

**GÖRDES YÖRESİ DOĞALKLİNOPTİLOLİTİN
DOĞAL VE İYON DEĞİŞTİRMİŞ FORMLARININ
DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ertuğrul İZCİ
Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Temmuz 2001

**GÖRDES YÖRESİ DOĞALKLİNOPTİLOLİTİN
DOĞAL VE İYON DEĞİŞTİRMİŞ FORMLARININ
DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ertuğrul İZCİ

Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz 2001

“Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonunca desteklenmiştir.

Proje No: 991006”

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ertuğrul İzci' nin 'Gördes yöresi doğal klinoptilolitin doğal ve çeşitli katyonik formlarının dielektrik özelliklerinin incelenmesi' başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 04.07.2001 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Önder ORHUN	
Üye	Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI	
Üye	Prof. Dr. Recep YANIK	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun
.....11.7.2001.....tarih ve23/3.....sayılı kararı ile onaylanmıştır.

ÖZET

Doktora Tezi

GÖRDES YÖRESİ DOĞAL KLİNOPTİLOLİTİN DOĞAL VE ÇEŞİTLİ KATYONİK FORMLARININ DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ERTUĞRUL İZCİ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Önder ORHUN
2001, 234

Bu tezde, -40°C ile 80°C sıcaklık ve 5 Hz ile 13 MHz frekans aralıklarında Gördes (Manisa) yöresi doğal klinoptilolitin doğal ve katyonik formlarının dielektrik özellikleri incelenmiştir. $63\ \mu\text{m}$ çapından daha küçük olan toz numuneler, preslenerek, belli çapta ve kalınlıkta tabletler elde edilmiştir. Bu tabletlerin yüzeyleri altınla kaplanmıştır. Numuneler tarafımızdan geliştirilen ölçüm hücresine yerleştirilmiş ve ölçümler, mikrodalga bölgesinde HP 4192A analizörü ile yapılmıştır. Daha sonra ϵ' , ϵ'' ve $\tan\delta'$ nın frekans ile ϵ' , ϵ'' ve $\tan\delta'$ nın sıcaklık ile değişim grafikleri ve Cole – Cole eğrileri çizdirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zeolit, Klinoptilolit, Dielektrik Özellikler, Malzeme Karakterizasyonu

ABSTRACT

Doctorate of Science Thesis

THE INVESTIGATION OF DIELECTRIC PROPERTIES OF NATURAL AND CATIONIC FORMS OF CLINOPTILOLITE FROM GORDES REGION

ERTUĞRUL İZCİ

Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Program

Supervisor: Prof. Dr. Önder ORHUN

2001

In this thesis, dielectric properties of natural and cationic forms of clinoptilolite obtained from Manisa – Gördes region were investigated at the temperature range from -40°C to 80°C and at the frequency range from 5 Hz to 13 MHz, by us. Natural and cationic forms of clinoptilolite powders passed through a 63 μm sieve and pressed to tablets with a certain diameters and certain thicknesses. The surfaces of these tablets were coated by gold and were placed into measuring cell developed in this study and using impedance analyser HP4192A, at microwave region, the measurements were undertaken. Finally, ϵ' versus f , ϵ'' versus f , $\tan\delta$ versus f , ϵ' versus T , ϵ'' versus T , $\tan\delta$ versus T and Cole – Cole arcs were plotted. These graphs were explained.

Keywords: Zeolite, Clinoptilolite, Dielectric Properties, Material Characterisation

TEŞEKKÜR

Bu günlere gelmem için her türlü fedakarlığı yapan aileme, beni bir fizikçi olarak, yetiştiren Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi ve şu anda Osmangazi Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümlerinde görev yapmakta olan bütün öğretim elemanlarına, özellikle de yüksek lisans ve doktora tez çalışmalarım da tez danışmanlıklarımı yapan Prof. Dr. Önder ORHUN'a, yüksek lisans çalışmalarım da yardımcı olan Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI' na, doktora tezimi proje olarak destekleyen Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonuna, ihtiyacımız olan bir malzemeyi sağlayan Eskişehir Hava İkmal Komutanlığına, şehir dışı çalışmalarına izin veren Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi ve Fizik Bölümü yönetimine, doktora tez çalışmam sırasında çalışmam için laboratuvarlarını açan Atatürk Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Fizik Bölüm Başkanı Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN başta olmak üzere Doç. Dr. Hasan EFEYOĞLU' na, Prof. Dr. Abdülmecit TÜRÜT' e, Doç. Dr. Muhammet YILDIRIM' a, Arş. Görevlileri Ali GÜROL, Aytunç ATEŞ, Cevdet ÇOŞKUN, Yüksel ÖZDEMİR, Elif ÖZ ve Seydi DOĞAN' a, Gebze Araştırma Enstitüsü' nde çalışmama izin veren Fizik Bölüm Başkanına ve burada çalışırken yardımcı olan Doç. Dr. Engin BAŞARAN ve Arş. Gör. Mustafa OKUTAN' a, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü öğretim elamanları Yrd. Doç. Dr. Gürsoy ASLAN' a, Arş. Görevlileri Emrah DÖLENÇEKİÇ, Semra KURAMA, Kahraman ALPTEKİN, Erman UZGUR ve Şeniz R. KUŞHAN'a, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Bölüm Başkanı Prof. Dr. Lale ZOR başta olmak üzere bütün öğretim üyeleri, araştırma görevlileri, tekniker ve teknisyenlerine ve ayrıca Yrd. Doç. Dr. Tevfik ÜNALDI' ya , Yrd. Doç. Dr. Şenol AYBEK' e, Yrd. Doç. Dr. Berna YAZICI' ya, Arş. Gör. Tugay TAY' a, Arş. Gör. Funda KAYPAK'a, Arş. Gör. Bülent SAKA' ya , Öğr. Gör. Abidin KILINÇ' a, Arş. Gör. Oğuz ERTUĞRUL'a, Arş. Gör. Meryem Türkay AYTEKİN' e, Arş. Gör. Nuray CANDEMİR' e ve Mustafa Serdar ÖZKUL' a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. ZEOLİTLER	3
2.1. Tarihçe	3
2.2. Mineralojisi , Sınıflandırılması ve Özellikleri	4
2.3. Kullanım Alanları	8
3. KLİNOPTİLOLİT	10
3.1. Tarihçe	10
3.2. Mineralojisi ve Özellikleri	10
3.4. Kullanım Alanları	14
4. DİELEKTRİK ÖZELLİKLER	17
4.1. Giriş	17
4.2. Dipol ve Dipol Momenti Kavramı	17
4.3. Kutuplanma	18
4.4. Kutuplanma Mekanizmaları	19
4.4.1. Elektronik kutuplanma	19
4.4.2. İyonik (atomik) kutuplanma	19
4.4.3. Dipolar (yönelme) kutuplanma	20
4.4.4. Yerel yük kutuplanması	20
4.5. Dielektriklerin Sınıflandırılması	22
4.6. Kondansatör ve Sığa	23

4.7. Clausius – Mosotti Denklemi: Lorentz Yerel Alanı.....	25
4.8. Onsager Yerel Alanı.....	28
4.9. Faz Açısı, Kayıp Tanjantı ve Kalite Faktörü.....	29
4.10. Dielektrik Kayıplar.....	32
4.11. Dielektrik Relaksasyon.....	33
4.11.1. Debye eşitliği.....	33
4.11.2. Cole – Cole eşitliği.....	38
5.11.3. Fröhlich’ e göre relaksasyon zamanı dağılımı.....	40
4.11.4. Cole – Davidson eğrisi.....	41
5. ÇALIŞMADA YARARLANILAN MALZEME	
KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	42
5.1. Tanecik Boyutu Analizi.....	42
5.2. Asit ve Isıl Aktivasyon.....	42
5.3. Yoğunluk Ölçümleri.....	43
5.4. İnfrared Spektrofotometre Analizi.....	44
5.4.1. Giriş.....	44
5.4.2. Molekül titreşimleri.....	44
5.4.3. Çalışma düzeneği.....	45
5.4.4. Numune alma ve inceleme.....	46
5.5. X-Işınları Kırınımı (XRD) İle Mineralojik Analiz.....	48
5.5.1 X-ışınlarının tarihçesi.....	48
5.5.2. X-ışınlarının elde edilmesi.....	48
5.5.3. X-ışınlarının özellikleri.....	51
5.5.4. X-ışınlarının kırınımı ve Bragg yasası.....	51
5.5.5. X-ışınları analiz yöntemler.....	52
5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mineralojik Analiz.....	55
5.6.1. Optik mikroskop ve elektron mikroskobu.....	55
5.6.2. Çalışma şekli.....	57
5.6.5. Numune alma ve inceleme.....	58
5.7. X-Işını Flüoresans Spektrometresi (XRF) ile Kimyasal Analiz.....	58
5.7.1. X-ışınlarının kimyasal analiz amacıyla kullanılması.....	58
5.7.2. X-ışınları flüoresans spektrometresi (XRF).....	59

6. MATERYALİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU	62
6.1. Materyalin Sağlanması ve Toz Haline Getirilmesi.....	62
6.2. Tane Boyutu Analizi	62
6.3. Asit ve Isıl Aktivasyon.....	63
6.4. İyonik Formların Hazırlanması	64
6.5. Yoğunluk Ölçümleri	65
6.6. IR Ölçümleri.....	65
6.6.1. IR ölçümü alınması	65
6.6.2. Çeşitli zeolitlerin IR spektrumlarının incelenmesi	66
6.6.3. Çalışmada kullanılan klinoptilolitin doğal ve çeşitli.....	67
iyon değiştirmiş formlarının IR spektrumlarının yorumlanması	
6.7. XRD Verilerinin İncelenmesi.....	70
6.7.1. XRD ölçümlerinin alınması.....	70
6.7.2. Monoklinik kristal yapının birim hücre	
parametrelerinin elde edilmesi	69
6.7.3. Zeolitlerdeki x-ışını kırınım çalışmaları.....	71
6.7.4. Birim hücre parametrelerinin belirlenmesi	73
6.8. Numunelerin Kimyasal İncelenmesi.....	77
6.8.1. Kimyasal analizler	77
6.8.2. Numunelerin iyon değiştirme yüzdelerinin karşılaştırılması	79
6.9. Numunelerin SEM Fotoğraflarının Yorumlanması	82
6.9.1. Numunelerin SEM fotoğraflarının çekilmesi	82
6.9.2. Numunelerin SEM fotoğraflarının yorumlanması.....	83
7. DİELEKTRİK SABİTİ ÖLÇÜM SİSTEMİ.....	86
7.1. Kondansatörlerin Hazırlanması.....	86
7.2. HP 4192A L.F. Empedans Analizörü	86
7.3. Yağ Banyosu	88
7.4. Numune Hücresi.....	89
7.5. Vakum Pompası.....	92
7.6. Numunelerin Farklı Sıcaklıklarda C-f Ölçümlerinin Alınması.....	92

8. KLİNOPTİLOLİTİN DOĞAL VE İYONİK FORMLARININ.....	94
DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	
8.1. Zeolitlerin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi	94
8.2. Numunelerin Dielektrik Özelliklerinin	
Frekans ile Değişimlerinin İncelenmesi	97
8.2.1. Doğal klinoptilolit.....	97
8.2.2. Na- klinoptilolit	101
8.2.3. Ca- klinoptilolit.....	104
8.2.4. Li- klinoptilolit	106
8.2.5. Cd- klinoptilolit	108
8.2.6. Cu- klinoptilolit	110
8.2.7. K- klinoptilolit	113
8.2.8. Pb- klinoptilolit.....	116
8.2.9. NH ₄ - klinoptilolit.....	118
8.3. Numunelerin Dielektrik Özelliklerinin Sıcaklık	
ile Değişiminin İncelenmesi.....	121
8.3.1. Doğal klinoptilolit.....	121
8.3.2. Na- klinoptilolit	124
8.3.3. Ca- klinoptilolit.....	125
8.3.4. Li- klinoptilolit	127
8.3.5. Cd- klinoptilolit	128
8.3.6. Cu- klinoptilolit	130
8.3.7. K- klinoptilolit	131
8.3.8. Pb- klinoptilolit.....	133
8.3.9. NH ₄ - klinoptilolit.....	134
8.4. Farklı Sıcaklıklarda Numunelerin	
Cole – Cole Eğrilerinin Yorumlanması	135
8.4.1. Doğal klinoptilolit.....	135
8.4.2. Na- klinoptilolit	137
8.4.3. Ca- klinoptilolit.....	138
8.4.4. Li- klinoptilolit	137
8.4.5. Cd- klinoptilolit	137

8.4.6. Cu- klinoptilolit	137
8.4.7. K- klinoptilolit	138
8.4.8. Pb- klinoptilolit	138
8.4.9. NH ₄ - klinoptilolit	138
9. SONUÇLAR, YORUM VE ÖNERİLER.	139
9.1. Belli Sıcaklıklarda ve Frekanslarda	
Numunelerin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi	139
9.1.1. -40 °C' de ve 9.265 MHz frekansında	
numunelerin dielektrik özelliklerinin incelenmesi	139
9.1.2. 0 °C' de ve 9.653 MHz frekansında	
numunelerin dielektrik özelliklerinin incelenmesi	144
9.1.3. 80 °C' de ve 9.753 MHz frekansında	
numunelerin dielektrik özelliklerinin incelenmesi	145
9.2. Belli Sıcaklıklarda Elde Edilen Sonuçlar	147
9.3. Belli Frekanslarda Elde Edilen Sonuçlar	151
9.4. Numunelerin Farklı Sıcaklıklarda	
Cole – Cole Eğrilerinin İncelenmesi	155
10. KAYNAKLAR	159
EKLER	
Ek – 1	168
Ek – 2	177
Ek – 3	186
Ek – 4	191
Ek – 5	205
Ek – 6	218
Ek – 7	223
Ek – 8	229

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	SiO ₂ ve AlO ₄ dörtyüzlüsü	4
2.2.	Zeolit yapılar	4
3.2.	Klinoptilolitin kristal yapısı	11
3.2.	Klinoptilolitin ab kristal düzlemi	12
3.3.	Klinoptilolit yapısındaki katyon konumları	12
4.1.	Dipolün oluşumu	18
4.2.	Kutuplanmanın oluşumu	18
4.3.	Elektronik kutuplanma	20
4.4.	İyonik (atomik) kutuplanma	20
4.5.	Dipolar kutuplanma	21
4.6.	Yerel yük kutuplanması	21
4.7.	Polarizebilenin bir çok dağılımının frekansa bağıllığı	21
4.8.	Paralel levhalı kondansatör	23
4.9.	Kutuplanmış bir dielektrikte yarı - makroskopik kovuk modeli	25
4.10.	Yerel alanın hesaplanmasının şematik gösterimi	26
4.11.	ϵ_2 statik dielektrik sabitli bir ortama yerleştirilen, ϵ_1 statik dielektrik sabitli a yarıçaplı küre	29
4.12.	Bir dielektrikte akım şiddetlerinin gösterimi	30
4.13.	P(t)' nin zamanla değişimi	34
4.14.	Debye daire yayı	37
4.15.	Dielektrik sabitinin gerçel ve sanal kısımlarının frekansa bağlı değişimi	38
4.16.	Cole – Cole eğrisi	39
4.17.	Cole – Davidson eğrisi	41
5.1.	Moleküllerde ortaya çıkan titreşim hareketleri	45
5.2.	İnfrared spektrofotometresi şeması	46
5.3.	Röntgen tüpü (Gaz tüpü)	49
5.4.	Coolidge (Filamanlı) tüpü	49
5.5.	X-ışınının kübik kristalden saçılması	51
5.6.	Laue yönteminin şematik gösterimi	53
5.7.	Döner kristal yöntemi	54

5.8.	Toz kırınım yönteminde yansıma konisi	55
5.9.	SEM'in çalışmasının şematik gösterimi	57
5.10.	Enerji ayırmalı x- ışınları flüoresans spektrometresinin (EDXRF) şematik gösterimi	61
6.1.	Regartu marka elek sistemi	61
6.2.	Mekanik karıştırıcı ve iyonmetre	63
6.3.	Etüv	63
6.1.	Doğal klinoptilolitin IR spektrumu	69
6.2.	Basit monoklinik yapı	71
6.6.	Doğal klinoptilolitin XRD spektrumu	74
6.7.	Doğal klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2450)	83
6.8.	Doğal klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x3310)	84
6.9.	Polarizasyon Mikroskobu ile Doğal Klinoptilolitin İncelenmesi	85
7.1.	Mekanik Press	86
7.2.	Yağ banyosu, vakum pompası, ölçüm hücresi, bağlantı kabloları ve hortumlarından oluşan sistem	88
7.3.	Numune hücresinin karşıdan görünüşünün fotoğrafı	90
7.4.	Kablo borusuna lehimlenen kısımların karşıdan görünüşünün fotoğrafı	91
7.5.	İncelenecek numunenin arasına girdiği tabla, bakır levha ve iletken destekten oluşan sistem	91
7.6.	Dielektrik sabiti ölçüm sisteminin şematik görünümü	93
8.1.	Doğal klinoptilolitte bağıl dielektrik sabitinin frekansla değişimi	98
8.2.	Doğal klinoptilolitte $\tan \delta$ nın frekansla değişimi	99
8.3.	Doğal klinoptilolitte sanal bağıl dielektrik sabitinin frekansla değişimi	101
8.4.	Doğal klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi	122
8.5.	Doğal klinoptilolitte kayıp tanjantının sıcaklıkla değişimi	122
8.6.	Doğal klinoptilolitte sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi	123
8.7.	Doğal klinoptilolitin farklı sıcaklıklarda Cole – Cole eğrileri	136
9.1.	Numunelerin Cole – Cole Eğrileri (-40 °C)	155

9.2.	Numunelerin Cole – Cole Eğrileri (0 °C)	156
9.3.	Numunelerin Cole – Cole Eğrileri (80 °C)	156
E1.1.	Na- klinoptilolitin IR spectrumu	169
E1.2.	Ca- klinoptilolitin IR spectrumu	170
E1.3.	Li- klinoptilolitin IR spectrumu	171
E1.4.	Cd- klinoptilolitin IR spectrumu	172
E1.5.	Cu- klinoptilolitin IR spectrumu	173
E1.6.	K- klinoptilolitin IR spectrumu	174
E1.7.	Pb- klinoptilolitin IR spectrumu	175
E1.8.	NH ₄ - klinoptilolitin IR spectrumu	176
E2.1.	Na- klinoptilolitin x- ışını kırınım deseni	178
E2.2.	Ca- klinoptilolitin x- ışını kırınım deseni	179
E2.3.	Li- klinoptilolitin x- ışını kırınım deseni	180
E2.4.	Cd- klinoptilolitin x- ışını kırınım deseni	181
E2.5.	Cu- klinoptilolitin x- ışını kırınım deseni	182
E2.6.	K- klinoptilolitin x- ışını kırınım deseni	183
E2.7.	Pb- klinoptilolitin x- ışını kırınım deseni	184
E2.8.	NH ₄ - klinoptilolitin x- ışını kırınım deseni	185
E3.1.	Na- klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2440)	187
E3.2.	Ca- klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2440)	187
E3.3.	Li- klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2440)	188
E3.4.	Cd- klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2460)	188
E3.5.	Cu- klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2540)	189
E3.6.	K- klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2420)	189
E3.7.	Pb- klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2400)	190
E3.8.	NH ₄ - klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2460)	190
E4.1.	Na- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi	192
E4.2.	Ca- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi	192
E4.3.	Li- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi	193
E4.4.	Cd- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi	193
E4.5.	Cu- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi	194
E4.6.	K- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi	194

E5.7. Pb- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi	209
E5.8. NH ₄ - klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi	209
E5.9. Na- klinoptilolitin kayıp tanjantının sıcaklık ile değişimi	210
E5.10. Ca- klinoptilolitin kayıp tanjantının sıcaklık ile değişimi	210
E5.11. Li- klinoptilolitin kayıp tanjantının sıcaklık ile değişimi	211
E5.12. Cd- klinoptilolitin kayıp tanjantının sıcaklık ile değişimi	211
E5.13. Cu- klinoptilolitin kayıp tanjantının sıcaklık ile değişimi	212
E5.14. K- klinoptilolitin kayıp tanjantının sıcaklık ile değişimi	212
E5.15. Pb- klinoptilolitin kayıp tanjantının sıcaklık ile değişimi	213
E5.16. NH ₃ - klinoptilolitin kayıp tanjantının sıcaklık ile değişimi	213
E5.17. Na- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi	214
E5.18. Ca- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi	214
E5.19. Li- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi	215
E5.20. Cd- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi	215
E5.21. Cu- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi	216
E5.22. K- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi	216
E5.23. Pb- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi	217
E5.24. NH ₄ - klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi	217
E6.1. Na- klinoptilolitin Cole – Cole eğrisi	219
E6.2. Ca- klinoptilolitin Cole – Cole eğrisi	219
E6.3. Li- klinoptilolitin Cole – Cole eğrisi	220
E6.4. Cd- klinoptilolitin Cole – Cole eğrisi	220
E6.5. Cu- klinoptilolitin Cole – Cole eğrisi	221
E6.6. K- klinoptilolitin Cole – Cole eğrisi	221
E6.7. Pb- klinoptilolitin Cole – Cole eğrisi	222

E6.8.	NH ₄ - klinoptilolitin Cole – Cole eğrisi	222
E7.1.	-40 °C’ de numunelerin bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişim grafiği	224
E7.2.	0 °C’ de numunelerin bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişim grafiği	224
E7.3.	80 °C’ de numunelerin bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişim grafiği	225
E7.4.	-40 °C’ de numunelerin kayıp tanjantlarının frekans ile değişim grafiği	225
E7.5.	0 °C’ de numunelerin kayıp tanjantlarının frekans ile değişim grafiği	226
E7.6.	80 °C’ de numunelerin kayıp tanjantlarının frekans ile değişim grafiği	226
E7.7.	-40 °C’ de numunelerin sanal bağıl dielektrik sabitlerinin frekans ile değişim grafiği	227
E7.8.	0 °C’ de numunelerin sanal bağıl dielektrik sabitlerinin frekans ile değişim grafiği	227
E7.7.	80 °C’ de numunelerin sanal bağıl dielektrik sabitlerinin frekans ile değişim grafiği	228
E8.1.	1 MHz frekansta numunelerin bağıl dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri	230
E8.2.	8 MHz frekansta numunelerin bağıl dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri	230
E8.3.	13 MHz frekansta numunelerin bağıl dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri	231
E8.4.	1 MHz frekansta numunelerin kayıp tanjantlarının sıcaklıkla değişimleri	231
E8.5.	8 MHz frekansta numunelerin kayıp tanjantlarının sıcaklıkla değişimleri	232
E8.6.	13 MHz frekansta numunelerin kayıp tanjantlarının sıcaklıkla değişimleri	232
E8.7.	1 MHz frekansta numunelerin sanal bağıl dielektrik	

sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri	233
E8.8. 8 MHz frekansta numunelerin sanal bağıl dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri	233
E8.9. 13 MHz frekansta numunelerin sanal bağıl dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri	234

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	Zeolitlerin sınıflandırılması	6
2.2.	Önemli sentetik zeolitler	7
5.1.	Moleküllerde ortaya çıkan titreşim hareketleri	45
5.2.	1000 – 600 cm ⁻¹ aralığındaki titreşimlerin korelasyon çizelgesi	47
6.1.	İyonik formları elde edilen elementlerin iyon yarıçapları	65
6.2.	Numunelerin yoğunluk ölçüm sonuçları	65
6.3.	Doğal klinoptilolitin titreşim bandları	68
6.4.	Doğal klinoptilolitin XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri	73
6.5.	Klinoptilolitin Na formunun XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri	73
6.6.	Klinoptilolitin Ca formunun XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri	75
6.7.	Klinoptilolitin Li formunun XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri	75
6.8.	Klinoptilolitin Cd formunun XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri	75
6.9.	Klinoptilolitin Cu formunun XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri	75
6.10.	Klinoptilolitin K formunun XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri	76
6.11.	Klinoptilolitin Pb formunun XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri	76
6.12.	Klinoptilolitin NH ₄ formunun XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri	76
6.13.	Klinoptilolit numunelerin birim hücre parametreleri, hacimleri ve ac düzlemleri	76
6.14.	Farklı bölgelerden alınan klinoptilolit numunelerinin element analiz sonuçları	78
6.15.	Numunelerin % cinsinden kimyasal analiz verileri	79
6.16.	Numunelerin birim hücrelerindeki atom sayıları ve Si/Al oranları	79

6.17.	Klinoptilolit formlarının birim hücrelerindeki atom sayılarının doğal klinoptilolite göre iyon değiştirme yüzdeleri	79
6.18.	Numunelerin iyon değişim yüzdelerinin sıralanması	80
7.1.	Analizörle ölçülebilen empedans parametreleri	87
9.1.	-40 °C' de numunelerin ($\epsilon' - f$) _{max} değişimleri	147
9.2.	0 °C' de numunelerin ($\epsilon' - f$) _{max} değişimleri	147
9.3.	80 °C' de numunelerin ($\epsilon' - f$) _{max} değişimleri	148
9.4.	-40 °C' de numunelerin ($\epsilon' - f$) _{min} değişimleri	148
9.5.	0 °C' de numunelerin ($\epsilon' - f$) _{min} değişimleri	148
9.6.	80 °C' de numunelerin ($\epsilon' - f$) _{min} değişimleri	148
9.7.	-40 °C' de numunelerin ($\tan\delta - f$) _{max} değişimleri	148
9.8.	0 °C' de numunelerin ($\tan\delta - f$) _{max} değişimleri	149
9.9.	80 °C' de numunelerin ($\tan\delta - f$) _{max} değişimleri	149
9.10.	-40 °C' de numunelerin ($\epsilon'' - f$) _{max} değişimleri	149
9.11.	0 °C' de numunelerin ($\epsilon'' - f$) _{max} değişimleri	149
9.12.	80 °C' de numunelerin ($\epsilon'' - f$) _{max} değişimleri	150
9.13.	-40 °C' de numunelerin ($\epsilon'' - f$) _{min} değişimleri	150
9.14.	0 °C' de numunelerin ($\epsilon'' - f$) _{min} değişimleri	150
9.15.	80 °C' de numunelerin ($\epsilon'' - f$) _{min} değişimleri	150
9.16.	1 MHz' de numunelerin ($\epsilon' - T$) _{max} değişimleri	151
9.17.	8 MHz' de numunelerin ($\epsilon' - T$) _{max} değişimleri	151
9.18.	13 MHz' de numunelerin ($\epsilon' - T$) _{max} değişimleri	152
9.19.	1 MHz' de numunelerin ($\epsilon' - T$) _{min} değişimleri	152
9.20.	8 MHz' de numunelerin ($\epsilon' - T$) _{min} değişimleri	152
9.21.	13 MHz' de numunelerin ($\epsilon' - T$) _{min} değişimleri	152
9.22.	1 MHz' de numunelerin ($\tan\delta - T$) _{max} değişimleri	152
9.23.	8 MHz' de numunelerin ($\tan\delta - T$) _{max} değişimleri	153
9.24.	13 MHz' de numunelerin ($\tan\delta - T$) _{max} değişimleri	153
9.25.	1 MHz' de numunelerin ($\tan\delta - T$) _{min} değişimleri	153
9.26.	8 MHz' de numunelerin ($\tan\delta - T$) _{min} değişimleri	153
9.27.	13 MHz' de numunelerin ($\tan\delta - T$) _{min} değişimleri	153

9.28.	1 MHz' de numunelerin $(\epsilon'' - T)_{\max}$ değişimleri	154
9.29.	8 MHz' de numunelerin $(\epsilon'' - T)_{\max}$ değişimleri	154
9.30.	13 MHz' de numunelerin $(\epsilon'' - T)_{\max}$ değişimleri	154
9.31.	1 MHz' de numunelerin $(\epsilon'' - T)_{\min}$ değişimleri	154
9.32.	8 MHz' de numunelerin $(\epsilon'' - T)_{\min}$ değişimleri	154
9.33.	13 MHz' de numunelerin $(\epsilon'' - T)_{\min}$ değişimleri	154

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

C	: Sığa
d	: Yoğunluk
d_1	: Kristalde yan yana olan Bragg düzlemleri arasındaki açıklık
E	: Elektrik alan
f_r	: Relaksasyon frekansı
I_c	: Kapasitif akım
J	: Akım yoğunluğu
P	: Kutuplanma
p	: Dipol moment
q	: Yük
n	: Katyon yükü
m	: Kütle
M	: Herhangi bir alkali yada toprak alkali katyonu (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} ve Sr^{+2})
n	: = 1,2,3,..... herhangi bir tam sayısı saçılan demetin derecesi
N	: Birim hacim başına dipollerin sayısı
$\tan\delta$: Kayıp tanjantı
T	: Zaman
T_c	: Curie sıcaklığı
Z	: Empedans
Q	: Kalite çarpanı
V	: Hacim
λ :	: X-ışınlarının dalga boyu.
θ	: Demetin geliş açısı
ϵ	: Dielektrik sabiti
ϵ_0	: Boşluğun dielektrik sabiti
ϵ'	: Bağlı dielektrik sabiti
ϵ''	: Sanal bağlı dielektrik sabiti
ϵ^*	: Kompleks dielektrik sabiti
δ	: Kayıp açısı

- ω : Açısal frekans
 τ : Relaksasyon zamanı
 α : Kutuplanabilirlik
 φ : Faz açısı
 σ : İletkenlik
 χ : Süseptibilite
 χ' : Bağlı süseptibilite sabiti
 χ'' : Sanal bağlı süseptibilite
 χ_s : Statik alanda elektrik süseptibilite

1. GİRİŞ

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip olan sulu alümino silikatları olarak tanımlanır. Zeolit sözcüğü, yunanca 'kaynayan taş' anlamına gelir. Bu ismin verilmesinin sebebi, zeolit kristallerinin alevde ısıtıldığında, yapısında bulunan suyun sebep olduğu köpürmedir. Doğal ve sentetik zeolitler olarak iki ana grupta incelenirler. Bizim dielektrik özelliklerini incelediğimiz, klinoptilolit doğal zeolitler grubunda yer almaktadır.

Malzeme karakterizasyonunda amaç numunelerin yoğunluklarını, içeriklerini, yüzde bileşimlerini, yüzey fotoğraflarını incelemek ve nokta analizleri gibi analizleri yapmaktır. Karakterizasyon çalışmasındaki amaç malzemeyi tanımdır. Örneğin malzemenin içerisinde su olup olmadığını, malzemenin kristal veya amorf yapıda olup olmadığı gibi bilgileri karakterizasyon ile belirleyebiliriz.

Maddeler, iletkenlikleri açısından iletken, yarıiletken ve dielektrik olarak sınıflandırılır. Dielektrik maddeler, 4 eV' dan daha büyük bir yasak enerji aralığına sahiptir. Dielektrikler, elektriği iletmezler. Uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Uygulanan elektrik alan etkisinde, elektronlar ve atomlar yer değiştirir, sonuçta elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Elektriksel kutuplanma ile oluşan dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde, elektriksel yük birikimi sağlar. Bundan dolayı kondansatör yapımında kullanılırlar. Kondansatör malzemesi olarak kullanılacak dielektriğin, bağıl dielektrik sabitinin çok yüksek (binler mertebesinde) ve dielektrik kaybın ise düşük olması istenir.

Dielektrikler, elektrik devresinde, yük transferini engelledikleri için yalıtkan olarak kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmak istenilen dielektriklerin bağıl dielektrik sabitinin büyük olması ve özdirençlerinin ise yüksek olması istenir.

Çalışmanın amacı Gördes (Manisa) yöresi klinoptilolit doğal ve iyonik formlarının kondansatör dielektriği veya yalıtkan malzeme olarak kullanımının mümkün olup olmadığını araştırmaktır. Kapsamı ise, Gördes (Manisa) yöresi klinoptilolit çeşitli katyonik formlarını elde etmek ve elde edilen bu numunelerin karakterizasyonunu, IR, XRD, XRF ve SEM ile yaparak, hazırlanan

malzemelerin dielektrik özelliklerini incelemektir. Numunelerin dielektrik özelliklerini incelemek amacıyla , ϵ' , ϵ'' ve $\tan\delta'$ nın frekans ve sıcaklık ile değişim grafikleri ve Cole – Cole eğrileri çizdirildi, grafikler ve eğriler yorumlandı.

2. ZEOLİTLER

2.1. Tarihçe

Zeolitlerin tarihi, keşfedilen ilk zeolit minerali olan sitilbitin, 1756 yılında İsveçli mineralog A. F. Cronstedt tarafından keşfiyle başlar [1], biçiminde kabul edilmesine rağmen tarihte 2000 yılı aşkın süredir, zeolitik tüflerin , tuğla taşı [2] ve betonu oluşturan hammaddelerden biri olarak kullanıldıkları bilinmektedir [3]. Binlerce yıldır kullanılmalarına rağmen, gerçek tarihinin Cronstedt' in keşfiyle başladığı kabul edilir [4]. İsim babası olan, Cronstedt, İsveç' in Lappmark bölgesinde Svappari bakır ocaklarında bulduğu bu mineralleri, deney tüpünde ısıtmış ve bunun sonucunda bu minerallerin köpürdüğünü görmüş ve bu özelliğinden dolayı Yunanca 'kaynamak' ve 'taş' anlamına gelen 'zeo' ve 'lithos' kelimelerinden türeterek, bu minerallere 'zeolit' adını vermiştir [5]. Zeolitleri ise, toprak alkali ve alkali sulu alümino silikatları içeren, yeni bir mineral olarak tanımlamıştır [6].

Damour, 1840 yılında, zeolit kristalleri susuzlaştırarak, morfolojilerini ve saydımlıklarını incelemiş ve susuzlaştırmanın tersinir şekilde olduğunu keşfetmiştir [4]. Eichorn, 1854 yılında, zeolitlerde iyon değişim özelliğini incelemiş ve tersinir olduğunu keşfetmiştir [5]. St. Claire Deville, 1862 yılında, doğal zeolit olan levynit' in ilk hidrotermal sentezini gerçekleştirmiştir [1]. Weigel ve Steinhoff, 1925 yılında zeolitlerin ilk moleküler elek özelliğini incelemişlerdir [6]. Onlar, susuzlaştırılmış şabazit kristallerinin, hızlı bir şekilde suyu, metil alkolü ve formik asidi adsorpladığını, benzen, aseton ve eteri adsorplamadığını keşfetmişlerdir [4]. Zeolitlerin ilk x ışını kırınım yöntemi ile yapı tayini, 1930 yılında Taylor ve Pauling tarafından yapılmıştır [5]. 1932 yılında, McBain tarafından, moleküler çapta elek gibi davranan, gözenekli katı malzemeler, moleküler elekleri olarak tanımlanmıştır [7]. İngiltere' de Barrer, 1935 ile 1940 yılları arasında, zeolit adsorpsiyonu ve sentezlenmesi üzerine öncü çalışmalar yapmıştır [5]. Barrer' in zeolit sentezlenmesi üzerine yaptığı çalışmalar, A.B.D.' de Union Carbide Şirketinin bir birimi olan, Linde Cooperation' da çalışan, R. M. Milton ve çalışma arkadaşı, D. W. Breck' e esin

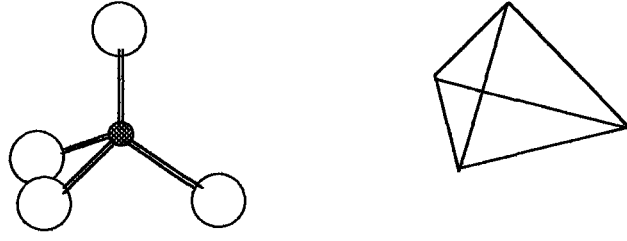
kaynağı olmuştur. Bu çalışmaların sonucunda, gözenek boyutu daha büyük ve geniş olan, zeolit A ismini verdikleri, ilk sentetik zeoliti geliştirmişlerdir [6]. 1949 – 1954 yılları arasında ticari değeri olan, zeolit A ile birlikte, zeolit Y ve X' i de keşfetmişlerdir [4,8]. Sonraki yıllarda sentetik zeolitlerin geliştirilmesi çalışmaları artarak devam etmiştir [8].

1950' li yıllara kadar, doğal zeolit minerallerinin, bazaltlar ve volkanik kayalar içindeki tüflerde, az miktarda bulunduğu düşünülmüştür [9]. 1950' li yıllardan, 1962 yılına kadar yapılan jeolojik keşifler sonucunda, bu düşüncenin doğru olmadığı [1] ve adsorbent olarak ticari uygulamaya sahip olan klinoptilolit, şabazit, mordenit ve eriyonit gibi doğal zeolit içeren yatakların [9] Japonya, A.B.D., Rusya Federasyonu, Doğu ve Batı Avrupa ve çeşitli Afrika ülkelerinde bulunduğu görülmüştür [6,8]. Günümüzde Japonya, doğal zeolit en büyük kullanıcısıdır [5].

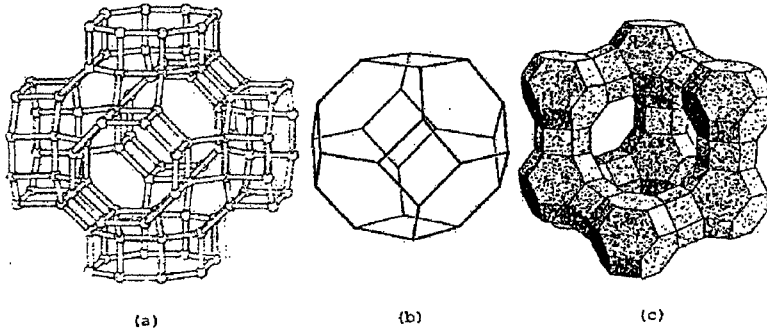
2.2. Mineralojisi , Sınıflandırılması ve Özellikleri

Alkali ve toprak alkali elementlerin, kristal yapılı sulu alümino silikatlarına zeolit adı verilir [10]. Zeolitler, SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinin, üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan, temel silikat yapısına sahiptirler [11]. Yapıdaki her oksijen, iki dörtyüzlü tarafından paylaşılır. Şekil 2.1' de gösterildiği gibi SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinde, ortada, oksijenden daha küçük olan Si^{+4} ve Al^{+3} iyonu, köşelerde ise oksijen iyonları bulunur [4]. Oksijen iyonu -2 , silisyum iyonu ise $+4$ değerliğine sahiptir. Silisyum iyonu, etrafındaki oksijen iyonlarından, ancak -4 değerliğini karşılar. Bu durumda, her oksijen iyonunun, -1 değerliği kalacağından, başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir [12]. Alümino dörtyüzlüsü incelendiğinde ise elektrik yükünün dengelenmesi ve kristal yapının oluşması için Ca^{+2} , K^+ ve Na^+ gibi yapıdaki değişebilir katyonlardan sağlanabilen, fazlalık bir artı yüke ihtiyaç olduğu görülür [13].

Dörtyüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmelerinden, zeolit bal peteğine benzeyen, gözenek ve kanallarını içeren, kristal yapısı oluşur [14]. Zeolitlerin en önemli yapısal özelliği, bu kanallardır (Şekil 2.2) [15].



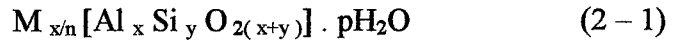
Şekil 2.1. SiO₂ ve AlO₄ dörtyüzlüsü [4]



Şekil 2.2. Zeolit yapılar a) Silika ve alümino dörtyüzlülerinin oluşturduğu kesik kübik dörtyüzlü çatının stereoskopik görünümü [14]
 b) Sadece dörtyüzlü merkezlerini birleştirerek, elde edilen kesik kübik dörtyüzlü çizimi [13]
 c) Kesik kübik dörtyüzlülerin birleşmesi ile oluşan fojasit yapı [6]

Zeolitlerin kanal genişlikleri, birkaç angstrom boyutundaki moleküllerin geçmesine uygundur. Zeolitlerin kristal yapısındaki yabancı iyonların veya moleküllerin barınabileceği boşluk miktarı toplam hacmin, %20 – 50' sine ulaşabilir [5,8].

Zeolitlerin ideal kimyasal formülü,



dir.

Burada; M, herhangi bir alkali yada toprak alkali katyonu (Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca⁺², Mg⁺², Ba⁺² ve Sr⁺²)

n, katyon yükünü gösterir. y/x oranı, 1 ile 6 ve p/x oranı ise 1 ile 4 arasında olan bir sayıdır [16].

Zeolitlerin sınıflandırılması çeşitli şekillerde yapılır. Bunlardan bir tanesi çizelge 2.1’ de gösterildiği gibidir.

Çizelge 2.1. Zeolitlerin sınıflandırılması [16]

Grup Adı	Mineral Adı	Kimyasal Birleşimi
1	Analsim Grubu Analsim Wairakit Viseit	$\text{Na}_{16} \text{Al}_{16} \text{Si}_{32} \text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_8 \text{Al}_{16} \text{Si}_{32} \text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2 \text{Ca}_{10} \text{Al}_{20} \text{Si}_6 \text{P}_{10} \text{O}_{60} (\text{OH})_{36} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
2	Lamontit Grubu Lamontit Yugawaralit Brewsterit Goosecreekite	$\text{Ca}_4 \text{Al}_8 \text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_2 \text{Al}_4 \text{Si}_{12} \text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_2 \text{Al}_4 \text{Si}_{12} \text{O}_{32} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_2 \text{Al}_4 \text{Si}_{12} \text{O}_{32} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
3	Natrolit Grubu Natrolit Tetranatrolit Mesolit Skolesit Gonardit Tomsonit Edingtonit	$\text{Na}_{16} \text{Al}_{16} \text{Si}_{24} \text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{14.4} \text{Ca}_{0.4} \text{Al}_{15.3} \text{Si}_{24.7} \text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{14} \text{Ca} \text{Al}_{16} \text{Si}_{24} \text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_4 \text{Al}_8 \text{O}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_5 \text{Ca}_2 \text{Al}_9 \text{Si}_{11} \text{O}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_4 \text{Ca}_8 \text{Al}_{20} \text{Si}_{20} \text{O}_{80} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ba}_2 \text{Al}_4 \text{Si}_6 \text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
4	Mordenit Grubu Mordenit Daşıardit Epistilbit Feriierit 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	Höyländit Grubu Höyländit Klinoptilolit Stilbit Stellerit Barrerit	$\text{Na}, \text{Ca}_4, \text{Al}_9, \text{Si}_{27} \text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ $(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})_3 \text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2 \text{Ca}_4 \text{Al}_{10} \text{Si}_{26} \text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_8 \text{Al}_{16} \text{Si}_{56} \text{O}_{144} \cdot 56\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{16} \text{Al}_{16} \text{Si}_{56} \text{O}_{144} \cdot 52\text{H}_2\text{O}$
6	Filipsit Grubu Filipsit Harmotom Merlionit Gismondin Garronit Gobbinsit Amisit Mazzit Paulingit	$\text{K}_2 (\text{Ca}, \text{Na}_2)_2 \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ba}_2 (\text{Ca}_{0.5} \text{Na}) \text{Al}_5 \text{Si}_{11} \text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $(\text{K}, \text{Na})_5 (\text{Ba}, \text{Ca})_2 \text{Al}_9 \text{Si}_{23} \text{O}_{64} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_4 \text{Al}_8 \text{Si}_8 \text{O}_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na} \text{Ca}_{2.5} \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_4 (\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2) \text{Al}_6 \text{Si}_{10} \text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_4 \text{K}_4 \text{Al}_8 \text{Si}_8 \text{O}_{32} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2 \text{Mg}_2 \text{Ca}_{1.5} \text{Al}_9 \text{Si}_{27} \text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ $(\text{K}_2 \text{Na}_2 \text{Ca})_{86} \text{Al}_{172} \text{Si}_{500} \text{O}_{1344} \cdot 700\text{H}_2\text{O}$
7	Eriyonit Grubu Eriyonit Ofretit Levinit	$(\text{K}_2 \text{Na}_2 \text{Ca} \text{Mg})_4 \text{Al}_8 \text{Si}_{28} \text{O}_{73} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ $(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{2.5} \text{Al}_5 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na} \text{Ca}_{2.5} \text{Al}_6 \text{Si}_{12} \text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
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	Fojasit Grubu Fojasit	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{29} \text{Al}_{58} \text{Si}_{134} \text{O}_{384} \cdot 240\text{H}_2\text{O}$
10	Bilinmeyen Yapılar Partheit Kovlesit Perlialit	$\text{Ca}_8 \text{Al}_{16} \text{Si}_{16} \text{O}_{64} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_6 \text{Al}_{12} \text{Si}_{18} \text{O}_{60} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_9 \text{Na}(\text{Ca}, \text{Sr}) \text{Al}_{12} \text{Si}_{24} \text{O}_{72} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 2.2' de ise, önemli sentetik zeolitler, kimyasal bileşimleri ile verilmektedir.

Çizelge 2.2. Önemli sentetik zeolitler [7,10,17]

Sentetik Zeolitin Adı	Kimyasal Bileşimi
Zeolit A	$\text{Na}_{12} [(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Zeolit X	$\text{Na}_{86} [(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$
Zeolit Y	$\text{Na}_{56} [(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
Zeolit L	$\text{K}_9 [(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Zeolit Omega	$\text{Na}_{6.8}(\text{Tetrametilamonyum})_{1.6} [(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$
ZK - 5	$(\text{Na}_2, \text{R})_{15} [(\text{AlO}_2)_{30}(\text{SiO}_2)_{66}] \cdot 98\text{H}_2\text{O}$
Zeolit W	$\text{K}_{42} [(\text{AlO}_2)_{42}(\text{SiO}_2)_{76}] \cdot 107\text{H}_2\text{O}$
Zeolit P - W	$\text{K}_{16} [(\text{AlO}_2)_{29}(\text{SiO}_2)_{25}(\text{PO}_2)_{10}] \cdot 55\text{H}_2\text{O}$
Zeolit T	$(\text{Na}_{1.2}, \text{K}_{2.8}) [(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{14}] \cdot 14.4\text{H}_2\text{O}$
Zeolit P	$\text{Na}_6 [(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Zeolit F (Linde)	$\text{K}_{11} [(\text{AlO}_2)_{11}(\text{SiO}_2)_{11}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Zeolitlerin çatı yapısı, katyonlar ve su molekülleri tarafından işgal edilen, kanalları ve ara boşlukları içerir [16]. Zeolitleri, benzer özelliklerdeki mineral gruplarından ayıran, en önemli özelliklerden birisi de, yapı içerisindeki kanallarda su moleküllerinin bulunmasıdır [18]. Bu boşluklarda, Na^+ , Ca^{+2} , K^+ katyonları, su molekülleri ile çevrilirler ve bu su molekülleri, zayıf bağlarla hem artı yüklü katyonlara hem de silikat yapısına bağlıdır [7,16]. Bu katyonlar, hareketlidir ve düzenli biçimde iyon değişimini gerçekleştirirler. Genelde, yapısında Ca^{+2} iyonu bulunan zeolitler, daha fazla miktarda su içerirler. Yüzey suyu, hacimce %50' lere varan bir oranda, çatı içinde bulunmasına rağmen, ısıtılarak, çatıya zarar vermeden yapıdan uzaklaştırılabilir ve tersinir olarak yapıya alınabilir. Isıtma sıcaklığı, zeolitin cinsine göre değişir [16].

Doğal zeolitlerde, Si / Al oranı, 1 ile 6 arasında değişen bir değer alır [19]. Si/ Al oranının üst sınırı klinoptilolit, mordenit, ferrierit ve daşıardit gibi doğal zeolitler için 5 veya 6' dır [7,16]. Bazı zeolitlerde AlO_4 dörtyüzlüleri, SiO_4 dörtyüzlüleri ile değiştirilebilir. Bu durum, kristal yapısında bir değişikliğe neden olmaz. Zeolitlerde, $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ oranı arttıkça, zeolitlerin asitlere ve sıcaklığa karşı dayanıklılığının arttığı gözlenir [19]. Zeolit A ve X' de, bu oran yaklaşık olarak 2' dir. Bu değer zeolitler için ulaşılabilecek en yüksek Al miktarıdır [6].

Zeolitler, 100 °C – 350 °C sıcaklık aralığında ısıtıldıklarında, yapılarında bulunan su molekülleri, yapıda bozulmaya sebep olmadan, belli sıcaklıklarda, kesikli olarak değil de, sürekli şekilde yapıdan ayrılırlar [20-22]. Zeolitin yapısındaki yüzey suyu uzaklaştırıldıktan sonra, zeolit boşluklarına tekrar, H₂O, NH₃ (amonyak), Hg (civa buharı) gibi, molekül boyutları ile zeolit yapının uygun olduğu, maddeler alabilir [4]. Zeolitler, bu özelliklerinden dolayı molekül elekleri olarak kullanılırlar [19]. Alınan katyonların özellikleri, kanal açıklığını önemli ölçüde etkiler. Örneğin elektrik yükünün dengelenmesi için Ca⁺² katyonu, iki Na⁺ katyonunu yerini alabilir. Böylece kanal genişliği artar. Na⁺ katyonunun yerini, daha büyük K⁺ katyonu alırsa kanal genişliği azalır. Yapıdaki katyonlar ne kadar az sayıda bulunurlarsa, o kadar dolaşım özgürlüğüne sahip olurlar. Ayrıca K⁺ ve Na⁺ gibi tek değerlikli iyonlar, daha zayıf elektrik yükleri ile bağlı olduklarından, Ca⁺² iyonları gibi çift değerlikli iyonlara göre daha hareketlidirler [16].

Zeolitlerin, diğer ayırt edici özelliklerinden biri de iyon değişim olayını gerçekleştirebilmeleridir [23]. Zeolitten süzülen çözelti, herhangi bir engelle karşılaşmadan geçerken, içerisindeki iyonlar, zeolit yapısındaki iyonlar ile yer değiştirebilir [24]. Bu yer değiştirme olayına, iyon değişimi denir. Zeolitlerde iyon değişimi sırasında, çözeltideki katyonlar, zeolitin kendi alümino silikat yapısındaki katyonlar ile yer değiştirir [22]. Zeolitler, gram başına 3 – 4 milieşdeğer grama kadar katyon değişim kapasitesine sahip oldukları için çok iyi iyon değiştiricilerdir [7]. İyon değişimi ile zeolitin yapısına giren katyonlar, zeolitlerin moleküler elek özelliklerini büyük ölçüde değiştirirler [14].

2.3. Kullanım Alanları

Zeolitlerin endüstride geniş kullanım alanı bulmalarının belli başlı nedenleri, yüksek iyon değişim kapasiteleri [25], adsorpsiyon [4] ve moleküler elek olma özellikleri [9], kristal yapılarının bozulmadan susuzlaştırılmalarına uygun olması ve düşük yoğunluk gibi kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmalarıdır [7 - 9]. Zeolitlerin uygulama alanlarını geliştirmek için araştırmalar devam etmektedir. Şu ana kadar yapılan çalışmalar sonucunda, zeolit A, X, Y, L, omega, ZK– 5, F ve W gibi sentetik zeolitler ile klinoptilolit, şabazit, eriyonit,

analsim, ferierit, lamontit, filipsit ve mordenit gibi doğal zeolitlerin ticari kullanım alanlarına sahip olduğu görülmüştür [9,26]. Sentetik zeolitlerin çoğu, tek bir kullanım alanına sahiptir. Örneğin ZK – 5 zeoliti, kataliz [27] ve F ve W zeolitleri ise iyon değişim alanında kullanılırlar [4,9]. Zeolit X ve Y ise, hem adsorpsiyon hem de kataliz alanlarında kullanılırlar [9,13,27].

Doğal zeolitler,yalıtımda, kurutmada [5,16], dolgu malzemesi olarak kağıt üretiminde [28], katkı maddesi olarak hayvan yemi üretiminde [2], deterjan üretiminde [29 - 31], diş macunu üretiminde [32], enerji depolanmasında [33], diyaliz sıvısının re jenerasyonunda [34], yağ ve petrokimya sanayiinde [32], atık sulardan zararlı metal katyonların ayrılmasında [6], doğal gazdan suyun ve CO₂'nin uzaklaştırılmasında [25], havanın oksijence zenginleştirilmesinde[3], balık kültür sistemlerinde [8], hayvan dışkıındaki kötü kokuların giderilmesinde [6], toprak ıslahında [35], kimyasal gübre sanayiinde [16], radyoaktif iyonların tutulmasında [36], atık sulardan ve tarımsal atıklardan NH₄⁺ iyonlarının giderilmesinde [37], CH₄ gibi gazların ve suyun adsorpsiyonunda [9,23], sentetik böbrek yapımında [22], pozolan çimentosu üretiminde [8], deniz suyundan içme suyu elde edilmesinde [16,38] ayrıca yüzyıllardan beri, dayanıklı oldukları ve kolaylıkla kesilip işlendikleri için yapı taşı olarak inşaat sektöründe kullanılırlar [8,39,40].

Doğal zeolitler, sentetik zeolitlere kıyasla daha ucuzdur [23]. Buna karşılık, doğada geniş ve istenen saflıkta zeolit yataklarının az olması, gözenek boyutu ve boşluk hacimlerinin sınırlı olması, bileşimlerin uniform olmayışı ve yapılarındaki safsızlıklar, doğal zeolitlerin kullanım alanlarını sınırlandıran en önemli sebeplerdir [16,41].

3. KLİNOPTİLOLİT

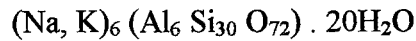
3.1. Tarihçe

İlk klinoptilolit örnekleri, Pirsson tarafından, 1890 tarihinde bulunmuştur. Ancak Pirsson, kimyasal yapısının mordenit şeklinde olduğunu iddia etmiştir. 1894 yılında yayınlanan, Dana' nın kitabında 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 olduğunu ileri sürmüş ve bu minerallere klinoptilolit adını vermiştir [14].

Hay ve Bannister tarafından, 1943 yılında gerçekleştirilen, x- ışını analizleri sonucunda, klinoptilolit, farklı bir mineral olarak değil, yüksek silikalı höylandit olarak tanımlanmış ve aralarındaki sıkı ilişki vurgulanılmıştır. 1960 yılında Mason ve Sand ve aynı yıl Mumpton tarafından klinoptilolitin 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, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de ani ısıtmada kristal yapıları bozulmayan minerallerdir. Alietti ve Boles, 1972 yılında, höylandit grubu zeolitlerin kimyasal birleşimleri ve ısıl davranışları 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 ayırım, çok kesin değildir. Bu konuda, Mason ve Sand tarafından yapılan, bu grubun minerallerinden, $(Ca + Sr + Ba) > (Na + K)$ olanların höylandit ve diğerlerinin ise klinoptilolit olduğu şeklindeki tanımlama kabul edilmiştir [14,16].

3.2. Mineralojisi ve Özellikleri

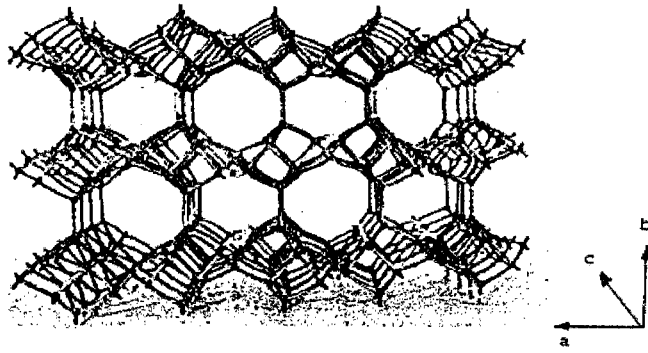
Klinoptilolit, höylandit doğal zeolit grubunun, silikaca zengin bir üyesidir ve höylandit ile benzer bir yapı gösterir. Kimyasal birleşimi,



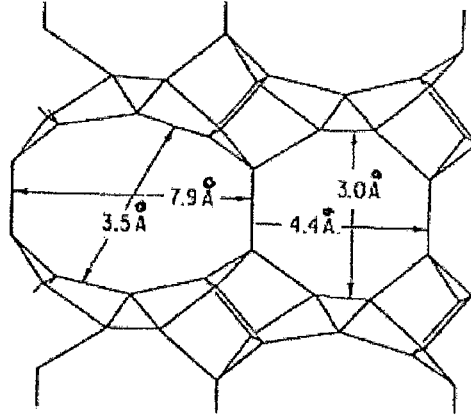
şeklinde [14]. Klinoptilolit, monoklinik simetriye sahiptir [42].

Şekil 3.1' de gösterildiği gibi, klinoptilolit kristal yapısı, dörtyüzlülerin dört, beş ve altı elemanlı halkalarından oluşan katmanlar şeklindedir [16,23]. Bu katmanlar, oksijen köprüleri ile birbirlerine bağlanırlar [43]. Bağlanmalar sonucunda katmanlar arasında iki boyutlu (2D) mikro gözenekli kanal yapısı oluşur [23]. Şekil 3.2' de gösterilen, eliptik pencere adı da verilen, bu kanalların boyutları, $7,9 \times 3,5 \text{ \AA}$ ve $4,4 \times 3 \text{ \AA}$ dur [23,43].

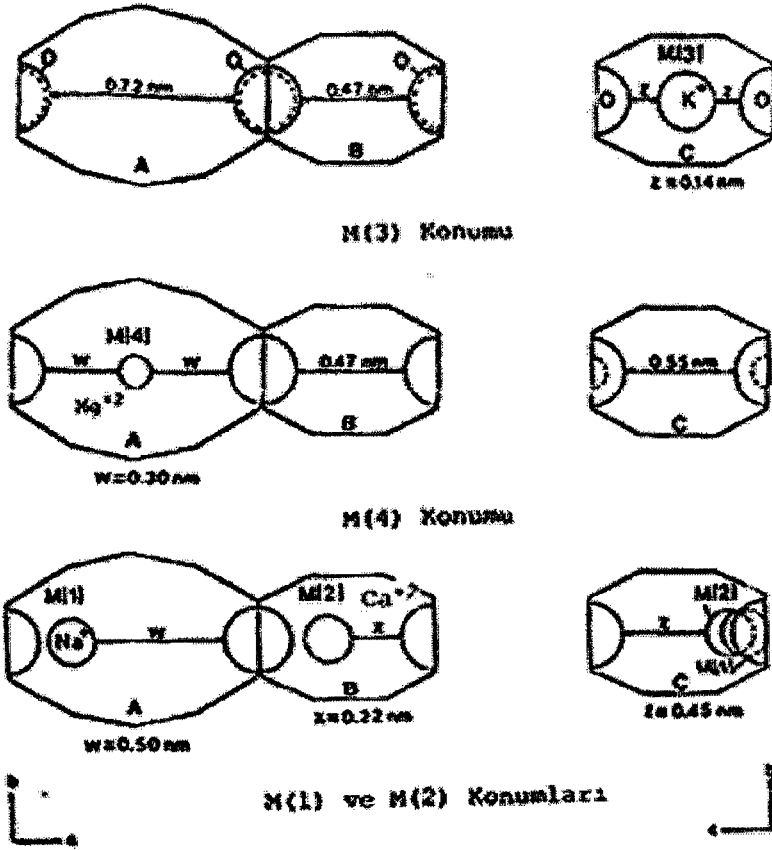
Klinoptilolit katyon konumları ise şekil 3.3' de gösterilmektedir [10,36]. Klinoptilolit yapısı düzlemlere göre incelendiğinde ise, ab düzleminde bakıldığında (0 0 1) kristalografik düzlemine dik, c eksenine boyunca birbirine paralel konumda bulunan, 8 ve 10 üyeli halkalardan, bc düzlemine bakıldığında ise (1 0 0) kristalografik yüzeyine dik, a eksenine boyunca, 8 üyeli halkalardan oluşan kanallar sistemi şeklinde olduğu görülür [23]. Chen ve arkadaşlarının yapmış olduğu, tam olarak sonuçlandırılmamış çalışmanın yapısal verilerine göre, Kaliforniya' daki klinoptilolitlerin çatı topolojilerinin, höylanditten biraz farklı olduğunu görülmüştür. Bu çalışmaya göre höylandit yapısı, sekiz ve on üyeli halkaların her ikisinden, klinoptilolit yapısı ise yalnız on üyeli halkalardan oluşan kanallara sahiptir [44].



Şekil 3.1. Klinoptilolit kristal yapısı [23]



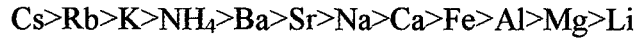
Şekil 3.2. Klinoptilolitın ab kristal düzlemi [38]



Şekil 3.3. Klinoptilolit yapısındaki katyon konumları [36]

Genellikle klinoptilolit, kimyasal analizler sonucunda yapılarındaki, K ve Na içeren değişmez katyonların yüzde ağırlıklarına göre, orijinal klinoptilolit, Na - klinoptilolit ve K - klinoptilolit olarak üç gruba ayrılır. Örneğin K₂O bileşimi, K – klinoptilolitde, % 8.30, Na – klinoptilolitde % 1,12 ve orijinal klinoptilolitde ise % 2,68’ dir [45].

Klinoptilolitin değişebilir katyonları, Na⁺, K⁺, Ca⁺² ve Mg⁺², dir [16]. 1960 yılında Ames ve Chelishchev ve arkadaşları tarafında klinoptilolitin katyon seçiciliği üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ames, radyoaktif sezyum (Cs¹³⁷) ve alkali veya toprak alkali tuz çözeltileri hazırlayarak, klinoptilolitte iyon değişimi üzerine çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalar sonucunda klinoptilolitin katyon seçiciliğinin,



şeklinde olduğunu gözlemiştir [46]. Chelishchev ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucunda da katyon seçiciliğinin aşağıdaki şekilde olduğu gözlenmiştir [16].



Klinoptilolitte serbest su, hafifçe bağlı su ve sıkıca bağlı su olmak üzere üç tip su bulunur. Knowlton ve White yaptıkları çalışmalarda, serbest suyun 65 – 85 °C’ de, hafifçe bağlı suyun yaklaşık 171 °C’ de ve sıkıca bağlı suyun ise yaklaşık 271 °C’ de yapıdan uzaklaştırılabildiğini göstermişlerdir [47]. Kristal yapıda herhangi bir bozulma olmaz. Çünkü klinoptilolitin ısı kararlılığı yaklaşık 700 °C’ dir [44].”

Filipsit ve klinoptilolit deniz dibi sedimanter kayaların kütesinin yaklaşık %80’ nini oluştururlar ve sedimanter kayalarda en fazla bulunan doğal zeolitlerdir [48]. Ayrıca A.B.D. , Japonya ve Yeni Zelanda’ da yüksek miktarda ve saflıkta yatakları olduğu bilinmektedir. Avrupa’ da ise Bulgaristan ve Macaristan’ da klinoptilolit yatakları vardır. Ayrıca Yugoslavya’ da da birkaç oluşum bilinmektedir [49]. İşletilen veya işletim için uygun kalitede olan klinoptilolit yataklarına sahip olan diğer bazı ülkeler ise Eski Rusya, Polonya, Romanya, Güney Afrika, Çin, Kore, Arjantin, Küba ve Meksika’ dır. Bu ülkelerdeki klinoptilolit yatakları işletilmektedir [8].

Türkiye’ de belirlenmiş olan, klinoptilolit yatakları ise Balıkesir-Bigadiç, Manisa-Gördes, İzmir-Urla, Gediz-Hisarçık, Kütahya-Şaphane ve Emet-Yukarı Yoncağaç’ dadır [50]. Türkiye’ de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası, Manisa-Gördes civarındaki M.T.A. ruhsatlı sahasıdır. Sahada, 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tuf belirlenmiştir [8].

3.4. Kullanım Alanları

Klinoptilolitın sezyumu tutma kapasitesi, iyon değıştirci reçinelerden yaklaşık otuz kat daha fazladır. Bu özelliğinden dolayı klinoptilolit, katı atıklarda Sr^{90} ve Cs^{137} nin tutulmasında kullanılmaktadır [9]. İlk olarak 1959 yılında Ames, Washington’ daki Hanfort laboratuvarlarında yaptığı çalışmada klinoptilolitın, nükleer atıklardaki radyoaktif Cs ve Sr’ u uzaklaştırdığını göstermiştir [2,14]. 1963 yılında, A.B.D.’ nin birçok nükleer santralinde benzer çalışmalar yapılmıştır [2]. İngiltere’ de Sellafield nükleer santralin atıklardan, Cs ve Sr izotoplarının uzaklaştırılarak, 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 [2]. Türkiye’ de ise Çekmece Nükleer Araştırma Merkezinde yapılan bir çalışmada klinoptilolitın stronsiyumu soğurması incelenmiştir [51]. Aynı yerde yapılan, başka bir çalışmada ise klinoptilolitın sezyum ve kurşun elementlerini soğurması incelenmiştir [52].

Ames ve Mercer , klinoptilolitın amonyum iyonları (NH_4^+) için yüksek seçicilik sergilediğini bulmuşlar, klinoptilolitın, kentsel ve tarımsal atıklardaki amonyum iyonlarının tutulmasında, yararlı olacağını göstermişlerdir [37]. 1971 yılında Minnesota’ da, Rosemont akarsuyu üzerine 0,6 milyon galon arıtma kapasiteli bir tesis kurulmuştur. Herbiri 300 ft³ lük 6 adet kolondan oluşan, bu tesisteki her kolonun içine 90 ton toz klinoptilolit, kentsel ve tarımsal atık su arıtımını sağlamak için konulmuştur [2]. Türkiye’ de de benzer çalışmalar

yapılmaktadır. Bunlardan biri ise su arıtımında amonyum uzaklaştırılması üzerine S. Ülkü ve F. Turgut tarafından yapılan çalışmadır [53].

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. Böylece 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 ulaşması durumunda sebep olacağı, su kirliliğinin önüne geçilmektedir [2,8].

1973 yılında Fujimori ve Moriya yaptıkları çalışmada, ağır metal iyonlarını ($\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn}$), klinoptilolit uzaklaştırdığını tesbit etmişlerdir [2]. Bu tespit, endüstriyel atık suların arıtılmasında, klinoptilolit kullanılabileceğini gösterir. [16].

Texas Üniversitesinde ve Massachusetts Teknoloji Enstitüsünde, güneş enerjisinden elde edilen ısının doğal şabazit ve klinoptilolit üzerine depolanması ve yeniden kullanılması üzerine yapılan araştırmalardan önemli sonuçlar elde edilmiştir [14].

1970 yılında Kobayashi, dolgu malzemesi olarak klinoptilolit kullanılan kağıtların, daha dayanıklı, daha iri hacimli, saydam, kesimi daha kolay ve kille doldurulmuş olana göre mürekkebi daha az dağıttığını bulmuştur. 1976 yılında da Kato, fotokopi kağıtlarının kaplanması ve plastiklerin renklendirilmesi için geliştirdiği bileşime klinoptilolit katkılanmıştır. Benzer çalışmalar, Quanchang ve arkadaşları tarafından Çin’ deki Zeolit Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır [28]. Torii ise 1978 yılında yayınladığı yazıda, kağıt dolgu malzemesi olarak yılda yaklaşık 4000 ton klinoptilolit Japonya’ belirtmiştir [16]. Aynı amaç için daha büyük miktarlarda da A.B.D. kullanıldığını bilinmektedir [49].

1970’ li yıllarda Kato ve arkadaşları, klinoptilolit fluorid içeren diş macunlarında, parlatici bir madde olarak yararlı olduğunu ve dişleri, yerine kullanılması için önerilen, CaHPO_4 (kalsiyumhipofosfat) maddesinden daha az aşındırdığını bulmuşlardır [1,2].

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 %25' lik ağırlık artımına sebep olur. Bu konuda 1960' lı yıllarda Leghorn bölgesindeki tavuk çiftliklerinde araştırmalar yapılmıştır. Daha sonra Amerikalı araştırmacılar, %5 klinoptilolit katılanmış yem ile beslenen civcivlerin daha hızlı geliştiğini belirlemişlerdir [31,32]. Tavuklara aynı karışımın verilmesi sonucunda elde edilen yumurtanın, kabuğunun daha kalın ve yumurta boyutunun daha büyük olduğu da görülmüştür. Domuz yemlerine de klinoptilolit katılarak hayvanların gelişimi incelenilmiş ve %25 - 29 oranında ağırlık artışı olduğu gözlenmiştir. Benzer çalışmalar, 1968 yılında Kondo ve Wagai tarafından da yapılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır [2].

Çimento üretiminde, perlit yerine klinoptilolitin kullanılabilir. 1974 yılında Bush, bu konuda yaptığı çalışmada, Barstow (A.B.D.) yataklarından aldığı klinoptilolitin 1150 – 1250 °C' de 5 dakika ısıtıldığında 4- 6 kat genleştiğini belirlemiştir. Yugoslavya'da çimento agrega malzemesi olarak, 1200 – 1400 °C ısıtılan klinoptilolit kullanılmaktadır [32].

1978 yılında, Galabova ve arkadaşları, havanın oksijence zenginleştirilmesi konusunda klinoptilolitle çalışmışlar fakat aldıkları sonuçların, mordenitle yapılan çalışmada alınan sonuçlar kadar iyi olmadığını görmüşlerdir. [2,9,16].

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 yataklarında yüzyıllardır bina taşı elde edilmesi amacıyla kullanılmaktadır [39].

Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO₂ ve diğer havayı kirletici gazlar zeolitlerin adsorplayıcı özelliği ile ayrılabilir. Bu alanda, mordenit ve klinoptilolitin çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur [8]. Bu çalışmalardan biride Ö. Orhun tarafından yapılan çalışmadır [54].

4. DİELEKTRİK ÖZELLİKLER

4.1. Giriş

Maddeler, iletkenlikleri açısından iletken, yarıiletken ve dielektrik olarak sınıflandırılır [55]. Bir elektrik alan etkisinde kaldığı durumda elektrik akımını geçiren yani serbest elektronları sahip olan, iletkenlikleri 10^5 S/m' den büyük olan, altın, gümüş gibi maddelere iletken adı verilir. İletkenlikleri, 10^{-8} S/m' den daha küçük olan maddelere de dielektrik ve iletkenlikleri, iletkenler ile dielektrikler arasında olan maddelere ise yarıiletken adı verilir. Yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı 4 eV' civarındadır [56].

Dielektrik maddelerin, 4 eV' dan daha büyük bir yasak enerji aralığına sahip olduğu kabul edilir. Dielektrik maddeler, yalıtkan ve kondansatör üretimi olarak iki ana uygulama alanına sahiptir. Dielektrikler, elektriği iletmezler ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektronlar ve atomlar yer değiştirir, bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde, elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için, kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni ise elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir [57].

4.2. Dipol ve Dipol Momenti Kavramı

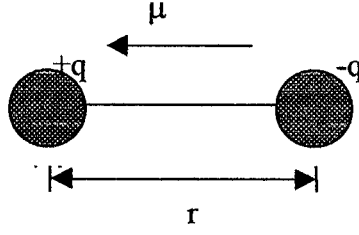
Bir dipol (kutup çifti), büyüklükleri aynı ve işaretleri zıt olan iki noktasal yükten oluşur. Dipolde, parçacıklardan birinin yükü +q diğ erinin yükü ise -q'dur [58]. Yönü, negatif yükten pozitif yüke doğrudur [59]. Şekil 4.1' de gösterilen, bir polar molekülün, elektrik momentinin büyüklüğü ise,

$$p = q r \quad (4 - 1)$$

formülü ile verilir.

Burada, q, molekülün pozitif yükünü

r, negatif ve pozitif yük arasındaki mesafe olan dipol uzunluğunu gösterir [60].



Şekil 4.1. Dipolün oluşumu [61]

4.3. Kutuplanma

19. yüzyılın sonlarına doğru Faraday tarafından öne sürülen, bir dış elektrik alanın etkisi altında kalarak kutuplanabilme yeteneğine sahip olmalarının, dielektriklerin en önemli özelliği olduğu kabul edilir [62,63].

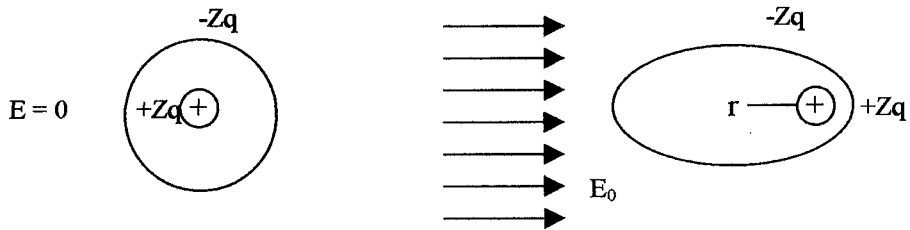
Maddenin birim hacmi başına dipol momentini yani sınır yüklerinin yüzeysel yük yoğunluğu olan kutuplanma,

$$P = Np \quad (4-2)$$

formülü ile verilir.

Burada, N, birim hacim başına dipollerin sayısını p ise ortalama elektrik dipol momentini gösterir [64].

Bir nokta yük olarak düşünülen $+Zq$ çekirdek yükü ve onu çevreleyen elektronların oluşturduğu küresel simetrik $-Zq$ yükü arasındaki çekici elektrik kuvvetinden dolayı negatif yükün merkezi, çekirdeğin bulunduğu yer ile şekil 4.2' de de görüldüğü gibi çakışmıştır. Atom, bir E_0 dış elektrik alanını içine konulduğunda alanın çekirdeğe uyguladığı kuvvet, elektronlara etkiyen kuvvetin tersi yönündedir. Denge durumunda, çekirdeğin ve negatif yük dağılımının merkezinin yerleri başlangıçtaki yerlerinden kayar [65].



Şekil 4.2. Kutuplanmanın oluşumu [65]

4.4. Kutuplanma Mekanizmaları

Dört mekanizma kutuplanmaya neden olur. Bunlar elektronik, iyonik, moleküler ve yerel yük kutuplanmalarıdır [57].

4.4.1. Elektronik kutuplanma

Elektronik kutuplanma, atom çekirdeklerine göre elektronların yer değiştirmesi olarak tanımlanır [56]. Şekil 4.3' de gösterildiği gibi bir elektrik alan bir atoma uygulandığında elektronik dizilme, alanın pozitif ucuna yakın çekirdek tarafına elektronların yoğunlaşması ile bozulur [66]. Atomlar, geçici olarak oluşturulan bir dipol gibi davranır. Bu etki küçük ve geçicidir [67] ama bütün dielektriklerde gözlenir [57]. Bu tür bir kutuplanma, bir dış alan mevcut olması durumunda 10^{-14} s gibi çok kısa bir zaman aralığında bütün iyon ve atomlarda meydana gelir [68].

4.4.2. İyonik (atomik) kutuplanma

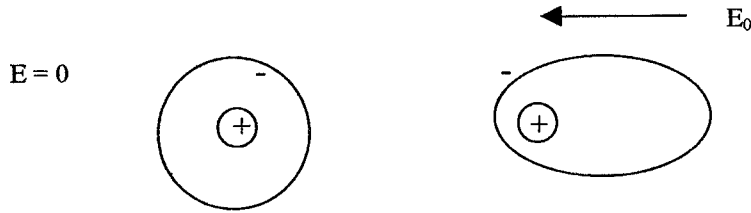
İyonik kutuplanma, heteropolar moleküllerdeki iyonların karşılıklı olarak yer değiştirmelerinden kaynaklanır [67]. İyonik kutuplanma, 10^{-13} ile 10^{-12} s gibi çok kısa bir zaman aralığında meydana gelir. Meydana gelme süresi elektronik kutuplanmadan daha kısadır [58]. İyonik olarak bağlı olan bir malzeme bir elektrik alanına yerleştirildiğinde iyonlar arasındaki bağlar elastik olarak bozulmaya uğrar. Bu nedenle yük, malzeme içerisinde yeniden dağılır. Alanın yönüne bağlı olarak katyon ve anyonlar, birlikte yaklaşır veya uzaklaşır [59]. Bu geçici olarak, kutuplanma sağlayan dipol oluşturur ve de malzeme boyutu değişebilir [66]. Bir iyonik kristale uygulanan elektrik alan, negatif ve pozitif iyonların zıt yönlerde yer değiştirmelerine neden olur [59]. Ortaya çıkan kutuplanma, dielektrik sabitine katkıda bulunur (Şekil 4.4) [69].

4.4.3. Dipolar (yönelme) kutuplanma

Bazı malzemeler, doğal olarak dipol içerir [57]. Bu tip malzemelere, polar malzemeler adı verilir. Bir alan uygulandığında, dipoller uygulanan alanla birlikte dönerler. Alan uzaklaştırıldığında dipoller aynı hizada kalarak, sürekli kutuplanmaya neden olur [66,70]. Dipol kutuplanması, elektrik alan etkisi ile moleküllerin ısı hareketlerinin düzenlenmesinden ortaya çıkar (Şekil 4.5) [69]. Sürekli kutuplanmalar, asimetrik merlerle, su ve organik polimerler gibi asimetrik moleküllerde oluşur [55]. Kristal maddelerde dipoller, erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta yönelmezler ve dipol kutuplanması, bu tür malzemelerde oluşmaz [58]. Yalnız moleküllerin gevşek olarak bağlı olduğu kristallerde, dipol kutuplanması oluşabilir örneğin belirli seramik malzemeler, bir simetri merkezinden yoksundur ancak dipol gibi davranabilirler [57].

4.4.4. Yerel yük kutuplanması

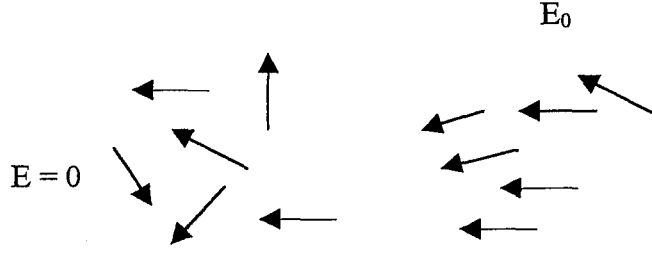
Hareketli yüklerden kaynaklanan kutuplanmadır. Bir malzemedeki, normalde safsızlıkların varlığından dolayı, fazlar arasındaki ara yüzeylerde, bir yük oluşabilir (Şekil 4.6)[55]. Malzeme, elektrik alana yerleştiği zaman yük yüzeyde, hareket edebilir. Dielektriklerin çoğunda bu tip kutuplanma büyük önem taşımaz [59,66].



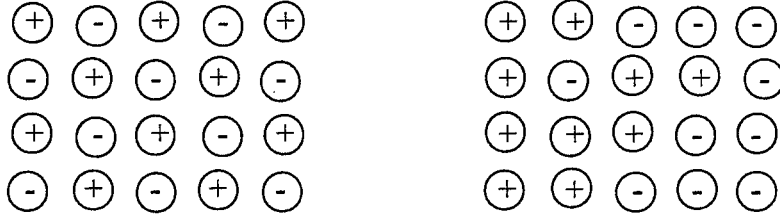
Şekil 4.3. Elektronik kutuplanma [71]



Şekil 4.4. İyonik (atomik) kutuplanma [71]

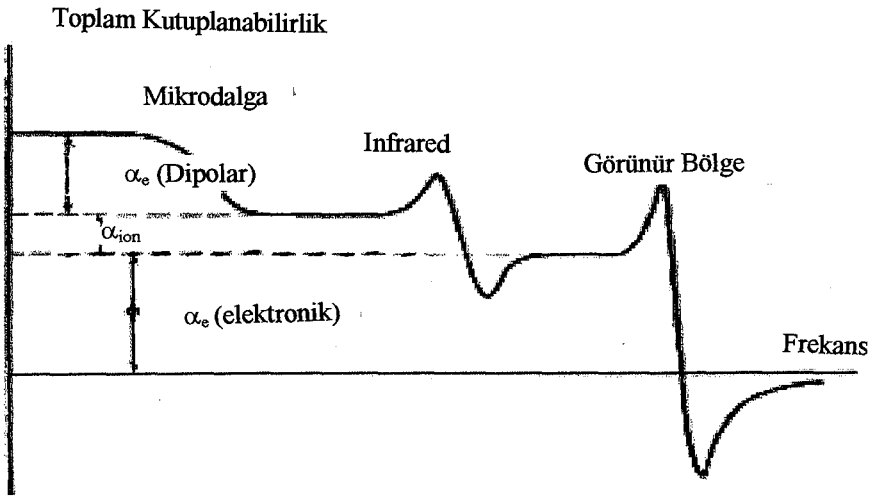


Şekil 4.5. Dipolar kutuplanma [71]



Şekil 4.6. Yerel yük kutuplanması [71]

Sözü edilen dört kutuplanma mekanizması, uygun kutuplanabilirlikle (polarizebilite) karakterize edilebilir (Bak. Eş. 4-13). Net kutuplanabilirlik, atomik kutuplanabilirlik (α_a), elektronik kutuplanabilirlik (α_e), dipol kutuplanabilirlik (α_0) ve yerel yük kutuplanabilirliğinin (α_s) toplamından oluşur (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Polarizebilitenin bir çok dağılımının frekansa bağlılığı [66]

4.5. Dielektriklerin Sınıflandırılması

Dielektrikler, dipol (polar) ve nötr (apolar, polar olmayan) dielektrikler olarak, iki ana grupta sınıflandırılırlar [63]. Bazı dielektriklerin molekülleri daima dipol bulundurlar. Bu asimetrik ve polar moleküllerde, asimetrik dağılan elektronların ortak – yük merkezi, kütleinin ağırlık merkezindeki protonların sahip olduğu + yük merkezinin dışındadır yani çakışmaz. Bir dış elektrik alan olmadığı halde, dipol moment sıfırdan farklı olur. N_2O ve H_2O gibi dipol momente sahip olan moleküllere polar moleküller adı verilir. Bu tür moleküllerden oluşan dielektriğe de polar dielektrik adı verilir [72]. N_2O ve H_2O molekülleri incelenirse, her ikisinde de azot ve hidrojen atomları, oksijen atomunun aynı tarafında yer alır. Bu şekilde oluşan kutuplanma süreklidir [63].

Bir dış elektrik alan uygulanmadığı zaman, dielektriğin oluşturduğu net bir elektriksel dipol moment yoksa, bu tür dielektriklere polar olmayan dielektrikler adı verilir [70]. H_2 , N_2 , O_2 gibi bu özelliği gösteren moleküllere de polar olmayan moleküller adı verilir [64]. Bu tür simetrik moleküllerde, pozitif çekirdeğin ağırlık merkezi ile elektronun ağırlık merkezi çakışmıştır.

Bir dielektrik, elektrik alan içine yerleştirildiği zaman, bir yük hareketi olamamakla beraber, elektronlar ait oldukları atomun çekirdeğine göre çok küçük bir yer değiştirme yaparlar. Böylece atomlar çok küçük dipoller haline geçerler, dielektrik polarize olur. Dipolar hale geçen molekül, dipol momenti elektrik alana paralel olacak şekilde yönelir. Elektrik alan, kaldırıldığı zaman atomlar tekrar normal hallerine dönerler ve dipoller kaybolur [63].

Polar olmayan bir molekül kutuplandığı zaman, yer değiştiren yüklere geri çağırıcı kuvvetler etki eder. Dış elektrik alan tarafından yüklere etkiyen kuvvet, geri çağırıcı kuvvetlere eşit oluncaya kadar yükler birbirlerinden ayrılırlar. Doğal olarak geri çağırıcı kuvvetler molekülden moleküle değişir. Bu nedenle verilen bir alan için yüklerin yer değiştirmesi, yani kutuplanması farklı olur. Moleküllere uygulanan elektrik alan artıkça, yönelme derecesi artar.

Simetrik olmayan moleküller daima polardır. Polar olmayan maddenin molekülünde, $r = 0$ olduğu için $p = 0$ 'dır [61].

4.6. Kondansatör ve Sığa

Şekil 4.8’de görülüşü gibi kondansatör, iki iletken levha arasında boşluk veya kolaylıkla kutuplanabilen bir malzemenin bulunması şeklinde tasarlanır. Kondansatör, sinyalde dalgalanmaları düzeltebilir, devrenin geri kalanını zarara uğramasını önlemek için yükü depolayabilir ve hatta elektrik sinyalinin frekansını değiştirebilir. Kısaca kondansatör, bir devrede ki yükü depolamak için kullanılan elektriksel bir aygıttır [60].

Bir kondansatör tarafından depo edilen yük büyüklüğü

$$Q = CV \quad (4 - 3)$$

formülü ile verilir [73].

Burada, C, sığa (kapasitans)

V, kondansatör plakalarındaki voltajı gösterir. Sığa için birimler, [C/V] veya farad (F)’ dir.

$$V = Q/C = \frac{\int Idt}{C} \quad (4 - 4)$$

ve ac akım kullanıldığı için sinüzoidal voltaj

$$V = V_0 e^{i\omega t} \quad (4 - 5)$$

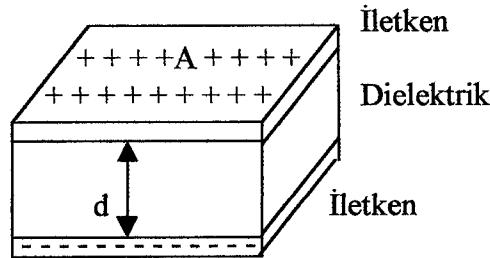
ile gösterilir [66]. Eş. (4 - 4) ve Eş.(4 - 5) formüllerinden kapasitörden geçen, kapasitif akım

$$I_c = i\omega CV \quad (4 - 6)$$

olarak bulunur. Burada, $i = \sqrt{-1}$,

ω , açısal frekansı ($\omega = 2\pi f$, f ise frekans)

t, zamani gösterir [71].



Şekil 4.8. Her bir levhasının alanı A, dielektrik kalınlığı d olan ve levhaları arasında V voltajı uygulanan paralel levhali kondansatör [57]

Sığa, plakaların alanına ve plakalar arasındaki malzemeye, mesafeye ve sıcaklığa bağlıdır [60]. İki plakalı ve plakalar arasında boşluk bulunan basit bir paralel levhali kondansatörde sığa,

$$C_0 = \epsilon_0(A/d) \quad (4-7)$$

formülü ile verilir [67].

Burada, A, her bir plakanın alanını

d, plakalar arasındaki uzaklığı

ϵ_0 , boşluğun dielektrik sabitini ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m) gösterir [74]. Eğer levhalar arasında herhangi bir malzeme varsa sığa,

$$C = C_0(\epsilon/\epsilon_0) = C_0 \epsilon' \quad (4-8)$$

formülü ile verilir. Burada, ϵ' , bağıl dielektrik sabiti

ϵ , malzemenin dielektrik sabitidir [71].

Toplam elektrik akı yoğunluğu (**D**), elektrik alan ve dipol yük kutuplanmasının toplamıdır ve aşağıdaki şekilde formüle edilir [74].

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E} \quad (4-9)$$

Eş. (4-2)' den kutuplanma,

$$\mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E} - \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon_0 (\epsilon' - 1) \mathbf{E} \quad (4-10)$$

formülü ile verilir [75].

Kutuplanmanın elektrik alanına oranı suseptibilite (elektriksel duygunluk) adını alır ve

$$\chi = \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0 \mathbf{E}} \quad (4-11)$$

formülü ile ifade edilir [69]. Suseptibilite buradan görüleceği üzere

$$\chi = \epsilon' - 1 \quad (4-12)$$

dir [66]. Elektrik dipol moment, yerel elektrik alan ile orantılıdır,

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \alpha \mathbf{E}_{\text{yerel}} \quad (4-13)$$

formülü ile verilir [74].

