reaksiyonlar ve faz dönüşümlerinin yer aldığı toz işleme uygulaması için kullanılan bir terimdir. Plastik deformasyonun ve kimyasal işlemlerin neredeyse aynı anda oluşması işlemin en önemli özelliğidir. Bu işlemin ilk uygulaması 1892 yılına dayanır [26]. Düşük sıcaklık sentezi ile devam eden mekanokimyasal sentez ve mekanik aktivasyon son zamanlarda çok popüler hale gelmiştir. Mekanik sentez işlemleri katı fazda bileşikler üretirler. Yüksek enerjili öğütme orijinal malzemede yapısal kusurlara ve deformasyona sebep olur. Böylece, aşırı düzensiz hale gelmiş yapı yeni bir faz oluşturup kararlı hale gelir. Orijinal bileşenler arasındaki atomlar arası etkileşimden dolayı enerji bariyeri oluşturulur ve bu yüzden, oluşan maddelerin elektronik yapılarına ve kimyasal bağ türüne bağlıdır [27].

Mekanokimyasal sentez bilyalı değirmende katı hal yer değiştirme reaksiyonlarının aktivasyonunu kapsamaktadır ve işlem sırasındaki mekanik enerji kimyasal reaksiyonları başlatmak için kullanılmaktadır. Bu proses geçiş metalleri, oksit seramikler (Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , PbO , TiO_2 ve ZrO_2 'in karışımları) ve oksit yarıiletkenler (SnO_2 gibi) çeşitli sayıda malzemelerin nano tozlarını hazırlamak için kullanılabilir [5]. Bu yolla üretilmiş malzemeler, hidrojen depolanan malzemelerde, gaz absorberlerinde, aşılmalarda ve katalizörler gibi alanlara daima

uygulanmakta ve bu tekniğin mekanik alaşımlama ve öğütme alanında büyük etkisi olmuştur. Ayrıca, mekano-kimyasal sentez tekniği, $ZrTiO_4$, Al_2TiO_5 ve $ZrSiO_4$ gibi çeşitli nanokristal oksitlerin sentezinde kullanılmaktadır. Bu metotla elde edilen parçacık boyutu birkaç nanometre civarındadır ve sol-jel metoduyla elde edilen parçacık boyutuna yakındır. Örneğin, literatürde yapılmış olan bir çalışmada $ZrTiO_4$ 'ün parçacık boyutu yumuşak mekanik kimyasal analizle 12 nm boyutta elde edilirken, sol-jel metoduyla parçacıkların boyutunun 14 nm olduğu saptanmıştır [26]. İntermetalik ve alaşım bileşiklerin üretiminde de yakın zamanda yeni bir mekanokimyasal proses tekniği geliştirilmiştir. Bu yöntem çeşitli yeni alaşımlar ve nanokristal toz elde edilmesi için tasarlanmıştır. Aynı zamanda, ferrit esaslı manyetik malzemeler sentezinde de kullanılabilir. Yöntemin esas avantajı sıcaklık etkisinden ziyade mekanik enerji ile katı hal reaksiyonlarının aktivasyonundan kaynaklanmaktadır [28].

İncelenen birçok mekanosentez reaksiyonları aşağıdaki tipte yer değiştirme reaksiyonlarıdır (Reaksiyon 2.1).



Denklem 2.1'de MO (metal oksit) daha reaktif bir metal redükleyici, R tarafından saf metale, M redüklenmektedir. Metal klorür ve sülfürler de bu yolla saf metal hallerine indirgenebilmektedir. Bu tür reaksiyonlar geniş oranda negatif serbest enerji değişimi ile karakterize edilebilirler ve termodinamik açıdan oda sıcaklığında gerçekleşmeleri mümkündür. Katı-hal reaksiyonları reaktanların arayüzeyinde ürüne yönelik faz oluşumlarını kapsamaktadır. Oluşan fazın sonrasında büyümesi reaktan fazdan ürün fazına doğru, daha fazla difüzyonu engelleyen bariyer tabakası oluşturan atomların difüzyonu ile meydana gelmektedir. Bu yüzden, bu reaksiyonların belirli bir hızda ilerleyebilmeleri için artan sıcaklıklar gereklidir. MA, azalan partikül boyutu, artan kusur yoğunluğu ve yeni, temiz yüzeylerin oluşumundan (kırılmanın sonucunda) dolayı reaksiyon kinetiğinin arttırılmasına vesile olmaktadır. Mekanokimyasal reaksiyonlar hem laboratuvar hem de ticari ölçekte saf metal, alaşım ve bileşiklerin oda sıcaklığında üretilmesinde kullanılabilir [29].

Öğütme şartlarına bağlı olarak tümüyle iki farklı reaksiyon kinetiği mümkündür;

1. Reaksiyon her bir çarpışma sırasında, kademeli dönüşümle sonuçlanan, çok küçük hacimlerde sürebilir. Veya,
2. Eğer reaksiyon entalpisi yeteri kadar yüksekse, kendiliğinden yayımlı tutuşma reaksiyonu başlayabilir.

İkinci tip reaksiyonlarda, yanma reaksiyonunun başlaması için kritik bir öğütme süresi gereklidir. Bu tip durumlarda, havan sıcaklığı ölçülecek olursa belirli bir süreye kadar sıcaklığın yavaşça arttığı, belirli bir andan sonra sıcaklığın hızla arttığı, ki yanmanın başladığını gösterir, sonrasında ise yavaşça düştüğü görülmektedir. Öğütme sırasında yanma meydana gelene kadar sadece partikül küçülmesi olmaktadır. Redüksiyon reaksiyonu sadece yanma reaksiyonundan sonra meydana gelmektedir. Yapılan bir çalışmada, PbO ve TiO₂ arasında yanma reaksiyonunun başladığı 28 dk 21 s'ye kadar herhangi bir reaksiyon meydana gelmediği ve PbTiO₃ oluşumuna neden olan reaksiyonun 28 dk 23 s'de tamamlandığı gözlenmiştir.

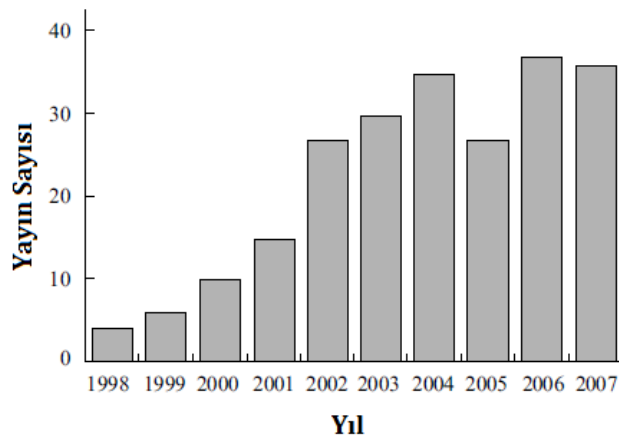
Reaktan toz partikülleri arasında sıkı bir temas olması tutuşma reaksiyonu için temel gerekliliktir. Bu gereklilik sünek-gevrek sistemlerin öğütülmesi sırasında kolaylıkla karşılanmaktadır. Bu tip karışımlarda, mikroyapı gevrek oksit partiküllerinin disperse olduğu sünek matristen oluşmaktadır ve bu yüzden, gereken temas bu iki tip partikül arasında oluşmaktadır. Diğer yandan, hem oksit hem de redükleyici gevrek olursa, reaktan partiküllerin aglomerasyonu gerçekleşmez ve yanma başlamaz. Bu durum muhtemelen CuO-Cr arasında yanma reaksiyonunun elde edilemesinin ve hatta CuO-Si arasındaki kademeli reaksiyonun aşırı derecede yavaş olmasının nedenidir. Bu da redüksiyon sırasında daha hızlı ilerleme sağlanması için yakın kontakın gerekliliğini ortaya koymaktadır [16].

2.5.1. Oksitlerin mekanokimyasal sentezi

Mekanokimyasal işlemler genellikle fiziko-kimyasal reaksiyonları hızlandırmak için gerçekleştirilmektedir. Gutman mekanokimyasal proses yardımıyla metallerin korozyonunu azaltmak gibi ters mantıkta bir problem ortaya atmış, Butyagin ise

refrakter bileşenlerin patlayıcı sentezinden polimerlerin parçalanmasına kadar çeşitli problemleri analiz etmiş ve birtakım tezlerde bulunmuştur. Diğer emisyon olayları arasında, D taşıyan kristallerin kırılması üzerine nötron emisyonundan bahsedilmiş ve burada mekanokimya kalitatif gözlemlerin 100 yıllık bir periyoda uzandığı, buna karşın elde edilen sonuçların karşılaştırılması için uygun olan bir cihazla karakterizasyon için hiçbir test sisteminin tasarlanmadığına işaret edilmiştir. Yayınlanmış bir monografi yumuşak mekanokimyasal sentez olarak isimlendirilen, azaltılmış sertliğe sahip tuz ve hidratların veya hidroksitlerin yoğun olarak mekanik karıştırılmasıyla öncül kompleks oksitlerin hazırlanmasını kapsayan bir çalışma ile ilgilidir. Hazırlanan amorf veya zayıf olarak kristallenmiş çeşitli bileşenlerdeki ve kompleks reaktanlar uçucu bileşiklerin giderilmesi ve kurutma sonrasında hafif bir şekilde tavlama şartlarında istenen nanokristalli oksitlere dönüşüme uğramaktadır. McCormick'in kısa incelemesi genel olarak mekanik işlem sırasında amorflaşmayla ilgilenmektedir.

Buna karşın, hazırlama metodu, kütle transfer mekanizması, morfolojisi, uygulama ve araştırma alanları benzerlik gösteren kompleks oksit ve kompozit malzemelerin (sermetler) mekanokimyasal sentezi yukarıda bahsi geçen inceleme ve monograflarda neredeyse hiç yer almamaktadır. Bununla birlikte, bu malzemelerin mekano-kimyasal sentezi ile ilgili yapılan yayın sayısında son zamanlarda hızlı bir artış görülmektedir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Oksitlerin mekanokimyası üzerine yapılmış yayınların 1998 yılından beri baz alınmış yıllık sayısı (2007'nin ilk altı ayına ait rakamlar 2 ile çarpılmıştır) [25]

Nano malzemelerin dizaynıyla yakından alakalı olarak, bu alanda yapılan araştırmalarda net bir şekilde ilerleme eğilimi bulunmaktadır. 1998 yılında (kompleks oksitlerin ultra hızlı mekanokimyasal sentezi ile ilgili geliştirilen ilk teori bu yıldadır) sadece 40 tane ikili ve üçlü oksit karışımlarında mekanokimyasal dönüşümler gözlemlenmiştir. Bunlar arasında, çalışmaların sadece %50' si tek fazlı ve tek fazlıya yakın örnekler vermiştir. Ba-Cu-O, La-Mo-O, Zn-Mo-O ve V-Mo-O gibi sistemlerde yeni faz oluşumu incelenmiştir. Bu çalışmalar kristallenen çekirdeğe doğru bileşenlerin difüzyonunu kapsayan geleneksel sentezleme mekanizması ile mekanokimyasal sentez arasındaki temel farkın direk olarak anlaşılması açısından oksitlerin mekanokimyası için çok önemlidir.

Kompleks oksitler temel olarak, çeşitli seramik malzemelerin, katalizörlerin, dolgu malzemelerinin yanı sıra elektrot ve diğer malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Nano kristal veya nano yapılı oksit malzemelerin geliştirilmesinde çevre dostu mekanokimyasal sentez yöntemi malzeme biliminin gelişimindeki modern eğilimler ile son derece uyumludur [25].

BÖLÜM3. FOTOKATALİZ VE FOTOKATALİZÖRLER

3.1. Giriş

Fotokataliz terimi bir katalizörün varlığından dolayı foto-reaksiyonun hızlandırılmasını ifade etmektedir [30].

Fotokataliz, genel anlamıyla ışık ışını altında kataliz işlemi olarak tanımlanırken, fotokatalizör ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. İdeal bir fotokatalizör;

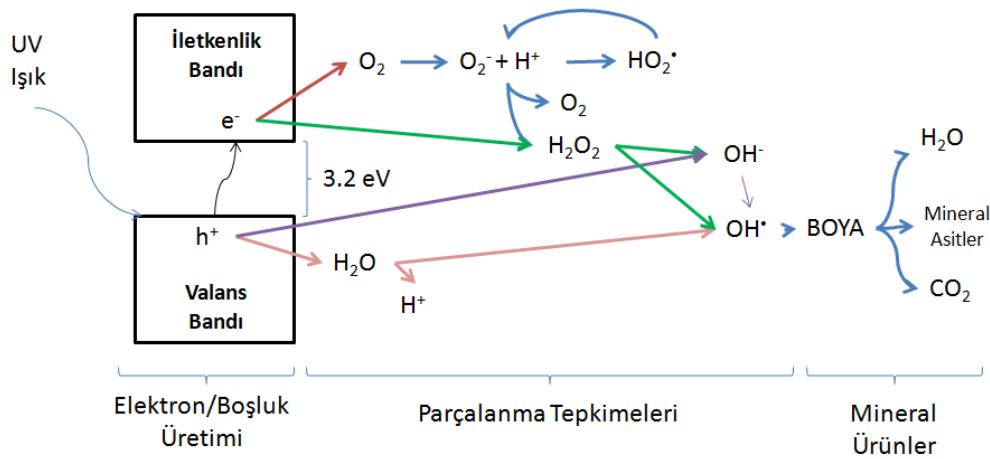
- a) Kimyasallardan, dış etkilere etkilenmemeli,
- b) Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (ekonomik anlamda önemli),
- c) Ucuz olmalı,
- d) Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli,
- e) Toksik olmamalı,
- f) Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- g) Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalıdır [31-32].

3.2. Fotokatalitik Süreç ve Mekanizmaları

İleri oksidasyon proseslerinden biri olan fotokatalitik oksidasyon prosesi; doğal güneş ışığından ya da bir UV lambasından sağlanan UV ışınları ile oksijen ve fotokatalizörden oluşan sistemin kimyasal reaksiyon sonucunda organik/inorganiklerin parçalanıp yok edilmesi işlemidir [33].

Fotokataliz işlemi kısaca morötesi dalga boyuna sahip bir ışıkla etkileşim gerçekleştiğinde valans bandındaki bir elektronun iletkenlik bandına geçmesi ve bir elektron-boşluk çifti oluşturmasıyla alakalıdır. Suda gerçekleşen işlemde elektron-boşluk çiftleri hidroksil ($\bullet\text{OH}$) radikali gibi aktif radikaller oluşturularak bozunma tepkimelerine yol açar. Bu tepkimeleri en verimli kılabilmek, ışıkla etkileşimden ötürü, yarıiletkenin yüzey alanına bağlıdır ve bu anlamda en verimli yapı, yarıiletkenin toz halinde kullanılmasıdır [34].

Proses için kullanılan katalizör görevini görmek üzere genellikle bir yarıiletken tercih edilmektedir. Bu yarıiletken mor ve ötesi ışınım ile etkileşime girerek elektron-boşluk çifti üretmekte ve bunlar sayesinde bir dizi indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri sonucu CO_2 , H_2O ve bir takım inorganik bileşenler (NO_3^- , diğer oksitler, 7A grubu iyonları veya fosfatlı bileşikler gibi) oluşturur [35]. Ne kadar çok elektron-boşluk çifti oluşursa, hidroksil radikali oluşumu artar ve buna bağlı olarak bozunma hızının da artması beklenmektedir. Bu düşünceyle yola çıkıldığında pek çok araştırmacı, oldukça aktif olan titanyum dioksitin tane boyutunu, kristal yapısını (anataz, rutil, brokit) kontrol etmeye çalışmıştır [36]. Fotokatalitik proses sırasında parçalanma mekanizması Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Fotokatalitik mekanizma [37]

3.2.1. Heterojen fotokataliz

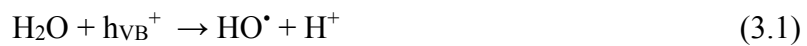
Fotokatalizörlerle ilgili çalışmalar boyalarda renk açılması ve beyazlatmadan sorumlu “titanyum beyazı” TiO_2 pigmentinin incelenmesiyle 1930’ların ilk yarısında başlamıştır. İlk fotokatalizör tanımı ışığın yol açtığı her reaksiyonu fotokatalitik reaksiyon olarak adlandıran Plotnikow tarafından verilmiştir. Fotokatalizörlere ilgi ilk olarak, 1972’de Honda ve Fujishima’nın TiO_2 kullanımı ile suyun hidrojen ve oksijene fotokatalik olarak ayrışmasını keşfetmeleriyle başlamıştır. Bu olağanüstü keşif heterojen fotokatalizörlerle ilgilenen tüm araştırmacılar için önemli bir çıkış noktası olmuştur.

Yarı-iletken fotokatalizör kullanarak çevreye zararlı poliklorobifenillerin parçalanması ilk defa 1976’da tartışılmıştır. 1980’lerin başında, Ollis ve diğerleri tarafından, TiO_2 ve mor ötesi (UV) ışık kullanılarak kirleticilerin oksitleyici fotomineralizasyonu gözlemlenmiş ve çalışmalarında triklorüretilen, diklorürmetan, kloroform ve karbon tetraklorürün TiO_2 kullanımıyla mineralizasyonları incelenmiştir. Çeşitli araştırmacılar ışığa maruz bırakılmış yarı iletken partikülün organik ve inorganik altlıklarda geniş bir aralıkta ilgi çekici ve yararlı redükleyici reaksiyonları hızlandırabildiğini bulmuşlardır. Özellikle, bu gibi partiküllerin çevreyi kirleten çeşitli organik ve inorganik bileşikleri tamamen parçalayabileceği keşfedilmiştir. Bu nedenle, heterojen fotokatalizörlerin çevreci uygulamaları üzerine artan şekilde araştırmalar başlatılmıştır.

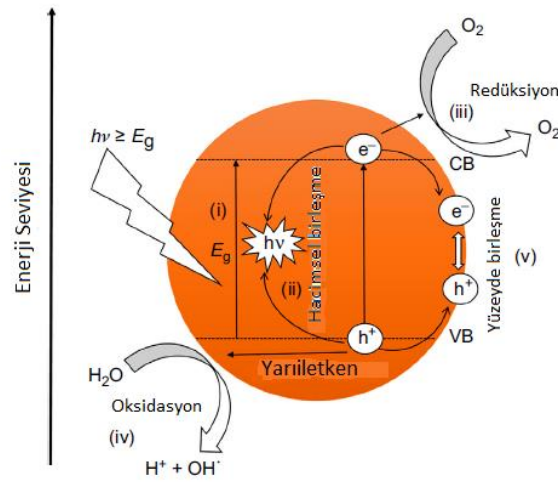
Serpone ve diğerleri ışık altında aktive olan fotokatalizörler sınıfına ait aydınlatılmış yarı iletkenleri kapsayan birçok reaksiyonlardan ciddi şekilde bahsetmiştir. Bu yüzden, maddenin fotokimyasal dönüşümü fotokatalizörün başlangıç foton absorblamasından dolaydır. Fotokatalizin genel tanımı reaksiyonları gerçekleştirmek için ışık ve fotokatalizörün gerekli olduğunu göstermektedir. Fotokataliz çalışmaları UV absorlayıcı malzemelerden görünür ışığı absorblayıcı malzemelere doğru kaymıştır. İlk olarak, Gratzel boya duyarlayıcısının uygulanmasıyla görünür ışık kullanan foto-voltaik sistem geliştirmiştir. Günümüzde TiO_2 ’nin $PtCl_6^{2-}$, azot ve karbon gibi çeşitli malzemelerle modifiye edilmesiyle görünür ışığa duyarlılaştırma elde edilmiştir.

Geçmiş on yıl süresince, TiO₂ fotokatalizörünün hem iç hem dış ortamda pratik uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Mükemmel fizikokimyasal özellikleriyle TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi çevre ve diğer uygulamalar için yeni teknolojilerin geliştirilmesine ön ayak olmuştur. Son yıllarda, daha dar band aralığına sahip nano malzemelerin (ZnO, NiO, Fe₂O₃, ve MnO₂ gibi) görünür bölgede enerji birikimi için kullanılabilmesi bulunmuştur [38].

Bir heterojen fotokatalizör radyasyon yolu ile kimyasal olarak aktive edilebilir bir yarı iletken maddedir. Foto yarı iletken malzemelerin elektronik yapılarının şematik olarak gösterimi için genellikle bir bant modeli kullanılmaktadır. İyi hazırlanmış birçok çalışma bu bakımdan fotokatalizin temellerini ifade etmektedir [39-41]. Bir foto yarı iletken yasak bant enerjisine (E_g) eşdeğer veya daha büyük olan bir ışığa maruz kalması durumunda elektron dolu valans bandından (VB) çıkan bir elektron (e⁻) valans bandında pozitif değerinde bir boşluk (h⁺) bırakarak boş iletim bandına (CB) geçmektedir. Bu ışıkla oluşturulmuş elektron ve pozitif boşluklar fotokatalizörün yüzeyi üzerinde tutunmaları gerekmeksizin farklı bileşiklerin sırasıyla redüksiyon ve oksidasyonunu sağlamaktadır (Şekil 3.2) [37]. İletim bandındaki elektronlar (e_{CB}⁻) redükleyici iken, valans bandındaki boşluklar (h_{VB}⁺) güçlü oksitleyicilerdir. Elektron yapılarından dolayı, yarıiletken fotokatalizörler kimyasal redoks reaksiyonlarında aracı olarak davranabilmektedir. İlk adım foton tarafından yük taşıyıcıların oluşturulmasıdır. Uygun elektron ve boşluk tutucularının yokluğunda uyarılmış elektron ve boşluklar ısı olarak enerjiyi yayarak, çok hızlı bir şekilde tekrar birleşebilmektedir. Fotokatalitik aktivite yük taşıyıcıların yüzey transferi ve elektron-boşluk yeniden birleşmesi arasındaki dengeye kuvvetli şekilde bağlıdır [42]. Işıklı oluşturulmuş elektron veya boşlukları yakalamak için uygun tutucu veya yüzey kusurları varsa, yeniden birleşme kısıtlanmakta ve devam eden reaksiyon süresince ürünlerin mineralizasyonunu sağlayacak daha fazla fotokatalitik reaksiyon meydana gelebilmektedir. Pozitif boşlukların kuvvetli oksitleyici gücü sıvı veya gaz fazında organik moleküllerin oksitlenmesinde yüksek oranda reaktif bir madde olan hidroksil radikali (HO) üretmek üzere, normalde sistemde mevcut olan, bir elektron oksitleme adımını aktif hale getirebilir (Reaksiyon 3.1) [39][43].



Üstelik, hava mevcut ise, oksijen bir elektron alıcısı olarak hareket edebilir ve bir süperoksit iyonu, ki bu da güçlü bir oksidandır, oluşturmak üzere iletim bandındaki fotoelektronlar tarafından redüklenebilmektedir. Yasak band aralığının genişliği kimyasal bağ kuvvetinin bir ölçüsüdür [44]. Aydınlatma altında kararlı olan yarıiletken, tipik olarak metal oksitler, genellikle 3 eV veya daha düşük seviyelerde (vs. NHE) bulunan değerlik bandının üstünde oluşur. Güneş enerjisi açısından bakıldığında, görünür ışık altında (> 400 nm) redoks reaksiyonlarının olmasını sağlayan fotokatalizörlerin gelişimi gereklidir [45].



Şekil 3.2. Yarı iletken partikül ve fotokataliz mekanizması [53].

Çoğu araştırma ve ticari uygulamalarda sıvı faz içerisinde mekanik karıştırma ile dağıtılmış veya reaktör duvarı gibi bir yüzeye sabitlenmiş ya da katalitik yatak oluşturan partiküller üzerine dayanmış heterojen fotokatalizörler kullanılmaktadır. Sıvı çamur sistemlerin kullanımı filtrasyon veya santrifüjleme gibi sistemin karmaşıklığını artıran veya ekonomik olarak uygunluğunu azaltan daha ileri ayrıştırma kademeleri gerektirmektedir. Bununla birlikte, genellikle artan aktif katalitik yüzey/reaksiyon hacmi oranı ve daha az kütle transferi sınırlandırmasından dolayı süspansiyonlarla çalışmak daha kolaydır ve hareketsizleştirilmiş katalizörlere göre daha yüksek verim sağlamaktadır [30].

Ayrıca, fotokatalizör sulu çamur kolayca çeşitli kimyasal yollar ile hazırlanmaktadır [46]. Aksine, hareketsiz kataliz sentezi alümina peletleri, moleküler elek, ya da cam

ya da seramik fiber gibi inert taşıyıcı malzemeler gerektirdiğinden dolayı daha zordur [47].

Heterojen sistemlerdeki foto katalitik aktivite karakterizasyonu için fotonik verim ve kuantum kazancı olarak iki parametre önerilmiştir. Fotonik verimliliği genel olarak, farklı fotokatalizörlerin fotoaktifliğini karşılaştırmak için kullanılmaktadır. Bu verim, deneysel fotokatalitik reaksiyon hızının ($\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$) aktinometri ile ölçülen gelen ışık değerine ($\text{Einstein L}^{-1}\text{s}^{-1}$) oranı şeklinde analitik verilerden çıkarılabilmektedir. İkinci göstergenin, kuantum verimi (Q_y), birtakım farklı tanımları öne sürülmüştür.

Bununla birlikte, tüm tanımlar fotokatalizör tarafından absorblanmış fotonların sayısı başına foto dönüştürülmüş veya foto üretilmiş moleküllerin sayısını içeren bir orana dayanmaktadır (Eşitlik 3.2):

$$Q_y = \frac{\text{Reaksiyona giren veya üretilmiş } n^0 \text{ molekül (mol)}}{\text{Absorlanmış } n^0 \text{ foton (Einstein)}} \quad (3.2)$$

Kuantum verimi hesabı ışık saçılması ve foton absorpsiyon oranları ve kimyasalların net tüketim/üretimini dikkate alan makroskopik ışınlama dengesi ile tahmin edilebilir [30].

Fotokatalitik bir sistemde ışıkla uyarılmış moleküler taşınım veya reaksiyon katalizörün yüzeyinde meydana gelmektedir. Fotokatalik reaksiyonun temel mekanizması elektron-boşluk oluşumu ve hedefine dayanmaktadır. Muhtemelen oluşan boşluk boya molekülü ile reaksiyona girerek boyadan bir elektron koparmakta ve parçalanma prosesi başlamaktadır [48].

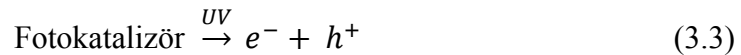
Fotokataliz uygulamalarında kullanılabilen birçok etkin fonksiyonel malzemeler çevresel problemlerin gideriminde büyük bir potansiyele sahip olan nano yapıları yarıiletkenlerdir. Günümüze kadar, TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , ZnS ve Fe_2O_3 [49] gibi birçok yarıiletken fotokatalizör olarak çalışılmıştır. Bu yarıiletken fotokatalizörlerin büyük bir kısmı mor ötesi (UV) bölgede, 3.2 eV'a eşdeğer veya daha büyük ($\lambda = 387 \text{ nm}$), bant aralığına sahiptir. Bu yüzden, bu tip yarıiletkenler UV radyasyonu ile

ışınlanarak fotokatalitik prosesi başlatmaktadır. Metal oksit nanoyapıların fotokatalitik aktivasyonunda yüzey alanı ve yüzey kusurları önemli bir rol oynamaktadır. Nano kablo ve nano çubuk gibi bir boyutlu nanoyapılar nanopartiküllere göre daha fazla yüzey alanı/hacim oranına sahip olduğundan, fotokatalizör uygulamaları için ideal adaylardır [48].

Heterojen fotokatalitik oksidasyon, sudaki organik kirliliklerin giderimi için ümit verici yeni alternatif bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu tepkimenin gerçekleşmesi için üç bileşene gerek vardır:

- a. uygun dalga boyunda foton yayan ışın,
- b. katalizör yüzeyi (genellikle yarı iletken madde) ve
- c. güçlü bir oksitleyici ajan (genellikle oksijen)

Heterojen fotokatalitik proses fotonun enerjisi fotokatalizörün band aralık enerjisine eşit ya da daha büyük olduğu zaman başlayıp moleküler uyarılma ile sonuçlanmaktadır. Bu olay sonucunda, katalizörün yüksek enerjili iletkenlik bandında hareketli elektronların ve düşük enerjili değerlik bandında pozitif boşlukların üretildiği gözlenmektedir (Reaksiyon 3.3) [31].



Fotokatalitik tepkime; bir seri kimyasal tepkimeden oluşmakta ve başlangıç adımı elektron-boşluk çiftinin oluşumu olarak verilmektedir [50]. Ancak elektron ve elektron-boşluk yeniden birleşimi gerçekleşirse proste verim azalmakta ve fotondan sağlanan enerji boşuna harcanmaktadır. Bu nedenle elektron-boşluk yeniden birleşmesi fotokatalitik prosesin verimini sınırlayan en önemli faktörlerden birisi olarak bilinmektedir [51].

Heterojen fotokatalitik oksidasyonla organik kirleticilerin parçalanması aşağıdaki eşitlikle gösterilmektedir (Reaksiyon 3.4):

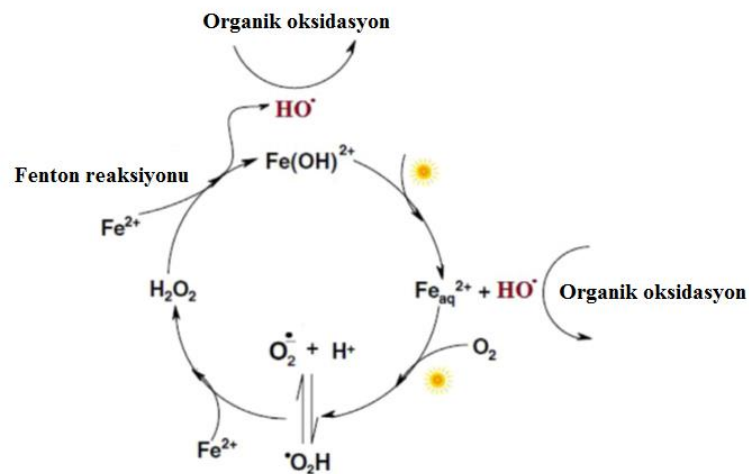


Bu proseste, organik kirleticiler, yarı iletken maddelerde UV ışını etkisiyle oluşturulan hidroksil radikali ile CO_2 , H_2O ve mineral asitler gibi toksik olmayan ürünlere dönüştürülmektedir [52].

Yarı-iletken fotokatalizörlerin özellikle organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması için çevre sorunlarının çözümü ve güneş enerjisi dönüşümünde önemli rol oynaması beklenmektedir. Son zamanlarda, ZnWO_4 su arıştırma ve organik kirleticilerin mineralizasyonu için kullanılmaktadır. Şimdiye kadar, nano partikül, nano çubuk, gözenekli ZnWO_4 filmler şeklinde farklı morfolojileri olan ZnWO_4 hazırlanmıştır. Farklı ZnWO_4 morfolojilerindeki katalitik etkinlik farkının kristalinite ve yüzey alanından kaynaklandığı görüşü bulunmaktadır. Nitekim, ZnWO_4 'in fotokatalitik etkinliğinin kristal büyüme yönü, OH^- kusurları, florür vb. iyon katkılama [54-55] ve gözenekli bir yapıdan etkilendiği belirtilmiştir [56-57].

3.2.2. Homojen fotokataliz

Gerek prototip gerek ticari ölçekte en yaygın kullanılan homojen güneş esaslı fotokatalizör sistemler foto-Fenton ve ışıkla duyarlanmış tekil oksijenle oksidasyondur. Güneş enerjili katalitik döngü içerisinde ana Foto-Fenton reaksiyonları Şekil 3.3'te basitleştirilmiş şemada gösterilmiştir [58].

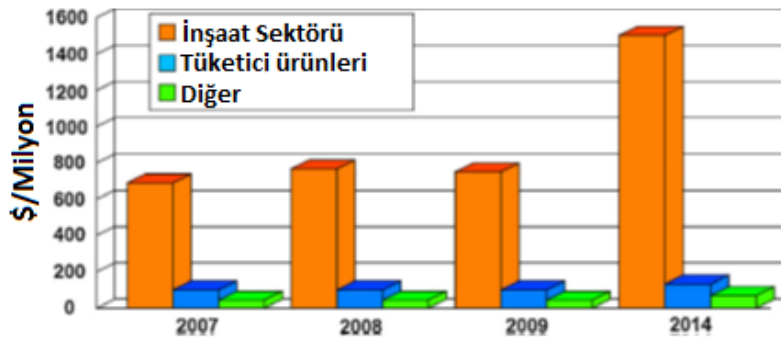


Şekil 3.3. Güneş enerjili katalitik döngü içerisinde ana Foto-Fenton reaksiyonlarının şematik gösterimi [58]

3.2.3. Solar fotokataliz

Yenilebilir olmayan enerji kaynakları tükenmekte olduğundan [59] güneş, rüzgar, jeotermal enerji gibi alternatif kaynaklar, yakın gelecekte artarak önemli bir rol edinecektir. Bu durum, özellikle doğal güneş ışığı destekli reaksiyonlar tarafından kimyasal enerjiye dönüştürülebilen güneş enerjisi için geçerlidir. Güneş ışığı ile gerçekleşen reaksiyonlar arasında, fotokataliz en çok çalışılmakta ve farklı düzeylerde ve hassas kimyasal üretimi, mimarlık ve inşaat, su ve hava temizleme, hijyen ve sanitasyon, çevre koruma ve otomotiv endüstrisi gibi farklı sektörlerde uygulanmaktadır [30].

Fotokatalitik ürünler ilk olarak 1990'ların ortalarında Japonya'da ve daha sonra Amerika ve Avrupa'da piyasaya sürüldü. 2009 itibariyle, güneş esaslı fotokatalitik ürünlerin küresel hacmi 848.000.000 dolar olmuştur ve 2014 yılında iki katına ulaşarak, yaklaşık 1.700.000.000 dolara çıkması beklenmektedir (Şekil 3.4) [60].



Şekil 3.4 Fotokatalizör ürünlerin 2007-2014 arasındaki global pazarı (Milyon dolar)[60]

Ciamician, “Modern Fotokimyanında babası” olarak adlandırılır, güneş ışını altında organik bileşiklerin kimyasal davranışlarını çalışmaya başladığında, kimyasal sentez için güneş enerjisinin kullanımı 20. yüzyıl başına kadar keşfedilmemiştir. Güneş ışığı ile fotokimyanın kullanımında ilk kilometre taşlarından biri 1943'te Schenck tarafından α -terpinen'in güneş ışığına maruz bırakılmasıyla teknik ölçekli askaridol (bir antihelmintik ilaç) üretimidir [30].

20. yüzyılın ikinci yarısında, yapay lambaların gelişmesiyle birlikte, fotokimya kapalı mekanlara taşınmıştır [30]. Güneş ışığı üretimine olan ilginin yeniden canlanmasıyla birlikte, konsantre olmayan ve konsantre yeni pilot güneş reaktörleri tasarlanmış ve inşa edilmiştir [61]. Sulu atıkların güneş ışığı ile toksik arıtımı için 1990'larda çeşitli deneyler gerçekleştirilmiştir. Albuquerque'da (New Mexico, ABD) bulunan ilk deneysel güneş fotokatalitik pilot tesisi, 1989 yılında dizayn edilmiş ve inşa edilmiştir. 21. yüzyılın başından bu yana, uygulamalı araştırmalar endüstri öncesi hassas kimyasal üretimi için doğal güneş ışığı kullanımına odaklanmıştır [30].

Hidrate demir iyonları ($[\text{Fe}(\text{OH})]^{-2}$) asidik sulu çözeltiler içinde 580 nm'den daha kısa olan dalga boyunda güneş ışığı radyasyonunun varlığında demir iyonuna foto-indirgenir, bu da hidroksil radikallerinde ($\text{HO}\cdot$) artışa sebebiyet vermektedir. Demir iyonları, hidroksil ve hidroperoksil radikalleri gibi ilave reaktif radikaller üreten hidrojen peroksit ya da moleküler oksijen ile demire yeniden oksitlenir [30, 62]. Bu radikaller organik bileşikler karbon dioksit ve suya dönüştürerek hızla oksitlerler [30].

Hidrojen peroksit ve demir iyonlarının başlangıç konsantrasyonu güneş ışığı ile oksidasyon işleminin toplam etkinliğini kritik şekilde etkilemektedir. Oksidasyon hızı genellikle, demir iyonları ve hidrojen peroksit konsantrasyonları ile artmaktadır, zamanla en yüksek konsantrasyonlarda bu artışın zararlı olduğu gözlemlenmiş olsa bile [63]. Aslında, demir iyonları ya da hidrojen peroksit, güneş esaslı fotokimyasal oksidasyon işleminin engellenmesine yol açabilmektedir, çünkü bu tür maddeler aşağıdaki reaksiyonlara göre hidroksil radikallerini tüketici olarak organik bileşikler ile rekabet edebilmektedir (Reaksiyon 3.5-3.6) [64, 65].



Fotosensitizasyon, radyasyon absorblayabilme ve moleküler oksijen (foto-duyarlanmış oksidasyon) gibi farklı şekilde reaksiyona giren moleküle absorlanmış enerjiyi aktarma yeteneğine sahip olan suda çözülebilir bir maddenin (duyarlayıcı veya foto-duyarlayıcı) olduğu kimyasal bir süreçtir. Bu durumda, temel durumda bir bir oksijen molekülü ($^3\text{O}_2$) daha yüksek enerjili hale uyarılmakta ve bir tür enerjilenmiş oksijen,

singlet oksijen (1O_2) oluşmaktadır. Bu kararsız aktif türler temel üçlü halden çok daha reaktiftir ve çeşitli organik bileşiklerin hassas kimyasallara seçici foto oksidasyonundan sorumludur [30][66]. Sensitizör genellikle harcanmadığından, ya da en fazla fotokimyasal proses süresince kısmen bozularak, reaksiyon tamamlandıktan sonra orijinal durumuna geri döndüğünden, fotosensitizasyon bir fotokatalitik reaksiyonu olarak sınıflandırılabilir. Metilen mavisi (absorbsiyon dalga boyu en fazla, $\lambda_{max} = 665$ nm) ve Rose Bengal ($\lambda_{max} = 550$ nm) singlet oksijenin üretimi için kullanılan en çok bilinen fotosensitizörlerdir. Radyasyon kaynağı olarak güneş ışığını kullanarak kimyasal ara ürün üretimi ve atıksu arıtma alanlarında organik altlıkların homojen katalitik veya duyarlanmış fotooksidasyonuna ticari ilgi artmaktadır [30].

3.3. Fotokatalitik Verim

Fotokatalitik aktivite verimliliği bir fotonun absorpsiyonundan kaynaklı reaksiyon sayısı olarak tanımlanan kuantum kazancı (Φ) olarak ölçülebilmektedir. Bununla birlikte, heterojen sistemde belirli bir andaki ışık absorpsiyonunun ölçümü ışık saçılmalarından dolayı zor olmaktadır. Bu yüzden, tüm ışığın absorblandığı kabul edilmekte ve verim görünür kuantum kazancı olarak belirtilmektedir. Aktivite sırasında oluşan ölçümlenebilir ürünler varsa, verim ürün kazancı olarak ifade edilebilmektedir. Kuantum kazancı, aşağıdaki gibi Eşitlik 3.7’de tanımlanmaktadır:

$$\Phi = \frac{dN_r/dt}{dN_{hv(inc)}/dt} \propto \frac{K_{CT}}{(K_{CT} + K_R)} \quad (3.7)$$

Φ , sistemde oluşan veya parçalanmış moleküllerin hızı, dN_r/dt (molekül/s) ile belirli dalgaboyunda sistem tarafından absorblanan fotonların oranı, $dN_{hv(inc)}/dt$ (foton/s) arasındaki orandır. Burada, K_{CT} yük transferi ve K_R elektron-boşluk yeniden birleşme hızıdır. İdeal durumda, kuantum kazancı elektron-boşluk yeniden birleşmesi olmaksızın 1’dir ve yük transfer hızı fazla yüzey yükü olmaksızın yüzeye yük taşıyıcılarının difüzyonuna bağlıdır. Bununla birlikte, gerçek durumda, yeniden birleşme meydana gelmektedir ve fotokatalizörün yüzeyindeki elektron (n_s), boşluk (p_s) konsantrasyonu gerçek bir sistemde aynı değildir. Örneğin, foto-oksidasyon süreci süresince TiO_2 üzerindeki elektron ve boşluk konsantrasyonu, kusur kısımlarında hapsolmuş

moleküler oksijene elektron ilerleyişinin görece yavaş olmasından dolayı, $n_s > p_s$ şeklindedir. Ayrıca, tüm gelen fotonun heterojen sistem üzerine etkimesi ve kimyasal dönüşüm başlatması gerekmemektedir.

Bu yüzden, verimlerin kıyaslanmasında rölatif fotonik verim, ζ_r , tanımlamasıyla alternatif bir yol ortaya konulmuştur. Kuantum kazancı sonradan ζ_r ' dan, $\theta = \zeta_r \theta_{\text{fenol}}$ şeklinde belirlenebilmektedir. Burada, θ_{fenol} , standart fotokatalizör olarak $\theta_{\text{fenol}} = 0.14 \text{ ol } st$ olan Degussa P-25 TiO_2 kullanılarak fenolün fotokatalize oksidasyonu için kuantum kazancıdır [67].

BÖLÜM 4. MALZEMELERİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

4.1. Giriş

Daha hızlı ve küçük cihazlara yönelik eğilimle beraber modern teknolojiye malzemelerin dielektrik özellikleri büyük önem arzetmektedir. Kapasitif bileşen esaslı statik ve dinamik rasgele erişimli belleklerin küçültülmesindeki sınırlamalar SiO₂' den daha büyük statik dielektrik sabite, ϵ_0 sahip kapasitör malzemelerin kullanımı ile aşılabilmektedir. Düşük dielektrik sabite sahip malzemeler ayrıca önemlidir, örneğin entegre çiplerdeki yüksek hızlı arabağlantılar. Dielektrik sabitinin uygulanan alana hassasiyeti "tunabilite" olarak adlandırılır ve mikrodalga iletişimdeki dielektrik uygulamaların temelidir. Birçok uygulamada, düşük değerde dielektrik kayıp önemlidir [68].

Dielektrikler ve yalıtkanlar, yüksek elektriksel dirençleri olan malzemeler olarak tarif edilebilmektedir. İyi bir dielektrik, elbette, iyi bir yalıtkan olmayı gerektirir fakat tersi hiçbir şekilde doğru değildir. Dielektrik özellikler, dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörü ve dielektrik gücü gibi çeşitli parametrelerle açıklanabilmektedir [69].

