



**DOĞAL ZEOLİT MALZEMELERİN SICAKLIĞA BAĞLI AKIM İLETİM
ANALİZLERİ**

Özben CURA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Özben CURA

09/12/2021

DOĞAL ZEOLİT MALZEMELERİN SICAKLIĞA BAĞLI AKIM İLETİM
ANALİZLERİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Özben CURA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2021

ÖZET

Bu çalışmada bir zeolit türü olan klinoptilolit doğal taş halinin direnç ve dielektrik özelliklerinin öğütülme süresine bağlı olarak değişimi incelendi. Bu amaçla öncelikle elde öğütülmüş olan numuneler, bilyalı agatlar ile öğütme cihazında farklı sürelerde öğütülerek 7 farklı numune hazırlandı. Ayrıca gümüş nanopartikül ile katkılama yapıldı. Bu numunelerin yapısal, morfolojik, termal, direnç ve dielektrik analizleri yapıldı. Numunelerin X-ışını kırınım (XRD) deseninden baskın faz olarak monoklinik kristal klinoptilolit türü zeolit olduğu görüldü. Parçacık boyut analizinden ortalama parçacık boyutun nanometre ölçeğinde olduğu görüldü. Termogravimetrik ölçüm (TG) cihazıyla yapılan termal analizde tüm numunelerin benzer davranış gösterdiği, oda sıcaklığından 800 K'e çıkıldığında kütlece yaklaşık %10 luk bir kayıp olduğu görüldü. 300-800 K sıcaklık aralığında direnç ve dielektrik ölçümleri yapıldı. 10 kHz – 1,5 MHz frekans aralığında tüm sıcaklıklar için dielektrik sabiti, kayıp faktörü ve iletkenlikleri kıyaslandı. DC direnç analizinde 400 K'e kadar direnç artarken daha yüksek sıcaklıklarda direncin azaldığı görüldü. Aynı sıcaklık aralığında dielektrik sabitinin özellikle gümüş nanopartikül katkılı numunelerde neredeyse değişmeden sabit kaldığı görüldü. Türkiye'de doğal olarak bulunan klinoptilolitlerin özellikle geniş sıcaklık aralığında göstermiş olduğu direnç ve dielektrik özellikleri sayesinde elektronik cihaz uygulamalarına ve doğal dielektrik kapasitör uygulamalarına kazandırılması hedeflendi.

Bilim Kodu : 20227
Anahtar Kelimeler : Zeolit, Dielektrik, Öğütme, Karakterizasyon
Sayfa Adedi : 81
Danışman : Prof. Dr. Selim ACAR

TEMPERATURE DEPENDENT CURRENT CONDUCTION ANALYSIS OF
NATURAL ZEOLITE MATERIALS

(M. Sc. Thesis)

Özben CURA

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2021

ABSTRACT

In this study, the variation of resistance and dielectric properties of a natural type of zeolite with grinding time was investigated. For this purpose, 7 different samples were prepared from the stone sample by hand-grinding and milling in a device with ball agates at different milling times. Structural, morphological, thermal, resistance and dielectric analyses of these samples were performed. From the X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples, it was observed that monoclinic-crystalline of clinoptilolite-type zeolite was the dominant phase. It was seen from the particle size analysis that the average particle size of the samples was in the nanometer scale. From the thermal analysis performed with a thermogravimetric measurement (TG) device, all samples showed similar behavior and registered about 10% loss in mass when the temperature was increased from room temperature to 800 K. Resistance and dielectric measurements were made in the temperature range of 300-800 K. Dielectric constant, dissipation factor and conductivity were compared for all temperatures in the frequency range of 10 kHz-1.5 MHz. Through the DC resistance analysis, it was observed that the resistance increased with the increase in temperature up to 400 K and then decreased with the further increase in temperature. It was observed that the dielectric constant of the samples, especially in the silver nanoparticle-doped samples, remained almost unchanged throughout the investigated temperature range. Eventually, it has been concluded that natural clinoptilolites found in Turkey have the potential to be used in electronic device and natural dielectric capacitor applications by virtue of their resistance and dielectric properties manifested in a wide temperature range.

Science Code : 20227

Key Words : Zeolite, Dielectric, Milling, Characterization

Page Number : 81

Supervisor : Prof. Dr. Selim ACAR

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında başından sonuna kadar katkı sağlayan, bilgisini, desteğini esirgemeyen, her soruma sabırla cevap veren saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Selim ACAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Bilgilerinden faydalandığım Prof. Dr. Şükrü ÇAVDAR'a, gümüş nanopartikül hazırlamada yardımını esirgemeyen Doç. Dr. Serkan YAVUZ'a, XRD analizinde bilgisini paylaşan Semih İNCEÇAM'a, son olarak deneysel ölçüm ve tez yazım sürecimin tamamına katkısı olan arkadaşlarım Ahmad AJJAG ve Arş. Gör. Ali Orkun ÇAĞIRTEKİN'e teşekkür ederim.

Beni her zaman destekleyen eşim Furkan CURA'ya, varlığıyla mutlu eden canım oğlum Mert CURA'ya, hep arkamda olduğunu hissettiğim annem Servet TAŞDEMİR ve ablam Özlem JAWHER'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından Proje Kodu: 05/2020-18 ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. ZEOLİTLER.....	3
2.1. Tarihçe.....	3
2.2. Zeolitlerin Mineralojisi, Sınıflandırılması ve Özellikleri.....	4
2.3. Kullanım Alanları.....	7
2.4. Doğal Zeolit-Klinoptilolit	9
2.5. Klinoptilolit'in Özellikleri.....	10
2.6. Zeolitlerde İyonik İletim	15
3. DİELEKTRİKLER	17
3.1. Dielektrikli ve Dielektriksiz Paralel Plakalı Kondansatör	17
3.2. Dielektrik Kutuplanma.....	19
3.3. Kutuplanma Çeşitleri	22
3.3.1 Elektronik kutuplanma.....	24
3.3.2 Atomik veya iyonik kutuplanma.....	25
3.3.3 Yönelimli kutuplanma	26

Sayfa

3.3.4 Arayüzey (uzay) yük kutuplanması	27
4. TEORİK BİLGİLER	29
4.1 Yapısal ve Morfolojik Analizler	29
4.1.1. X-ışınları kırınım yöntemi (XRD)	29
4.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	30
4.1.3. Parçacık boyut analizi	31
4.1.4. Termal analiz (TG/DTA)	32
4.2. Elektriksel Karakterizasyon	35
4.2.1. DC analiz	35
4.2.2. AC analiz	36
5. MATERYAL VE YÖNTEM	37
5.1. Zeolit Numunelerin Hazırlanması	37
5.2. Zeolitin Gümüş Nanopartikül ile Katkılanması	38
6. ARAŞTIRMA BULGULARI	39
6.1. XRD Analiz Sonuçları	39
6.2. SEM Analiz Sonuçları	45
6.3. Parçacık Boyut Analizi	47
6.4. Termal Analiz (TG/DTA)	48
6.5. DC Analizleri	52
6.6. AC Analiz	56
6.7. Gümüş Nanopartikül Katkılı Zeolit	62
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	69
KAYNAKLAR	73

ÖZGEÇMİŞ	81
----------------	----



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Zeolitlerin sınıflandırılması	6
Çizelge 6.1. Tüm numunelerin XRD sonuçlarından hesaplanan parametreleri.....	43
Çizelge 6.2. D-S ve W-H yöntemleriyle hesaplanan kristalit hacimleri ve mikro gerilmeleri	44
Çizelge 6.3. Z0, Z8, Z16, Z24, Z32, Z48 numunelerinin parçacık boyut analizleri.....	48
Çizelge 6.4. Z0 ve Z8 numunelerinin farklı sıcaklıklarda kütle kaybı parametreleri	51

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. (a) Temel zeolit yapısı, (b) Oksijen köprüsü ile bağlı AlO_4-SiO_4 , (c) Altı halkalı yapı oluşumu	5
Şekil 2.2. Zeolitlerin kullanım alanları	8
Şekil 2.3. Klinoptilolit matris modeli, b) Klinoptilolit yapısında kanal eksenlerinin yönelimi	10
Şekil 2.4. a) Klinoptilolit şematiği, b) Kristal yapısı; kırmızı Al-Si matrisi, sarı ve yeşil ekstra-matris katyonları, mavi H_2O molekülleridir	11
Şekil 2.5. Klinoptilolit yapısındaki temel katyon konumları	12
Şekil 3.1. a) Dielektriksiz, b) Dielektrikli paralel plakalı kondansatör	18
Şekil 3.2. Dielektrik polarizasyon şematik gösterimi	21
Şekil 3.3. Polarizasyon çeşitlerinin frekans ile olan gelişimleri	23
Şekil 3.4. Değişken elektriksel alanda yük değişimi	24
Şekil 3.5. Elektronik kutuplanma	25
Şekil 3.6. İyonik kutuplanma	25
Şekil 3.7. Yönelimli kutuplanma	26
Şekil 3.8. Ara yüzey kutuplanma	27
Şekil 5.1. Numunelerin hazırlama şematik gösterim	37
Şekil 5.2. Gümüş katkılı zeolit hazırlama şematik gösterim	38
Şekil 6.1. Tüm numunelerin XRD görüntüleri	40
Şekil 6.2. Wiliamson Hall lineer fit grafikleri	45
Şekil 6.3. Z0, Z8, Z16, Z24, Z32, Z48 numunelerinin parçacık boyut analizi	47
Şekil 6.4. Z0, Z8, Z16, Z24, Z32, Z48 numunelerinin TG grafikleri	49
Şekil 6.5. Z0, Z8, Z16, Z24, Z32, Z48 numunelerinin kütle kaybı grafikleri	50
Şekil 6.6. Z0 ve Z8 numunelerinin DTA grafikleri	52

Şekil	Sayfa
Şekil 6.7. Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numunelerinin I-V grafikleri	53
Şekil 6.8. Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numunelerinin R-T grafikleri	54
Şekil 6.9. Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numunelerinin 1000/T Arrhenius grafikleri	55
Şekil 6.10. Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numunelerinin farklı sıcaklıklarda frekansa karşı ϵ' grafikleri	58
Şekil 6.11. Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numunelerinin $\tan \delta$ grafikleri	59
Şekil 6.12. Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numunelerinin iletkenlik grafikleri	60
Şekil 6.13. Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numunelerinin farklı frekanslarda sıcaklığa karşı ϵ' grafikleri	61
Şekil 6.14. Z0-Z0Ag ve Z8-Z8Ag numunelerinin I-V grafikleri	62
Şekil 6.15. Z0-Z0Ag ve Z8-Z8Ag numunelerinin R-T grafikleri	63
Şekil 6.16. Z0, Z0Ag, Z8, Z8Ag numunelerinin farklı sıcaklıklarda frekansa karşı ϵ' grafikleri	64
Şekil 6.17. Z0, Z0Ag, Z8, Z8Ag numunelerinin farklı frekanslarda $\tan \delta$ grafikleri	65
Şekil 6.18. Z0, Z0Ag, Z8, Z8Ag numunelerinin frekanslarda karşı iletkenlik grafikleri	66
Şekil 6.19. Z0, Z0Ag, Z8, Z8Ag numunelerinin farklı frekanslarda sıcaklığa karşı ϵ' grafikleri	67

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. X-Işınları Kırınım Cihazı.....	30
Resim 4.2. a) Altın Buharlaştırma Cihazı, b) SEM Cihazı.....	31
Resim 4.3. Parçacık Boyut Analiz Cihazı.....	32
Resim 4.4. TGA Cihazı.....	35
Resim 4.5. a) Empedans ölçüm cihazı, b) Keithley ve sıcaklık kontrol cihazı.....	36
Resim 6.1. Z0, Z8, Z16, Z24, Z32, Z48 Numunelerinin SEM Görüntüleri.....	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
A	Alan
Å	Angstrom
Al	Alüminyum
°C	Santigrat Derece
Ca	Kalsiyum
cm ³	Santimetre küp
d	Kalınlık
D	Kristalit boyutu
d	Kristal düzlemleri arası uzaklık
E	Elektrik alan
Ev	Elektronvolt
ε	İçsel gerilme
gr	Gram
H	Hidrojen
Hz	Hertz
I	Akım
K	Kelvin
kHz	Kilohertz
Mg	Magnezyum
MHz	Megahertz
ml	Mililitre
mm	Milimetre
Na	Sodyum
nm	Nanometre
O	Oksijen

Simgeler**Açıklamalar**

R	Direnç
Si	Silisyum
T	Sıcaklık
V	Voltaj
ϵ'	Dielektrik sabiti
λ	Dalga boyu
θ	Gelen ışınla düzlem arasındaki açı
Ω	Ohm

Kısaltmalar**Açıklamalar**

AC	Alternatif Akım
DC	Doğru Akım
MOS	Metal-Oksit-Yarı iletken
OH	Hidroksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Sin	Sinüs
$\tan\delta$	Kayıp faktörü
TG	Termogravimetri
WH	Williamson-Hall yöntemi
XRD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Zeolitler, yüksek kasyon değişim kapasitesi, yüksek adsorpsiyon ve hidrasyon-dehidrasyon özelliklerine sahip doğal oluşumlu alümino-silikatlardır [1]. Sentetik ve doğal olarak iki ana grupta incelenir. Doğal zeolitler sentetik zeolitlere göre daha düşük maliyetlidir. Bunun yanında doğada geniş ve istenen saflıkta yatakların az olması, gözenek boyutu ve boşluk hacimlerinin sınırlı olması, bileşimlerinin uniform olmayışı ve yapıdaki safsızlıklar, doğal zeolitlerin kullanım alanlarını sınırlandıran önemli sebeplerdendir [2].

Son 200 yılda rezerve edilerek kullanılan 200'ün üstünde sentetik, 50 çeşit doğal ve 9 çeşit mineralli zeolit doğada mevcuttur. Bunlar sırasıyla; erionit, filipsit, analsim, tombosit, klinoptilolit, şabazit, ferriyonit, gismodin, hölandit, lamonit, mordenittir. Klinoptilolit dünya da rezerve olarak kullanılan bir zeolit türüdür [3]. Bu tez çalışmasında incelediğimiz zeolit türü klinoptilolit olup, doğal zeolit grubunda bulunmaktadır.

Maddeler iletkenlikleri açısından incelediğinde, iletken, yarıiletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılırlar. Dielektrik maddeler yalıtkan olup elektriği iletmezler. Yüksek dirençlidirler ve yasak enerji aralığı 4 eV'den daha büyüktür. Uygulanan elektrik alandan etkilenirler ve bu etkiyle elektrik yük merkezleri kayar böylece elektriksel kutuplanma oluşur. Bu durum malzeme yüzeyinde yük birikmesine neden olur. Dielektrik malzemeler bu özelliklerinden dolayı kondansatör yapımında kullanılırlar. Bu şekilde kullanılacak malzemelerin dielektrik sabitinin yüksek, dielektrik kaybının düşük olması istenir. Dielektrikler, elektrik devresinde, yük transferini engellemeleri nedeniyle yalıtkan olarak kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmak istenen dielektriklerin, dielektrik sabitinin büyük, öz dirençlerinin yüksek olması istenir [4].

Tez çalışmamızda kullanılan klinoptilolit, Rota Madencilik A.Ş.'nin, Manisa/Gördes bölgesindeki tesislerinden temin edilmiştir. Tez çalışmamızın amacı Manisa Gördes yöresi klinoptilolitinin, doğal kondansatör dielektriği veya yalıtkan malzeme olarak kullanımının mümkün olup olmadığını araştırmak, nanogözenekli zeolitin parçacık boyutunu küçülterek akım iletim özelliklerini incelemek ve birbiriyle kıyaslamaktır. Ayrıca katkılamanın ölçüm sonuçlarını ne derece değiştirdiğini gözlemlemektir. Bu kapsamda numunelerin XRD, SEM, TGA, tanecik boyut analizi ile yapısal karakterizasyonu incelenmiş ve hazırlanan

numunelerin dielektrik özellikleri incelenmiştir. Numunelerin dielektrik özelliklerini incelemek amacıyla zeolitlerin farkı frekans (10 kHz-1,5 MHz) ve sıcaklıklarda (300-800 K) dielektrik sabiti (ϵ'), kayıp faktörü ($\tan\delta$) ve iletkenliklerine bakılmış ayrıca I-V/R-T değerleri hesaplanıp ve grafize edilmiştir.

Bu çalışmada Bölüm 2’de zeolitler, Bölüm 3’te dielektrikler hakkında bilgi verilmiştir. Bölüm 4’te deney sistemi, numune hazırlama anlatılmış, Bölüm 5’te genel teorik bilgi, yüzey karakterizasyonu için kullanılan yöntemler anlatılmıştır. Bölüm 6’da yapılan ölçümlerin sonuçları kıyaslamalı olarak verilmiştir. Bölüm 7’da ise elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.



2. ZEOLİTLER

2.1. Tarihçe

Zeolit kelimesi ilk kez İsveçli minerolog Baron Axel Cornstedt tarafından kullanılmıştır [5]. Cornstedt zeoliti ısıttığında köpürdüğünü görmüş bunun üzerine Yunancada ‘zeo’ yani kaynayan anlamına gelen ve ‘lithos’ taş anlamına gelen kelimelerin birleşmesiyle oluşan zeolit ismini vermiştir [6]. Damour, 1840 yılında, zeolit kristallerinin morfolojilerini ve saydamlıklarını incelemek için susuzlaştırmış ve bu durumun tersinir olduğunu keşfetmiştir [7]. Eichorn, 1854 yılında, zeolitlerde iyon değişim özelliğini keşfetmiştir [6]. St. Claire Deville, 1862 yılında, doğal zeolit olan levynit' in ilk hidrotermal sentezini gerçekleştirmiştir [5]. Weigel ve Steinhoff, 1925 yılında susuzlaştırılmış [8] şabazit kristallerinin, hızlı bir şekilde suyu, formik asidi ve metil alkolü adsorpladığını, eter, aseton ve benzeni adsorplamadığını keşfetmişlerdir [7]. Taylor ve Pauling, 1930 yılında, zeolitlerin ilk kez X-ışını kırınım yöntemi ile yapı tayini yapmışlardır [6]. McBain, 1932 yılında, moleküler çapta elek gibi davranan, gözenekli katı malzemeleri “Moleküler Elek” olarak tanımlanmıştır [9].

Bazalt kayaların oyuklarında bulunabilen bu mineraller o yıllarda az bulunan mineraller arasında sayılırlar ve endüstriyel uygulama için gerekli miktarda üretimleri yapılamamaktadır [10]. Bu sebeple zeolitleri yapay olarak üretmek yoluna gidilir. Önce İngiltere’de Barrer ve daha sonra A.B.D.’de Union Carbide firmasının Linde bölümünden Milton, zeolitlerin hidrotermal sentezi üzerinde deneylere başlarlar. Çözünürlükleri fazla olmayan maddelerle yüksek sıcaklıklarda ilk kez sentez çalışmalarına başlanır. Bu çalışmalardan elde edilen kristallerin gözenekleri küçük ve gözenek pencereleri dardır. Daha sonra çözünür maddelerle ve düşük sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda daha başarılı olunur. Milton ve arkadaşlarının amacı havanın oksijenini azotundan ayırabileceği düşünülen şabazit zeolitini yapmaktır. Çalışmalar sırasında doğada bulunmayan fakat şabazitden daha üstün molekül eleme özelliği olan bir zeolit türü üretilir [6]. Bugün de yüksek miktarlarda üretilen bu zeolit, Zeolit A olarak adlandırılır. Linde bölümü 1960’lı yıllarda zeolit A’nın yanısıra, doğada ender bulunan faujasit mineralinin yapısal benzeri olan zeolit X ve Y kristallerini üretmeyi başarır. Ticari bakımdan X, Y ve A zeolitleri bugün çok önemlidir [11].

Zeolitlerin ekonomik kullanımı dünyada hızla artmaktadır. 1983 yılında 250.000 ton olan zeolit üretimi 1990 yılında 800.000 tona ulaşmıştır. Bunun yanı sıra, Eski Rusya'nın da 1.000.000 tondan fazla, Çernobil Nükleer Reaktörü'nün yarattığı radyoaktif atıkların temizlenmesi için tüketilen, zeolit üretiminin olduğu düşünülmektedir [12]. Zeolitlerin dünyadaki oluşumları 1950 yılından itibaren saptanmaya başlanmış ve Kore, Kuzey/Orta Amerika, Bulgaristan, Rusya, Orta/Güney Afrika, Japonya gibi birçok kıtada yaygın olarak tespit edilmiştir [10].

1971 yılında zeolitlerin Türkiye'deki varlığı belirlenmiştir. Ülkemizdeki zeolit oluşumları klinoptilolit, höylandit ve analsim minerallerinden oluşurken, diğer zeolit minerallerine daha az rastlanmaktadır. Özellikle Balıkesir Bigadiç yöresinde yaklaşık 500 milyon ton rezerv bulunmaktadır. Bugüne kadar yapılan kısıtlı gözlemlere göre önemli kısmı klinoptilolit olan toplam 50 milyar ton civarında zeolit rezervi olabileceği öngörülmektedir [13].

2.2. Zeolitlerin Mineralojisi, Sınıflandırılması ve Özellikleri

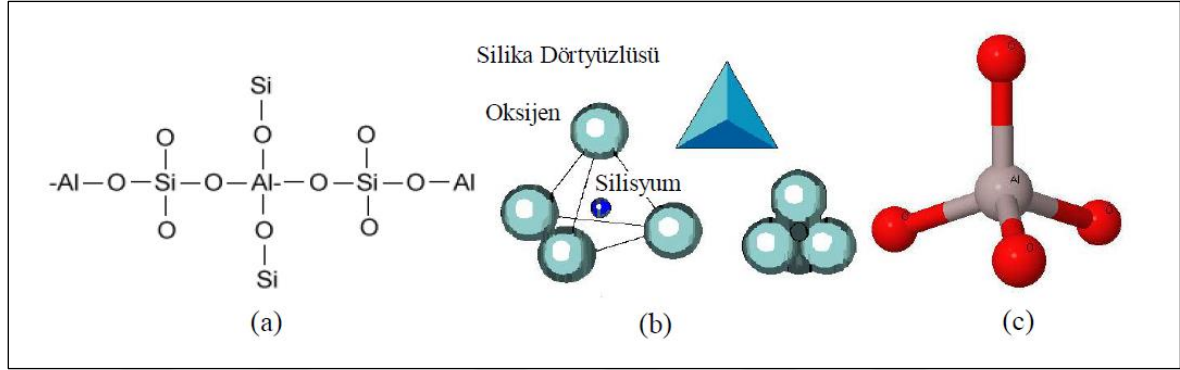
Zeolitlerin farklı türleri tanımlanmıştır ve her birinin yapısı farklıdır ancak hepsinin yapısında adsorpsiyonun ve katyon değişimi sağlayan geniş kanallar mevcuttur. Bu kanalların iç yüzey alanı gram zeolit başına birkaç yüz metrekareye ulaşabilir bu da zeolitleri son derece etkili iyon değiştirici yapar [1]. Zeolitler, özellikle sodyum, stronsiyum, magnezyum, potasyum, kalsiyum ve baryum olmak üzere, alkali veya alkali toprak metallerin, hidratlanmış alüminosilikatlarıdır. Yapısal olarak, oksijenlerin hepsinin birbirleri ile paylaştığı AlO_4 ve SiO_4 dörtyüzlülerinin, üç boyutta sonsuz bağlanmalarıyla oluşan, temel silikat yapısına sahiptirler. Zeolit matrisi açıktır; su ve kayton molekülleri tarafından işgal edilen kanallar ve birbiri ile bağlantılı boşluklar içerir. Katyonlar oldukça hareketlidir ve genellikle farklı derecelerde diğer katyonlar ile değiştirilebilir. Bu katyonlar, zeolitlerin gaz ayırma ve adsorpsiyon özelliklerini belirlemede çok önemli rol oynar. Bu özellikler, gözenekli yapıdaki katyonların büyüklüğüne, dağılımına ve yük yoğunluğuna büyük ölçüde bağlıdır [14]. Zeolitlerin idealleştirilmiş formülü aşağıdaki gibidir:



Burada; M, herhangi bir alkali ya da toprak alkali katyonu;

(Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺ ve Sr²⁺)

n, kation yükünü gösterir. y/x oranı, 1 ile 6 ve p/x oranı ise 1 ile 4 arasında olan bir sayıdır [15].



Şekil 2. 1. (a) Temel zeolit yapısı, (b) Oksijen köprüsü ile bağlı AlO₄-SiO₄, (c) Altı halkalı yapı oluşumu [16]

Şekil 2.1.'de temel zeolit yapısı gösterilmektedir. Zeolitlerin alüminosilikat matrisi, matrisin boşluk ve gözenekleri ile zayıf bağlı alkali ve toprak alkali metalleri ve su moleküllerinin kationlarla dengelendiği bir negatif yüke sahiptir. Dörtyüzlülerin uzayda farklı biçimde birleşmelerinden, zeolitın gözenek ve kanallarını içeren, kristal yapısı oluşur. Zeolitlerin en önemli yapısal özelliği bu kanallardır [17]. Alümino dörtyüzlüsünde elektrik yükünün dengelenmesi ve kristal yapının oluşması Ca²⁺, K⁺ ve Na⁺ gibi yapıdaki değişebilir kationlarla sağlanmaktadır [18]. Zeolitın eşsiz yapısı gözenek açıklık boyutu ve matris boşluğundan meydana gelir. Bir silisyum matrise Al dahil edilmesiyle, Al' nin +3 yükü, matrisi negatif yüklü hale getirir böylece tüm matrisi nötr tutmak için yapı içinde ekstra matris kationlarının varlığını gerektirir. Zeolitlerin kanal genişlikleri, birkaç nm boyutundaki moleküllerin geçmesi için uygundur. Bu kanallar, ekstra-matris kationlarıyla doldurulur; yani, matrisin negatif yükünü karşılayan Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ ve çok sayıda H₂O molekülleridir. Bu sebeple kationlar hareketlidir ve yeni pozisyonlara hareket edebilirler. Zeolitleri, benzer özelliklerdeki mineral gruplarından ayıran en önemli özelliklerden birisi, yapı içerisindeki kanallarda su moleküllerinin olmasıdır [19].

Su, negatif matris ve pozitif yüklü kationlar ve arasındaki etkileşimleri etkilediği için klinoptilolit matrisin kararlılığında önemli bir rol oynar ve OH⁻ ve H⁺ gibi ekstra yük taşıyıcılarını sağlar. Bu sebeple, H₂O moleküllerinin gözenek uzayında iyonların

hareketliliğinin artışına neden olduğuna düşünülmektedir [20]. Zeolitlerin kristal yapısındaki yabancı iyonların ya da moleküllerin barınabileceği boşluk miktarı, toplam hacmin % 20-50'sine kadar ulaşabilir [6,11]. Bu boşluklarda, K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , katyonları, su molekülleri ile çevrilirler ve bu su molekülleri, zayıf bağlarla hem artı yüklü katyonlara hem de silikat yapısına bağlıdırlar. Bu katyonlar hareketlidir ve düzenli şekilde iyon değişimini gerçekleştirirler. Yüzey suyu, hacimce % 50' lere varan bir oranda matriste bulunmasına rağmen, ısıtılarak matriste zarar vermeden yapıdan uzaklaştırılabilir ve tersinir şekilde yapıya alınabilir [15].

Zeolitlerde, SiO_4/AlO_4 oranı arttıkça, zeolitlerin asitlere ve sıcaklığa karşı dayanıklılığı artmaktadır [22]. Zeolitler, 100 °C- 350 °C sıcaklık aralığında ısıtıldıklarında, yapılarında bulunan su molekülleri, yapıda bozulmaya sebep olmadan, kesikli olarak değil sürekli şekilde yapıdan ayrılırlar [7, 20]. Zeolitin yapısında bulunan yüzey suyu yapıdan uzaklaştırıldıktan sonra, molekül boyutları yapıya uygun olan maddeler ile doldurulabilir. Alınan katyonların özellikleri, kanal açıklığını büyük ölçüde etkiler. Örneğin, elektrik yükünün dengelenmesi için Ca^{+2} katyonu, iki Na^+ katyonunun yerini alabilir. Böylece kanal genişliğinde artış olur. Yapıdaki katyonlar ne kadar az sayıda bulunurlarsa, o kadar dolaşım özgürlüğüne sahip olurlar. Na^+ ve K^+ gibi tek değerlikli iyonlar, daha zayıf elektrik yükleri ile bağlı olduklarından, Ca^{+2} iyonları gibi 2 değerlikli iyonlara göre daha hareketlidirler. Zeolitlerin sınıflandırılması farklı şekillerde yapılabilir. Bunlardan bir tanesi aşağıdaki şekilde verilmiştir [16].