Burada, α , kutuplanabilirliği (polarizebilite) gösterir. α orantı katsayısı, maddenin moleküller düzeyinde kutuplanmasının bir ölçüsüdür [59].

4.7. Clausius – Mosotti Denklemi: Lorentz Yerel Alanı

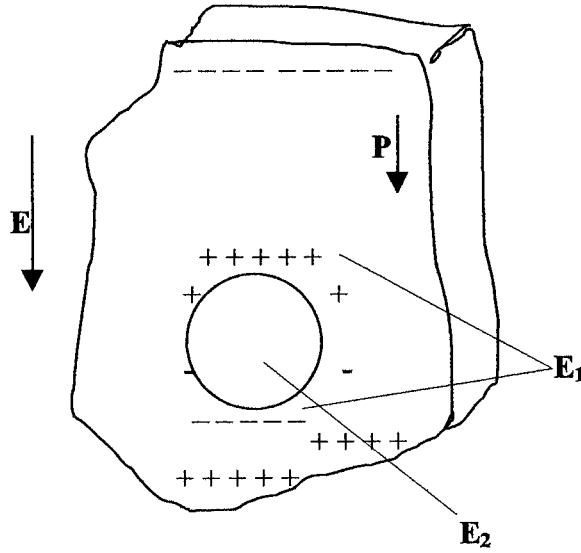
Sadece seyreltilmiş gazın olduğu durumda F yerel alanı, dıştan uygulanan E elektrik alanına eşit olsun. E elektrik alanına dielektriğin konulduğu ve moleküllerin, küresel yarı makroskopik kovuk içinde olduğu düşünülür (Şekil 4.9). Kovuğun dışındaki elektrik alanın homojen olduğu kabul edilsin. Kovuğun içindeki alan, E dış alanı, kovuğun yüzeyindeki yüklerin neden olduğu E_1 alanı ve kovuk içindeki moleküllerden kaynaklanan E_2 alanından oluşur [59].

$$F = E + E_1 + E_2 \quad (4 - 14)$$

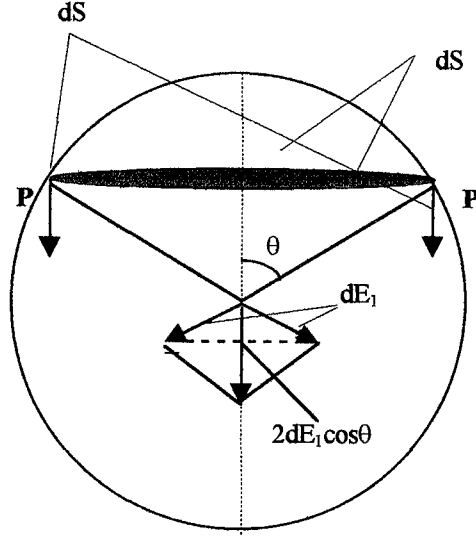
Kovuğun yüzeyinde bulunan yüklerin oluşturduğu E_1 alanı, şekil 4.10' dan hesaplanır. Bu şekilde, θ , kutuplanma yönüne paralel olan eksen ile ds arasındaki açıdır. Kovuğun yüzeysel yüklerinin yoğunluğu,

$$\sigma = P \cos \theta \quad (4 - 15)$$

dur.



Şekil 4.9. Kutuplanmış bir dielektrikte yarı - makroskopik kovuk modeli [59]



Şekil 4.10. Yerel alanın hesaplanmasının şematik gösterimi [59]

Coulomb yasasına göre, a yarıçaplı ve dS alanlı her bir eleman için elektrik alan şiddeti

$$dE_1 = (P \cos \theta) dS / (4\pi\epsilon_0 a^2) \quad (4 - 16)$$

şeklinde ifade edilir [70]. dS halkasının alanı ise

$$dS = 2\pi a \sin \theta d\theta \quad (4 - 17)$$

dir [59]. Bu halka üzerindeki yükler

$$Q = dS \sigma = (P \cos \theta) 2\pi a \sin \theta d\theta \quad (4 - 18)$$

dür. Kutuplanma vektörüne dik ve halkanın dS elemanlarından oluşan, dE_1 alanının bileşenleri, şekil 4.10' da ki gibi birbirini yok edecek şekilde, kovuğun eksenlerine göre simetrik olarak dağılırlar [76]. Alana katkıda bulunanlar ise yalnızca kutuplanma vektörünün bileşenleri olan, $dE_1 \cos \theta$ ' dir [59].

Eş. (4 - 16) ve Eş. (4 - 17)' den, sonuç olarak

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{P} / 3\epsilon_0 \quad (4 - 19)$$

elektrik alanı elde edilir [70].

Eğer kristal örgü düzenliyse veya gaz ya da sıvı moleküllerin dağılımı rasgele ise, kovuk içindeki moleküllerden oluşan elektrik alan (\mathbf{E}_2) sıfırdır.

Eş. (4 - 11)' den \mathbf{P} ifadesini ve Eş. (4 - 19)' da ki \mathbf{E}_1 ifadesini, Eş. (4- 14)' deki ifadede yerine koyarsak [59]

$$\mathbf{F} = (\chi + 3)\mathbf{E} / 3 = \mathbf{E} + (\mathbf{P} / 3\epsilon_0) \quad (4 - 20)$$

ifadesini elde ederiz [59]. Birim kütlede N sayıda molekül varsa, bu durumda kutuplanma

$$\mathbf{P} = N\alpha\mathbf{F} = \chi \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (4 - 21)$$

ile ifade edilir. Eş.(4 - 21) ve Eş.(4 - 11) birbirlerine eşitlenirse

$$(N\alpha / 3\epsilon_0) = \chi / (\chi + 3) = (\epsilon - 1) / (\epsilon + 2) \quad (4 - 22)$$

Clausius - Mossotti eşitliği elde edilir. Burada, $N\alpha$, birim hacim başına kutuplanabilirliktir [55].

$$\Pi = N\alpha / 3\epsilon_0 = (N\alpha / 3\epsilon_0) \quad (5 - 23)$$

ifadesi molar kutuplanabilirlik adını alır ve Π ile gösterilir. Kutuplanabilirlik üç terimin birleşmesinden oluşmaktadır. Lorentz yerel alanı için dipolar (yönelme) kutuplanabilirlik

$$\alpha = p^2 / 3kT \quad (4 - 24)$$

dır [59]. Eş.(4 - 22) ve Eş. (4 - 24)' den

$$N\alpha / 3\epsilon_0 = N p^2 / 9\epsilon_0 kT \quad (4 - 25)$$

eşitliği elde edilir [77].

Türetilen denklemler, kutuplanabilirlik hakkında bazı bilgiler vermektedir. Yalnız türetilen bu ifadeler Lorentz yerel alanında geçerlidir. Lorentz yerel alan modeli, küresel simetrik non - dipolar dielektrikler için yani ferroelektrikler için geçerlidir. Buna karşılık, bir dipolar malzeme için Lorentz yerel alanı modeli, her bir dipolar dielektriğin, belirli bir sıcaklıkta, sonsuz bir süseptibiliteye sahip olması gerektiğini ileri sürmesinden dolayı, deneysel veriler ile tam olarak uyumlu değildir. Bunun nedeni, Lorentz yerel alan modelinin her bir dipolar dielektriğin, belirli bir sıcaklıkta sonsuz bir süseptibiliteye sahip olması gerektiğini ileri sürmesidir. Bu durum Mossotti bozunumu adını alır.

$$N p^2 / 9\epsilon_0 kT = 1 \quad (4 - 26)$$

koşulunun sağlandığı sıcaklığa Curie sıcaklığı adı verilir ve T_c ile gösterilir.

$$T_c = N p^2 / 9\epsilon_0 k \quad (4 - 27)$$

T_c sıcaklığında her bir dipolar dielektrik ferroelektrik haline gelmelidir [56,59,77]. Bu Lorentz yerel alan modelinin bir sonucudur. Curie sıcaklığı, kendiliğinden kutuplanmanın ısı hareketin sahip olduğu enerjiden dolayı sona erdiği sıcaklıktır. Suyun dipol momenti $p = 6 \cdot 10^{-30}$ Cm' dir. Eş.(4 - 27)' den T_c

1100 K olarak hesaplanır. Eğer Debye denklemi doğru olsaydı, 1100 K' de su ferroelektrik durumuna gelir ve kendiliğinden kutuplanma nedeniyle katılırdı [59]. Yapılan çalışmalar sonucunda durumun böyle olmadığı, yani suyun ferroelektrik durumuna gelmediği görülmüştür [55].

Lorentz yerel alan modelinde, komşu moleküllerin birbirleri ile etkileşmediği kabul edilerek, $E_2 = 0$ alınır. Böyle bir varsayım deneysel veriler ile uyuşmayan sonuçlara yol açar. Dipolar malzemeler durumunda bu kabulü yapamayız ve Lorentz yerel alan modelini kullanamayız. Verilen bir molekülün dipolar çevresi ile etkileşmesi ihmal edilmemelidir [59].

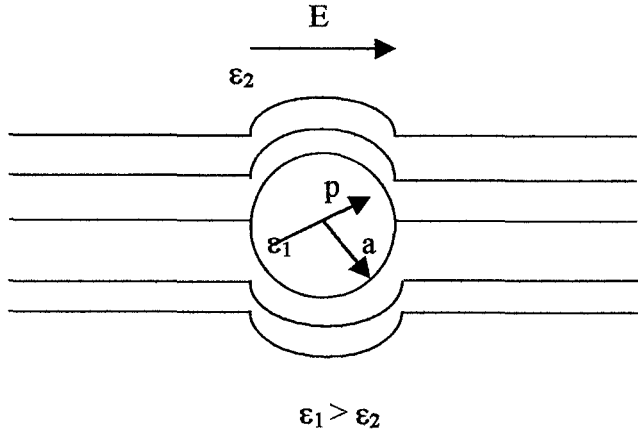
4.8. Onsager Yerel Alanı

Onsager yerel alan modeli, Massotti bozunumunun sonucunda dipolar malzemelerde geçersiz olduğu görülen Lorentz yerel alanı modelinin yerine önerilmiştir [59].

Dielektrik malzemelerin çoğunda ferroelektriklerdeki durum gözlenmez. Dipolar dielektrik malzemelerde, dielektriklerde oluşan etkileşimleri tanımlamak için Lorentz yerel alanı modelinde değişiklik yapmak gerekir. 1936 yılında, Onsager dipolar dielektrikler için kendi adı ile alınan bir yerel alan modelini sunmuştur. Bu model sonsuz büyüklükte bir süseptibilite olmadığını açıklayabilmektedir.

Sürekli ve homojen bir dielektrik malzemenin içine konulduğu, merkezinde bir nokta dipol olan, moleküler boyutta a yarıçaplı küresel bir kovuk olsun (şekil 5.11) [69]. Küresel kovukların hacimleri toplamı, malzemenin toplam hacmine eşit olsun. Bu modelde, dışarıdan uygulanan E elektrik alanı tarafından, kovukta oluşturulan G alanı hesaplanır ve kovuğun çeperlerinde dipoller tarafından oluşturulan, yüklerin neden olduğu ve kovuğun merkezindeki dipolü temsil eden R tepki alanı bulunur. Dış alan olan F' nin, kovuk alanı G ve tepki alanı olan R' den oluştuğu kabul edilir.

$$F = G + R \quad (4 - 28)$$



Şekil 4.11 ϵ_2 statik dielektrik sabitli bir ortama yerleştirilen, ϵ_1 statik dielektrik sabitli a yarıçaplı küre [59]

E elektrik alanı

$$\mathbf{E} = -\text{grad } V \quad (4 - 29)$$

şeklinde V potansiyeli ile ilişkilidir. Dielektrik içinde hiç serbest yük yoktur. Yani

$$\text{div} \mathbf{E} = 0 \quad (4 - 30)$$

dir. Potansiyel V , Laplace denklemini sağlar.

$$\Delta V = \delta^2 V / \delta x^2 + \delta^2 V / \delta y^2 + \delta^2 V / \delta z^2 = 0 \quad (4 - 31)$$

Dış alan \mathbf{E}' nin z eksenine paralel olduğu kabul edilir. Kuvüğün küresel simetrisinden dolayı alan değişimi ϕ açısından bağımsızdır. Onsager, \mathbf{G} ve \mathbf{R} alanları ile birlikte V_1 ve V_2 potansiyellerini hesaplayarak, kendi adı ile anılan eşitliği bulur [59].

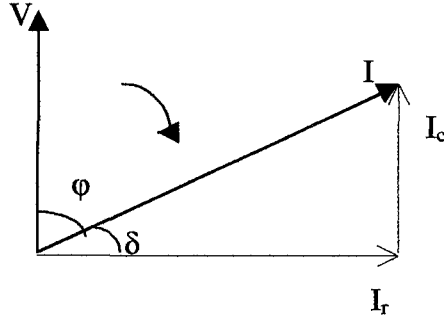
$$V = - [(A / r^2) + Br] \text{Cos} \theta \quad (4 - 32)$$

Burada $A = N_A (\alpha_e + \alpha_a) / 3\epsilon_0$

r , kavitenin yarıçapı ve θ ; z eksenine ile r arasındaki açıdır.

4.9. Faz Açısı, Kayıp Tanjantı ve Kalite Faktörü

Alternatif bir gerilim altında, yüklenen kondansatörün üzerinden geçen akım ile voltaj arasındaki ilişki incelenirse, dielektriğin güç kaybı olmadığı durumda yani ideal durumda, kondansatörden geçen I akımı ile V voltajı arasındaki açının 90° olduğu görülür [59].



Şekil 4.12. Bir dielektrikte akım şiddetlerinin gösterimi [63]

Gerçekte ise kayıplardan dolayı, akım ile voltaj arasında ϕ ile ifade edilen ve frekansa, kutuplanmanın türüne ve sıcaklığa bağlı olan bir faz farkı açısı oluşur (Şekil 4.12). Faz açısı, bir dielektrikteki kayıplar yönünden kondansatörü tanımlar. Faz açısı, 90° 'ye yakınsa dielektrik çok yüksek kaliteli dir [63].

Faz açısını 90° 'ye tamamlayan açiya kayıp açısı adı verilir ve

$$\delta = 90^{\circ} - \phi \quad (4 - 33)$$

formülü ile gösterilir [68]. Kayıp açısı ile birlikte dielektrik kayıpta büyür.

Alternatif elektrik alanında, elektrik alan ve deplasman (elektrik akı yoğunluğu)

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} \quad (4 - 34)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (4 - 35)$$

dir [59]. Alternatif akımda \mathbf{E} ile \mathbf{D} arasındaki ilişki

$$\mathbf{D} = \epsilon^* \mathbf{E} \quad (4 - 36)$$

dir [73].

Burada, ϵ^* , kompleks dielektrik sabitini gösterir.

Eş.(4 - 34), Eş.(4 - 35) ve Eş.(4 - 36)'dan

$$\epsilon^* = \epsilon_s e^{-i\delta} = \epsilon_s (\cos\delta - i\sin\delta) \quad (4 - 37)$$

olarak bulunur. Burada, ϵ_s , statik dielektrik sabitini ($\epsilon_s = D_0/E_0$) gösterir [66,72].

Kompleks dielektrik sabiti

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (4 - 38)$$

şeklinde gösterilir. Burada ϵ' , dielektrik sabitin gerçel kısmı

ϵ'' ise dielektrik sabitinin sanal kısmıdır [71].

ϵ' bazen ϵ_r biçiminde de gösterilebilir [69].

Eş(4 – 37) ve Eş(4 – 38)' den

$$\epsilon' = \epsilon_s \cos\delta \quad (4 - 39)$$

$$\epsilon'' = \epsilon_s \sin\delta \quad (4 - 40)$$

bulunur [66]. Eş.(4 – 39) ve Eş.(4 –40)' den kayıp tanjantı,

$$\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (4 - 41)$$

olarak bulunur [73].

İdeal dielektriklerde, akım

$$I(t) = dQ/dt = i\omega\epsilon^* C_0 V = I_0 e^{i(\omega t + \pi/2)} \quad (4 - 42)$$

dir. Eş.(4 – 42) ve Eş. (4 – 38)' den

$$I(t) = \omega\epsilon'' C_0 V + i\omega\epsilon' C_0 V = I_r + iI_c \quad (4 - 43)$$

olur. Burada I_r , iletim (reaktif) akımını

I_c ise deplasman (kapasitif) akımını gösterir [55,63].

Kapasitif akım ile iletim akımı arasındaki oran, aynı zamanda kayıp tanjantını verir [73].

$$\tan\delta = \tan(90^\circ - \phi) = (I_c / I_r) \quad (4 - 44)$$

Akım yoğunluğu,

$$J(t) = I/s = i\omega\epsilon_0\epsilon' E + \omega\epsilon_0\epsilon'' E \quad (4 - 45)$$

dir. Kompleks iletkenlik ise

$$\sigma^* = \omega\epsilon_0\epsilon'' + i\omega\epsilon_0\epsilon' = \sigma' + i\sigma'' \quad (4 - 46)$$

olarak ortaya çıkar [69]. Eş. (4 – 41)' in tersine ise kalite faktörü adı verilir ve Q ile gösterilir.[71]

$$Q = 1/\tan\delta \quad (4 - 47)$$

Sanal dielektrik sabiti ϵ'' ,

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan\delta \quad (4 - 48)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Seri RC devresinin empedansı ve tanjant faz farkı

$$Z = R + i / \omega C \quad (5 - 49)$$

$$\tan\phi = 1 / \omega CR \quad (4 - 50)$$

eşitlikleri ile verilir [55,59,66].

Frekansın ve dielektrik kayıp faktörünün çarpılması ile bulunan ifade dielektriğin fiziksel iletkenliği olarak isimlendirilir ve

$$\sigma = \omega \epsilon'' \quad (4 - 51)$$

şeklinde gösterilir [69].

4.10. Dielektrik Kayıplar

ϵ'' ye dielektrik kayıp faktörü adı da verilir [60]. Dielektrik kayıp adı verilen, enerji kaybı elektrik alan tarafından soğurulur. Aynı zamanda, bu enerji ısı olarak ortaya çıkarak malzemenin ısınmasına da neden olur [73]. Dielektrik kaybın maksimum olduğu frekansa relaksasyon (durulma) frekansı ve relaksasyon frekansının tersine de relaksasyon (durulma) zamanı adı verilir [60]. Relaksasyon zamanı, elektrik alanın bir periyotluk zaman zarfında değişimini yapması durumunda o aralıkta dipolün yönelmesini yapması için geçen süre olarak da tanımlanabilir. Relaksasyon frekansı, malzemenin rezonans frekansına karşı gelir. Elektrik alanın frekansı, relaksasyon frekansından küçük olduğu zaman, kutuplanma kolaylıkla oluşur ve elektrik alanı izler. Bu durumda dielektrik kayıplar, ihmal edilecek kadar az olur. Frekans artarak relaksasyon bölgesine geldiği durumda ise kutuplanma alana uymakta zorluk çeker, faz farkı artar, bu durumda kayıplar maksimum olur. Frekans daha da yükselirse kutuplanma oluşmaz ve dielektrik sabiti, hızla azalır. Kutuplanma oluşmadığından dielektrik kayıp yoktur [56,78].

Her kutuplanma mekanizmasının relaksasyon frekansları farklı olduğundan değişik kutuplanmaların etkilerini deneysel olarak ayırmak mümkündür. Dielektrik kayıplar, kutuplanma türlerine bağlıdır. Yerel kutuplanmadan kaynaklanan yerel dielektrik kayıplar, 10^4 Hz civarında, yönelme kutuplanmasından kaynaklanan yönelme kayıpları, 10^8 Hz civarında, iyonik kutuplanmadan kaynaklanan iyonik kayıplar, 10^{12} Hz civarında ve elektronik kutuplanmadan kaynaklanan elektronik kayıplar ise 10^{16} Hz civarında görülür. Yerel kutuplanmanın görüldüğü frekans çok küçük olduğu için önemsizdir. Yönelme kutuplanması ise polar moleküllerde görülür. Bu tür kutuplanmada dielektrik kayıp, 10^8 Hz civarında en büyüktür. Kutuplanmanın herhangi bir özel mekanizması için maksimum dielektrik kaybı, relaksasyon süresi, uygulanan alanın relaksasyon süresi ile aynı olunca oluşur. Her kutuplanma mekanizmasının

dielektrik kayıpları frekansa bağı olarak incelendiğinde relaksasyon frekanslarında maksimum olmakta, relaksasyon frekanslarının sağında ve solunda ise enerji kaybı azalmaktadır. Bu da relaksasyon süresinin, uygulanan elektrik alanın periyodundan ya büyük ya da küçük olmasından kaynaklanır [56,68,71].

Dielektrik kayıplar, sıcaklık yükselmesi ile artar. Eğer alternatif bir voltaj uygulanırsa, çok kez önemli miktarda ısınma olur ve açığa çıkan ısı, frekans ile artar. Buna sebep ise dış elektrik alanın değişen yönüne göre yönelecek olan dipollerin ve moleküllerin birbirlerine sürtünmeleridir. Bu sürtünmelere karşı yaptıkları iş ısıya dönüşür. Komşu moleküllerde olan sürtünmeler nedeniyle molekülün, elektrik alanının değişimini izlemesi gecikmeli olur. İyonik ve elektronik kutuplanmanın görüldüğü malzemelerde sıcaklığın dielektrik sabitine etkisi genel olarak düşük sıcaklıklarda küçüktür. Yüksek sıcaklıklarda ise iyon hareketinin fazla olmasından dolayı yüksektir. İyonik kutuplanmanın görüldüğü malzemelerde sıcaklık ve frekansın etkisi çok önemlidir. Dielektrik sabiti, belli bir sıcaklıkta keskin olarak artar ve daha düşük frekanslarda artan sıcaklıkla daha hızlı artar [56,59,68].

4.11. Dielektrik Relaksasyon

Dielektriklerde relaksasyon, levhaları arasına elektrik alan uygulanan kondansatördeki, dielektriğin davranışından kaynaklanır [59]. Aşağıda dielektrik relaksasyonla ilgili, çeşitli görüşler sonucunda elde edilmiş eşitliklerden önemli olan dört tanesi tanıtılacaktır.

4.11.1. Debye eşitliği

İç elektrik alan içinde, sürekli dipol moment yönelmeye uğrar. Alternatif alanda yönelme frekansa bağı olur. Faz kayması ise, uygulanan alanın yönü ve alan içerisindeki dipol yönelmesi ile oluşan kutuplanmanın yönü arasında olur. Böyle bir durumda elektrik süseptibilitesi ve benzer şekilde dielektrik sabiti kompleks sayılar şekline dönüşür. Gazlar veya seyreltik çözeltilerde, kompleks

süseptibilite veya dielektrik sabitinin frekans ile olan ilişkisini gösteren eşitlik, ilk defa Debye tarafından tanımlanmıştır.

Debye, bu eşitliği türetirken serbest moleküllerin birbirleri ile etkileşim içinde bulunmadıkları kabulünü yapmıştır. Bu kabulü yapmasının sebebi ise, etkileşimleri dikkate aldığı zaman hesaplanan statik süseptibilitenin kapsamının genişlemesi ve içinden çıkılmaz hal almasıdır.

Kutuplanma, indüklenme (elektronik ve iyonik) ve yönelme olmak üzere iki bileşenden oluşur. \mathbf{E} elektrik alanı, dielektriğe uygulandığı zaman, kutuplanma vektörü hızlı bir şekilde

$$\mathbf{P} = \chi_{\infty} \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (4 - 52)$$

değerine ulaşır. Daha sonra eksponansiyel olarak bir maksimum değerine (\mathbf{P}_{\max}) ulaşır.

$$\mathbf{P}_{\max} = \chi_s \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (4 - 53)$$

Burada χ_{∞} frekans sonsuza giderkenki süseptibilite ve χ_s , statik alandaki elektrik süseptibiliteyi gösterir. \mathbf{P} ile \mathbf{P}_{\max} arasındaki farklılık, alandaki dipol momentlerin yönelmesinden kaynaklanan yönelme kutuplanma vektörüne bağlıdır. Zamana bağlı olan kutuplanma vektörünün grafiği Şekil 4.12' de gösterilmektedir.

Dielektrik, iç elektrik alana yerleştirildiğinde, kutuplanabilirlik

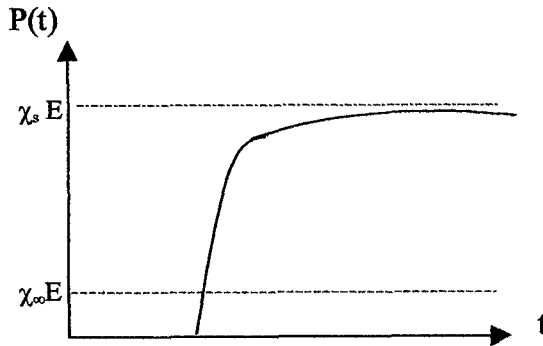
$$\alpha(t) = \alpha(0) e^{-t/\tau} \quad (4 - 54)$$

dir. Burada τ , relaksasyon zamanıdır [59].

Relaksasyon zamanı, ortamın vizkozitesine ve sıcaklığa bağlıdır, zamana bağlı değildir [69]. Eğer $E(u)$ elektrik alanı, u ile $u + du$ zaman aralığında dielektriğe uygulanırsa, bu aralıkta kutuplanma

$$\mathbf{P}(t - u) = \chi_{\infty} \epsilon_0 \mathbf{E} + \alpha(t - u) \epsilon_0 \mathbf{E}(u)du \quad (4 - 55)$$

olarak yazılır.



Şekil 4.13. $P(t)$ ' nin zamanla değişimi [59]

$u + du$ kadar süre geçtikten sonra, dipolün eylemsizliği nedeniyle kutuplanma vektörü, alan ile eş zamanlı şekilde azalma göstermez. $t > u + du$ için Eş. (4 - 1),

$$\mathbf{P}(t - u) = \alpha(t - u) \epsilon_0 \mathbf{E}(u) du \quad (4 - 56)$$

şekline dönüşür.

t sonsuza gidiyorsa, Eş. (4 - 54)

$$\alpha(t - u) \rightarrow 0 \quad (4 - 57)$$

olur.

Dielektriğe Eş. (4 - 34)'de verilen alternatif bir alan uygularsak, kutuplanma

$$\mathbf{P}(t) = \chi_\infty \epsilon_0 \mathbf{E}(t) + \epsilon_0 \int_{-\infty}^t \mathbf{E}(u) \alpha(t - u) du \quad (4 - 58)$$

olur. Böylece, t süresi yeteri kadar uzunsa, kutuplanma sıfıra yaklaşır. Kutuplanma ise

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}_0 e^{i(\omega t - \varphi)} = \chi^* \epsilon_0 \mathbf{E}(t) \quad (4 - 59)$$

dir. Eş.(4 - 58) ve Eş.(4 - 59)'dan, elektriksel süseptibilite denklemi

$$\chi^* = \chi_\infty + \int_{-\infty}^t e^{-i\omega(t-u)} \alpha(t-u) du \quad (4 - 60)$$

şeklinde elde edilir. $x = t - u$ farz edilirse,

$$\chi^* = \chi_\infty + \int_{-\infty}^t e^{-i\omega x} \alpha(x) dx \quad (4 - 61)$$

olur. Eş.(4 - 54)'de $\alpha(0)$ daki kutuplanabilirlik kabul edilirse, kutuplanma ve elektrik alan şiddeti vektörleri arasında faz kayması olmaz ($\varphi = 0$) ve $\chi^* = \chi_s$ ' dir. Eş. (4 - 61)' den

$$\alpha(0) = (\chi_s - \chi_\infty) / \tau \quad (4 - 62)$$

ve

$$\chi^* = \chi_\infty + [(\chi_s - \chi_\infty) / \tau] \int_0^\infty e^{-i\omega x} e^{-x/\tau} dx \quad (4 - 63)$$

olur. İntegralin çözüümü

$$\int_0^\infty e^{-i\omega x} e^{-x/\tau} dx = \tau / (1 + i\omega\tau) \quad (4 - 64)$$

dir ve elektrik süseptibilite

$$\chi^* = \chi_\infty + [(\chi_s - \chi_\infty) / (1 + i\omega\tau)] \quad (4 - 65)$$

olur. Eş.(4 - 65), Debye dağılım eşitliği adını alır. Bu eşitliğin gerçel ve sanal kısımlarını ayırarak yazarsak,

$$\chi' = \chi_\infty + [(\chi_s - \chi_\infty) / (1 + \omega^2\tau^2)] \quad (4 - 66)$$

$$\chi'' = [(\chi_s - \chi_\infty) / (1 + \omega^2\tau^2)] \omega\tau \quad (4 - 67)$$

elde edilir. $\tan\delta$ kayıp açısı ise

$$\tan\delta = \chi'' / \chi' = [(\chi_s - \chi_\infty) \omega\tau] / (\chi_s + \chi_\infty \omega^2\tau^2) \quad (4 - 68)$$

olarak elde edilir [5]. Eş. (4 - 66), Eş. (4.67) ve Eş. (4.68)' deki kompleks süseptibilite $\chi^* = \chi' - i\chi''$ nün , χ' gerçel, χ'' sanal kısımları ve $\tan\delta$ yerine kompleks dielektrik sabiti $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ nün ϵ' gerçel, ϵ'' sanal kısımları ve $\tan\delta$ yerleştirilirse, aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

$$\epsilon^* = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + i\omega\tau) \quad (4 - 69)$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + [(\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + \omega^2\tau^2)] \quad (4 - 70)$$

$$\epsilon'' = [(\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + \omega^2\tau^2)] \omega\tau \quad (4 - 71)$$

$$\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon' = [(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega\tau] / (\epsilon_s + \epsilon_\infty \omega^2\tau^2) \quad (4 - 72)$$

Bu eşitliklere Debye Eşitlikleri adı verilir. Burada, ϵ_{∞} , frekansın sonsuza gitmesi durumunda dielektrik sabitini (sonsuz frekans dielektrik sabiti), ϵ_s , frekansın sıfır olması durumunda dielektrik sabitini ve τ ise bu durumdaki relaksasyon zamanını gösterir [55,66,72].

ϵ' ve ϵ'' aynı eşitlik içerisinde ifade edilirse

$$[\epsilon' - (\epsilon_s + \epsilon_{\infty}) / 2]^2 + (\epsilon'')^2 = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})^2 / 4 \quad (4 - 73)$$

daire denklemini elde edilir. ϵ'' 'nin ϵ' ye bağlı değişim grafiği ise Şekil 4.14' de gösterilmektedir [79].

Bu yarı dairenin herhangi bir noktasını ϵ_{∞} ve ϵ_s ye birleştiren \mathbf{u} ve \mathbf{v} 'nin farkı sabit olup,

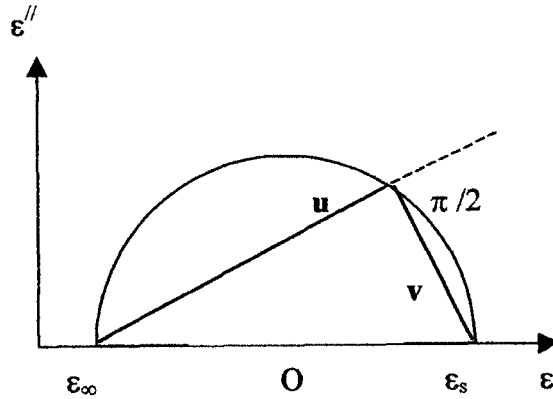
$$|\mathbf{u} - \mathbf{v}| = \epsilon_s - \epsilon_{\infty} \quad (4 - 74)$$

dür. Şekil 4.14' den görüleceği gibi,

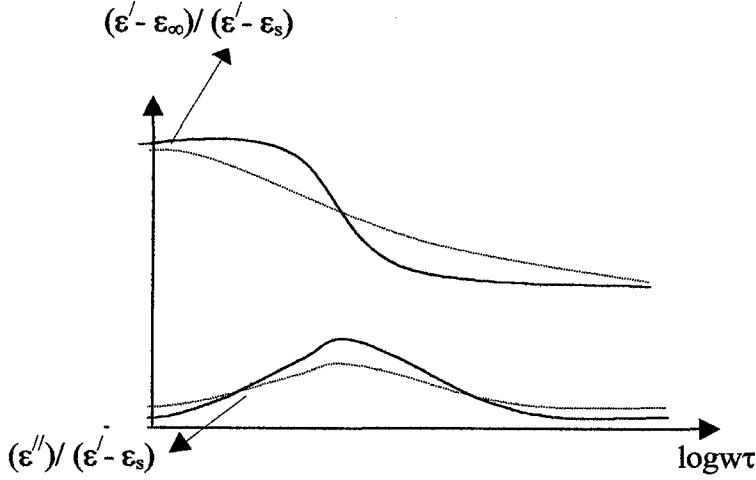
$$\mathbf{u} = \epsilon'(w) - \epsilon_{\infty} + i\epsilon''(w) \quad (4 - 75)$$

$$\mathbf{v} = \epsilon'(w) - \epsilon_s + i\epsilon''(w) \quad (4 - 76)$$

\mathbf{u} ve \mathbf{v} vektörleri arasındaki açı, çapı gören çevre açısı olduğu için $\pi/2$ olmak zorundadır. Bu nedenle bu vektörlerin skaler çarpımlarının sonucu sıfırdır.



Şekil 4.14. Debye daire yayı [79]



Şekil 4.15. Dielektrik sabitinin gerçel ve sanal kısımlarının frekansa bağlı değişimi. Kesikli çizgi deneysel değerlerle, düz çizgi teorik değerlerle çizilmiştir.

Debye eşitliğinin, incelenilen polar sıvı ve gazlar için deneysel sonuçlara yakın değerler verdiği görülmüştür. Fakat araştırmalar çoğaldıkça bu eşitliğin bütün maddeler için geçerli olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle, ϵ'' 'nin frekansa bağlı grafiği çizildiği zaman, elde edilen değer Debye teorisinden beklenenden daha düşük çıkar (Şekil 4.15). ϵ' değişiminde ise asimptotik değere teoride beklenenden daha büyük bir gecikme ile ulaşılır. ϵ'' 'nin ϵ' 'ye göre çizilen grafiğinde ise merkezi ϵ' 'nin altında olan bir yarı daire yayı elde edilmektedir [69,79].

4.11.2. Cole – Cole eşitliği

Yukarıda açıklanan sebepten dolayı, Debye eşitliğinin yerini, K. S. Cole ile R. H. Cole' nin ileri sürdüğü eşitlik almıştır. Bu eşitlik

$$\epsilon^*(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / [1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}] \quad (4-77)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Cole – Cole eşitliği adı verilen bu eşitlikteki terimlerin anlamları, Debye eşitliğindeki gibidir. Debye eşitliğinden tek farkı, paydadaki sanal terimin üstüne gelen $(1 - \alpha)$ terimidir. Cole – Cole parametresi adı verilen, α ' 0 ile 1 arasında değerler alır. Şekil 4.16' de görüldüğü gibi, Cole–

Cole eğrisinde merkez, ϵ' nün altındadır. Eş. (4 - 77)' in gerçel ve sanal kısımları,

$$i^\alpha \equiv e^{\pi\alpha/2} \quad (4-78)$$

eşitliği kullanılarak ayrılırsa,

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty = (1/2)(\epsilon_s - \epsilon_\infty)[1 - [\text{Sinh}(1-\alpha)s / [\text{Cosh}(1-\alpha)s + \text{Cos}(\alpha\pi/2)]]] \quad (4-79)$$

ve

$$\epsilon''(\omega) = [(1/2) (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \text{Cos}(\alpha\pi/2)] / [\text{Cosh}(1-\alpha)s + \text{Sin}(\alpha\pi/2)] \quad (4-80)$$

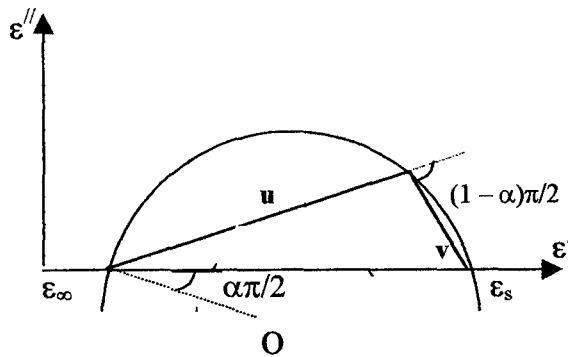
eşitlikleri elde edilir. Burada, $s = \log_e \omega\tau'$ dir. [55].

ϵ' ve ϵ'' birbirleri cinsinden ifade edilirse, bir daire denklemini olan,

$$[\epsilon' - (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2]^2 + [\epsilon'' + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2 \tan(\alpha\pi/2)]^2 = [(1/2)(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\text{Sec}(\alpha\pi/2)]^2 \quad (4-81)$$

eşitliği elde edilir.

Çeşitli frekanslarda ölçülen, ϵ' ve ϵ'' değerlerinin grafiği çizilirse, Şekil 4.16' deki daire yayı elde edilir. Bu daire yayının ϵ' eksenini kestiği nokta, daire yayının merkezi ile birleştirilirse, ϵ' eksenine bir açı oluşur. Bu açının değeri $\alpha\pi/2$ ' dir. Bu açı biliniirse Cole - Cole parametresi hesaplanabilir.



Şekil 4.16. Cole - Cole eğrisi [79]

Şekil 4.16' da görülen daire yayının herhangi bir noktasını ϵ_s ve ϵ_∞ ' a birleştiren, $|\mathbf{u}|$ ve $|\mathbf{v}|$ nin farkları sabit olup,

$$|\mathbf{u} - \mathbf{v}| = \epsilon_s - \epsilon_\infty \quad (4 - 82)$$

dir ve ϵ' eksenindeki bileşenleri

$$|\mathbf{u}| = \epsilon' - \epsilon_\infty \quad (4 - 83)$$

$$|\mathbf{v}| = \epsilon_s - \epsilon' \quad (4 - 84)$$

dir. Cole – Cole eğrisinde, \mathbf{u} ve \mathbf{v} vektörleri arasındaki açı değeri, daima $(1-\alpha)\pi/2$ ' dir. Eğer $\alpha = 0$ olursa o zaman, Debye eşitliğine ulaşılır.

ϵ'' ' nün en büyük değerini aldığı frekans yardımı ile τ relaksasyon zamanı değeri de aynı şekilde hesaplanabilir [79].

$$\tau = 1 / (2\pi f_c) \quad (4 - 85)$$

4.11.3. Fröhlich' e göre relaksasyon zamanı dağılımı

Fröhlich' e göre, dielektrikte bir dipol, en az potansiyel enerjisi kadar enerji ile potansiyel engelden atlar. Sıvılarda bu engelin yüksekliği, uniform değildir ancak belli olan sınırlarda değişir. H_0 engelin minimum ve $H_0 + e$ ise maksimum yüksekliğini gösterir.

$H_0 + e$ engel yüksekliği için

$$\tau = A e^{(H_0 + e)/kT} = \tau_0 e^{(e/kT)} \quad (4 - 86)$$

dir. Burada

$$\tau_0 = A e^{(H_0)/kT} \quad (4 - 87)$$

ve

$$\tau_1 = \tau_0 e^{e/kT} \quad (4 - 88)$$

dir. Burada, τ_1 ve τ_0 ise engel yükseklikleri dağılımının sınırlarıdır [59].

Fröhlich eşitlikleri ise

$$\epsilon' = 1 - (kT / 2e) \ln[(1 + \omega^2 \tau_0^2) / (1 + \omega^2 \tau^2)] \quad (4 - 89)$$

$$\epsilon'' = (kT / e) [\arctan(\omega \tau) - \arctan(\omega \tau_0)] \quad (4 - 90)$$

olarak ifade edilir. ϵ' ve ϵ'' ifadeleri relaksasyon zamanına bağlı olarak yazılırsa,

$$\epsilon' = 1 + [1 / (2 \ln(\tau/\tau_0))] \ln[(1 + \omega \tau_0^2)/(1 + \omega \tau^2)] \quad (4 - 91)$$

$$\epsilon'' = [1 / \ln(\tau_2/\tau_1)] [\arctan(\omega\tau) - \arctan(\omega\tau_0)] \quad (4 - 92)$$

elde edilir [55].

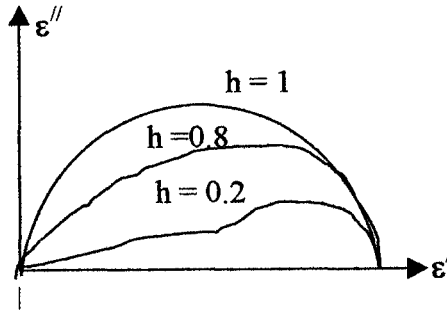
ϵ' ile ϵ'' değişim grafiği verilerden yararlanarak çizdirilirse, düşük frekans aralığında gerçel eksenle kesişmediği, frekans yükseldikçe kesişme eğilimine girdiği görülür. τ / τ_0 oranı elde edilen eğrinin şeklini belirler. τ / τ_0 oranı, bir ise eğri yarı daire şeklindedir. Daha düşük τ / τ_0 oranlarında ise eğri, merkezleri ϵ' ekseninin üzerinde olan, bir çember şeklini alır [55].

4.11.4. Cole – Davidson eğrisi

Bazı malzemelerin dielektrik özellikleri incelenip, ϵ' ile ϵ'' değişim grafiği çizildiğinde, Şekil 4.17' de görülen grafik elde edilir. $\epsilon' - \epsilon''$ eğrisi, merkezden geçen ve ϵ'' eksenine paralel olan doğruya göre simetrik değildir ve asimetri daha yüksek frekanslarda daha çok göze çarpar. Cole ve Davidson tarafından geliştirilen eşitlik

$$\epsilon = \epsilon_\infty + [(\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + i\omega\tau)^h] \quad (4 - 93)$$

dir. Burada, h , 0 ile 1 arasında değerler alır [55].



Şekil 4.17. Cole – Davidson eğrisi [71]

5. ÇALIŞMADA YARARLANILAN MALZEME KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

5.1. Tane Boyutu Analizi

Katı numunelerin parçacık boyutunu azaltmak için, belirli miktarda kırma ve öğütme gerekir. Bu işlemler, numunenin bileşimini kolaylıkla değiştirebildiği için tanecik boyutu gerekli olandan daha fazla küçültülmemelidir.

Öğütme işleminde oluşan ısı, uçucu bileşenlerin kaybına sebep olabilir. Ayrıca öğütme katının yüzey alanını artırır ve böylece onun atmosferle reaksiyona girme olasılığı artar. Örneğin bir kayanın öğütme işlemi sırasında demir içeriğinin, +3 yükseltgenme basamağına yükseltgenmesinden dolayı %40 oranında azaldığı görülür.

Bir numunenin su içeriği genellikle numune tanecik boyutunun küçülmesiyle artar. Bunun nedeni ise artan yüzey alanının suyun daha fazla adsorplanmasına sebep olmasıdır.

Kırma ve öğütme sırasında öğütücü yüzeyin mekanik olarak eskimesi ve aşınması sebebiyle ciddi kirlilik problemleri ortaya çıkabilir.

Büyük topaklar içeren, çok miktardaki numuneler için çeneli kırıcılar ve disk pülverizatörleri, orta büyüklükteki numuneler ve taneler için bilyalı değirmenler ve az miktarda maddeler için çeşitli havan tipleri dahil çok çeşitli aletler katıların tanecik boyutunu azaltmak için kullanılır [80].

Tane boyutunun belirlenmesinde, elek analizleri kullanımları yanında sedimentasyon analizleri de uygulanarak 25 µm' den daha küçük tanecikleri belirlemek mümkün olabilir. Çok ince boyuttaki tanelerin boyut analizleri, Andreasen pipet gibi basit yöntemlerle veya sedigraf gibi modern cihazlarla yapılabilir [81].

5.2. Asit ve Isıl Aktivasyon

Asit ile aktivasyon numunenin ısı kararlılığını artırdığı için önemlidir. Asit aktivasyonu ile numunenin yüzey alanını arttırma işlemi, bu tür mineralleri

arıtma işlemidir. Numunelere yüksek asitlik derecelerinde aktivasyon işlemleri uygulamamak gerekir. Numunenin yapısı bozulabilir. Numunelerin asit aktivasyon deneylerinde daha çok hidroklorik asit (HCl) veya nitrik asit (HNO₃) kullanılır.

Isıl aktivasyon ise numunenin içerdiği fiziksel olarak adsorplanmış yüzey suyunun ve zeolitik suyun ısıl işlem uygulandığında değişik ısıl davranışlar göstererek yapıyı terk etmesi olayıdır. Bu çalışmada, zeolitin kanal yüzeylerinde adsorplanmış suyun yapıdan uzaklaşması bakımından 100 °C – 120 °C gibi sıcaklıklarda ısıl aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Çok yüksek sıcaklıklardaki ısıl aktivasyon, zeolitik suyun yapıyı terk etmesine ve yapının çökmesine neden olacağı için çalışmada kullanılmamıştır. Isıl aktivasyon deneyleri, istenilen miktarda numunenin istenilen sıcaklık aralığında fırın içerisinde duruma göre belli bir süre tutulması ile gerçekleştirilir. Daha sonra numuneler, bir desikatör içerisinde soğumaya bırakılır. Numuneye önce asit aktivasyon daha sonra da ısıl aktivasyon uygulanır [81].

5.3. Yoğunluk Ölçümleri

Kütlenin hacime oranına yoğunluk adı verilir ve Eş. 5.1 ile gösterilir.

$$d = \frac{m}{V} \quad (5 - 1)$$

Burada d; yoğunluğu m, kütleyi ve V ise hacimi gösterir [82].

Genel olarak minerallerin yoğunlukları kristalin, maddeyi oluşturan atom veya iyonların atom ağırlığına [83], numunelerin türüne, üretim yerindeki nem oranına bağlıdır [81]. Ayrıca iyon yarıçapları da önemli rol oynar. İyon yarıçaplarının büyümeleri, yoğunluğun küçülmesine neden olur. Örneğin elementel sodyumun yoğunluğu elementel potasyumunkinden 1.7 defa daha büyüktür. NaCl' ün yoğunluğu, KCl' ün yoğunluğundan daha büyüktür. Bunun nedeni, K⁺ un iyon yarıçapının Na⁺ nın iyon yarıçapından daha büyük olmasıdır. Katyon değerliğinin artması, katyon yarıçapının küçülmesine ve yoğunluğun artmasına neden olur [83].

Bu çalışmada, minerallerin yoğunlukları piknometre adı verilen bir cam şişe yardımıyla belirlenmiştir [84].

5.4. İnfrared Spektrofotometre Analizi

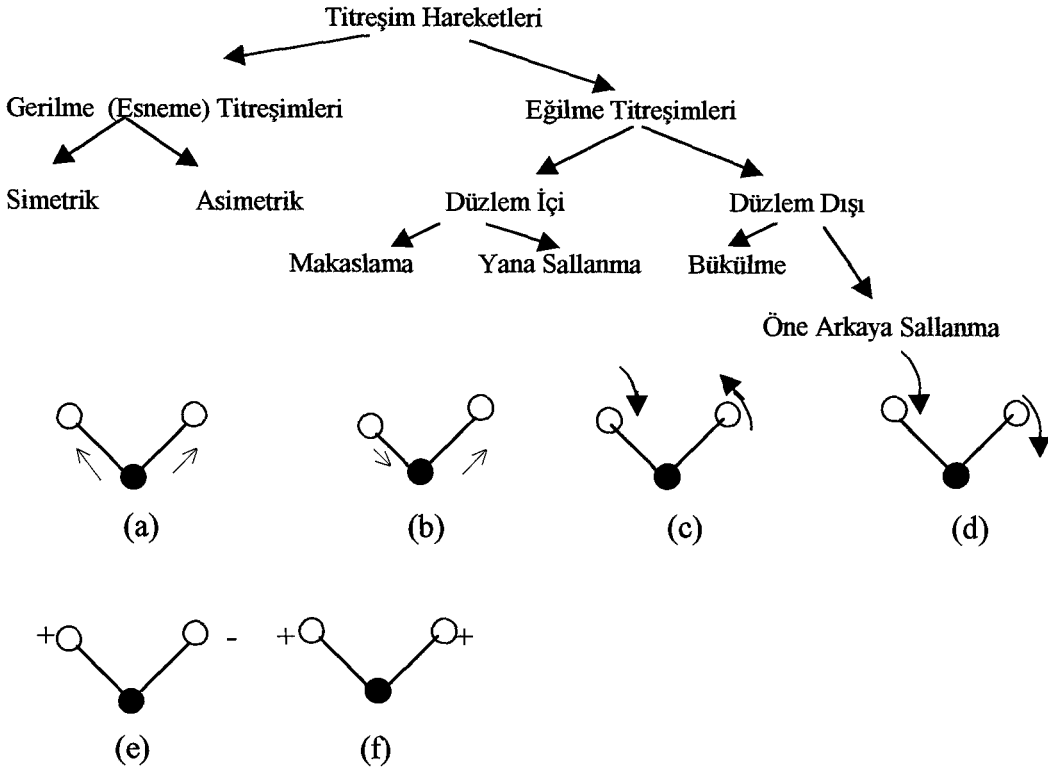
5.4.1. Giriş

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır [85]. N₂, O₂, Cl₂ gibi homonükleer moleküller dışındaki, tüm moleküller infrared ışınlarını absorplar ve IR spektrumu verirler [86]. İnfrared spektroskopisinde, genellikle dalga boyları 2500 – 25000 nm arasında olan ışınlar kullanılır ve ışınlar, dalga boyları ile değil daha çok dalga sayıları ile verilir [87]. Çalışılan aralık ise, dalga sayıları olarak 4000 – 400 cm⁻¹ dir [88]. Dalga sayıları 400 cm⁻¹ den daha küçük ışınların tercih edilmemesinin nedeni ise moleküllerin dönme enerjileri seviyesinde olmaları ve havadaki moleküller tarafından bile kolaylıkla absorbe edilebilmeleridir [89].

5.4.2. Molekül titreşimleri

Bir molekül genel olarak titreşim, ağırlık merkezi etrafında dönme ve öteleme hareket olmak üzere üç tip hareket yapar. Molekül çözelti içinde veya katı halde olduğu zaman dönme ve öteleme hareketleri, titreşim hareketinin yanında ihmal edilir [89]. Titreşim hareketleri de, esneme (gerilme) ve eğilme titreşimleri olarak iki gruba ayrılır. Eğilme titreşiminde bağ açısı değişirken, esneme titreşiminde değişmez [90]. Çizelge 5.2 ve Şekil 5.1' de moleküllerde ortaya çıkan titreşim hareketleri gösterilmektedir [91].

Çizelge 5.1. Moleküllerde ortaya çıkan titreşim hareketleri



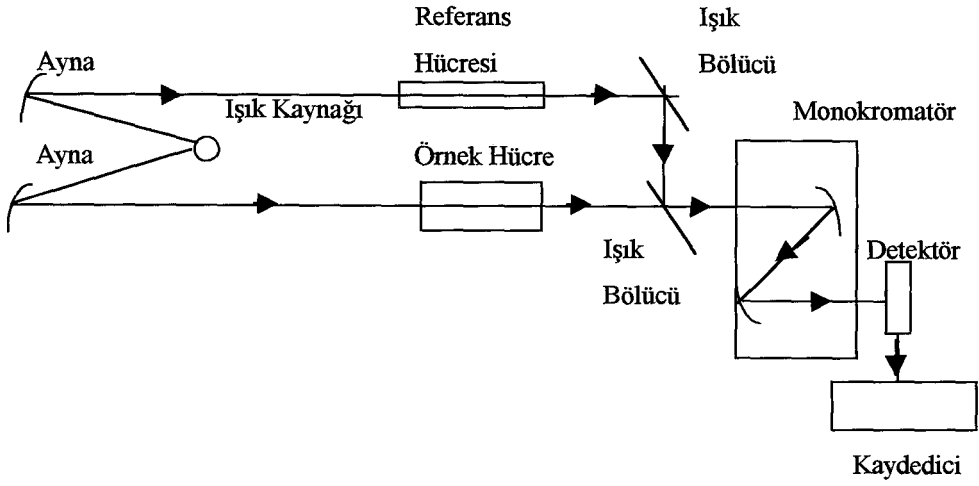
Şekil 5.1. Moleküllerde ortaya çıkan titreşim hareketleri [91].

- a) Simetrik gerilme
b) Asimetrik gerilme
c) Düzlem içi makaslama
d) Düzlem içi yana sallanma
e) Düzlem dışı bükülme
f) Düzlem dışı öne arkaya sallanma

5.4.3. Çalışma düzeneği

Şekil 5.2' de infrared spektrofotometresinin şeması görülmektedir. İnfrared spektroskopisinde kullanılan bileşenler görünür ve ultraviyole bölgede kullanılanlardan farklıdır. Işık kaynağı olarak, nikrom teli ve globar gibi elektrik akımı ile ısıtıldıkları zaman siyah cisim ışıması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katılar kullanılır.

İnfrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi, foton veya ısıl detektörler ile yapılır [92]. Foton detektörleri, infrared ışınları ile etkileştiklerinde iletken olan ve devrede elektrik akımının geçmesini sağlayan PbSe gibi yarıiletken maddelerden yapılır [92]. Isıl detektörler ise, infrared fotonlarının absorpsiyonu sonucu ısınarak, elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştiren maddelerden yapılır [83].



Şekil 5.2. İnfrared spektrofotometresi şeması [89].

İnfrared spektroskopisinde diğer önemli bir parça da, dalga boyu seçimini yapmak için kullanılan monokromatördür. Monokromatörlerde mercekler kullanılmaz, çok sayıda parlak yüzeyli toplayıcı ayna ve prizmalarla birlikte optik ağlar kullanılır [92,93].

İnfrared spektroskopisinde numune, detektöre ulaşacak ışığın miktarını en aza indirmek için, ışık kaynağı ile monokromatör arasına örnek kabı içerisine yerleştirilir. Ayrıca ışık kaynağından gelen ışın demetlerini modüle etmek için ışın bölücüler kullanılır. Veriler, kaydedici bir sistem tarafından kaydedilir [92].

5.4.4. Numune alma ve inceleme

Çok ince toz haline getirilen birkaç miligram ağırlığındaki katı numune, 500 – 1000 mg kuru KBr ile iyice karıştırılarak homojen bir karışım elde edilir [88,94]. Bir preste birkaç tonluk basınç uygulanarak, 0,5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında ince şeffaf disk haline getirilir [93]. Ayrıca katı numuneler, Nujol gibi mineral yağlar içinde de incelenebilir [94]. Hazırlanan numune infrared spektrum incelemesi için, spektrofotometrenin örnek hücre bölümüne yerleştirilir. Yalnız katıların değil, sıvıların ve gazların infrared spektrumları da alınabilir [93].

İnfrared spektroskopisi, daha çok yapı analizinde kullanılır. Her maddenin kendine özgü bir İnfrared spektrumu vardır [84]. Molekül içindeki atomların

titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık sürekli büyüyüp küçüldüğünden, iki atom arasında, titreşim durumunda bir elektriksel alan oluşur [85]. Bu titreşim, infrared ışınının elektriksel alanının titreşimine uyunca, ışın absorplanır. Işını absorplayan molekülün, elektriksel yük dağılımı daha da asimetric olur ve dipol momentı büyür. Buna karşılık Cl₂, N₂ ve O₂ gibi homonükleer molekülde dipol moment değışmesi olmadığından, bunlar infrared ışınlarını absorplamazlar. Homonükleer molekülde dışında, bütün maddeler infrared spektrumu verirler [89].

Yapısı bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları, şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda çekilen spektrumları ile veya kataloglarda bulunan spektrumlar ile karşılaştırılır. Kataloglardaki spektrumlar değışik koşullarda elde edildiklerinden, dikkatli olmak gerekir [89]. Spektrumların özellikle parmak izi bölgesi, kataloglardaki spektrumlar ile uyuşmalıdır [93]. Moleküldeki fonksiyonel grupların belirlenmesi daha önceden bu gruplara ait infrared bantlarının hangi dalga boyu aralıklarında gözlenebildiğini gösteren, korelasyon tablosu (Çizelge 5.2) incelenerek tanımlanmalıdır.

Çizelge 5.2. 1000 – 600 cm⁻¹ aralığındaki titreşimlerin korelasyon çizelgesi [93]

Frekans (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3700-3200	Si-OH Gerilme
2250-2100	Si-H Gerilme
1280-1255	Si-CH ₃ Simetric deformasyon
1250-1200	Si-CH ₂ -R Gerilme
1150	Si-C ₆ H ₅
1130-1000	Si-O-Si Asimetric gerilme
1110-1000	Si-O-R Asimetric gerilme
970-920	Si-O-C ₆ H ₅
950-800	Si-H Bükülme
860-760	Si-C Gerilme
3500-3100	N-H Gerilme
1570-1450	N=O Gerilme
2700-3300	C-H Gerilme
1300-1500	C-H Eğilme
3000-3700	O-H Gerilme
3000-3700	N-H Gerilme
700-900	N-H Eğilme
900-1300	C-O Gerilme
900-1300	C-N Gerilme
1600-1700	C=C Gerilme
1600-1900	C=O Gerilme
1600-1700	C=N Gerilme

5.5. X-Işınları Kırınımı (XRD) İle Mineralojik Analiz

5.5.1 X-ışınlarının tarihçesi

X ışınları, 8 Kasım 1895 tarihinde Alman fizikçisi Wilhelm Conrad Roentgen tarafından keşfedilmiştir [92]. Roentgen, Crooks tüpü ile katod ışınları üzerinde çalışırken, kullandığı tüp çok zayıf ışın verdiği için odayı karartmış, bu sırada katot tüpü ile arasında siyah kağıt bulunan, baryum tuzu ile kaplanmış camın parladığını fark etmiştir. Araya kitap, tahta, alüminyum levha gibi engelleyiciler koymasına rağmen parıldamanın kesilmediğini görmüş ve katot ışını tüpünden görünür ışık yanında görülmeyen ışınların da yayıldığı sonucuna varmıştır. İlerleyen günlerde, bir fotoğraf plakası üzerine elini koyup, resmini çekmiş ve elinin iskeletinin net olarak belli olduğunu görmüştür. Aralık 1895 içerisinde makale olarak bulduğu sonuçları yayınlamış ve bu ışınları x-ışınları adı verilmiştir [94].

1906 yılında Charles Glover Barkla, x-ışınlarının kutuplanma olayı gösterdiğini bir deneyle ortaya koymuştur. Böylece x-ışınlarının dalga karakteri ve bu dalgaların enine dalgalar olduğu ispatlanmıştır [95,96].

1912 yılında, Von Laue, x-ışınlarının kristallerden kırınımını (difraksiyonu) keşfetmiş ve x-ışınlarının dalga karakterine sahip olduğunu deneyle tekrar göstermiştir [95,97].

Bu deneylerin raporları, iki İngiliz fizikçisi olan, W.H.Bragg ve oğlu W.L. Bragg tarafından dikkatle incelenmiş ve oğul Bragg, kırınım için gerekli olan şartları, daha basit matematiksel bir formda, kendi adıyla anılan bir yasa ile ifade etmiştir [95].

5.5.2. X-ışınlarının elde edilmesi

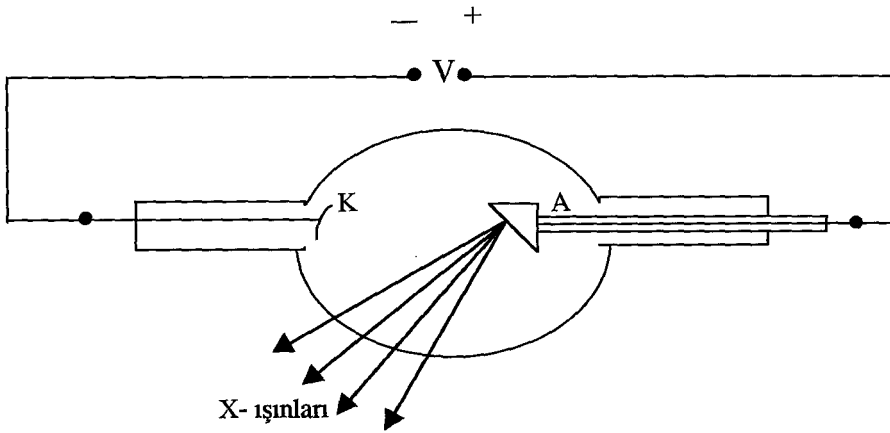
Roentgen, x-ışınları elde etmek için Şekil 5.3' de gösterilen, bir çeşit gaz tüpü olan ve kendi adı ile anılan Roentgen tüplerini geliştirmiştir. Roentgen tüpünün içindeki gaz basıncı 10^{-3} torr'a düşürülmüş olan, özel bir katot ışın tüpüdür. Bu basınç, vakum pompası ile sürekli pompalamakla elde edilir. Anot-

katot arasına yeter kadar büyüklükte hızlandırıcı bir V gerilimi uygulandığında oluşan katot ışınlarının yani hızlandırılmış elektronların anot metaline çarparak, frenlenmesi sonucunda anottan x-ışınları yayılır [95,98].

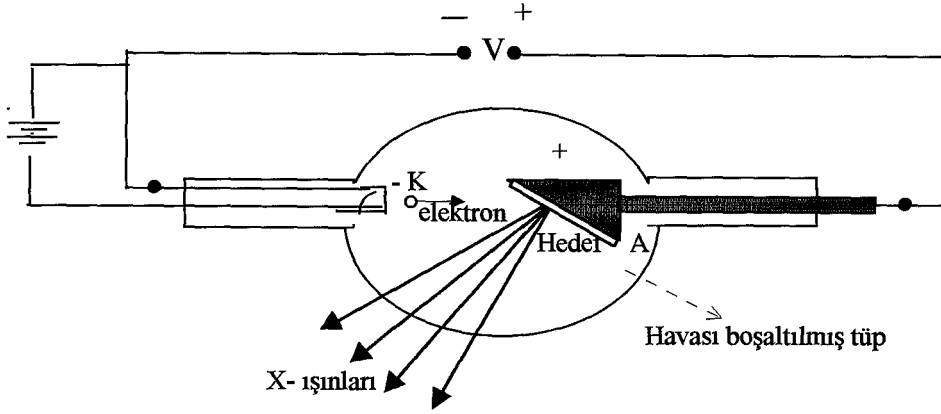
Tüp içindeki hava basıncı çok önemlidir. Hava çok az ise, elektron kaynağı olmaz, çok fazla hava olursa, o kadar çok iyonizasyon olur ki tüp akımı çok yüksek olur ve elektrotlar arasında çok küçük bir potansiyel farkı oluşur [99].

Bir süre sonra gaz basıncının çok düşmesi ile tüpün çalışmaz hale gelmesi ve ışınların yalnız şiddeti değiştirilmek istendiğinde dalga boyunun da değişmesi bu tüpün başlıca kusurlarıdır [95]. Buna karşılık diğer x-ışınları tüplerine göre çok ucuz olmaları ve en saf radyasyonu vermeleri avantajlarıdır. Günümüzde birkaç yer dışında kullanılmamaktadırlar [99,100].

X-ışınları bugün, gaz tüplerinin yerini alan, Coolidge tarafından 1913 yılında icat edilmiş olan, flamanlı tüpler ile elde edilmektedir. Bu tip tüplere, Coolidge tüpleri adı da verilir (Şekil 5.4). Diyod lambaya benzeyen, bir ucundaki katodu, diğer ucundaki anottan izole edilen, cam ampul şeklindeki Coolidge tüpleri yüksek vakumludur. Yaklaşık 3 A' lik küçük bir batarya akımı ile ısıtılan tungsten flamandan yayılan, elektronlar, anot katot arasına uygulanan V gerilimi altında hızlandırılarak, anota çarptırılır. Anot ise bir ucuna istenilen metal hedef yerleştirilen, su ile soğutulan bakır bloktur. Coolidge tüpünün anodu ile katodu arasına 10 kV ile 1 MV arasında hızlandırıcı potansiyel farkları uygulamak suretiyle değişik dalga boyu sınırlarında, x-ışınları oluşturmak mümkündür. Yayılan x-ışınlarının dalga boyları, aynı kalmak üzere yalnız şiddetini değiştirmek için flaman akımını değiştirmek gerekir [95,100].



Şekil 5.3. Röntgen tüpü (Gaz tüpü)



Şekil 5.4. Coolidge (Filamanlı) tüpü [100]

5.5.3. X-ışınlarının özellikleri

X-ışınları, çok kısa dalga boylu (10^{-8} ile 10^{-13} m aralığında) elektromagnetik dalgalardır. Yüklü tanecik değildirler. Bu nedenle elektrik ve magnetik alanda sapmazlar [101].

Fotoğraf filmini etkiler, çarptıkları maddelerde çok şiddetli flüoresans ve fosforesans oluştururlar [100,101].

Çok kısa dalga boylu oldukları için her maddede kolaylıkla fotoelektrik olay oluştururlar ve gazları iyonlaştırırlar [38,101].

Bir madde içinden geçme yetenekleri oldukça büyüktür. Belirli bir madde için girginlik yetenekleri dalga boyları küçüldükçe artar. Belirli dalga boyundaki x-ışınlarının girginlik yetenekleri ise maddenin atom numarası arttıkça azalır. Bu nedenle, atom numarası büyük olan maddeler, x-ışınlarını daha çok soğururlar [101].

Canlı dokuları harap ederler ve hücrelerde mutasyon meydana getiririler [99].

Görünür ışığın yansıma, kırılma, kırınım ve kutuplanma gibi özelliklerini x-ışınları da gösterir [101].

Bu ışınları oluşturan elektronların hızları 20000 ile 200000 km/s ve enerjileri ise 100 keV ile 1 MeV arasında değişmektedir [38].

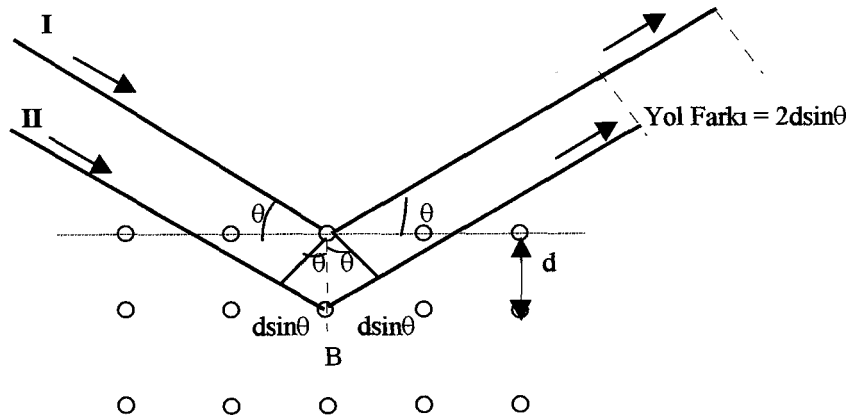
5.5.4. X-ışınlarının kırınımı ve Bragg yasası

Işığın yayılırken bir engele rastlaması durumunda bir tür bükülmeye uğrayarak, doğrudan ışık olmayan bölgelere de yayılması veya ışık dalga boyu mertebesinde açıklığa sahip bir aralıktan geçtikten sonra kırınım saçakları vermesi olayına kırınım adı verilir [102].

Bir kristal, düzenli atomlar dizisinden oluşur ve bunların her biri kendisine çarpan elektromagnetik dalgaları saçabilirler. Bir kristal üzerine düşen monokromatik x-ışınları demeti, kristal içinde her doğrultuda saçılacaktır, fakat atomların düzenli dizilişi nedeniyle, dalgalar belirli yönlerde, birbirini destekleyici yönde girişirken, başka yönlerde yok edici girişim yaparlar [101,103].

Bir kristaldeki atomlar, paralel düzlemler ailesi oluşturur ve her ailenin kendine özgü bir düzlemler arası ayrıklığı vardır. Bu çözümleme, 1913 yılında W.L. Bragg tarafından önerilmiştir [98]. Kristal atomları tarafından saçılan, ışımının destekleyici girişime uğraması için sağlanması gerekli koşullar Şekil 5.5' de ki gibi bir çizimle elde edilebilir [101].

Dalga boyu λ olan x-ışın demeti, aralıkları d olan Bragg düzlem ailesi ile θ açısı yapacak şekilde bir kristal üzerine düşüyor. Işın demeti birinci düzlemde A atomunu, ikinci düzlemde ise B atomunu geçer ve bunların her biri ışın demetinin yalnızca bir kısmını rasgele doğrultuda saçar [103].



Şekil 5.5. X-ışınının kübik kristalden saçılması [101]

Saçılan ışıklardan yalnızca paralel ve aralarındaki yol farkı tam olarak, λ , 2λ , 3λ vb olanlar arasında yapıcı girişim oluşur. Başka bir deyişle, yol farkı, n bir tam sayı olmak üzere $n\lambda$ olmalıdır [98]. A ve B tarafından saçılıpta bu durumun gerçekleştiği ışınlar, Şekil 5.5' de I ve II olarak işaretlenen ışınlardır. I ve II üzerine konan ilk koşul, bunların ortak saçılma açılarının ilk demetin geliş açısı olan, θ' ya eşit olmalarıdır. İkinci koşul ise şudur:

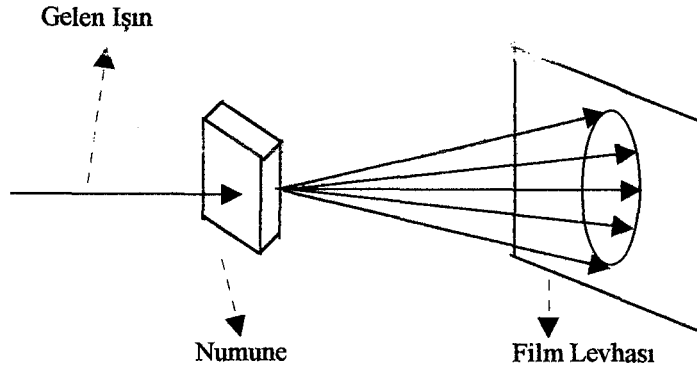
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad n = 1,2,3,\dots \quad (5-2)$$

Çünkü II ışını, I ışınından fazla olarak, $2d\sin\theta$ yolunu almalıdır. n , tam sayısı saçılan demetin derecesidir. Kristalde yanyana olan Bragg düzlemleri arasındaki d açıklığı biliniyorsa x-ışınlarının dalga boyu λ hesaplanabilir. Eş.(5-2)' ye Bragg yasası adı verilir [38,104].

5.5.5. X-ışınları analiz yöntemleri

Bragg yasası incelendiği zaman, belli düzlemlerdeki saçılmaların gerçekleşmesi için, λ dalgaboyunda veya θ açısında değişimin gerekli olduğu görülür [83]. λ veya θ değişkenlerinden birini değiştirerek, geliştirilen üç temel kırınım yöntemi vardır. Bu yöntemlerden ilki λ' nın değişken, θ' nın sabit olduğu Laue yöntemi, ikincisi λ' nın sabit, θ' nın kısmen değişken olduğu döner kristal yöntemi ve λ' nın sabit, θ' nın değişken olduğu toz kırınım yöntemidir [38, 83].

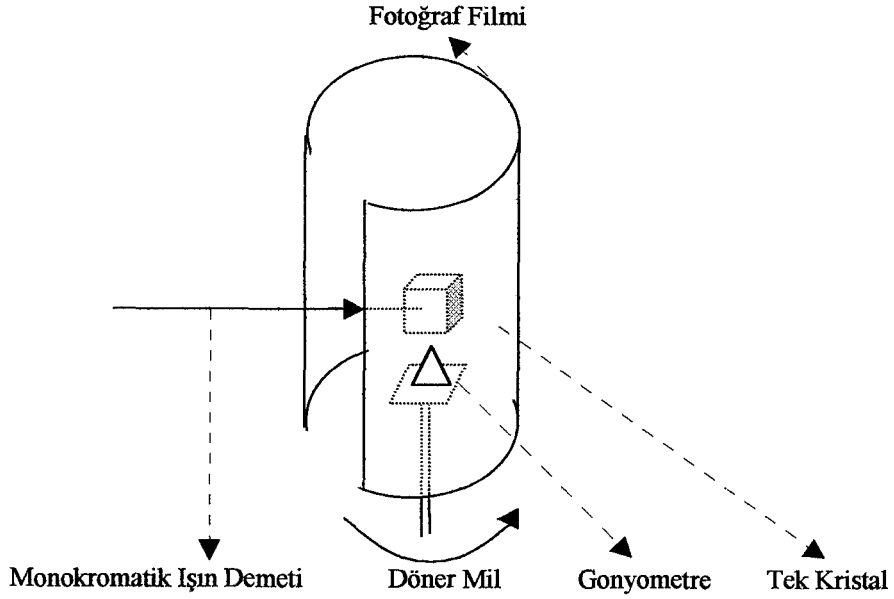
Laue yöntemi, x-ışını analizinde kullanılan ilk kırınım yöntemidir. Işıқта görünür bir kırınım olayı elde edebilmek için optik kırınım ağındaki çizgilerin aralığı dalgaboyu mertebesinde olmalıdır. Von Laue, 1912 yılında bir kristaldeki atomların aralığının dalgaboyu mertebesinde olduğunu düşünerek, x-ışını kırınım ağı olarak, kristalleri kullanır ve başarılı olur. X-ışınları, ağ yüzeyini geçerken, atomların her biri bir kırınım merkezi haline geçer ve kristalin arka tarafına yerleştirilen fotoğraf plağı üzerinde bir kırınım deseni oluşturur (Şekil 5.6.). Kristalin yapısı biliniyorsa, bu kırınım deseninin analizinden x-ışınlarının dalgaboyları hesaplanabilir [83].



Şekil 5.6. Laue yönteminin şematik gösterimi [38]

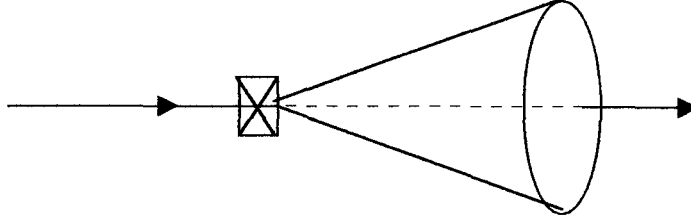
Döner kristal yönteminde, bir tek kristalin kristalografik doğrultusu, tek dalgalı x-ışını demetine dik olarak monte edilir. Silindirik bir film kristalin etrafına konarak, kristal seçilen bir eksen etrafında döndürülür (Şekil 5.7). Filmin eksenin boyutları, yaklaşık 1 mm olan, tek kristalin eksenine paraleldir. Kristal dönerken, kristal üzerine gelen tek dalgalı x-ışını, bir an için herhangi bir örgü düzlem ailesi tarafından, Bragg açısı yapacak şekilde yansıtılır. Yansıyan demetler film üzerinde iz bırakırlar. Gonyometre, sabit bir mil üzerinde dönerken, kristali de döndürür. Kristal sadece bir eksen etrafında döndürüldüğünden, Bragg açısı her düzlem takımı için 0 ile 90° arasındaki bütün mümkün olan değerleri alamaz. Bu nedenle her örgü düzlem takımı bir kırınım demeti oluşturamaz. Kırınım izleri, silindire yerleştirilen fotoğraf filmi üzerine kaydedilir. Bragg denkleminde, bu yöntemde kırınımın açıklanması, düşen ışın ile örgü düzlemleri arasındaki açı sürekli değiştiği için karmaşıktır [38].

Döner kristal yöntemi, birçok katı malzemenin incelenmesinde kullanışlı değildir. Günümüzde malzemelerin x-ışınları incelemesi daha çok, Almanya'dan Debye ve Scherrer ve A.B.D.'de Hull tarafından keşfedilen ve Toz Kırınım Yöntemi adı verilen bir yöntemle yapılır [101]. Bu yöntemde numune, tek kristal değil toz halindedir.



Şekil 5.7. Döner kristal yöntemi [38]

Bu yöntemde, monokromatik x-ışını numune üzerindeki küçük bir noktaya ince kılcal bir boru içerisinden yollarır. Toz halindeki numunenin her zerresi gelen demete göre gelişi güzel yönelmiş olan bir kristaldir. Kristalin ince küçük parçaları rasgele konumda bulduklarından, uygun açıda düşen ışınlar, çeşitli örgü düzlemlerinden yansır. Ayrıca kristaldeki farklı düzlemler, düşen ışınların eksenini etrafında rasgele olarak dağılırlar. Böylece Bragg açısının iki katı (2θ) olan bir açıya sahip olan, bütün kristallerdeki yansımaların ve yansıyan ışın demetinin meydana getirdiği bir koni oluşur (Şekil 5.8). Eğer zerrecikler, 10^{-6} m' den büyükse, aydınlatılan toz kristaller için mümkün olan bütün yönelmeler, aydınlatılan hacim yetersiz olduğundan elde edilemez. Bir film, silindirik olarak bükülür ve numune silindirin eksenini üzerine konur. Numuneye gelen x-ışınları demeti ise silindire diktir. Kırınımına neden olan yansıma konileri, silindirik şeklindeki film şeridini çizgiler boyunca keser. Film açıldığında ise çok sayıda kristal zerrelerinin oluşturduğu izler görülebilir. Bu izler, birbirlerine çok yakın olduklarından çizgiler şeklinde görülebilir [38,101,103]. Bizim çalışmamızda, kullandığımız x-ışınları kırınım yöntemi toz kırınım yöntemidir ve Şekil E2.1-8' lerde bu yöntemle elde edilen kırınım desenleri verilmektedir.



Şekil 5.8. Toz kırınım yönteminde yansıma konisi [38]

5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mineralojik Analiz

5.6.1. Optik mikroskop ve elektron mikroskobu

İlk mikroskobu, kimin icat ettiği bilinmemektedir. Ancak optik mikroskobu, büyük bir olasılıkla Galile teleskopundan yararlanarak geliştirilmiştir. İlk mikroskoplardan biri, çok küçük nesnelere görmek için Antony van Leeuwenhoek tarafından yapılmıştır. Bu mikroskop, çok güçlü konveks merceklerden ve ayarlanabilir bir numune tutucusundan oluşmaktaydı [105].

Elektron mikroskobu, prensipte optik mikroskobuna benzemesine rağmen temelde bazı farklılıklar gösterir. Elektron mikroskobunda, optik mikroskobundaki ışık kaynağı yerine elektron kaynağı (Wolfram teli gibi metal bir filamentten yayılan elektronlar) kullanılır [106]. Optik mikroskobunda, görüntü numunenin farklı bölgeleri tarafından absorplanan ışık tarafından oluşturulurken, elektron mikroskobunda görüntü, numuneye çarpan elektronların dağılımı sonucunda oluşur. Mikroskopta önemli olan mikroskobun ayırma gücüdür [107]. Ayırma gücü, birbirinden ayrı olarak görülebilen iki nokta arasındaki en küçük uzaklığın tersidir. Optik mikroskobun ayırma gücü, 10^5 angströmdür [83]. Buna karşılık, son yıllarda geliştirilen elektron mikroskoplarının ayırma gücü, yaklaşık 1 \AA ' a kadar indirilmiştir. Elektron mikroskobunun, 20000 - 200000 kez büyütebilmesine rağmen, optik mikroskobunun büyümesi 1500 - 2000 kezdir [108].

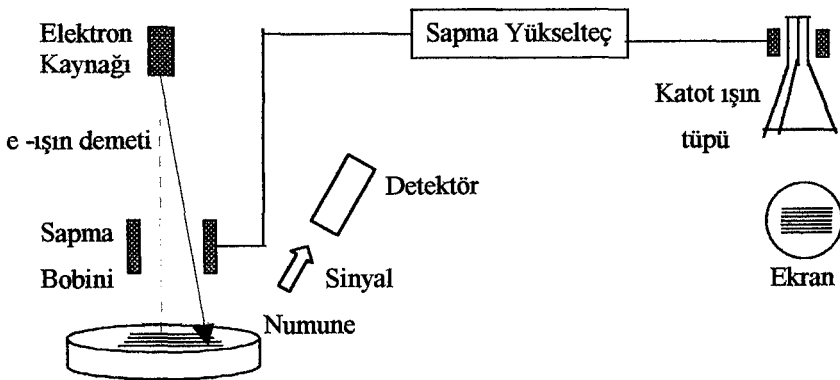
Elektron mikroskobunun optik mikroskoba göre bazı dezavantajları ise şunlardır. Elektron mikroskobunda bütün sistem vakum içinde bulunduğundan, canlı örnekleri incelenemez ve ayrıca elektronların büyük bir kısmının hız kaybına uğramaksızın geçebilmeleri için incelenecek numunelerin kalınlığının 150 angström mertebesinde olması gerekir [107].

Elektron mikroskobu, Ernst Ruska ve çalışma arkadaşları tarafından 1931 yılında keşfedildi. Ancak bu cihazın malzeme karakterizasyonunda kullanılması 1940' lara kadar mümkün olmadı. Yüzey araştırmalarında 1950' lerde taramalı elektron mikroskobu geliştirildi.

Elektron mikroskobunun değişik bir şekli, taramalı elektron mikroskobudur. Bu mikroskop, 1963 yılından beri kullanılmaktadır [108]. Taramalı elektron mikroskobu ile başka bir elektron mikroskobu çeşidi olan Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) arasında benzerlikler olduğu gibi farklar da vardır [105]. Transmisyon elektron mikroskobu ile taramalı elektron mikroskobunu oluşturan tarama sistemi parçaları, sinyal detektörleri gibi sistemleri benzerdir. Buna rağmen görüntü üretme şekli, büyütme, ayırma gücü farklıdır. Taramalı elektron mikroskobunun ayırma gücü, transmisyon elektron mikroskobundan daha düşüktür, yaklaşık olarak 40 angströmdür [108]. Taramalı elektron mikroskobunda numune, transmisyon elektron mikroskobundan farklı olarak kesit alma yerine bir bütün olarak incelenir [108,109]. Ayrıca taramalı elektron mikroskobundaki ışın demetleri, transmisyon elektron mikroskobundaki gibi statik değildir. Transmisyon ve taramalı elektron mikroskobunda, daha değişken basıncın olduğu bir ortamda, elektron kaynağından elde edilen elektronlar, 20 – 1250 kV arasında değişen bir voltajın uygulanması sonucu numuneye doğru hızlandırılırlar [106]. Elektronlar, taramalı elektron mikroskobundan farklı olarak, transmisyon elektron mikroskobunda, kondansatör mercekler yardımı ile numune üzerine odaklanırlar [105.106].

5.6.2. Çalışma Şekli

Taramalı elektron mikroskopunu oluşturan sistemler, Şekil 5.9' da gösterildiği gibi, tarama sistemi (elektron kaynağı, saptırma bobinleri vb), sinyal detektörleri, yükselteçler, katot ışın tüpü ve monitördür [110]. Numunenin topografik görüntüsü ikincil elektronlarla elde edilir. Detektöre voltaj uygulanır. Numunenin yüzeyinde oluşan ikincil elektronlar bu voltajdan dolayı detektöre ulaşırlar [106]. Katı hal detektörü veya yarı iletken detektörü bunları analiz ederek, monitörde bir görüntü oluşmasını sağlar [111]. Numune yüzeyinde birbirinden farklı kimyasal özelliklere sahip bölgeler vardır [112]. Numuneye dik doğrultuda numune yüzeyine gelen elektronların oluşturacağı geri yansıyan elektronların şiddeti, farklı kimyasal özelliklere sahip bölgeler için farklıdır [111.112]. Örneğin atom numarası farklı olan bölgelere yüksek sinyal, atom numarası en düşük olan bölgelere düşük sinyal ve atom numarası orta değere sahip bölgelere ise orta sinyal düzeyleri karşılık gelir [106.111]. Dolayısıyla bu sinyal farklılıkları, kontrast oluşturmaktadır. Taramalı elektron mikroskopundan numunenin yüzey topografyası ve WDX veya EDX ile elementel yapı analizi yapılabilmektedir [112].



Şekil 5.9. SEM'in çalışmasının şematik gösterimi [110]

5.6.5. Numune alma ve inceleme

Taramalı elektron mikroskopuyla inceleme yapılırken en büyük problem numunenin şarj etmesidir [113]. Bunun için numunenin iletken bir malzeme ile kaplanması şarj olayını engellemek için gereklidir [113,114,115].

Numunelerin kaplanmasında altın veya karbon kullanılır. Altın veya karbon kaplama yapılması amaca göre tercih edilir [114]. Numunelerin mikro yapı incelemelerinde kaliteli görüntü elde etmek için altın ve numunede kalitatif ve kantitatif kimyasal analiz yapmak içinse karbon kaplama tercih edilir [116]. Karbon kaplamanın tercih edilmesinin sebebi ise, karbonun atom numarasının düşük olmasından dolayı numunedeki düşük atom numarasına sahip olan elementleri filtrelememesi ve bu atomlara karşılık gelen pik vermesidir [115]. Bazı incelemelerde parlatma ve kaplama işlemi yapılmamış yüzeyler, kırık yüzeyler kullanılarak incelenebilir. İncelenecek alan seçilir, kesme veya kırma işlemi yapılarak, incelenecek büyüklükte numune alınır. Numune alınırken, alınan numunenin asıl malzemeyi temsil etmesine dikkat edilir [117].

Taramalı elektron mikroskobu ile numunenin tane boyutu, şekli ve dağılımı, ikincil ve geri yansıyan elektronlar ile görüntü oluşturmak suretiyle incelenebilir [105,109,116]. Yapı kusurları (örneğin çatlaklar), mikroyapılar, morfoloji ve kusurlar, ikincil elektronlar ve geri yansıyan elektronlar kullanılarak belirlenebilir [111,118]. Numunenin bileşenlerini belirlemek için ise, x-ışınları spektrometresi kullanılır [117,118].

5.7. X-Işını Flüoresans Spektrometresi (XRF) ile Kimyasal Analiz

5.7.1. X-ışınlarının kimyasal analiz amacıyla kullanılması

X-ışınlarının kimyasal analiz amacıyla kullanılmasının önemli bir üstünlüğü, bunların absorpsiyonları ve emisyonları sırasında gözlenen pik sayısının çok az oluşu, dolayısıyla spektrumların basit oluşudur [112,119]. Kuantum mekaniksel geçiş kurallarına göre, s orbitalinden p orbitaline, p orbitalinden s veya d orbitallerine, d orbitalinden p veya f orbitallerine geçiş

mümkün olup, diğer geçişlerin gerçekleşme olasılığı çok küçüktür [120]. Bu geçişler sırasında yayılan ışınlar elektronun geçiş yaptığı kabuğa göre sınıflandırılır. K serileri, elektronun dış kabuklardan K kabuğuna geçişi sırasında yayılan x-ışınlarıdır. Benzer şekilde L serileri, elektronun dış kabuklardan L kabuğuna, M serileri ise, elektronun dış kabuklarından M kabuğuna geçişi sırasında yayılırlar [83,106,120].