4.2. Dielektrik Özellikler

4.2.1. Dielektrik sabiti

Dielektrik maddelerin elektriksel özellikleri genellikle dielektrik sabiti terimi (ϵ) ile tanımlanmaktadır [70]. Dielektrik sabiti teknik olarak önemli bir katı hal özelliğidir ve ayrıca temel kristal fiziğini anlamaya yardımcı olmaktadır. Refraktif indeks ve absorpsiyon frekansı gibi diğer bilgilerle beraber ele alındığında kristallerde bağ oluşumuna ışık tutmaktadır. Latis dinamiklerinin teorik çalışmalarında dielektrik sabiti giriş parametrelerinden birini oluşturmaktadır.

Frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, dielektrik sabiti ve kaybının ölçümü polarizasyon mekanizması, iletim prosesini, yabancı maddelerin etkisi ve faz geçişini anlamada yardımcı olmaktadır. DC iletkenlik verisi ile kombine edilmiş dielektrik özelliklerden elde edilen AC iletkenliği iletkenliğin doğası ve kusur oluşumu üzerine yararlı bilgiler sağlamaktadır [71].

4.2.2. Kapasitans

Kondansatörün temel özelliği bir elektrik yükünü, Q depolayabilir olmasıdır. Bir kapasitör üzerindeki yük eşitlik 4.1 'de verilmektedir.

$$Q=C.V \quad (4.1)$$

Burada, V, uygulanan gerilimi ve C, kapasitansı göstermektedir. Kapasitans, C, hem geometrik hem de malzeme faktörünü içermektedir. Büyük bir levha kondansatör alanı, A ve d kalınlığı için vakumdaki geometrik kapasitans eşitlik 4.2 ile verilmektedir.

$$C_0 = \left(\frac{A}{d}\right) * \epsilon_0 \quad (4.2)$$

ϵ_0 vakumun geçirgenliğidir (dielektrik sabiti). Geçirgenliği ϵ' (reel kısım) olan bir seramik malzeme kondansatör plakaları arasına takılırsa,

$$C = C_0 * (\epsilon' / \epsilon_0) = C_0 K \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.3 elde edilir. Eşitlik 4.3'te, K, göreceli geçirgenlik veya göreceli dielektrik sabiti olup, kapasitans bu eşitlikle gösterilebilmektedir. Bu değer (K), devre elemanının kapasitansını belirleyen malzeme özelliğidir [69].

4.2.3. Dielektrik kayıp

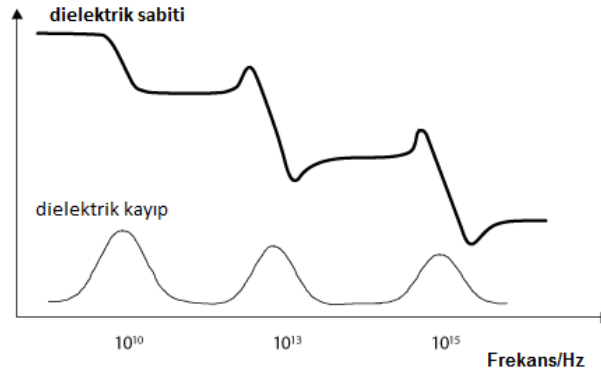
Eşitlik 4.4'te gösterildiği gibi, kayıp faktörü ϵ'' (imajiner kısım), yalıtkan malzeme olarak bir dielektriğin yararlılığı için birinci kriterdir;

$$\epsilon'' = \tan\delta / \epsilon' \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4'te, ϵ' , daha önce tanımlanan dielektrik (reel) sabitiyken, $\tan\delta$ kayıp faktörüdür. Çok küçük fiziksel alanlarda yüksek kapasiteli kondansatör elde edilmesi gereken uygulamalarda, yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler kullanılmalıdır ve kayıp faktörü, $\tan\delta$ değerinin düşük olması aynı derecede önemlidir [69].

Dielektrik kayıplar dielektriklerin teknolojik uygulamaları için sıklıkla sınırlayıcı bir faktördür. Dielektriklerde dahili kayıplar fotonlar ile emrüteler, tane sınırları, malzemedeki serbest taşıyıcılar gibi ikincil özellikler arasındaki uyumsuz etkileşimlerden kaynaklanmaktadır [68]. Etkili bir dielektrik malzeme ısı şeklinde minimum enerji kaybı ile değişen yükleri kaldırabilmektedir. Dielektrik içerisinde enerjii kaybettirecek iki ana kayıp şekli mevcuttur. İletkenlik kaybı durumunda, malzeme boyunca yük akışı enerji kaybına yol açmaktadır. Dielektrik kayıp polarizasyonun yönü değiştirdiği alternatif akım elektromanyetik alanda yük hareketi yoluyla enerjinin kaybıdır.

Dielektrik kayıp özellikle relaksasyon ya da polarizasyon uygulanan alandan geri kaldığından polarizasyon mekanizmasının rezonans frekansı civarında yüksektir, alan ve dielektrik polarizasyon arasında ısı oluşumu ile sonuçlanan etkileşime yol açar. Bu durum Şekil 4.1'de diagram yardımıyla gösterilmektedir (Şekil 4.1'de dielektrik sabitin her bir polarizasyon mekanizması değişen elektrik alanına yetişemez duruma geldiğinde hızla düştüğü görülmektedir). Dielektrik kayıp yüksek dielektrik katsayına sahip olan malzemelerde yüksek olma eğilimindedir. Bu, bu tip malzemelerin pratik uygulamalarda kullanımında dezavantaj arz etmektedir [72].



Şekil 4.1 Polarizasyon frekanslarına bağlı olarak dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp arasındaki ilişki [72]

Dielektrik kaybı gıdaların mikrodalga fırında ısıtılmalarında uygulanmaktadır, kullanılan mikrodalga frekansı sudaki konumsal polarizasyon mekanizmasının relaksasyon frekansına yakındır, bu durum herhangi bir su varlığının ısı olarak açığa çıkacak yüksek oranda enerji absorblaması anlamına gelmektedir. Kullanılan gerçek frekans mikrodalğanın suyun ilk tabakası tarafından tamamının absorblanmamasını sağlamak için suda maksimum dielektrik kaybın meydana geldiği frekanstan biraz uzaktadır. Bu yüzden, mikrodalgalar gıdaları ısıtmaktan daha fazlasını sağlamaktadır [72].

4.2.4. Dielektrik relaksasyon

Malzemelerin dielektrik gevşeme dinamiği iletkenlik, dielektrik geçirgenlik veya elektrik modülüs formalizminde olduğu gibi farklı biçimlerde ifade edilebilmektedir [73]. Çok düşük frekanstaki dielektrik geçirgenlik ve iletkenlik verisi relaksasyon olayının varlığını ön görmeyi zorlaştıran arayüzey ve elektrot polarizasyonu tarafından karmaşık hale getirilmektedir. Diğer yandan, elektrik modülüsü gösteriminde, elektrot ve arayüzey polarizasyonu baskılanmakta ve relaksasyon olayı açık hale gelmektedir. Aslında, farklı formasyonlardan elde edilen karakteristik relaksasyon zamanı ve aktivasyon enerjisi değerleri karşılaştırılabilmekte, bu sayede, relaksasyon davranışından sorumlu olan spesifik bir mekanizmaya atıf olasılığı daha kolay hale gelmektedir. Çeşitli iyonik iletken cam, polimer vb. malzemelerde meydana gelen relaksasyon olayı Debye olmayan tipe uygun olarak ölçülmektedir. Dinamiklerdeki böyle bir sapmanın sebebi bu gibi malzemelerdeki iç yapısal düzensizlikle çok yakından alakalıdır. Gerçekte, düzensiz ağ, Debye tipi relaksasyonlardan

farklılaşmaya aracılık yapan sıçrama olasılıklarının geniş dağılımına yol açan, iyonik köşelerin yaygın olarak dağılımına neden olmaktadır. Uzun menzilli elektrostatik etkileşim ve kısa menzilli kimyasal etkileşimlerden oluşan ortak harekete imkan veren eşleşmiş mobil iyonlar ve yük taşıyıcıları arasında artan etkileşim Debye-dışı relaksasyonların oluşumuna ayrıca katkıda bulunabilmektedir. Debye-dışı relaksasyonun incelenmesi ve kökeninin anlaşılması bu sebeple ümit vermektedir [74].

4.2.5. Dielektrik mukavemet

Elektriksel yalıtkanın temel özelliği özgül dirençtir. Gerçekte bir yalıtkanın dayanabileceği bir kritik elektriksel alan şiddeti vardır. Uygulanan gerilim kritik bir değeri aşarsa yalıtkanında, özellikle kusurlu bölgelerde mevcut elektronlar enerji aralığını atlayarak serbest hale geçer, bunlar da diğer elektronlara çarparak bir elektron seli oluşturabilirler. Sonuç olarak, kritik değer aşılmca aşırı akım sonucu dielektrik malzeme yanma, kavrulma veya ergime şeklinde tahrip olur ve yalıtkanlık işlemi sona erer. Bu kritik değere (elektrik alan) dielektrik mukavemet denir [75].

Dielektrik mukavemet uygulanan elektrik alanın dielektriğin başlangıç bozunumu için ancak yeterli olduğu anda tanımlanmaktadır ve ortam koşullarına, uygulanan gerilim moduna (AC, DC ve atımlı), numune geometrisine, elektrot şekli ve dispozisyonuna, malzeme homojenitesine önemli derecede bağlıdır [69].

4.2.6. Dielektrik polarizasyon

Polarizasyon elektrik yüklü parçacıkların dış alanın davranışı altında düzenlemesiyle oluşmaktadır. Makroskobik olarak, bir dielektrik varlığında bir kondansatörün kapasitansında artış şeklinde kendini göstermektedir. Mikroskobik olarak, indüklenmiş elektrik momenti şeklinde tarif edilmektedir. Bir elektrik alan içinde bir elektrik alandan etkilenen atom veya moleküller tarafından kazanılmış elektrik momenti uygulanan alanla orantılıdır. Orantı sabiti polarize edilebilirlik olarak bilinir (α). Bu, malzemenin alana verebildiği yanıtın ölçüsüdür. Polarizasyon birim hacim başına dielektrik elektrik momenti olarak tanımlanır ve Eşitlik 4.5'teki bağıntıyla verilir:

$$P = N\alpha E \quad (4.5)$$

Burada, N , birim hacim başına partikül (atom, iyon, molekül) sayısı ve E ise uygulanan alandır.

Genelde, elektrik momenti farklı mekanizmalarla tetiklenebilir. Birçok genel durumda, toplam polarize olabilirlik, α aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Eşitlik 4.6):

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_s \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.6'da, α_e , elektronik polarize olabilirliktir ve çekirdek etrafındaki negatif yüklerin küresel dağılımının deformasyonundan kaynaklanmaktadır. Elektronik bulutun deformasyonuna ek olarak, pozitif ve negatif olarak yüklenmiş iyonlar yer değiştirmektedir. Bu durum atomik polarize olabilirlik, α_a oluşmasına yol açmaktadır. Malzemede kalıcı dipol oluşursa, dipoller alan boyunca hizalanır ve bu durumda ek faktör, α_d ilave edilir. Dördüncü bileşen, α_s uzay yükünden kaynaklanan polarize olabilirliğidir.

P_e elektronik polarizasyonu, iyi bilinen Clausius–Mossotti eşitliği ile yüksek frekans dielektrik sabiti ile ilişkilendirilebilir (Eşitlik 4.7):

$$P_e = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_e \quad (4.7)$$

Burada, ϵ_∞ yüksek frekans (veya optik) dielektrik sabiti, M , moleküler ağırlık, ρ , yoğunluk, N_A ise Avagadro sayısıdır. Elektrik Polarizasyonu P_e molar kırılma olarak da bilinir ve Lorentz–Lorenz formülüne göre α_e ve refraktif indeks, n ile ilgilidir (Eşitlik 4.8):

$$P_e = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_e \quad (4.8)$$

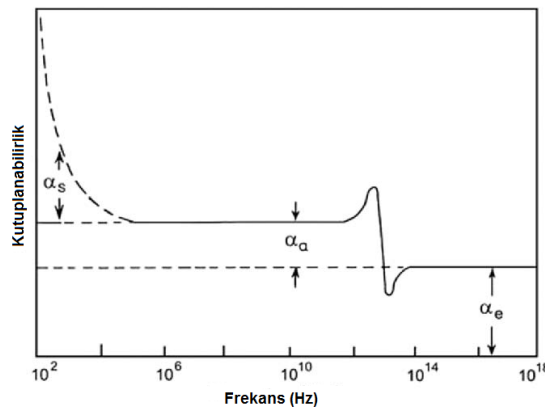
İyonik bir kristalde elektronik polarizasyon,

$$P_e = \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_e + \alpha_a) \quad (4.9)$$

Şeklinde ifade edilebilir. Eşitlik 4.9'da, ϵ_s statik dielektrik sabitidir. Kalıcı dipollere sahip bir malzeme için modifiye edilmiş Clausius-Mossotti-Debye denklemi dielektrik sabiti ve toplam polarizasyon ile ilgilidir (Eşitlik 4.10):

$$P_e + P_a + P_d = \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_e + \alpha_a + \alpha_d) \quad (4.10)$$

İdeal iyonik kristal için, Eşitlik 4.9 iyi bir şekilde uygundur. Fakat doğal numuneler veya labaratuarda büyütülen kristallerde kusurlar ve empüriteler mevcuttur. Çok sıklıkla, bunlar kristal kafese bölgesel olarak bağlı olmayan yüklerle sonuçlanmaktadır. Bir alanın etkisi altında bu tür yükler dielektrik içinde az bir mesafe boyunca göç yeteneğine sahiptir ve alan distorsiyonu üretmektedir. Buna ek olarak, hapsolmuş elektronlar ve boşluklar, tane sınırları, boşluklar ve dislokasyonlar gibi kusurlar da malzeme yüzeyinde yük birikmesine katkıda bulunmakta ve ilave kutuplanabilirlik (α_s) olarak gözlemlenen uzay yükü polarizasyonuna yol açmaktadır. Toplam kutuplanabilirliğin frekansa bağlı değişimi Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Uzay yükü polarizasyonu kapasitansda artış ve bundan dolayı da dielektrik sabitindeki artışla sonuçlanmaktadır [71].



Şekil 4.2. Kutuplanabilirliğin iyonik kristalde frekansa göre değişimi [71]

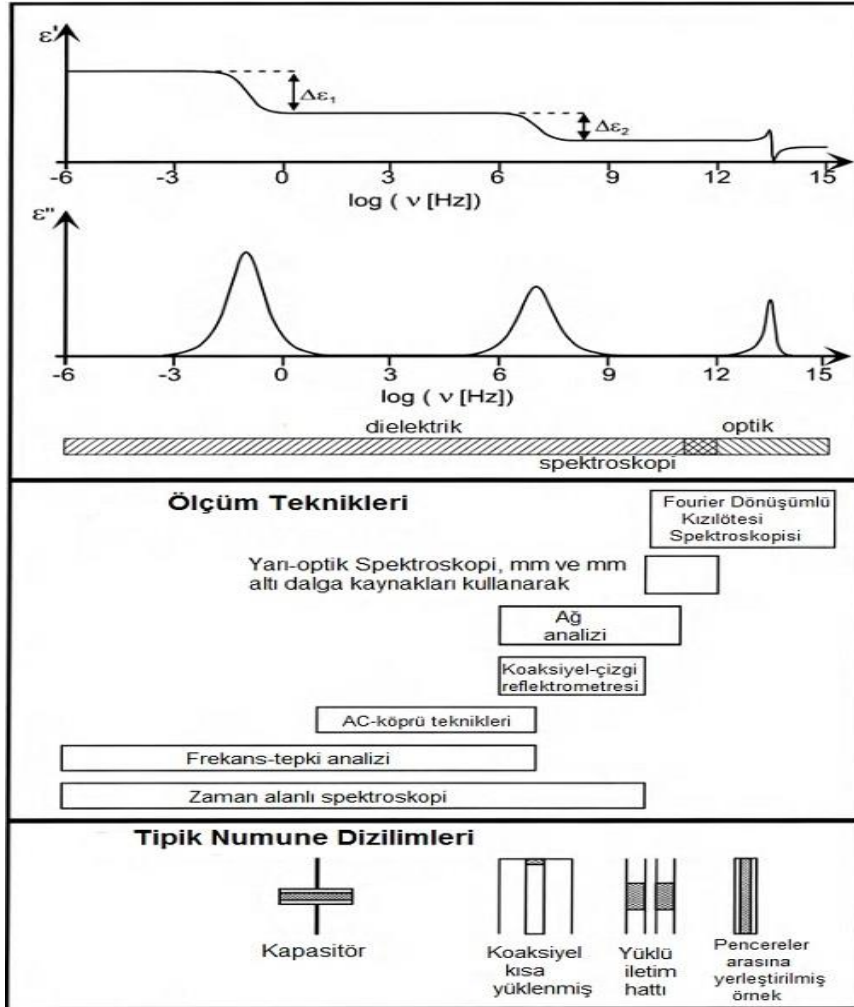
4.3. Dielektrik Davranış

Dielektrik davranış birkaç faktör tarafından belirlenmektedir. Bunlardan en başta geleni sonsuz ideal tek kristal formundaki malzemenin “kendine has” dielektrik cevabıdır. Bu cevap iki kısma ayrılabilir: latis katkısı olarak isimlendirilen sabit halde tutulan çekirdeğe sahip elektronların dielektrik cevabı, uygulanan alana karşılık çekirdek hareketi ile ilişkili ilave ekranlama. İkinci ifade kutupsal fononların bölge-merkezi ve Born efektif yüklerine göre açıklanabilir. Latis katkısındaki doğal dielektrik kayıp fononların harmonik olmayan eşleşmesiyle ilişkilidir. Birçok durumda, doğal cevabın, özellikle THz değerlerinden büyük frekanslarda, optik fonon frekans aralığında baskın olması beklenmektedir. Sistemin toplam dielektrik cevabına diğer katkılar ise “harici, dışsal” olarak adlandırılır. Özellikle, dielektrik malzemeler genellikle tek kristal hallerinin sürekliliği esasını bozan tane, bileşimsel düzensizlik, noktasal ve çizgisel kusurlar gibi yapısal özelliklere sahiptir. Böylelikle, toplam dielektrik cevap, dolaylı olarak ideal periyodik sistemin dielektrik cevabını belirleyen elektronik hal ve fononlar üzerine etkisi ve direk olarak uygulanan elektrik alana tepkilerinin her ikisinin de vasıtası ile bu periyodik olmayan yapılara bağlıdır. Buna ilaveten, malzeme ferroelektrik ise, numune çoklu manyetik alan durumunda olabilmektedir ve uygulanan alan içerisinde manyetik alan sınırlarının bulunması ve hareketi dielektrik cevaba katkıda bulunacaktır. İnce film veya bir ada gibi sonlu bir örnekte, net dielektrik cevap yüzeylerin ve arayüzeylerin varlığı, sonlu boyut etkisi, mekanik ve elektriksel sınır şartlarındaki değişimlerle değiştirilebilecektir [68].

4.4. Dielektrik Sabiti Ölçümü (Yüksek Frekans)

Kompleks dielektrik fonksiyonu, $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - \epsilon''(\omega)$ 10^{-6} Hz’ den 10^{12} Hz’e kadar (3×10^{16} cm – 0.03 cm dalgaboyunda) son derece geniş bir frekans aralığında ölçülebilmektedir. Bu geniş dinamik aralığı kapsamak için farklı ölçüm prensiplerini esas alan farklı ölçüm sistemleri kombine edilmelidir (Şekil 2). Örneğin bir ohmik direnç ve ideal kapasitörün paralel ve seri bağlı devresi şeklinde kabul edildiği durumlarda, 10^{-6} dan 10^7 Hz’e kadar toplu parametre devre metodu kullanılmaktadır. Elektrik alan dağılımı üzerine numunenin uzaysal boyutunun etkisi ihmal edilmektedir. Artan frekans ile örnek kapasitörün geometrik boyutları 10 MHz’e kadar

bu yöntemi sınırlandırdığından, çok daha fazla önemli hale gelmektedir. Ayrıca, kablo, konektör vb. unsurların yol açtığı parazitik empedans ta 100 kHz'in üzerindeki frekanslarda önemli olmaktadır.



Şekil 4.3. Çeşitli elektrik alan frekanslarına göre dielektrik sabiti ölçüm teknikleri ve numune formları [76]

Dağıtılmış devre metodunu kullanarak (10^7 Hz – 10^{11} Hz) kompleks dielektrik fonksiyonu kompleks dielektrik yayılım faktörünün (refleksiyon veya geçirimde) ölçümünden çıkarılabilir. Dalga kılavuzu ile birlikte boşluk tekniklerinin her ikisi de uygulanabilmektedir. Dinamik aralık içerisinde (10^7 Hz – 10^{11} Hz aralığında) kompleks dielektrik fonksiyonu, $\epsilon^*(\omega)$ zamana bağlı dielektrik fonksiyonunun, $\epsilon(t)$ ölçümünden çıkarılabilir.

Bu ikinci fonksiyon Fourier dönüşümü yoluyla $\varepsilon^*(\omega)$ ile bağlantılıdır (Eşitlik 4.11).

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(t) e^{-i\omega t} dt \quad (4.11)$$

Ayrıca, $\varepsilon_\infty = \varepsilon'(v \approx 10^{11} \text{ Hz})$ 'dir. $10^{10} - 10^{12}$ Hz arasındaki frekanslar için ($\bar{\lambda} = \lambda^{-1} = 0.3 \text{ cm}^{-1} - 30 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda, λ : vakumdaki dalgaboyu) polarize edilmiş Mach-Zender interferometresi veya aşırı büyük boşluk rezonatörleri gibi optik-benzeri düzenekler kullanılmaktadır. İkinci yöntem düşük sıcaklıkta ölçüm ve çok düşük kayıplı malzemeler için uygunluk gibi avantajlara sahiptir. Bu frekans aralığında temel deneysel güçlük, çoklu durağan dalga paternine neden olan mm ve mm altı dalga kaynaklarının (rötarlı dalga osilatörleri, tabanca-osilatörler, klistron vb.) geniş bağdaşım uzunluğudur. Fourier-Dönüşüm spektrometresi 10^{11} Hz frekansının üzerinde kullanılmaktadır. Verim ve çok katlılık avantajlarından dolayı monokromatör kullanılan düzenler için mükemmeldirler (Şekil4.3) [76].

BÖLÜM 5. SANMARTİNİT (ZnWO₄)

5.1. Literatür Taraması

Literatürde ZnWO₄ eldesi ve fiziksel özellikleri ile ilgili gerçekleştirilmiş bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

H.Kraus ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kriyojenik karanlık madde deneyleri için altıgen prizma şeklindeki çinko tungstat kristalinin (yükseklik 40 mm diyagonal 40 mm) sintilasyon özellikleri incelenmiştir. CRESST karanlık madde araştırmalarında kullanılmak üzere benzer bir ışık toplama düzeneğinden faydalanarak, γ -çizgi ¹³⁷Cs 662 keV için %10.7 çözünürlük değeri ölçülmüştür. ZnWO₄'in ışık çıkışı ve bozunma kinetik sıcaklık aralığı 7-300 K üzerinde ölçülmüş ve sonrasında CaWO₄'e göre performansının rekabetçi olduğu belirlenmiştir. Solotvina Yeraltı Laboratuvarında ölçülen ZnWO₄ sintilatöründe radyoaktif kirliliğin (radyonüklide bağlı olarak) 0.1-10 MBq/kg'ı aşmadığını gözlemlemişlerdir. Çalışma sonucunda kriyojenik karanlık madde deneyi için ZnWO₄ sintilatörün mükemmel bir biçimde uygunluğu vurgulanmıştır [77].

Yi-Cheng Liou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ZnWO₄ seramiğinin reaktif sıvı sinterlemesi prosesiyle üretimi incelenmiştir. Herhangi bir kalsinasyon olmadan, ZnO ve WO₃ karışımı preslenmiş ve doğrudan sinterlenmiştir. Saf volframit ZnWO₄ seramiği elde edilebilmiştir. Maksimum yoğunluk 7,19 g/cm³ (~ teorik yoğunluğun % 91,5'i) olarak 1100°C'de 6 saat sinterleme sonucunda bulunmuştur. Sıvı fazının oluşumu nedeniyle 2-6 saat boyunca 1100°C ve 1150°C'de sinterlenmiş peletlerde anormal tane büyümesi meydana gelmiştir. Sırasıyla 1100°C / 2 saat ve 1150°C / 2 saat sinterlenmiş peletlerde 90 μ m ve 250 μ m arasında tane boyutu gözlemlenmiştir. 1100°C ve 1150°C'de sinterlenmiş peletlerde rölatif dielektrik sabiti, $\epsilon_r = 14.03-14.55$ olarak ölçülmüştür. 1150°C/6 saat süresince sinterlenen peletler için $Q \times f = 79100$ GHz

olarak bulunmuştur. Reaktif sinterlemenin iyi dielektrik özelliklere sahip, özellikle yüksek Qxf değerinden dolayı, ZnWO₄ seramiklerini üretmek için basit ve etkili bir metot olduğu öne sürülmüştür [78].

J. Zhali ve arkadaşları çalışmalarında ZnWO₄ nano kristallerini hidrotermal metod ile hazırlamış, XRD, TEM ve X-RAY fotoelektron spektroskopisi ile karakterize etmiştir. ZnWO₄ kristallerinin boyutlarının ve morfolojisinin reaksiyon sıcaklığına ve pH değerine bağlı olarak değiştiği bulunmuştur. ZnWO₄ nanorodlarının uzunluğu hidrotermal çözeltideki pH'ın artışıyla artmıştır. ZnWO₄ nano partiküllerinin pH'ının 11.0 ve sıcaklığının 180°C olduğu durumda olağan dışı nano partikülden nano rod dönüşüm gözlenmiştir. ZnWO₄ nano kristallerinin parlaklık özellikleri photoluminescence spektroskopisi ile araştırılmıştır [14].

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Çalışma Konusu

Bu tez çalışması sanmartinit ($ZnWO_4$) olarak adlandırılan metal tungstat bileşiğinin mekanokimyasal olarak sentezi ve karakterizasyonunu ele almaktadır.

6.2. Çalışma Kapsamı

Bu çalışmada, yüksek hızlı gezegensel bilyalı değirmende mekanokimyasal sentez yöntemi ile oda sıcaklığında yüksek oranda ve mikron-altı partikül boyutunda sanmartinit fazının elde edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen numunelerin partikül morfolojisi, boyutu, saflığı gibi fiziksel özelliklerinin öğütme hızı ve süresine bağlı olarak nasıl değiştiği ve bu özelliklerdeki değişimin numunelerin optik; absorpsiyon, refleksiyon, yasak bant enerjisi, dielektrik özellikleri ve fotokatalitik bozunma verimi üzerine etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Numunelerin fiziksel özellikleri ile yukarıda adı geçen test performansları arasında anlamlı bir ilişki kurulmaya çalışılmıştır.

6.3. Deneysel Çalışmanın Gerekçesi

$ZnWO_4$ bileşiği monoklinik kristal yapısında wolframit düzende dizilen ve $P2/c$ uzay grubuna sahip bir malzemedir [79]. Her bir kristal yapıda, iki adet oksijen atomu farklı uzunluklara sahip Zn-O ve W-O bağlarından sorumludur. Böylelikle, her bir Zn ve W atomu altı oksijen atomu tarafından çevrenmekte ve bu da distorse olmuş oktahedral dizilimi oluşturmaktadır. Mikroyapıda, bir diğer kristal kafesle komşu olacak şekilde distorse WO_6 ve ZnO_6 oktahedraları zigzag zincirleri oluşturmaktadır [80].

İyonize radyasyon tarafından uyarılması sonucu ışık yayabilme özelliği gösteren malzemeler sintilatör olarak adlandırılmaktadır [81]. Sanmartinit iyi bilinen bir sintilatördür [82]. Bu özelliği hakkında literatürde çok sayıda araştırma bulunmaktadır [83-85]. Bunun yanı sıra, çinko tungstatın gaz sensör malzemesi, akustik fiber, lazer yatağı, optik fiber [6, 86], Li-iyon piller için anot [87] gibi kullanım alanları mevcuttur. Sanmartinitin dielektrik malzemeler alanında kullanımına yönelik çalışmalar da bulunmaktadır [12, 88]. Ayrıca, fotokatalizör olarak da katkısız ya da katkılı/kompozit olarak kullanılabilir [89]. Buradan anlaşılacağı üzere, teknolojik öneme sahip bir malzemedir. Tüm teknolojik/fonksiyonel seramikler de olduğu gibi, saflık, tane/partikül boyutu, morfolojisi ve kristal yapısının malzemenin bu alanlarda göstereceği performans üzerine önemli bir etkisi bulunmaktadır. Ayrıca, kullanılacak malzemenin pratik ve kolay elde edilebilir yöntemle sentezi de dikkat edilmesi gereken bir husustur.

Bu gibi sebeplerle, Sanmartinit fazının eldesi için kolay bir yöntem gibi gözüken ZnO ve WO₃ tozlarından hareketle katı-hal sinterleme metodu kullanılabilir. Öte yandan, literatürde bu yöntemde ZnWO₄ eldesi için 1000°C civarı gibi nispeten yüksek sıcaklıklar ve 24 saat gibi uzun sinterleme süreleri gerekmektedir [86]. Bu kadar uzun süre yapılan sinterleme işlemlerinde tane büyümesinin de meydana gelmesi ihtimal dahilindedir. Son yıllarda, yüksek sıcaklıkta sentezlenmesi gereken birçok seramik malzeme Spark Plazma Sinterleme (SPS) ve Elektrik Akım Destekli Sinterleme (ECAS) gibi hızlı sinterleme yöntemleri ile üretilebilse de, çalışma kapsamında hem ürün oluşumu hem de yoğunlaşma gerektiğinden, ZnWO₄ ECAS yöntemiyle de tam olarak istenen şekilde bulk olarak sinterlenememiştir. Bunun yanında, bileşenlerden WO₃ tozunun sinterleme sıcaklıklarında (700°C ve üzeri) buharlaşabilmesi de [90] yeterince yoğun ve saf bir sanmartinit elde edilememesine neden olmaktadır.

Mekanik alaşımlama gibi mekanik yöntemler oda sıcaklığı veya yakın sıcaklıklarda nano yapı malzemelerin kolay bir biçimde sentezine imkan vermektedir [11, 17]. Bu açıdan, oda sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda sentezleme ile WO₃ fazının buharlaşmasına engel olunmuş ve daha sonra sinterlenerek, bulk malzeme ya da kaplama formunda uygulanmaya hazır şekilde mikron-altı ve yüksek saflıkta ZnWO₄

tozu sentezlenebilmiştir. Bu yolla sanmartinit üretimi hakkında literatürde az sayıda çalışma mevcuttur ve ülkemizde söz konusu malzeme hakkında yapılmış bir çalışma bulunmaması tez çalışmasının orjinalliğini oluşturmaktadır.

6.4. Tez Kapsamında Kullanılan Malzemeler

Tez çalışmasında ticari saflıkta ZnO (5 µm partikül boyutunda) ve WO₃ (ortalama 20 µm partikül boyutunda) tozları başlangıç malzemeleri olarak kullanılmıştır.

6.5. Deneilerin Yapılışı

6.5.1. Toz numunelerin üretimi

Yüksek saflıkta ve mikron-altı partikül boyutuna sahip ZnWO₄ üretmek amacıyla yüksek hızlı bilyalı değirmende mekanokimyasal sentez yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla, molar olarak 1:1 oranında alınmış yüksek saflıkta WO₃ (>%99) ve ZnO (%99.5) tozları birbirleriyle karıştırılarak bilya toz oranı (ağ.) 10:1 olacak şekilde paslanmaz çelik bilyalarla beraber 80 ml. hacmindeki paslanmaz çelik havanlar içerisine konulmuş ve yüksek hızlı Fritsch Pulverizette Premium 7 gezegensel bilyalı değirmende sırasıyla 600 ve 700 d/dk hızında, 25, 50 ve 100 dk. süreyle öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

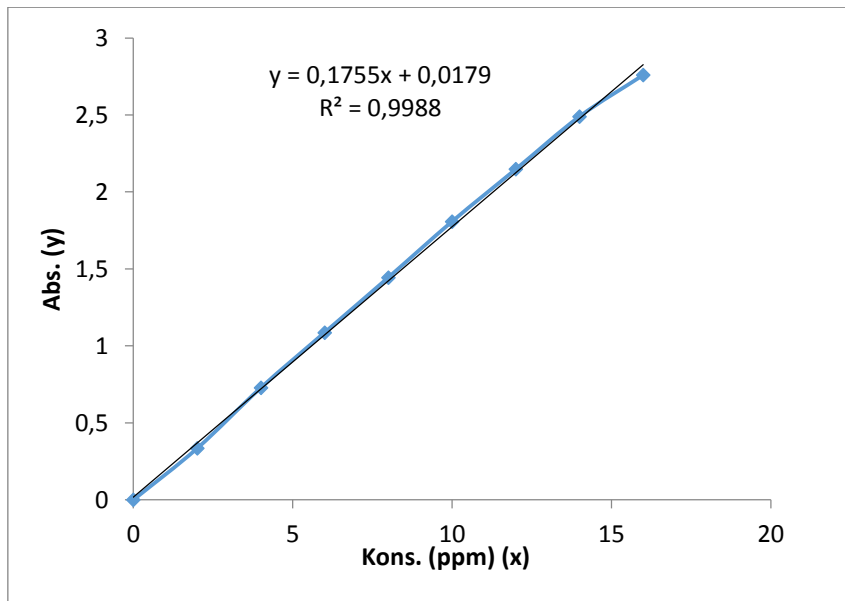
Mekanokimyasal sentezleme işlem parametrelerine bağlı olarak, deney numuneleri bu aşamadan sonra kolaylık olması açısından Tablo 6.1’de birkaç örneği verilen kodlarla ifade edilecektir.

Tablo 6.1. Tez çalışmasında sentezlenen numunelerin proses parametrelerine bağlı olarak kodlanması

Kodlama	Açıklama
MS6-25	MS: Mekanokimyasal sentezlenmiş, 6: Öğütme hızı (x100 d/dk), 25: Öğütme süresi, dk (25 dk)
MS6-100	MS: Mekanokimyasal sentezlenmiş, 6: Öğütme hızı (x100 d/dk), 100: Öğütme süresi, dk (100 dk)
MS7-100	MS: Mekanokimyasal sentezlenmiş, 7: Öğütme hızı (x100 d/dk), 100: Öğütme süresi, dk (100 dk)

6.5.2. Fotokatalitik bozunma verimi deneyleri

Elde edilen toz numunelerin Malachite-green (MG) boyar maddesi içeren sulu çözeltiden boyar maddeyi belirli bir ışık altında uzaklaştırabilme performansının ölçümü için 250 ml saf su içerisine 4 mg. Malachite-green boyar maddesi ilave edilerek, belirli bir süre homojen bir çözelti oluşturmak amacıyla karıştırılmıştır. Çözelti karıştırılırken, her bir örnek için 50 mg. toz numune çözelti içerisine ilave edilmiştir. Sonrasında, hazırlanan çözelti absorpsiyon-desorpsiyon dengesinin sağlanması için Haser 1301 fotokatalitik bozunma deney cihazı içerisine yerleştirilerek 30 dk. süre ile ışık almayan bir ortamda karıştırılmış, sürenin bitiminde UV veya görünür ışık lambaları açılarak, aydınlatma sağlanmış ve sırasıyla 2, 10, 30, 60, 90, 120 dk. periyotlarında çözeltiden 5 ml. lik örnekler alınarak, örnek çözeltiler 5000 d/dk da 2-3 dk süre ile fotokatalizörün çöktürülmesi için santrifüjlenmiştir. Santrifüjlemeyi takiben, her bir MG çözeltisinin absorbans değerleri Shimadzu PC2600 UV spektrometre cihazı ile ölçülmüş ve kontrol parametresi olarak boyar madde için referans dalgaboyu, ~616 nm noktasındaki absorpsiyon değerleri izlenmiştir. Bu şekilde elde edilen maksimum absorbans değerleri Şekil 6.1’de verilen boyar maddenin absorbans-konsantrasyon grafiğine göre yerine konularak, çözelti içerisinde kalan Malachite-green konsantrasyonu hesaplanmıştır.



Şekil 6.1. Malachite-Green boyar maddesi için konsantrasyon-absorbans referans grafiği

6.6. Deneysel Numunelerin Karakterizasyonu

Bu tez çalışması kapsamında mekanokimyasal olarak sentezlenmiş toz örneklerin fiziksel özellikleri ve bu özelliklere bağlı elektriksel, optik ve opto-kimyasal performansları aşağıdaki şekilde karakterize edilmiştir.

6.6.1. Mikroyapı İncelemeleri

Mekanokimyasal proses sırasındaki öğütme hızı ve süresinin sentezlenen deney numunelerinin partikül boyutu, şekli ve muhtemel faz dağılımları gibi mikroyapısal özellikleri üzerine etkisi Jeol JSM6060 LV SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir.

6.6.2. EDS Analizleri

Numunelerin mikroyapılarında muhtemel $ZnWO_4$ fazının oluşup, oluşmadığı, herhangi bir reaktana (ZnO , WO_3) ait bir fazın kalıp, kalmadığının, ayrıca öğütme ortamından herhangi bir kirleticinin toza muhtemel kontaminasyonun belirlenebilmesi için Jeol JSM6060 LV SEM cihazına entegre EDS ünitesi ile nokta ve alan EDS analizleri yapılmıştır.

6.6.3. Faz Analizi

Mekanokimyasal işlem parametrelerinin toz örnekleri içerisindeki faz değişimleri, miktarı, kristalografik muhtemel yapı değişimleri Rigaku D-max/2200 PC XRD cihazı kullanılarak araştırılmıştır. XRD analizinden elde edilen difraktometrelerden yararlanılarak toz numunedeki sanmartinit fazının partikül boyutu Scherrer formülasyonuna göre hesaplanmıştır. Numunelerdeki sanmartinit oranı XRD paternlerindeki toplam pik alanlarının ilgili fazın pik alanına oranıyla belirlenmiştir.

XRD analizini desteklemek ve muhtemel amorf faz varlığının tespiti amacıyla sentezlenen toz numuneler Kaiser Raman RXN Spectrometer cihazında Raman Spektroskopisi ile, toz örnekleri içerisinde üretim ortamından kaynaklı herhangi bir

organik fonksiyonel grup bulunup, bulunmadığı ve XRD, Raman Analizlerini doğrulayabilmek için de Perkin-Elmer Spectrum Two FT-IR cihazında incelenmiştir.

6.6.4. Toz yüzey alanı ve porozite hacmi

Fotokatalik bozunma proseslerinde olduğu gibi katalizör kullanılan tüm proseslerde kullanılan malzemenin toz yüzey alanı ve mevcut por boyutları, hacmi gibi veriler katalizörün aktivitesi hakkında önemli ipuçları vermektedir Bu amaçla, elde edilen tozların yüzey alanı Micromeritics Gemini VII cihazında 77 K’de N₂ gaz absorpsiyonu ilkesi ile Brunner-Emmett-Teller (BET) metodu kullanılarak, porozite çapları ve yüzey alanları ise BET sonuçları yardımıyla Barrett-Joyner-Halenda (BJH) formülüyle belirlenmiştir.

6.6.5. Optik ölçümler

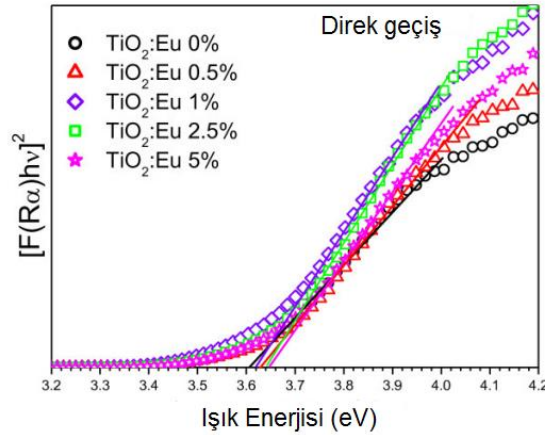
Toz halindeki malzemelerin (optik yasak bant aralığını da belirlemek üzere) belirli bir dalga boyu aralığındaki ışığa bağlı olarak, absorbans ve reflektans davranışları Shimadzu PC2600 UV-vis Spectrometer cihazında toz halindeki numuneler bir nevi kompakt şekline getirilerek ölçülmüştür.

Numunelerin optik yasak bant enerjisi reflektans-ışık dalga boyu eğrilerinde Eşitlik 6.1’de dalgaboyu değerleri yerine konularak, bulunan enerji değerlerini kullanarak elde edilen ve x ekseninde reflektans değerlerine Kubelka-Munk fonksiyonu [91] (Eşitlik 6.2) uygulanması ve bu dönüşümün Eşitlik 6.1’deki enerji ile çarpımının karesi alınmak suretiyle oluşan dönüştürülmüş reflektans-enerji eğrisinden hareketle bulunmuştur (Şekil 6.2, temsili). Elde edilen yeni grafikte (reflektans-enerji) eğimin değiştiği bölgeye teğet geçen bir doğru çizilerek x eksenindeki uzantısından yasak band enerji değerleri bulunmuştur.

$$E = h.v \ , \quad v = c/\lambda \quad (6.1)$$

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (6.2)$$

Eşitlik 6.1’de, E , ışığın enerjisi, h , Planck sabiti, c , ışık hızı, λ , ışığın dalgaboyu ve ν , frekans değerleridir. Eşitlik 6.2’de ise, K : absorpsiyon katsayısı, S : saçılma katsayısı, R : belirli dalgaboyundaki reflektans ve $F(R)$: Kubelka-Munk fonksiyonudur.



Şekil 6.2. Temsili Kubelka-Munk dönüştürülmüş reflektans-enerji grafiği [92]

6.6.6. Dielektrik ölçümler

Elde edilen numunelerin dielektrik sabitleri, kayıp faktörü gibi bazı elektriksel özelliklerinin karakterize edilmesi için toz örnekleri 10 mm’lik çelik kalıp içerisinde tek eksenli hidrolik preste 1,2 ton yük uygulanarak kompaktlanmış ve daha sonra numunelerin her iki yüzeyi iletken iki elektrot arasında yalıtkan ortamın sağlanması amacıyla gümüş pastayla kaplanmıştır. Kaplama sonrası frekansa bağlı olarak kapasitans, indüktans gibi özelliklerin değişimi 0,5V voltaj uygulanarak GW Instek LCR-8110G cihazında ölçülmüştür. Elde edilen verilerden gerçek ve imajiner olmak üzere dielektrik sabitleri ve kayıp faktörü hesaplanmıştır.