Çizelge 2.1. Zeolitlerin sınıflandırılması [15]

1	Analsim Grubu	Analsim Wairakit Viseit	$Na_{16} Al_{16} Si_{32} O_{96} \cdot 16H_2O$ $Ca_8 Al_{16} Si_{32} O_{96} \cdot 16H_2O$ $Na_2 Ca_{10} Al_{20} Si_6 P_{10} O_{60}(OH)_{36} \cdot 16H_2O$
2	Lemontit Grubu	Lamontit Yugaveralit Brewsterit Goosecreekit	$Ca_4 Al_8 O_{48} \cdot 16H_2O$ $Ca_2 Al_4 Si_{12} O_{32} \cdot 8H_2O$ $(Sr, Ba, Ca)_2 Al_4 Si_{12} O_{32} \cdot 10H_2O$ $Ca_2 Al_4 Si_{12} O_{32} \cdot 10H_2O$
3	Natrolit Grubu	Natrolit Tetranatrolit Mesolit Skolesit Gonardit Tomsonit Edingtonit	$Na_{16} Al_{16} Si_{24} O_{80} \cdot 16 H_2O$ $Na_{14.4} Ca_{0.4} Al_{15.3} Si_{24.7} O_{80} \cdot 16H_2O$ $Na_{14} Ca Al_{16} Si_{24} O_{80} \cdot 16H_2O$ $Ca_4 Al_8 O_{40} \cdot 12 H_2O$ $Na_5 Ca_5 Al_9 Si_{11} O_{40} \cdot 12H_2O$ $Na_4 Ca_8 Al_{20} Si_{20} O_{80} \cdot 24 H_2O$ $Ba_2 Al_4 Si_6 O_{20} \cdot 8H_2O$

Çizelge 2.1. (devam) Zeolitlerin sınıflandırılması [15]

4	Modernit Grubu	Mordenit Daşıardit Epistilbit Ferierit Bikitait	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_4 \text{Al}_8 \text{Si}_{40} \text{O}_{96} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_2 \text{Al}_4 \text{Si}_{20} \text{O}_{48} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_3 \text{Al}_6 \text{Si}_{18} \text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3 \text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ $\text{Li}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5	Höylandid Grubu	Höylandid Klinoptilolit Stilbit Stellerit	$\text{Na}, \text{Ca}_4, \text{Al}_9, \text{Si}_{27} \text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ $(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})_3 \text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2 \text{Ca}_4 \text{Al}_{10} \text{Si}_{26} \text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_8 \text{Al}_{16} \text{Si}_{56} \text{O}_{144} \cdot 56\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{16} \text{Al}_{16} \text{Si}_{56} \text{O}_{144} \cdot 52\text{H}_2\text{O}$
6	Filipsit Grubu	Filipsit Harmotom Merlionit Gismondin Garronit Gobbinsit Amisit Mazzit Paulingit	$\text{K}_2 (\text{Ca}, \text{Na}_2)_2 \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ba}_2 (\text{Ca}_{0.5} \text{Na}) \text{Al}_5 \text{Si}_{11} \text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $(\text{K}, \text{Na})_5 (\text{Ba}, \text{Ca})_2 \text{Al}_9 \text{Si}_{23} \text{O}_{64} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_4 \text{Al}_8 \text{Si}_8 \text{O}_{32} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na} \text{Ca}_{2.5} \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_4 (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2) \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_4 \text{K}_4 \text{Al}_8 \text{Si}_8 \text{O}_{32} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2 \text{Mg}_2 \text{Ca}_{1.5} \text{Al}_9 \text{Si}_{27} \text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ $(\text{K}_2 \text{Na}_2 \text{Ca})_{96} \text{Al}_{172} \text{Si}_{500} \text{O}_{1244} \cdot 700\text{H}_2\text{O}$
7	Eriyonit Grubu	Eriyonit Ofretit Levinite	$(\text{K}_2 \text{Na}_2 \text{Ca} \text{Mg})_4 \text{Al}_8 \text{Si}_{28} \text{O}_{73} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ $(\text{K}_2 \text{Ca} \text{Mg})_{2.5} \text{Al}_5 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na} \text{Ca}_{2.5} \text{Al}_6 \text{Si}_{12} \text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
8	Şabazit Grubu	Şabazit Wilhendersonit Gmelinit	$(\text{K}_2, \text{Na}_2 \text{K}_2)_2 \text{Al}_4 \text{Si}_8 \text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_2 \text{K}_2 \text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Na}_2, \text{Ca})_4 \text{Al}_8 \text{Si}_{16} \text{O}_{48} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
9	Fojazit Grubu	Fojazit	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{29} \text{Al}_{58} \text{Si}_{134} \text{O}_{384} \cdot 240\text{H}_2\text{O}$
10	Bilinmeyen Yapılar	Partheit Kovlesit Perlialit	$\text{Ca}_8 \text{Al}_{16} \text{Si}_{16} \text{O}_{64} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_6 \text{Al}_{12} \text{Si}_{18} \text{O}_{60} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_9 \text{Na} (\text{Ca}, \text{Sr}) \text{Al}_{12} \text{Si}_{24} \text{O}_{72} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

2.3. Kullanım Alanları

Zeolitler; asit ortam dayanımları, açık renkli olma, adsorpsiyon, iyon değişim işlemlerinde gösterdikleri yüksek seçicilik, moleküler elek özellikleri, hafiflik, düşük kullanım maliyetleri, silis içeriği ve küçük kristalin gözenek yapısı gibi özellikleri nedeniyle, günümüzde birçok endüstriyel proseste başarı ile kullanılmaktadır. Klinoptilolit, şabazit, analsim, eriyonit, ferierit, lamontit, filipsit ve mordenit gibi doğal zeolitlerin ticari kullanım alanlarına sahip olduğu görülmüştür [23]. Zeolitlerin kullanım alanları başlıca 4 grupta toplanabilir. Bunlar:

1. Adsorban olarak
2. İyon değıştirici olarak
3. Katalizör olarak
4. Diğer uygulamalar

Baca gazlarının temizlenmesinde	Oksijen üretiminde	Doğalgazların saflaştırılmasında	Petrol sızıntılarının temizlenmesinde
Kömürün gazlaştırılmasında	Tarım ve hayvancılık sektöründe	İnşaat sektöründe	Metalurjide
Kağıt endüstrisinde	Güneş enerjisinden yararlanmada	Petrol ürünlerinin üretiminde	Organik atıkların muamelesinde

Şekil 2.2. Zeolitlerin kullanım alanları

Zeolitlerin adsorban olarak kullanım alanları başlıca arıtma ve ayırma olmak üzere iki grupta toplanabilir. Arıtma, sıvı ya da gaz bir akımın içinde bulunması istenmeyen safsızlıkların tutulması olarak tanımlanabilir. Genel olarak arıtılacak akım içerisindeki safsızlıkların oranı % 3 ya da daha az olmalıdır. Ayırma işleminde ise; adsorplanan madde, karışımın önemli bir bölümünü oluşturur ve genel olarak %3-50 oranında bulunabilir [24]. Arıtma ve uygulamaları, zeolitlerin polar ya da polarize olabilen moleküllere karşı gösterdiği yüksek adsorplama kapasitesi ve seçicilik özelliğine; ayırma işlemleriyse, zeolitlerin molekül eleme özelliğine dayanır. Zeolitlerin iyon değıştirme uygulamalarının geliştirilmesinde doğal zeolitlerin önemli yeri olmuştur.

Nükleer endüstride sezyum ve stronsiyum radyoizotoplarının ayrılıp geri kazanılmasında doğal zeolitlerden şabazit, mordenit ve klinoptilolitlerin kullanılması bu konuda ilk uygulamalardır. Bu zeolitlerin üstün seçicilik ve kararlılık özellikleri zeolitlerin diğer iyon değıştirme uygulamalarının geliştirilmesine ön ayak olmuştur. Klinoptilolitinin amonyum iyonlarına karşı gösterdiği üstün seçicilik bu zeolitin atık suların arıtılmasında kullanılabileceğini göstermiştir. Yapay zeolitlerden Linde F ve Linde W bu araştırmalar

sonucunda sentez edilip geliştirilmişlerdir. Yapay ve doğal zeolitlerin amonyum iyonlarının atık sulardan arıtılması uygulamasında ki üstünlüğü, bu zeolitlerin katyon seçiciliğinin çok yüksek olmasından dolayıdır. Oysa aynı amaçla kullanılması düşünülen organik iyon değiştirici reçinelerin katyon değiştirme seçicilikleri çok fazla değildir [24].

1960'lı yıllardan beri zeolitler Rusya, Amerika ve Kanada gibi dünyanın birçok ülkesinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Örneğin zeolit katalizörleri, petrol rafinelerinde ayırma ve izomerizasyonda kullanılmaktadır. Zeolitlerin katalizör olarak kullanılmalarının nedenleri iyon değişim yoluyla özelliklerinin değiştirilebilir olması, aktiflik, seçicilik, kararlılık gibi özelliklerini uzun süre koruyabilmeleri, rejenerasyonlarının oldukça kolay ve tekrarlanabilir olmaları, sıcaklık, basınç vb. dış etkilere karşı dayanıklı olmasıdır [25]. Bunların dışında zeolitler hayvan yemlerine katkı maddesi olarak, kağıt endüstrisinde, sağlık sektöründe, metalürjide, maden yataklarının aranmasında, inşaat sektöründe ve son zamanlarda elektronik aygıtlarda özellikle alttaş olarak kullanılmaktadır.

2.4. Doğal Zeolit-Klinoptilolit

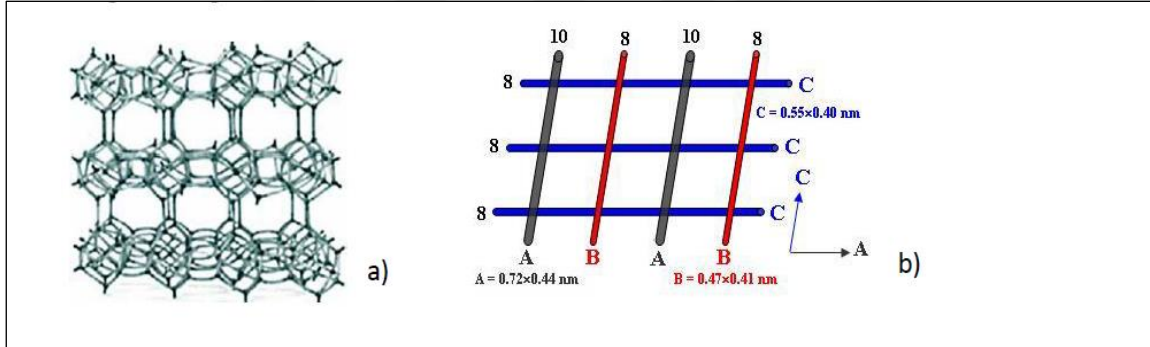
İlk klinoptilolit örnekleri, Pirsson tarafından, 1890 tarihinde, bulunmuştur. Ancak Pirsson, kimyasal yapısının mordenit şeklinde olduğunu söylemiştir. 1894 yılında yayınlanan, Dana'nın kitabında olan bu bilgi, Pirsson'a atıf yapılarak verilmiştir. Schaller, 1932 yılında, Wyoming (A.B.D.)'deki Hoodoo Dağlarında bulunan zeolit grubu minerallerinin, farklı bir doğal zeolit grubu olduğu fikrini ileri sürmüş ve bu minerallere klinoptilolit adını vermiştir [17].

Hay ve Bannister tarafından, 1943 yılında yapılan, X-ışını analizleri sonucunda, klinoptilolit, farklı bir mineral olarak değil, yüksek silikalı höylandit olarak tanımlanmış ve aralarındaki sıkı ilişki vurgulanmıştır. 1960 yılında Mason ve Sand ve aynı yıl Mumpton tarafından klinoptilolit'in iki yeni tanımı önerilmiştir. Mason ve Sand'e göre klinoptilolit, $(Na + K) > Ca$ olan höylandit grubu bir zeolittir. Mumpton'a göre ise klinoptilolit, höylandit grubu zeolitlerden olup, 450 °C de ani ısıtmada kristal yapıları bozulmayan minerallerdir. Alietti ve Boles, 1972 yılında, höylandit grubu zeolitlerin ısı davranışları ve kimyasal birleşimleri arasındaki ilişkiyi araştırmış ve Boles, eğer Si/Al oranı 4'den büyükse bu zeolitlere klinoptilolit, 4'den küçükse höylandit ismi verilmesini önermiştir. Klinoptilolit ve höylandit arasındaki ayrım, çok kesin değildir. Bu konuda, Mason ve Sand tarafından yapılan, bu

grubun minerallerinden, $(\text{Sr} + \text{Ca} + \text{Ba}) > (\text{Na} + \text{K})$ olanların höylandit ve diğerlerinin ise klinoptilolit olduğu şeklindeki tanımlama kabul edilmiştir [15,17].

2.5. Klinoptilolitın Özellikleri

Doğal zeolitler, yüksek katyon değişim kapasitelerine ve yüksek amonyum seçici özelliklere sahip alüminosilikat mineralleridir [24]. Bir zeolit mineralinin özelliklerinin, oluşum sırasındaki doğal süreçlerdeki farklılıklar nedeniyle kökenine bağlı olduğu vurgulanmıştır. Çeşitli değiştirilebilir katyonların ve kilin varlığının ve yapısal kusurların gözenek tıkanmasına ve yavaş difüzyon oranlarına yol açabileceğinden bahsedilmiştir. Si / Al oranı, kristalleşme koşullarına ve orijinal çözeltilerin bileşimine bağlı olarak, bir yapısal tipin sınırları içinde önemli ölçüde değişebilir. Doğal zeolitlerdeki Si / Al oranı 1 ila 6 arasında değişmektedir. Doğal zeolitlerdeki Si / Al oranının üst sınırı 5 ila 6'ya (ferrierit, mordenit ve klinoptilolit) ulaşır [9, 15].

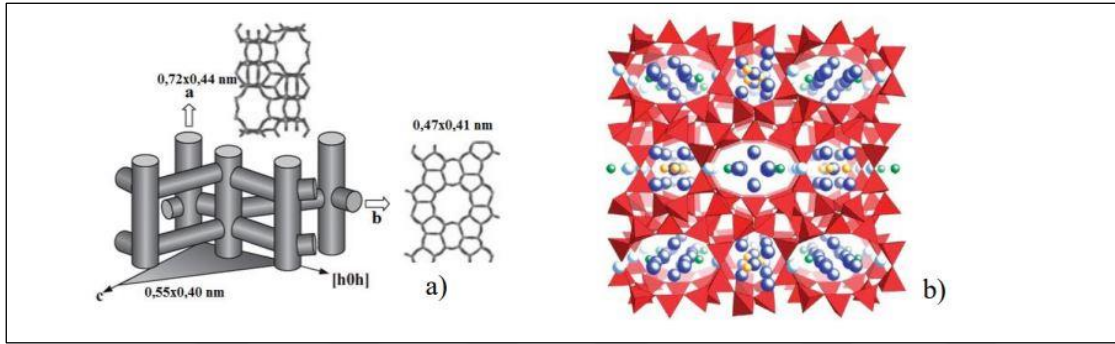


Şekil 2.3. a) Klinoptilolit matris modeli, b) Klinoptilolit yapısında kanal eksenlerinin yönelimi [23]

Doğal zeolitlerin içerisinde en fazla bulunanı klinoptilolittir [8] ancak bileşim ve saflık, tüm dünyada bulunan çökeltiler arasında büyük farklılıklar gösterir. Klinoptilolit, höylandit grubu üyesidir. Klinoptilolit, daha yüksek Si / Al oranına ve tek değerlikli / iki değerlikli katyon oranlarına sahip olması bakımından farklılık gösteren zeolit Heulanditle eş yapıya sahiptir. Heulanditle karşılaştırıldığında klinoptilolit daha yüksek termal stabilitesi, yükseltilmiş bir Si/Al oranı açısından elde edilmiştir. Si/Al oranı klinoptilolit için 4,25-5,25 ve höylandit için 2,7- 4 arasındadır [19]. Höylandit yaklaşık 230 °C'de iki faza dönüşür ve yaklaşık 350 °C'de kristalleşmez. Klinoptilolit, kristal yapısında yaklaşık 700 °C'ye kadar aynı kalır [26]. Klinoptilolit bakımından zengin doğal zeolit için genel formül

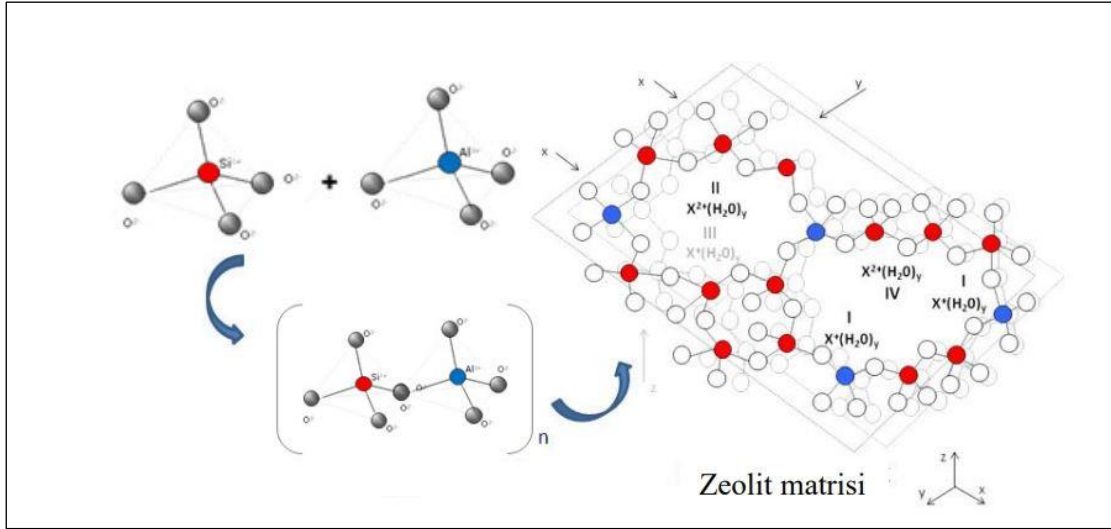
$(Ca,K_2,Na_2,Mg)_4Al_8Si_{40}O_{96}.24H_2O$ şeklindedir. Birim hücre, monoklinik C2/m merkezlidir ve genellikle 72O atomu ve 24H₂O ile karakterize edilmektedir. En yaygın yük dengeleme katyonları K⁺, Na⁺, Ca²⁺ ve Mg²⁺’ dir. Karakteristik özellikleri ise Breck tarafından özetlenmiştir [19].

Şekil 2.3 (a)’da gösterildiği gibi klinoptilolitin kristal yapısı, dörtyüzlülerin dört, beş ve altı elemanlı halkalarından oluşan katmanlar şeklindedir. Bu katmanlar, oksijen köprüleri ile birbirlerine bağlanırlar [20]. Bağlanmalar sonucunda katmanlar arasında 2B mikrogözenekli kanal yapısı oluşur.



Şekil 2.4. a) Klinoptilolitin şematiği [27], b) Kristal yapısı. Kırmızı Al-Si matrisi, sarı ve yeşil ekstra-matris katyonları, mavi H₂O molekülleridir [28]

Katyon değişimi, katalitik, adsorbsiyon özellikleri, A, B ve C kanallarındaki yük dengesinin sayısı, türü ve yerleşiminden büyük ölçüde etkilenmektedir. Höylandit türünün dörtyüzlü matrisinde M1, M2, M3 ve M4 şeklinde 4 çeşit temel katyon pozisyonu tanımlanır. Katyon bölgelerini içeren klinoptilolit yapısındaki temel katyon pozisyonları, A kanalındaki M(1), 2 oksijen atomu ve 5 H₂O arasına yerleşmiştir. Bu bölge, Ca²⁺ ve tercihen Na⁺ ile işgal edilmektedir. Kanal B’ ye yerleşen M(2), 5 H₂O ve 3 oksijen atomu arasına yerleşmiştir. M(2), Na⁺ ve tercihen Ca²⁺ ile işgal edilmektedir. M (3), kanal C’ ye yerleşmiştir ve 6 oksijen atomu ve 3 H₂O koordinatında bulunmaktadır. Bu bölge, K⁺ ile işgal edilmektedir. M(4) ise M(1) den farklı olarak kanal A’ nın merkezinde bulunmaktadır. 6 H₂O koordinatında bulunmaktadır ve Mg²⁺ iyonları ile işgal edilmektedir [14].



Şekil 2.5. Klinoptilolit yapısındaki temel katyon konumları [25]

Türk madencilik şirketi, Rota Madencilik A.Ş.' den satın alınan Doğal Gördes klinoptilolitinin X-ray difraksiyon (XRD) spektrumunun analizine göre, KL 90-95 % klinoptilolit, 0-5 % kristobalit ve 0-5 % tridimit fazına sahiptir.

Klinoptilolitın sezyumu tutma kapasitesi, iyon değitirici reçinelerden yaklaşık otuz kat daha fazladır. Bu özelliğinden dolayı klinoptilolit, katı atıklarda ve Cs^{137} ve Sr^{90} 'ın tutulmasında kullanılmaktadır [10]. İlk olarak 1959 yılında Ames, Washington' daki Hanfort laboratuarlarında yaptığı çalışmada klinoptilolitın, nükleer atıklardaki radyoaktif Sr ve Cs' u uzaklaştırdığını göstermiştir [8, 17]. 1963 yılında, A.B.D.'nin birçok nükleer santralinde benzer çalışmalar yapılmıştır. İngiltere'de Sellafield nükleer santralin atıklardan, Sr ve Cs izotoplarının uzaklatırılarak, büyük ölçüde radyoaktivitesi düşürülmüş atıkların denize gönderilmesi işleminde klinoptilolit kullanılmıştır. 1963 yılında Knoll ve 1965 yılında da Short ve Hawkins tarafından benzer çalışmalar yapılmıştır. Çernobil'deki kazadan sonra çevredeki otları yiyen hayvanların besinlerine klinoptilolit karıştırılarak, hayvan vücuduna giren radyoaktif izotopları azaltmak mümkün olmuştur [29]. Türkiye' de ise Çekmece Nükleer Aratırma Merkezinde yapılan bir çalışmada klinoptilolitın stronsiyumu soğurması incelenmiştir [30]. Aynı yerde yapılan, başka bir çalışmada ise klinoptilolitın sezyum ve kurşun elementlerini soğurması incelenmiştir [31].

Ames ve Mercer, klinoptilolitın amonyum iyonları (NH_4^+) için yüksek seçicilik sergilediğini bulmuşlar, klinoptilolitın, tarımsal ve kentsel atıklardaki amonyum iyonlarının tutulmasında,

yararlı olacağını göstermişlerdir [32]. 1971 yılında Minnesota'da, Rosemont akarsuyu üzerine 0,6 milyon galon arıtma kapasiteli bir tesis kurulmuştur. Her biri 300 ft 6 adet kolondan oluşan, bu tesisteki her kolonun içine 90 ton toz klinoptilolit, kentsel ve tarımsal atık su arıtımını sağlamak için konulmuştur. Türkiye'de de benzer çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan biri ise su arıtımında amonyum uzaklaştırılması üzerine S. Ülkü ve F. Turgut tarafından yapılan çalışmadır [29].

Tutulan NH_4^+ un sülfürik asit ile birleşmesi sağlanarak, amonyum sülfat gübresi üretimi gerçekleştirilir. Böylece atık suların temizlenmesi işlemi sonucunda, amonyağın atmosfere yayılması önlenir. Japonya'da yıllardır çiftçiler, avlularındaki atıkların üzerine toz klinoptilolit serpmektedir. Bu şekilde azotun büyük bir bölümünün katı biçimde kalması sağlanmakta ve sonuçta, hayvan gübresinin kalitesi artmaktadır. Ayrıca atıkların sıvı kısmında bulunan amonyaklı azot sıvıdan uzaklaştırılmakta, sızıntı ile bu sıvıların derelere ulaştığında sebep olacağı, su kirliliğinin önüne geçilmektedir [8, 29].

Texas Üniversitesinde ve Massachusetts Teknoloji Enstitüsünde, güneş enerjisinden elde edilen ısınn klinoptilolit ve doğal şabazit üzerine depolanması ve yeniden kullanılması üzerine yapılan araştırmalardan önemli sonuçlar elde edilmiştir [17].

1973 yılında Fujimori ve Moriya yaptıkları çalışmada, ağır metal iyonlarını ($\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn}$), klinoptilolit uzaklaştırdığını tespit etmişlerdir [15]. Bu tespit, endüstriyel atık suların arıtılmasında, klinoptilolit kullanılabilceğini gösterir [29].

1970 yılında Kobayashi, dolgu malzemesi olarak klinoptilolit kullanılan kâğıtların, , daha iri hacimli, daha dayanıklı, saydam, kesimi daha kolay ve kille doldurulmuş olana göre mürekkebi daha az dağıttığını bulmuştur. 1976 yılında Kato, plastiklerin renklendirilmesi ve fotokopi kâğıtlarının kaplanması için geliştirdiği bileşime klinoptilolit katkılanmıştır. Benzer çalışmalar, Quanchang ve arkadaşları tarafından Çin' deki Zeolit Araştırma Laboratuarında yapılmıştır [33]. Torii ise 1978 yılında yayınladığı yazıda, kâğıt dolgu malzemesi olarak yılda ortalama 4000 ton klinoptilolit Japonyada kullanıldığını belirtmiştir [15]. Aynı amaç için A.B.D.'de daha büyük miktarlarda kullanıldığı bilinmektedir [34].

1970'li yıllarda Kato ve arkadaşları, klinoptilolit fluorid içeren diş macunlarında, parlatıcı bir madde olarak yararlı olduğunu fark etmiş ve CaHPO_4 (kalsiyumhipofosfat) yerine

kullanıldığında dişlerin daha az aşındığını bulmuşlardır [5, 29].

Hayvan yemine katılan klinoptilolit, hayvanın sindirim sistemindeki faaliyetleri yavaşlatır ve besinlerin uzun süre içinde sindirilmesini sağlar. Yeme %3-10 oranında klinoptilolit katılması, normal beslenmeye kıyasla %20-25'lik ağırlık artışına sebep olur. Bu konuda 1960'lı yıllarda Leghorn bölgesindeki tavuk çiftliklerinde araştırmalar yapılmıştır. Daha sonra Amerikalı araştırmacılar, %5 klinoptilolit katkılı yem ile beslenen civcivlerin daha hızlı geliştiğini belirlemişlerdir [35]. Tavuklara aynı karışımın verilmesi sonucunda elde edilen yumurtanın, kabuğunun daha kalın ve yumurta boyutunun ise daha büyük olduğu görülmüştür. Domuz yemlerine klinoptilolit katılarak hayvanların gelişimi incelenmiş ve %25 - 29 oranında ağırlık artışı olduğu gözlenmiştir. Benzer çalışmalar, 1968 yılında Kondo ve Wagai tarafından da yapılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır [29].

Çimento üretiminde, perlit yerine klinoptilolit kullanılabilir. 1974 yılında Bush, bu konuda yaptığı çalışmada, Barstow (A.B.D.) yataklarından aldığı klinoptilolit 1150 – 1250 °C de 5 dakika ısıtıldığında 4- 6 kat genleştiği belirlenmiştir. Yugoslavya'da çimento agrega malzemesi olarak, 1200 - 1400 °C ısıtılan klinoptilolit kullanılmaktadır [36].

1978 yılında, Galabova ve arkadaşları, havanın oksijence zenginleştirilmesi konusunda klinoptilolit ile çalışmışlar neticesinde, mordenit ile yapılan çalışmada daha iyi sonuçlar elde ettiklerini görmüşlerdir [29, 10].

Güney Meksika'da birçok binalar, yaklaşık % 90 oranında mordenit ve klinoptilolit içeren zeolitik tüflerden kesilerek yapılmaktadır. Aynı şekilde, yaklaşık %85 oranında klinoptilolit içeren Japonya'nın Otsunomiyo şehri yakınlarındaki zeolit yatakları yüzyıllardır bina taşı elde edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Kömür ve Petrol kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO₂ ve diğer havayı kirletici gazlar, zeolitlerin adsorplayıcı özelliği ile ayrılabilir. Bu alanda, mordenit ve klinoptilolit çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur. Bu çalışmalardan biride Ö. Orhun tarafından yapılan çalışmadır [37].

2.6. Zeolitlerde İyonik İletim

Klinoptilolit, zeolitlerin iyon iletim özellikleri açısından literatürde en fazla ilgiyi çeken doğal türdür. Elektriksel olarak iletken zeolit-türlü matrisler elektronik materyaller olarak çok çalışılmamışlardır, fakat bu materyaller elektriksel enerji depolamadan katalizörlere kadar geniş enerji uygulamalarında yeni alanlar üretebilirler. Tez çalışması kapsamında kullanılan $\text{Na}_6\text{K}_6\text{Ca}_6\text{Si}_{36}\text{Al}_{36}\text{O}_{72} \times 20\text{H}_2\text{O}$ matris bileşimli klinoptilolit, karma (mixed) iletkenlik (iyonik ve elektronik) sergileyebilmektedir. Bu tarz materyallerde doğru ve anlamlı iletkenlik değerlerinin ölçülmesi, oldukça riskli bir yöntemdir. Çünkü elektrot-kati elektrolit ara yüzeyinde olağan polarizasyon etkileri doğru değerlendirme yapmayı zorlaştırmaktadır. Katyonların kafeslerde iki komşu bölge üzerinden yerel atlamalarının, polarizasyon sürecinden sorumlu olduğu düşünülmektedir. Sıcaklık artışı, katyon hareketini kolaylaştırdığı için polarizasyon piki daha yüksek frekansta görülmektedir. Ayrıca zeolitlerin boşluklarında suyun olması, pozitif iyonların mobilitesinin değişmesinde çok etkilidir. Bu sebeple katyonların iletkenliğini ve dielektrik davranışını etkilemektedir [38].

Zeolitin dielektrik özellikleri ile ilgili araştırmalarda, iletkenliğin yapıdaki gevşek bağlı katyonların hareketinden kaynaklandığı, iletiminin iyonik olduğu ve dielektrik özelliklerinin adsorplanmış suyun miktarına oldukça bağlı olduğu görülmüştür [39].

Hidratlı zeolitlerde iki gevşemenin ortaya çıkması su moleküllerine, Maxwell–Wagner etkisine ve değişebilir katyonlara atfedilir. Diğer iyonik kristal katılar ile karşılaştırıldığında, zeolitler yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Bu iletkenlikse değişebilir katyonların hareketliliğinden kaynaklanır. Si/Al oranı arttığı zaman, birim hacim başına düşen negatif yüklerin sayısında bir azalma olur ve negatif yükler arasındaki uzaklık daha büyük olur. İki gevşeme, aynı sebepten kaynaklanmaz. M(3) bölgesi katyonları yüksek frekansta görülen gevşemeye ve M(2) bölgesi katyonlarıysa düşük frekansta görülen gevşemeye neden olduğu kabul edilir. Zeolitlerdeki değişebilir katyonlar, matris iyonlarından daha zayıf bağla bağlıdır ve dielektrik sinyaller bakımından daha etkilidir. Bu sebeple daha hareketlidir. Hareketli olan iyon dielektrik sinyaline daha az katkıda bulunur [40] ve çok zayıf bağlı katyonlar güçlü bağlı olanlardan iletme daha çok katkıda bulunur. Polar moleküller, zeolitlerde katyonlar üzerinde büyük ve güçlü dielektrik etkiye sahiptir. Bu etki katyonların zeolit içindeki konumlarına bağlıdır [41].

Sentetik ve doğal zeolit yapılarında iletim mekanizmaları *iyonik* temellidir [42]. İyonik süreçler, yerleşmiş tuzaklama bölgeleri arasındaki ardışık atlamaları ile difüzyon sürecinde oldukça hareketli yük dengeleyici katyon gruplarına bağlanır. İncelediğimiz numunede difüzyon süreci geçerli iletim mekanizmasıdır. İyonik iletkenlikli kristalde, iyon geçişi, elektrik alan etkisi altında, boşluklar veya alt örgü kusurlarının varlığında olasıdır. DC iletkenliğine neden olan iyon geçişleri, kanal duvarları ve boşluklar boyunca gerçekleşmektedir.