5.7.2. X-ışınları flüoresans spektrometresi (XRF)

1922 yılından beri XRF spektrometresi kullanılmaktadır. XRF spektrometresi, uyarılmış atomlardan yayılan x-ışını ışımasının oluşması temeline dayanan atomik spektroskopik bir yöntemdir [112]. Bu yöntem, iki adımdan oluşur. İlk adım, atomun iç kabuk elektronunun uzaklaştırılması ile başlar. Oluşan boşluk dış kabuk elektronu ile doldurulur [95]. İkinci adımda iç kabuk elektronu orbitalinden dış kabuk elektron orbitaline geçişir. Geçişe x-ışını fotonu eşlik eder [92]. Flüoresans atomu, elementin karakteristiğidir ve iki elektron enerji seviyeleri arasındaki enerji farkına eşittir [103]. Enerji farkı, her element için ayrı olduğundan element, yayınlanan fotonun enerjisinin ölçülmesi ile belirlenebilir. Yani foton enerjisinin ölçümü ile element ve foton emisyon şiddeti ile de elementin miktarı belirlenir [106,118].

XRF ölçümleri için dalga boyu ayırmalı veya enerji ayırmalı sistemler kullanılır. Eğer dalga boyu ayırmalı bir sistem kullanılıyorsa XRF spektrometresi, dalga boyu ayırmalı x-ışınları spektrometresi (WDXRF), enerji ayırmalı x-ışınları flüoresans spektrometresi (EDXRF)adını alır [117].

WDXRF spektrometresinde ışımının monokromatik olması gerekir ve örnek hücrelerinden çıkan ışımının detektöre ulaşmadan önce monokromatik hale getirilmesi için filtreler veya monokromatörler kullanılır[112,120].

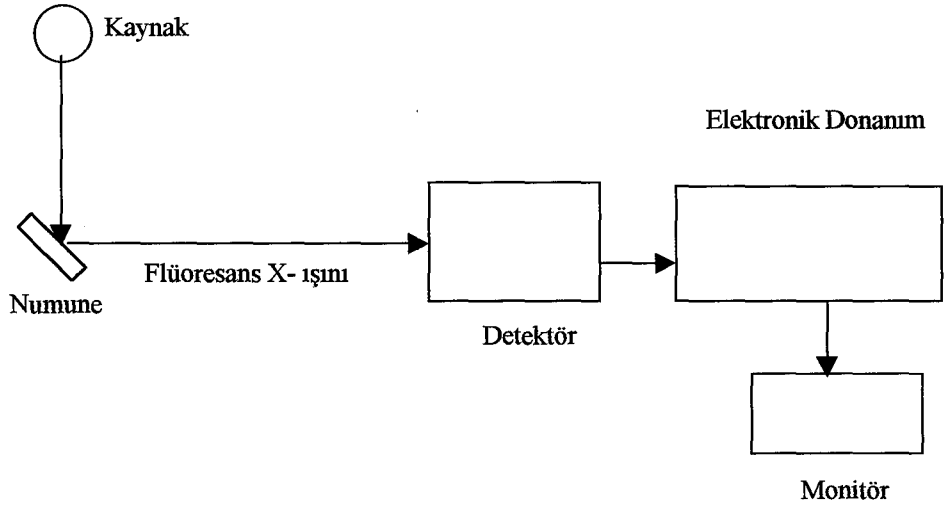
EDXRF spektrometresinde farklı dalga boylarına farklı cevap üreten detektörler kullanılır [112]. Bu detektörlerde çıkış gerilimi veya akımı, detektör üzerine düşen ışımının enerjisi veya frekansı ile orantılıdır [92]. Detektörün çıkış devresine yerleştirilen uygun elektronik kanallar ile monokromatör kullanılmasına

gerek kalmadan, detektörün üzerine düşen ışınma enerjisi 100 ile 1000 gruba ayrılabilir [103,117].

X-ışınları flüoresans spektrometresi (XRF), sıvılar ve katılar için numunelerin değişik elementel bileşimlerinin ve içeriklerinin belirlenmesinde kullanılır [121]. Endüstriyel analizlerde, minimum miktarda malzeme hazırlanarak, yapılması gereken analizlerde bu yöntem kullanılır [120]. XRF ile herhangi katı veya sıvı numune analiz edilebilir [121]. Katı örnekler, zararlı malzemelerin, çevreye zarar vermelerini engellemek için özel numune hücrelerine konulmalıdır [120]. Yapı tayinine bağlı olarak mikrogram ile gram aralığında numune miktarına gereksinim vardır. Bütün elementel bileşimlerinin belirlenmesi, yaklaşık beş dakika sürmektedir. Numunenin elementlerinin belirlenmesinde, elementel bir sınır vardır. Bu sınır bor minerali ve üstüdür yani XRF cihazı ile kütle numarası 11' den küçük olan elementler belirlenemez [120,121]. Birçok durumda %1' den daha hassas duyarlılıkta numuneyi oluşturan element içerikleri ve yüzdeleri belirlenebilir [106,107].

Numunelerin kimyasal analizleri, x-ışınları flüoresans spektrometresi (XRF) ile yapılır [112,116]. Enerji ayırmalı x-ışınları spektrometreleri kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizler yapmak mümkündür [122]. Bu analizler için kullanılan teknikler ise nokta analizi, geniş bir alanda analiz, kompozisyon değişimini saptamak [121] ve x-ışınları haritalamasıdır. Nokta analizinde, elektron demeti analiz edilmek istenen bir noktada durdurulur ve noktanın altında kalan bölgenin analizi yapılır. Geniş bir alanda analizde ise istenen alan tarama ile elde edilir ve analizler bu alanda elementlerin ortalama değerini verir [106]. Herhangi bir görüntüde belirli bir çizgi üzerinde istenilen bir elementin kompozisyon değişimi belirlenebilir [122]. Elementlerin dağılımını göstermek için en kullanışlı yöntemlerden biri de x-ışınları haritalamasıdır [116,120].

EDXRF spektrometresi, x-ışınlarını üreten bir kaynak, numuneden yansıtılarak gelen flüoresans x-ışınlarını alan detektör, bu ışınların incelemesini yapan elektronik bir donanım ve sonuçların verildiği bir monitörden oluşur (Şekil 5.10) [92].



Şekil 5.10. Enerji ayırmalı x- ışınları flüoresans spektrometresinin (EDXRF) şematik gösterimi [92]

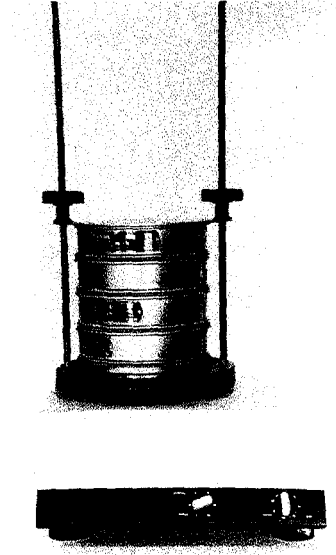
6. MATERYALİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

6.1. Materyalin Sağlanması ve Toz Haline Getirilmesi

Materyalimiz olan doğal klinoptilolit, Prof. Dr. Önder Orhun ve Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları tarafından Manisa – Gördes yöresindeki doğal klinoptilolit yataklarından sağlandı. Bu bölgeden gelen klinoptilolit kayaları, Osmangazi Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde bulunan çeneli kırıcıda kırıldı ve silindirik öğütücüde öğütülerek toz haline getirildi.

6.2. Tanecik Boyutu Analizi

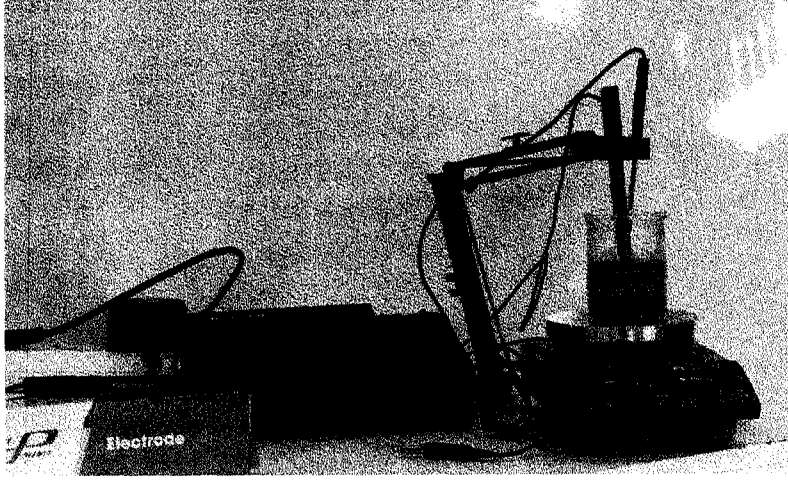
Klinoptilolit tane boyutunun belirlenmesinde, elek analizi yöntemi kullanıldı. Öğütülen numunemiz, Regartu marka elek sisteminde elenerek (Şekil 6.1), tane boyutu $63\mu\text{m}$ ' den daha küçük olan numuneler, asit ile aktivasyon işlemi için alındı.



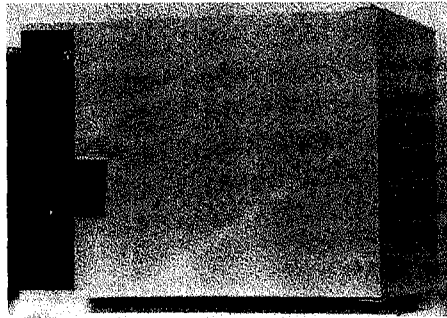
Şekil 6.1. Regartu marka elek sistemi

6.3. Asit ve Isıl Aktivasyon

120 gr toz numune, asit ile aktivasyon işlemi için hazırlanan, 1 N' lik 500ml HCl asit çözeltisi içine dökülerek, mekanik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında yaklaşık 10 saat karıştırıldı (Şekil 6.2.). Bu işlemden sonra, klinoptilolit yapısına giren asidi uzaklaştırmak amacıyla numune 20 defa saf su ile yıkandı ve her defasında ince filtre kağıdından süzülerek, asit ile aktivasyon işlemi tamamlandı. Isıl aktivasyon için bu numune, etüve konuldu (Şekil 6.3). 120 °C' de 12 saat ısıtılarak numune aktiftendi. Hazırlanan numune, içerisindeki su buharını alması için tabanına silika jel konulan, desikatörün içerisine yerleştirildi.



Şekil 6.2. Mekanik karıştırıcı ve iyonmetre



Şekil 6.3. Etüv

6.4. İyonik Formların Hazırlanması

Klinoptilolit numunelerin iyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması için normalitesi 1 N olan tuz çözeltileri hazırlandı. Bir çözeltideki madde miktarı,

$$m = NeV / 1000 \quad (6 - 1)$$

formülü ile hesaplandı.

Burada; m, gram cinsinden çözünen madde miktarı

N; çözeltilerin normalitesi

V; cm³ cinsinden çözeltilerin hacmi

e; çözünen maddenin eşdeğer gramını göstermektedir. Bir tuz için eşdeğer gram, tuzun molekül ağırlığının toplam katyon değerliğine bölümüdür [123].

Klinoptilolit numunelerinin iyon değişim formları, Batch İyon Değişim Yöntemi ile hazırlandı. İyon değişim işlemi için kullanılan kimyasal maddeler ise CaCl₂ 2H₂O, NaCl, KCl, CuSO₄, PbCO₃, NH₄Cl, CdSO₄ . 8H₂O ve LiCl' dir. Bu yöntemde, herbir kimyasal maddenin 250 ml' lik deiyonize su ile hazırlanan 1N' lik çözeltiler içine, asit ve ısı ile aktivasyon işlemine tabii tutulan, 25 gramlık klinoptilolit numuneleri konuldu. Magnetik karıştırıcı yardımı ile belirli sürelerde karıştırıldı. İyonmetre kullanılarak iyon konsantrasyonu ölçümleri yapıldı ve bu ölçümler sonucunda iyonmetreden okunan değerde değişme olmadığı zaman iyon değişim işlemine son verildi (Şekil E1.2). Bu işlemler sonucunda çözeltilerden çıkartılan numuneler, deiyonize su ile 10 defa yıkandı ve 110 °C' de 16 saat etüvde aktiflendi [124]. Bu şekilde Ca – klinoptilolit, Na – klinoptilolit, Cu – klinoptilolit, K – klinoptilolit, Pb – klinoptilolit, NH₄ – klinoptilolit ve Li – klinoptilolit numuneleri olarak isimlendirilen klinoptilolitin Ca⁺², Na⁺, Cu⁺, K⁺, Pb⁺², Li⁺ ve NH₄⁺ iyonik formları elde edildi. Çizelge 6.1' de iyonik formları elde edilen elementlerin iyon yarıçapları verilmektedir [125].

Çizelge 6.1. İyonik formları elde edilen elementlerin iyon yarıçapları [125]

Element (Sembol)	İyon	İyonik Yarıçap (nm)
Na	Na ⁺	0,098
Ca	Ca ⁺²	0,106
Li	Li ⁺	0,078
Cd	Cd ⁺²	0,103
Cu	Cu ⁺	0,096
K	K ⁺	0,133
Pb	Pb ⁺²	0,132
NH ₄	NH ₄ ⁺	

6.5. Yoğunluk Ölçümleri

Çizelge 6.2. Numunelerin yoğunluk ölçüm sonuçları

Numune Adı	Yoğunluk (g/cm ³)
Doğal klinoptilolit	2.005 g/cm ³
Na- klinoptilolit	2.064 g/cm ³
Ca- klinoptilolit	2.033 g/cm ³
Li- klinoptilolit	2.441 g/cm ³
Cd- klinoptilolit	1.938 g/cm ³
Cu- klinoptilolit	1.962 g/cm ³
K- klinoptilolit	2.453 g/cm ³
Pb- klinoptilolit	1,302 g/cm ³
NH ₄ - klinoptilolit	1,923 g/cm ³

Doğal ve 1 N' lik iyonik formları elde edilen klinoptilolit numunelerin yoğunluk tayinleri, benzen kullanılarak, piknometre ile yapıldı. Çizelge 6.2' de deneyde kullanılan numunelerin yoğunluk ölçüm sonuçları görülüyor.

6.6. IR Ölçümleri

6.6.1. IR ölçümü alınması

Ölçüm alınmadan önce numuneler, yüzey suyunu uzaklaştırmak için 120 °C' de 24 saat etüvde aktiflendi. Çok ince toz halinde olan numunelerimiz, KBr ile iyice karıştırıldı ve bir presle birkaç tonluk basınç uygulanarak, 0.5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında tabletler haline getirildi. Bu tabletlerin IR ölçümleri, oda sıcaklığında, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Jasco 4E FIR marka IR spektrometresinden, 4000 – 400 cm⁻¹ bölgesinde alındı.

6.6.2. Çeşitli zeolitlerin IR spektrumlarının incelenmesi

Doğal zeolitler için elde edilen IR spektroskopik verilerin oldukça az olduğu görülmüştür. Bu konuda özellikle Japon bilim adamlarının, 5000 - 660 cm^{-1} aralığında yaptıkları, çalışmalar dikkati çekmektedir. Japon bilim adamlarının, IR spektrumlarını inceledikleri doğal zeolitler, natrolit, skolesit, mesolit, tomsonit, gonnardit, höylandit, brewsterit, epilsilbit, şabazit, filipsit, fojasit, analsim, laymonit, ferrit ve klinoptilolitdir [126].

Zeolitlerin çatı titreşimleri, uzak IR ve orta - IR bölgelerinde tipik pikler verir. Orta infrared bölgesindeki (1200-300 cm^{-1}) spektroskopik çalışmalar, değişik zeolit yapıları gruplandırmak ve karakterize etmek için kullanılır. Bu bölge, zeolitler için yapısal parmak izi bölgesi olarak isimlendirilir [127, 128]. İç dörtyüzlüler, 1250 - 920 cm^{-1} bölgesinde asimetrik gerilme, 720 - 650 cm^{-1} bölgesinde simetrik gerilme, 500 - 420 cm^{-1} bölgesinde Al - O titreşim piki görülür. Bütün doğal zeolitler için en şiddetli absorpsiyonlar , 1250 - 660 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. Ayrıca, 1640 cm^{-1} de adsorplanmış sudan kaynaklanan, bir deformasyon titreşim piki gözlenir. Bu pikler doğal zeolitler için karakteristiktir [126, 128].

Höylandit ve klinoptilolitin IR spektrumları benzerdir, fakat önemli farklılıklar vardır. Klinoptilolit için yaklaşık 1074 cm^{-1} de, höylanditde ise yaklaşık 1035 cm^{-1} de maksimum absorpsiyon bandı görülür [16].

Klinoptilolitin doğal ve iyon değiştirmiş formlarının IR spektrumları incelendiğinde, 1200 - 900 cm^{-1} aralığında (Al, Si) - O titreşimi görülür. Bu pik klinoptilolitin karakteristik pikidir [16]. Klinoptilolit, 1200 cm^{-1} de geniş asimetrik titreşim piki gösterir [129]. 800 - 400 cm^{-1} bölgesinde karakteristik olan 6 pik gözlenir [127]. 3615 - 3570 cm^{-1} aralığında OH gerilme pikleri görülür. Aynı şekilde 1650 cm^{-1} de OH eğilme titreşimi görülür [129]. 456 cm^{-1} de, kation bölgelerine yerleşen iyonların etkisinden kaynaklanan, dörtyüzlülerin iç eğilme titreşim piki görülür. 850 - 650 cm^{-1} bölgesinde yapının Si/Al oranına bağlı olarak değişen iç dörtyüzlülerin simetrik gerilme titreşimi görülür. Dörtyüzlüdeki alüminyum atomlarının sayısı arttığı zaman, daha düşük

frekanslara (yaklaşık 604 cm^{-1}) doğru bir kayma gözlenir. Fakat bu pikin şiddeti iç eğilme piki kadar değildir [126, 129].

$820 - 750 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pik, Si – O bağının simetrik salınımı sebebi ile oluşur. $650 - 550 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pik adsorpsiyon bandları olan aluminosilikat oksijen dörtyüzlü zincirlerinin salınımlarından kaynaklanır. En şiddetli titreşim piki, $1100 - 1040 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülür [16, 129].

Cu iyon değiştirmiş klinoptilolit, doğal formundan farklı olarak, 3635 , 3536 ve 3153 cm^{-1} lerde pikler verir [130]. Çatı titreşimlerinin tersine,uzak – IR bölgesinde ($200 - 50 \text{ cm}^{-1}$), katyon titreşimleri görülür. IR spektrum piklerinin dalga sayıları, onların doğasına bağlıdır. Alkali metal değiştirmiş olan zeolitlerin IR pikleri, katyon kütlesinin artması ile Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ vb sırasında daha düşük frekanslara kayar [131]. İki değerlikli katyonlar,(Cu, Sn, Ba, Zn ve Ca) 462 cm^{-1} de pik verirler. Tek değerlikli ve bazı çift değerlikli katyonlar ise (Ag, Ca, Na, Li, Ni ve Sr) 456.5 cm^{-1} ve Bi, K ve Mn ise 451.5 cm^{-1} de pik verirler [126, 132]. Ayrıca Cu değiştirmiş klinoptilolit, 3635 cm^{-1} de de bir pik verir [129]. Adsorplanmış moleküller, NH_3 gibi, 1438 ile 1452 cm^{-1} bölgesinde NH gerilme titreşim pikleri [131] ve $3700- 3400 \text{ cm}^{-1}$ de de $\text{NH}_3\text{-OH}$ pikleri verirler [133].

6.6.3. Çalışmada kullanılan klinoptilolitin doğal ve çeşitli iyon değiştirmiş formlarının IR spektrumlarının yorumlanması

Klinoptilolitin karakteristik olan, $1200 - 400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki altı piki, bizim çektiğimiz IR spektrumlarında da görüldü (Şekil 6.4). $500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pik, Al – O iç esneme titreşimi pikidir. 1640 cm^{-1} deki pik, Al – OH bağından kaynaklanan, OH esneme pikidir. Goryainov ve arkadaşları tarafından, kayaların içerisindeki höylandit ve klinoptiloliti nicel belirlemek için geliştirilen IR adsorpsiyon metoduna göre [126] eğer yapıda klinoptilolit varsa 1212 ve 610 cm^{-1} de iki adsorpsiyon piki vermesi gerekir. Bizim spektrumlarımızda da da bu pikler görülmektedir. $1300 - 840 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen keskin pik, iç dörtyüzlünün asimetric gerilme titreşiminden kaynaklanan, (Al, Si) – O pikidir. $700 - 640 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pik iç dörtyüzlünün simetric gerilme titreşiminden

kaynaklanmaktadır. 500 cm^{-1} de görülen pik Al – O esneme titreşiminden kaynaklanan piktir. 830 – 740 cm^{-1} bölgesindeki pik ise Si – O - Si bağının asimetrik gerilme pikidir. 3400 cm^{-1} civarındaki geniş olan pik, O - H pikidir. 3747 cm^{-1} de görülen pik ise Na – OH bağından kaynaklanan piktir. 3620 cm^{-1} deki pik, C - O bağından kaynaklanan piktir. 1600 cm^{-1} deki pik O – H eğilme titreşimi pikidir.

Bizim numunemizin doğal formunun IR spektrumu pikleri ile klinoptilolit literatürdeki IR spektrum piklerinin birbirini tuttuğu görüldü. Çizelge 6.3' de doğal klinoptilolit titreşim çeşitleri, görüldüğü frekanslar ve şiddetleri verilmektedir.

NH_4 – klinoptilolit numunesinin Ek- 1'deki IR spektrumu incelendiğinde, 3640 ve 1380 cm^{-1} bölgesinde doğal formunda olmayan iki spektrum pikinin olduğu görülür. Bu pikler, sırasıyla N – H gerilme ve N – H eğilme titreşim pikleridir ve yapıya NH_3 moleküllerinin girmesinden kaynaklanır. Aynı şekilde 3700 cm^{-1} ve 3400 cm^{-1} de görülen piklerde yapıya NH_3 moleküllerinin girmesinden kaynaklanmaktadır.

Pb – klinoptilolit numunesinin EK- 1'deki IR spektrumu incelendiğinde 2400, 1720 ve 1400 cm^{-1} de pikler verdiği görüldü. Bu pikler, yapıya Pb girmesinden kaynaklanmaktadır.

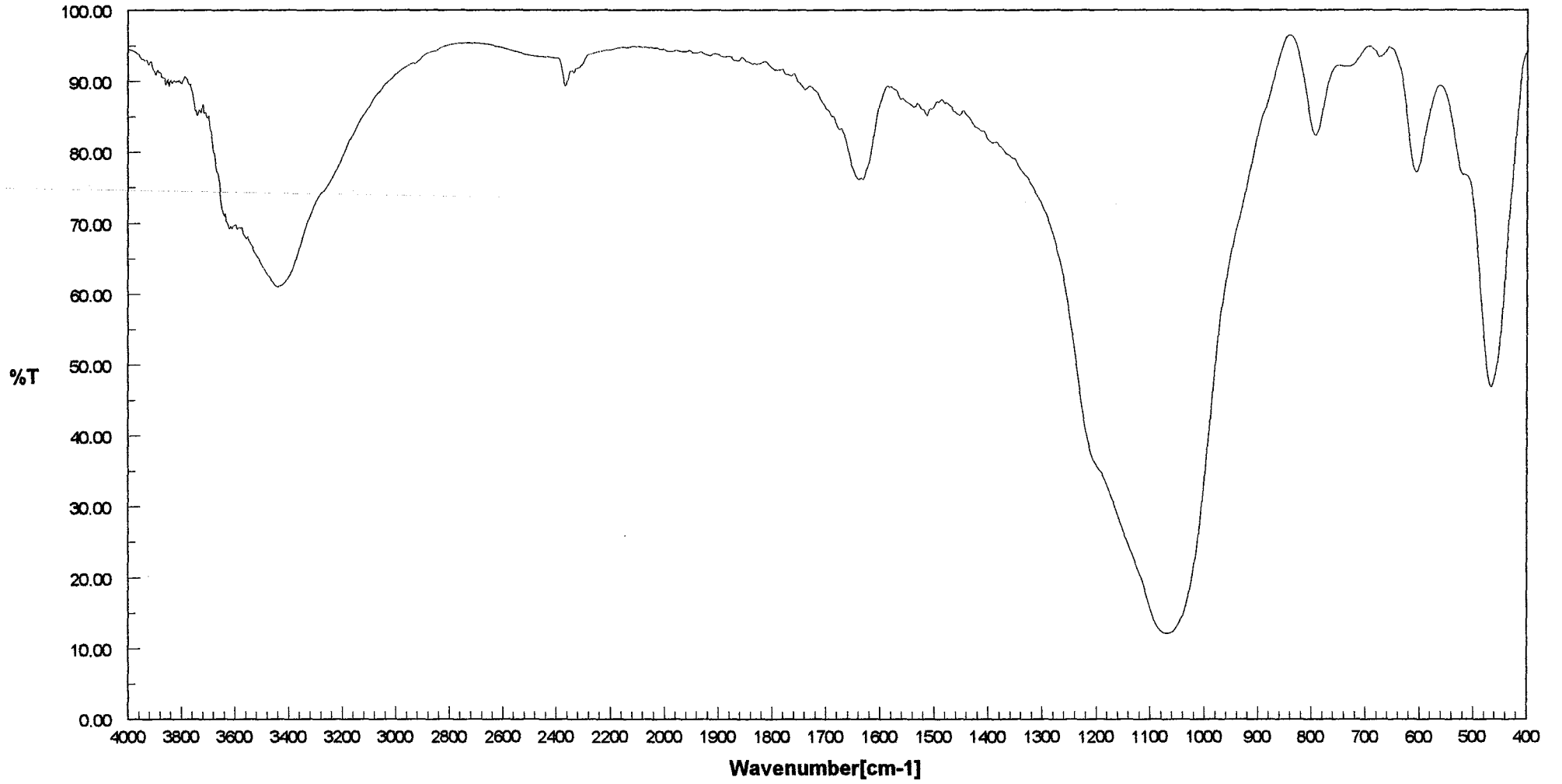
Cu - klinoptilolit numunesinin EK- 1'deki IR spektrumu incelendiğinde 3635 cm^{-1} de doğal formunda olmayan bir pik görüldü. Bu pik, yapıya Cu girmesinden kaynaklanan, Cu - OH gerilme pikidir.

Klinoptilolit yapısında K ve Na olduğu için K- ve Na- klinoptilolit numunelerinin verdiği piklerin, doğal klinoptilolit ile aynı olduğu görüldü. Li, Cd ve Ca ise uzak IR bölgesinde (200 – 50 cm^{-1}) spektrum vermektedir. Bu aralık ise, çalışılan IR spektrumu aralığının dışındadır.

Çizelge 6.3 Doğal klinoptilolit titreşim bandları

Titreşim türü	Frekans (cm^{-1})	Şiddeti
Dış dört yüzlü esneme titreşimi	460	Şiddetli
Dış dört yüzlü çift halka titreşimi	600	Orta
Dış dört yüzlü simetrik gerilme titreşimi	795	Zayıf
Dış dört yüzlü asimetrik gerilme titreşimi	1060	Şiddetli
İç dört yüzlü asimetrik gerilme titreşimi	1200	Geniş
O – H esneme titreşimi	1640	Yaygın

doğal formu



Sample Name: P/21G(1)

Resolution: 4 cm-1

Apodization: Cosine

Accumulation: 20

Date/Time: 22.02.1999 13:00

Şekil 6.4. Doğal klinoptilolitin IR spektrumu

6.7. XRD Verilerinin İncelenmesi

6.7.1. XRD ölçümlerinin alınması

Numunelerin x-ışını kırınım desenleri, Rigaku marka RINT2000 model, x-ışınları cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz, voltajı 40 kV ve çalışma akımı 30 mA olan Cu K-Alfa1 x-ışınları tüpü, sintilasyon sayıcısı, RINT2000 geniş açılı açölçer ve standart bir numune tutucusundan oluşur. Kullanılan x-ışınlarının dalga boyu ise 1,5418 Angströmdür. X-ışınları kırınım desenleri alınırken kullanılan ölçüm koşulları ise, tarama hızı 2 derece/dakika, tarama aralığı 0– 40 derece ve tarama adımı 0,020 derecedir. Taramanın 0 ile 40 derece aralığında yapılmasının sebebi ise, numunenin, 40-90 derece tarama aralığında amorf yapı, 0-40 derece tarama aralığında ise kristal yapı özelliği göstermesidir. Klinoptilolit numunesi, kristal yapıdır ve kristal sistemi de monoklinikdir.

6.7.2. Monoklinik kristal yapının birim hücre parametrelerinin elde edilmesi

Şekil 6.5' de basit monoklinik bir yapı görülmektedir. Burada a,b ve c hücrenin kristallografik eksenleri adı verilen vektörlerin, kendi uzunluklarıdır. α , β ve γ ise a, b ve c kenarları arasındaki açılardır. Bu uzunluklar ve açılar birim hücrenin latis sabitleri (latis parametreleri) adını alır. Monoklinik yapıda, eksenler birbirine eşit değildir. α ve γ açıları 90° , β açısı ise 90° ' den farklı değere sahip olan herhangi bir açıdır.

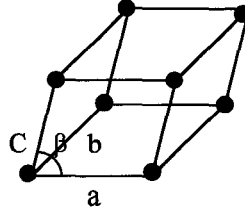
Bir (hkl) düzlem takımı içinde komşu iki düzlem arasındaki d_{hkl} mesafesi, monoklinik yapı için şu denklemlerle bulunur:

$$(1/d_{hkl}^2) = (h^2/a^2 \sin^2 \beta) + (k^2/b^2) + l^2/c^2 \sin^2 \beta - (2hl \cos \beta / ac \sin^2 \beta) \quad (6 - 1)$$

Monoklinik yapının birim hücresinin V hacmi ise

$$V = abc \sin \beta \quad (6 - 2)$$

dir [95].



Şekil 6.5. Basit monoklinik yapı

6.7.3. Zeolitlerdeki x-ışını kırınım çalışmaları

Kristal malzemeler için, kırınım deneyleri, yapı karakterizasyonu için en güçlü araçlardır. Geniş bir uygulama alanları olduğundan dolayı, x-ışını kırınım deneyleri yapı analizleri için, nötron ve elektron kırınım deneylerinden daha önemli ve bilgi vericidir [134].

Zeolit laboratuvarlarında, toz kırınım verileri ekseriyetle yeni sentezlenmiş zeolitleri belirlemek ve uygulanan her hangi bir işlemin etkilerini denetlemek için kullanılır. Her iki durumda da ölçülen desenler, zeolitler için hazırlanmış olan International Centre for Diffraction Data (ICDD) ile karşılaştırılır. Bu karşılaştırmalar, eğer veri alma ve numune hazırlama koşulları farklıysa, zeolitler için o kadar kolay değildir. Pik durum bilgisi, 2θ değerinden ziyade d_{hkl} değerleri terimi ile verilir. Çünkü d_{hkl} değerleri, kullanılan x-ışını dalga boyundan bağımsızdır [135].

Mumpton, höylandit ve klinoptilolit XRD çizgilerinin şiddetleri konusunda literatürde belirgin farklılıklar olduğunu ve bu farklılıkların, numunedeki parçacıkların tercih ettiği yönelmeden kaynaklandığını ileri sürmüştür. Bu konuda yapılan çalışmalarda farklılıkların olduğu ancak numune yönelmesinden bağımsız olduğu görülmüştür. Bazı olası yapısal farklılıklar, numunelerin hidrojen ve amonyum formlarında gözlenmiştir [16].

Zeolitler, kristal yapıları olduğu için kırınım yöntemleri, özellikle de x-ışını kırınım yöntemi, atomik seviye yapısal karakterizasyonu yani birim hacimdeki atom sayılarının belirlenmesi için önemlidir [136]. Bu çalışmada ise EDXRF verileri alınarak, numunelerin atomik seviye yapısal karakterizasyonu belirlendi.

Yapısal karakterizasyon için bilgisayar simülasyonu ise gittikçe artan bir önem kazanmaktadır [136]. X-ışınları cihazının aldığı x ışını kırınım desen verileri, bu desenleri yorumlamak için yazılmış olan programın yüklü olduğu bilgisayara gönderilmekte, gönderilen bu verilerden Bragg yasası yardımıyla d_{hkl} 'ler hesaplanmakta ve 2θ değerleri, şiddetleri I/I_0 oranları ve d_{hkl} değerleri pik kaynağı başlığı altında verilmektedir. X-ışınları kırınım desenini oluşturan piklerin, hangi malzemelere karşılık geldiği, bilgisayar programının hafızasında kayıtlı olan ASTM kartları ile bilgisayar tarafından karşılaştırılarak belirlenmekte ve sonuçlar nitel analiz başlığı altında verilmektedir. Bu çalışmada kullanılan x-ışınları cihazı da bu özelliklere sahiptir. Cihazın hesaplayarak verdiği d_{hkl} değerlerinden yararlanarak klinoptilolit için hazırlanmış olan ASTM kartından hkl değerleri belirlenir ve monoklinik yapı için Eş.(6-1) kullanılarak a,b ve c kenarları ve β açısı hesaplanır [95].

Klinoptilolitin birim hücre bileşenleri, x-ışınları kullanılarak belirlenebilir. Bu belirlemeler sonucunda klinoptilolit yapısında Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na ve K atomlarının bulunabileceği görülmüştür ve Si/Al oranı 4,1 ile 4,9 olarak bulunmuştur [38].

Küba'nın orta kesiminde yer alan Villa Clara'da ki Tasajeras yataklarından sağlanarak, saflaştırılan doğal klinoptilolitin XRD incelenmesi sonucunda %66 höylandit-klinoptilolit, 4 mordenit, %10 quartz, %16 anortit, %3 magnezyum alümino silikat içerdiği görülmektedir [137].

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, %15 anortit ve %5 mordenit içerdiği görülmektedir [138].

M. Rivera - Garza ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Meksika'daki Guerrero'daki Taxco yataklarından sağlanan klinoptilolit tüflerinin XRD incelenmesi sonucunda %70-90 oranında klinoptilolit içerdiği, ayrıca tüflerde montmorilonit, kelodenit, klorit, kalsit, bazı numunelerde mordenit, quartz, biotit ve potasyum feldspat olduğu görülmektedir [129].

Ukrayna'da ki Sokirnitskoe klinoptilolit yataklarını işleten, Axis Trade Corp. tarafından MET-CHEM test laboratuvarlarına yaptırılan, XRD analizleri

sonucunda bu bölge klinoptilolit tüflerinin %60-85 klinoptilolit, %5-10 feldspar, %5-10 montmorilonit, %10' un üstünde quartz, % 3 civarında karbonat ve %5-10 mika içerdiği görülmektedir [139].

6.7.4. Birim hücre parametrelerinin belirlenmesi

Şekil 6.6' da doğal klinoptilolitin XRD spektrumu görülmektedir. Bu spektruma ait olan, 2θ , d_{hkl} ve I/I_0 bağıl şiddeti gibi bazı pik değerleri, çizelge 6.4 de ve diğer numunelerin XRD spektrumları ise Ek - 2' de verilmektedir.

Numunelerin birim hücre hacimlerindeki farklılıklarının yorumlarının kimyasal analiz sonuçlarından hareketle hesaplanan iyon değişim yüzdelerinin bulunmasından sonra yapılması yerinde olacaktır. Çizelge 6.4 ile 6.13 arasındaki çizelgelerde yalnızca numunelerin birim hücre parametreleri ve birim hücre hacim değerleri verilmektedir.

Çizelge 6.4. Doğal klinoptilolitin XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri

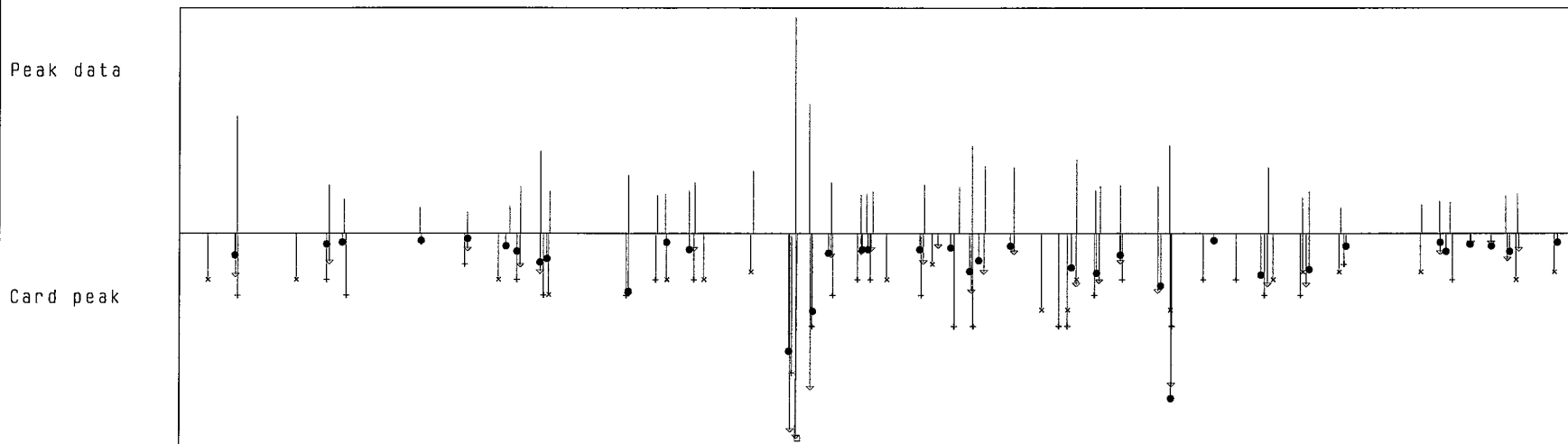
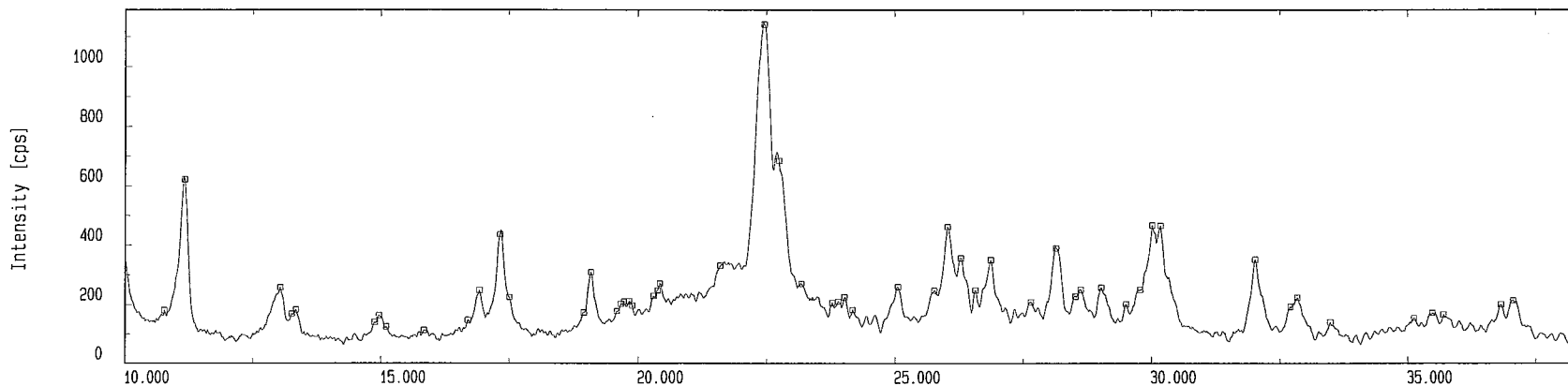
Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Angström)	h k l	I/I_0
25	22,46	3,9553	4 0 0	100
26	22,74	3,9072	2 4 0	60
2	11,18	7,9077	2 0 0	54
34	26,02	3,4216	2 2 -2	41
45	30,20	2,9742	1 5 1	41

Çizelge 6.5. Klinoptilolitin Na formunun XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri

Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Angström)	h k l	I/I_0
2	9,860	8,9632	0 2 0	100
12	22,480	3,9518	4 0 0	52
13	22,780	3,9004	2 4 0	32
3	11,180	7,9077	2 0 0	24
26	30,120	2,9646	1 5 1	24
17	26,040	3,4190	2 2 -2	18
22	28,160	3,1663	4 2 -2	16
8	17,340	5,1099	1 1 1	14

Qualitative analysis (Verification)

Sample : KLINOPTILOLIT File : ERTUGRUL-FIZIK.0362 Date : 03-Mar-99 11:55 Operator : Rigaku
 Comment : DOGAL Memo :



- — 37-1460 Al_{10.5} Si_{0.75} O_{2.25} Aluminum Silicate
- ▽ — 39-1383 K Na₂ Ca₂ (Si₂₉ Al₇ Clinoptilolite I
- + — 20-0212 Ca O . Al₂ O₃ . z Si Calcium Aluminum Sil 0
- — 41-1357 Ca (Si₇ Al₂) O₁₈ . Heulandite I
- × — 30-0902 K₂ Al₂ Si₃ O₁₀ . 3 H₂ Potassium Aluminum S 0

74

Çizelge 6.6. Klinoptilolit'in Ca formunun XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri

Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Angström)	h k l	I/I ₀
14	22,420	3,9622	1 3 1	100
1	9,840	8,9813	0 2 0	88
15	22,680	3,9174	2 4 0	58
2	11,160	7,9218	2 0 0	52
16	22,800	3,8971	2 4 0	50
28	30,120	2,9646	1 5 1	42
7	17,320	5,1157	1 1 1	40
20	26,020	3,4216	2 2 -2	39

Çizelge 6.7. Klinoptilolit'in Li formunun XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri

Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Angström)	h k l	I/I ₀
11	22,440	3,9588	4 0 0	11
1	9,860	8,9632	0 2 0	1
12	22,740	3,9072	-4 2 1	12
2	11,180	7,9077	2 0 0	2
15	26,060	3,4165	-2 2 2	15
21	30,060	2,9703	1 5 1	21
18	28,160	3,1663	-4 2 2	18
7	17,340	5,1099	1 1 1	7

Çizelge 6.8. Klinoptilolit'in Cd formunun XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri

Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Angström)	h k l	I/I ₀
16	22,400	3,9657	4 0 0	100
15	22,280	3,9868	1 3 1	86
17	22,700	3,9140	3 3 0	57
2	9,820	8,9996	0 2 0	56
30	29,980	2,9781	1 5 1	38
21	26,000	3,4242	2 2 -2	34
27	28,100	3,1729	1 5 1	34
31	30,080	2,9684	4 4 0	31

Çizelge 6.9. Klinoptilolit'in Cu formunun XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri

Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Angström)	h k l	I/I ₀
12	22,440	3,9588	4 0 0	100
1	9,820	8,9996	0 2 0	84
13	22,720	3,9106	-4 2 1	58
2	11,140	7,9360	2 0 0	48
16	26,000	3,4242	-2 2 2	39
23	30,040	2,9723	1 5 1	39
7	17,300	5,1216	1 1 1	36
19	28,120	3,1707	-4 2 2	36

Çizelge 6.10. Klinoptilolitin K formunun XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri

Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Angström)	h k l	I/I ₀
12	22,420	3,9622	4 0 0	100
1	9,820	8,9996	0 2 0	98
2	11,140	7,9360	2 0 0	59
13	22,700	3,9140	-4 0 0	58
22	30,080	2,9684	4 4 0	43
15	26,000	3,4242	-2 2 2	42
6	17,280	5,1275	1 1 1	41
18	28,160	3,1663	-4 2 2	39

Çizelge 6.11. Klinoptilolitin Pb formunun XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri

Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Angström)	h k l	I/I ₀
7	24,740	3,5957	-3 1 2	100
8	25,440	3,4983	1 5 0	44
12	36,060	2,4887	3 5 1	30
9	29,020	3,0744	-1 3 2	20
11	35,520	2,5253	1 7 0	18
4	20,020	4,4315	-4 0 1	15
10	34,560	2,5932	-6 2 2	13

Çizelge 6.12. Klinoptilolitin NH₄ formunun XRD spektrumundaki bazı piklerin değerleri

Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Angström)	h k l	I/I ₀
1	9,860	8,9632	0 2 0	100
11	22,440	3,9588	4 0 0	98
2	11,160	7,9218	2 0 0	58
12	22,720	3,9106	-4 2 1	56
18	26,040	3,4190	-2 2 2	36
7	17,320	5,1157	1 1 1	34
27	30,140	2,9626	3 5 0	34
19	26,300	3,3858	3 1 1	31

Çizelge 6.13. Klinoptilolit numunelerin birim hücre parametreleri, hacimleri ve ac düzlemleri

Numune Adı	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (derece)	V (Å) ³	ac Düzlemi (Å) ²
Doğal klinoptilolit	17,748	17,975	7,406	116,95	2106,08	131,4417
Na- klinoptilolit	23,004	17,926	8,365	136,595	2370,308	192,4377
Ca- klinoptilolit	18,071	17,963	7,498	117,503	2158,856	135,4926
Li- klinoptilolit	17,628	17,926	7,393	116,064	2098,603	130,323
Cd- klinoptilolit	17,797	17,999	7,406	116,96	2114,531	131,8
Cu- klinoptilolit	16,027	17,999	6,728	98,879	1917,568	107,8332
K- klinoptilolit	17,752	17,999	6,990	116,775	1993,97	124,0826
Pb- klinoptilolit	17,959	17,927	7,468	117,143	2139,543	134,1222
NH ₄ - klinoptilolit	17,645	17,926	7,399	116,189	2100,084	130,571

Klinoptiloliti oluşturan dört, beş ve altı halkalı dörtyüzlü katmanlar ac düzlemi üzerinde bulunup birbirlerine oksijen köprüleriyle bağlanırlar [38]. Her bir numune için bulunan birim hücre parametreleri, birim hücre hacimleri ve ac düzlem değerleri çizelge 6.13' de verilmektedir. Her bir numunenin ac düzlemi ile V birim hücre hacmi karşılaştırıldığında birim hücre hacminin yükselmesiyle birlikte ac düzlemi de A^2 cinsinden büyümektedir. Hazırlanan formlarda yapıya giren atomların yapının özelliğini pek bozmadan yapıya girdikleri görülür. Bu durum Tevfik Ünaldı tarafından yapılan çalışma ile uyumludur [38].

Na-, Ca-, Cd- ve Pb- klinoptilolitin birim hücre hacimlerinde doğal klinoptilolite göre bir artış olmaktadır. Diğer numunelerinde de birim hücre hacimlerinde bir azalma olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile yapıdan uzaklaşan ve yerine yapıya alınan iyonlardır. Bu durum ayrıntılı bir şekilde Bölüm 6.8' de incelenmektedir.

6.8. Numunelerin Kimyasal İncelenmesi

6.8.1. Kimyasal analizler

Doğal klinoptilolit ile çeşitli iyon değiştirmiş formlarından oluşan numunelerin kimyasal analizleri Oxford Instruments marka EDX cihazı kullanılarak yapıldı. Dielektrik özelliklerinin incelenmesi için hazırlanan numuneler, yapılarındaki adsorplanan suyu atmaları amacıyla 110 °C' de 12 saat kurutuldu. Daha sonra numuneler EDXRF cihazına konularak kimyasal analiz sonuçları alındı.

Numunelerin EDXRF ile yapılan kimyasal analiz sonuçları, daha önceden Bigadiç yöresi klinoptilolit numuneleri için yapılan kimyasal analiz sonuçları ile uyum sağlamaktadır [38].

Küba' nın orta kesiminde yer alan Villa Clara' da Tasajeras bölgesinden sağlanarak, saflaştırılan doğal klinoptilolitin % 3.8 Ca, % 1.8 Na, % 0.50 K, % 0.30 Mg ve % 0.70 Fe' den oluştuğu yapılan kimyasal analiz sonucunda, C. F. Linares ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada görülmektedir. Aynı

çalışmada Si/Al oranı 4.99 ve yüzey alanı 48 m²/g olarak hesaplanılmıştır [137]. Aynı yataklardan elde edilen, doğal klinoptilolit ile B. Conception Rosabal ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada, yüzde olarak kimyasal bileşimleri % 64.3 SiO₂, % 11.8 Al₂O₃, % 0.7 MgO, % 1.8 Fe₂O₃, % 3.3 CaO olarak bulunmuştur [138].

M. Rivera- Garza ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Meksika' daki Guerrero' daki Taxco yataklarından sağlanan klinoptilolit, höylandit karışımının kimyasal bileşiminin %66.2 SiO₂, %9.7 Al₂O₃, %1.5 Fe₂O₃, %4.5 MgO, %2.9 CaO, %0.5 Na₂O, %3.7 K₂O ve %11 H₂O olduğu görülür. Aynı çalışmada SiO₂/Al₂O₃ oranı 6.8 olarak hesaplanılmıştır [136].

Ukrayna' da ki Sokirnitskoe klinoptilolit yataklarını işleten, Axis Trade Corp. tarafından MET-CHEM Test laboratuvarlarına yaptırılan, kimyasal analizler sonucunda bu bölge klinoptilolitinin kimyasal bileşiminin % 69.43 SiO₂, %13.04 Al₂O₃, %1.05 Fe₂O₃, % 5.24 K₂O + Na₂O, %2.1 CaO, %0.18 TiO₂ ve %0.17 MnO olduğu görülmüştür [137].

Başsarı ve Akyüz tarafından yapılan bir çalışmada, Kütahya, Biga ve Çorum bölgelerinden alınan klinoptilolit EDXRF spektrometresi ile elde edilen element analizi sonuçları çizelge 6.14' de verilmektedir [51].

Numunelerin kimyasal analiz verileri çizelge 6.15' de, birim hücrelerdeki atom sayıları ve Si/Al oranları değerleri ise çizelge 6.16' de verilmektedir. Numunelerin birim hücrelerdeki atom sayılarından yararlanılarak hesaplanan Si/Al oranı 4 ile 6 aralığında değişmektedir. Numuneler içinde en yüksek oran Cu- klinoptilolitde, en düşük oranda Pb- klinoptilolitdedir. Bunun nedeni Pb-klinoptilolit numunesinde iyon değişim işlemi sonucunda Si⁺⁴ iyonlarının yapıdan uzaklaşmasıdır.

Çizelge 6.14. Farklı bölgelerden alınan klinoptilolit numunelerinin element analiz sonuçları

Numune	Na ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Kütahya	0,15	1,45	14,20	67,00	0,15	5,20	2,80	0,35	0,15	1,00
Biga	0,90	1,65	12,80	13,00	0,16	4,30	2,60	0,07	0,03	0,75
Çorum	5,50	1,00	13,70	14,00	0,15	1,00	3,30	0,30	0,03	1,00

Çizelge 6.15. Numunelerin % cinsinden kimyasal analiz verileri

	Doğal	Na ⁺	Ca ⁺²	Li ⁺	Cd	Cu	K	Pb	NH ₄
SiO ₂	80,41	78,12	80,08	82,80	56,03	82,85	57,67	30,35	79,99
Al ₂ O ₃	11,71	12,77	12,02	11,06	20,85	11,07	23,11	4,69	13,36
Fe ₂ O ₃	1,55	1,78	1,65	0,90	7,10	0,93	8,03	0,60	1,82
CaO	1,03	0,79	1,62	0,72	8,94	0,26	5,01	0,54	0,92
MgO	0,96	0,50	0,72	0,42	0,91	0,24	0,85	0,31	0,46
TiO ₂	0,52	0,30	0,11	0,40	0,93	0,15	1,09	0,32	0,07
K ₂ O	2,77	3,20	3,23	3,77	2,36	2,32	2,67	1,69	2,31
Na ₂ O	1,05	2,53	0,58	0,36	1,46	1,97	1,56	0,30	1,06

Çizelge 6.16. Numunelerin birim hücrelerindeki atom sayıları ve Si/Al oranları

Atomlar	Doğal	Na ⁺	Ca ⁺²	Li ⁺	Cd	Cu	K	Pb	NH ₄
Si	28,23	26,69	27,38	28,19	28,23	28,08	28,48	28,21	27,23
Al	5,72	5,14	4,85	4,44	5,77	4,64	5,67	5,79	5,36
Fe	1,46	1,46	1,42	1,23	1,43	1,24	1,42	1,31	1,47
Ca	1,51	0,29	1,59	0,26	1,46	0,94	0,91	0,40	0,34
Mg	0,50	0,25	0,37	0,21	0,49	0,32	0,45	0,31	0,23
Ti	0,18	0,18	0,13	0,14	0,16	0,14	0,19	0,16	0,14
K	1,44	1,39	1,41	1,44	1,08	1,00	3,21	1,42	1,01
Na	0,71	1,64	0,38	0,24	0,62	0,30	0,07	0,40	0,70
Si/Al	4,94	5,19	5,65	6,35	4,89	6,35	5,02	4,87	5,08

6.8.2. Numunelerin iyon değiştirme yüzdelerinin karşılaştırılması

İyon değişim işleminde iyonların yarıçapları, iyonlaşma potansiyelleri ve değerlikleri önemli rol oynar. Klinoptilolit formlarının birim hücrelerindeki atom sayılarının doğal klinoptilolite göre iyon değiştirme yüzdeleri çizelge 6.17' de ve numunelerin iyon değişim yüzdeleri sıralaması ise çizelge 6.18' de verilmektedir. Her form için doğal klinoptilolitle karşılaştırma işlemi yapılırsa şu sonuçlara ulaşılır.

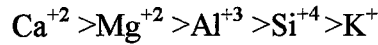
Çizelge 6.17. Klinoptilolit formlarının birim hücrelerindeki atom sayılarının doğal klinoptilolite göre iyon değiştirme yüzdeleri

Atomlar	Na ⁺	Ca ⁺²	Li ⁺	Cd ⁺²	Cu ⁺²	K ⁺	Pb ⁺²	NH ₄ ⁺
Si	5,46	3,01	0,14		0,53			3,54
Al	10,13	15,21	22,08		18,88	0,87		6,29
Fe			15,75	2,05	15,07	2,73	78,77	
Ca	80,79		82,19	3,31	37,75	39,74	73,51	77,48
Mg	50,00	28,00	58,00	2,10	36,00	10,00	38,00	54,00
Ti		27,78	22,22	11,11	22,22		11,11	22,22
K	3,47	2,08		25,00	30,56		1,39	29,86
Na		46,48	66,20	12,68	57,75	90,14	49,66	1,41

Çizelge 6.18. Numunelerin iyon değişim yüzdelерinin sıralanması

Numune Adı	İyon değişim yüzdelерinin sıralanması
Na- klinoptilolit	$Ca^{+2} > Mg^{+2} > Al^{+3} > Si^{+4} > K^{+}$
Ca- klinoptilolit	$Na^{+} > Ti^{+2} > Mg^{+2} > Al^{+3} > Si^{+4} > K^{+}$
Li- klinoptilolit	$Ca^{+2} > Na^{+} > Mg^{+2} > Ti^{+2} > Al^{+3} > Fe^{+3}$
Cd- klinoptilolit	$K^{+} > Na^{+} > Ti^{+2} > Ca^{+2} > Mg^{+2} > Fe^{+3}$
Cu- klinoptilolit	$Na^{+} > Ca^{+2} > Mg^{+2} > K^{+} > Ti^{+2} > Al^{+3} > Fe^{+3}$
K- klinoptilolit	$Na^{+} > Ca^{+2} > Mg^{+2} > Al^{+3} > Fe^{+3}$
Pb- klinoptilolit	$Ca^{+2} > Na^{+} > Mg^{+2} > Ti^{+2} > Fe^{+3} > K^{+}$
NH ₄ - klinoptilolit	$Ca^{+2} > Mg^{+2} > K^{+} > Ti^{+2} > Al^{+3} > Si^{+4}$

Na- klinoptilolit şeklinde isimlendirilen numune, doğal klinoptilolitın Na⁺ ile iyon değiştirmiş formudur. Na- numunesinde Na⁺- Ca⁺², Na⁺- Mg⁺² ve azda olsa Na⁺- Si⁺⁴, Na⁺- Al⁺³ ve Na⁺- K⁺ ile iyon değişimi söz konusudur. Na⁺ iyonu en fazla Ca⁺² (%80.79) ve daha sonra sırası ile Mg⁺² (%50), Al⁺³ (%10,13), Si⁺⁴ (%5.26) ve K⁺ (%3,47) ile iyon değişimine girmiştir. Na- klinoptilolit için iyon değişim yüzdelерinin sıralaması ise



şeklinde olmaktadır. Na⁺ iyonunun iyon yarıçapı, hemen hemen Ca⁺² iyonunun iyon yarıçapı ile aynıdır. Mg⁺², Al⁺³ ve Si⁺⁴ iyon yarıçapları ise Na⁺ iyonunun yarıçapından küçüktür. K⁺ iyonunun yarıçapı ise Na⁺² iyonunun yarıçapından oldukça büyüktür. Na- klinoptilolit numunesinde iyon değişim işlemi sonucunda yapıya, Na⁺² iyonu girerken, Na⁺² iyonu ile aynı iyon yarıçapına sahip olan Ca⁺² iyonu ve iyon yarıçapı Na⁺² iyonundan daha küçük fakat değerliği Ca⁺² iyonuna eşit olan Mg⁺² iyonu, iyon yarıçapları Na⁺² iyonundan daha küçük fakat değerliği daha büyük olan Al⁺³ ve Si⁺⁴ iyonları ve klinoptilolit için değişebilir iyonlardan olan ve iyon yarıçapı Na⁺² iyonundan oldukça büyük olan K⁺ iyonu iyon değişim işlemi ile klinoptilolit yapıdan çözeltiliye geçmektedir.

Ca- klinoptilolit şeklinde isimlendirilen numune, doğal klinoptilolitın Ca⁺ ile iyon değiştirmiş formudur. Ca⁺² iyonu en fazla çizelge 6.17' de görüldüğü gibi, Na⁺ (%46,48) ve daha sonra sırası ile Mg⁺² (%28), Ti⁺² (% 27.78), Al⁺³ (%15.21), Si⁺⁴ (%3.01) ve K⁺ (%2.08) iyonları ile iyon değişimine girmiştir. Çizelge 6.18' de Ca- klinoptilolit için verilen, iyon değişim yüzdeleri sıralaması incelenirse, en fazla kendi ile aynı iyon yarıçapına sahip olan ve değerliği diğer iyonlara göre daha düşük olan Na⁺² iyonu ile iyon değişim işlemi yaptığı görülür. Ayrıca iyon değişim yüzdelерinin değerliğin artmasıyla azaldığı ve iyon yarıçapı

büyük olan K^+ iyonu ile değeri düşük olsa da, K^+ iyonunun iyonlaşma potansiyelinin daha yüksek olmasından dolayı daha az Ca^{+2} ile iyon değişim işlemine girdiği görülmektedir. Sonuç olarak, Ca- klinoptilolit numunesinde ağırlıklı olarak $Ca^{+2} - Na^+$, $Ca^{+2} - Ti^{+2}$ ve $Ca^{+2} - Mg^{+2}$ ile iyon değişimi söz konusudur.

Li- klinoptilolit şeklinde isimlendirilen numune, doğal klinoptilolitin Li^+ ile iyon değiştirmiş formudur. Numunenin, K^+ iyonu dışında bütün iyonlar ile iyon değişim işlemine girdiği görülür. Çizelge 6.17' den de görüldüğü gibi en fazla Ca^{+2} iyonu ile iyon değişim işlemine girdiği görülür. Çizelge 6.18 incelenirse, iyon yarıçapı Li^+ iyonundan ve değeri Na^+ iyonundan daha büyük olan Ca^{+2} iyonunun en fazla, Li^+ iyonu ile iyon değişimine girdiği görülür. Bunun sebebi, Şekil 3.3' de de görüldüğü gibi, M(2) konumundaki Ca^{+2} iyonunun M(1) konumundaki Na^+ iyonuna göre yapıyı daha kolay terk edebilmesi olabilir. İyon değişim yüzdelerinin değeri artmasıyla azaldığı burada da görülmektedir.

Cd- klinoptilolit şeklinde isimlendirilen numune, doğal klinoptilolitin Cd^{+2} ile iyon değiştirmiş formudur. Numunede, Cd^{+2} ile baskın bir şekilde iyon değişim işlemine giren iyon yoktur. İyon değişim yüzdeleri sıralandığında en fazla K^+ iyonunun iyon değişim işlemi gerçekleştirdiği görülür. Cd^{+2} iyonunun yarıçapının Na^+ iyonuna yakın olmasına rağmen, bu durumun görülmesi açıklanamayarak, deney hatalarından kaynaklanabileceği gibi bir sonuca varıldı. İyon değişim yüzdeleri sıralamasında, değeri arttıkça iyon değişim yüzdelerinin azaldığı görülmektedir.

Cu- klinoptilolit şeklinde isimlendirilen numune, doğal klinoptilolitin Cu^{+2} ile iyon değiştirmiş formudur. Çizelge 6.18' den de görüldüğü gibi, iyonların değeri sayısı arttıkça iyon değişim yüzdeleri azalmaktadır. Yalnız bu durumu, K^+ iyonu bozmaktadır. Bunun sebebi, deney hatalarından veya K^+ iyonunun iyonlaşma potansiyelinin daha düşük olması olabilir.

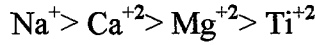
K- klinoptilolit şeklinde isimlendirilen numune, doğal klinoptilolitin K^+ ile iyon değiştirmiş formudur ve Çizelge 6.18' den de görüldüğü gibi, iyonların değeri sayısı arttıkça iyon değişim yüzdeleri azalmaktadır.

Pb- klinoptilolit şeklinde isimlendirilen numune, doğal klinoptilolit Pb⁺² ile iyon değiştirmiş formudur. Burada, Li- klinoptilolit numunesine benzer bir iyon değişim yüzde sıralaması görülmektedir. Li- klinoptilolit numunesi için yapılan açıklama, Pb- klinoptilolit numunesi içinde yapılabilir.

NH₄⁺ klinoptilolit şeklinde isimlendirilen numune, doğal klinoptilolit NH₄⁺ ile iyon değiştirmiş formudur. Çizelge 6.18' den de görüldüğü gibi, iyonların değerlik sayısı arttıkça iyon değişim yüzdeleri burada da azalmaktadır. Yalnız bu durumu, K⁺ iyonu bozmaktadır. Bunun sebebi, Cu- klinoptilolit numunesinde de belirtildiği gibi, deney hataları veya K⁺ iyonunun iyonlaşma potansiyelinin, daha düşük olması olabilir.

Sonuç olarak, Na⁺, Ca⁺², K⁺ ve Mg⁺² gibi doğal klinoptilolit için önemli sayılan değişebilir iyonların yanında Ti⁺², Fe⁺², Al⁺³ ve Si⁺⁴ iyonlarının da değişiminin söz konusu olduğu görüldü. Fe⁺², Al⁺³ ve Si⁺⁴ iyonlarının iyon değişimleri, eser miktarda olduğu için dikkate alınmayabilir.

Her ne kadar kaynaklarda, klinoptilolit değişebilir iyonları, Na⁺, Ca⁺², K⁺ ve Mg⁺² olarak belirtilmişse de doğal klinoptilolit formlarının genel iyon değişim yüzdelerinin sıralaması



şeklindedir.

6.9. Numunelerin SEM Fotoğraflarının Yorumlanması

6.9.1. Numunelerin SEM fotoğraflarının çekilmesi

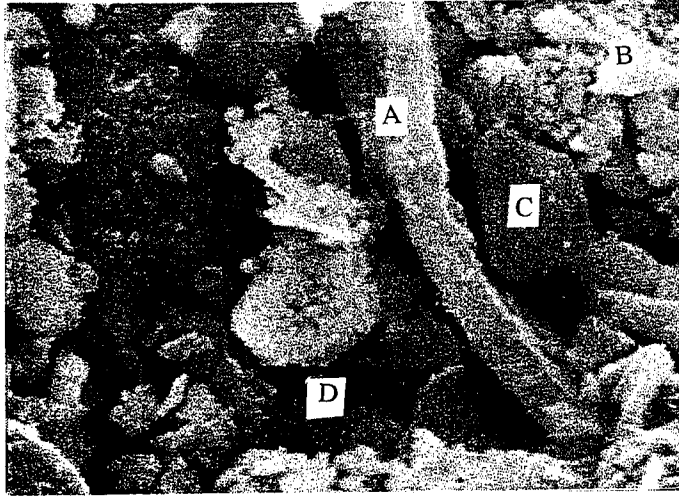
Doğal klinoptilolit ile çeşitli iyon değiştirmiş formlarından oluşan numunelerin SEM fotoğrafları, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği bölümünde bulunan Cam Scan S4 marka SEM cihazı kullanılarak çekildi. Dielektrik özelliklerinin incelenmesi için hazırlanan numuneler, yapılarındaki adsorplanan suyu atmaları amacıyla 110 °C' de 12 saat kurutuldu. Daha sonra numuneler SEM cihazına konularak fotoğrafları çekildi. Geniş bir alanda analiz ve gerek görüldüğü durumda da nokta analizi yapıldı ve

bölgesel odaklamalar yapılarak fotoğraflardaki minerallerin ne olduğu belirlenmeye çalışıldı.

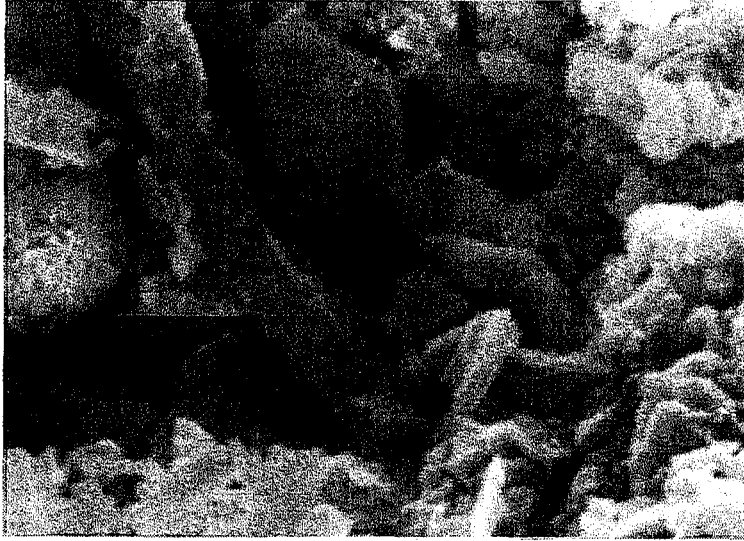
6.9.2. Numunelerin SEM fotoğraflarının yorumlanması

Numunelerin SEM fotoğraflarının yorumlanmasında, numunelerin XRD spektrumlarından da yararlandı.

Doğal klinoptilolit numunesinin, Şekil 6.6' daki XRD spektrumu incelendiğinde, yapıda klinoptilolit, höylandit ve kalsiyum ve alüminyum silikat mineralleri olduğu görülür. Kanserojen olduğu ileri sürülen iğnemsî yapıdaki eriyonit ve çubuksu yapıdaki mordenit mineralleri numunede görülmemektedir. XRD ile bulunan bu sonuçlar doğal klinoptilolit numunesinin SEM fotoğraflarından da görülmektedir (Şekil 6.7 ve Şekil 6.8). Yaklaşık x2400 ve x3400 büyütülerek çekilen fotoğrafta da görüldüğü gibi numune köşeli yapıya sahiptir ve içerisinde iğnemsî ve çubuksu yapılar görülmemektedir. SEM fotoğrafında, A harfi ile gösterilen numune içerisinde bulunan höylandit kristalidir. B ile gösterilenler ise silikat yapılarıdır. C ile gösterdiğimiz ve koyu renkte görülenler ise klinoptilolit zeoliti ve D ile gösterilen ise boşluktur.



Şekil 6.7. Doğal klinoptilolitinin SEM fotoğrafı (x2450)



Şekil 6.8. Doğal klinoptilolit SEM fotoğrafı (x3310)

Ek – 3’ deki Na- klinoptilolit SEM fotoğrafı incelendiği zamanda silikatlar, silikatlar ve klinoptilolit arasına gömülmüş olarak höylandit ve klinoptilolit zeoliti görülmektedir. .

Ek – 3’ deki Li-klinoptilolit numunesinin SEM fotoğrafı incelendiğinde, parlak bölgelerin olduğu görülür. Bu parlak bölgeler elektronları şarj eden bölgelerdir. Şarj durumundan, bu bölgeden bir parlaklık görülür ve görüntü elde edilemez.

Numunelerin SEM fotoğrafları, Ek - 3’ de incelendiğinde birbirlerine, Pb-klinoptilolit numunesinin SEM fotoğrafı dışında, benzedikleri görülür. Pb-klinoptilolit numunesinin SEM fotoğrafı nokta analiz yöntemi ile incelenirse, numune yüzeyine tutulan, PbO_2 ve Kalsiyum kurşun oksitlerin bulunduğu görülür. Yapıda ağırlıklı olarak alüminosilikatlar, klinoptilolitle birlikte vardır. XRD fotoğrafındaki 24 derece civarında ortaya çıkan keskin pikin ne olduğu tespit edilemedi. Muhtemelen, numune hazırlama sırasında numuneye karışan bir safsızlıktır. 35 derece civarında görülen pikler potasyum alüminyum silikat pikleridir. 20 derece civarında görülen pik ise kaymış olan bir höylandit pikidir.

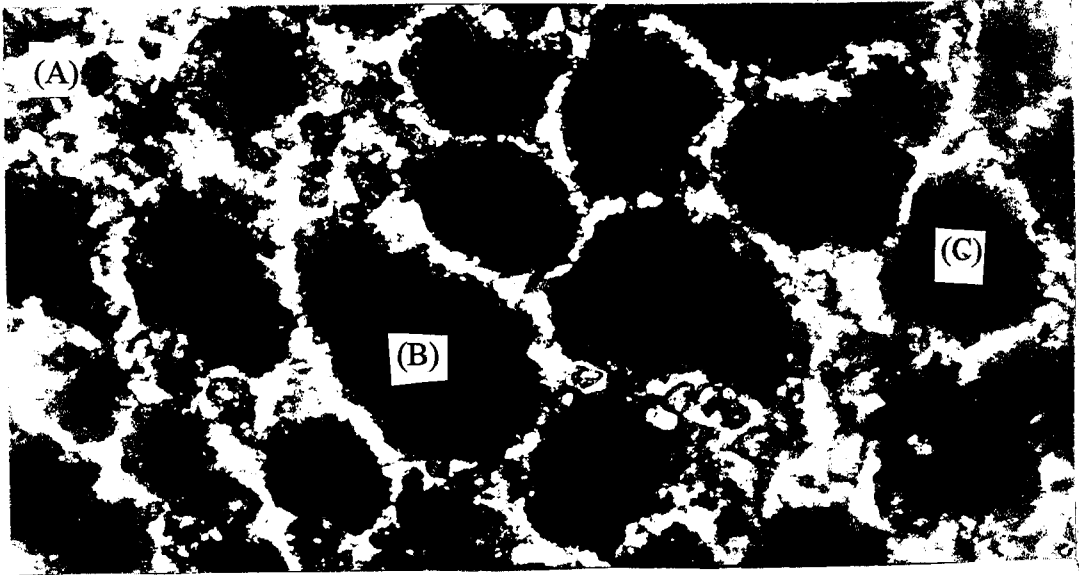
Köktürk ve Yılmaz [50] tarafından sunulan bildiride iddia edilen, Gördes yöresi klinoptilolit SEM fotoğraflarında lifsi yapıların bulunduğu sonucu, bu çalışmanın sonucu ile uyuşmamaktadır. Bunun sebepleri örnek alınan yerin farklı olması, SEM numunelerinin hazırlanmasındaki farklılıklar olabilir. Ayrıca

mikroprop cihazı ile numunelerin incelenmesi de numune içeriklerinin belirlenmesinde gereklidir. Bu çalışmada bu inceleme yapılmamıştır.

SEM fotoğraflarından elde edilen sonuçları, ince kesit yöntemi ile elde edilen polarizasyon mikroskobu görüntülerinden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırmak yerinde olacaktır.

Kayaçları oluşturan minerallerin, ne olduğunun saptanması için kullanılan yöntemlerden biride numunelerin ince kesitlerinin hazırlanarak, polarizasyon mikroskopta incelenmesi yöntemidir. Taş kesme makinesi ile kesilen parçaların bir yüzeyi, önce kalın sonra ince aşındırma tozu ile aşındırılarak, çok düzgün bir hale getirilir. Parça temizlendikten ve kurutulduktan sonra aşındırılmış yüzey, Kanada balsamı ile lamel üzerine yapıştırılır. Yapıştırılmış kayaç kesiti mümkün olduğu kadar inceltilir [83].

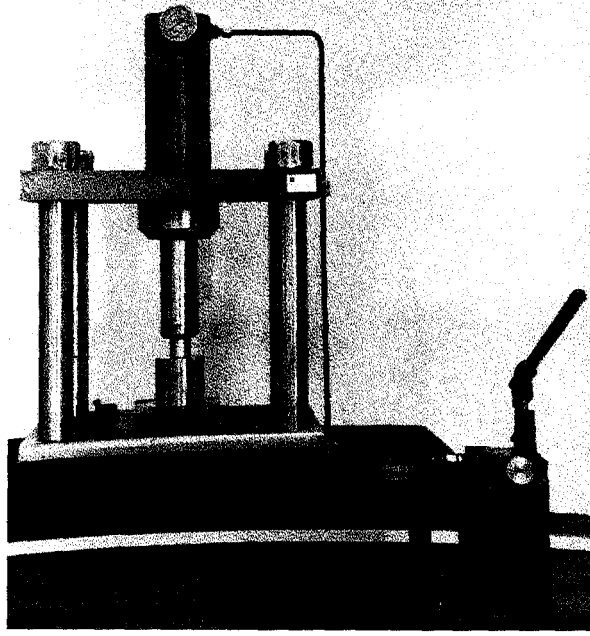
Şekil 6.9' da doğal klinoptilolit polarizasyon mikroskobunda çekilen fotoğrafı görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi kalsitler, höylandit ve klinoptilolit numuneleri yapı içerisinde bulunmaktadır. Nokta sayısı yöntemi ile klinoptilolit tüflerinin yüzde kaç oranında saf klinoptilolit içerdiği tayin edilmiştir. Bu sonuçlara göre % 36.19 klinoptilolit, % 33.30 höylandit ve % 30.51 kalsit ve diğer safsızlıklar şeklinde oranlar bulunmuştur. Buna göre gerçekte numunemizi % 69.49 saflıkta klinoptilolit + höylandit tüfü şeklinde isimlendirmek yerinde olacaktır.



Şekil 6.9. Doğal klinoptilolit polarizasyon mikroskobunda çekilen fotoğrafı (x 1169)

7. DIELEKTRİK SABİTİ ÖLÇÜM SİSTEMİ

7.1. Kondansatörlerin Hazırlanması



Şekil 7.1. Mekanik Press

Hazırlanan kondansatörlerin dielektrik malzemesi klinoptilolit doğal ve iyon değiştirmiş formlarıdır. Numuneler, 50 Atm. basınçlı preste, 10 saniye 10 Bar'lık basınç uygulanarak hap şekline getirildi. Her presleme işlemi için 0,42 gr numune kalıpların içerisine yerleştirildi (Şekil 7.1). Doğal ve sekiz iyon değiştirmiş formdan oluşan, dokuz çeşit numunenin her birinden 15 adet hap preslendi. Bu hapların alt ve üst yüzeyleri, buharlaştırarak püskürtme yöntemi ile Univex 450 LH marka cihaz kullanılarak, altın kaplandı. Bu şekilde kondansatörler hazırlandı.

7.2. HP 4192A L.F. Empedans Analizörü

Hewlett-Packard Model 4192A LF empedans analizörü, empedans parametrelerini geniş bir aralıkta ölçmek için dizayn edilmiş yüksek verimle çalışan, tam otomatik bir test cihazıdır. Analizör, display A ve B şeklinde isimlendirilen iki ölçüm değeri alma bölümüne sahiptir. Bu bölümler, seçilen

isimlendirilen iki ölçüm değeri alma bölümüne sahiptir. Bu bölümler, seçilen ölçüm parametrelerinin doğrudan ölçümlerini sağlar. Normal ölçüm modunda analizör, saniyede yaklaşık 5 ölçüm yapar. Yüksek hız modunda ise saniyede yaklaşık 10 ölçüm yapılır. Ayrıca en yüksek ve düşük değerleri alınarak ortalama bir değer elde edilir.

Analizör, ölçüm frekansı, OSC seviyesi ve dc besleme voltajını gerçek ölçüm yapmak için sağlar. Yapısında bulunan frekans sentezleyicinin tarama kapasitesi ve dc besleme kaynağı hızlı ve doğru ölçümlere izin verir. Analizör ile 5 Hz - 13 MHz frekans aralığında ölçüm alınabilir. OSC seviyesi, 1 mV çözünürlükte (100mV' dan daha yüksek değerler için 5 mV), 5 mV ile 1.1 V aralığında değişebilir. Empedans ölçümleri için besleme voltaj kaynağı 10 mV artış ile 35 V kadar çıkartılabilir. Ölçüm frekansı veya dc besleme voltajı otomatik veya manual olarak her iki şekilde de tarama yapılabilir.

Empedans ölçümlerinde analizör onbir empedans parametresini ölçebilir. Empedans parametreleri ve ölçüm aralıkları, Çizelge 7.1' de verilmektedir.

Bu çalışmada kullanılan, HP4192A Empedans Analizörü, Atatürk Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim elemanlarından Doç. Dr. Hasan Efeli ve bu bölümün elemanları tarafından geliştirilen, bir bilgisayar programı ile çalışmaktadır. Dielektrik ölçümler sisteme bağlı olan, Linberg 386 marka bir bilgisayar yardımıyla alındı.

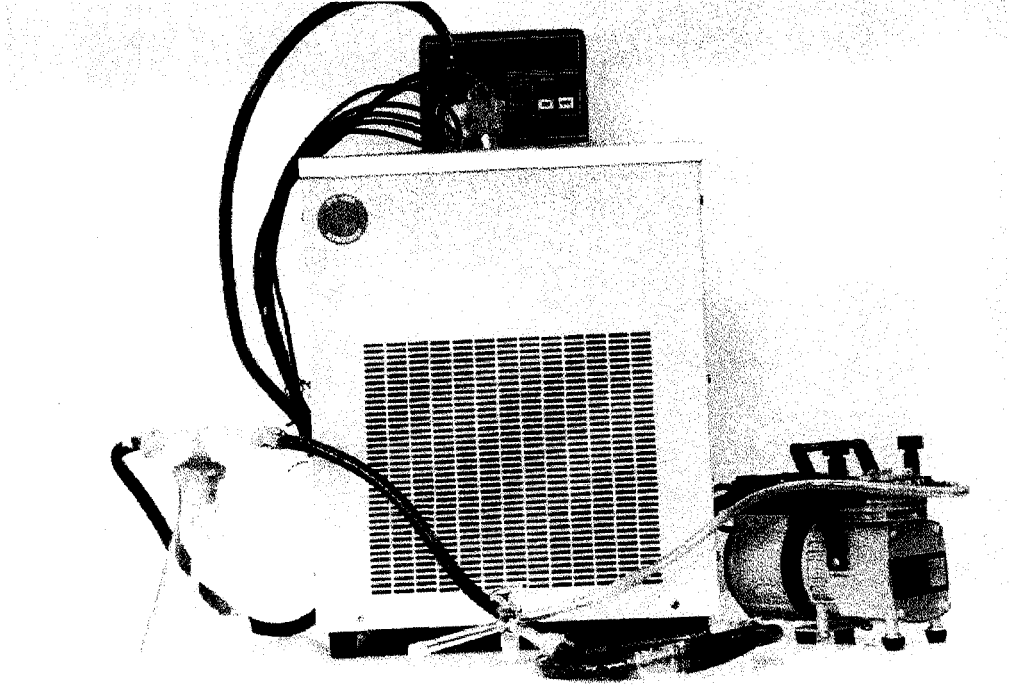
Çizelge 7.1. Analizörle ölçülebilen empedans parametreleri

Analizörde Gösterimi	Ölçülen Parametre	Ölçüm Aralıkları
IZI	Empedansın mutlak değeri	0.1mΩ - 1.2999 MΩ
IYI	Gecirgenliğin mutlak değeri	1 nS – 12.9999 S
θ	Faz açısı	-180.00 ⁰ – +180 ⁰
B	Suseptans	1 nS – 12.9999 S
C	Sığa	0.1 pF – 100.0 mF
D	Dağılma faktörü	0.0001 – 19.999
R	Direnç	0.1mΩ - 1.2999 MΩ
X	Reaktans	0.1mΩ - 1.2999 MΩ
G	İletkenlik	1 nS – 12.9999 S
L	İndüktans	0.01 mH – 1.00 kH
Q	Kalite Çarpanı	0.1 – 1999.9

7.3. Yağ Banyosu

Polyscience firmasının yağ banyosu istenilen sıcaklıklara inmek veya çıkmak amacıyla, ölçümü alınan parametrelerin sıcaklıkla değişimlerini incelemek amacıyla kullanılan cihazdır (Şekil 7.2). Cihazın haznesine su konulursa cihaz su banyosu olarak kullanılabilir Yağ banyosu içine uygun sıvı konulmasıyla -40°C ile $+150^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ısıtma veya soğutma yapabilmektedir. Cihaz istenilen sıcaklık aralığına ayarlanabilmektedir.

Bu çalışmada -40°C ile 80°C sıcaklık aralığında çalışılmak istendiğinden, bu sıcaklık aralığında çalışılmaya uygun Polyscience heat transfer fluid XLT sıvısı, yağ banyosunda kullanıldı.



Şekil 7.2. Yağ banyosu, vakum pompası, ölçüm hücresi, bağlantı kabloları ve hortumlarından oluşan sistem

7.4. Numune Hücresi

Şekil 7.3 ve Şekil 7.4' de numune hücresinin karşıdan çekilen fotoğrafları görülmektedir. Bu çalışmada, belirli bir sıcaklık aralığında, su buharının mümkün olduğu kadar az olduğu ve vakumlu bir ortamda dielektrik ölçümler alınmak istendi. Numune hücresi, bu amaç için dizayn edildi.

Numune hücresinin yapımında, paslanmaz çelik ve incelenecek numunelerin arasına girdiği destek yay sisteminin yapılmasında da bakır levhalar kullanıldı. Destek yay sistemi, daire şeklindeki bir fiberglas levha üzerine monte edildi. Fiberglas levhanın kullanılmasının sebebi, iletken olmamasıdır. Destek yay sistemi, fiberglasın üzerine yapıştırılan üzerine numunenin konulduğu, 13mm çapında olan dairesel bir levha ve bu levha üzerine konulan numuneyi sıkıştıran bakır bir levhadan oluşmaktadır (Şekil 7.5). Bakır levha iletken desteğe tutturuldu. İletken destek, fiberglas levha üzerine monte edildi ve tabanı empedans analizörüne giden kablolardan birine lehimlendi. Aynı şekilde fiberglas delinerek, empedans analizöre giden kablolardan biri (Burada kullanılan kabloların iç direnci 50Ω ' dan düşüktür.) dairesel bakır levhaya lehimlendi. Fiberglas levha üzerinde bu şekilde beş tane destek yay sistemi oluşturuldu. Fiberglas levhanın merkezine bir delik açıldı ve bu deliğe, paslanmaz çelikten yapılan silindir şeklindeki ortası, alt ve üst kısımları açık olan bir boru yerleştirildi. Bu boruya ölçüm kabloları içinden geçirildiği için kablo borusu adını verdik. Destek yay sistemindeki ölçüm kabloları, kablo borusundan geçirilerek, empedans analizöre ölçüm için götürüldü. Dairesel paslanmaz çelikten yapılan bir kapak hazırlandı. Kapağın merkezi, içinden kablo borusunun geçebileceği şekilde delindi. Bu kapak, fiberglas levhanın üstünden silindirik çubuğa kaynak yapıldı. Paslanmaz çelikten yapılmış borunun içinden geçebileceği şekilde levha delindi ve çubuk bu levhaya kaynaklandı. Bu boruya, vakum pompasının hortumu bağlanacağı için, vakum borusu adı verildi (Şekil 7.4).

Paslanmaz çelik kütle, tornada oyularak, içi boş bir silindir elde edildi. Aynı malzemeden yapılan levha kesildi ve sonra levha silindirin ağız kısmına kaynak yapıldı. Bu levhanın üzerine fiberglas yapıştırıldı. Bu şekilde koruyucu adını verdiğimiz bölüm hazırlandı.

7.4. Numune Hücresi

Şekil 7.3 ve Şekil 7.4' de numune hücresinin karşıdan çekilen fotoğrafları görülmektedir. Bu çalışmada, belirli bir sıcaklık aralığında, su buharının mümkün olduğu kadar az olduğu ve vakumlu bir ortamda dielektrik ölçümler alınmak istendi. Numune hücresi, bu amaç için dizayn edildi.

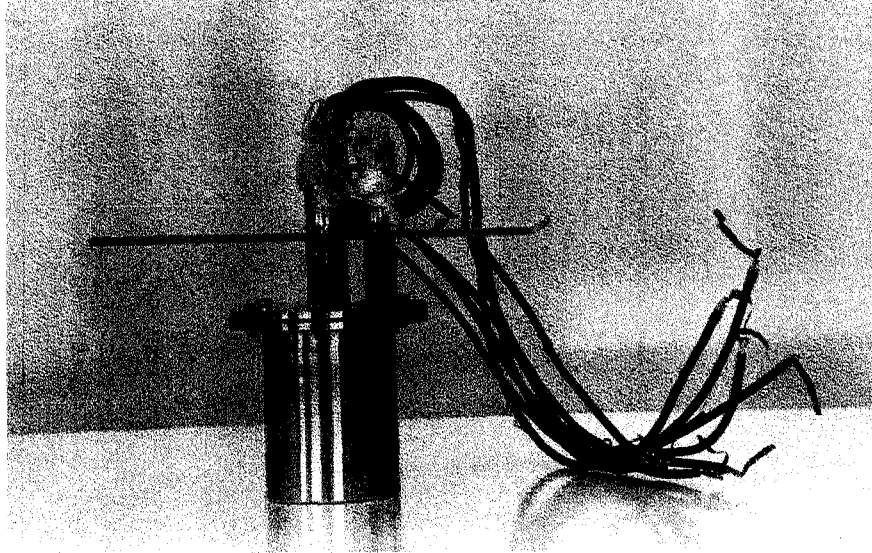
Numune hücresinin yapımında, paslanmaz çelik ve incelenecek numunelerin arasına girdiği destek yay sisteminin yapılmasında da bakır levhalar kullanıldı. Destek yay sistemi, daire şeklindeki bir fiberglas levha üzerine monte edildi. Fiberglas levhanın kullanılmasının sebebi, iletken olmamasıdır. Destek yay sistemi, fiberglasın üzerine yapıştırılan üzerine numunenin konulduğu, 13mm çapında olan dairesel bir levha ve bu levha üzerine konulan numuneyi sıkıştıran bakır bir levhadan oluşmaktadır (Şekil 7.5). Bakır levha iletken desteğe tutturuldu. İletken destek, fiberglas levha üzerine monte edildi ve tabanı empedans analizörüne giden kablolardan birine lehimlendi. Aynı şekilde fiberglas delinerek, empedans analizöre giden kablolardan biri (Burada kullanılan kabloların iç direnci 50Ω ' dan düşüktür.) dairesel bakır levhaya lehimlendi. Fiberglas levha üzerinde bu şekilde beş tane destek yay sistemi oluşturuldu. Fiberglas levhanın merkezine bir delik açıldı ve bu deliğe, paslanmaz çelikten yapılan silindir şeklindeki ortası, alt ve üst kısımları açık olan bir boru yerleştirildi. Bu boruya ölçüm kabloları içinden geçirildiği için kablo borusu adını verdik. Destek yay sistemindeki ölçüm kabloları, kablo borusundan geçirilerek, empedans analizöre ölçüm için götürüldü. Dairesel paslanmaz çelikten yapılan bir kapak hazırlandı. Kapağın merkezi, içinden kablo borusunun geçebileceği şekilde delindi. Bu kapak, fiberglas levhanın üstünden silindirik çubuğa kaynak yapıldı. Paslanmaz çelikten yapılmış borunun içinden geçebileceği şekilde levha delindi ve çubuk bu levhaya kaynaklandı. Bu boruya, vakum pompasının hortumu bağlanacağı için, vakum borusu adı verildi (Şekil 7.4).