6.6.7. Fotokatalitik verim hesabı

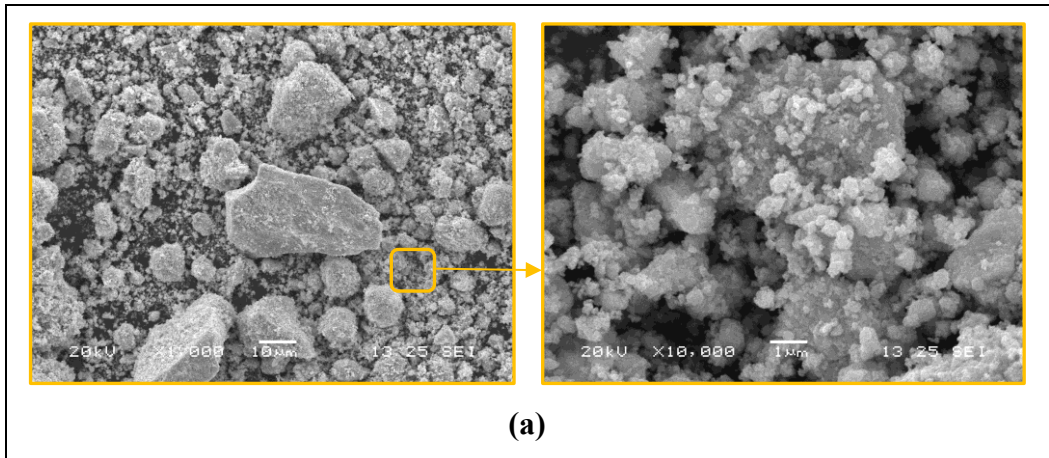
Sentezlenen toz örnekleri içerisinde bulunan ZnWO₄ fazının miktarı ve toz boyutu, yüzey alanı, porozitesi gibi özelliklerinin örnek bir kirletici boyar maddenin (Malahit Yeşili, Malachite-Green) saf sudan uzaklaştırılması işleminde, farklı ışık (ultra viyole, görünür ışık) koşulları altında, değişen proses sürelerince fotokatalitik etkinlikleri üzerine etkisi 8W gücünde 16 adet Philips UV lamba ($\lambda = 254$ nm) ve 8W gücünde 16 adet Svetlana görünür ışık kaynağı lambalar ($\lambda = 365$ nm) ile Haser HS1301 fotokataliz reaktörü içerisinde deneyler gerçekleştirilerek, devamında Schimadzu PC 2600 UV

spektrometre cihazında farklı sürelerde alınmış çözeltilerin içerisinde kalan boyar madde konsantrasyonunun çözeltilerin absorpsiyonu yoluyla ölçümü suretiyle incelenmiştir.

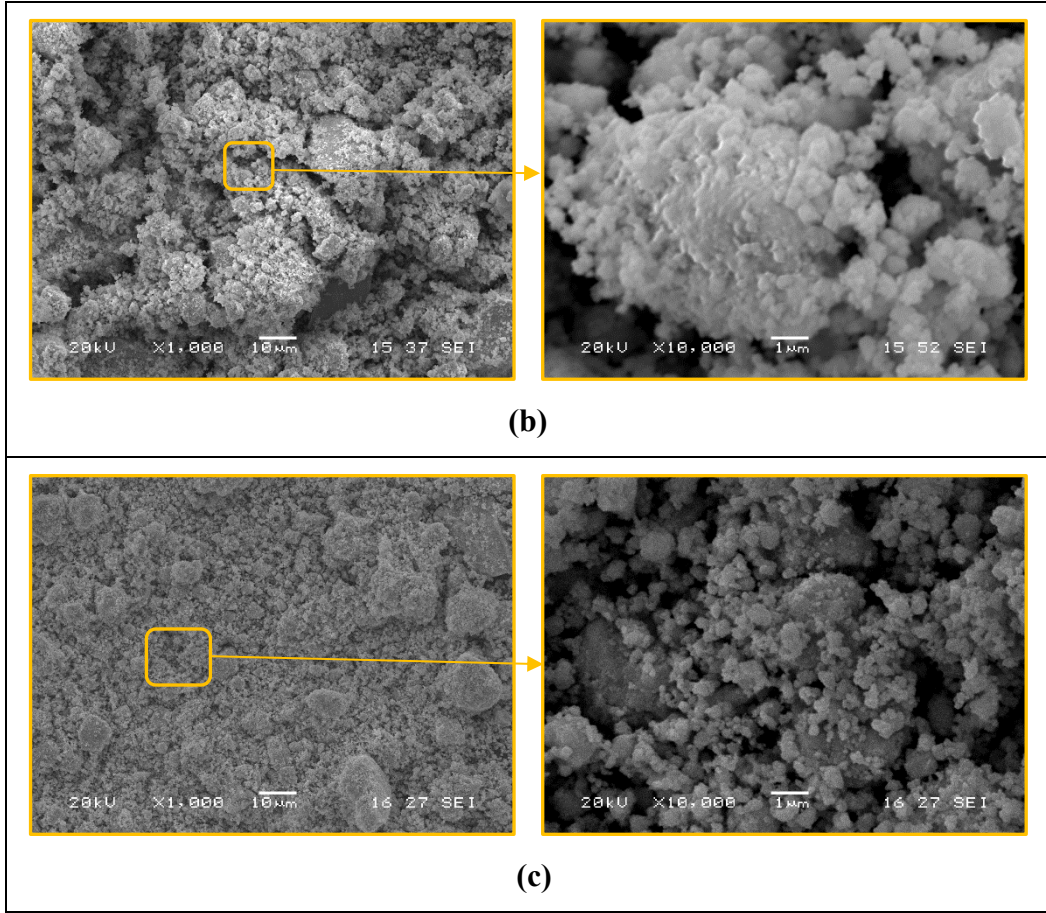
BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR

7.1. Mikroyapı

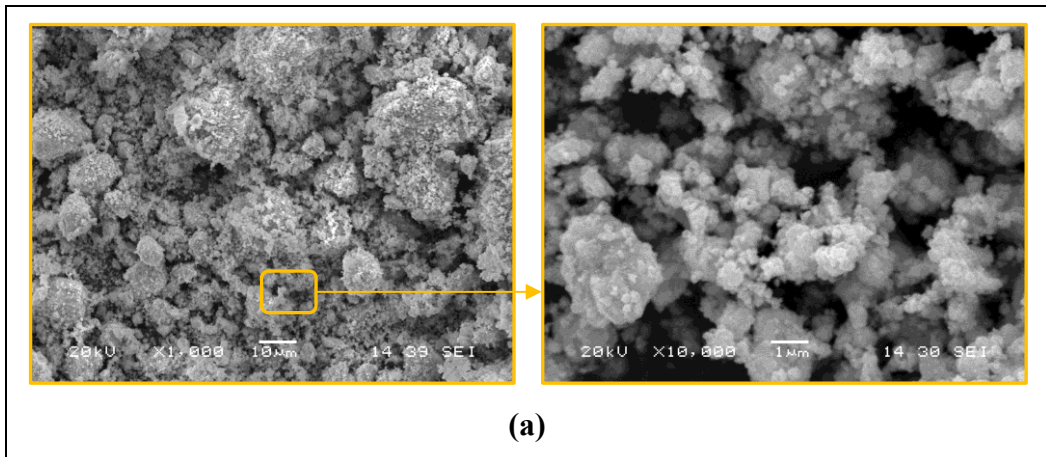
Farklı öğütme hızlarına ve sürelerine bağlı olarak, mekanokimyasal yöntemle sentezlenmiş toz örneklerine ait SEM imajları Şekil 7.1, 7.2a-c'de gösterilmektedir. MS6-25 numunesinde, mikroyapıda farklı partikül boyutlarında, birbirine benzer tonlarda partiküllerin bulunduğu, mikron-altı partiküllerin varlığı ve bu partiküllerin serbest halde bulunmasının yanı sıra köşeli, iri partiküllerin üzerinde de birikintiler halinde dağıldığı görülebilmektedir (Şekil 7.1a). Bu durum, henüz tamamen tek faz içeren bir toz numunenin elde edilemediği izlenimini vermektedir. MS7-25 numunesine ait SEM imajına bakıldığında ise artan öğütme hızına bağlı olarak, mikron-altı partiküllerin mikroyapıda daha yüksek oranda dağıldığı, bununla birlikte kısmen partiküllerin daha yüksek darbe enerjisi ile birbirlerine mekanik olarak yapıştığı ve buna bağlı olarak partikül boyutlarında bir artış meydana geldiği görülmektedir. (Şekil 7.2a). Benzer durum MS6-50, 100 ve MS7-50, 100 numunelerinin mikroyapılarında da gözlenmektedir (Şekil 7.1b-c, 7.2b-c).



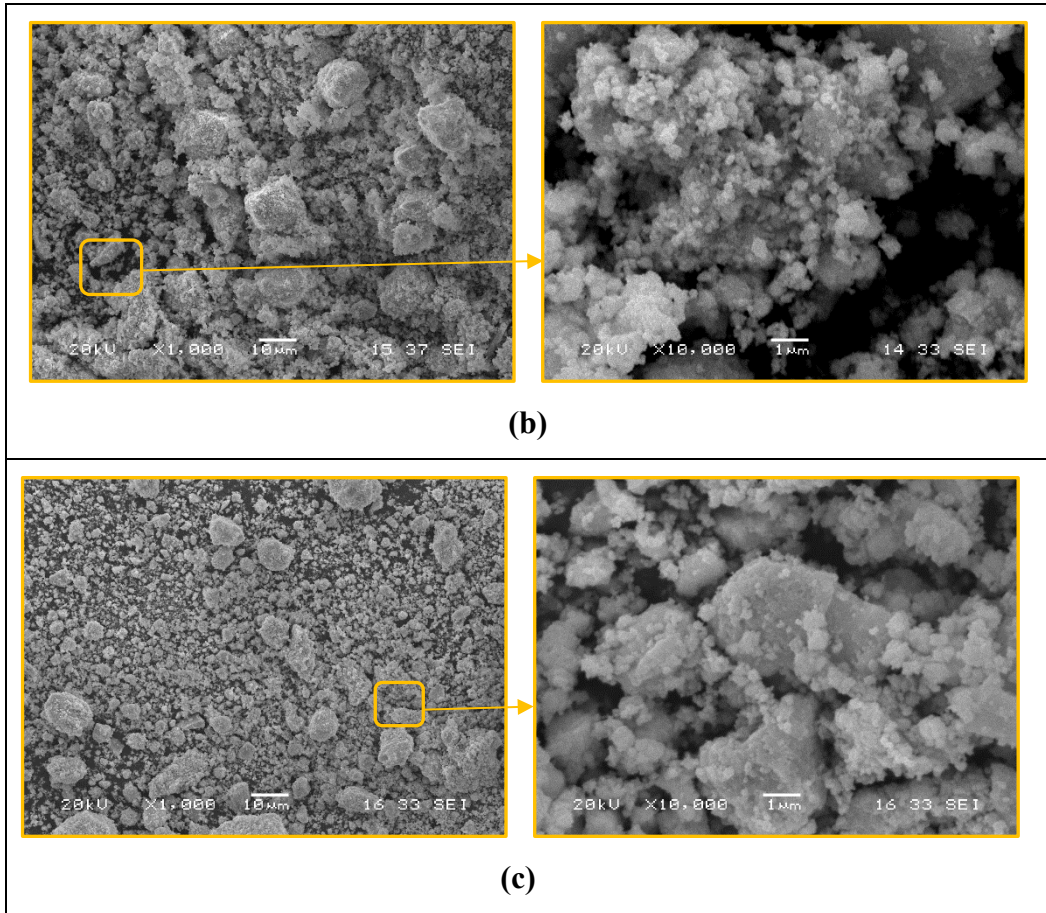
Şekil 7.1. MS6 serisi numunelerin proses süresine göre farklı büyütme oranlarında SEM imajları: a) MS6-25



Şekil 7.1 (devamı) MS6 serisi numunelerin proses süresine göre farklı büyütmelerde SEM imajları: b) MS6-50 c) MS6-100



Şekil 7.2. MS7 serisi numunelerin proses süresine göre farklı büyütmelerde SEM imajları: a) MS7-25



Şekil 7.2. (devamı) MS7 serisi numunelerin proses süresine göre farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri: b) MS7-50 c) MS7-100

Öğütme süresi arttıkça köşeli morfolojili ve iri partiküllerin kısmen boyutlarının azaldığı, partikül boyut dağılımının homojenleştiği gözlemlenmektedir. Bununla birlikte, genel olarak muhtemel sanmartinit partikül boyutlarında proses hızı ve süresiyle orantılı belirgin bir azalma olmadığı da gözlenmektedir. SEM resimlerinde küresele yakın morfolojide, mikron-altı boyutundaki küçük partiküllerin proses hızı ve süresine göre yaklaşık olarak 200-600 nm arasında değiştiği gözlenmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında, muhtemelen $ZnWO_4$ fazına ait olan mikron-altı boyutlara sahip partiküllerin miktarının arttığı, bununla birlikte öğütme süresi ile hızı arasında partikül boyutu, dağılımı açısından bir denge olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, düşük öğütme hızı ve sürelerinde mikron-altı nispeten küresel görünümlü partiküllerin dağılımı daha azken, genel partikül boyut dağılımı daha belirgin ve partikül rafinasyonu daha iyidir. Burada, prosesin başlangıcında sistemin önce partikül boyut rafinasyonu yönünde çalıştığı, daha sonra artan öğütme hızının sonucunda artan darbe enerjisine bağlı olarak gevrek-gevrek sistemde partiküllerin daha çok kırılıp, kristal

yapı düzensizliklerinde artış meydana geldiği; kritik bir proses süresinden sonra bu yolla daha fazla ZnO ve WO₃ partikülleri arasında mekanik tutunma ve reaksiyon meydana gelebildiği ve bunun sonucu olarak, ZnWO₄ fazı miktarının artabileceği, bunun yanı sıra ortalama partikül boyutunun belirli periyotlarda oluşan kırılma-yığılma arasında değişimler nedeniyle değişkenlik gösterebileceği (Ki bu durum BET partikül yüzey alanı analizlerinde açıkça görülmektedir) gözlenmektedir.

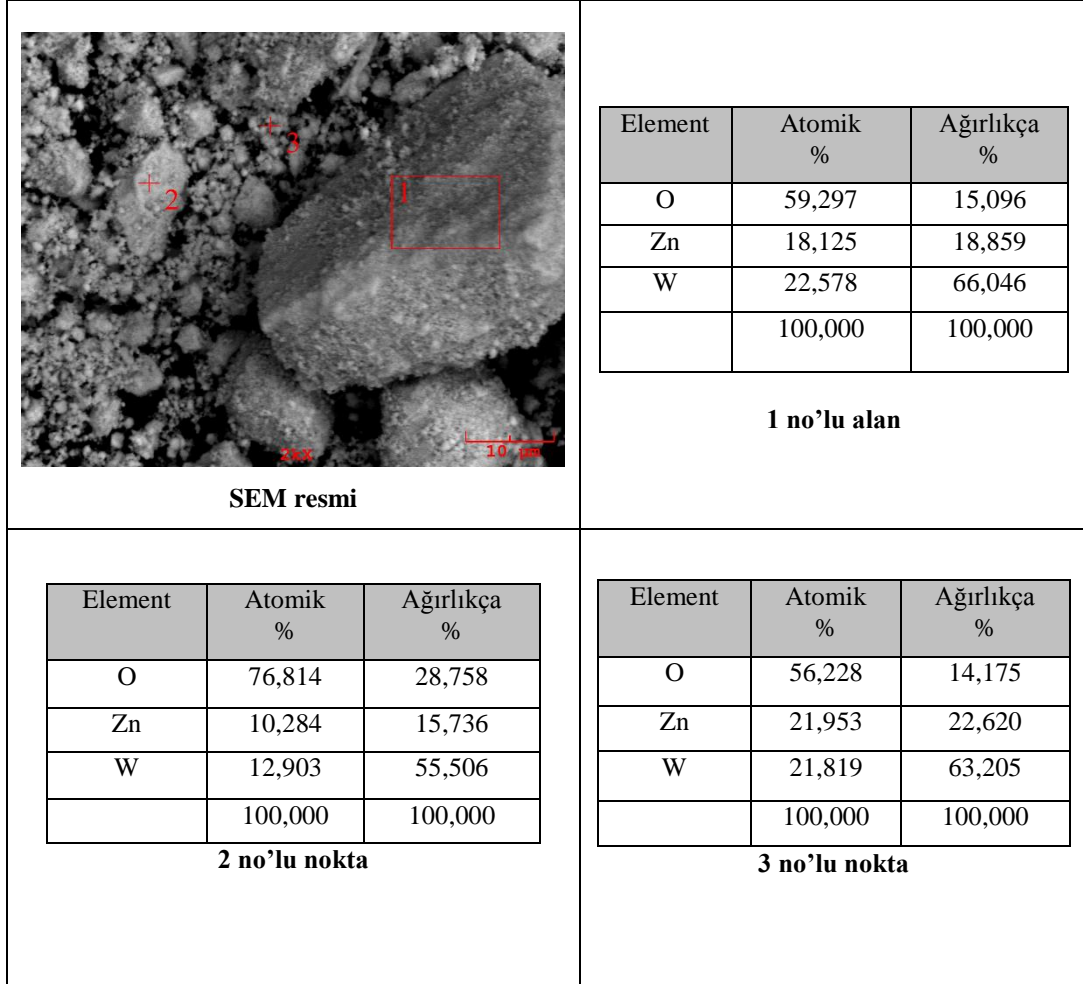
7.2. SEM-EDS Analizleri

Numunelerin mikroyapılarında muhtemel ZnWO₄ fazının oluşup, oluşmadığı; herhangi bir reaktana (ZnO, WO₃) ilişkin bir fazın kalıp, kalmadığının; ayrıca öğütme ortamından herhangi bir kirleticinin toza muhtemel kontaminasyonun belirlenebilmesi için gerçekleştirilen EDS analizi sonuçları analizin yapıldığı SEM resimleri ile beraber Şekil 7.3-7.8'de verilmektedir.

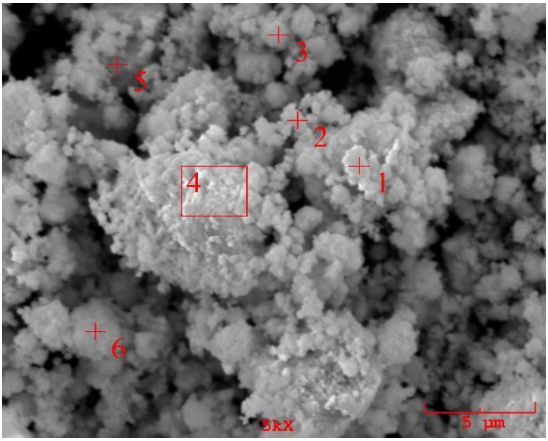
Sanmartinitin formülasyonunda (ZnWO₄) olması gereken ağırlıkça Zn, W ve O oranları sırasıyla, %20,87, 58,69 ve 20,43'tür. Gerçekleştirilen analizlerde, tespit edilen elementlerin ağırlıkça yüzde miktarları bu oranlara ne kadar yakınsa mekanokimyasal sentez sonucu ilgili bölge, alan veya noktada ZnWO₄ oluşumunun o kadar yüksek ihtimalle gerçekleştiği anlamına gelmektedir. MS6-25 numunesine ait EDS sonuçlarına bakıldığında, büyük, köşeli, koyu gri renkte partikülden alınan 1 no'lu alanda Zn, W ve O elementleri tespit edilmiş, bununla birlikte sanmartinit için olması gerekenden daha yüksek miktarda W elementinin mevcut olduğu görülmüştür. Söz konusu partikülün yüzeyinde çok ince bir tortu tabakası halinde ince, küresel partiküller yer almaktadır. Bu da, iri ve köşeli partiküllerin tam olarak öğütülmemiş, reaksiyona girmemiş WO₃ partikülleri olduğunu, ancak yüzeylerinde çok az miktarda ZnWO₄ oluşmuş olabileceğini göstermektedir.

Hem 2 no'lu hem de 3 no'lu noktalarda Zn ve W elementlerinin atomik olarak ve ağırlıkça birbirine yakın oranlarda çıkması, WO₃ partiküllerinin üzerinde (2 no'lu noktada) ve nispeten serbest mikron altı boyutunda partiküller halinde (3 no'lu noktada) ZnWO₄ fazının da oluştuğunu göstermektedir. Bu durumdan hareketle morfolojik hatları tam belirgin olmayan, küreselimsi, nispeten koyu renkli

partiküllerin ZnO ve WO₃'ün mekanik olarak sentezi sonucunda oluşan ZnWO₄ fazına ait olduğu söylenebilmektedir (Şekil 7.3).

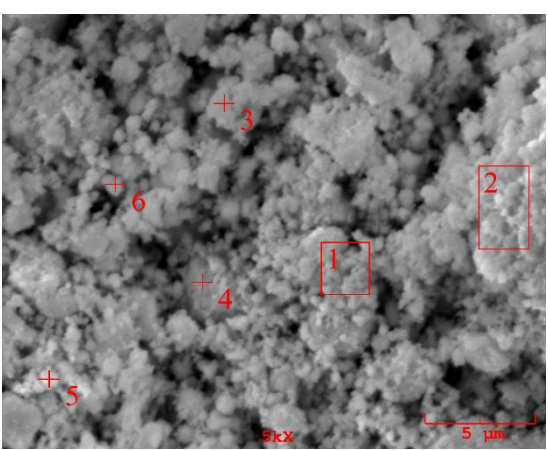


Şekil 7.3. MS6-25 numunesine ait SEM resmi ve EDS analiz sonuçları

 <p style="text-align: center;">SEM resmi</p>	<table border="1" data-bbox="847 353 1305 609"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>77,107</td> <td>30,516</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>11,816</td> <td>19,113</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>11,077</td> <td>50,371</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">1 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	77,107	30,516	Zn	11,816	19,113	W	11,077	50,371		100,000	100,000															
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	77,107	30,516																													
Zn	11,816	19,113																													
W	11,077	50,371																													
	100,000	100,000																													
<table border="1" data-bbox="288 775 780 999"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>69,410</td> <td>24,365</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>18,373</td> <td>26,360</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>12,217</td> <td>49,275</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">2 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	69,410	24,365	Zn	18,373	26,360	W	12,217	49,275		100,000	100,000	<table border="1" data-bbox="847 770 1318 972"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>76,061</td> <td>29,796</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>12,948</td> <td>20,732</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>10,990</td> <td>49,472</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">3 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	76,061	29,796	Zn	12,948	20,732	W	10,990	49,472		100,000	100,000
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	69,410	24,365																													
Zn	18,373	26,360																													
W	12,217	49,275																													
	100,000	100,000																													
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	76,061	29,796																													
Zn	12,948	20,732																													
W	10,990	49,472																													
	100,000	100,000																													
<table border="1" data-bbox="288 1099 780 1330"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>66,188</td> <td>21,246</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>19,338</td> <td>25,371</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>14,473</td> <td>53,383</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">4 no'lu alan</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	66,188	21,246	Zn	19,338	25,371	W	14,473	53,383		100,000	100,000	<table border="1" data-bbox="847 1108 1318 1317"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>62,557</td> <td>17,957</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>19,506</td> <td>22,885</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>17,936</td> <td>59,159</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">5 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	62,557	17,957	Zn	19,506	22,885	W	17,936	59,159		100,000	100,000
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	66,188	21,246																													
Zn	19,338	25,371																													
W	14,473	53,383																													
	100,000	100,000																													
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	62,557	17,957																													
Zn	19,506	22,885																													
W	17,936	59,159																													
	100,000	100,000																													
<table border="1" data-bbox="539 1413 1051 1621"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>72,794</td> <td>26,105</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>14,391</td> <td>21,093</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>12,814</td> <td>52,802</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">6 no'lu nokta</p>		Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	72,794	26,105	Zn	14,391	21,093	W	12,814	52,802		100,000	100,000															
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	72,794	26,105																													
Zn	14,391	21,093																													
W	12,814	52,802																													
	100,000	100,000																													

Şekil 7.4. MS6-50 numunesine ait SEM resmi ve EDS analiz sonuçları

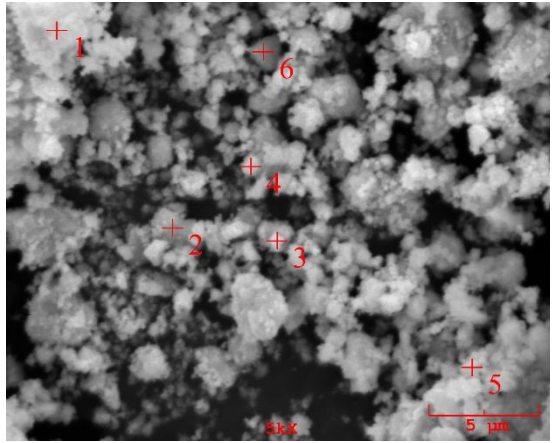
MS6-50 numunesine ait SEM mikrografı incelendiğinde, mikroyapıda MS6-25 numunesine göre nispeten daha iri, açık renkli, küresele yakın ve bazı noktalarda küçük levhalar halinde; alt kısımlardaki koyu renkli partiküller üzerinde birikmiş partiküller üzerinden alınan 1 ve 3 no'lu alan ve 2,4,5,6 no'lu noktalara ait analiz sonuçlarının tümünde Zn, O ve W ağırlıkça element oranlarının ideal oranda olmasa da birbiriyle orantılı olduğu görülmektedir. Bunun sonucu olarak, söz konusu partiküllerin ZnWO₄ fazına ait olduğu, öte yandan üzerinde biriktikleri partiküllerden de element sayımı almış olabileceğinden ve ideal oranlardan her nokta ve alanda belirli sapmalardan dolayı da mikroyapıda halen WO₃ ve ZnO reaktanları da olabileceği söylenebilir. İlgili alan ve noktalardaki EDS sonuçlarında Zn ve W elementlerinin birbirine benzer şekilde tespit edilmesi ile proses süresinin artışıyla daha fazla miktarda ZnWO₄ oluşumu meydana geldiği öngörülmektedir (Şekil 7.4). Şekil 7.5'e bakıldığında, sabit öğütme hızında 100 dk öğütme süresince, 4 no'lu noktada olması gerekenden biraz daha fazla W elementi olması ve Zn ve W elementleri arasındaki oranın daha yüksek sapma içermesi nedeniyle halen WO₃ (yüzeyi birikinti içermeyen, koyu renkli, köşeli partikül) fazının, 1 no'lu alanda sanmartinit fazı için normal Zn-W element oranının ($20,87/58,69 = 0,356$) belirgin olarak üzerinde Zn bulunması bu alandaki partikül yığını içerisinde ZnO fazının var olabileceğini göstermektedir. Diğer alan ve noktalardan tespit edilen sonuçlar ise her ne kadar net bir şekilde Zn-W oranı elde edilememişse de, bulunan değerlerin oranı ideal değere yakın olduğundan, MS6-100 numunesinde yüksek miktarda ZnWO₄ oluşumunu ve bu fazın yine mikron-altı ve küresele yakın morfolojide olduğunu, geniş bir alana dağıldığını belirtmektedir. Artan öğütme süresince az miktarda Fe elementinin varlığı toz partiküllerine öğütücü ortam ve bilyalardan kirletici transferinin başladığını göstermektedir.

 <p style="text-align: center;">SEM resmi</p>	<table border="1" data-bbox="858 362 1308 595"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>56,846</td> <td>15,364</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>24,678</td> <td>27,260</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>18,476</td> <td>57,377</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">1 no'lu alan</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	56,846	15,364	Zn	24,678	27,260	W	18,476	57,377		100,000	100,000																					
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																																			
O	56,846	15,364																																			
Zn	24,678	27,260																																			
W	18,476	57,377																																			
	100,000	100,000																																			
<table border="1" data-bbox="300 766 772 1008"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>28,493</td> <td>5,024</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>38,231</td> <td>27,554</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>33,276</td> <td>67,422</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">2 no'lu alan</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	28,493	5,024	Zn	38,231	27,554	W	33,276	67,422		100,000	100,000	<table border="1" data-bbox="858 748 1308 1012"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>70,199</td> <td>24,068</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>1,969</td> <td>2,356</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>14,211</td> <td>19,915</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>13,621</td> <td>53,661</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">3 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	70,199	24,068	Fe	1,969	2,356	Zn	14,211	19,915	W	13,621	53,661		100,000	100,000			
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																																			
O	28,493	5,024																																			
Zn	38,231	27,554																																			
W	33,276	67,422																																			
	100,000	100,000																																			
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																																			
O	70,199	24,068																																			
Fe	1,969	2,356																																			
Zn	14,211	19,915																																			
W	13,621	53,661																																			
	100,000	100,000																																			
<table border="1" data-bbox="300 1115 772 1379"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>47,854</td> <td>11,187</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>3,059</td> <td>2,496</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>26,312</td> <td>25,140</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>22,775</td> <td>61,177</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">4 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	47,854	11,187	Fe	3,059	2,496	Zn	26,312	25,140	W	22,775	61,177		100,000	100,000	<table border="1" data-bbox="858 1115 1308 1393"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>68,824</td> <td>22,297</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>1,052</td> <td>1,189</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>14,854</td> <td>19,668</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>15,270</td> <td>56,845</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">5 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	68,824	22,297	Fe	1,052	1,189	Zn	14,854	19,668	W	15,270	56,845		100,000	100,000
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																																			
O	47,854	11,187																																			
Fe	3,059	2,496																																			
Zn	26,312	25,140																																			
W	22,775	61,177																																			
	100,000	100,000																																			
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																																			
O	68,824	22,297																																			
Fe	1,052	1,189																																			
Zn	14,854	19,668																																			
W	15,270	56,845																																			
	100,000	100,000																																			
<table border="1" data-bbox="561 1496 1034 1751"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>70,957</td> <td>24,805</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>1,906</td> <td>2,326</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>13,963</td> <td>19,950</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>13174</td> <td>52,919</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">6 no'lu nokta</p>		Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	70,957	24,805	Fe	1,906	2,326	Zn	13,963	19,950	W	13174	52,919		100,000	100,000																		
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																																			
O	70,957	24,805																																			
Fe	1,906	2,326																																			
Zn	13,963	19,950																																			
W	13174	52,919																																			
	100,000	100,000																																			

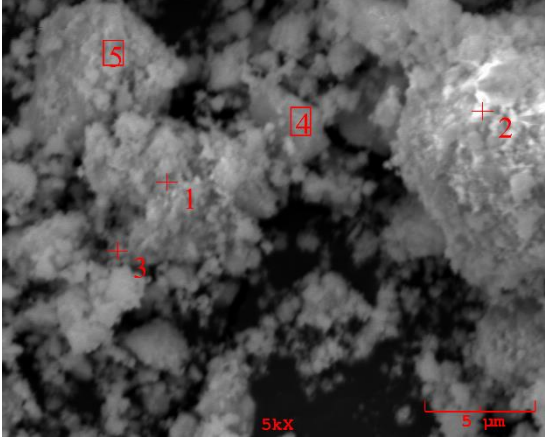
Şekil 7.5. MS6-100 numunesine ait SEM resmi ve EDS analiz sonuçları

MS7-25 numunesine ait SEM resmi incelendiğinde, artan öğütme hızı ile birlikte köşeli ve iri partiküllerin belirginliğini yitirdiği, genel partikül boyutunun küçüldüğü ve nispeten büyük partiküllerin üzerinde ve serbest halde bulunan mikron-altı, boyutlu, beyazımsı ve net olmasa da küresel partiküllerin yoğunluğunun arttığı görülmektedir. SEM imajında 1, 2 ve 5 no'lu alanlara ait EDS sonuçlarına bakıldığında, nispeten mikron ve üstü boyutlarındaki, şeffaf gibi gözükten beyaz renkte partiküller ve köşeli, gri renkte 1-5 µm boyutlarındaki partiküllerin, Zn-W oranından daha belirgin şekilde sapmadan dolayı reaksiyona girmemiş ZnO ve WO₃ olabileceği; 3, 4 ve 6 no'lu noktaya ait sonuçlara göre mikron-altı, serbest halde, küçük, küresele benzer formda gri-beyazımsı renkte partikül birikintilerinin ise olması gerekene yakın oranda Zn ve W elementlerinin varlığı nedeniyle ZnWO₄ olduğu söylenebilir. Mikroyapıda, 700 d/dk öğütme hızında MS6-25 numunesine göre daha belirgin ve fazla oranda ZnWO₄ oluştuğu, ancak MS6-100 numunesine göre daha fazla reaktanın henüz reaksiyona girmemiş olabileceği görülmektedir. Az miktarda Fe elementinin partiküller içerisinde tespiti ise öğütme sırasında toz numuneye paslanmaz çelik öğütücü ortam ve medyadan bu elementin kontaminasyonundan kaynaklanmaktadır ve kontaminasyon olayı önemli oranda olmasa da artan proses hızıyla daha erken aşamada başlamıştır (Şekil 7.6).

MS7-50 numunesinde mikron-altı partiküllerin boyutunda daha da küçülme olduğu ve buna karşın, daha aglomere olmuş bir şekilde dağılımı söz konusudur. Öte yandan, halen köşeli, iri ve mikron-altı toz yığınlarının altında kalmış, ortalamanın çok üzerinde (5 mikrondan büyük) boyuta sahip partiküller de gözükmektedir. EDS sonuçlarına bakıldığında, bütün bu koyu ve iri partiküllerin 1,2 no'lu nokta ve 5 no'lu alanlara göre Zn-W oranından sapma nedeniyle WO₃ ve nispeten ZnO olabileceği (4 no'lu nokta), bu partiküllerin üzerinde beyaz renge yakın birikmiş partiküllerin (1, 2 no'lu nokta ve 5 no'lu alan) ve serbest haldeki daha açık gri renkte partiküllerin (3 no'lu nokta) ise Zn-W oranındaki sapmanın daha az ve birbirine yakın değerlerde oluşundan dolayı sanmartinit olduğu bulunmuştur (Şekil 7.7)

 <p style="text-align: center;">SEM resmi</p>	<table border="1" data-bbox="858 360 1305 622"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>63,660</td> <td>20,744</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>0,125</td> <td>0,143</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>23,414</td> <td>31,183</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>12,801</td> <td>47,930</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">1 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	63,660	20,744	Fe	0,125	0,143	Zn	23,414	31,183	W	12,801	47,930		100,000	100,000												
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	63,660	20,744																													
Fe	0,125	0,143																													
Zn	23,414	31,183																													
W	12,801	47,930																													
	100,000	100,000																													
<table border="1" data-bbox="304 779 762 1010"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>60,682</td> <td>17,538</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>22,483</td> <td>26,558</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>16,834</td> <td>55,904</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">2 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	60,682	17,538	Zn	22,483	26,558	W	16,834	55,904		100,000	100,000	<table border="1" data-bbox="858 779 1305 1010"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>71,090</td> <td>23,863</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>14,233</td> <td>19,527</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>14,677</td> <td>56,610</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">3 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	71,090	23,863	Zn	14,233	19,527	W	14,677	56,610		100,000	100,000
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	60,682	17,538																													
Zn	22,483	26,558																													
W	16,834	55,904																													
	100,000	100,000																													
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	71,090	23,863																													
Zn	14,233	19,527																													
W	14,677	56,610																													
	100,000	100,000																													
<table border="1" data-bbox="304 1122 762 1323"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>58,472</td> <td>15,548</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>21,554</td> <td>23,425</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>19,974</td> <td>61,027</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">4 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	58,472	15,548	Zn	21,554	23,425	W	19,974	61,027		100,000	100,000	<table border="1" data-bbox="858 1122 1305 1346"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>54,625</td> <td>14,322</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>26,286</td> <td>28,168</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>19,089</td> <td>57,510</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">5 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	54,625	14,322	Zn	26,286	28,168	W	19,089	57,510		100,000	100,000
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	58,472	15,548																													
Zn	21,554	23,425																													
W	19,974	61,027																													
	100,000	100,000																													
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	54,625	14,322																													
Zn	26,286	28,168																													
W	19,089	57,510																													
	100,000	100,000																													
<table border="1" data-bbox="576 1487 1034 1704"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>50,836</td> <td>12,404</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>27,814</td> <td>27,739</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>21,349</td> <td>59,857</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">6 no'lu nokta</p>		Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	50,836	12,404	Zn	27,814	27,739	W	21,349	59,857		100,000	100,000															
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	50,836	12,404																													
Zn	27,814	27,739																													
W	21,349	59,857																													
	100,000	100,000																													

Şekil 7.6. MS7-25 numunesine ait SEM resmi ve EDS analiz sonuçları

 <p style="text-align: center;">SEM resmi</p>	<table border="1" data-bbox="868 365 1305 602"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>65,347</td> <td>20,741</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>20,055</td> <td>26,018</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>14,598</td> <td>53,241</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">1 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	65,347	20,741	Zn	20,055	26,018	W	14,598	53,241		100,000	100,000															
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	65,347	20,741																													
Zn	20,055	26,018																													
W	14,598	53,241																													
	100,000	100,000																													
<table border="1" data-bbox="304 775 770 1012"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>66,457</td> <td>21,170</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>18,636</td> <td>24,264</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>14,907</td> <td>54,565</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">2 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	66,457	21,170	Zn	18,636	24,264	W	14,907	54,565		100,000	100,000	<table border="1" data-bbox="868 775 1305 1012"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>66,138</td> <td>20,868</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>18,680</td> <td>24,090</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>15,182</td> <td>55,042</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">3 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	66,138	20,868	Zn	18,680	24,090	W	15,182	55,042		100,000	100,000
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	66,457	21,170																													
Zn	18,636	24,264																													
W	14,907	54,565																													
	100,000	100,000																													
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	66,138	20,868																													
Zn	18,680	24,090																													
W	15,182	55,042																													
	100,000	100,000																													
<table border="1" data-bbox="304 1128 770 1361"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>60,047</td> <td>17,819</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>24,601</td> <td>29,837</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>15,351</td> <td>52,344</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">4 no'lu alan</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	60,047	17,819	Zn	24,601	29,837	W	15,351	52,344		100,000	100,000	<table border="1" data-bbox="868 1128 1305 1361"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>64,970</td> <td>19,989</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>19,241</td> <td>24,195</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>15,789</td> <td>55,816</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">5 no'lu alan</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	64,970	19,989	Zn	19,241	24,195	W	15,789	55,816		100,000	100,000
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	60,047	17,819																													
Zn	24,601	29,837																													
W	15,351	52,344																													
	100,000	100,000																													
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																													
O	64,970	19,989																													
Zn	19,241	24,195																													
W	15,789	55,816																													
	100,000	100,000																													

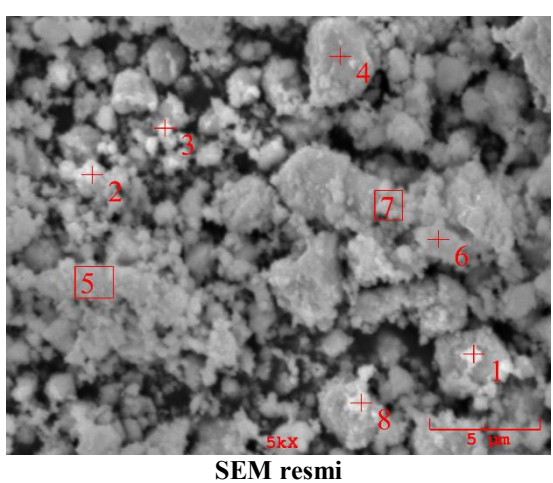
Şekil 7.7. MS7-50 numunesine ait SEM resmi ve EDS analiz sonuçları

MS7-100 numunesinde proses süresi ve hızı en yüksek noktadadır. Buna bağlı olarak, genel partikül boyut dağılımı daha fazla homojenleşmesine rağmen, sanmartinit olması daha önceki EDS analizlerinden hareketle kuvvetle muhtemel olan mikron-altı ve nano boyutlarındaki $ZnWO_4$ fazının dağılımı artmakla birlikte, diğer partiküllerin arasında ve yer yer üzerlerinde artan öğütme süresiyle mekanik olarak yapışıp, aglomere olmuş izlenimi verdiği görülmektedir.

Aynı zamanda, partikül yüzeylerinde daha az birikinti olduğu, partikül boyutundaki artışa rağmen partiküllerin morfolojik olarak daha belirgin olduğu gözlenmektedir.

EDS sonuçlarına bakıldığında, yüksek oranda sanmartinit oluşumunun yanı sıra $ZnWO_4$ formülasyonunda 4 no'lu nokta ve 7 no'lu alanda gri renkli, 2-3 μm boyutundaki partikülün ağırlıkça olması gerekenden (ağ. %58,67) bir miktar daha fazla W içeriğinden dolayı W lehine bir miktar yüksek sapma göstemesi sonucu WO_3 , 2 no'lu noktada beyazımsı-şeffaf gözüken küçük partikülün yüksek Zn içeriğinden dolayı ZnO olduğu izah edilebilir. Bunun dışındaki 1, 6 ve 8 no'lu noktalarda normale daha yakın Zn-W oranından dolayı beyaz ve beyazımsı renkte mikron-altı boyutundaki partiküllerin ve buna bağlı olarak mikroyapının genelinin sanmartinit olduğu bulunmuştur. Artan öğütme hızı ve sürelerinden dolayı hemen hemen her partikülde bir miktar Fe kontaminasyonun meydana geldiği görülmektedir (Şekil 7.8).