Klinoptilolitte iyon mobilitesi, temel örgü ile bağlantılı enerjiye bağlıdır. İletkenlik süresince, termal hareketin etkisi altındaki bu iyonlar, yerleşmiş merkezlerinden sökülürler ve daha serbest duruma geçmiş olurlar. Bu iyonlar, iyonları tutan potansiyel bariyeri aşmalıdır. İyonlar, boşluktan boşluğa yani bir potansiyel kuyusundan diğerine hareket etmek zorundadır. Su molekülleri ve katkılar, boşluklarda adsorbe edilebilmektedir (örgü kusurları). Adsorpsiyonda en derin potansiyel kuyuları doldurulmaktadır. Böylece, derin kuyularda iyonların hareketi için boşluklar azalacaktır. Sıcaklık arttıkça, yeterince yüksek sıcaklıklarda değişebilen katyonların aktivasyon enerjisinin azalmasına yol açan boşlukların sayısı da azalacaktır [21].

Zeolit matrisi, % 50 sudan oluşabilmektedir. İyonik iletkenliğin varlığı için, ayrılma ve dış etkileriyle ortaya çıkabilecek, serbest iyonların olması gerekmektedir. İyon enerjisi, iyonun serbest ve bağlı durumu arasındaki enerji farkından daha yüksek olduğunda bu durum olasıdır. Ayrıca, bazı mesafelerde iyonun yerleşmesi için yeni bir merkez olması gerekir. Sabit elektrik alan şiddetinde iyon bu yerleşmiş merkezlerde hareket edecektir. Yüksek sıcaklık bölgesinde iletkenlik, büyük mobiliteye ve konsantrasyona sahip değişebilen katyonların matrisi ile zayıfça bağlılığı nedeniyledir [43].

3. DİELEKTRİKLER

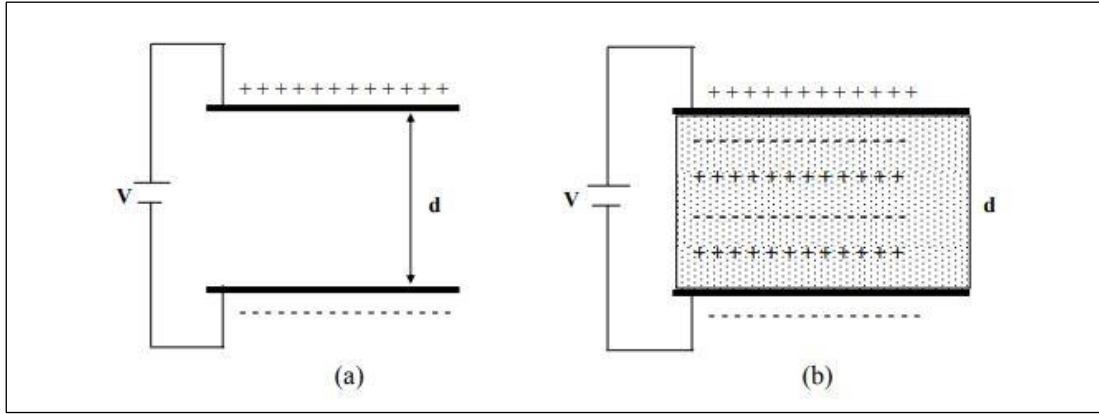
Dielektrik bir malzeme, 4 eV'dan büyük yasak enerji aralığına sahip ve yüksek dirençli yalıtkan bir malzemedir. Dielektrikler, elektrik alan etkisi altında elektrostatik dipollerin oluştuğu veya bulunduğu polarize edilebilir malzemelerdir. Dielektrik tabakalar bir devre içerisindeki yapıları veya bileşenleri birbirlerinden izole etmek için MOS transistörler gibi aygıtlarda kullanılmaktadır. Dielektrikler, dış elektrik altında enerji depolama özelliği sebebiyle kondansatör yapımında kullanılabilirler. Dielektrikler, zıt yüklü iletken plakalar arasına yerleştirildiğinde, plakaların belirli bir potansiyel farkı altında kondansatörün kapasitesini arttırmak gibi farklı elektriksel özelliklere sahiptirler. Dielektrik malzemeler, özellikle dielektrik bir ortama ihtiyaç duyan bütün elektronik devrelerde önemli rol oynamaktadır. Yüksek frekanslı elektronik devreler dielektrik malzemelerin üzerine kuruludur ve bu devrelerin çalışması, malzemenin dielektrik özelliklerine bağlıdır. Dielektrik malzemeler için, dielektrik olaylar temel olarak elektriksel kutuplanma, enerji dağılımı, rezonans ve durulma içermektedir [44].

Dielektrikler, bir dış elektrik alana yerleştirildiğinde polarize olurlar. Dielektrik bir moleküldeki pozitif ve negatif yükler birbirinden zıt yönlerde yer değiştirir dolayısıyla elektriksel yük merkezleri kayar. Kutuplanmış yani polarize dielektrikte elektrik dipol momentleri oluşur. Oluşan elektriksel dipoller malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar [45, 46, 47].

En iyi yalıtkanlar ile en yüksek elektrik iletkenliğine sahip malzemelerle arasındaki elektrik iletim oranı yaklaşık 10^{20} kadar değişim gösterir. Bununla birlikte bazı malzemeler, çok düşük sıcaklıklarda süperiletkenlik gösterirler ve elektrik iletim kayıpları sıfır olur.

3.1. Dielektrikli ve Dielektrijsiz Paralel Plakalı Kondansatör

Şekil 3.1. A yüzey alanına sahip ve aralarında d uzaklığı bulunan iki paralel plakalı kondansatörün plakaları arasında dielektrik malzeme yokken ve varken durumları verilmiştir.



Şekil 3.1. a) Dielektriksiz, b) Dielektrikli paralel plakalı kondansatör [48]

İletken paralel plakalar arasında yalıtkan bir tabaka veya boşluk varsa levhalar arasında yük geçişi olmaz ve plakalar bir üretcin uçlarına bağlanırsa bu kondansatör kolayca yüklenebilir. Plakalardan birinin yükü $+Q$, diğerinin yükü $-Q$ olur. Plakalar arası boş iken bu arada oluşan elektrik alan şiddeti,

$$E_0 = \sigma / \epsilon_0 \quad (3.1)$$

ifadesiyle verilir. ϵ_0 , boşluğun geçirgenlik sabiti, σ ise her bir plaka üzerinde birim alan başına düşen yüzey yük yoğunluğudur. Aralarında d uzaklığı bulunan plakalar arasında oluşan potansiyel fark,

$$V_0 = E_0 \cdot d \quad (3.2)$$

olur. Bu durumda her plakanın sahip olduğu toplam yük σA olmak üzere paralel plakalı kondansatörün sığası,

$$C_0 = Q_0 / V_0 = \epsilon_0 A / d \quad (3.3)$$

ile ifade edilir.

σ yüzey yük yoğunluğu, plakalar arasındaki bölgede elektrik yerdeğiştirme kaynağı olarak düşünülebilir. Bu durumda elektrik yer değiştirme;

$$D = \sigma = \varepsilon_0 E_0 \quad (3.4)$$

ile ifade edilir [49].

Kondansatörün plakaları arasındaki boşluk yalıtkan (dielektrik) bir maddeyle tamamen doldurulursa, kondansatörün sığası birimsiz ε' çarpanı kadar artar. Bu ε' çarpanına yalıtkanın dielektrik sabiti denir. Bu sabit her zaman boşluğun geçirgenlik sabiti (ε_0) cinsinden ifade edilir ve birden büyük bir sayıdır.

Bir dielektrik yokken paralel plakalı kondansatörün sığası C_0 , kondansatörün uçları arasındaki potansiyel farkı V_0 ve elektrik alanı E_0 olsun, plakalar arasına bir dielektrik madde konulursa potansiyel farkı ve elektrik alan $1/\varepsilon'$ çarpanı kadar azalır. Yani;

$$V = V_0/\varepsilon' \quad (3.5)$$

$$E = E_0/\varepsilon' \quad (3.6)$$

olur. Kondansatör üzerindeki Q yükü değişmediği için, sığanın değeri ise ε' çarpanı kadar artmaktadır. Yani,

$$C = Q_0/V = \varepsilon' Q_0/V_0 = \varepsilon' C_0 \quad (3.7)$$

olur. Bu durumda plakalar arasındaki bölge tam olarak dielektrik madde ile dolduğu zaman paralel plakalı kondansatörün sığası,

$$C = \varepsilon' \varepsilon_0 A/d \quad (3.8)$$

ile ifade edilir [48].

.

3.2. Dielektrik Kutuplanma

Dielektriklerin en önemli özelliği, dış elektrik alanda kutuplanmalarıdır. Elektrik kutuplanma, dış elektrik alan nedeniyle, atom veya moleküllerdeki pozitif ve negatif yüklerin yer değiştirmesini, dipollerin alan yönünde yönelimini veya arayüzeydeki hareketli

yük taşıyıcılarının ayrılmasını ifade eder. Kutuplanmış yani polarize olmuş bir madde, negatif ve pozitif yükleri birbirinden çok az miktarda ayrılmış maddedir.

Plakaları arası boş olan bir kapasitöre potansiyel farkı uygulandığı zaman plakalar arasında oluşan dış elektrik alan $E=V/d$ şeklindedir. Boş kapasitörün kapasitans değeri $C_0 = \epsilon_0 A/d$ ve kapasitörde depolanan yük miktarı aşağıdaki formül ile verilmektedir

$$Q_0 = A\epsilon_0 E \quad (3.9)$$

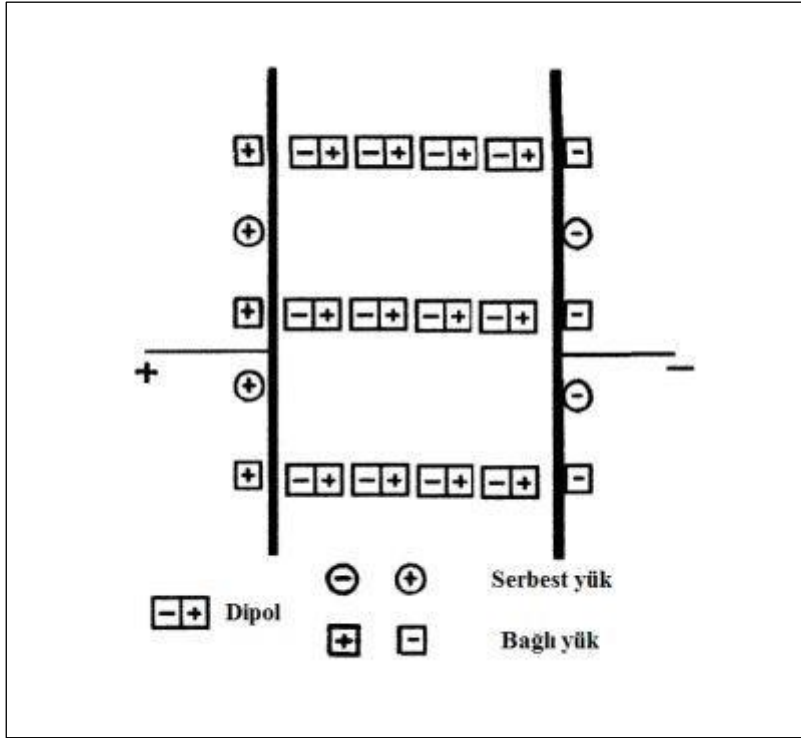
Burada, ϵ_0 boşluğun dielektrik geçirgenlik sabitidir. Dielektrik madde yokken elektrik yer değiştirme $D = \epsilon_0 E$ ile ifade edilir.

Kapasitörün plakaları arasındaki boşluk dielektrik maddeyle doldurulursa, plakalar arasında oluşan dış elektrik alan dielektrik madde tümüyle nötr olmasına karşın dielektriği polarize eder. Polarize olan dielektrik maddenin moleküllerinin pozitif kısmı elektrik alan yönünde negatif kısmı ise alana zıt yönde yönelir. Bu durumda kapasitörün plakaları arasındaki potansiyel sabit tutulursa, kapasitörde depolanan yük aşağıdaki formülle ifade edilmektedir.

$$Q = \epsilon_0 \epsilon A E \quad (3.10)$$

Burada, ϵ dielektrik malzemenin dielektrik sabiti olup dielektrik malzemelerin en önemli özelliklerindendir. Dielektrik sabiti elektrik alan şiddetinden bağımsız fakat alternatif elektrik alan frekansına bağlıdır. Ayrıca, dielektrik sabiti her zaman boşluğun dielektrik sabiti cinsinden ifade edilir ve birden büyük bir sayıdır.

Dielektrikli kapasitörde depolanan yükteki artış $Q - Q_0 = A E \epsilon_0 (\epsilon - 1)$ ile verilir. Bu artış, dielektrik yüzeyinde biriken yüzey yüklerine atfedilir [49]. Dielektrik kutuplanmanın şematik gösterimi Sekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Dielektrik polarizasyonun şematik gösterimi [50]

Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi elektrik alan etkisi sonucu pozitif yükler ise sol yüzeyde, negatif yükler ise sağ yüzeyde birikir. Dielektrik bütünüyle nötr kalması sebebiyle negatif yüzeyde oluşan yük miktarı pozitif yüzeyde oluşan yük miktarına eşittir. Oluşan bu yüzey yüklerine bağlı yükler veya indüklenmiş yüzey yükleri denir. Dielektrik üzerinde kutuplanan bu yüzey yükleri dış elektrik alana karşı koyan indüklenmiş bir elektrik alanının oluşmasına sebep olurlar. Bu durumda plaklar arasındaki potansiyel fark ve elektrik alan $1/\epsilon$ çarpanı kadar azalır. Kapasitörün kapasitansıysa ϵ çarpanı kadar artar ve kapasitans,

$$C = \epsilon C_0 \quad (3.11)$$

ile ifade edilir. Dış elektrik alan etkisiyle polarize olmuş dielektrik malzemede dipol momentler oluşur. Buna göre dipol momenti,

$$\mu = AE\epsilon_0(\epsilon - 1)d \quad (3.12)$$

şeklinde ifade edilir. Dielektrik hacmi $V = Ad$ olmak üzere birim hacim başına düşen dipol moment,

$$P = \frac{\mu}{Ad} = E \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) = \chi \varepsilon_0 E \quad (3.13)$$

ile verilir. Burada, χ , dielektriğin elektrik alınganlığını veya duygunluğunu temsil eder. P ise dielektriğin polarizasyonu olup birim hacim başına düşen dipol momentine eşittir. Ayrıca dielektrik her noktasında P kutuplanma dielektrik içindeki bileşke elektrik alan ile aynı yöndedir ve doğru orantılıdır. Dielektrik duygunluk $\chi = (\varepsilon - 1)$ ile verilir. Polarize dielektrikler için elektrik yerdeğiştirme veya elektrik akı yoğunluğu,

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 (1 + \chi) E = \varepsilon_0 \varepsilon E \quad (3.14)$$

ile ifade edilir [50].

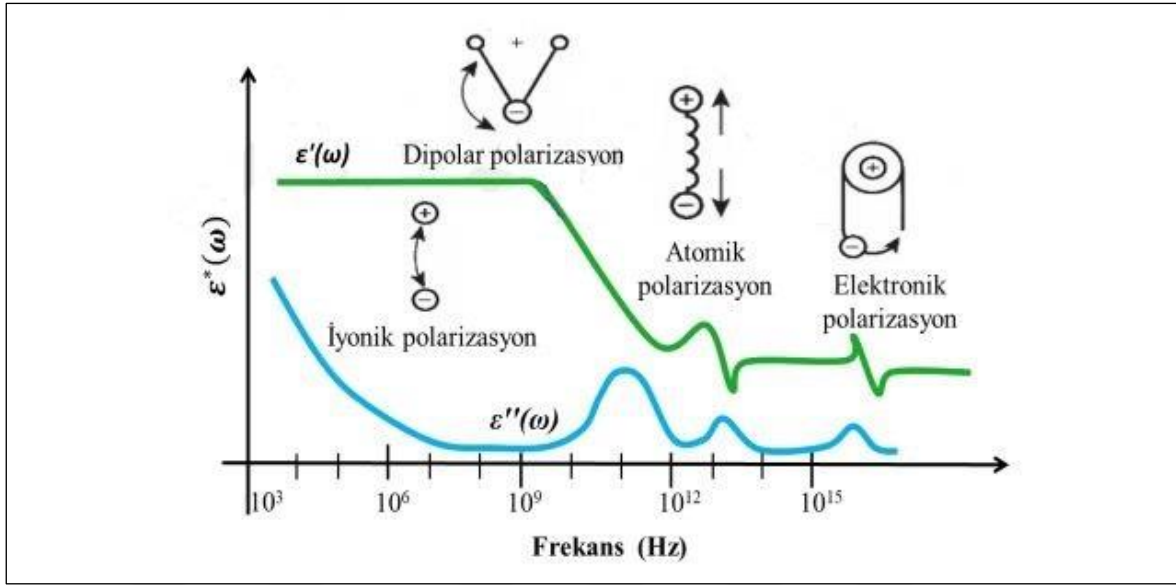
3.3. Kutuplanma Çeşitleri

Genel olarak dielektrik malzemelerde dört tip kutuplanma mekanizması meydana gelir. Bunlar atomik (iyonik), elektronik, yönelimli ve arayüzey (uzay) yük kutuplanmalarıdır [51]. Her bir dielektrik mekanizma karakteristik bir rezonans ve durulma frekansına sahiptir. Uygulanan alternatif alanın frekansı dipolün dönme frekansına eşit olduğu zaman rezonans gerçekleşir. Eğer dipol sürtünmeli bir ortamda bulunuyor ise dönmesinde sönüm meydana gelir yani dipolün dönme frekansı uygulanan alanın frekansının gerisinde kalır. Bu durumda durulma gerçekleşir. Rezonans etkisi genellikle atomik veya elektronik kutuplanmada görülürken, durulma yani relaksasyon yönelimli kutuplanmada görülür. Şekil 3.3'te dielektrik kutuplanma mekanizmalarının uygulanan alternatif elektrik alan frekansına bağlı değişimi gösterilmiştir [50].

Bir dielektrik malzemenin toplam kutuplanabilirliği α ile gösterilir ayrıca dört farklı kutuplanmanın kutuplanabilirliklerinin toplamına eşittir [52] ve

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + \alpha_d \quad (3.15)$$

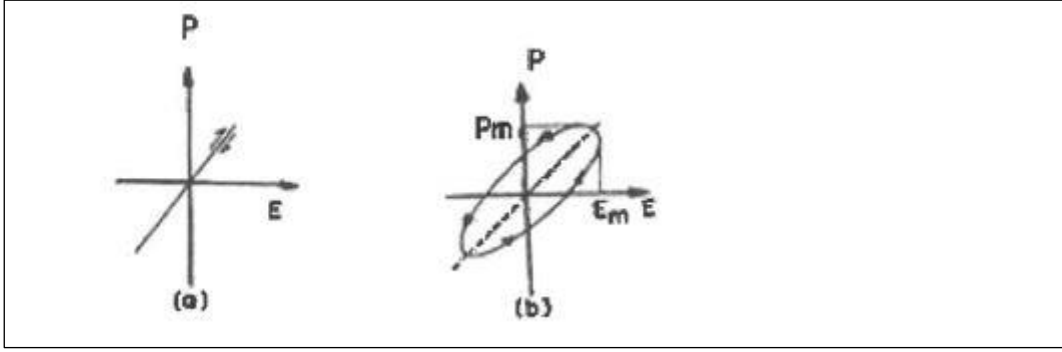
ile ifade edilir. Burada, α_e , α_i , α_o ve α_d sırasıyla elektronik, atomik, yönelimli ve arayüzey yük kutuplanmasının kutuplanabilirliğini göstermektedir. Kutuplanma mekanizmalarının uygulanan alternatif elektrik alan frekansına bağlı değişimi Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Polarizasyon çeşitlerinin frekans ile olan gelişimleri

Kutuplama, genelde tersinir olan ve elektrik alan yönünde yön değiştiren bir olaydır. Fakat, elektron ve kutup çiftleri yer değiştirirken belirli bir zamana ihtiyaç duyarlar. Bu süreye gevşeme ya da rölaksasyon adı verilir ve kutuplamanın tamamen oluşumu ve yön değiştirmesi için ihtiyaç duyulan süredir. Eğer bu süre yeterli değilse kutuplama gerçekleşemeyebilir. Elektrik alan etkisinde meydana gelen kutuplaşma nedeniyle oluşan yük yoğunluğu değişimi eş zamanlı gerçekleşirse bir çevrim boyu eğik bir doğru boyunca değiştikleri ve enerji kaybetmedikleri Şekil 3.4. (a)'da görülmektedir. Eğer kutuplaşma, elektrik alanın gerisinde kalır ise δ (teta) kadar bir faz farkının oluşumu gözlenir.

Elektrik alan ile yük yoğunluğu farklı sürelerde maksimum noktaya ulaşır ve bir döngü boyunca kapalı bir eğri (histeriz egrisi) üzerinde kalırlar. Bu eğrinin alanından kayıp enerji hesaplanır. Böyle bir durumda, dielektrik kayıp " $\epsilon \tan \delta$ " olarak tanımlanabilir. Burada, δ faz farkı, ϵ dielektrik sabittir. δ faz farkının frekansa, sıcaklığa ve kutuplanmanın türüne bağlı olduğu bilinmektedir

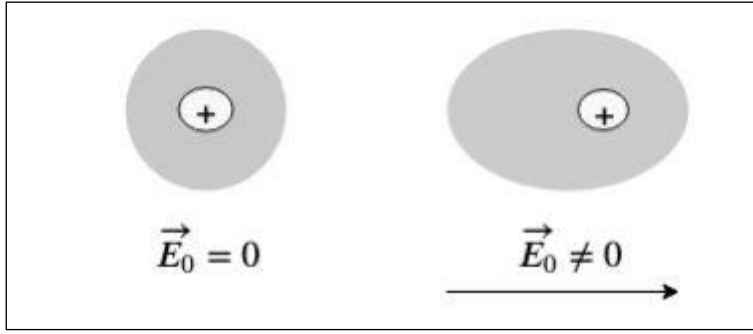


Şekil 3.4. Değişken elektriksel alanda yük değişimi

.Arayüzey kutuplaşma, 10^4 (Hertz) Hz'in altındaki çok düşük frekanslarda oluştuğu için önemsiz olarak kabul edilir. Yönelimli kutuplama ise genellikle polimer malzemeler ile polar moleküllerde görülür. Bu tür kutuplamada genellikle 10^8 Hz civarında dielektrik kaybın en yüksek seviyeye ulaştığı görülür. İyonik kutuplanmalarda dielektrik kaybın çok düşük olduğu görülür. 10^{13} Hz üzerindeki frekanslarda bu tür kutuplama oluştuğu görülmez. Elektronik kutuplaşma için çok düşük enerjiye ihtiyaç duyulur. Frekanslar 10^{14} ile 10^{15} Hz arasında olan dalgaların enerjileri bu kutuplanma için yeterlidir. Buradan dielektrik özelliklerle optik özellikler arasında yakın bir ilişkinin mevcut olduğu anlaşılabılır. 10^{16} Hz'in üstündeki frekanslar, elektronik kutuplanma oluşumuna izin vermez.

3.3.1. Elektronik kutuplanma

Atomun merkezi, pozitif yüklü protonlardan ve nötr nötronlardan oluşmaktadır. Elektronlar kapalı yörüngelerde çekirdeğin etrafında hareket etmektedir. Elektronik kutuplanma, dış elektrik alanın etkisinde atomların veya moleküllerin elektron bulutlarının başlangıç simetrik dağılımlarının deformasyonu yani elektron bulutlarının kayması sonucunda meydana gelir. Bu durum dış elektron bulutlarının, iç pozitif atomik çekirdeklere göre yer değiştirmesidir. Ayrıca, bu kayma, pozitif yük merkezinin (çekirdeklerin) ayrılmasına neden olur. Şekil 3.5.'te elektron bulutunun elektrik alandaki değişimi verilmiştir [53].

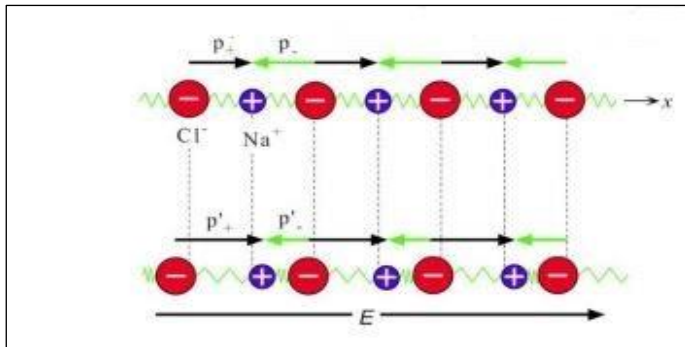


Şekil 3.5. Elektronik kutuplanma

Bu kutuplanma, elektronun kütlesinin çok küçük olması nedeniyle kısa bir zaman aralığında yani yüksek frekanslarda (10^{15} Hz) meydana gelir [54]. Bu kutuplanma, tüm moleküler yapılarda ve atomlarda meydana gelebilir. Bununla birlikte, diğer polarizasyon mekanizmalarıyla karşılaştırıldığında, elektronik polarizasyonun sonucu olarak dipol moment oldukça küçüktür.

3.3.2 Atomik veya iyonik kutuplanma

Bu tür kutuplanma, elektronik kutuplanmada olduğu gibi, dış etkiyle oluşan kutuplanma türüdür. Elektrik alan, birçok atomlu molekülün atomlar veya iyonlarının birbirine göre yer değiştirmesine neden olur. Yani elektrik alanında birbirine yakın olan negatif ve pozitif iyonlar zıt yönlerde kendi konumlarından çok küçük miktarlarda yer değiştirirler ve aralarındaki bağlar gerilir.



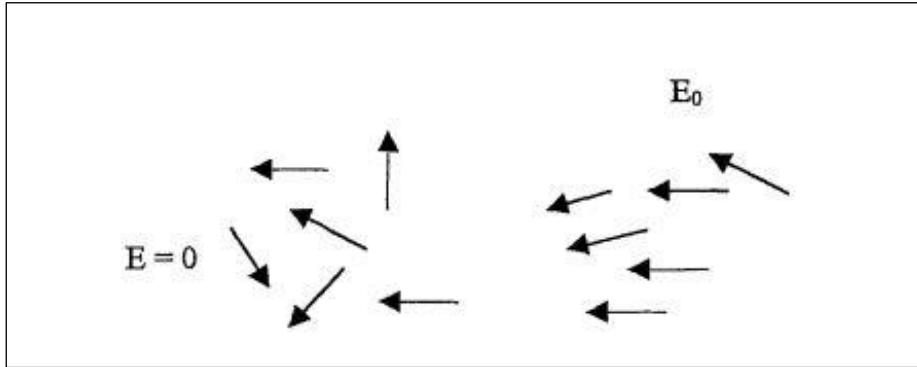
Şekil 3.6. İyonik kutuplanma

Bu kutuplanma normal örgü titreşiminin bozulmasından dolayı bazen titreşim polarizasyonu olarak isimlendirilir. Atomik kutuplanma kırmızı ötesi veya ona yakın frekans bölgelerinde

($\sim 10^{12} - 10^{13} \text{ Hz}$) meydana gelir [55]. Bu kutuplanmada dielektrik sabiti her zaman optik kırılma indisinin karesinden büyük olması sebebiyle Maxwell ilişkisi geçerli değildir.

3.3.3 Yönelimli kutuplanma

Bu kutuplanma türü, dış elektrik alan olmadığında kalıcı dipol momente sahip parçacık veya moleküllerden oluşan dielektrik malzemelerde meydana gelir. Elektrik alan, dipollerin elektrik alan yönünde yönelmesine neden olur. Yani, elektrik alan dipol momentlerine bir tork uygulayarak dipollerin alan yönünde yönelime zorlayacaktır. Yönelimli kutuplanma dipollerin dönme işlemidir. Malzeme içerisindeki dipolün dönmesi herhangi bir cismin dönmesi gibidir. Dipol dış kuvvet altında, başlangıçtaki denge durumundan yeni denge durumuna yani dinamik denge durumuna değişme eğilimi gösterir. Kuvvet kaldırıldığında dipoller başlangıç denge durumuna geri döner ve net dipol moment sıfır olur. Bu kutuplanma, radyo frekans bölgesinde meydana gelir. Yönelimli kutuplanma hesaplama metodu ilk önce kalıcı magnetik momentlerine sahip paramagnetik malzemeler için Langevin tarafından geliştirilmiştir ve daha sonra Debye tarafından kalıcı dipol momentlerine sahip dielektrik malzemelere uygulanmıştır. Debye, içinde simetrik olarak düzenlenmemiş yükler olan maddedeki moleküllerin, bir elektrik momentine sahip olacağını bildirmiştir.

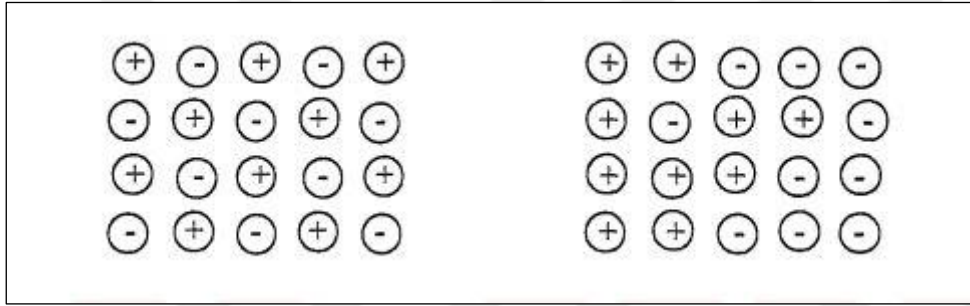


Şekil 3.7. Yönelimli kutuplanma

Eğer dipol sürtünmeli bir ortamda bulunuyorsa, uygulanan alternatif alan yönündeki dönmesinde bir sönüm meydana gelir yani dipolün dönme frekansı uygulanan alanın frekansının gerisinde kalır. Bu sebeple, yönelimli kutuplanma yavaştır ve durulma şeklinde bir kutuplanmadır.