Paslanmaz çelik kütle, tornada oyularak, içi boş bir silindir elde edildi. Aynı malzemedan yapılan levha kesildi ve sonra levha silindirin ağız kısmına kaynak yapıldı. Bu levhanın üzerine fiberglas yapıştırıldı. Bu şekilde koruyucu adını verdiğimiz bölüm hazırlandı.

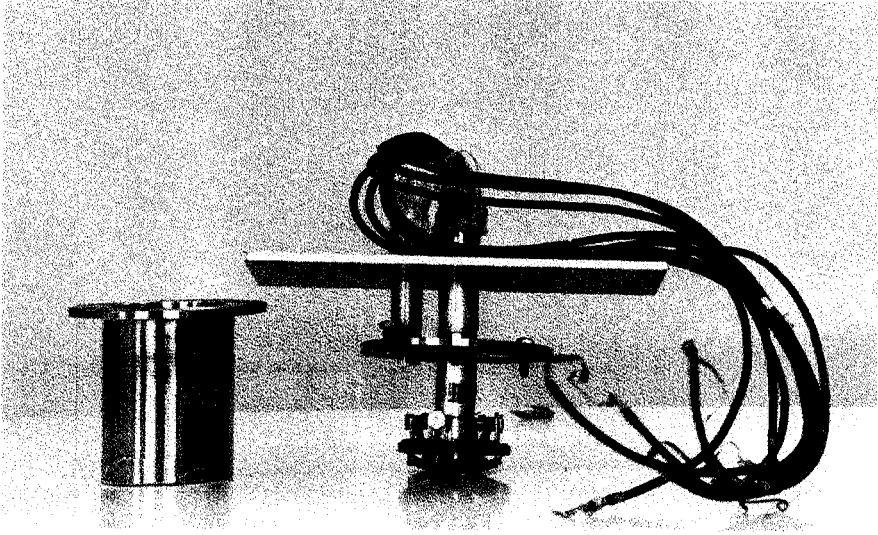
89. sayfa ile ilgili
—Yanıt—

Destek yay sisteminin üzerinde bulunduğu fiberglas levha, koruyucunun içerisine yerleştirildi. Kablo borusuna kaynak yapılan levha ile koruyucuyu oluşturan silindirin ağız kısmına kaynak yapılan levha, st üste getirilerek, altı adet vida yolu açıldı. Koruyucu ile kablo borusuna kaynak yapılan levhalar vidalanarak, koruyucunun dış ortamlarla bağlantısı kesildi.

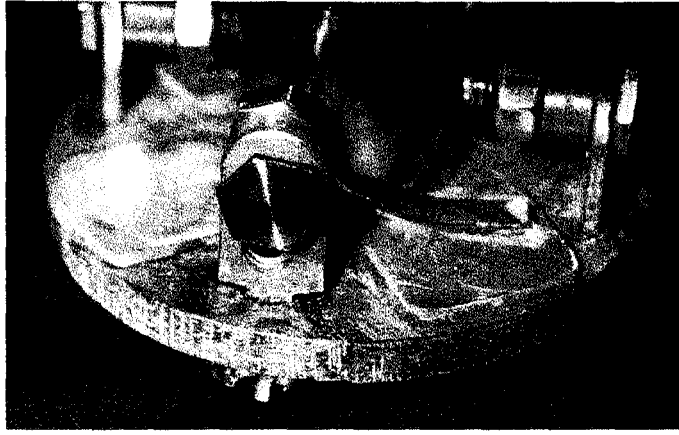
Dikdörtgen şeklinde paslanmaz çelikten yapılan levhanın merkezinde ve vakum borusunun içinden geçebileceği şekilde ikinci bir delik açıldı. Silindirik ubuk ve vakum borusu açılan deliklerin içerisinden geçirilerek, yağ banyosunun kapağı olarak hazırlanan, dikdörtgen levhaya kaynaklandı.



şekil 7.3. Numune hücresinin karşıdan görünüşünün fotoğrafı



Şekil 7.4. Kablo borusuna lehimlenen kısımların karşıdan görünüşünün fotoğrafı



Şekil 7.5. İncelenecek numunenin arasına girdiği tabla, bakır levha ve iletken destekten oluşan sistem

7.5. Vakum Pompası

Bu çalışmada Edward Single Phase marka vakum pompası, numune hücresinin içerisindeki havayı boşaltarak, nem çekici bir malzeme olan klinoptilolit hava ile temasını kesmek amacıyla kullanıldı.

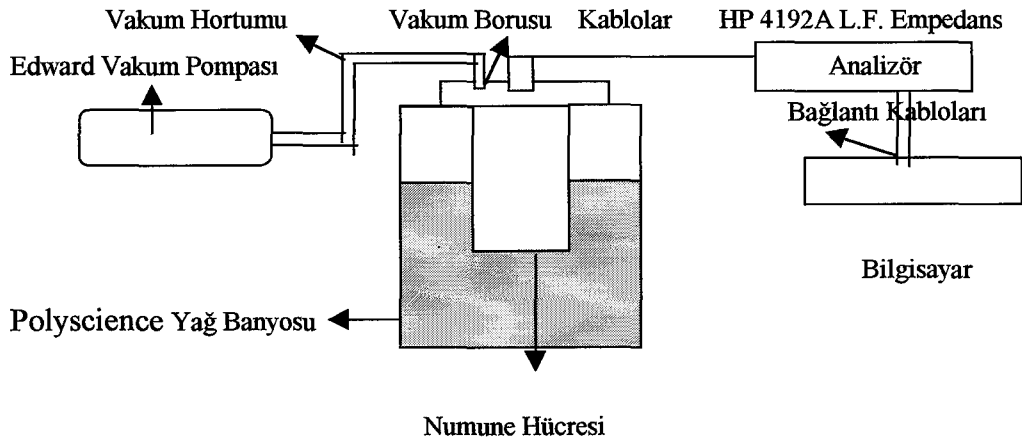
Vakum pompası, numune hücresinin vakum borusuna vakum hortumları yardımıyla bağlandı. Bağlantı yerleri, kelepçe ile sıkıştırılarak, bağlantı yerlerine silikon çekildi (Şekil 7.2).

7.6. Numunelerin Farklı Sıcaklıklarda C-f Ölçümlerinin Alınması

Numuneler, numune ölçüm hücresine yerleştirilmeden önce 8 saat, 120 °C' de etüvde tutuldu. Etüvden hemen alınarak, eğri uçlu bir pens ile numune, destek yay sistemindeki bakır iletken numune tablasının üzerine yerleştirildi. Destek yay sistemindeki vida yardımıyla numune sıkıştırıldı. Aynı şekilde diğer numunelerde, destek yay sistemindeki diğer bakır iletken tablaların üzerine yerleştirildi. Koruyucunun zeminine etüvde aktiflenmiş olan, silika jel konuldu. Destek yay sisteminin bulunduğu, numune hücresi kapağı, ağzı fiberglas ile yapıştırılmış olan koruyucu üzerine yerleştirildi. Numune hücresi kapağı ve koruyucu üzerine açılmış olan, civata deliklerine civatalar yerleştirilerek üstten somunlarla sıkıştırıldı. Bu şekilde hazırlanan numune hücresi, yağ banyosunun içerisine yerleştirildi. Numune hücresinin vakum borusuna bağlanan, vakum pompası yaklaşık 6 saat çalıştırılarak, hücrede vakumlu bir ortam oluşturuldu. Aynı şekilde yağ banyosu çalışılacak sıcaklığa ayarlandı. Ayarlanan sıcaklığa ulaştıktan sonra, yaklaşık 3 saat yağ banyosu, hücrenin sıcaklığı ile dengeye gelmesi için çalıştırıldı. Şekil 7.3' de gösterilen sistemden gelen numunenin yüzeylerine temas eden elektrotlardan çıkan iki kablo, analizöre bağlandı. Analizörün çalışmasını kontrol eden, bilgisayara program girdileri girilerek, C – f ölçümleri başlatıldı ve alınan değerler bilgisayara takılan bir diskete kaydedildi.

-40 °C ile 80 °C sıcaklık ve 5 Hz ile 13 MHz frekans aralığında C – f ölçümleri alındı. Numune hücresinde aynı anda 4 numune yerleştirilebilir. Aynı

iyon değiştirmiş formda olan dört numunenin ölümleri alınarak, ortalama C – f değerleri alındı. Bu şekilde bütün iyonik formlara ait numunelerin C – f ölümleri yapıldı. şekil 7.5’ de dielektrik sabiti ölüm sistemi görülmektedir.



şekil 7.5. Dielektrik sabiti ölüm sisteminin şematik görünümü

8. KLİNOPTİLOLİTİN DOĞAL VE İYONİK FORMLARININ DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

8.1. Zeolitlerin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi

Zeolitler, dielektrik malzemelerdir. Dielektrik malzemelerde de bir elektriksel iletkenlik söz konusudur. Fakat bu elektriksel iletkenlik metal ve yarıiletkenlerde görülen elektriksel iletkenlikten farklıdır. Elektriksel iletim ele alınan maddedeki yük taşıyıcıların doğasına bağlı olarak çeşitli farklılıklar gösterir. Elektriksel iletimin temel türleri elektronlar yolu ile iletim (metalik iletim), iyonlar yolu ile iletim (iyonik iletim), moliyonik iletim (elektroforetik iletim) ve birleşik iletimdir. Moliyonik ve iyonik iletimde kütle transferi söz konusudur. Metalik iletimde ise akım ne kadar artırılırsa artırılınsın kütle taşınması söz konusu değildir. Elektronlar yoluyla iletimde kütle artışı olmaz. İletken ve yarıiletkenlerde bu tip elektriksel iletkenlik gözlenir. Yalıtkan malzemelerde moliyonik ve/veya iyonik iletim söz konusudur. Kolloidal sistemlerde görülen, moliyonik iletimde taşıyıcılar moliyon adı verilen, yüklü molekül gruplarıdır. Kolloidal sisteme elektrik alan uygulandığında, moliyonları harekete geçer, yani elektroforez adı verilen olay meydana gelir. İyonik iletimde ise taşıyıcılar, iyonlar yani pozitif veya negatif yük taşıyan atom veya atom gruplarıdır. İyonik iletkenlik, kristal yapılı dielektriklerde ve amorf yapılı olan seramiklerde de gözlenir. Birleşik iletim ise aynı anda birden fazla iletimin meydana geldiği durumdur [125].

Zeolitlerde görülen elektriksel iletim, zeolit yapıdaki katyonların göçünden ortaya çıkan iyonik iletimdir [138]. Zeolitlerin yapılarında hareketli olan katyonlar vardır. Bu katyonlar, boşluk içindeki bölgelerde, kanal çeperlerinde ve serbest olarak su molekülleri ile birlikte bulunabilir [138,139].

Elektriksel iletkenlik, zeolit yapıdaki kanalların ve katyonların çapına bağlıdır. İletkenlik katyon yarıçapının büyümesi ile azalır [138]. S.R. Shannıgrahi ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, bağlı dielektrik sabitinin değerinin, katyonların konumlarındaki yapısal düzensizlik ve iyon yarıçaplarının

değişmesi ile değiştiği sonucuna varılmıştır. Aynı çalışmada, zeolite K^+ katkılı olduğu zaman bağlı dielektrik sabiti değerinin arttığı görülür [140].

Düşük sıcaklıklarda ($<350\text{ }^{\circ}\text{C}$) iletim iskelet yapıya yerleşmiş olan katyonlara bağlıdır [138]. Zeolit X ve Y' nin tek değerlikli katyonik formlarında (Li^+ , K^+ , Na^+ , Rb^+ vb) iletkenlik daha büyük değerdedir. Nedeni zeolit yapıya bu katyonların gevşek bağlı olmasıdır. Ayrıca polar olmayan moleküllerden N_2 , zeolit NaX' e adsorplanarak, zeolitin elektriksel iletkenliği incelenirse elektriksel iletkenliğinin azaldığı görülür. Bunun nedeni azot moleküllerinin, çok daha güçlü şekilde yapıya bağlanmasıdır [138].

Kessle ve Mouganel tarafından yapılan bir çalışmada ise ofretit, eriyonit ve zeolit T' nin, iyon değişimi ile potasyum formları elde edilmiş ve elektriksel iletimi incelenmiştir. Elektriksel iletkenlikte, eriyonit ve ofretitin gözenek çapının ve kanal sisteminin etkili olduğunu sonucuna ulaşılmıştır [141].

Schooheydt tarafından yapılan başka bir çalışmada, susuz zeolit X ve Y' deki iyonik iletimin superkafes katyonlarına bağlı olduğu sonucu elde edilmiştir. Bu çalışmada iyon değişimi ile Na^+ iyonunun yapıdan uzaklaştığı ve yerine La^{+3} iyonunun girdiği görülmüştür. İletkenlik incelendiğinde, elektriksel iletimin iyonik iletim olduğu, iletkenliğin değiştiği ve iletkenliğin yapıdaki değişebilir ve kısmen de superkafesteki iyonların hareketine bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır [142].

Abdoulaye ve arkadaşları tarafından yapılan fojasitin dielektrik özellikleri isimli başka bir araştırmada ise, iletkenliğin yapıdaki gevşek bağlı katyonların hareketinden kaynaklandığı, iletimin iyonik olduğu ve dielektrik özelliklerinin adsorplanmış suyun miktarına oldukça bağlı olduğu görülmüştü. [138]. Hidratlı zeolitlerde iki relaksasyonun ortaya çıkması değişebilir katyonlara, su moleküllerine ve Maxwell – Wagner etkisine atfedilir [138,139]. Diğer iyonik kristal katılar ile karşılaştırıldığında, zeolitler yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Bu iletkenlik değişebilir katyonların hareketliliğinden kaynaklanır. İletkenlikleri iyonik karakterdedir. Bütün uygulama sıcaklıklarında zeolit NaX' in zeolit NaY' den daha iletken olduğu görülür. Bunun sebebi, zeolit NaX' in zeolit NaY' den daha fazla Na^+ iyonu içermesidir ($61'$ e karşın 81 değişebilir katyon) [138]. Si/Al oranı arttığı zaman, birim hacim başına düşen negatif yüklerin

sayısında bir azalma oluşur ve negatif yükler arasındaki uzaklık daha büyük olur . İki relaksasyon, aynı türlerden kaynaklanmaz. M(3) bölgesi kanyonları yüksek frekansta görülen relaksasyona ve M(2) bölgesi kanyonları ise düşük frekansta görülen relaksasyona neden olduğu kabul edilir [138].

Ohgushi ve Kataoka tarafından NaZSM – 5 zeolitinin dielektrik özellikleri incelenir [144]. Bu çalışmada, $\tan\delta'$ nın frekansa bağlı grafiği çizdirilince iki kayıp pikinin ortaya çıktığı görülür. Bu kayıp piklerinin Na^+ kanyonundan ve absorpsiyon suyundan kaynaklandığı şeklinde yorumlanır. Zeolitlerdeki değişebilir kanyonlar, çatı iyonlarından daha zayıf bağla bağlıdır. Bu nedenle daha hareketlidirler. Hareketli olan iyon çok az dielektrik sinyale katkıda bulunur. Değişebilir kanyonların, çatıdaki iyonlara göre dielektrik sinyaller bakımından daha etkili olduğu görülür. Başka bir deyişle çok zayıf bağlı kanyonlar güçlü bağlı olanlardan daha çok iletme katkıda bulunur. M(1) bölgesi, M(2) bölgesinden daha zayıf bağlıdır. Polar moleküller, zeolitlerde kanyonlar üzerinde güçlü ve büyük dielektrik etkiye sahiptir. Bu etki, kanyonların zeolit içindeki konumlarına da bağlıdır [144].

Malherbe ve Velez tarafından yapılan çalışmada susuzlaştırılmış Na-höylandit, Ca-höylandit ve Na-mordenitin dielektrik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda, farklı yapısal bölgeler arasındaki kanyonik göçün iletkenliğe neden olduğu görülmüştür [144].

Shannıgrahi ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada bağıl dielektrik sabitinin değerinin değişmesinin nedenleri, kanyonların yerleşme sırasındaki yapısal düzensizliği ve iyonik yarıçaplarının değişik olması şeklinde sıralanmıştır. Bu çalışmada zeolite, K^+ katkılı olduğu zaman bağıl dielektrik sabiti değerinin artışı görülür [140].

Sayed tarafından yapılan bir çalışmada ac iletkenlik aşağıdaki şekilde ifade edilir [145].

$$\sigma_{ac} = 2\pi f \epsilon'' \quad (8.1)$$

8.2. Numunelerin Dielektrik Özelliklerinin Frekans ile Değişimlerinin İncelenmesi

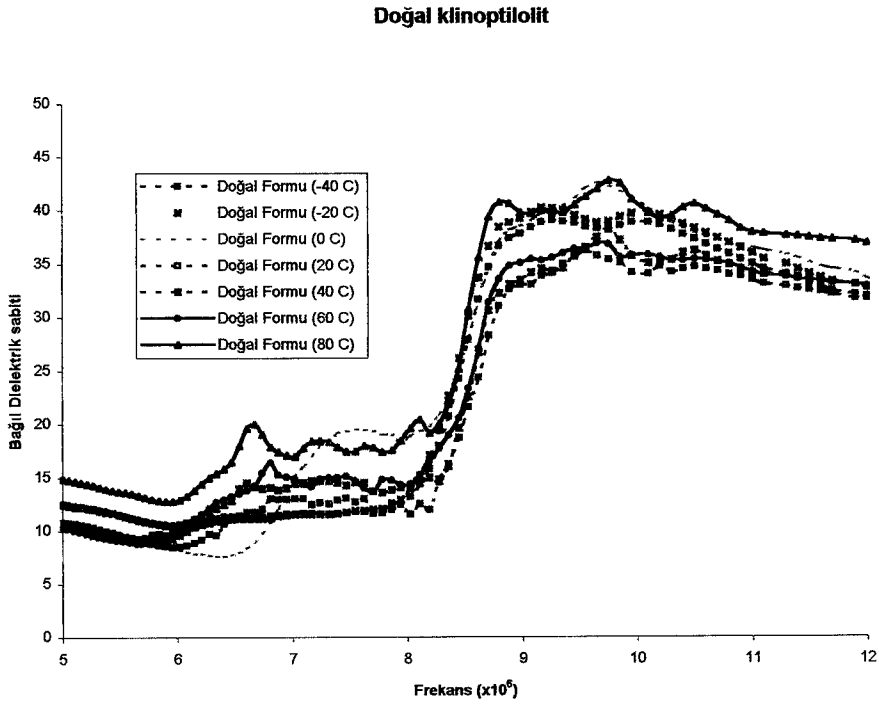
Doğal ve dokuz iyon değiştirmiş formundan oluşan klinoptilolit numunelerin, bağıl dielektrik sabitlerinin, kayıp tanjantlarının ($\tan\delta$) ve sanal bağıl dielektrik sabitlerinin (dielektrik kayıp) $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve 5 Hz ile 13 MHz frekans aralığındaki frekansa bağlı değişimleri incelendi (Ek – 4) ve yorumlandı.

8.2.1. Doğal klinoptilolit

Doğal klinoptilolit bağıl dielektrik sabitinin (ϵ') frekans ile değişimi çeşitli sıcaklıklarda incelendiği zaman 1 MHz ile 8.2 MHz frekans aralığında, frekansın artışına paralel olarak, bağıl dielektrik sabitinin değerinde çok az bir değişim olduğu görülmektedir. 8.2 MHz' lik bir frekans uygulandığında, bağıl dielektrik sabitinin değeri, uygulanan sıcaklığa göre 2.5 – 3 kat artmaktadır. Yaklaşık 8.8 ile 10 MHz frekans aralığında dalgalanma olmakta ve bağıl dielektrik sabitinin değerinde bir miktar artış görülmektedir. 10 ile 13 MHz frekans aralığında ise frekans arttıkça bağıl dielektrik sabitinin değerinde azalma olmaktadır. 80°C de maksimum bağıl dielektrik sabitinin değerine ulaşılmaktadır. Bağıl dielektrik sabitinin değerindeki en büyük artış 0°C de olmaktadır. 6.5 MHz frekansında, bağıl dielektrik sabitinin değeri 8 iken 9.753 MHz frekansında 42.855 olmaktadır (Şekil 8.1). Bağıl dielektrik sabitinin değişiminin bu şekilde olması doğal klinoptilolit polar yapıda olduğunu göstermektedir

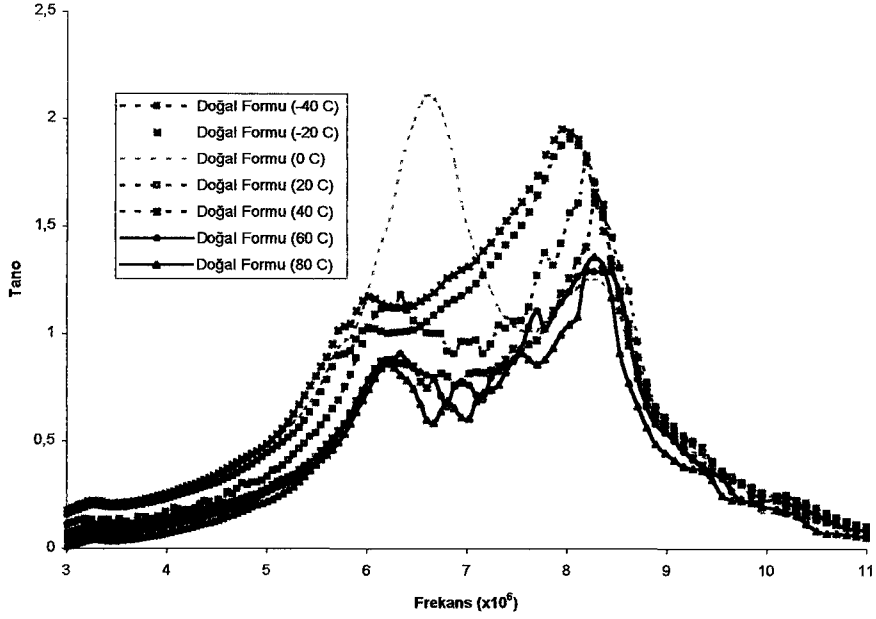
Doğal klinoptilolit kayıp tanjantının ($\tan\delta$) frekans ile değişimi çeşitli sıcaklıklarda incelendiği zaman 1 – 2 MHz frekans aralığında $\tan\delta$ değerinin yaklaşık numuneye uygulanan sıcaklığa göre 0.05 – 0.09 değerlerini aldığı görülmektedir (Şekil 8.2). Kayıp tanjantı değerinin düşük olması bu frekans aralığında, faz açısının yüksek değere sahip olduğunu göstermektedir. Bu frekans aralığında faz açısının değeri, yaklaşık numuneye uygulanan sıcaklığa göre 81° ile 88.7° aralığında değişmektedir. Faz açısının 90° ye yakın olması istenilen bir durumdur. Frekans arttıkça kayıp tanjantı değeri artmakta ve uygulanan sıcaklığa

göre 6.02 – 6.6 MHz frekans aralığında büyük bir artış olmakta ve kayıp tanjantı değeri yaklaşık 0.86 – 1.18 aralığındaki değerlere ulaşmaktadır. Bu frekans aralığında 0 °C sıcaklığında numunenin kayıp tanjantı değeri çok hızlı bir artış göstermekte ve 2.095 değerine ulaşmaktadır. Bu frekans aralıklarından yaklaşık 7 – 7.4 MHz frekans aralığına kadar olan bölgede kayıp tanjantı değeri bir miktar düşmekte ve numuneye uygulanan sıcaklığa göre 0.586 – 1.01 aralığında değerler almaktadır. Bu frekans aralığından sonra kayıp tanjantı değeri numuneye uygulanan sıcaklığa göre, 7.9 – 8.3 MHz frekans aralığına kadar hızlı bir artış göstermekte ve 1.30 – 1.94 değerlerine ulaşmaktadır. Daha sonra ise numunenin kayıp tanjantı değeri hızla azalmakta ve ölçüm aralığının en son değeri olan 13 MHz frekansında uygulanan sıcaklığa göre 0.036 – 0.05 değerlerini almaktadır. Numunenin kayıp tanjantı değeri –40 °C ile 0 °C sıcaklık aralığında artmakta ve maksimum değere ulaşmaktadır. Pozitif sıcaklıklarda ise sıcaklık artışı ile kayıp tanjantı değeri azalmaktadır.



Şekil 8.1 Doğal klinoptilolitte bağıl dielektrik sabitinin frekansla değişimi

Doğal klinoptilolit



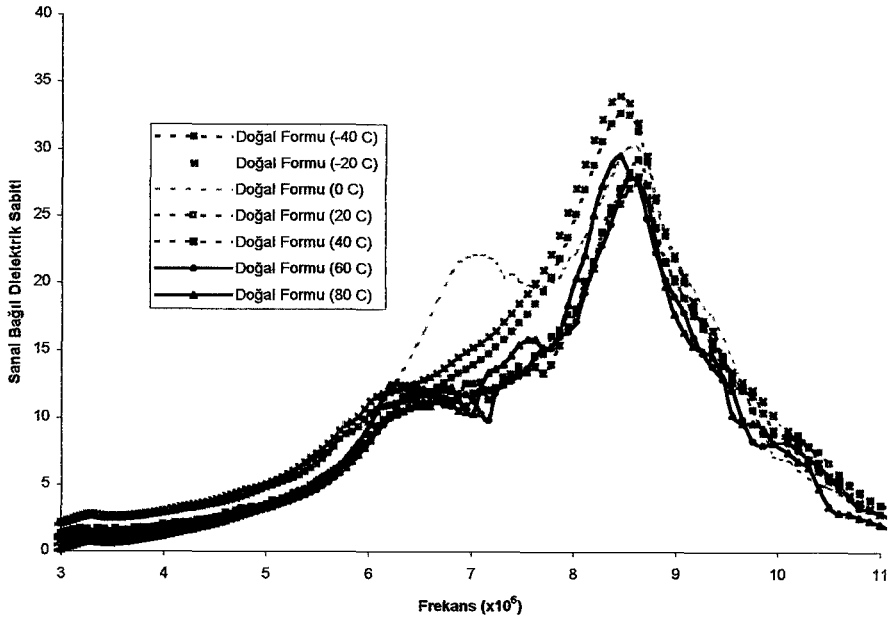
Şekil 8.2 Doğal klinoptilolitte tan δ nın frekansla değişimi

Doğal klinoptilolitin dielektrik kayıp adı da verilen, sanal bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi incelendiği zaman, 6,022 MHz frekansı civarında uygulanan sıcaklığa göre 27,165 – 34,053 aralığında değerler alan pikler oluştuğu görülmektedir. Çalışılan numunenin dielektrik kaybının maksimum olduğu frekans, yani relaksasyon frekansı, 6,022 MHz' dir ve relaksasyon frekansının tersi olan relaksasyon zamanı da $1,661 \cdot 10^{-7}$ s' dir. Bu numune için farklı sıcaklıklarda bulunan maksimum relaksasyon frekansı, -20 $^{\circ}$ C' de ortaya çıkmaktadır. Burada, elektrik alanın frekansı, numunenin relaksasyon frekansından küçük olduğu zaman, kutuplanma kolaylıkla oluşmaktadır ve numunenin dielektrik kaybı ihmal edilecek kadar küçüktür yaklaşık 3,6 MHz' de 0,306 ile 0,743 civarındadır. Numuneye uygulanan frekans, artırılarak relaksasyon bölgesine yaklaştığı zaman dielektrik kayıp artmakta ve relaksasyon bölgesine geldiğinde ise kutuplanma elektrik alana uymamakta, faz farkı artmakta

ve dielektrik kayıp maksimum olmaktadır. Frekans daha da artırılırsa, kutuplanma oluşmamakta ve dielektrik sabit hızla azalmaktadır. Kutuplanma oluşmadığından dielektrik kayıpta yoktur. Relaksasyon frekansından sonra sanal dielektrik sabitinde oluşan hızla azalmanın nedeni budur. 13 MHz mertebesinde ise dielektrik kayıp yaklaşık 0,225 – 1,251 değerlerine düşmektedir (Şekil 8.3).

İyonik elektriksel iletimin görüldüğü malzemelerde sıcaklığın frekans ile birlikte etkisi çok önemlidir. Bağlı dielektrik sabiti değeri belli bir sıcaklıkta keskin şekilde artar. Sıcaklık daha da artırılırsa yapıda gevşek bağlı olan iyonlar iletme katılır ve elektriksel iletim yükseldiği için bağlı dielektrik sabiti değeri düşer. Yapıdaki serbest iyonların sayısında artış olduğu için kendi aralarında yaptıkları çarpışmalar ile sürtünme artar ve ısı şeklinde kayıp ortaya çıkar. -40°C ile 20°C sıcaklık aralığında bağlı dielektrik sabiti değeri 9.753 MHz frekansında artmaktadır. Bunun sebebi bu sıcaklık aralığında iyonların birbirlerine doğru yer değiştirmesi sonucunda kutuplanma oluşmasıdır. Gevşek bağlı olan iyonların yapıdan kopup iletme katılmaları, yeterli enerjiye sahip olmadıkları için bu sıcaklık aralığında mümkün değildir. Sıcaklık 0°C 'ye çıkartıldığı zaman bağlı dielektrik sabiti değeri hızla düşmektedir. Bu ise bu sıcaklık aralığında numuneden gevşek bağlı olan iyonların koparak serbest elektron haline geçmeleriyle iletme katılmaya başladıklarını gösterir. Sıcaklık 80°C 'ye yükseltildiği zaman bağlı dielektrik sabiti değerinin tekrar 0°C 'deki seviyesine çıktığı görülür. Bu sıcaklıkta ve aynı frekansta $\tan\delta$ değeri 0.225' dir. Diğer sıcaklıklarda ise $\tan\delta$ değeri daha büyüktür. $\tan\delta$ değerinin büyük olması faz açısının daha düşük olmasındandır. $\tan\delta$ değerinin düşük olması istenilen bir durumdur. Dielektrik kayıp değeri ise bu durumda diğer sıcaklıklara göre düşüktür. $\tan\delta$ 'nın en yüksek olduğu değer, 80°C için 8.362 MHz' deki 0.276 dir. Bu sıcaklıkta ve frekansta bağlı dielektrik sabitine bakılırsa, bu frekansın kritik frekans değeri olduğu görülür. Bu frekanstan sonra bağlı dielektrik sabiti değeri hızla artarken $\tan\delta$ değeri hızla düşer. Dielektrik kayıp ise bu sıcaklık ve frekansta 9.658 değerindedir.

Doğal klinoptilolit



Şekil 8.3 Doğal klinoptilolitte sanal bağlı dielektrik sabitinin frekansla değişimi

Tan δ değeri 0 °C ve 6.672 MHz frekansında bir pik yapmaktadır. Bu frekansta faz açısı 25,516° ye düşmektedir. Aynı frekansta dielektrik kaybı bakılırsa 18.792 olduğu görülür. Bu ise bu frekans ve sıcaklıkta diğer sıcaklıklarda görülmeyen önemli bir dielektrik kaybın olduğunu gösterir. Bu kaybın nedeni yorumlanamamıştır.

8.2.2. Na- klinoptilolit

Na- klinoptilolitin bağlı dielektrik sabitinin frekans ile değişimi, çeşitli sıcaklıklarda incelendiğinde (Ek - 4), 1 MHz ile 6 MHz frekans aralığında frekansın artışına paralel olarak bağlı dielektrik sabitinin değerinde, çok az bir değişim olduğu (azalma şeklinde) görülmektedir. 6 ile 8 MHz aralığında ise bağlı dielektrik sabitinin değerinde yaklaşık %50' lik bir artış görülmektedir. Bu pik doğal klinoptilolitte bu kadar belirgin değildir. 7 ile 8.02 MHz frekans aralığında, bağlı dielektrik sabitinin değeri uygulanan sıcaklığa göre, 2.36 ile 3.32 kat artmaktadır. Bu, bağlı dielektrik sabitinin değerindeki keskin artış uygulanan

sıcaklığa göre 8.85 ile 9.7 MHz frekansına kadar sürmektedir. Bu frekans değerlerinden sonra ise 13 MHz frekansına kadar bağıl dielektrik sabitinin değerinde azalma görülmektedir. Na- klinoptilolit numunesinin, en büyük bağıl dielektrik sabitinin değeri, 80 °C' de 8.85 MHz frekansında 39.308 olarak ölçüldü. Na- klinoptilolitin maksimum bağıl dielektrik sabitinin değeri, doğal klinoptilolite göre daha düşük bulundu. Bağıl dielektrik sabitinin değerindeki en büyük artış, doğal klinoptilolitdeki gibi 0 °C' de olmaktadır.

Sonuç olarak, Na- klinoptilolitin maksimum bağıl dielektrik sabitinin değeri doğal klinoptilolite göre daha düşüktür. İyon değişim işlemi ile yapıdan, Na⁺ iyonuna göre, daha büyük atom çapına sahip olan Ca⁺², K⁺, Mg⁺² ve Si⁺⁴ gibi iyonları uzaklaştır ve yapıya daha küçük atom yarıçapına sahip olan Na⁺ iyonu girer. Yapıya giren Na⁺ iyonları daha gevşek bağılı oldukları M(1) bölgesinde yer alırlar ve klinoptilolitin diğer değişebilir katyonlarına göre daha gevşek bağılı oldukları için rahatlıkla elektriksel ilettime katılırlar. Ayrıca yapıdan çıkan her çift değerlikli katyonun yerine tek değerlikli olan iki Na⁺ iyonunun girmesi yapıdaki iyon sayısını arttırmaktadır. İyon sayısının artması ise elektriksel iletkenliğin artması sonucunu doğurur. Bu sebeplerden dolayı, numunenin, bağıl dielektrik sabiti değeri doğal klinoptilolitden daha düşüktür.

Na- klinoptilolitin kayıp tanjantının (tanδ) frekans ile değişimi çeşitli sıcaklıklarda incelendiği zaman, 1 – 3,6 MHz frekans aralığında tanδ değerinin yaklaşık numuneye uygulanan sıcaklığa göre artma veya azalma eğiliminde olduğu görülmektedir (Ek - 4). Çalışılan pozitif sıcaklıklarda frekans arttıkça kayıp tanjantı değeri azalmakta, çalışılan negatif sıcaklıklarda ise kayıp tanjantı değeri artmaktadır. Bu frekans aralığında en büyük kayıp tanjantı değeri 1 MHz frekansında 80 °C de ölçülen 0,149' dur ve en küçük kayıp tanjantı değeri de 3,27 MHz frekansında ve aynı sıcaklıkta ölçülen 0,00011 değeridir. Bu frekans aralığında faz açısının değeri yaklaşık numuneye uygulanan sıcaklığa göre 88.7 - 81° aralığında değişmektedir. Faz açısının 90° ye yakın olması istenilen bir durumdur. Frekans arttıkça kayıp tanjantı değeri artmakta ve uygulanan sıcaklığa göre 5,8 – 6.1 MHz frekans aralığında büyük bir artış olmakta ve kayıp tanjantı değeri yaklaşık 0,70 – 1,3 aralığındaki değerlere ulaşmaktadır. Bu frekans aralığında -40 °C sıcaklığında numunenin kayıp tanjantı değeri çok hızlı bir artış

göstermekte ve 1,30 değerine ulaşmaktadır. Bu frekans aralıklarından yaklaşık 7,3 MHz frekansına kadar kayıp tanjantında bir azalma görülmektedir ve numuneye uygulanan sıcaklığa göre 0,693 – 1,19 aralığında değerler almaktadır. Bu frekanstan sonra ise uygulanan sıcaklığa göre 8,03- 8,27 MHz frekans aralığında kayıp tanjantında bir artış olmaktadır ve 1,017 – 1.963 değerlerine ulaşmaktadır. Bu frekans aralıklarından sonra ise numunenin kayıp tanjantı değeri hızla azalmakta ve ölçüm aralığının en son değeri olan 13 MHz frekansında uygulanan sıcaklığa göre 0.016 – 0.245 değerlerini almaktadır. Numunenin kayıp tanjantı değeri -40°C ile 80°C sıcaklık aralığında azalmaktadır. Bu durum, doğal klinoptilolitten farklılık göstermektedir. Kayıp tanjantının maksimum değerinde doğal klinoptilolite göre bir azalma olmaktadır.

Na- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabiti incelendiği zaman (Ek – 4), doğal klinoptilolitten farklı olarak relaksasyon frekansının 8,623 MHz ve relaksasyon zamanının ise $1,160 \cdot 10^{-7}$ s olduğu görüldü. Na- klinoptilolitin relaksasyon frekansında gözlenen sanal bağıl dielektrik sabiti değeri doğal klinoptilolit de gözlenenden daha düşüktür (Bu değer, 28,118' dir). Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile yapıdan çıkan ve Na^+ iyonuna göre, daha büyük atom çapına veya değerliğine sahip olan Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} ve Si^{+4} gibi iyonların yapıdan uzaklaşması ve yapıya daha küçük atom yarıçapına ve değerliğine sahip olan Na^+ iyonunun girmesidir. Bu durum ise numunenin içinde iyonların daha kolay hareketini sağlamakta, sürtünme azalacağı için kayıpta azalmaktadır. Maksimum relaksasyon frekansı, 0°C ' deki numunede ve farklı sıcaklıklarda dielektrik kayıpların birbirlerine yakın değerlerde olduğu gözlemlendi. Relaksasyon frekansından sonra dielektrik kayıp hızla azaldı ve 13 MHz frekansında yaklaşık olarak 0,507 – 1,303 aralığında değerlerini aldı.

Dielektrik olarak kullanılacak malzemenin dielektrik kaybının düşük olması istenir. Na- klinoptilolitte en düşük dielektrik kayıp değeri, 3.38 MHz frekans aralığında ve 80°C ' de ölçülen 0.0051 değeridir. Aynı frekans ve sıcaklıkta $\tan\delta$ değerine bakılırsa 0.0031 olduğu görülür. Bu ise faz açısının 89.822° olduğunu gösterir. Faz açısının 90° ye yakın olması istenilen bir durumdur. Fakat aynı koşullarda bağıl dielektrik sabiti değerine bakılırsa 16.331 olduğu görülür. Bu ise kondansatör yapımında istenilen değerden çok düşüktür.

Bu durumda bu frekans ve sıcaklıkta kayıp tanjantının ve kaybın çok düşük olmasının nedeni gevşek bağlı olan iyonların iletme çok az katılması ve sürtünmeden kaynaklanan kayıpların minimum olmasıdır. Dielektrik kaybın minimum olduğu değer (20⁰C ve 8.569 MHz frekansında) 23,676' dır.

8.2.3. Ca- klinoptilolit numunesi

Ca- klinoptilolit numunesi bağlı dielektrik sabitinin frekans ile değişimi, çalışılan sıcaklık aralığında incelendiğinde, 1 MHz ile 6 MHz frekans aralığında frekansın artışına paralel olarak bağlı dielektrik sabitinin değerinde, azalma şeklinde, çok az bir değişme olmaktadır (Ek - 4). 6 ile 8 MHz frekans aralığında ise bağlı dielektrik sabitinin değerinde, bir miktar artış olduğu görülmektedir ve bu frekans aralığında, Na- klinoptilolit de olduğu gibi yayvan bir pik oluşmaktadır. Bu pik doğal klinoptilolitte bu kadar belirgin değildir. Numunenin bağlı dielektrik sabitinin değeri, uygulanan sıcaklığa göre, 7.9 ile 10.2 MHz frekans aralığında, 2.73 ile 4.03 kat artmaktadır. Bu frekans değerlerinden sonra ise 13 MHz frekansına kadar bağlı dielektrik sabitinin değerinde azalma görülmektedir. Bu çalışmada, bağlı dielektrik sabitinin değerindeki en büyük artışın, doğal klinoptilolitteki gibi 0 ⁰C' de olduğu görüldü ve Ca- klinoptilolit numunesinin, en büyük bağlı dielektrik sabiti değeri, 80 ⁰C' de 8.85 MHz frekansında 33.148 olarak ölçüldü. Bu çalışmada, Ca- klinoptilolitin maksimum bağlı dielektrik sabitinin değeri, doğal klinoptilolite göre daha düşüktür. Ca- klinoptilolitin, kritik frekansı yani sıçrama şeklinde değişimin gözlemlendiği frekans, doğal klinoptilolite göre uygulanan sıcaklığa bağlı olarak, daha düşük frekanslardadır.

Sonuç olarak, Ca- klinoptilolitin maksimum bağlı dielektrik sabitinin değeri doğal klinoptilolite göre daha düşüktür. İyon değişim işlemi ile yapıya giren her bir Ca⁺² iyonuna karşın yapıdan iki Na⁺ iyonu ayrılmaktadır. Bu ise, en gevşek bağlı değişebilir katyonunun sayısının azalması sonucunu doğurur. Buna karşılık elektriksel iletme katılması buldukları bölgelerden dolayı daha zor olan Ca⁺² iyonunun sayısı artar. Bu nedenlerden dolayı, elektriksel iletkenliğin düşmesi ve dolayısıyla maksimum bağlı dielektrik sabiti değerinin Na-

klinoptilolitten daha yüksek olması beklenirken, daha düşük değerde olduğu görüldü. Bunun sebebi elektriksel iletkenliğin artmasına neden olan, adsorpsiyon suyunun, Ca- klinoptilolitte Na- klinoptilolitten daha fazla bulunmasıdır.

Ca-klinoptilolitin kayıp tanjantının ($\tan\delta$) frekans ile değişimi çeşitli sıcaklıklarda incelendiği zaman doğal klinoptilolit numunesinden farklı olarak, çalışılan sıcaklıklarda kayıp tanjantı, 6,02 MHz frekansına kadar hızlı bir artış göstermekte ve uygulanan sıcaklığa göre 0,923 – 1,719 değerlerini almaktadır (Ek - 4). Frekans artıkça kayıp tanjantı değeri azalmakta ve bu azalma uygulanan sıcaklığa göre 6,741 – 7,546 MHz frekans aralığına kadar sürmektedir ve bu frekans aralığından sonra 8,021 – 8,362 MHz frekanslarına kadar kayıp tanjantı değeri artmaktadır ve 1,4 – 2,474 değerlerine ulaşmaktadır. Numunenin maksimum kayıp tanjantı, 20 °C de ve 8,362 MHz frekansında 2,474 değerinde olmaktadır. Bu frekans aralıklarından sonra ise numunenin kayıp tanjantı değeri hızla azalmakta ve ölçüm aralığının en son değeri olan 13 MHz frekansında uygulanan sıcaklığa göre 0,0145 - 0,069 değerlerini almaktadır. Numunenin kayıp tanjantı değeri çalışılan negatif sıcaklık aralığında artmakta ve pozitif sıcaklık aralığında ise azalmaktadır. Kayıp tanjantının maksimum değerinde de doğal klinoptilolite göre bir artma olmaktadır.

Ca- klinoptilolitin sanal bağlı dielektrik sabiti incelendiği zaman, doğal klinoptilolitten farklı olarak relaksasyon frekansının 8,535 MHz ve relaksasyon zamanının ise $1,171 \cdot 10^{-7}$ s olduğu görüldü (Ek - 4). Ca- klinoptilolitin relaksasyon frekansında gözlenen sanal bağlı dielektrik sabiti değeri ise doğal klinoptilolit de gözlenenden daha düşük değerde ıktı. Bu değer, 28,499' dur. . Bunun sebebi iyon değişim işlemi ile yapıdan çıkan Na^+ , Mg^{+2} ve Ti^{+2} iyonlarının iyon yarıçapının yapıya giren Ca^{+2} iyonunun iyon yarıçapından küçük olmasıdır. Bu durum ise numunenin içinde iyonların daha kolay hareketini sağlamakta, sürtünme azalacağı için kayıpta azalmaktadır. Maksimum relaksasyon frekansı, 0°C' deki numunede ve farklı sıcaklıklarda dielektrik kayıpların birbirlerine yakın değerde olduğu gözlendi. Relaksasyon frekansından sonra dielektrik kayıp hızla azaldı ve 13 MHz frekansında yaklaşık olarak 0,606 – 1,404 aralığında değerler aldığı görüldü.

8.2.4. Li- klinoptilolit

Li- klinoptilolitin çeşitli sıcaklıklarda, bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi incelendiğinde, 1 MHz ile 5.8 MHz frekans aralığında, frekansın artışına paralel olarak, bağıl dielektrik sabitinin değerinin çok az değiştiği görüldü(Ek - 4). Yaklaşık 5.8 ile 6.8 MHz frekans aralığında ise bağıl dielektrik sabitinin değerinde bir miktar artış olmakta ve yaklaşık 8 MHz frekansına kadar bir plato oluştuğu görülmektedir. Bu durum, doğal klinoptilolitin bu bölgede gösterdiği davranışa uymaktadır. 7.9 ile 9.75 MHz frekans aralığında frekans uygulandığı zaman, bağıl dielektrik sabitinin değeri, çalışmada uygulanan sıcaklığa göre, 2.63 ile 4.40 kat artmaktadır. Bu frekans değerlerinden sonra ise yaklaşık 11 MHz' e kadar bir dalgalanma ve 13 MHz frekansına kadar bağıl dielektrik sabitinin değerinde azalma görülmektedir. Bu çalışmada, Li- klinoptilolit numunesinin, en büyük bağıl dielektrik sabitinin değeri, 80 °C' de 9.75 MHz frekansında 35.415 olarak ölçüldü. Li- klinoptilolitin maksimum bağıl dielektrik sabiti değeri, doğal klinoptilolite göre daha düşüktür. Bağıl dielektrik sabitinin değerindeki en büyük artış, doğal klinoptilolitdeki gibi 0 °C' de olmaktadır.

Sonuç olarak, Li- klinoptilolitin maksimum bağıl dielektrik sabiti değerinin doğal klinoptilolite göre daha düşük olduğunu görülür. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile atomik yarıçapı daha büyük olan Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine atomik yarıçapı daha küçük olan Li^{+} iyonunun girmesidir. Çift değerlikli Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonları yapıdan çıkarken tek değerlikli olan Li^{+} iyonu yapıya girmektedir. Li^{+} iyonları, çift değerlikli olan iyonlara göre daha gevşek bağlı olduğu için elektriksel ilettime daha kolay katkıda bulunurlar. Ayrıca yapıdan çıkan her bir iyon karşılığında yapıya iki Li^{+} iyonu girdiği için yapıdaki iyon sayısı artar. Bu ise elektriksel iletkenliğin artması dolayısıyla maksimum bağıl dielektrik sabiti değerinin doğal formundan daha düşük olması sonucunu doğurur. Bu değer Na- klinoptilolitin maksimum bağıl dielektrik sabitinden düşük çıkmasının sebebi ise iyon yarıçapının daha küçük olmasıdır. İyon yarıçapının küçülmesi iletkenliği artırır.

Li- klinoptilolitinin kayıp tanjantının ($\tan\delta$) frekans ile değişimi çeşitli sıcaklıklarda incelendiği zaman doğal klinoptilolit numunesinden farklı olarak, çalışılan sıcaklıklarda kayıp tanjantı, Ca- klinoptilolitde olduğu gibi 6,404 MHz frekansına kadar hızlı bir artış göstermekte ve uygulanan sıcaklığa göre 0,691 – 1,370 değerlerini almaktadır (Ek - 4). Frekans artıkça kayıp tanjantı değeri azalmakta ve bu azalma ve plato oluşturma, uygulanan sıcaklığa göre 7,312 MHz frekans aralığına kadar sürmektedir Bu frekans aralığından sonra 8,108 – 8,535 MHz frekanslarına kadar kayıp tanjantı değeri artmakta ve 1,355 – 2,355 değerlerine ulaşmaktadır. Numunenin maksimum kayıp tanjantı, 40 °C de ve 8,108 MHz frekansında 2,104 değerinde olmaktadır. Bu frekans aralıklarından sonra ise numunenin kayıp tanjantı değeri hızla azalmakta ve ölçüm aralığının en son değeri olan 13 MHz frekansında uygulanan sıcaklığa göre 0,0338 - 0,058 değerlerini almaktadır. Numunenin kayıp tanjantı değeri, çalışılan –40 °C ve -20 °C sıcaklık aralığında artmakta, -20 °C ve 20 °C sıcaklık aralığında azalmakta ve 0 °C ve 40 °C sıcaklık aralığında artmakta ve 60 °C ve 80 °C sıcaklık aralığında ise azalmakta ve değeri 1,355 olmaktadır. Kayıp tanjantının maksimum değeri doğal klinoptilolitink ile yaklaşık olarak aynıdır. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile yapıdan çıkan Ca^{+2} ve Na^{+} iyonlarının iyon yarıçaplarının yapıya giren Li^{+} iyonu iyon yarıçapından büyük olması sonucunda daha küçük çıkması gerekirken hemen hemen yakın bir değerde çıkmıştır. Bunun sebebi yapıdan önemli ölçüde çıkan iyonun, çift değerlikli, yapıya giren iyonun ise tek değerlikli olmasıdır.

Li- klinoptilolitinin dielektrik kayıp adı da verilen, sanal bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi incelendiği zaman, 8,448 – 8,712 MHz frekans aralığında uygulanan sıcaklığa göre, 23,531 – 30,007 aralığında değerler aldığı görüldü (Ek - 4). Çalışılan numunenin dielektrik kaybının maksimum olduğu frekans yani relaksasyon frekansı, 8,448 MHz' dir ve relaksasyon frekansının tersi olan relaksasyon zamanı da $1,184 \cdot 10^{-7}$ s' dir. Bu numune için farklı sıcaklıklarda bulunan maksimum relaksasyon frekansı, 60 °C' de ortaya çıkmaktadır. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile iyonik yarıçapı ve değerliği daha büyük olan Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine iyonik yarıçapı ve değerliği daha küçük olan Li^{+} iyonunun girmesidir. Bu durum ise numunenin

içinde iyonların daha kolay hareketini sağlamakta, sürtünme azalacağı için kayıpta azalmaktadır. Farklı sıcaklıklarda dielektrik kayıpların 23,531 – 30,007 aralığında değerler aldığı görüldü. Relaksasyon frekansından sonra dielektrik kayıp hızla azaldı ve 13 MHz frekansında yaklaşık olarak 0,999 – 1,537 aralığında değerler almıştır.

8.2.5. Cd- klinoptilolit

Cd- klinoptilolitinin çeşitli sıcaklıklarda (-40 °C ile 80 °C aralığında), bağlı dielektrik sabitinin frekans ile değişimi incelendi (Ek - 4). 1 MHz ile yaklaşık 6 MHz frekans aralığında frekansın artışına paralel olarak bağlı dielektrik sabitinin değerinde, azalma şeklinde, çok az bir değişme olduğu görülmektedir. Yaklaşık 6 ile 7.7 MHz frekans aralığında ise bağlı dielektrik sabitinin değerinde yüzde olarak önemli bir artış olmakta ve 7.7 ile 8 MHz frekans aralığında bağlı dielektrik sabiti değerinde düşme görülmektedir. Bu durum, doğal klinoptilolit bu bölgede gösterdiği davranışa uymamaktadır. Frekans, 7.9 ile 8.84 MHz aralığında uygulandığı zaman, bağlı dielektrik sabitinin değeri, çalışmada uygulanan sıcaklığa göre, 2.30 ile 3.18 kat artmaktadır. Bu frekans değerlerinden sonra ise yaklaşık 9.44 MHz' e kadar bağlı dielektrik sabiti değerinde bir artış ve bu frekans değerinden sonrada 13 MHz frekansına kadar bağlı dielektrik sabiti değerinde azalma görülmektedir. Bu çalışmada, Cd- klinoptilolit numunesinin, doğal klinoptilolitten farklı olarak en büyük bağlı dielektrik sabitinin değeri, 60 °C' de 8.893 MHz frekansında 33.756 olarak ölçüldü. Cd- klinoptilolitinin maksimum bağlı dielektrik sabiti değeri, doğal klinoptilolite göre daha düşüktür.

Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile atomik yarıçapı daha büyük olan K^+ ve Ca^{+2} gibi iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine atomik yarıçapı daha küçük olan Cd^{+2} iyonunun girmesidir. Atomik yarıçapının küçülmesi elektriksel iletkenliğin artmasına neden olmaktadır. İyon değişim işlemi ile diğer bölgelere göre daha sağlam bağlı olan M(3) bölgesinde bulunan K^+ iyonu uzaklaşırken, yerine giren Cd^{+2} iyonları daha gevşek bağlı olan M(2) bölgesine, Ca^{+2} katyonlarının boşalttığı yere girmektedir. Bu ise yapıdaki gevşek bağlı olan katyonların sayısının artmasına, dolayısıyla da elektriksel iletkenlikte

artışa neden olmaktadır. Elektriksel iletkenliğin artması ise bağıl dielektrik sabitinin azalması sonucunu doğurmaktadır.

Cd- klinoptilolit kayıp tanjantının ($\tan\delta$) frekans ile değişimi çeşitli sıcaklıklarda incelendiği zaman doğal klinoptilolit numunesinden farklı olarak, çalışılan sıcaklıklarda kayıp tanjantı, Ca- ve Li- klinoptilolitde olduğu gibi 6,022 - 6,404 MHz frekans aralığına kadar hızlı bir artış göstermekte ve uygulanan sıcaklığa göre 0,828 - 2,355 değerlerini almaktadır (Ek - 4). Frekans arttıkça kayıp tanjantı değeri azalmakta ve bu azalma, uygulanan sıcaklığa göre yaklaşık 6,846 - 7,469 MHz frekanslarına kadar sürmektedir. Bu bölgede kayıp tanjantındaki en büyük azalma, 80 °C' de olmakta ve kayıp tanjantı değeri 2,350' den 1,290' a düşmektedir. Bu frekans bölgesinden sonra 7,944 - 8,037 MHz frekans aralığında kadar kayıp tanjantı değeri artmakta ve 1,355 - 2,355 değerlerine ulaşmaktadır. Numunenin maksimum kayıp tanjantı, 80 °C de ve 8,037 MHz frekansında 2,408 değerinde olmaktadır. Bu frekans aralıklarından sonra ise numunenin kayıp tanjantı değeri hızla azalmakta ve ölçüm aralığının en son değeri olan 13 MHz frekansında uygulanan sıcaklığa göre 0,011 - 0,070 değerlerini almaktadır. Numunenin kayıp tanjantı değeri, çalışılan -40 °C ile -20 °C sıcaklık aralığında artmakta, -20 °C ile 60 °C sıcaklık aralığında azalmakta ve 60 °C ile 80 °C sıcaklık aralığında ise artmaktadır, değeri 2,407 olmaktadır. Kayıp tanjantını maksimum değeri doğal klinoptilolit kayıp tanjantı değerinden daha büyüktür. Sonuç olarak Cd- klinoptilolit maksimum kayıp tanjantının değeri daha yüksektir

Cd- klinoptilolit dielektrik kayıp adı da verilen, sanal bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi incelendiği zaman, 8,361 - 8,623 MHz frekans aralığında, uygulanan sıcaklığa göre 23,077 ile 26,701 arasında değişen değerler aldığı görüldü (Ek - 4). Çalışılan numunenin dielektrik kaybının maksimum olduğu frekans yani relaksasyon frekansı, 8,623 MHz' dir ve relaksasyon frekansının tersi olan relaksasyon zamanında $1,160 \cdot 10^{-7}$ s' dir. Bu numune için farklı sıcaklıklarda bulunan maksimum relaksasyon frekansı, doğal klinoptilolitte olduğu gibi -20 °C' de ortaya çıkmaktadır. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile iyonik yarıçapı daha büyük olan K^+ ve Ca^{+2} gibi iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine iyonik yarıçapı daha küçük olan Cd^{+2} iyonunun

girmesidir. Doğal klinoptilolitten farklı olarak 80 °C de değeri birbirine yakın olan iki sanal bağıl dielektrik sabiti piki gözlemlendi. Gözlenen bu piklerin değeri, 6,022 MHz' de 2,351 ve 8,036 MHz' de ise 2,408 dir. Dielektrik kayıp değeri bu sıcaklıkta çok küçüktür. Dielektrik kayıplar, uygulanan frekansa, katkılanan malzemeye ve sıcaklığa bağlıdır. Bu durum, bunlardan birinden kaynaklanabilir. Elektrik alanın frekansı, numunenin relaksasyon frekansından küçük olduğu zaman, kutuplanma kolaylıkla oluşmaktadır ve numunenin dielektrik kaybı ihmal edilecek kadar küçüktür, yaklaşık 3,6 MHz' de 2,245 ile 0,343 değerleri aralığındadır. Numuneye uygulanan frekans artırılarak relaksasyon bölgesine yaklaştığı zaman dielektrik kayıp artmakta ve relaksasyon bölgesine gelindiğinde ise kutuplanma elektrik alana uymamakta, faz farkı artmakta ve dielektrik kayıp maksimum olmaktadır. Frekans daha da artırılırsa, kutuplanma oluşmamakta ve dielektrik sabit hızla azalmaktadır. Kutuplanma oluşmadığından dielektrik kayıpta yoktur. Relaksasyon frekansından sonra sanal dielektrik sabitinde oluşan hızla azalmanın nedeni budur. 13 MHz mertebesinde ise dielektrik kayıp yaklaşık 0,070 – 1,181 değerlerine düşmektedir.

8.2.6. Cu- klinoptilolit

Cu- klinoptilolitin -40 °C ile 80 °C aralığında, bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi incelendi. 1 MHz ile yaklaşık 6 MHz frekans aralığında frekansın artışına paralel olarak bağıl dielektrik sabitinin değerinde, azalma şeklinde, çok az bir değişim olduğu (Ek - 4) görülmektedir. Yaklaşık 6 ile 7.8 MHz frekans aralığında ise bağıl dielektrik sabitinin değerinde bir artış olmakta ve bu frekans aralığında bir plato oluşmaktadır. Doğal klinoptilolitte bu frekans bölgesinde benzer bir davranış göstermektedir. Yaklaşık 7.7 ile 9.01 MHz frekans aralığında bağıl dielektrik sabiti değerinde, çalışmada uygulanan sıcaklığa göre, 2.8 ile 3.65 katlık bir artış görülmektedir. Bu frekans değerlerinden sonra ise yaklaşık 10.2 MHz' e kadar olan bölgede bir plato oluşmakta ve bu frekans değerinden sonrada 13 MHz frekansına kadar bağıl dielektrik sabiti değerinde azalma görülmektedir. Bu çalışmada, Cu- klinoptilolit numunesinin, en büyük bağıl dielektrik sabitinin değeri, doğal klinoptilolitten farklı olarak, -20 °C' de

10.1 MHz frekansında 39.094 olarak ölçüldü. Bu çalışmada, Cu- klinoptilolit maksimum bağlı dielektrik sabiti değeri, doğal klinoptilolite göre daha düşük değerde ölçüldü. Bağlı dielektrik sabitinin değerindeki en büyük artış, doğal klinoptilolitte olduğu gibi 0 °C' de olmaktadır. Sonuç olarak, Cu- klinoptilolit bağlı dielektrik sabitinin doğal klinoptilolitten farklı olarak, eşik frekansının daha düşük frekanslara kaydığı ve maksimum bağlı dielektrik sabiti değerinin de doğal klinoptilolite göre daha düşük olduğunu söylenebilir.

Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile iyonik yarıçapı daha büyük olan K⁺ ve Ca⁺² gibi önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine iyonik yarıçapı daha küçük olan Cu⁺² iyonunun girmesidir. Elektriksel iletkenlik ile atom yarıçapı doğru orantılıdır. Atom yarıçapı arttıkça elektriksel iletkenlik artar. Bağlı dielektrik sabiti değerinin hemen hemen Na- klinoptilolit kadar çıkmasının sebebi ise, yapıdan iyon değişimi işlemi ile iki Na⁺ iyonu çıkarken, yapıya bir Cu⁺² iyonu girmesidir. Bu durum ise yapıda bulunan en gevşek bağlı olan Na⁺ iyonlarının yapıdan uzaklaşması ve yapıdaki iyon sayısında azalma, sonucunu doğurur. Bu durum ise iletkenliğin azalması ve doğal olarak bağlı dielektrik sabiti değerinin artmasına neden olur. İletkenliği azaltan ve artıran durumların aynı anda numuneyi etkilemesinden dolayı bağlı dielektrik sabiti değeri doğal klinoptilolitten daha düşük çıkmıştır.

Cu- klinoptilolit kayıp tanjantının (tanδ) frekans ile değişimi çeşitli sıcaklıklarda incelendiği zaman doğal klinoptilolit numunesinden farklı olarak, çalışılan sıcaklıklarda kayıp tanjantı, 5,961 - 6,274 MHz frekans aralığına kadar hızlı bir artış göstermekte ve uygulanan sıcaklığa göre 0,997 – 2,372 değerlerini almaktadır (Ek - 4). Frekans arttıkça kayıp tanjantı değeri azalmakta ve bu azalma, uygulanan sıcaklığa göre yaklaşık 6,275 – 6,881 MHz frekanslarına kadar sürmektedir. Bu bölgede kayıp tanjantındaki en büyük azalma, 80 °C' de olmakta ve kayıp tanjantı değeri 2,372' den 1,141' e düşmektedir. Bu frekans bölgesinden sonra 7,781 – 8,192 MHz frekans aralığında kayıp tanjantı değeri artmakta ve 1,745 – 2,627 değerlerine ulaşmaktadır. Numunenin maksimum kayıp tanjantı, 60 °C de ve 8,192 MHz frekansında 2,627 değerinde olmaktadır. Bu frekans aralıklarından sonra ise numunenin kayıp tanjantı değeri hızla azalmakta ve ölçüm aralığının en son değeri olan 13 MHz frekansında uygulanan sıcaklığa göre 0,037

- 0,056 değerlerini almaktadır. Numunenin kayıp tanjantı değeri, çalışılan $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında azalmakta, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında artmakta, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında azalmakta ve $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ise artmaktadır. Cu- klinoptilolitinin maksimum değeri, 2,627 olmaktadır. Kayıp tanjantının maksimum değeri doğal klinoptilolitinin kayıp tanjantı değerinden daha buyktr. Sonuç olarak Cu- klinoptilolitinin maksimum kayıp tanjantının değeri daha yüksektir. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile yapıdan çıkan Ca^{+2} ve K^{+} iyonlarının iyon yarıçaplarının yapıya giren Cu^{+2} iyonun iyon yarıçapından büyük olmasıdır. Bu ise sürtünmeyi artırmaktadır.

Cu- klinoptilolitinin dielektrik kayıp adı da verilen, sanal bağlı dielektrik sabitinin frekans ile değişimi incelendiğinde, 8,448 - 8,535 MHz frekans aralığında uygulanan sıcaklığa göre 34,222 ile 28,300 arasında değişen değerler aldığı görüldü (Ek - 4). Çalışılan numunenin dielektrik kaybının maksimum olduğu frekans yani relaksasyon frekansı, 8,535 MHz' dir ve relaksasyon frekansının tersi olan relaksasyon zamanı da $1,160 \cdot 10^{-7}$ s' dir. Bu numune için farklı sıcaklıklarda bulunan maksimum relaksasyon frekansı, doğal klinoptilolitten farklı olarak, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de ortaya çıkmaktadır. Elektrik alanın frekansı, numunenin relaksasyon frekansından küçük olduğunda, kutuplanma kolaylıkla oluşur ve numunenin dielektrik kaybı ihmal edilecek kadar küçüktür. Burada yaklaşık 3,6 MHz' de 2,250 ile 3,643 değerleri aralığındadır. Numuneye uygulanan frekans arttırılarak relaksasyon bölgesine yaklaşıldığı zaman dielektrik kayıp artmakta ve relaksasyon bölgesine geldiğinde ise kutuplanma elektrik alana uymamakta, faz farkı artmakta ve dielektrik kayıp maksimum olmaktadır. Frekans daha da arttırılırsa, kutuplanma oluşmamakta ve dielektrik sabit hızla azalmaktadır. Kutuplanma oluşmadığından dielektrik kayıp da yoktur. Relaksasyon frekansından sonra sanal dielektrik sabitinde oluşan hızla azalmanın nedeni budur. 13 MHz mertebesinde ise dielektrik kayıp yaklaşık 1,458 - 1,132 değerlerine düşmektedir.

8.2.7. K- klinoptilolit

K- klinoptilolitin çeşitli sıcaklıklarda (-40 °C ile 80 °C aralığında), bağlı dielektrik sabitinin frekans ile değişimi incelendi (Ek - 4). 1 MHz ile yaklaşık 6 MHz frekans aralığında frekansın artışına paralel olarak bağlı dielektrik sabitinin değerinde, azalma şeklinde, çok az bir değişme olduğu görülmektedir. Yaklaşık 6 ile 8 MHz frekans aralığında ise bağlı dielektrik sabitinin değerinde çok az bir artış olmakta ve yaklaşık 7.7 ile 8 MHz frekans aralığında bağlı dielektrik sabiti değeri hemen hemen sabit kalmakta ve bu bölgede grafik bir plato oluşturmaktadır. Bu durum, doğal klinoptilolitin bu bölgede gösterdiği davranışa uymaktadır. Frekans, yaklaşık 8 ile 9 MHz aralığında uygulandığı zaman, bağlı dielektrik sabitinin değeri, çalışmada uygulanan sıcaklığa göre, 2.30 ile 3.49 kat artmaktadır. Bu frekans değerlerinden sonra ise yaklaşık 9.7 MHz' e kadar bağlı dielektrik sabiti değerinde bir artış ve bu frekans değerinden sonrada yaklaşık 11 MHz frekansına kadar bir plato ve bu frekanstan sonrada, 13 MHz frekansına kadar bağlı dielektrik sabiti değerinde azalma görülmektedir. Bu çalışmada, K- klinoptilolit numunesinin, en büyük bağlı dielektrik sabitinin değeri, 80 °C' de 9,457 MHz frekansında 46.273 olarak ölçüldü. Bu çalışmada, K- klinoptilolitin maksimum bağlı dielektrik sabiti değeri, doğal klinoptilolite göre daha büyük değerde ölçüldü. Bağlı dielektrik sabitinin değerindeki en büyük artış, doğal klinoptilolitte olduğu gibi, 80 °C' de olmaktadır. Sonuç olarak, K- klinoptilolitin bağlı dielektrik sabitinin doğal klinoptilolitten farklı olarak, eşik frekansının daha düşük frekanslara kaydığı (yaklaşık 0.4 MHz) ve maksimum bağlı dielektrik sabiti değerinin de doğal klinoptilolite göre daha yüksek olduğunu söylenebilir. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile iyonik yarıçapı daha küçük olan Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine iyonik yarıçapı daha büyük olan K^+ iyonunun girmesidir. Yapıdan iyon değişim işlemi ile çıkan iyonlar daha gevşek bağlı olan M(1) ve M(2) bölgelerinde bulunan iyonlardır. Yapıya giren K^+ iyonu ise daha sağlam bağlı olan M(3) bölgesine yerleşir. M(3) bölgesindeki iyonların elektriksel iletme katkısı, daha sağlam bağlı olduğu için M(1) ve M(2) bölgelerindeki iyonlardan daha zayıftır. İyon değişimi işlemi ile Na^+ iyonlarının büyük kısmı yapıdan uzaklaşmakta ve yapıya K^+

iyonları girmektedir. Yapıya giren ve çıkan iyon sayısında büyük bir fark yoktur. Bu sebeplerden dolayı K-klinoptilolitinin bağıl dielektrik sabiti doğal klinoptilolitten daha büyüktür.

K- klinoptilolitinin kayıp tanjantının ($\tan\delta$) frekans ile değişimi çeşitli sıcaklıklarda incelendiği zaman 1 – 4,565 MHz frekans aralığında $\tan\delta$, numuneye uygulanan pozitif sıcaklıklarda azalmakta ve 0,0016 – 0,0057 aralığında değerler almaktadır (Ek - 4). Daha sonra ise yaklaşık 6,021 – 6,209 MHz frekans aralığına kadar artış göstermekte ve kayıp tanjantı 0,507 – 0,731 aralığında bir değer almaktadır. Çalışılan negatif sıcaklıklarda ise 1 MHz ile yaklaşık 6,146 MHz frekans aralığında kayıp tanjantı değerinde hızlı bir artış olmaktadır. Birbirlerine yakın olan, bu frekans aralıklarından çalışılan sıcaklıklarda kayıp tanjantı değerinde çok az düşmeler olmakta ve negatif sıcaklıklarda kayıp tanjantı değerinde artış olurken, pozitif sıcaklıklarda yaklaşık 6,404 – 7,469 MHz frekans aralıklarında kayıp tanjantı plato oluşturmakta ve bu frekans aralığından sonra ise artmaya başlamaktadır. Pozitif sıcaklıklarda kayıp tanjantı değeri, negatif sıcaklıklardakine göre daha düşüktür. Kayıp tanjantı negatif sıcaklıklarda daha büyük değerleri almaktadır ve en büyük değerine de, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de, 8,026 MHz frekansta 2,0999 değerini alarak ulaşmaktadır. Bu frekans aralıklarından sonra ise numunenin kayıp tanjantı değeri hızla azalmakta ve ölçüm aralığının en son değeri olan 13 MHz frekansında uygulanan sıcaklığa göre 0.011 – 0.098 değerlerini almaktadır. Numunenin kayıp tanjantı değeri $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında artmakta, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında yaklaşık birbirlerine eşit değerdedir. $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ise kayıp tanjantı değeri azalmakta ve bu azalma $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ise artmaktadır. Bu sıcaklık aralığından $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığına kadar ise kayıp tanjantı değeri azalmaktadır. K- klinoptilolitinin kayıp tanjantını maksimum değeri, 8,025 MHz'de 2,099 dur ve hemen hemen doğal klinoptilolitinin kayıp tanjantı değerine yakındır. Diğer formlarda kayıp tanjantı değeri doğal klinoptilolitten yüksek çıkarken burada aynı çıkması bir avantajdır. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile iyonik yarıçapı daha küçük olan Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine iyonik yarıçapı daha büyük olan K^+ iyonunun girmesidir. Özellikle de yapıdan tek

değerlikli olan Na^+ %90 oranında K^+ iyonuyla yer değiştirmesi, yapıda değerlik olarak büyük bir fark ortaya çıkmamasına neden olmaktadır.

K- klinoptilolitinin dielektrik kayıp adı da verilen, sanal bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi incelendiği zaman, 8,535- 8,623 MHz frekans aralığında uygulanan sıcaklığa göre 25,210 – 35,119 aralığında değerler aldığı görüldü (Ek – 4). Çalışılan numunenin dielektrik kaybının maksimum olduğu frekans yani relaksasyon frekansı, 8,535 MHz’ dir ve relaksasyon frekansının tersi olan relaksasyon zamanı da $1,172 \cdot 10^{-7}$ s’ dir. Bu numune için farklı sıcaklıklarda bulunan maksimum relaksasyon frekansı, doğal klinoptilolitten farklı olarak, 0 °C’ de ortaya çıkmaktadır. Negatif sıcaklıklardaki en büyük kayıplar, pozitif sıcaklıklardakinden daha büyüktür. Sanal bağıl dielektrik sabitinin maksimum değeri doğal klinoptilolitinkinden daha büyüktür. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile iyonik yarıçapı daha küçük olan Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine iyonik yarıçapı daha büyük olan K^+ iyonunun girmesidir. Özellikle de yapıdan tek değerlikli olan Na^+ %90 oranında K^+ iyonuyla yer değiştirmesi, yapıda değerlik olarak büyük bir fark ortaya çıkmamasına neden olmaktadır. Elektrik alanın frekansı, numunenin relaksasyon frekansından küçük olduğu zaman, kutuplanma kolaylıkla oluşmaktadır ve numunenin dielektrik kaybı ihmal edilecek kadar küçüktür. Yalnız burada şöyle bir durum gözlenmektedir. 1 MHz frekansında negatif sıcaklıklarda dielektrik kayıp 0,267 ya yakın değerler alırken, pozitif sıcaklıklarda uygulanan sıcaklığa göre 2,648 – 5,739 aralığında değerler almaktadır. Negatif sıcaklıklarda frekansın artması ile dielektrik kayıp artarken, pozitif sıcaklıklarda 2,936 – 4,612 MHz frekans aralığına kadar düşmekte ve yaklaşık 0,003’ e yakın değerler almakta ve bu frekans aralığından sonra ise dielektrik kayıp hızla artmaktadır. yaklaşık 3,6 MHz’ de 2,250 ile 3,643 değerleri aralığındadır. Bu durum numuneye K^+ iyonunun katılanmasının sonucu olabilir. Numuneye uygulanan frekans artırılarak relaksasyon bölgesine yaklaştığı zaman dielektrik kayıp artmakta ve relaksasyon bölgesine geldiğinde ise kutuplanma elektrik alana uymamakta, faz farkı artmakta ve dielektrik kayıp maksimum olmaktadır. Frekans daha da artırılırsa, kutuplanma oluşmamakta ve dielektrik sabit hızla azalmaktadır. Kutuplanma oluşmadığından dielektrik kayıp ta yoktur.

Relaksasyon frekansından sonra sanal dielektrik sabitinde oluşan hızla azalmanın nedeni budur. 13 MHz mertebesinde ise dielektrik kayıp yaklaşık 0,337 – 3,795 değerlerine düşmektedir.

8.2.8. Pb- klinoptilolit numunesi

Pb- klinoptilolitinin çeşitli sıcaklıklarda (-40 °C ile 80 °C aralığında), bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi incelendi. 1 MHz ile yaklaşık 6 MHz frekans aralığında, frekansın artışına paralel olarak bağıl dielektrik sabitinin değerinde, azalma şeklinde, çok az bir değişme olduğu görülmektedir (Ek - 4). Yaklaşık 6 ile 8.27 MHz frekans aralığında ise bağıl dielektrik sabitinin değerinde çok az bir artış olmakta ve bu bölgede bir plato oluşturmaktadır. Bu durum, doğal klinoptilolit bu bölgede gösterdiği davranışa uymaktadır. Frekans, yaklaşık 8.2 ile 9.55 MHz aralığında uygulandığı zaman, bağıl dielektrik sabitinin değeri, çalışmada uygulanan sıcaklığa göre, 2.39 ile 3.78 kat artmaktadır. Bu frekans değerlerinden sonra ise 13 MHz frekansına kadar bağıl dielektrik sabiti değerinde azalma görülmektedir. Bu çalışmada Pb- klinoptilolit numunesinin, en büyük bağıl dielektrik sabitinin değeri, doğal klinoptilolite olduğu gibi, 80 °C' de 8.276 MHz frekansında 36.244 olarak ölçüldü. Bu çalışmada, Pb- klinoptilolitinin maksimum bağıl dielektrik sabiti değeri, doğal klinoptilolite göre daha küçük değerde ölçüldü. Bağıl dielektrik sabitinin değerindeki en büyük artış, doğal klinoptilolitten farklı olarak, 80 °C' de olmaktadır. Sonuç olarak, Pb- klinoptilolitinin bağıl dielektrik sabitinin doğal klinoptilolitten farklı olarak, eşik frekansının daha düşük frekanslara kaydığı (yaklaşık 0.2 MHz) ve maksimum bağıl dielektrik sabiti değerinin de doğal klinoptilolite göre daha düşük olduğunu söylenebilir.

Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile iyonik yarıçapı daha büyük olan Ca^{+2} un önemli miktarda yapıdan uzaklaşması, yerine iyonik yarıçapı daha küçük olan Pb^{+2} iyonunun girmesidir. Bu durum elektriksel iletkenliği artırır. Elektriksel iletkenliğin artması, bağıl dielektrik sabiti değerinin düşmesi sonucunu doğurur. Buna karşılık iyon değişim işlemi ile yapıdan önemli miktarda Na^{+} iyonu uzaklaşmakta ve yerine Pb^{+2} iyonları yapıya girmektedir. İki Na^{+} iyonuna karşın

yapıya, iyon değişim işlemleri ile bir Pb^{-2} iyonunun girmesi, elektriksel iletkenliğin azalması sonucunu doğurur. Ayrıca yapıdan gevşek bağlı olan iyonların çıkması elektriksel iletkenliğin azalması ve dolayısıyla bağlı dielektrik sabitinin büyümesi sonucu beklenirken, bağlı dielektrik sabitinin değerinin doğal klinoptilolitten daha düşük olduğu görüldü. Bunun sebebi ise yapıda bulunan absorpsiyon suyunun yapıya giren Pb^{+} iyonları ile birlikte ilettime katılmasıdır.

Pb- klinoptilolitin kayıp tanjantının ($\tan\delta$) frekans ile değişimi çeşitli sıcaklıklarda incelendiği zaman doğal klinoptilolit numunesinden farklı olarak, çalışılan sıcaklıklarda kayıp tanjantı, 6,038 - 6,147 MHz frekans aralığına kadar hızlı bir artış göstermekte ve uygulanan sıcaklığa göre 0,877 – 1,877 aralığında değerler almaktadır (Ek - 4). Frekans arttıkça kayıp tanjantı değeri azalmakta ve bu azalma, uygulanan sıcaklığa göre yaklaşık en büyük 80 °C de 1,818 değerinden 1,066 değerine düşme şeklinde ortaya çıkmaktadır. 80 °C dışında numune 6,333 – 7,393 frekans aralığında plato oluşturmaktadır. Bu frekans aralığından sonra numunenin kayıp tanjantı değeri hızla artmakta ve 8,365 – 6,276 MHz frekans bölgesine kadar bu artış sürmektedir ve 1,370 ile 2,756 arasında değerler almaktadır. Pb- klinoptilolit maksimum kayıp tanjantı değerine, 80 °C de ve 8,276 MHz frekansında sahip olmaktadır. Bu frekans aralıklarından sonra ise numunenin kayıp tanjantı değeri hızla azalmakta ve ölçüm aralığının en son değeri olan 13 MHz frekansında uygulanan sıcaklığa göre 0,030 - 0,055 değerlerini almaktadır. Numunenin kayıp tanjantı değeri, çalışılan –40 °C ile 0 °C sıcaklık aralığında azalmakta, 0 °C - 40 °C sıcaklık aralığında artmakta ve 40 °C ile 60 °C sıcaklık aralığında azalmakta ve 60 °C 80 °C sıcaklık aralığında ise artmaktadır. Cu- klinoptilolitin maksimum değeri, 2,756 olmaktadır. Kayıp tanjantını maksimum değeri doğal klinoptilolitin kayıp tanjantı değerinden daha büyüktür. Bunun sebebi, iyon değişim işlemleri ile iyonik yarıçapı daha büyük olan Ca^{+2} un önemli miktarda yapıdan uzaklaşması, yerine iyonik yarıçapı daha küçük olan Pb^{+2} iyonunun girmesidir.

Pb- klinoptilolitin dielektrik kayıp adı da verilen, sanal bağlı dielektrik sabitinin frekans ile değişimi incelendiği zaman, 8,623 – 8,712 MHz frekans aralığında uygulanan sıcaklığa göre 24,103 – 29,788 aralığında değerler aldığı görüldü (Ek - 4). Çalışılan numunenin dielektrik kaybının maksimum olduğu

frekans yani relaksasyon frekansı, 8,712 MHz' dir ve relaksasyon frekansının tersi olan relaksasyon zamanı da $1,148 \cdot 10^{-7}$ s' dir. Bu numune için farklı sıcaklıklarda bulunan maksimum relaksasyon frekansı, doğal klinoptilolitden farklı olarak, 80 °C' de ortaya çıkmaktadır. Dielektrik kayıplar sıcaklık artışıyla artmaktadır. Sanal bağıl dielektrik sabitinin maksimum değeri doğal klinoptilolitden daha küçüktür. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile iyonik yarıçapı daha büyük olan Ca^{+2} un önemli miktarda yapıdan uzaklaşması, yerine iyonik yarıçapı daha küçük olan Pb^{+2} iyonunun girmesidir. Elektrik alanın frekansı, numunenin relaksasyon frekansından küçük olduğu zaman, kutuplanma kolaylıkla oluşmaktadır ve numunenin dielektrik kaybı ihmal edilecek kadar küçüktür. Numuneye uygulanan frekans artırılarak relaksasyon bölgesine yaklaştığı zaman dielektrik kayıp artmakta ve relaksasyon bölgesine gelindiğinde ise kutuplanma elektrik alana uymamakta, faz farkı artmakta ve dielektrik kayıp maksimum olmaktadır. Frekans daha da artırılırsa, kutuplanma oluşmamakta ve dielektrik sabit hızla azalmaktadır. Kutuplanma oluşmadığından dielektrik kayıp ta yoktur. Relaksasyon frekansından sonra sanal dielektrik sabitinde oluşan hızla azalmanın nedeni budur. 13 MHz mertebesinde ise dielektrik kayıp yaklaşık 1,285 – 1,285 değerlerine düşmektedir.

8.2.9. NH₄ klinoptilolit

Bu çalışmada, NH₄ klinoptilolitin çeşitli sıcaklıklarda (-40 °C ile 80 °C aralığında), bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi incelendi. 1 MHz ile yaklaşık 5.8 MHz frekans aralığında, frekansın artışına paralel olarak bağıl dielektrik sabitinin değerinde, azalma şeklinde, çok az bir değişme olduğu görülmektedir (Ek - 4). Yaklaşık 5.8 ile 6.63 MHz frekans aralığında ise bağıl dielektrik sabitinin değerinde çok az bir artış olmakta ve yaklaşık 6.63 ile 7.94 MHz frekans aralığında bağıl dielektrik sabiti değeri hemen hemen sabit kalmakta ve bu bölgede bir plato oluşturmaktadır. Bu durum, doğal klinoptilolitin bu bölgede gösterdiği davranışa uymaktadır. Frekans, yaklaşık 7.94 ile 8.86 MHz aralığında uygulandığı zaman, bağıl dielektrik sabitinin değeri, çalışmada uygulanan sıcaklığa göre, 3.08 ile 3.83 kat artmaktadır. Bu frekans değerlerinden

sonra ise yaklaşık 10.4 MHz frekansına kadar bir plato ve bu frekanstan sonrada, 13 MHz frekansına kadar bağıl dielektrik sabiti değerinde azalma görülmektedir. Bu çalışmada, NH₄- klinoptilolit numunesinin, en büyük bağıl dielektrik sabitinin değeri, 60 °C' de 9,434 MHz frekansında 43.432 olarak ölçüldü. Bu çalışmada, NH₄ klinoptilolitin maksimum bağıl dielektrik sabiti değeri, doğal klinoptilolite göre daha büyük değerde ölçüldü. Bağıl dielektrik sabitinin değerindeki en büyük artış, doğal klinoptilolitten farklı olarak, -40 °C' de olmaktadır. Sonuç olarak, NH₄ klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin doğal klinoptilolitten farklı olarak, eşik frekansının daha düşük frekanslara kaydığı (yaklaşık 0.4 MHz) ve maksimum bağıl dielektrik sabiti değerinin de doğal klinoptilolite göre daha yüksek olduğunu söylenebilir.

Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile iyonik yarıçapı daha küçük olan Ca⁺², Ti⁺² ve Mg⁺² gibi iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine iyonik yarıçapı daha büyük olan NH₄⁺ iyonunun girmesidir. NH⁺ iyonu ile en fazla iyon değişim işlemine giren iyon Mg⁺², Ca⁺² ve K⁺ iyonlarıdır. Bu iyonlar sırasıyla yapıda M(4), M(2) ve M(3) bölgelerinde bulunurlar. Bu bölgeler M(1) bölgesine göre daha sağlam bağlıdır. Sağlam bağlı oldukları için elektriksel ilettime katılmaları zordur. Yapıdan uzaklaştıktan sonra azotlu bir bileşik olan NH₄⁺ iyonu yapıya girmekte ve yapıya sağlam olarak bağlanmaktadır. Sonuç olarak bu gibi sebeplerden dolayı NH₄- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabiti değeri doğal klinoptilolit ile yaklaşık aynı çıkmaktadır.

NH₄ klinoptilolitin kayıp tanjantının (tanδ) frekans ile değişimi çeşitli sıcaklıklarda incelendiği zaman doğal klinoptilolit numunesinden farklı olarak, çalışılan sıcaklıklarda kayıp tanjantı, 6,02 MHz frekansına kadar hızlı bir artış göstermekte ve uygulanan sıcaklığa göre 1,308 – 3,650 aralığında değerler almaktadır (Ek - 4). NH₄ klinoptilolit maksimum kayıp tanjantı değerine, 20 °C de ve 6,022 MHz frekansında sahip olmaktadır. Frekans arttıkça kayıp tanjantı değeri azalmakta ve bu azalma, uygulanan sıcaklığa göre yaklaşık en büyük 20 °C de 3,650 değerinden 1,529 değerine düşme şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu frekans aralığından sonra numunenin kayıp tanjantı değeri artmakta ve 7,537 – 8,108 MHz frekans bölgesine kadar bu artış sürmektedir ve 1,203 ile 2,473 arasında değerler almaktadır. Bu frekans aralıklarından sonra ise numunenin kayıp

tanjantı değeri hızla azalmakta ve ölçüm aralığının en son değeri olan 13 MHz frekansında uygulanan sıcaklığa göre 0,0022 - 0,088 değerlerini almaktadır. Kayıp tanjantını maksimum değeri doğal klinoptilolit kayıp tanjantı değerinden daha büyüktür. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile iyonik yarıçapı daha küçük olan Ca^{+2} , Ti^{+2} ve Mg^{+2} gibi çift değerlikli iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine tek değerlikli NH_4^+ iyonunun girmesidir.

NH_4 klinoptilolit dielektrik kayıp adı da verilen, sanal bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi incelendiği zaman, 8,448 – 8,623 MHz frekans aralığında uygulanan sıcaklığa göre 28,897 – 35,355 aralığında değerler aldığı görüldü (Ek - 4). Çalışılan numunenin dielektrik kaybının maksimum olduğu frekans yani relaksasyon frekansı, 8,623 MHz' dir ve relaksasyon frekansının tersi olan relaksasyon zamanı da $1,160 \cdot 10^{-7}$ s' dir. Bu numune için farklı sıcaklıklarda bulunan maksimum relaksasyon frekansı, doğal klinoptilolitden farklı olarak, -40 °C' de ortaya çıkmaktadır. Sanal bağıl dielektrik sabitinin maksimum değeri doğal klinoptilolitden daha büyüktür. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile iyonik yarıçapı daha küçük olan Ca^{+2} , Ti^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine iyonik yarıçapı daha büyük olan NH_4^+ iyonunun girmesidir. Elektrik alanın frekansı, numunenin relaksasyon frekansından küçük olduğu zaman, kutuplanma kolaylıkla oluşmaktadır ve numunenin dielektrik kaybı ihmal edilecek kadar küçüktür. Numuneye uygulanan frekans artırılarak relaksasyon bölgesine yaklaştığı zaman dielektrik kayıp artmakta ve relaksasyon bölgesine geldiğinde ise kutuplanma elektrik alana uymamakta, faz farkı artmakta ve dielektrik kayıp maksimum olmaktadır. Frekans daha da artırılırsa, kutuplanma oluşmamakta ve dielektrik sabit hızla azalmaktadır. Kutuplanma oluşmadığından dielektrik kayıpta yoktur. Relaksasyon frekansından sonra sanal dielektrik sabitinde oluşan hızla azalmanın nedeni budur. 13 MHz mertebesinde ise dielektrik kayıp yaklaşık 0,0724 – 2,294 değerlerine düşmektedir.