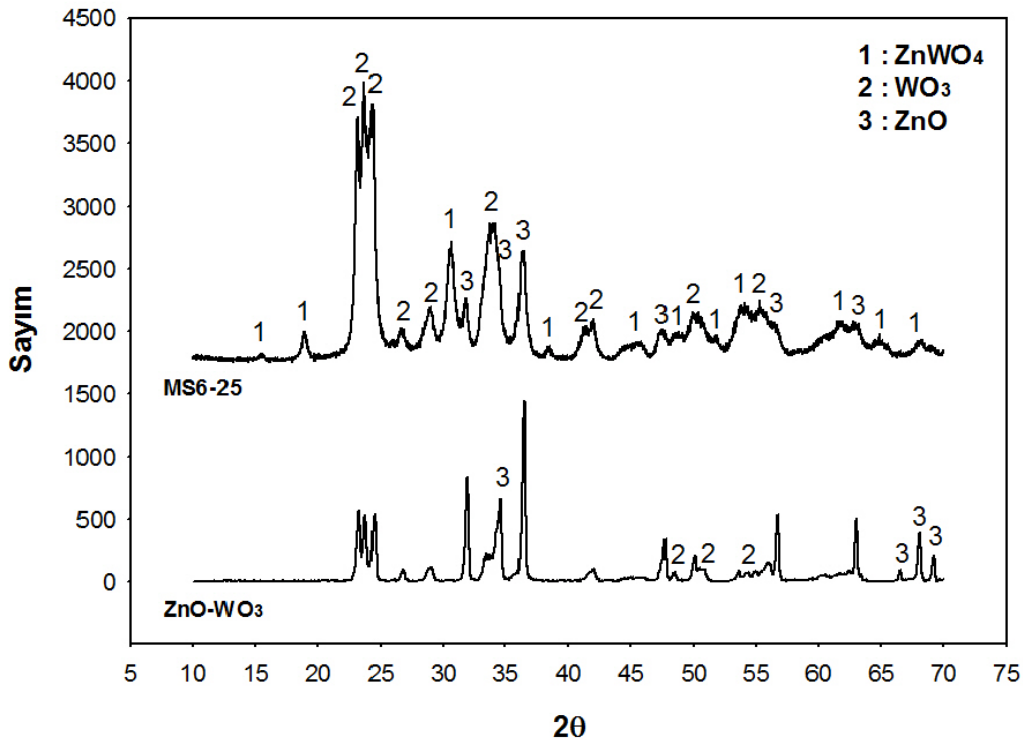
SEM-EDS sonuçları mekanokimyasal işlem sonucunda proses hızı ve öğütme hızı arttıkça genel olarak, sanmartinit fazının arttığını, ancak öğütme hızı ve süresiyle azalan bir şekilde reaktanların, ZnO ve WO_3 bulunduğunu önemli ölçüde göstermiştir. Yapılan XRD, FTIR ve Raman analizlerinin de EDS sonuçlarını doğrular nitelikte olduğu gözlenmiştir.

 <p style="text-align: center;">SEM resmi</p>	<table border="1" data-bbox="852 360 1315 629"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>72,027</td> <td>25,718</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>1,634</td> <td>2,037</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>13,550</td> <td>19,775</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>12,789</td> <td>52,471</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">1 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	72,027	25,718	Fe	1,634	2,037	Zn	13,550	19,775	W	12,789	52,471		100,000	100,000																		
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																																			
O	72,027	25,718																																			
Fe	1,634	2,037																																			
Zn	13,550	19,775																																			
W	12,789	52,471																																			
	100,000	100,000																																			
<table border="1" data-bbox="300 779 767 1048"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>66,729</td> <td>23,854</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>1,533</td> <td>1,913</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>21,210</td> <td>30,988</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>10,528</td> <td>43,245</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">2 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	66,729	23,854	Fe	1,533	1,913	Zn	21,210	30,988	W	10,528	43,245		100,000	100,000	<table border="1" data-bbox="852 779 1315 1048"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>50,597</td> <td>12,227</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>2,591</td> <td>2,185</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>24,814</td> <td>24,507</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>21,998</td> <td>61,081</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">4 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	50,597	12,227	Fe	2,591	2,185	Zn	24,814	24,507	W	21,998	61,081		100,000	100,000
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																																			
O	66,729	23,854																																			
Fe	1,533	1,913																																			
Zn	21,210	30,988																																			
W	10,528	43,245																																			
	100,000	100,000																																			
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																																			
O	50,597	12,227																																			
Fe	2,591	2,185																																			
Zn	24,814	24,507																																			
W	21,998	61,081																																			
	100,000	100,000																																			
<table border="1" data-bbox="300 1173 767 1442"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>56,534</td> <td>15,152</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>1,970</td> <td>1,843</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>22,574</td> <td>24,729</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>18,922</td> <td>58,276</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">6 no'lu nokta</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	56,534	15,152	Fe	1,970	1,843	Zn	22,574	24,729	W	18,922	58,276		100,000	100,000	<table border="1" data-bbox="852 1173 1315 1442"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>62,145</td> <td>17,367</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>1,735</td> <td>1,692</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>16,941</td> <td>19,350</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>19,180</td> <td>61,591</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">7 no'lu alan</p>	Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	62,145	17,367	Fe	1,735	1,692	Zn	16,941	19,350	W	19,180	61,591		100,000	100,000
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																																			
O	56,534	15,152																																			
Fe	1,970	1,843																																			
Zn	22,574	24,729																																			
W	18,922	58,276																																			
	100,000	100,000																																			
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																																			
O	62,145	17,367																																			
Fe	1,735	1,692																																			
Zn	16,941	19,350																																			
W	19,180	61,591																																			
	100,000	100,000																																			
<table border="1" data-bbox="560 1554 1027 1823"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Atomik %</th> <th>Ağırlıkça %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>70,162</td> <td>23,776</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>1,546</td> <td>1,829</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>14,258</td> <td>19,749</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>14,034</td> <td>54,646</td> </tr> <tr> <td></td> <td>100,000</td> <td>100,000</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">8 no'lu nokta</p>		Element	Atomik %	Ağırlıkça %	O	70,162	23,776	Fe	1,546	1,829	Zn	14,258	19,749	W	14,034	54,646		100,000	100,000																		
Element	Atomik %	Ağırlıkça %																																			
O	70,162	23,776																																			
Fe	1,546	1,829																																			
Zn	14,258	19,749																																			
W	14,034	54,646																																			
	100,000	100,000																																			

Şekil 7.8. MS7-100 numunesine ait SEM resmi ve EDS analiz sonuçları (4 no'lu nokta ile 5 no'lu alan; 1 no'lu nokta ile 3 no'lu nokta birbirine yakın sonuçlar vermiştir)

7.3. XRD Analizi

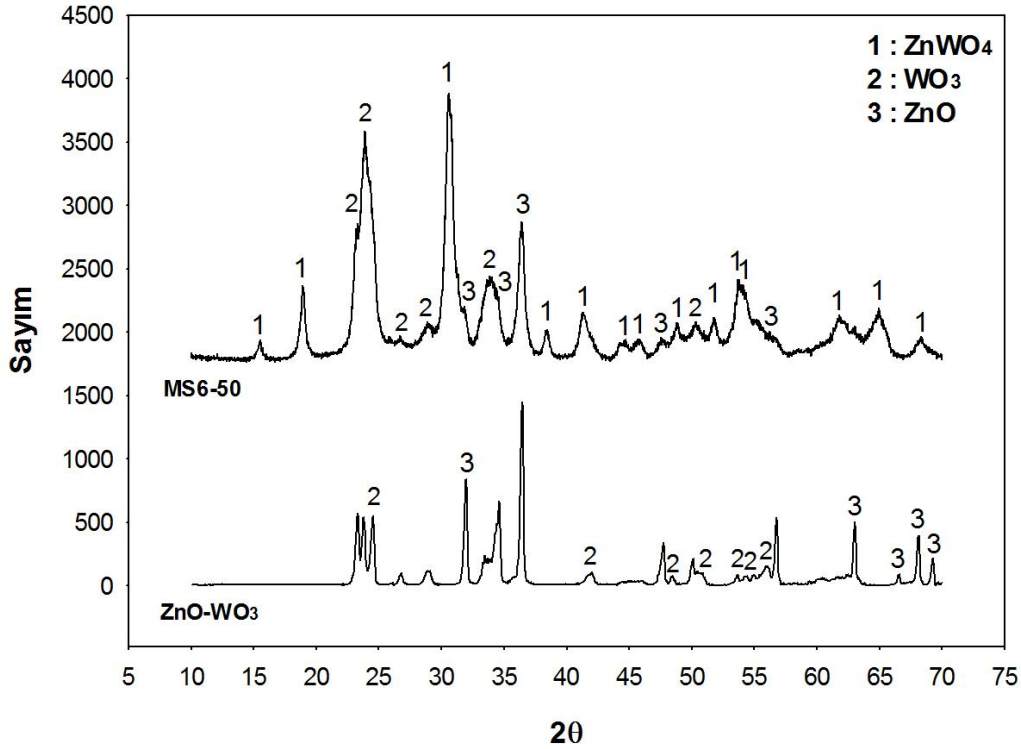
Mekanokimyasal olarak sentezlenen toz örnekleri içerisinde bulunan ve oluşması beklenen fazların belirlenmesi için yapılan XRD analiz sonuçları her bir proses parametresi için ayrı olarak ve karşılaştırmak amacıyla reaktan fazların (ZnO, WO₃) mekanokimyasal sentez öncesi karışımına ait analiz sonuçlarıyla beraber Şekil 7.9-7.14'te gösterilmektedir. XRD analizleri Cu-K_α ($\lambda = 1,54$ nm) X-ışını kaynağı kullanılarak, $2\theta = 10-70^\circ$ arasında, $2^\circ/\text{dk}$ hızında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen toz numunelerindeki WO₃, ZnO ve ZnWO₄ fazlarına ait difraksiyon pikleri JCPDS veri tabanına göre ve literatürdeki çalışmalardan destek alınarak belirlenmiştir.



Şekil 7.9. ZnO-WO₃ toz karışımı ve MS6-25 numunesinin XRD analizi

Şekil 7.9'da mekanokimyasal sentez öncesi referans tozların molar olarak 1:1 oranında karışımı ile beraber MS6-25 numunesinin XRD analizleri verilmiştir. Referans olarak ZnO-WO₃ toz karışımının tamamen ZnO (JCPDS No:99-0111, hegzagonal kristal yapı) ve WO₃ (JCPDS No:72-0677, monoklinik kristal yapı) içerdiği ve herhangi bir safsızlık içermediği belirlenmiştir. Referans toz karışımının XRD difraktogramında '2' ve '3' numaraları ile gösterilen WO₃ ve ZnO bileşimlerinin mekanokimyasal sentezin

başlangıç aşamalarında (MS6-25 numunesi) mevcut pik pozisyonlarını genel olarak koruduğu (Referans numunenin XRD analizinde üzerinde sayı bulunmayan pikler MS6-25 numunesinde pik pozisyonunda belirgin bir değişim olmadığı ve MS6-25 numunesinde gösterilenlerle aynı faza ait olduğunu ifade etmektedir.), bununla birlikte pik genişlikleri ve sayılarında değişimler olduğu gözlenmiştir. MS6-25 numunesinde referans numunesinin difraktogramına göre '1' ile gösterilen $ZnWO_4$ fazına ait yeni piklerin oluştuğu, referans numunesinde bazı piklerin yerini $ZnWO_4$ fazına bıraktığı bulunmuştur. Referans numunesine ait pik genişliklerinin MS6-25 numunesinde artması öğütme sonucu toz boyutunun kırılmalar sonucu azaldığını ve toz numunelerin kristalografik yapısında deformasyon meydana geldiğini ifade etmek mümkündür. MS6-25 numunesinin XRD analizine ait difraktograma bakıldığında (buradaki pik pozisyonları referans numuneyi de kapsamaktadır) sırasıyla, $2\theta = 15,52, 18,94, 23,18, 23,64$ (100 piki), $24,32, 26,64, 28,96, 30,64, 31,82, 33,55, 34,08, 34,39, 36,28, 38,45, 41,44, 41,94, 45,91, 47,48, 48,73, 50,33, 51,76, 53,80, 55,36, 56,76, 61,66, 63,04, 64,92$ ve $68,22^\circ$ 'de birçok karakteristik pik elde edildiği görülmektedir. Bu pikler arasından, Şekil 7.9'da '1' ile gösterilen, sırasıyla $2\theta = 15,52, 18,94, 30,64$ (sanmartinitin 100 piki), $38,45, 45,47, 51,76, 53,80, 62,78, 64,92$ ve $68,22^\circ$ 'deki piklerin JCPDS No: 15-0774'e göre $ZnWO_4$ 'e ait olduğu tespit edilmiştir. XRD analizine bakıldığında en büyük pikin ($2\theta = 23,64$) JCPDS No: 72-0677'ye göre monoklinik WO_3 fazına ait olduğu bulunmuştur. Ayrıca, JCPDS No: 99-0111 uyarınca $2\theta = 36,28^\circ$ pik pozisyonunda hegzagonal ZnO fazının 100 piki tespit edilmiştir. Buna göre, mekanokimyasal sentez işleminde 600 d/dk 'da, 25 dk sentez süresince dikkate değer oranda sanmartinit oluşumunun meydana geldiği, ancak yüksek oranda, reaksiyona henüz girmemiş reaktan fazların (WO_3, ZnO) da halen bulunduğu anlaşılmaktadır.

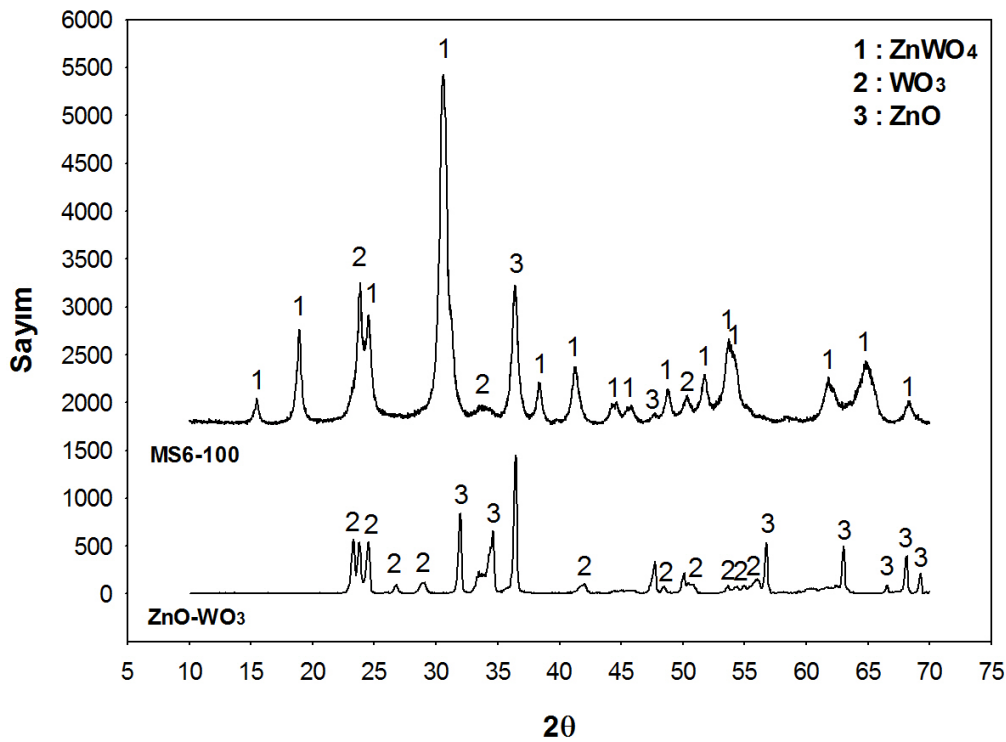


Şekil 7.10. ZnO-WO₃ toz karışımı ve MS6-50 numunesinin XRD analizi

Difraktogramdan hareketle, MS6-50 numunesinde karakteristik pik pozisyonları sırasıyla, $2\theta = 15,52, 18,92, 23,22, 23,80, 24,40, 29,02, 30,58$ (100 piki), $31,84, 34,10, 34,42, 36,34, 38,44, 41,36, 44,62, 45,86, 47,68, 48,86, 50,36, 51,78, 53,74, 54,18, 56,68, 61,70, 64,94, 68,30^\circ$ 'dir. XRD analizine bakıldığında, difraktogramdaki 100 pikinin pozisyonu yer değiştirmiştir ($2\theta = 23,64 \rightarrow 30,58$) ve MS6-25 numunesindeki aksine sanmartinit fazına aittir. MS6-25 numunesinde $2\theta = 23,18, 23,64^\circ$ 'deki kuvvetli WO₃ piklerinin pozisyonu sağa doğru ötelenmiş, şiddetleri önemli ölçüde azalmış ve $2\theta = 24,32^\circ$ 'deki WO₃ piki kaybolmuştur. Aynı şekilde, ZnO fazına ait 100 piki de MS6-50 numunesinde biraz sağa doğru ($2\theta = 36,34^\circ$) ötelenmiş ve şiddeti azalmıştır. Proses süresi 50 dk süresine doğru uzatıldığında, MS6-25 numunesinde $2\theta = 26,64, 41,44, 41,94$ ve $55,36^\circ$ 'deki WO₃ fazına ait ve $2\theta = 63,04^\circ$ 'deki ZnO fazına ait piklerin ortadan kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu durum referans numunenin XRD analizinde MS6-25 numunesi ile beraber verilen analiz sonucuna göre daha fazla numaralandırılmış pik olması ile daha açık bir şekilde görülmektedir. Proses süresindeki artışla birlikte, MS6-50 numunesinde referans numunesindeki reaktan fazlar olan WO₃ ve ZnO'nin pik şiddet ve sayılarında MS6-25

numunesine göre azalma olduğu ve sanmartinite ait piklerin belirginleştiği, $2\theta = 41,36, 54,18^\circ$ de aynı faza ait yeni pikler oluştuğu görülmektedir (Şekil 7.10).

Her üç faza ait çözümlenmeler yine MS6-25 numunesinde belirtilen JCPDS referans kart numaralarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Sabit öğütme hızında proses süresindeki artışa paralel olarak, 100 pikinin sanmartinit fazında detekte edilmesi de dikkate alındığında, $ZnWO_4$ fazının toz örneği içerisindeki miktarının önemli oranda arttığı görülmektedir.



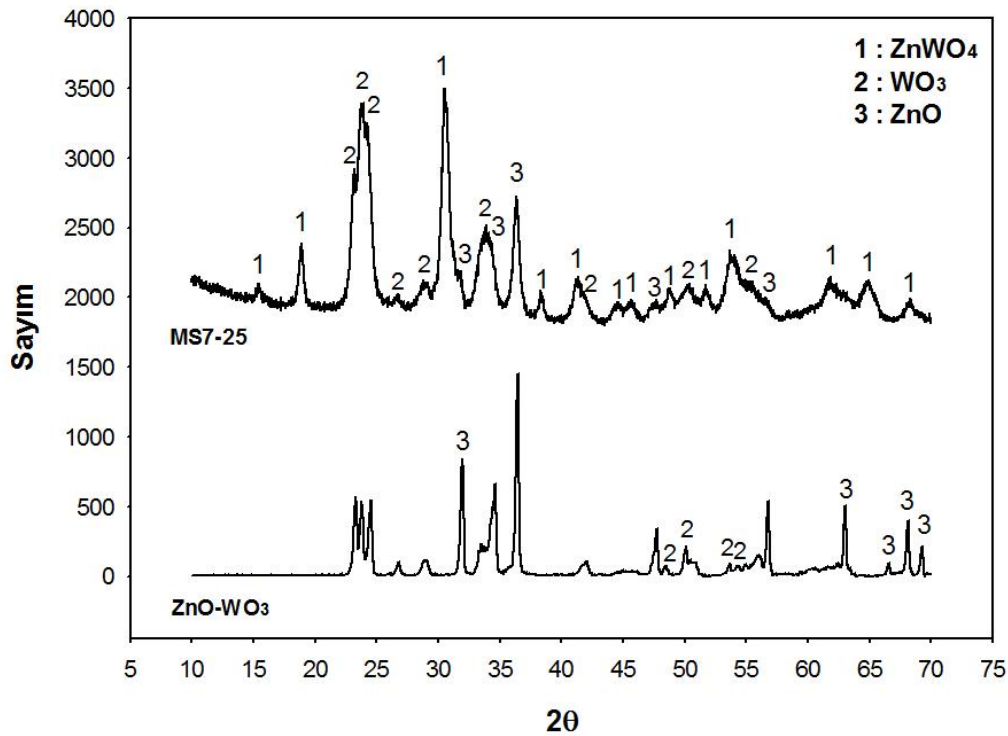
Şekil 7.11. $ZnO-WO_3$ toz karışımı ve MS6-100 numunesinin XRD analizi

Sabit hızda gerçekleştirilen mekanokimyasal sentez işleminde en uzun sürede gerçekleştirilen işlem sonucu MS6-100 numunesinden alınan ve referans toz karışımı ile birlikte verilen XRD analiz sonucuna bakıldığında, grafikte "1" ile gösterilen $ZnWO_4$ fazına ait pik sayısı ve şiddetlerinde belirgin bir artış olduğu, bununla birlikte halen tespit edilen WO_3 ve ZnO piklerinin sayısı ve şiddetlerinde ise önemli ölçüde azalma olduğu görülmektedir. Referans numunenin XRD paterninde hemen hemen bütün piklerin üzerinde rakamlar bulunması da MS6-100 numunesinde MS6-25 ve MS6-50 numunesine kıyasla daha çok reaktanın sanmartinite dönüştüğünü destekler

niteliktedir. MS6-100 numunesinden elde edilen karakteristik pik pozisyonları sırasıyla, $2\theta = 15,48, 18,88, 23,82, 24,52, 30,56$ (100 piki), $34,13, 36,34, 38,34, 41,24, 44,58, 45,88, 47,64, 48,76, 50,34, 51,74, 53,70, 54,22, 61,80, 64,80, 68,26^\circ$ 'dir. MS6-50 numunesine göre 100 pikinin pozisyonunda önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Difraktogramda WO_3 numunesine ait en şiddetli piklerden birinin, $2\theta = 23,22^\circ$, kaybolduğu ve $2\theta = 23,64^\circ$ 'deki pikin $23,82^\circ$ 'ye doğru ötelendiği ve $ZnWO_4$ fazına ait referans (JCPDS No: 15-0774) pik pozisyonu ve şiddetiyle de çok yakın bir noktada bulunduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle söz konusu açıda pikin artan proses süresince miktarı artan sanmartinit fazına da ait olabileceği öngörülmektedir. Benzer şekilde, $2\theta = 36,34^\circ$ 'deki pikin de ZnO fazına ait 100 pikine ($2\theta = 36,25^\circ$, JCPDS No: 99-0111) ait olabileceği gibi toz örneği içerisinde miktarı artmakta olan sanmartinit ($2\theta = 36,37^\circ$, %35 piki, JCPDS No: 15-0774) fazına da uygun olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, $2\theta = 24,52^\circ$ 'de sanmartinite ait yeni bir pik tespit edilmiş ve $2\theta = 25-30^\circ$ aralığındaki WO_3 piklerinin kaybolduğu, $2\theta = 34,13^\circ$ 'deki WO_3 'e ait yüksek şiddetli pikin neredeyse yok olduğu, $2\theta = 56,68^\circ$ 'de MS6-50 numunesinde ZnO 'e ait pikin artık tespit edilemediği bulunmuştur. Proses süresi arttıkça reaktanlar arasında daha fazla çarpışma, bunun sonucunda sertlik farklarına da bağlı olarak öğütme ve kafes yapılarında bozulma ve bu durumun etkisiyle daha fazla oranda sanmartinit fazı oluşumu için başlangıç tozlarının reaksiyonunda artış gerçekleşmektedir ve MS6-100 numunesinden alınan XRD analizi de bu sonucu destekler niteliktedir (Şekil 7.11).

Şekil 7.12'de referans toz numune ile birlikte verilen MS7-25 numunesine ait XRD analiz sonuçları incelendiğinde, karakteristik pik pozisyonlarının sırasıyla, $2\theta = 15,46, 18,92, 23,19, 23,73, 24,32, 26,69, 28,91, 30,52$ (100 piki), $31,82, 33,63, 33,96, 34,45, 36,34, 38,41, 41,35, 41,96, 44,70, 45,76, 47,59, 48,71, 50,30, 51,72, 53,70, 55,37, 56,65, 61,82, 64,83, 68,26^\circ$ olduğu bulunmuştur. MS7-25 numunesinde de her üç faz için XRD difraktogramlarının çözümü MS6-25 numunesinde bahsi geçen JCPDS referans kartları ile yapılmıştır. Referans numunede, MS7-25 numunesinde $2\theta = 50,30$ ve $64,83^\circ$ civarındaki MS6-25 ile beraber verilen referans difraktograma göre WO_3 ve ZnO 'e ait piklerin, mekanokimyasal işlem öncesi toz karışımındaki ilgili piklerin numaralandırılmasından da anlaşılacağı gibi, kaybolduğu gözlenmiştir. MS7-25 numunesinde reaktan fazlar ve $ZnWO_4$ fazının pik pozisyonları ve sayısının MS6-25 numunesi ile benzer şekilde olduğu görülse de, sanmartinit fazının pik şiddetlerinin

(özellikle $2\theta = 30,58^\circ$ civarındaki $ZnWO_4$ 100 piki, JCPDS No: 15-0774) arttığı, buna karşın ZnO ve WO_3 'e ait karakteristik piklerin şiddetinin azaldığı bulgularına ulaşılmıştır. Artan proses hızında sabit proses süresince, MS6-25 numunesindeki $2\theta = 41,44^\circ$ 'ki WO_3 ve $2\theta = 63,04^\circ$ pozisyonundaki ZnO piklerinin kaybolduğu, $2\theta = 41,35^\circ$ 'de yeni sanmartinit fazı piki oluştuğu tespit edilmiştir. Proses süresi olarak, 25 dk gibi kısa sayılabilecek bir zaman dilimine rağmen, mekanokimyasal sentez için öğütme hızının artışıyla MS6-25 numunesine göre 100 piki sanmartinit fazında ($2\theta = 30,52^\circ$) tespit edilmiştir. Yine proses hızının artışının etkisiyle, WO_3 fazının 100 pikinin pozisyonunun MS6-25 numunesine göre $2\theta = 23,64^\circ \rightarrow 23,73^\circ$ 'ye doğru hafif bir kayma göstermesi de başlangıç fazlarının kristal yapılarında distorsiyon meydana geldiğini göstermektedir ve bu durumun sanmartinit oluşumu için gerekli zeminin oluşmasına katkı sağladığı söylenebilir. Şekil 7.12'ye bakıldığında, artan proses hızının sanmartinitin meydana gelmesine katkı yaptığı görülebilmektedir.



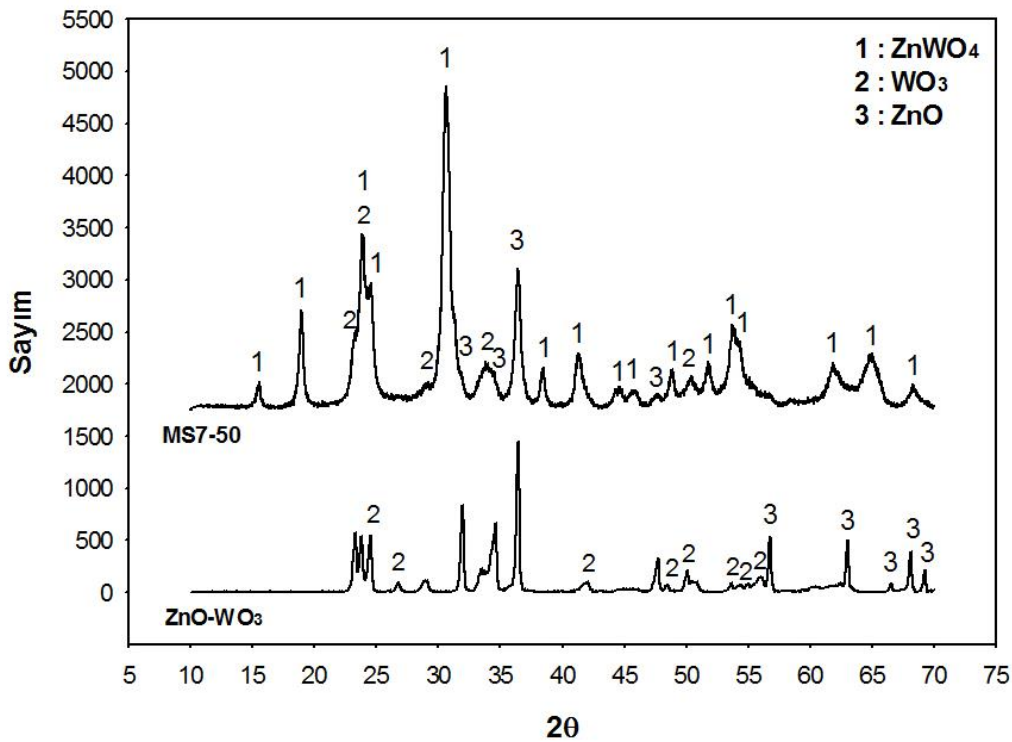
Şekil 7.12. $ZnO-WO_3$ toz karışımı ve MS7-25 numunesinin XRD analizi

Şekil 7.13'te referans toz karışımı ile beraber verilen XRD paterninde, MS7-50 numunesi için karakteristik pik pozisyonları sırasıyla, $2\theta = 15,54, 18,94, 23,20, 23,86, 24,52, 28,99, 30,56$ (100 piki), $31,84, 33,83, 34,46, 36,39, 38,44, 41,28, 44,65, 45,88,$

47,70, 48,84, 50,40, 51,80, 53,74, 54,30, 61,80, 64,90, 68,28° dir. Şekil 7.13'ten de görülebileceği gibi, daha yüksek proses hızında sabit öğütme süresince ve 700 d/dk öğütme hızında proses süresi arttıkça sanmartinit fazının pik şiddetleri ve pik sayısında artış olduğu, bununla birlikte WO₃ ve ZnO'ye karşılık gelen pik pozisyonlarının şiddetinde ve sayısında azalma olduğu gözlenmiştir. Aynı durum referans numunenin XRD paterninde daha fazla sayıda pikin kaybolması ve sanmartinite dönüşmesi şeklinde görülebilmektedir. MS7-25 numunesine göre WO₃ fazının 100 pikinin pozisyonunda $2\theta = 23,73^\circ \rightarrow 23,86^\circ$ 'e doğru 0,13° kayma olduğu tespit edilmiştir. (Bkz. Şekil 7.10 ve 7.12). Aynı durum, ZnO fazında da görülmektedir. MS7-50 numunesinde MS7-25 numunesine göre ZnO 100 pikinin pozisyonunda $2\theta = 36,30^\circ \rightarrow 36,39^\circ$ şeklinde 0,09° kadar kayma meydana gelmiştir. Söz konusu fazların pik pozisyonlarında kayma meydana gelmesi yüksek mekanokimyasal sentez hızında sentez süresi arttıkça fazların kristal yapısında daha yüksek oranda distorsiyona neden olmasına yol açabilmekte ve böylelikle bu fazlara ait kristal yapıların bozularak, ZnWO₄ oluşumuna zemin hazırlandığı söylenebilmektedir. Nitekim, yukarıda 100 piklerinin pozisyonlarında kayma olduğu ifade edilen fazların pik pozisyonlarının sanmartinit fazının referans pik pozisyonlarına ($2\theta = 23,824, 36,37^\circ$, JCPDS No: 15-0774'e göre) çok yakın pozisyonda ve şiddetlerinin de referans piklerle uyum içinde olması bu durumu destekler niteliktedir ve bu noktadaki piklerin sanmartinit fazına da ait olabileceği ifade edilmektedir. Difraktogramda, MS7-25 numunesine göre, $2\theta = 26,69, 41,96$ ve $55,37^\circ$ 'lerdeki WO₃ pikleri, $2\theta = 56,65^\circ$ 'ki ZnO pikinin ortadan kaybolduğu, $2\theta = 23,22^\circ$ 'deki WO₃ fazına ait önemli olan pikin şiddetinin büyük oranda azaldığı buna karşın, $2\theta = 24,52, 54,30^\circ$ 'lerde yeni ZnWO₄ piklerinin oluştuğu da bulunmuştur. Tüm bu bulgular yukarıda öne sürülen tezleri kuvvetlendirmektedir. Ayrıca, sanmartinit fazına ait pik noktalarında önemli ölçüde kayma meydana gelmemiş olması ilgili fazın miktarının halen artmaya devam ettiği ve oluşan fazlarda kristal yapıda önemli değişimler olmadığı izlenimini vermektedir.

En yüksek proses hızı ve en uzun proses süresi şartlarına tabi tutulan MS7-100 numunesine ait XRD difraktogramı incelendiğinde, referans toz karışımına ait difraktogramın MS7-100 numunesinde tamamen sanmartinit oluşumu yönünde değiştiği açıkça gözlemlenebilmektedir. MS7-100 numunesinde karakteristik pik pozisyonları sırasıyla, $2\theta = 15,54, 19,02, 23,90, 24,62, 30,64$ (100 piki), $36,42, 38,50,$

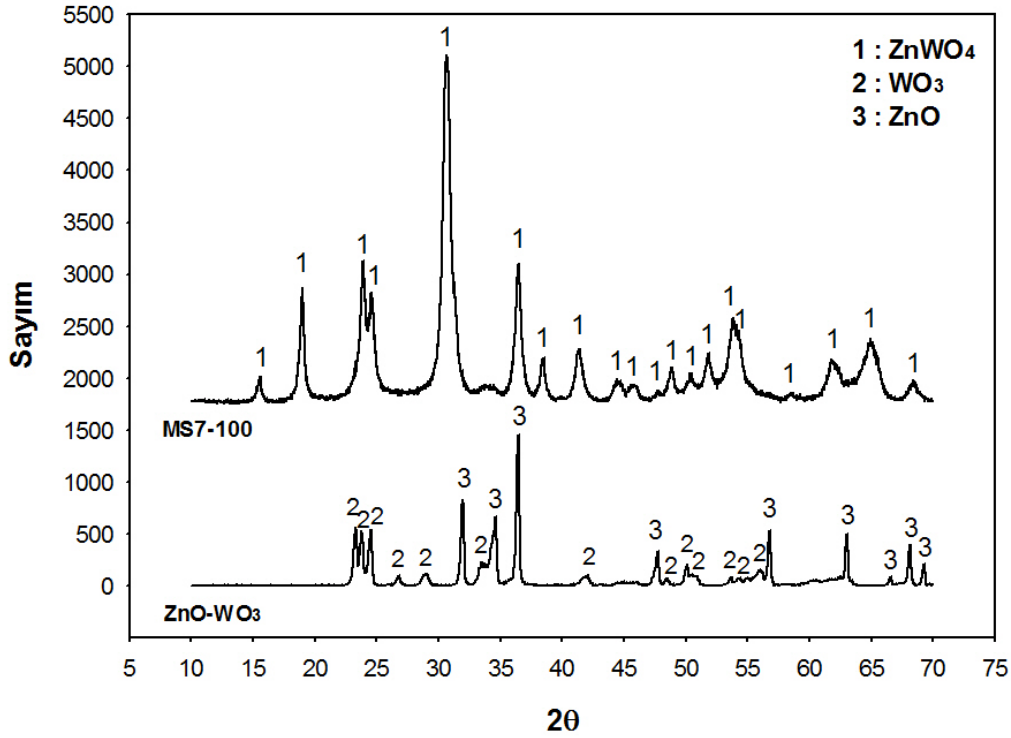
41,40, 44,71, 45,86, 47,75, 48,84, 50,34, 51,84, 53,78, 54,28, 58,54, 61,80, 64,92, 68,38° olarak tespit edilmiştir. Şekil 17'ye bakıldığında, herhangi bir başlangıç tozlarına ait piklere rastlanılmamakta, bütün karakteristik piklerin $ZnWO_4$ fazına ait olduğu görülmektedir. Ayrıca, difraktogramda $ZnWO_4$ fazına ilişkin en yüksek şiddetli 4 pikin ($2\theta = 30,64, 36,42, 23,90$ ve $19,02^\circ$) pik şiddetlerinde genel olarak artış olduğu belirlenmiştir. MS7-100 numunesinde MS7-50 numunesine göre, $2\theta = 23,90^\circ, 36,42^\circ, 47,75^\circ$ ve $58,54^\circ$ pik pozisyonlarında sanmartinite ait yeni pikler oluşmuştur. Buradan hareketle, MS7-100 numunesinde sanmartinit oluşumunun tamamlandığı söylenebilir. Öte yandan, difraktogramdaki 100 pikinde ($2\theta = 30,64^\circ$) ve $2\theta = 19,02, 24,62, 41,40$ ve $68,38^\circ$ lerde meydana gelen belirgin ötelenmeler ve $2\theta = 44,71$ ve $45,86^\circ$ deki piklerin şiddetindeki bir miktar azalma, 700 d/dk proses hızında proses süresinin 50 dk'dan 100 dk'ya artmasıyla mevcut sanmartinit fazının da kristal yapısında bir miktar distorsiyonun meydana gelmiş olabileceğini göstermektedir (Şekil 7.14).



Şekil 7.13. ZnO-WO₃ karışımı ve MS7-50 numunesinin XRD analizi

Mekanokimyasal sentez işlemine tabi tutulmuş tüm numunelerden elde edilen XRD difraktogramlarında her bir faza ait en şiddetli 3 pikin pik pozisyonları ve % şiddetleri gerçekleştirilen XRD analizlerinin genel bir değerlendirilmesi olarak, her bir numune

için çözümde kullanılan JCPDS kart numaraları ile beraber Tablo 7.1’de toplu olarak verilmiştir.



Şekil 7.14. ZnO-WO₃ karışımı ve MS7-100 numunesinin XRD analizi

Tablo 7 1. Tüm numunelerden elde edilen XRD difraktogramlarındaki her bir faza ait en şiddetli 3 pikin pik pozisyonları ve % şiddetleri (JCPDS kart numarası ile beraber)

Faz Adı	JCPDS No	Numune					
		MS6-25	MS6-50	MS6-100	MS7-25	MS7-50	MS7-100
		Pik Pozisyonu(°) / % Şiddet					
ZnWO ₄	15-0774	30,64/38,7	30,58/100	30,56/100	30,52/100	30,56/100	30,64/100
		18,94/10,8	18,92/29	24,52/30,4	18,92/31,4	24,52/37,6	36,46/40,9
		45,91/6,1	41,36/18	18,88/28,1	41,35/19,4	18,94/31,7	23,90/40,2
WO ₃	72-0677	23,64/100	23,80/72,7	23,82/39,6	23,73/92,2	23,86/47,5	---/---
		24,32/99,2	24,40/60,5	50,34/5,7	24,32/77,9	23,20/21,9	---/---
		23,18/98,3	23,22/52,1	34,13/2,9	23,19/58,3	33,83/11	---/---
ZnO	99-0111	36,28/54,6	36,34/44,9	36,34/40,2	36,35/57,4	36,39/43,7	---/---
		34,39/37,8	34,42/19,2	47,64/3,0	34,45/31,7	34,46/9,2	---/---
		31,82/20	31,84/14	---/---	31,82/19,5	31,84/7,9	---/---

Tablo 7.1'e bakıldığında, tez çalışmasında elde edilen bütün numunelerde her üç faz için aynı JCPDS referans kart numaralarına göre difraktogramlar çözümlenmiştir. Bunun sonucunda, proses hızı ve süresindeki artışa bağlı olarak, farklı kristalografik yapıya sahip sanmartinit ve/veya başlangıç tozlarında kristalografik yapı değişimi meydana gelmediği sonucuna varılabilir. Sanmartinit için tespit edilen referans JCPDS kart no: 15-0774'e göre sentezlenen $ZnWO_4$ 'ün monoklinik wolframit tungstat yapısında (Nokta simetri: C_{2h} , Uzay grubu: $P_{2/c}$) olduğu belirtilebilir [93, 94, 14]. Mekanokimyasal sentez süresi ve hızı arttıkça, sanmartinit fazına ait pik şiddetleri artarken, MS7-100 numunesi haricinde pik pozisyonlarında çok önemli bir değişim gözlenmemiştir. Başlangıç fazlarının ise hem pik şiddetleri azalmış hem de, özellikle WO_3 fazında belirgin bir şekilde görülebildiği üzere pik pozisyonları değişmiştir. Böylelikle, proses süresi ve hızındaki artışa bağlı olarak, reaktan fazlar daha fazla reaksiyona girerek artan oranda sanmartinit oluşumuna neden olmuşlardır. MS7-100 numunesinde ise hiçbir reaktan faza ait pik kalmadığının tespit edilmesi $ZnWO_4$ oluşumunun tamamlandığını gösterdiği söylenebilmektedir. Bununla birlikte, XRD analizi sonucunda MS7-100 numunesinde WO_3 ve ZnO fazına ait karakteristik piklerin tespit edilememesi söz konusu fazların numune içinde tamamen kalmadığını da göstermemektedir. Diğer taraftan, proses hızındaki artışın proses süresine göre fazlar üzerinde daha yüksek oranda etkili olduğu Tablo 7.1'den görülebilmektedir. Örneğin, MS7-50 numunesinde MS6-50 numunesine kıyasla sanmartinit fazına ait pik şiddetleri daha yüksek orandadır ve WO_3 , ZnO pik şiddetleri daha yüksek oranda azalmaya uğramıştır. MS6-100 numunesi ile MS7-100 kıyaslandığında, MS7-100 numunesinde ZnO ve WO_3 fazına ait bir pike rastlanmamaktadır. Bu durumda, proses hızının proses süresine göre mekanokimyasal sentez sırasında sanmartinit oluşum kinetiğine daha yüksek oranda katkıda bulunduğu tespiti yapılabilir.

7.3.1. XRD analizi ile partikül boyutu hesabı

Mekanokimyasal sentez sonrası SEM görüntüleri alınan toz numunelerde mikron-altı veya nanometre boyutlarındaki küresel morfolojiye yakın olan partiküllerin bu tez çalışması kapsamında sentezi hedeflenen $ZnWO_4$ 'e ait olduğu SEM-EDS analizi ile belirlenmiştir.

Böylelikle, toz örnekleri içerisindeki $ZnWO_4$ partiküllerinin kristalit boyutları XRD difraktogramları yardımıyla aşağıda eşitlik 7.1'de verilen Scherrer metodu kullanılarak, hesaplanmış ve Tablo 7.2'de sunulmuştur.

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7.1)$$

Tablo 7.2. Tüm numunelerdeki Sanmartinit fazına ait pik pozisyonları (θ) ve pik yarı genişlikleri (FWHM)

Numune	$ZnWO_4$ Pik Pozisyonu (θ ,°)	Pik Yarı Genişliği (FWHM, β)
MS6-25	15,32 (100 piki)	0,643
	9,47	0,465
	22,955	1,002
MS6-50	15,29 (100 piki)	0,662
	9,46	0,442
	20,68	0,818
MS6-100	15,28 (100 piki)	0,644
	9,44	0,416
	12,26	0,600
MS7-25	15,26 (100 piki)	0,604
	9,46	0,370
	20,675	0,697
MS7-50	15,28 (100 piki)	0,620
	9,47	0,367
	12,26	0,660
MS7-100	15,32 (100 piki)	0,650
	18,23	0,518
	11,95	0,558

Eşitlik 7.1'de, λ : kullanılan X-ışını kaynağının dalga boyu ($\lambda_{Cu-K\alpha} = 1,5402$ nm), θ : Bragg açısı, β : XRD analizinde ilgili fazın karakteristik pikinin pik yarı genişliği ve D: tane/kristalin boyutudur. Tablo 7.2'de verilen her bir numuneye ait XRD difraktogramındaki $ZnWO_4$ fazının en şiddetli 3 pikine ait β değerlerinin (FWHM) her biri için Eşitlik 2'de yerine konularak, elde edilen D değerlerinin ortalaması alınması suretiyle sanmartinit partikül/kristal boyutu hesaplanmış ve Tablo 7.3'te sunulmuştur.