3.3.4 Arayüzey (uzay) yük kutuplanması

Homojen maddelerde gözlenen elektronik, yönelimli ve atomik kutuplanma türleri atoma veya moleküle yerel olarak bağlı olan yüklerin hareketi ile gerçekleşir. Arayüzey ya da uzay yükü kutuplanması heterojen maddelerde, polikristal veya amorf katılarda veya tuzaklar içeren malzemelerde meydana gelmektedir. Ayrıca kutuplanmanın bu türüne Maxwell-Wagner kutuplanması da denilmektedir. Uzay yük veya arayüzey kutuplanması, farklı malzemeler arasındaki arayüzeyde veya malzeme içerisindeki negatif ve pozitif uzay yüklerinden oluşan elektrik alan altında hareketli pozitif ve negatif yüklü parçacıkların ayrılması ile meydana gelir [50].



Şekil 3.8. Ara yüzey kutuplanması

Düşük frekanslı bir elektrik alan uygulandığında yük taşıyıcıları malzeme içinde belli bir uzaklığa kadar yerdeğiştirebilir ve bu yük taşıyıcılarının hareketi engellendiği zaman malzemenin arayüzeyinde bu yüklerin tuzaklanması sonucunda arayüzey yük kutuplanması meydana gelir. Yani, yük taşıyıcıları (elektronlar, deşikler veya iyonlar) arayüzeylerde tuzaklanmış olabilir veya elektriksel kontaklara enjekte edilen bu yükler kontaklarda serbest deşarj olamadığından veya yerdeğiştiremediğinden hareketleri engellenir. Bu durumda, uzay yükleri oluşur ve bu uzay yükleri alan dağılımını değiştirirler. Bu nedenle ortalama dielektrik sabiti de etkilenecektir. Bu kutuplanma türü düşük frekans bölgelerinde etkili olup radyo frekans bölgesinde görülür.



4. TEORİK BİLGİLER

4.1. Yapısal ve Morfolojik Analizler

4.1.1. X-ışınları kırınım yöntemi (XRD)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırılması prensibine göre çalışır. XRD analizini başarılı bir şekilde gerçekleştirmek için malzemenin küçük bir parçasını analiz elde etmek yeterlidir. XRD analizi yapılırken, analiz yapılan malzemede bozulma gerçekleşmez. X-ışını kırınım cihazıyla kristalin, polimerlerin, kayaçların ve ince film malzemelerin nitel ve nicel araştırmaları gerçekleştirilebilir. XRD sonuçlarıyla elde edilen desenler numunenin karakteristik özelliğidir ve her numune için farklı bir kırınım deseni oluşmaktadır. Desenlerdeki piklerin şiddetleri ve pik genişlikleri bizlere üretilen malzemenin tanecik boyutları ve filmlerin kristalleşme seviyeleri hakkında bilgi sağlar. Katıların kristal yapıları, katıyı oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzen ile dizilimi sonucu meydana gelmektedir. Kristal yapıları analiz etmek için X-ışınlarının kırınımından faydalanılabilir. X-ışınları, uygun koşullarda kristal içerisinde kırınıma uğrar. Kırınıma uğrayan ışınların doğrultusu bizlere kristalin birim hücresinin boyutları ve şekli hakkında bilgi verirken, bu ışınların şiddeti ise bizlere birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi vermektedir [56].

Kristallerde kırınım Bragg kanunu ile açıklanabilir. Birbirine paralel olan atomik düzlemlere tek dalga boylu X-ışınları gönderildi zaman ışınlar yansımaya uğrar. Gelen ışınla yansıyan ışın arasındaki yol farkı $n\lambda = 2d \sin\theta$ formülü ile belirlenir. Bragg bağıntısı basit ama deneysel sonuçlarla uyumluluk içindedir [57]. X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpmasıyla beraber yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacaktır. Bu nedenle ışınlar aynı faza sahiptirler. Atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Bu kırınım olayında X-ışınları esnek saçılmaya uğrar. Böylece enerjisinde bir değişim gerçekleşmez. X-ışınları difraksiyonu (XRD) alttaş üzerine büyütülen ince filmlerin karakterizasyonu için kullanılan bir yöntemdir. X-ışınları, malzemeleri ön yüzeyinde girip arka yüzeyinen çıkar ve bu nedenle de hem filmin hem de alttaşın özellikleri hakkında bilgi

verebilir [57]. X-ışınları difraktometresinin dizaynı; difraktometre; tüp, goniometre, tüp duruşu, ölçümler için gerekli slit sistem, numune taşıyıcı ve dedektörden oluşur.



Resim 4.1. X-Işınları Kırınım Cihazı

4.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron demetiyle numunelerin yüzeyini tarayarak numunelerin yüzey görüntülerini çeken iki elektron mikroskobu türünden bir tanesidir. SEM cihazının içindeki parçalardan birisi olan elektron tabancasının “V” şeklindeki tungsten filamanı, numunelerin yüzeyinde görüntü alabilmek için vakum içerisinde yaklaşık olarak 2800 °C’lik sıcaklığa kadar ısınması beklenir. Termoiyonik olayla tungstenden elektronlar salınır ve bu elektronlar ~ 30 kV’luk negatif bir potansiyel destekle filaman tarafından itilirler. Vakumlanmış tüp içerisinde geçen elektronlar, tüpün çevresine konumlandırılmış olan elektromanyetik merceklerin yardımıyla numune üzerine odaklanırlar. Daha sonra tarayıcı bobinler odaklanmış elektron demetinin, numunenin bütün yüzeyini taramasını sağlar. Numuneden saçılan elektronlar, elektron detektörleri tarafından bir araya getirilerek, gelen elektron demetiyle eş zamanlı olarak taranan, katot ışınları tüpü üzerinde görüntüyü oluştururlar. Görüntü kontrastı, elektronik kontrol düğmelerinin yardımı ile farklı ölçüde değiştirebilir ve farklı ölçeklerde görüntü elde edilir [58].

Genel olarak bir SEM cihazındaki elektron enerjisi 200-300 eV dan 100 keV a kadar değişkenlik gösterebilir. Yoğunlaştırıcı elektromanyetik merceklerle toplanan, objektif merceklerle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle sensör yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir. Taramalı elektron mikroskopunda görüntü oluşumu, elektron demetinin incelenen sensörün yüzeyiyle yaptığı fiziksel etkileşmelerin sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanmasıyla görüntü ortaya çıkmaktadır [58].



Resim 4.2. (a) Altın buharlaştırma cihazı, (b) SEM cihazı

4.1.3. Parçacık boyut analizi

Parçacık boyut analizi tekniğinde, parçacıkların boyutunu ölçmek için lazer kırınım tekniğini kullanır. Bunu, bir lazer ışını dağılmış bir parçacık numunesinden geçerken saçılan ışığın yoğunluğunu ölçerek yapar. Bu veriler daha sonra saçılma modelini oluşturan parçacıkların boyutunu hesaplamak için analiz edilir. Cihaz başlıca 3 bölümden oluşur.

Optik tezgah

Toz numune, bir lazer ışınının parçacıkları aydınlattığı optik tezgahın ölçüm alanından geçer. Bir dizi dedektör daha sonra numune içindeki parçacıklar tarafından geniş bir açı aralığında saçılan ışığın yoğunluğunu doğru bir şekilde ölçer.

Numune dağılım birimleri (aksesuarlar)

Numune dağılımı, bir dizi ıslak ve kuru dağılım birimi tarafından kontrol edilir. Bunlar, partiküllerin optik tezgahın ölçüm alanına doğru konsantrasyonda ve uygun, kararlı bir dağılım durumunda iletilmesini sağlar.

Enstrüman yazılımı

Cihaz yazılımı, ölçüm işlemi sırasında sistemi kontrol eder ve parçacık boyutu dağılımını hesaplamak için saçılma verilerini analiz eder. Numune, bir lazer ışınının parçacıkları aydınlattığı optik tezgahın ölçüm alanından geçer. Bir dizi dedektör daha sonra numune içindeki parçacıklar tarafından geniş bir açı aralığında saçılan ışığın yoğunluğunu doğru bir şekilde ölçer.



Resim 4.3. Parçacık boyut analiz cihazı

4.1.4. Termal analiz (TG/DTA)

DTA yüksek sıcaklıklarda numunelerde meydana gelen reaksiyonlar ve faz dönüşümleri hakkında bize bilgi verir. Malzemelerde yapısal değişiklikler ve/veya kimyasal reaksiyonlar, ısı şeklinde bir enerjinin alınması ya da verilmesiyle olur. Bir madde kristalleştiği zaman, düzgün kristal örgünün serbest enerjisi düzensiz sıvı durumundakinden daha az olduğu için ekzotermik bir olay ortaya çıkar. Bunun tersine bir kristalin erimesi endotermik bir olaya

neden olur. Buların dışında faz değişimleri, , kristal yapının alt üst olması, füzyon, kaynama, süblimleşme, buharlaşma, nem alma reaksiyonları, oksitlenme, kütle azalması, kristal örgü yapısının bozulması ve diğer kimyasal reaksiyonlar da ekzotermik veya endotermik olaya sebep olabilirler. Genelde su kaybı, faz dönüşümleri, kütle kaybı endotermik etkiler yaparken kristalleşme, oksitlenme ekzotermik etkiler yapar [59].

DTA'nın çalışma prensibi ise kısaca şöyledir: Materyal homojen toz haline getirilip küçük bir kaba yerleştirilir. Bu kap genellikle platin veya kullanılan materyale bağlı olarak alüminyum, alimüna gibi kaplar olabilir. Bu kabın hemen yanına alüminyum oksit gibi ekzotermik veya endotermik reaksiyon göstermeyen bir referans toz numune içeren aynı cins ikinci bir kap konur. Termoçiftler bu iki kaba tutturulmuştur ve elektromotor güç kaynağına ters bağlanmıştır. Her iki kap da özel bir programa göre (sabit oranda) ısıtılır. Örnekte bir kimyasal reaksiyon veya faz değişimi gibi bir olay gerçekleştiği zaman örnek referans madde arasında sıcaklık farkı gözlemlenecektir. Isı akışı (mJ/sn cinsinden) bu sıcaklık farkının ölçülmesi ile dolaylı olarak elde edilir [60].

Ekzotermik olaylar elde edilen DTA eğrisinin üzerindeki tümsek olarak gösterilir. Eğer bu olaylarda ΔH pozitifse (Endotermik pik) örnek ısı alıyor, ΔH negatifse (Ekzotermik pik) örnek ısı veriyor demektir. Analizle birlikte artan sıcaklığa karşı ısı akışındaki değişimi gösteren bir grafik elde edilir. Burada ısıtma hızı dediğimiz sisteme birim zamanda verilen ısı miktarı ve malzenin analiz esnasında bulunduğu atmosfer gazı değiştirilebilir. Özellikle amorf, cam malzemeler için ilk endotermik pik camsı geçiş sıcaklığı olarak adlandırılır. Bu sıcaklık malzemenin cam fazından kristal faza geçişin başladığı sıcaklıktır. Ardından gelen piklerse kristalleşme pikleri olup çeşitli hesaplamalar ile kristalleşme hakkında bilgi verir. Termal analiz deney sonuçlarına etki edebilecek temel faktörler: numune kabının şekli, fırının bulunduğu ortam, fırın ölçüleri, ısıtma hızı, parçacık büyüklüğü, numunenin toz veya parça olması, numune miktarı olarak sıralanabilir [61].

Aktivasyon Enerjisi

Isıtma hızları ile ortaya çıkan ekzotermik pik sıcaklıklarındaki yer değiştirmeler aktivasyon enerji hesaplamalarında da kullanılır [62]. Aktivasyon enerjisi genel olarak Kissenger, Takhor ve Augis-Bennett yöntemleri kullanılarak hesaplanır. Her üç metot Johnsen- Mehl-

Avrami Denklem' i esas alınarak geliştirilmiştir [63]. Hazırlanan numunelerin Kissinger Metodu ile aktivasyon enerjisi,

$$\frac{d \ln(\beta/T_x^2)}{d(1/T_x)} = -\frac{E_a}{R} \quad (4.1)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır [64, 65]. E_a ; Aktivasyon enerjisi ve R ; gaz sabitidir ($R=8.314$ J/molK). DTA'da elde edilen kristalleşme sıcaklık piklerine göre: $\ln(\beta/T_x^2)$ 'e karşılık $1000/T_x$ grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi bulunabilir. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için diğer bir metot Takhor Metodudur. Bu metoda göre: aktivasyon enerjisi,

$$\frac{d \ln \beta}{d(1/T_x)} = -\frac{E_a}{R} \quad (4.2)$$

eşitliğiyle verilir [66]. Buradaki ifadeler Kissinger Metodu ile aynıdır ve $\ln \beta$ 'nın $1000/T_x$ 'e karşı grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden Takhor Metodu'na göre aktivasyon enerjisi bulunur. Diğer bir aktivasyon enerjisi hesaplama metodu ise Augis- Bennett Metodudur. Bu metoda göre aktivasyon enerjisi,

$$\frac{d \ln(\beta/(T_x - T_0))}{d(1/T_x)} = -\frac{E_a}{R} \quad (4.3)$$

eşitliği ile verilir [63]. Burada T_0 mutlak sıcaklıktır. Diğerlerinde olduğu gibi $\ln(\beta/(T_x - T_0))$ 'in $1000/T_x$ 'e karşı grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır [67].

Kütle Kazancı

Toplam kütle kazancı TGA eğrisinin maksimum olduğu değer ile minimum olduğu değer farkıyla belirlenir. Malzemeye ait birim sıcaklık başına kütle kazancı ($\Delta m/\Delta T$), birim zamanda kütle kazancı ($\Delta m/\Delta t$) hesaplanabilir. Eğer malzemede kütle artışı söz konusuysa ve bu kütle artışının oksitlenmeden kaynaklandığı biliniyor ise; birim sıcaklık ve oksijen

atomu başına kütle kazancı $((\Delta m/\Delta T).m_{O_2})$ ile birim zaman ve oksijen atomu başına kütle kazancı da $((\Delta m/\Delta t).m_{O_2})$ hesaplanabilir [68].

Bu tez çalışmasında Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümü laboratuvarında bulunan TG/DTA SII 7300 model cihaz kullanılmıştır.



Resim 4.4. TGA cihazı

4.2. Elektriksel Karakterizasyon

4.2.1. DC analiz

Üretilen her bir numunenin DC elektriksel analizleri için Resim 4.5'te gösterilen Keithley 2400 cihazı kullanıldı ve bu ölçüm sırasında voltaj 0-20 V arasında değiştirildi. Ayrıca LakeShore sıcaklık kontrol cihazıyla numune 25 K aralıklarla ısıtılarak 300 K- 800 K aralığında inceleme yapıldı.



Resim 4.5. a) Empedans ölçüm cihazı, b) Keithley ve sıcaklık kontrol cihazı

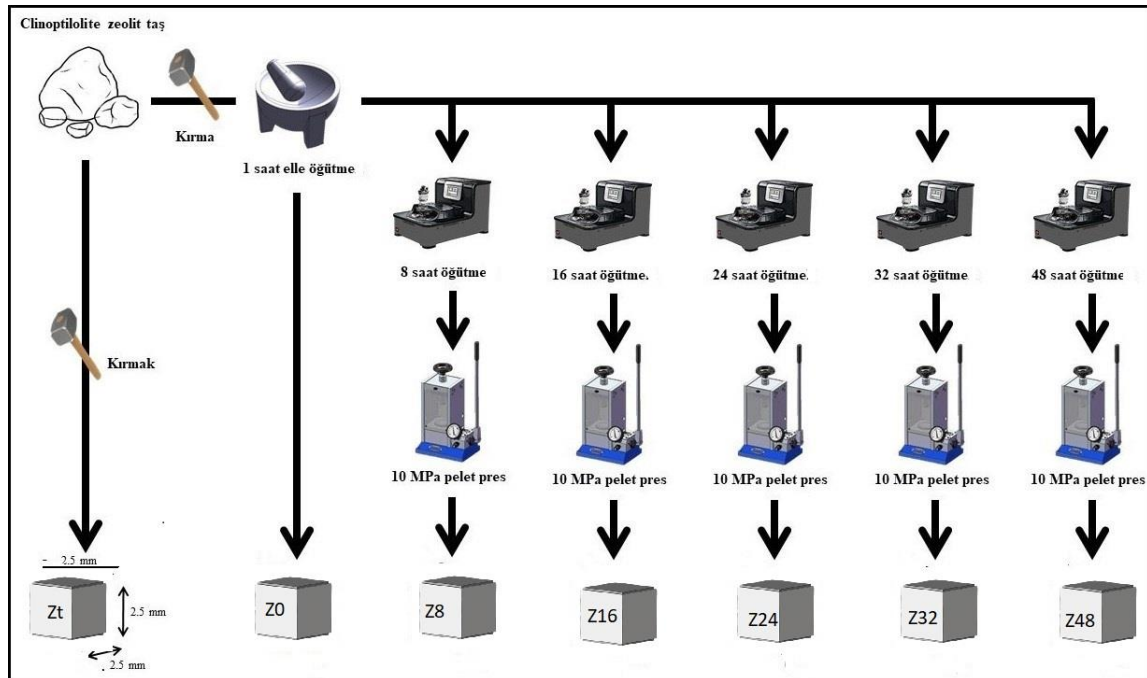
4.2.2. AC analiz

Üretilen her bir numunenin AC elektriksel ve dielektrik karakterizasyon ölçümleri yapıldı. Bu ölçümler için Resim 4.5.'de gösterilen empedans analiz cihazı kullanıldı. Ölçüm yapılırken frekans 10 kHz-1.5 Mhz aralığında değiştirildi ayrıca sıcaklık 300 K'den 800 K'ye çıkarılırken her 25 K'de ölçüm alındı.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Zeolit Numunelerin Hazırlanması

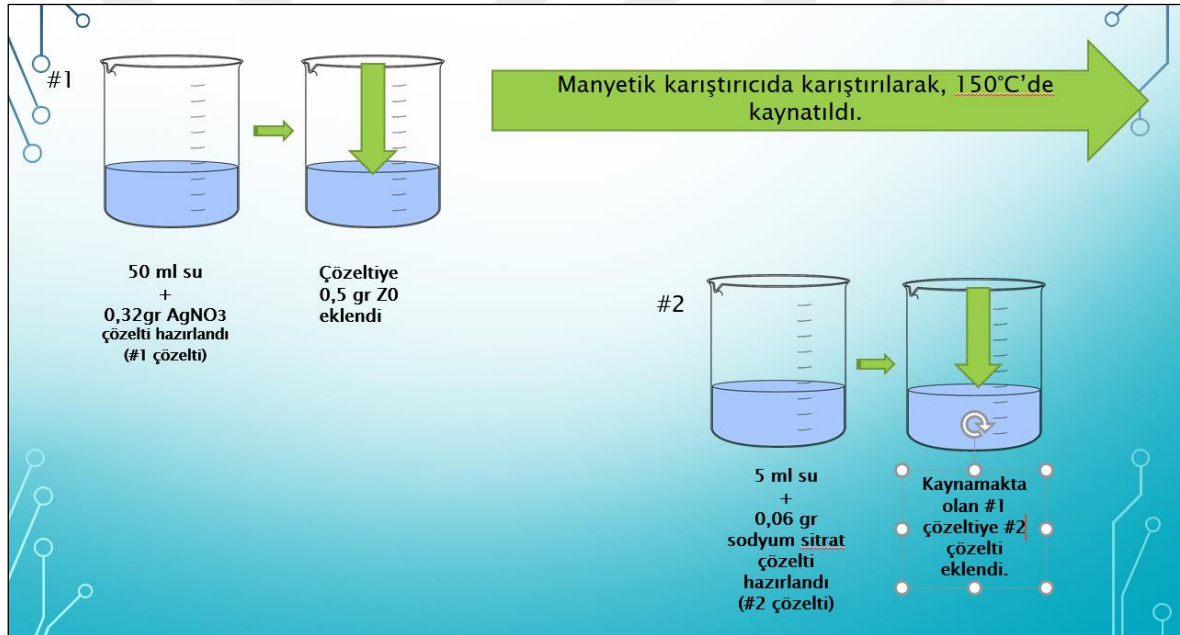
Manisa/Gördes bölgesinde bulunan Rota Madencilik firmasından alınan taş zeolit çekiç yardımıyla kırılarak parçalara ayrıldı. Bir parça taş, küp formunda kesildi (Zt). Kırılan parçalardan 30,65 gr. alınan numune 1 saat boyunca agat havanda öğütüldü. Öğütülen numunedan 3,1 gr ayrıldı. Bu toz, Z0 numunesi olarak kullanıldı. Geriye kalan 19,2 gr.'lık toz numune öğütülmek üzere Fritsch cihazına (pulverisette 7) yerleştirildi. Numuneyi daha küçük parçalara ayırmak için kabın içerisine 11 adet bilye yerleştirildi. Cihazın parametreleri; hız 750 rpH, süre 60 dk., bekletme 30 dk. , döngü açık, bilye çapı ise 10 mm olarak ayarlandı. Cihaz 8 saatlik döngülerle çalıştırıldı ve her durdurmada içerisinden 3 gr toz numune alındı, ilk alınan toza 8 saat sürece öğütüldüğü anlamına gelen Z8 adı verildi. Benzer şekilde her bir döngüden sonra alınan numunelere Z16, Z24, Z32 ve Z48 ismi verildi. Sonuç olarak Z harfinin yanına verile rakamlar öğütme sürelerini göstermektedir. Z0, Z8, Z16, Z24, Z32, Z48 numunelerinden 0,50 gr. alınarak 10 MPa basınç altında pellet haline getirildi. Elektriksel ölçümler yapılmadan önce pelletler 2,5×2,5×2,5 mm boyutlarında küp formunda kesildi ve pelletlerden sandviç şeklinde (alt ve üst) alüminyum iki plaka arasına yerleştirildi.



Şekil 5.1. Numunelerin hazırlanması şematik gösterim

5.1. Zeolitın Gümüş Nanopartikül ile Kaplanması

Gümüş nanopartikül katkılı numuneleri elde etmek için aşağıda verilen yöntem kullanıldı. Gümüş nanopartikül ile kaplama işi sadece Z0 ve Z8 numunelerinde yapıldı. 0,5gr Z0 numunesi ve 50 ml suda çözülen 0,3238 gr AgNO_3 numuneleri manyetik karıştırıcıda 150 °C’de karıştırıldı. Ayrı yerde 0,06 gr sodyum sitrat 5ml suda çözüldü. Bu çözelti (derişimi kütlece %1, 0,75 ml) kaynamakta olan Zeolit- AgNO_3 karışımına eklendi. 10 dk birlikte kaynamaya bırakıldı. Sonrasında 30 dk. soğuk karıştırma yapıldı ve bir gün boyunca süzöldü. Elde edilen toz 10 Mpa basınç altında pellet haline getirildi. Z8 numunesi de Z0 numunesine benzer şekilde hazırlandı.



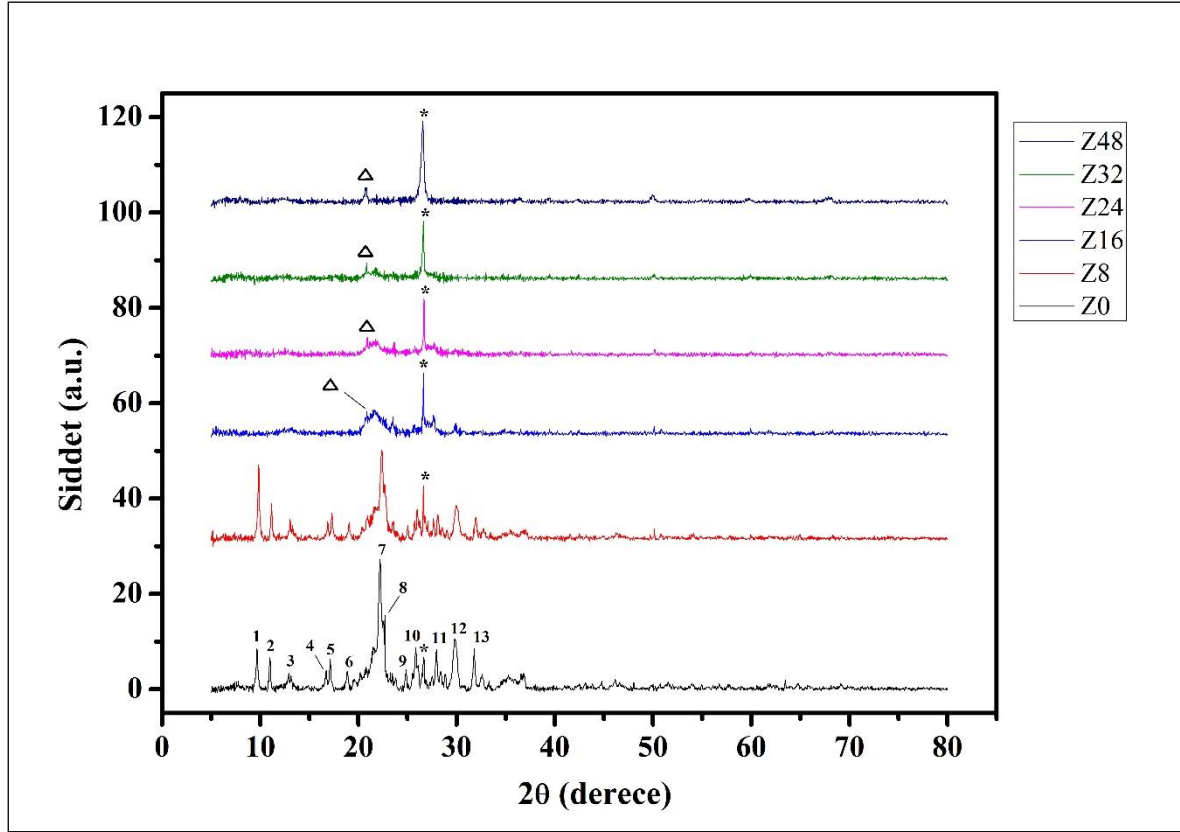
Şekil 5.2. Gümüş katkılı zeolit numune hazırlama

6. ARAŞTIRMA BULGULARI

6.1. XRD Analiz Sonuçları

Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin XRD ölçümleri Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümünde, dalga boyu $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ olan $\text{CuK}\alpha$ olan XRD cihazı (Bruker D8) ile oda sıcaklığında ve standart atmosfer basıncında yapıldı. Z0, Z8, Z16, Z24, Z32, Z48 numunelerinin XRD analizleri Şekil 6.1.' de verilmiştir.

Z0 ve Z8 numunelerinde üçgen (Δ) ve yıldız (*) ile işaretlenen pikler hariç diğer piklerin monoklinik kristal yapıya sahip C2/m uzay grubunun zeolit fazı olduğu görülmektedir. JCPDS #00-025-1349 ile uyum içindedir. Bu kart numarasındaki klinoptilolit molekül formülü $\text{Na}_6\text{K}_6\text{Ca}_6\text{Si}_{36}\text{Al}_{36}\text{O}_{72} \times 20\text{H}_2\text{O}$ olan bir “potasyum sodyum kalsiyum alüminyum silikat hidrat klinoptilolit”tir. Yıldız ve üçgen işaretleriyle gösterilen pikler bir minör safsızlık fazıdır bu da numunenin laboratuvar ortamında üretilmemesinden, mükemmel safsızlık olmamasından kaynaklanmaktadır. Z0 numunesinde düşük şiddette görülen bu pikler öğütmeyle daha belirgin hale gelmiş ve ‘Quartz-low’ fazının en keskin piki olmuştur. Z24, Z32, Z48 numunelerinin ‘Klinoptilolit’ fazından “Quartz-low” fazına geçtiği gözlenmiştir. Üçgenle gösterilen (100) ve yıldızla gösterilen (101) pikleri JCPDS #00-089-1961 kart numarası ile uyumludur. Quartz fazındaki numunelerde en şiddetli pik (101) piki olarak gözlenmiştir.



Şekil 6.1. Tüm numunelerin oda sıcaklığında XRD görüntüleri

Z16 numune analizinde ise karışık tip faz gözlenmiştir, numune hem klinoptilolit hem Quartz-low özelliği göstermektedir. Piklere bakıldığında Quartz fazıyla dolayısıyla JCDPS #00-089-1961 kartı ile daha fazla uyumlu olduğu görülmüş ve hesaplamalar bu karta göre yapılmıştır. Z16 numunesinin iki farklı fazı içinde barındırmasından dolayı bir geçiş fazı olduğu düşünülmüştür.

Numunelerin yapısal özelliklerini ayrıntılı incelemek için bazı yapısal parametreler Tablo 6.1.'de verilmiştir. Kırınım açıları (2θ), FWHM değerleri (β) Gauss fit kullanılarak hesaplanmıştır. Atomik düzlemler arası mesafe (d) Bragg kırınım yasası formülü ile hesaplanmıştır [69]. Her bir numunenin atomik düzlemler arası mesafesi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (6.1.)$$

Burada $n=1$ kırılma indisi ve $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ gelen X-ışını dalga boyudur. Düzlemler arasındaki mesafe incelendiğinde ilk 8 saat öğütmede (Z8) mesafenin azaldığı, öğütmenin devam

etmesiyle (Z16, Z24, Z32 ve Z48) en şiddetli pike ait olan düzlem arası mesafe (101) neredeyse aynı kaldığı görülmektedir. Bu durum numunede faz değişimi olduğu fikrini desteklemektedir. Öğütmenin düzlemler arasındaki mesafe üzerinde etkisi klinoptilolit fazında daha belirgin, Quartz fazında ise belirsizdir. Hesaplanan “d” değerleri ile Z0, Z8 numunelerinin monoklinik örgü parametreleri aşağıdaki bağıntı ile hesaplandı [70]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \alpha} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \alpha}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \alpha}{ac} \right) \quad (6.2)$$

Z16, Z24, Z32, Z48 numuneleri hegzagonal örgü parametreleri ise (a, b, c)

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2} \right) \frac{1}{a^2} \quad (6.3)$$

bağıntısı ile hesaplandı. Burda h, k, l atomik düzlemlerin Miller indisidir, $\alpha=116,529^\circ$ numunelerin monoklinik kristal kafesindeki dik olmayan açıdır. Örgü parametrelerinden monoklinik birim hücre hacimleri ($V = a \times b \times c \times \sin \alpha$ [70]), hegzagonal birim hücre hacimleri ($V = \frac{\sqrt{3}}{2} \times a \times b \times c$) ve en-boy oranları (a/b ve c/b) hesaplanmıştır. Birim hücre hacimleri Z0, Z8 numunelerinde az değişim gösterip düşmüş, faz değişimiyle Z16 numunesinde çok azalmış sonrasında da Z24, Z32, Z48 numunelerinde yavaşça artmaya devam etmiştir.

Mumpton, klinoptilolit ve höylandit XRD çizgilerinin şiddetleri konusunda literatürde belirgin farklılıklar olduğunu ve bu farklılıkların, örnekteki parçacıkların tercih ettiği yönelmeden kaynaklandığını ileri sürmüştür. Bu konuda yapılan çalışmalarda farklılıkların olduğu fakat numune yönelmesinden bağımsız olduğu görülmüştür. Bazı olası yapısal farklılıklar, numunelerin amonyum ve hidrojen ve formlarında gözlenmiştir [15].

Zeolitler, kristal yapılı olduğu için kırınım yöntemleri X-ışını kırınım yöntemi, atomik seviye yapısal karakterizasyonu yani birim hacimdeki atom sayılarının belirlenmesi için önemlidir [71].

Klinoptilolit birim hücre parametreleri, X-ışınları kullanılarak belirlenebilir. Bu belirlemeler sonucunda klinoptilolit yapısında Si, Al, Mg, Fe, Ca, Na ve K atomlarının bulunabileceği görülmüştür ve Si/Al oranı 4,1 - 4,9 olarak bulunmuştur [72].

Küba'nın orta kesiminde yer alan Villa Clara'da ki Tasajeras yataklarından alınıp saflaştırılan doğal klinoptilolit XRD incelenmesi sonucunda %66 höylandit-klinoptilolit, %4 mordenit, %10 quartz, %16 anortit, %3 magnezyum alimino silikat içerdiği görülmüştür.

Aynı yataklardan elde edilen, doğal klinoptilolit ile B. Conception Rosabal ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir XRD incelemesi sonucunda numunenin yaklaşık olarak %70 klinoptilolit, %10 quartz, %5 mordenit ve %15 anortit içerdiği görülmektedir [73].

Ukrayna'da Sokirnitskoe klinoptilolit yataklarını işleten, Axis Trade Corp. tarafından MET-CHEM test laboratuvarlarında yaptırılan, XRD analizleri sonucuna bu bölgede klinoptilolit tüflerinin %60-85 klinoptilolit, %5-10 montmorilonit, %5-10 feldspar, %10'un üzerinde quartz, %3 civarında karbınat ve %5-10 mika içerdiği görülmektedir [74].

Çizelge 6.1. Tüm numunelerin XRD analizlerden hesaplanan parametreleri

Pik	(hkl)	2θ (°)	β (°)	d (Å)	Örgü parametreleri			V (Å ³)	En/boy oranı	
					a (Å)	b (Å)	c (Å)		a/b	c/b
Z0	1	(020)	9.66	0.22	9.15					
	2	(200)	10.98	0.15	8.05					
	3	(-201)	12.89	0.11	6.86					
	4	(-311)	16.71	0.21	5.30					
	5	(111)	17.13	0.19	5.17					
	6	(-131)	18.87	0.22	4.70					
	7	(400)	22.21	0.29	4.00	17.99	18.30	8.43	2483	0.98 0.46
	8	(-421)	22.68	0.12	3.92					
	9	(-312)	24.84	0.17	3.58					
	10	(-222)	25.84	0.15	3.45					
	11	(-422)	27.95	0.21	3.19					
	12	(151)	29.85	0.50	2.99					
	13	(-621)	31.78	0.23	2.81					
Z8	1	(020)	9.83	0.21	8.99					
	2	(200)	11.14	0.16	7.94					
	3	(-201)	13.04	0.27	6.78					
	4	(-311)	16.88	0.17	5.25					
	5	(111)	17.31	0.19	5.12					
	6	(-131)	19.05	0.23	4.66					
	7	(400)	22.39	0.30	3.97	17.74	17.98	8.35	2383	0.99 0.46
	8	(-421)	22.67	0.37	3.92					
	9	(-312)	25.03	0.13	3.55					
	10	(-222)	26.00	0.11	3.42					
	11	(-422)	28.10	0.19	3.17					
	12	(151)	30.00	0.50	2.98					
	13	(-621)	31.95	0.22	2.80					
Z16	1	(100)	20,88	0,06	4,25					
	2	(101)	26,63	0,07	3,34	4,91	4,91	5,39	112,53	1 1,10
Z24	1	(100)	21,57	1,77	4,11					
	2	(101)	26,68	0,11	3,33	4,74	4,74	5,70	110,9	1 0,83
Z32	1	(100)	21,40	1,60	4,14					
	2	(101)	26,60	0,20	3,35	4,78	4,78	6,68	132,2	1 1,39
Z48	1	(100)	20,75	0,31	4,27					
	2	(101)	26,53	0,38	3,35	4,93	4,93	5,42	114,1	1 1,1

Numunelerin ortalama kristalit hacmini ve mikro gerilmeyi hesaplamak için Debye—Scherrer (D-S) metodu kullanıldı [75].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.4)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (6.5)$$

Burada k=0,9 boyutsuz bir kristal biçim faktörüdür. Ayrıca, piklerin genişlemesi üzerindeki enstrümantel ve enstrümantel olmayan (gerilme ve kusur gibi) etkiler dikkate alınarak, ortalama kristalit boyutları ve mikrogerilmeleri (6.6) denklemi ve Resim 6.2. kullanılarak Williamson-Hall (W-H) yöntemi ile yeniden tahmin edilmiştir [76].

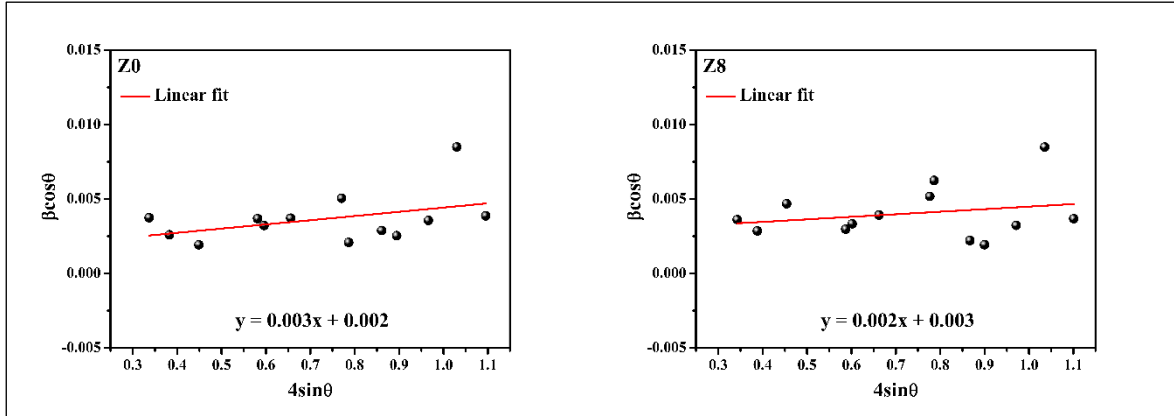
$$\beta \cos \theta = 4\epsilon \sin \theta + \frac{k\lambda}{D} \quad (6.6)$$

Her iki yöntemle hesaplanan veriler Tablo 6.2.'de verilmiştir. Z0, Z8 numunelerinde her iki yöntemle D ve ϵ değerleri hesaplanmış ve sonuçlar farklılık göstermiştir, bununla birlikte her iki yöntemle de kristalin hacminde (D) azalma görülmüş, ϵ değerinde ise çok küçük bir artma olmuştur. Kristalit boyutundaki azalma, birim hücre hacmindeki azalmanın doğrudan bir sonucudur ve mekanik öğütme işleminin bir sonucu olarak çekirdeklenme hızındaki artışa veya oksijen boşluklarının azalmasına ve kafesteki kusurlara bağlanabilir. Z16, Z24, Z32 ve Z48 numunelerinde 2 pik gözlendiği için Williamson-Hall (W-H) yöntemi ile hesaplamaya uygun değildir. Scherrer yöntemi hesaplamalarına göre Z16 numunesinde kristalit hacminin çok düştüğü ve mikrogerilmenin çok arttığı, Z24 numunesinde kristalit hacminin çok arttığı ve sonrasında tekrar azaldığı görülmüştür.

Çizelge 6.2. D-S ve W-H yöntemleriyle hesaplanan kristalit hacimleri ve mikrogerilmeleri

Numune	D (Å)		ϵ	
	D-S	W-H	D-S	W-H
Z0	439	693	0,005	0,002
Z8	400	462	0,006	0,003
Z16	63	-	0,07	-
Z24	742	-	0,11	-
Z32	408	-	0,05	-
Z48	214	-	0,11	-

Şekil 6.2.' de Z0 ve Z8 numuneri W-H yöntemi hesaplamaları için çizilen fit grafikleri verilmiştir.



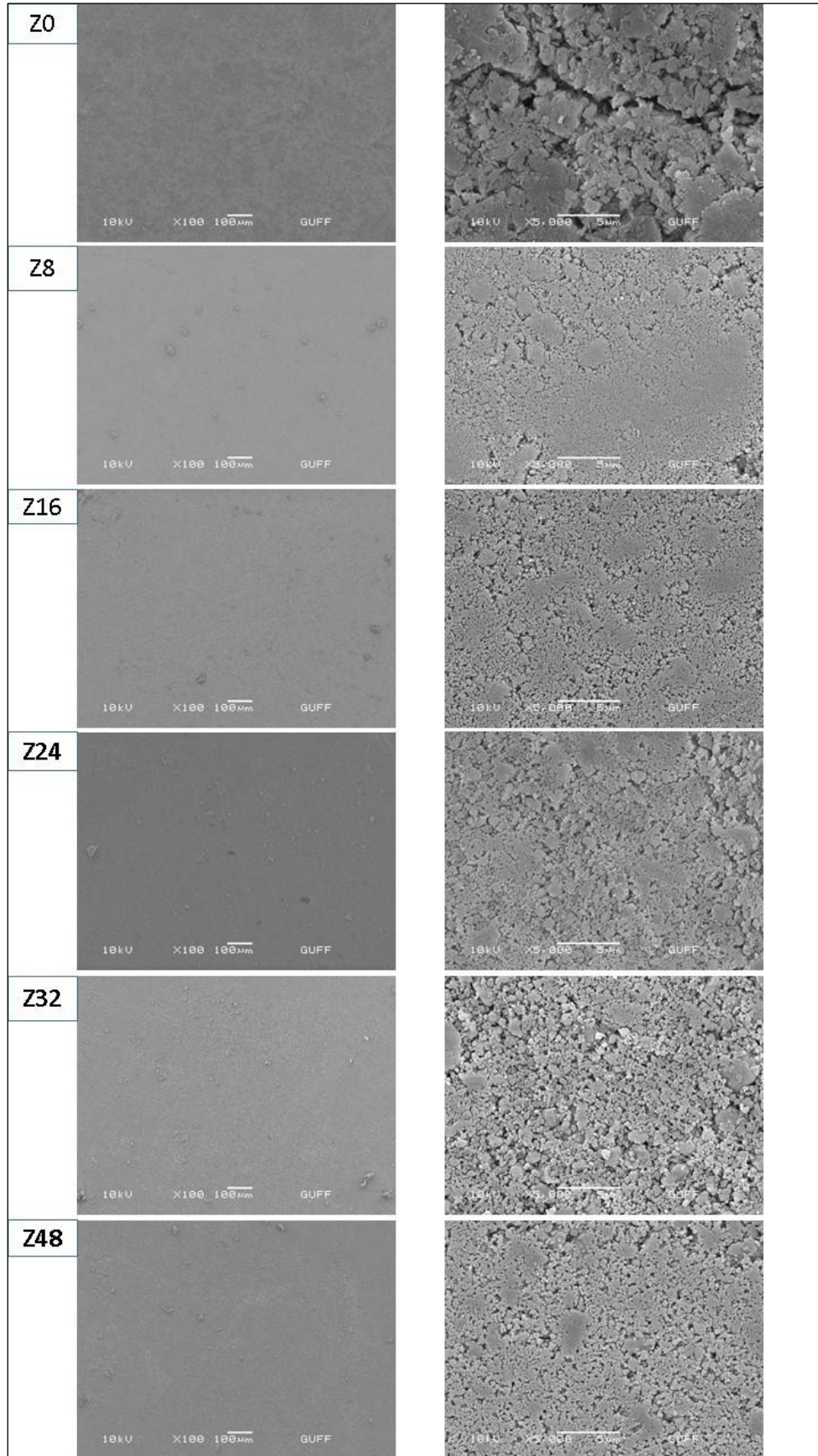
Şekil 6.2. Wiliamson Hall lineer fit grafikleri

6.2. SEM Analiz Sonuçları

Bu tez çalışmasında kullanılan Polaron Sputter Coater SC502 cihazında yüzey önce altınla kaplanmıştır, ardından Jel JSM-6060LV cihazında SEM ölçümü alınmıştır. Numunelerin SEM ölçümleri Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Laboratuvarı'nda yapıldı.

Şekil 4.2. Z0, Z8, Z16, Z24, Z32, Z48 numunelerinin $\times 100$ ve $\times 5000$ büyütme SEM fotoğrafları görüntülenmektedir. Uzaktan bakıldığında numunelerde herhangi bir çatlak oluşumu gözlenmemiştir. Diğer numunelerin aksine Z0 numunesine bakıldığında yüzeyin engebeli olduğu görülmektedir, bununla birlikte mikro gerilmenin etkisiyle açık ve koyu şeritlerin oluşturduğu dalgalı bir görünüme sahiptir. Öğütme arttıkça daha düzgün yüzey gözlemlenmiştir, az da olsa görülen koyu benekler farklı tipte kusurların varlığından kaynaklanabilir.

Daha yakından bakıldığında Z0 numunesinin klinoptilolit kristal yapısını doğrulayan farklı boyutlarda ince ve düz bir yapıya sahip, mısır gevreği benzeri tanecikler gözlemlendi. Ayrıca Z0 numunesinin gözenekli bir yapısı olduğu gözlemlendi. Z0 numunesi yüzeydeki partikül aglomerasyonundan dolayı farklı şekil ve boyutlarda kümenin oluşmasıyla birlikte gözenekli bir yüzey yapısı ortaya çıkardı. Z0 klinoptilolitleri için benzer bir morfoloji daha önce literatürde Turan ve ark. [77] tarafından sunuldu. Öğütmeyle parçacık boyutunun ve yüzey pürüzlülüğünün önemli ölçüde azaldığı, spesifik yüzey alanının arttığı ve yüzeyin neredeyse homojen hale geldiği görüldü. Özetle öğütme işleminin zeolit üzerinde net bir morfoloji değişimine neden olduğu gözlemlendi.

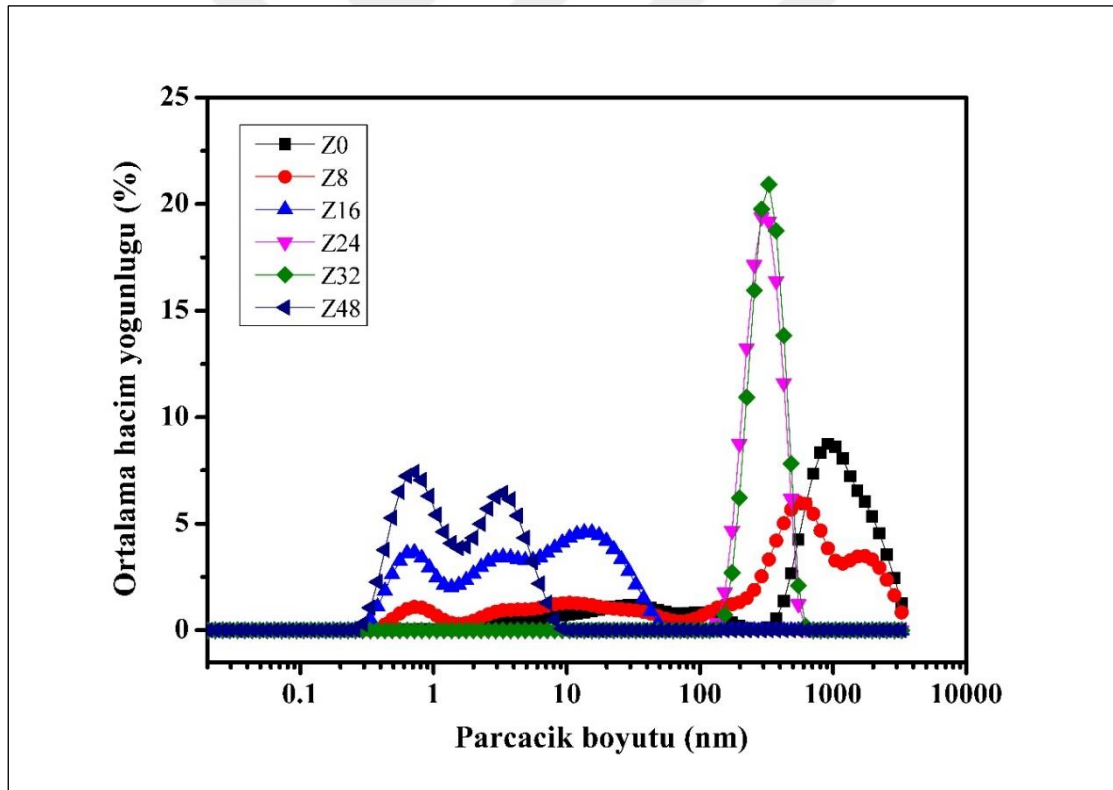


Resim 6.1. Z0, Z8, Z16, Z24, Z32, Z48 numunelerinin SEM görüntüleri

6.3. Parçacık Boyut Analizi

Tez çalışmasında parçacık boyut analizi için, Ankara Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Süperiletken Laboratuvarında bulunan Mastersizer 3000 cihazı kullanılmıştır. Cihazın ölçüm kabına saf su konmuştur. Ölçüm başlamadan önce numune saf su içerisinde, titreşim altında, 30 dk. karıştırılmıştır.

Z0, Z8, Z16, Z24, Z32, Z48 numunelerinin öğütme ile boyutlarındaki değişimi gözlemlemek için parçacık boyut analizi yapılmıştır. Her ölçüm 10 kere tekrarlanmıştır. Z0 numunesinde tane boyutu 1,4 nm'den başlarken 8 saatlik öğütme sonucunda 0,3 nm'den başlamıştır. Z16 numunesinde parçacık boyutu 0,26 nm'den başlamış, Z24 ve Z32 numunelerinde 1,18 nm, Z48 numunesinde 0,26 nm ölçülmüştür.



Şekil 6.3. Z0, Z8, Z16, Z24, Z32, Z48 numunelerinin parçacık boyut analizi

Z0, Z8, Z16 numunelerinde boyut giderek küçülmüş ve Z24, Z32, Z48 numunelerinde boyut önce artmış sonra tekrar azalmıştır, bu duruma numunedeki faz değişiminin neden olduğu düşünülmüştür. XRD ve SEM analizleriyle sonuçlar uyumlu çıkmıştır.

Çizelge 6.3.'de parçacık boyutları, çoğunluk parçacık boyutu ve ortalama parçacık boyutu verilmiştir. Z16 numunesine kadar olan düzenli azalma sonrasında önce artmış sonra azalmıştır. Bu duruma Z16 numunesinden sonraki faz değişiminin neden olduğu düşünülmektedir.

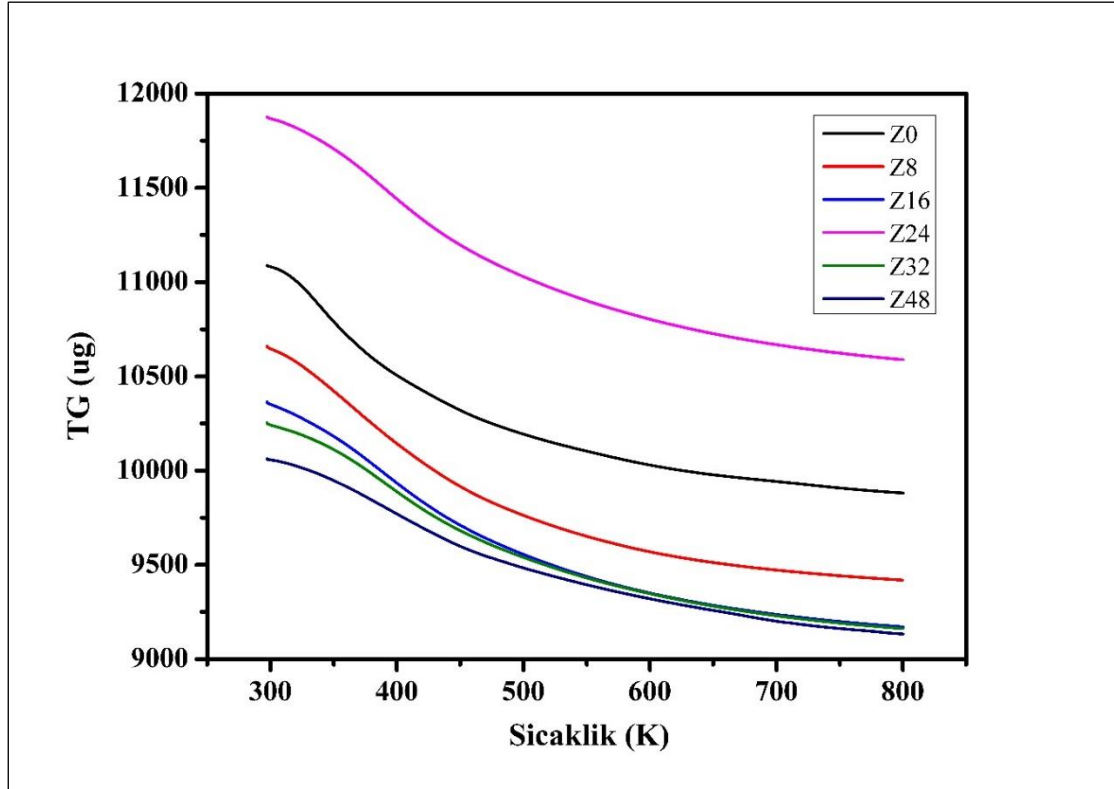
Çizelge 6.3. Z0, Z8, Z16, Z24, Z32 ve Z48 numunelerin parçacık boyut analizi

	Gözlenen en düşük ve en yüksek parçacık boyutu (nm)	Çoğunlukparçacık boyutu (nm)	Ortalama parçacık boyutu (nm)
Z0	1,4-3300	918	1235
Z8	0,3-3300	560	783
Z16	0,26-55	5,88	10,8
Z24	1,18-709	290	370
Z32	1,18-709	330	315
Z48	0,26-10,5	2,03	2,61

6.4. Termal Analiz (TG/DTA)

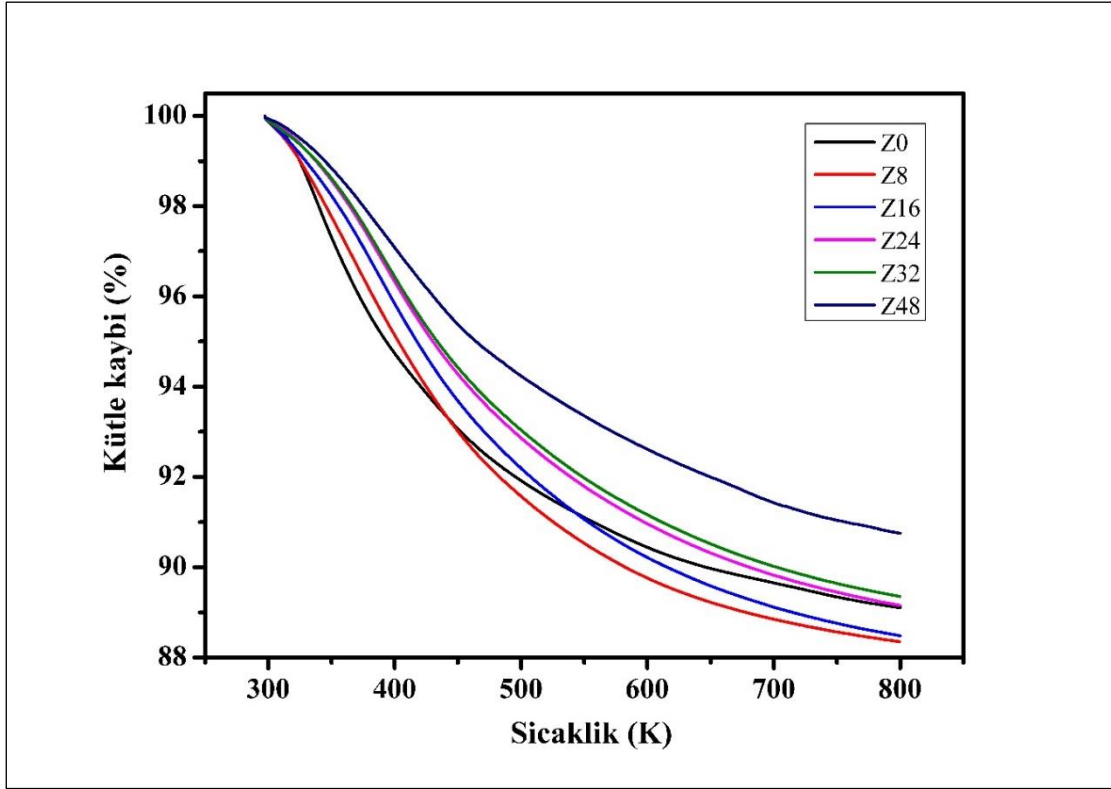
Termal analizler için Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümü laboratuvarında bulunan TG/DTA SII 7300 model cihaz kullanılmıştır. Tüm numunelerin TGA kütle kaybı ölçümleri Şekil 6.4.'te verilmiştir. Bütün numunelerde düşük sıcaklıklarda keskin bir şekilde düşüş gözlenmiş ardından yüksek sıcaklıklarda neredeyse termal olarak kararlı bir durum gözlenmiştir. Kütledeki bu azalma klinoptilolit gözenekli yapısında bulunan kanallardaki su dehidrasyonundan kaynaklanabilir.

300-500 K sıcaklık aralığında su kaybı daha hızlı gerçekleşmiş, 500-800 K aralığında ise daha yavaş olmuştur. 300- 500 K aralığındaki kütle kaybı serbest ve fiziksel olarak adsorbe edilmiş su içeriğinin dehidrasyonuna bağlanabilirken, 500 K üzerindeki kütle kayıpları yapıdaki değişebilir katyonlarla oluşan hidrasyon komplekslerinden su kaybına bağlanabilir [77]. 700 K üzerindeki ihmal edilebilir olan kütle kaybı ise yıkım yoluyla ilerleyen dehidroksilasyondan kaynaklandığı düşünülebilir.



Şekil 6.4. Z0, Z8, Z16, Z24, Z32, Z48 numunelerinin TG grafikleri

Şekil 6.5.'te Z0, Z8, Z16, Z24, Z32, Z48 numunelerinin yüzdelik kütle kayıpları karşılaştırılmıştır. Numuneler arasında önemli fark olmadığı görülmüş, numuneler her sıcaklıkta yaklaşık aynı kaybı göstermiştir. Kütle kayıpları sırasıyla %10,9, %11,65, %11,52, %10,84, %10,64 ve %9,27'dir. Tipik olarak kütle kaybındaki fark zeolit yapısındaki değişebilir katyon boyutuna atfedilir [78]. Fakat burada bu durum söz konusu değildir çünkü bütün numuneler aynı klinoptilolit doğasına sahiptir. Aradaki küçük fark, dış yüzey alanı ve gözeneklilik dahil olmak üzere morfolojinin numune termal stabilitesi üzerindeki potansiyel etkisini gösterebilir.



Şekil 6.5. Z0, Z8, Z16, Z24, Z32, Z48 numunelerinin kütle kaybı oranları

Bütün numunelerde kütle kaybı oranı başlangıçta artmıştır ve yaklaşık 400 K’de maksimum olmuştur, daha sonraki sıcaklıklarda daha fazla artışla kademeli olarak azalmıştır. Böylece ağırlık kaybı her iki numunede de 300-400 K aralığında en belirgin olmuştur. Ayrıca sıcaklıkla birlikte toplam kütle kaybı hızının davranışı su kaybı hızına paraleldir; bu her iki numunede de gözlenen kütle kaybının esas olarak su kaybından kaynaklandığını doğrular.