Sonuç olarak klinoptilolit doğal ve iyon değiştirmiş formları bağıl dielektrik sabitlerine göre kendi içlerinde karşılaştırılırsa, maksimum bağıl dielektrik sabiti değeri 46.273 olan Cd- klinoptilolit, bu parametreye göre kapasitör yapımında kullanımının daha uygun olduğunu söyleyebiliriz. Diğer

iyonik formlardan elde edilen, bağıl dielektrik sabiti ölçüm sonuçları, doğal formundan düşük veya ona yakın değerdedir.

8.3. Numunelerin Dielektrik Özelliklerinin Sıcaklık ile Değişiminin İncelenmesi

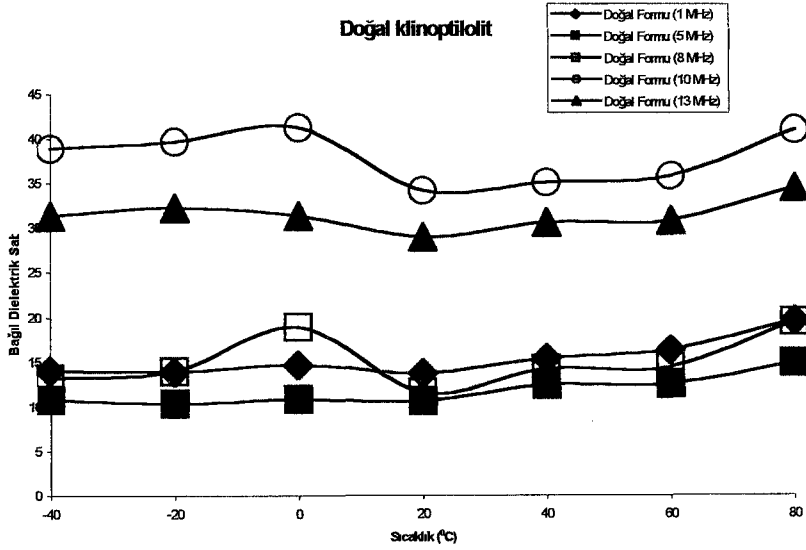
Klinoptilolit numunelerinin 1, 5, 8, 10 ve 13 MHz frekanslarında bağıl dielektrik sabitleri, kayıp tanjantı ve dielektrik kayıp özelliklerinin -40°C ile 80°C sıcaklık aralığında incelendi (Ek – 5) ve yorumlandı.

8.3.1. Doğal klinoptilolit

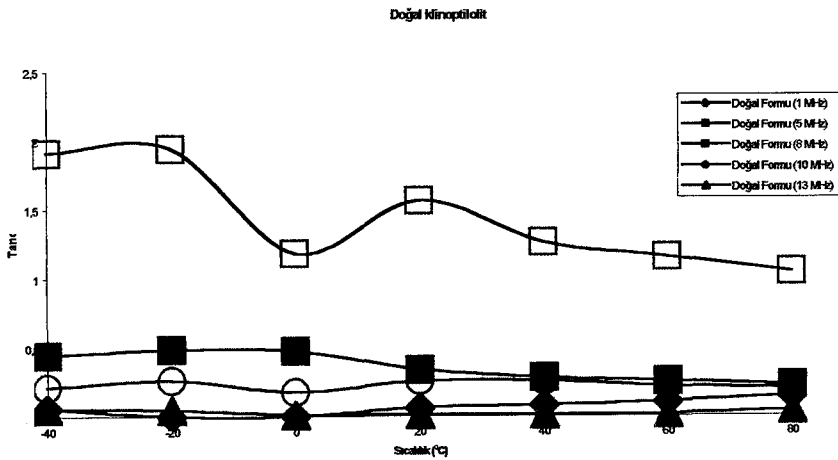
Doğal klinoptilolit bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiği zaman çalışılan -40°C – 80°C sıcaklık aralığında bir faz geçişi olmadığı görüldü (Şekil 8.4). Maksimum bağıl dielektrik sabiti katsayısının 10 MHz frekansta ve 0°C sıcaklığında 41,296 olduğu görüldü. Sıcaklık yükselmesiyle bir miktar azalma gösteren -40°C ' de 38,906 olan bağıl dielektrik sabiti değeri 80°C ' de 41,107 değerine ulaştı. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, bağıl dielektrik sabitindeki en büyük artış, 8 MHz frekansında, -40°C sıcaklığında 13,194 olan değerinin 80°C ' de 19,55 değerine çıktığı durumdur. Bütün frekanslarda sıcaklık artışıyla bağıl dielektrik sabiti değerinin artış eğilimine girdiği görüldü. Bu durum polar malzemeler için beklenen bir durumdur. Düşük sıcaklıklarda polar moleküller elektrik alan doğrultusunda yönelmeyebilir. Sıcaklık yükseldikçe dipollerin yönelmesi kolaylaşır. Yönelmenin kolay olduğu yerde bağıl dielektrik sabiti değeri yükselir, zor olduğu yerde ise düşer. Sıcaklık yükseldikçe örgü titreşimleri ve dolayısıyla moleküllerin düzensizlikleri artar. Sıcaklık artıkça ısı hareketlerinde artar.

Doğal klinoptilolit kayıp tanjantının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan -40°C – 80°C sıcaklık aralığında keskin bir pik oluşmadığı görüldü. Maksimum kayıp tanjantı değerinin 8 MHz frekansında ve -40°C sıcaklığında 1,91 olduğu görüldü (Şekil 8.5). Sıcaklık yükselmesiyle kayıp tanjantı değeri azalmakta ve -40°C ' de 1,91 olan kayıp tanjantı değeri, 80°C ' de 1,046 değerine düşmektedir. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, kayıp tanjantındaki en büyük

düşme, 8 MHz frekansında, -40°C sıcaklığında 1,91 olan değer 80°C ' de 1,046 değerine düştüğü durumdur. Bütün frekanslarda sıcaklık artışıyla kayıp tanjantı değerinin azalma eğilimine girdiği görüldü. Sıcaklık artışı ile bağlı dielektrik sabiti değeri ve faz açısı artacağı için bu beklenen bir durumdur. Safsızlıklardan kaynaklanan akım sıcaklık artışıyla artacak, bu ise faz açısının büyümesine neden olacaktır.

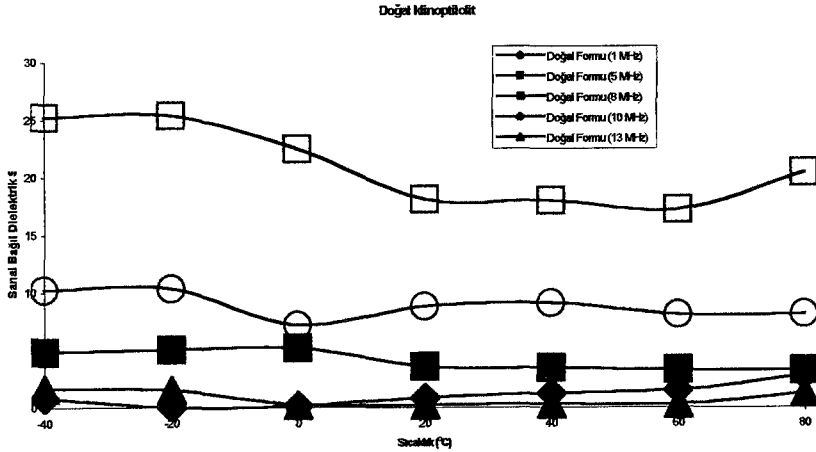


Şekil 8.4 Doğal kinoptilolitinin bağlı dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 8.5 Doğal kinoptilolitte kayıp tanjantının sıcaklıkla değişimi

Doğal klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiği zaman çalışılan -40°C – 80°C sıcaklık aralığında çok büyük bir değişim olmadığı görüldü (Şekil 8.6). Maksimum sanal bağıl dielektrik sabitinin 8 MHz frekansta ve -20°C sıcaklığında 25,343 olduğu görüldü. Sıcaklık yükselmesiyle bir miktar azalma gösteren -40°C ' de 25,343 olan sanal bağıl dielektrik sabiti değeri 80°C ' de 20,446 değerine düşmektedir. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, sanal bağıl dielektrik sabitindeki en büyük azalma, 13 MHz frekansında, -40°C sıcaklığında 1,608 olan değerinin 80°C ' de 1,251 değerine düştüğü durumdur. Bütün frekanslarda sıcaklık artışıyla sanal bağıl dielektrik sabiti değerinin düştüğü görülmektedir. Bu durum polar malzemeler için beklenen bir durumdur. Düşük sıcaklıklarda polar moleküller elektrik alan doğrultusunda yönelmeyebilir. Sıcaklık yükseldikçe dipollerin yönelmesi kolaylaşır. Yönelmenin kolay olduğu aralıkta sanal bağıl dielektrik sabiti değeri düşer, zor olduğu aralıkta ise yükselir. Sıcaklık yükseldikçe örgü titreşimleri ve dolayısıyla moleküllerin düzensizlikleri artar. Sıcaklık artıka ısı hareketler de artar. Bu polar malzemelerin bir özelliğidir.



Şekil 8.6 Doğal klinoptilolitte sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi

8.3.2. Na- klinoptilolit

Na- klinoptilolit'in bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan $-40^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında bir faz geçişi olmadığı görüldü (Ek - 5). Maksimum bağıl dielektrik sabiti katsayısının 10 MHz frekansta ve 80°C sıcaklığında 37,864 olduğu görüldü. Sıcaklık yükselmesiyle bir miktar azalma gösteren -40°C ' de 31,635 olan bağıl dielektrik sabiti değeri 80°C ' de 37,864 değerine ulaştı. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, bağıl dielektrik sabitindeki en büyük artış, 8 MHz frekansında, -40°C sıcaklığında 9,969 olan değerinin 80°C ' de 21,69 değerine çıktığı durumdur. Bütün frekanslarda sıcaklık artışıyla bağıl dielektrik sabiti değerinin artış eğilimine girdiği görüldü. Bu durum polar malzemeler için beklenen bir durumdur. Na- klinoptilolit'in bağıl dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişiminden maksimum bağıl dielektrik sabiti değerinin doğal klinoptilolitten daha düşük olduğu görüldü. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile yapıdan çıkan ve Na^+ iyonuna göre, daha büyük iyon çapına veya değerliğine sahip olan Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} ve Si^{+4} gibi iyonların yapıdan uzaklaşması ve yapıya daha küçük iyon yarıçapına ve değerliğine sahip olan Na^+ iyonunun girmesidir. Bu durum ise numunenin , bağıl dielektrik sabiti değerinin düşmesine neden olmaktadır.

Na- klinoptilolit'in kayıp tanjantının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan $-40^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında keskin bir pik oluşmadığı görüldü. Maksimum kayıp tanjantı değerinin 8 MHz frekansında ve -40°C sıcaklığında 1,837 olduğu görüldü. Sıcaklık yükselmesiyle kayıp tanjantı değeri azalmakta ve -40°C ' de 1,837 olan kayıp tanjantı değeri, 80°C ' de 1,017 değerine düşmektedir. Kayıp tanjantı değeri, 0°C ' ye kadar düşmekte ve daha sonra ise 20°C sıcaklığında ise bir miktar artmaktadır (Ek - 5). Bu durum doğal klinoptilolit ile benzerlik göstermektedir. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, kayıp tanjantındaki en büyük düşme, 10 MHz frekansında, -40°C sıcaklığında 0,319 olan değerinin 80°C ' de 0,048 değerine düştüğü durumdur. Bütün frekanslarda sıcaklık artışıyla kayıp tanjantı değerinin azalma eğilimine girdiği görüldü. Na- klinoptilolit'in maksimum kayıp tanjantı değeri, doğal klinoptilolitten daha düşüktür. Bunun

sebebi, iyon değişim işlemleri ile yapıya giren ve yapıdan önemli miktarda çıkan Ca^{+2} iyonundan daha küçük iyon yarıçapına sahip olan Na^{+} iyonudur.

Na- klinoptilolitinin sanal bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiği zaman çalışılan $-40^{\circ}C - 80^{\circ}C$ sıcaklık aralığında çok buyk bir değişim olmadığı görüldü (Ek - 5). Maksimum sanal bağıl dielektrik sabitinin 8 MHz frekansta ve $80^{\circ}C$ sıcaklığında 22,065 olduğu görüldü. Sıcaklık yükselmesiyle bir miktar azalma gösteren $-40^{\circ}C$ ' de 18,319 olan sanal bağıl dielektrik sabiti değeri $80^{\circ}C$ ' de 22,065 değerine yükselmektedir. $0^{\circ}C$ ' ye kadar sabit olan sanal bağıl dielektrik sabiti değeri, bu sıcaklıktan sonra artma eğilimine girerek maksimum değere ulaşmıştır. 10 MHz frekansta ise $0^{\circ}C$ ' ye kadar sabit olan bağıl dielektrik sabiti değeri bu sıcaklıktan sonra düşme eğilimine girmiş ve 10,352 değerinden 1,828 değerine düşmüştür. Diğer frekansların ise bağıl dielektrik sabitlerinde bu şekilde belirgin değişimler olmamıştır. Na-klinoptilolitinin maksimum sanal bağıl dielektrik sabiti değeri, doğal klinoptilolitinden daha düşüktür. Bunun nedeni iyon değişim işlemleri ile yapıya giren Na^{+} iyonu ve yapıdan çıkan daha büyük iyon çapına veya değerliğine sahip olan Ca^{+2} , K^{+} , Mg^{+2} ve Si^{+4} gibi iyonlardır. Yapıya daha küçük iyon yarıçapına ve değerliğine sahip olan Na^{+} iyonunun girmesidir. Bu durum ise numunenin iletkenliğini artırarak, sanal bağıl dielektrik sabiti değerinin düşmesine neden olmaktadır.

8.3.3. Ca- klinoptilolit

Ca- klinoptilolitinin bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan $-40^{\circ}C - 80^{\circ}C$ sıcaklık aralığında bir faz geçişi olmadığı görüldü (Ek - 5). Maksimum bağıl dielektrik sabiti katsayısının 10 MHz frekansta ve $80^{\circ}C$ sıcaklığında 34,941 olduğu görüldü. Sıcaklık yükselmesiyle bir miktar azalma gösteren $-40^{\circ}C$ ' de 34,566 olan bağıl dielektrik sabiti değeri $80^{\circ}C$ ' de 34,941 değerine ulaştı. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, bağıl dielektrik sabitindeki en büyük artış, 8 MHz frekansında, $-40^{\circ}C$ sıcaklığında 9,955 olan değerinin $80^{\circ}C$ ' de 12,501 değerine çıktığı durumdur. Bütün frekanslarda sıcaklık artışıyla bağıl dielektrik sabiti değerinin artış eğilimine girdiği görüldü. Bu durum polar

malzemeler için beklenen bir durumdur. Ca- klinoptilolit için bağıl dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişiminden maksimum bağıl dielektrik sabiti değerinin doğal klinoptilolitden daha düşük olduğu görüldü. Bunun sebebi iyon değişim işlemi ile yapıdan çıkan Na^+ , Mg^{+2} ve Ti^{+2} iyonlarının iyon yarıçapının yapıya giren Ca^{+2} iyonunun iyon yarıçapından küçük olmasıdır. Bu durum ise numunenin, bağıl dielektrik sabiti değerinin düşmesine neden olmaktadır.

Ca- klinoptilolit için kayıp tanjantının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan $-40\text{ }^{\circ}\text{C} - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında keskin bir pik oluşmadığı görüldü. Maksimum kayıp tanjantı değerinin 8 MHz frekansında ve $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında 1,763 olduğu görüldü (Ek - 5). Sıcaklık yükselmesiyle kayıp tanjantı değeri azalmakta ve $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 1,763 olan kayıp tanjantı değeri, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 1,193 değerine düşmektedir. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, kayıp tanjantındaki en büyük düşme, 13 MHz frekansında, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında 0,046 olan değerin $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 0,017 değerine düştüğü durumdur. 1 MHz frekansı dışında, diğer frekanslarda sıcaklık artışıyla kayıp tanjantı değerinin azalma eğilimine girdiği görüldü. 1 MHz frekansında ise $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 0,0132 olan kayıp tanjantı değeri $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 0,03' e yükseldi. Na- klinoptilolit için maksimum kayıp tanjantı değeri, doğal klinoptilolitinden daha yüksektir. Bunun sebebi iyon değişim işlemi ile yapıdan çıkan Na^+ , Mg^{+2} ve Ti^{+2} iyonlarının iyon yarıçapının yapıya giren Ca^{+2} iyonunun iyon yarıçapından küçük olmasıdır. Bu durum ise numunenin, kayıp tanjantı değerinin yükselmesine neden olmaktadır.

Ca- klinoptilolit için sanal bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiği zaman çalışılan $-40\text{ }^{\circ}\text{C} - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında çok büyük bir değişim olmadığı görüldü (Ek - 5). Maksimum sanal bağıl dielektrik sabitinin 8 MHz frekansta ve $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında 17,548 olduğu görüldü. Sıcaklık yükselmesiyle sanal bağıl dielektrik sabiti değeri azalma göstermektedir. Bu azalma $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar sürmekte ve bu sıcaklıktan sonra ise artma eğilimine girmektedir. Buna benzer bir durum ise 5 MHz frekansında görülmekte, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar sabit olan sanal bağıl dielektrik sabiti değeri bu sıcaklıktan sonra $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar düşmüş ve bu sıcaklıktan sonra yükselme eğilimine girmiştir. En düşük sanal bağıl dielektrik sabiti değeri 1 MHz frekansında elde edildi. Ca- klinoptilolit için maksimum sanal bağıl dielektrik sabiti değerinin, doğal

klinoptilolitten daha düşük olması, yapıdan çıkan Na^+ , Mg^{+2} ve Ti^{+2} iyonlarının iyon yarıçapının yapıya giren Ca^{+2} iyonunun iyon yarıçapından küçük olmasından kaynaklanır.

8.3.4. Li- klinoptilolit

Li- klinoptilolitin bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan $-40\text{ }^{\circ}\text{C} - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında bir faz geçişi olmadığı görüldü (Ek - 5). Maksimum bağıl dielektrik sabiti katsayısının 10 MHz frekansta ve $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında 48,029 olduğu görüldü. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, bağıl dielektrik sabitindeki en büyük artış, 1 MHz frekansında, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında 10,831 olan değerinin $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 30,295 değerine çıktığı durumdur. Bütün frekanslarda sıcaklık artışıyla bağıl dielektrik sabiti değerinin artış eğilimine girdiği görüldü. Bu durum polar malzemeler için beklenen bir durumdur. Li- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişiminden, maksimum bağıl dielektrik sabiti değerinin doğal klinoptilolitten daha yüksek olduğu görüldü. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile atomik yarıçapı ve değerliği daha büyük olan Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine atomik yarıçapı ve değerliği daha küçük olan Li^+ iyonunun girmesidir. Bu durum ise numunenin, bağıl dielektrik sabiti değerinin düşmesine neden olmaktadır.

Li- klinoptilolitin kayıp tanjantının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan $-40\text{ }^{\circ}\text{C} - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında keskin bir pik oluşmadığı görüldü. Maksimum kayıp tanjantı değerinin 8 MHz frekansında ve $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında 2,286 olduğu görüldü (Ek - 5). Sıcaklık yükselmesiyle kayıp tanjantı değeri azalmakta ve $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 2,286 olan kayıp tanjantı değeri, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 0,762 değerine düşmektedir. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, kayıp tanjantındaki en büyük düşme, 5 MHz frekansında, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında 0,035 olan değerinin $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 0,035 değerine düştüğü durumdur. 1 MHz frekansı dışında, diğer frekanslarda sıcaklık artışıyla kayıp tanjantı değerinin azalma eğilimine girdiği görüldü. 1 MHz frekansında ise $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 0,005 olan kayıp tanjantı değeri $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 0,206' ya yükseldi. Li- klinoptilolitin maksimum kayıp tanjantı değeri, doğal klinoptilolitten daha yüksektir. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile iyonik

yarıçapı ve değeri daha büyük olan Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine iyonik yarıçapı ve değeri daha küçük olan Li^+ iyonunun girmesidir. Bu durum ise numunenin, kayıp tanjantı değerinin yükselmesine neden olmaktadır.

Li- klinoptilolit sanal bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiği zaman çalışılan $-40^{\circ}C$ ile $80^{\circ}C$ sıcaklık aralığında çok büyük bir değişim olmadığı (Ek - 5) ve maksimum sanal bağıl dielektrik sabitinin 8 MHz frekansta ve $60^{\circ}C$ sıcaklığında 26,712 olduğu görüldü. Sıcaklık yükselmesiyle sanal bağıl dielektrik sabiti değeri 8 MHz frekansında $20^{\circ}C$ ' ye kadar hemen hemen sabit kalmaktadır. Numune, bu sıcaklıktan, $60^{\circ}C$ sıcaklığa kadar artma eğilimine girerek, maksimum değerini almaktadır. Bu sıcaklıktan sonra ise sıcaklık artışı ile sanal bağıl dielektrik sabiti değeri düşmektedir. 5 MHz ve frekansında ise $60^{\circ}C$ ' den sonra, sanal bağıl dielektrik sabiti değerinde azalma ve 13 MHz frekansında ise sanal bağıl dielektrik sabiti değerinde artma görülmektedir. Li- klinoptilolit numunesi minimum sanal bağıl dielektrik sabiti ise 1 MHz frekansında ve $-40^{\circ}C$ ' de 0.055 olarak belirlendi. Li- klinoptilolit maksimum sanal bağıl dielektrik sabiti değeri, doğal klinoptilolitten biraz yüksektir. Bu ise yapıya giren ve iyon yarıçapı daha küçük olan Li^+ iyonundan kaynaklanmaktadır.

8.4.5. Cd- klinoptilolit

Cd- klinoptilolit bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan $-40^{\circ}C - 80^{\circ}C$ sıcaklık aralığında bir faz geçişi olmadığı görüldü (Ek - 5). Maksimum bağıl dielektrik sabiti katsayısının 10 MHz frekansta ve $40^{\circ}C$ sıcaklığında 34,473 olduğu görüldü. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, bağıl dielektrik sabitinin değeri doğal formundan farklı olarak sıcaklık artışı ile dalgalı bir seyir göstererek, $80^{\circ}C$ ' de 26,057 değerine düştüğü görüldü. İncelenilen bütün frekanslarda $60^{\circ}C$ ile $80^{\circ}C$ sıcaklık aralığında bağıl dielektrik sabiti değerinde azalma görülmektedir. Polar malzemelerde sıcaklık artışı ile dielektrik sabiti değerinin artması beklenirken burada tersi bir durum ortaya çıktı.

Bunun sebebi iyon değişim işlemi ile yapıya giren Cd^{+2} iyonlarıdır. Bu durum ise numunenin , bağıl dielektrik sabiti değerinin düşmesine de neden olmaktadır.

Cd- klinoptilolitinin kayıp tanjantının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan $-40\text{ }^{\circ}C - 80\text{ }^{\circ}C$ sıcaklık aralığında keskin bir pik oluşmadığı görüldü. Maksimum kayıp tanjantı değerinin 8 MHz frekansında ve $80\text{ }^{\circ}C$ sıcaklığında 2,408 olduğu görüldü (Ek - 5). Sıcaklık yükselmesiyle kayıp tanjantı değeri artmış ve $-40\text{ }^{\circ}C$ ' de 1,537 olan kayıp tanjantı değeri, $80\text{ }^{\circ}C$ ' de 2,408 değerine yükselmiştir. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, kayıp tanjantındaki en büyük düşme ise 1 MHz frekansında, $-40\text{ }^{\circ}C$ sıcaklığında 0,043 olan değerin $80\text{ }^{\circ}C$ ' de 0,036 değerine düştüğü durumdur. 1 MHz frekansı dışında, diğer frekanslarda sıcaklık artışıyla kayıp tanjantı değerinin artma eğilimine girdiği görülmektedir. Cd-klinoptilolitinin maksimum kayıp tanjantı değeri, doğal klinoptilolitinden daha yüksektir. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile yapıdan çıkan Ca^{+2} ve K^{+} iyonlarının iyon yarıçaplarının yapıya giren Cd^{+2} iyonun iyon yarıçapından büyük olmasıdır.

Cd- klinoptilolitinin sanal bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiği zaman, 1 MHz, 5 MHz ve 13 MHz frekansında sıcaklık artışı ile önemli bir değişme olmadığı görülür. 13 MHz frekansında ise sıcaklık artışı ile sanal bağıl dielektrik sabiti dalgalı bir seyir izler. Bütün frekanslarda $80\text{ }^{\circ}C$ ' de artma eğilimi görülmektedir. Numune, maksimum bağıl dielektrik sabiti değerine 8 MHz frekansında ve $80\text{ }^{\circ}C$ ' de sahip olmaktadır. Bu değer, 22,458' dir. Minimum değere ise 1 MHz frekansında, $20\text{ }^{\circ}C$ sıcaklığında sahiptir ve bu sıcaklıktaki değeri 0,112' dir (Ek - 5). Cd- klinoptilolitinin maksimum sanal bağıl dielektrik sabiti değeri, doğal klinoptilolitinden düşüktür. İyon değişim işlemi ile yapıya giren Pb^{+2} iyonlarının iyon yarıçapının büyük olmasından dolayı, bu iyonlar yapıdan çıkan iyonlara göre, sıcaklık artışı ile hızlı hareket edememekte, bu da sürtünmeden kaynaklanan dielektrik kayıpların düşük olmasına neden olmaktadır.

8.3.6. Cu- klinoptilolit

Cu- klinoptilolitin bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan $-40^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında bir faz geçişi olmadığı görüldü (Ek - 5). Maksimum bağıl dielektrik sabiti katsayısının 10 MHz frekansta ve -20°C sıcaklığında 38,742 olduğu görüldü. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, bağıl dielektrik sabitinin değeri doğal formundan farklı olarak sıcaklık artışı ile dalgalı bir seyir göstererek, 80°C ' de 31,887 değerine düştüğü görüldü. İncelenilen bütün frekanslarda 60°C ile 80°C sıcaklık aralığında bağıl dielektrik sabiti değerinde azalma görülmektedir. Polar malzemelerde sıcaklık artışı ile dielektrik sabiti değerinin artması beklenirken burada tersi bir durum ortaya çıktı. Bunun sebebi iyon değişim işlemi ile yapıya giren Cu^{+2} iyonlarıdır. Bu durum ise numunenin , bağıl dielektrik sabiti değerinin düşmesine de neden olmaktadır.

Cu- klinoptilolitin kayıp tanjantının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan $-40^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında keskin bir pik oluşmadığı görüldü. Maksimum kayıp tanjantı değerinin 8 MHz frekansında ve -40°C sıcaklığında 2,332 olduğu görüldü (Ek - 5). Sıcaklık yükselmesiyle kayıp tanjantı değeri azalmış ve -40°C ' de 2,332 olan kayıp tanjantı değeri, 80°C ' de 1,984 değerine düşmüştür. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, kayıp tanjantındaki en büyük düşme ise gene bu frekansta görüldü. 5 ve 8MHz frekanslarında, -20°C ve 40°C sıcaklıklarında kayıp tanjantı değerleri düşme ve bu sıcaklıklardan sonra ise yükselme eğilimlerine girmişlerdir. Bu durum, doğal klinoptilolitten farklılık gösterir. Cu- klinoptilolitin maksimum kayıp tanjantı değeri, doğal klinoptilolitten daha yüksektir. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile yapıdan çıkan Ca^{+2} ve K^{+} iyonlarının iyon yarıçaplarının yapıya giren Cu^{+2} iyonun iyon yarıçapından büyük olmasıdır.

Cu- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiği zaman, 1 MHz, 5 MHz ve 13 MHz frekansında sıcaklık artışı ile önemli bir değişim olmadığı görülür (Ek - 5). 8 MHz frekansında ise sıcaklık artışı ile sanal bağıl dielektrik sabiti değeri yaklaşık Cd- klinoptilolit numunesinde olduğu gibi dalgalı bir seyir izler. 5 MHz ve 8 MHz frekanslarda 80°C ' de bağıl dielektrik sabiti artmaktadır. Numunenin maksimum bağıl dielektrik

sabiti değeri 27,312' dir ve bu değere 8 MHz frekansında ve -40 °C' de sahip olmaktadır. Sanal bağıl dielektri sabitinin minimum değeri ise 1 MHz frekansında, -40 °C sıcaklığında elde edilen 0,211 değeridir. Cu- klinoptilolitinin maksimum sanal bağıl dielektrik sabiti değeri, doğal klinoptilolitten daha yüksektir. İyon değişim işlemi ile yapıya giren Cu⁺² iyonlarının iyon yarıçapının küçük olmasından dolayı, bu iyonlar yapıdan çıkan iyonlara göre, sıcaklık artışı ile hızlı hareket etmekte, bu da sürtünmeden kaynaklanan dielektrik kayıpların yüksek olmasına neden olmaktadır.

8.3.7. K- klinoptilolit numunesi

K- klinoptilolitinin bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan -40 °C – 80 °C sıcaklık aralığında bir faz geçişi olmadığı görüldü (Ek - 5). Maksimum bağıl dielektrik sabiti katsayısının 10 MHz frekansta ve 80 °C sıcaklığında 44,531 olduğu görüldü. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, bağıl dielektrik sabitindeki en büyük artış, 1 MHz frekansında, -40 °C sıcaklığında 15,764 olan değerinin 80 °C' de 25,831 değerine çıktığı durumdur. Bütün frekanslarda sıcaklık artışıyla bağıl dielektrik sabiti değerinin artış eğilimine girdiği görüldü. Bu durum polar malzemeler için beklenen bir durumdur. K- klinoptilolitinin bağıl dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişiminden, maksimum bağıl dielektrik sabiti değerinin doğal klinoptilolitten daha yüksek olduğu görüldü. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile iyonik yarıçapı daha küçük olan Na⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² gibi iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine atomik yarıçapı daha büyük olan K⁺ iyonunun girmesidir. Özellikle yapıdan tek değerlikli olan Na⁺ %90 oranında K⁺ iyonuyla yer değiştirmesi, yapıda değerlik olarak büyük bir fark ortaya çıkmamasına neden olmaktadır.

K- klinoptilolitinin kayıp tanjantının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan -40 °C – 80 °C sıcaklık aralığında keskin bir pik oluşmadığı görüldü. Maksimum kayıp tanjantı değerinin 8 MHz frekansında ve 0 °C sıcaklığında 2,052 olduğu görüldü (Ek - 5). Sıcaklık yükselmesiyle kayıp tanjantı değeri azalmış ve -40 °C' de 1,778 olan kayıp tanjantı değeri, 80 °C' de 1,116 değerine düşmüştür. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, kayıp tanjantındaki en büyük düşme

ise 5 MHz frekansta görüldü ve -40°C ' de 0,361 olan kayıp tanjantı değeri 80°C ' de 0,049' değerine indiği görüldü. 8MHz frekansında, 20°C ve 60°C sıcaklıklarında kayıp tanjantı değerleri düşme ve bu sıcaklıklardan sonra ise yükselme eğilimlerine girmişlerdir. Bu durum, doğal klinoptilolitten farklılık gösterir. Ayrıca 1 MHz ve 13 MHz frekanslarında sıcaklık artışı ile kayıp tanjantı değerinde artış gözlemlendi. Özellikle, 1 MHz frekansında -40°C ' de 0,033 olan kayıp tanjantı değeri, 80°C ' de 0,248' e yükseldi. K- klinoptilolitinin maksimum kayıp tanjantı değeri, doğal klinoptilolitinden daha yüksektir. Bunun nedeni , iyon değişim işlemi ile atomik yarıçapı daha küçük olan Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine atomik yarıçapı daha büyük olan K^+ iyonunun girmesidir. Özellikle yapıdan tek değerlikli olan Na^+ iyonunun %90 oranında K^+ iyonuyla yer değiştirmesi, yapıda değerlik olarak büyük bir fark ortaya çıkmamasına neden olmaktadır.

K- klinoptilolitinin sanal bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiği zaman, diğer numunelerden farklı olarak bütün frekanslarda sıcaklık artışından etkilendiği görülmektedir. Maksimum sanal bağıl dielektrik sabiti değeri, 0°C ' de ve 8 MHz frekansında 27,301 olmaktadır. 0°C ile 20°C sıcaklık aralığında sanal bağıl dielektrik sabiti değeri düşmekte daha sonra ise dalgalı bir seyir izlemektedir. 10 MHz frekansında ise numunenin sanal bağıl dielektrik sabiti değerinde 40°C ye kadar artış görülmekte, bu sıcaklıktan sonra ise düşüş görülmektedir. İlginç olan bir durum ise 1 MHz frekansında görülmektedir. 0°C ' ye kadar değer yaklaşık 0,050 civarında olmakta, bu sıcaklıktan sonra ise hızlı bir artış olmaktadır. (Ek - 5). K- klinoptilolitinin maksimum sanal bağıl dielektrik sabiti değeri, doğal klinoptilolitinden daha yüksektir. Bunun nedeni , iyon değişim işlemi ile atomik yarıçapı daha küçük olan Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine atomik yarıçapı daha büyük olan K^+ iyonunun girmesidir. Özellikle yapıdan tek değerlikli olan Na^+ iyonunun %90 oranında K^+ iyonuyla yer değiştirmesi, yapıda değerlik olarak büyük bir fark ortaya çıkmamasına neden olmaktadır.

8.3.8. Pb- klinoptilolit

Pb- klinoptilolitin bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan $-40^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında bir faz geçişi olmadığı görüldü (Ek - 5). Maksimum bağıl dielektrik sabiti katsayısının 10 MHz frekansta ve 80°C sıcaklığında 33,304 olduğu görüldü. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, bağıl dielektrik sabiti hemen hemen sabittir. Hatta 1, 5 ve 8 MHz frekansında sıcaklık yükselmesiyle bağıl dielektrik sabiti değerinde bir düşme görülmektedir. Bu beklenmeyen bir durumdur. Pb- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişiminden, maksimum bağıl dielektrik sabiti değerinin doğal klinoptilolitten daha düşük olduğu görüldü. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile atomik yarıçapı daha büyük olan Ca^{+2} un önemli miktarda yapıdan uzaklaşması, yerine atomik yarıçapı daha küçük olan Pb^{+2} iyonunun girmesidir.

Pb- klinoptilolitin kayıp tanjantının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan $-40^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında keskin bir pik oluşmadığı görüldü. Maksimum kayıp tanjantı değerinin 8 MHz frekansında ve 20°C sıcaklığında 1,945 olduğu görüldü (Ek - 5). Sıcaklık yükselmesiyle kayıp tanjantı değeri artmış ve -40°C ' de 1,500 olan kayıp tanjantı değeri, 80°C ' de 1,957 değerine yükselmiştir. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, kayıp tanjantındaki en büyük düşme ise 1 MHz frekansta görüldü ve -40°C ' de 0,06 olan kayıp tanjantı değeri 80°C ' de 0,007 değerine indiği görüldü. 8MHz frekansında, 0°C ve 60°C sıcaklıklarında kayıp tanjantı değerleri düşme ve bu sıcaklıklardan sonra ise yükselme eğilimlerine girmişlerdir. Bu durum, doğal klinoptilolitten farklılık gösterir. Ayrıca 5 MHz, 8 MHz ve 10 MHz frekanslarında sıcaklık artışı ile kayıp tanjantı değerinde artış gözlemlendi. Özellikle, 5 MHz frekansında -40°C ' de 0,361 olan kayıp tanjantı değeri, 80°C ' de 0,708' e yükseldi. Pb- klinoptilolitin maksimum kayıp tanjantı değeri, doğal klinoptilolitten daha yüksektir. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile atomik yarıçapı daha büyük olan Ca^{+2} un önemli miktarda yapıdan uzaklaşması, yerine atomik yarıçapı daha küçük olan Pb^{+2} iyonunun girmesidir.

Pb- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiği zaman, sıcaklık artışı ile sanal bağıl dielektrik sabiti değerinde önemli

bir değişme olmadığı görölmektedir. 1 MHz ve 13 MHz frekanslarında sıcaklık artışı ile önemli bir değişme olmamaktadır. Diğer frekanslarda ise sıcaklık artışı ile sanal bağıl dielektrik sabiti değeri artmaktadır. Numune maksimum sanal bağıl dielektrik sabiti değerine 8 MHz frekansında ve 80 °C' de sahip olmaktadır. Bu değer, 19,989' dur. Minimum sanal bağıl dielektrik sabiti değeri ise 0 °C' de ve 1 MHz frekansında 0,045' dir. (Ek - 5). Pb- klinoptilolitinin maksimum sanal bağıl dielektrik sabiti değeri, doğal klinoptilolitten oldukça düşüktür. Bunun sebebi kayıp tanjantı değerinin daha yüksek olmasına rağmen, bağıl dielektrik sabiti değerinin çok daha düşük olmasıdır.

8.3.9. NH₄ klinoptilolit numunesi

NH₄ klinoptilolitinin bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan -40 °C – 80 °C sıcaklık aralığında bir faz geçişi olmadığı görüldü (Ek - 5). Maksimum bağıl dielektrik sabitinin 10 MHz frekansta ve 80 °C sıcaklığında 40,491 olduğu görüldü. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, bağıl dielektrik sabitindeki en büyük artış, 8 MHz frekansında, -40 °C sıcaklığında 10,101 olan değerinin 80 °C' de 23,016 değerine çıktığı durumdur. Bütün frekanslarda sıcaklık artışıyla bağıl dielektrik sabiti değerinin artış eğilimine girdiği görüldü. Bu durum polar malzemeler için beklenen bir durumdur. K- klinoptilolitinin bağıl dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişiminden, maksimum bağıl dielektrik sabiti değerinin doğal klinoptilolite hemen hemen yakın olduğu görüldü. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile atomik yarıçapı daha küçük olan Ca⁺², Ti⁺² ve Mg⁺² gibi iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine atomik yarıçapı daha büyük olan tek değerlikli NH⁺ iyonunun girmesidir.

NH₄- klinoptilolitinin kayıp tanjantının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde çalışılan -40 °C – 80 °C sıcaklık aralığında keskin bir pik oluşmadığı görüldü. Maksimum kayıp tanjantı değerinin 8 MHz frekansında ve 40 °C sıcaklığında 2,273 olduğu görüldü (Ek - 5). Sıcaklık yükselmesiyle kayıp tanjantı değeri değişmemiş ve -40 °C' de 1,203 olan kayıp tanjantı değeri, 80 °C' de de 1,203 değerinde olmuştur. Çalışılan sıcaklık aralığı içinde, kayıp tanjantındaki en büyük düşme ise 13 MHz frekansta görüldü ve -40 °C' de 0,022 olan kayıp tanjantı

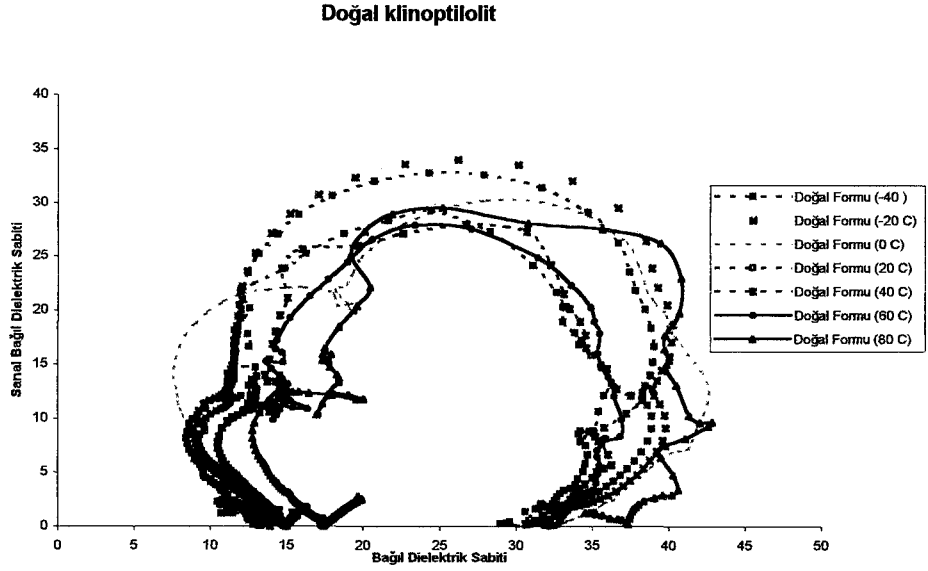
değeri 80 °C' de 0,002 değerine indiği görüldü. 8MHz frekansında, -20 °C ve 40 °C sıcaklıklarında kayıp tanjantı değerleri, artma ve bu sıcaklıklardan sonra ise düşme eğilimlerine girmişlerdir. Bu durum, doğal klinoptilolitden ve diğer numunelerden farklılık gösterir. NH₄- klinoptilolitinin maksimum kayıp tanjantı değeri, doğal klinoptilolitinden daha yüksektir. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile atomik yarıçapı daha küçük olan Ca⁺², Ti⁺² ve Mg⁺² gibi iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine atomik yarıçapı daha büyük olan NH⁺ iyonunun girmesidir.

NH₄ klinoptilolitinin sanal bağıl dielektrik katsayısının sıcaklıkla değişimi incelendiği zaman, sıcaklık artışı ile sanal bağıl dielektrik sabiti değerinin uygulanan her frekansta dalgalı bir seyir izlediği görülmektedir. 1 MHz ve 5 MHz frekanslarında sıcaklık artışı ile önemli bir değişim olmamaktadır. Numunenin maksimum sanal bağıl dielektrik sabiti değeri, 8 MHz frekansında ve 20 °C' de elde edilir ve değeri 29,232' dir. Numunenin minimum sanal bağıl dielektrik sabiti değeri ise -20 °C' de ve 1 MHz frekansında elde edilen 0, 024' dir (Ek - 5). NH₄ klinoptilolitinin maksimum sanal bağıl dielektrik sabiti değeri, doğal klinoptilolitden oldukça yüksektir. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile atomik yarıçapı daha küçük olan Ca⁺², Ti⁺² ve Mg⁺² gibi iyonların önemli miktarda yapıdan uzaklaşması ve yerine atomik yarıçapı daha büyük olan NH⁺ iyonunun girmesidir.

8.4. Farklı Sıcaklıklarda Numunelerin Cole – Cole Eğrilerinin Yorumlanması

Numunelerin hepsinde ortak olarak görülen merkezin x eksenin altında değil üstünde olmasıdır. Bunun sebebi ise yapıda bulunan sudur. Su, iletkenliği artırarak, bağıl dielektrik sabiti değerinin düşük çıkmasına neden olmaktadır [146].

8.4.1. Doğal klinoptilolit



-40 °C ile -20 °C sıcaklıkları arasında Cole – Cole eğrisinde önemli bir değişim görülmemektedir. Sıcaklık 0 °C' ye ulaştıktan sonra ise eğri yayvanlaşmaya başlamakta ve nispeten düzgün olan şekil deforme olmaktadır. Bu durum bütün numunelerde görülmektedir (Şekil 8.7).

8.4.2. Na- klinoptilolit

-40 °C ile 0 °C sıcaklık aralığında Cole – Cole eğrilerinde önemli bir değişim görülmemektedir, yalnız bağıl dielektrik sabiti eksenine doğru bu aralıktaki sıcaklık artışı ile bir kayma görülmektedir. Cole – Cole eğrilerinin merkezleri x ekseninin üstünde çıkmaktadır. Bunun sebebi yapıda bulunan sudur. Sıcaklık artışı ile nispeten düzgün olan yapı deforme olmaktadır (Ek - 6).

8.4.3. Ca- klinoptilolit

Na- klinoptilolit de olduğu gibi $-40^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında Cole – Cole eğrileri hemen hemen aynı çıkmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe Cole – Cole eğrilerinin çapı küçülmekte ve deforme olmaktadır. Cole – Cole eğrilerinin merkezi, x eksenin üstünde çıkmaktadır (Ek - 6).

8.4.4. Li- klinoptilolit

Cole – Cole eğrisi diğer numunelerden farklı olarak sıcaklık artışı ile çok büyük bir deformasyon göstermiyor. Burada da -40°C ile 0°C sıcaklık aralığında Cole – Cole eğrileri birbirine yakın çıkmaktadır. Sıcaklık artışı ile doğal klinoptilolitten farklı olarak Cole – Cole eğrileri büyümektedir ve şekli deformasyona uğramaktadır (Ek - 6).

8.4.5. Cd- klinoptilolit

Doğal klinoptilolit numunesine benzer bir durum görülmektedir. Cd- klinoptilolit numunesinin Cole – Cole eğrileri -40°C ile 0°C sıcaklık aralığında hemen hemen benzerdir. Sıcaklık artışı ile Cole – Cole eğrileri deforme olmaktadır (Ek - 6).

8.4.6. Cu- klinoptilolit

Cole – Cole eğrileri -40°C ile 0°C sıcaklık aralığındaki eğriler ve 0°C ile 80°C sıcaklık aralığındaki eğriler birbirine benzerdir. Sıcaklık artışı ile eğrilerin çapları küçülmektedir ve diğer numunelerdeki gibi çok büyük bir deformasyon yoktur. Bu numunede de Cole – Cole eğrilerinin merkezleri x eksenin üzerindedir (Ek - 6).

8.4.7. K- klinoptilolit

Cole – Cole eğrileri, -40°C ile 0°C sıcaklık aralığında hemen hemen aynıdır (Ek – 6). Sıcaklık artışı ile Cole – Cole eğrileri deforme olmakta, yayvanlaşmakta ve yarıçapları küçülmektedir. Merkezleri x ekseninin üstünde çıkmaktadır.

8.4.8. Pb- klinoptilolit

-20°C ' deki Cole – Cole eğrisi ile 0°C ' deki Cole – Cole eğrisi yaklaşık aynıdır. -40°C ' deki Cole – Cole eğrisinin ise çapı daha büyüktür (Ek – 6). Sıcaklık arttıkça eğrilerin deformasyonu artmakta ve çapları ise küçülmektedir. Cole – Cole eğrileri, doğal klinoptilolitinin Cole – Cole eğrilerine göre daha yayvandır.

8.4.9. NH_4 klinoptilolit

Cole – Cole eğrileri, diğer numunelerde görülmeyen bir durum göstermektedir. En küçük çapa sahip olan, Cole – Cole eğrisi 0°C ' de çizdirilen eğridir. Sıcaklık artışı ile Cole – Cole eğrilerinin çapı artarak, 80°C ' de maksimum olmaktadır. Deformasyon ise o kadar belirgin değildir (Ek -6).

9. SONUÇLAR, YORUM VE ÖNERİLER

9.1. Belli Sıcaklıklarda ve Frekanslarda Numunelerin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi

Doğal klinoptilolit ve sekiz iyonik formdan oluşan toplam dokuz numunenin -40°C , 0°C ve 80°C sıcaklıklarında bağıl dielektrik sabitinin 5 Hz ile 13 MHz frekans aralığında frekans ile değişimleri incelendi. Bütün yorumlama ve açıklamalar çalışılan formları, sıcaklık ve frekans aralıklarını kapsamaktadır. Bu çalışmadaki amaç doğal form ile iyonik formları karşılaştırarak, kondansatör yapımında en uygun formu belirlemektir. Bu belirleme yapılırken önce, sabit bir sıcaklıkta, frekans değişken alınarak, bağıl dielektrik sabitinin değerleri büyükten küçüğe doğru sıralandı. Daha sonra ise doğal formun bağıl dielektrik sabitinin maksimum olduğu frekansta, numuneler aldıkları bağıl dielektrik sabiti değerlerine göre büyükten küçüğe doğru sıralanmaktadır.

9.1.1. -40°C ' de ve 9.265 MHz frekansında numunelerin dielektrik özelliklerinin incelenmesi

Bu sıcaklıkta, numunelerin bağıl dielektrik sabitinin aldığı maksimum değerlere göre sıralanması

K- > NH_4 - > Doğal > Cu- > Li- > Cd- > Pb- > Ca- > Na-

şeklinde dir. Doğal klinoptilolit in bağıl dielektrik sabiti değerinin maksimum olduğu 9,265 MHz frekansında numunelerin aldıkları bağıl dielektrik sabiti değerine göre sıralanmaları

K- > Doğal > NH_4 - > Cu- > Cd- > Ca- > Na- > Pb- > Li-

şeklinde dir. Bu sıralamaya göre numunelerin bağıl dielektrik sabiti değerleri ise 40.737, 39.082, 38.405, 36.289, 31.274, 31.111, 30.951, 30.587 ve 30.522' dir.

K- klinoptilolit in bağıl dielektrik sabiti doğal klinoptilolite göre (bu sıcaklık ve frekansta) daha büyüktür. Bunun sebebi, iyon değişim işlemi ile atomik yarıçapı daha küçük olan Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonların önemli miktarda

Cd- klinoptilolitde, iyon değişim işlemleri ile atomik yarıçapı daha büyük olan K^+ ve Ca^{+2} gibi iyonlar önemli miktarda yapıdan uzaklaşmakta ve yerine atomik yarıçapı daha küçük olan Cd^{+2} iyonu girmektedir. Atomik yarıçapının küçülmesi elektriksel iletkenliğin azalmasına neden olmaktadır. İyon değişim işlemleri ile diğer bölgelere göre daha sağlam bağlı olan, M(3) bölgesinde bulunan K^+ iyonu uzaklaşırken, yerine giren Cd^{+2} iyonları daha gevşek bağlı olan M(2) bölgesine, Ca^{+2} katyonlarının boşalttığı yere girmektedir. Bu ise yapıdaki gevşek bağlı olan katyonların sayısının artmasına, dolayısıyla da elektriksel iletkenlikte artışa neden olmaktadır. Elektriksel iletkenliğin artması ise bağlı dielektrik sabitinin azalması sonucunu doğurmaktadır. Cu- klinoptilolite göre daha düşük bağlı dielektrik sabiti değeri almasının sebebi ise klinoptilolit yapıda Na^+ iyonlarının büyük kısmının kalmasıdır. Bu ise, M(1) bölgesinde bulunan en gevşek bağlı olan Na^+ iyonlarının kolaylıkla yapıdan koparak elektriksel iletme katılmalarına ve dolayısıyla da Cd- klinoptilolitin bağlı dielektrik sabitinin Cu- klinoptilolite göre daha düşük olmasına neden olmaktadır.

Ca- klinoptilolitde iyon değişim işlemleri ile yapıya giren her bir Ca^{+2} iyonuna karşın yapıdan iki Na^+ iyonu ayrılmaktadır. Bu ise, en gevşek bağlı değişebilir katyonunun sayısının azalması sonucunu doğurur. Buna karşılık elektriksel iletme katılması buldukları bölgelerden dolayı daha zor olan Ca^{+2} iyonunun sayısı artar. Ca- klinoptilolitin bağlı dielektrik sabiti değeri yaklaşık olarak Cd- klinoptilolit numunesinin bağlı dielektrik sabiti değeri ile aynıdır.

Na- klinoptilolitin maksimum bağlı dielektrik sabitinin değeri Ca- klinoptilolite göre daha düşüktür. İyon değişim işlemleri ile yapıdan, Na^+ iyonuna göre, daha büyük iyon çapına sahip olan Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} ve Si^{+4} gibi iyonlar uzaklaşır ve yapıya daha küçük iyon yarıçapına sahip olan Na^+ iyonunun girer. Yapıya giren Na^+ iyonları, daha gevşek bağlı oldukları M(1) bölgesinde yer alırlar ve klinoptilolitin diğer değişebilir katyonlarına göre daha gevşek bağlı oldukları için rahatlıkla elektriksel iletme katılırlar. Ayrıca yapıdan çıkan her çift değerlikli katyonun yerine tek değerlikli olan iki Na^+ iyonunun girmesi yapıdaki iyon sayısını artırır. İyon sayısının artması ise elektriksel iletkenliğin artması sonucunu doğurur. Bu sebeplerden dolayı, Na- klinoptilolit numunesinin, bağlı dielektrik sabiti değeri Ca- klinoptilolit numunesinden daha düşüktür.

yapıdan uzaklaşması ve yerine iyonik yarıçapı daha büyük olan K^+ iyonunun girmesidir. Yapıdan iyon değişim işlemi ile çıkan iyonlar daha gevşek bağlı olan M(1) ve M(2) bölgelerinde bulunan iyonlardır. Yapıya giren K^+ iyonu ise daha sağlam bağlı olan M(3) bölgesine yerleşir. M(3) bölgesindeki iyonların elektriksel iletme katkısı, daha sağlam bağlı olduğu için M(1) ve M(2) bölgelerindeki iyonlardan daha zayıftır. İyon değişimi işlemi ile Na^+ iyonlarının büyük kısmı yapıdan uzaklaşmakta ve yapıya K^+ iyonları girmektedir. Yapıya giren ve çıkan iyon sayısında büyük bir fark yoktur. Bu sebeplerden dolayı K- klinoptilolit bağıl dielektrik sabiti doğal klinoptilolitden bu frekans ve sıcaklıkta daha büyüktür.

NH_4^- klinoptilolitde iyon değişim işlemi ile iyonik yarıçapı daha küçük olan Ca^{+2} , Ti^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonlar önemli miktarda yapıdan uzaklaşmakta ve yerine iyonik yarıçapı daha büyük olan NH_4^+ iyonunun girmektedir. NH_4^+ iyonu ile en fazla iyon değişim işlemine giren iyon Mg^{+2} , Ca^{+2} ve K^+ iyonlarıdır. Bu iyonlar sırasıyla yapıda M(4), M(2) ve M(3) bölgelerinde bulunurlar. Bu bölgeler M(1) bölgesine göre daha sağlam bağlıdır. Sağlam bağlı oldukları için elektriksel iletme katılmaları zordur. Yapıdan uzaklaştıktan sonra azotlu bir bileşik olan NH_4^+ iyonu yapıya girmekte ve yapıya sağlam olarak bağlanmaktadır. Sonuç olarak bu gibi sebeplerden dolayı NH_4^- klinoptilolit bağıl dielektrik sabiti değeri doğal klinoptilolitden düşük (yaklaşık aynıda kabul edilebilir) çıkmaktadır.

Cu-klinoptilolitde, iyon değişim işlemi ile iyonik yarıçapı daha büyük olan K^+ ve Ca^{+2} gibi iyonlar önemli miktarda yapıdan uzaklaşmakta ve yerlerine iyonik yarıçapı daha küçük olan Cu^{+2} iyonu girmektedir. Elektriksel iletkenlik ile iyonik yarıçap doğru orantılıdır. İyon yarıçapı artıkça elektriksel iletkenlik artar. Yapıdan iyon değişimi işlemi ile iki Na^+ iyonu çıkarken, yapıya bir Cu^{+2} iyonu girer. Bu durum ise yapıda bulunan en gevşek bağlı olan Na^+ iyonlarının yapıdan uzaklaşması ve yapıdaki iyon sayısında azalma sonucunu doğurur. Bu durum ise iletkenliğin azalması ve doğal olarak bağıl dielektrik sabiti değerinin artması neden olur. İletkenliği azaltan ve artıran durumların aynı anda numuneyi etkilemesinden dolayı bağıl dielektrik sabiti değeri NH_4^- klinoptilolitden daha düşük çıkmıştır.

Pb- klinoptilolit numunesinde, iyon değişim işlemi ile atomik yarıçapı daha büyük olan Ca^{+2} un önemli miktarda yapıdan uzaklaşır ve yerine atomik yarıçapı daha küçük olan Pb^{+2} iyonu girer. Bu durum elektriksel iletkenliği artırır. Elektriksel iletkenliğin artması, bağlı dielektrik sabiti değerinin düşmesi sonucunu doğurur. Buna karşılık iyon değişim işlemi ile yapıdan önemli miktarda Na^+ iyonu uzaklaşmakta ve yerine Pb^{+2} iyonları yapıya girmektedir. İki Na^+ iyonuna karşın yapıya, iyon değişim işlemi ile bir Pb^{+2} iyonunun girmesi, elektriksel iletkenliğin azalması sonucunu doğurur. Ayrıca yapıdan gevşek bağlı olan iyonların çıkması elektriksel iletkenliğin azalması ve dolayısıyla bağlı dielektrik sabitinin büyümesi sonucu beklenirken, bağlı dielektrik sabitinin değerinin Na- klinoptilolitten daha düşük olduğu görüldü. Bunun sebebi ise yapıda bulunan adsorpsiyon suyunun yapıya giren Pb^+ iyonları ile birlikte iletme katılmasıdır.

Li- klinoptilolitde, iyon değişim işlemi ile iyonik yarıçapı daha büyük olan Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonları önemli miktarda yapıdan uzaklaşır ve yerine iyonik yarıçapı daha küçük olan Li^+ iyonu girer. Çift değerlikli Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonları yapıdan çıkarken tek değerlikli olan Li^+ iyonu yapıya girmektedir. Li^+ iyonu, çift değerlikli olan iyonlara göre daha gevşek bağlı olduğu için elektriksel iletme daha kolay katkıda bulunur. Ayrıca yapıdan çıkan her bir iyon karşın yapıya iki Li^+ iyonu girdiği için yapıdaki iyon sayısı artar. Bu ise elektriksel iletkenliğin artması dolayısıyla maksimum bağlı dielektrik sabiti değerinin de Pb- klinoptilolit formundan daha düşük olması sonucunu doğurur.

Bu sıcaklıkta, numunelerin, $\tan\delta$ değerlerinin aldığı maksimum değerlere göre sıralanması

$NH_4^- > Cu^- > Ca^- > Na^- > Doğal > K^- > Cd^- > Pb^- > Li^-$ klinoptilolit şeklindedir. 9.265 MHz ve $-40^\circ C$ ' de numunelerin aldıkları bağlı dielektrik sabiti değerlerine göre küçükten büyüğe doğru sıralanması ise

$K^- < Doğal < Cd^- < Pb^- < Na^- < Cu^- < NH_4^- < Ca^- < Li^-$ klinoptilolit şeklindedir. Numunelerin aldıkları kayıp tanjantı değerleri ise 0.267, 0.311, 0.324, 0.353, 0.354, 0.394, 0.395, 0.403, 0.425' dir. Bu frekans ve sıcaklıkta kayıp tanjantı değerinin en küçük olduğu numune K- klinoptilolittir ve faz açısı 75.051° dir. Kayıp tanjantı değerinin, bu koşullar altında, en büyük olduğu numune ise Li- klinoptilolittir ve faz açısı 66.975° dir. Doğal klinoptilolitin faz

açısı ise 72.724° dir. Faz açısının 90° ye yakın olması istenilen bir durumdur. Faz açısı 90° ye yakınsa dielektrik kalitelidir, biçiminde kabul edilir.

Bu sıcaklıkta, frekans dikkate alınmadan yapılan, numunelerin dielektrik kayıplarının sıralanması

$$\text{NH}_4 > \text{K} > \text{Cu} > \text{Doğal} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Li}$$

şeklindedir. 9.265 MHz frekansında ve bu sıcaklıkta numunelerin dielektrik kayıplarının sıralanması ise

$$\text{NH}_4 > \text{Li} > \text{Cu} > \text{Ca} > \text{Doğal} > \text{Pb} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cd}$$

biçimindedir. Numunelerin dielektrik kayıplarına göre yapılan sıralama tanδ sıralanmasından farklıdır. Bu farkın sebebi numunelerin bağıl dielektrik sabitlerinin farklı değerde olmasıdır. Numunelerin sanal bağıl dielektrik sabitleri ise 15.373, 14.741, 14.446, 12.795, 11.940, 11.603, 11.527, 11.257 ve 10.802' dir. Dielektrik kaybın maksimum olduğu numune NH_4^- klinoptilolittir. Bu numunenin, relaksasyon frekansı 8.535 MHz ve relaksasyon zamanı ise $7,362 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ ' dir. Cd- klinoptilolit numunesi ise en küçük dielektrik kayıp değerine sahiptir. Relaksasyon frekansı 8.623 MHz ve relaksasyon zamanı da $7,287 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ ' dir.

Bu sıcaklıkta, frekans dikkate alınmadan yapılan, numunelerin dielektrik kayıplarının sıralanması

$$\text{Li-} > \text{Cu-} > \text{NH}_4^- > \text{Doğal} > \text{Ca-} > \text{Na-} > \text{Li-} > \text{Cd-} > \text{Pb-} \text{ klinoptilolit}$$

şeklindedir. 9.653 MHz frekansında ve bu sıcaklıkta numunelerin dielektrik kayıplarının sıralanması ise

$$\text{NH}_4^- > \text{Li-} > \text{Cu-} > \text{Pb-} > \text{K-} > \text{Na-} > \text{Ca-} > \text{Cd-} > \text{Doğal}$$

biçimindedir. Numunelerin dielektrik kayıplarına göre yapılan sıralama, tanδ sıralanmasından bağıl dielektrik sabitlerinin farklı değerde olmasından dolayı farklıdır. Numunelerin sanal bağıl dielektrik sabitleri ise 15.460, 14.041, 13.727, 12.713, 12.550, 12.517, 12.172, 11.213, 10,623 dür. Dielektrik kaybın maksimum olduğu numune NH_4^- klinoptilolittir. Bu numunenin, relaksasyon frekansı 8.623 MHz ve relaksasyon zamanı ise $7,287 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ ' dir. Doğal klinoptilolit numunesi ise en küçük dielektrik kayıp değerine sahiptir, relaksasyon frekansı 8.535 MHz ve relaksasyon zamanı da $7.362 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ ' dir. Sıcaklık artışı ile doğal klinoptilolitin relaksasyon zamanı ve frekansında artış görülmektedir

9.1.2. 0 °C' de ve 9.653 MHz frekansında numunelerin dielektrik özelliklerinin incelenmesi

Bu sıcaklıkta, numunelerin bağıl dielektrik sabitinin aldığı maksimum değerlere göre sıralanması

Doğal > K- > NH₄ > Cu- > Na- > Li- > Pb- > Ca- > Cd-

şeklindedir. 0°C sıcaklığında doğal klinoptilolit bağıl dielektrik sabiti değerinin maksimum olduğu frekans 9.653 MHz' dir. Bu frekansda numunelerin aldıkları bağıl dielektrik sabiti değerlerine göre sıralanmaları

Doğal > K- > NH₄ > Cu- > Na- > Li- > Pb- > Ca- > Cd-

şeklindedir. Bu sıralamaya göre numunelerin bağıl dielektrik sabiti değerleri ise 42.667, 39.893, 38.633, 37.497, 36.000, 35.254, 34.366, 31.525, 30.479' dir. -40 °C' de 9.265 MHz frekansında doğal klinoptilolit maksimum bağıl dielektrik sabiti değerine ulaşılırken, 0 °C' de 9.653 MHz frekansında ulaşıldı. Sıcaklık artışı ile birlikte frekansta büyüme görüldü. Bu sıcaklıkta ve frekansta en büyük bağıl dielektrik sabiti değerine doğal klinoptilolit numunesi sahiptir. K- klinoptilolit numunesinin bağıl dielektrik sabiti değeri bu sıcaklık ve frekansta düşmektedir. Bunun sebebi, sayıları çok azda olsa serbest halde bulunan K⁺ iyonlarının sıcaklığın artması ile daha hızlı hareket etmeleri, iletme daha fazla katkıda bulunmaları ve birbirleri ile yaptıkları çarpışmalardan dolayı ısı olarak enerjilerini kaybetmeleri olabilir.

Bu sıcaklık ve frekansta dikkati çeken numune bağıl dielektrik sabiti değeri 0 °C' ye göre daha yüksek olan ve sıralamada Cu- klinoptilolitden sonra gelen Na- ve Li- klinoptilolit numuneleridir. Na- klinoptilolit numunesinin bağıl dielektrik sabiti değerinin yükselmesinin sebebi serbest halde bulunan iyonların bir kısmının sıcaklığın artması ile enerjilerinin artarak iyon değişim işlemi ile özellikle Ca⁺ iyonlarının boşalttığı M(2) bölgesine yerleşmeleri ve serbest iyonların sayısının azalması dolayısıyla iletkenliğin azalmasıdır. Li- klinoptilolit numunesinde de aynı durum görülmektedir. Cd- klinoptilolit numunesinin bağıl dielektrik sabiti sıcaklık ve frekans artmasına rağmen yaklaşık değerini korumaktadır. Bunun sebebi yapıda bulunan adsorpsiyon suyunun Cd⁺² iyonları ile elektriksel iletme katılmalarıdır. Ca- klinoptilolit numunesinin bağıl dielektrik

sabitinin yaklaşık aynı kalmasının sebebi ise sıcaklığın ve frekans artışının iletkenlik üzerinde bir değişikliğe neden olmamasıdır.

Bu sıcaklıkta, numunelerin, $\tan\delta$ değerlerinin aldığı maksimum değerlere göre sıralanması

Cu- > Ca- > K- > Cd- > Na > NH₄- > Li- > Pb- > Doğal- klinoptilolit şeklindedir. 9.653 MHz ve 0 °C' de numunelerin aldıkları bağıl dielektrik sabiti değerlerine göre küçükten büyüğe doğru sıralanması ise

Doğal - < K - < Na - < Pb - < Cu- < Cd - < Ca - < Li - < NH₄- klinoptilolit şeklindedir. Numunelerin aldıkları kayıp tanjantı değerleri ise 0.251, 0.320, 0.349, 0.367, 0.368, 0.372, 0.386, 0.395, 0.401' dir. Bu frekans ve sıcaklıkta kayıp tanjantı değerinin en küçük olduğu numune doğal klinoptilolittir ve faz açısı 75.910⁰ dir. Kayıp tanjantı değerinin, bu koşullar altında, en büyük olduğu numune ise NH₄- klinoptilolittir ve faz açısı 68.149⁰ dir. Faz açısının 90⁰ ye yakın olması arzu edilir.

9.1.3. 80 °C' de ve 9.753 MHz frekansında numunelerin dielektrik özelliklerinin incelenmesi

Bu sıcaklıkta, numunelerin bağıl dielektrik sabitinin aldığı maksimum değerlere göre sıralanması

K- > NH₄ > Doğal > Na- > Pb- > Li- > Cu- > Ca- > Cd şeklindedir. 80°C sıcaklığında doğal klinoptilolitin bağıl dielektrik sabiti değerinin maksimum olduğu frekans 9.753 MHz' dir. Bu frekansda numunelerin aldıkları bağıl dielektrik sabiti değerlerine göre sıralanmaları

K > Doğal > NH₄ > Na- > Pb- > Li- > Cu- > Ca- > Cd- şeklindedir. Bu sıralamaya göre numunelerin bağıl dielektrik sabiti değerleri ise 44.156, 42.855, 40.550, 38.674, 36.244, 35.416, 33.560, 32.669, 28.562' dir. Bu sıcaklık ve frekansta özellikle Na-, Li- ve Pb- klinoptilolit numunelerinin bağıl dielektrik sabiti değerlerinin diğer numunelere göre daha çok arttığı görüldü.

Bu sıcaklıkta, numunelerin, $\tan\delta$ değerlerinin aldığı maksimum değerlere göre sıralanması

Pb- > Cu- > Cd- > Ca- > Doğal > Li- > NH₄- > K- > Na- klinoptilolit

şeklindedir. 9.753 MHz ve 80 °C' de numunelerin aldıkları tanδ değerlerine göre küçükten büyüğe doğru sıralanması ise

Na- < NH₄- < K- < Doğal- < Cd- < Cu - < Li - < Ca- < Pb- klinoptilolit şeklindedir. Numunelerin aldıkları kayıp tanjantı değerleri ise 0.094, 0.111, 0.199, 0.225, 0.263, 0.292, 0.326, 0.347, 0.410' dur. Bu frekans ve sıcaklıkta kayıp tanjantı değerinin en küçük olduğu numune Na- klinoptilolittir ve faz açısı 84.629⁰ dir. Kayıp tanjantı değerinin, bu koşullar altında, en büyük olduğu numune ise Pb- klinoptilolittir ve faz açısı 67.706⁰ dir. Doğal klinoptilolitin faz açısı ise 77.319⁰ dir.

Bu sıcaklıkta, frekans dikkate alınmadan yapılan, numunelerin dielektrik kayıplarının sıralanması

NH₄- > Pb- > Doğal > Cu- > Li-> Na-> K- > Ca- > Cd- klinoptilolit şeklindedir. 9.753 MHz frekansında ve bu sıcaklıkta numunelerin dielektrik kayıplarının sıralanması ise

Pb- > Li- > Ca- > Cu- > Doğal > K- > Cd- > NH₄- > Na- klinoptilolit şeklindedir. Numunelerin dielektrik kayıplarına göre yapılan sıralama tanδ sıralanmasından, bağıl dielektrik sabitlerinin farklı değerde olmasından dolayı farklıdır. Numunelerin sanal bağıl dielektrik sabitleri ise dür. Dielektrik kaybın maksimum olduğu numune Pb- klinoptilolittir. Bu numunenin, relaksasyon frekansı 8.623 MHz ve relaksasyon zamanı ise 7,287.10⁻⁷ s' dir. Na- klinoptilolit numunesi ise en küçük dielektrik kayıp değerine sahiptir, relaksasyon frekansı 8.298 MHz ve relaksasyon zamanı da 7,572. 10⁻⁷ s' dir. Doğal klinoptilolitin relaksasyon frekansı ve zamanı ise 8,448 MHz, 7,437.10⁻⁷ s' dir. Sıcaklık artışı ile doğal klinoptilolitin relaksasyon zamanı ve frekansında arttığı görülmektedir.

Kondansatör yapımında kullanılacak malzemenin bağıl dielektrik sabiti değerinin binler mertebesinde olması istenir. Bu çalışmada en büyük bağıl dielektrik sabiti değerinin 80⁰C' de 44.156 olduğu bulundu. Bundan dolayı, klinoptilolitin doğal ve çalışılan iyonik formlarının kondansatör yapımında dielektrik malzeme olarak kullanılması uygun değildir. Fakat düşük maliyetli elektriksel yalıtım söz konusu ise klinoptilolitin kullanımı düşünülebilir

9.2. Belli Sıcaklıklarda Elde Edilen Sonuçlar

Bu çalışmada numunelerin (doğal klinoptilolit doğal ve çeşitli katyonik formları), ϵ' , ϵ'' ve $\tan\delta'$ nın frekansla değişim grafikleri, 5 MHz ile 13 MHz frekans ve -40 °C ile 80 °C sıcaklık aralığında çizdirildi . Bu frekans aralığının alınmasının sebebi, bu aralıkta keskin bir değişim ortaya çıkmasıdır. Doğal klinoptilolit ile bu konuda daha önceden yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanmadığı için bulunan sonuçlar karşılaştırılmadı. Onun yerine numuneler, kendi aralarında karşılaştırıldı (Ek – 7). -40 °C, 0 °C ve 80 °C sıcaklıklarında numunelerin maksimum ve minimum değerleri ve bu değerleri aldıkları frekans değerleri çizelgeler haline getirilerek, karşılaştırmalar yapıldı ve sonuçlar yorumladı.

Farklı sıcaklıklarda (-40 °C, 0 °C, ve 80 °C) numunelerin maksimum bağıl dielektrik sabit değerleri karşılaştırıldığında (Çizelge 9.1, Çizelge 9.2 ve Çizelge 9.3), -40 °C ve 80 °C sıcaklıklarında, K- klinoptilolit numunesinin ve 0 °C sıcaklığında ise doğal klinoptilolit en büyük değere sahip olduğu görüldü. En büyük dielektrik sabiti değerine 80 °C' de K- klinoptilolit numunesinin sahip olduğu görüldü. Bu değer, $46,273'$ dür. Kondansatörlerde, dielektrik olarak kullanılacak malzemenin bağıl dielektrik sabiti değerinin binlerle ifade edilmesi istenir. Örneğin, dielektrik malzemesi olarak kullanılan seramiklerde, bu değer 17000 civarındadır. Bizim numunelerimizde ise bu değer en fazla $46,273'$ dür. Kondansatör dielektriği olarak, doğal klinoptilolit ve katyonik formlarından oluşan numunelerin kullanımının uygun olmadığı görüldü.

Çizelge 9.1. -40 °C' de numunelerin ($\epsilon' - f$)_{max} değişimleri

İyon Formu	K	NH ₄	Doğal	Cu	Li	Cd	Pb	Ca	Na
ϵ'_{max}	43,070	40,724	39,082	37,560	34,785	33,668	33,157	33,159	33,887
$f\epsilon'_{max}$ (MHz)	9,555	10,1	9,361	10,1	9,653	9,555	9,555	10,2	9,653

Çizelge 9.2. 0 °C' de numunelerin ($\epsilon' - f$)_{max} değişimleri

İyon Formu	Doğal	K	NH ₄	Cu	Na	Li	Pb	Ca	Cd
ϵ'_{max}	42,667	40,630	40,402	38,377	35,987	35,549	34,659	32,854	30,577
$f\epsilon'_{max}$ (MHz)	9,653	9,171	10,1	10,1	9,555	9,753	9,753	10,1	9,555

Çizelge 9.3. 80 °C' de numunelerin ($\epsilon' - f$)_{max} değişimleri

İyon Formu	K	NH ₄	Doğal	Na	Li	Pb	Cu	Ca	Cd
ϵ'_{max}	46,273	41,890	42,855	38,861	34,638	36,244	32,340	32,669	29,706
$f\epsilon'_{max}$ (MHz)	9,457	8,569	9,753	8,569	8,802	9,753	9,077	9,753	9,434

Dielektrikler, yalıtkan malzemesi olarak da kullanılabilir. Yalıtkan malzemesi olarak kullanılacak dielektriklerin bağıl dielektrik sabiti değerinin küçük, özdirencinin ve dielektrik kaybının büyük olması istenir. Bu çalışmada, 80 °C' de Cd- ve Cu- klinoptilolit numunelerinin bağıl dielektrik sabiti değerlerinin en düşük değerler olduğu görüldü (Çizelge 9.4, Çizelge 9.5 ve Çizelge 9.6). Yalıtkan malzemesi olarak kullanıma uygun olup olmadığını anlamak için dielektrik kayıplarına da bakmak gerekir.

Çizelge 9.4. -40 °C' de numunelerin ($\epsilon' - f$)_{min} değişimleri

İyon Formu	Na	Ca	NH ₄	Cu	Cd	Pb	Doğal	K	Li
ϵ'_{min}	7,031	7,244	7,171	7,358	8,888	9,131	9,245	10,697	11,287
$f\epsilon'_{min}$ (MHz)	5,899	5,604	5,779	5,604	5,960	5,960	5,662	5,779	5,960

Çizelge 9.5. 0 °C' de numunelerin ($\epsilon' - f$)_{min} değişimleri

İyon Formu	Ca	Cu	Cd	Doğal	NH ₄	K	Li	Pb	Na
ϵ'_{min}	6,340	6,767	6,819	7,585	8,069	8,418	9,651	9,941	10,075
$f\epsilon'_{min}$ (MHz)	5,547	5,839	5,960	6,339	5,779	5,779	6,084	5,662	5,899

Çizelge 9.6. 80 °C' de numunelerin ($\epsilon' - f$)_{min} değişimleri

İyon Formu	Cd	Cu	Pb	Ca	Li	NH ₄	Na	Doğal	K
ϵ'_{min}	4,292	4,868	5,868	7,723	8,056	8,619	11,748	12,755	16,313
$f\epsilon'_{min}$ (MHz)	5,832	5,839	5,839	5,899	5,960	5,832	5,832	5,960	5,899

Çizelge 9.7. -40 °C' de numunelerin ($\tan\delta - f$)_{max} değişimleri

İyon Formu	NH ₄	Cu	Ca	Na	Doğal	K	Pb	Cd	Li
$\tan\delta_{max}$	2,473	2,332	2,159	1,967	1,910	1,796	1,699	1,687	1,700
$f_{\tan\delta_{max}}$ (MHz)	8,026	8,026	8,108	8,192	8,025	8,108	8,361	8,276	8,448

Çizelge 9.8. 0 °C' de numunelerin (tanδ - f)_{max} değişimleri

İyon Formu	Cu	Ca	Doğal	K	Cd	Na	NH ₄	Li	Pb
tanδ _{max}	2,298	2,287	2,112	2,050	1,886	1,679	1,629	1,628	1,370
f _{tanδmax} (MHz)	8,026	8,026	6,604	7,944	8,108	8,276	8,276	8,362	8,362

Çizelge 9.9. 80 °C' de numunelerin (tanδ - f)_{max} değişimleri

İyon Formu	Pb	Cu	Cd	Ca	NH ₄	Doğal	Li	K	Na
tanδ _{max}	2,756	2,435	2,408	1,918	1,552	1,361	1,331	1,116	1,017
f _{tanδmax} (MHz)	8,276	7,782	8,037	8,362	6,022	8,276	8,276	8,026	8,037

Maksimum kayıp tanjantı değeri 80 °C' de 2,756 olarak Pb- klinoptilolit numunesinde elde edildi. 0 °C sıcaklıkta elde edilen kayıp tanjantı değeri , en düşük değerdir. Kayıp tanjantı değerindeki en büyük artış 0 °C' de 1,370 olan değer 80 °C' de 2,756 değerine çıktığı Pb- klinoptilolitde görülmektedir. Sıcaklık yükseldikçe kayıp tanjantı değeri yalnızca Cd- klinoptilolit numunesinde artmaktadır. Buna karşılık Na-, NH₄- ve Li- klinoptilolit numunelerinde ise sıcaklık artışı ile kayıp tanjantı değeri düşmektedir (Çizelge 9.7, Çizelge 9.8 ve Çizelge 9.9).

Minimum kayıp tanjantının bütün sıcaklıklarda, 1 MHz frekansında 0,0042 ile 0,0276 aralığında değerler aldığı görüldü. Bu kayıp tanjantı değerini aldıkları frekansta, bağıl dielektrik sabiti değerleri 4,292 ile 16,313 aralığında olduğu için kondansatör dielektriği olarak, çok küçük olan kayıp tanjantı değerlerine rağmen kullanımları uygun değildir.

Çizelge 9.10. -40 °C' de numunelerin (ε'' - f)_{max} değişimleri

İyon Formu	K	NH ₄	Cu	Doğal	Na	Ca	Cd	Pb	Li
ε'' _{max}	33,499	33,497	33,027	32,626	27,861	27,770	26,661	26,454	26,067
fε'' _{max} (MHz)	8,623	8,535	8,535	8,535	8,623	8,535	8,623	8,623	8,623

Çizelge 9.11. 0 °C' de numunelerin (ε'' - f)_{max} değişimleri

İyon Formu	K	Cu	NH ₄	Doğal	Ca	Na	Li	Cd	Pb
ε'' _{max}	35,635	34,222	30,508	30,156	28,918	27,692	26,777	25,596	24,071
fε'' _{max} (MHz)	8,448	8,535	8,623	8,623	8,448	8,712	8,623	8,623	8,623

Çizelge 9.12. 80 °C' de numunelerin ($\epsilon'' - f$)_{max} değişimleri

İyon Formu	NH ₄	Pb	Doğal	Cu	Li	Na	K	Cd	Ca
ϵ''_{max}	32,265	29,788	29,576	29,416	27,417	27,169	26,480	25,577	25,555
$f\epsilon''_{max}$ (MHz)	8,298	8,623	8,448	8,535	8,623	8,298	8,448	8,298	8,448

Yalıtkan olarak kullanılacak dielektrik malzemenin dielektrik kaybının çok yüksek olması istenir. Çalışılan numunelerin içinde en yüksek dielektrik kayba sahip olan numune, 0 °C' de K- klinoptilolit numunesidir ve değeri 35,635' dir. K-, NH₄- ve Cu- klinoptilolit dielektrik kaybı birbirine yakındır. Klinoptilolit doğal formu ile iyonik formları arasında dielektrik kayıp bakımından büyük bir fark yoktur. Sıcaklık artışı ile Li- klinoptilolit dielektrik kaybında artış olduğu görülmektedir. Diğer numunelerde ise dielektrik kayıp değerinde, 0 °C' de -40 °C' ye göre azalma ve 80 °C' de ise bir artma olduğu görülmektedir.

Çizelge 9.13. -40 °C' de numunelerin ($\epsilon'' - f$)_{min} değişimleri

İyon Formu	Cd	Na	Cu	Ca	NH ₄	Pb	K	Li	Doğal
ϵ''_{min}	1,056	1,255	1,265	1,300	1,305	1,519	1,519	1,436	1,608
$f\epsilon''_{min}$ (MHz)	12,9	12,7	12,7	12,9	13	12,6	13	12,9	13

Çizelge 9.14. 0 °C' de numunelerin ($\epsilon'' - f$)_{min} değişimleri

İyon Formu	Doğal	Pb	NH ₄	Li	Ca	K	Cu	Na	Cd
ϵ''_{min}	0,642	1,343	1,398	1,406	1,427	1,583	1,697	1,792	2,280
$f\epsilon''_{min}$ (MHz)	12	13	12	13	12	13	12	12	12

Çizelge 9.15. 80 °C' de numunelerin ($\epsilon'' - f$)_{min} değişimleri

İyon Formu	K	Doğal	Ca	Na	NH ₄	Pb	Li	Cu	Cd
ϵ''_{min}	0,003	0,034	0,068	0,074	0,098	1,129	1,207	1,243	1,464
$f\epsilon''_{min}$ (MHz)	4,612	2,937	1,360	11,1	2,090	13	13	13	13

Sıcaklık artıka numunelerin dielektrik kayıp değeri azalmaktadır. En küçük dielektrik kayba 80 °C' de K- klinoptilolit numunesi sahiptir, değeri ise 0,003' dür. Dielektrik kaybın düşük olması kondansatör dielektriği olarak

kullanımda istenilen bir özelliktir. Dielektrik kaybın minimum olduğu frekansta, bağıl dielektrik sabiti değerine bakılırsa çok çok küçük olduğu görülür. Bundan dolayı kondansatör dielektriği olarak, bu frekanta kullanıma uygun değildir.

Sonuç olarak numuneler kondansatör dielektriği olarak kullanıma uygun değildir. Yalıtkan olarak ise ucuz, bol miktarda bulunmasından ve canlılar üzerinde sakıncası olmamasından dolayı kullanılabilir. Yalnız numunelerin öz dirençlerinin de incelenmesi gerekir.

9.2. Belli Frekanslarda Elde Edilen Sonuçlar

Numunelerin 1 MHz, 8 MHz ve 13 MHz frekanslarında ϵ' , ϵ'' ve $\tan\delta'$ nın sıcaklık (-40 °C ile 80 °C sıcaklık aralığı) ile değişim grafiklerinde yararlanarak (Ek - 8), ϵ' , ϵ'' ve $\tan\delta'$ nın aldığı maksimum ve minimum değerler ve aldıkları sıcaklıklar belirlendi ve sonuçlar çizelgeler halinde verildi.

Çizelge 9.16, Çizelge 9.17 ve Çizelge 9.18 incelenirse, Li- klinoptilolit bağıl dielektrik sabiti değerinin incelenilen her frekansta ve 80 °C' de maksimum olduğu görülür. Li- klinoptilolit numunesinin maksimum bağıl dielektrik sabiti değeri, (13 MHz frekansta ve 80 °C' de) 42,105' dir. NH₄, Na ve Cd- klinoptilolit numunelerinin maksimum bağıl dielektrik sabiti değerleri ise frekans artışı ile artmaktadır.

Çizelge 9.16. 1 MHz' de numunelerin ($\epsilon' - T$)_{max} değişimleri

İyon Formu	Li	K	Na	Doğal	NH ₄	Ca	Cd	Cu	Pb
ϵ'_{max}	30,295	25,831	19,859	19,648	15,724	15,528	14,935	14,503	14,167
$T\epsilon'_{max}$ (°C)	80	80	80	80	80	0	60	40	-20

Çizelge 9.17. 8 MHz' de numunelerin ($\epsilon' - T$)_{max} değişimleri

İyon Formu	Li	NH ₄	Na	Doğal	K	Cd	Pb	Ca	Cu
ϵ'_{max}	23,791	23,016	21,690	19,550	18,504	15,157	14,095	12,501	12,157
$T\epsilon'_{max}$ (°C)	80	80	80	80	80	60	0	80	40

Çizelge 9.18. 13 MHz' de numunelerin ($\epsilon' - T$)_{max} değişimleri

İyon Formu	Li	K	NH ₄	Doğal	Na	Cu	Ca	Pb	Cd
ϵ'_{max}	42,105	38,660	37,735	34,553	30,962	30,478	29,906	29,354	27,963
$T\epsilon'_{max}$ (°C)	80	80	80	80	80	0	80	60	-40

Çizelge 9.19 – 21 incelendiğinde, Ca- klinoptilolit minimum bağıl dielektrik sabiti değerine 60 0C ve 8 MHz frekansında ulaştığı ve Cd-, Cu-, ve NH₄- klinoptilolit numunelerinin minimum bağıl dielektrik sabiti değerlerinin frekans ile arttığı görüldü. Numunelerin minimum bağıl dielektrik sabiti değerlerine ulaştıkları sıcaklıklar farklıdır.

Çizelge 9.19. 1 MHz' de numunelerin ($\epsilon' - T$)_{min} değişimleri

İyon Formu	Cd	Cu	Pb	NH ₄	Na	Li	Ca	K	Doğal
ϵ'_{min}	8,41	8,667	9,965	10,027	10,438	10,831	11,620	13,445	13,761
$T\epsilon'_{min}$ (°C)	80	80	80	20	-40	-40	40	0	20

Çizelge 9.20. 8 MHz' de numunelerin ($\epsilon' - T$)_{min} değişimleri

İyon Formu	Ca	Cd	Pb	Cu	Li	Na	NH ₄	K	Doğal
ϵ'_{min}	8,336	9,133	9,201	9,531	9,606	9,969	10,101	11,165	11,574
$T\epsilon'_{min}$ (°C)	60	-20	20	20	-40	-40	-40	40	20

Çizelge 9.21. 13 MHz' de numunelerin ($\epsilon' - T$)_{min} değişimleri

İyon Formu	Cd	Ca	NH ₄	Cu	Na	Pb	Li	Doğal	K
ϵ'_{min}	20,871	25,469	26,072	26,377	26,808	27,383	28,203	28,994	30,497
$T\epsilon'_{min}$ (°C)	80	40	40	80	-40	-40	-40	20	40

Çizelge 9.22 – 24' den de görüldüğü gibi en büyük kayıp tanjantı değerine, 8 MHz frekansında ve 80 °C' de Cd- klinoptilolit numunesi sahiptir. Kayıp tanjantı değeri 13 MHz frekansında 8 MHz frekansına göre çok düşmektedir

Çizelge 9.22. 1 MHz' de numunelerin ($\tan\delta - T$)_{max} değişimleri

İyon Formu	K	Li	Na	Cu	Doğal	Cd	NH ₄	Pb	Ca
$\tan\delta_{max}$	0,248	0,206	0,186	0,126	0,142	0,081	0,067	0,06	0,044
T (°C)	80	80	80	80	80	0	80	-40	60

Çizelge 9.23. 8 MHz’ de numunelerin $(\tan\delta - T)_{\max}$ değişimleri

İyon Formu	Cd	Cu	Li	NH ₄	K	Pb	Doğal	Na	Ca
$\tan\delta_{\max}$	2,408	2,332	2,286	2,273	2,052	1,957	1,943	1,837	1,836
T (°C)	80	-40	-40	40	0	80	-20	-40	60

Çizelge 9.24. 13 MHz’ de numunelerin $(\tan\delta - T)_{\max}$ değişimleri

İyon Formu	K	NH ₄	Li	Ca	Cu	Pb	Doğal	Na	Cd
$\tan\delta_{\max}$	0,098	0,088	0,084	0,058	0,056	0,055	0,051	0,050	0,046
T (°C)	80	40	80	40	60	-40	-40	-40	0

Çizelge 9.25, Çizelge 9.26 ve Çizelge 9.27’ den de görüldüğü gibi kayıp tanjantının minimum olduğu numune Doğal- klinoptilolit numunesidir ve değeri 0,0006’ dır. Bu değere 1 MHz frekans ve -20 °C’ de numune ulaşmaktadır.