Tablo 7.3. Proses hızı ve süresine göre numunelerdeki Sanmartinit fazı kristalit boyutu

Numune	ZnWO ₄ Kristalit Boyutu (nm)
MS6-25	127,17
MS6-50	135,5
MS6-100	151,23
MS7-25	156,08
MS7-50	156,75
MS7-100	143,33

Tablo 7.3'e bakıldığında, 600 d/dk proses hızında mekanokimyasal olarak sentezlenen sanmartinit fazının kristalit boyutunun proses süresindeki artışa paralel olarak arttığı görülmektedir. Proses süresince yeni oluşan sanmartinit partiküllerinin sabit öğütme hızında büyüme hızlarının bir miktar arttığı söylenebilir. Proses hızındaki artışla beraber, artan darbe enerjisi ile reaktanların yapısındaki bozulma oranı artmakta ve bunun sonucunda sanmartinit oluşum hızı ve oluşan partiküllerin büyümesi için gerekli olan ısı muhtemelen artmaktadır. Böylelikle, MS7-25 numunesinde bile MS6-100 numunesine göre daha iri kristaller oluşmaktadır. Ayrıca, MS6-100 numunesinde hesaplanan partikül boyutlarının MS7-50 numunesindeki değerlere yakın olması her iki numunede hemen hemen sanmartinit oluşumu ve büyümesinin tamamlandığını gösterdiği söylenebilir. Nitekim, MS6 serisi numunelerde kristalit boyutu zamana bağlı olarak artarken, MS7 serisinde ters orantılı olarak MS7-50'den sonra düşmektedir. Buna bağlı olarak, artan kırılma enerjisinden dolayı MS7-50'den MS7-100'e kadar geçen zaman zarfında sanmartinit fazındaki artışın azaldığı ve mevcut sanmartinit partiküllerinin boyunun kırılmaya bağlı olarak azalması ile kristalit boyutlarının düştüğü ifade edilebilir.

7.3.2. XRD analizi ile sanmartinit faz oranı hesabı

Mekanokimyasal işlem parametrelerindeki değişime bağlı olarak, toz örnekleri içerisinde oluşması hedeflenen sanmartinit ve muhtemel reaktan fazların ağırlıkça oranı XRD paternlerinden yararlanılarak hesaplanmış ve Tablo 7.4'te verilmiştir. Tablo 7.4'e bakıldığında, mekanokimyasal sentezleme parametrelerinden öğütme hızının ve süresinin artmasıyla numuneler içerisindeki sanmartinit miktarının arttığı

görülmektedir. Sabit öğütme hızında, MS6-25 numunesinde ağırlıkça %13,67 $ZnWO_4$ mevcut iken, özellikle öğütme süresi 50 dk' ya çıkarıldığında (MS6-50) sanmartinit oranı %51,13'e yükselmekte ve MS6-100 numunesinde %77,12 oranına ulaşmaktadır. MS6 serisinde en yüksek artış oranına MS6-50 numunesinde ulaşılmıştır. MS6 serisinde bile yüksek oranda $ZnWO_4$ sentezlendiği görülürken, henüz tamamen sanmartinit elde edilemediği sonucuna ulaşılmıştır. Öğütme süresi arttıkça, sabit öğütme süresinde MS6 serisine göre MS7 serisinde sanmartinit oranının daha da arttığı görülmektedir. MS7-25 numunesinde MS6-25 numunesine göre çok daha fazla sanmartinit oluşmuştur (ağ. %33,66). MS7-50 numunesinde MS6-100 numunesine yakın oranda sanmartinit fazı tespit edilmiştir (ağ. %67,8) ve MS7-100 numunesinde hemen hemen tamamen (%100) sanmartinit oluştuğu belirlenmiştir. Böylelikle, öğütme hızının sanmartinit oluşumunu öğütme süresine göre daha fazla arttırdığı sonucuna ulaşılmış ve sonuçların XRD paternleriyle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Mekanokimyasal sentezleme işleminde öğütme süresi ve hızındaki artışa bağlı olarak, reaktanlar arasındaki kırılma ve deformasyonlar yoluyla artan partikül temas alanı, kristalografik yapıda deformasyona bağlı bozulmalar sonucunda normalde katı-hal reaksiyonlarındaki reaktan fazdan ürüne doğru difüzyon için gereken yüksek sıcaklık ihtiyacı ortadan kalkmakta ve difüzyon oda sıcaklığında bile gerçekleşebilmektedir [95, 96]. Böylelikle, sanmartinit oluşumu öğütme hızı ve süresindeki artışla artmaktadır. Aslında, partiküller arası sıcaklık normal ortam sıcaklığından fazla olabilmektedir. Öyle ki, bazı durumlarda kendiliğinden yayılmalı reaksiyon başlatacak kadar yüksek olabilir. Ancak, proses süresi ve hızındaki artışla belirli bir oranda artan sanmartinit miktarı reaksiyonun kendiliğinden yayılmalı yanma sentezi olmadığı izlenimini vermektedir.

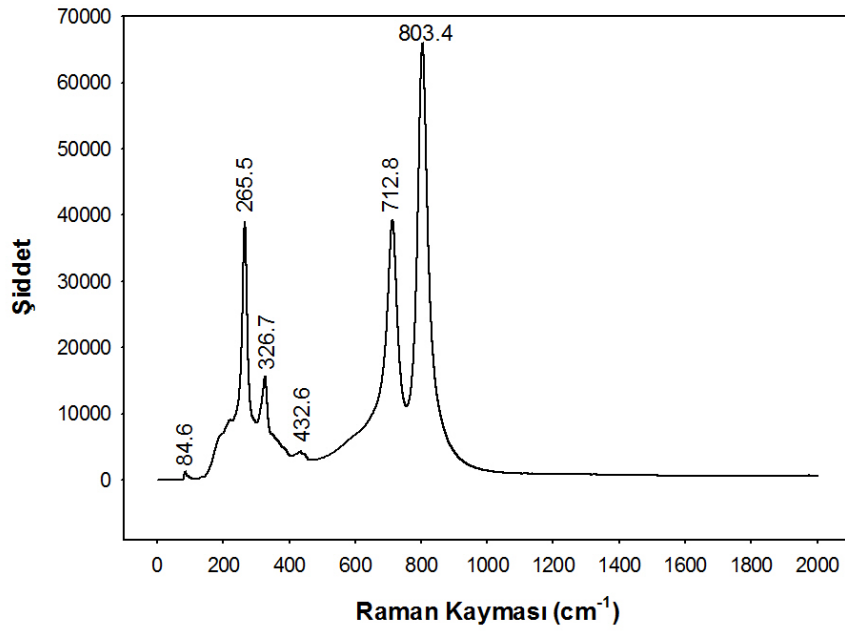
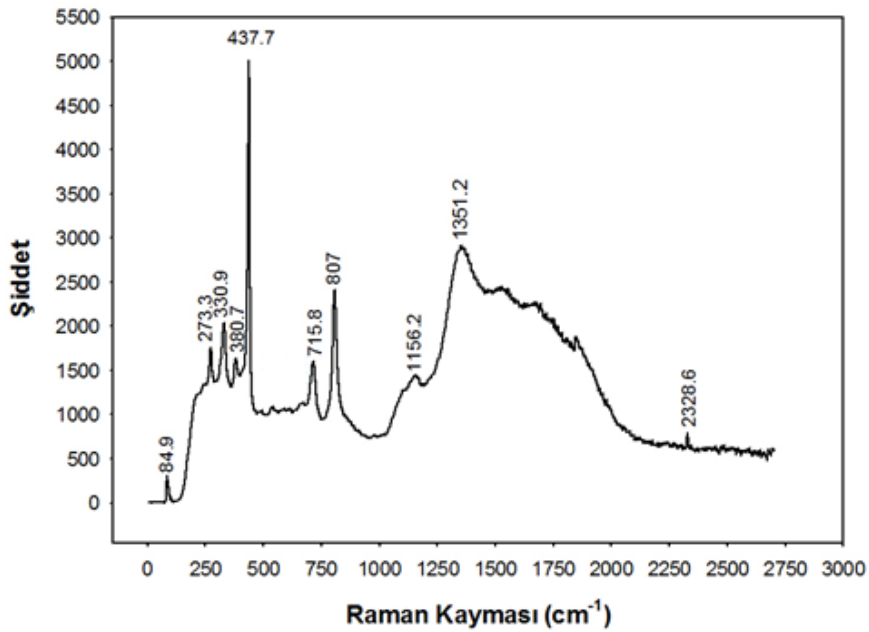
Tablo 7.4. Mekanokimyasal sentez parametrelerine göre numunelerdeki sanmartinit oranı değişimi

Numune	Faz Oranı (ağ.%)		
	$ZnWO_4$	ZnO	WO_3
MS6-25	13,67	19,85	66,48
MS6-50	51,13	18,16	30,71
MS6-100	77,12	10,78	12,10
MS7-25	38,66	14,65	46,69
MS7-50	67,8	13,21	18,99
MS7-100	100	-	-

7.4. Raman Spektroskopisi

XRD analizinde amorflaşmış veya yüksek oranda kristal yapısı bozulmuş fazlar detekte edilememektedir, ayrıca analizin yapıldığı XRD cihazından kaynaklı da bir deteksiyon limiti (ağ. \leq % 3), derinliği gibi sınırlayıcı faktörler bulunmaktadır. Bu noktada, yüksek oranda sanmartinit fazı sentezlendiği ifade edilebilirse de (Şekil 7.14), %100 oranında sanmartinit oluşumunun meydana geldiğini söyleyebilmek, bir başka ifadeyle herhangi reaktan bileşenin toz numune içinde kalıp, kalmadığını doğrulayabilmek için amorf formundaki veya yüksek oranda kristal yapısı bozulmuş fazları tespit edebilen Raman Spektroskopisi tekniğinden yararlanılmıştır. Toz numunelerle beraber sadece başlangıç tozlarını içeren örneklere de toz örneklerinin analizinde referans olması amacıyla Raman Spektroskopisi uygulanmıştır. Ayrıca, literatürde $ZnWO_4$ ile ilgili gerçekleştirilmiş Raman Spektraları da sanmartinitin tanımı için kullanılmıştır. Başlangıç tozlarına ve toz numunelere ait Raman Spektraları sırasıyla, Şekil 7.15-7.22’de verilmiştir.

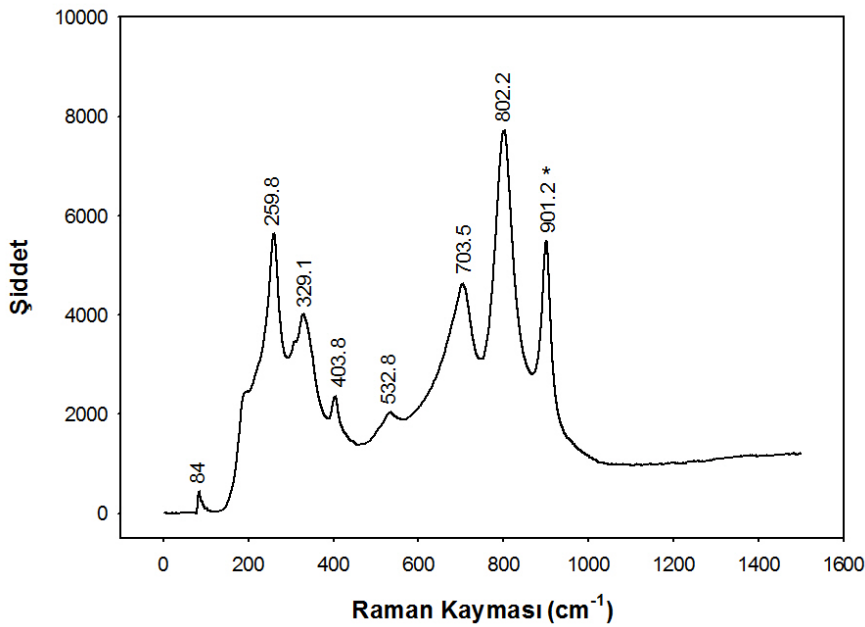
Şekil 7.15’te Raman Spektrası alınan WO_3 fazına ait sırasıyla, 265,5, 326,7, 432,6, 712,8, 803,4 cm^{-1} karakteristik Raman pikleri gözlemlenmektedir. Raman spektrasında en kuvvetli saçılmanın 803,4 cm^{-1} civarında olduğu görülmektedir. Literatürde WO_3 için bulunan 806, 715, 275 ve 325-330 cm^{-1} Raman kaymalarındaki O-W-O titreşimlerinden kaynaklı piklerle tez çalışmasında kullanılan WO_3 başlangıç tozunun Raman spektrumunun örtüştüğü belirlenmiştir. [97]. Şekil 7.16’da ise, 437,7 cm^{-1} ’den alınan Raman sinyalinin ZnO fazına ait en güçlü Raman piki olduğu görülmektedir. Bu noktadaki pik ZnO bileşimini karakterize eden en önemli göstergedir ve literatür ile uyum içerisindedir. Nitekim, Bohr-Ran Huang ve arkadaşları $ZnO/ZnWO_4$ kompozit nano çubuklar üzerinde gerçekleştirdikleri çalışmada elde ettikleri Raman Spektrumunda 438 cm^{-1} noktasında güçlü bir sinyal tespit etmiş ve ZnO ’e ait E2 atom titreşim modundan kaynaklı karakteristik bir Raman piki olduğunu raporlamışlardır [98]. ZnO tozundaki diğer Raman piklerinin sırasıyla, 273,3, 330,9, 380,7, 715,8, 807, 1156,2 ve 1351,2 cm^{-1} Raman kaymalarında olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 7.15. WO₃ tozuna ait Raman Spektrası

Şekil 7.16 ZnO tozuna ait Raman Spektrası

MS6-25 numunesinin Raman Spektrasında WO₃ ve ZnO'e ait olanlarınkinden farklı olarak, 901,2 cm⁻¹ Raman Kayması başta olmak üzere 403,8 ve 532,8 cm⁻¹ değerlerinde yeni karakteristik Raman pikleri görülmektedir. Literatürde sanmartinite ait Raman sinyallerinin sırasıyla, 123, 146, 164, 195, 275, 314, 343, 407, 514, 545, 677, 708, 785, and 906 cm⁻¹ değerlerinde olduğu rapor edilmiştir. En şiddetli pik

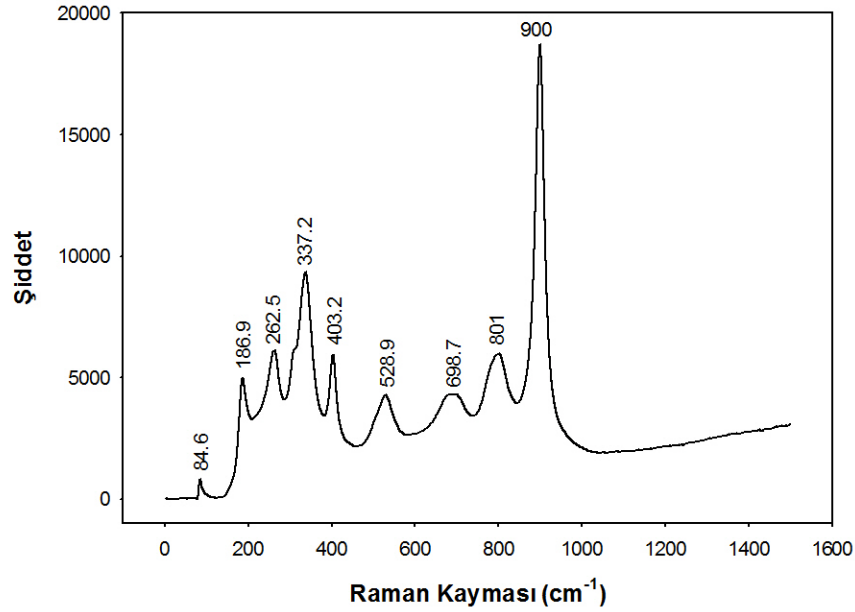
noktası da 906 cm^{-1} Raman kayması değerindedir. Bant teorisine göre wolframit yapıda sanmartinit için 18 adet Raman aktif titreşim modu ($8 A_g + 10 B_g$) bulunmaktadır. Bunlardan 13 tanesi detekte edilebilmiştir [99, 100]. Buradan hareketle, MS6-25 numunesinde yeni ortaya çıkan söz konusu Raman piklerinin ZnWO_4 fazına ait olduğu, dolayısıyla başlangıç parametreleri ile sentezlenen numunede bile sanmartinitin oluştuğu söylenebilir. Başlangıç tozlarına ait WO_3 için, 432,6 ve 712,3, ZnO için 380,7, 715,8 ve $437,7 \text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin ortadan kalktığı, diğer noktadaki piklerin ise şiddetlerinin azaldığı ifade edilebilir. Bu durum mekanokimyasal sentez yoluyla başlangıç tozlarının bir kısmının sanmartinit oluşumunda yer aldığı ve toz numune içerisindeki miktarlarının azaldığını göstermekte ve bu bakımdan, XRD analizini desteklemektedir (Şekil 7.17).



Şekil 7.17. MS6-25 numunesine ait Raman Spektrasi

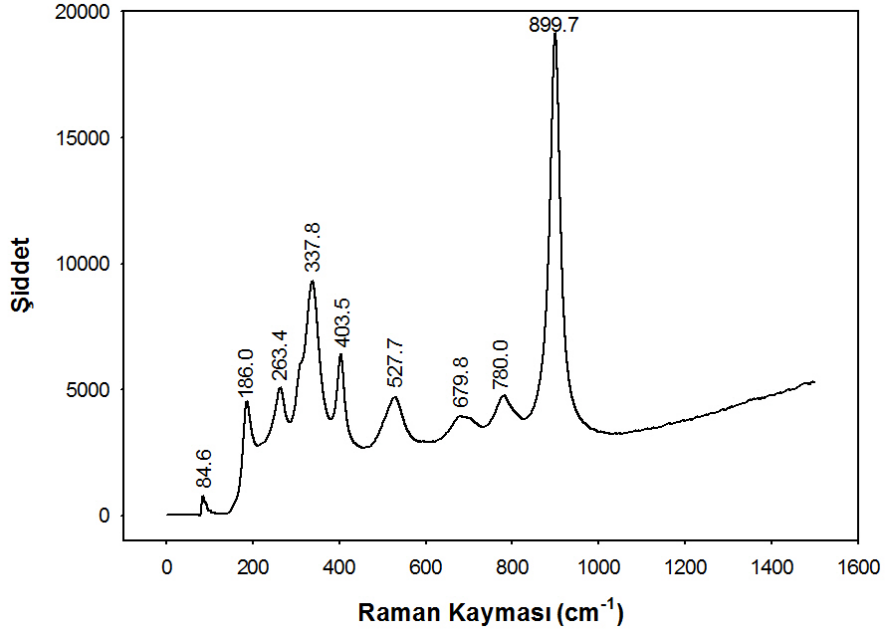
MS6-50 ve MS6-100 numunelerinde ise, MS6-25 numunesinden farklı olarak, 186 cm^{-1} civarında yeni bir Raman piki tespit edilmiştir. Bu yeni pikin ait olduğu Raman saçılması noktası da sanmartinit için 195 cm^{-1} 'de tespit edilmiş titreşim modu ile iyi uyum göstermektedir. Proses süresi arttıkça, başlangıç fazlarına ait pik sayılarında MS6-50 numunesinde belirgin bir değişim olmamakla birlikte, pik şiddetleri daha da azalmış, 700 ve 800 cm^{-1} civarındaki pikler genişleyerek, belirginliklerini yitirirken, MS6-100 numunesinde $679,8$ ve 780 cm^{-1} 'de ZnWO_4 için karakteristik Raman

saçılmalarına uygun iki pik daha gözlemlenmektedir. Bunlarla beraber, her iki numunede MS6-25 numunesinde tespit edilen sanmartinit fazının Raman piklerinin şiddetleri de artmıştır. Sonuçlar bu bakımdan, XRD analizleri ile uyum içerisindedir. Sabit öğütme hızında proses süresi arttıkça, reaktanların miktarı ve kristaliteli azalmakta, sanmartinit oluşumu ise artmaktadır (Şekil 7.18 ve 7.19).

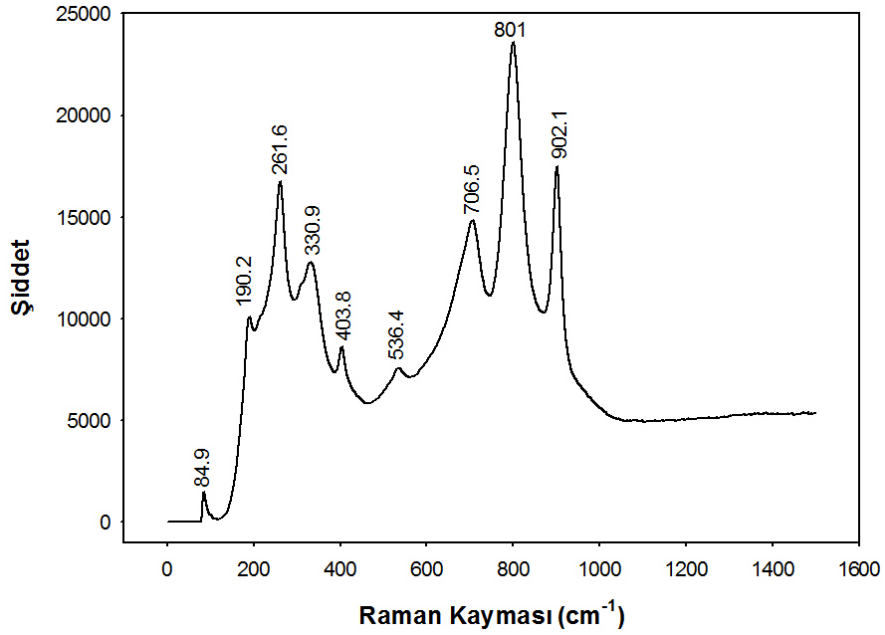


Şekil 7.18. MS6-50 numunesine ait Raman Spektrasi

Şekil 7.20'ye bakıldığında, MS7-25 numunesinde, MS6-25 numunesinde tespit edilemeyen 190 cm^{-1} civarındaki sanmartinit Raman piki görülebilmektedir. Diğer Raman kaymalarının gözlemlendiği pikler ise hemen hemen MS6-25 ile aynıdır. Buna göre, mekanokimyasal sentez işleminde artan öğütme hızı/darbe enerjisi ile sanmartinit oluşumu daha yüksek miktarda olabilmektedir.



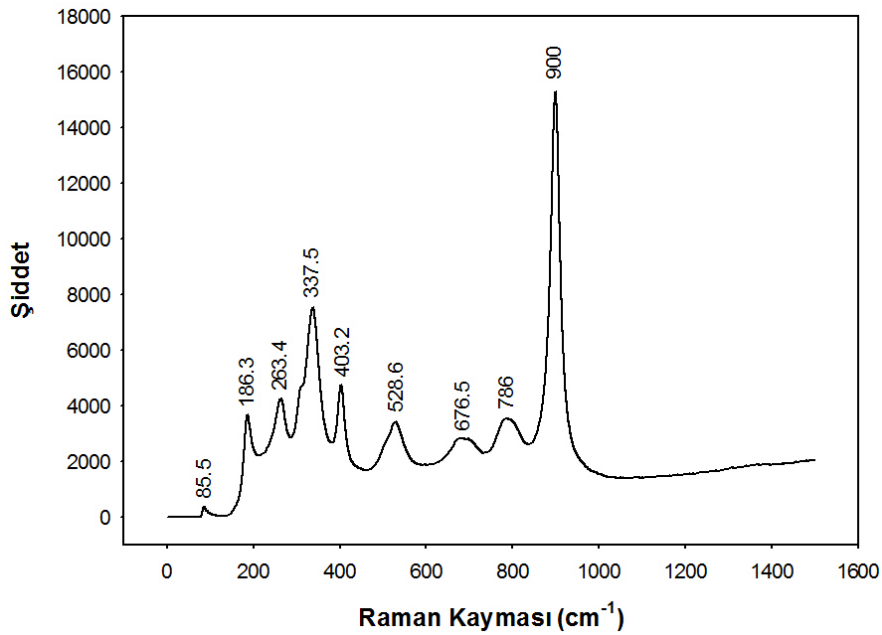
Şekil 7.19. MS6-100 numunesine ait Raman Spektrasi



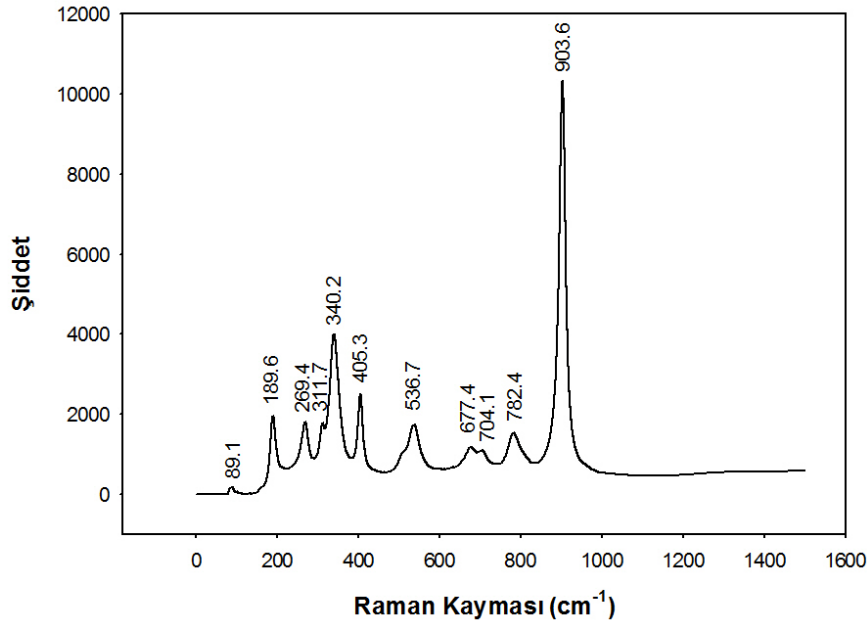
Şekil 7.20. MS7-25 numunesine ait Raman Spektrasi

MS7-50 numunesinde daha yüksek öğütme hızına bağlı olarak, artan süre zarfında, MS6-100 numunesine benzer bir Raman spektrasi elde edilmiştir. Raman Spektrumunda, 263,4 ve 337,5 cm⁻¹ dışındaki bütün pikler (84-85 cm⁻¹ civarındaki ufak pikler net olarak çözümlenememiştir) sanmartinit fazındaki W-O bağlarının gerilme titreşim modlarına ait piklerle uyum içerisinde. 902 cm⁻¹ civarındaki en

şiddetli pikin Raman spektrumunda 907 cm^{-1} 'deki sanmartinit fazının WO_6 grubundaki W-O bağlarının gerilme titreşimlerini kapsayan sanmartinitin antisimetrik köprüleme moduna uygun şekilde yorumlanan [5] pik ile çok yakın olduğu görülmektedir. MS6-50 numunesine göre daha çok sayıda Sanmartinit fazına ait karakteristik Raman piki bulunması sabit sürede, artan proses hızının daha yüksek oranda ZnWO_4 oluşumunu sağladığı söylenebilir (Şekil 7.21). MS7-100 numunesine gelindiğinde, karakteristik Raman titreşim modlarıyla uygun olarak, $311, 704\text{ cm}^{-1}$ 'de iki ufak pikin daha tespit edilmesi ve 269 ve 340 cm^{-1} noktalarındaki Raman pikleri dışında (ki onlar da sanmartinite ait karakteristik pik noktalarına yakındır) diğer tüm piklerin ZnWO_4 fazına ait karakteristik Raman pikleri olması sanmartinit oluşumunun çok yüksek oranda tamamlandığını göstermektedir (Şekil 7.22). Bununla birlikte, mevcut piklerin şiddetlerindeki MS7-50 örneğine göre azalma 50 dk proses süresinden sonra süredeki daha fazla artışın yüksek darbe enerjisinden dolayı mevcut sanmartinitlerin kristal yapısında distorsiyona yol açmaya başladığını söylemek mümkündür. MS7-100 numunesinde de elde edilen sonuçlar XRD analizlerini desteklerken, MS7-100 numunesinin Raman spektrumunda XRD analizinde görülemeyen WO_3 'e ait (269 cm^{-1}) ve ZnO 'e ait olması muhtemel (340 cm^{-1}) piklerin varlığı numune içerisinde halen amorf halde reaktanların olduğunu göstermektedir.



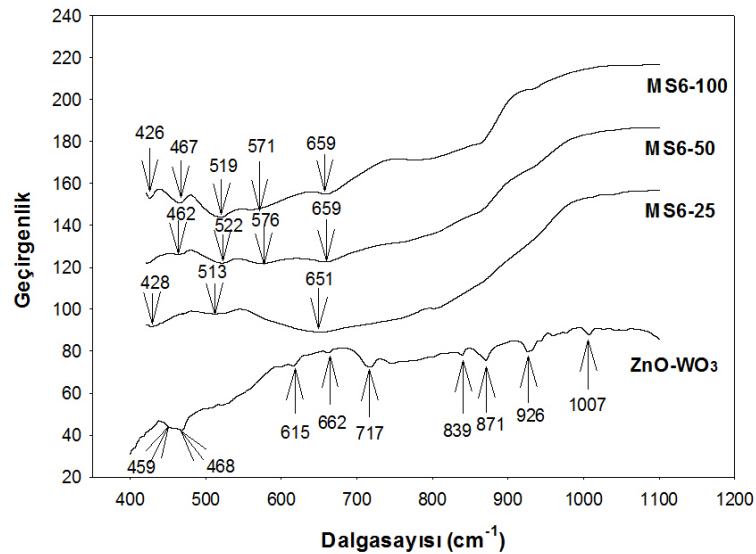
Şekil 1 Şekil 7.21. MS7-50 numunesine ait Raman Spektrasi



Şekil 7.22. MS7-100 numunesine ait Raman Spektrasi

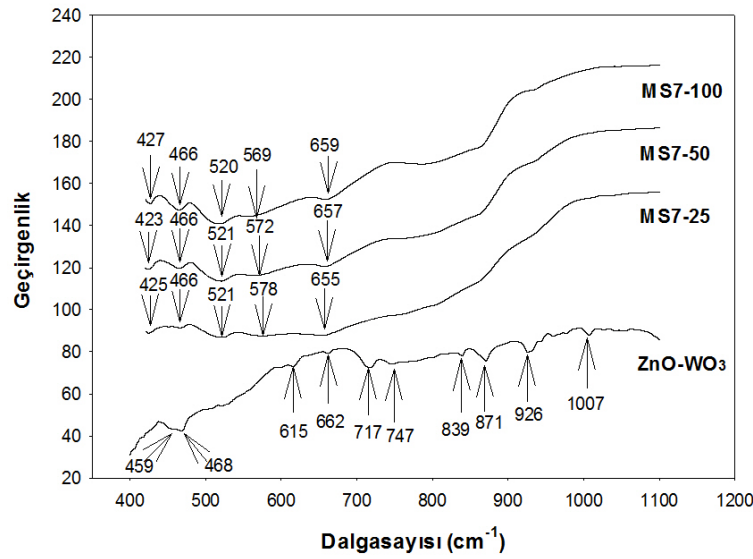
7.5. FTIR Spektrometresi

Mekanokimyasal sentez işlemi sonrası XRD ve Raman analiz sonuçlarını doğrulamak (Raman aktif olmayan ve numune içinde olabilecek fazların tespit edilebilmesi) ve numunelerde bulunabilecek muhtemel organik (fiziksel su, fonksiyonel grup) kalıntıların tespiti için gerçekleştirilen FTIR analizine ait sonuçlar referans olması amacıyla başlangıç tozları ile beraber Şekil 7.23-24'te verilmiştir.



Şekil 7.23. Referans toz karışımı ve MS6 serisi numunelere ait FTIR Spektrometre analizi

Mekanokimyasal sentez öncesi referans toz karışımında sırasıyla 459, 468, 615, 662, 717, 747, 839, 871, 926 ve 1007 cm^{-1} 'de absorpsiyon dip noktaları tespit edilmiştir. Bu noktalardan 400-600 bandı arasında bulunanların ZnO fazına, 700-1000 bandında mevcut olanların ise WO_3 fazına ait olduğu belirlenmiştir. Kumar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada 621 cm^{-1} 'de ZnO'ye ait deformasyon titreşimleri olduğu tespit edilmiştir [101]. FTIR spektrumunda 450 cm^{-1} civarında bulunan absorpsiyon diplerinin de yine ZnO fazının latisinde Zn-O gerinim titreşimleri sonucu tespit edildiği söylenebilir [102]. Literatürde WO_3 bileşiğinin 600-1000 cm^{-1} arasında güçlü absorpsiyonlar gösterdiği ifade edilmektedir [103]. Adhikari ve arkadaşları çalışmalarında 850, 890 cm^{-1} noktalarında W-O-O-W gerinim titreşimleri ve 950 cm^{-1} civarında W=O uç gerinim moduna ilişkin titreşimler olduğunu rapor etmiştir [104]. Spektrumda 1020 cm^{-1} civarında görülen dip noktasının WO_3 'in yüzeyindeki W=O titreşim modundan kaynaklandığı ifade edilebilir [110]. Şekil 7.23'e bakıldığında 600 d/dk'da öğütme süresi arttıkça MS6-25 numunesinde 428, 513 ve 651 cm^{-1} 'de tespit edilen absorpsiyon noktalarına 462-467 cm^{-1} noktasında yeni karakteristik absorpsiyon belirlenmiştir. Bunun yanında, mevcut dip noktaları da daha derin hale gelmiştir. Referans toz karışımında tespit edilen hemen hemen tüm noktalar ise kaybolmuştur. Literatürde gerçekleştirilen çeşitli çalışmalarda 430, 470 ve 530 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bandlarının ZnWO_4 fazındaki ZnO_6 oktahedralarının Zn-O gerinim ve esneme titreşimlerini karakterize ettiği, 570 ve 650 cm^{-1} bandındaki dip noktalarının ise WO_6 oktahedralarındaki W-O gerinin titreşimlerine ait olduğu ifade edilmiştir [11, 12, 105]. Bu durumda, MS6-25 numunesinde bile sanmartinit oluşumu olduğu ve proses süresi arttıkça sanmartinit miktarının arttığı söylenebilir. MS6-25 numunesinde görülen 428 cm^{-1} absorpsiyon bandının ZnO fazını karakterize ettiği ifade edilebilir. Nitekim, söz konusu absorpsiyon bandı MS6-50 numunesinde kaybolmuş ve MS6-100 numunesinde 426 cm^{-1} noktasında yeniden ortaya çıkmıştır. Ancak, MS6-100 numunesinde yakın noktada yeniden ortaya çıkan absorpsiyon bandının artık ZnWO_4 fazındaki Zn-O titreşimlerine ait olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.24. Referans toz karışımı ve MS7 serisi numunelere ait FTIR Spektrometre analizi

MS7 serisinde ise, MS7-25 numunesinde bile MS6-50 ve MS6-100 numunesindeki kadar absorpsiyon bandı tespit edilmiştir. Bu durum proses hızı arttıkça sanmartinit oranının arttığını desteklemektedir. FTIR analiz sonuçları bu açıdan XRD ve Raman analizlerini destekler niteliktedir. MS7 serisinde absorpsiyon bandlarının proses süresi arttıkça bir miktar daha yüksek enerjili bölgelere kayması oluşan sanmartinit fazının kristalit boyutundaki değişimlerden, yapılarında meydana gelen deformasyonlardan ve SEM-EDS analizlerinde yüksek öğütme hızı ve süresinde artan az miktarda Fe kontaminasyonundan kaynaklanabilmesi muhtemeldir (Şekil 7.24). Raman analizlerinin aksine MS6 ve MS7 serisine ait numunelerde referans toz karışımına ait herhangi bir faz net olarak tespit edilememiştir (MS6-25 numunesi hariç). Artan proses süresi ve hızına bağlı olarak, reaktanların miktarındaki azalma ve yapılarındaki bozulma sonucunda farklı absorpsiyon noktalarında olsa bile FTIR aktif atomal titreşimlerin yeterince güçlü olmadığı ve bunun sonucunda sentezlenen numunelerde reaktanlara ilişkin faz tespit edilemediği ifade edilebilir.

7.6. Partikül Yüzey Alanı-Porozite Boyutu Analizi (BET-BJH)

Partikül yüzey alanı ve yüzey kusurları vb. özellikler metal-oksit nanoyapıların fotokatalik aktivitelerinde önemli rol oynamaktadır [48]. Başlangıç tozları ve sentezlenen numunelerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) partikül yüzey alanı ölçümleri sıvı nitrojen sıcaklığında belirlenen N_2 absorpsiyon/desorpsiyon

izotermelerinden cihaz tarafından otomatik olarak elde edilerek, gerçekleştirilmiş ve aynı cihaz yardımıyla BET analizindeki verilerden hareketle porozite yüzey alanı ve çapları Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metoduyla hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 7.5'te verilmiştir. WO₃ partiküllerinin ortalama partikül boyutlarının 20 µm ve ZnO partiküllerinin de 5 µm civarında olduğu göz önüne alındığında, ZnO tozunun yüzey alanına çok yakın değerlerde olan MS6-25 numunesinde ortalama toz partikül boyutunun 5 µm'ye yakın bir değerde olduğu söylenebilir. MS6-25 numunesinde en yüksek yüzey alanı değerine ulaşıldığı Tablo 7.4'ten görülebilmektedir. Genel olarak, numunelerin partikül yüzey alanları ile porozite yüzey alanlarının birbirine yakın olduğu bulunmuştur. Ortalama por çapları 6 nm gibi bir aralıkta değişmekle birlikte, üretilen toz numunelerin çoğunda birbirine yakındır. MS6 serisinde proses süresine bağlı olarak, partikül yüzey alanlarının önce azalıp, sonra tekrar artması belli periyotlarda mekanik alaşımlamanın doğasından kaynaklanan kırılma-aglomerasyon kaynaklı olabilir. Benzer bir eğilim, MS7 serisinde de görülmektedir. Bununla birlikte, daha ilk 25 dk süresince MS6-25 numunesinin aksine yüzey alanının belirgin bir şekilde azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi, artan öğütme hızına bağlı darbe enerjisindeki artışla partiküllerin çok daha hızlı bir şekilde kırılıp, kaynaşması olabilir. Sonrasında, MS7 serisinde öğütme süresinin artışıyla partikül yüzey alanının önce arttığı, MS7-100'de ise tekrar bir miktar azaldığı gözlenmektedir. Bu noktada, MS6 serisindeki kırılma-aglomerasyon periyotlarının yerinin artan proses hızıyla değiştiği öngörülmektedir (Tablo 7.5).

Tablo 7.5. Reaktan ve toz numunelerin partikül ve porozite yüzey alanları, ortalama por çaplarına ait ölçüm sonuçları

Numune	Partikül Yüzey Alanı (BET, m ² /g)	Porozite Yüzey Alanı (BJH, m ² /g)	Ortalama Por Çapı (BJH, nm)
WO ₃	1,075	0,909	20,288
ZnO	5,478	5,002	12,345
MS6-25	5,281	5,536	21,941
MS6-50	3,320	3,251	21,501
MS6-100	4,555	4,546	17,868
MS7-25	3,646	3,550	23,015
MS7-50	4,674	4,976	19,675
MS7-100	4,0537	4,197	20,550

7.7. Dielektrik Özellikler

Numunelerin dielektrik özelliklerini belirlemek için gerçekleştirilen frekansa bağlı kapasitans ve indüktans ölçümlerine yönelik olarak, tek eksenli manuel hidrolik preste kompaktlanan toz numunelere ait geometrik bazı veriler Tablo 7.6’da, elektrik alanın belirli frekanslarına bağlı olarak, oda sıcaklığında ölçülen kapasitans ve indüktans değerleri Tablo 7.7, referans olarak WO₃ tozuna ait veriler de Tablo 7.8’de verilmiştir. Elde edilen kapasitans ve indüktans datalarından hareketle Tablo 7.6 ve 7.7-7.8’de verilen değerler eşitlik 7.2 ve 7.3’te [106-107] yerine konularak, reel ve imajiner dielektrik sabitleri (ϵ' , ϵ'') hesaplanmış ve sonuçlar uygulanan elektrik alan frekansına bağlı olarak Şekil 7.25-7.32’de gösterilmiştir.

Tablo 7.6. Numunelere ait dielektrik özelliklerin ölçümünde kullanılacak geometrik parametreler

Numune	Yüzey Alanı (m ²)	Kalınlık (m)
ZnO	7,85x10 ⁻⁵	0,00129
WO ₃	4,3175x10 ⁻⁵	0,00131
MS6-25	7,85x10 ⁻⁵	0,00146
MS6-50	7,85x10 ⁻⁵	0,00131
MS6-100	7,4575x10 ⁻⁵	0,00118
MS7-25	4,543x10 ⁻⁵	0,00165
MS7-50	7,85x10 ⁻⁵	0,00117
MS7-100	7,85x10 ⁻⁵	0,00117

$$\epsilon' = \frac{C.d}{\epsilon_0 A} \quad (7.2)$$

$$\epsilon'' = \frac{S.d}{\epsilon_0 \omega A} \quad (7.3)$$

Eşitlik 7.2 ve 7.3’te, C: kapasitans (F), A: dielektriğin yüzey alanı (m²), S: kondüktans (S), d: dielektrik plakanın kalınlığı (m), ω : açısal frekans ($\omega = 2\pi f$, f: elektrik alanın frekansı, Hz), ϵ_0 = vakumun dielektrik sabiti (8.85x 10⁻¹² F/m)’dir. ϵ' ve ϵ'' ise reel ve imajiner dielektrik sabitleridir.