Toplam kütle kaybı (Δm_{tot}), birim sıcaklıktaki kütle kaybı ($\Delta m_{tot}/\Delta T$), birim zamandaki kütle kaybı ($\Delta m_{tot}/\Delta t$), birim sıcaklıktaki su molekülü kütle kaybının oranı ($\Delta m_{H_2O}/\Delta T$) ve 10 K/dk ısıtma hızına sahip Z0 ve Z8 numunelerinin birim zamanın su molekülü başına kütle kaybı oranı ($\Delta m_{H_2O}/\Delta t$) Çizelge 6.2.’de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Z0 ve Z8 numunelerinin farklı sıcaklıklarda kütle kaybı parametreleri

T (K)	Z0					Z8				
	Δm_{tot} ($\times 10^{-6}$ g)	$\Delta m_{tot}/\Delta T$ ($\times 10^{-6}$ g/K)	$\Delta m_{tot}/\Delta t$ ($\times 10^{-6}$ g/s)	$\Delta m_{H_2O}/\Delta T$ ($\times 10^{-6}$ g/K)	$\Delta m_{H_2O}/\Delta t$ ($\times 10^{-6}$ g/s)	Δm_{tot} ($\times 10^{-6}$ g)	$\Delta m_{tot}/\Delta T$ ($\times 10^{-6}$ g/K)	$\Delta m_{tot}/\Delta t$ ($\times 10^{-6}$ g/s)	$\Delta m_{H_2O}/\Delta T$ ($\times 10^{-6}$ g/K)	$\Delta m_{H_2O}/\Delta t$ ($\times 10^{-6}$ g/s)
300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
325	112	4.05	25.02	0.49	3.05	104	4.02	23.40	0.49	2.85
350	298	5.65	41.35	0.69	5.04	236	4.64	32.88	0.57	4.01
375	460	5.92	47.22	0.72	5.75	380	5.01	39.08	0.61	4.76
400	584	5.68	47.86	0.69	5.83	518	5.13	42.49	0.63	5.18
425	681	5.33	46.72	0.65	5.69	639	5.08	43.86	0.62	5.34
450	769	5.03	45.35	0.61	5.52	744	4.93	43.96	0.60	5.34
475	840	4.72	43.54	0.58	5.30	829	4.71	43.05	0.57	5.24
500	896	4.42	41.47	0.54	5.05	898	4.47	41.60	0.54	5.07
525	944	4.15	39.45	0.51	4.81	957	4.24	40.05	0.52	4.88
550	987	3.90	37.55	0.48	4.57	1009	4.02	38.46	0.49	4.68
575	1025	3.69	35.84	0.45	4.37	1053	3.82	36.86	0.47	4.49
600	1060	3.50	34.25	0.43	4.17	1091	3.63	35.30	0.44	4.30
625	1089	3.32	32.68	0.40	3.98	1123	3.45	33.73	0.42	4.11
650	1112	3.15	31.14	0.38	3.79	1148	3.27	32.21	0.40	3.92
675	1130	2.99	29.66	0.36	3.61	1170	3.11	30.74	0.38	3.74
700	1148	2.85	28.32	0.35	3.45	1189	2.97	29.37	0.36	3.58
725	1165	2.72	27.11	0.33	3.30	1205	2.83	28.07	0.34	3.42
750	1182	2.61	26.03	0.32	3.17	1219	2.70	26.87	0.33	3.27
775	1197	2.51	24.99	0.31	3.04	1231	2.59	25.73	0.32	3.13
800	1209	2.40	23.99	0.31	2.92	1242	2.48	24.67	0.30	3.01

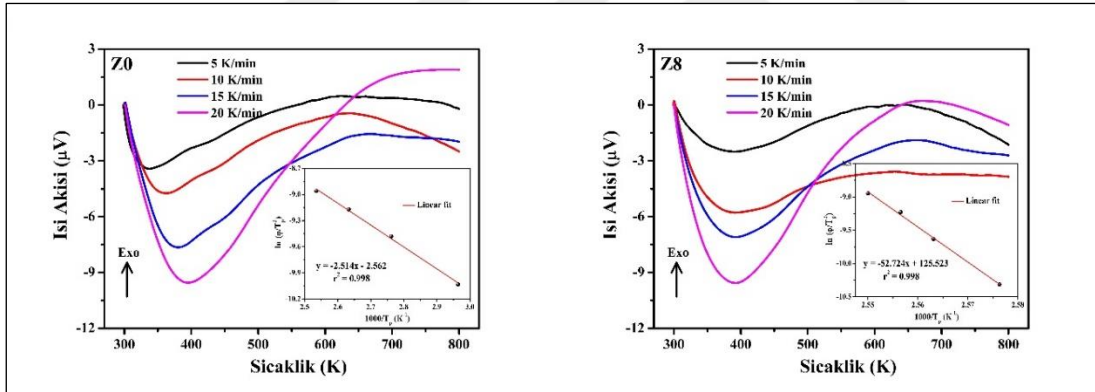
Z0 ve Z8 numunelerinin DTA'sı dört farklı termal ısıtma hızında (5 K/dk, 10 K/dk, 15 K/dk, 20 K/dk) gerçekleştirildi ve sonuçlar Şekil 6.6.'da sunuldu. Her iki numunede de faz geçişi gözlenmedi. Bütün ısıtma hızlarında iki numune de endotermik tepe gözlemlendi. İncelenen sıcaklık aralığında doğal klinoptilolit zeolitler için benzer DTA davranışları literatürde verilmiştir [78, 79].

Gözlemlenen endotermikler, numunelerin yapılarında olası dehidrasyon reaksiyonları (fiziksel adsorbe edilmiş su ve ek çerçeve katyonlarıyla bağlantılı su kaybı) nedeniyle fiziksel değişikliklere katkıda bulunabilir. Yine de Z0 numunesi daha büyük entalpi değişiklikleriyle birlikte daha büyük hacimli malzemede meydana gelen daha hızlı dönüşümleri veya dönüşümleri temsil edebilen daha geniş ve daha sıkı tepe noktaları gösterdi. Her iki numunenin partikül boyutundaki fark, temel davranışları etkileyen başka bir faktör olabilir.

Bunun yanı sıra ısıtma hızının artmasıyla her iki numunenin de pikleri daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Kissinger eşitliği [80],

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{sabit} \quad (6.7)$$

φ ısıtma hızı, T_p pik sıcaklığı, $R = 8.314 \text{ J/(K.mol)}$ ideal gaz sabiti E_a aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon enerjisi Z0 için 20,90 KJ/mol olarak tahmin edilmiştir. 350-400 K sıcaklık aralığında Z8 numunesi için yaklaşık 438,35 KJ/mol ve bu da aktivasyon enerjisinde yaklaşık 20 katlık bir artışa eş değerdir. Ayrıca aktivasyon enerjileri Takhor modeline göre 26,95 KJ/mol (Z0) ve 444,83 KJ/mol (Z8) ve Augis-Bennet modeline göre 10,09 KJ/mol (Z0), 423,27 KJ/mol (Z8) olarak tahmin edilmiştir. Her üç modelde karşılaştırılabilir sonuçlar vermiştir ve 8 saatlik öğütme işleminden sonra aktivasyon enerjisinde yaklaşık 20 kat ortalama artışı doğrulamıştır.

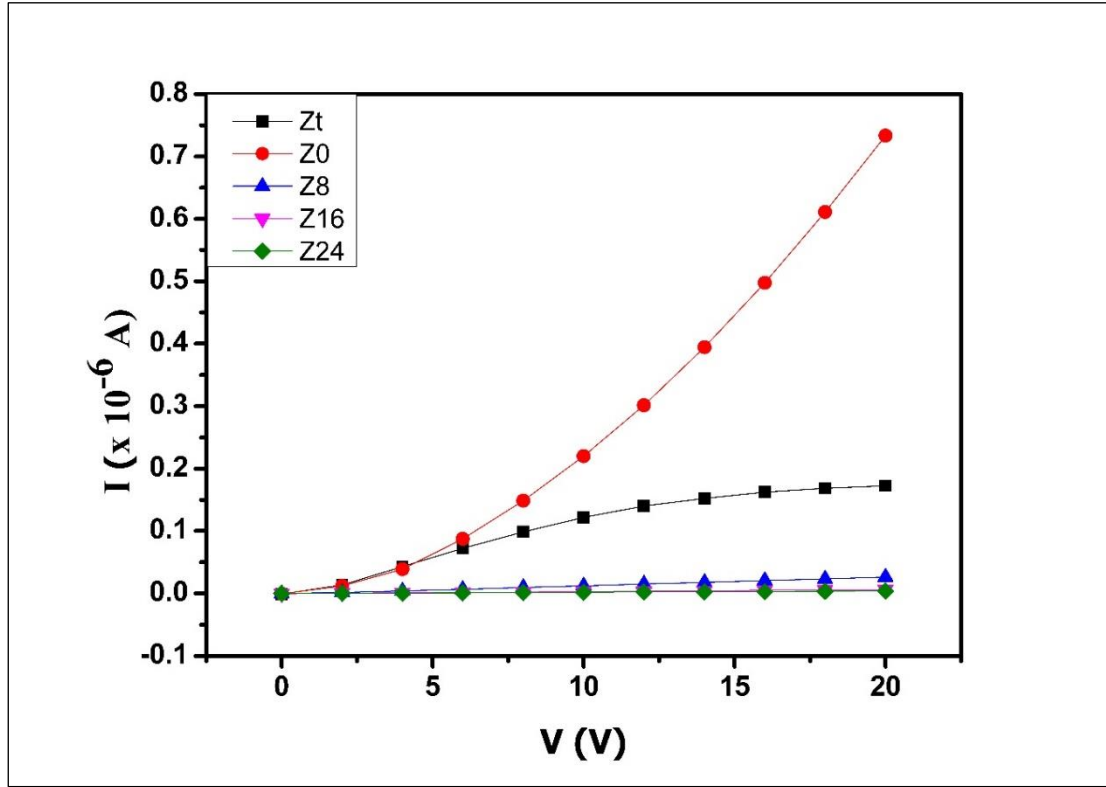


Şekil 6.6. Z0 ve Z8 numunelerinin DTA grafikleri

6.5. DC Analizleri

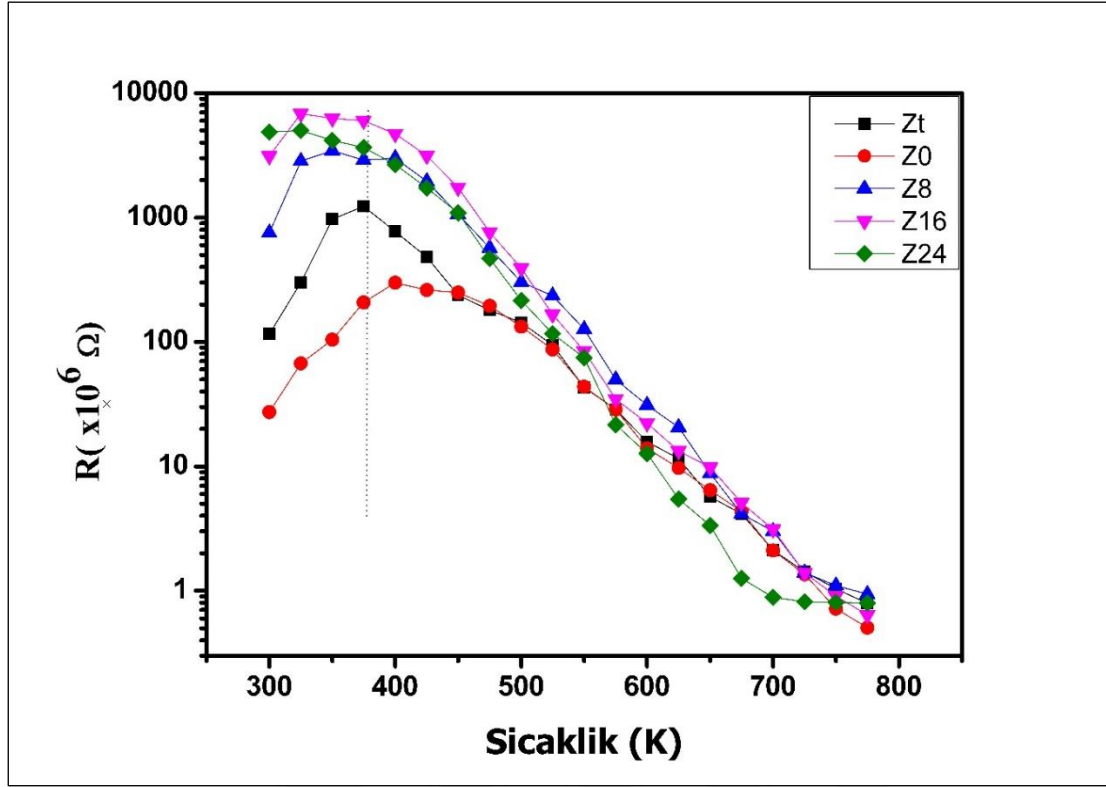
Şekil 6.7.'de verilen I-V grafiğinde Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numunelerinin oda sıcaklığında dirençleri sırasıyla 116 MΩ, 27 MΩ, 754 MΩ, 3120 MΩ, 4861 MΩ olarak ölçülmüştür. Numunelerin öğütme sırasında ısınması ve bu ısınma sonucunda içerisindeki suyun buharlaşması, dirençteki artışa neden olarak gösterilebilir. Termal analizdeki kütle kaybı da bu durumu desteklemektedir. Suyun varlığı, zeolit gözenek ve kanallarındaki katyon hareketini kolaylaştırabilir, bu nedenle suyun yapıdan uzaklaşması iyonik iletkenlikte bir azalmaya neden olabilir ve bu durum direncin artmasına yol açar.

Bu çalışmada, Türkiye’de Manisa yöresi klinoptilolitinin oda sıcaklığında 10^6 - $10^9 \Omega$ aralığında direnç göstermesi, bu klinoptilolitlerin elektronik cihazların entegre devrelerinde yalıtkan (SI) altlık malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 6.7. Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numunelerinin I-V grafikleri

Şekil 6.8.’de sıcaklığa bağlı olarak direnç değişimi gösterilmektedir. Bütün numuneler benzer davranış göstermektedir. Grafik 300-400 K ve 400-800 K olarak iki bölgeye ayrılıp incelenmiştir.

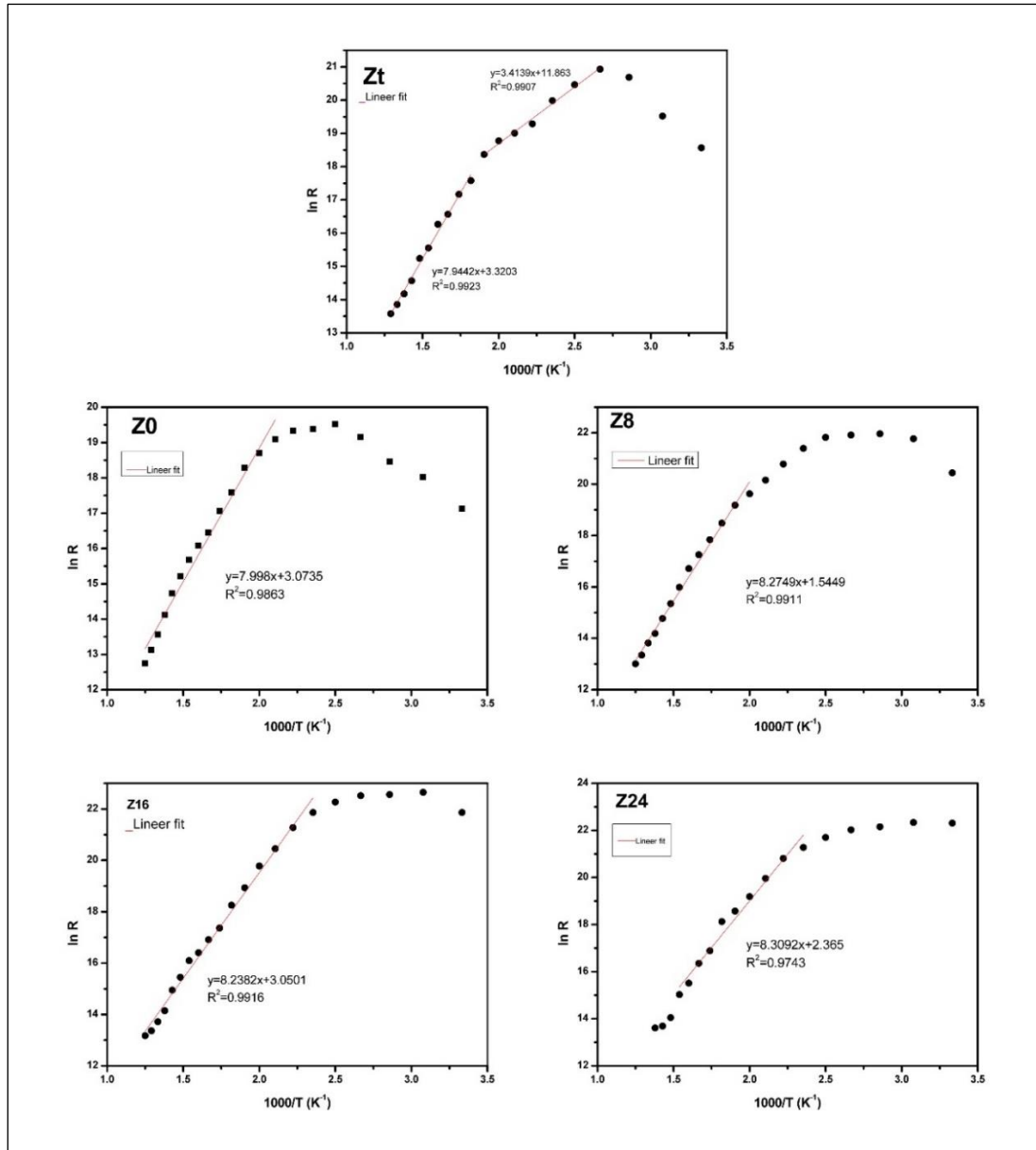


Şekil 6.8. Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numunelerinin R-T grafikleri

1. Bölgede (300-400 K) sıcaklık arttıkça numunelerin direnci artmıştır ancak Z0 numunesinin artışı daha belirgin olup öğütme arttıkça eğim azalmış, Z24 numunesinde neredeyse düz duruma gelmiştir. Numunelerde bu bölgede görülen metalik davranış öğütme sırasında oluşan su moleküllerinin dehidrasyonuna bağlanabilir. Ayrıca bu bölgedeki direnç farkı Z0 ve Z8 numunelerinin DTA analizinde görülen aktivasyon enerjisindeki 20 katlık artışla uyumludur. Düşük sıcaklıklardaki düşük iletkenlik katyonların bir boşluktan veya potansiyel kuyusundan diğerine geçmede zorluk yaşaması ve kusurlar tarafından kolayca yakalanmasından kaynaklanabilir.

2. Bölgede (400-800 K) numuneler tipik yarı iletken davranış göstermiş, dirençleri sıcaklıkla azalmıştır. 400 K üzerindeki sıcaklıklarda neredeyse susuz kalan numune içerisindeki katyonların hareketi sınırlandırıldığı için iyonik iletim azalmış olabilir. Termal etki altında iyonların yerleşik merkezleri değişir ve serbest durum yoğunlukları artar. Ayrıca yük taşıyıcı kafes difüzyon potansiyel bariyerini aşmak için yeterli termal enerjiye sahip olamamalarından ve sıcaklığa bağlı yeni taşıyıcıların üretilmesinden kaynaklanabilir. Yüksek sıcaklıklarda daha derin ve daha dar kanallarda bulunan katyonlar, iletme katkıda

bulunabilir ve taşıyıcı yoğunluğu artar. Z0 numunesine kıyasla diğer numunelerin direncinin yüksek olmasına öğütme işlemindeki su dehidrasyonu olabileceği düşünüldü. Yalnız tek sebep bu olsaydı 2.bölgeye geçmeden eğrilerin birleşmesi beklenirdi ama birleşmedi. Bu farkın diğer nedeni olarak parçacık boyut analizinde görülen, parçacık boyutundaki değişimle açıklanabilir. Parçacık boyutu Z0, Z8, Z16 da giderek azalmıştır. Parçacık boyutundaki azalamayla parçacık sınırları ve potansiyel kuyularda artış olabilir.



Şekil 6.9. Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numunelerinin $1000/T$ Arrhenius grafikleri

Şekil 6.9.'da R-T grafiği kullanılarak $\ln R$ 'ye karşı $1000/T$ Arrhenius grafikleri 500-800 K aralığında yapıldı. Aktivasyon enerjileri [81],

$$\ln R = -\frac{E_a}{k_B T} + \text{sabit} \quad (6.8)$$

formülüyle hesaplanmıştır. Burada T mutlak sıcaklık, E_a aktivasyon enerjisi, k_B ise Boltzman sabitidir. Zt için 0,47 ve 0,30 eV ve Z8, Z16, Z24 numunelerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla 0,68, 0,8, 0,71, 0,73 eV olarak hesaplanmıştır. Zt numunesindeki geçiş, numunedeki sıcaklığa bağlı iletim mekanizmalarındaki olası bir değişiklikten kaynaklanabilir.

Zt numunesi hariç diğer numunelerin aktivasyon enerjileri 500-800 K aralığında 0,6-1,0 eV aralığındadır ve bu durum numunelerin analiz sıcaklığında elektriksel iletim mekanizmalarının iyonik temelli olabileceğini gösterir.

6.6. AC Analiz

Bu bölümde öğütme ve sıcaklığın etkisine ek olarak frekansın elektriksel ve dielektrik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Dielektrik analizi, zeolit numunelerin alternatif bir dış elektrik alana maruz kaldıklarında enerji depolama veya kaybetme yeteneklerini incelemek için yapılmıştır. Enerji depolama yeteneği (ϵ' , ile gösterilir) ve enerji kaybetme eğilimi (kayıp faktörü, $\tan \delta$ ile gösterilir) aşağıdaki formülle gösterilir [77],

$$\epsilon = \epsilon' + j\epsilon' \tan \delta = \frac{1}{C_0} \left(C + j \frac{G}{\omega} \right) \quad (6.9)$$

$j = \sqrt{-1}$, $C_0 = \epsilon_0 A/d$ kesit alanı A ve kalınlığı d, ϵ_0 boşluğun geçirgenliği, ω giriş elektrik alanının radyal frekansıdır, C ve G deneysel ölçülen kapasitans ve iletkenliktir.

Şekil 6.10.'da farklı sıcaklıklar için frekansa karşı dielektrik sabiti grafikleri görülmektedir. Bütün numunelerin dielektrik sabitleri frekans açısından benzer davranış gösterdi. Düşük frekans bölgesinde ($\sim 10^3$ Hz) dielektrik sabiti yüksekken, yüksek frekans bölgesinde ($\sim 10^5$ Hz) dielektrik sabiti plato davranışı gözlenmiştir. Düşük frekansta, dielektrik sabiti maksimum olması; gözenekler arası boşluklardaki yüklerin hareketi (ara yüzey polarizasyonu) veya adsorbe edilmiş su moleküllerinin rotasyonel polarizasyonu ile ilgili olabilir. Frekans arttıkça numunelerin dielektrik sabitlerinin, elektrik dipollerinin dışarıdan

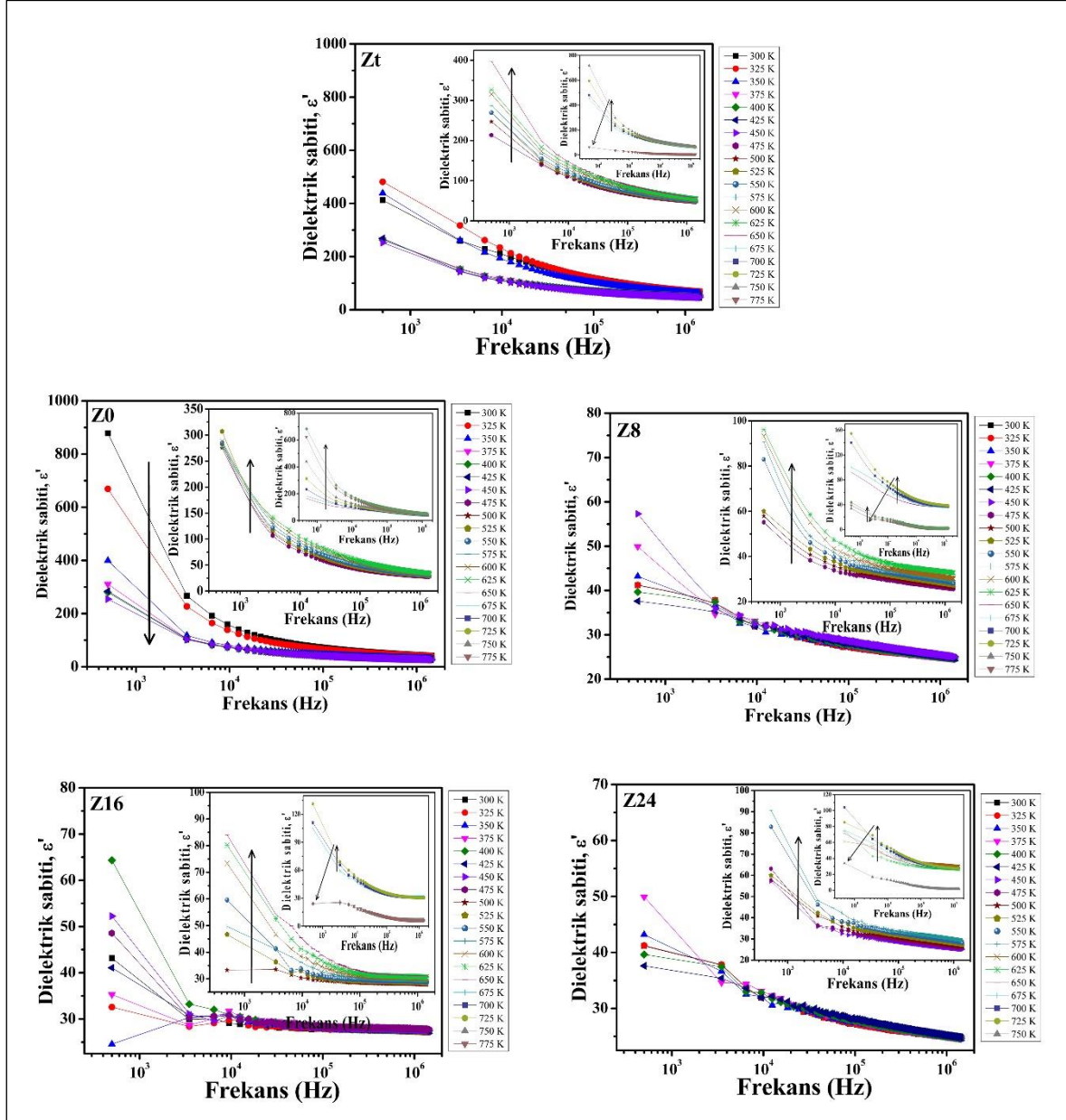
uygulanan yüksek frekanslı elektrik alan sinyalinin takip edememesi nedeniyle azaldığı bunun da elektrik alan yönünde iyon birikimlerinde bir azalmaya ve dolayısıyla iyonik polarizasyonda bir azalmaya neden olduğu düşünülmüştür [82].

Grafiklerde sıcaklık düşük, orta ve yüksek olmak üzere üç bölgeye ayrılmış ve iç içe konularak gösterilmiştir. Sıcaklık olarak grafikler analiz edildiğinde, düşük sıcaklık bölgesinde ($\sim 300-450$ K) Zt ve Z0 numunesinde sıcaklık arttıkça dielektrik sabiti frekanstan bağımsız azalmıştır. Orta sıcaklık bölgesinde ($\sim 475-650$ K) Zt numunesinde sıcaklık arttıkça dielektrik sabiti azalırken diğer bütün numunelerde dielektrik sabiti artmıştır. Yüksek sıcaklık bölgesinde ise ($\sim 675-800$ K) bütün numunelerde neredeyse dielektrik sabiti artmıştır. Düşük frekans bölgesinde (10 kHz) Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numuneleri için maksimum dielektrik sabitlerinin sırasıyla 719, 877, 154, 130, 103 olduğu görülmüştür. Yüksek frekans bölgesinde (1,5 MHz) Zt, Z0, Z16, Z24, Z32, Z48 numunelerinin gösterdikleri dielektrik sabitleri sırasıyla 68, 30, 30, 30, 30 olarak ölçülmüştür.

Z0, Z8 ve Z16 numunelerinde görülen dielektrik sabitindeki azalma parçacık boyut analiziyle uyumluluk göstermiştir. Parçacık boyutu azaldıkça yani numune öğütüldükçe dielektrik sabiti de azalmıştır. Z24 numunesi sıcaklık ve frekanstan bağımsız en düşük dielektrik sabiti göstermiştir. Genel olarak zeolitlerin geçirgenliği, zeolitlerin spesifik yapısı, değişebilir katyonların sayısı, silanollerin (Si-O-H) ve hidrasyon seviyesi gibi çeşitli özelliklerle ilişkilendirilebilir. Z24 numunesinde görülen daha küçük dielektrik sabiti, numunenin kapasitansındaki azalma ile doğrudan ilişkili olabilir. Numunenin geçiş fazı olmasından kaynaklanabilir.

Ayrıca Zhou ve arkadaşlarının [83] deneysel olarak doğruladıkları gibi zeolit gözeneklerinde bulunan su, kayton hareketliliğini değiştirmede çok etkilidir ve bu nedenle sadece iletkenliği değil aynı zamanda dielektrik davranışını da etkiler. Bunun nedeni genellikle su molekülleri tarafından kontrol edilen farklı yapısal bölgeler arasındaki kaytonik hareketle olduğu kadar zeolit içindeki katyonların konumlarına da bağlı olmasıdır. Ek olarak, değişebilir katyonlar dielektrik sabitini etkilemiş olabilir, çünkü zeolitlerdeki değişebilir katyonlar matris iyonlarından daha zayıf hareketlidir ve dolayısıyla daha etkilidir. Ayrıca öğütme sırasında zeolit çerçevesindeki silikon atomlarının elektronlarının zeolit gözeneklerindeki

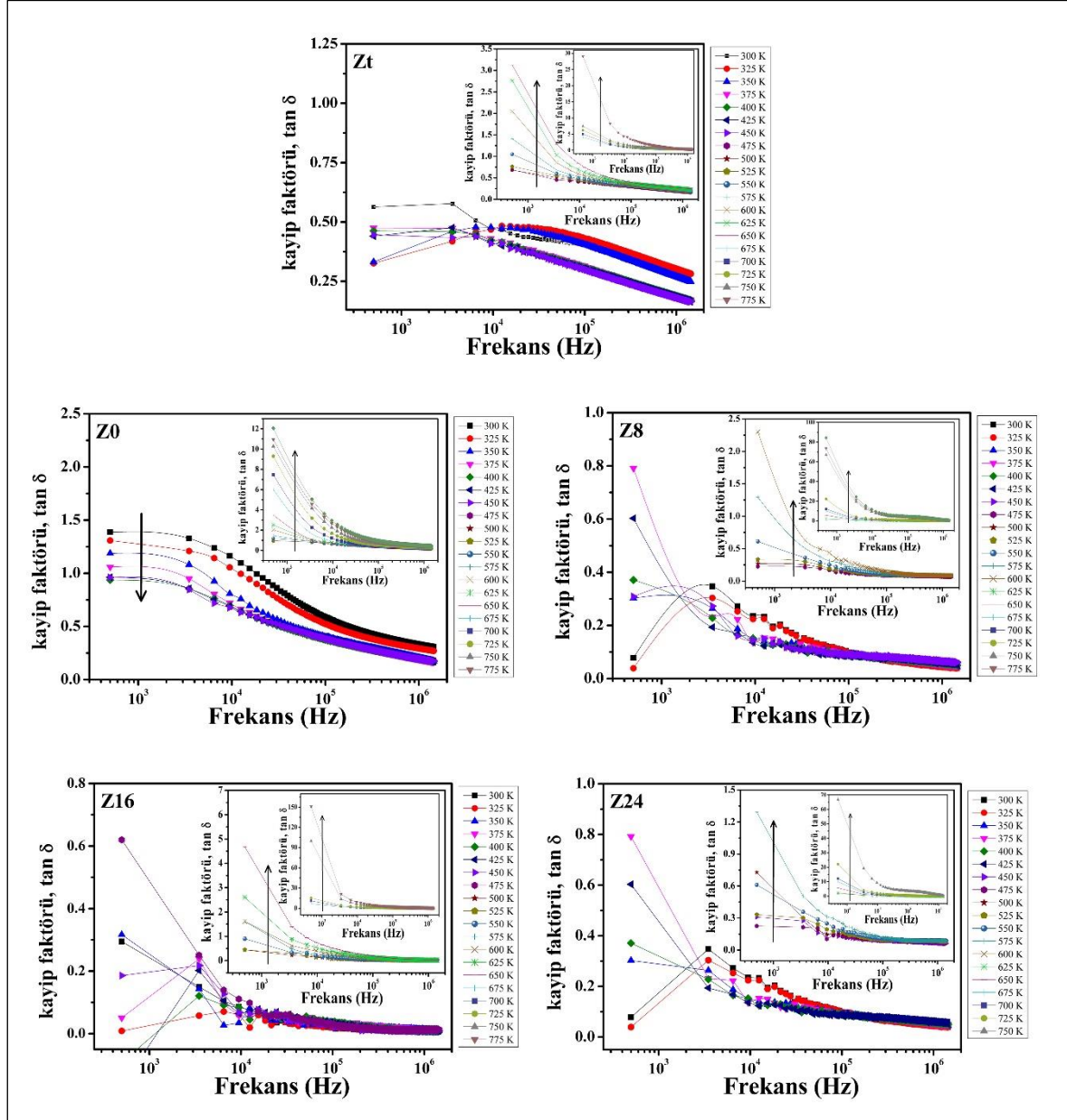
rekombinasyonu, numunenin dielektrik tepkisinde gözlenen azalmaya katkıda bulunabilir [84].