Çizelge 9.25. 1 MHz’ de numunelerin $(\tan\delta - T)_{\min}$ değişimleri

İyon Formu	Doğal	Li	Pb	Ca	NH ₄	Cu	Na	K	Cd
$\tan\delta_{\min}$	0,0006	0,005	0,007	0,0132	0,019	0,020	0,026	0,033	0,036
T (°C)	-20	0	80	-40	-20	40	-20	-40	80

Çizelge 9.26. 8 MHz’ de numunelerin $(\tan\delta - T)_{\min}$ değişimleri

İyon Formu	Li	K	Ca	Na	Doğal	NH ₄	Pb	Cd	Cu
$\tan\delta_{\min}$	0,762	0,81	0,961	1,017	1,046	1,203	1,22	1,324	1,570
T (°C)	80	60	20	80	80	-40	0	40	40

Çizelge 9.27. 13 MHz’ de numunelerin $(\tan\delta - T)_{\min}$ değişimleri

İyon Formu	K	NH ₄	Doğal	Li	Cd	Na	Ca	Pb	Cu
$\tan\delta_{\min}$	0,002	0,002	0,008	0,009	0,0107	0,016	0,017	0,030	0,036
T (°C)	20	80	0	60	40	80	80	60	-20

Çizelge 9.28, Çizelge 9.29 ve Çizelge 9.30’ dan da görüldüğü gibi dielektrik kaybın maksimum olduğu numune NH₄- klinoptilolit numunesidir ve değeri 29,369’ dur. Bu değere 8 MHz frekans ve 60 °C’ de numune ulaşmaktadır. Dielektrik kaybın diğer numunelere göre yüksek olduğu bu sıcaklık ve frekansta NH₄- klinoptilolit numunesi yalıtkan olarak kullanılabilir.

Çizelge 9.28. 1 MHz' de numunelerin ($\epsilon'' - T$)_{max} değişimleri

İyon Formu	K	Na	Doğal	Li	NH ₄	Cu	Cd	Pb	Ca
ϵ''_{max}	6,403	3,684	2,788	1,738	1,139	1,095	1,029	0,756	0,55
$T\epsilon''_{max}$ (°C)	80	80	80	40	60	80	60	-40	-20

Çizelge 9.29. 8 MHz' de numunelerin ($\epsilon'' - T$)_{max} değişimleri

İyon Formu	NH ₄	Cu	K	Li	Doğal	Cd	Na	Pb	Ca
ϵ''_{max}	29,369	27,312	27,301	26,712	25,343	22,458	22,065	19,989	17,548
$T\epsilon''_{max}$ (°C)	60	-40	0	60	-20	80	80	80	-40

Çizelge 9.30. 13 MHz' de numunelerin ($\epsilon'' - T$)_{max} değişimleri

İyon Formu	K	Li	Doğal	NH ₄	Pb	Ca	Cd	Cu	Na
ϵ''_{max}	3,795	3,615	2,788	2,294	1,516	1,489	1,464	1,458	1,379
$T\epsilon''_{max}$ (°C)	80	80	80	40	-40	40	80	60	0

Çizelge 9.31. 1 MHz' de numunelerin ($\epsilon'' - T$)_{min} değişimleri

İyon Formu	Doğal	Ca	Pb	Li	K	Cu	Cd	NH ₄	Na
ϵ''_{min}	0,009	0,009	0,046	0,055	0,074	0,111	0,112	0,246	0,350
$T\epsilon''_{min}$ (°C)	-20	40	0	-40	-20	0	20	-20	-20

Çizelge 9.32. 8 MHz' de numunelerin ($\epsilon'' - T$)_{min} değişimleri

İyon Formu	Ca	K	Cd	Pb	Doğal	Na	Li	Cu	NH ₄
ϵ''_{min}	11,521	14,249	14,311	16,608	17,227	17,754	18,129	19,090	23,006
$T\epsilon''_{min}$ (°C)	20	60	20	-40	60	0	80	40	0

Çizelge 9.33. 13 MHz' de numunelerin ($\epsilon'' - T$)_{min} değişimleri

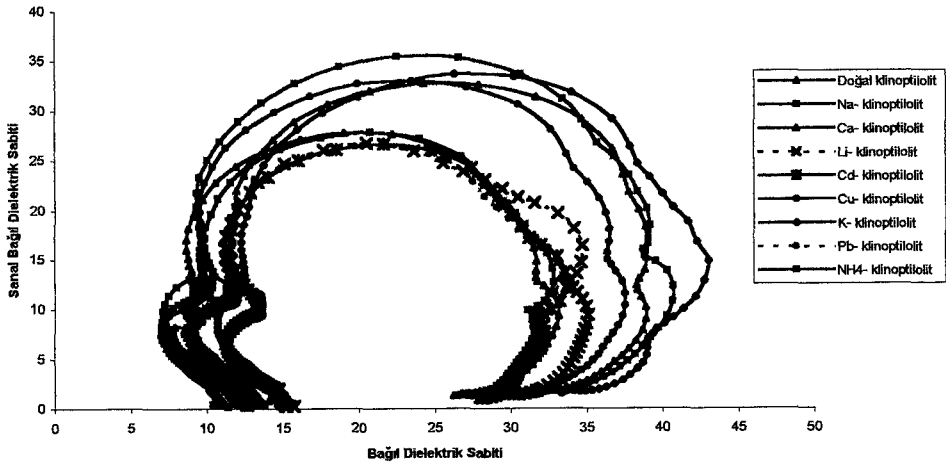
İyon Formu	Doğal	K	Pb	Li	NH ₄	Cd	Na	Ca	Cu
ϵ''_{min}	0,009	0,056	0,082	0,208	0,272	0,286	0,507	0,523	1,116
$T\epsilon''_{min}$ (°C)	-20	20	60	60	-40	40	80	80	0

Çizelge 9.31, Çizelge 9.32 ve Çizelge 9.33' den de görüldüğü gibi En düşük dielektrik kayba doğal klinoptilolit numunesi 1 ve 13 MHz frekanslarında ve -20 °C sıcaklığında sahiptir. 8 MHz frekansında ise bütün numunelerin dielektrik kaybı oldukça büyüktür.

9.4. Numunelerin Farklı Sıcaklıklarda Cole – Cole Eğrilerinin İncelenmesi

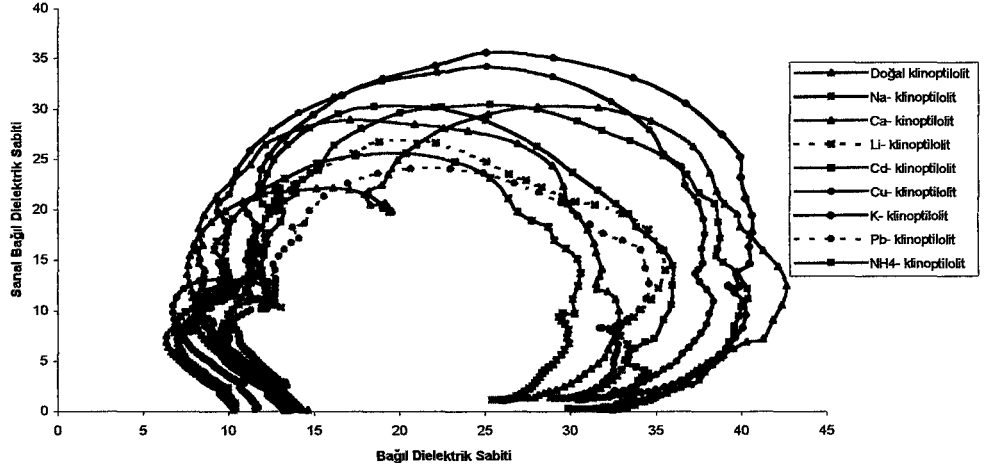
Şekil 9.1, Şekil 9.2 ve Şekil 9.3 incelenirse, farklı sıcaklıklarda (-40°C , 0°C ve 80°C), numunelerin Cole – Cole eğrilerinin, sıcaklık yükseldikçe dairesel olan Cole – Cole şeklinin deforme olduğu görülür. Bunun sebebi yapıda bulunan suyun sıcaklık artıka düzensizliğe sebep olmasıdır. Sıcaklık yükseldikçe Cole – Cole eğrilerinin sağa doğru kaydığı görülmektedir. Cd- numunesinin Cole – Cole eğrisinin şekli sıcaklık artışı ile daha da büyümektedir. 0°C ' de numunelerin Cole – Cole eğrileri daha yaygın hale geldiği görülmektedir.

NUMUNELERİN COLE - COLE EĞRİLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI (-40°C)



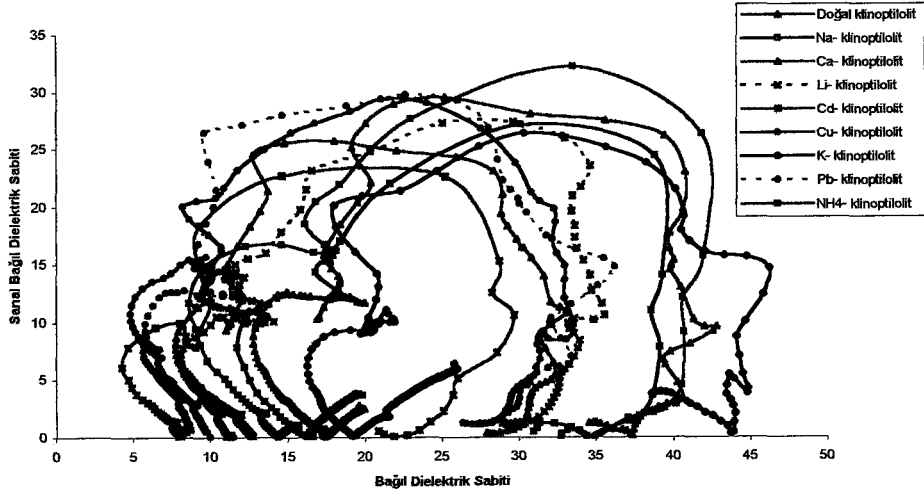
Şekil 9.1. Numunelerin Cole – Cole Eğrileri (-40°C)

Numunelerin Cole - Cole Eğrilerinin Karşılaştırılması (0 °C)



Şekil 9.2. Numunelerin Cole – Cole Eğrileri (0 °C)

Numunelerin Cole - Cole Eğrilerinin Karşılaştırılması (80 °C)



Şekil 9.3. Numunelerin Cole – Cole Eğrileri (80 °C)

Bu sonuçlara göre çalışılan frekans ve sıcaklık aralığında, doğal klinoptilolit ve hazırlanan katyonik formlarının kondansatör dielektrik malzemesi olarak kullanımının uygun olmadığı görülmektedir. Yalıtkan bir malzeme olarak, doğal klinoptilolit kullanımı ekonomik maliyetinin düşük olması ve çevre kirliliğine yönelik bir etkisinin olmaması nedeniyle, bağıl dielektrik sabitinin düşük ve dielektrik kaybının yüksek olmasına karşın gündeme gelebilir. Bu çalışma frekans (5 Hz ile 13 MHz) ve sıcaklık (-40°C ile 80°C) aralığında gerçekleştirilmiştir.

Aynı çalışma, daha geniş bir sıcaklık ve frekans aralığında gerçekleştirilerek ele alınan numunenin uğradığı faz geçişleri izlenebilir. Gördes yöresi doğal klinoptilolit ve iyonik formları için yapılan bu çalışma diğer doğal zeolit türleri için de gerçekleştirilerek, bulunan değerler uygulamacıların kullanımına sunulabilir.

KAYNAKLAR

1. BARRER, R.M., *Synthesis of Zeolites*, Zeolites, Synthesis, Structure, Technology and Application 24, B. Drzaj, S. Hocevar, S. Pejovnik (eds), p. 1,2. Elsevier, Amsterdam, 1985.
2. MUMPTON, F.A., *Utilization of Natural Zeolites*, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, F.A. Mumpton (ed.) Vol. 4, p.177-204. Mineralogical Society of America, New York, 1977.
3. SERSALE, R. ve FRIGONE, G., *Natural Zeolites as Constituents of Blended Cements*, Zeolites, Synthesis, Structure, Technology and Application 24, B. Drzaj, S. Hocevar, S. Pejovnik (editors), p. 523-530. Elsevier, Amsterdam, 1985.
4. BRECK, D.W., *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Uses*, p. 10, 392 – 409. Robert E. Krieger Pub., Malabar, 1984.
5. FLANIGEN, E. M., *Zeolites and Molecular Sieves, An Historical Perspective*, Introduction to Zeolite Science and Practice, H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen (editors), Vol. 58, p. 13-33. Elsevier, New York, 1991.
6. MUMPTON, F.A., *Natural Zeolites*, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, F.A. Mumpton (ed.) Vol. 4, p.1-15. Mineralogical Society of America, New York, 1977.
7. BARRER, R. M., *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, p. 1–31. Academic Press, London, 1978.
8. ÇETİNEL, G., ESENLİ, F. ve BAŞ, H., *Diğer Endüstri Mineralleri 1*, Yeni Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu, D.P.T. Raporu, No: 2421, Ankara, 1996.
9. SERSALE, R., *Natural Zeolites: Processing, Present and Possible Applications*, Zeolites, synthesis, Structure, Technology and Application 24, B. Drzaj, S. Hocevar, S. Pejovnik (editors), p. 503-512. Elsevier, Amsterdam, 1985.
10. FLANIGEN, E.M., *Crystal Structure and Chemistry of Natural Zeolites*, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, F.A. Mumpton (ed.) Vol. 4, p.19-53. Mineralogical Society of America, New York, 1977.
11. ALBERTI, K. ve FETTING, F., *Zeolites as Sensitive Materials for Dielectric Gas Sensors*, Sensors and Actuators B 21, 39-50. 1994.
12. BARRER, R. M., *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, p. 31-39. Academic Press, London, 1982.
13. RUTHVEN, D., M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, p. 9-19. John Wiley - Interscience, Toronto, 1984.
14. GOTTARDI, G. ve GALLI, E., *Natural Zeolites, Mineral and Rock*, p. 409. Springer Verlag, Berlin, 1985.
15. VEDRİNE, J.C., *General Overview of the Characterization of Zeolites*, Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity, E.G. Derouane et al. (eds.), p. 107-131. Kluwer Academic Pub., Netherlands, 1992.
16. TSITSISHVILI, G. V., ANDRONIKASHVILI, T. G., *Natural Zeolites*, p.1-291. Ellis Horwood, New York, 1992.
17. BRECK D.W., ANDERSON R.A., *Molecular Sieves*, Encyclopedia of Chemical Technology 15, p. 638-668. Wiley – Interscience, London, 1978.

18. KUHL, G., *Source Materials for Zeolite Synthesis*, Microporous Materials 22, H. Robson (ed.), p. 515, 516. Elsevier, 1998.
19. HIGAZY, A.A., KASSEM, M.E. ve SAYED M.B., *Water – Assisted and Thermally – Enhanced Protonic Conduction in HZSM – 5, Effect of Gamma – Irradiation on the Electric Properties*, J. Phys. Chem. Solids, 53, 549-554. 1992.
20. BRECK, W. D., *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry, and use*. p. 412-414. Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, 1984.
21. NEWSAM, J.M., *Diffraction Studies of Zeolites*, Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity, E.G. Derouane et al. (eds.), p. 167-188.. Kluwer Academic Pub., Netherlands, 1992.
22. ORHUN, Ö., *Zeolitlerde İyon Değişimi*, p. 19-21. Anadolu Üniversitesi Yayınları No: 989, Eskişehir, 1997.
23. ACKLEY, M.W., GIESE, R.F. ve YANG, R.T., *Clinoptilolite: Untapped Potential for Kinetic Gas Separations*, Zeolites, 12, 780-788. 1992.
24. PARK, M. ve KOMARNENİ, S., *Occlusion of KNO₃ and NH₄NO₃ in Natural Zeolites*, Zeolites, 18, 171-175. 1997.
25. MOSCOU, L., *The Zeolite Scene*, Introduction to Zeolite Science and Practice, H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen (eds.), Vol. 58, p. 13-33. Elsevier, New York, 1991.
26. MINATO, H., *Chemical Treatment of Natural Zeolite, and Properties and Utilizations of the Reacted Materials*, Zeolites, synthesis, Structure, Technology and Application 24, B. Drzaj, S. Hocevar, S. Pejovnik (eds.), p. 503-512. Elsevier, Amsterdam, 1985.
27. ARAFAT, A., JANSEN, J.C., EBAID, A.R. and BEKKUM, H., *Microwave Preparation of Zeolite Y and ZSM-5*, Zeolites, 13, 162-166. 1992.
28. QUANCHANG, Z., MINGDI, S., CHANGLU, D., HUARUI, Y., QIXING, Z. ve ZHIGUO, Z., *Use of Clinoptilolite in Paper Industry as Filler of Paper*, Zeolites, synthesis, Structure, Technology and Application 24, B. Drzaj, S. Hocevar, S. Pejovnik (eds.), p. 531-538. Elsevier, Amsterdam, 1985.
29. GABROVSEK, L., *Sodiumtriphosphate Replacement by Builder Systems in Detergents*, Zeolites, synthesis, Structure, Technology and Application 24, B. Drzaj, S. Hocevar, S. Pejovnik (eds.), p. 571-579. Elsevier, Amsterdam, 1985.
30. KONRAD, D., *Ion Exchangers Properties and Applications*, p. 69 – 73. Ann Arbor Science, Michigan, 1972
31. İZCİ, E., *Zeolitlerin Toz Deterjanlarda Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1995.
32. HERTZENBERG, E.P., DENT, A.L., *Zeolites NaHA and CaHA as Toothpaste Abrasives*,
33. JUNG, D., KHELIFA, N., LAVEMANN, E. and SIZMANN, *Energy Storage in Zeolites and Application to Heating and Air Conditioning*, Zeolites, synthesis, Structure, Technology and Application 24, B. Drzaj, S. Hocevar, S. Pejovnik (eds.), p. 555-557. Elsevier, Amsterdam, 1985.
34. YÖRÜKOĞULLARI, E., TAŞAL, E. ve ORHUN Ö., *Hemodiyaliz Sıvısının Doğal ve Modifiye Zeolitler ile Re jenerasyonu*, V. Ulusal Kil Sempozyumu

- Bildiriler Kitabı, M. Zor (ed.), p.400–406, Anadolu Üniversitesi Yayın No: 528, Eskişehir, 1991.
35. HOOFF, J.H.C. and ROELOFSEN, J.W., *Techniques of Zeolite Characterization*, Introduction to Zeolite Science and Practice, H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen (eds.), Vol. 58, p. 241-267. Elsevier, New York, 1991.
 36. DYER, A. and ZUBAIR, M., *Ion-exchange in chabazite*, Microporous and Mesoporous Materials 22, p. 135-150. Elsevier, 1998.
 37. CIAMBELLI, P., CORBO, P., LIBERTI, L., LOPEZ, A. and PORCELLI, C., *ammonia Removal from Municipal Water by Philipsite*, Zeolites, synthesis, Structure, Technology and Application 24, B. Drzaj, S. Hocevar, S. Pejovnik (eds.), p. 539. Elsevier, Amsterdam, 1985.
 38. ÜNALDI, T., *Bigadiç Yöresi Doğal Zeolitin İyon Değiştirilmiş Formlarının CO₂ Adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1995.
 39. SARIİZ, K. ve NUHOĞLU, İ., *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciligi*, p. 430-442. Anadolu Üniversitesi Yayın No:636, Eskişehir, 1992.
 40. SEYHAN, İ., *Endüstri Mineralleri*, Altıncı Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, p. 173-184. D.P.T., Ankara, 1992.
 41. TOWNSEND, R.P., *Ion Exchange in Zeolites*, Introduction to Zeolite Science ve Practice, H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen (eds.), Vol. 58, p.359. Elsevier, New York, 1991.
 42. KHULBE, K.C., MANN, R.S., TEZEL, F.H., TRIEBE, R.W., ERDEM, A. ve SİRKECİOĞLU, A., *Characterization of Clinoptilolite by Interaction of H₂S, CO, and SO₂ by the esr Technique*, Zeolites 14, 481-485. 1997.
 43. ORHUN, Ö., YÖRÜKOĞULLARI, E. ve ÜNALDI, T., *Doğal Klinoptilolitin K⁺ Formlarının Hazırlanmasında Isıtmalı ve Isıtmasız Yığın Yönteminin Karşılaştırılması*, VII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, M. Şener, F. Öner, E. Koşun (editörler), p. 171-178. Ankara, 1995.
 44. TOMAZOVIC, B., CERANIC, T., ve SIJARIC, G., *The Properties of the NH₄ Clinoptilolite in Natural Zeolite Rocks*, Zeolites 15, 301-308. 1996.
 45. MINATO, H., *Chemical Composition of Coexisting Clinoptilolite and Montmorillonite*, Proceeding of the Fifth International Conference on Zeolites, L.V. Rees (ed.), p. 179-185. Heyden, London, 1980.
 46. FLANIGEN, E.M. ve MUMPTON, F.A., *Commercial Properties of Natural Zeolites*, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, F.A. Mumpton (ed.) Vol. 4, p.165-169. Mineralogical Society of America, New York, 1977.
 47. ÜLKÜ, S., BALKÖSE, D., ÖZMIHÇI, F., AKDENİZ, Y. ve NEGİŞ, F., *Sepiolit, Klinoptilolit ve Tinkal Sı Buharını Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, 1. Batı anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu Bildirileri, p.410-417. JMO Genel Yayın No: 50, İzmir, 1999.
 48. BOLES, J.R., *Zeolites in Deep-Sea Sediments*, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, F.A. Mumpton (ed.) Vol. 4, p.137-141. Mineralogical Society of America, New York, 1977.
 49. KLOPP, G., SUTO, J. and SZEBENJI, I., *Molecular Sieve Sorbents from Hungarian Clinoptilolite*, Proceeding of the Fifth International Conference on Zeolites, L.V. Rees (ed.), p. 841-849. Heyden, London, 1980.

50. KÖKTÜRK, U., YILMAZ, H., *Ege Bölgesi Zeolit Oluşumları ve Çevre Sağlığına Etkileri*, 1. Batı Anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu Bildirileri, p.418-424. JMO Genel Yayın No: 50, İzmir, 1999.
51. BAŞSARI, A., AKYÜZ, T., *Zeolit ve Pomza Taşının Stronsiyum Soğurmasının İncelenmesi*, VIII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, İ. Işık (ed.),p. 125-129. Ekspres matbaası, Kütahya, 1997.
52. BAŞSARI, A., AKYÜZ, T., YILDIRIM, A., BAŞ, N., EKİNCİ, Ş., *Doğal Zeolitlerin Bazı Elementleri Adsorplama Şartlarının ve γ - Radyasyonunun Adsorplama Şartlarına Olan Etkilerinin Araştırılması*, VIII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, İ. Işık (ed.),p. 205-211. Ekspres matbaası, Kütahya, 1997.
53. ÜLKÜ, S., TURGUT, F., *Zeolitler ve Uygulama Alanları*, V. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, M. Zor (ed.), p. 387-399. Anadolu Üniversitesi Yayın No:528, Eskişehir, 1991.
54. ORHUN, Ö., *Doğal Zeolitlerden Baca Gazı Filtresi Yapılması*, AÜAF Proje Raporu, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 2000.
55. BUNGET, I., POPESCU, M., *Physics of Solid Dielectrics 19*, p. 1-20, 282-315. Elsevier, Amsterdam, 1984.
56. CARMICHAEL, R.S., *Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals*, p: 362-365. CRC Publication, 1988.
57. ERDOĞAN, M., *Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeler*, p. 545-578. Nobel Yayınevi, Ankara,1997.
58. LOVELL, M.C., AVERY, A.J., VERNON, M.W., *Physical Properties of Materials*, p. 153-166. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1981.
59. CHELKOWSKI, A., *Dielectric Physics 9*, p. 82-84, 97-130. Elsevier, Amsterdam, 1980.
60. FOWLER, R.J., *Electricity Principles and Applications*, p. 192-196. Macmillan/McGraw – Hill, 1994.
61. ÜNALDI, T., *Karışımların Dielektrik Sabiti*, Yüksek Lisans Tezi, p. 3-17. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1989.
62. BOTTCHEER, C.J.F., BORDEWIJK, P., *Theory of Electric Polarization*, p. 1 – 69. Elsevier Science, New York,1973
63. TAREEV, B.,*Physics of Dielectric Materials*, p.13-174. Mir Publishers, Moscow, 1975.
64. HAKEN, H., VOLF, H.C., *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry Introduction to Experiments and Theory*, p. 21-27. Springer, Germany, 1994.
65. GRIFFITHS, D.J., *Introduction to Electrodynamics*, p. 121 – 151. Prentice Hall, 1991.
66. KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., *Introduction to Ceramics 2th Edition*, p. 913-974. Wiley - Interscience, Toronto, 1975.
67. POHL, H.A., *Dielectrophoresis*, p. 6 – 34. Cambridge University, Press, London, 1978.
68. SCAIFE, B.K.P., *Principles of Dielectrics*, p. 1-72. Clarendon Press, Oxford, 1989.
69. ANDERSON, J.C., *Dielectrics*, p. 1-21, 49-98. Chapman and Hall Ltd., London, 1964.

70. SOLYMAR, L., WALSH, D., *Lectures on the Electrical Properties of Materials*, 5. Edition, p. 277-281. Oxford Science, London, 1993.
71. HIPPEL, A.V., *Theory, Dielectric Materials and Applications*, Arthur von Hippel (ed.), p. 1-47. The Technology Press of M.I.T., New York, 1954.
72. Mc CORNEL, J., *Rotational Brownian Motion and Dielectric Theory*, p. 1 – 35. Academic Press, London, 1980.
73. SMYTH, C.P., *Dielectric Behavior and Structure*, p. 1- 416. McGraw- Hill Book Company, New York, 1955.
74. ALLAHVERDİEV, Z., *Elektriksel Malzemeler*, p. 1-101. Karadeniz Teknik Üniversitesi Yayınevi, Trabzon, 1995.
75. HASTED, J.B., *Aqueous Dielectrics*, p. 1 –60. Chapman and Hall, London, 1973.
76. ASHCROFT, N.W., MERMIN, N.D., *Solid State Physics*, International Edition, Saunders College Pub., 1975.
77. SCOTT, J., *Dielectric Properties of Insulators*, Encyclopedia of Applied Physics, Vol. 5, George L.,Trigs, VCH Publishers, 1991.
78. ONARAN, K. *Malzeme Bilimi*, p.127-138. Bilim ve Teknik Yayınevi, İstanbul, 1993.
79. ORHUN, Ö. *Amonyumhidrojensülfatın Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Eskişehir Devlet Mühendislik ve Mimarlık Akademisi Makine Fakültesi, Eskişehir, 1981.
80. SKOOG, D., WEST, D.M., HOLLER, F.J., *Fundamentals of Analytical Chemistry* 7. Edition, p. 742 – 743. Saunders College Publishing, Philadelphia, 1996.
81. ÇELİK, S., SABAH, E., *Sepiyolit Oluşum Özellikleri, Kullanım Alanları*, p. 127-135. İnci Ofset, Afyon, 1998.
82. PETRUCCI, R.H., HARWOOD, W.S., *General Chemistry Principles and Modern Applications* 6. Edition, p. 16,17. Macmillan Publishing Company, New York, 1993.
83. UZ, M., *Mineraller Kristallografi, Mineraloji* 2. Baskı, p. 155,156. İTÜ Maden Mühendisliği Yayını, İstanbul, 1994.
84. DANIEL, H., *Quantitative Chemical Analysis*, p. 17. WH. Freeman and Company, New York, 1982.
85. BAUER H.H., CHRISTIAN G.D., O'REILLY J.E., *Instrumental Analysis*, p. 201 – 409. Allyn and Bacon Inc. ,Boston, 1978.
86. YILDIZ, A., GENÇ, Ö., *Enstrümantal Analiz*, p. 97 –111. Hacettepe Üniversitesi Yayınları A64, Ankara, 1993.
87. SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN J.A. *Principles of Instrumental Analysis* 5. Edition, p. 380 – 404, 549 – 553. Saunders College Publishing, Philadelphia, 1998.
88. COLEMAN, P.B., *Theoretical Considerations, Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*, Patricia B. Coleman (Ed.) p. 2.
89. GÜNDÜZ, T., *İnstrümantal Analiz*, 3. Baskı, p. 122- 126. Bilge Yayıncılık, Ankara, 1993.
90. INGLE, J.D., CRUCH, S.R., *Spectrochemical Analysis*, p. 404-438. Prentice hall, New Jersey, 1988.

91. BANWELL, C.N., McCASH E.M., *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, p. 71-74. Tata McGraw-Hill Pub. ,New Delhi, 1994.
92. BRAUN, R.D., *Introduction to Instrumental Analysis*, p. 360-364, 359,335,551. McGraw Hill Pub., New York, 1987.
93. STUART B., GEORGE B., McLNTYRE, P., *Modern Infrared Spectroscopy*, p. 38, 55-70,109-111. John Wiley Sons, Chichester, 1996.
94. ÖZDEN, N., *Radyoaktivite ve Radyasyon*, p. 1-7, 120-126. İTÜ Nükleer Enerji Enstitüsü Yayınları 14, İstanbul, 1977
95. TAYLOR, J.R., ZAFERITOS, C., *Fizik ve Mühendislikte Modern Fizik*, p. 1 – 438.çev. B. Karaoğlu, İTÜ Yayınları, İstanbul, 1996.
96. LORETTO, M.H., *Electron Beam Analysis of Materials*, p. 30,31. Chapman Hall, London,1994.
97. BISHOP, H.E, *Surface Analysis in the SEM*, p. 89-92. Developments in Electron Microscopy and Analysis, Venables J.A. (ed.) Academic Press, London, 1975.
98. AKINCI, Ö.T., *Cevher Mikroskobisi ve Mineral Tanımları*, p. 137-138. Süleyman Demirel Üniversitesi Yayınları 4, Isparta, 1999.
99. WILLARD, H.H., MERRITT, L.L., DEAN, J.A.,SETTLE F.A., *Instrumental Methods of Analysis*, p. 239-289. 6. Edition, D.Van Nostrand Company, New York, 1981.
100. MOORE, M.D., REYNOLDS, R.C., *X-ray Diffraction and the Identifacation and Analysis of Clay Minerals*, p. 5-7, 33-42, 87. Oxford University Press, New York, 1997.
101. FORMICA J., *X- ray Diffraction, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, p. 339-361. Frank Settle (ed.), Prentice Hall PTR., London, 1997.
102. CAMPBELL, W.J., *X- ray Spectroscopy, Instrumental analysis*, Henry H. Bauer, Gary D. Christian, James E. O'reilly (eds), Allyn and Bacon Inc., Boston, 1978.
103. TONEY, M.F., *X-ray Diffraction, Encyclopedia of Materials characteterization*, p. 198-213. Richard Brundle, Charles A. Evans, J. Shaun Wilson (eds), Butterworth-Heinemann, 1992.
104. BEISER, A., *Concept of Modern Physics*, 5. Edition, p. 65-72. McGraw-Hill Inc., New York, 1995.
105. STANKOVIC, S., *Electron Microscopy in the Study of Materials*, p. 27-33. proceedings of the 1. Balkan Summer School Workshop on Physics of Materials, K.M. Paraskevopoulos, E.K. Polychroniadis (eds.), Hhessaloniki, 1999.
106. WATT, I. M., *The Principles and Practice of Electron Microscopy*, 2. Edition, p. 31-38, 60-72, 89-111, 413-432. Cambridge Universiyy Press, Cambridge, 1996.
107. THOMAS, G., *The Infact of Electron Microscopy on Materials Science Research*, p. 3-15. Uluslararası Katılımlı 13. Ulusal Elektron Mikroskobu Kongresi Bildiriler Kitabı, Yurdakul Canberk (ed.), ODTÜ, Ankara, 1997.
108. WILLIAMS, D.B., CARTER C.B., *Transmission Electron Microscopy Basics I*, p. 1-26. Plenum Press, New York, 1996.

109. CHESCOE, D., GOODHEW, P.J., *The Operation of Transmission and Scanning Electron Microscopes*, p. 1-84. Oxford Science Pub., New York, 1990.
110. BINDELL, J., *Scanning Electron Microscopy*, Encyclopedia of Materials characterization, p. 70-84. Richard Brundle, Charles A. Evans, J. Shaun Wilson (eds), Butterworth-Heinemann, 1992.
111. GOODHEW, P.J., HUMPHREYS, F.J., *Electron Microscopy and Analysis*, 2. Edition, p. 106-154. Taylor Francis, London, 1988.
112. BISHOP, H.E., *Surface Analysis in to SEM*, p. 89-92. Developments in Electron Microscopy and Analysis, Venables J.A. (ed.), Academic Press, London, 1975.
113. APPEL, C.C., BILDE-SORENSEL, B.J., HORSEWELL, A., *Application of the Environmental Scanning Electron Microscope in Materials Science*, Uluslararası Katılımlı 13. Ulusal Elektron Mikroskobu Kongresi Bildiriler Kitabı, Yurdakul Canberk (ed.), ODTÜ, Ankara, 1997.
114. LORETTO, M.H., *Electron Beam Analysis of Materials*, p. 57-60. Chapman-Hall, London, 1994.
115. JANSEN, K., *Characterization of Zeolites by Scanning Electron Microscopy*, p. 531-532. Microporous Materials 22, Elsevier, 1998.
116. TURAN, S., ARSLAN, G. ve ark., *Materials Characterization Techniques Laboratory Instruction*, p. 1-12. Anadolu University, Department of Ceramics Engineering SRM 216, Eskişehir, 2000.
117. GOLDSTEIN, J.I., NENBURY, D.E., ECHLIN, P. Et. Al., *Scanning Electron Microscopy and X- ray Microanalysis*, p. 149-273. Plenum press, New York, 1992.
118. LEE, W.E., RAINFORTH, *Ceramic Microstructures Property Control by Processing*, p. 140-153. Chapman Hall, London, 1994.
119. GHATAK, A., *Optics*, Second Edition, p. 424-425. Tata McGraw-Hill Publication, New Delhi, 1992.
120. HAVRILLA, G.J., *X- ray Fluorescence Spectrometry*, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry p. 459-481. Frank Settle (ed.) Prentice Hall PTR., London, 1997.
121. NENAD, I., LIOUTAS, B., *Structural Characterization of Materials by means of Electron Microscopy Techniques*, p.46-54. Proceedings of the 1. Balkan Summer School Workshop on Physics of Materials, K.M. Partaskevopoulos, E.K. Polychroniadis (eds), Thessaloniki, 1999.
122. KORALAY, H., CEYLAN, M., BALCI, Y., *Cam Seramik Metodu Kullanarak Hazırlanmış Superiletken $Bi_2Sr_2CaO_x$ Bileşiğinin Elektron Mikroskobu ile İncelenmesi*, p. 799-804. Uluslararası Katılımlı 13. Ulusal Elektron Mikroskobu Kongresi Bildiriler Kitabı, Yurdakul Canberk (ed.), ODTÜ, Ankara, 1997.
123. SARIKAYA, Y., *Fizikokimya ve Uygulamaları*, p. 549. Türk Tarih Kurumu Basımevi, Ankara, 1979.
124. DORFNER, K., *Ion Exchangers, Properties and Applications*, p. 317. Ann Arbor Science Publishers Inc., 1972.
125. SMITH, W.F., *Principles of Materials Science and Engineering*, p. 845-847. McGraw-Hill Inc., New York, 1990.

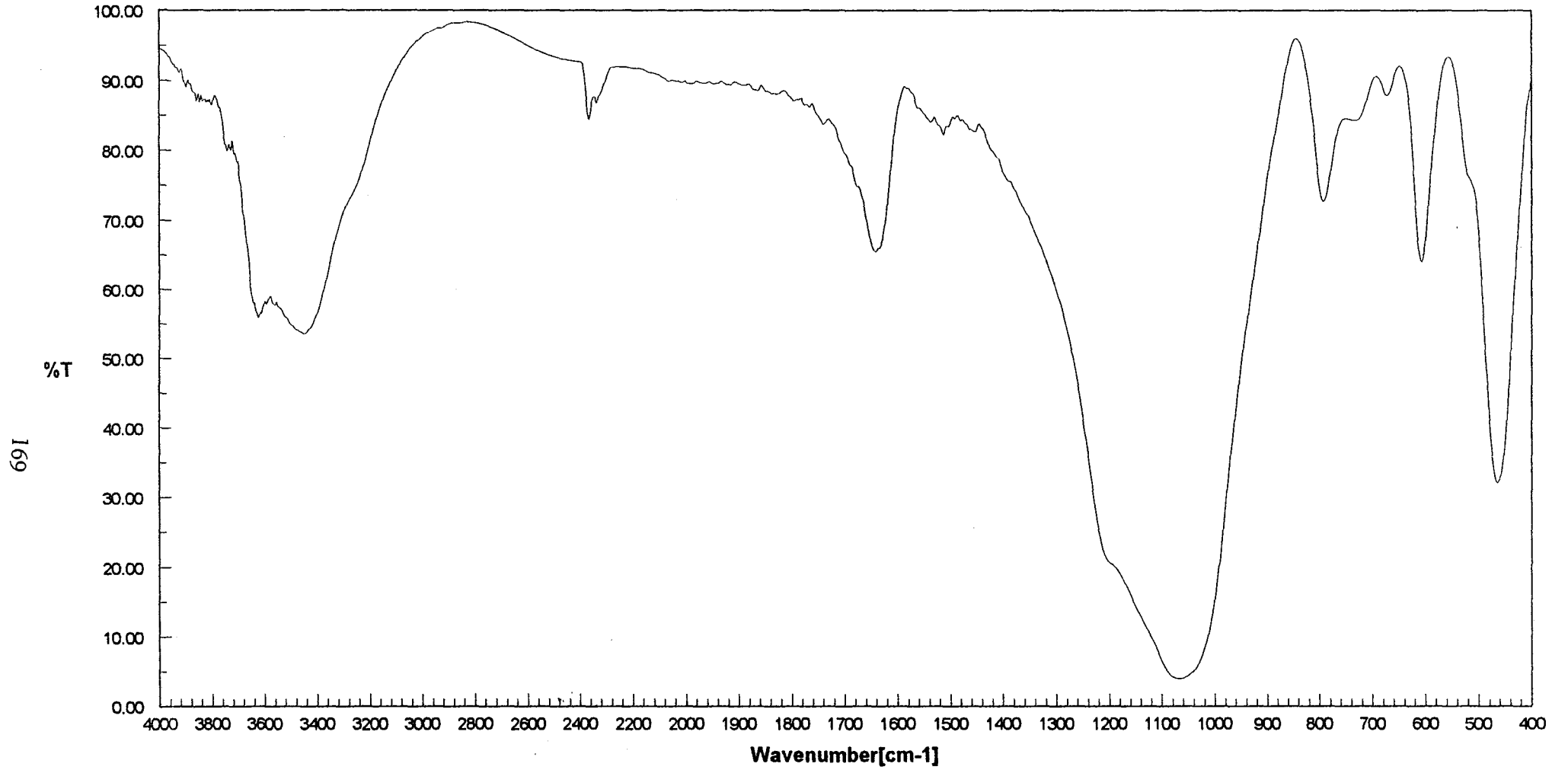
126. RODRIQUEZ, J., CREWS, P., JASPARS, M., *Organic Structure Analysis*, p. 1 – 552. Oxford University Press, New York, 1998.
127. DONGYUAN, Z., CLEARE, K., OLIVER, C., *Characteristics of the synthetic Heulandite- Clinoptilolite Family of Zeolites*, *Microporous and Mesoporous Materials* 21, 375-376. 1998.
128. YIN-XING, Z., TUEL, A., TAARIT, Y.B., NACCACHE, C., *Synthesis of Gallosilicates – MTW- Type Structure Zeolites: Evidence of Ga- Substituted T atoms*, *Zeolites* 12, 138-141. 1992.
129. RIVERA – GARZA, M., OLGUIN, M.T., GARCIA-SOSA, I., ALCANTARA, D., RODRIGUEZ, G., *Silver Supported on Natural Mexican Zeolite as an Antibacterial Material*, *Microporous and Mesoporous Materials* 39, 431-444. 2000.
130. HU, Z., DONG, J., LI, W., CHEN, S., *Adsorption of Copper Valerate on Zeolite H-ZSM- 5 and γ - Al₂O₃*, 425 – 428. *Zeolites* 19, 1997.
131. KARGE, H.G., *Characterization by Infrared Spectroscopy*, *Microporous and Mesoporous Materials* 22, H. Robson (ed.) p. 547-549. Elsevier, 1998.
132. CARLOS, D., DIAZ, C., LOCATELLI, S., GONZO, E.E., *Acetaldehyde Adsorption on HZSM- 5 Studied by Infrared Spectroscopy*, *Zeolites* 12, 851 – 857. 1992.
133. JIA, M., LECHERT, H., FORSTER, H., *IR Studies on the Acidity of Dealuminated Y Zeolite with Different Probe Molecules*, *Zeolites* 12, 32 – 36. 1992.
134. LINARES, C. F., GOLDWASSER, M.R., MACHADO, F.J., RIVERA, A., BARRAULT, J., *Advantages of Base Exchanged Natural Clinoptilolite as a Catalyst for the Knoevenagel Reaction*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 41, 61-68. 2000.
135. B.CONCEPTION, R.B., BALMACEDA, E.J., RODRIGUEZ F.G., *Characterization of Fe⁺²- Containing Natural Clinoptilolite and Its Interaction with Saccharides*, *Microporous and Mesoporous Materials* 38, 161-166. 2000.
136. RIVERA-GARZA, M., OLGUIN, M.T., GARCIA-SOSA, I., ALCANTARA, D., RODRIGUEZ, G., *Silver Supported on Natural Mexican Zeolite as an Antibacterial Material*, *Microporous and Mesoporous Materials* 39, 431-444. 2000.
137. KORDONSKY, M., *Ukrainian Zeolite (Clinoptilolite)*, *Product Information Page*, [www. Gtamart.com/mart/product/zeolite/ukraine.htm](http://www.Gtamart.com/mart/product/zeolite/ukraine.htm), Axis Trade Corp., Arizona, USA.
138. ABDOULAYE, A., ZANCHETTA, J.V., RENZO, F., GIUNTINI, J.C., VANDERSCHUEREN, CHABANIS, G., *Dielectric Properties of Faujasites: Comparison Between Types X and Y during Dehydration*, *Microporous and Mesoporous Materials* 34, 317 - 325. 2000.
139. SZASZ, A., LISZI, J., *Dielectric Relaxation in Zeolites: Part III. Reduced Diagrams, a Tool for Separation of Relaxation Domains*, *Zeolites* 11, 517 – 520. 1991
140. SHANNIGRAHI, S.R., CHOUDHARY, R.N.P., *Microstructure and Electrical Characterisations of K- modified PLZT*, *Journal of Materials Science* 35, 1737 – 1742. 2000.

141. KESSLER H., MOUGENEL J.C., *Ionic Conductivity of Offretite, Erionite and Zeolite T: Application to The Determination of Stacking Faults*, Zeolites 11, 81 – 83. 1991
142. SCHOONHEYDT, R.A., *Electrical Conduction and Dielectric Absorption in Zeolites X and Y*, Proceeding of the Fifth International Conference on Zeolites, L.V. Rees (ed.), p. 242 – 251. Heyden, London, 1980.
143. OHGUSHI, T., KATAOKA, S., *Kinds of Cations in NaZSM- 5 Zeolite*, Journal of Colloid and Interface Science, 148 – 1, p. 148 – 154. Academic Press, 1992.
144. ROQUE – MALHERBE, R., HERNANDEZ – VELEZ, M., *Foundations of Thermo – Dielectrical Analysis*, Journal of Thermal Analysis, 36, p. 2455 – 2464. John Wiley & Sons Press, 1990.
145. SAYED, M.B., *A Concurrent Protonic – Electronic Conduction in Dealuminated HY Zeolite*, Journal Physics Solids 53, p. 1041 – 1048. Pergamon Press, 1992.
146. JONSCHER, A.K., *Universal Relation Law*, p. 143 – 205. Chelsea Dielectrics Press, London, 1996.

Ek – 1

**DOĞAL KLİNOPTİLOLİTİN KATYONİK FORMLARININ IR
SPEKTRUMLARI**

Na formu



Sample Name: P/21G(1)

Resolution: 4 cm-1

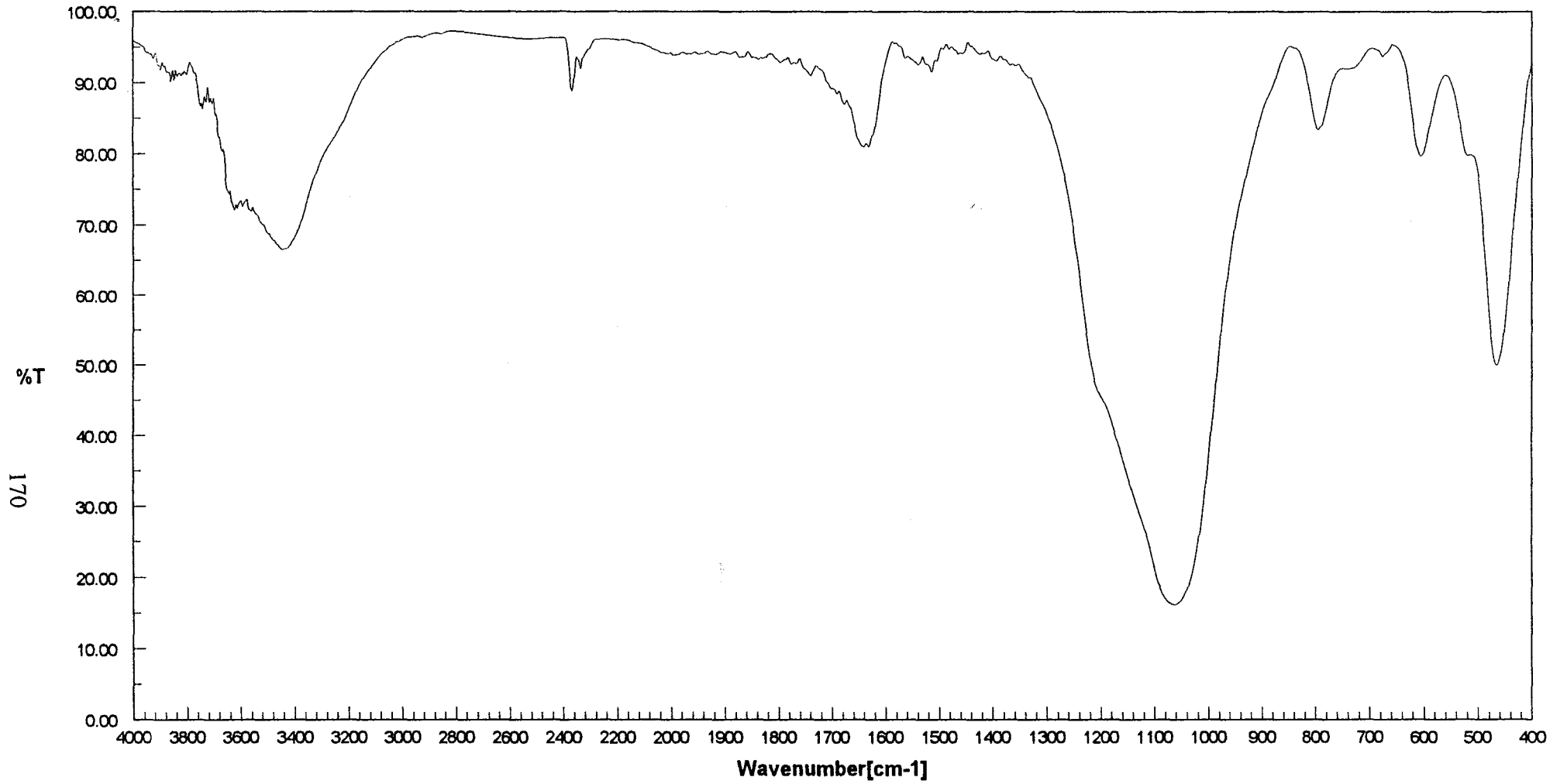
Apodization: Cosine

Accumulation: 20

Date/Time: 22.02.1999 13:59

Şekil E1. 1. Na- klinoptilolitin IR spektrumu

Ca formu



Sample Name:P/21G(1)

Resolution: 4 cm-1

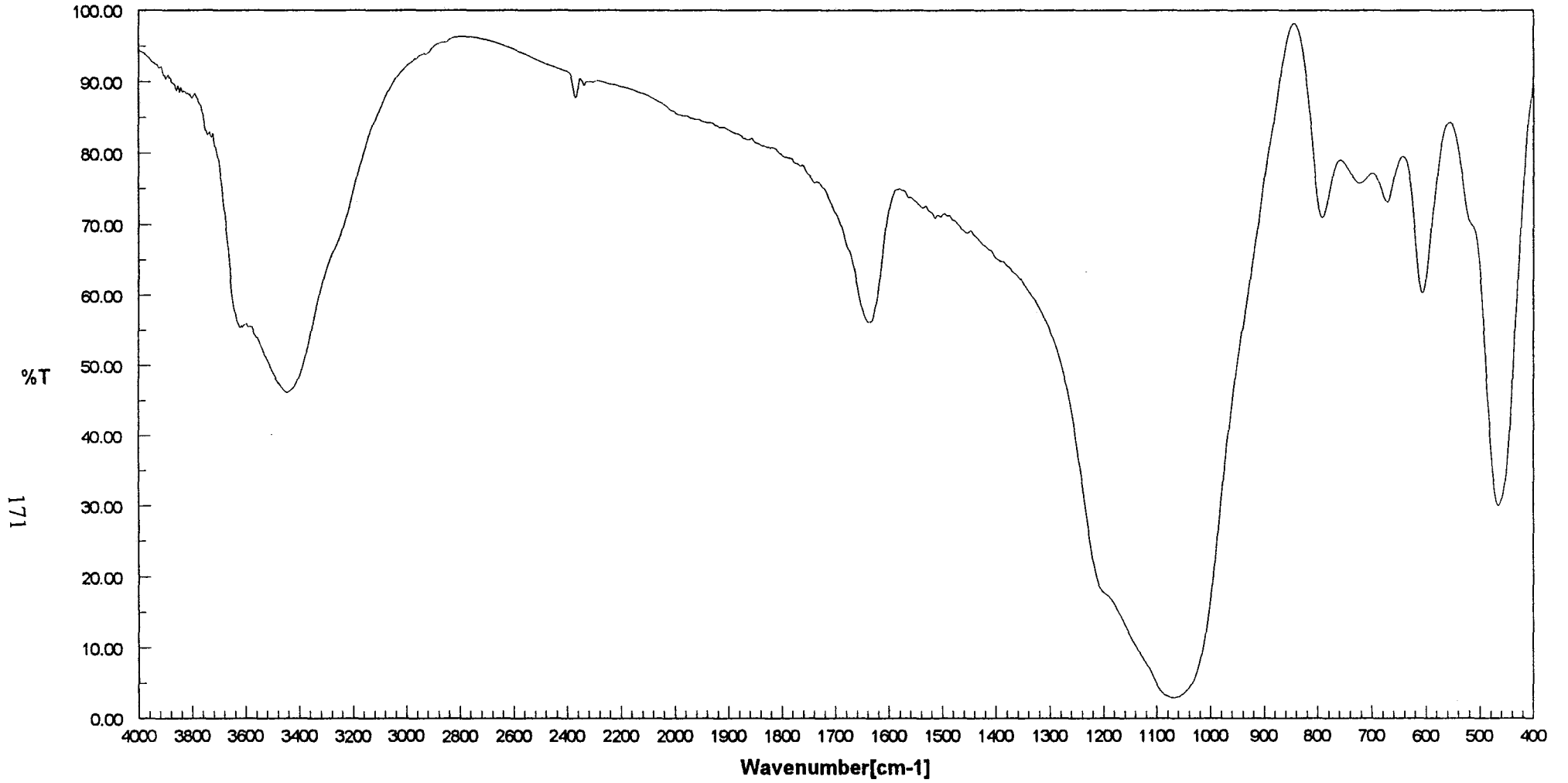
Apodization: Cosine

Accumulation: 20

Date/Time: 22.02.1999 13:30

Şekil E1. 2. Ca- klinoptilolitin IR spektrumu

Li formu



Sample Name:P/21G(1)

Resolution: 4 cm-1

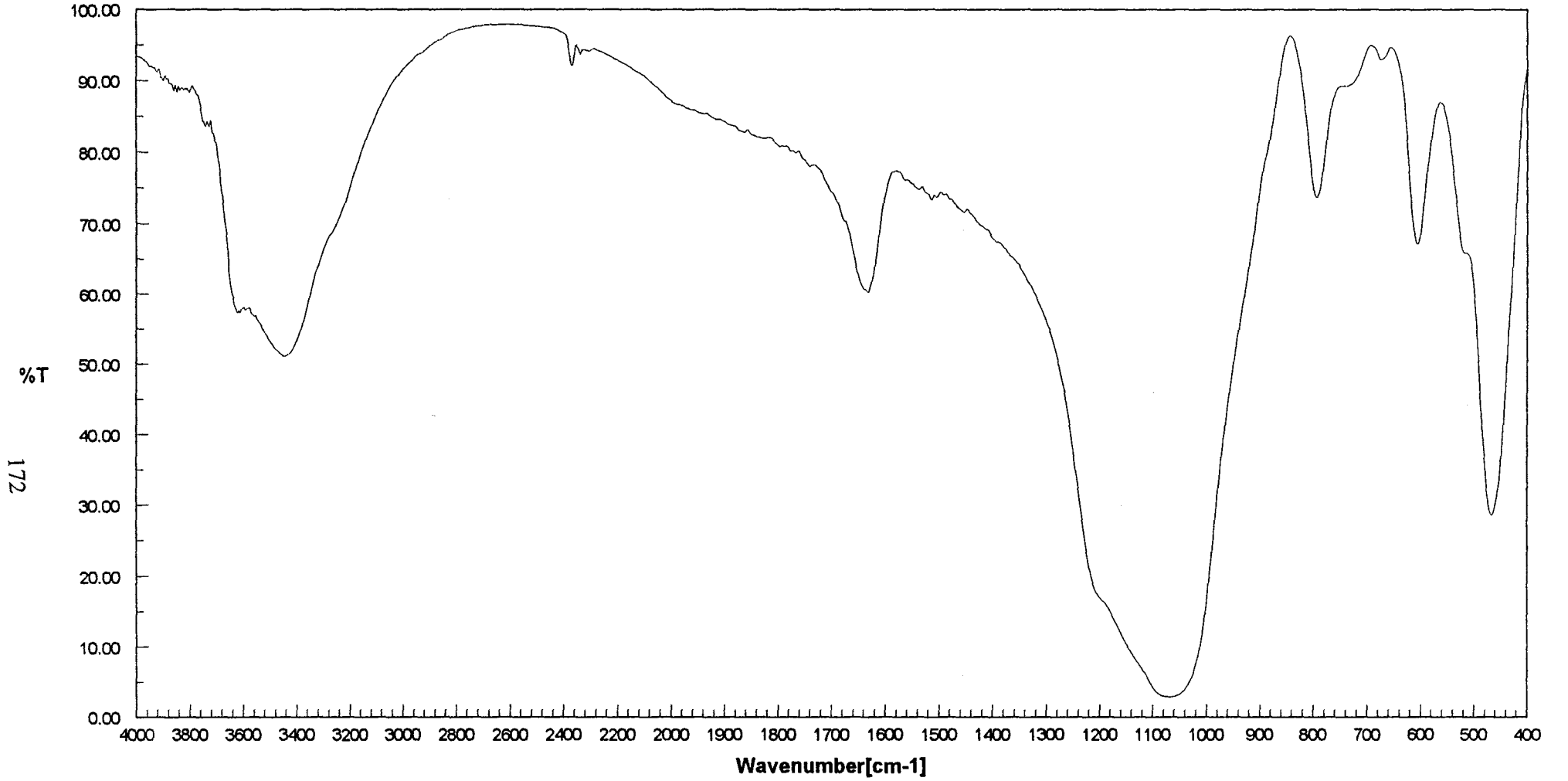
Apodization: Cosine

Accumulation: 20

Date/Time: 22.02.1999 12:33

Şekil E1. 3. Li- klinoptilolitin IR spektrumu

Cd formu



Sample Name:P/21G(1)

Resolution: 4 cm-1

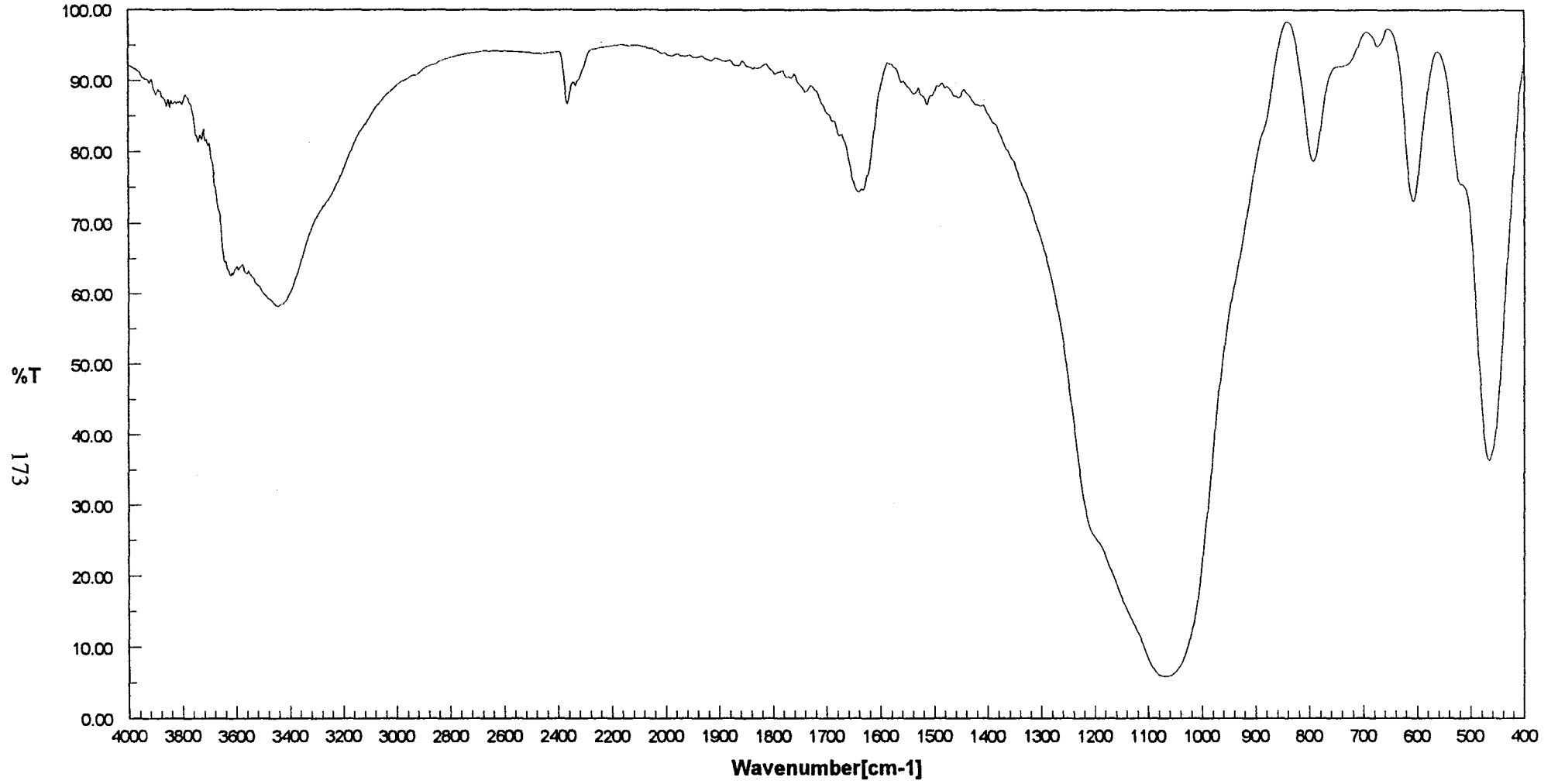
Apodization: Cosine

Accumulation:20

Date/Time: 22.02.1999 12:47

Şekil E1. 4. Cd- klinoptilolitin IR spektrumu

Cu formu



Sample Name:P/21G(1)

Resolution: 4 cm-1

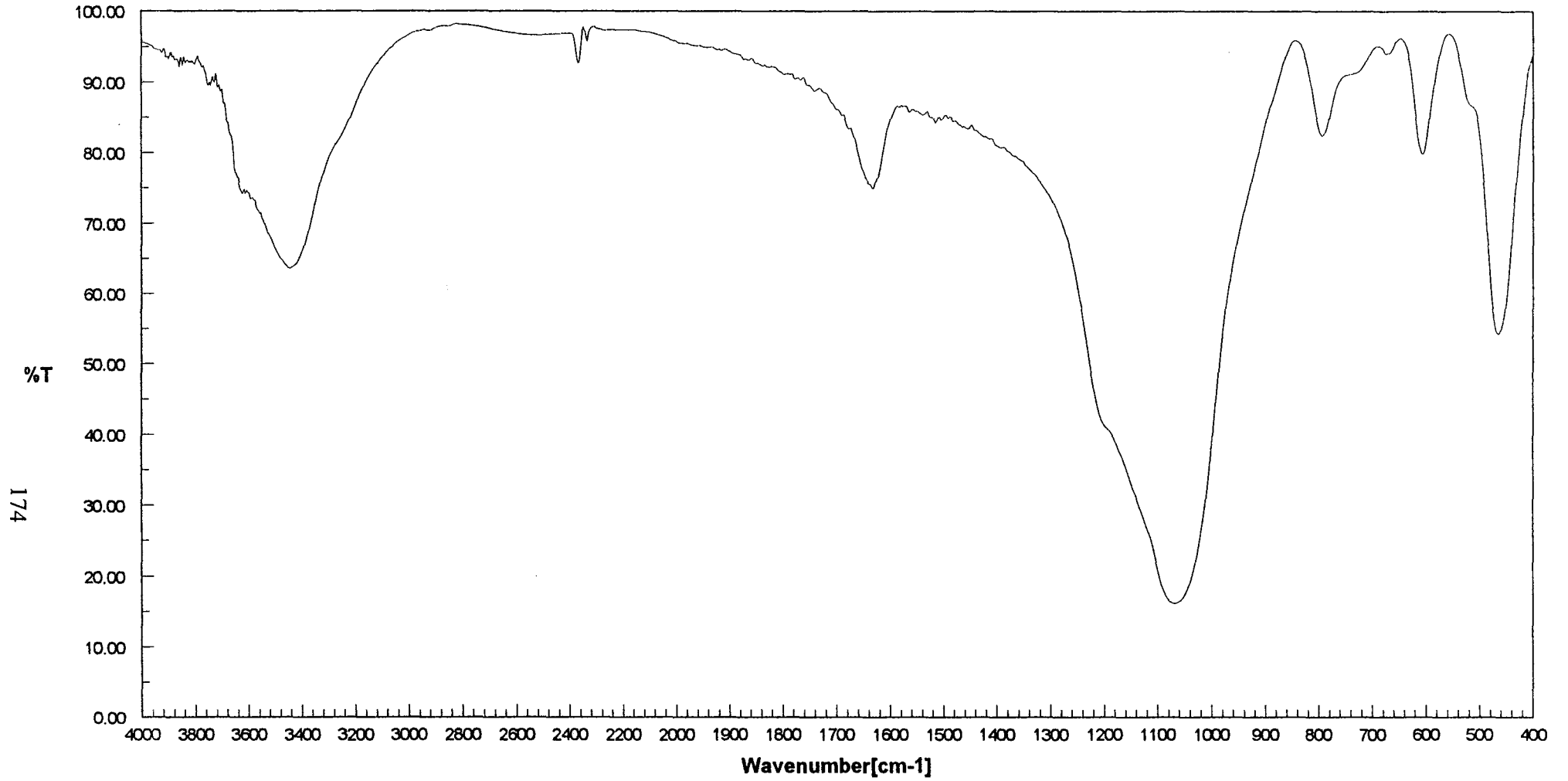
Apodization: Cosine

Accumulation: 20

Date/Time: 22.02.1999 13:46

Şekil E1. 5. Cu- klinoptilolitin IR spektrumu

KCl



Sample Name:P/21G(1)

Resolution: 4 cm-1

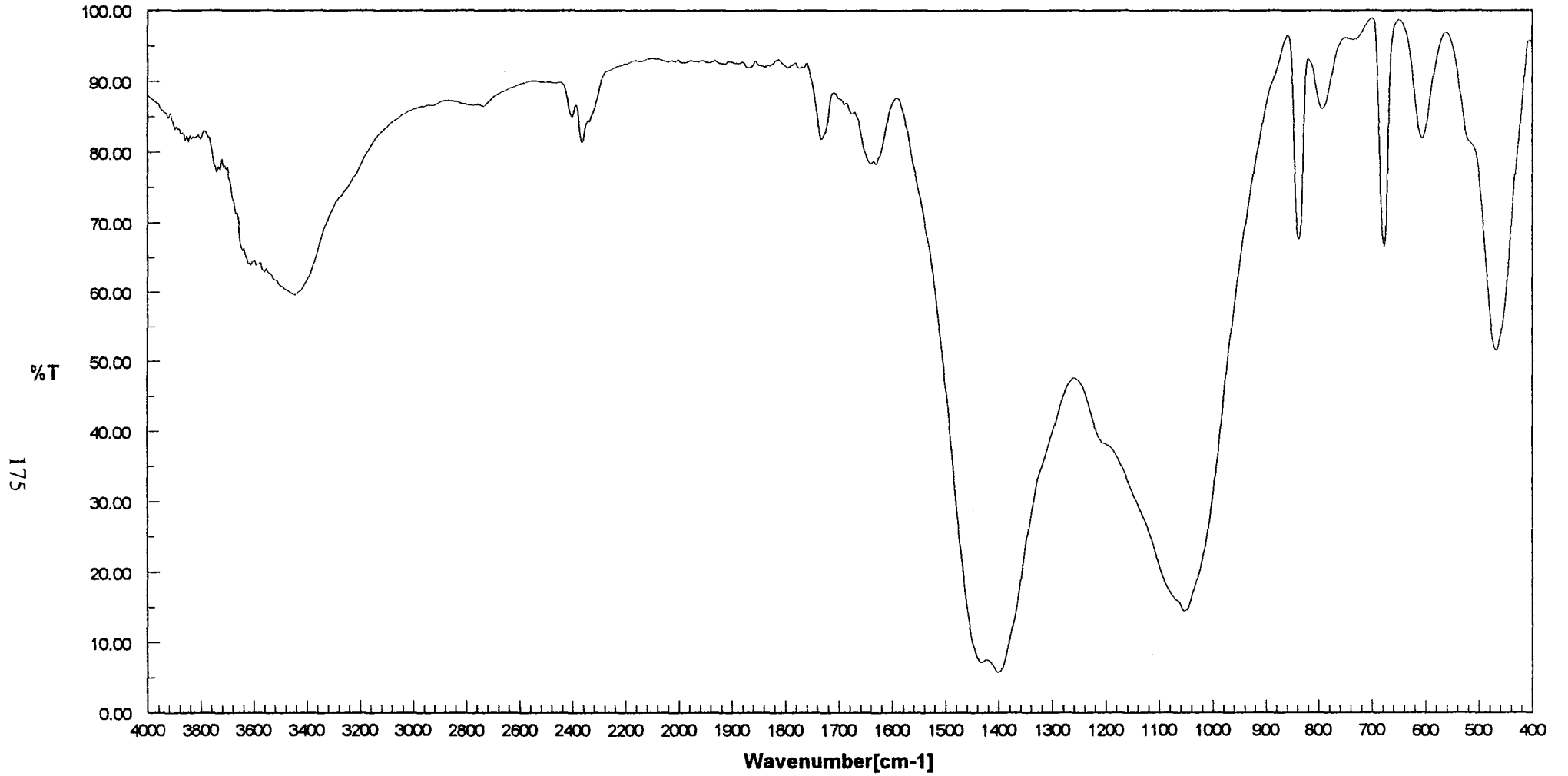
Apodization: Cosine

Accumulation: 20

Date/Time: 22.02.1999 12:14

Şekil E1. 6. K- klinoptilolitin IR spektrumu

Pb formu



Sample Name:P/21G(1)

Resolution: 4 cm-1

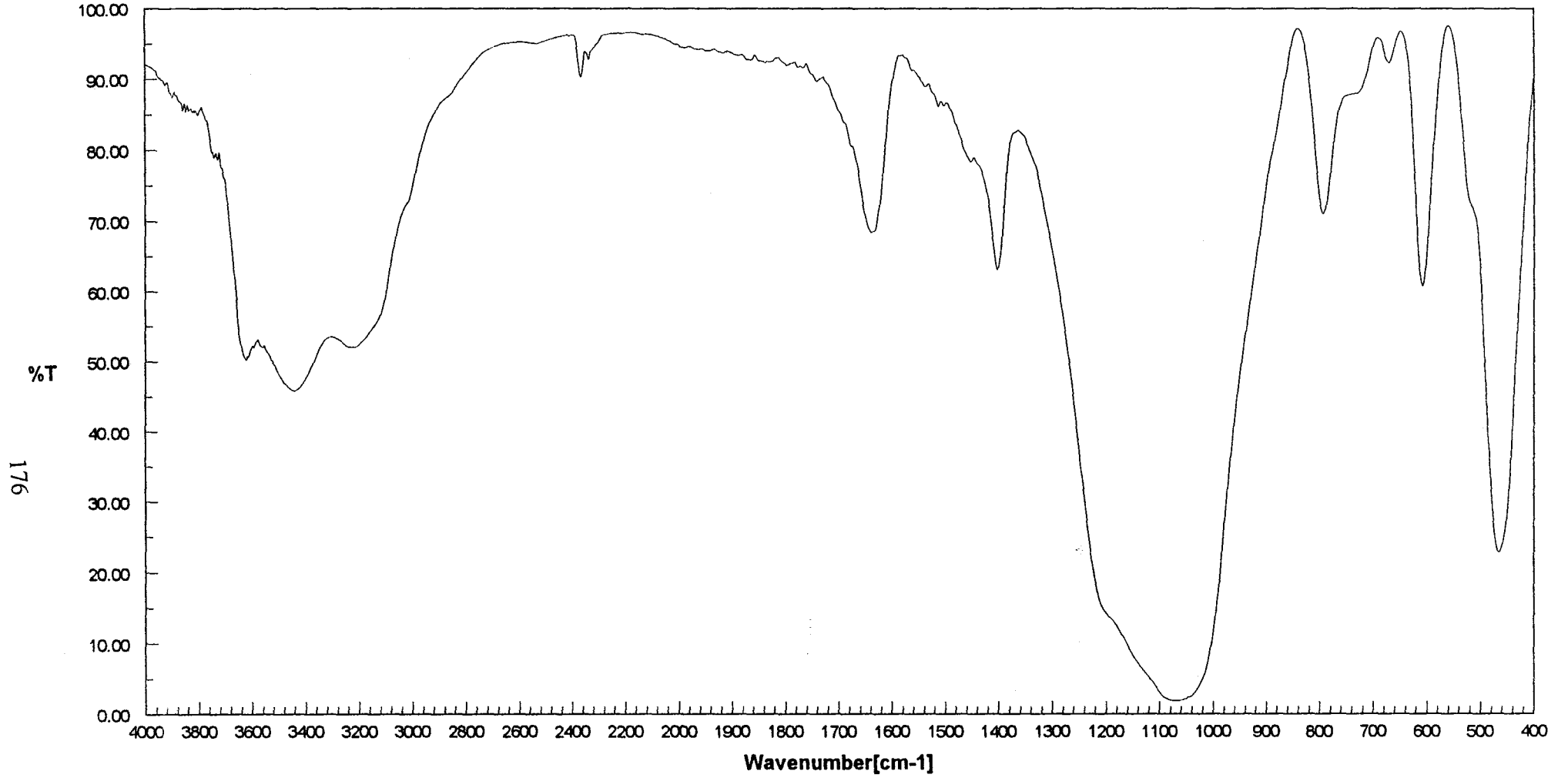
Apodization: Cosine

Accumulation: 20

Date/Time: 22.02.1999 14:10

Şekil E1. 7. Pb- klinoptilolitin IR spektrumu

NH₄ formu



Sample Name: P/21G(1)

Resolution: 4 cm⁻¹

Apodization: Cosine

Accumulation: 20

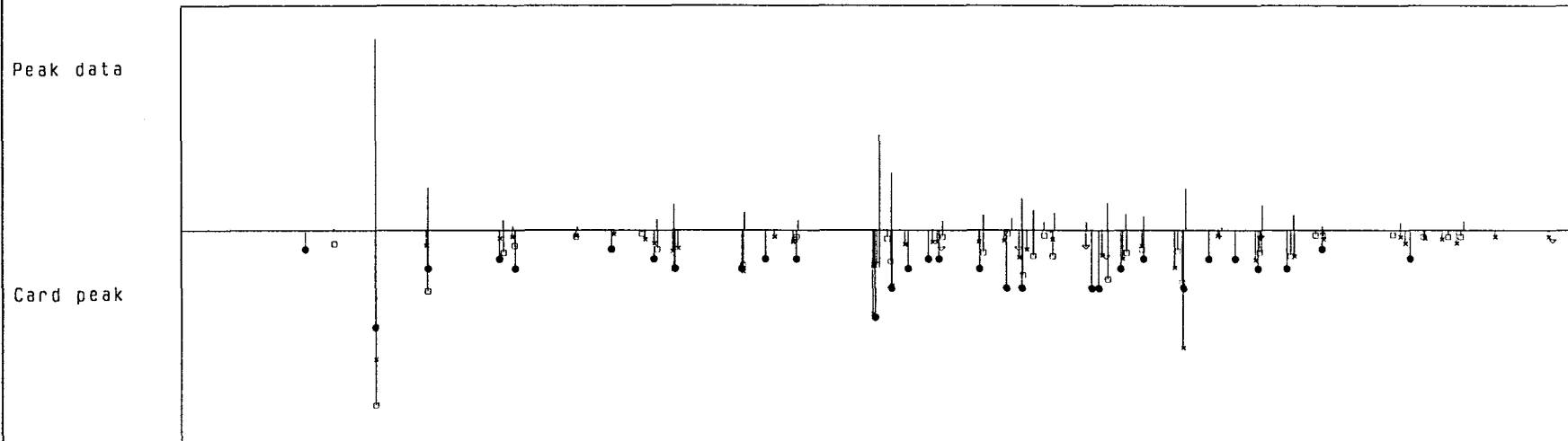
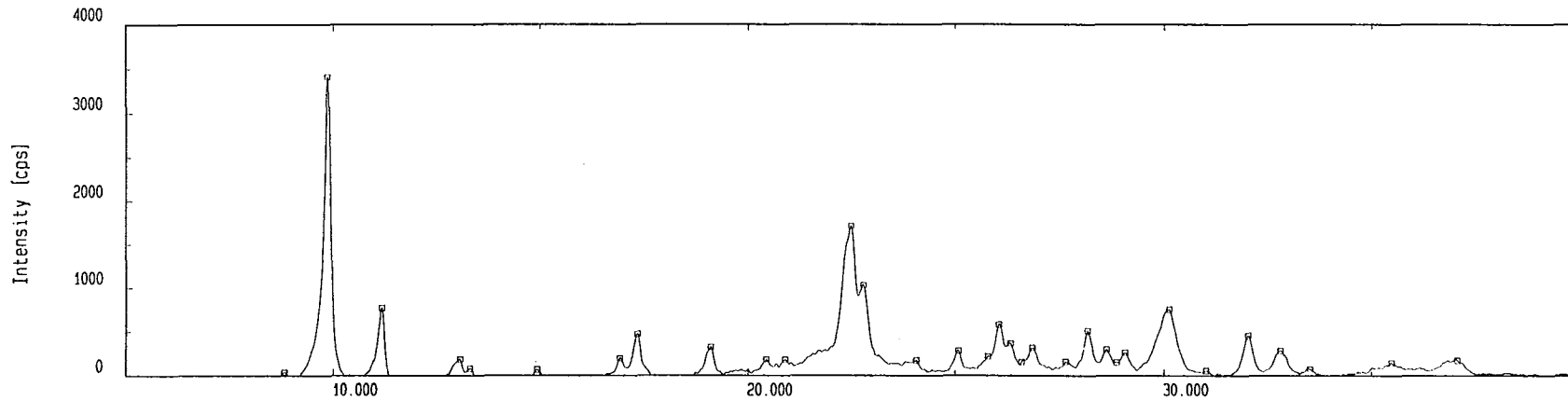
Date/Time: 22.02.1999 13:16

Ek – 2

**DOĞAL KLİNOPTİLOLİTİN KATYONİK FORMLARININ X- İŐİNİ
KİRİNİM DESENLERİ**

Qualitative analysis (Verification)

Sample : KLINOPTILOLIT File : ERTUGAUL.0429 Date : 19-Mar-99 12:07 Operator : Rigaku
 Comment : NaCl Memo :



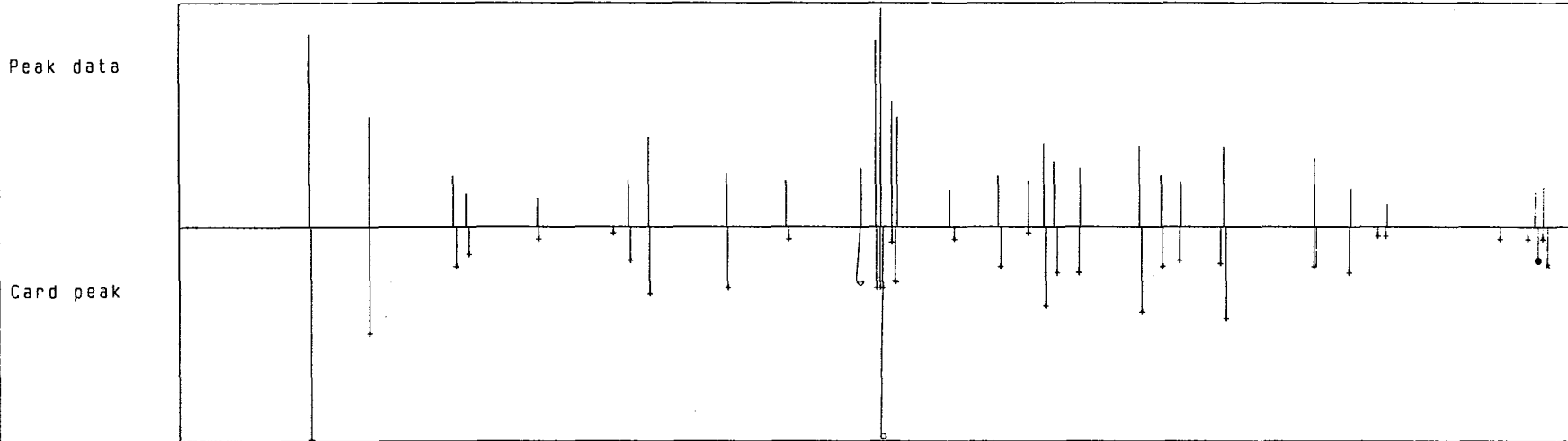
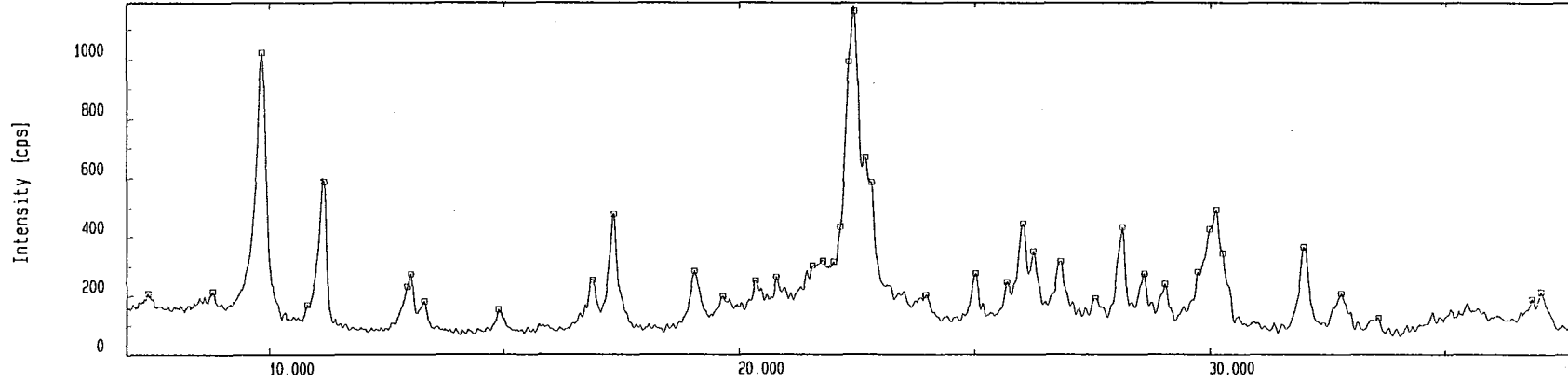
□	47-1870	(Na , K , Ca) 5 Al6	Clinoptilolite	I	□	29-1489	Al2 Si2 O5 (OH) 4	Halloysite-10A	*
▽	23-0430	Ca	Calcium	C	▽	10-0244	K Na2	Potassium Sodium	
+	26-0918	K0.2 Na0.8 Cl	Halite, potassian, s	C					
●	20-0212	Ca O . Al2 O3 . z Si	Calcium Aluminum Sil	O					
×	41-1357	Ca (Si7 Al2) O18	Heulandite	I					

Şekil E2. 1. Na- klinoptilolit x- ışını kırınım deseni

178

Qualitative analysis (Verification)

Sample : KLINOPTILOLIT File : ERTUGRUL-FIZIK.0364 Date : 03-Mar-99 13:45 Operator : Rigaku
 Comment : Ca FORMU Memo :



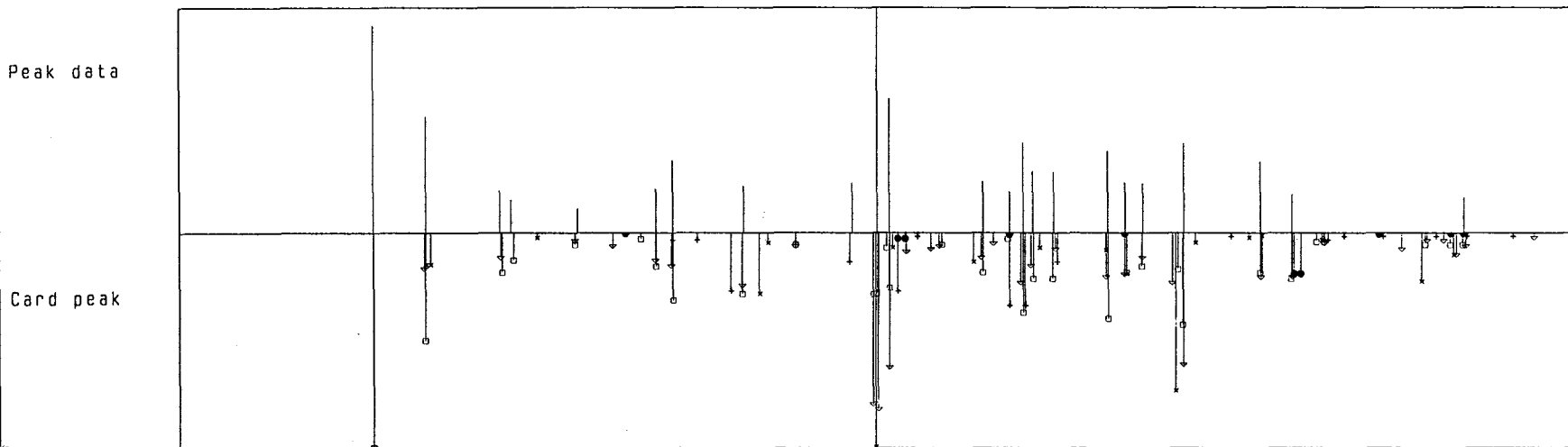
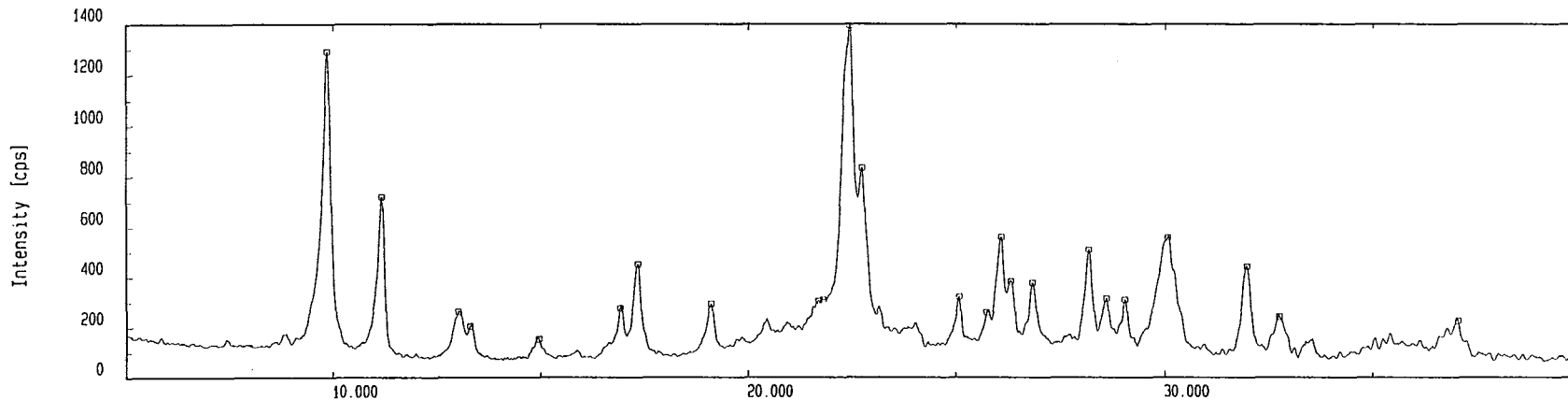
- | | | | | | |
|---|---|---------|--|----------------------|---|
| □ | — | 37-1460 | Al _{0.5} Si _{0.75} O _{2.25} | Aluminum Silicate | |
| ▽ | — | 29-0085 | Si O ₂ | Silicon Oxide | |
| + | — | 47-1870 | (Na , K , Ca) ₅ Al ₆ | Clinoptilolite | I |
| ● | — | 40-0170 | Ca Mg Si ₂ O ₆ | Calcium Magnesium Si | I |
| × | — | 19-0771 | Mg O ₂ | Magnesium Oxide | O |