Elde edilen toz numunelerin kapasitans ve kondüktans değerlerinin ölçümünde eşitlik 7.2 ve 7.3’te var olan alan ve kalınlık etkisinin MS7-25 numunesine ait ölçüm

değerlerini az bir oranda etkilemiş olabildiği ihtimali göz önünde bulundurulmakla birlikte, her bir numunede elektrik alan frekansı arttıkça kapasitans azalmış, doğal olarak ta kondüktans artmıştır. MS6 serisi numunelerde proses süresi artışına bağlı şekilde, kapasitans ve indüktans değerlerinin azaldığı görülmüştür.

Tam aksine, MS7 serisinde proses süresindeki artışla kapasitans ve indüktans değerlerinin genel olarak arttığı tespit edilmiştir. Sabit mekanokimyasal sentez süresince, proses hızı arttıkça aynı eğilim dikkat çekmekle birlikte, MS6-100'e göre MS7-100 numunesinde tersi bir durum söz konusudur. (Tablo 7.7) Üretilen deney örnekleri ile karşılaştırma amacıyla kullanılan WO₃ reaktanının elde edilen tüm numune serilerinden daha yüksek kapasitans ve kondüktans değerlerine sahip olduğu bulunmuştur (Tablo 7.8).

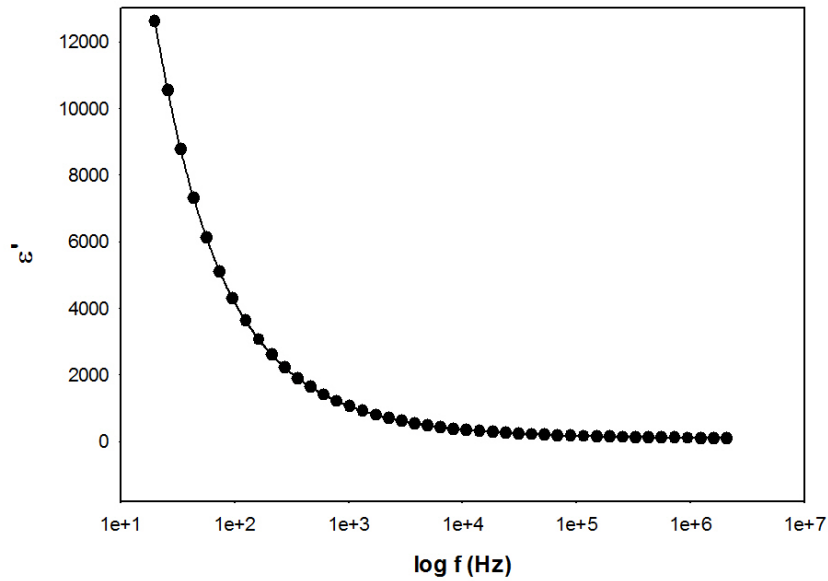
Tablo 7.7. Test numunelerinin oda sıcaklığındaki kapasitans ve kondüktans değerleri

Elektrik Alan Frekansı (Hz)	Numune					
	MS6-25	MS6-50	MS6-100	MS7-25	MS7-50	MS7-100
	Kapasitans(pF)/Kondüktans(μS/m)					
20	332,63/0,057	105,42/0,030	40,45/0,016	18,07/0,0047	26,74/0,0079	63,34/0,030
26	281,14/0,064	89,63/0,032	36,40/0,017	15,74/0,0051	23,79/0,0082	54,59/0,031
44	201/0,080	69,00/0,036	25,18/0,019	11,57/0,0054	19,18/0,0086	44,80/0,034
57	165,45/0,087	57,46/0,038	22,88/0,020	11,14/0,0062	17,40/0,0089	36,37/0,036
96,5	116,15/0,104	40,69/0,042	19,09/0,021	9,03/0,0064	15,30/0,0094	24,56/0,038
125,6	101,36/0,112	39,24/0,043	17,52/0,022	7,74/0,0067	13,48/0,010	21,76/0,039
212	72,79/0,136	30,44/0,050	14,74/0,024	6,17/0,0080	10,59/0,012	19,32/0,042
358,8	54,71/0,163	25,44/0,060	12,70/0,028	4,74/0,0092	9,49/0,014	16,26/0,049
606,4	42,04/0,193	21,58/0,070	10,97/0,033	4,06/0,011	8,62/0,016	13,76/0,056
1025	33,20/0,231	18,45/0,086	9,35/0,041	3,05/0,015	7,56/0,022	11,61/0,066
2252,4	25,20/0,301	15,62/0,116	8,16/0,055	2,54/0,021	6,97/0,029	9,87/0,085
4950	20,04/0,406	13,40/0,166	7,12/0,076	2,10/0,030	6,33/0,042	8,47/0,113
6435,42	18,81/0,453	12,88/0,189	6,92/0,085	2,05/0,035	6,24/0,047	8,18/0,125
8366,74	17,64/0,507	12,29/0,216	6,64/0,095	1,91/0,041	6,06/0,053	7,84/0,139
10877,6	16,52/0,573	11,67/0,249	6,30/0,108	1,64/0,050	5,79/0,060	7,43/0,155
52530,5	12,32/1,315	9,54/0,654	5,49/0,240	1,05/0,178	5,33/0,131	6,37/0,323
115438	10,97/2,141	8,83/1,137	5,28/0,381	0,99/0,305	5,24/0,200	6,10/0,496
557476	9,02/6,22	7,67/3,689	4,96/1,063	0,63/0,807	5,10/0,480	5,71/1,299
1225081	8,41/11,058	7,32/6,855	4,94/1,898	0,59/1,467	5,07/0,808	5,66/2,246
2070730	8,20/16,753	7,24/10,594	4,91/2,932	0,52/2,330	5,01/1,406	5,62/3,479

Tablo 7.8. WO₃ tozunun oda sıcaklığındaki kapasitans ve kondüktans değerleri

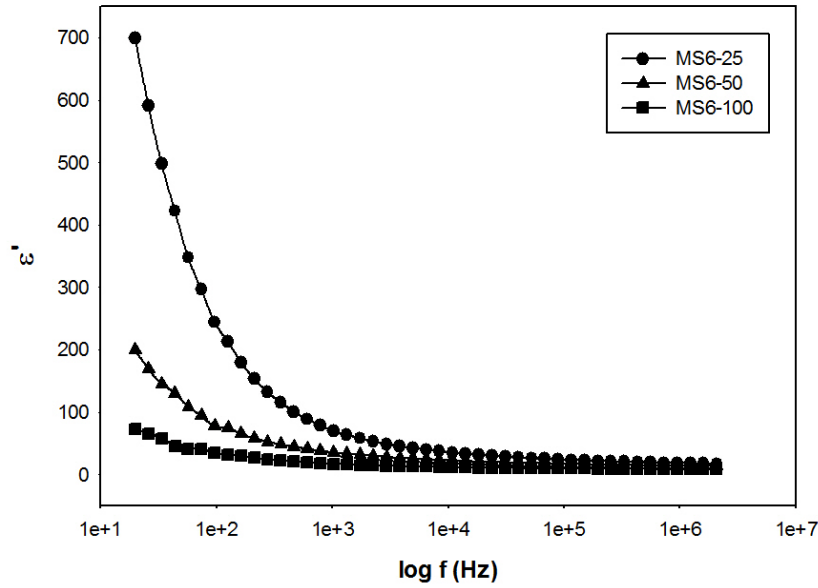
Elektrik Alan Frekans (Hz)	Kapasitans (nF)	Kondüktans (μS/m)
20	3676,13	1,187
26	3075,93	1,260
44	2128,58	1,400
57	1779	1,479
96,5	1245,87	1,651
125,6	1053,11	1,746
212	755,46	1,975
358,8	549,80	2,250
606,4	406,30	2,601
1025	303,27	3,042
2252,4	199,80	3,895
4950	135,65	5,076
6435,42	120,32	5,565
8366,74	107,07	6,110
10877,6	95,63	6,717
52530,5	54,39	12,539
115438	43,60	17,970
557476	30,61	42,408
1225081	26,47	71,553
2070730	24,37	107,000

Mekanokimyasal sentez öncesi başlangıç tozlarından WO₃'e ait oda sıcaklığındaki reel dielektrik sabitinin 20 Hz elektrik alan frekansında 12603 gibi yüksek bir değerde olduğu belirlenmiştir. Buna karşın, frekans artıca dielektrik sabitinin 600 Hz civarına kadar hızlı bir düşüş gösterdiği Şekil 7.25'ten görülebilmektedir. Dielektrik sabiti 10 kHz seviyelerinden sonra çok yavaş bir şekilde düşüş göstermiş, 2 Mhz gibi yüksek elektrik alan frekansında bile 83,5 seviyelerinde kalmıştır. Literatürde, dielektrik sabitindeki düşük frekanslarda hızlı bir şekilde azalmanın dielektrik sabitinin dispersiyonunu gösterdiği ve belirli bir kritik frekansa kadar elektrik yükünün sıçrama frekansının uygulanan elektrik alanının değişimine ayak uyduramadığında meydana geldiği ifade edilmektedir [108]. Şekil 7.25'e bakıldığında, bu durumu destekler şekildedir.



Şekil 7.25. WO₃ tozunun uygulanan elektrik alan frekansına göre oda sıcaklığında reel dielektrik sabitinin değişimi

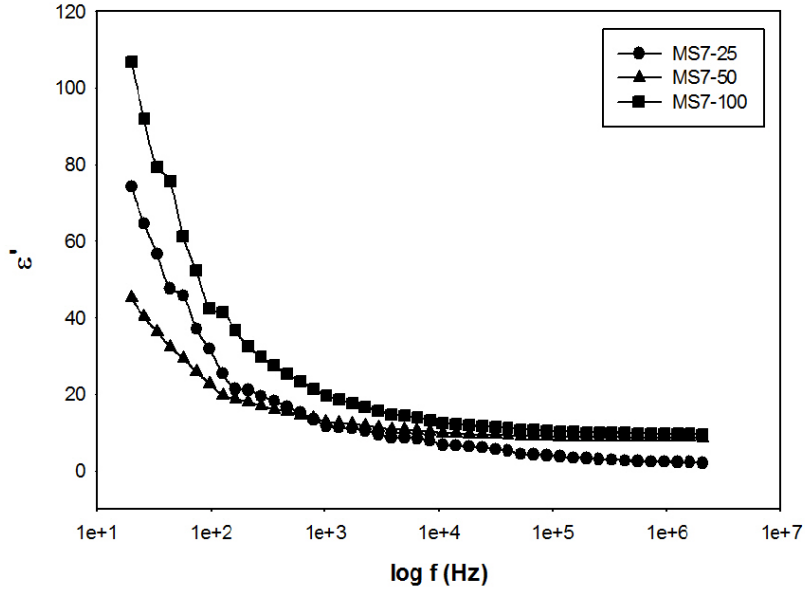
Mekanokimyasal sentez yöntemiyle 600 d/dk hızında öğütülerek elde edilen MS6 serisi numunelerin reel dielektrik sabitlerinin oda sıcaklığında frekansla değişimi incelendiğinde, düşük frekanslarda MS6-25 numunesi en yüksek dielektrik sabitine sahipken, MS6-100 numunesi ise en düşük değere sahiptir. Artan frekans ile aralarındaki fark azalmakta ve 4 kHz'den sonra çok fazla değişmemektedir. Bununla birlikte, 2 MHz seviyelerinde bile MS6-25 numunesi en yüksek değere sahiptir (Şekil 7.26). Artan öğütme süresi ile sanmartinit fazının toz numune içerisindeki miktarı artmakta ve bunun sonucunda MS6-25'ten MS6-100 numunesine doğru gidildikçe dielektrik sabitinin (reel) azalmasına neden olduğu söylenebilir. MS6-25 numunesinin yüksek dielektrik sabitine sahip olması kuvvetle muhtemel içerisindeki yüksek WO₃ oranından kaynaklanmaktadır. Literatürde, L. Beluze ve arkadaşları WO₃ partiküllerinin 10000'in üzerinde dielektrik sabiti gösterebileceğini ortaya koymuşlardır [109]. Bu sonuç, gerçekleştirilen tez çalışmasında ölçülen değerlerle uyumludur. Şekil 7.26'ya bakıldığında, MS6-50 ve özellikle MS6-100 numunesinde ise 20 Hz ile 2 MHz arasında dielektrik sabitindeki kaybın azaldığı da görülmektedir. Tüm numunelerde 400 Hz frekansından sonra dielektrik sabitindeki azalma yavaşlamaktadır. Bunun sebebi, yüksek frekanslardaki elektronik ve iyonik polarizasyonun katkısı şeklinde açıklanabilir. Düşük frekanslarda dielektrik sabitindeki hızlı düşüşün nedeni olarak da numunelerdeki arayüzey polarizasyonu katkısının ortadan kaybolması gösterilebilir [75].



Şekil 7.26. MS6 serisinde uygulanan elektrik alan frekansına göre numunelerin oda sıcaklığındaki reel dielektrik sabitinin değişimi

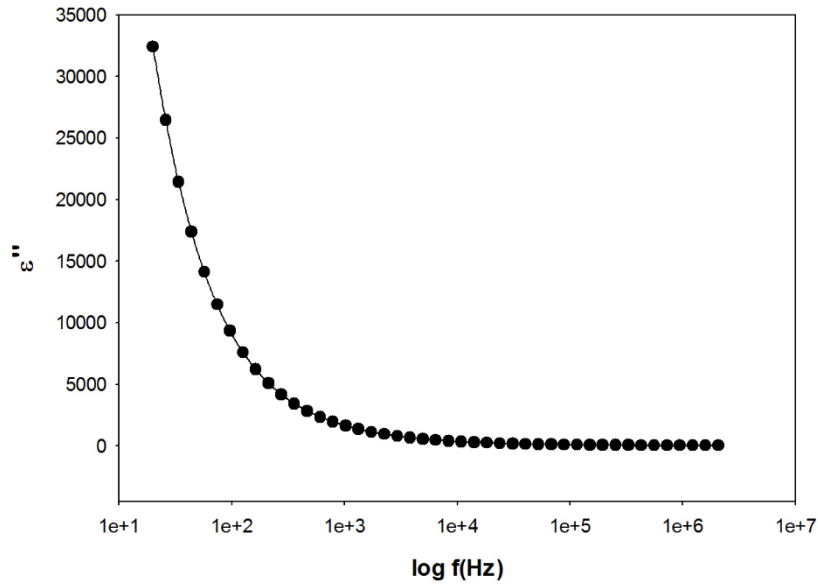
Proses hızının 700 d/dk'ya yükselmesiyle elde edilen MS7 serisine ait dielektrik sabiti ölçüm sonuçları MS6 serisine göre farklılıklar göstermiştir. MS7 serisinde MS6 serisine uyar şekilde 50 dk proses süresine kadar azalan dielektrik sabiti, MS6-100 numunesinin MS6 serisindeki davranışının aksine MS7-100 numunesinde en yüksek değere ulaşmıştır. Bununla birlikte, MS7-25 ve MS7-50 numunelerinin dielektrik sabitleri düşük frekanslarda MS6-50 ve MS6-100 numunelerinden daha düşükken, MS7-100 numunesinde MS6-50 numunesine yakındır. Bu noktada, MS7 serisinde de $ZnWO_4$ miktarı arttıkça dielektrik sabiti düşmekteyken, bunun istisnası MS7-100 numunesi olmuştur. Ayrıca, MS6-25'e göre her ne kadar daha az WO_3 içerse de MS7-50 numunesi sanmartinit içeriği bakımından MS6-100 ve MS7-100 numunelerinden daha düşük olmasına rağmen, tüm numunelerdeki en düşük değerleri vermiştir. MS7-25 numunesinin ise, dielektrik sabitinin yüksek frekanslarda MS7-50 ve MS7-100 numunesinden de aşağı seviyelerde olduğu görülmektedir. Öte yandan, MS7 serisinde de dielektrik sabiti yüksek frekanslarda stabil hale gelmektedir (Şekil 7.27). Her ne kadar MS7 ve MS6 serilerinde de sanmartinit oranı proses hızı ve süresine göre artsa da, MS7 serisinde kayda değer bir şekilde azalan dielektrik sabitinin nedeni MS7 serisinde sanmartinit kristalit boyutunun MS6 serisine göre artması ve MS7-100

numunesinde dielektrik sabitinin MS7 serisinin diğerlerinden yüksek çıkmasının sebebi ise azalan kristalit boyutuyla dielektrik sabitinin yeniden artması olabilir.



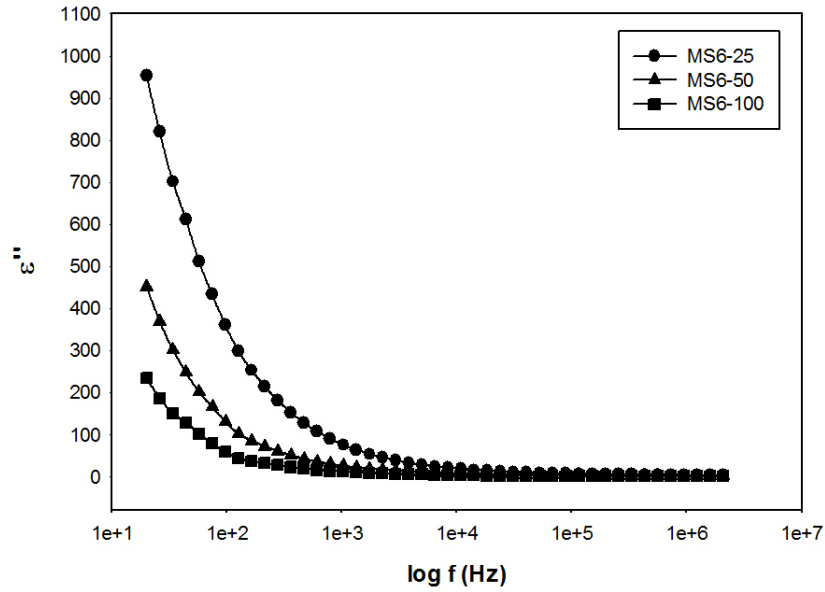
Şekil 7.27. MS7 serisinde uygulanan elektrik alan frekansına göre numunelerin oda sıcaklığındaki reel dielektrik sabitinin değişimi

Dielektrik sabitinin imajiner kısmı uygulanan elektrik alanı ile malzemede ısıya dönüşme ile gerçekleşen kayıpları ele almaktadır. İyi bir yalıtkan malzeme mikrodalga vb. uygulamalarda önemlidir. Bu açıdan, elde edilen toz numunelerin imajiner dielektrik sabitlerinin WO_3 ile beraber değişimi incelendiğinde, WO_3 numunesinde oda sıcaklığında uygulanan elektrik alan frekansına göre imajiner dielektrik sabitinin değişimi reel dielektrik sabitindeki değişime benzerlik göstermektedir. Bununla birlikte, dielektrik kaybın reel kısımdan daha yüksek seviyede olduğu görülmektedir. Dielektrik kaybın yaklaşık 1 khz elektrik alan frekansına kadar frekansa kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu söylenebilir. El-Nahass ve arkadaşları WO_3 tozundaki yüksek dielektrik kaybının tane sınırları yakınındaki ilgili tozun yüksek saflığı ve numunedeki kusurların azlığı ile ilgili olarak, uzay yük polarizasyonundan kaynaklanabileceğini rapor etmişlerdir (Şekil 7.28) [113].



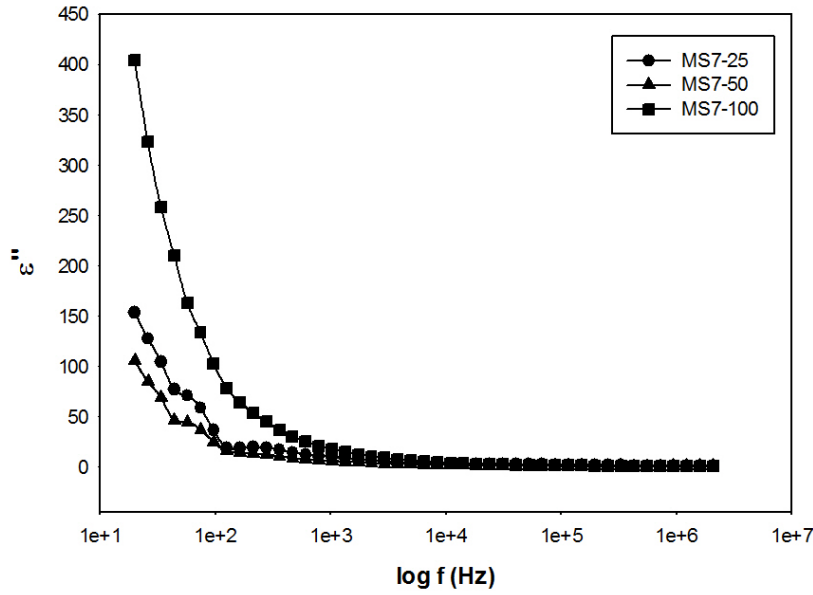
Şekil 7.28. WO₃ tozunun uygulanan elektrik alan frekansına göre oda sıcaklığında imajiner dielektrik sabitinin değişimi

Mekanokimyasal sentez işleminde 600 d/dk proses hızında proses süresindeki değişimle MS6 serisinde tüm numunelerde dielektrik kaybın azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte, MS6-100 numunesinde bile WO₃ tozuna göre daha düşük değerlerde olmakla birlikte, 100'ün üzerinde dielektrik kaybın olduğu belirlenmiştir. Frekansa bağlı olarak, dielektrik kayıp tüm numunelerde azalarak düşmektedir. MS6-25 numunesinde WO₃ içeriği XRD analizlerinde de görüldüğü gibi MS6-50 ve MS6-100 numunesinden yüksektir. Bu durumun, reel dielektrik sabiti sonuçlarında olduğu gibi en yüksek dielektrik kayıp değerine sahip oluşunun nedeni olması doğaldır. Numunelerde proses süresindeki artışla birlikte, sanmartinit içeriği arttıkça dielektrik kayıp azalmakta ve bu kaybın frekansa göre değişimi daha dar bir aralıkta olmaktadır. Nitekim, literatürde sanmartinit fazının relatif dielektrik sabitinin 17,6 olarak rapor edildiği çalışma mevcuttur [88]. Yüksek elektrik alan frekanslarında dielektrik kayıp değerleri tüm numunelerde birbirine yaklaşmaktadır. Bu durum, yüksek frekanslarda numunelerde iyonik ve elektronik polarizasyonlar gibi dahili özelliklerin elektrik alandan belirli frekanslara kadar etkilenmeyerek, etkisini koruduğunu göstermektedir (Şekil 7.29).



Şekil 7.29. MS6 serisinde uygulanan elektrik alan frekansına göre numunelerin oda sıcaklığındaki imajiner dielektrik sabitinin değişimi

MS7 serisine ait dielektrik kayıp değerlerinin oda sıcaklığında elektrik alan frekansına göre değişimine bakıldığında, MS7 serisindeki reel dielektrik sabitindeki değişime benzer şekilde olduğu görülmektedir. İmajiner dielektrik sabiti MS7-25 ve MS7-50 numunelerinde MS7-100 ve MS6 serisindeki tüm numunelerden daha düşüktür. MS7-25 ve MS7-50 numunelerinde sanmartinit miktarı MS6-100 numunesi hariç MS6 serisindeki tüm numunelerden yüksektir. Literatürde sanmartinitin kalite faktörünün ($Q = 1/\tan\delta$) yüksek olduğuna dair rapor edilmiş çalışma mevcuttur [110]. Kalite faktörünün yüksek olması düşük dielektrik kayıp demektir. Dolayısıyla, sanmartinit miktarı arttıkça MS6 ve MS7 serisinde (MS7-100 hariç) imajiner dielektrik sabitinin azalmasının beklenebileceği ifade edilebilir. Dielektrik kaybın partikül boyutu ve kristalite derecesi arttıkça genellikle azaldığı da çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir [111, 112]. MS6 ve MS7 serisine ait partikül yüzey alanı sonuçlarına bakıldığında, MS6 ve MS7 serisinin genelinde dielektrik özelliklerin değişiminde sanmartinit miktarındaki değişimin baskın olduğu söylenebilir. Çünkü, partikül yüzey alanındaki değişimlerle MS6 ve MS7 serisinde dielektrik özelliklerin değişimi arasında net bir ilişki saptanamamıştır. Öte yandan, MS7-100 serisinde artan dielektrik kaybın nedeni olarak, az miktarda amorflaşma derecesi ve daha çok azalan kristalite boyutu ifade edilebilir.



Şekil 7.30. MS7 serisinde uygulanan elektrik alan frekansına göre numunelerin oda sıcaklığındaki imajiner dielektrik sabitinin değişimi

Hesaplanan dielektrik sabitleri eşitlik 7.4'te [113] yerine konularak, test numunelerinin kayıp faktörü (dissipation factor, $\tan\delta$) hesaplanmış ve elde edilen veriler Tablo 7.9 (belirli frekanslar için) ve Şekil 7.31-32'de verilmiştir.

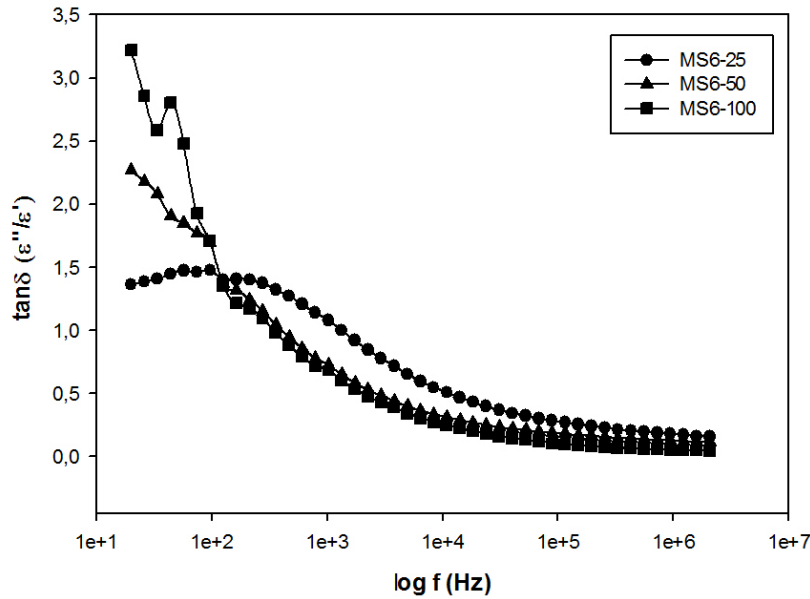
$$\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (\text{Eşitlik 7.4})$$

Tablo 7.9. Test numunelerinin elektrik alan frekansına göre kayıp faktörlerinin değişimi

Elektrik Alan Frekansı	Numune					
	MS6-25	MS6-50	MS6-100	MS7-25	MS7-50	MS7-100
	Kayıp Faktörü ($\tan\delta$)					
20	1,363	2,269	3,223	2,070	2,344	3,786
57	1,473	1,850	2,480	1,543	1,512	2,657
125,6	1,400	1,372	1,354	0,721	0,781	1,877
1025	1,079	0,723	0,683	0,840	0,446	0,890
4950	0,652	0,398	0,342	0,460	0,212	0,430
10877,6	0,507	0,312	0,250	0,450	0,151	0,305
52430,5	0,323	0,208	0,133	0,515	0,074	0,154
115438	0,269	0,177	0,099	0,464	0,053	0,112
1225081	0,171	0,122	0,050	0,358	0,048	0,051
2070730	0,157	0,112	0,046	0,355	0,034	0,047

Tablo 7.9'dan da görülebileceği gibi, düşük frekanslarda, 125 Hz'e kadar, tüm numunelerde proses hızı ve süresi arttıkça dielektrik kayıp faktörü artmaktadır. Düşük elektrik alan frekanslarında proses parametrelerindeki artışa bağlı olarak, dielektrik

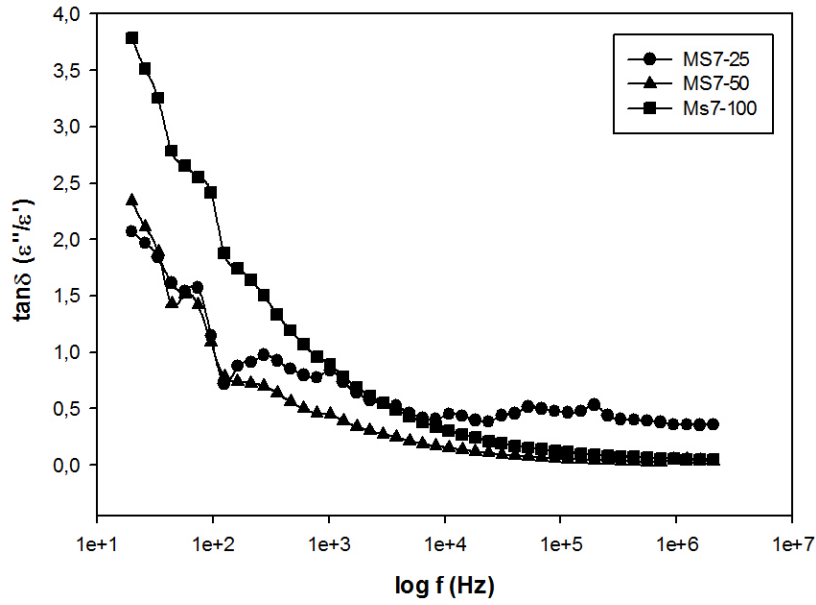
sabiti ve kayıpların değerlerindeki azalma daha belirgin olsa da, kayıp faktöründeki artış dielektrik sabitindeki azalmanın daha yüksek seviyede olduğunu ve bunun sonucunda malzemede uygulanan elektrik alan etkisinde ısıya dönüşerek oluşacak kayıpların daha fazla olduğunu göstermektedir. Bu noktada, elektrot- numune arayüzeyi ve uzay-yük polarizasyonunun belirli frekansın üzerinde kaybolması ile dielektriğin imajiner kısmında göreceli olarak, bir artış olduğu söylenebilir. Elektrik alan frekansının artışıyla yüksek frekanslarda düşük frekanslardaki artışın tersine döndüğü görülmektedir. Bu durumun tek istisnası MS7-100 numunesi olsa da, bu numunede de 1 kHz'den sonra dielektrik kayıp faktöründeki genel değişime yaklaşma ve uyma olduğu söylenebilir. Yüksek frekanslarda dielektrik sabiti ile kayıp arasındaki fark kapanmakta ve hatta 5 kHz'den sonra dielektrik sabiti lehine farkın açılmaya başladığı gözlenmektedir. Bunun sonucunda, dielektrik kayıplar azalmaktadır. Dielektrik kayıp faktörünün elektrik alan frekansına göre değişimi ayrıca, Şekil 7.31 ve 7.32'de gösterilmiştir.



Şekil 7.31. MS6 serisinde uygulanan elektrik alan frekansına göre numunelerin oda sıcaklığındaki dielektrik kayıp faktörü değişimi

MS6 serisindeki numunelerin dielektrik kayıp faktörlerindeki değişim ele alındığında, genellikle elektrik alan frekansındaki artışla dielektrik kayıp faktörünün azaldığı görülmektedir. Sadece, MS6-25 numunesinde 1 kHz civarına kadar bir miktar artış ve sonrasında azalma görülmektedir. Yüksek elektrik alan frekanslarında dielektrik kayıp

faktörleri birbirine yaklaşmaktadır. MS6-25 numunesinde daha yüksek seviyede bir azalma olduğu görülebilmektedir. MS6-25 numunesinin içerisinde daha fazla homojensizlikler bulunmasından dolayı daha yüksek oranda uzay yük polarizasyonu varlığı sonucu bu şekilde daha yüksek bir dağılım gösterdiği ifade edilebilir [114]. MS6 serisinde sanmartinitin artmasına bağlı olarak, kayıp faktöründe azaldığı söylenebilir (Şekil 7.31).



Şekil 7.32. MS7 serisinde uygulanan elektrik alan frekansına göre numunelerin oda sıcaklığındaki dielektrik kayıp faktörü değişimi

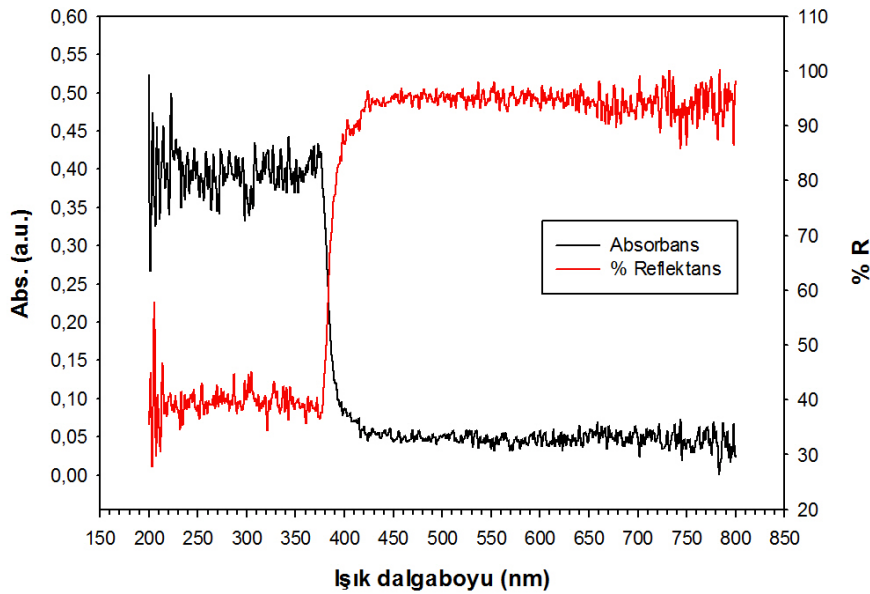
MS7 serisinde ise, proses hızının 700 d/dk'ya artmasıyla MS6 serisine kıyasla dielektrik kayıp faktörünün uygulanan elektrik alan frekansı ile değişimi biraz farklılık göstermiştir. MS7-100 numunesi MS6 serisindekilerin aksine düşük frekanslarda en yüksek kayıp faktörüne sahipken, frekans arttıkça MS6 ve MS7 serisindeki diğer numunelerden daha hızlı bir şekilde kayıp faktöründe azalma göstermiştir. Düşük ve orta frekans (5 kHz civarı) bölgelerinde MS7-100 numunesinin bu şekilde davranış göstermesi dielektrik sabiti ve kayıp bölümlerinde ele alınan gerekçelerle benzer olması muhtemeldir. Tüm numunelerin uygulanan frekansa göre kayıp faktörlerinin azalması elektronların sıçrama iletkenliği gibi iletkenlik kaybı mekanizması ile ilgili varsayımları destekler niteliktedir [115]. Öte yandan, MS7-25 ve MS7-50 numunelerinin kayıp faktöründeki azalma 100 Hz civarına kadar birbirlerine paralel ve yakın davranış gösterirken, MS7-25 numunesinde 100 Hz civarından sonra ufak bir

pik görülmekte ve yüksek frekanslardaki en yüksek kayıp faktörüne sahip olduğu görülmektedir. MS7-25 ve MS7-50 numunelerinin sanmartinit kristalit boyutlarının birbirine yakın olmasından dolayı dielektrik kayıp faktörlerinin değişimi düşük frekanslardaki Maxwell-Wagner dağılımına uymakta ve arayüzey polarizasyonu ortadan kalktıktan sonra sanmartinit miktarına göre kayıp faktörleri değişmektedir (Şekil 7.32).

7.8. Optik Ölçümler

7.8.1. Absorbans-Reflektans ölçümleri

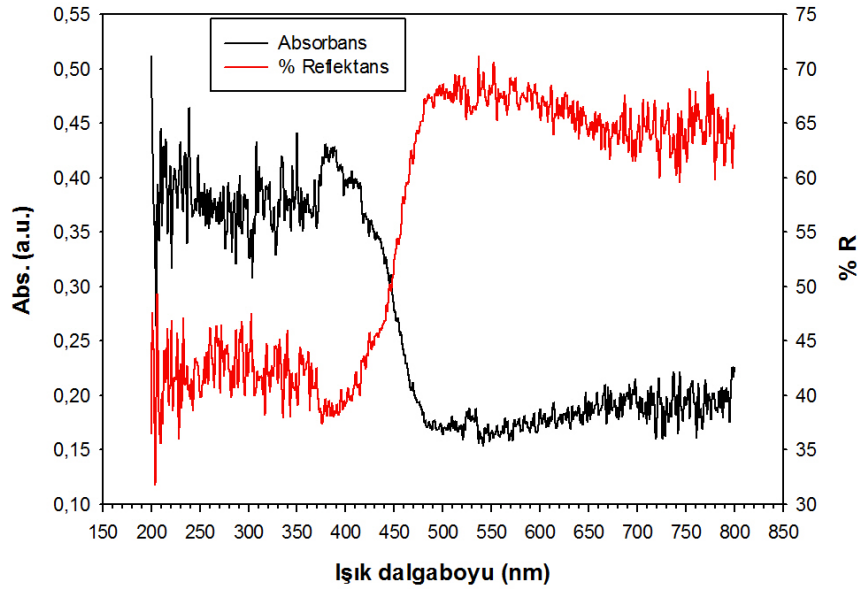
Toz numunelerin optik özelliklerini belirlemek amacıyla UV-vis spektrometresinde ölçülen, absorbans ve reflektansın gelen ışığın dalgaboyuna göre değişimleri referans reaktan numunelerle beraber Şekil 7.33-40'da verilmiştir.



Şekil 7.33. ZnO tozunun absorbans/reflektans spektrum analizi

Şekil 7.33'e bakıldığında, ZnO numunesinin 250 nm civarındaki ışık dalgaboyunda ışığı maksimum şekilde absorbladığı, bununla birlikte 450 nm'den itibaren ışığı stabil olarak % 90 seviyelerinde reflekte ettiği ve hemen hemen hiç absorblamadığı görülmektedir. ZnO'nün hem absorbans hem de reflektans davranışında 400 nm civarında belirgin bir değişim gözlenmektedir. Bu ani değişimin ZnO'nün optik yasak

bant aralığından kaynaklı olduğu söylenebilir ve bu bölgedeki eğimin bariz olarak değişiminden faydalanılarak, bu malzemenin yasak bant enerjisi hesaplanabilmektedir. Nitekim, literatürde optik bant sınırında reflektansta ani bir pik olduğu rapor edilmiştir [116].

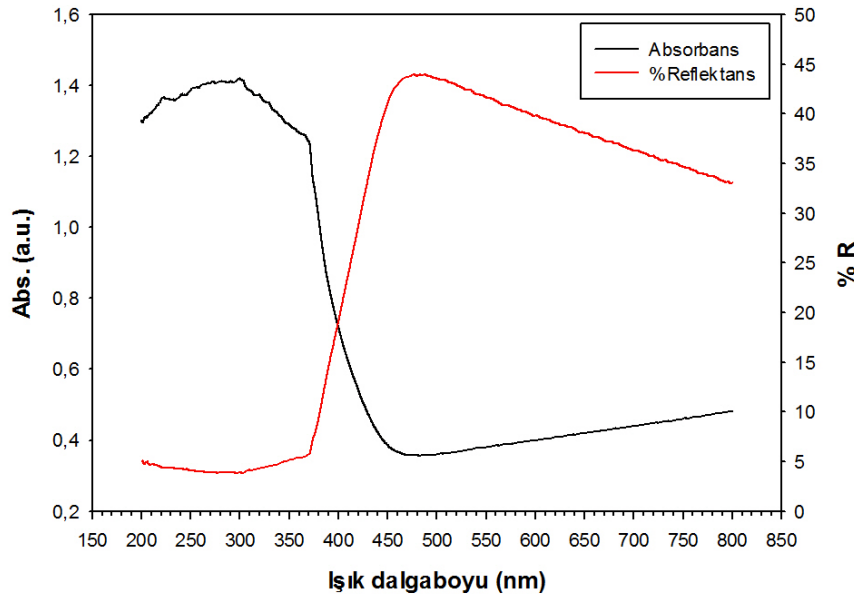


Şekil 7.34. WO₃ tozunun absorbans/reflektans spektrum analizi

WO₃ tozuna ait absorbans ve reflektans eğrisine bakıldığında, 450 nm dalgaboyu civarında absorbans ve reflektans değerlerinde belirgin bir değişim görülmektedir. Işık dalgaboyu 450 nm'nin altında iken, WO₃'in ışık absorpsiyonunda belirgin bir artış söz konusu olup, 450 nm'nin üzerinde ise reflektans değeri kayda değer bir biçimde artmaktadır. WO₃ numunesinin 450 nm'in üzerinde ışığı az miktarda absorbe ettiği, buna karşın absorpsiyonun yüksek olduğu bölgede bile % 40 seviyelerinde ışığı reflekte edebildiği görülebilmektedir. Absorpsiyon değerleri arasında ise dalgaboyunun değişimiyle çok yüksek farklar olmadığı tespit edilmiştir. Hem ZnO ve hem de WO₃ için görünür ışık bölgesinde düşük absorpsiyon değerlerinin olması, elde edilen sonuçların literatürde sitokimiyetik metal oksitlerin optik özellikleriyle ilgili rapor edilen düşük absorpsiyon davranışıyla uyum içerisinde olduğunu göstermektedir (Şekil 7.34) [108].

MS6-25 numunesinde sanmartinit miktarı en az seviyede ve yüksek oranda WO₃ içermektedir. Bununla birlikte, en küçük sanmartinit boyutu ve en yüksek partikül

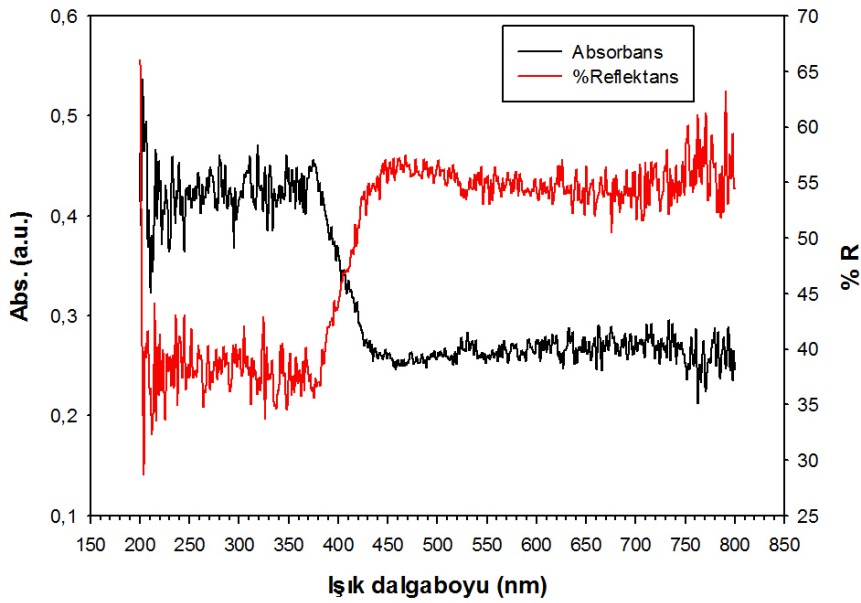
yüzey alanına sahip numunedir. Şekil 7.35'e bakıldığında, MS6-25 numunesi 380 nm ışık dalgaboyuna kadar çok yüksek (maksimum 1,4) absorpsiyon ve oldukça düşük refleksiyon (%5 civarı) göstermiştir. Gelen ışığın dalgaboyu arttıkça, absorpsiyonda belirgin bir düşüşle beraber, refleksiyonda net bir artış olduğu görülmektedir. Absorbans/reflektans spektrumunda bu değişimin meydana geldiği, absorbans ve reflektans eğrilerinin eğimlerinin gözle görülür bir biçimde değiştiği, ışık dalga boyu 430 nm civarındadır. Işık dalgaboyundaki bu kısım MS6-25 numunesinin bant kenarına denk gelmektedir. MS6-25 numunesinin içerisinde yüksek oranda WO_3 bulunmasına rağmen, refleksiyon değerlerinin WO_3 numunesine yakın olmasına karşın absorpsiyon değerlerinin çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, MS6-25 numunesinin diğer mekanokimyasal olarak sentezlenen numunelerden daha yüksek partikül yüzey alanına sahip olmasından kaynaklanabilir.



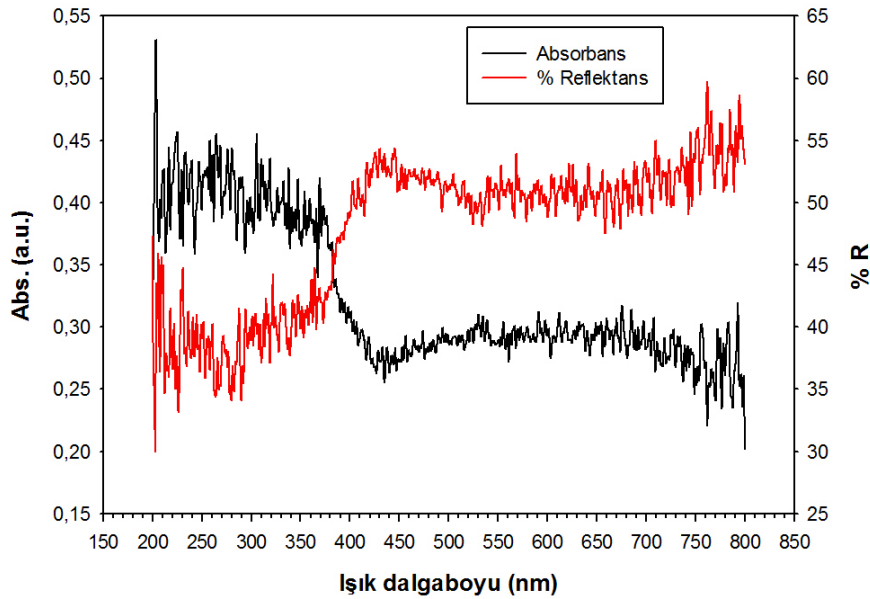
Şekil 7.35. MS6-25 tozunun absorbans/reflektans spektrum analizi

MS6-50 ve MS6-100 numunelerinde $ZnWO_4$ miktarı öğütme süresi arttıkça artmaktadır. Şekil 7.36 ve 7.37'ye bakıldığında, sanmartinit miktarındaki artışa göre numunelerin absorpsiyon ve refleksiyon miktarlarının gelen ışık tayfi boyunca belirgin bir değişim göstermediği, ancak MS6-25 numunesine göre 450 nm dalgaboyunun altındaki absorpsiyon miktarlarının MS6 serisindeki diğer numunelerde yüksek oranda azaldığı gözlenmektedir. Bununla birlikte, MS6-50 numunesinde bant kenarı 450-460 nm civarında belirginleşirken, MS6-100 numunesinde 430 nm civarına doğru

gerilemiştir. MS6-100 numunesinde MS6-50 numunesine göre artan partikül yüzey alanı ve $ZnWO_4$ miktarı, MS6-100 numunesinin optik bant kenarını daha yüksek enerjili ve düşük dalgaboyuna sahip ışık spektrumuna doğru çekmiştir. Bilindiği gibi, ışığın dalgaboyu azaldıkça sahip olduğu enerji artmaktadır ($E = hc/\lambda$ uyarınca, Eşitlik 6.1'in birleştirilmiş formu). Dolayısıyla, numunenin optik bant kenarı spektrumun soluna doğru kaydıkça, optik yasak bant enerjisi artmaktadır.

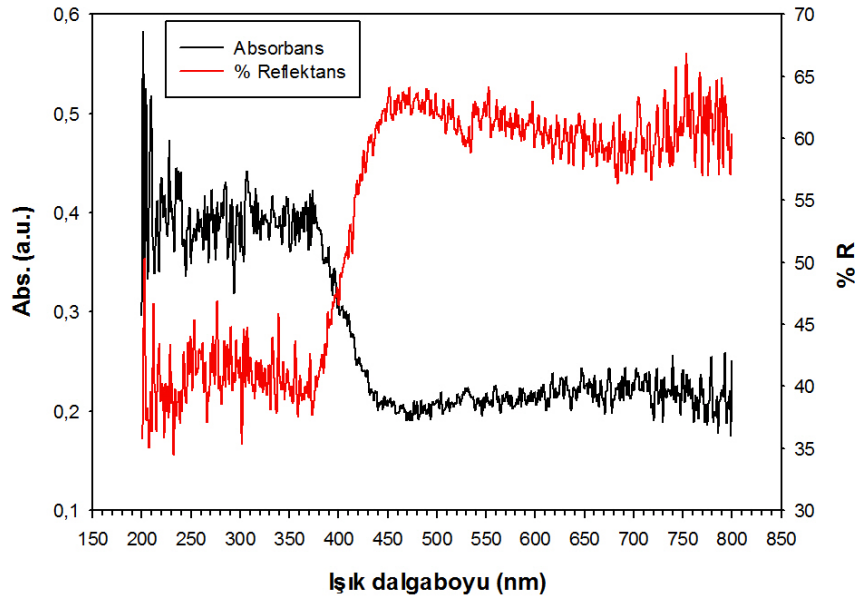


Şekil 7.36. MS6-50 tozunun absorptans/reflektans spektrum analizi



Şekil 7.37. MS6-100 tozunun absorptans/reflektans spektrum analizi

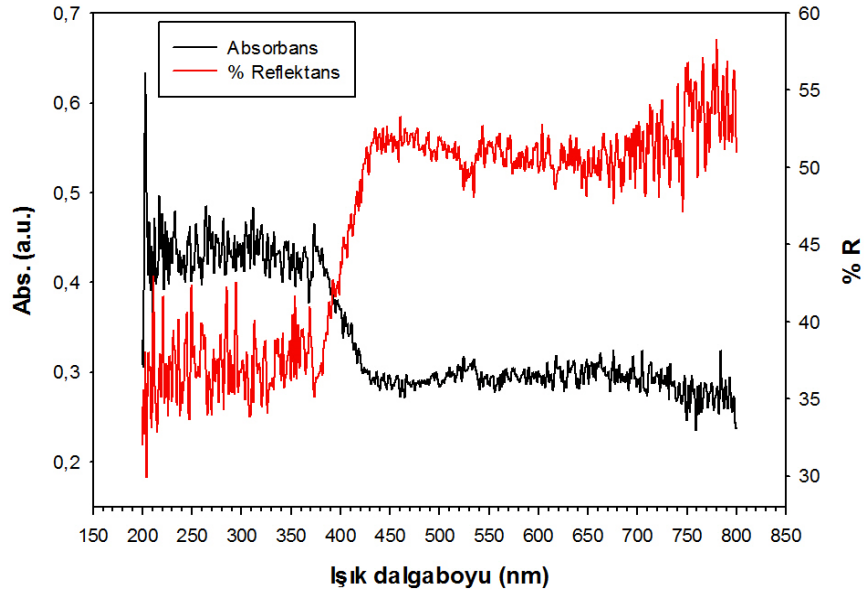
MS7 serisine ait absorptans/reflektans spektrumları incelendiğinde, öğütme süresindeki artışla birlikte numunelerin absorptans ve reflektans değerlerinde belirgin bir değişme görülmemektedir. Numunelerin absorptans değerleri ışık dalgaboyu ölçeğinde (200-800 nm) 0,2-0,4 gibi düşük bir aralıkta iken, refleksiyon değerleri de %35-60 arasında değişmektedir. MS7-25 numunesinde optik bant sınırı 480 nm ışık dalgaboyu civarında iken, MS7-50 numunesinde 470 nm ve MS7-100 numunesinde yaklaşık 450 nm olduğu görülmektedir. MS7 serisinde öğütme süresi arttıkça sanmartinit miktarı artmaktadır. Bu artışla birlikte, bant kenarı bölgesinin daha düşük ışık dalgaboyu, daha yüksek ışık enerjili olan tarafa doğru kaydığı görülmektedir (Şekil 7.38-7.40).



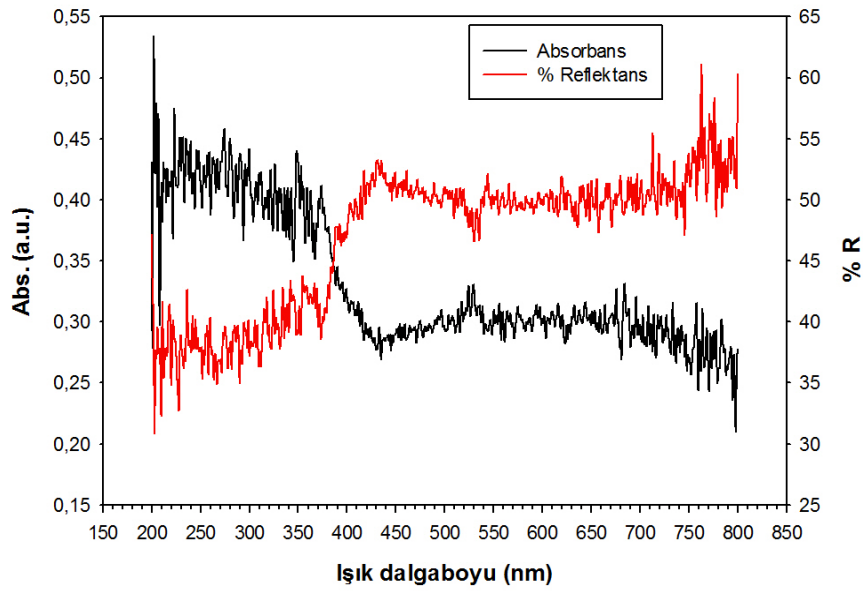
Şekil 7.38. MS7-25 tozunun absorptans/reflektans spektrum analizi

Öte yandan, partikül yüzey alanlarına bağlı olarak, partikül boyutlarının değişimine göre MS7-25 numunesi en düşük yüzey alanına sahiptir. MS7-50 numunesinde yüzey alanı artarken, MS7-100 numunesinde yeniden azalmaktadır. MS7-25 numunesinde optik bant kenarının en sağda olması daha düşük partikül boyutuna sahip olmasından kaynaklanabilmektedir. MS7-50 numunesinde düşen ortalama partikül boyutuyla bant sınırı bir miktar sola doğru kaymıştır. MS7-100 numunesinde MS7-50'ye göre azalan partikül boyutuna rağmen, sanmartinit miktarının çok yüksek oluşundan dolayı optik bant sınırının sola doğru değişmesine yol açtığı söylenebilir. Literatürde partikül boyutundaki azalma ile optik yasak bant enerjisinin arttığı (bant kenarının optik tayfın

soluna doğru kaydığı) rapor edilmektedir. Ayrıca, nano boyutlu sanmartinit partiküllerinin de 3,7-3,8 eV civarı yüksek yasak bant enerjisine sahip olduğu ifade edilmiştir [117, 118].



Şekil 7.39. MS7-50 tozunun absorban/reflektans spektrum analizi



Şekil 7.40. MS7-100 tozunun absorban/reflektans spektrum analizi

7.8.2. Optik yasak bant enerjisi

Optik yasak bant enerjisi, bir yarı iletkenin absorblayacağı fotonlar için eşik değerdir [119]. Bu eşik değeri aşıldığında absorblanan fotonlar yarı iletkenin valans bandından ilekenlik bandına elektron geçişini sağlayabilirler. Optik yasak bant enerjisi arttıkça, yarı iletkenin valans bandından elektron koparmak için daha yüksek enerjili (UV ışını gibi düşük dalgaboyuna sahip) foton gerekmektedir. Mekanokimyasal olarak elde edilen numunelerin reflektans-dalgaboyu grafiklerinin Kubelka-Munk dönüşümü ile modifikasyonu yöntemiyle belirlenen optik yasak bant enerjisi değerleri Tablo 7.10'da verilmiştir.

Tablo 7.10. Referans numunelerle beraber test numunelerinin optik yasak bant enerjisi

Numune	Optik Yasak Bant Enerjisi (E_g , eV)
ZnO	3,17
WO ₃	2,50
MS6-25	2,75
MS6-50	2,58
MS6-100	2,87
MS7-25	2,67
MS7-50	2,71
MS7-100	2,82

Reaktanlara ait optik yasak bant enerjisi değerleri incelendiğinde, WO₃ ve ZnO için literatürde rapor edilmiş değerlerle uyumlu olduğu söylenebilir [11, 120, 121]. Mekanokimyasal olarak sentezlenmiş numunelerin ise optik yasak bant enerjilerinin reaktanların değerleri arasında değiştiği görülmektedir. MS6 ve MS7 serisinde proses hızı ve süresindeki artışla numuneler içerisindeki oranı yükselen sanmartinit fazına bağlı olarak, numunelerin optik yasak bant enerjilerinin arttığı gözlenmektedir. Bu durumun istisnası olan MS6-50 numunesinde ise, optik yasak bant enerjileri üzerinde etkili olan partikül boyutundan kaynaklı azalma olduğu söylenebilir. Nitekim, MS6-50 3,32 m²/g ile tüm numuneler arasında en az partikül yüzey alanına, dolayısıyla en büyük partikül boyutuna sahip toz numunedir. Böylelikle, partikül boyutunun artmasının optik yasak bant enerjisini düşürme etkisi sanmartinit oranının artmasına

bağlı yükselme etkisine baskın gelmiş olabilmesi muhtemeldir. Ayrıca, bu numunede sanmartinite yakın oranda WO_3 bulunmaktadır.

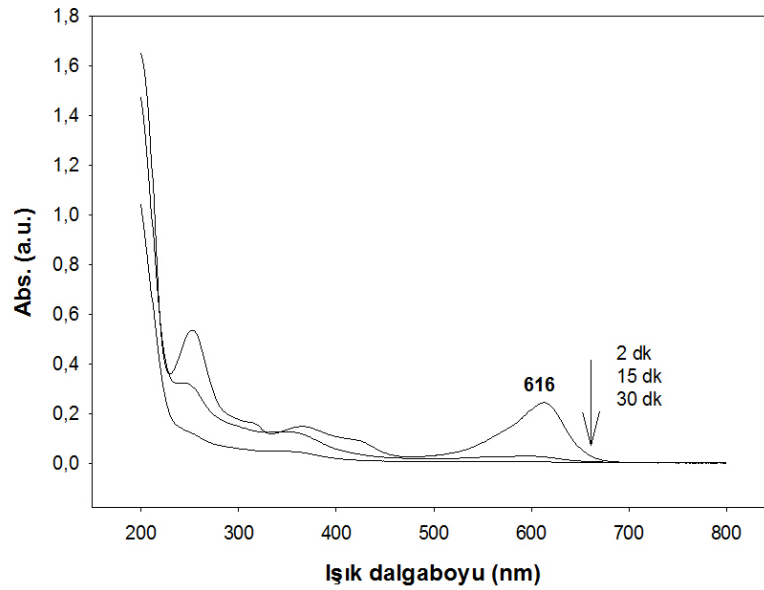
MS7 partikül yüzey alanı değerleri genellikle MS6 serisinden küçük olduğundan, optik bant enerji değerleri çoğunlukla MS6 serisindeki aynı proses süresine sahip numunelerden daha küçüktür. MS7-50 numunesinin MS6-50 numunesinden daha yüksek yasak bant enerjisine sahip olmasının ise artan partikül yüzey alanından kaynaklandığı ifade edilebilir.

Tez çalışmasında incelenen oksitler gibi inorganik yarı iletkenlerde elektron ve boşluklar arasında çok az etkileşim olduğundan (çok küçük eksiton bağlanma enerjisi), elektronik yasak bant enerjisi ile optik yasak bant enerjisi arasında çok küçük bir fark bulunmaktadır ve elektronik yasak bant enerjisi yerine kullanılabilir [114]. Bu açıdan bakıldığında, sentezlenen tüm numunelerin görünür ışık bölgesinde çalışabilecek ve dolaylı geçişe sahip yarı-iletken karakterde olduklarını söylemek mümkündür. Literatürde optik yasak bant enerji değeri 3eV'dan küçük olan yarı iletkenlerin dolaylı (indirect) geçişe sahip olabildikleri rapor edilmiştir [122].

7.9. Fotokatalitik Bozunma Verimi

7.9.1. Ultraviyole (UV) ışığı altında fotokatalitik bozunma verimi

Etkili bir fotokatalizör olan ZnO yarı-iletkenine [123] göre mekanokimyasal olarak sentezlenen numunelerin içerisindeki sanmartinit fazı, kalan reaktanların oranı ve yüzey alanları gibi parametrelerin toz numunelerin örnek Malahit Yeşili (Malachite-Green, MG) boyasına karşı fotokatalitik parçalama verimlerinin karşılaştırılması ve toz örneklerin kendi aralarındaki performansının belirlenmesi amacıyla, UV ve görünür ışık kaynağı altında gerçekleştirilen fotokatalitik bozunma deneyleri sonucunda UV ışığında yapılan deneylerde belirli periyotlarla örnek alınan ZnO ve MS6 serisi katalizör numune içeren MG çözeltilerinin kontrol absorpsiyon eğrileri Şekil 7.41-7.42a-c'de verilmiştir.



Şekil 7.41. UV ışığı altında ZnO partikülleri ile fotokataliz prosesi sonucunda MG çözeltisinin absorbans eğrisi

Referans amaçlı, ZnO partikülleri (5 μm) ile gerçekleştirilen UV ışınmasında MG boyasının çözeltilerden fotokatalitik oksidasyonu sonucunda, 30 dk fotokataliz süresi zarfında sulu çözeltinin maksimum absorbans pikinin olduğu (MG için 616 nm civarı) noktada absorbans pikinin neredeyse 0 olması MG boyar maddesinin çözeltilerde hemen hemen hiç kalmadığını ve çözeltilerden tamamen uzaklaştırıldığını göstermektedir (Şekil 7.41).

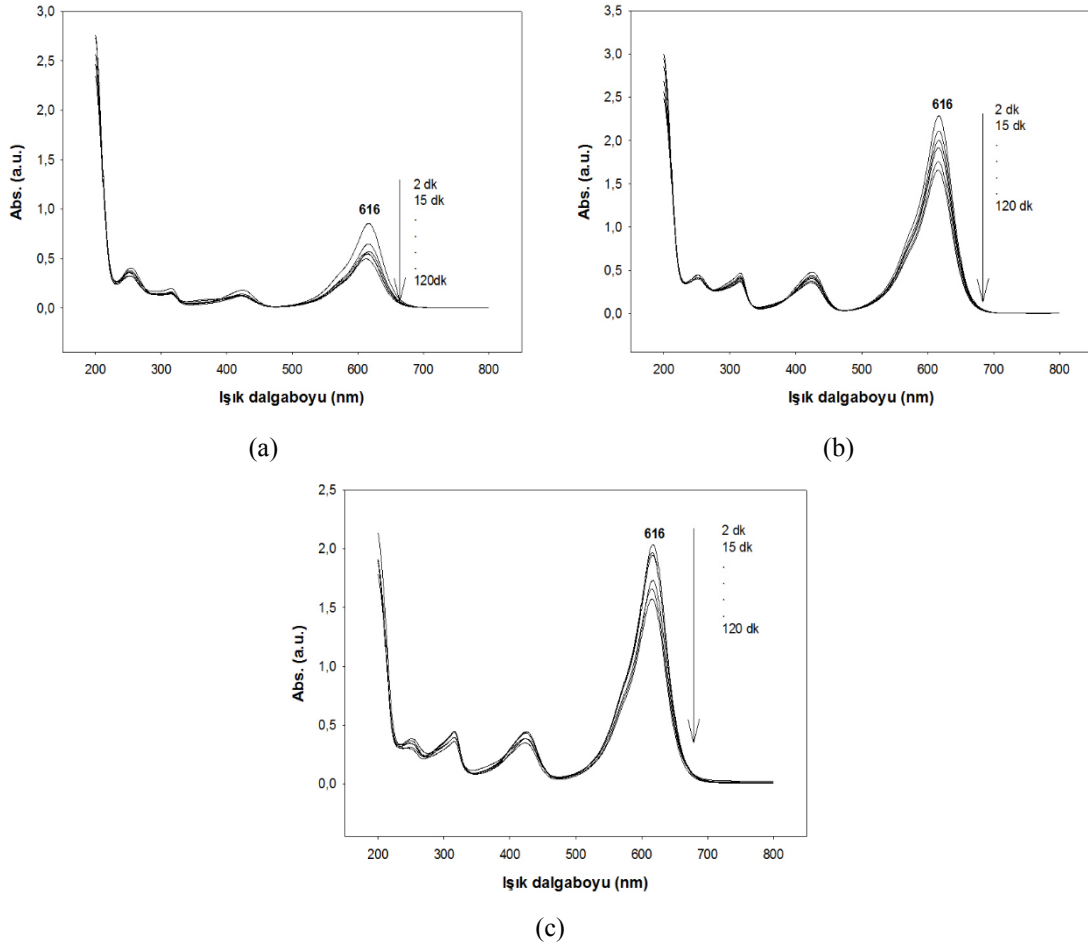
MS6 serisi mekanokimyasal senteze tabi tutulmuş toz numuneler ile yapılan UV ışığı altında fotokataliz sonucunda MG boyar maddesinin MS6-25 numunesinin varlığında yüksek oranda okside olduğu, MS6-50 ve MS6-100 tozları ile yapılan deneylerde ise 120 dk fotokataliz sonucunda hala belirgin oranda MG boyar maddesine ait absorbsiyon pikleri gözlemlendiği görülmektedir. Bununla birlikte, MS6-100 numunesinde işlem sonunda kontrol dalgaboyunda daha az MG absorbsiyonu olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7.42a-c).

Fotokataliz işlemi sonunda elde edilen çözeltilerden hareketle, başlangıç tozlarıyla (ZnO) beraber MS6 serisi toz örneklerin zamana bağlı fotokatalitik verimlerine ait (boyar maddenin konsantrasyon değişimi oranı) % bozunma verimi eğrileri Şekil 7.43'te gösterilmiştir.

Bozunma verimi hesabı aşağıda Eşitlik 7.5'e göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{Bozunma Verimi} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 7.5})$$

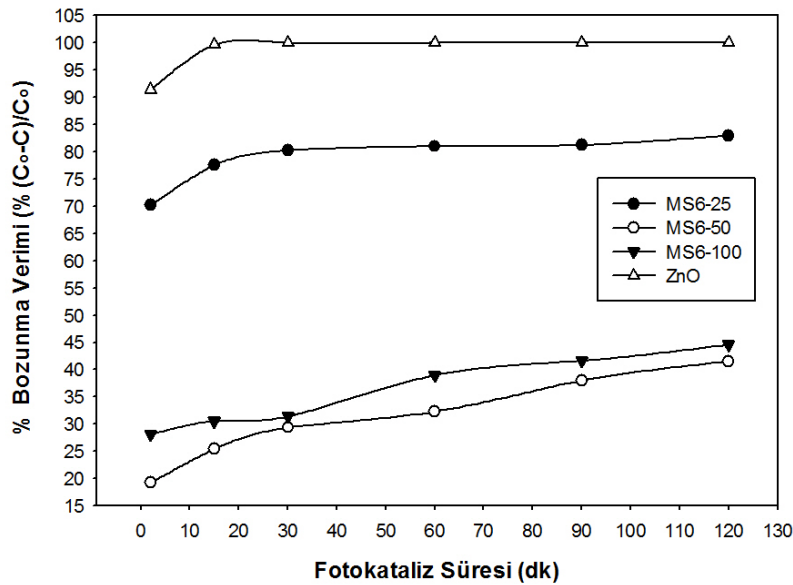
Eşitlik 7.5'te, C_0 : proses öncesinde çözeltideki MG konsantrasyonunu, C : proses süresi sonunda çözeltideki MG konsantrasyonunu göstermektedir.



Şekil 7.42. UV ışığı altında MS6 serisi tozlar ile fotokataliz prosesi sonucunda MG çözeltisinin absorban eğrileri: (a) MS6-25, (b) MS6-50, (c) MS6-100 ile

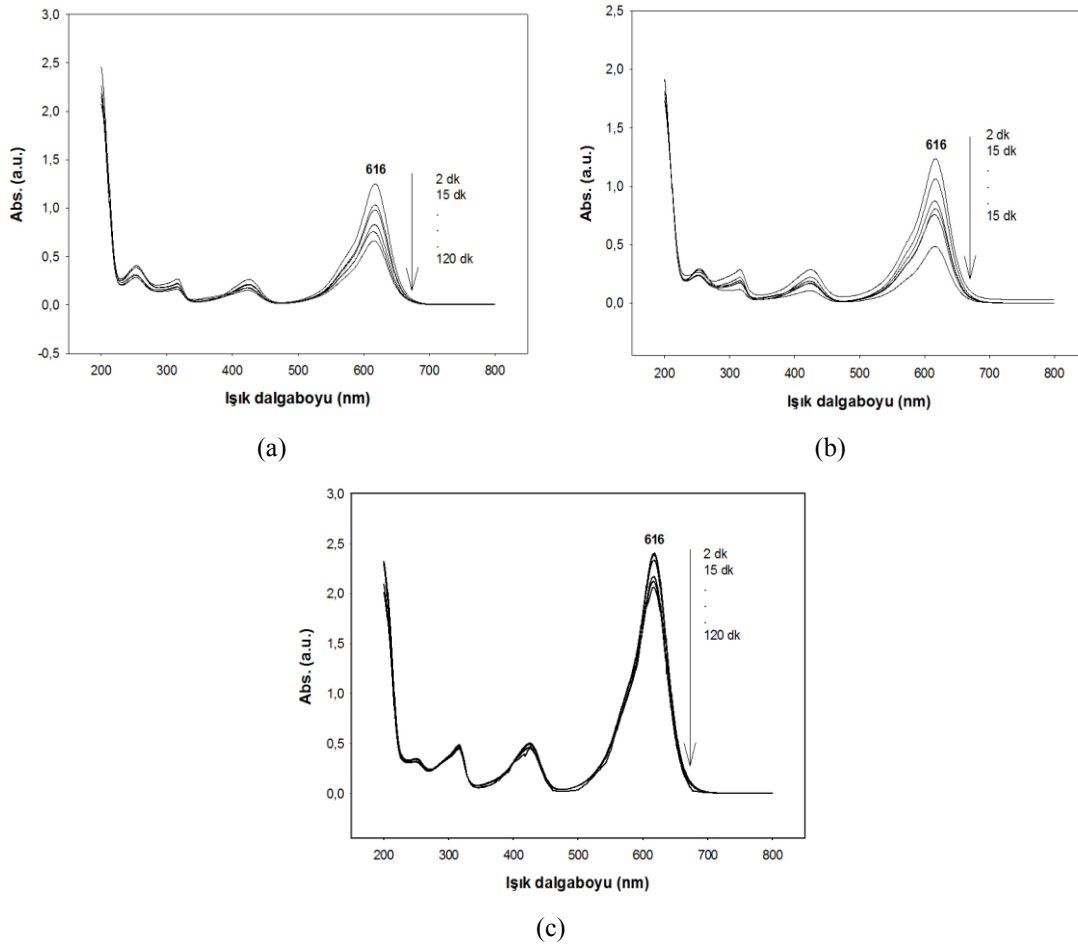
Şekil 7.43'ten görülebildiği gibi, MS6-25 numunesinin fotokatalitik parçalama veriminin başlangıç aşamalarında yüksek oranda (~%70) olduğu ve referans ZnO tozuna yakın bir değerde olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, ZnO tozu UV ışığı altında MG boyar maddesini 15 dk zarfında tamamen parçalarken, MS6-25 numunesinin fotokatalitik verimi 120 dk sonunda %83 seviyelerindedir. MS6-25

numunesinin UV ışığı altında MG boyar maddesini parçalama verimi ilk 30 dk sonunda belirli bir oranda artarken, bu süreden sonra çok fazla değişmemiştir. Gerçekleştirilen BET analizlerinde mekanokimyasal olarak sentezlenen numuneler içerisinde en yüksek yüzey alanına sahip olan MS6-25 numunesinin absorpsiyon sonucu yüksek oranda boyar maddeyi çözültiden uzaklaştırdığı söylenebilir. Proses sonunda, MS6-25 numunesi içerisindeki ZnO içeriğinin de nispeten yüksek olmasının katkısıyla %83 oranında parçalama verimine ulaşılmıştır. MS6-50 numunesi, MS6 serisinde UV ışığı altında en düşük fotokataliz verimi göstermiştir. Daha yüksek oranda sanmartinit içeren bu numunede, optik bant enerjisinin görünür ışık tarafına daha fazla yaklaşması ve azalan partikül yüzey alanı gibi sebeplerle verimin düştüğü ifade edilebilir. Ayrıca, azalan yüzey alanı fotokataliz verimini düşüren elektron-boşluk yeniden birleşimini engelleyen boşluk vb tuzakların sayısını azaltmaktadır. MS6-100 numunesi daha fazla $ZnWO_4$ içermesine rağmen, toz örneği içerisinde azalan ZnO miktarı, mekanokimyasal sentez süresinin artışıyla artan kristal yapı deformasyonu ve MS6-25'e göre azalan partikül yüzey alanının etkisiyle verimin % 45 seviyelerinde kaldığı söylenebilir MS6-50 numunesine benzer şekilde 60 dk fotokataliz süresinden sonra verim çok fazla değişmemiştir. Bununla birlikte, UV bölgesine yaklaşan yasak bant enerjisi ve MS6-50'ye göre artan yüzey alanı ile MS6-100 numunesinde verimin biraz daha arttığı görülmektedir.(Şekil 7.43).



Şekil 7.43. MS6 serisi numunelerin ve ZnO tozunun UV ışık altında fotokatalitik verimlerinin değişimi

MS7 serisinin UV ışması şartlarında fotokataliz deneyleri sonucu, MG boyar maddesinin MS7-25 ve MS7-50 numunesinin varlığında yüksek oranda okside olduğu, buna karşın MS7-100 tozları ile yapılan deneylerde ise 120 dk fotokataliz sonucunda MG boyar maddesine ait absorpsiyon değerlerinin çok fazla azalmadığı gözlemlenmektedir. (Şekil 7.44a-c).

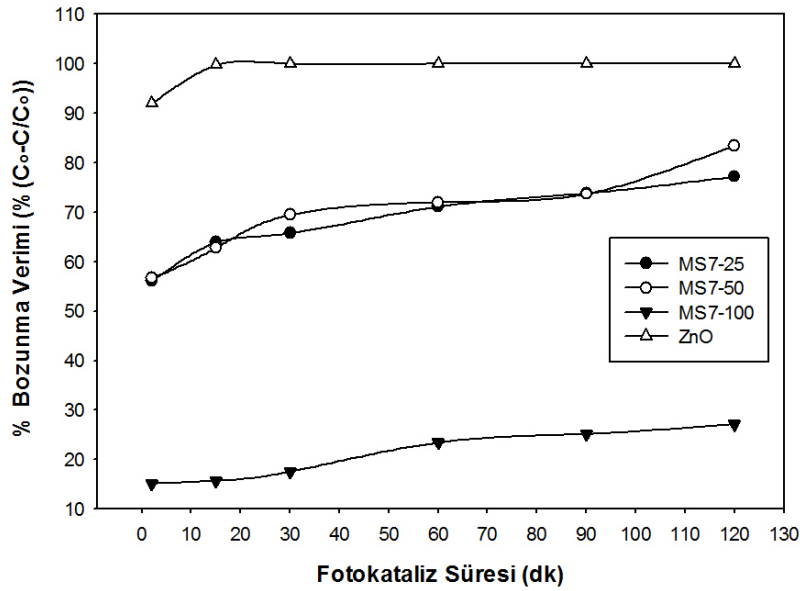


Şekil 7.44. UV ışığı altında MS7 serisi tozlar ile fotokataliz prosesi sonucunda MG çözeltisinin absorpsiyon eğrileri:

(a) MS7-25, (b) MS7-50, (c) MS7-100 ile

Şekil 7.45'te ise, MS7-25 ve MS7-50 numunelerinin proses sonunda yaklaşık % 80 gibi yüksek bir parçalama verimi gösterdiği görülmektedir. Bu durumun, MS6-25 ve MS6-100'dekine benzer şekilde olduğu gözlenmektedir. Aynı şekilde, MS7-100 ile MS7-25 numunelerinin performansları MS6 serisindekine yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, MS7-50 numunesinin fotokatalitik verimi MS6-50 numunesinden daha yüksektir. MS7-50 numunesinin sanmartinit içeriğinin MS6-50'ye göre daha fazla olması, artan yüzey alanı etkisiyle verimin artmasını

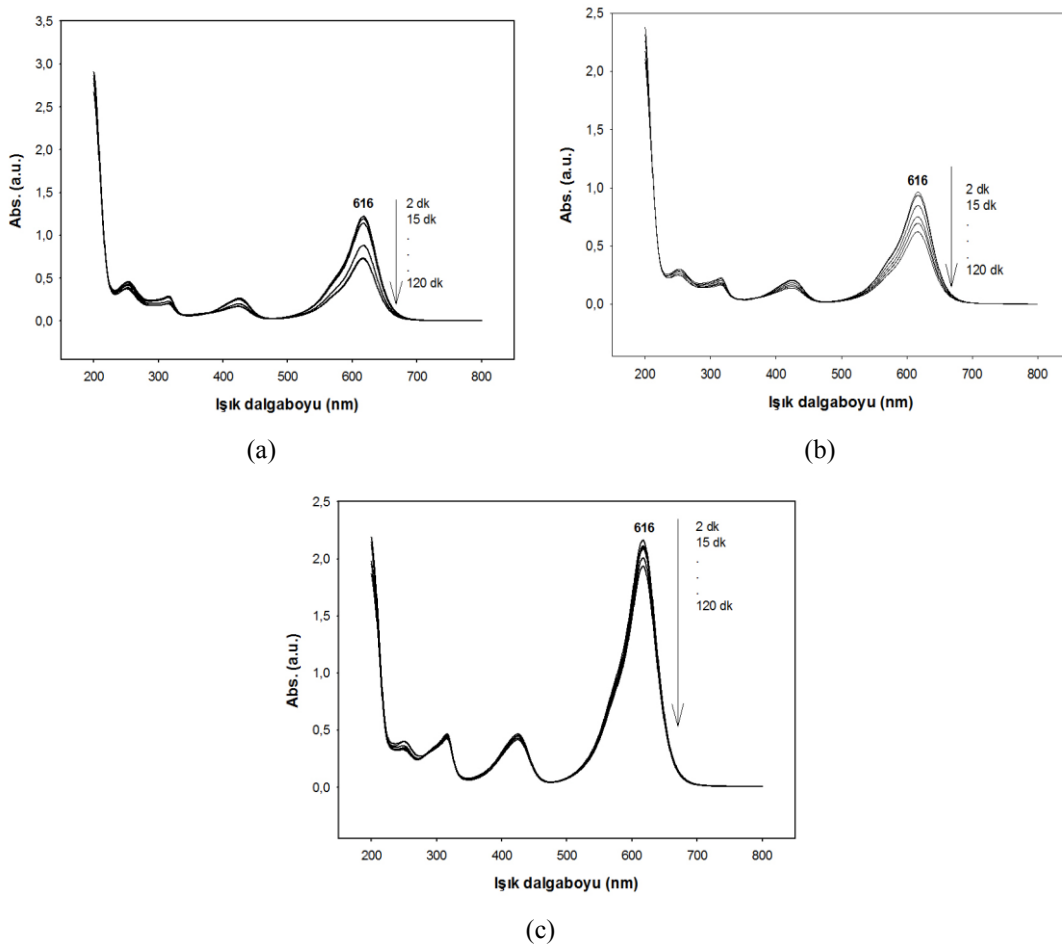
sağladığı ifade edilebilir. Nitekim, tüm seri içerisinde ikinci en yüksek partikül yüzey alanı MS7-50 numunesinde ölçülmüştür. MS7-100 numunesi en yüksek oranda sanmartinit bileşiği içermesine rağmen, verimin % 32 değerinde kalması sanmartinitin kristal yapısındaki artan distorsiyon, MS6-100'e göre düşen partikül yüzey alanı gibi sebeplerden kaynaklanmış olduğu düşünülmektedir. UV ışığı altında yapılan deneylerde, sanmartinit fazının fotokatalitik etkinlik göstermesi için kritik bir partikül boyutunun aşılması gerektiği bulgusuna ulaşılmıştır. UV ışığı altında numunelerin tespit edilen optik yasak bant enerjisi değerleri göz önüne alındığında, ZnO içeriği iyice azalan numunelerin yüksek fotokatalitik verim göstermediği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, 120 dk fotokataliz süresi sonunda hesaplanan verim değerlerinin çok düşük olmadığı da söylenebilir. Nano boyutta, % 100 saflıkta sanmartinitin MG boyar maddesini fotokatalitik olarak parçalama veriminin Mancheva ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada % 15-60 arasında olduğu [11] göz önüne alındığında, yüksek sanmartinit içeren numunelerdeki sonuçların yakın değerlerde olduğu söylenebilir.



Şekil 7.45. MS7 serisi numunelerin ve ZnO tozunun UV ışık altında fotokatalitik verimlerinin değişimi

7.9.2. Görünür ışık altında fotokatalitik bozunma verimi

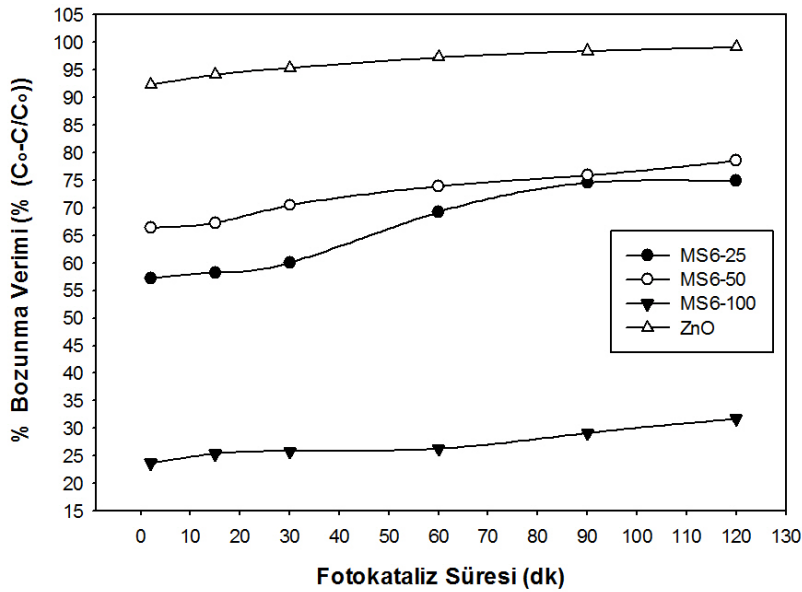
MS6 serisi ile görünür ışık altında gerçekleştirilen fotokataliz deneyleri sonunda, MS6-25 ve MS6-50 numunelerinin MG boyar maddesini yüksek oranda okside ettiği görülürken, bununla birlikte, MS6-100 numunesinin MG boyasını çok fazla oksitleyemediği anlaşılmaktadır (Şekil 7.46a-c).



Şekil 7.46. Görünür ışık altında MS6 serisi tozlar ile fotokataliz prosesi sonucunda MG çözeltisinin absorban eğrileri: (a) MS6-25, (b) MS6-50, (c) MS6-100 ile

MS6-25 ve MS6-50 numuneleri görünür ışık altında yaklaşık %75 oranında fotokatalitik parçalama verimi göstermiştir. Bununla birlikte, 60 dk fotokataliz süresince MS6-50 numunesinin daha yüksek verim gösterdiği, bu süreden sonra MS6-25 numunesinin veriminin MS6-50 ile yakın olduğu bulunmuştur. MS6-100 numunesi yüksek sanmartinit içeriğine rağmen, en fazla % 30-35 seviyelerinde verim göstermiştir. MS6 serisinde, partikül yüzey alanının artması ve bant enerjisinin

düşmesiyle aynı ışık gücünde numunelerin daha yüksek verim gösterdiği, MS6-100 numunesindeki artan yüzey alanı ve sanmartinit içeriğine karşın, partiküllerde artan gerilmeler ve artan optik bant enerjisi sonucunda verimin düştüğü tespit edilmiştir. Nitekim, MS6-50 serisinde artan sanmartinit oranı, düşük partikül yüzey alanına rağmen, ilk 60 dk'da, düşük optik yasak bant enerjisinin etkisiyle yüksek verim sergilemiştir. ZnO numunesinin ise, UV ışınması altındaki kadar kısa sürede olmasa da MG boyasını 60 dk zarfında tamamen parçaladığı görülmektedir.(Şekil 7.47).

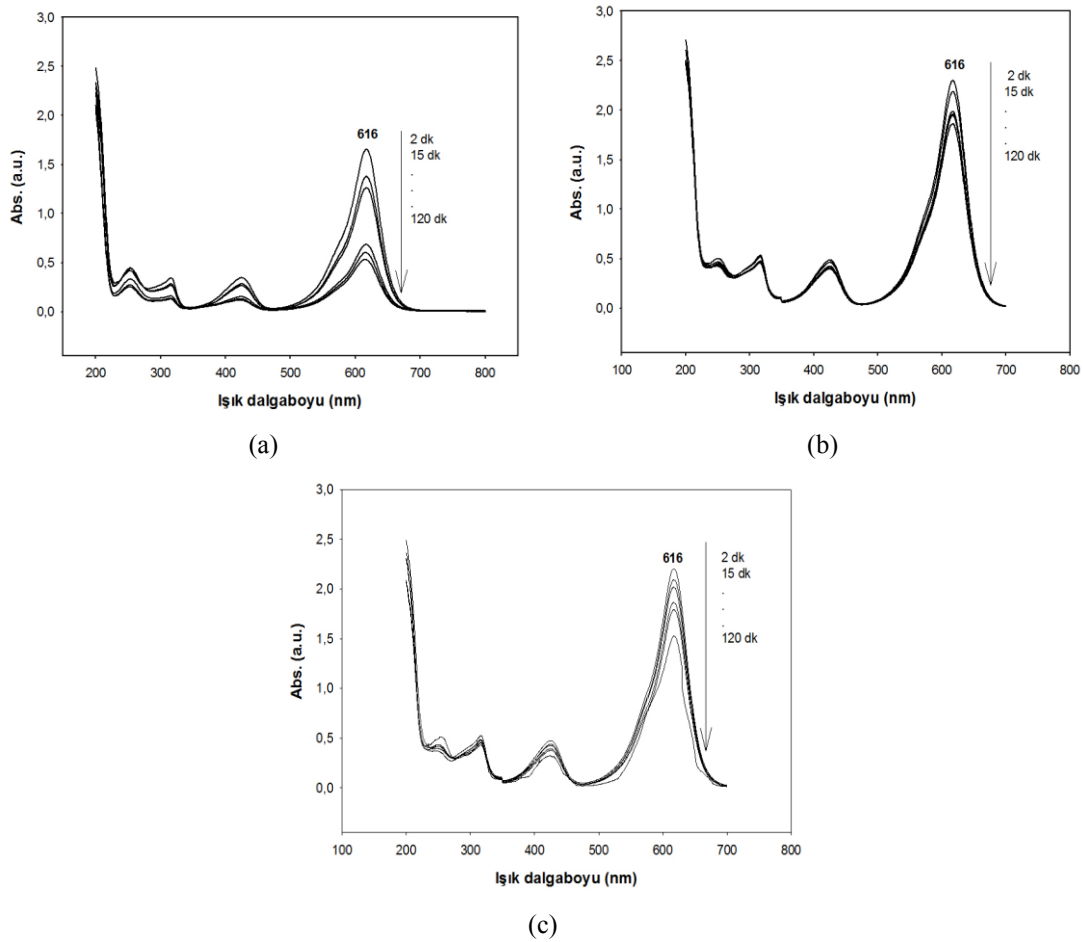


Şekil 7.47. MS6 serisi numunelerin ve ZnO tozunun görünür ışık altında fotokatalitik verimlerinin değişimi

MS7 serisi numunelerle görünür ışık altında yapılan fotokataliz deneyleri sonucunda MS7-25 numunesinin yüksek oranda MG boyasını çözüldüğü, MS7-50 numunesinde verimin yüksek olmadığı anlaşılmaktadır. MS7-100 numunesinin ise MS7-50 numunesine göre daha yüksek oranda verim gösterdiği görülmektedir (Şekil 7.48a-c).

Şekil 7.49'a bakıldığında, MS6 serisine göre, MS7-50 numunesinin veriminin düşük seviyelerde olduğu, MS7-100 numunesinin MS6-100'e göre veriminin biraz daha artarak, %40-45 seviyelerine yükseldiği ve MS7-25 numunesinin yine %80'in üzerinde yüksek verim gösterdiği görülmektedir. Tüm numunelerde ZnO bileşenine en yakın performans gösteren numunelerin MS6/7-25 örnekleri olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeninin, özellikle MS6-25 numunesinde yüksek partikül yüzey alanı, her iki

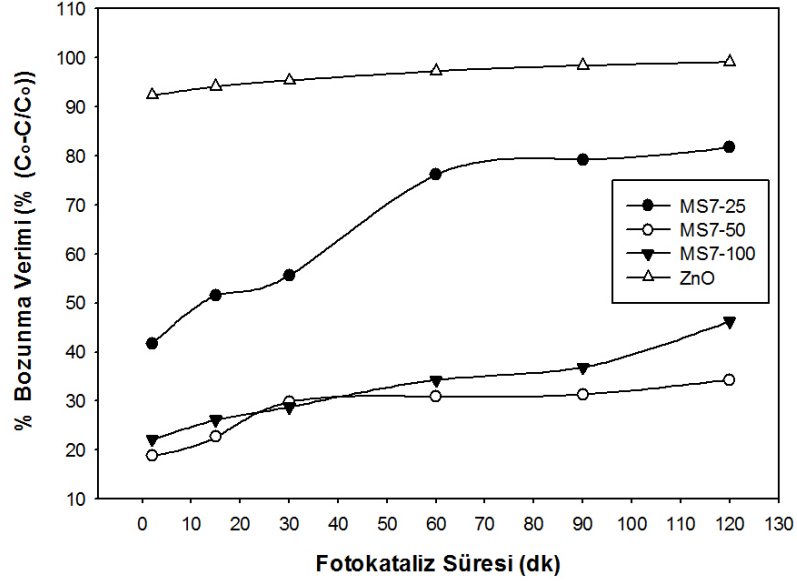
numunede de yakın optik yasak bant enerjisi, yüksek oranda ZnO içermeleri olduğu ifade edilebilir. MS7-100 numunesinde, az miktarda artan verimi optik bant enerjisinin azalmasıyla, artan sanmartinit fazının ve partikül yüzey alanının sonucunda biraz daha etkin bir fotokatalitik performans sergilemesi şeklinde açıklanabilir. MS7-50 numunesinde, MS6-50 numunesine göre performansın belirgin bir şekilde düşmesi bant enerjisinin artması ve azalan partikül boyutundan kaynaklanmıştır.



Şekil 7.48. Görünür ışık altında MS7 serisi tozlar ile fotokataliz prosesi sonucunda MG çözeltisinin absorpsiyon eğrileri: (a) MS7-25, (b) MS7-50, (c) MS7-100 ile

Fotokatalitik proseslerde, belirli ışık gücünde yarı iletkenin bant enerjisinin düşmesi daha fazla elektron ve boşluk oluşumu oluşturacaktır. Artan partikül yüzey alanı ile daha fazla boya maddesi yüzeyde absorblanacak ve daha fazla oksidasyon gerçekleşecektir. Ayrıca, kristal yapısında artan deformasyon, azalan kristalite nedeni ile fotokatalitik aktivite azalmaktadır [124]. Bütün bu parametreler beraber ele

alındığında, her birinin numuneleri belirli oranda birbirlerinin bileşkesi şeklinde etkilediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.49. MS7 serisi numunelerin ve ZnO tozunun görünür ışık altında fotokatalitik verimlerinin değişimi

BÖLÜM 8. BULGULAR VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen tez çalışması sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

Yüksek hızlı gezegensel bilyalı değirmende, mekanokimyasal sentezleme yöntemiyle, 1:1 oranında karıştırılan reaktan tozlar farklı hız ve sürelerde öğütülerek yüksek oranda, mikron-altı partikül boyutunda $ZnWO_4$ (sanmartinit) eldesi gerçekleştirilmiştir. Mancheva ve arkadaşları [11] aynı yöntemle daha yüksek öğütme hızlarında daha kısa sürelerde nano boyutta sanmartinit elde etmişlerdir. Söz konusu çalışma, literatürdeki mekanokimyasal sentez yöntemiyle gerçekleştirilen çok az sayıda çalışmadan biridir ve bu açıdan bakıldığında, gerçekleştirilen mevcut tez çalışmasının gerek yöntem gerek konu yönüyle orijinal olduğunu göstermektedir.

Mekanokimyasal olarak sentezlenen toz numunelerin mikroyapı sonuçlarında öğütme hızı ve süresindeki artışa bağlı olarak, mikron-altı, küresel forma yakın $ZnWO_4$ partiküllerinin arttığı ve reaksiyonun reaktanların arayüzeylerinde gerçekleştiği SEM imajlarından ve EDS sonuçlarından anlaşılmaktadır. Nitekim, genellikle reaksiyon ürünü sanmartinit partiküllerinin özellikle WO_3 reaktan partiküllerinin üzerinde birikiminin proses süresi ve hızındaki artışla yoğunlaştığı görülmüştür. SEM resimlerinde, küresele yakın morfolojide, mikron-altı boyutundaki küçük partiküllerin proses hızı ve süresine göre yaklaşık olarak 200-600 nm arasında değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca, mekanokimyasal sentez süresi ve hızındaki değişime bağlı olarak, partikül boyut dağılımında homojenleşme olduğu tespit edilmiştir. EDS analiz sonuçları SEM mikroyapılarından elde edilen bulguları desteklemektedir, keza $ZnWO_4$ formülasyonunda ağırlıkça olması gereken sitokimiyetik değerlerde Zn/W oranlarının daha birbirine yakın şekilde tespit edildiği nokta ve alanların sayısı öğütme hızı ve süresinin artışıyla artmaktadır.

Numuneler üzerinde gerçekleştirilen XRD sonuçlarında, reaktanlara ait ZnO ve WO₃ piklerinin artan öğütme hızı ve süresince azaldığı ve MS7-100 numunesinde tamamen kaybolduğu ve ZnWO₄ fazının piklerinin şiddet ve sayısının arttığı bulgularına ulaşılmıştır. MS7-100 numunesinde elde edilen bu sonuç, ZnO ve WO₃ fazlarının tamamen kaybolduğu anlamına gelmemektedir. Nitekim, Raman spektroskopisi sonuçlarında MS7-100 numunesinin halen az miktarda da olsa ZnO ve WO₃ reaktanlarını ihtiva ettiği belirlenmiştir. Sentezlenen numunelerin XRD paternlerinde sanmartinit fazına ait en belirgin üç pikin ortalaması alınarak yapılan partikül boyut analizinde sanmartinit kristallerinin boyutlarının 127 ila 156 nm arasında değiştiği görülmüştür. Toz numuneler içerisindeki sanmartinit miktarının belirlenmesine yönelik kantitatif faz sonuçlarına göre, sanmartinit fazının proses süresi ve hızındaki artmaya bağlı olarak, ağırlık % 13,67'den % 100'e yakın seviyelere yükseldiği tespit edilmiştir.

XRD analizini teyit etmek ve numunelerin içerisinde öğütmeden kaynaklı deformasyonlara bağlı olarak, reaktanlardaki amorflaşma sonucunda tespit edilememesi muhtemel ZnO ve WO₃ varlığını belirlemek için gerçekleştirilen Raman analizleri, proses parametrelerine bağlı olarak, XRD sonuçlarını destekler niteliktedir. Bununla birlikte, XRD sonuçlarında %100 oranında sanmartinit ihtiva ettiği belirlenen MS7-100 numunesinde az miktarda ZnO ve WO₃ fazlarına ait karakteristik Raman piklerine rastlanılmıştır. Buna binaen, proses parametrelerine göre artan deformasyon ve reaksiyon sonucunda reaktanların miktarının azalmasının yanında, anılan numunede amorflaşmış veya yüksek oranda kristaliteleri zayıflamış olduğunu ifade etmek mümkündür.

Raman ve XRD analizlerini doğrulamak ve desteklemek için FTIR spektrometresi analizi de gerçekleştirilmiştir. FTIR analiz sonuçları, hem XRD hem de Raman analizini destekler niteliktedir. FTIR analizlerinde, Raman ve XRD sonuçlarına benzer şekilde proses parametrelerinin yukarı yönde değişimiyle numunelerde reaktanlara ait herhangi bir absorpsiyon bandı tespit edilememiş ve ZnWO₄ pikleri artmıştır. Artan proses süresi ve hızına bağlı olarak, reaktanların miktarındaki azalma ve yapılarındaki bozulma sonucunda farklı absorpsiyon noktalarında olsa bile FTIR aktif atomsal

titreşimlerin yeterince güçlü olmadığı ve bunun sonucunda sentezlenen numunelerde reaktanlara ilişkin absorpsiyon bandı tespit edilemediği ifade edilebilir.

Fotokataliz uygulamalarında ve teknolojik seramiklerde kullanılacak tozun partikül boyutu önem arz etmektedir. Bu nedenle, BET yöntemiyle gerçekleştirilen partikül yüzey alanı analiz sonuçları sentezlenen toz numunelerin partikül yüzey alanlarının maksimum 5,28 m²/g (MS6-25) ve minimum 3,32 m²/g (MS6-50) olarak değiştiğini göstermiştir. Partikül yüzey alanları değerlerinin proses parametrelerindeki değişime göre doğrusal bir trend izlemediği sonucuna ulaşılmıştır. Analiz sonuçlarına göre, prosesin başlangıcında sistemin önce partikül boyut rafinasyonu yönünde çalıştığı, daha sonra artan proses süresi ve öğütme hızının sonucunda artan darbe enerjisi nedeniyle ortalama partikül boyutunun belirli periyotlarda oluşan kırılma-birleşme arasında değişimi sonucunda partikül yüzey alanının değişkenlik gösterebileceği, dolayısıyla MS7 serisinde MS6 serisine göre kırılma-aglomerasyon periyotlarının yerinin değiştiği muhtemeldir.

Numunelerin dielektrik özelliklerinin proses parametreleri ve dolayısıyla sanmartinit oranı, partikül boyutu ile değişimini belirlemek amacıyla, WO₃ referans alınarak yapılan ölçümler sonucunda, genel olarak, toz numunelerdeki sanmartinit miktarı arttıkça dielektrik sabitlerinin ve kayıpların azaldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, MS7-100 numunesinde serideki diğer numunelerin aksine dielektrik sabiti ve kayıp değerinin artması, artan (~% 100) sanmartinitin kristalit boyutundaki MS7 serisindeki diğer numunelere göre azalma ve bir miktar kristal yapısında meydana gelen deformasyondan kaynaklı olduğu ifade edilebilir. Kayıp faktörleri (tanδ) incelendiğinde, sanmartinitin özellikle yüksek elektrik alan frekanslarında düşük kayıplı bir malzeme olduğu, MS7-100 ve MS6-100 numunelerinden hareketle, sonucuna varılmıştır.

Referans olarak başlangıç tozları ile beraber gerçekleştirilen absorpsiyon/reflektans ölçümlerinde, reaktanlar da dahil olmak üzere sentezlenen toz numunelerin absorpsiyonlarının çok yüksek olmadığı (0,2-0,5; MS6-25 hariç) ve reflektans değerlerinin de %25 ile %60 arasında değiştiği bulunmuştur. ZnO numunesinde ise 400 nm ışık dalga boyundan daha büyük olan ışığı hemen hemen hiç absorbe etmediği

gözlenmiştir. Öte yandan, metal-oksit türündeki sentezlenen diğer toz numunelerde de optik bant sınırının aşağısında 0,2 gibi çok düşük olan ışık absorpsiyonunun bant sınırından sonra 0,5 civarına yükselmesi yarı-iletken numunelerde beklenen bir sonuçtur, aynı zamanda genel olarak numunelerde çok yüksek seviyelerde olmayan ışık absorpsiyonu da metal-oksit yarıiletkenlerin bir karakteristiğidir.

Numunelerin reflektans-enerji grafiklerinin eğiminden hesaplanan optik yasak bant enerjilerinin 2,58 ile 2,87 eV arasında olduğu ve belirli bir sanmartinit miktarına kadar reaktanların kendi optik yasak bant enerjilerinin ve numunelerin partikül yüzey alanlarının bir fonksiyonu olarak değiştiği tespit edilmiştir. Numunelerde, genellikle sanmartinit miktarı arttıkça, yasak bant enerji değerinin arttığı, bununla birlikte MS6-50 numunesinde görülen en düşük yasak bant enerjisinin sebebinin, tüm numuneler arasında en az partikül yüzey alanına, dolayısıyla en büyük partikül boyutuna sahip olmasına ve nispeten yasak bant enerjisi düşük olan yüksek oranda WO₃ içermesine atfetmek mümkündür. Belirlenen optik yasak bant enerjileri inorganik malzemelerde elektronik yasak bant geçiş enerjisi olarak kabul edilebilir ve buna göre, sentezlenen tüm numunelerin yarı-iletken karakter gösterdiğini ifade etmek mümkündür.

Mekanokimyasal sentezlenen numunelerin UV ve görünür ışık altında malahit yeşili, MG boyar maddesini fotokatalitik oksitleme verimlerinin incelenmesi sonucunda, en yüksek parçalama verimin her iki ışık koşulu altında ZnO reaktanında gözlemlendiği, bununla birlikte yasak bant enerjisi 3 eV'un üzerinde olmasından dolayı UV ışınması altında daha kısa sürede (15 dk) MG boyar maddesini sulu çözeltiden uzaklaştırdığı görülmüştür. Sentezlenen numuneler kendi içinde kıyaslandığında, ZnO'e en yakın parçalama verimini her iki ışık koşulunda da MS6-25 ve MS7-25 numunelerinin gösterdiği, genel olarak en düşük verimin de MS6-100 ve MS7-100 numunelerinde olduğu tespit edilmiştir. MS6-50 ve MS7-50 numunelerinin performanslarında ise, UV ve görünür ışık aydınlatmasına göre yer değiştirme olduğu bulunmuştur. UV ışık altında, yüksek partikül yüzey alanından ve artan yasak bant enerjisinden dolayı, MS7-50; görünür ışık altında ise azalan yasak bant enerjisi ve daha yüksek ZnO içeriği nedeniyle MS6-50 numunesi yüksek performans göstermiştir. Öte yandan, UV ve görünür ışık altında numunelerin performansları arasında MS6/7-50 serisi bir kenara bırakıldığında, bariz bir fark olmadığı sonucuna varılmıştır.

8.1. Öneriler

Tez çalışmasında incelenen deney parametreleri ve üretim yöntemi dışında aşağıdaki çalışmalar da gerçekleştirilebilir.

1. Mekanokimyasal sentez işlemi daha yüksek hız ve sürelerde, daha yüksek bilya/toz oranında, farklı bilya çapları kullanılarak yapılabilir.
2. Mikrodalga yardımı ile sulu çözeltilerden hareketle sanmartinit sentezleme işlemi yapılabilir ve toz karakteristiği, performansı karşılaştırılabilir.
3. Sentezlenen numunelerin foto-lüminesans karakteristiği incelenebilir
4. Daha yüksek elektrik alan frekanslarında, farklı sıcaklık ve voltajda dielektrik ölçümler yapılabilir.
5. Farklı yarı-iletken ve boya konsantrasyonunda fotokatalitik bozunma deneyleri yapılabilir
6. Farklı boyar maddelere karşı fotokatalitik ölçümler yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] http://www.yildiz.edu.tr/~akdogan/lessons/malzemesecim/Belgeler/ILERI_T EKNOLOJI_MALZEMELERI.pdf Erişim Tarihi: 07 05 2014
- [2] Özcömert, M. İleri Malzeme Teknolojileri Sektör Raporu. 3-7, İstanbul Ticaret Odası, Ekim-2005.
- [3] <http://chem.eng.ankara.edu.tr/345/345not3.pdf> Erişim Tarihi: 15.05 2014
- [4] Elbeyli, N. Ü., Öner, M. Otomotiv Sanayiinde İleri Malzemelerin Kullanımına Yönelik Bir Uzgörü Çalışması. 21, TAYSAD, 2005.
- [5] Manakkadu, S. Synthesis And Tribological Study Of Selected Double Metal Oxide Nanomaterials. Annamalai University, M . S Thesis., 2000.
- [6] Bi, J., Wu, L., Li, Z., Ding, Z., Wang, X., Fu, X. A facile microwave solvothermal process to synthesize ZnWO₄ nanoparticles. J. Alloys Compd., 480, 684–688, 2009.
- [7] <http://som.web.cmu.edu/structures/S065-ZnWO4.html> Erişim Tarihi: 09.06.2014.
- [8] Wang, H. Temperature dependence of polarized Raman spectra of ZnWO₄ single crystals. Florida Atlantic University, M. S. Thesis, 1991.
- [9] Kotlov, A., Jonsson, L., Kirm, M., Lushcick, A., Nagirnyi, V., Rivkin, E., et al. Luminescence study of self-trapped holes in pure and Fe³⁺ or Mo⁶⁺ doped ZnWO₄ crystals. Radiat. Meas., 38, 715–718, 2004.
- [10] Ryu, J.H., Lim, C.S., Auh, K.H. Synthesis of ZnWO₄ nanocrystalline powders, by the polymerized complex method. Mater. Lett., 57, 1550–1554, 2003.
- [11] Mancheva, M., Iordanova, R., Dimitriev, Y. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline ZnWO₄ at room temperature. J. Alloys Compd., 509, 15–20, 2011.
- [12] Kumar, G.B., Sivaiah, K., Buddhudu, S. Synthesis and characterization of ZnWO₄ ceramic powder. Ceram. Int., 36, 199–202, 2010.

- [13] Kalinko, A., Kuzmin, A. Static and dynamic structure of ZnWO₄ nanoparticles. *J. Non. Cryst. Solids.*, 357, 2595–2599, 2011.
- [14] Chen, S.J., Zhou, J.H., Chen, X.T., Li, J., Li, L.H., Hong, J.M., et al. Fabrication of nanocrystalline ZnWO₄ with different morphologies and sizes via hydrothermal route. *Chem. Phys. Lett.*, 375, 185–190, 2003.
- [15] El-Eskandarany, S. *Mechanical Alloying For Fabrication of Advanced Engineering Materials*. Noyes Publications, William Andrew Publishing, 1-19, New York, 2001.
- [16] Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46, 1-184, 2001.
- [17] Li, X.G., Xin, H.W., Hu, K., Li, Y.Y. Microstructure and properties of ultra-fine tungsten heavy alloys prepared by mechanical alloying and electric current activated sintering. *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*, 20, 443-449, 2010.
- [18] Saha, N. Investigation on the synthesis and optical properties of nanostructured ZnWO₄. Jadavpur University, School of Materials Science and Nanotechnology, M. S. Thesis, 2012.
- [19] Harris, J.R., *Mathematical Modeling of Mechanical Alloying*. University of Nottingham, PhD. Thesis, 2002.
- [20] Öveçoğlu, M.L. Development of a dispersion-strengthened Al-Fe-Ce alloy by mechanical alloying and related theoretical modeling of dislocations in composite materials. Stanford University, PhD. Thesis, 1987.
- [21] Goff, A. *Modeling and Synthesis of A Piezoelectric Ceramic -Reinforced Metal Matrix Composite*. Virginia Polytechnic Institute and State University, M. S. Thesis, 2003.
- [22] Aktaş, H. Alüminyum Matrisli Al₂O₃ Parçacık Takviyeli Kompozitlerin Mekanik Alaşımlama Yöntemiyle Üretimi ve Kuru Aşınma Davranışlarının İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [23] Poudeh, L.H. *High Energy Milling And Spray Drying Characteristics Of MoO₃, Cr₂O₃ And WO₃ Powders*. Department of Metallurgical and Materials Engineering Ceramic Engineering Programme, İTÜ, M. S. Thesis, 2014.
- [24] Özkan, S. Alüminyum Matrisli SiC Parçacık Takviyeli Kompozitlerin Mekanik Alaşımlama Yöntemiyle Üretimi Ve Kuru Aşınma Davranışlarının İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.

- [25] Zyryanov, V.V. Mechanochemical synthesis of complex oxides. *Russian Chemical Reviews*, 77 (2), 105-135, 2008.
- [26] Erdem, M. Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Ni Esaslı Bir Süperalaşımın Üretilmesi ve Mikroyapı, Mekanik ve Oksitlenme Özelliklerinin Araştırılması. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi, Doktora Tezi, 2007.
- [27] Makarenko, G.N., Krushinskaya, L.A., Timofeeva, I.I., Matsera, V.E., Vasilikovskaya, M.A., Uvarova, I.V. Formation of Diborides of Groups IV–VI Transition Metals During Mechanochemical Synthesis. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 53, 9-10, 2015.
- [28] Xue, J., Wan, D., Lee, S-E., Wang, J. Mechanochemical Synthesis of Lead Zirconate Titanate from Mixed Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (7), 1687-1692, 1999.
- [29] Suryanarayana, C., Ivanov, E., Boldyrev, V.V. The Science and technology of mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A*, 304-306, 151-158, 2001.
- [30] Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P., Di Somma, I. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170, 90–123, 2015.
- [31] Kaneko, M., Ichiro, O. *Photocatalysis Science and Technology.*, Springer Verlag, 10, 2002.
- [32] Bathkande, D.S., Pangarkar, V.G., Beenackers, A.A. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review. *J Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 102-116, 2011.
- [33] Parsons, S. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment.* IWA Publishing, 2004.
- [34] Konyar, M. ZnO/TiO₂ Kompozit Yapısının şerit Döküm Yöntemiyle Üretilmesi Ve Fotokatalitik Verimlerinin İncelenmesi. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [35] Stylidi, M., Kondarides, D.I., Verykios, X.E. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40, 271-286, 2003.
- [36] Van der Meulen, T., Mattson, A., Österlund, L. A comparative study of the photocatalytic oxidation of propane on anatase, rutile, and mixed-phase anatase–rutile TiO₂ nanoparticles: Role of surface intermediates. *Journal of Catalysis*, 251, 131-144, 2007.

- [37] Gaya, U.I., Abdullah, A-H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9, 1-12, 2008.
- [38] Hayat, K. Laser Induced Photocatalytic Applications of Nanoscale Materials for Degradation of Dyes and Phenol. King Fahd University of Petroleum & Minerals, PhD. Thesis, 2011.
- [39] Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44, 2997-3027, 2010.
- [40] Rajeshwar, K., Osugi, M.E., Chanmanee, W., Chenthamarakshana, C.R., Zaroni, M.V.B., Kajitvichyanukul, P., Krishnan-Ayer, R. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9, 171-192, 2008.
- [41] Kitano, M., Matsuoka, M., Ueshima, M., Anpo, M. Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 325, 1-14, 2007.
- [42] Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., Sumathy, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 401-442, 2007.
- [43] Demeestre, K., Dewulf, J., Van Langenhove, H. Heterogeneous Photocatalysis as an Advanced Oxidation Process for the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds in Air: State of the Art. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37, 489-538, 2007.
- [44] Matsuoka, M., Kitano, M., Takeuchi, M., Tsujimaru, K., Anpo, M., Thomas, J.M. Photocatalysis for new energy production Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. *Catalysis Today*, 122, 51-61, 2007.
- [45] Vinu, R., Madras, G. Environmental remediation by photocatalysis. *Journal of the Indian Institute of Science*, 90(2),189-230, 2010.
- [46] Ibhaddon, A.O., Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, 3, 189-218, 2013.
- [47] Cendrowski, K., Chen, X., Zielinska, B., Kalenczuk, R.J., Rummeli, M.H., Buchner, B., Klingeler, R., Borowiak-Palen, E. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of core/shell mesoporous silica nanospheres supporting nanocrystalline titania. *J Nanopart Res*, 13, 5899-5908, 2011.

- [48] Elamin, N., Elsanousi, A. Synthesis of ZnO Nanostructures and their Photocatalytic Activity. *Journal of Applied and Industrial Sciences*, 1(1), 32-35, 2013.
- [49] Stewart, L.K. Tungsten Trioxide and Titanium Dioxide Photocatalytic Degradations of Quinoline. Iowa State University, M. S. Thesis, 2009.
- [50] Simonsen, M.E., Photocatalyst, *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water, Fundamentals and Applications*, Chapter 4: Heterogenous Photocatalyst. 1st Edition, Elsevier, USA, 135-170, 2014.
- [51] Lasa, D., Hugo, I., Serrano, B., Salaices, M. Photocatalytic Reaction Engineering. Springer, NewYork, USA, 2005.
- [52] Kartal, Ö. E., Erol, M., Oğuz, H. Photocatalytic destruction of phenol by TiO₂ powders. *Chemical engineering & technology*, 24(6), 645-649, 2001.
- [53] Pawar, R.C., Lee, C. S. Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification, Chapter 1 Basics of Photocatalysis. Elsevier, USA, 1-23, 2015.
- [54] Huang, G., Zu, Y. Enhanced Photocatalytic Activity of ZnWO₄ Catalyst via Fluorine Doping. *J. Phys. Chem. C*, 111, 11952-11958, 2007.
- [55] Huang, G., Zhang, S., Xu, T., Zu, Y. Fluorination of ZnWO₄ Photocatalyst and Influence on the Degradation Mechanism for 4-Chlorophenol. *Environ. Sci. Technol.*, 42(22), 8516-8521, 2008.
- [56] He, D., Zhang, X., Xie, T., Zhai, J., Li, H., Chen, L., Peng, L., Zhang, Y., Jiang, T. Studies of photo-induced charge transfer properties of ZnWO₄ photocatalyst. *Applied Surface Science*, 257, 2327-2331, 2011.
- [57] Yu, C., Yu, J.C. Sonochemical fabrication, characterization and photocatalytic properties of Ag/ZnWO₄ nanorod catalyst. *Materials Science and Engineering B*, 164, 16-22, 2009.
- [58] Rodriguez, M., Malato, S., Pulgarin, C., Contreras, S., Curco, D., Gimenez, J., Esplugas, S. Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up. *Solar Energy*, 79, 360-368, 2005.
- [59] Dincer, I., Renewable energy and sustainable development: a crucial review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(2), 157-175, 2000.
- [60] Gagliardi, G.G., Photocatalysts: Technologies and Global Market. BCC Research Report, March 2010.

- [61] Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 1-15, 2002.
- [62] Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R. Fe(III) homogeneous photocatalysis for the removal of 1,2-dichlorobenzene in aqueous solution by means UV lamp and solar light. *Water Research*, 40, 3785-3792, 2006.
- [63] Rivas, F.J., Beltran, F.J., Frades, J., Buxeda, P. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Research*, 35(2),387-396, 2001.
- [64] Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1-84, 2006.
- [65] Torrades, F., Perez, M., Mansilla, H.D., Peral, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, 53, 1211-1220, 2003.
- [66] DeRosa, M.C., Crutchley, R.J. Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 233(234), 351-371, 2002.
- [67] Lee, J. Synthesis and Characterization of Nanostructured Metal Oxide for Water Remediation and Energy Applications. Stony Brook University, Materials Science and Engineering, PhD. Thesis, 2013.
- [68] Demkov, A.A., Navrotsky, A (eds.). *Materials Fundamentals of Gate Dielectrics*. Springer, Netherlands, 215-247, 2005.
- [69] Kota, R.K. Dielectric Properties And Method Of Characterizing Ceramic Powders And Multiphase Composites. Graduate School of Clemson University, M. S. Thesis, 2006.
- [70] Frohlich, H. *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss*. Oxford Clerandon Press, London, England, 1, 1949.
- [71] Sirdeshmujkh, D.B., Sirdeshmukh, L., Subhadra, K.G. *Micro- and Macro-Properties of Solids Thermal, Mechanical and Dielectric Properties*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 200, 2006.
- [72] <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/dielectrics/loss.php>. Erişim Tarihi: 16.06.2015.
- [73] Hodge, I.M., Ngai, K.L., Moynihan, C.T. Comments on the electric modulus function. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 104-115, 2005.

- [74] Palui, A., Deb, B., Gosh, A. Electrical And Dielectric Properties Of Silver Iodide Doped Selenium Molybdate Glassy Conductors. *Journal Of Applied Physics*, 114, 84-104, 2013.
- [75] akademi.itu.edu.tr/doganunal/DosyaGetir/.../Dielektrik%20özellikler.pdf.
Erişim Tarihi: 14.06.2015.
- [76] Kremer, F., Schonhals, A (eds.). *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 10-14, 2003.
- [77] Kraus, H., Danevich, F.A., Henry, S., Kobychiev, V.V., Mikhailik, V.B., Mokina, V.B., Nagorny, S.S., Polischuk, O.G., Tretyak, V.I. ZnWO₄ scintillators for cryogenic dark matter experiments, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 600, 594-598, 2009.
- [78] Liou, Y.C., Lin, L.W., Tsai, W.C., Tsai, Z.S. Preparation of ZnWO₄ Ceramics by Reaction-Sintering Process. *The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies*, Australia, 2011.
- [79] Kalinko, A., Kuzmin, A. Raman and photoluminescence spectroscopy of zinc tungstate powders. *Journal of Luminescence*, 129, 1144-1147, 2009.
- [80] Atuchin, V.V., Galashov, E.N., Khyzun, O.Y., Kozhukhov, A.S., Pokrovsky, L.D., Shlegel, V.N. Structural and Electronic Properties of ZnWO₄(010) Cleaved Surface. *Crystal Growth Design*, 11, 2479-2484, 2011.
- [81] <https://www.science.mcmaster.ca/medphys/images/files/courses/4R06/note4.pdf> Erişim Tarihi: 21.08.2015.
- [82] Kornylo, A., Jankowska-Friedel, A., Kuklinski, B., Grinberg, M., Krutiak, N., Moroz, Z., Pashkowsky, M. Spectroscopic properties of ZnWO₄ single crystal doped with Fe and Li impurities. *Radiation Measurements*, 38, 707-710, 2004.
- [83] Grigorjeva, L., Millers, D., Chernov, S., Pankratov, V., Watterich, A. Luminescence and transient absorption in ZnWO₄ and ZnWO₄-Fe crystals. *Radiation Measurements*, 33, 645-648, 2001.
- [84] Grassmann, H., Moser, H.G., Lorenz, E. Scintillation Properties of ZnWO₄. *Journal of Luminescence*, 33, 109-113, 1985.
- [85] Trots, D.M., Senyshyn, A., Vasylecko, L., Niewa, R., Vad, T., Mikhailik, V.B., Kraus, H. Crystal structure of ZnWO₄ scintillator material in the range of 3–1423 K. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 953-962, 2009.
- [86] Phani, A.R., Passacantando, M., Lozzi, L., Santucci, S. Structural characterization of bulk ZnWO₄ prepared by solid state method. *Journal of Materials Science*, 35, 4879-4873, 2000.

- [87] Shim, H.W., Cho, I.S., Hong, K.S., Lim, A.H., Kim, D.W. Wolframite-type ZnWO₄ Nanorods as New Anodes for Li-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 16228-16233, 2011.
- [88] Wang, W., Bai, W., Shen, B., Zhai, J. Microwave dielectric properties of low temperature sintered ZnWO₄-TiO₂ composite ceramics. *Ceramics International*, 41(1),435-440, 2015.
- [89] Rao, L., Xu, J., Ao, Y., Wang, P. In-situ growth of zinc tungstate nanorods on graphene for enhanced photocatalytic performance. *Materials Research Bulletin*, 57, 41-46, 2014.
- [90] Lassner, E., Schubert, W.D. Tungsten, Properties, Chemistry, Technology of the Elements, Alloys and Chemical Compounds, Kluwer Academic, New York, Usa, 86, 1999.
- [91] Džimbeg-Malčić, V., Barbarić-Mikočević, Z., Itrić, K. Kubelka-Munk theory in describing, optical properties of paper. *Technical Gazette*, 18(1), 117-124, 2011.
- [92] http://openi.nlm.nih.gov/detailedresult.php?img=3260088_1556-276X-7-1-8&req=4. Erişim Tarihi: 14.09.2015.
- [93] Huang, J., Gao, L. One-Step Fabrication of ZnWO₄ Hollow Spheres by Nanoparticle Aggregation and Ripening in Alcohol Solution. *Journal of American Ceramic Society*, 89 (12), 3877-3880, 2006.
- [94] Amouzegar, Z., Naghizadeh, R., Rezaie, H.R., Ghari, M., Aminzari, M. Cubic ZnWO₄ nano-photocatalysts synthesized by the microwave-assisted precipitation technique. *Ceramic International*, 41, 1743-1747, 2015.
- [95] Kılınç, Y. Demir Bazlı Süperalaşımın Mekanik Alaşım Metodu ile Üretilmesi ve Özelliklerinin Araştırılması. *Makine Eğitimi Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Doktora Tezi*, 1999.
- [96] Wieczorek-Ciurowa, K., Gamrat, K. Some aspects of mechanochemical reactions. *Material Science-Poland*, 25 (1), 219-232, 2007.
- [97] Shao, D., Yu, M., Lian, J., Sawyer, S. An ultraviolet photodetector fabricated from WO₃ nanodiscs/reduced graphene oxide composite material. *Nanotechnology*, 25, 1-5, 2013.
- [98] Huang, B.R., Lin, T.C., Chu, K.T., Yang, Y.K., Lin, J.C. Field emission properties of zinc oxide/zinc tungstate (ZnO/ZnWO₄) composite nanorods. *Surface and Coatings Technology*, 231, 289-292, 2013.

- [99] Shim, H.W., Lim, A.H., Lee, G.H., Jung, H.C., Kim, D.W. Fabrication of core/shell ZnWO₄/carbon nanorods and their Li electroactivity. *Nanoscale Research Letters*, 7 (9), 1-7, 2012.
- [100] Arin, J., Dumrongrojthanath, P., Yayapao, O., Phuruangrat, A., Thongtem, S., Thongtem, T. Synthesis, characterization and optical activity of La-doped ZnWO₄ nanorods by hydrothermal method. *Superlattices and Microstructures*, 67, 197-206, 2014.
- [101] Kumar, H., Rani, R. Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 14, 26-36, 2013.
- [102] Wang, Z., Zhang, H., Zhang, L., Yuan, J., Yan, S., Wang, C. Low-temperature synthesis of ZnO nanoparticles by solid-state pyrolytic reaction. *Nanotechnology*, 14, 1-15, 2003.
- [103] Karthick, K., Vijayalakshimi, K. Surface modification of ZnO with WO₃ overlayer for enhanced hydrogen sensing. *J. Mater Sci: Mater Electron*, 26, 7255-7262, 2015.
- [104] Adhikari, S., Sarkar, D., Maiti, H.S. Synthesis and characterization of WO₃ spherical nanoparticles and nanorods. *Material Research Bulletin*, 49, 325-330, 2014.
- [105] Siritwong, P., Thongtem, T., Phuruangrat, A., Thongtem, S. Hydrothermal synthesis, characterization, and optical properties of wolframite ZnWO₄ nanorods. *CrystEngComm*, 13, 1564-1569, 2011.
- [106] Kaya, A., Altındal, Ş., Şafak, Y., Sönmez, Z. On the Voltage and Frequency Distribution of Dielectric Properties and ac Electrical Conductivity in Al/SiO₂/p-Si (MOS) Capacitors. *Chin. Phys. Lett.*, 30 (1), 1-4, 2013.
- [107] Prabakar, K., Narayandass, S.K., Mangalaraj, D. Dielectric properties of Cd_{0.6}Zn_{0.4}Te thin films. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 199 (3), 507-514, 2003.
- [108] Ganbavle, V.V., Agawane, G.L., Moholkar, A.V., Kim, J.H., Rajpure, K.Y. Structural, Optical, Electrical, and Dielectric Properties of the Spray-Deposited WO₃ Thin Films. *JMEPEG*, 23, 1204-1213, 2014.
- [109] Beluze, L., Badot, J.C., Weil, R., Lucas, V. Broadband Dielectric and Resistivity Spectroscopy of WO₃·H₂O in the Range of 103-1010 Hz: Particle Size Effect. *J. Phys. Chem. B*, 110, 7304-7308, 2006.
- [110] Pullar, R.C., Farrah, S., Alford, N.M. MgWO₄, ZnWO₄, NiWO₄ and CoWO₄ microwave dielectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 1059-1063, 2007.

- [111] Hsiang, H., Lin, K.Y., Yen, F.S., Hwang, C.Y. Effects of particle size of BaTiO₃ powder on the dielectric properties of BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites, *Journal of Materials Science*, 36, 3809-3815, 2001.
- [112] Sun, G.N., Kim, E.S. Microwave Dielectric Properties of Diopside-Enstatite Glass-Ceramics. *Ferroelectrics*, 51, 434-444, 2012.
- [113] El-Nahass, M.M., Ali, H.A.M., Saadeldin, M., Zaghllol, M. AC conductivity and dielectric properties of bulk tungsten trioxide (WO₃), *Physica B*, 407, 4453-4457, 2012.
- [114] Bellad, S.S., Chougule, B.K. Composition and frequency dependent dielectric properties of Li-Mg-Ti ferrites. *Materials Chemistry and Physics*, 66, 58-63, 2000.
- [115] Krupka, J., Breeze, J., Centeno, A., Alfrod, N., Claussen, T., Jensen, L. Measurements of Permittivity, Dielectric LossTangent, and Resistivity of Float-Zone Silicon at Microwave Frequencies. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Technics*, 54 (11), 3995-4001, 2006.
- [116] Srikant, V., Clarke, D.R., On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, 83 (10), 47-51, 1998.
- [117] Jacobsson, T.J. Synthesis and characterisation of ZnO nanoparticles. An experimental investigation of some of their size dependent quantum effects. *Material Chemistry*, Uppsala University, PhD. Thesis, 2009.
- [118] Van Minh, N., Hung, N.M. A Study of the Optical Properties in ZnWO₄ Nanorods Synthesized by Hydrothermal Method. *Materials Science and Application*, 2, 988-992, 2011.
- [119] https://en.wikipedia.org/wiki/Band_gap Erişim Tarihi: 22.09.2015
- [120] Kumar, S.S., Venkateswarlu, P., Rao, V.R., Rao, G.N. Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles. *International Nano Letters*, 30 (3), 1-6, 2013.
- [121] Hua-Jun, Y., Ya-Qi, C., Fang, Y., Yue-Hua, P., Xiong-Wu, H., Ding, Z., Dong-Sheng, T. Hydrothermal synthesis and chromic properties of hexagonal WO₃ nanowires. *Chin. Physics. B*, 20 (3), 1-6, 2011.
- [122] Savic, T.D., Validzic, I.L., Novakovic, T.B., Vukovic, Z.M., Comor, M.I. A Synergy of ZnO and ZnWO₄ in Composite Nanostructures Deduced from Optical Properties and Photocatalysis. *J Clust Sci*, 24, 679-688, 2013.
- [123] Johansson, M. B., Baldissera, G., Valyukh, I., Persson, C., Arwin, H., Niklasson, G.A., Osterlund, L. Electronic and optical properties of nanocrystalline WO₃ thin films studied by optical spectroscopy and density functional calculations. *J. Phys.: Condens. Matter*, 25, 1-10, 2013.

- [124] Ohtani, B., Ogawa, Y., Nishimoto, S. Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B*, 101, 3746-3752, 1997.

ÖZGEÇMİŞ

İbrahim Altınsoy, 23.03.1984'te İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2002 yılında Kartal Köy Hizmetleri Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yılda başladığı SAÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü 2006 yılında bitirdi. 2006-2008 yılları arasında TÜBİTAK 1001 araştırma projesinde bursiyer araştırmacı olarak görev aldı. Aynı anabilim dalında 2006-2009 yılları arasında yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2009 yılında başladığı doktora eğitimine halen aynı yerde devam etmekte ve ÖYP kapsamında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.