Şekil 6.10. Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numunelerinin farklı sıcaklıklarda frekansa karşı ϵ' grafikleri

Şekil 6.11.'de Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numunelerinin farklı sıcaklıklarda frekansta karşı kayıp faktörleri verilmiştir. Dielektrik sabitine çok benzer davranış dielektrik kayıplarda da gözlenmiştir. Bu tür kayıplar kaytonların zeolit yapısı boyunca difüzyonunun sonucu ve zeolitlerin gevşeme özellikleri olarak iletkenlik olgusuna atfedilebilir. Ayrıca yüksek frekans

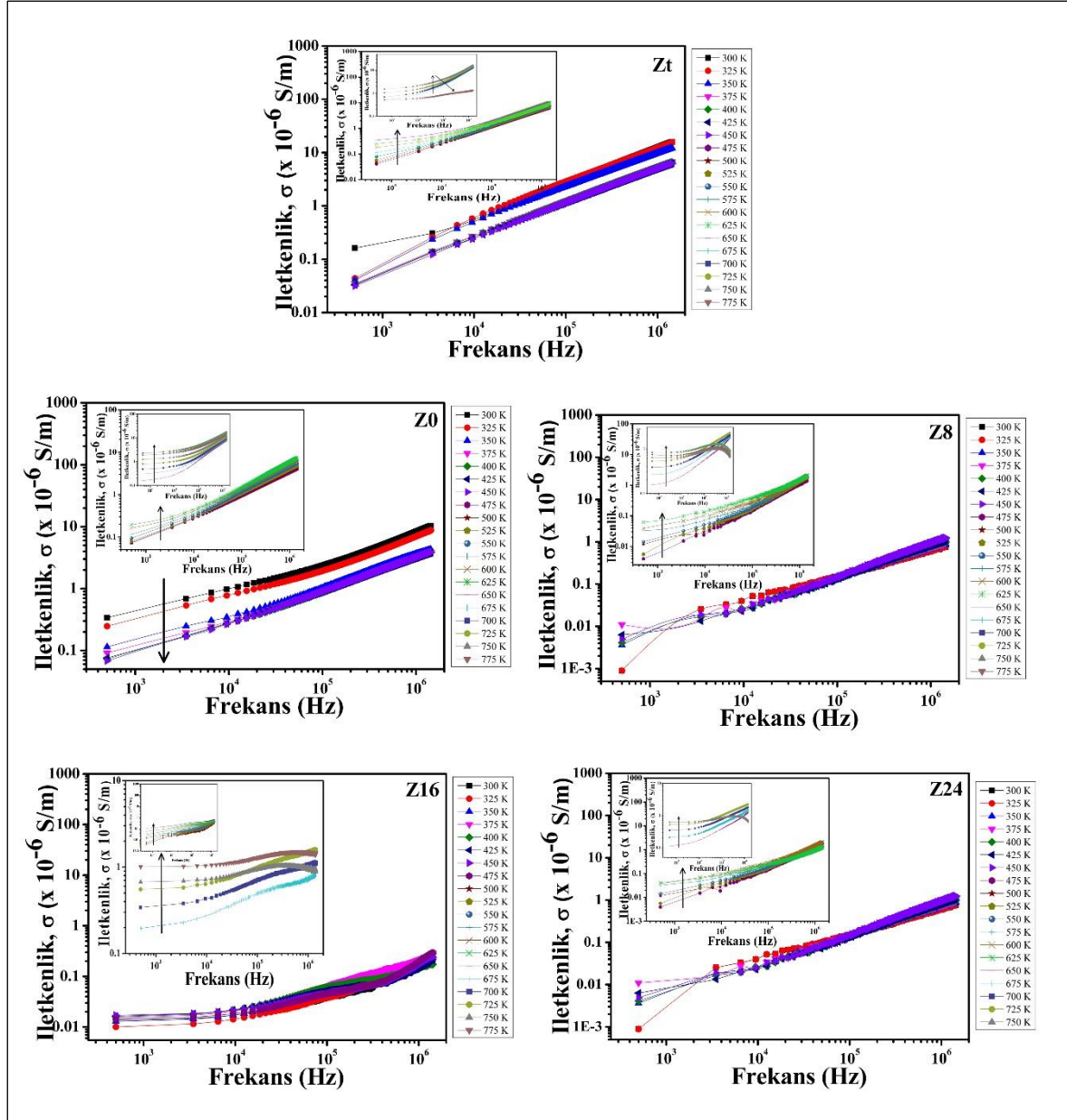
bölgesinde polarizasyon olmadığı için bütün numunelerde dielektrik kayıp çok azdır veya hiç yoktur.



Şekil 6.11. Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numunelerinin $\tan \delta$ grafikleri

Numunelerin elektriksel iletkenlikleri $\sigma = G(\frac{\epsilon_0}{C_0})$ [77] kullanılarak bulunmuştur. DC analizinde sıcaklığa karşı direncin davranışı ile tutarlı olarak, sıcaklık 300- 400 K bölgesinde arttıkça iletkenlikleri çok az arttı ve 400 K sonrasında bütün numunelerde artış gözlemlendi. İletkenliğin frekansla artması (yüksek sıcaklık hariç) zeolit yapısı içindeki iyonların daha fazla hareketliliği ile ilişkilendirilebilir ve yüksek sıcaklıklarla frekansın bastırılmış etkisi,

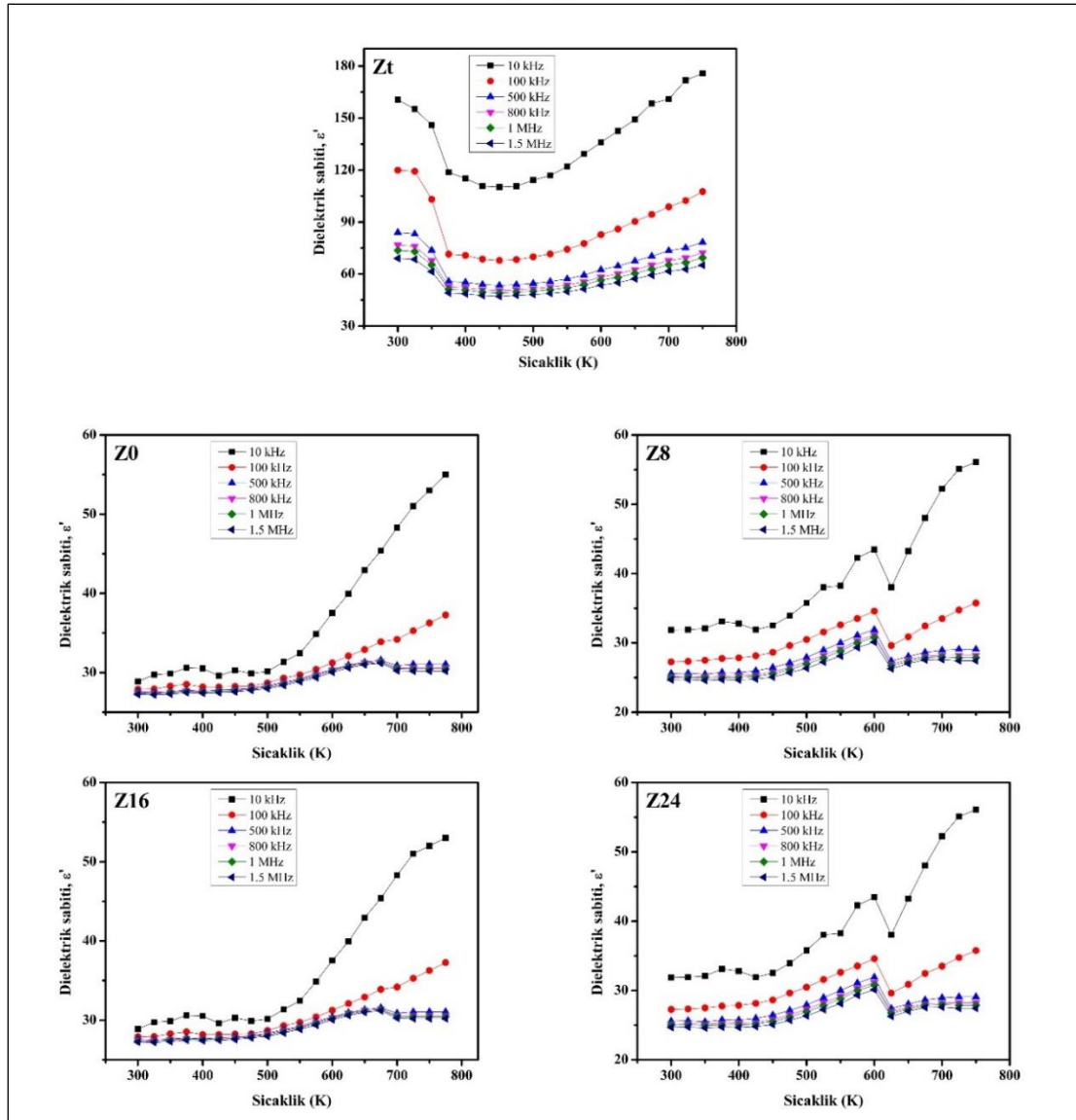
sıcaklığın frekans üzerindeki baskın etkisiyle ilişkilendirilebilir. Düşük frekans bölgesindeki bazı eğrilerin hafif uyumsuzluğunun olası polarizasyon etkilerinden kaynaklandığı öne sürülebilir. Şekil 6.12.'de görüldüğü gibi genel olarak tüm numunelerde sıcaklık arttıkça iletkenliğin artması iyonik iletimle ilişkilendirilebilir çünkü Rehakova ve arkadaşlarına göre doğal zeolitlerde elektronik iletim, iyonik iletime kıyasla ihmal edilebilir [85].



Şekil 6.12. Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numunelerinin iletkenlik grafikleri

Şekil 6.13.'de farklı frekanslarda sıcaklığa karşı dielektrik sabitleri verilmiştir. Zt numunesinde sıcaklık arttıkça dielektrik sabiti önce azalmış 380 K'den sonra artmıştır. Diğer

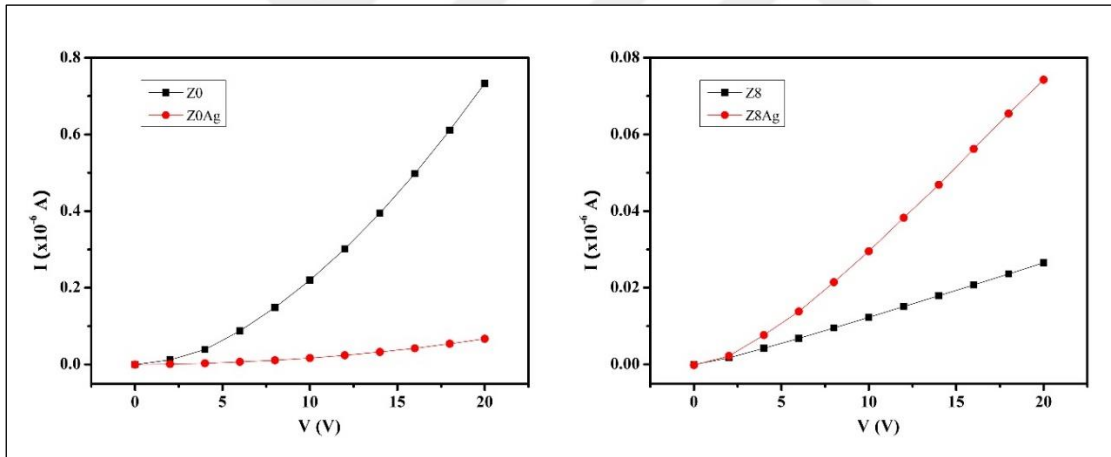
bütün numunelerde sıcaklık arttıkça, 600 K'e kadar dielektrik sabiti neredeyse değişmeden sabit kalırken 600 K'den sonra önce düşük frekanslarda hızlı yüksek frekanslarda ise daha yavaş bir artış görülmüştür. Özellikle yüksek frekanslar dikkate alındığında ölçüm yapılan sıcaklık aralığında dielektrik sabitinin neredeyse sabit kaldığı sadece 600 K civarında oldukça küçük değişim göstermiştir. Buradan yola çıkılarak elde edilen numunelerin geniş sıcaklık aralığında sabit dielektrik kat sayısına ihtiyaç duyulan elektronik uygulamaları için bir avantaj olabileceği öngörülmüştür. Zt numunesi diğer numunelerden farklı olarak tüm frekanslarda ve 400 K sıcaklığa kadar önce azalmış ardından artan sıcaklık ile tekrar artmıştır.



Şekil 6.13. Zt, Z0, Z8, Z16, Z24 numunelerinin farklı frekanslarda sıcaklığa karşı ϵ' grafikleri

6.7. Gümüş Nanopartikül Katkılı Zeolit

Gümüş nanopartikül ile katkılamanın numunelerin direnç ve dielektrik özellikleri üzerindeki etkisini inceleyebilmek için Z0 ve Z8 numuneleri gümüş nanopartikül ile katkılanmıştır. Kıyaslamak amacı ile şekilde Z0-Z0Ag ve Z8-Z8Ag numunelerinin oda sıcaklığında I-V grafikleri verilmiştir. Z0 ve Z0Ag numuneleri kıyaslandığında; Z0 numunesinin direnci oda sıcaklığında $27 \times 10^6 \Omega$ iken Z0Ag numunesinin direnci $300 \times 10^6 \Omega$ olduğu görülmüş, yaklaşık 10 kat artmıştır. Z8 ve Z8Ag numuneleri kıyaslandığında; Z8 numunesinde $754 \times 10^6 \Omega$ olarak ölçülen direnç Z8Ag numunesinde $269 \times 10^6 \Omega$ olarak ölçülmüş yaklaşık 3 kat azalmıştır. Gümüş katkılı numunelerin (Z0Ag, Z8Ag) oda sıcaklığında dirençleri yaklaşık olarak aynı olduğu görülmüştür.



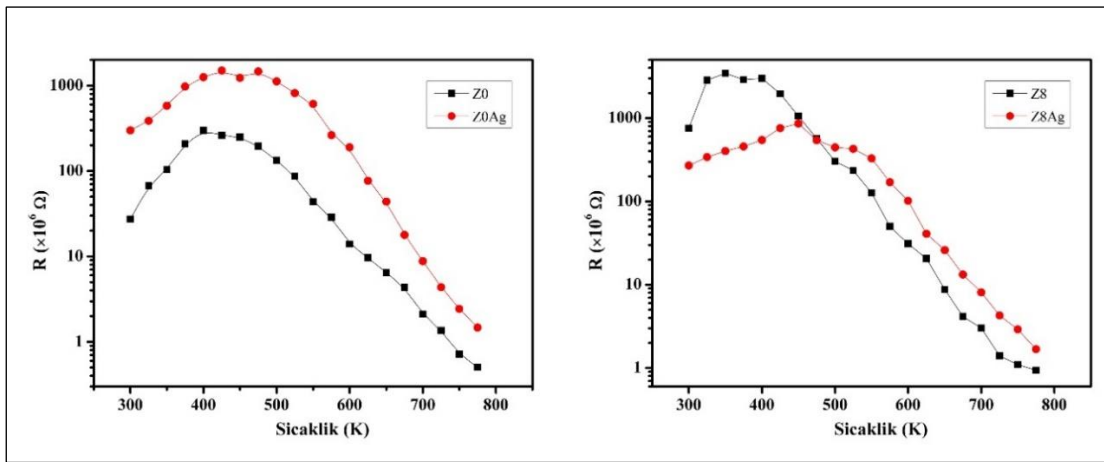
Şekil 6.14. Z0-Z0Ag ve Z8-Z8Ag numunelerinin I-V grafikleri

Şekilde Z0-Z0Ag ve Z8-Z8Ag numunelerinin sıcaklığa bağlı direnç değişim grafikleri verilmiştir. Z0 ve Z0Ag numuneleri kıyaslandığında iki numunede de dirençlerin sırasıyla 400 K ve 450 K'ye kadar arttığı sonrasında azaldığı görülmüştür. Z0Ag numunesinde direnç her sıcaklıkta Z0 numunesinden daha yüksektir. Bu noktada gümüşün yapıya girdiğinde direncinin azalacağı düşünülürken artmıştır. Buna gümüş iyonlarının zeolit kanallarına girerek kapatması, sonuç olarak zeolit içindeki iyon hareketinin engellendiği düşünülmüştür.

Z8 ve Z8Ag numune grafiğine bakıldığında Z8 numunesinde direnç 400 K'ye kadar artıp sonrasında azalırken Z8Ag numunesinde 450 K'ye kadar artıp sonrasında azalmıştır. Z8

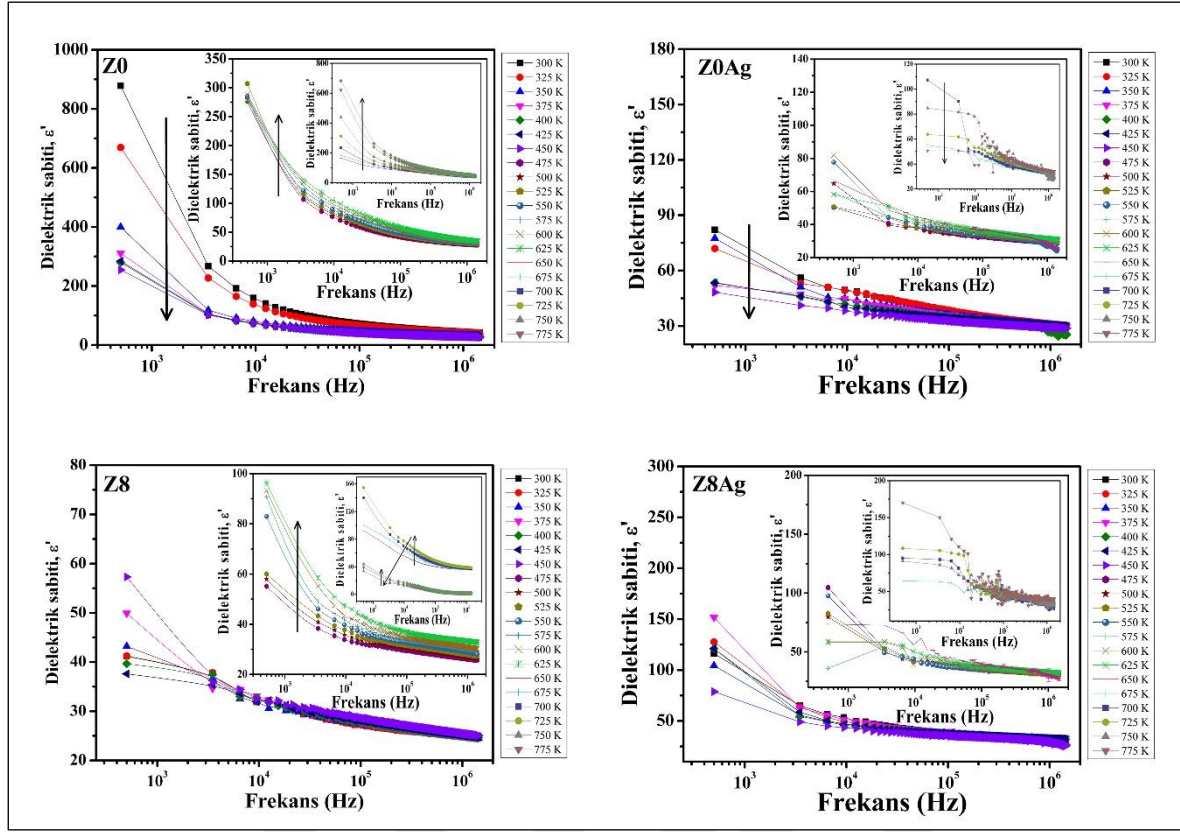
numunesinin direnci 500 K'ye kadar daha yüksekken, bu sıcaklıktan sonra Z8Ag numunesinin direnci daha yüksek çıkmıştır. Her iki numune içinde gümüş katkılama ile dönüm noktası yüksek sıcaklık bölgesine doğru kaymıştır.

Z0Ag ve Z8Ag numuneleri kıyaslandığında, Z0Ag numunesinde görülen en yüksek direnç 475 K'de $1,5 \times 10^8 \Omega$ olarak ölçülürken Z8Ag numunesinde 450 K'de $8,5 \times 10^7 \Omega$ olarak ölçülmüştür. Öğütme işlemi sonucunda direnç azalmış ve katkılama işlemi sonucunda numunedeki su kaybının başlaması daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır.



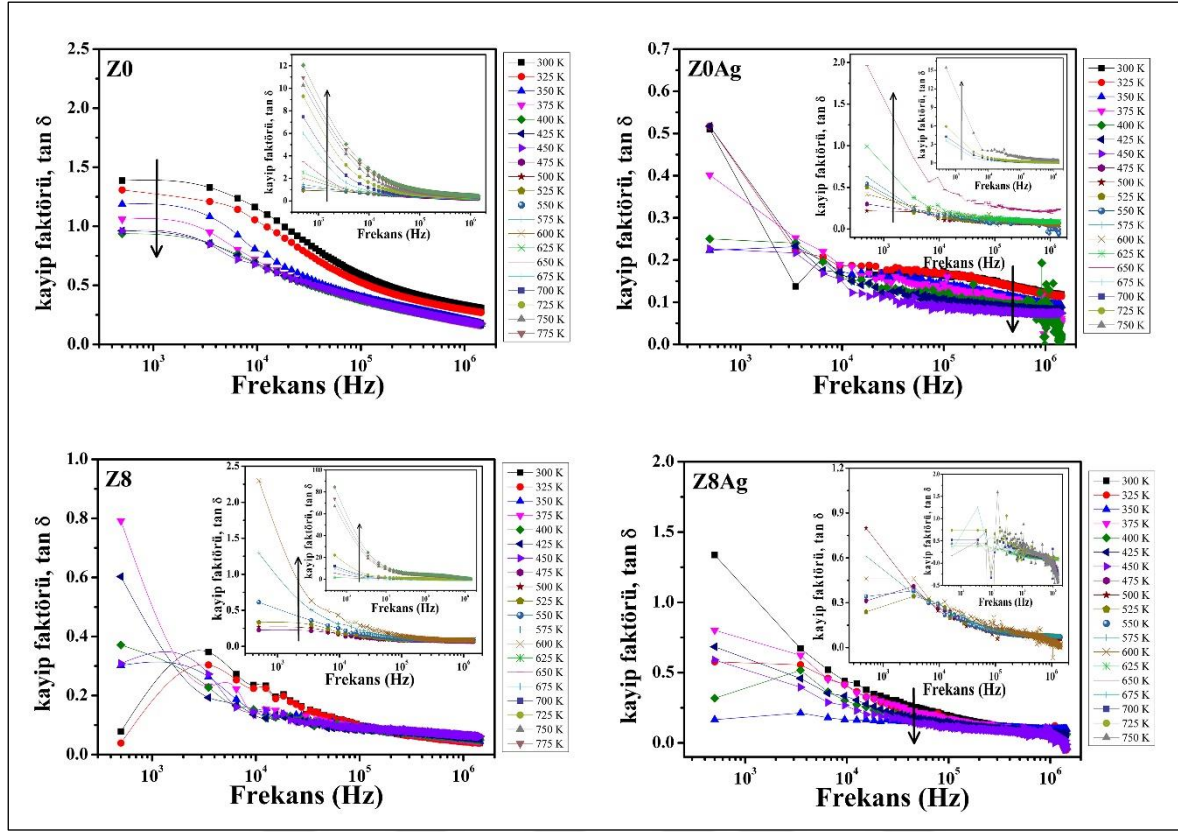
Şekil 6.15. Z0-Z0Ag ve Z8-Z8Ag numunelerinin R-T grafikleri

Gümüş katkılı numunelerin dielektrik grafikleri aşağıda verilmiştir. Bütün grafiklerde düşük frekans bölgelerinde dielektrik sabitinin artan frekansla hızlıca düştüğü ve yüksek frekans bölgesinde sabite gittiği görülmektedir. Z0 ve Z0Ag numunelerine bakıldığında düşük frekanslarda (10 kHz) Z0 yaklaşık 8 kat fazla dielektrik sabiti gösterdi. Z8 ve Z8Ag numuneleri kıyaslandığında ise Z8Ag numunesi neredeyse benzer dielektrik sabiti gösterdi. Ayrıca Z0Ag ve Z8Ag numuneleri kıyasladığında Z8Ag numunesinin 1,5 kat daha yüksek dielektrik sabiti göstermiştir.



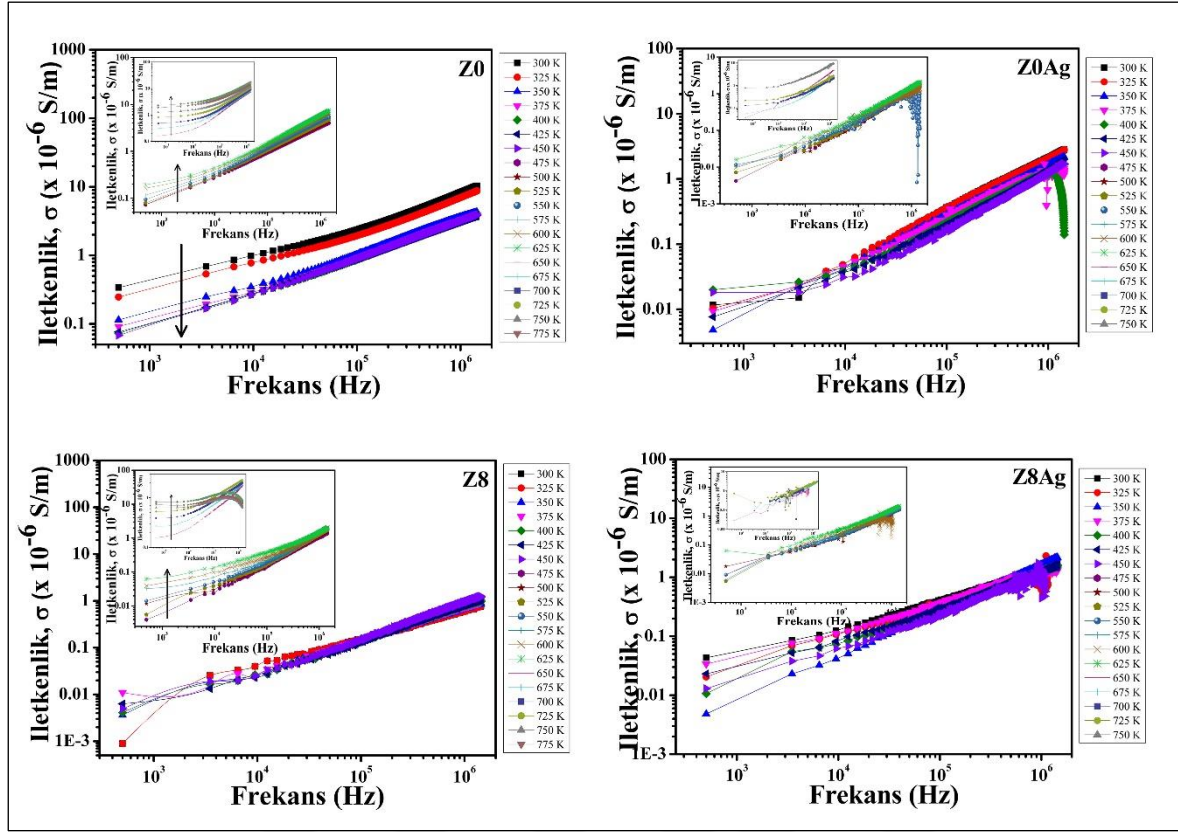
Şekil 6.16. Z0, Z0Ag, Z8, Z8Ag numunelerinin farklı sıcaklıklarda frekansa karşı ϵ' grafikleri

Z0Ag, Z0, Z8 ve Z8Ag numunelerinin dielektrik kayıp faktörleri verilmiştir. Bütün numunelerde yüksek frekans bölgesinde plato gözlenmiştir. Z0 ve Z0Ag numuneleri kıyaslandığında düşük frekans bölgesinde ikisi de benzer kayıp göstermiş, Z8 ve Z8Ag numuneleri kıyaslandığında sırasıyla 84 ve 1,6 olarak ölçülmüştür. Z0Ag ve Z8Ag numuneleri kıyaslandığında Z0Ag numunesi diğerine göre yaklaşık 10 kat daha fazla kayıp göstermiştir.



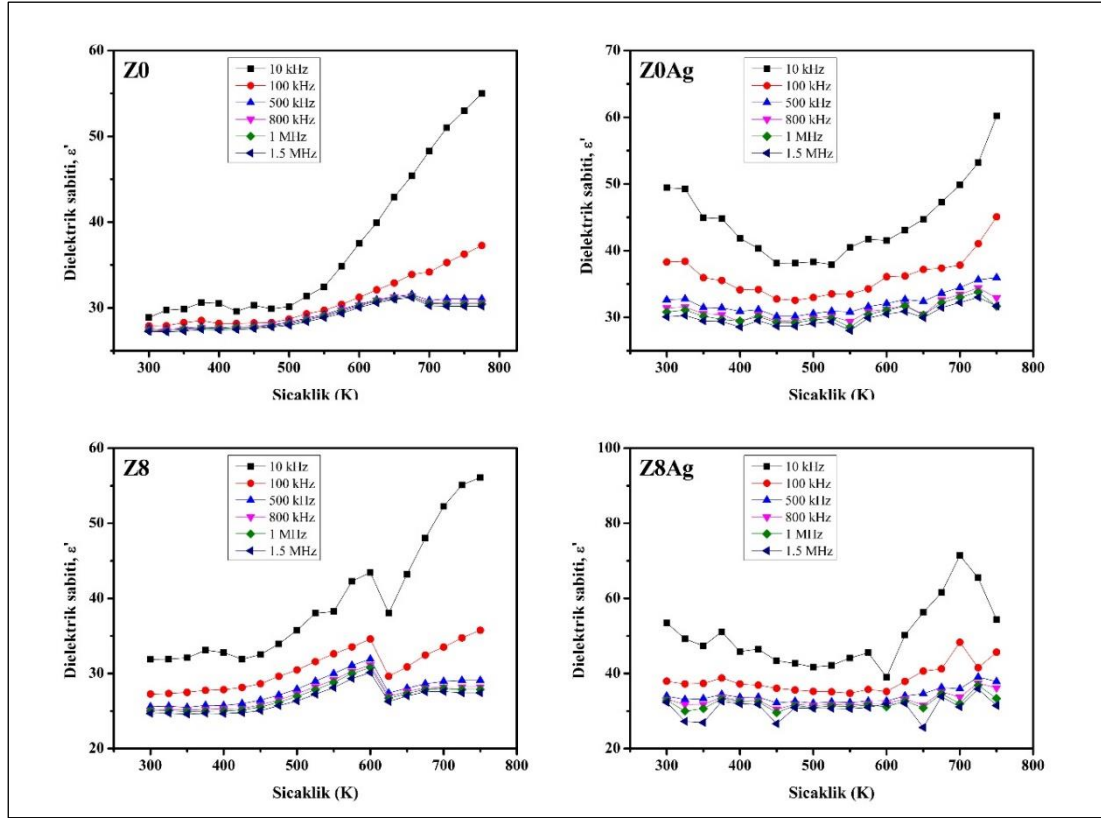
6.17. Z0, Z0Ag, Z8, Z8Ag numunelerinin frekansa karşı $\tan \delta$ grafikleri

Şekil 6.18’de Z0-Z0Ag ve Z8-Z8Ag numunelerinin iletkenlik grafikleri verilmiştir. Z0 ve Z0Ag numuneleri kıyaslandığında düşük frekans bölgesinde en yüksek ölçülen iletkenlik sırasıyla $2,2 \times 10^{-6}$ S/m ve 9×10^{-6} S/m olmuş, Z0Ag numunesi yaklaşık 4 kat daha fazla iletkenlik göstermiştir. Z8 ve Z8Ag numuneleri kıyaslandığında aynı şekilde düşük frekans bölgesinde maksimum gösterdikleri iletkenlik sırasıyla $0,8 \times 10^{-6}$ S/m ve 5×10^{-6} S/m olarak ölçülmüştür. Z8Ag numunesi yaklaşık 6 kat daha fazla iletkenlik göstermiştir. Son olarak Z0Ag ve Z8Ag numuneleri kıyaslandığında Z0Ag numunesi diğerinden 2 kat daha fazla iletkenlik göstermiştir. Sonuçlar DC analizleriyle uyumlu olup, en yüksek direnç gösteren Z8 numunesinin iletkenliği en düşük çıkmıştır.



6.18. Z0, Z0Ag, Z8, Z8Ag numunelerinin frekansa karşı iletkenlik grafikleri

Şekil 6.17.'de farklı frekanslardaki sıcaklığa bağlı dielektrik sabitleri gösterilmiştir. Z0 numunesine bakıldığında düşük frekans hariç dielektrik sabiti değeri genel olarak 30'un altında ölçülürken Z0Ag grafiğine bakıldığında genel olarak 30'un üzerinde ölçülmüştür. Ayrıca gümüş nanopartikül kaplı Z0Ag yüksek frekanslarda tüm sıcaklıklarda neredeyse sabit kalmıştır. Z8 numunesine bakıldığında dielektrik sabiti sıcaklıkla hafif artmış sonra azalıp tekrar artmıştır. Z8Ag numunesi ise benzer şekilde tüm sıcaklıklarda neredeyse sabit kalmıştır. Z0Ag ve Z8Ag numuneleri kıyaslandığında Z8Ag numunesinde daha yüksek dielektrik sabiti gözlenmiş, öğütmenin malzemeyi daha kararlı hale getirdiği gözlenmiştir.



Şekil 6.19. Z0, Z0Ag, Z8, Z8Ag numunelerinin farklı frekanslarda sıcaklığa karşı ϵ' grafikleri

Genel olarak zeolitin gümüş nanopartikül ile katkılanması ile sıcaklıktan bağımsız bir dielektrik sabiti olduğu gözlenmiştir. Ortaya çıkan bu özel durum çeşitli elektronik uygulamalarında aranan bir özelliktir.



6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, doğal bir taş olan zeolitin, farklı sürelerde öğütme ve gümüş nanopartikül kaplama işlemi sonunda yapısal, morfolojik, termal, elektriksel ve dielektrik özelliklerinin ne derece değiştiğini analiz etmek hedeflendi.

Bu amaçla taş zeolit, 1 saat elde ve farklı sürelerde (8, 16, 24, 32, 48 saat) cihazda öğütüldü. Ayrıca 1 saat elde öğütülen ve 8 saat cihazda öğütülen zeolit gümüş nanopartikül ile kaplandı. Toz numunelerin yapısal analizleri XRD ve parça boyut analiz cihazıyla, morfolojik analizleri SEM cihazında, termal analizleri TG cihazında detaylı bir şekilde incelendi. Elektriksel ölçümler yapılmadan önce tüm numuneler 10 MPa basınç altında pellet haline getirildi ve bilgisayar kontrollü empedans, Keithley ve Lakeshore cihazları kullanarak alındı.

Bu çalışmadan iki önemli sonuç elde edildi, ilk olarak klinoptilolitlerin öğütmeyle quartz-low fazına geçmesidir. İkinci olarak klinoptilolitinin elektronik cihazların entegre devrelerinde doğal dielektrik kapasitörler ve yarı yalıtkan (SI) altaşlar olarak kullanılabilmesidir.

XRD analizinde; Z0, Z8 numunelerinin baskın fazı olarak monoklinik kristal yapıda olduğu ve oluşan piklerin JCPDS #00-025-1349 kart numarasıyla örtüştüğü görüldü. Z16 numunesinde oluşan pikler hem monoklinik yapıdaki klinoptilolit ile hem de hegzagonal yapıdaki quartz-low ile örtüştüğü görüldü, bu durum numunenin geçiş fazı olmasından kaynaklanabilir. Öğütmenin devam ettiği Z24, Z32 ve Z48 numunelerinde ise quartz-low fazıyla tamamen uyum sağlandı, oluşan pikler JCPDS #01-089-1961 kart numarasıyla uyumludur.

SEM analizinde; numuneler ilk olarak yüzey kaplama cihazında çift taraflı olarak altınla kaplandı, sonrasında $\times 100$ ve $\times 5000$ olarak iki farklı büyütmede incelendi. $\times 100$ ölçeğinde bakıldığında genel olarak numunelerde herhangi bir çatlak oluşumu gözlenmedi. Diğer numunelerin aksine Z0 numunesinde yüzeyin engebeli olduğu, bununla birlikte mikro gerilmenin etkisiyle açık ve koyu şeritlerin oluşturduğu dalgalı bir görünüm fark edildi. $\times 5000$ büyütmede Z0 numunesinin klinoptilolit kristal yapısını doğrulayan farklı boyutlarda ince ve düz bir yapıya sahip, mısır gevreği benzeri tanecikler gözlemlendi. Öğütmeyle parçacık boyutunun ve yüzey pürüzlülüğünün önemli ölçüde azaldığı, spesifik yüzey alanının arttığı ve yüzeyin neredeyse homojen hale geldiği görüldü. Özetle öğütme

işleminin zeolit üzerinde net bir morfoloji değişimine neden olduğu gözlemlendi. Parçacık boyut analizinde; Z0 numunesinin ortalama tane boyutu 1,4 nm'den başladığı 8 saatlik öğütmeyle azalarak 0,3 nm olduğu görüldü. Z16, Z24, Z32, Z48 numunelerinde sırasıyla 0,26 nm, 1,18 nm, 0,26 nm ölçülmüştür.

TGA analizinde; numunelerin termal özellikleri 300-800 K aralığında incelendi. 300-500 K aralığında su kaybının hızlı olduğu, 500-800 K aralığında ise daha yavaş olduğu görüldü. 300-500K aralığındaki kütle kaybının yapıdaki adsorbe edilmiş su içeriğinin dehidrasyonundan, 500 K üzerindeki kaybın değişebilir katyonlarla oluşan hidrasyon komplekslerinden kaynaklandığı düşünüldü. Tüm numuneler 800 K'e kadar ısıtıldıklarında kütlelerinde yaklaşık %10'luk bir kayıp gözlemlendi. Termal analizde öğütmenin kütle kaybında ciddi bir etkisi olmadığı görüldü.

DC analizinde; ilk olarak numunelerinin oda sıcaklığında dirençlerine bakıldı, öğütme arttıkça direncin de arttığı görüldü bu duruma numunelerde öğütme sırasındaki ısınma sonucu oluşan su kaybının neden olduğu düşünüldü. Suyun yapıdan uzaklaşması dirençteki artışa neden olarak gösterilebilir. Ayrıca sıcaklık ile direnç değişimi incelendiğinde grafik 2 bölgeye ayrıldı, ilk bölgede (300-400 K) sıcaklık arttıkça metalik davranış gözlemlendi ve direnç arttı, buna yapıdan uzaklaşan suyun neden olduğu düşünüldü, ikinci bölgede ise (400-800 K) numunelerde yarı iletken davranış gözlemlendi, bu duruma sıcaklığın etkisiyle yeni taşıyıcıların üretilmesinden ve bu taşıyıcıların yapıdaki olan tuzakları atlayabilmesinden kaynaklanabileceği düşünüldü.

AC analizinde; numunelerin dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörleri ve iletkenlikleri incelendi. Ölçümler 10 kHz-1.5 MHz frekans aralığında yapıldı. Dielektrik sabiti incelendiğinde tüm numunelerin benzer davranış gösterdiği, düşük frekans bölgesinde yüksekken, yüksek frekans bölgesinde azalma ve artan frekansla plato davranışı görüldü. Düşük frekanslarda, dielektrik sabitinin maksimum olma sebebi gözenekler arası boşluklardaki yüklerin hareketiyle ilgili olabileceği veya adsorbe edilmiş su moleküllerinin rotasyonel polarizasyonu ile ilgili olabileceği düşünüldü. Frekans arttıkça elektrik dipollerinin yüksek frekanslı elektrik alan sinyalini takip edememesi nedeniyle polarizasyonda bir azalmaya neden olduğu düşünülmüştür. Kayıp tanjantına bakıldığında dielektrik sabitiyle benzer davranış gösterdiği, frekans arttıkça eğrinin sabite gittiği görüldü. Dielektrik sabitindeki bu tür kayıpların katyonların zeolit yapısı boyunca difüzyonunun

sonucu ve zeolitlerin gevşeme özellikleri olarak iletkenlik olgusuna atfedilebilir. Numunelerin iletkenliklerine bakıldığında ise iletkenliğin frekansla arttığı görüldü. İletkenliğin sıcaklıkla değişimi DC analizlerle uyumlu çıkmıştır.

Gümüş nanopartikül ile kaplanan Z0 ve Z8 numunelerinin de aynı şekilde AC ve DC analizleri yapıldı. Direnç ölçümüne bakıldığında Z0Ag numunesinin maksimum direnci 475K'de $1,5 \times 10^8 \Omega$, Z8Ag numunesinde 450K'de $8,5 \times 10^7 \Omega$ olarak ölçülmüştür. Z0Ag numunesinde direnç tüm sıcaklıklarda Z0 numunesinden daha yüksektir. Aslında gümüşün yapıya girdiğinde direncinin azalacağı düşünülürken arttığı görülmüş, buna gümüş iyonlarının zeolit kanallarına girerek kapatması, sonuç olarak zeolit içindeki iyon hareketini engellediği düşünülmüştür. Z8 ve Z8Ag numuneleri kıyaslandığında, Z8 numunesinin direnci 500K'ye kadar daha yüksekken, bu sıcaklıktan sonra Z8Ag numunesinin direnci daha yüksek çıkmıştır. Her iki numune içinde gümüş katkılama ile dönüm noktası yüksek sıcaklık bölgesine doğru kaymıştır.

Gümüş nanopartikül katkılı numunelerin dielektrik sabitine bakıldığında düşük frekans bölgelerinde dielektrik sabitinin artan frekansla hızlıca düştüğü ve yüksek frekans bölgesinde sabite gittiği görüldü. Z0 ve Z0Ag numunelerine bakıldığında düşük frekanslarda, Z0 yaklaşık 8 kat fazla dielektrik sabiti gösterdi. Z8 ve Z8Ag numuneleri kıyaslandığında ise Z8Ag numunesi neredeyse benzer dielektrik sabiti gösterdi. Katkılı numunelerde dielektrik kayıp faktörleri incelendiğinde bütün numunelerde yüksek frekans bölgesinde plato gözlenmiştir. Z0 ve Z0Ag numuneleri kıyaslandığında düşük frekans bölgesinde ikisi de benzer kayıp göstermiş, Z8 ve Z8Ag numuneleri kıyaslandığında sırasıyla 84 ve 1,6 olarak ölçülmüştür.

Özetle doğal zeolit olan klinoptilolit iletkenliği, yapıdaki gevşek bağlı katyonların hareketinden kaynaklanmaktadır. AC dielektrik analizi yapıldığında dielektrik sabitinin genel olarak öğütmeyle azaldığı ayrıca dielektrik kayıp üzerinde öğütme etkisinin fazla olmadığı görüldü. Doğal zeolitlerde hapsolmuş su moleküllerinin varlığının, hem dielektrik sabitine hem de iletkenliğe katkıda bulunduğu sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak, Türkiye'de bulunan klinoptilolitlerin 16 saat öğütmeyle quartz fazına geçebildiği ve elektronik cihazlarda doğal dielektrik kapasitörler ve yarı yalıtkan (SI) alttaşlar olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu görüldü.



KAYNAKLAR

1. Mumpton, F. A. (1977). *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites* (First Edition). New York: De Gruyter, 1-15.
2. Townsend, R. P. (1991). Ion Exchange in Zeolites. In H. Van Bekkum, E. M. Flanigen and J. C. Jansen (Eds.). *Introduction to Zeolite Science and Practice*. New York: Elsevier, pp. 359.
3. Melenova, L., Ciahotny, K., Jirglova, H., Kusa, H. and Ruzek, P. (2003). Removal of ammonia from waste gases by adsorption on zeolites and their utilization in agriculture. *Chemické listy*, 97(7), 562-568.
4. İzci, E. (2001). *Gördes yöresi doğal klinoptilolit in doğal ve iyon değiştirmiş formlarının dielektrik özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1.
5. Barrer, R. M. (1985). Synthesis of Zeolite. In Držaj, B., Hocevar, S., and Pejovnik, S. (Eds.), *Zeolites, Synthesis, Structure, Technology and Application*. United States of America: Elsevier, pp. 1-26.
6. Flanigen, E. M. (1991). Zeolites and Molecular Sieves, An Historical Perspective. In Bekkum, H. Van., Flanigen, E. M. and Jansen, J. C. (Eds.), *Introduction to Zeolite Science and Practice*. New York: Elsevier, pp. 13-34.
7. Breck, D. W. (1984). *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Uses*, Malabar: Krieger, 10, 392-409.
8. Mumpton, F. A. (1977). Natural Zeolites, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Mumpton, F.A. (Eds.), *Mineralogical Society of America*, New York, 4, 1-15.
9. Barrer, R. M. (1978). *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, London: Academic Press, 1-31.
10. Sersale, R. (1985). Natural Zeolites: Processing, Present and Possible Applications. In Držaj, B., Hocevar, S., and Pejovnik, S. (Eds.), *Zeolites, synthesis, Structure, Technology and Application*, Amsterdam: Elsevier, pp. 503-512.
11. Çetinel, G., Esenli, F. ve Baş, H. (1996). Diğer Endüstri Mineralleri; DPT ve 2421. 1. *Yeni Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu*, 178-199.
12. Köktürk, U. (1995, Nisan). *Zeolit Madenciliięi ve Çevre Sağlığına Etkileri*. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.
13. Çetinel, G. (1993). Dünya’da ve Türkiye’de Zeolit. *MTA Fizibilite Etüd Dairesi Maden Ekonomisi Birimi*, 179-199.

14. Cansever, B. (2004). *Treatment of domestic wastewater with natural zeolites*, Yüksek Lisans Tezi. İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir, 30-50.
15. Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T. G., Thaddens, E. Y., Carmen, M., and Wagener, E. H. (1992). *Natural Zeolites*. (First Edition). New York: Ellis Horwood, 1-291.
16. Öztürk, S. (2016). *Nanogözenekli Zeolit Katotlu Gaz Boşalma Sisteminde Zeolitin Dielektrik Ve Optik Özelliklerine Yeni Yaklaşım*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 38.
17. Hovie, R. A. (1985). Natural Zeolites. In Gottardi, G. and Galli, E. (Eds). *Mineralogical Magazine*, Berlin: Springer Verlag, pp. 409.
18. Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption Processes*, Toronto: John Wiley & Sons, 9-19.
19. Breck, D. W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves Structure, Chemistry and Use*. New York: John Wiley & Sons, 29.
20. Orhun, Ö. (1997). *Zeolitlerde iyon değişimi*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Yayınları, 989, 19- 21.
21. Köseoğlu, K. (2013). *Nanogözenekli Zeolit Malzemeye Dayalı Yeni Gaz Boşalma Elektronik Cihazının Özellikleri*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 70-96.
22. Higazy, A. A., Kassem, M. E., and Sayed, M. B. (1992). Water-assisted and thermally-enhanced protonic conduction in HZSM-5, effect of gamma-irradiation on the electric properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 53(4), 549-554.
23. Minato, H. (1980). Chemical Composition of Coexisting Clinoptilolite and Montmorillonite, *Proceeding of the Fifth International Conference on Zeolites*, Rees, L.V. (Eds.), Heyden, London, pp. 179-185.
24. Yücel, H., Çulfaz, A. (1984). Doğal ve yapay zeolitlerin kullanım alanları. *ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi Eki*, 3(10), 1-20.
25. Gürel, O. (1977). *Moleküler eleklerde adsorpsiyonun termodinamiği*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fizikokimya Kürsüsü, Ankara, 1-20.
26. Tomazovic, B., Ceranic, T., and Sijaric, G. (1996). The Properties of the NH₄ Clinoptilolite in Natural Zeolite Rocks, *Zeolites*, 15, 301-308.
27. Humplik, T., Lee, J., Hern, S. C. O., Fellman, B. A., Baig, M. A., Hassan, S. F., Atieh, M. A., Rahman, F., Laoui, T., Karnik, R., and Wang, E. N. (2011). Nanostructured materials for water desalination. *Nanotechnology*, 22(29), 292001.
28. Bish, D. L., and Wang, H.W. (2010). Phase transitions in natural zeolites and the importance of PH₂O. *Philosophical Magazine*, 90(17-18), 2425–2441.

29. Mumpton. F.A. (1977). Utilization of Natural Zeolites. In F.A. Mumpton (Eds.), *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. New York: Mineralogical Society of America, pp.177-204.
30. Basarı, A., Akyüz, T. (1997). Zeolit Pompa Taşının Stronsiyum Soğurmasının İncelenmesi. Işık, İ. (Editörler). *VIII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Kütahya: Ekspres Matbaası, s. 125-129.
31. Başsarı, A., Akyüz, T., Yıldırım, A., Baş, N., Ekinci, Ş. (1997), Doğal Zeolitlerin Bazı Elementleri Adsorplama Şartlarının ve γ - Radyasyonunun Adsorplama artlarına Olan Etkilerinin Araştırılması. Işık, İ. (Editörler). *VIII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Kütahya: Ekspres Matbaası, s. 205-211.
32. Ciambelli, P., Corbo, P., Liberti, L., Lopez, A. and Porcelli, C. (1985). Ammonia Removal From Municipal Water By Philipsite. In Drzaj, B., Hocevar, S. and Pejovnik, S. (Eds.), *Zeolites, Synthesis; Structure, Technology and Application*. Amsterdam: Elsevier, pp. 539.
33. Qhanchang, Z., Mingdi, S., Changlu, D., Huarui, Y., Qixing, Z., and Zhiguo, Z. (1985). Usa of Clinoptilolite in Paper Industry, as Filler of Paper. In. Drzaj, B., Hocevar, S., and Pejovnik, S (Eds.), *Zeolites, Synthesis, Structure, Technology and Application*, Amsterdam: Elsevier, pp. 531-538.
34. Klopp, G., Suto, J. and Szebenji, I. (1980). Molecular Sieve Sorbents from Hungarian Clinoptilolite, L.V. Rees (Eds.), *Proceeding of the Fifth International Conference on Zeolites*, London: Meyden, pp. 841-849.
35. İzci, E. (2001). *Gördes Yöresi Doğal Klinoptilolitinin Doğal ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Dielektirik Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1-25.
36. Hertenberg, E. P., and Dent, A. L. (1985). Zeolites NaHA and CaHA as Toothpaste Abrasives. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, New York: Elsevier, 24, 589-596.
37. Sariiz, K. ve Nuhoglu, I. (1992). *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği*. Anadolu Üniversitesi Yayın No: 636, 430-442.
38. Saly, V., and Kocalka, S.(1996). Dielectric response of natural clinoptilolite type zeolitic material containing silver iodide. *Chemical Papers*, 50, 328.
39. Abdoulaye, A., Zanchetta, J. V., Di Renzo, F., Giuntini, J. C., Vanderschueren, J. and Chabanis, G. (2000). Dielectric properties of faujasites: comparison between types X and Y during dehydration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 34, 317–325.
40. Ohgushi, T., and Ishimaru, K. (2001). Dielectric properties of dehydrated NaA zeolite, analyses and calculation of dielectric spectra. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(15), 3229-3234.

41. Malherbe, R. R., and Hernandez, V. M. (1990). Foundations of thermo-dielectrical analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 36(7-8), 2455 -2464.
42. Kalogeras, I. M., Vassilikou Dova, A. (1998). Electrical properties of zeolitic catalysts. *Defect And Diffusion Forum*, 164, 1-36.
43. Karatsuba, L. P., Yevdokimova, V. A., and Lankin, S.V.(2007). Shpolsky effect application to study PAH molecule adsorption by mesoporous substances. *Perspectives of Materials*, 5, 340-342.
44. Turkay S. (2019). *Au/Si₃N₄/p-GaAs (MOS) Kondansatörün Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 15-25.
45. Chelkowski, A. (1980). *Dielectric Physics* (Nineteenth Edition). Amsterdam: Elsevier Scientific, 1-128.
46. Von Hippel, A. R. (1959). *Dielectrics and Waves*. New York: John Wiley & Sons, 63-234.
47. Smythe, C.P. (1955). *Dielectric Behaviour and Structure*. New York: McGraw-Hill, 1-70.
48. Erbaş Aral, H. (2010). *MIS Yapıların Dielektrik Özelliklerinin Frekans ve Sıcaklığa Bağlı İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 13-26.
49. Neamen, D. A. (1997). *Semiconductor Physics and Devices* (Second Edition). New York: Mc Graw-Hill, 420-450, pp. 517-523.
50. Büyükbaş, A. (2015). *AuGe/SiO₂/p-Si/AuGe (MOS) Kapasitörün Elektrik ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 19-25.
51. Erdoğan, M. (1997). *Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeler*. Ankara: Nobel Yayınevi, s. 545-578.
52. Zhong, W., Hong K. and Li, B. (2017). Copolymers in Dielectric Polymer Nanocomposites. In Zzhong, K., Li, B. (Eds.), *Polymer Nanocomposites for Dielectrics*. New York: Pan Stanford, pp. 199-138.
53. Kingery, W. D., Bowen, H. K. (1975). *Introduction to Ceramics* (Second Edition). Toronto: Wiley- Interscience, pp. 913-974.
54. Scaife, B. K. P. (1989). *Principles of Dielectrics*. Oxford: Clarendon Press, pp. 1-72.
55. Lovell, M.C., Avery, A.J. and Vernon, M.W. (1981). *Physical Properties of Materials*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, pp. 153-166.

56. Savua, R., Ponceb, M. A., Joannia, E., Buenoa, P. R., Castrob, M., Cilensea, M., Varelaa, J. A., and Longo, E. (2009). Grain size effect on the electrical response of SnO₂ thin and thick film gas sensors. *Materials Research*, 12(1), 83-87.
57. Mian, A., and Law, J. (2010). Computational investigation of van der Pauw structures for MEMS pressure sensors. *Computational Materials Science*, 49 (3), 652-662.
58. Çağırtekin, A. O. (2019). *Zn1-XSnXO MOS Sensörlerinde UV Işık Altında NO Gaz Algılama Parametrelerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 32-35.
59. Dood, J. W., Tonge, K. H.(1997). *Termal Yöntemler*, Erdoğan B., Gazi Üniversitesi, Ankara, 1-5.
60. Arslan, A. (2013). *Bi1.75Pb0.25Sr2Ca2Cu3-xSnxO10+δ Süperiletken Sisteminin Termal, Yapısal, Mekanik, Elektriksel ve Manyetik Özelliklerinde Cu-Sn Kısmi Yerdeğişimi Etkisinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 10-25.
61. Wendlandt, W. M. W. (1974). *Thermal Methods Of Analysis*. New York: John Wiley, pp. 524.
62. Illekova, E. (1984). On the various activation energies at crystallization of amorphous metallic materials. *Journal of non-crystalline solids*, 68(1), 153-156.
63. Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. General theory. *The Journal of chemical physics*, 7(12), 1103-1112.
64. Kissinger, H. E. (1956). Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 57(4), 217-221.
65. Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical chemistry*, 29(11), 1702-1706.
66. Takhor, R. L. (1971). Advances in nucleation and crystallization of glasses. *American Ceramics Society, Columbus*, 166-172.
67. Augis, J. A., and Bennett, J. E. (1978). Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. *Journal of thermal analysis*, 13(2), 283-292.
68. Balci, Y., Ceylan, M., Aksan, M. A., and Yakinci, M. E. (2011). Oxidation Behavior of Bi (Pb, Ga) SrCaCuO System. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 24(1), 511-513.
69. Altun, B., Ajjaq, A., Çağırtekin, A.O., Karaduman Er, I., Sarf, F., and Acar, S. (2021). Influence of isovalent Cd doping concentration and temperature on electric and dielectric properties of ZnO films. *Ceramic International*, 27251-27266.

70. West, A.R. (2014). *Solid state chemistry and its applications* (Second Edition). New York: John Wiley & Sons,
71. Rivera-Garza, M., Olguin, M. T., Garcia-Sosa, I., Alcántara, D., and Rodríguez-Fuentes, G. (2000). Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material. *Microporous and mesoporous materials*, 39(3), 431-444.
72. Ünalı, I., (1995). *Bigadiç Yöresi Doğal Zeolitin İyon Değıştirilmiş Formlarının CO₂ Adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir, 12-28.
73. Abdoulaye, A., Zanchetta, J. V., Di Renzo, F., Giuntini, J. C., Vanderschueren, J., and Chabanis, G. (2000). Dielectric properties of faujasites: Comparison between types X and Y during dehydration. *Microporous and mesoporous materials*, 34(3), 317-325.
74. Szasz, A., and Liszi, J. (1991). Dielectric relaxation in zeolites: Part III. Reduced diagrams, a tool for separation of relaxation domains. *Zeolites*, 11(5), 517-520.
75. Bindu, P., and Thomas, S. (2014). Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 8(4), 123-134.
76. Balci, Y., Ceylan, M., Aksan, M. A., and Yakinci, M. E. (2011). Oxidation Behavior of Bi (Pb, Ga) SrCaCuO System. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 24(1), 511-513.
77. Turan, N. G., and Ozgonenel, O. (2013). The design and implementation of adsorptive removal of Cu (II) from leachate using ANFIS. *The Scientific World Journal*, 590267.
78. Alver, B., Sakizci, M., and Yörükoğullari, E. (2010). Investigation of clinoptilolite rich natural zeolites from Turkey: a combined XRF, TG/DTG, DTA and DSC study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100(1), 19-26.
79. Burris, L. E., and Juenger, M. C. (2020). Effect of calcination on the reactivity of natural clinoptilolite zeolites used as supplementary cementitious materials. *Construction and Building Materials*, 258, 119988.
80. Wellen, R. M., and Canedo, E. L. (2014). On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET. *Polymer Testing*, 40, 33-38.
81. Ashter, S.A. (2014). *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates* (First Edition). New York: William Andrew, pp. 123–145.
82. Lakhane, M., Bogle, K., Khairnar, R., Dahiwalı, S., Sharma, R., Mokale, V., & Mahabole, M. (2019). Dielectric properties of zeolite based metal oxide nanocomposites. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 17, 248-258.
83. Zhou, W., and Zhao, K. (2010). Confirmation of water mechanism in zeolite electrorheological fluid by dielectric spectroscopy. *J. Non Cryst. Solids*, 356, 1522–1525.

84. Ozturk Koc S., Orbukh, V. I., Eyvazova G. M., Lebedeva N. N., and Salamov B. G. (2016). Peculiarities of the dielectric response of natural zeolite composites prepared by using zeolite and silicon powders. *Superlattices Microstruct*, 91, 269–277.
85. Rehakova, M., Sopkova, A., Casciola, M., and Bastl, Z. (1993). Ac and dc conductivity study of natural zeolitic material of the clinoptilolite type and its iodine forms. *Solid State Ion.* 66, 189–194.







GAZİ GELECEKTİR...