179

Şkil E2. 2. Ca- klinoptilolitin x- ışını kırınım deseni

Qualitative analysis (Verification)

Sample : KLINOPTILOLIT File : ERTUGRUL.0377 Date : 08-Mar-99 13:20 Operator : Rigaku
 Comment : LiCl FORMU Memo :



—	47-1870	(Na , K , Ca) 5 Al6	Clinoptilolite	I
—	39-1383	K Na2 Ca2 (Si29 Al7	Clinoptilolite	I
—	19-1232	Na2 Si3 O7	Sodium Silicate	0
—	22-1142	Li Cl . H2 O	Lithium Chloride Hyd	
—	29-0994	K Ca4 Si8 O20 (O H	Hydroxyapophyllite	I

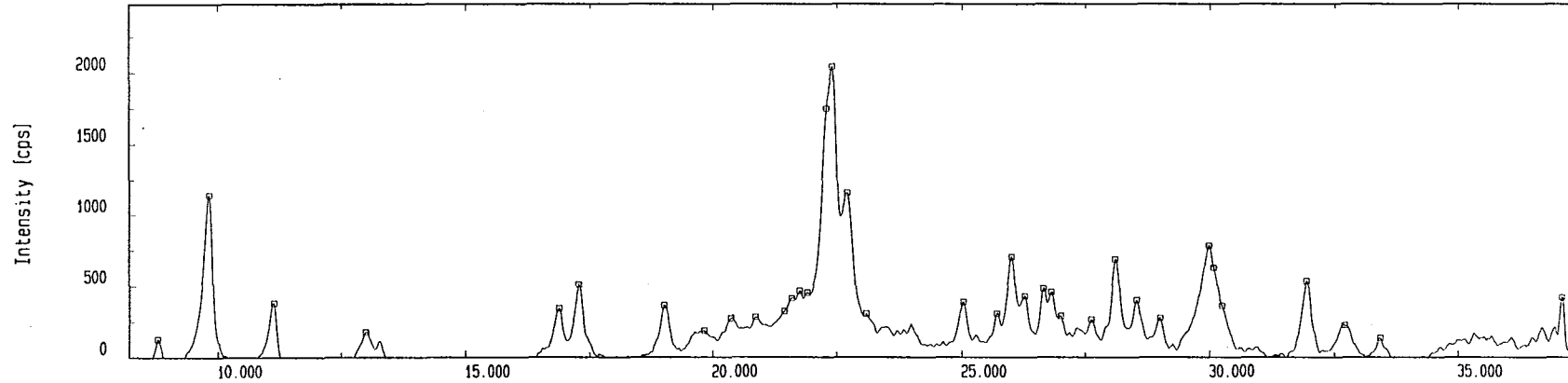
180

Anadolü Üniversitesi
Merkez Kütüphanesi

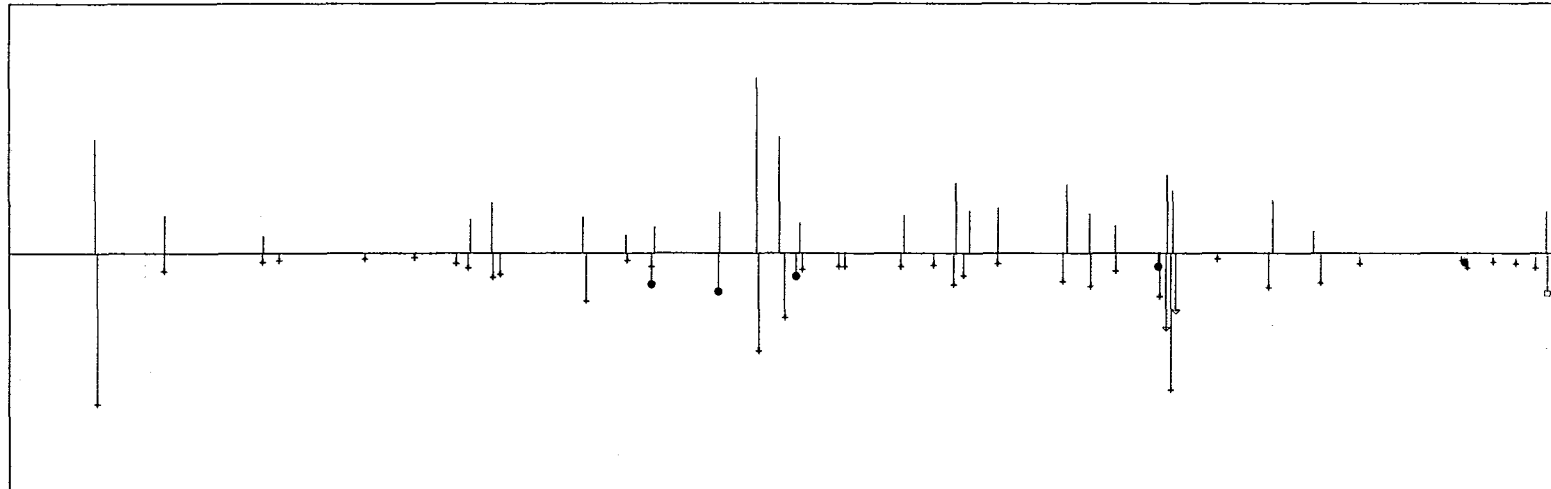
Şekil E2. 3. Li- klinoptilolitin x- ışını kırınım deseni

Qualitative analysis (Verification)

Sample : KLINOPTILOLIT File : ERTUGAUL.0510 Date : 09-Apr-99 14:05 Operator : Rigaku
 Comment : Cd formu Memo :



Peak data



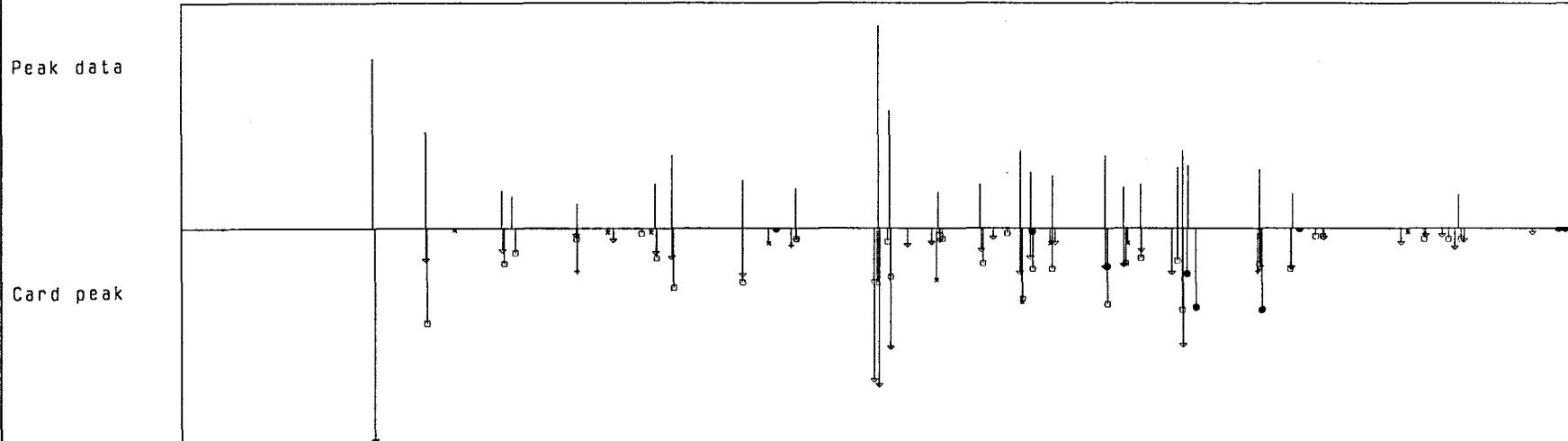
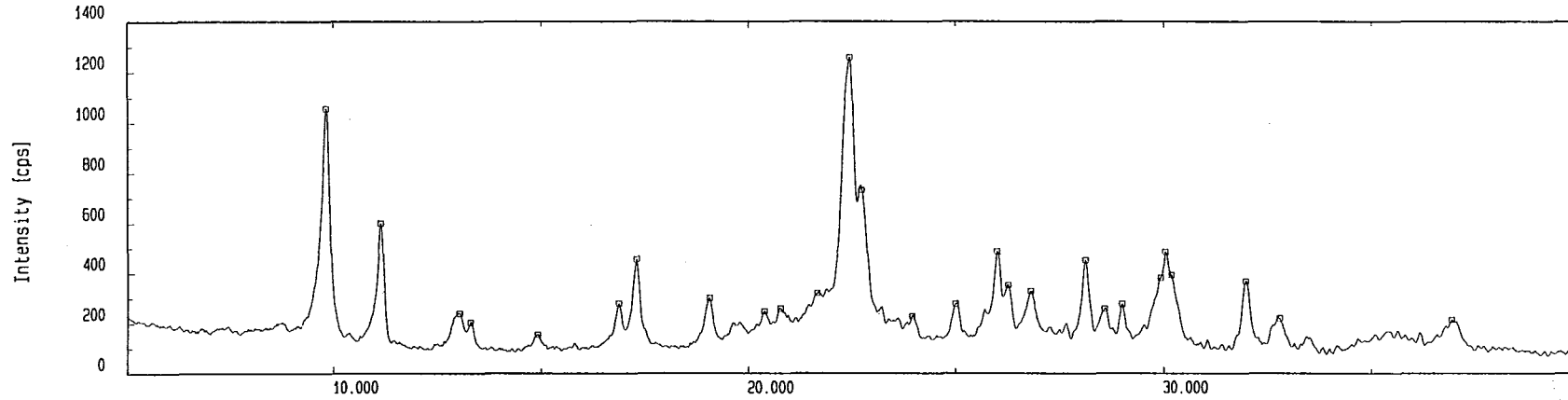
- | | | | | |
|---|---|----------------------------|----------------------|---|
| □ | — | 19-0771 Mg O2 | Magnesium Oxide | 0 |
| ▽ | — | 43-1127 Cd3 Bi10 O18 | Cadmium Bismuth Oxid | I |
| + | — | 41-1357 Ca (Si7 Al2) O18 | Heulandite | I |
| ● | — | 18-1169 Si O2 | Tridymite-2H, syn | |

181

Şekil E2. 4. Cd- klinoptilolitin x- ışını kırınım deseni

Qualitative analysis (Verification)

Sample : KLINOPTILOLIT File : EATUGAUL.0376 Date : 08-Mar-99 12:38 Operator : Rigaku
 Comment : CuCl FORMU Memo :



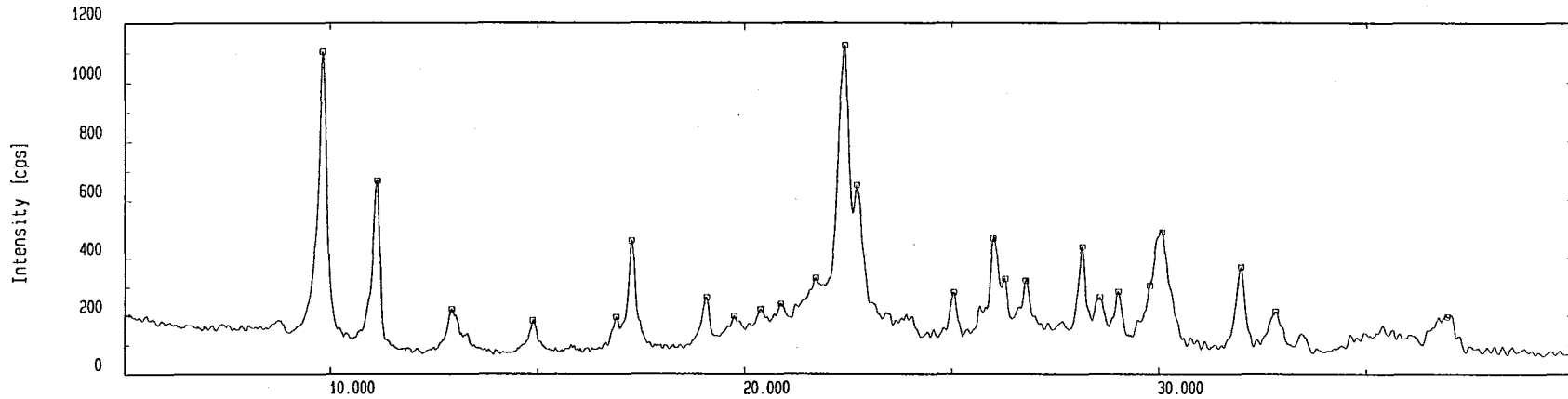
□	47-1870 (Na , K , Ca)5 Al6	Clinoptilolite	I
▽	39-1383 K Na2 Ca2 (Si29 Al7	Clinoptilolite	I
+	24-0726 Mg Cl O H	Magnesium Chloride H	O
●	31-0266 Ca H2	Calcium Hydride	C
×	13-0026 Si O2	Silicon Oxide	

182

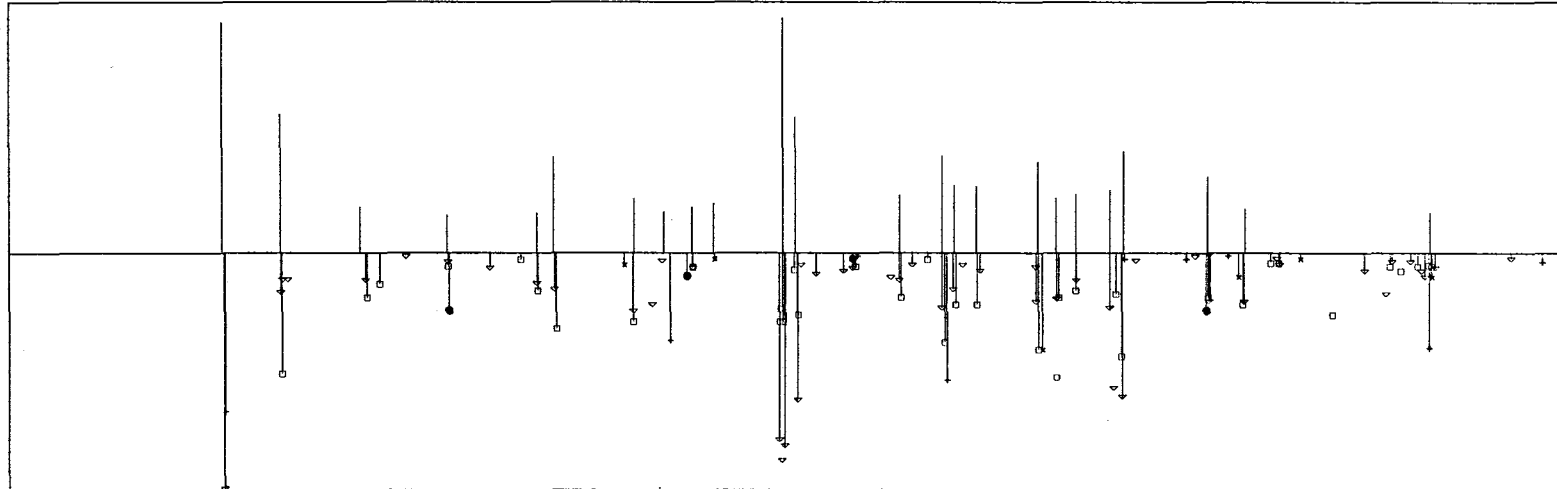
Şekil E2. 5. Cu- klinoptilolitin x- ışını kırınım deseni

Qualitative analysis (Verification)

Sample : KLINOPTILOLIT File : ERTUGRUL.0375 Date : 08-Mar-99 11:37 Operator : Rigaku
 Comment : KCL FORMU Memo :



Peak data



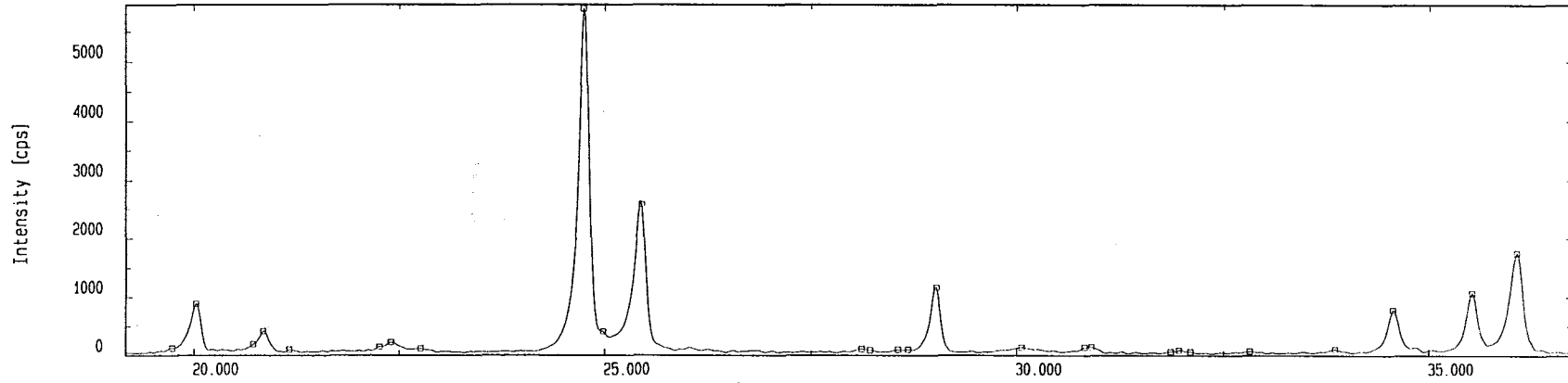
□	47-1870 (Na , K , Ca)5 Al6	Clinoptilolite	I	□	11-0579 K Al Si 04	Kalsilite, syn	x
▽	39-1383 K Na2 Ca2 (Si29 Al7	Clinoptilolite	I	▽	29-0994 K Ca4 Si8 O20 (O H	Hydroxyapophyllite	I
+	10-0478 Al4 Si2 O10 . H2 O	Aluminum Silicate Hy					
●	24-0726 Mg Cl O H	Magnesium Chloride H	O				
x	33-0853 Mg Al2 O4	Magnesium Aluminum O	x				

183

Şekil E2. 6. K- klinoptilolitin x- ışını kırınım deseni

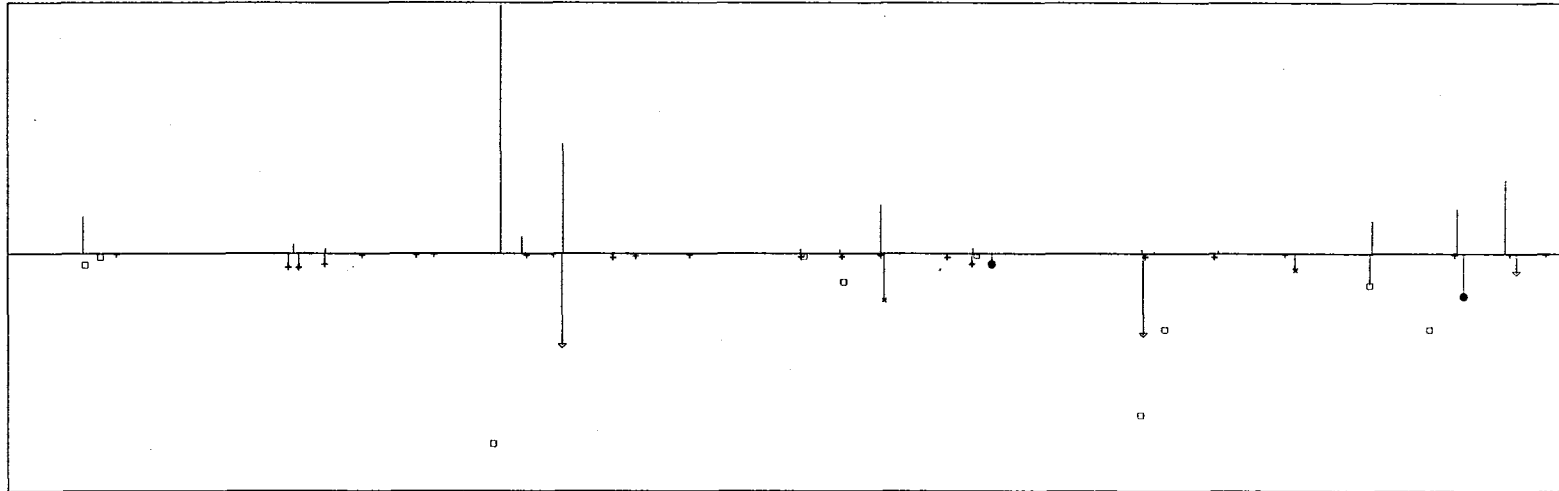
Qualitative analysis (Verification)

Sample : KLINOPTILOLIT File : EATUGRUL-FIZIK.0365 Date : 03-Mar-99 14:35 Operator : Rigaku
 Comment : Pb FORMU Memo :



Peak data

Card peak



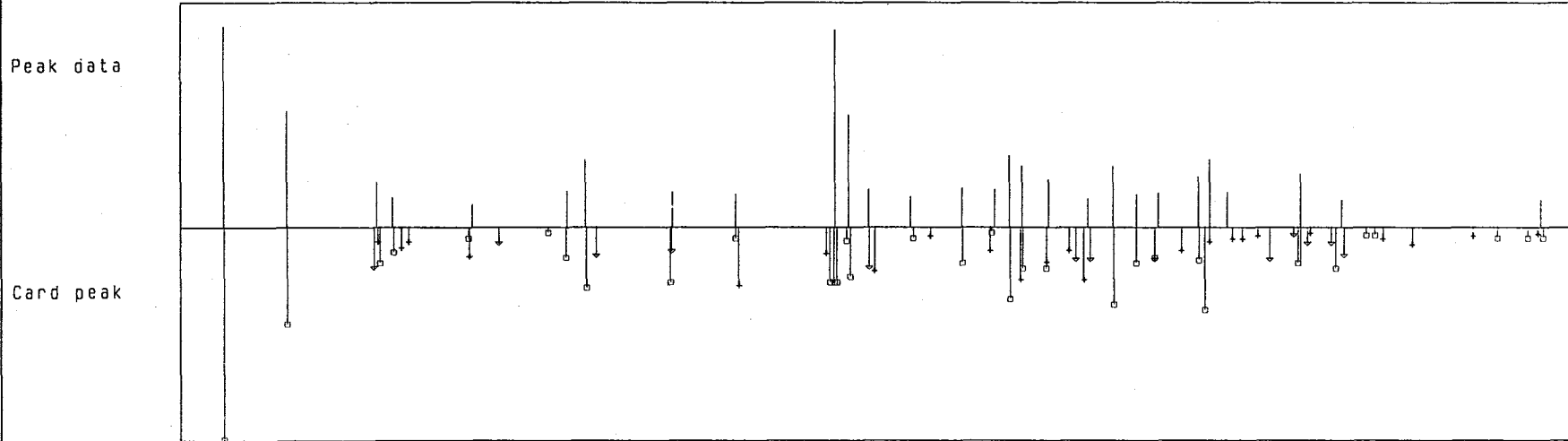
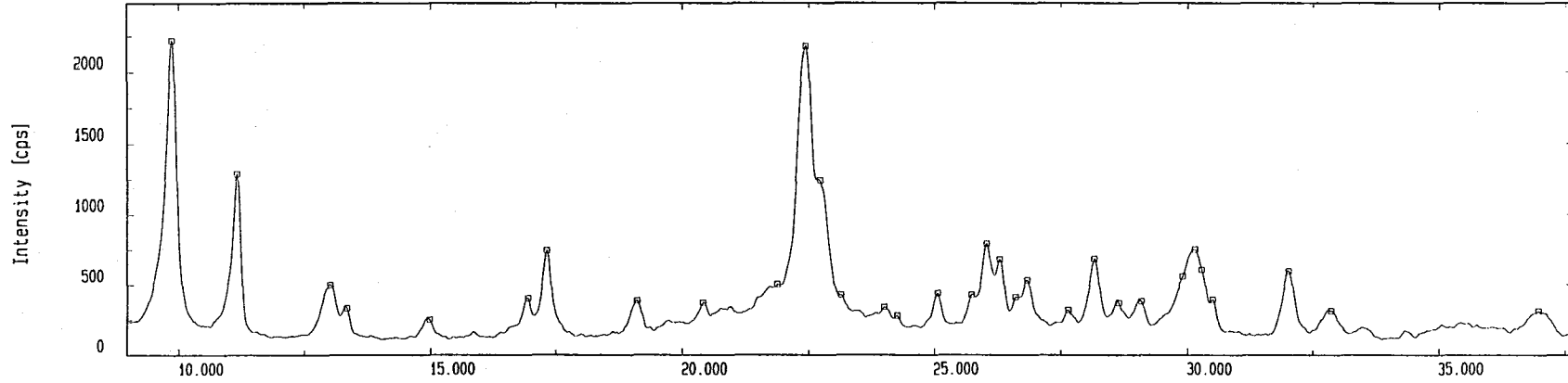
□	46-1242 Si O2	Silicon Oxide	0	□	35-0673 Ca2 Al2 Si O6 (O H	Kamaishilite	I
▽	41-1492 Pb O2	Plattnerite, syn	*				
+	39-1383 K Na2 Ca2 (Si29 Al7	Clinoptilolite	I				
●	03-0865 Ca O2	Calcium Oxide					
×	29-0340 Ca Pb O3-x	Calcium Lead Oxide	I				

184

Şekil E2. 7. Pb- klinoptilolitin x- ışını kırınım deseni

Qualitative analysis (Verification)

Sample : KLINOPTILOLIT File : ERTUGRUL-FIZIK.0363 Date : 03-Mar-99 13:06 Operator : Rigaku
 Comment : NH4 FORMU Memo :



□	—	47-1870 (Na , K , Ca) 5 Al6	Clinoptilolite	I
▽	—	35-0344 Na4 Si O4	Sodium Silicate	I
+	—	45-1428 N H4 Al Si3 O8	Buddingtonite, syn	*

Şekil E2. 8. NH₄- kinoptilolitın x- ışını kırınım deseni

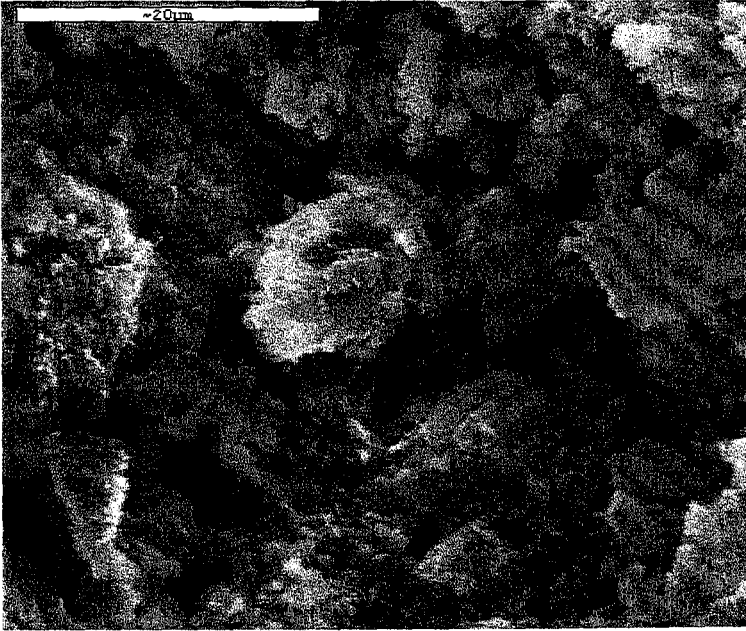
185

Ek – 3

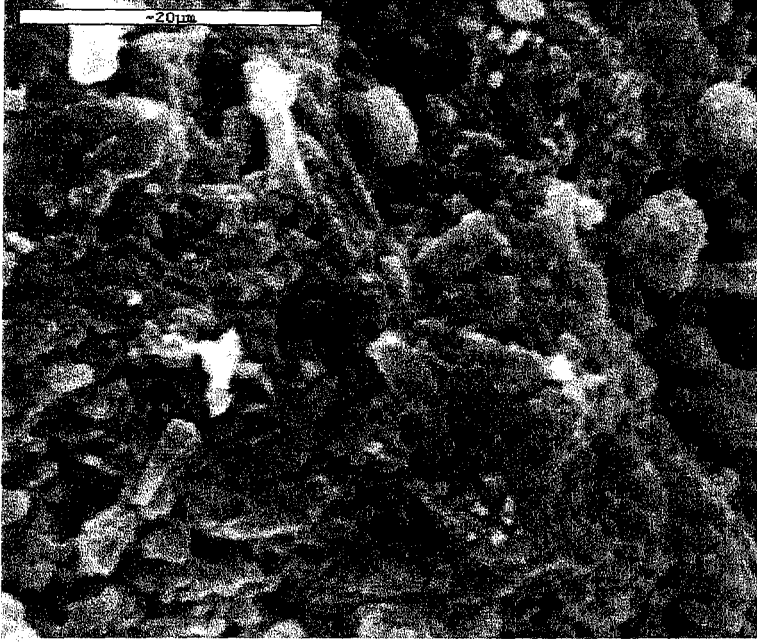
**DOĞAL KLİNOPTİLOLİTİN KATYONİK FORMLARININ SEM
FOTOĞRAFLARI**



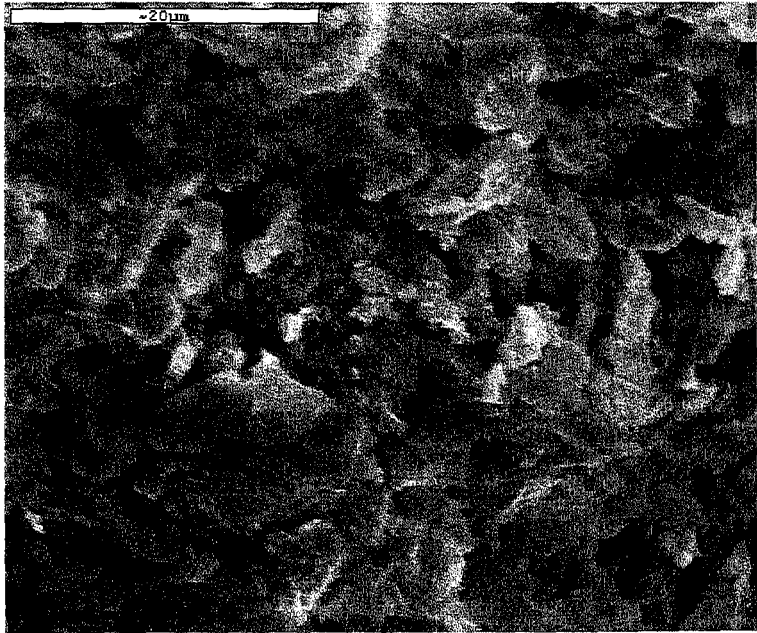
Şekil E3.1. Na- klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2440)



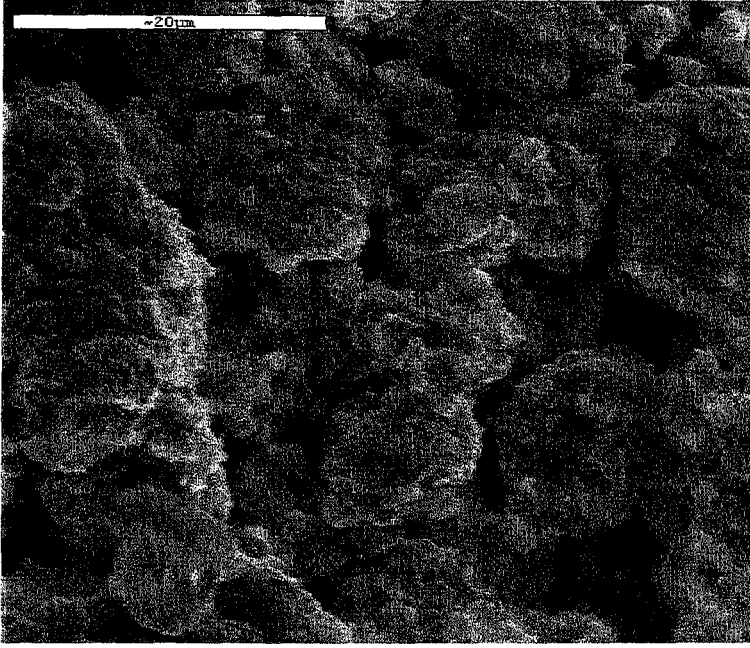
Şekil E3.2. Ca- klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2440)



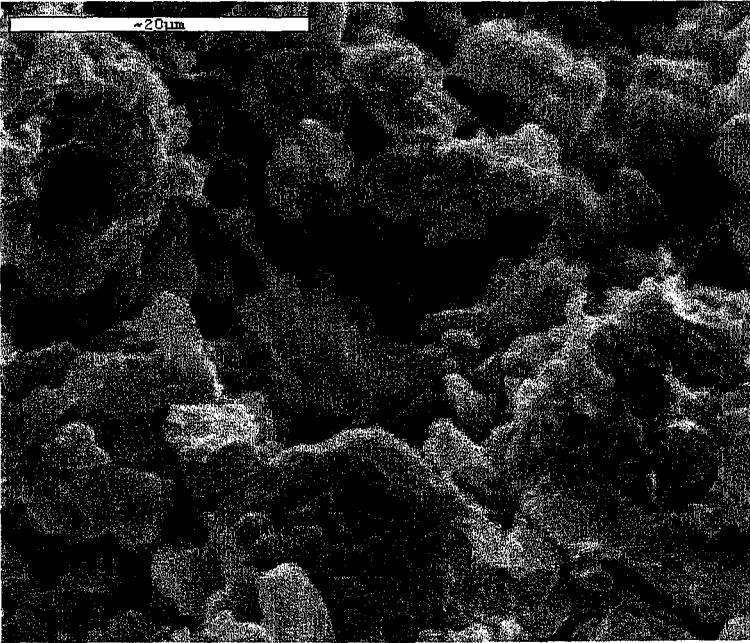
Şekil E3.3. Li- klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2440)



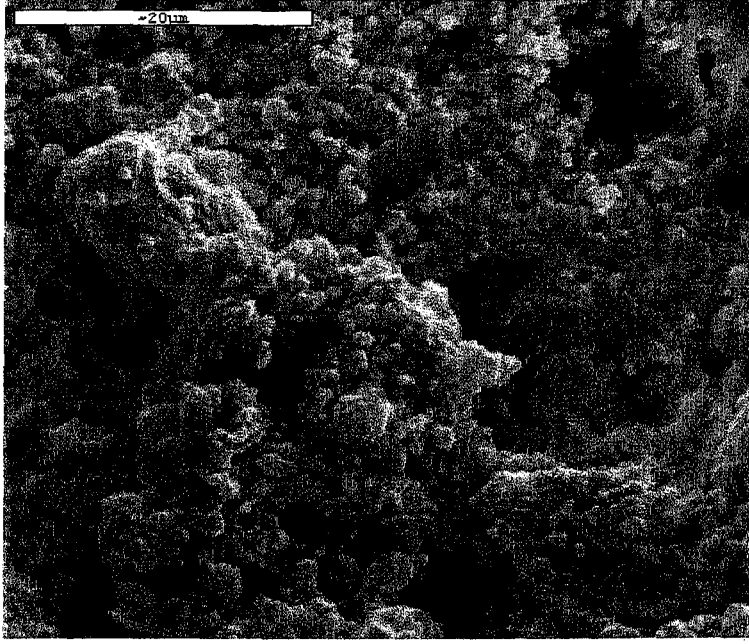
Şekil E3.4. Cd- klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2460)



Şekil E3.5. Cu- klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2540)



Şekil E3.6. K- klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2420)



Şekil E3.7. Pb- klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2400)

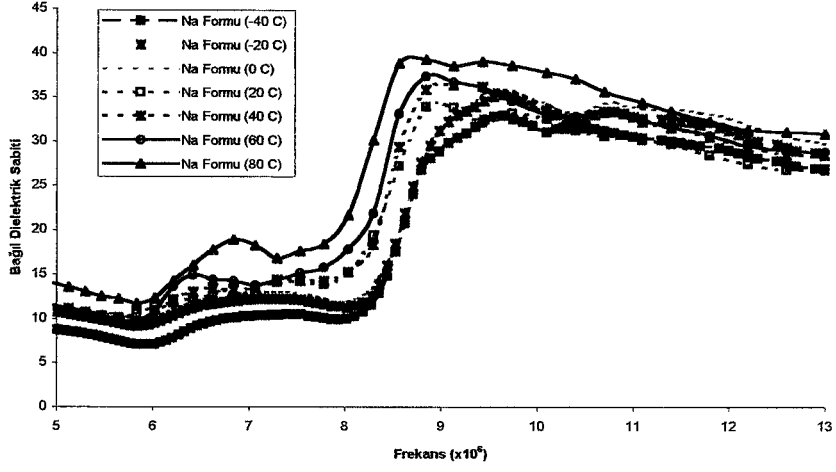


Şekil E3.8. NH₃- klinoptilolitin SEM fotoğrafı (x2460)

Ek – 4

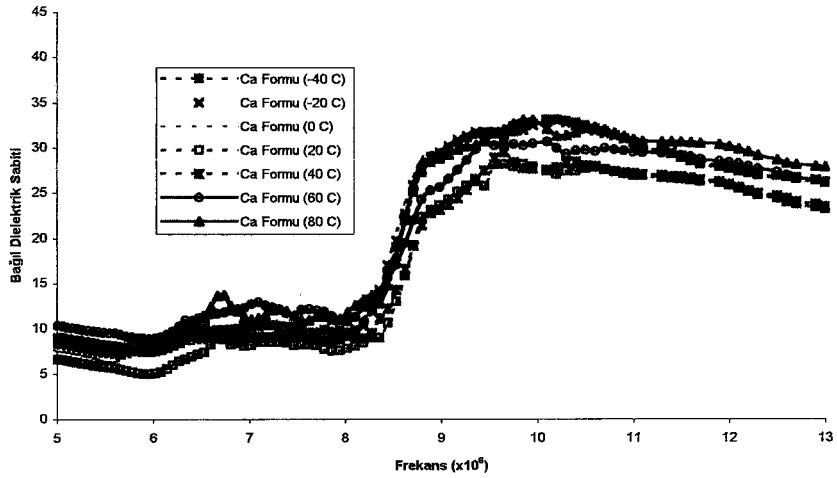
**NUMUNELERİN BAĞIL DİELEKTRİK SABİTLERİNİN (ϵ'), KAYIP
TANJANTLARININ ($\tan\delta$) VE SANAL BAĞIL DİELEKTRİK
SABİTLERİNİN (ϵ'') FREKANS İLE DEĞİŞİM GRAFİKLERİ**

Na- klinoptilolit



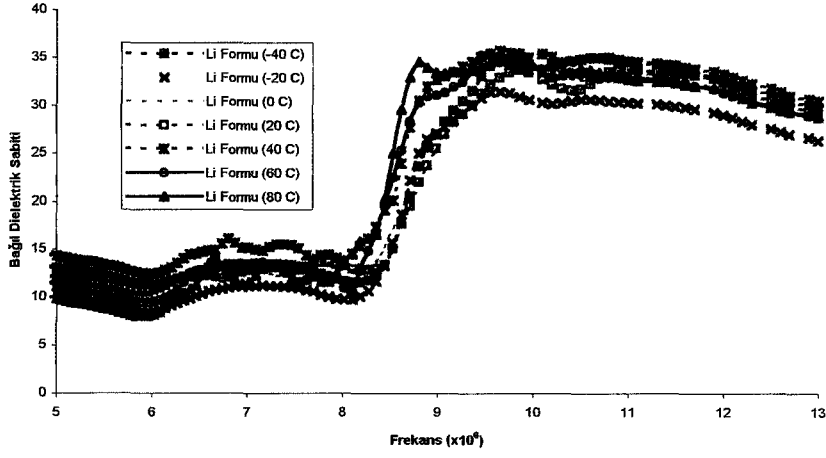
Şekil E4. 1. Na- klinoptilolitin bağlı dielektrik sabitinin frekans ile değişimi

Ca- klinoptilolit



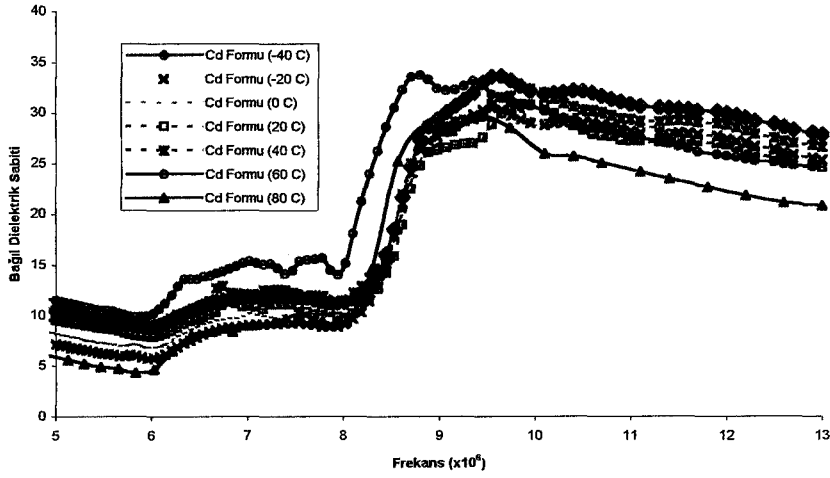
Şekil E4. 2. Ca- klinoptilolitin bağlı dielektrik sabitinin frekans ile değişimi

Li- klinoptilolit

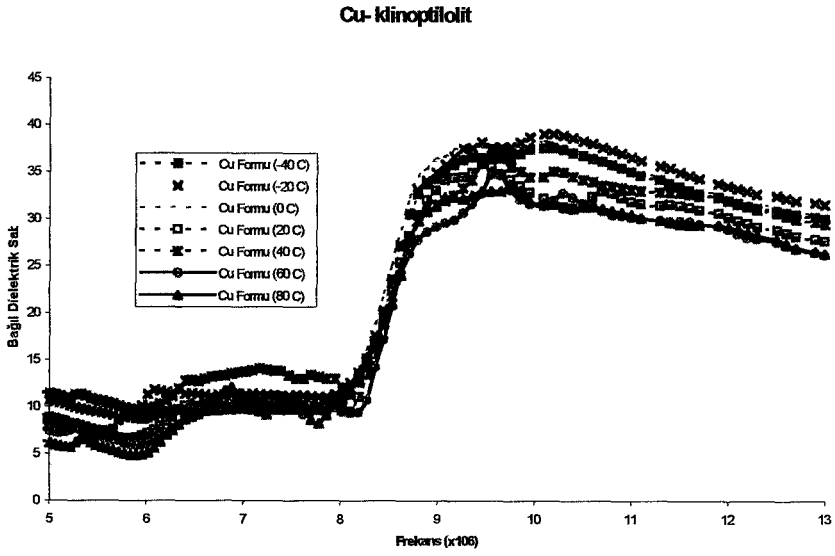


Şekil E4. 3. Li- klinoptilolitın bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi

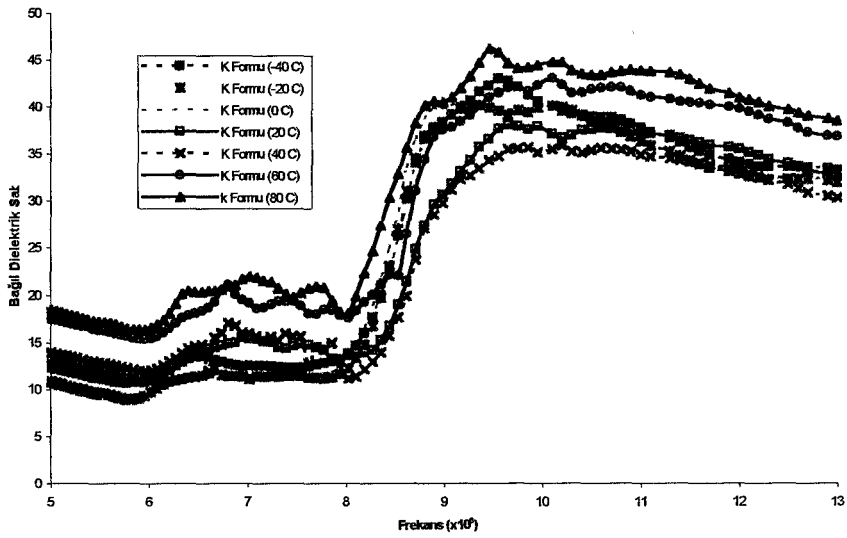
Cd- klinoptilolit



Şekil E4. 4. Cd- klinoptilolitın bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi

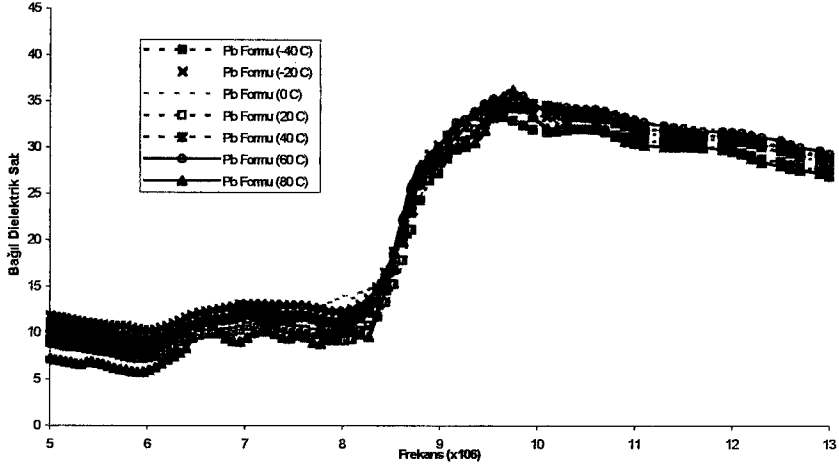


Şekil E4. 5. Cu- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi

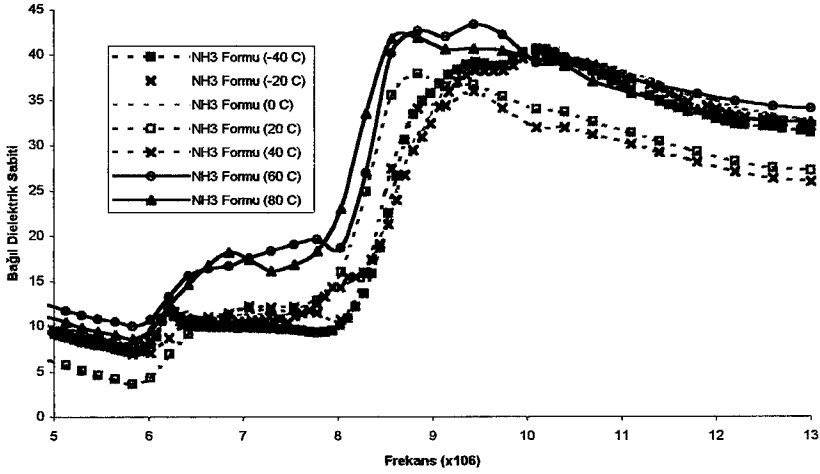


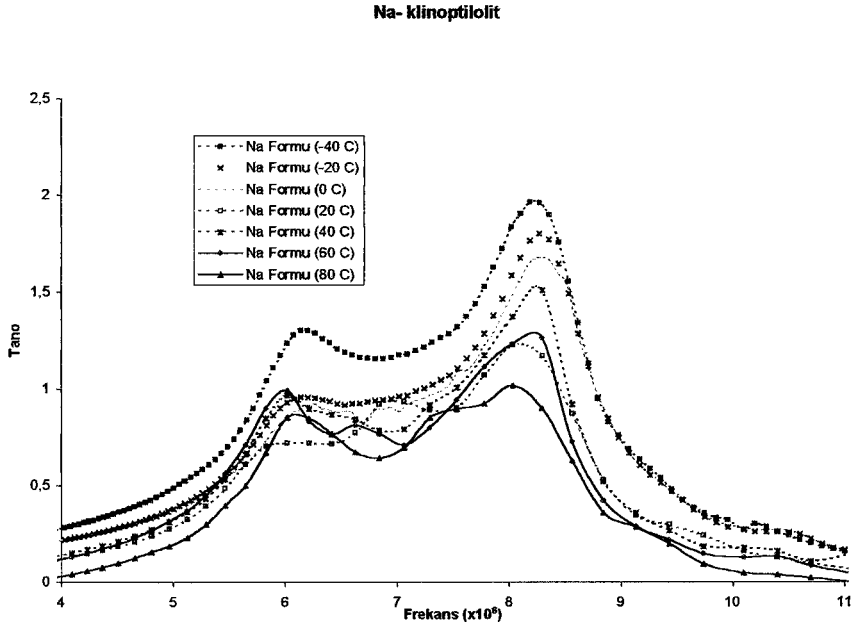
Şekil E4.6. K- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi

Pb- klinoptilolit

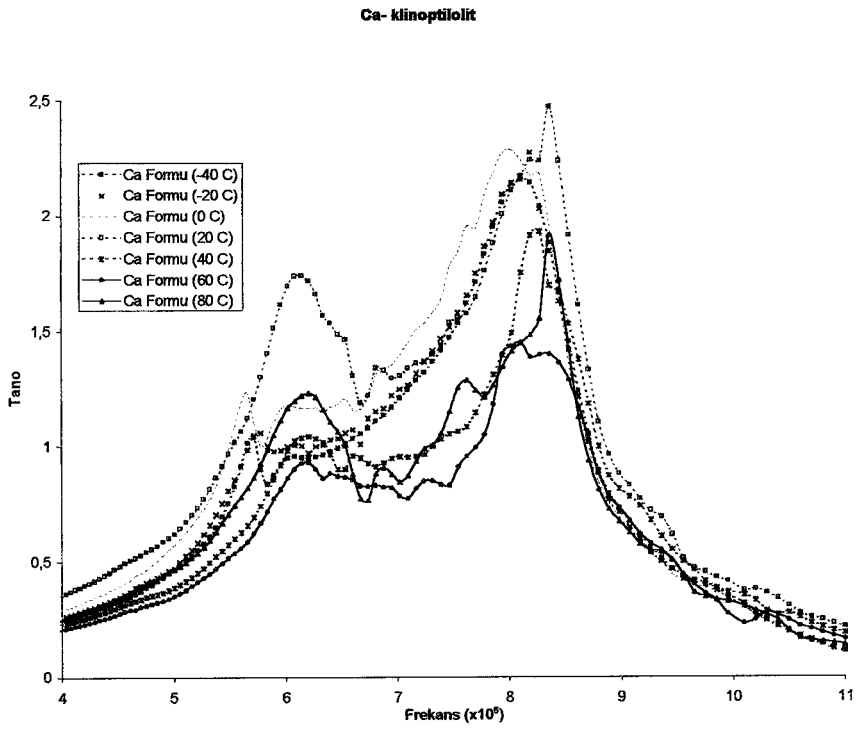


Şekil E4.7. Pb- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin frekansla değişimi

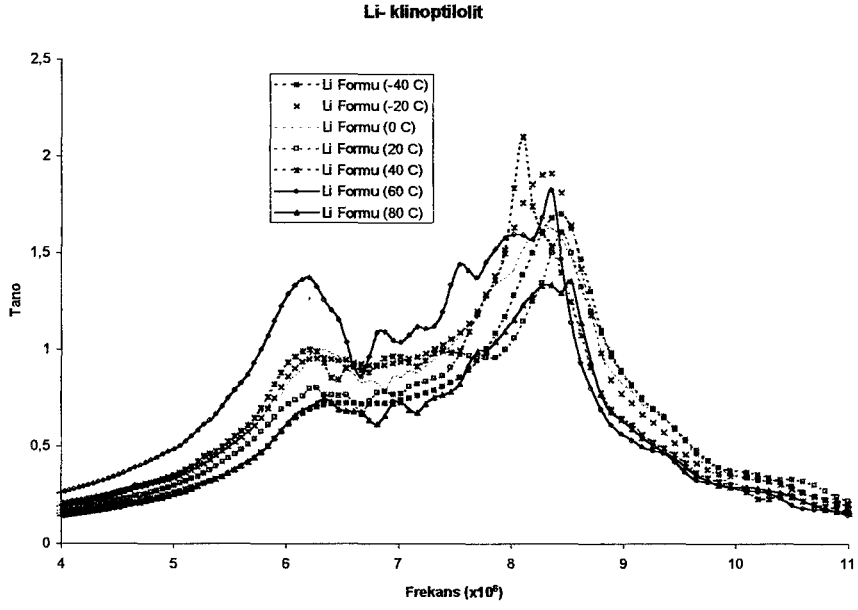
NH₃- klinoptilolitŞekil E4.8. NH₃- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin frekansla değişimi



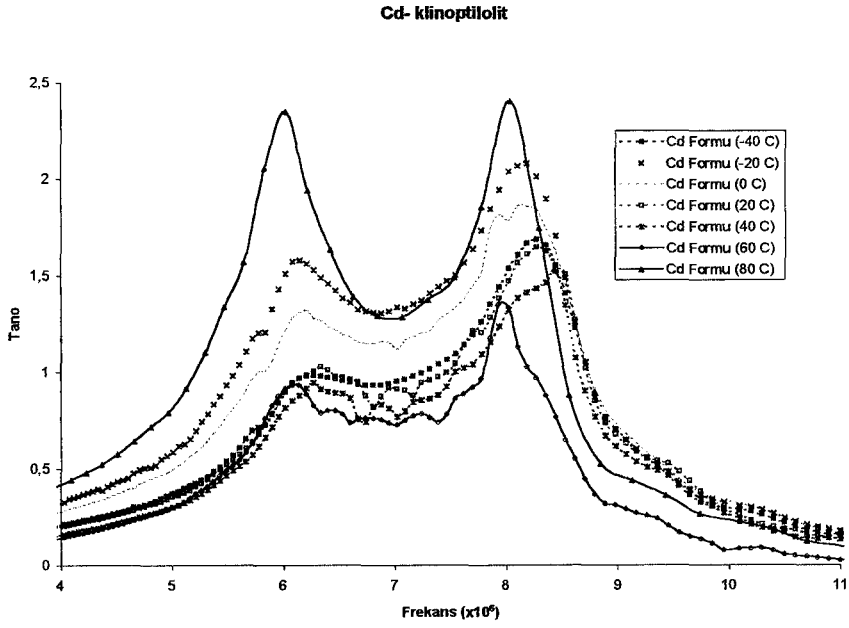
Şekil E4.9. Na- klinoptilolit'in kayıp tanjantının frekans ile değişimi



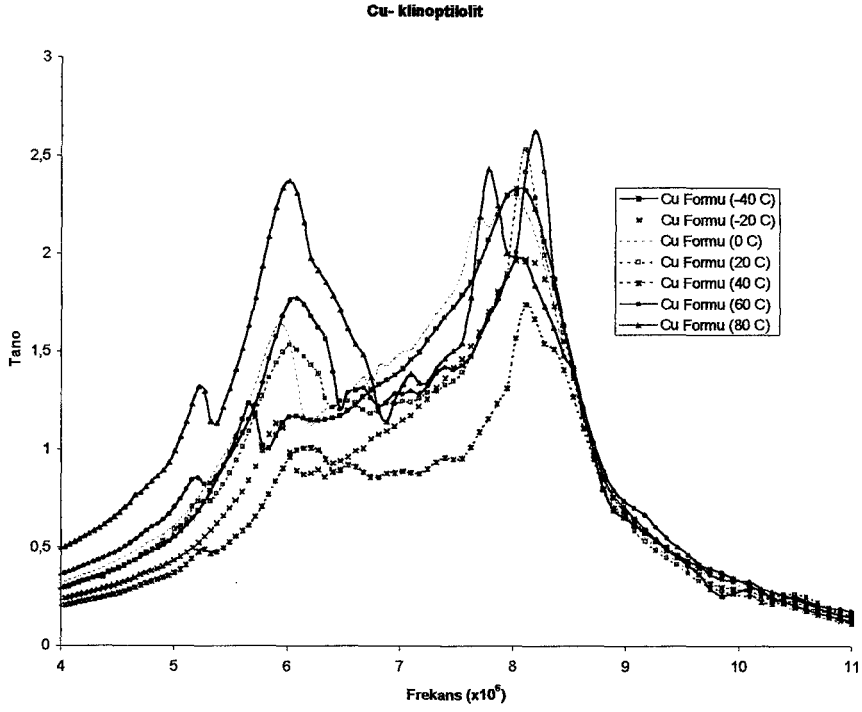
Şekil E4.10. Ca- klinoptilolit'in kayıp tanjantının frekans ile değişimi



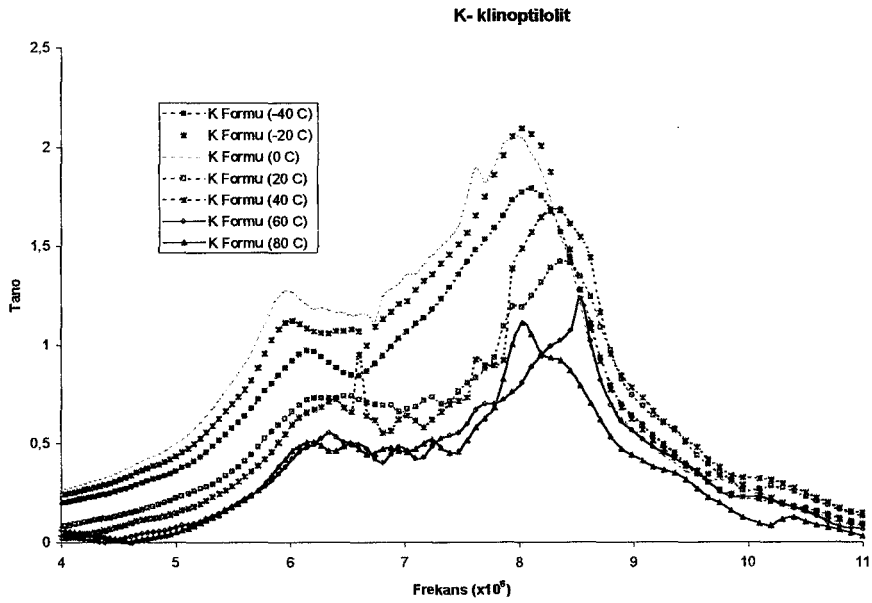
Şekil E4.11. Li- klinoptilolit'in kayıp tanjantının frekans ile değişimi



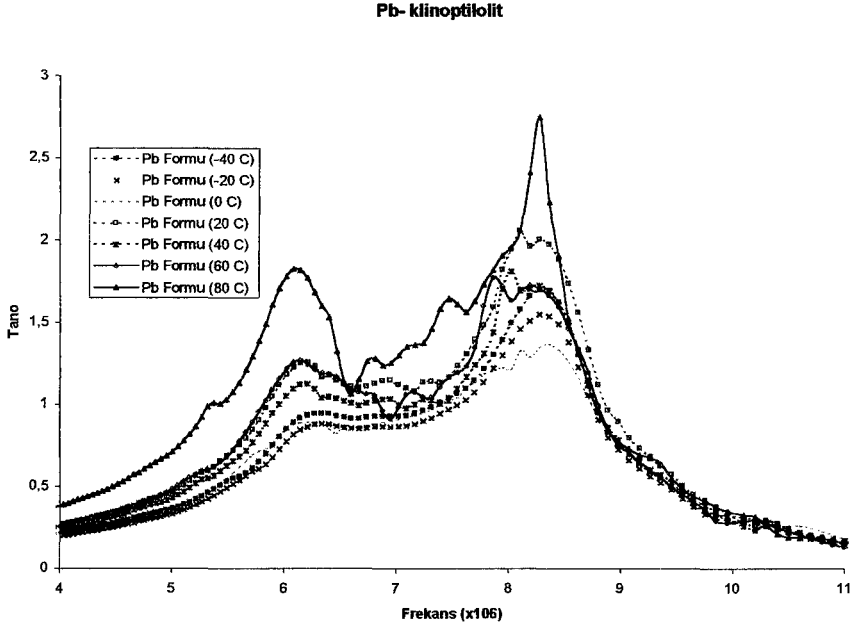
Şekil E4.12. Cd- klinoptilolit'in kayıp tanjantının frekans ile değişimi



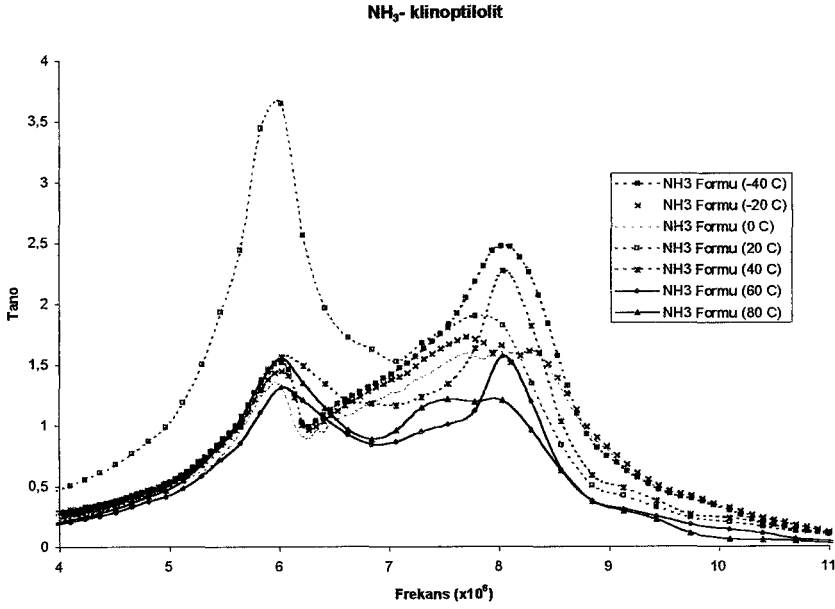
Şekil E4. 13. Cu- klinoptilolitın kayıp tanjantının frekans ile değişimi

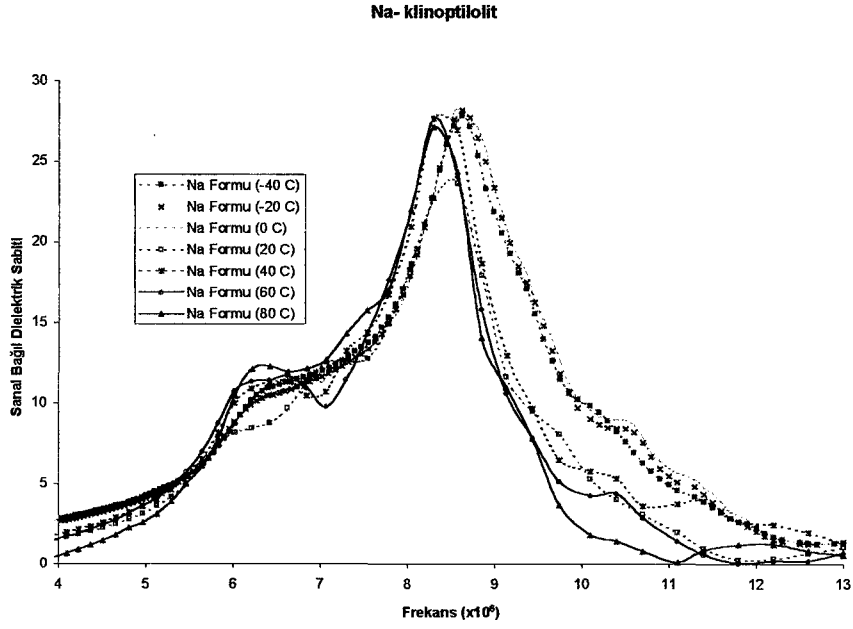


Şekil E4. 14. K- klinoptilolitın kayıp tanjantının frekans ile değişimi

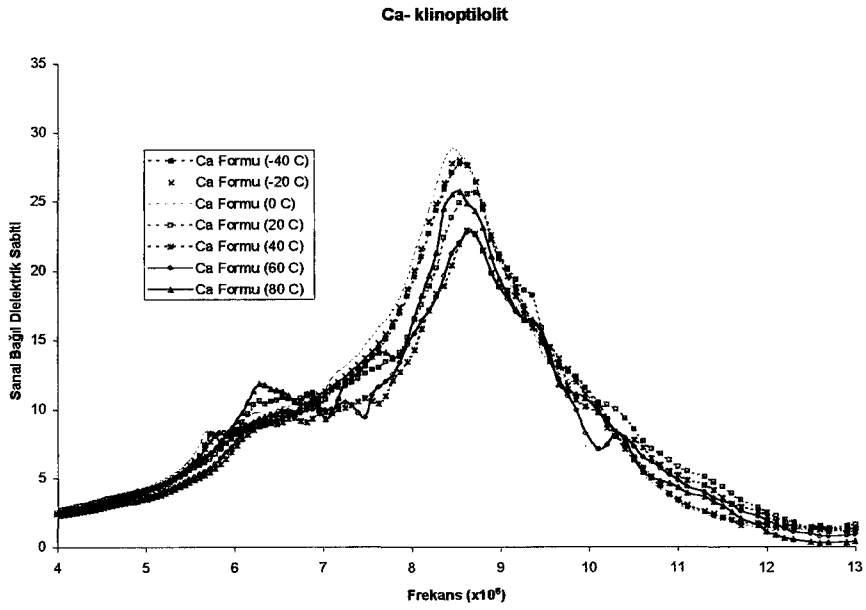


Şekil E4.15. Pb- klinoptilolitinin kayıp tanjantının frekans ile değişimi

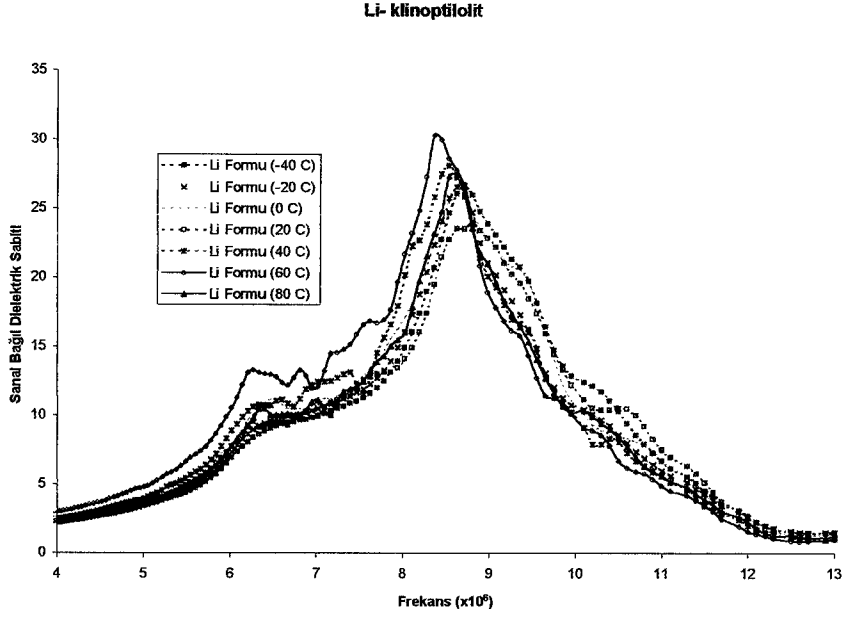
Şekil E4.16. NH₃- klinoptilolitinin kayıp tanjantının frekans ile değişimi



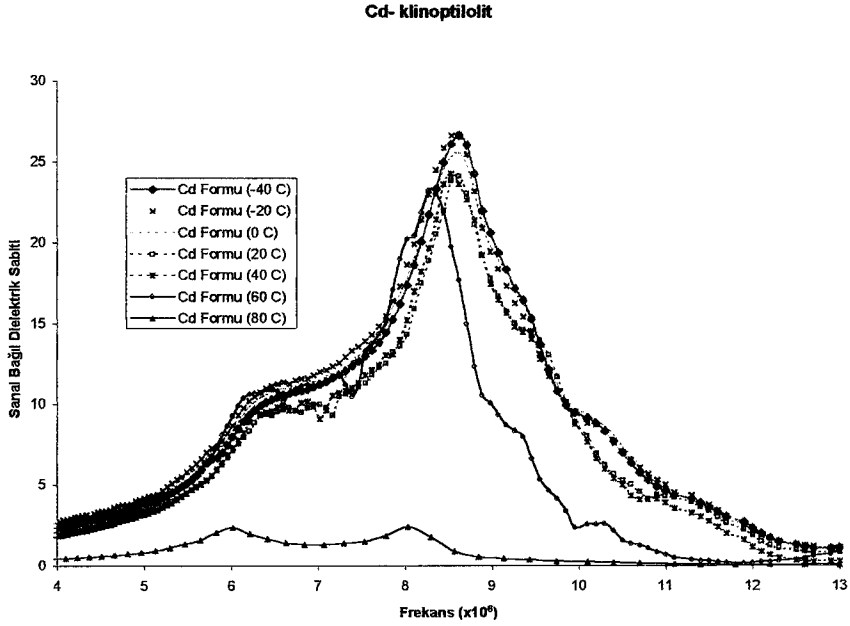
Şekil E4.17. Na- klinoptilolitın sanal bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi



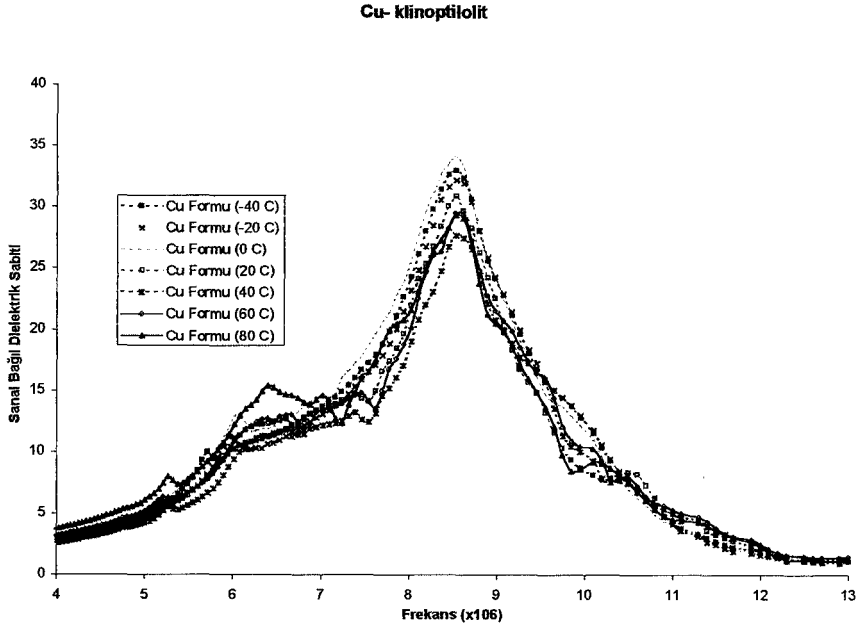
Şekil E4.18. Ca- klinoptilolitın sanal bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi



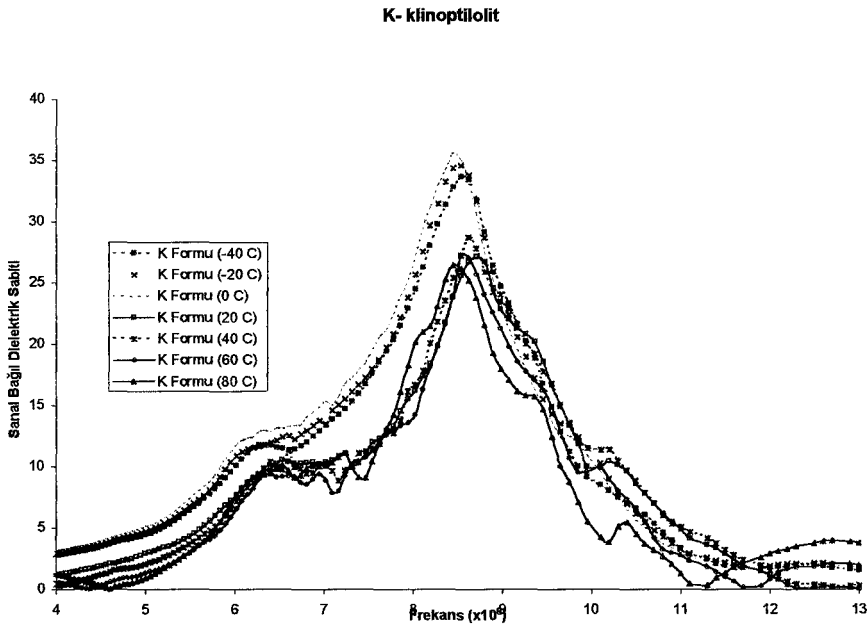
Şekil E4. 19. Li- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi



Şekil E4. 20. Cd- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi

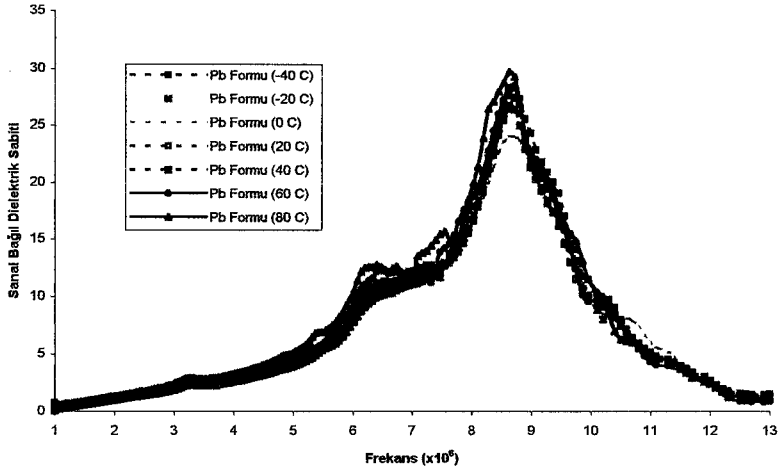


Şekil E4.21. Cu- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi

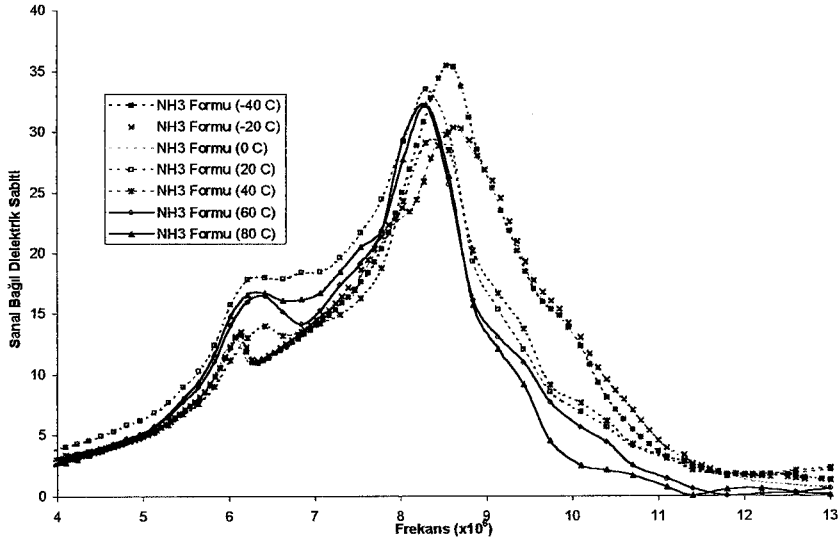


Şekil E4.22. K- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi

Pb- klinoptilolit

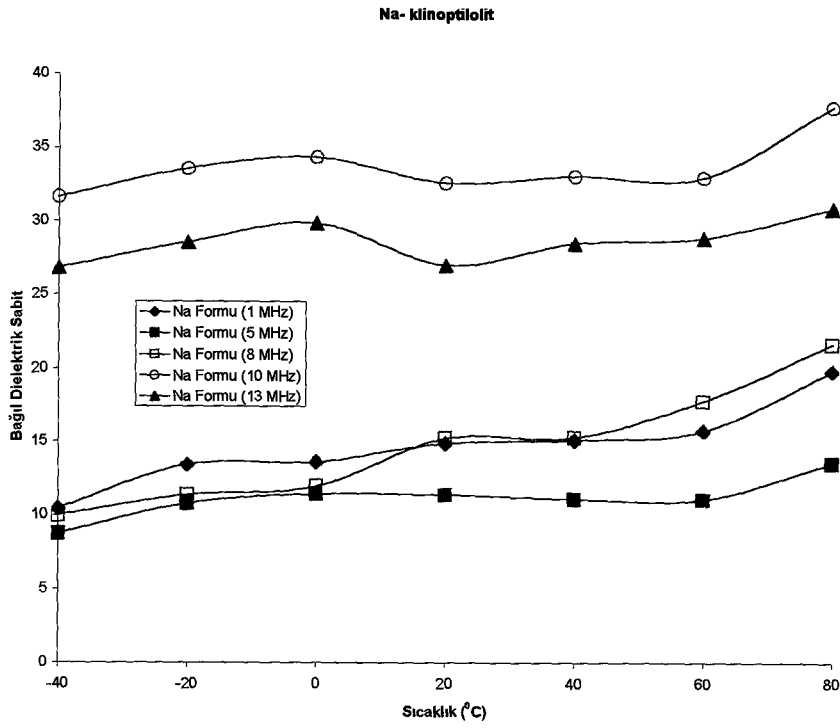


Şekil E4. 23. Pb- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi

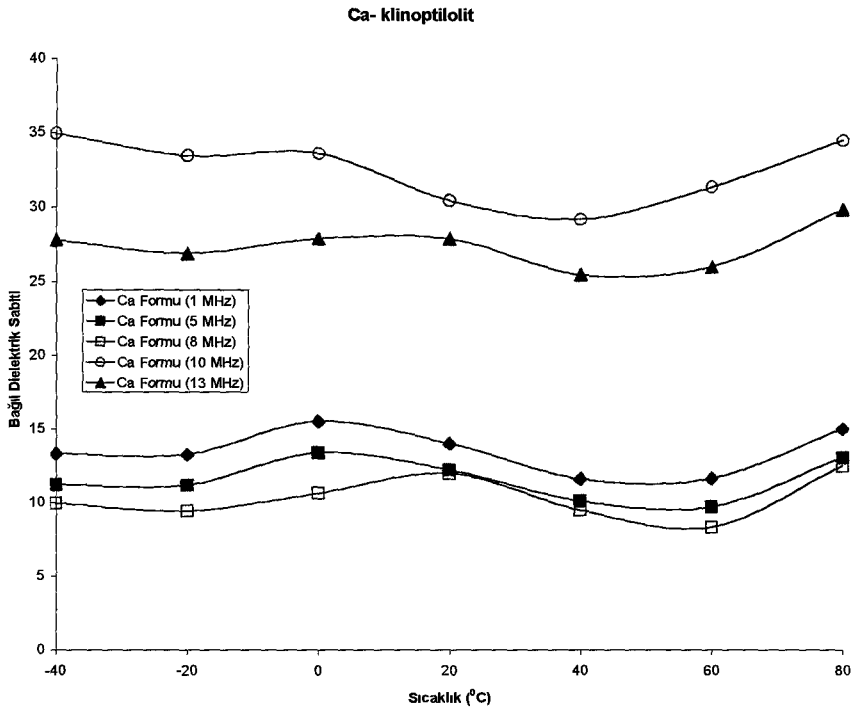
NH₃- klinoptilolitŞekil E4. 24. NH₃- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin frekans ile değişimi

Ek - 5

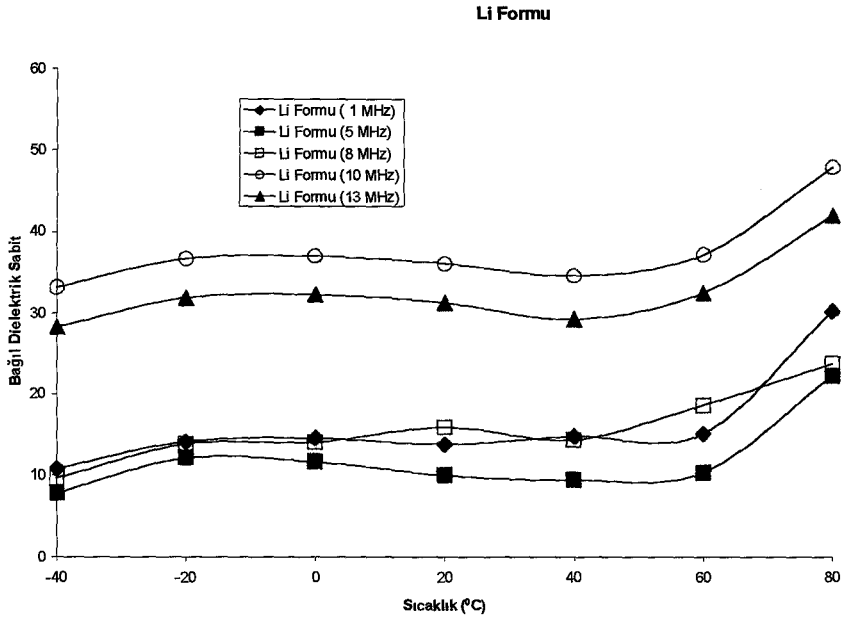
**NUMUNELERİN BAĞIL DİELEKTRİK SABİTLERİNİN (ϵ'), KAYIP
TANJANTLARININ ($\tan\delta$) VE SANAL BAĞIL DİELEKTRİK
SABİTLERİNİN (ϵ'') SICAKLIK İLE DEĞİŞİM GRAFİKLERİ**



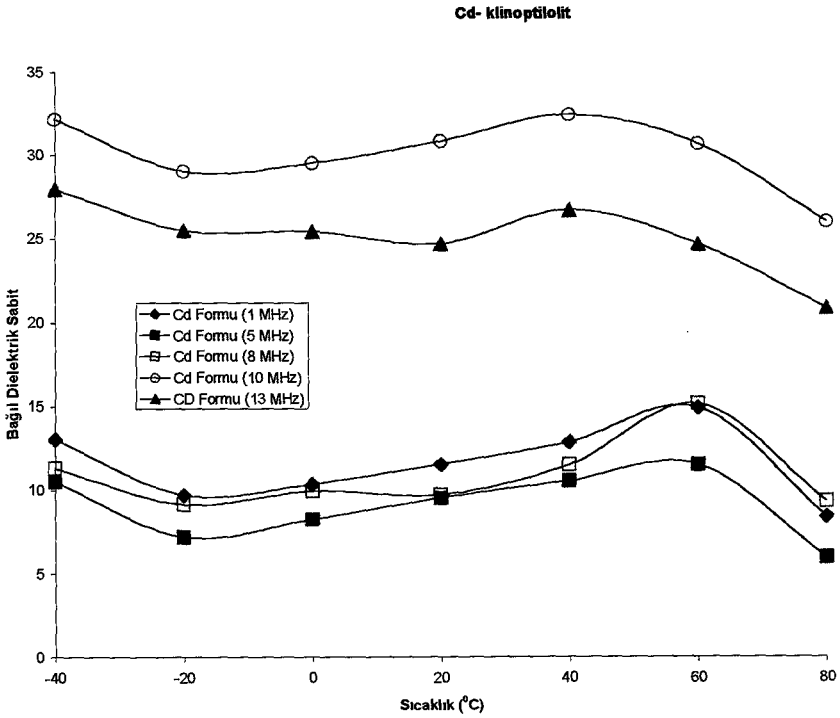
Şekil E5. 1. Na- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi



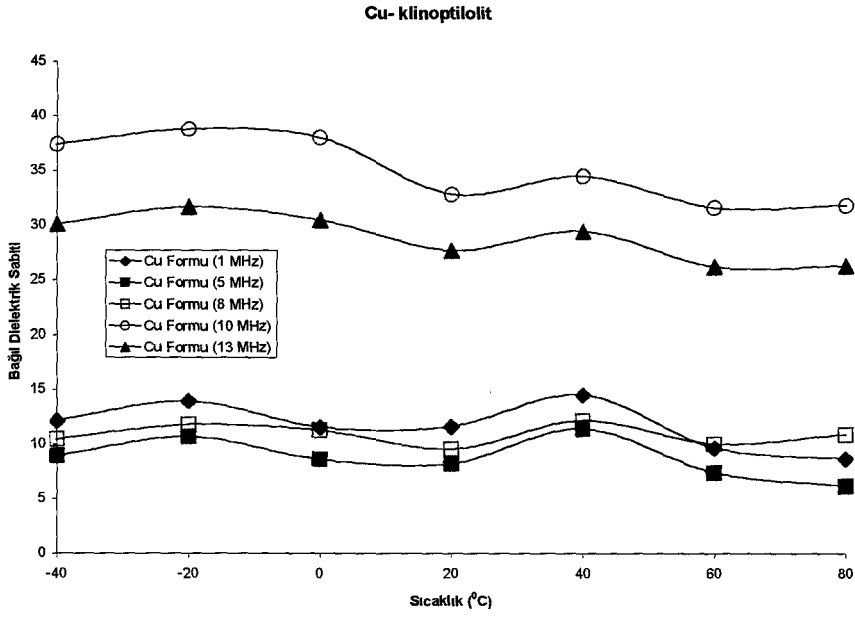
Şekil E5. 2. Ca- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi



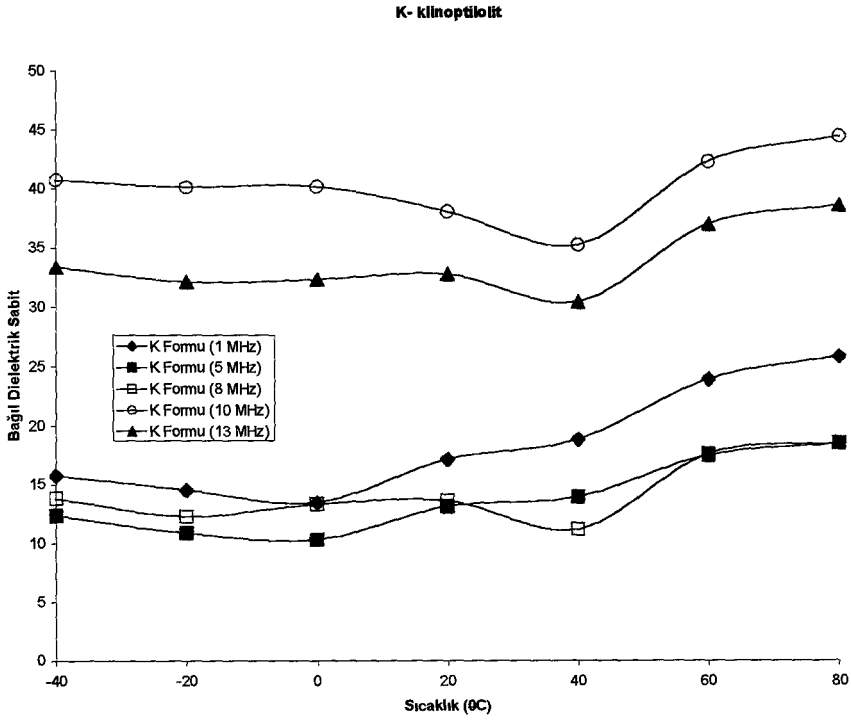
Şekil E5. 3. Li- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi



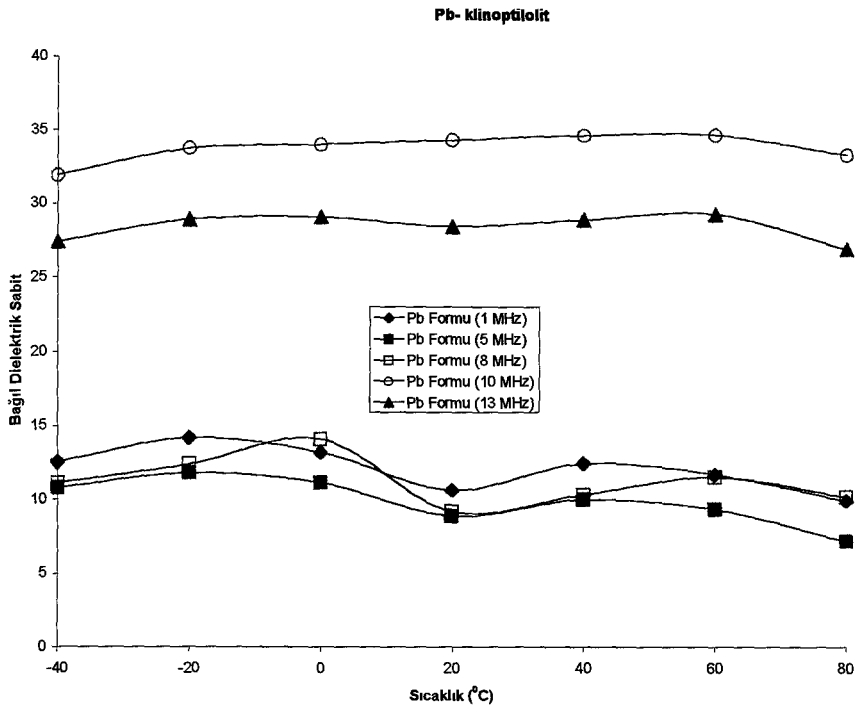
Şekil E5. 4. Cd- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi



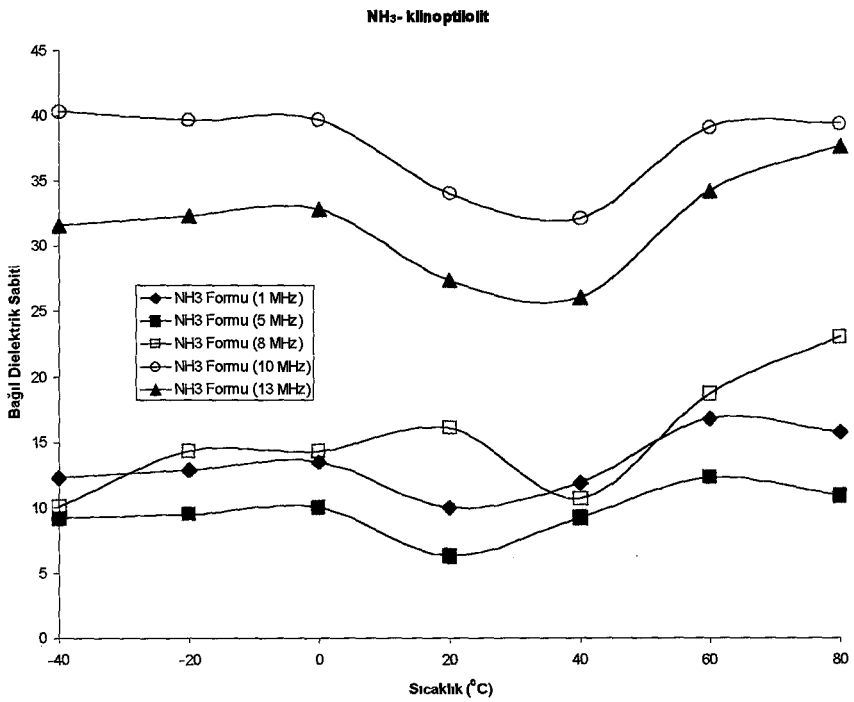
Şekil E5. 5. Cu- klinoptilolitın bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi

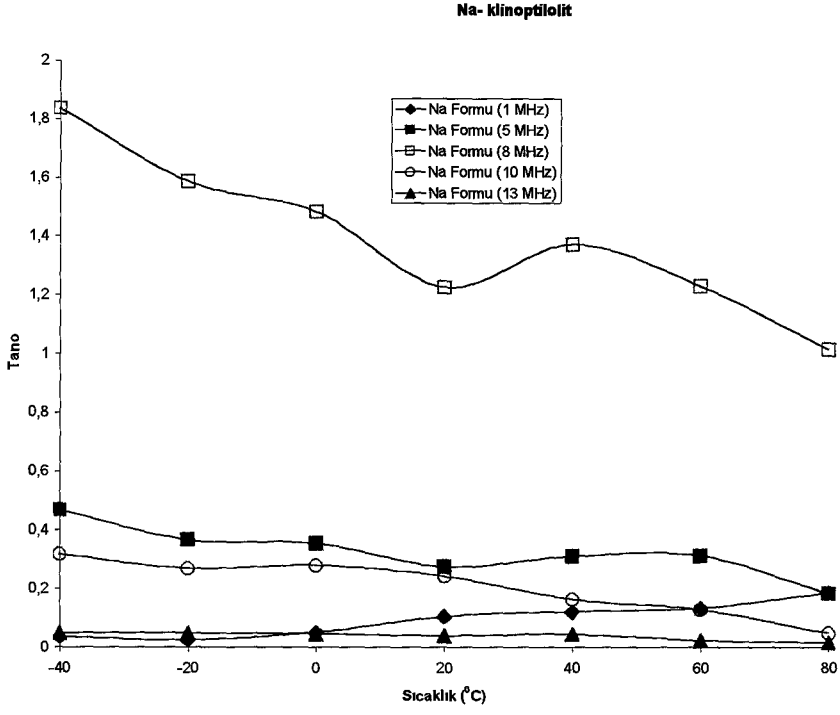


Şekil E5. 6. K- klinoptilolitın bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi

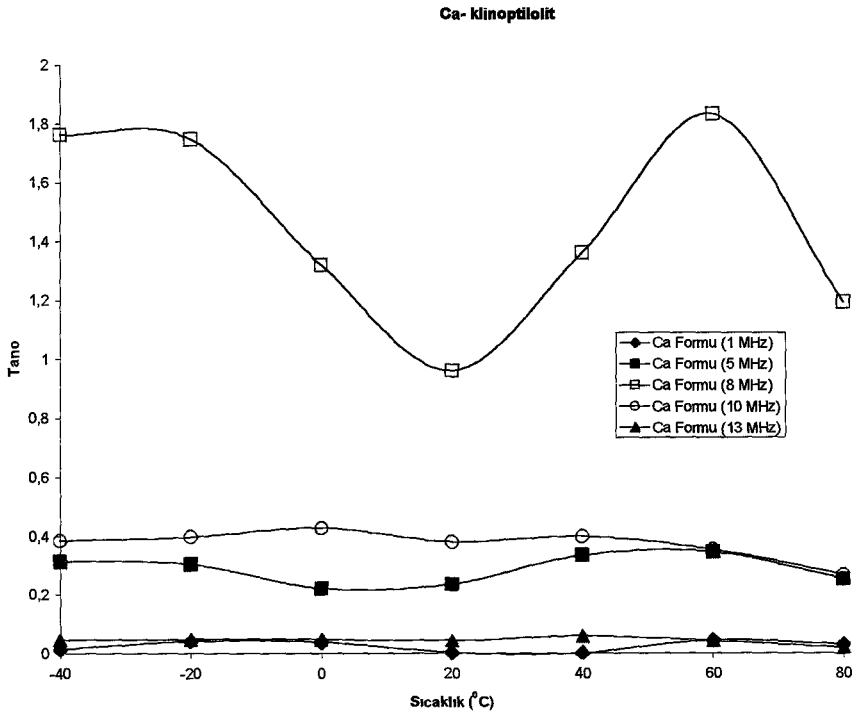


Şekil E5. 7. Pb- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi

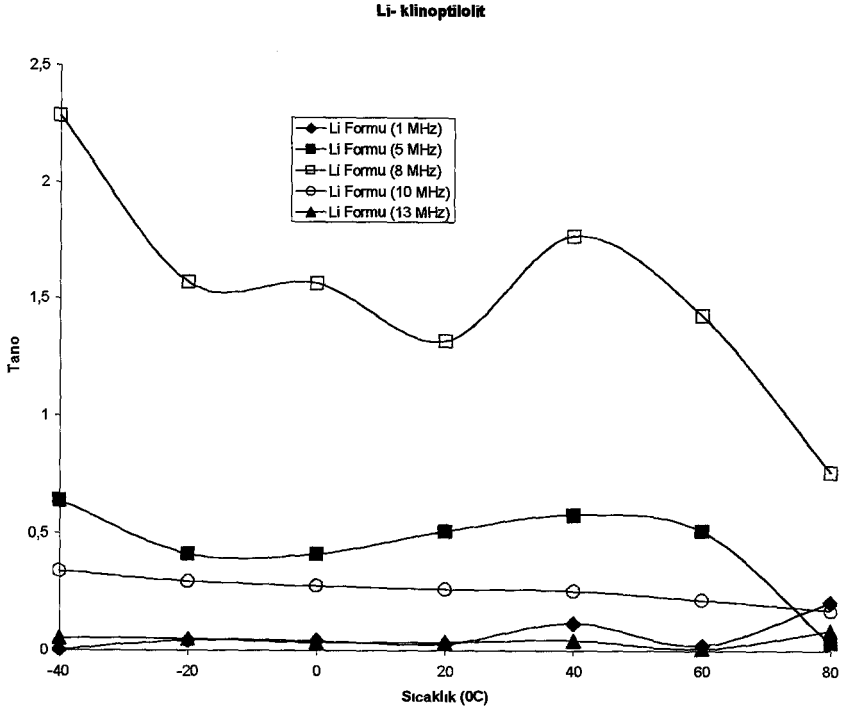
Şekil E5. 8. NH₃- klinoptilolitin bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi



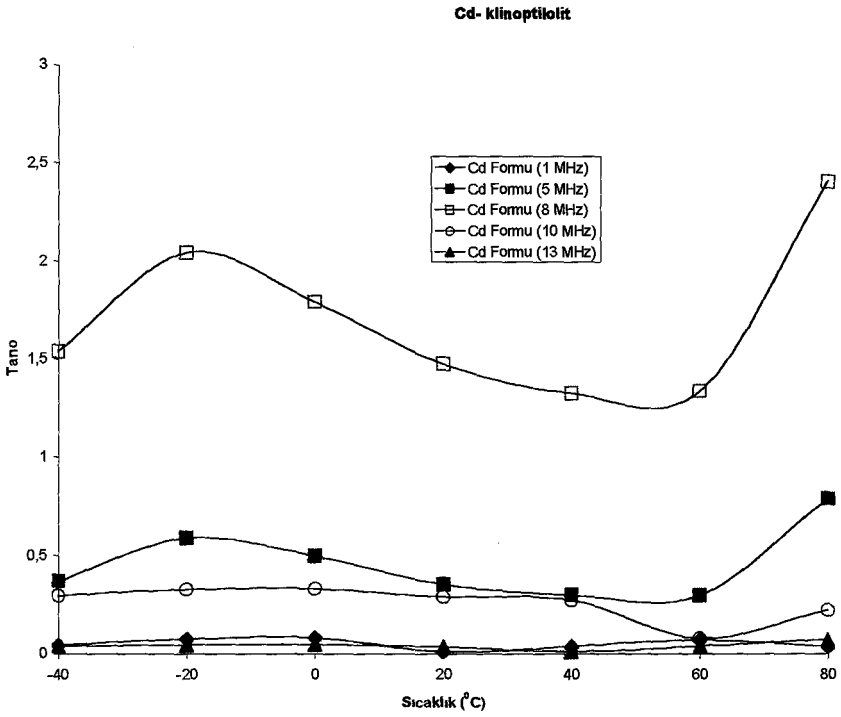
Şekil E5.9. Na- klinoptilolitin kayıp tanjantının sıcaklık ile değişimi



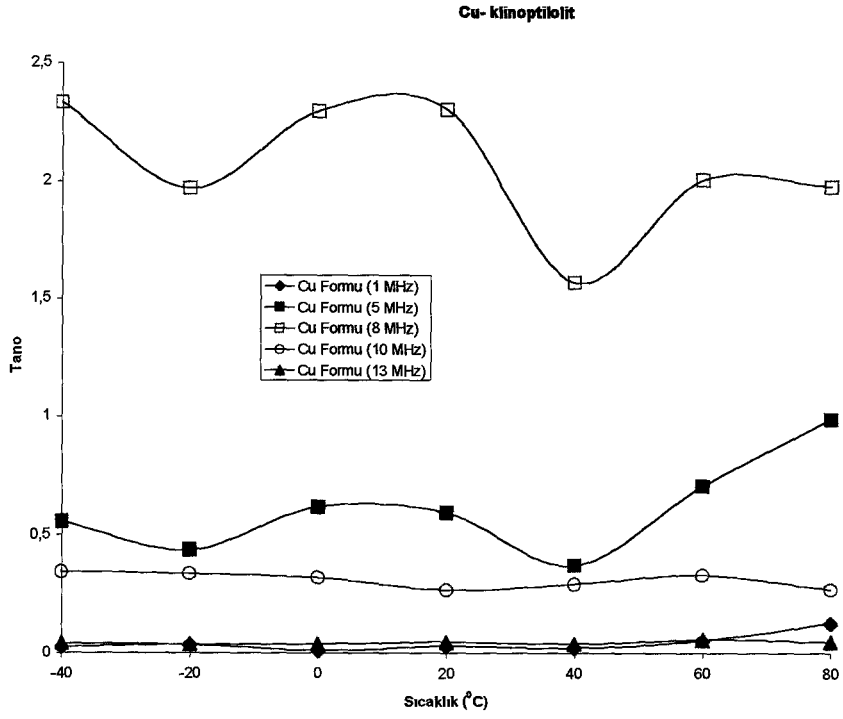
Şekil E5.10. Ca- klinoptilolitin kayıp tanjantının sıcaklık ile değişimi



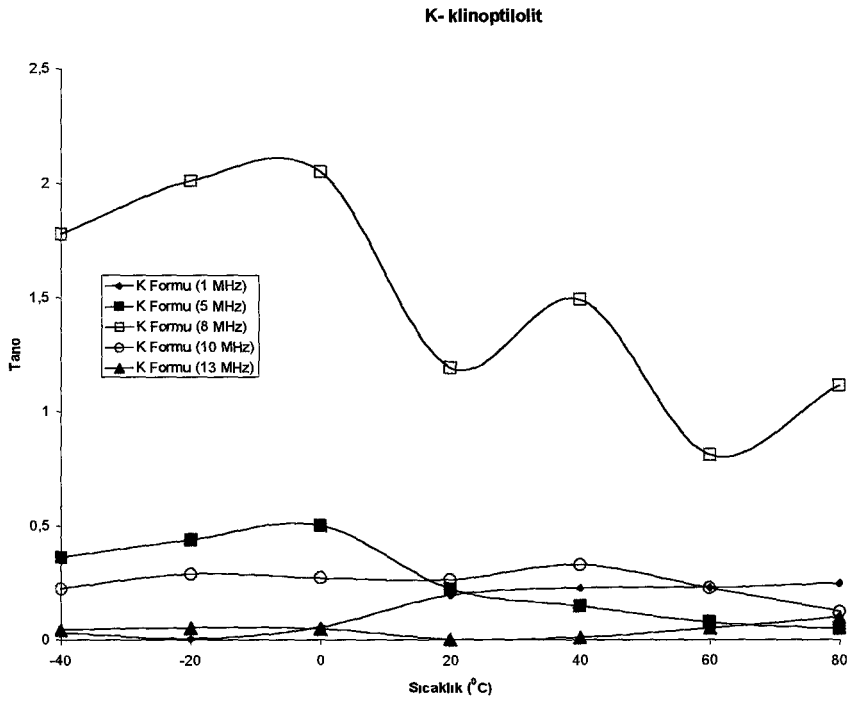
Şekil E5.11. Li- klinoptilolit'in kayıp tanjantının sıcaklık ile değişimi



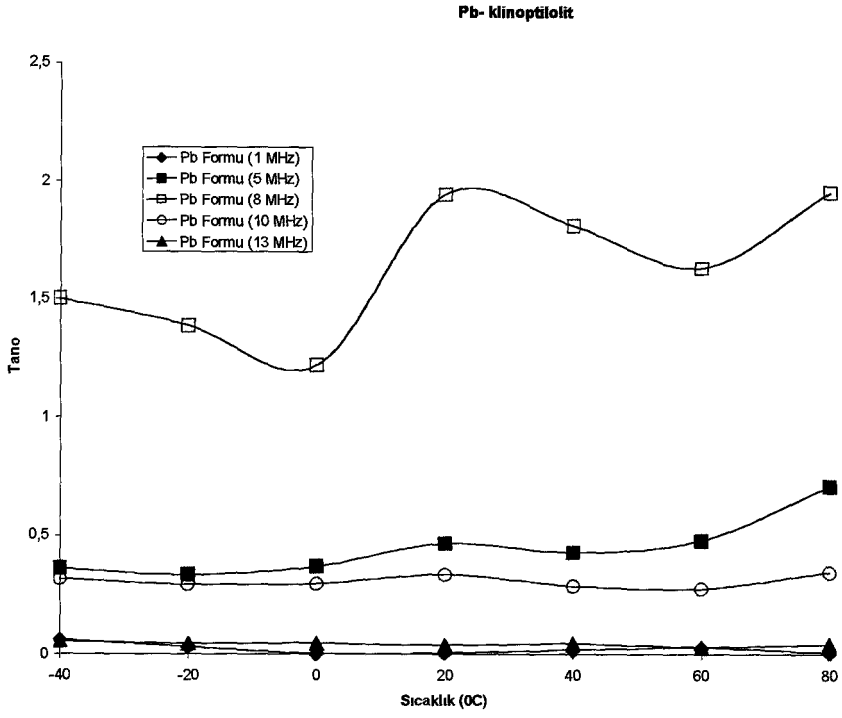
Şekil E5.12. Cd- klinoptilolit'in kayıp tanjantının sıcaklık ile değişimi



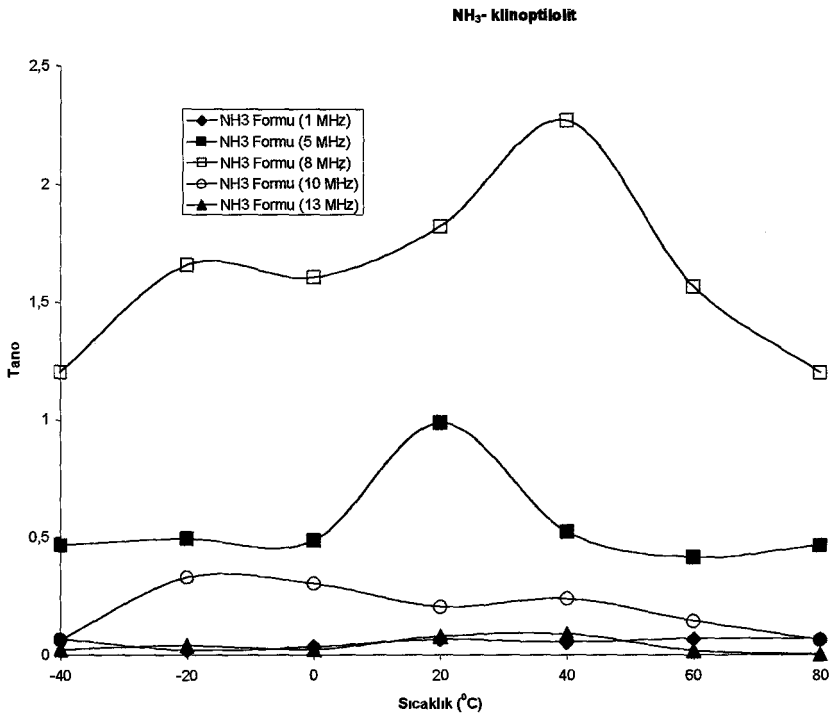
Şekil E5.13. Cu- klinoptilolit'in kayıp tanjantının sıcaklık ile değişimi

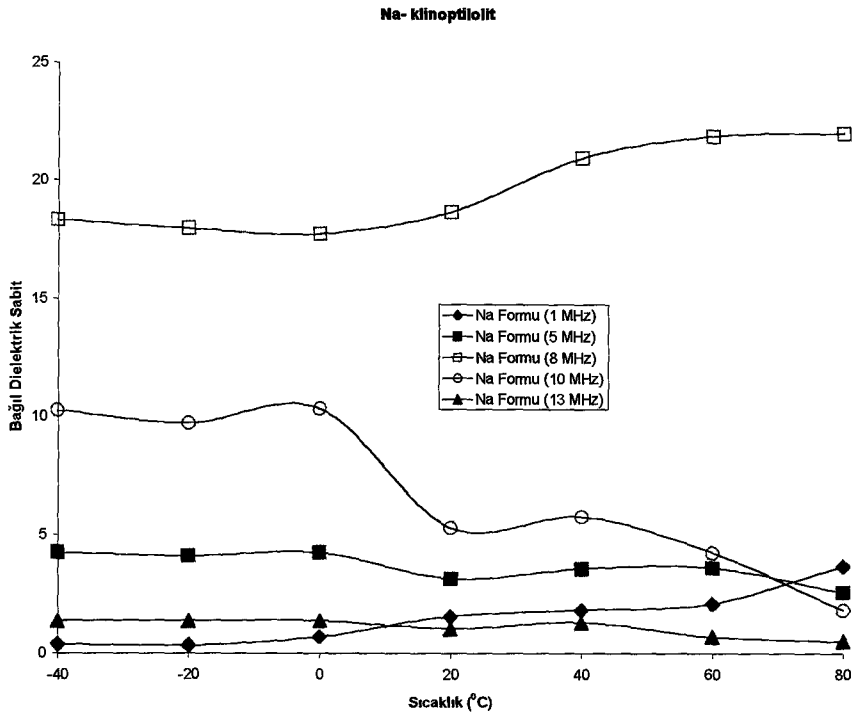


Şekil E5.14. K- klinoptilolit'in kayıp tanjantının sıcaklık ile değişimi

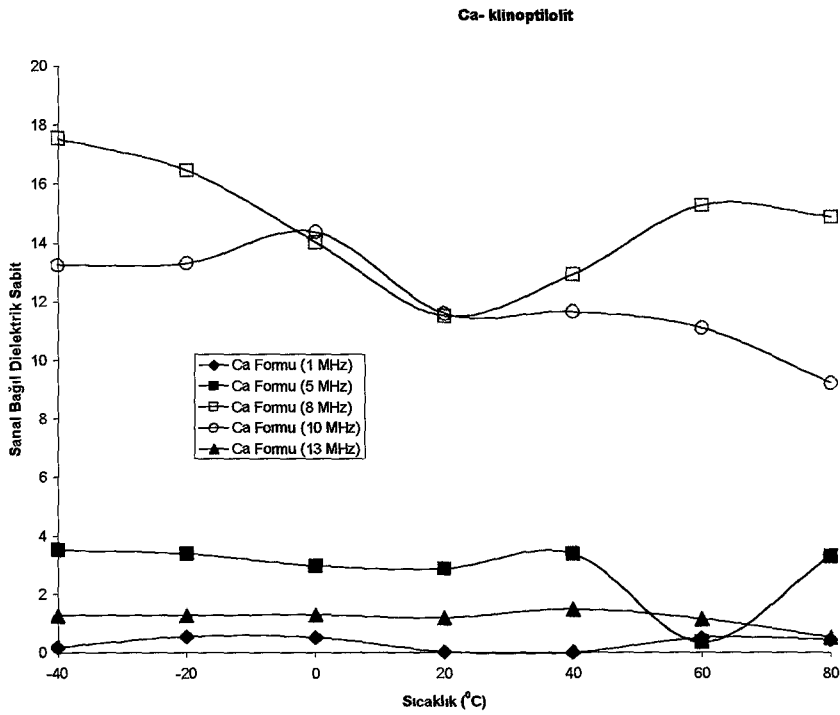


Şekil E5.15. Pb- klinoptilolitin kayıp tanjantının sıcaklık ile değişimi

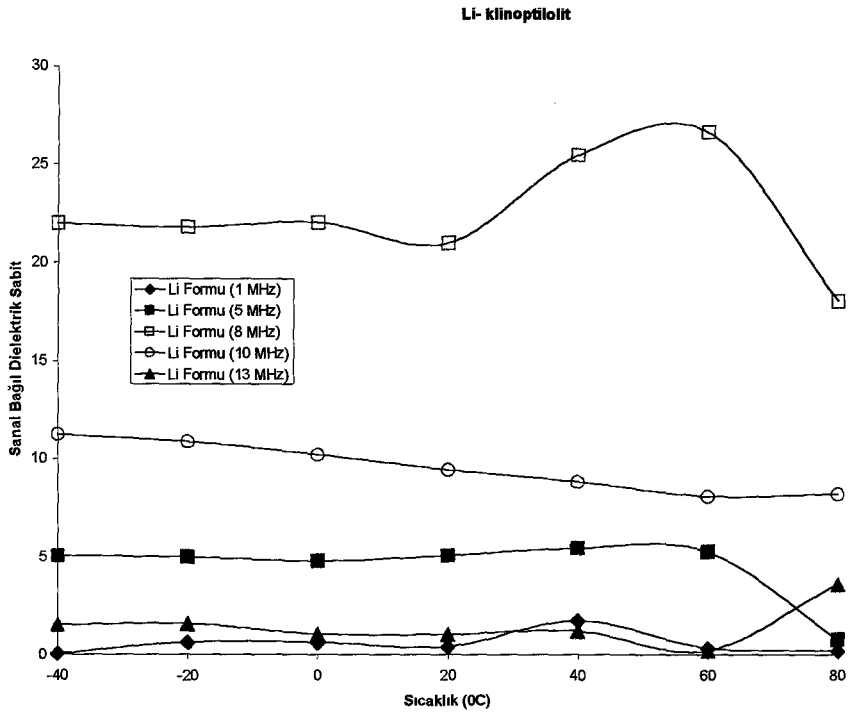
Şekil E5.16. NH₃- klinoptilolitin kayıp tanjantının sıcaklık ile değişimi



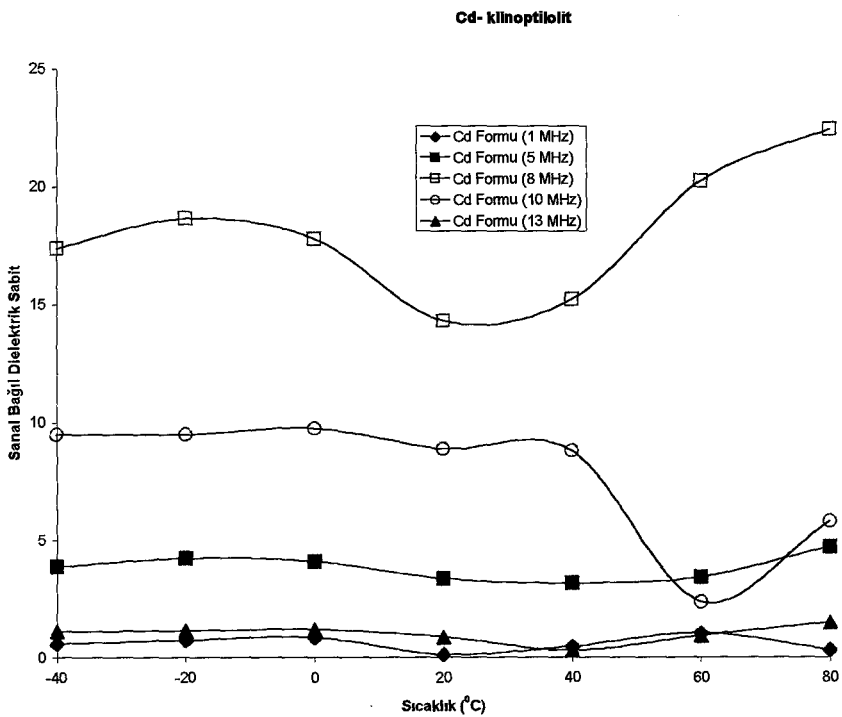
Şekil E5.17. Na- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi



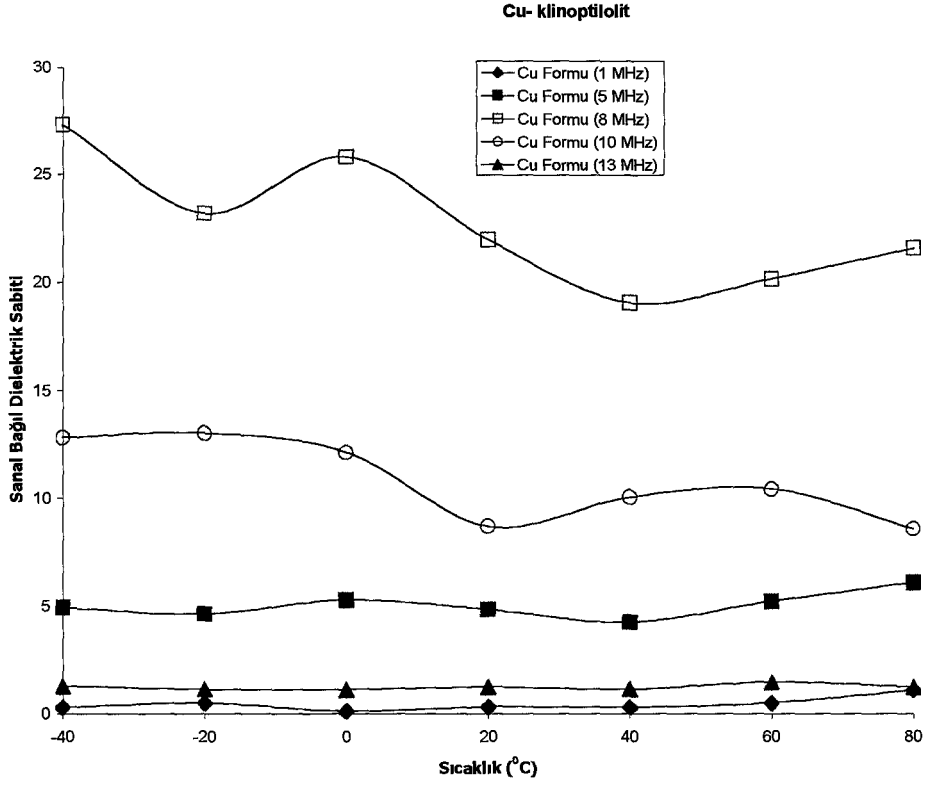
Şekil E5.18. Ca- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi



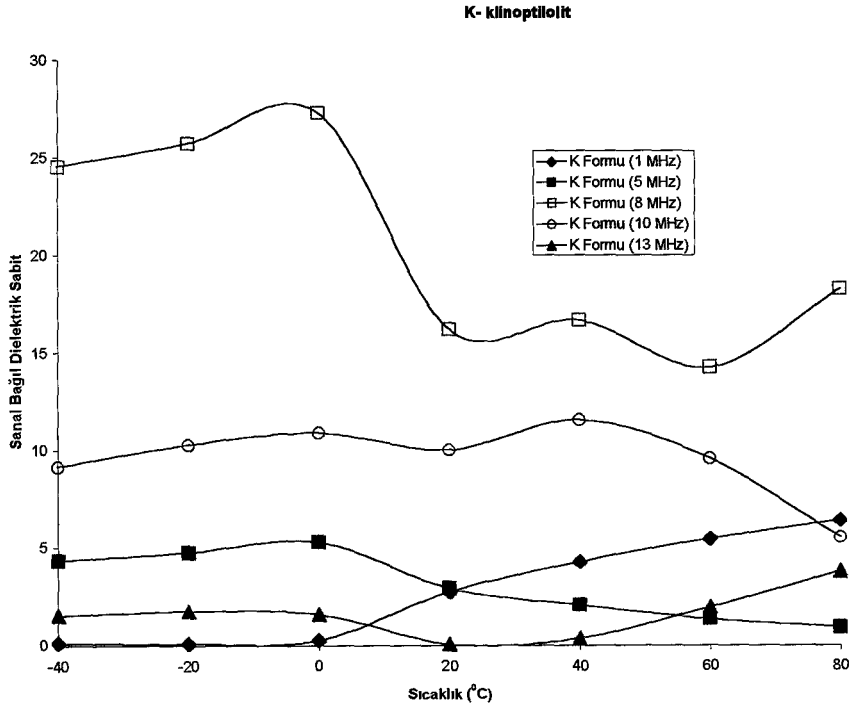
Şekil E5.19. Li- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi



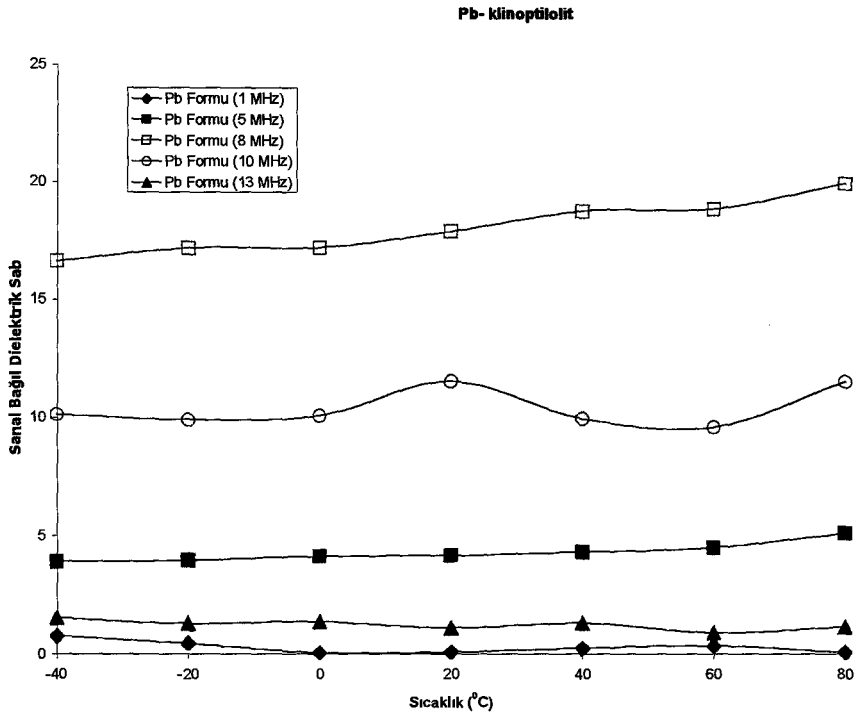
Şekil E5.20. Cd- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi



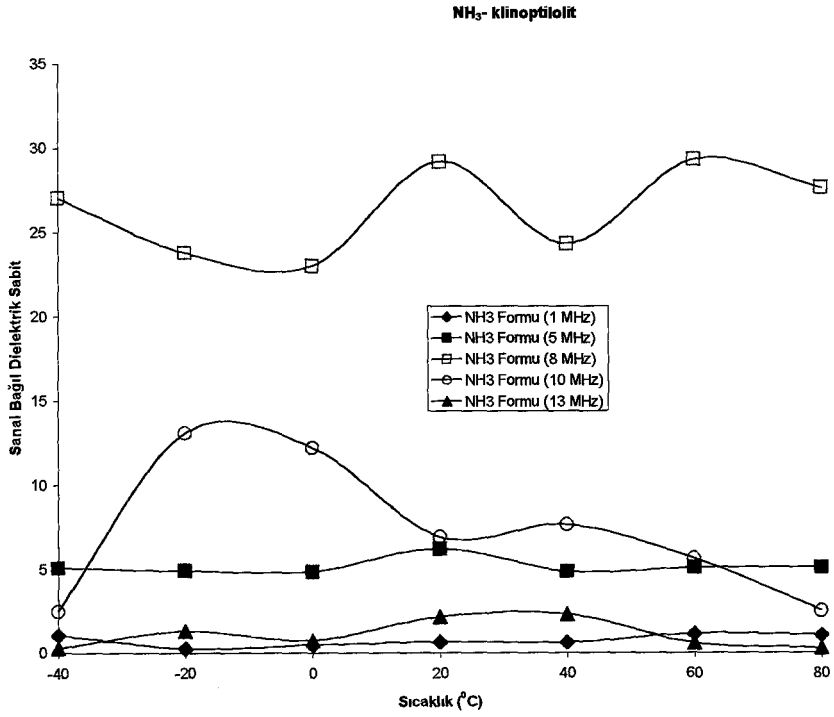
Şekil E5.21. Cu- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi



Şekil E5.22. K- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi

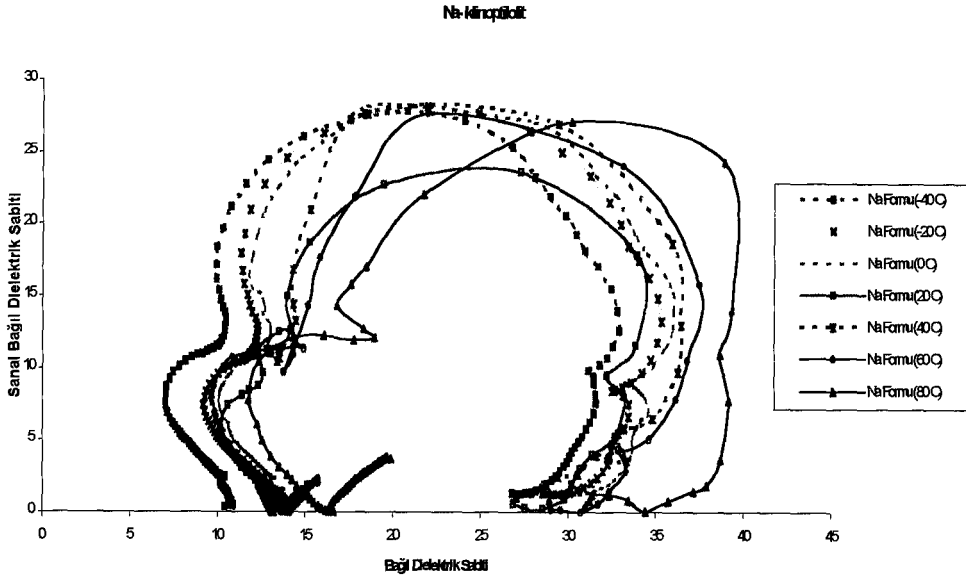


Şekil E5.23. Pb- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi

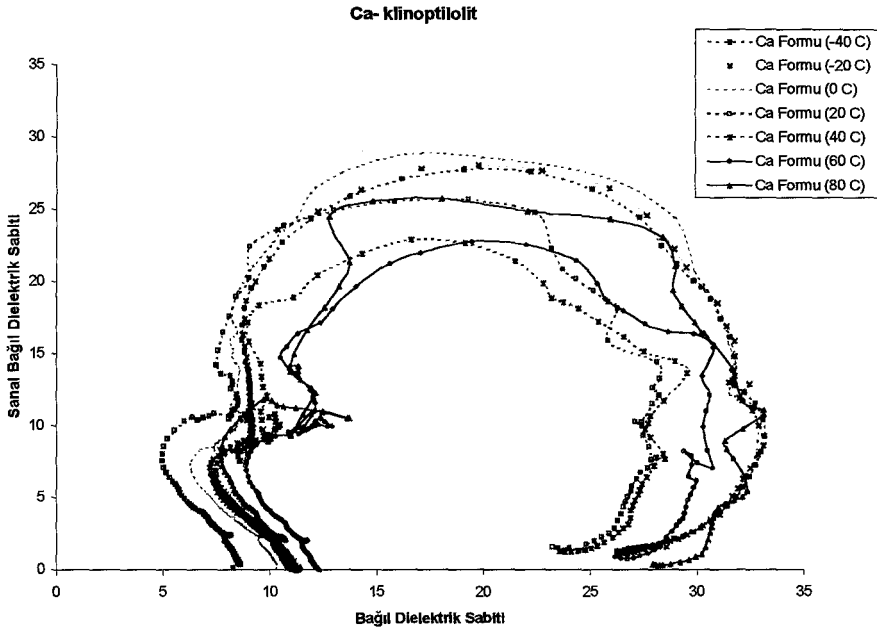
Şekil E5.24. NH₄- klinoptilolitin sanal bağıl dielektrik sabitinin sıcaklık ile değişimi

Ek - 6

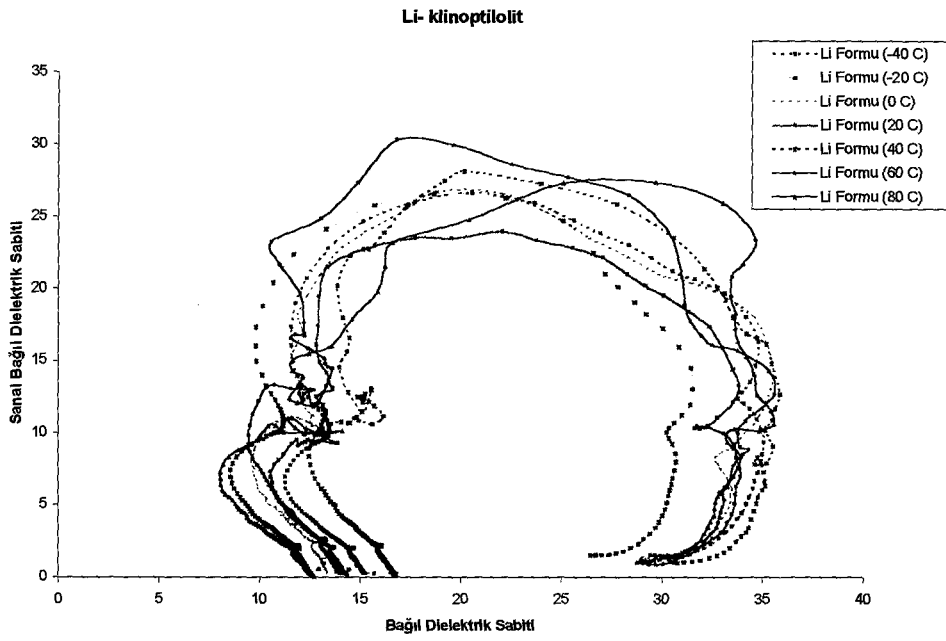
NUMUNELERİN COLE – COLE EĞRİLERİ



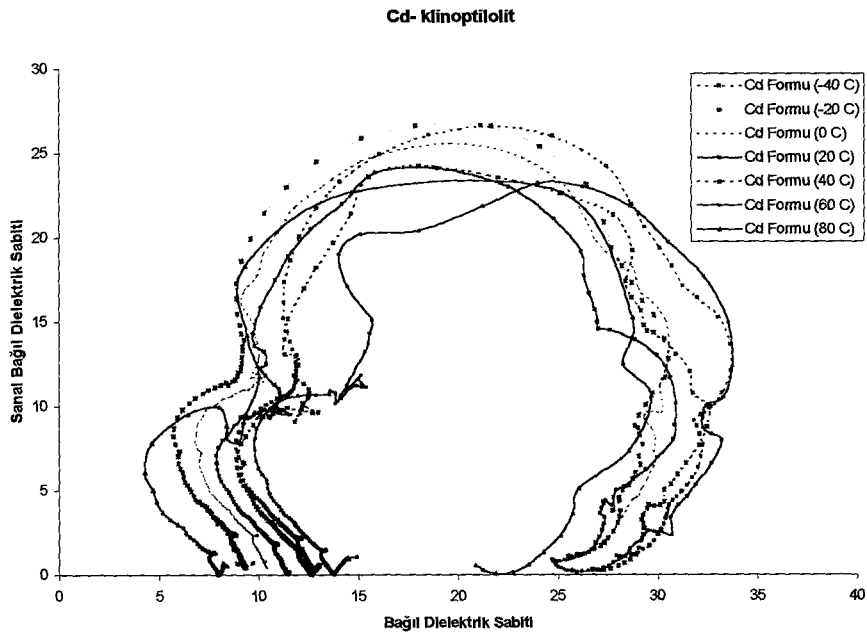
Şekil E6.1. Na- klinoptilolitin Cole – Cole eğrisi



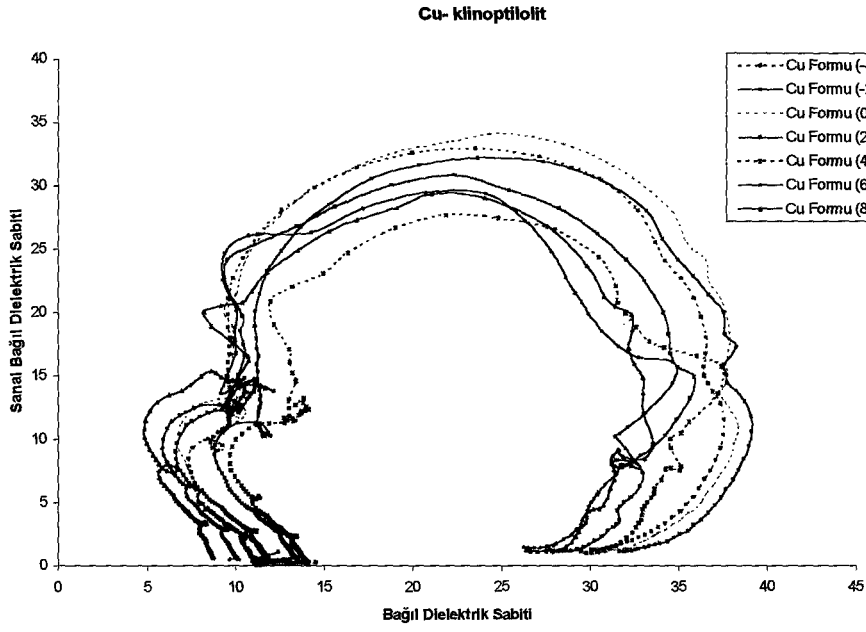
Şekil E6.2. Ca- klinoptilolitin Cole – Cole eğrisi



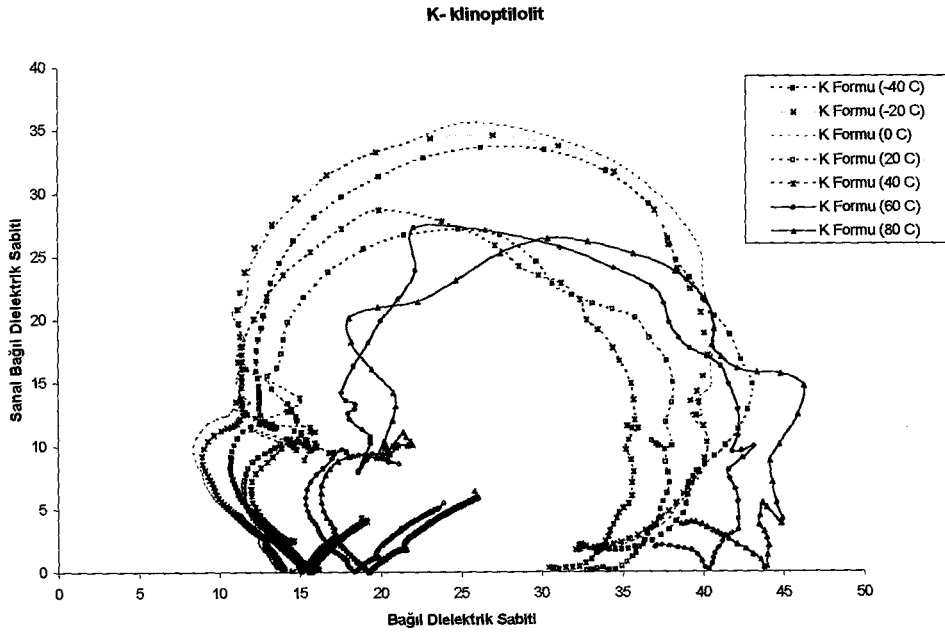
Şekil E6.3. Li- klinoptilolitinin Cole – Cole eğrisi



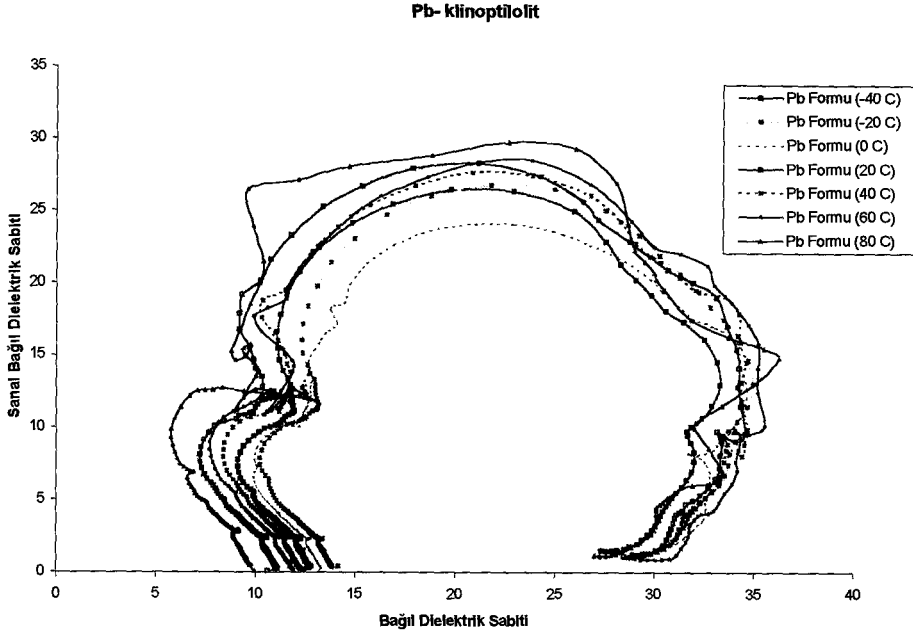
Şekil E6.4. Cd- klinoptilolitinin Cole – Cole eğrisi



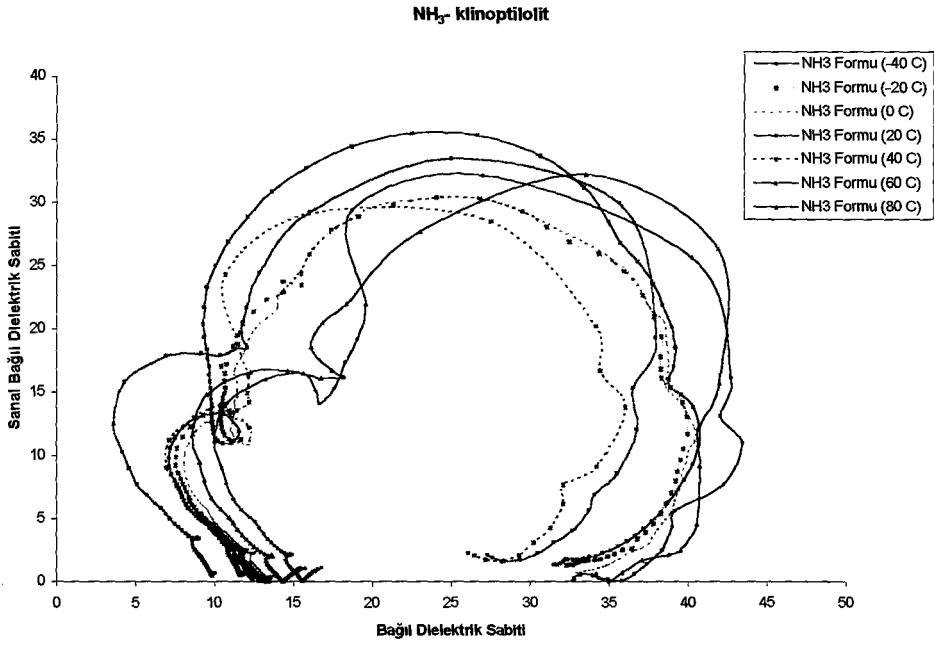
Şekil E6.5. Cu- klinoptilolit'in Cole – Cole eğrisi



Şekil E6.6. K- klinoptilolit'in Cole – Cole eğrisi



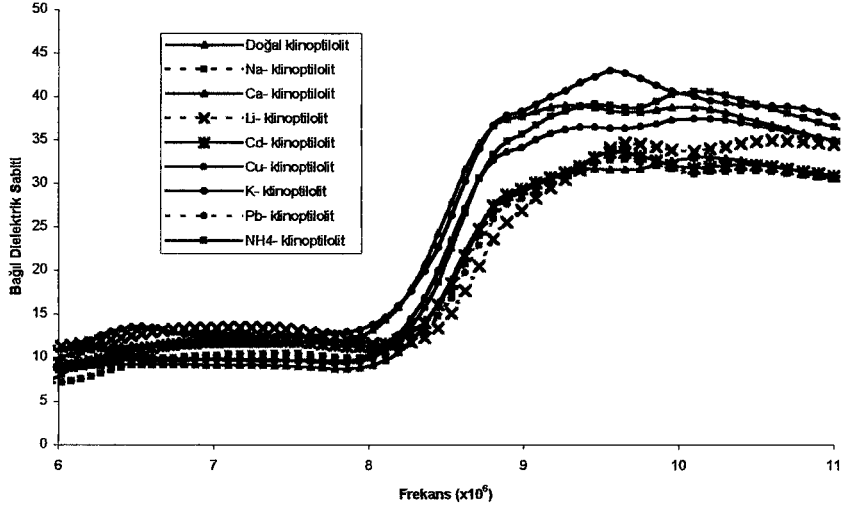
Şekil E6.7. Pb- klinoptilolitin Cole – Cole eğrisi

Şekil E6.8. NH₄- klinoptilolitin Cole – Cole eğrisi

Ek – 7

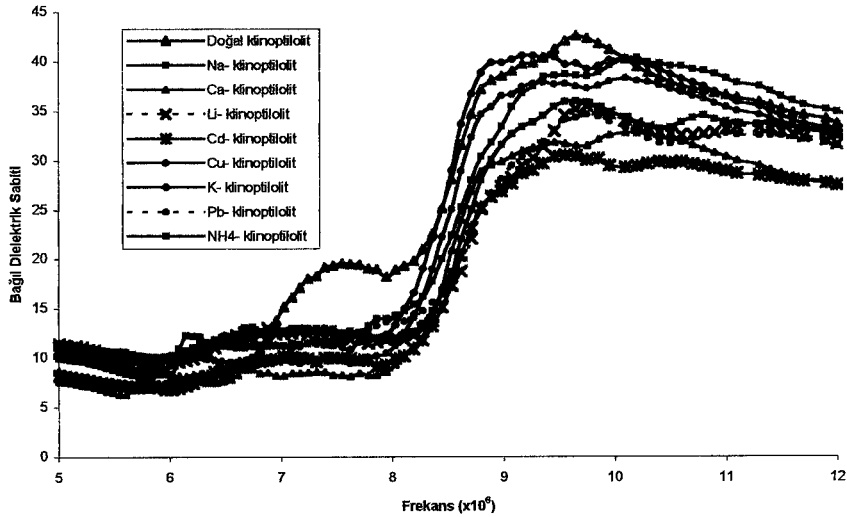
**-40 °C, 0 °C ve 80 °C’ DE NUMUNELERİN DİELEKTRİK SABİTLERİNİN,
KAYIP TANJANTLARININ VE SANAL BAĞIL DİELEKTRİK
SABİTLERİNİN FREKANS İLE DEĞİŞİM GRAFİKLERİ**

Numuneleri Bağlı Dielektrik Sabitlerinin Frekansa Bağlı Olarak Karşılaştırılması (-40 C)

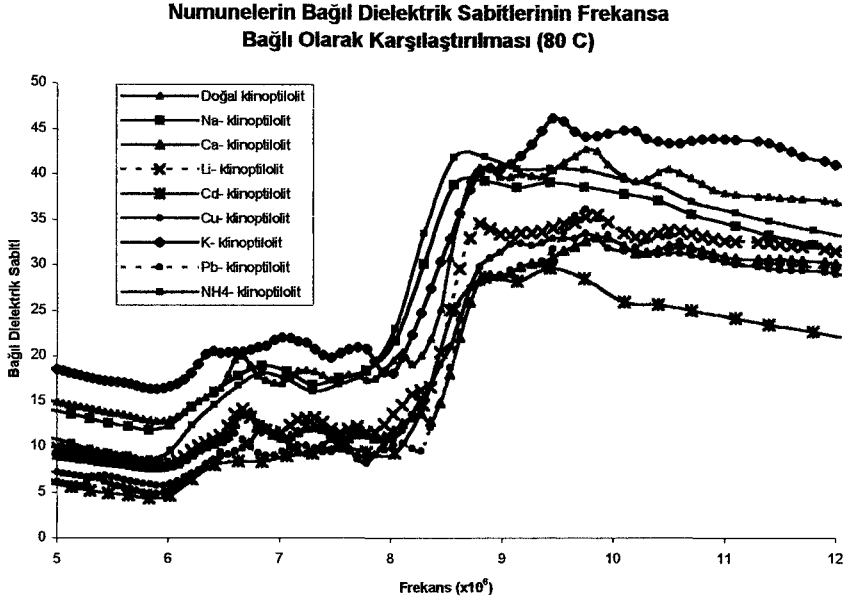


Şekil E7.1. -40 °C' de numunelerin bağlı dielektrik sabitlerinin frekans ile değişim grafiği

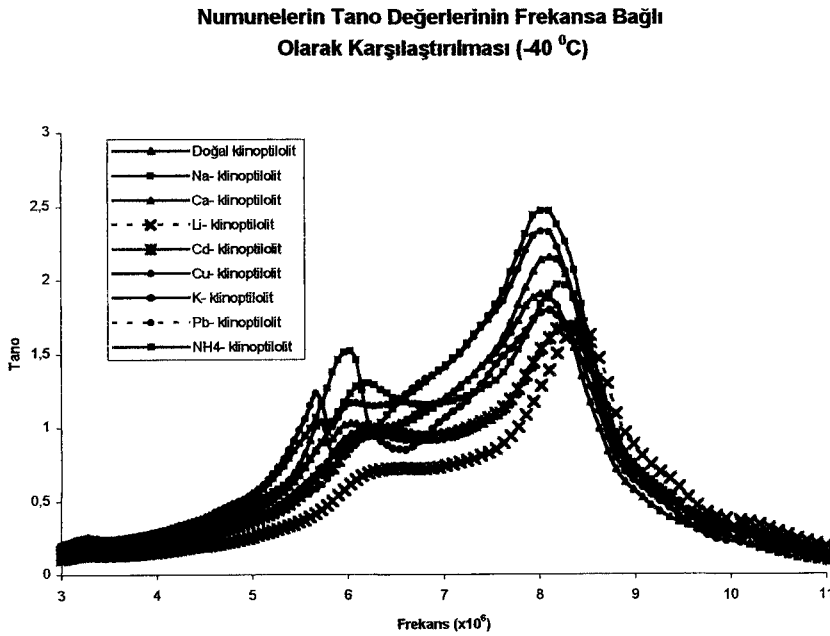
Numunelerin Bağlı Dielektrik Sabitlerinin Frekansa Bağlı Olarak Karşılaştırılması (0 C)



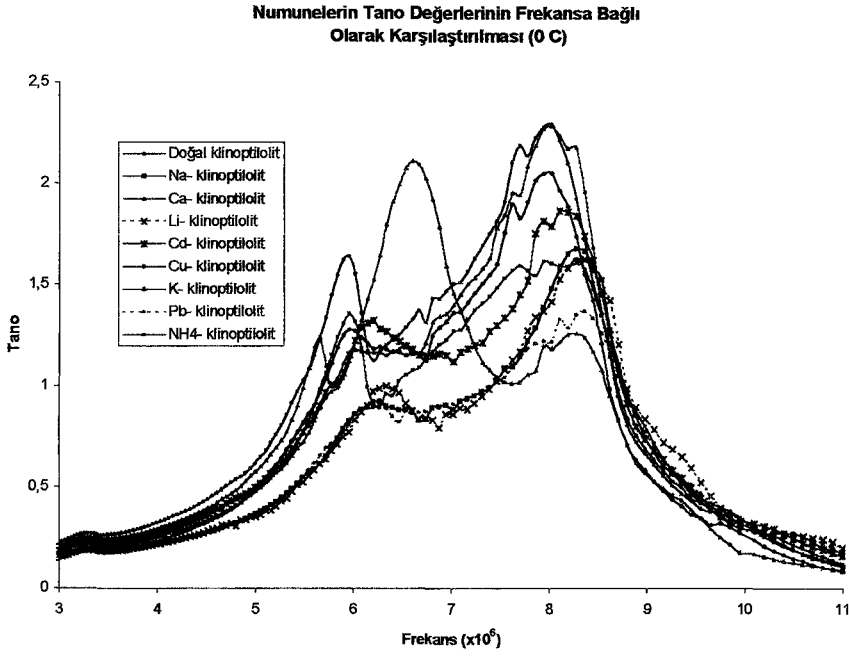
Şekil E7.2. 0 °C' de numunelerin bağlı dielektrik sabitlerinin frekans ile değişim grafiği



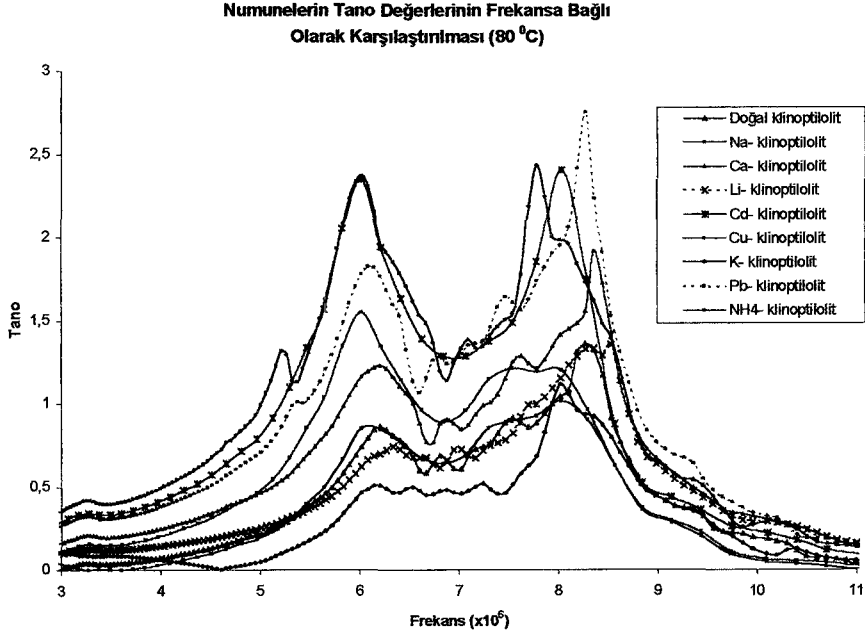
Şekil E7.3. 80 °C' de numunelerin bağıl dielektrik sabitlerinin frekans ile değişim grafiği



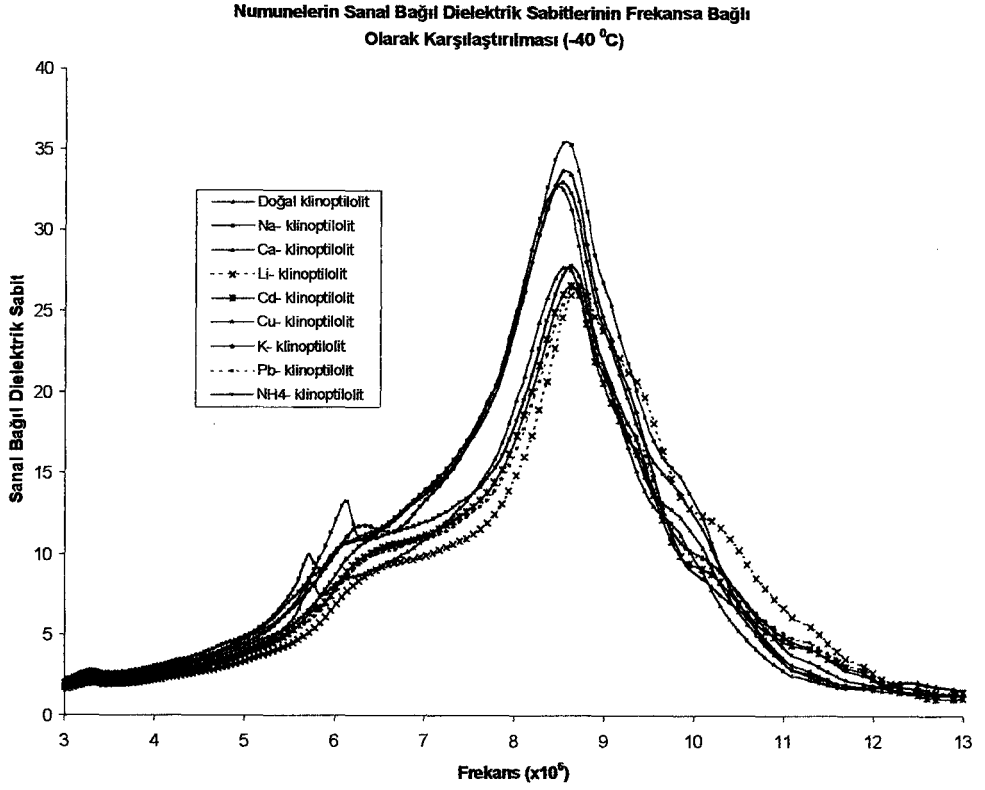
Şekil E7.4. -40 °C' de numunelerin kayıp tanjantlarının frekans ile değişim grafiği



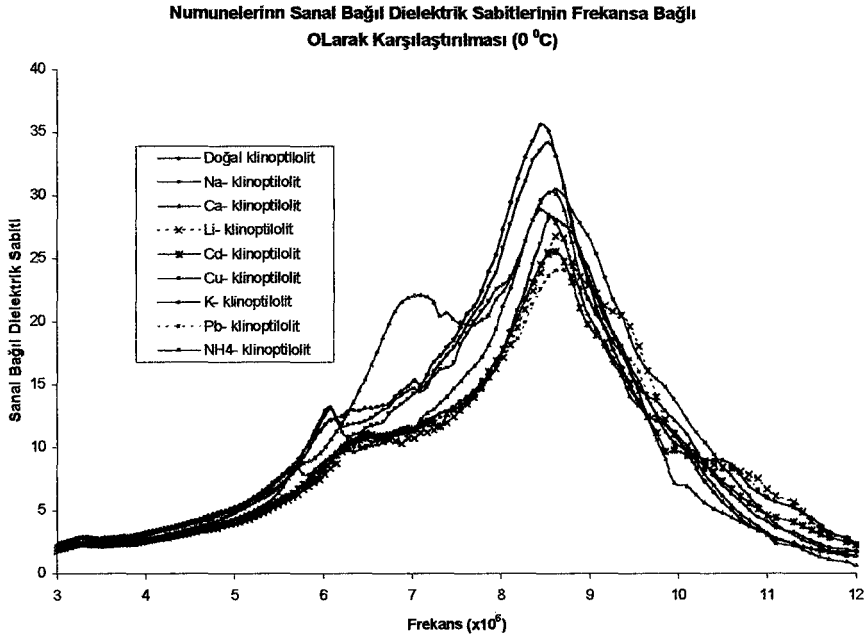
Şekil E7.5. 0 °C' de numunelerin kayıp tanjantlarının frekans ile değişim grafiği



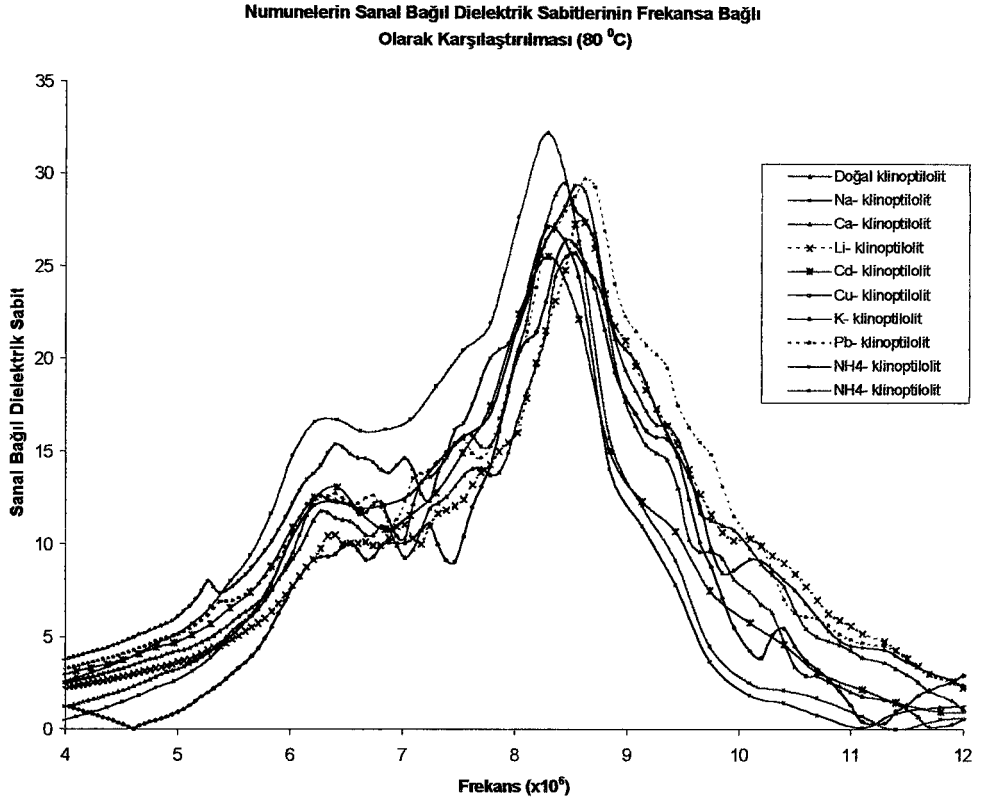
Şekil E7.6. 80 °C' de numunelerin kayıp tanjantlarının frekans ile değişim grafiği



Şekil E7.7. -40 °C' de numunelerin sanal bağıl dielektrik sabitlerinin frekans ile değişim grafiği



Şekil E7.8. 0 °C' de numunelerin sanal bağıl dielektrik sabitlerinin frekans ile değişim grafiği

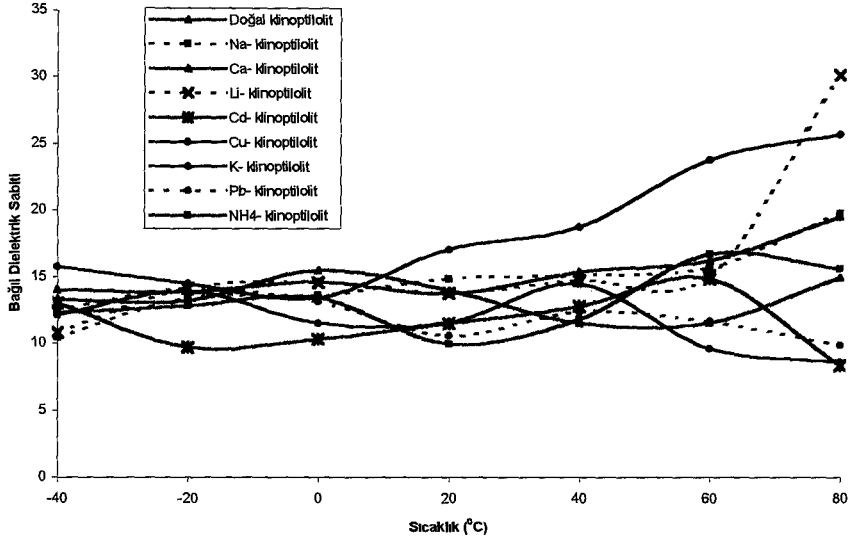


Şekil E7.8. 80 °C' de numunelerin sanal bağıl dielektrik sabitlerinin frekans ile değişim grafiği

Ek – 8

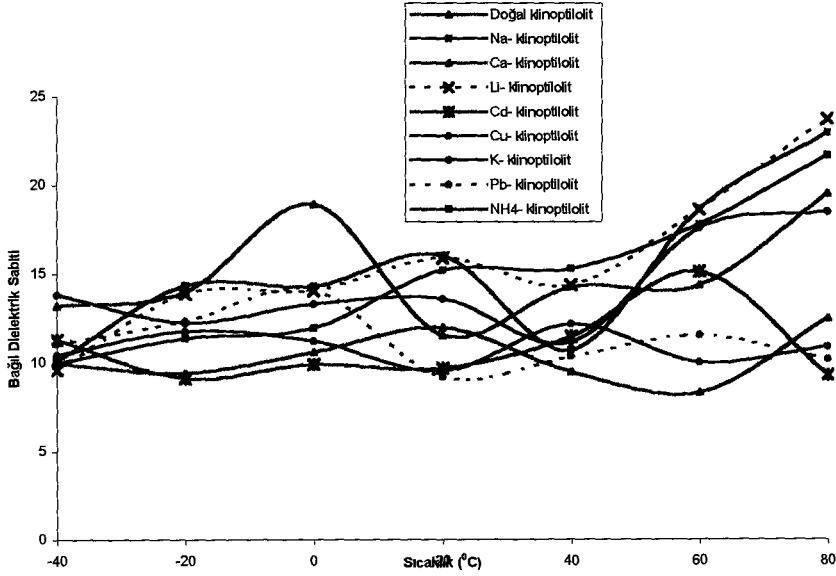
**NUMUNELERİN BAĞIL DİELEKTRİK SABİTİ , KAYIP TANJANTI VE
SANAL BAĞIL DİELEKTRİK SABİTİ DEĞERLERİNİN 1 MHz, 8 MHz
VE 13 MHz’ DE SICAKLIK İLE DEĞİŞİM GRAFİKLERİ**

Numunelerin Bağıl Dielektrik Özelliklerinin Sıcaklıkla Değişimleri (1 MHz)

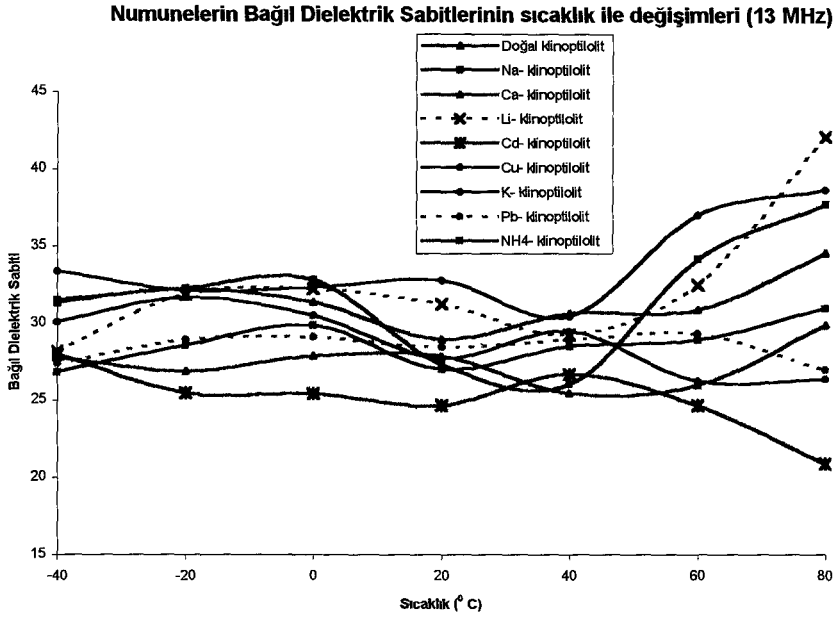


Şekil E8.1. 1 MHz frekansta numunelerin bağıl dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri

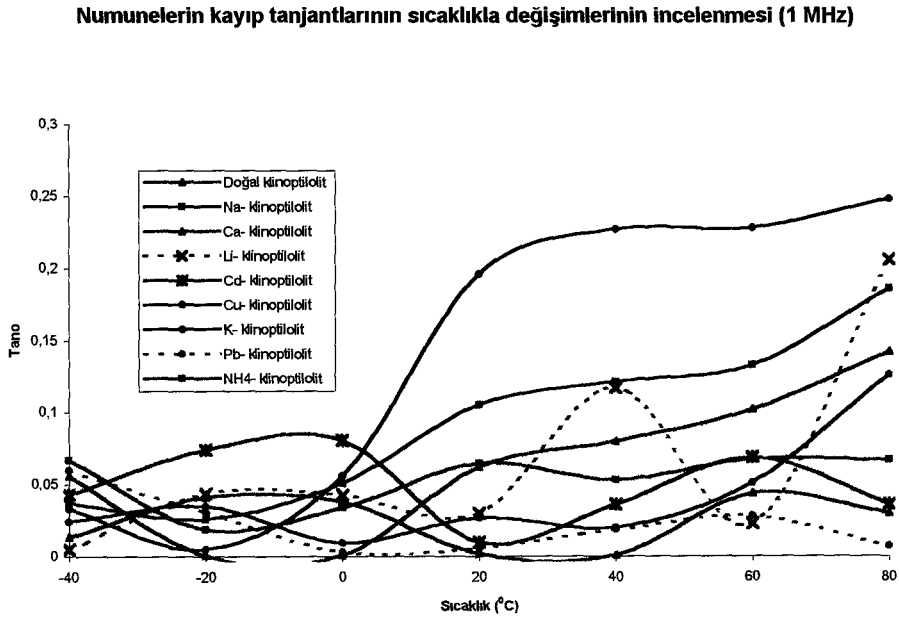
Numunelerin Bağıl Dielektrik Sabitlerinin Sıcaklıkla Değişimlerinin İncelenmesi (8 MHz)



Şekil E8.2. 8 MHz frekansta numunelerin bağıl dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri

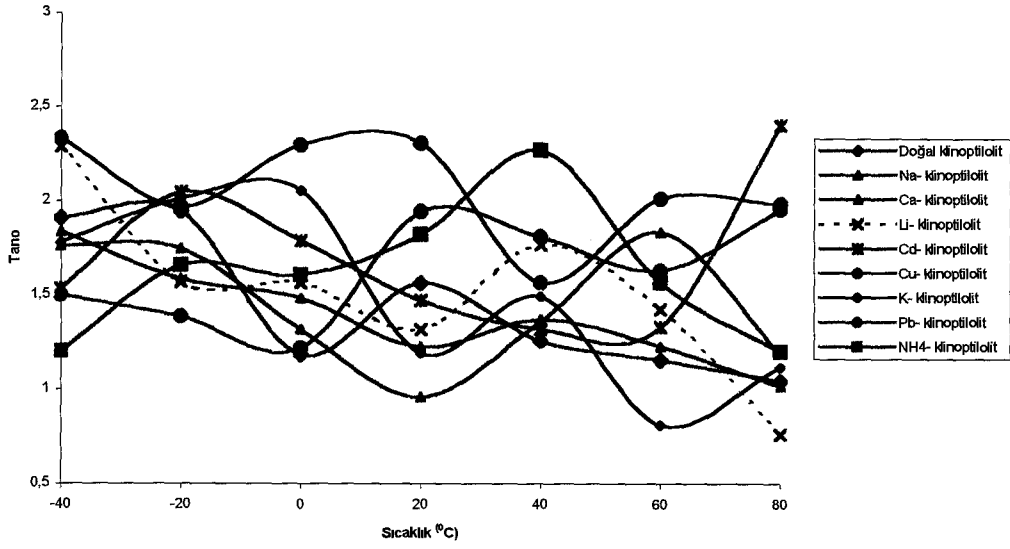


Şekil E8.3. 13 MHz frekansta numunelerin bağıl dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri



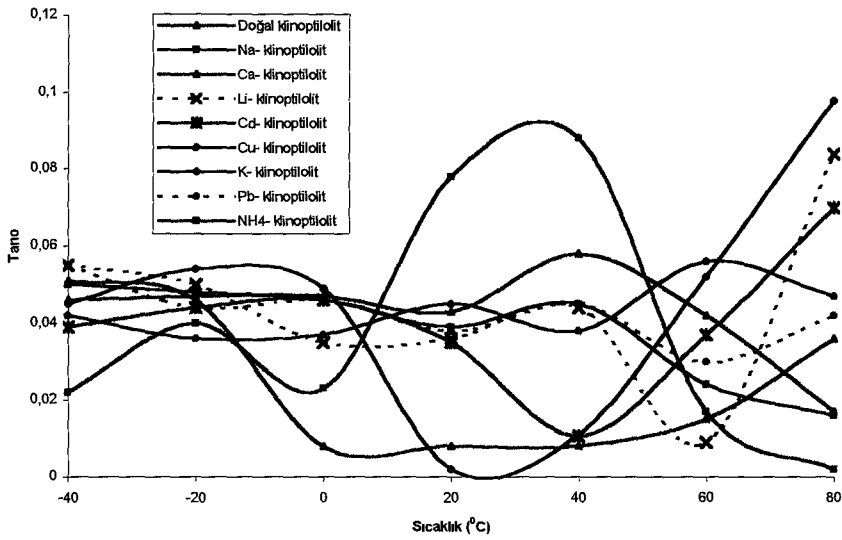
Şekil E8.4. 1 MHz frekansta numunelerin kayıp tanjantlarının sıcaklıkla değişimleri

Numunelerin Kayıp Tanjantının Sıcaklık ile Değişimi (8 MHz)



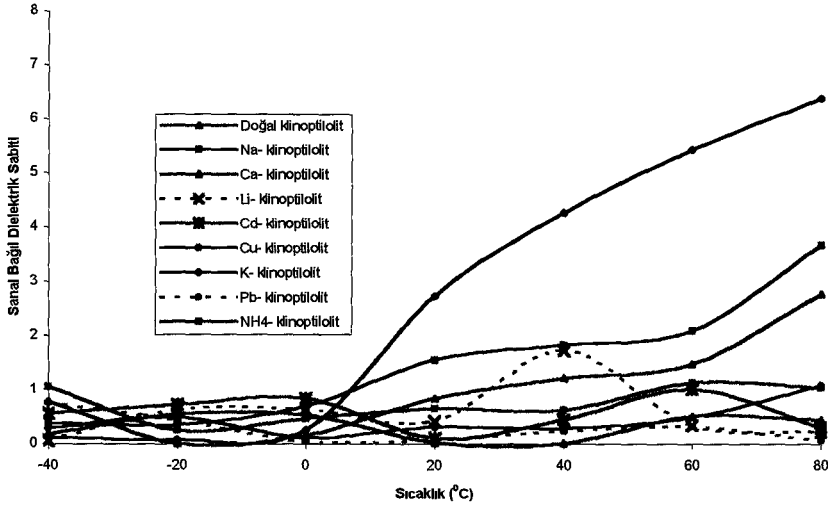
Şekil E8.5. 8 MHz frekansta numunelerin kayıp tanjantlarının sıcaklıkla değişimleri

Numunelerin Kayıp Tanjantlarının Sıcaklık ile Değişimleri (13 MHz)



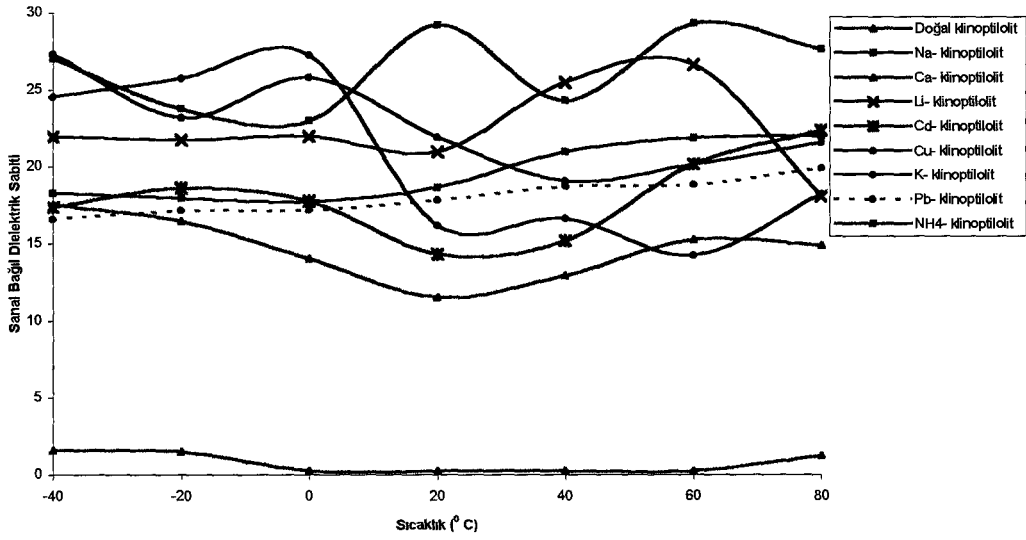
Şekil E8.6. 13 MHz frekansta numunelerin kayıp tanjantlarının sıcaklıkla değişimleri

**Numunelerin Sanal Bağıl Dielektrik Sabitlerinin Sıcaklık ile Değişimleri
(1 MHz)**



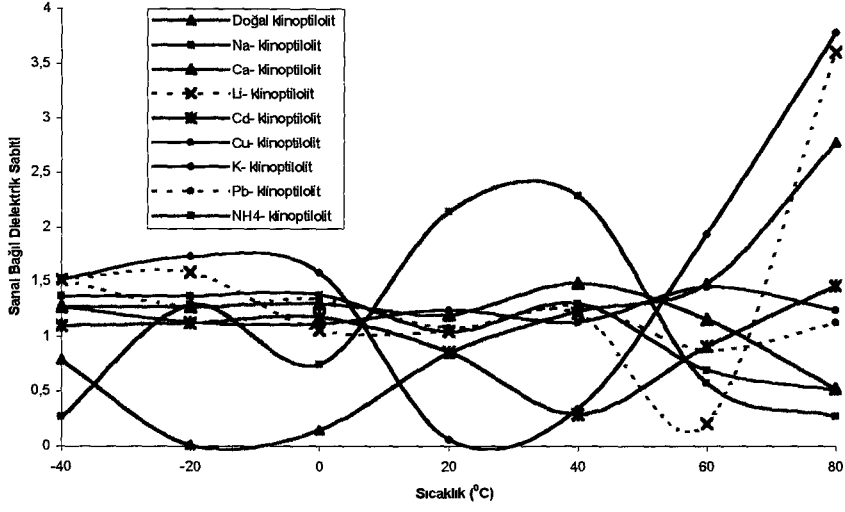
Şekil E8.7. 1 MHz frekansta numunelerin sanal bağıl dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri

Numunelerin Sanal Bağıl Dielektrik Sabitinin Sıcaklık ile Değişimi (8 MHz)



Şekil E8.8. 8 MHz frekansta numunelerin sanal bağıl dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri

Numunelerin Sanal Bağıl Dielektrik Sabitinin Sıcaklık ile Değişimleri (13 MHz)



Şekil E8.9. 13 MHz frekansta numunelerin sanal bağıl dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri