



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DEĞİŞİK GAZ ATMOSFERLERİNDE VE ISITMA
KOŞULLARINDA AMONYUM PARATUNGSTATIN
BOZUNMA MEKANİZMASI VE KİNETİĞİ**

Anıl ESER

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU

Ocak, 2014

İSTANBUL



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DEĞİŞİK GAZ ATMOSFERLERİNDE VE ISITMA
KOŞULLARINDA AMONYUM PARATUNGSTATIN
BOZUNMA MEKANİZMASI VE KİNETİĞİ**

Anıl ESER

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU

Ocak, 2014

İSTANBUL

Bu çalışma 15/01/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

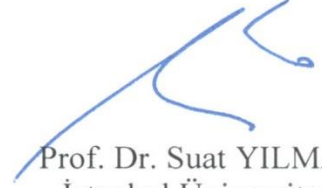
Tez Jürisi:



Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Suat YILMAZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İbrahim Servet TİMUR
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya – Metalurji Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 21631 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans ve Yüksek Lisans öğrenimim süresince her türlü desteği sağlayan, bana duyduğu güvenle aileden biri gibi yanımda olduğunu her daim hissettiren, gerek iyi insan olma yolunda, gerekse bilimsel yönlendirmeler çerçevesinde kendisinden çok şey öğrendiğim, çok kıymetli danışmanım sayın Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU 'na,

Yüksek Lisansa başladığım günden itibaren her konuda bana destek olan, o günden itibaren bana bir ağabey gibi içtenlikle yaklaşan, değerlendirmeleri ve bakış açısı ile kendisinden çok şey öğrendiğim, çok sevdiğim sayın Yard. Doç. Dr. Cem KAHRUMAN 'a,

Deneysel çalışmalarımda bana çok büyük desteği olan, her daim kendisi ile olmaktan mutlu olduğum, burada kendimi yabancı hissetmememe vesile olan ve yine ağabeyim diyebileceğim çok sevdiğim sayın Yard. Doç. Dr. Ahmet Orkun KALPAKLI 'ya,

Bu süreç içerisinde yanımda olduklarını her zaman hissettirip çok değerli vakitler geçirdiğim, çok sevdiğim sayın Yard. Doç. Dr. Berat YÜKSEL ve sayın Yard. Dr. Derya DIŞPINAR 'a ve onların nezdinde üzerimde emeği olan tüm öğretim üyelerine,

Deneysel çalışmalarımda ve diğer konularda yardımlarını hiç esirgemeyen, yine kendimi burada bir aile ortamı içerisinde hissetmeme vesile olan, her zaman yanımda ve bir ağabey kadar yakın olduğunu hissettiren çok sevdiğim sayın Araş. Gör. Dr. Sedat İLHAN 'a,

Yüksek Lisans öğrenimim sırasında bana çok yardımları dokunan, bu süreç içerisinde kendimi burada bir öğrenciden ziyade bir aile ferdi gibi hissetmeme sebep olan, çok sevdiğim sayın Araş. Gör. Mert ZORAĞA ve sayın Araş. Gör. Gökçe HAPÇI 'ya ve bende emeği olan tüm araştırma görevlilerine teşekkürü bir borç bilirim.

21631 nolu proje kapsamında çalışmama destek sağlayan İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne çok teşekkür ederim.

Hayatımda yerleri ayrı ayrı çok değerli ve özel olan, varlığımın bu hale gelişinde yanımda olup beni şekillendiren, teker teker çok değer verip sevdiğim bütün arkadaşlarıma, dostlarıma ve kardeşlerime çok teşekkür ederim.

Benim ben olmamda en büyük paya sahip olan, yazılacak minnet kelimelerinin muhakkak yetersiz kalacağı, haklarını asla layığı ile ödeyemeyeceğim, ayrı ayrı canımdan çok sevdiğim annem Ferhan ESER, babam Hayrettin ESER ve kardeşim Onat ESER 'e ve ailem dediğim herkese minnet ve şükran borçluyum.

Bu çalışmayı yakın zamanda arka arkaya kaybettiğim, çok sevdiğim anneannem Vuslet YENSİZ ve teyzem Feray AÇIKEL 'e ithaf ediyorum...

Ocak, 2014

Anıl ESER

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	3
3. MALZEME VE YÖNTEM	10
3.1. AMONYUM PARATUNGSTAT HİDRAT	10
3.2. ARGON VE KURU HAVA	10
3.3. APT3.5 VE APT'İN İSİSAL BOZUNMASININ KURU HAVA VE ARGON ATMOSFERLERİNDE TERMOGRAVİMETRİK, DİFFERANSİYEL TERMAL VE KÜTLE SPEKTROMETRİK ANALİZ YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ.....	10
3.4. APT3.5'İN KENDİ OLUŞTURDUĞU GAZ ORTAMINDA İSİSAL BOZUNMASININ İNCELENMESİ.....	11
3.5. ÜRÜNLERİN KRİSTAL YAPI ANALİZLERİ.....	12
3.6. ÜRÜNLERİN BAĞ YAPI ANALİZLERİ	13
4. BULGULAR	14
4.1. APT3.5'İN NONİZOTERMAL KOŞULLARDA İSİSAL BOZUNMASI.....	14
4.1.1. APT3.5'in Kuru Hava Atmosferinde Isısal Bozunması	14
4.1.2. APT3.5'in Argon Atmosferinde Isısal Bozunması.....	20
4.2. APT3.5'İN İZOTERMAL KOŞULLARDA İSİSAL BOZUNMASI	26
4.2.1. APT3.5'in Kuru Hava Atmosferinde Isısal Bozunması	26
4.2.2. APT3.5'in Argon Atmosferinde Isısal Bozunması.....	39
4.3. APT3.5'TEN ARGON ATMOSFERİNDE OLUŞAN TUNGSTEN SUBOKSİDİN HAVA ATMOSFERİNDE OKSİTLENMESİ	49

4.4. APT3.5'İN PLATİN KROZE KULLANILDIĞINDA KURU HAVA VE ARGON ATMOSFERLERİNDE İSİSAL BOZUNMASI	49
4.5. APT3.5'İN KENDİ OLUŞTURDUĞU GAZ ATMOSFERİNDE İSİSAL BOZUNMASI	52
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	64
5.1. APT3.5'İN KARAKTERİZASYONU	64
5.2. APT3.5'İN KURU HAVA VE ARGON GAZ AKIMLARINDA İSİSAL BOZUNMASI	65
5.2.1. Birinci Isısal Bozunma Adımı (Dehidrasyon Adımları, DHA)	66
5.2.1.1. Birinci Dehidrasyon Adımı (1DHA).....	66
5.2.1.2. İkinci Dehidrasyon Adımı (2DHA).....	67
5.2.2. İkinci Isısal Bozunma Adımı (Deamonyasyon Adımı, DAA).....	68
5.2.3. Üçüncü Isısal Bozunma Adımı (Deamonyasyon ve Dehidrasyon Adımları, DADHA).....	71
5.2.3.1. Birinci Deamonyasyon ve Dehidrasyon Adımı (1DADHA).....	71
5.2.3.2. İkinci Deamonyasyon ve Dehidrasyon Adımı (2DADHA).....	74
5.2.4. Dördüncü Isısal Bozunma Adımı	81
5.2.4.1. Kuru Hava Atmosferinde Dördüncü Isısal Bozunma Adımı (Deamonyasyon, Dehidrasyon, İndirgenme ve Oksitlenme Adımı (DADHİOA))	81
5.2.4.2. Argon Atmosferinde Dördüncü Isısal Bozunma Adımı (Deamonyasyon, Dehidrasyon ve İndirgenme Adımı (DADHİA))... ..	88
5.3. APT3.5'İN ISITILMASI SIRASINDA OLUŞTURDUĞU KENDİ GAZ ATMOSFERİNDE İSİSAL BOZUNMASI	94
5.4. APT3.5 VE APT'NİN ISITILMASI SIRASINDA OLUŞAN REAKSİYONLARIN KİNETİK İRDELENMESİ	99
5.4.1. Katı Maddelerin Isısal Bozunma Reaksiyonlarının Kinetiği.....	99
5.4.2. APT3.5 ve APT'ın Isıtılması Sırasında Oluşan Reaksiyonlara Ait Kinetik Verilerin Hesaplanması	108
5.4.2.1. Kinetik Verilerin DTA Diyagramlarından Hesaplanması	108
5.4.2.2. Kinetik Verilerin TGA Diyagramlarından Hesaplanması	113
5.4.2.3. Kinetik Verilerin İzotermal Koşullarda Elde Edilen TG Diyagramlarından Hesaplanması	119
KAYNAKLAR	131
ÖZGEÇMİŞ.....	136

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

- Şekil 3.1:** APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz atmosferinde ısıl bozunmasının incelendiği deney düzeneği (1-Santrifüj pompa, 2- Vakum ölçer, 3- Basınç ölçer, 4- Üç yollu vana, 5- Dikey tüp fırın, 6- Alümina tüp boru, 7- Numune, 8- Pt-PtRh termoelement çifti, 9- Sıcaklık kontrol ünitesi).....12
- Şekil 4.1:** APT3.5'in farklı lineer ısıtma hızlarındaki TGA (a) ve DTA (b) diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, hava akış hızı: 1.67×10^{-3} L s^{-1}).....15
- Şekil 4.2:** APT'in farklı lineer ısıtma hızlarında ve 363 ile 873 K aralığında elde edilen TGA ve DTA diyagramları (APT miktarı: 1×10^{-4} kg, hava akış hızı: 1.67×10^{-3} L s^{-1}).....16
- Şekil 4.3:** APT'in 363 ile 873 K aralığında elde edilen TGA ve DTA diyagramları (a) ile ısıl bozunması sırasında oluşan gazların MS diyagramları (b, c ve d) (APT miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: 1.67×10^{-3} L s^{-1}).....17
- Şekil 4.4:** APT3.5'in farklı miktarları kullanılarak elde edilen TGA diyagramları (Isıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: 1.67×10^{-3} L s^{-1}).....18
- Şekil 4.5:** APT'in farklı lineer ısıtma hızlarında elde edilen TGA (a) ve DTA (b) diyagramları (APT miktarı: 1×10^{-5} kg, hava akış hızı: 1.67×10^{-3} L s^{-1}).....19
- Şekil 4.6:** APT3.5'in farklı lineer ısıtma hızlarındaki TGA (a) ve DTA (b) diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, Ar akış hızı: 1.67×10^{-3} L s^{-1}).....21
- Şekil 4.7:** APT'in farklı lineer ısıtma hızlarında 363 ile 873 K aralığında elde edilen TGA (a) ve DTA (b) diyagramları (APT miktarı: 1×10^{-4} kg, Ar akış hızı: 1.67×10^{-3} L s^{-1}).....22
- Şekil 4.8:** APT'in 363 ile 873 K aralığında elde edilen TGA ve DTA diyagramları (a) ile ısıl bozunması sırasında oluşan gazların MS diyagramları (b ve c) (APT miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: 1.67×10^{-3} L s^{-1}).....24
- Şekil 4.9:** APT'in farklı lineer ısıtma hızlarında elde edilen TGA (a) ve DTA (b) diyagramları (APT miktarı: 1×10^{-5} kg, Ar akış hızı: 1.67×10^{-3} L s^{-1}).....25
- Şekil 4.10:** APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: 1.67×10^{-3} L s^{-1}).....27
- Şekil 4.11:** APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: 1.67×10^{-3} L s^{-1} , sıcaklık aralığı: 333-373 K).....29

- Şekil 4.12:** APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık aralığı: 383-433 K).....29
- Şekil 4.13:** APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık aralığı: 443-583 K).....30
- Şekil 4.14:** APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık aralığı: 593-663 K).....30
- Şekil 4.15:** APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık: 693 ve 723 K).....31
- Şekil 4.16:** APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Sıcaklık Farkı – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık aralığı: 593-723 K).....32
- Şekil 4.17:** APT3.5'in oda, 333, 373, 433, 493, 583, 663, 723 ve 823 K sıcaklıklarda elde edilen ısısal bozunma ürünlerinin XRD diyagramları.34
- Şekil 4.18:** APT3.5'in oda, 333, 373, 433, 493, 583, 663, 723 ve 823 K sıcaklıklarda elde edilen ısısal bozunma ürünlerinin FT-IR diyagramları.....35
- Şekil 4.19:** APT3.5'in oda sıcaklığından 363 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması, 363 K'de 14400 s bekletilmesi, 363 K'den 583 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması, 583 K'de 10800 s bekletilmesi ve 583 K'den 823 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması sırasında elde edilen TGA/DTA (a) ve MS-Sıcaklık (b ve c) diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).....37
- Şekil 4.20:** APT3.5'in oda sıcaklığından 363 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması, 363 K'de 14400 s bekletilmesi, 363 K'den 583 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması, 583 K'de 10800 s bekletilmesi ve 583 K'den 823 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması sırasında elde edilen Ağırlık-Süre ile Sıcaklık Farkı-Süre (a) ve MS-Süre (b ve c) diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).....38
- Şekil 4.21:** APT3.5'in nonizotermal koşullarda elde edilen TGA diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava ve Ar akış hızları: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).....39
- Şekil 4.22:** APT3.5'in önce 653 K sıcaklığa kadar nonizotermal koşullarda, devamında 653 K'de izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava ve Ar akış hızları: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).....40
- Şekil 4.23:** APT3.5'in önceden belirlenen deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında belirlenen sabit sıcaklıkta izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre

diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).....	41
Şekil 4.24: APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık aralığı: 593-663 K).....	42
Şekil 4.25: APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık: 693 ve 723 K).....	42
Şekil 4.26: APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Sıcaklık Farkı – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık aralığı: 593-723 K).....	43
Şekil 4.27: APT3.5'in önce 663 K'e kadar nonizotermal koşullarda, devamında bu sıcaklıkta izotermal koşullarda elde edilen Sıcaklık Farkı – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar ve hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık aralığı: 593-723 K).....	44
Şekil 4.28: APT3.5'in 583, 663, 723 ve 823 K izotermal koşullarda elde edilen ısısal bozunma ürünlerinin XRD diyagramları.	45
Şekil 4.29: APT3.5'in 583, 663 ve 723 K izotermal koşullarda elde edilen ısısal bozunma ürünlerinin FT-IR diyagramları.	45
Şekil 4.30: APT3.5'in oda sıcaklığından 363 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması, 363 K'de 14400 s bekletilmesi, 363 K'den 583 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması, 583 K'de 10800 s bekletilmesi ve 583 K'den 823 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması sırasında elde edilen TGA/DTA (a) ve MS-Sıcaklık (b, c ve d) diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).....	47
Şekil 4.31: APT3.5'in oda sıcaklığından 363 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması, 363 K'de 14400 s bekletilmesi, 363 K'den 583 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması, 583 K'de 10800 s bekletilmesi ve 583 K'den 823 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması sırasında elde edilen Ağırlık-Süre ile Sıcaklık Farkı-Süre (a) ve MS-Süre (b, c ve d) diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).....	48
Şekil 4.32: APT3.5'in 873 K'e kadar nonizotermal koşullarda Ar atmosferinde, devamında 873 K'de izotermal koşullarda kuru hava atmosferinde ısıtılması sırasında elde edilen Ağırlık – Süre ve Sıcaklık Farkı – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar ve hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).	49
Şekil 4.33: APT'in 363 ile 873 K aralığında elde edilen TGA ve DTA (a) ile ısısal bozunma sırasında oluşan gazların MS diyagramları (b, c ve d) (Kroze: Pt, APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).	50

Şekil 4.34: APT'nin 363 ile 873 K aralığında elde edilen TGA ve DTA (a) ile ısıl bozunma sırasında oluşan gazların MS diyagramları (b, c, d, e ve f) (Kroze: Pt, APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).....	51
Şekil 4.35: APT3.5'in izotermal koşullarda kendi oluşturduğu gaz ortamında elde edilen ısıl bozunma ürünlerinin XRD diyagramları.....	53
Şekil 4.36: APT3.5'in izotermal koşullarda kendi oluşturduğu gaz ortamında elde edilen ısıl bozunma ürünlerinin FT-IR diyagramları.....	54
Şekil 4.37: APT3.5'tan 583 K'de kendi gaz atmosferinde elde edilen ısıl bozunma ürününün TGA ve DTA (a) ve MS diyagramları (b, c, d ve e) (Madde miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).....	55
Şekil 4.38: APT3.5'tan 603 K'de kendi gaz atmosferinde elde edilen ısıl bozunma ürününün TGA ve DTA (a) ve MS diyagramları (b, c, d ve e) (Madde miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).....	56
Şekil 4.39: APT3.5'tan 623 K'de kendi gaz atmosferinde elde edilen ısıl bozunma ürününün TGA ve DTA (a) ve MS diyagramları (b, c, d, e ve f) (Madde miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).....	57
Şekil 4.40: APT3.5'tan 643 K'de kendi gaz atmosferinde elde edilen ısıl bozunma ürününün TGA ve DTA (a) ve MS diyagramları (b, c, d ve e) (Madde miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).....	58
Şekil 4.41: APT3.5'tan 663 K'de kendi gaz atmosferinde elde edilen ısıl bozunma ürününün TGA ve DTA (a) ve MS diyagramları (b, c, d ve e) (Madde miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).....	59
Şekil 4.42: APT3.5'tan 683 K'de kendi gaz atmosferinde elde edilen ısıl bozunma ürününün TGA ve DTA (a) ve MS diyagramları (b, c ve d) (Madde miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).....	60
Şekil 4.43: APT3.5 maddesinden 643 K'de kendi oluşturduğu gaz atmosferinde elde edilen maddenin 753 (a) ve 873 K'e (b) Ar atmosferinde ısıtılması ile elde edilen maddeler ile 753 (c) ve 873 K'e (d) önce Ar atmosferinde sonra bu sıcaklıklarda kuru hava atmosferinde ısıtılan maddelerin XRD diyagramları.....	61
Şekil 4.44: APT3.5 maddesinden kendi oluşturduğu gaz atmosferinde 643 K'de elde edilen maddenin 753 (a) ve 873 K'e (b) Ar atmosferinde ısıtılması ile elde edilen maddeler ile 753 (c) ve 873 K'e (d) önce Ar atmosferinde sonra bu sıcaklıklarda kuru hava atmosferinde ısıtılan maddelerin FT-IR diyagramları.....	62
Şekil 4.45: APT3.5 maddesinden kendi oluşturduğu gaz atmosferinde 683 K'de elde edilen ürünün önce 823 K'e Ar atmosferinde sonra 823 K sabit sıcaklıkta sisteme kuru hava verilerek ısıtılması sırasında elde edilen TGA/DTA diyagramları (Madde miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar ve hava akış hızları: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).....	63
Şekil 5.1: Paratungstat anyonunun polihedral gösterilişi [7].....	65
Şekil 5.2: Metatungstat anyonunun polihedral gösterilişi [7].....	79
Şekil 5.3: h-WO ₃ 'ün polihedral gösterilişi [7].....	85

Şekil 5.4: Şekil 4.1 ve 4.6'daki DTA diyagramlarından yararlanarak a: FWO, b: KAS ve c: S bağıntılarına göre çizilen diyagramlar.	109
Şekil 5.5: Şekil 4.2 ve 4.7'daki DTA diyagramlarından yararlanarak a: FWO, b: KAS ve c: S bağıntılarına göre çizilen diyagramlar.	110
Şekil 5.6: Şekil 4.5 ve 4.9'daki DTA diyagramlarından yararlanarak a: FWO, b: KAS ve c: S bağıntılarına göre çizilen diyagramlar.	111
Şekil 5.7: DAA için α - T diyagramları.	114
Şekil 5.8: DAA için $\ln\beta - 1/T$ diyagramları.	115
Şekil 5.9: DADHA için α - T diyagramları.	116
Şekil 5.10: DADHA için $\ln\beta - 1/T$ diyagramları.	117
Şekil 5.11: DADHİA için α - T diyagramları.	118
Şekil 5.12: DADHİA için $\ln\beta - 1/T$ diyagramları.	118
Şekil 5.13: 2DHA adımı için TG diyagramlarından hesaplanarak çizilen α -t diyagramları.	120
Şekil 5.14: APT3.5'in kuru hava atmosferindeki ısısal bozunma adımları için çizilen $\ln k - 1/T$ diyagramları.	120
Şekil 5.15: DAA adımı için TG diyagramlarından hesaplanarak çizilen α -t diyagramları.	122
Şekil 5.16: 1DADHA için TG diyagramlarından hesaplanarak çizilen α -t diyagramları.	123
Şekil 5.17: 1DADHİOA için TG diyagramlarından hesaplanarak çizilen α -t diyagramları.	124
Şekil 5.18: 1DADHİA için TG diyagramlarından hesaplanarak çizilen α -t diyagramları.	125
Şekil 5.19: APT3.5'in Ar atmosferinde gerçekleşen 1DADHİA için çizilen $\ln k - 1/T$ diyagramı.	125

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1: APT3.5'in oda, 333, 373, 433, 493, 583, 663, 723 ve 823 K sıcaklıklarda elde edilen ısısal bozunma ürünlerinin renkleri.....	36
Tablo 4.2: APT3.5'in 583, 663, 723 ve 823 K sıcaklıklarda elde edilen ısısal bozunma ürünlerinin renkleri.	46
Tablo 4.3: APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz ortamında ısısal bozunmasının incelendiği sıcaklıklar, deney sonunda elde edilen ağırlık azalmaları, değişik deney sürelerinde gaz ürünlerinin oluşturduğu basınçlar ve ısısal bozunma ürünlerinin oda sıcaklığındaki renkleri.....	52
Tablo 5.1: Şekil 5.4'deki diyagramlardan elde edilen E (kJ mol ⁻¹) ve r ² değerleri (APT miktarı: 1x10 ⁻⁴ kg).	112
Tablo 5.2: Şekil 5.5'deki diyagramlardan elde edilen E (kJ mol ⁻¹) ve r ² değerleri (APT miktarı: 1x10 ⁻⁴ kg).	112
Tablo 5.3: Şekil 5.6'deki diyagramlardan elde edilen E (kJ mol ⁻¹) ve r ² değerleri (APT miktarı: 1x10 ⁻⁵ kg).	113
Tablo 5.4: APT'in Ar'da ısısal bozunma adımlarına ait FWO yöntemine göre belirlenen E (kJ mol ⁻¹), A (s ⁻¹) ve g(α) kinetik değerleri (APT miktarı: 1x10 ⁻⁴ kg).....	115
Tablo 5.5: APT3.5'in kuru hava ve Ar'da izotermal koşullarda ısısal bozunma adımları için hesaplanan E (kJ mol ⁻¹), A (s ⁻¹) değerleri ve g(α) kinetik model bağıntıları (APT3.5 miktarı: 1x10 ⁻⁴ kg).	121

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEĞİŞİK GAZ ATMOSFERLERİNDE VE ISITMA KOŞULLARINDA AMONYUM PARATUNGSTATIN BOZUNMA MEKANİZMASI VE KİNETİĞİ

Anıl ESER

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU

Amonyum paratungstat (APT) tungsten (W) üretiminde önemli bir yere sahiptir. APT'nin ısısal bozundurulması ile şartlara bağlı olarak tungsten trioksit veya tungsten mavi oksit oluşmaktadır. Tungsten mavi oksitte stokiometrik ve nonstokiometrik tungsten oksitler ve tungsten bronzları bulunmaktadır. W, endüstride flaman olarak aydınlatma lambalarında, katot olarak gücü yüksek lambalarda ve roket nozülleri olarak uzay araçlarında kullanılmaktadır. Açık tünel yapılarından dolayı hegzagonal yapıdaki tungsten oksit ve tungsten oksit bronzları elektronik aygıt ile nem ve gaz sensörleri olarak kullanım alanı bulmaktadır.

APT'nin ısısal bozunma kademeleri ve bozunma ürünleri hakkında literatürde farklı bulgular mevcuttur. Farklı bulguların elde edilmesinde kullanılan madde miktarının, uygulanan ısıtma hızı ile gaz ortamının ve maddelerin konuldukları kabın cinsinin önemli etkileri olmaktadır. APT'nin ısısal bozunma mekanizmasının araştırılmasına yönelik çalışmalar bulunmasına rağmen bu ısısal bozunma kademelerinin kinetiğinin incelenmesine yönelik literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Bu çalışmada, APT'nin ısısal bozunma mekanizmasının belirlenmesinde nonizotermal ve izotermal koşullarda kuru hava ve Ar atmosferlerinde gerçekleştirilen Termogravimetrik, Diferansiyel Termal ve Kütle Spektrometrik Analiz (TGA/DTA-MS) sonuçlarından yararlanılmıştır. Isısal bozunma sonucu oluşan ara ve son katı ürünlerin karakterizasyonu X-Işın Toz Difraksiyon (XRD) ve Fourier Transform – Infrared Spektroskopisi (FT-IR) analiz teknikleri uygulanarak yapılmıştır. Isısal bozunma adımlarına ait kinetik bağıntılardaki görünür aktivasyon enerjileri, ekspanansiyel öncesi katsayılar ve kinetik model bağıntılar belirlenmeye çalışılmıştır.

Ayrıca, vakum uygulanarak kapatılmış sistemde APT'ın ısısız bozunması sırasında oluşturduğu kendi gaz atmosferinde değişik sıcaklıklarda elde edilmiş ısısız bozunma ürünlerinin karakterizasyonu XRD ve FT-IR analiz teknikleri ile belirlenmiştir.

Ocak 2014, 136 sayfa.

Anahtar kelimeler: Amonyum Paratungstat, termal analiz, bozunma mekanizması, reaksiyon kinetiği, karakterizasyon.

SUMMARY

M.Sc THESIS

MECHANISM AND KINETICS OF AMMONIUM PARATUNGSTATE DECOMPOSITION UNDER DIFFERENT GAS ATMOSPHERES AND HEATING CONDITIONS

Anıl ESER

İstanbul University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor : Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU

Ammonium paratungstate (APT) takes an important part in tungsten (W) production. Tungsten trioxide or tungsten blue oxide is formed depending on the thermal decomposition conditions of APT. Tungsten blue oxide includes either stoichiometric and nonstoichiometric tungsten oxides or tungsten bronzes. In industry, W is used as filaments in illumination bulbs, cathodes in high power bulbs and rocket nozzles in space vehicles. Hexagonal structured tungsten oxide and tungsten oxide bronzes find area of utilization as gas and humidity sensors in electronic devices because of their open tunnel structures.

Various findings are proposed about thermal decomposition steps and products of APT in literature. Amount of sample, heating rate, gas atmosphere and type of crucibles play important role in obtaining different findings. Although there are numerous studies on the decomposition mechanism of APT, no investigation was found about kinetics of these thermal decomposition steps.

In this study, Thermogravimetric, Differential Thermal and Mass Spectrometric Analyses (TGA/DTA-MS) were carried out under nonisothermal and isothermal conditions in dry air and argon atmospheres to determine the thermal decomposition mechanism of APT. The characterizations of the intermediate and final thermal decomposition products were made by using X-ray Powder Diffraction (XRD) and Fourier Transform – Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis techniques. Apparent activation energies, preexponential factors in kinetic equations belonging to thermal

decomposition steps and kinetic model equations were determined. Additionally, the characterizations of the thermal decomposition products of APT obtained at different temperatures under its own atmosphere in an evacuated system were carried out by using XRD and FT-IR analysis techniques.

January 2014, 136 pages.

Keywords: Ammonium Paratungstate, thermal analysis, decomposition mechanism, reaction kinetic, characterization.

1. GİRİŞ

Şelit ve volframit tungsten (W) içeren başlıca minerallerdir. Konvansiyonel tungsten üretim prosesinin önemli ara adımı kristallenme sonucu çöken amonyum paratungstat tetrahidratın $[(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot 4H_2O, APT4]$ ısısal bozundurulmasıdır. Isısal bozunma koşullarına bağlı olarak son bozunma ürünü olarak tungsten trioksit (WO_3) veya tungsten mavi oksit (TMO) oluşmaktadır. TMO, stokiometrik ve nonstokiometrik tungsten oksit bileşiklerinin yanı sıra tungsten bronzlarını da içermektedir. Potasyum, alüminyum ve silisyum bileşiklerinin APT4'ın ısısal bozunma ürününe dope edilmesi, oksitlerin H_2 ile indirgenmesi sonucu elde edilen W'e yüksek sıcaklıklarda mekanik kararlılık kazandırmaktadır [1-4].

W'in endüstride önemli kullanım alanları bulunmaktadır. Flaman olarak aydınlatma lambalarında, katot olarak gücü yüksek lambalarda ve roket nozülleri olarak uzay araçlarında kullanılmaktadır. Süper alaşımların ve değişik endüstri kollarında (oksitleme / indirgenme reaksiyonları) kullanılan katalizörlerin üretilmesinde geniş uygulama alanı bulmaktadır. Karbür şeklindeki bileşiği refrakter özelliğine sahiptir ve kesme, madencilik, işleme ile yeniden şekillendirme aygıtlarında kullanılmaktadır [5,6]. Katalizör endüstrisinde değerlendirilen amonyum metatungstatın $[(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40}) \cdot 2H_2O, AMT]$ üretiminde çıkış maddesi olarak kullanılmaktadır [7].

Hekzagonal yapıdaki metastabil tungsten oksit ve tungsten oksit bronzları açık tünel yapılarına sahiptir. Bu tungsten oksitler kristal yapılarında açık tüneller içermelerinden dolayı elektronik aygıtlar ile nem ve gaz sensörler olarak son zamanlarda yoğun uygulama alanı bulmaktadır [8].

APT4'ın ısısal bozunması oksitleyici, indirgen ve inert gaz atmosferlerinde farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle birçok araştırmacı bu konuya odaklanmıştır ve bu konudaki çalışmalar yıllardır devam etmektedir. Ayrıca, oksitleyici, inert ve indirgen gaz ortamlarında oluşabilecek amonyum tungsten oksit bronzlarının kararlılıklarını hangi

sıcaklıklara kadar koruyabileceği konusu APT4'ın ısısal bozunması sırasında oluşacak ürünlerin cinsini belirlemede önem arz etmektedir. Literatürde değişik araştırmacılar tarafından değişik bozunma mekanizmalarının önerilmiş olması konunun ortak bir kanı oluşturuncaya kadar incelenmesine devam edilmesini gerektirmektedir. Bunun yanı sıra APT4'ın ısısal bozunma reaksiyonlarının kinetik incelenmesine yönelik literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu eksiklik ısısal bozunma proses adımının aydınlatılmasını, tasarlanmasını ve kontrolünü zorlaştırmaktadır.

Bu çalışmanın amacı APT3.5 $[(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$ 'ın ısısal bozunma mekanizmasını aydınlatmak, her bir bozunma adımında elde edilen ürünün karakterizasyonunu yapmak ve her bir ısısal bozunma adımının kinetiğini belirleyerek üçlü kinetik parametreleri (frekans faktörü, aktivasyon enerjisi ve kinetik model bağıntı) belirlemektir. Kinetik parametreleri belirlemek için farklı lineer ısıtma hızlarının kullanıldığı nonizotermal ısıtma şartlarında ve önce belli bir sıcaklığa kadar lineer ısıtma hızı ile nonizotermal koşullarda ısıtılan numunelerin belirlenen sıcaklığa erişildiğinde uzun süre bekletilmesi şeklinde izotermal koşullarda çalışılmıştır. Nonizotermal ve izotermal çalışmalar termogravimetrik, diferansiyel termal ve kütle spektrometrik analizleri ile (TGA/DTA-MS) aynı anda gerçekleştirilmiştir ve deneyler sırasında nem içermeyen hava (kuru hava) ve inert gaz (Ar) belirli bir hızla numune üzerinden geçirilmiştir. Ayrıca, APT3.5 vakum uygulanarak kapatılmış sistemde önce nonizotermal şartlarda belirli sıcaklığa kadar lineer ısıtma hızı ile ısıtılmış ve erişilen sıcaklıklarda izotermal şartlarda belirli süre bekletilmiştir. Isısal bozunma sonucu oluşan ürünler karakterize edilmiştir. Değişik deney koşullarında elde edilen ürünlerin faz yapıları X-Işınları Toz Difraksiyonu (XRD) ve içerdikleri bağ yapıları Fourier Transform - Infrared (FT-IR) analiz yöntemleri ile belirlenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Birçok araştırmacı APT4'ın hava atmosferinde dört adımda bozunduğunu belirlemişlerdir. Birinci ısıl bozunma adımında APT4 içerdiği 4 mol kristal suyunu 373 K civarında vererek dehidrate amonyum paratungstata (APT) dönüşmektedir. İkinci ısıl bozunma adımında 1 mol APT'ın içerdiği 10 mol NH_4^+ 'ın 4 molü 373-493 K sıcaklık aralığında NH_3 vererek bozunmakta ve oluşan NH_3 maddeyi terk ederken bozunma ürünü olarak amorf yapıda AMT oluşturmaktadır. Üçüncü ısıl bozunma adımında 1 mol AMT'taki 1 mol $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, 493-663 K sıcaklık aralığında 2 mol NH_3 ve 1 mol H_2O oluşturacak şekilde bozunmaktadır. Bu bozunma sırasında ayrıca AMT'ta bulunan 2 mol kristal su uzaklaşarak amorf amonyum tungstat bronzu $[(\text{NH}_4)_4(\text{W}_{12}\text{O}_{36})_n]$, AATB] oluşmaktadır. Artan sıcaklıkla AATB, kristalin amonyum tungsten bronzuna (ATB) dönüşmektedir. ATB, 663 K sıcaklıktan sonra oluşan dördüncü adımda hava ortamında WO_3 'e dönüşmektedir [9-21].

Kiss ve Chudik-Major'e göre 563 K sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda WO_3 oluşmaya başlamaktadır. APT4'tan herhangi bir sıcaklıkta veya belirli bir kalsinasyon süresinden sonra homojen bir ara ürün elde etmek, açık tünel yapılarından dolayı mümkün olmamaktadır. APT4'ın ısıl bozunma ürünleri artan sıcaklıkta beyaz, sarı-beyaz, sarı, oranj-sarı ve oranj-kahverengi renklere dönüşmektedir [10].

Kiss ve diğ., önce TGA ve ısıl bozunma sonucu oluşan NH_3 ve H_2O 'un belirlendiği IR çalışmaları, daha sonra simultane TGA/DTG/DTA ve son olarak ara ürünlerin karakterizasyonunu FT-IR ve XRD yöntemleri ile APT4'ın ısıl bozunması üzerine çalışmalar gerçekleştirmiştir [10, 11, 12, 13].

Kiss ve diğ., APT4'ın ısıl bozunması sırasında oluşan ara ürünlerin suda çözündürülmesi ile oluşan çözeltilerin pH'ını, bulanıklığını ve fazların çözünürlüğünü, rehidratasyon kapasitelerini, kristalin granüllerin morfolojilerini ve tane boyutu dağılımlarını belirlemişlerdir. 498-523 K sıcaklık aralığında elde edilen ara üründe

yukarıdaki tüm özellikler değişmektedir ve $(\text{NH}_4)_8(\text{H}_2\text{W}_{13}\text{O}_{43}(\text{OH})_2)\text{H}_2\text{O}$ formülü ile verilen APTII oluşmaktadır [14].

Ahn, durağan hava ve vakum ortamında TGA/DTA analizlerinin yanı sıra termogaz-titrimetrik analizle APT4'tan oluşan NH_3 miktarını belirlemiş ve ara ürünleri XRD ile karakterize etmiştir [15].

Mansour ve diğ. karbonat ve bikarbonat kontaminasyonları içeren amonyum paratungstat heptahidratın (APT7) hava atmosferinde ısıl bozunması sırasında elde edilen TGA, DTA ve IR-Gaz Hücresi analiz sonuçlarını ve ara ürünler için FT-IR ve XRD diyagramlarını vermişlerdir [16].

Madarasz ve diğ. APT4'ın hava atmosferinde ısıl bozunmasını 873 K sıcaklığa kadar TGA/DTA-MS ve TGA/DTA-FT-IR yöntemleri ile incelemişlerdir. Bozunma sırasında NO ve NO_2 gazları oluşmaktadır. Bu gazlar 533-623 ve 673-723 K sıcaklık aralığında NH_3 'in katalitik oksidasyonu sonucu oluşmaktadır. DTA diyagramlarında 615 ve 716 K sıcaklıklardaki ekzotermik pikler bu gazların oluşumu nedeni ile oluşmaktadır. Katı ürünlerin karakterizasyonunu XRD ve FT-IR yöntemleri ile yapmışlardır. Monoklinik yapıda WO_3 (m- WO_3) ve hegzagonal yapıda ATB (h-ATB) oluşmaktadır. DTA diyagramlarında 405, 492, 560 K sıcaklıklarda 3 adet endotermik ve 616 ile 716 K sıcaklıklarda 2 adet ekzotermik pik oluşmaktadır. 573 K sıcaklıktaki ısıl bozunma sonucu elde edilen katı ürün amorf yapıdadır [17].

Kirilenko ve diğ. APT4'ın ısıl bozunmasını oksitleyici ve indirgeyici gaz atmosferlerinde in situ X-ışınları Absorbans Spektroskopisi (XAS), XRD ve TGA/Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)-MS teknikleri ile incelemişlerdir. Isıl bozunma üzerine 300-650 K sıcaklık aralığında gazın cinsinin etkisi olmamaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda (773 K) triklinik yapıda WO_3 oluşmaktadır. Propan, propen/ O_2 , He atmosferlerinde kısmen indirgenmiş, oldukça yüksek düzensizlikte tungsten oksit bronzları oluşmaktadır [18].

Fait ve diğ., $[(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (APT2.5)'ın ısıl bozunmasını 298-873 K sıcaklık aralığında hava atmosferinde Termal Analiz (TA)-MS, XRD, FT-IR ve Raman

Spektroskopisi (RS) yöntemleri ile incelemiştir. XRD ve FT-IR analizlerini ex situ ve in situ olarak uygulamışlardır. Çalışmalarında 2.5 mol kristal suyu içeren oldukça saf amonyum paratungstat kullanmışlardır. Isısal bozunma birbirini takip eden üç adet endotermik ve bir adet de ekzotermik adımdan oluşmaktadır. 323-463 K sıcaklıkları arasında oluşan birinci bozunma adımında APT2.5 dehidrasyona uğramakta ve 2.5 mol kristal su uzaklaşmaktadır. 463-523 K sıcaklık aralığında gerçekleşen ikinci bozunma adımında sadece NH₃ çıkışı olduğunu MS, IR ve RS analiz teknikleri ile belirlemiştir. NH₄⁺ → NH₃ + H⁺ şeklindeki reaksiyon sonucu oluşan ve maddeyi terk eden NH₃ ardında protonlar bırakmaktadır. Bunun sonucu amonyum hidrojen paratungstat (AHPT) oluşmaktadır. NH₃ çıkışı süresince paratungstat anyonu genelde değişmeden kalmaktadır. Metatungstat anyonu ancak ısısal bozunmaya uğratılmış APT'in sıcak su ile ısıtılması sonucu oluşabilmektedir. AMT, ana çözeltilen kristallendirme veya sulu çözeltinin sprey-kurutulması ile oluşabilmektedir. AMT oluşumu yerine ikinci ısısal bozunma adımında 1 mol susuz APT'tan 2.7 mol NH₃ uzaklaşmakta ve paratungstat anyon yapısı [(H₂W₁₂O₄₂)⁻¹⁰] kararlılığını koruyarak amonyum hidrojen paratungstat ((NH₄)_{7.3}H_{2.7}(H₂W₁₂O₄₂)) oluşmaktadır. 523-653 K sıcaklık aralığında oluşan üçüncü ısısal bozunma adımı sırasında NH₃ ve H₂O çıkışı birlikte gerçekleşmektedir. Bu bozunma oksit iyonlarının kullanımını beraberinde getirmekte ve bunun sonucu olarak paratungstat anyonu bozunmaktadır. Paratungstat anyonunun bozunması sonucu tamamen amorf yapıda (NH₃H₂O₁₂WO₃) fazı oluşmaktadır. Üçüncü bozunma adımı kullanılan krozelere göre etkilenmektedir. Korundum krozeler kullanıldığında DTA diyagramlarında 548 K sıcaklıkta endotermik etki ve Pt krozeler kullanıldığında aynı sıcaklıkta ekzotermik etki elde edilmektedir. Bu ekzotermik etki Pt'in katalizörlüğü nedeniyle NH₃'in NO ve N₂O gazlarına oksitlenmesi sonucu oluşmaktadır. 653 K sıcaklıktan sonra oluşan dördüncü adımda maddede artı kalan NH₃ ve H₂O ile yapısal H₂O maddeyi terk etmekte ve WO₃ elde edilmektedir. Dördüncü ısısal bozunma adımında WO₃'in oluşumu yani kristalizasyonu sonucu DTA diyagramında ekzotermik pik baskın gelmektedir. APT'in ısısal bozunması sırasında NH_xWO₃ (x ≤ 0.33) oluşmamakta bilakis h-WO₃ oluşmaktadır. h-ATB ile h-WO₃ birbiri ile yakın ilişkide olup aynı kristal yapısındadır [7].

Fait ve Lunk APT4'ın ısısal bozunmasını in-situ olarak ultraviyole görünür geçirim reflektans spektroskopisi (UV/VIS DSR) ile oksitleyici ve indirgeyici gaz atmosferlerinde artan sıcaklıklarda incelemiştir [19].

Kalpikli ve diğ. $[(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$ 'ın (APT3.5) ısısal bozunmasını hava ve inert gaz atmosferlerinde TGA/DTA-MS analiz tekniklerini kullanarak incelemiştir. Isısal bozunma sonucu oluşan ara ve son katı ürünleri XRD ve FT-IR analiz teknikleri ile karakterize etmişlerdir. 665 K sıcaklığa kadar gazın cinsinin ısısal bozunma mekanizması üzerine etkisi olmamaktadır. Birinci ısısal bozunma adımında susuz APT oluşmakta, ikinci bozunma adımında sadece NH_3 çıkışı olmakta ve üçüncü bozunma adımında dehidrasyon, deammonyasyon ve tungstene bağlı bazı oksijen atomlarının koparılması ile 6+ değerinden daha düşük değerlikli tungsten içeren oksit oluşmaktadır. Bu ısısal bozunma adımında seri gelişen reaksiyon sonucu önce AHTB sonra ATB oluşmaktadır. 665 K sıcaklıktan sonra oluşan dördüncü ısısal bozunma adımında ATB'tan hava ortamında WO_3 , inert gaz ortamında ise tungsten suboksit oluşmaktadır [20].

Van Put ve diğ. APT'ın N_2 atmosferinde ısısal bozunmasının dört adımda oluştuğunu belirlemiştir. Birinci ve ikinci ısısal bozunma adımları APT4'ın hava ortamındaki bozunma adımlarına benzemekte ve ikinci ısısal bozunma adımı havada 493 K sıcaklıkta sona ererken N_2 atmosferinde 503 K sıcaklıkta sona ermektedir. 503-598 K sıcaklık aralığında gerçekleşen üçüncü adımda $(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinden amorf yapıda $(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{WO}_3 = 1:12$ (molce) olan susuz amonyum tungstat $(\text{NH}_4)_2\text{O}_{12}\text{WO}_3$ oluşmaktadır. 673-773 K sıcaklık aralığında oluşan dördüncü adımda amorf $(\text{NH}_4)_2\text{O}_{12}\text{WO}_3$ bozunmakta ve NH_3 ile H_2O çıkışı sonucu WO_3 oluşmaktadır. Bu reaksiyon tamamlandığında havadaki kadar bir ağırlık azalması elde edilmektedir [21].

Dahl, APT4'ın ısısal bozunması sırasında ATB, French ve Sale ile Basu ve Sale son üründe WO_3 yanında eser miktarda $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ oluştuğunu belirtmişlerdir. French ve Sale, APT'ın ısısal bozunmasını N_2 akımında TGA, durağan N_2 atmosferinde DTA ve bozunma sırasında oluşan NH_3 ve H_2O çıkışını MS ile incelemiştir. $(\text{NH}_4)_{0.15}\text{WO}_3$ bronzu ancak H_2 içeren atmosferde APT4'ın bozunması/indirgenmesi sırasında

oluşabilmektedir. ATB oluşmaması, APT4'in N₂ atmosferinde tipik davranışının bir sonucudur [22, 23, 24].

Lunk ve diğ. inert (genellikle N₂) veya indirgen (H₂/N₂ veya H₂) atmosferlerde TMO oluştuğunu belirtmişler ve TMO'in kimyasal formülünü $x\text{NH}_3y\text{H}_2\text{OWO}_n$ şeklinde göstermişlerdir. TMO, iyi tanımlanmış bir bileşiği göstermemekte, ancak APT4'tan sanayide üretilen mavi renkli ürünü tanımlamaktadır. TMO, değişik kristal yapıda komponentler yanında X-ışınları açısından amorf fazları da içermektedir. Monoklinik APT4 kuru H₂ akımında 403 K sıcaklıkta dihidrata dönüşmektedir. Aynı faz, yüksek sıcaklık XRD (HT-XRD) analizi sırasında kuru hava ortamında veya P₂O₅ üzerinde desikatörde kurutulan numunelerde de gözlenmiştir. 523 K sıcaklığa kadar H₂'nin indirgen etkisi olmamaktadır. Tam bozunma 523 K sıcaklıkta başlamaktadır. 523-623 K sıcaklık aralığında amorf yapıda bileşik elde edilmektedir. 623 K sıcaklıkta rekristalizasyon olmakta ve hekzagonal tungsten bronzu oluşmaktadır. Hekzagonal tungsten bronzunun yanında az miktarda W₂₀O₅₈ ve W₁₈O₄₉ şeklinde tungsten suboksit fazları da oluşmaktadır. Proton - Nükleer Magnetik Rezonans (¹H-NMR) analizleri farklı proton içerikli bileşenleri belirlemede önemli bulgular sağlamaktadır. Oluşan tungsten bronzları için $(\text{NH}_4)_x(y-x/2)\text{H}_2\text{OWO}_{n+x/2}$, $(\text{NH}_4)_x(\text{H}+\text{H}_2\text{O})_{(2y-x)/3}(y-x/2)\text{H}_2\text{OWO}_{n+(x+y)/3}$ ve $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{(2y-x)/3}\text{H}_2\text{OWO}_{n+(x+y)/3}$ kimyasal formüllerini önermişlerdir. Tungsten bronzları deneme koşullarına bağlı olarak oluşmakta ve oksitleştirici ortamda termodinamik bakımdan kararlı değildirler [25].

Kiss ve diğ. H₂:N₂ = 1:29 gaz karışımı ile gerçekleştirdikleri termoanalitik yöntemlerle APT'ın ısısal bozunmasını incelemişler ve bozunma ürünlerini kimyasal analiz ve XRD ile belirlemişlerdir. İndirgenme sonucu oluşan ürünleri $M_x\text{WO}_{3-y+x/2}$ genel formülü ile göstermişlerdir (M = H⁺ ve/veya NH₄⁺). $y = x/2$ ise bronz, $y < x/2$ ise indirgenmiş poliasitler ile tuzlar ve $y > x/2$ ise kontamine veya saf oksitler oluşmaktadır. Bronzlar $M_x\text{WO}_3$, $M_x\text{WO}_{3-y}$ ve $M_x\text{WO}_{3-y+x/2}$ genel kimyasal formülleri ile tanımlanmıştır. APT ve ATB'ların 423-773 K sıcaklık aralığında ısısal bozunması sırasında kuru NH₃ çıkışı olmakta ve h-(NH₄)_xWO₃ t-H_xWO₃'e dönüşmektedir [26].

Bartha ve diğ. tungsten oksit bronzlarının kimyasını açıklamışlardır. Tungsten oksit bronzlarını $M_x^z\text{WO}_{3-y+zx/2}$ ($y=zx/2$) genel kimyasal formülü ile tanımlamışlardır.

Tungsten üretim yöntemlerini ve ürünlerin genel yapısal karakterizasyonlarını açıklamışlardır. 673 K sıcaklıkta üretilen TMO'nun oksijen indeksi 2.99 ve 673-873 K sıcaklık aralığında üretilenin ise 2.8 olmaktadır. 523-573 K sıcaklık aralığında indirgenmiş APT bozunma ürünü amorf yapıdadır [27, 28].

Zhiqiang ve diğ. döner ve itici tip fırınlarda APT'nin TMO'ye indirgenmesini farklı koşullarda ve farklı sıcaklıklarda incelemişlerdir. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile birlikte APT'den oluşan faz değişim sırası: amorf yapıda bileşik, $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3$ ($x < 0.25$), $(\text{NH}_4)_{0.25}\text{WO}_{3...2.9}$, $\text{WO}_3 + (\text{NH}_4)_y\text{WO}_{2.9...2.8}$, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, WO_2 ve W şeklindedir [29].

Ziemer ve Lunk TMO'nun hekzagonal amonyum hidronyum tungsten bronzundan, amorf β -oksit, γ -oksit ve WO_2 'den oluştuğunu belirtmişlerdir [30].

Van Put ve diğ. amonyum miktarının, oksijen indeksinin, spesifik yüzey alanının ve Fisher ortalama tane boyutu dağılımının TMO için tipik karakteristik değerler olduğunu belirtmişlerdir. APT4'tan amorf APT veya amorf bronz, $y(\text{NH}_4)_2\text{OWO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ve $\{(x/2)(\text{NH}_4)_2\text{O}\}\text{WO}_{3-x/2}$ {indirgenmiş bronz, $0.33 > x > 0.25$, $2.9 < \text{Oksijen İndeksi (O.İ.)} < 3$ }, $\{(x/2)(\text{NH}_4)_2\text{O}\}\text{WO}_{3-x/2} + \text{W}_{20}\text{O}_{58}$ $\{2.83 < \text{O.İ.} < 2.9\}$ ve $\{(x/2)(\text{NH}_4)_2\text{O}\}\text{WO}_{3-x/2} + \text{W}_{20}\text{O}_{58} + \text{düşük değerlikli oksitler } \{\text{O.İ.} < 2.83\}$ şeklinde dört temel adımda TMO oluşmaktadır. İlk üç adım endotermik ve son adım ekzotermiktir. Dönüm sıcaklığı indirgeme süresine, H_2 kısmi basıncına ve indirgenmiş APT miktarına bağlı olarak kayma göstermektedir. Amorf fazın rekristalizasyonu sırasında hekzagonal kristal yapısında indirgenmiş $y(\text{NH}_4)_2\text{OWO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ oluşmaktadır. Bu hekzagonal fazdan kristalin indirgenmiş ATB ($\{(x/2)(\text{NH}_4)_2\text{O}\}\text{WO}_{3-x/2}$) oluşmakta ve düşük NH_3 içeriğine sahiptir. 573-673 K sıcaklık aralığında her iki faz birlikte bulunmaktadır [3, 21].

Lassner ve Schubert, TMO'leri kimyasal bileşim, fiziksel konstitüsyon ve homojenlik bakımından irdelemişlerdir. Bu özellikler üretim koşullarına ve kullanılan ekipmanına göre değişmektedir. TMO'lerin karakterizasyonu için önerilerde bulunmuşlardır [2].

Lunk ve diğ. kimyasal, kantitatif XRD, NH_4^+/K^+ iyon değişimi analizinin yanı sıra $^1\text{H-NMR}$ ile farklı TMO'lerin karakterizasyonunu açıklamışlardır [31].

Fouad ve diğ., APT'nin ısısal bozunmasını H_2 atmosferinde TGA/DTA ve ısısal bozunma sonucu oluşan ürünlerin karakterizasyonunu XRD, IR ve DRS yöntemlerini kullanarak incelemiştir [32].

Szilagyi ve diğ. APT'nin ısısal bozunmasını % 10 H_2/Ar ve % 10 H_2/He atmosferlerinde TGA/DTA-MS, TGA-FT-IR, FT-IR ve XRD tekniklerini kullanarak incelemiştir. H_2 atmosferindeki davranışı 653 K sıcaklığa kadar havadaki ve saf He atmosferindeki aynısıdır. H_2 'nin indirgen etkisi 653 K sıcaklığın üzerinde başlamaktadır. 693-713 K sıcaklık aralığında elde ettikleri küçük ekzotermik pik kısmen indirgenmiş tungsten oksit bronzlarının yeniden kristallenmesi sonucu oluşmaktadır [33].

Szilagyi ve diğ. APT'nin % 10 H_2/Ar atmosferinde ısısal bozunmasının 1173 K sıcaklığa kadar TGA/DTA ve TGA/DTA-MS yöntemleri ile incelemiştir. Katı ara ürünleri XRD ve FT-IR ile karakterize etmişlerdir. 973-1023 K sıcaklık aralığında daha önce açıklanmayan bir ekzotermik pik elde edilmekte ve bu $W_{20}O_{58}$ 'in $W_{18}O_{49}$ 'a dönüşmesi ve kristallenme ısısal sonucu oluşmaktadır [6].

Szilagyi ve diğ. h- WO_3 'ün 723-873 K sıcaklık aralığında irriversibl olarak m- WO_3 'e ve 1023 K sıcaklıkta irriversibl olarak t- WO_3 'e dönüştüğünü belirtmişlerdir [34].

Szilagyi ve diğ. h-ATB'nin ve h- WO_3 'ün yapılarının aynı olduğunu ve tek farkın h- WO_3 'ün tünellerinin boş olduğunu, h-ATB'nin ise tünellerinin NH_4 ile işgal edildiğini belirtmişlerdir. Stokiyometrik h- WO_3 stabil değildir ve eser miktarda da olsa stabilize edici olarak NH_4^+ ve NH_3 içermektedir. α -HATB'nin % 10 H_2/Ar ve % 10 H_2/He gaz atmosferlerinde davranışını TGA/DTA-MS ile 1173 K sıcaklığa kadar incelemiştir. Oluşan ara ürünleri XRD, X-ray Photoelectron Spektroskopisi (XPS), RS, 1H -NMR ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanarak incelemiştir [35].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. AMONYUM PARATUNGSTAT HİDRAT

Isısal bozunma denemelerinde ticari olarak temin edilen (Riedel de Häen) kimyasal saflıkta ($> \% 99$ (ağ.)) ve kimyasal formülü $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ olan amonyum paratungstat tetrahidrat (APT4) kullanılmıştır. APT4, agat havanda öğütülmüş ve $38\mu\text{m}$ elekten geçirilmiştir. Madde, kamara tipi fırında (Protherm PLF 130/45) statik hava atmosferinde 823 K sıcaklıkta 2 saat süre ile Pt kroze içinde ısıtıldığında ağırlıkça $\% 10.90$ ağırlık kaybına uğramıştır. Stokiyometrik hesaplamalar sonucu ısısal bozunma deneylerine tabi tutulan maddenin kimyasal formülünün $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, maddenin öğütülmesi ve elenmesi sırasında oda sıcaklığında dahi kolaylıkla su kaybettiğini göstermektedir.

3.2. ARGON VE KURU HAVA

Deneylerde HABAŞ Firmasından temin edilen spektroskopik saflıkta Ar ve kuru hava gazları kullanılmıştır. Ar gazı sertifikalı olup yüksek saflıktadır ($\% 99.999$) ve 1.4 ppm O_2 , 4.2 ppm N_2 ve 1.0 ppm H_2O (nem) içermektedir. Kuru hava 1.1 ppm H_2O , hacmen (molce) $\% 21\text{ O}_2$ ve $\% 79\text{ N}_2$ içermektedir.

3.3. APT3.5 VE APT'İN ISISAL BOZUNMASININ KURU HAVA VE ARGON ATMOSFERLERİNDE TERMOGRAVİMETRİK, DİFFERANSİYEL TERMAL VE KÜTLE SPEKTROMETRİK ANALİZ YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ

APT3.5'in ısısal bozunma davranışı, TA Instruments Q600 termal analiz (TGA/DTA) ve Pfeiffer ThermoStar GSD 301 TS kütle spektrometresi (MS) cihazları birlikte (TGA/DTA-MS) kullanılarak incelenmiştir. TGA/DTA termal analiz cihazının yatay fırını içindeki numuneyi içeren krozenin 0.02 m yakınına MS cihazının iç çapı $2 \times 10^{-5}\text{ m}$ olan ince metalik teli sokulmuş ve telin etrafını saran hasır manto deney öncesi su buharının yoğunlaşmasını önlemek amacı ile 473 K sıcaklığa ısıtılmıştır. TGA/DTA-MS deneylerinde numune kabı olarak silindir şeklinde çapı $6.6 \times 10^{-3}\text{ m}$, yüksekliği $4.2 \times 10^{-3}\text{ m}$ ve kalınlığı $5 \times 10^{-4}\text{ m}$ olan kapaksız (açık) alümina (korundum) krozeler

kullanılmıştır. DTA analizleri sırasında referans maddesi olarak aynı boyutlarda boş kapaksız alümina (korundum) krozeler kullanılmıştır.

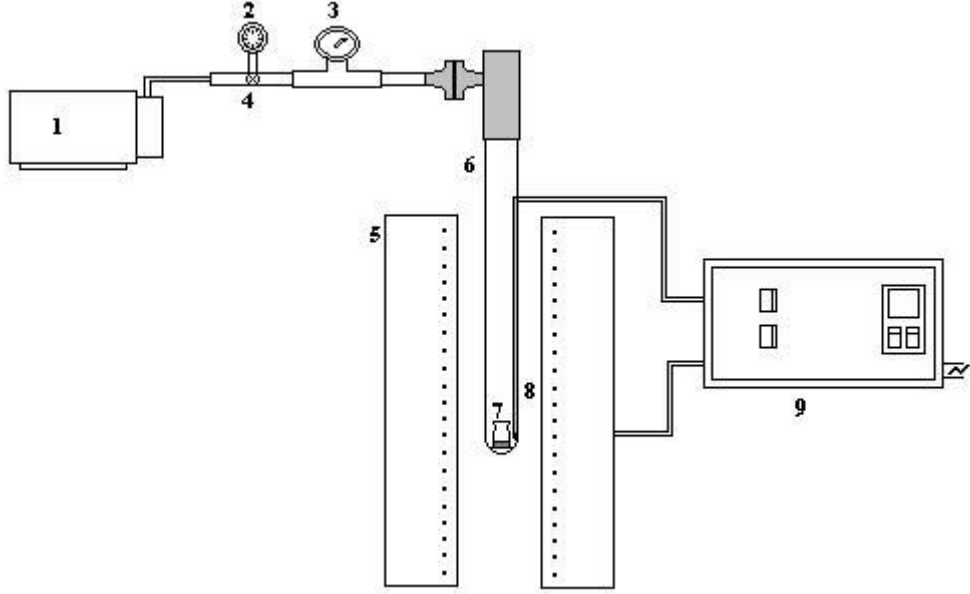
İzotermal koşullardaki deneylerde 1×10^{-4} kg madde miktarı önceden belirlenen deney sıcaklığına erişinceye kadar 0.083 K s^{-1} lineer ısıtma hızı, $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$ sabit Ar ve kuru hava gaz akış hızları kullanılarak nonizotermal koşullarda ısıtılmış ve belirlenen sabit sıcaklığa gelindiğinde uzun süre beklenerek deneylere devam edilmiştir. Kuru hava atmosferinde ilk izotermal sıcaklık 333 K, Ar atmosferinde 543 K olarak belirlenmiş ve 10'ar K sıcaklık artışları ile 663 K sıcaklıklarda, son iki deneme ise 693 ve 723 K sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Isıtma sırasında oluşan ağırlık azalmaları sürenin bir fonksiyonu olarak Ağırlık – Süre diyagramları şeklinde kaydedilmiştir.

Nonizotermal koşullarda gerçekleştirilen deneylerde 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , 3×10^{-5} , 5×10^{-5} ve 1×10^{-4} kg madde miktarları, 0.042 , 0.083 , 0.125 , 0.167 K s^{-1} lineer ısıtma hızları ve $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$ sabit Ar ve kuru hava akış hızları kullanılmış ve deneyler oda sıcaklığı ile 873 K sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Isıtma sırasında oluşan ağırlık azalmaları TGA diyagramları, bozunma sırasında oluşan reaksiyonlara ait ısı etkileri DTA diyagramları ve oluşan gaz şeklindeki bozunma ürünlerinin cinsleri İyon Akımı – Sıcaklık (MS) diyagramları şeklinde kaydedilmiştir.

3.4. APT3.5'İN KENDİ OLUŞTURDUĞU GAZ ORTAMINDA ISISAL BOZUNMASININ İNCELENMESİ

APT3.5'in kendi gaz atmosferinde değişik sıcaklıklarda ısısal bozunması sırasında oluşan katı ürünleri elde etmek için Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır. Deneylerde 3×10^{-3} kg numune kullanılmıştır. Numune, boyu 0.04 m, çapı 0.02 m ve kalınlığı 0,002 m olan silindirik kuvars kroze içine yerleştirilmiştir. Kuvars kroze boyu 0.5 m, çapı 0.04 m ve kalınlığı 0,005 m olan alümina tüp borunun dibine yerleştirilmiştir. Alümina tüp borunun numuneyi içeren dip kısmı direnç fırınının ortasına gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Sıcaklık ölçmede kullanılan Pt-PtRh termoelement çifti numunenin hemen yanına gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Fırın, güç kaynağı ve sıcaklık kontrolörü yardımı ile ısıtılmış ve izotermal koşullarda çalışma ortamı sağlanmıştır. Alümina borunun üst kısmına metalik alüminyum T-borusu bağlanmış ve üst ucu kapatılmıştır. Yan ucuna 0 - 5 bar ölçme aralığına sahip

basınçölçer ve 0 - 1 bar ölçme aralığına sahip vakum ölçer bağlanmıştır. Alümina tüp boruya deney öncesi oda sıcaklığında santrifüj pompa (Balzers) yardımı ile 900 s süre ile vakum uygulanmış ve sonra üç yollu vana kapatılarak alümina tüp borunun vakum altında kalması sağlanmıştır.



Şekil 3.1: APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz atmosferinde ısıl bozunmasının incelendiği deney düzeneği (1-Santrifüj pompa, 2- Vakum ölçer, 3- Basınç ölçer, 4- Üç yollu vana, 5- Dikey tüp fırın, 6- Alümina tüp boru, 7- Numune, 8- Pt-PtRh termoelement çifti, 9- Sıcaklık kontrol ünitesi).

APT3.5 numunesi 523 K sıcaklıktan başlayarak 20 K aralıklarla 683 K'e kadar 0.083 Ks^{-1} lineer ısıtma hızı ile ısıtılmış ve gelinen sıcaklıklarda 14400 s süre ile izotermal koşullarda bekletilmiştir. Deneyler, APT3.5'in ısıl bozunması sonucu açığa çıkan gazların oluşturduğu basınçlarda gerçekleştirilmiştir.

3.5. ÜRÜNLERİN KRİSTAL YAPI ANALİZLERİ

APT3.5'in Ar, kuru hava ve kendi oluşturduğu gaz atmosferinde elde edilen katı ısıl bozunma ürünlerinin faz yapıları XRD analizi ile belirlenmiştir. Ürünlerin XRD analizleri $\text{Cu-K}\alpha$ monokromatik X-ışını ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) kullanılarak Philips 1710 cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.6. ÜRÜNLERİN BAĞ YAPI ANALİZLERİ

APT3.5'in Ar, kuru hava ve kendi oluşturduğu gaz atmosferinde elde edilen katı bozunma ürünleri saf KBr ile karıştırılıp preslenerek tablet haline getirilmiş ve içerdikleri bağ yapıları ile ilgili FT-IR analizleri oda sıcaklığında Perkin Elmer Spectrum 100 cihazında gerçekleştirilmiştir.

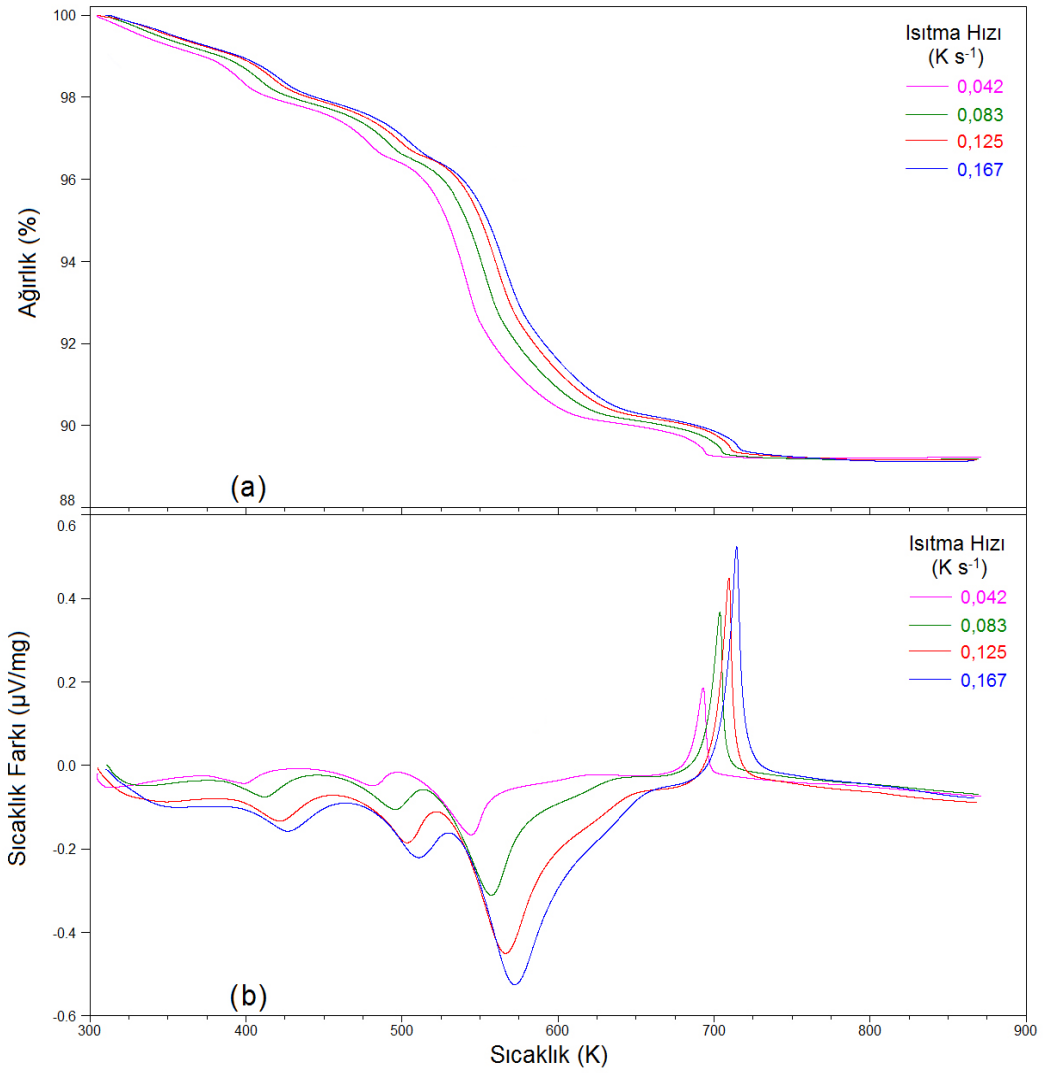
4. BULGULAR

4.1. APT3.5'İN NONİZOTERMAL KOŞULLARDA İSİSAL BOZUNMASI

4.1.1. APT3.5'in Kuru Hava Atmosferinde İsisal Bozunması

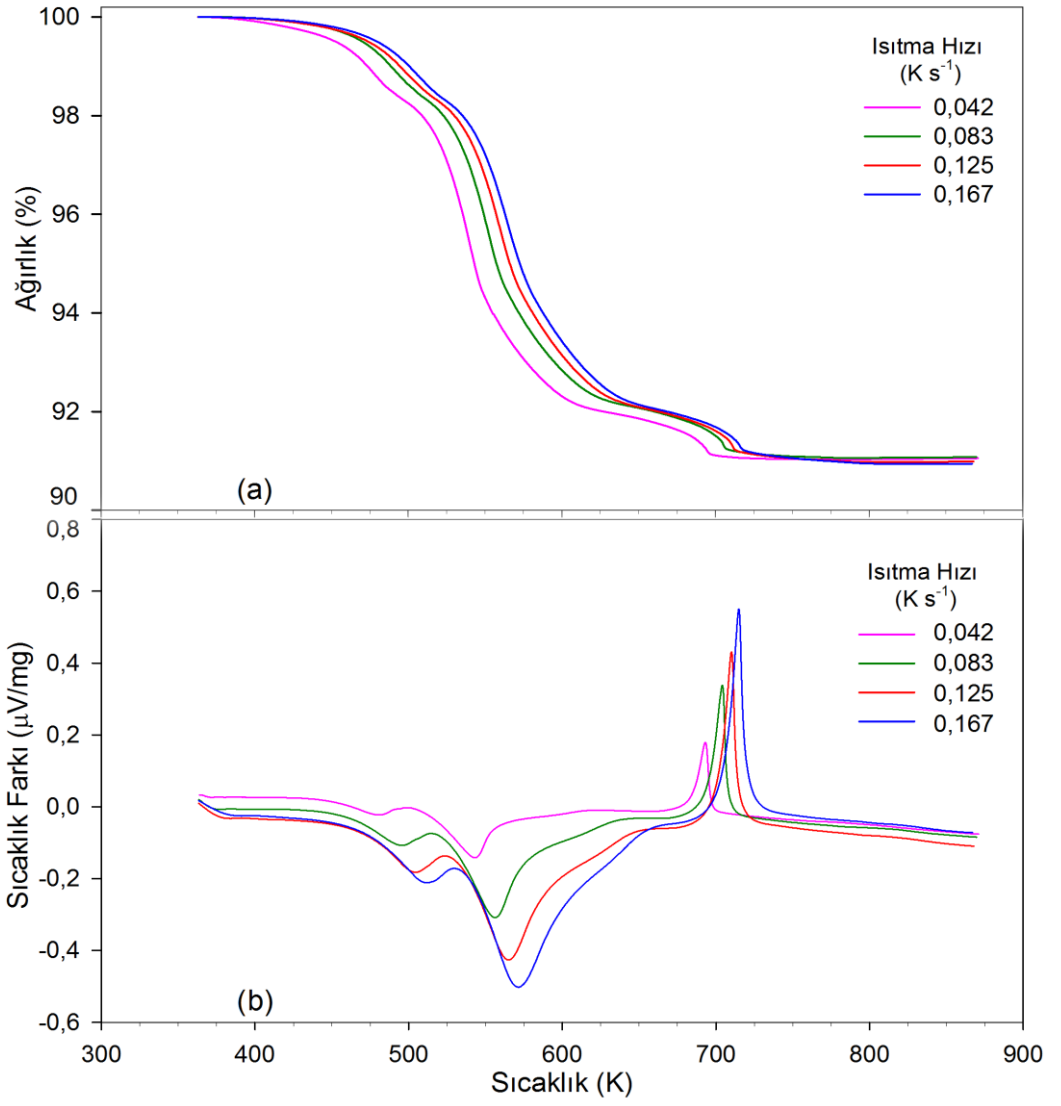
APT3.5'in farklı lineer ısıtma hızlarında bozunma mekanizmasını belirlemek amacı ile 1×10^{-4} kg madde miktarları, 0.042, 0.083, 0.125 ve 0.167 Ks^{-1} lineer ısıtma hızları ve 1.67×10^{-3} Ls^{-1} kuru hava akış hızı kullanılarak oda sıcaklığı ile 873 K arasında TGA/DTA analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen diyagramlar Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

APT3.5'in ısısal analizi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde maddenin tartılması, seramik krozelerin cihaza yerleştirilmesi ve deneyin başlatılmasına kadar geçen süre içinde içerdiği kristal suyunun bir miktarını kaybetmeye meyilli olduğu belirlenmiştir. APT3.5'in tüm kristal suyunu kaybetmesi ve susuz hale gelmesi için 363 K sıcaklıkta 14400 s bekletilmesinin yeterli olduğu deneyler sonucu belirlenmiştir. Deneylere başlamadan önce kristal suyundaki değişme nedeni ile ısısal analiz sonuçlarında oluşabilecek hataları en aza indirmek için 1×10^{-4} kg APT3.5 krozeyle yerleştirildikten sonra 1.67×10^{-3} Ls^{-1} kuru hava akış hızı uygulanarak deneylerde uygulanan lineer ısıtma hızlarında 363 K'e kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 14400 s bekletilmiştir. Bu süre sonunda TGA/DTA analizleri aynı gaz akış hızında ve 0.042, 0.083, 0.125 ve 0.167 Ks^{-1} lineer ısıtma hızlarında 363 ile 873 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TGA/DTA diyagramları Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

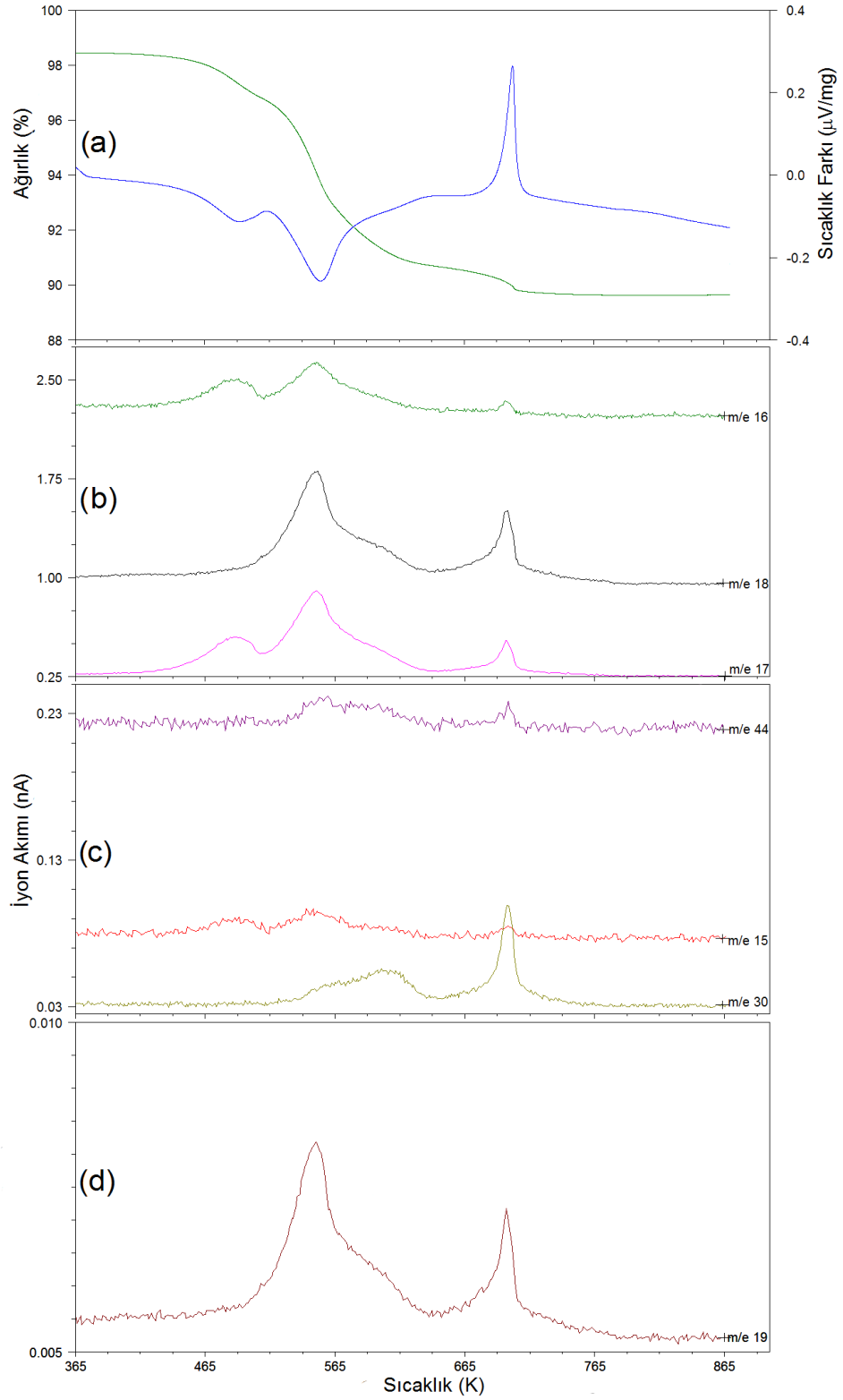


Şekil 4.1: APT3.5'in farklı lineer ısıtma hızlarındaki TGA (a) ve DTA (b) diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, hava akış hızı: 1.67×10^{-3} L s⁻¹).

APT3.5'in ısıl bozunması sırasında oluşan gazların cinsini belirlemek amacı ile 1×10^{-4} kg APT3.5, 0.083 K s^{-1} lineer ısıtma hızı ve $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$ kuru hava akış hızı uygulanarak 363 K'e kadar ısıtılmış, bu sıcaklıkta 14400 s bekletilmiş ve bekleme süresi sonunda MS analizleri aynı lineer ısıtma hızı ve gaz akış hızında 363 ile 873 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. MS analizi sırasında 1, 2, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 28, 29, 30, 32, 44, 46, 47, 52, 63, 64, 76, 80, 92 ve 108 m/e değerlerine sahip iyonların akımlarının sıcaklıkla değişimi kaydedilmiştir. Isıl bozunma sırasında iyon akımlarında değişiklik görülen m/e değerlerinin diyagramları Şekil 4.3'te TGA ve DTA diyagramları ile birlikte gösterilmiştir.

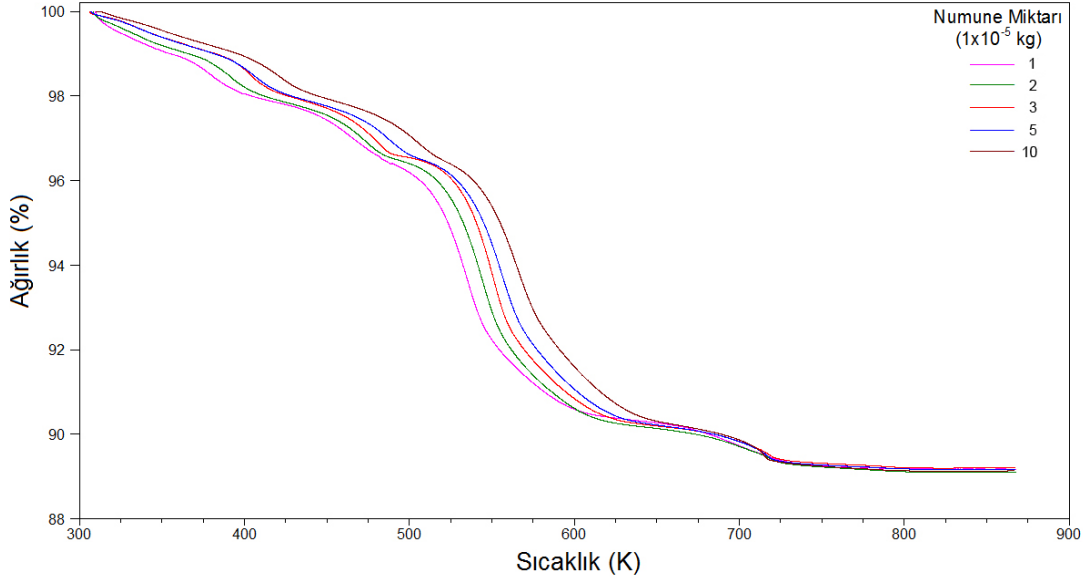


Şekil 4.2: APT'nin farklı lineer ısıtma hızlarında ve 363 ile 873 K aralığında elde edilen TGA ve DTA diyagramları (APT miktarı: 1×10^{-4} kg, hava akış hızı: 1.67×10^{-3} L s^{-1}).



Şekil 4.3: APT'nin 363 ile 873 K aralığında elde edilen TGA ve DTA diyagramları (a) ile ısıl bozunması sırasında oluşan gazların MS diyagramları (b, c ve d) (APT miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).

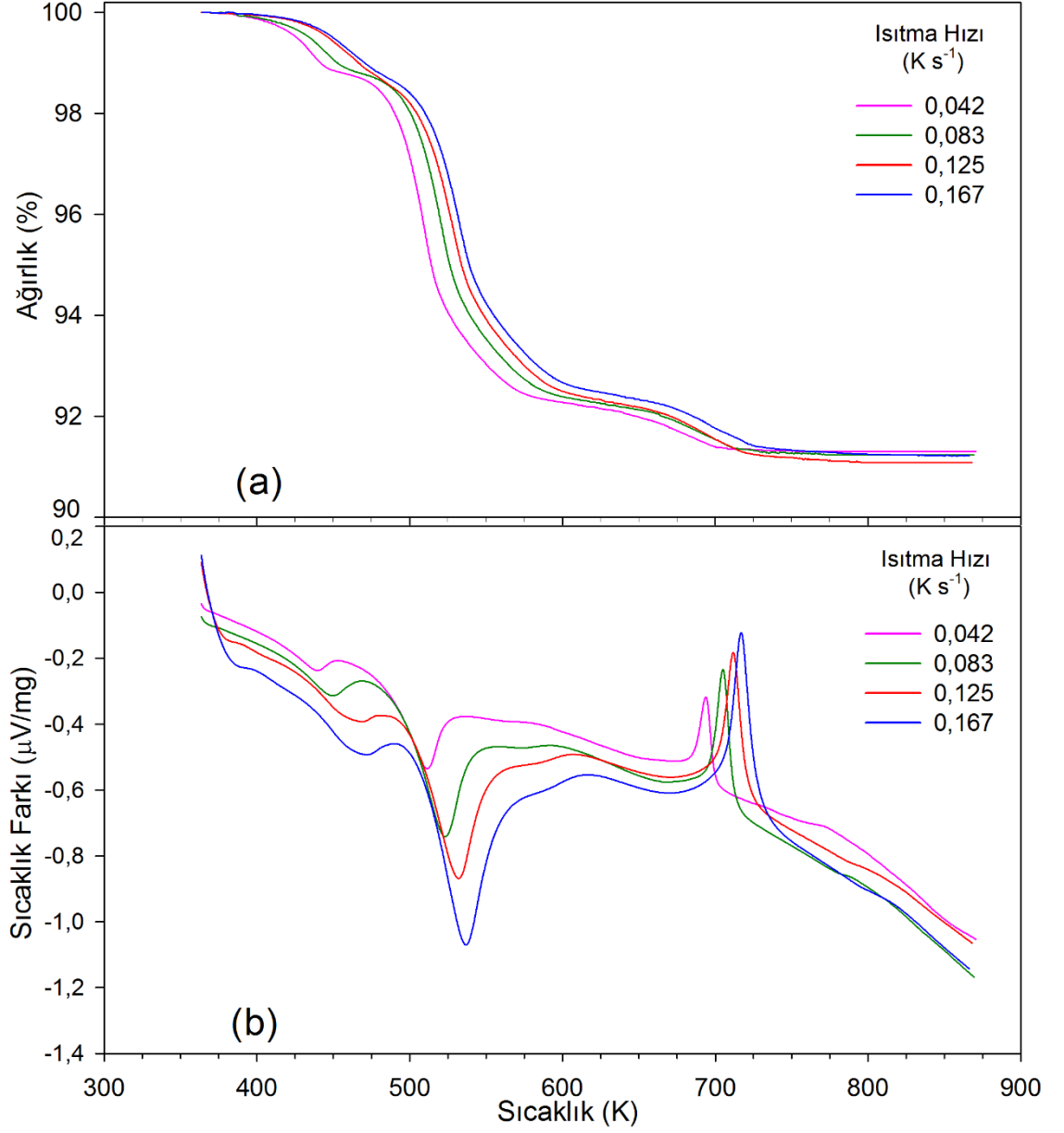
APT3.5'in ısıl bozunma adımlarının kinetiği üzerine madde miktarının etkisinin olup olmadığını belirlemek amacı ile 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , 3×10^{-5} , 5×10^{-5} ve 1×10^{-4} kg APT3.5 miktarları, 0.083 K s^{-1} lineer ısıtma hızı ve $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$ gaz akış hızı kullanılarak gerçekleştirilen ısıl bozunma deneyleri sonucu elde edilen TGA diyagramları Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4: APT3.5'in farklı miktarları kullanılarak elde edilen TGA diyagramları (Isıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).

Şekil 4.4'te TGA diyagramlarının madde miktarından etkilendiği ve dolayısıyla aynı ağırlık azalmasını elde etmek için artan madde miktarları ile birlikte daha yüksek sıcaklıklara ısıtılması gerektiği görülmektedir. Isıl bozunma sırasında oluşan endotermik etkiler numune sıcaklığını azaltması nedeni ile soğumasına ve ekzotermik etkiler numune sıcaklığını arttırması nedeni ile ısınmasına neden olmaktadır. Bu durumların kinetik verilerin doğru bir şekilde hesaplanmasında yaratacağı olumsuzlukları minimuma indirmek amacı ile 1×10^{-5} kg madde miktarları kullanılarak değişik lineer ısıtma hızları uygulanarak TGA diyagramları elde edilmiştir. Tartım hatalarını beraberinde getireceği için 1×10^{-5} kg madde miktarından daha düşük madde miktarları ile çalışmaktan kaçınılmıştır. Ayrıca, APT3.5'in ısıl bozunma deneyleri öncesi hazırlık aşamasında kristal suyunu kaybederek değişikliğe uğramasını dikkate alarak kristal suyu içermeyen numune ile çalışılmıştır. Bu amaçla numune 363 K sıcaklığa 0.083 K s^{-1} lineer ısıtma hızı ile ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 14400 s bekletildikten sonra lineer ısıtma hızıyla ısıtılmaya devam edilmiştir. 1×10^{-5} kg madde miktarı, 0.42,

0.083, 0.125 ve 0.167 K s^{-1} lineer ısıtma hızları ve $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$ gaz akış hızı kullanılarak elde edilen TGA diyagramları Şekil 4.5'te gösterilmiştir.

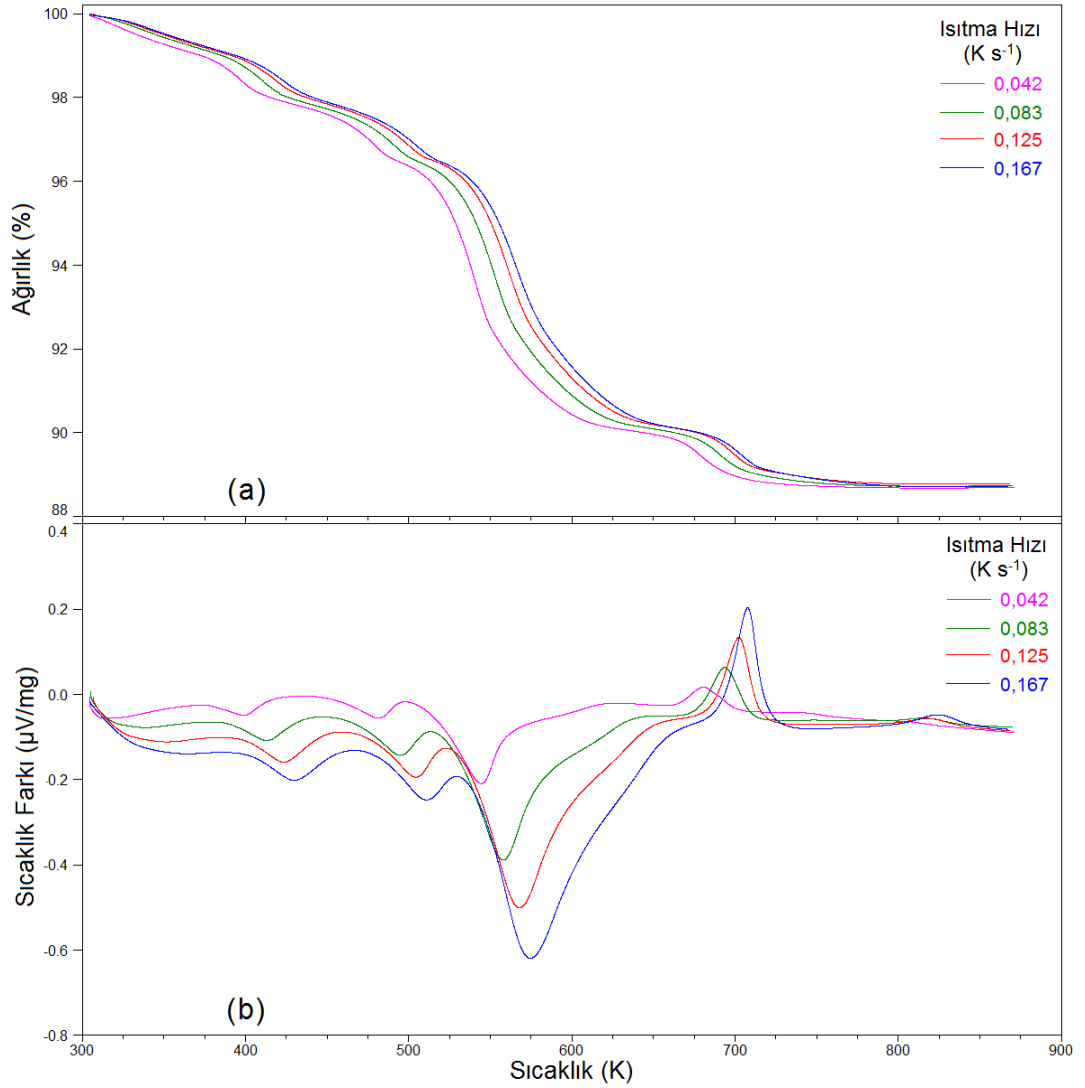


Şekil 4.5: APT'ın farklı lineer ısıtma hızlarında elde edilen TGA (a) ve DTA (b) diyagramları (APT miktarı: $1 \times 10^{-5} \text{ kg}$, hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).

4.1.2. APT3.5'in Argon Atmosferinde Isısal Bozunması

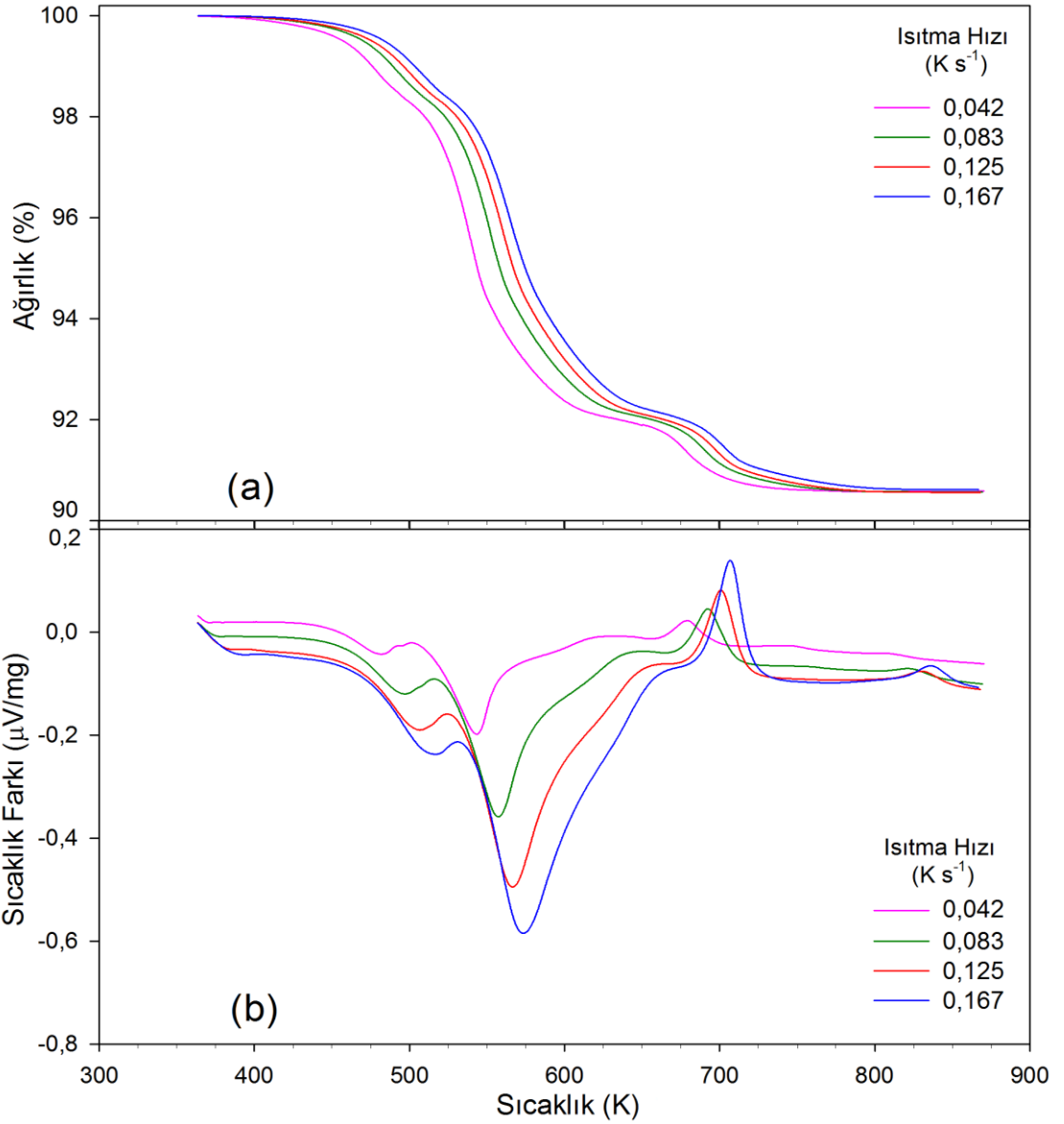
Havada N₂ yanında hacmen yaklaşık beşte bir oranında O₂ gazının bulunması, hava atmosferinde çalışmanın oksitleyici ortam olarak değerlendirilmesine neden olmaktadır. O₂, APT3.5'in ısısal bozunması sırasında değişik kademelerde oluşan NH₃'ı katalizör varlığında oksitleyerek H₂O, N₂, NO, N₂O ve NO₂ oluşmasına neden olduğu gibi ısısal bozunma sırasında NH₃'ın indirgen etkisi nedeni ile oluşabilecek tungsten suboksitlerinin de stokiometrik tungsten oksitlerine oksitlenmesine neden olabilmektedir. Ar gazının oksitleyici ortam yaratma özelliği bulunmamaktadır. Bilakis inert gaz ortamı sağlamaktadır. Havanın yaratabileceği oksitleyici etkiden kaçınmak ve inert gaz ortamında APT3.5'in ısısal bozunmasını incelemek amacı ile Ar atmosferinde deneyler gerçekleştirilmiştir.

Ar gaz akışı ortamında APT3.5'in ısısal bozunma mekanizmasını belirlemek amacı ile 1×10^{-4} kg madde miktarları, 1.67×10^{-3} Ls⁻¹ gaz akış hızı ve 0.042, 0.083, 0.125 ve 0.167 Ks⁻¹ lineer ısıtma hızları kullanılarak oda sıcaklığı ile 873 K arasında ısısal analiz deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen TGA/DTA diyagramları Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6: APT3.5'in farklı lineer ısıtma hızlarındaki TGA (a) ve DTA (b) diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, Ar akış hızı: 1.67×10^{-3} L s^{-1}).

Hava ortamındakine benzer şekilde Ar ortamında da APT3.5'in ısıl analiz deney hazırlıkları sırasında içerdiği kristal suyunun bir miktarını kaybetmeye meyilli olduğu belirlenmiştir. APT3.5'in tüm kristal suyunu kaybetmesi ve susuz hale gelmesi için 363 K sıcaklıkta 14400 s bekletilmesinin yeterli olduğu deneyler sonucu belirlenmiştir. APT3.5, kristal suyundaki bu değişme nedeni ile ağırlığında oluşabilecek hataları önlemek için 1×10^{-4} kg madde miktarı ve 1.67×10^{-3} L s^{-1} Ar akış hızı uygulanarak deneylerde uygulanan lineer ısıtma hızlarında 363 K'e kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 14400 s bekletilmiştir. Bu süre sonunda TGA/DTA analizleri aynı gaz akış hızında ve 0.042, 0.083, 0.125 ve 0.167 K s^{-1} lineer ısıtma hızlarında 363 ile 873 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TGA/DTA diyagramları Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



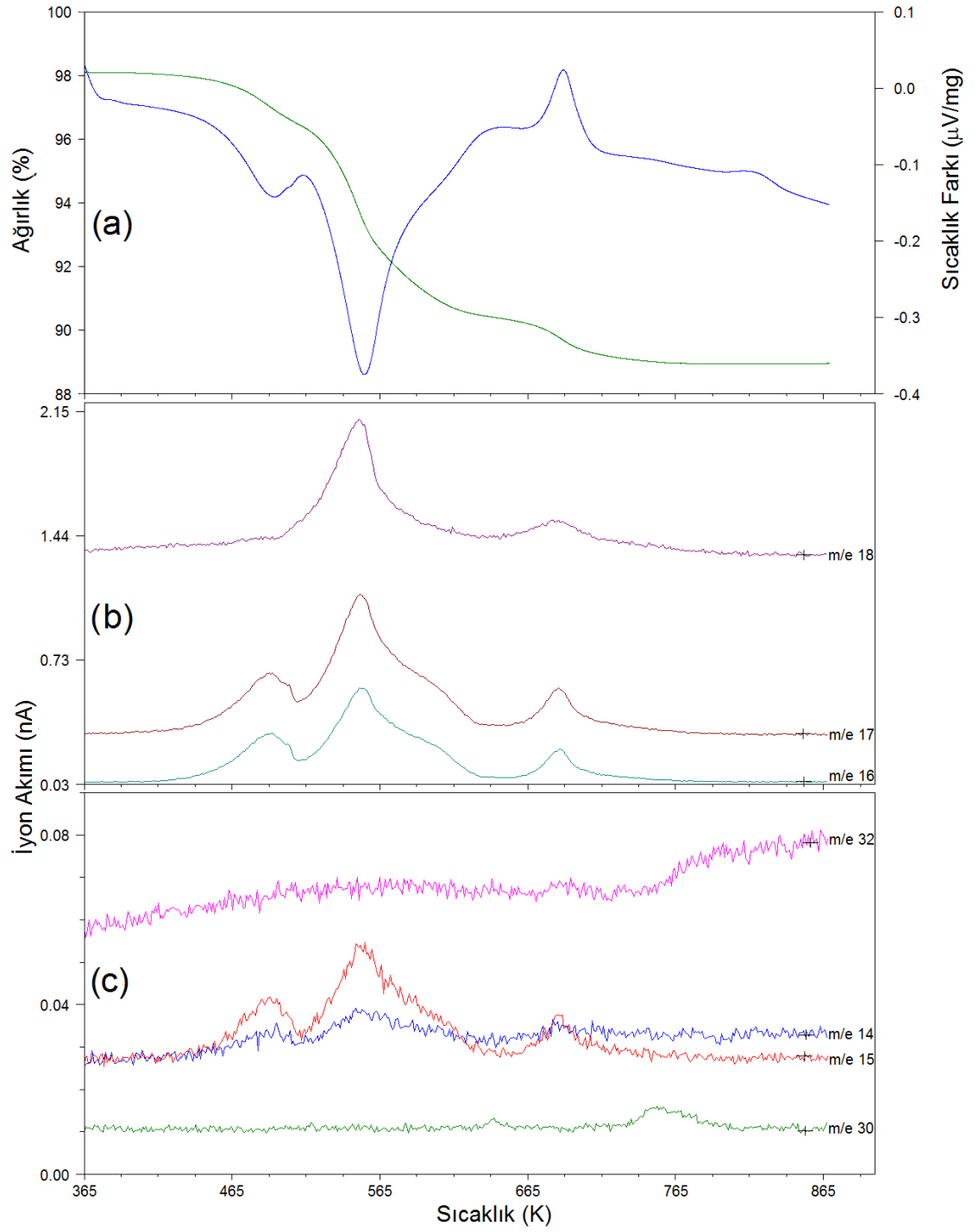
Şekil 4.7: APT'nin farklı lineer ısıtma hızlarında 363 ile 873 K aralığında elde edilen TGA (a) ve DTA (b) diyagramları (APT miktarı: 1×10^{-4} kg, Ar akış hızı: 1.67×10^{-3} L s⁻¹).

Ar gazının inert özelliğinden dolayı APT3.5'in ısıl bozunması sırasında oluşan gazlarla reaksiyona girmesi söz konusu değildir. Isıl bozunma sonucu oluşan gazların cinsini belirlemek amacı ile 1×10^{-4} kg APT3.5, 0.083 K s^{-1} lineer ısıtma hızı ve $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$ Ar akış hızı uygulanarak 363 K'e kadar ısıtılmış ve devamında bu sıcaklıkta 14400 s bekletilmiş ve bekleme süresi sonunda MS analizleri aynı lineer ısıtma ve gaz akış hızlarında 363 ile 873 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. MS analizi sırasında 1, 2, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 28, 29, 30, 32, 44, 46, 47, 52, 63, 64, 76, 80, 92 ve 108 m/e değerlerine sahip iyonların iyon akımlarının sıcaklıkla değişimi sürekli kaydedilmiştir. Isıl bozunma sırasında sıcaklığın artırılması ile birlikte iyon akımlarında değişiklik

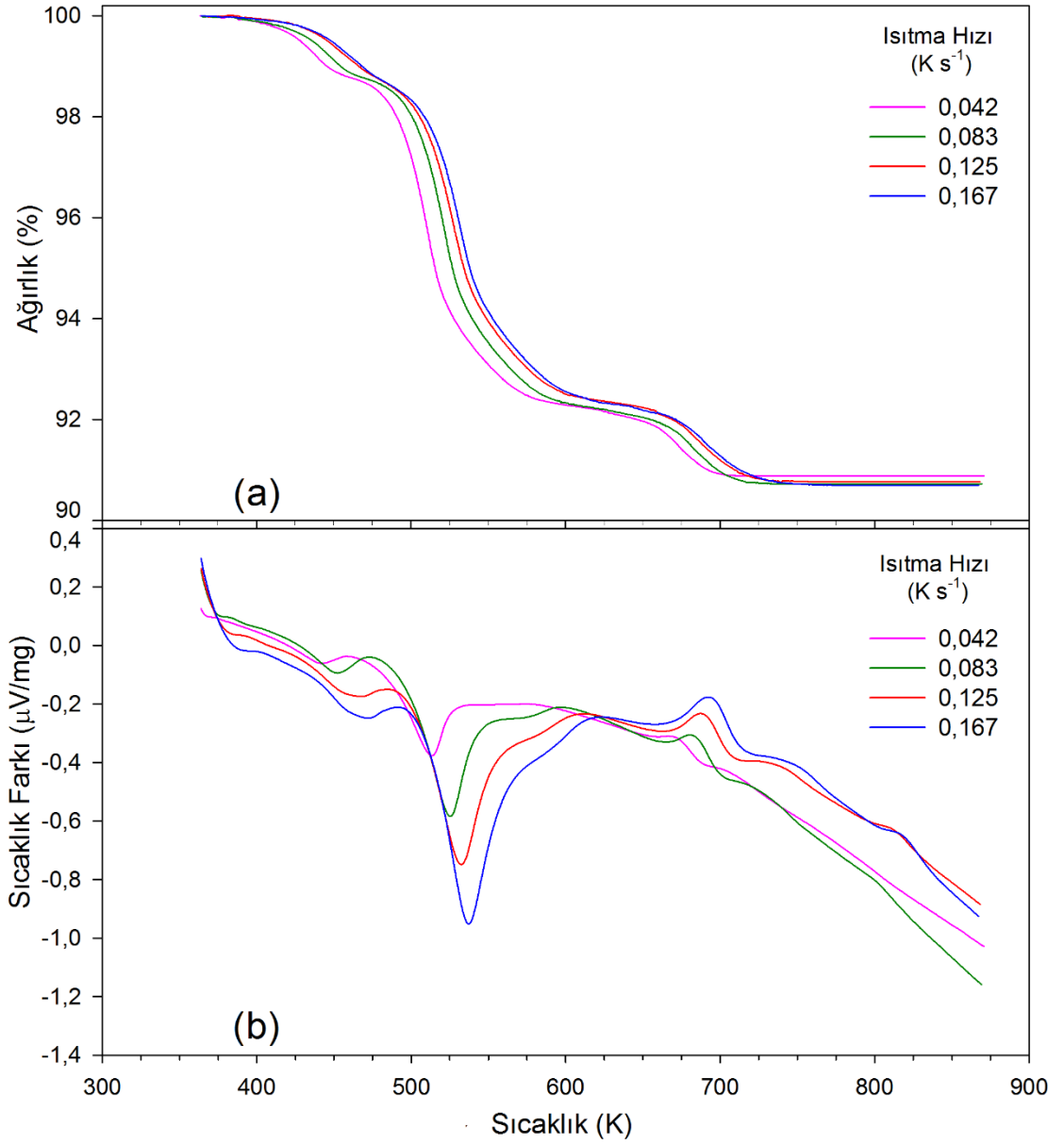
gösteren m/e değerlerinin MS diyagramları Şekil 4.8’de TGA/DTA diyagramları ile birlikte gösterilmiştir.

APT3.5’in ısısal bozunma adımlarının kinetiği üzerine madde miktarının etkisinin olduğu hava ortamında elde edilen TGA diyagramlarında görülmektedir (Şekil 4.4). Benzer diyagramların Ar atmosferinde de oluşacağı beklenen bir durumdur. Bu nedenle değişik miktarlarda APT3.5 kullanılarak ısısal analiz deneylerinin yapılmasına gerek duyulmamıştır. Kinetik verilerin doğru bir şekilde hesaplanmasında yaratacağı olumsuzlukları minimuma indirmek amacı ile fazla madde miktarı ile çalışmaktan kaçınılmıştır. Bu nedenle 1×10^{-5} kg madde miktarları kullanılarak değişik lineer ısıtma hızlarında TGA diyagramları elde edilmiştir. APT3.5’in ısısal bozunma deneyleri öncesi hazırlık aşamasında kristal suyunu kaybederek değişikliğe uğramasını dikkate alarak kristal suyu içermeyen numune ile çalışılmıştır. Bu amaçla APT3.5, 363 K sıcaklığa 0.083 Ks^{-1} lineer ısıtma hızı ile ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 14400 s bekletildikten sonra lineer ısıtma hızıyla ısıtmaya devam edilmiştir.

1×10^{-5} kg madde miktarı, 0.42, 0.083, 0.125 ve 0.167 Ks^{-1} lineer ısıtma hızları ve $1.67 \times 10^{-3} \text{ Ls}^{-1}$ Ar akış hızı kullanılarak elde edilen TGA diyagramları Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.8: APT'nin 363 ile 873 K aralığında elde edilen TGA ve DTA diyagramları (a) ile ısısal bozunması sırasında oluşan gazların MS diyagramları (b ve c) (APT miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).

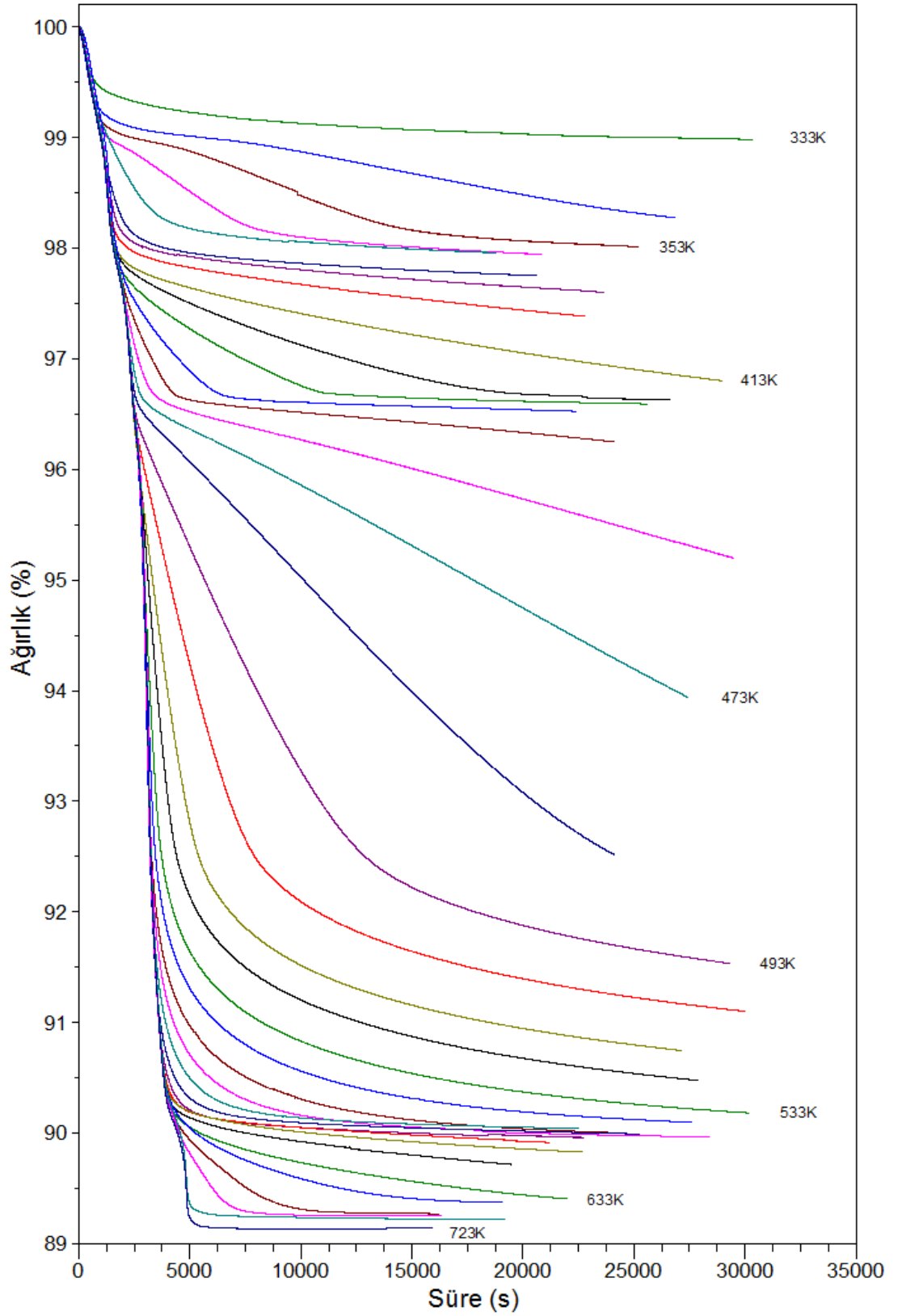


Şekil 4.9: APT'ın farklı lineer ısıtma hızlarında elde edilen TGA (a) ve DTA (b) diyagramları (APT miktarı: 1×10^{-5} kg, Ar akış hızı: 1.67×10^{-3} L s^{-1}).

4.2. APT3.5'İN İZOTERMAL KOŞULLARDA İSİSAL BOZUNMASI

4.2.1. APT3.5'in Kuru Hava Atmosferinde İsisal Bozunması

APT3.5, izotermal koşullardaki ısısal bozunma mekanizmasının belirlenmesi amacı ile 1×10^{-4} kg madde miktarı, 1.67×10^{-3} L s^{-1} kuru hava akış hızı ve 0.083 K s^{-1} lineer ısıtma hızı kullanılarak önceden belirlenen sabit sıcaklığa kadar nonizotermal şartlarda ısıtılmış, belirlenen sıcaklığa gelindiğinde sıcaklık sabit tutularak (izotermal çalışma koşulu) ve aynı gaz akış hızı kullanılarak deneylere uzun süre devam edilmiştir. İlk sabit sıcaklık 333 K olarak seçilmiş, deneylere 10 K sıcaklık artışları ile 663 K'e kadar devam edilmiş ve son iki sabit sıcaklık olarak 693 ve 723 K seçilmiştir. Elde edilen Ağırlık - Süre diyagramları nonizotermal koşulların uygulandığı ilk ısıtma bölgesini de kapsayacak şekilde Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

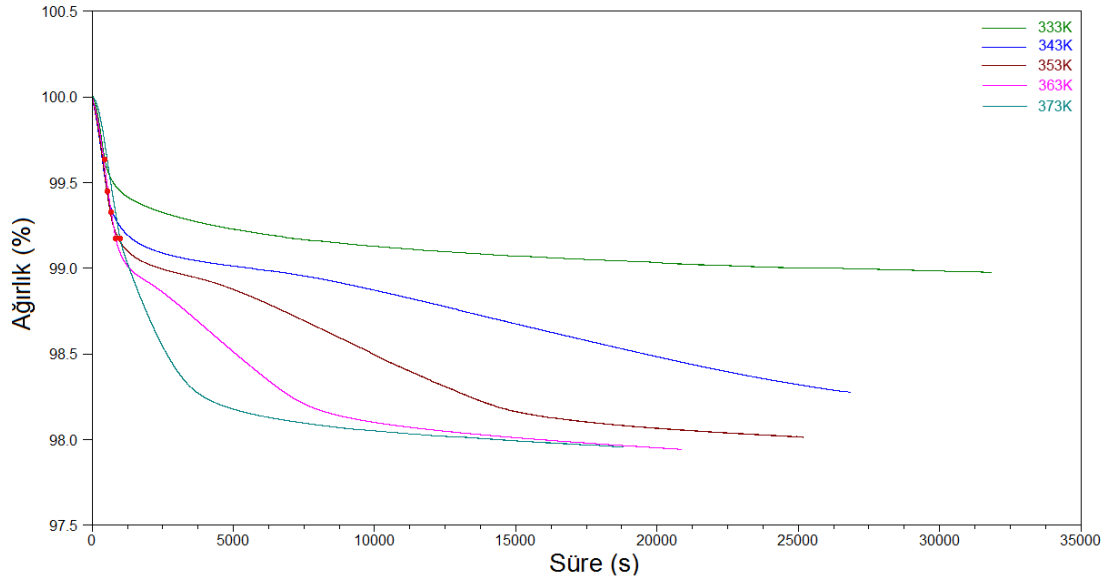


Şekil 4.10: APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 Ks^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ Ls}^{-1}$).

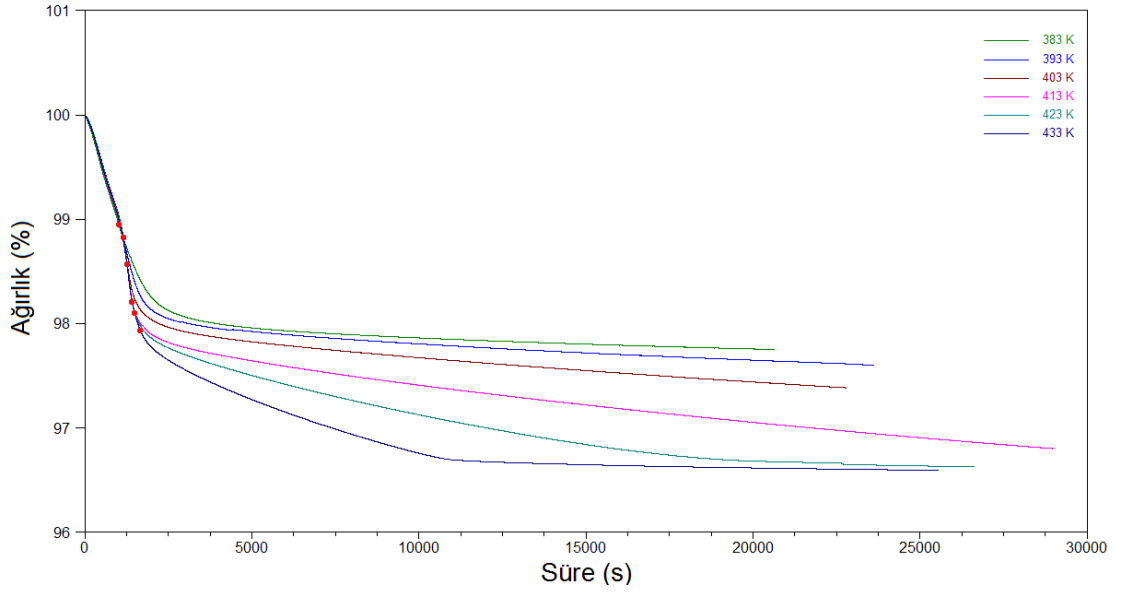
Şekil 4.10'da 333, 373, 433, 583, 663 ve 723 K izotermal koşullarında elde edilen TG diyagramlarının belli bir reaksiyon süresi sonrasında ağırlıklarında bir değişme olmadığı görülmektedir.

Ağırlık değişmesinin olmadığı bir önceki sıcaklıktan başlayarak ağırlık değişmesinin olmadığı bir sonraki sıcaklığa kadar 10'ar K sıcaklık aralıkları ile önce nonizotermal koşullarda ve gelinen sıcaklıkta izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları nonizotermal ısıtmanın sona erdiği durumu (içi koyulaştırılmış noktalar) içerecek şekilde daha iyi bir görünüm elde etmek amacı ile tekrar çizilmiştir (Şekil 4.11-15).

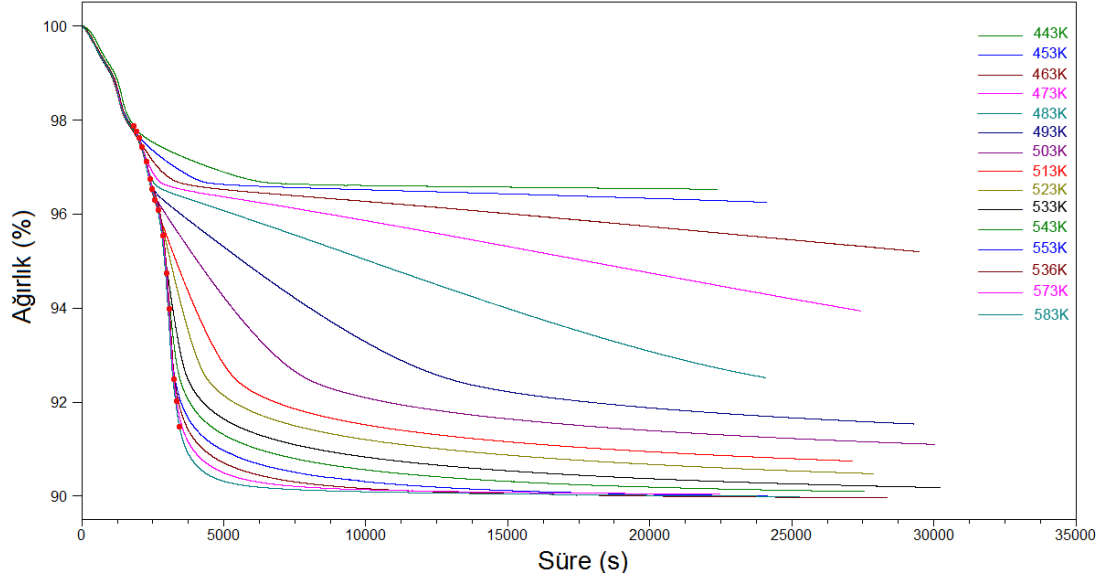
APT3.5'in 10'ar K sıcaklık aralıkları ile 593 ile 663 K'e ve 693 ile 723 K'e kadar önce nonizotermal koşullarda ısıtılıp sonra bu sıcaklıklarda izotermal koşullarda ısıtılmaya devam edilmesi ile elde edilen Sıcaklık Farkı – Süre diyagramları Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



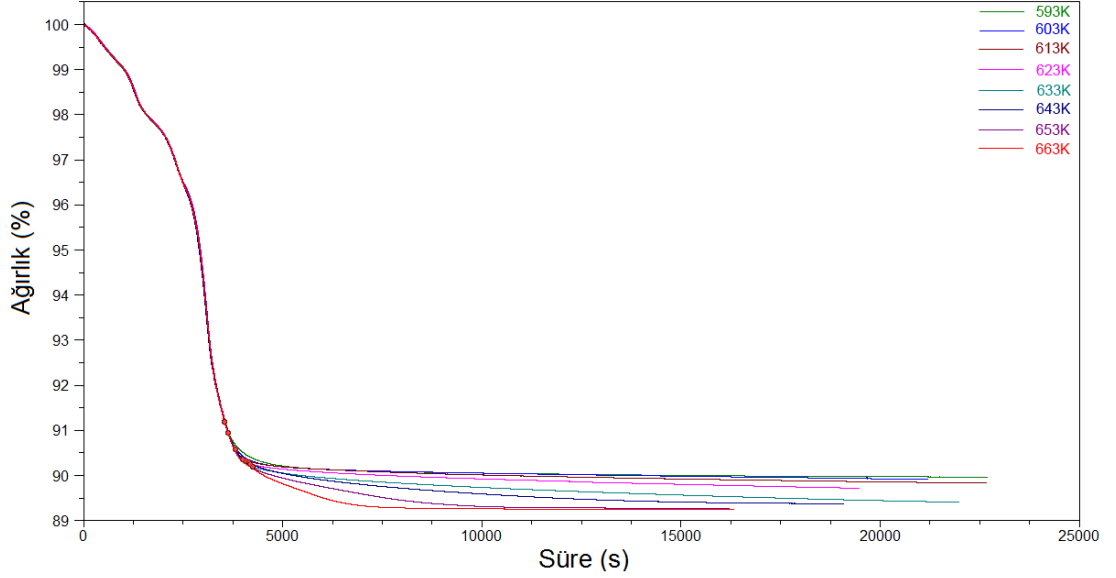
Şekil 4.11: APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık aralığı: 333-373 K).



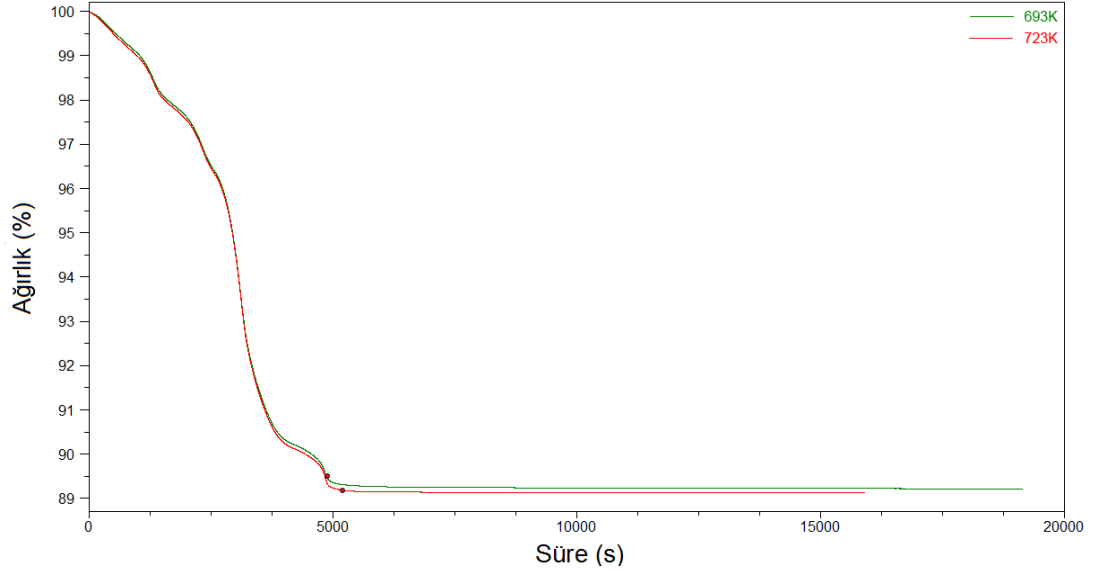
Şekil 4.12: APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık aralığı: 383-433 K).



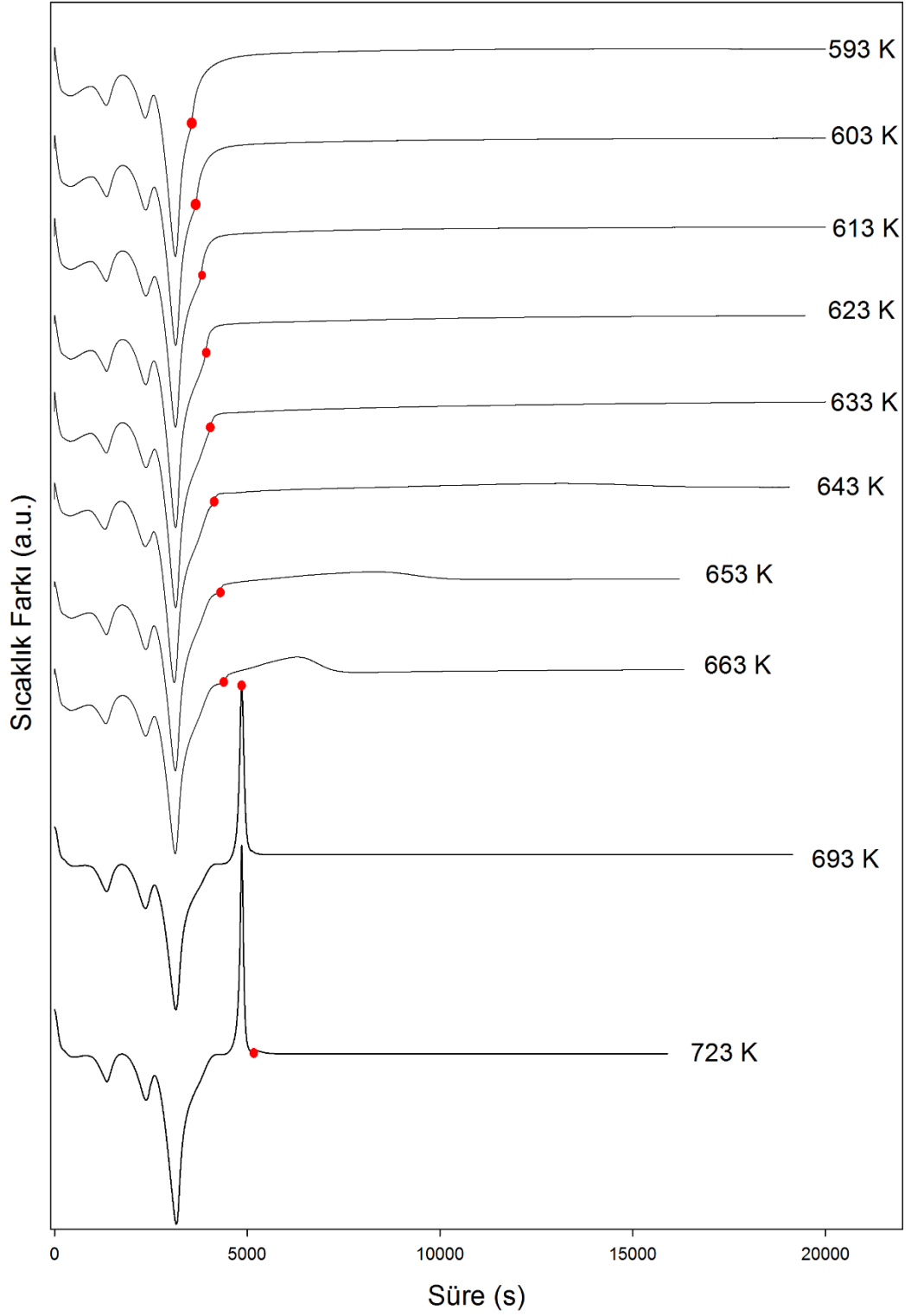
Şekil 4.13: APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık aralığı: 443-583 K).



Şekil 4.14: APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık aralığı: 593-663 K).

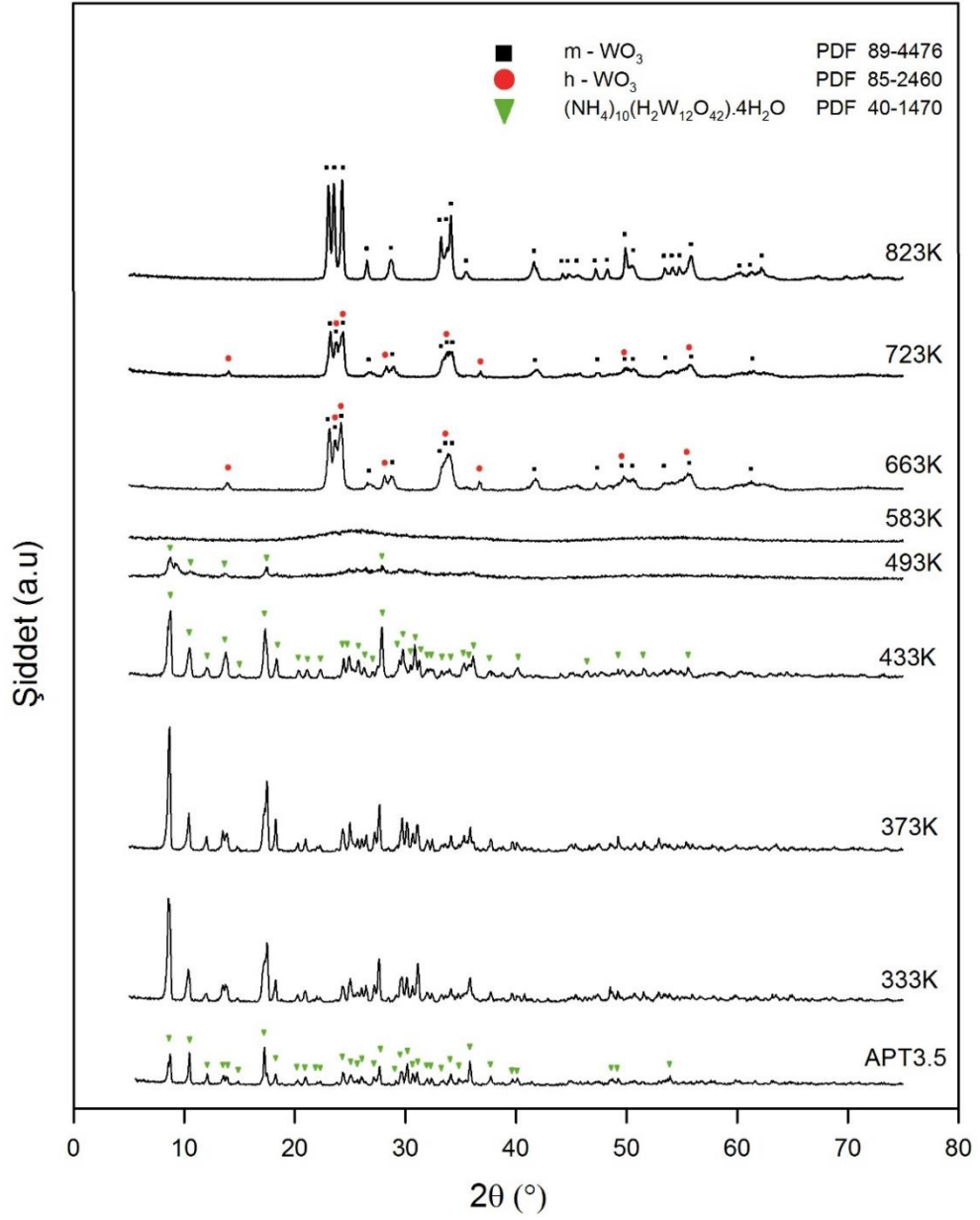


Şekil 4.15: APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık: 693 ve 723 K).

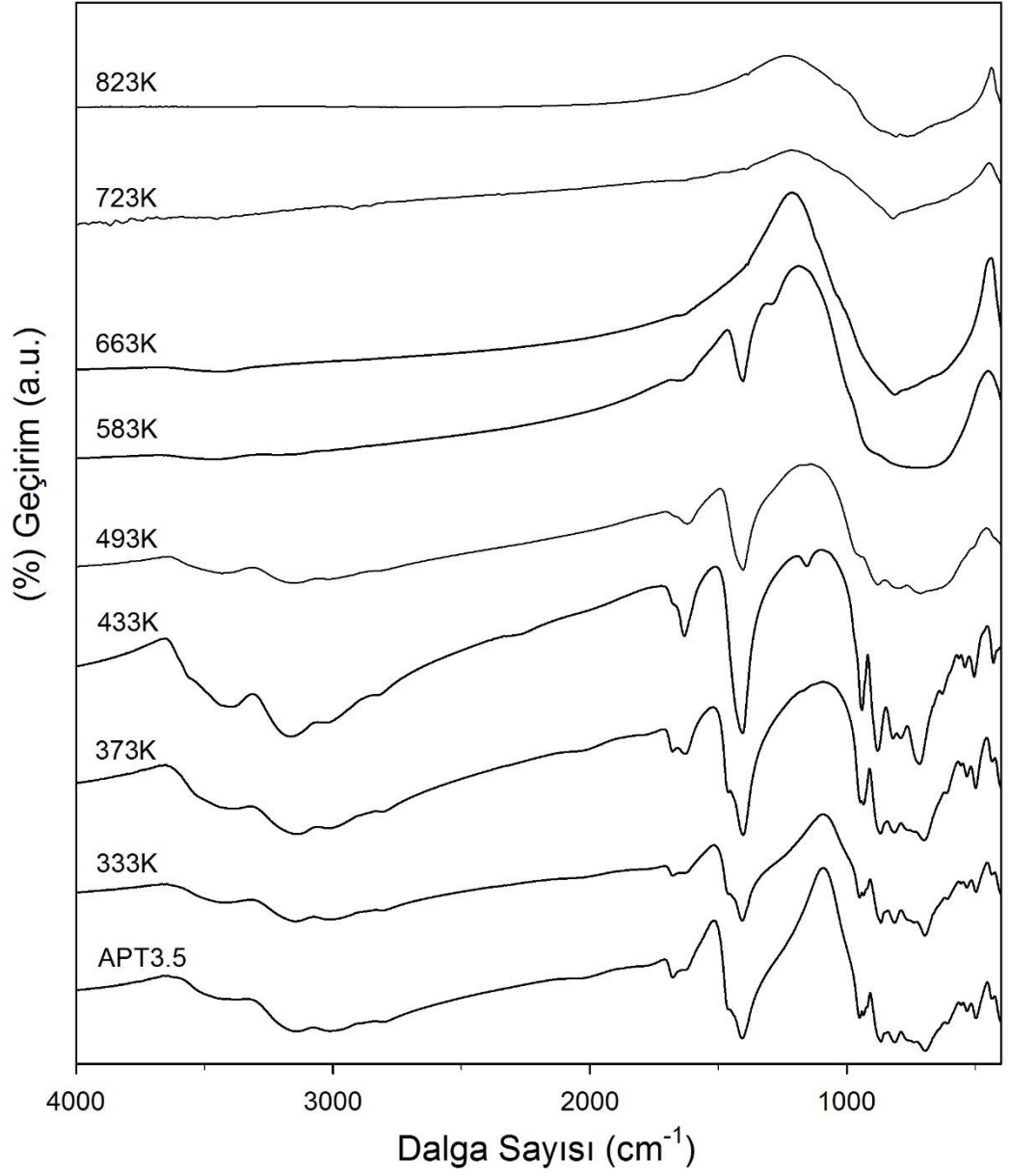


Şekil 4.16: APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Sıcaklık Farkı – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık aralığı: 593-723 K).

Ağırlık değişmelerinin olmadığı 333, 373, 433, 663 ve 723 K sıcaklıklarda aynı deney koşulları uygulanarak elde edilen ara ısıl bozunma ürünlerinin XRD diyagramları Şekil 4.17’de ve FT-IR diyagramları Şekil 4.18’de gösterilmiştir. Şekil 4.17 ve 4.18’de ayrıca oda sıcaklığındaki APT3.5 maddesi ile ağırlık değişmesinin devam ettiği 493 K ve ağırlık değişmesinin sona erdiği 823 K sıcaklıkta elde edilen maddelerin XRD ve FT-IR diyagramları da gösterilmiştir. Bu sıcaklıklarda elde edilen ısıl bozunma ürünlerinin renkleri Tablo 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.17: APT3.5'in oda, 333, 373, 433, 493, 583, 663, 723 ve 823 K sıcaklıklarda elde edilen ısıl bozunma ürünlerinin XRD diyagramları.

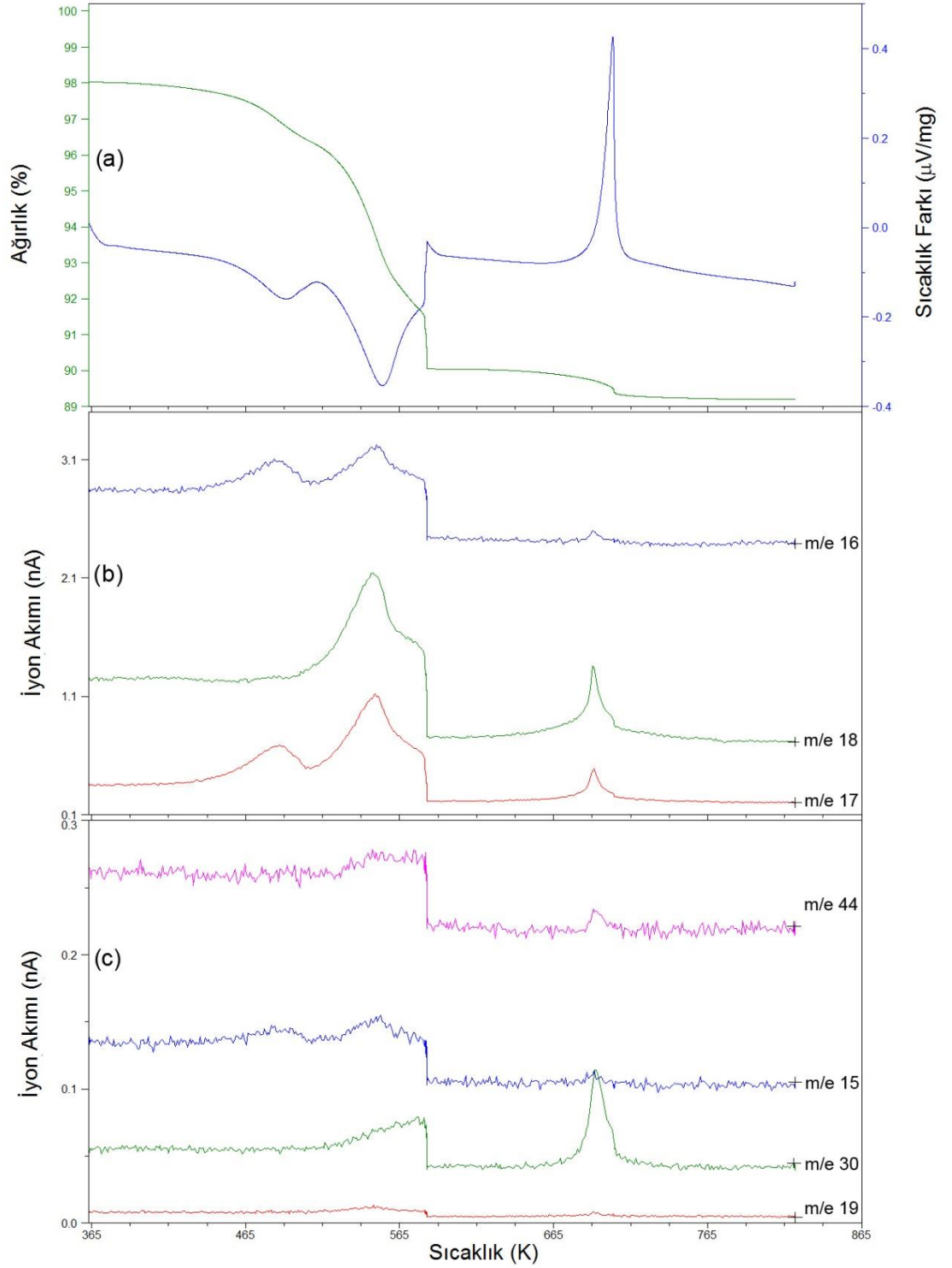


Şekil 4.18: APT3.5'in oda, 333, 373, 433, 493, 583, 663, 723 ve 823 K sıcaklıklarda elde edilen ısısal bozunma ürünlerinin FT-IR diyagramları.

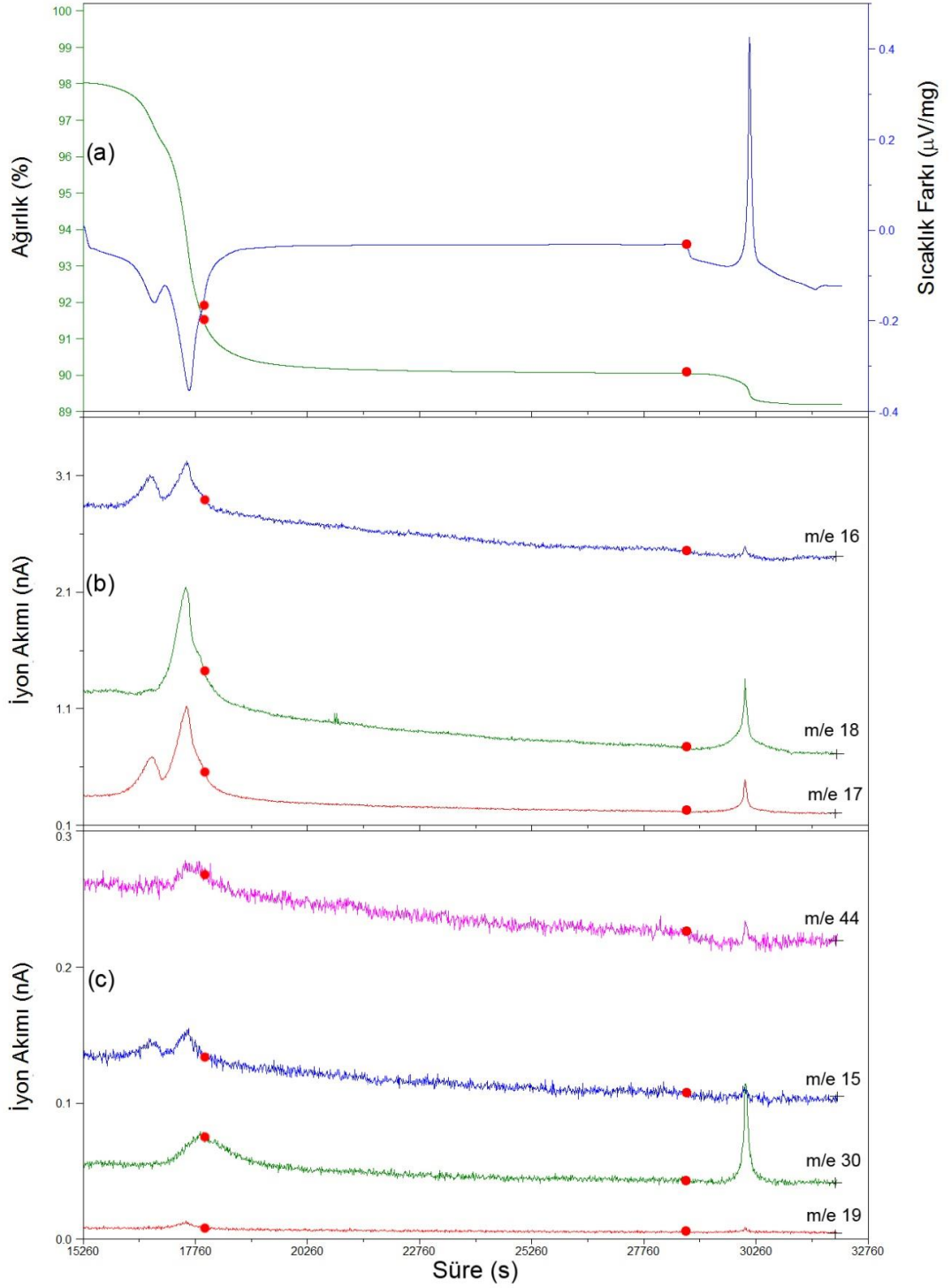
Tablo 4.1: APT3.5'in oda, 333, 373, 433, 493, 583, 663, 723 ve 823 K sıcaklıklarda elde edilen ısıl bozunma ürünlerinin renkleri.

Sıcaklık (K)	Renk
Oda	Beyaz
333	Beyaz
373	Beyaz
433	Beyaz
493	Bej
583	Sarı
663	Turuncu
723	Turuncu
823	Açık yeşil

APT3.5, izotermal deney koşullarının uygulanması sırasındaki ısıl bozunma mekanizmasını ve oluşan gazların cinsini belirlemek amacı ile 1×10^{-4} kg madde miktarı, 1.67×10^{-3} Ls⁻¹ kuru hava akış hızı ve 0.083 Ks⁻¹ lineer ısıtma hızı kullanılarak önce 363 K'e ısıtılmış, bu sıcaklıkta 14400 s bekletilmiş, 363 K sıcaklıktan 583 K'e kadar tekrar aynı lineer ısıtma hızı ile ısıtılmış, bu sıcaklıkta 10800 s bekletilmiş ve 583 K'den 823 K'e kadar tekrar aynı lineer ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Bu deney koşullarının uygulanması ile elde edilen TGA/DTA diyagramları Şekil 4.19a'da ve ısıl bozunma sırasında miktarları değişen gazlara ve fragmentlerine ait MS diyagramları Şekil 4.19b ve c'de gösterilmiştir. Bekleme sürelerinde sıcaklık sabit olduğu için diyagramlar dikey çizgiler olarak ortaya çıkmaktadır. İyon şiddeti diyagramlarında oluşan piklerin oluşumlarını açık bir şekilde görebilmek amacı ile aynı diyagramlar apsis ekseninde sıcaklık yerine süre alınarak Şekil 4.20 a, b ve c'de tekrar gösterilmiştir. Şekil 4.20'deki içi dolu daireler 583 K'de izotermal ısıtmanın başladığı ve sona erdiği süreleri göstermektedir.



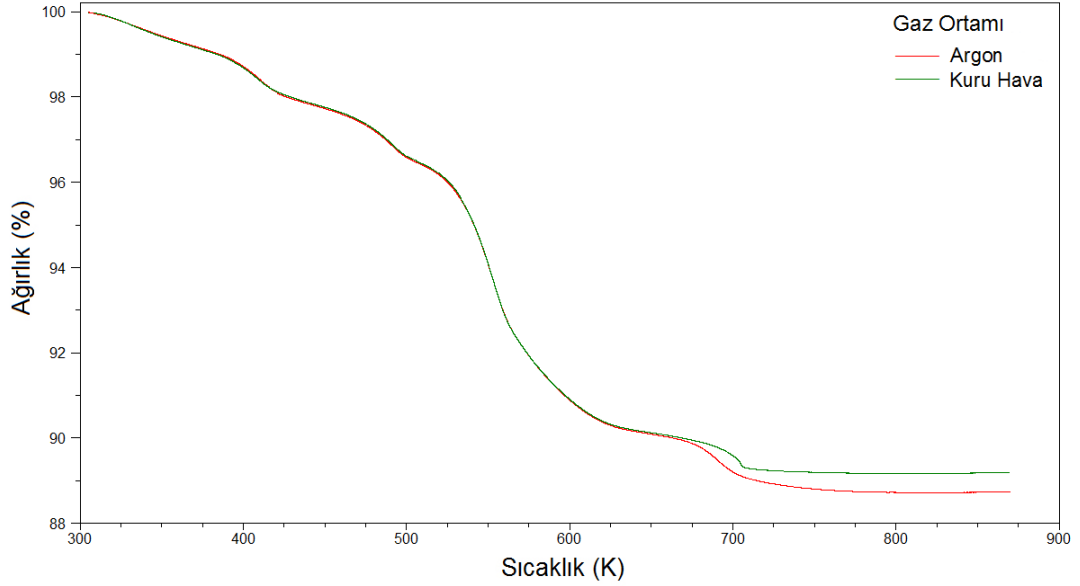
Şekil 4.19: APT3.5'in oda sıcaklığından 363 K'ye kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması, 363 K'de 14400 s bekletilmesi, 363 K'den 583 K'ye kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması, 583 K'de 10800 s bekletilmesi ve 583 K'den 823 K'ye kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması sırasında elde edilen TGA/DTA (a) ve MS-Sıcaklık (b ve c) diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).



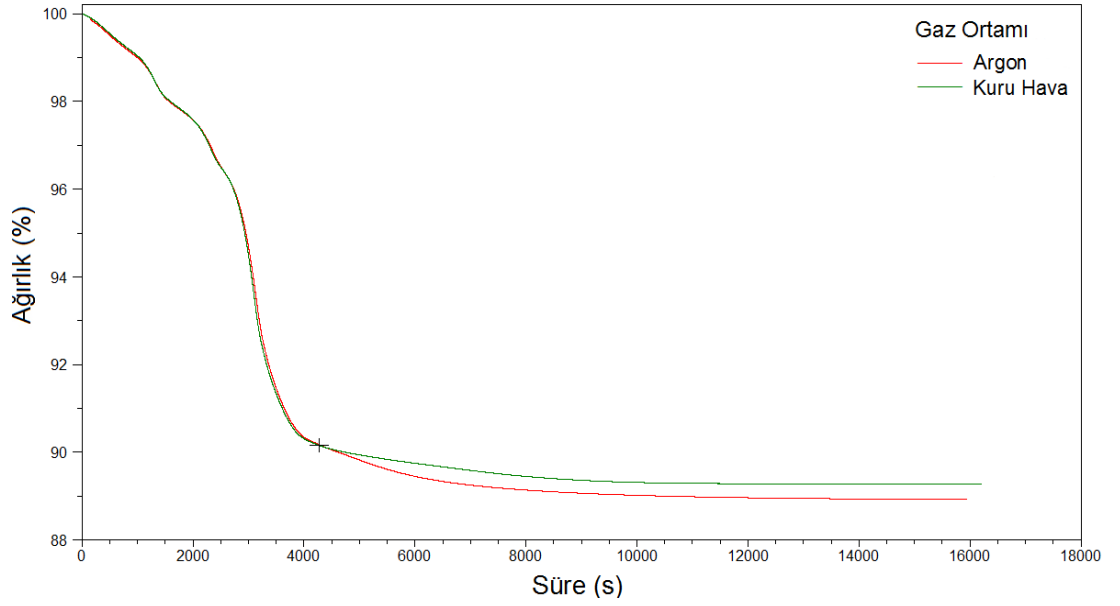
Şekil 4.20: APT3.5'in oda sıcaklığından 363 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması, 363 K'de 14400 s bekletilmesi, 363 K'den 583 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması, 583 K'de 10800 s bekletilmesi ve 583 K'den 823 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması sırasında elde edilen Ağırlık-Süre ile Sıcaklık Farkı-Süre (a) ve MS-Süre (b ve c) diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).

4.2.2. APT3.5'in Argon Atmosferinde Isısal Bozunması

1×10^{-4} kg APT3.5 madde miktarı, 0.083 K s^{-1} lineer ısıtma hızı ve $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$ kuru hava ve Ar gaz akış hızları kullanılarak nonizotermal ısıtma koşullarında elde edilen TGA diyagramları Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Kuru hava ve Ar atmosferlerinde elde edilen TGA diyagramlarının 653 K sıcaklığa kadar çakıştığı dolayısıyla bu sıcaklığa kadar APT'in kuru hava ve Ar atmosferlerinde aynı mekanizmaya göre ısısal bozunmaya uğradığı görülmektedir. Benzer bir durum, 1×10^{-4} kg APT3.5'in kuru hava ve Ar atmosferlerinde 0.083 K s^{-1} lineer ısıtma hızı ve $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$ gaz akış hızı kullanılarak 653 K sıcaklığa kadar önce nonizotermal koşullarda ve 653 K'de (izotermal koşullar) deneylerin devam ettirilmesi ile elde edilen Ağırlık – Süre diyagramlarında da görülmektedir (Şekil 4.22).

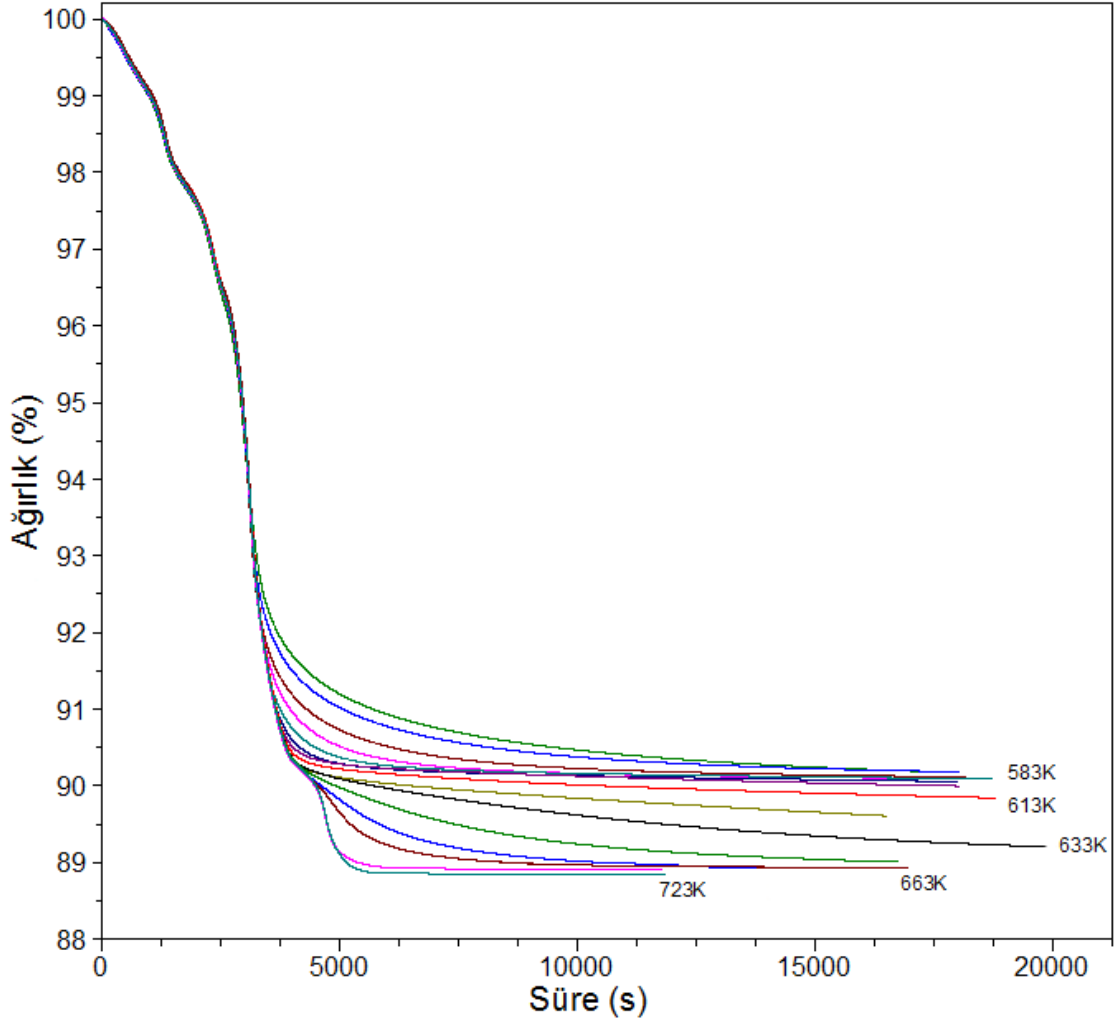


Şekil 4.21: APT3.5'in nonizotermal koşullarda elde edilen TGA diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava ve Ar akış hızları: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).



Şekil 4.22: APT3.5'in önce 653 K sıcaklığa kadar nonizotermal koşullarda, devamında 653 K'de izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava ve Ar akış hızları: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).

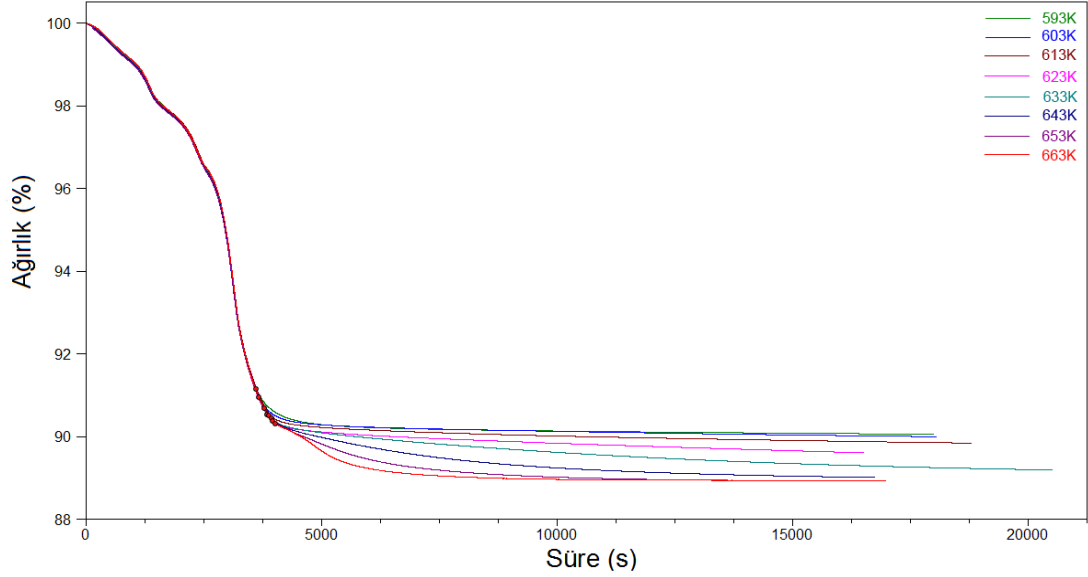
Kuru hava ve Ar atmosferlerinde ısıl bozunma mekanizmasının 653 K'e kadar aynı olması (Şekil 4.21 ve 4.22) nedeni ile kuru hava atmosferindeki deneylere başlangıç sıcaklığı olarak seçilen 333 K yerine Ar atmosferinde 543 K sıcaklıktan başlanmıştır. 653 K yerine 543 K'den başlanılmasının nedeni ise bu sıcaklıktan sonra oluşacak ısıl bozunma adımlarının tamamlandığı yani ağırlık değişmelerinin olmadığı sıcaklıkların belirlenmesidir. Ar atmosferinde izotermal koşullardaki ısıl bozunma mekanizmasının belirlenmesi amacı ile 1×10^{-4} kg APT3.5 madde miktarı, $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$ gaz akış hızı ve 0.083 K s^{-1} lineer ısıtma hızı kullanılarak önceden belirlenen sabit sıcaklığa kadar nonizotermal şartlarda ısıtılmış, belirlenen sıcaklığa gelindiğinde sıcaklık sabit tutularak ve aynı gaz akış hızı kullanılarak deneylere uzun süre devam edilmiştir. 543 K'den itibaren deneylere 10 K sıcaklık artışları ile 663 K'e kadar devam edilmiş ve son iki sabit sıcaklık olarak 693 ve 723 K seçilmiştir. Elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları nonizotermal koşulların uygulandığı ilk ısıtma bölgesini de kapsayacak şekilde Şekil 4.23'de gösterilmiştir.



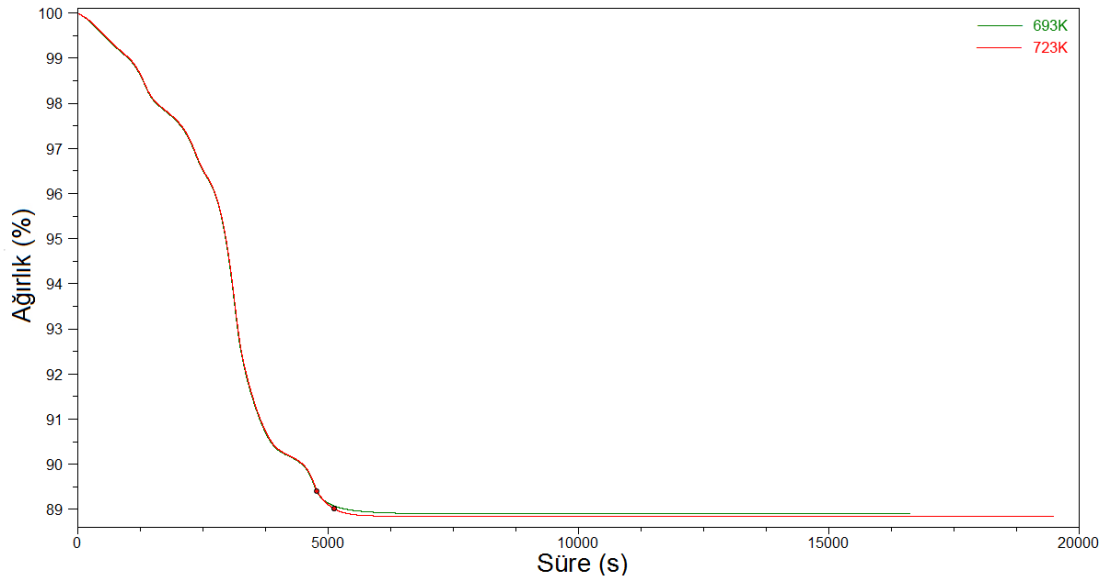
Şekil 4.23: APT3.5'in önceden belirlenen deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında belirlenen sabit sıcaklıkta izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 Ks^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ Ls}^{-1}$).

Şekil 4.23'de 583, 663 ve 723 K izotermal koşullarında elde edilen TG diyagramlarında belli bir reaksiyon süresi sonrasında bir değişme olmadığı görülmektedir. Ağırlık değişmesinin olmadığı bir önceki sıcaklıktan başlayarak ağırlık değişmesinin olmadığı bir sonraki sıcaklığa kadar 10^3 ar K sıcaklık aralıkları ile önce nonizotermal koşullarda ve gelinen sıcaklıkta izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları nonizotermal ısıtmanın sona erdiği durumu (içi koyulaştırılmış daireler) içerecek şekilde daha iyi bir görünüm elde etmek amacı ile tekrar çizilmiştir (Şekil 4.24 ve 25).

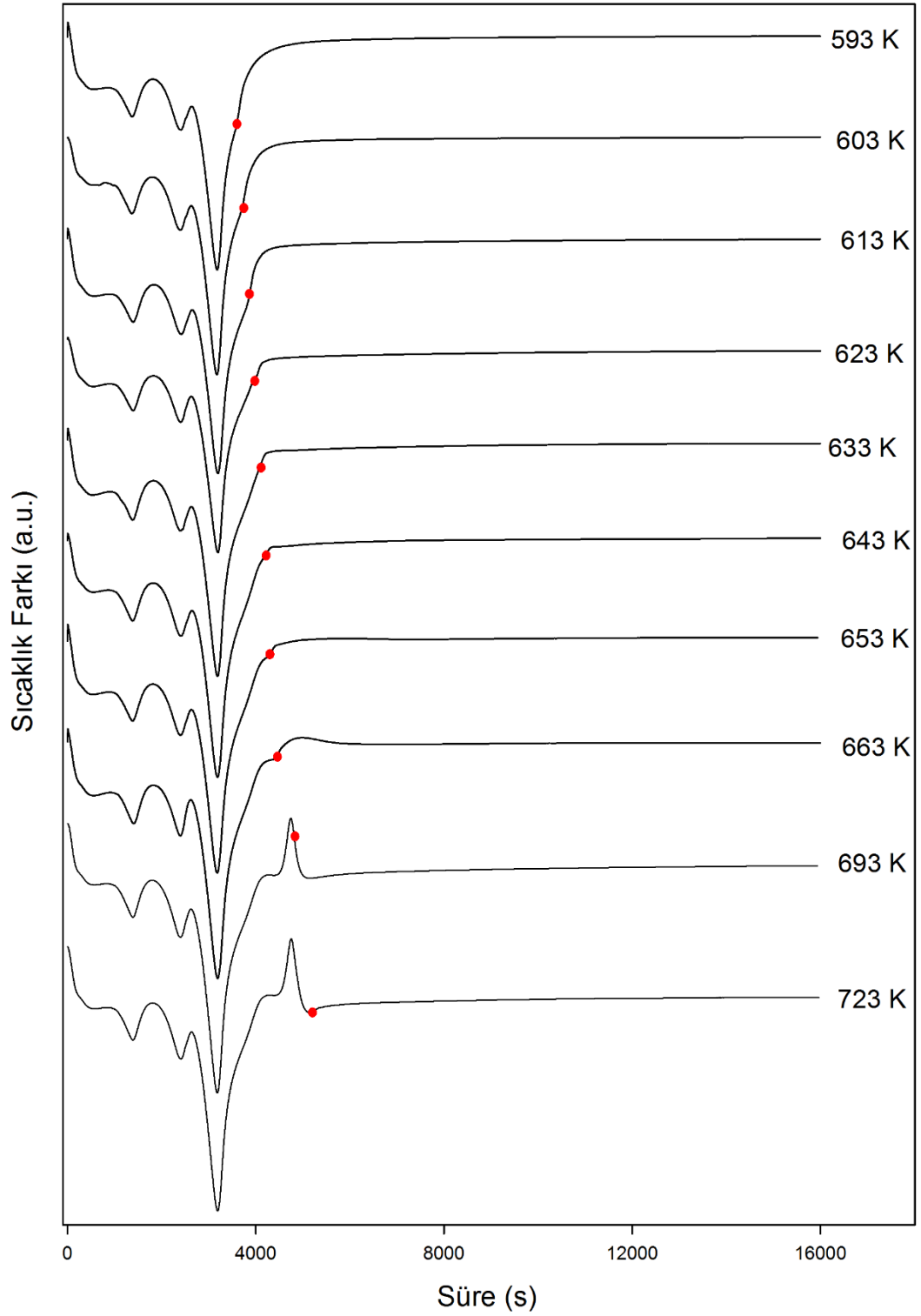
APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Sıcaklık Farkı – Süre diyagramları Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



Şekil 4.24: APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 Ks^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ Ls}^{-1}$, sıcaklık aralığı: 593-663 K).

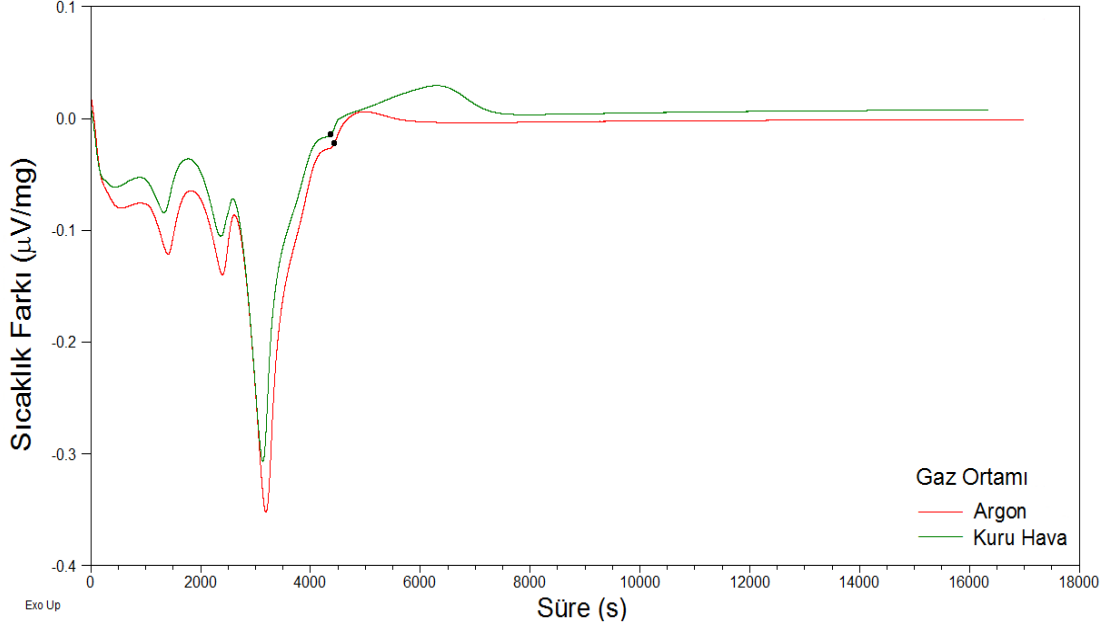


Şekil 4.25: APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 Ks^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ Ls}^{-1}$, sıcaklık: 693 ve 723 K).



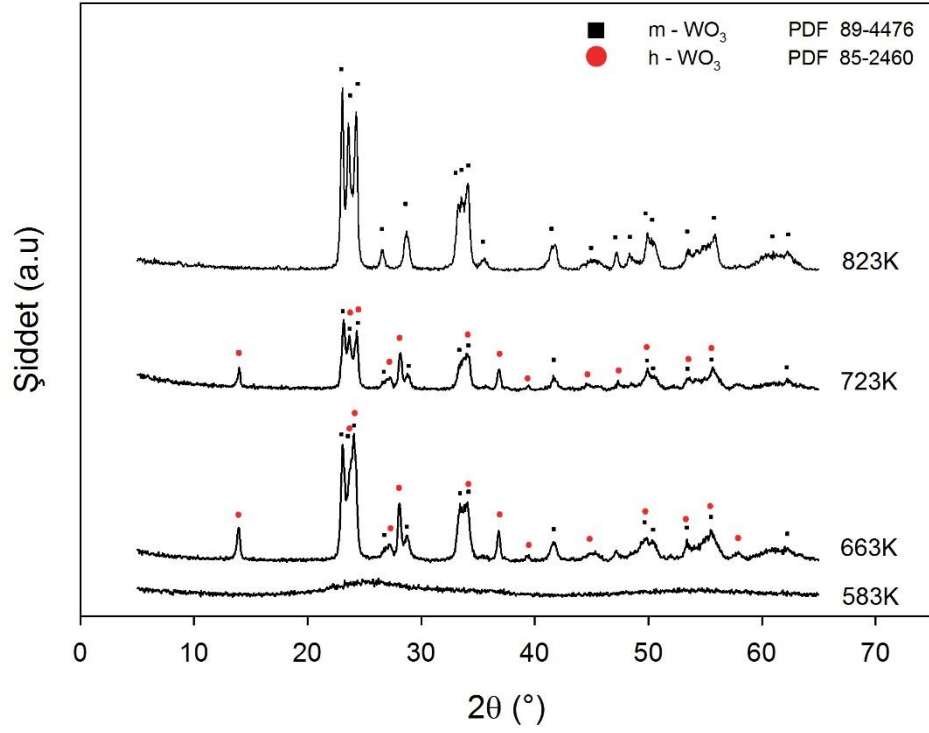
Şekil 4.26: APT3.5'in önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklığında izotermal koşullarda elde edilen Sıcaklık Farkı – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık aralığı: 593-723 K).

APT3.5'in önce 663 K sıcaklığa kadar nonizotermal devamında bu sıcaklıkta izotermal koşullarda Ar ve kuru hava atmosferlerinde elde edilen farklılığı görmek ve ısı miktarlarını karşılaştırmak amacı ile çizilen Sıcaklık Farkı – Süre diyagramları Şekil 4.27'de gösterilmiştir.

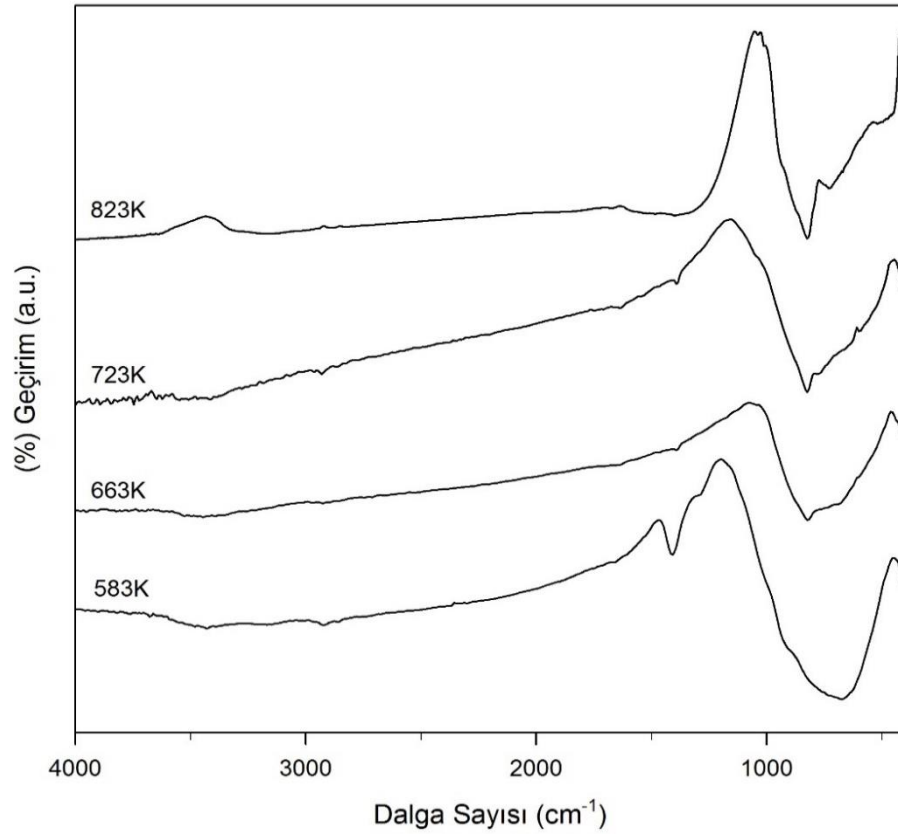


Şekil 4.27: APT3.5'in önce 663 K'e kadar nonizotermal koşullarda, devamında bu sıcaklıkta izotermal koşullarda elde edilen Sıcaklık Farkı – Süre diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar ve hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$, sıcaklık aralığı: 593-723 K).

Ağırlık değişmelerinin olmadığı 583, 663 ve 723 K sıcaklıklarda aynı deney koşulları uygulanarak elde edilen ısıl bozunma ürünlerinin XRD diyagramları Şekil 4.28'de ve FT-IR diyagramları Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Ayrıca, 823 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılan APT3.5'in XRD ve FT-IR diyagramları da bu diyagramlara eklenmiştir. 583, 663, 723 ve 823 K sıcaklıklarda elde edilen ısıl bozunma ürünlerinin renkleri Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.28: APT3.5'in 583, 663, 723 ve 823 K izotermal koşullarda elde edilen ısısal bozunma ürünlerinin XRD diyagramları.

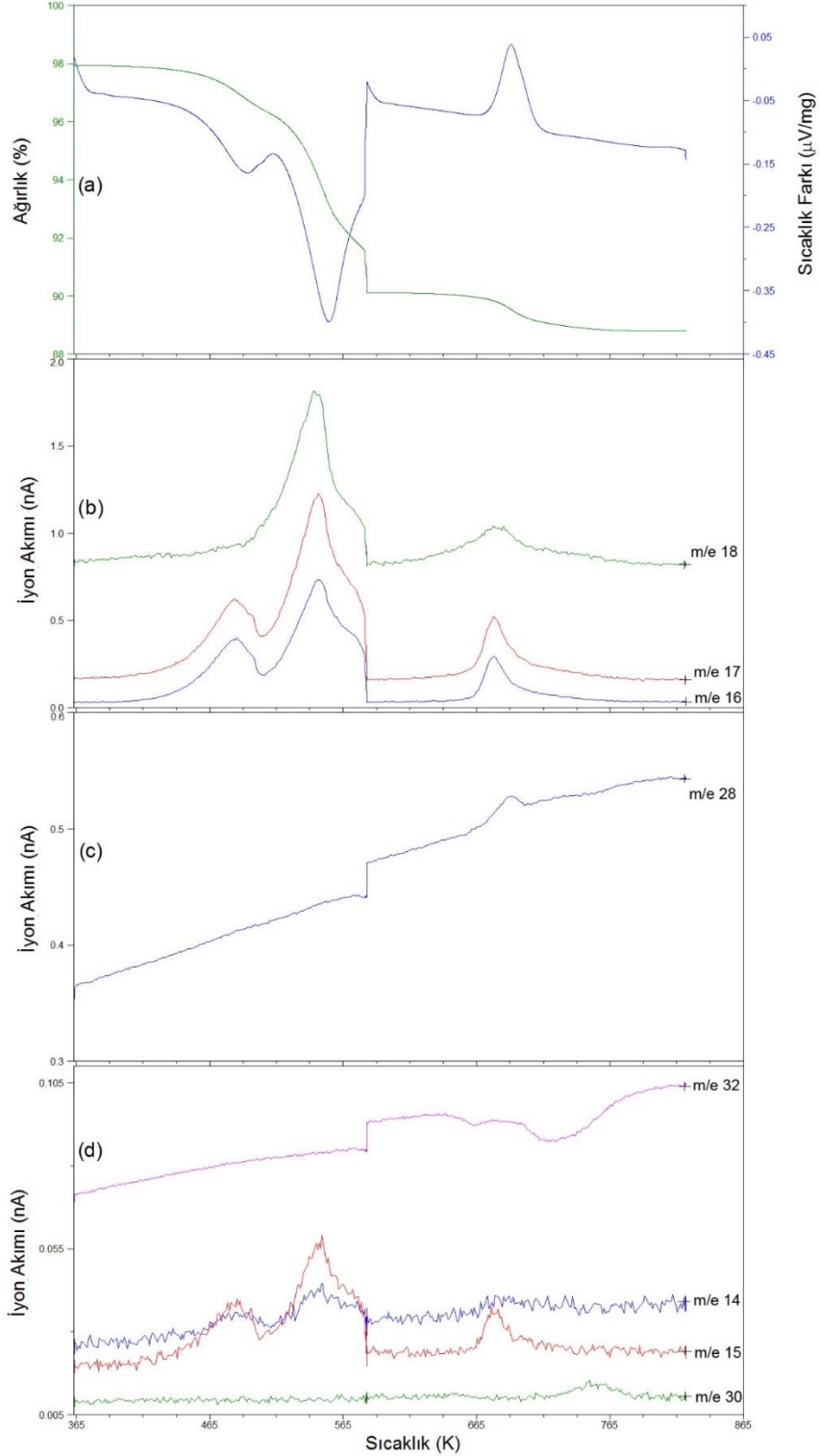


Şekil 4.29: APT3.5'in 583, 663 ve 723 K izotermal koşullarda elde edilen ısısal bozunma ürünlerinin FT-IR diyagramları.

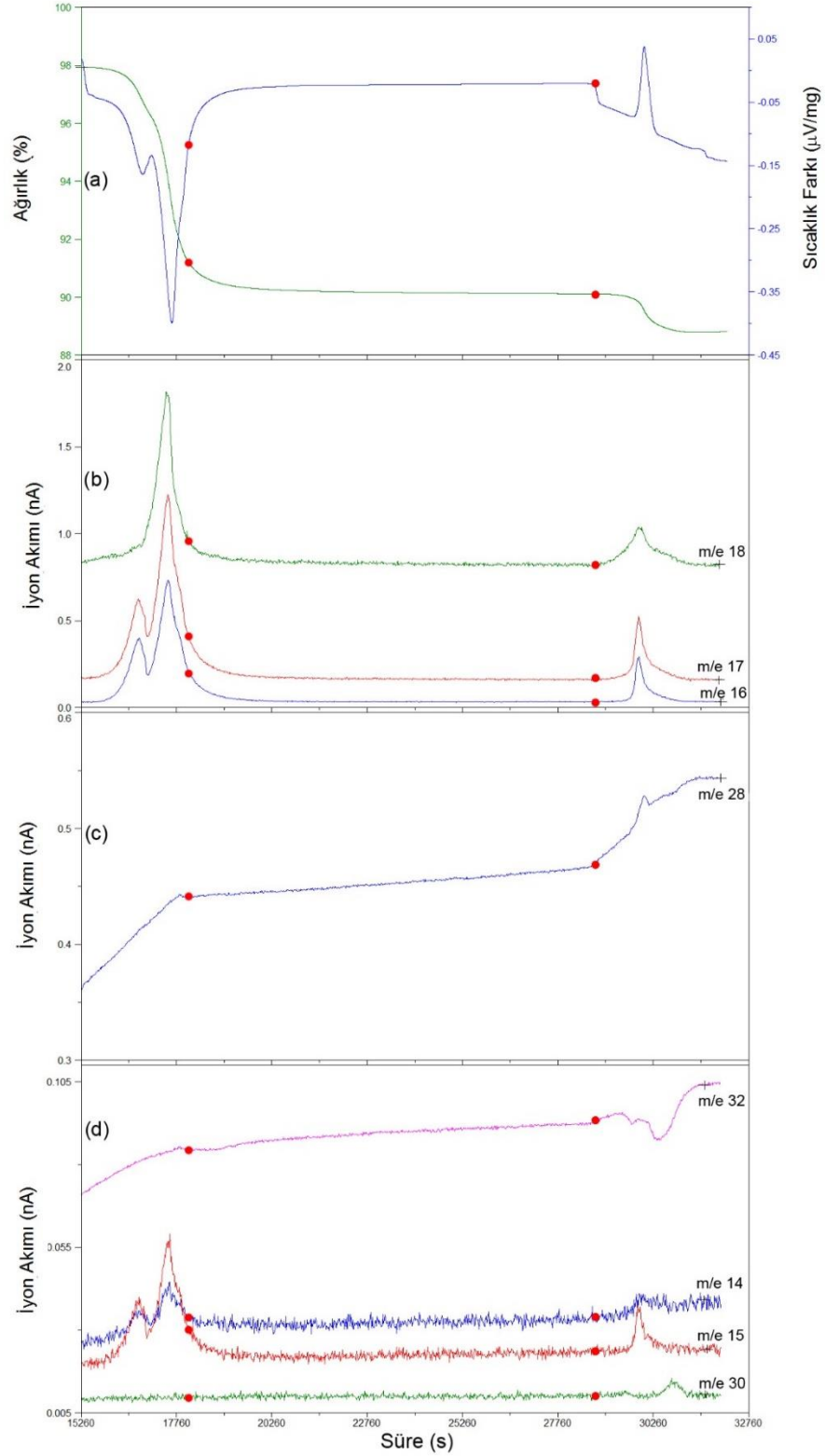
Tablo 4.2: APT3.5'in 583, 663, 723 ve 823 K sıcaklıklarda elde edilen ısısız bozunma ürünlerinin renkleri.

Sıcaklık (K)	Renk
583	Sarı
663	Koyu Gri
723	Siyah
823	Siyah

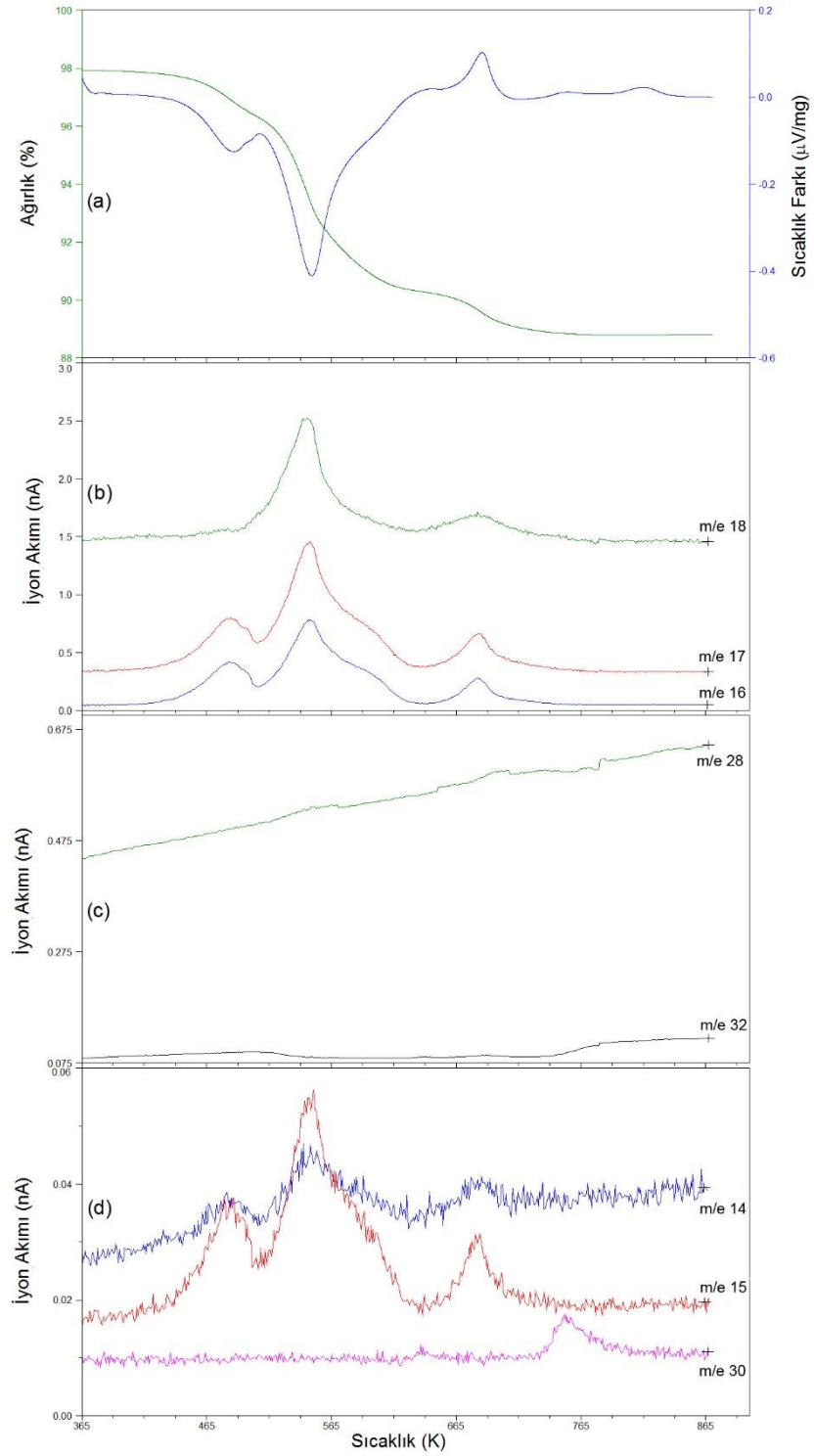
APT3.5, kuru hava atmosferi uygulanarak Şekil 4.19'da elde edilen TGA/DTA/MS diyagramları bu kez Ar atmosferinde aynı deney koşulları uygulanarak elde edilmiştir. Elde edilen TGA/DTA/MS diyagramları Şekil 4.30 a, b, c ve d'de gösterilmiştir. Aynı diyagramlar apsis ekseninde sıcaklık yerine süre kullanılarak Şekil 31a, b, c ve d'de gösterilmiştir.



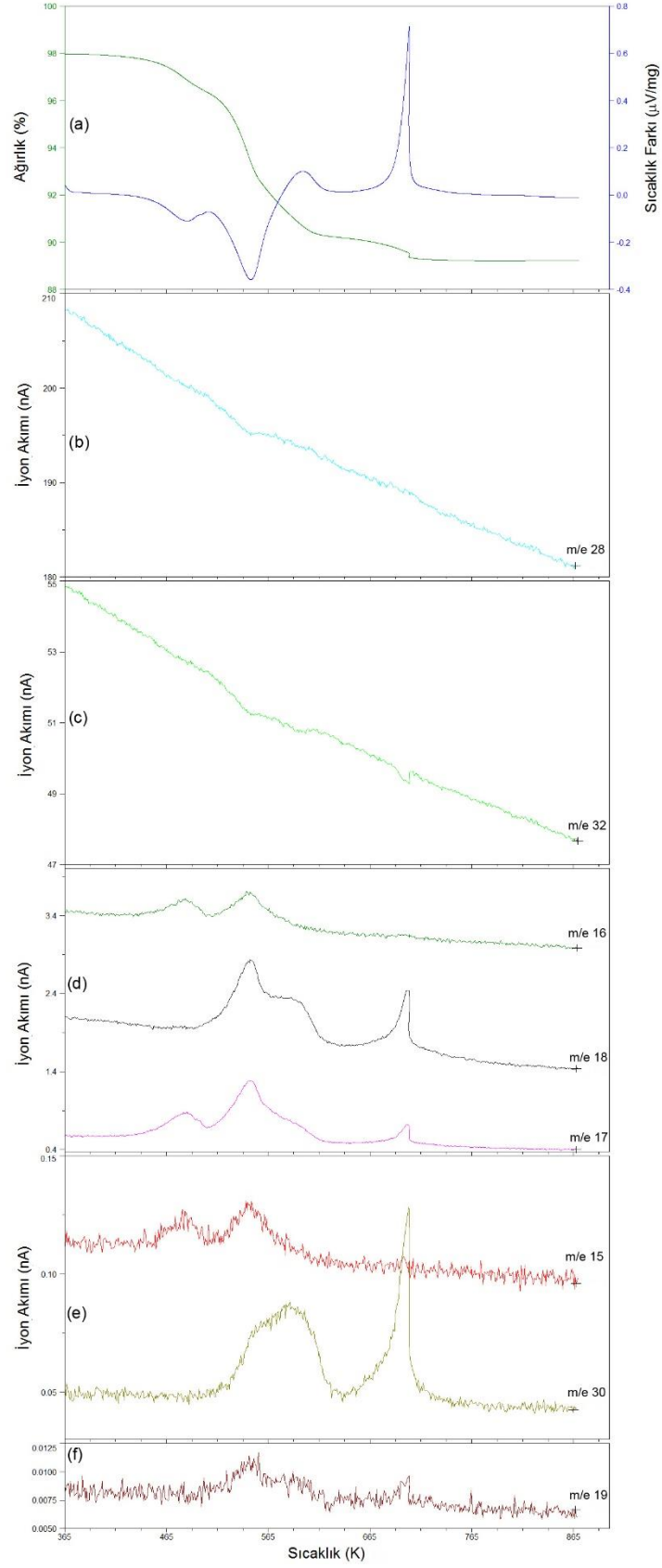
Şekil 4.30: APT3.5'in oda sıcaklığından 363 K'ye kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması, 363 K'de 14400 s bekletilmesi, 363 K'den 583 K'ye kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması, 583 K'de 10800 s bekletilmesi ve 583 K'den 823 K'ye kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması sırasında elde edilen TGA/DTA (a) ve MS-Sıcaklık (b, c ve d) diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).



Şekil 4.31: APT3.5'in oda sıcaklığından 363 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması, 363 K'de 14400 s bekletilmesi, 363 K'den 583 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması, 583 K'de 10800 s bekletilmesi ve 583 K'den 823 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılması sırasında elde edilen Ağırlık-Süre ile Sıcaklık Farkı-Süre (a) ve MS-Süre (b, c ve d) diyagramları (APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).



Şekil 4.33: APT'nin 363 ile 873 K aralığında elde edilen TGA ve DTA (a) ile ısıl bozunma sırasında oluşan gazların MS diyagramları (b, c ve d) (Kroze: Pt, APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).



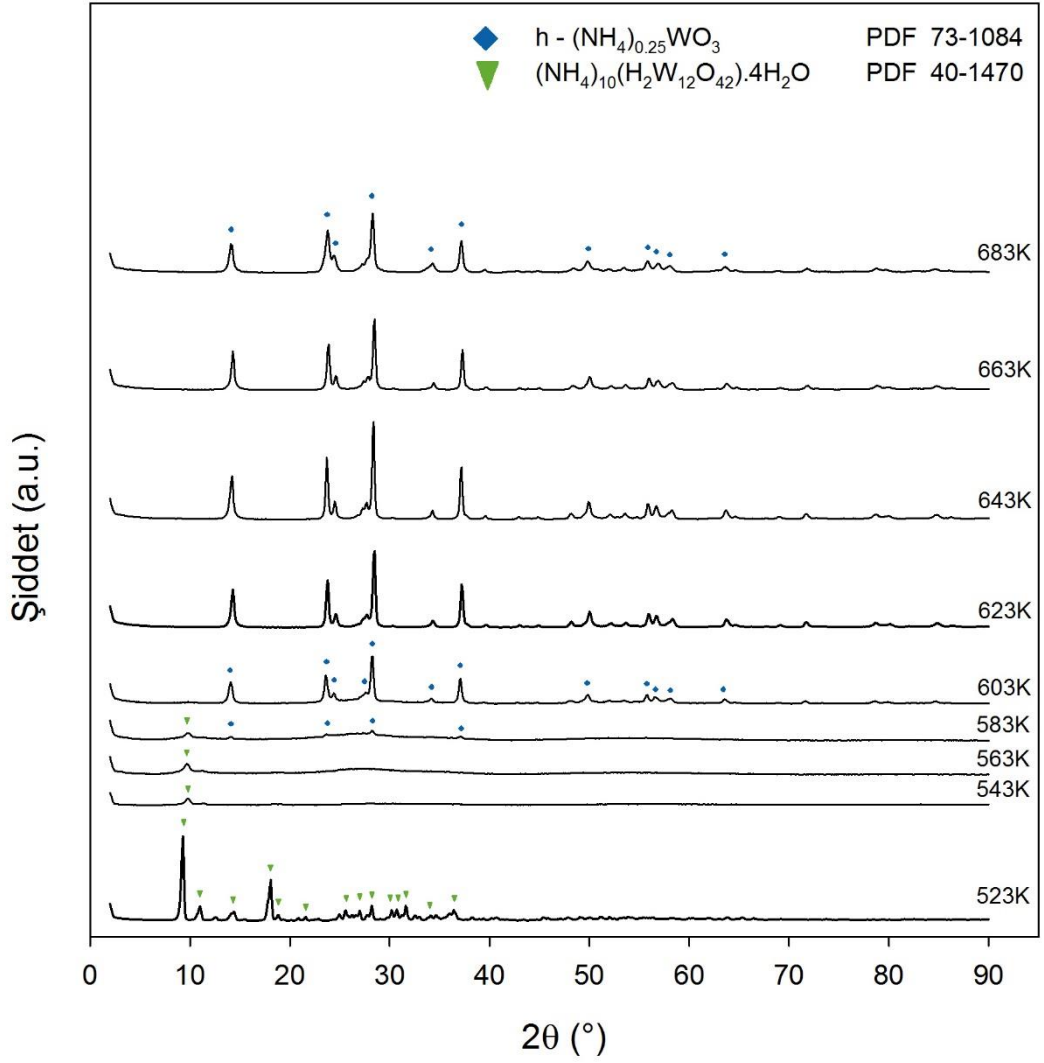
Şekil 4.34: APT'nin 363 ile 873 K aralığında elde edilen TGA ve DTA (a) ile ısıl bozunma sırasında oluşan gazların MS diyagramları (b, c, d, e ve f) (Kroze: Pt, APT3.5 miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , hava akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).

4.5. APT3.5'İN KENDİ OLUŞTURDUĞU GAZ ATMOSFERİNDE İSİSAL BOZUNMASI

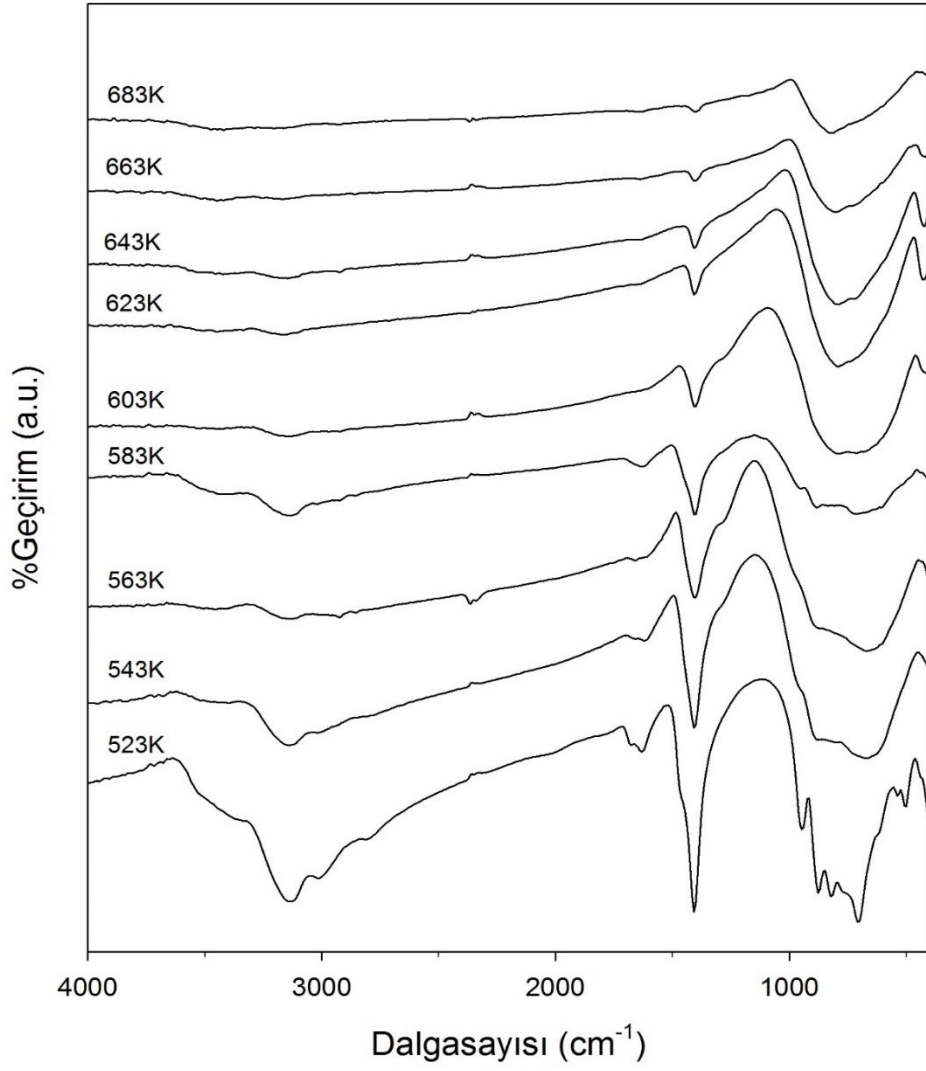
3×10^{-3} kg APT3.5, vakum altında 0.083 Ks^{-1} ısıtma hızı ile 523 K sıcaklıktan başlayarak 20 K aralıkla 683 K'e kadar ısıtılmış, bu sıcaklıklarda 14400 s bekletilmiş ve sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Deney başlangıcında kullanılan madde miktarı ve deney sonunda elde edilen ürünün tartımlarından ağırlık azalması hesaplanmıştır. Hesaplanan ağırlık azalmaları; deney süresince numunenin ısıl bozunma sonucu oluşturduğu gazların izotermal sıcaklık koşullarının başlamasından itibaren 3600 s sonraki (I), 5400 s sonraki (II), 14400 s sonraki (III) ve oda sıcaklığına soğutulduktan sonraki (IV) basınçları ile deney sonunda oda sıcaklığına soğutulan numunelerin renkleri Tablo 4.3'de verilmiştir. APT3.5'in farklı deney sıcaklıklarında kendi oluşturduğu gaz ortamında elde edilen ısıl bozunma ürünlerinin XRD ve FT-IR diyagramları sırasıyla Şekil 4.35 ve 4.36'da verilmiştir.

Tablo 4.3: APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz ortamında ısıl bozunmasının incelendiği sıcaklıklar, deney sonunda elde edilen ağırlık azalmaları, değişik deney sürelerinde gaz ürünlerinin oluşturduğu basınçlar ve ısıl bozunma ürünlerinin oda sıcaklığındaki renkleri.

Deney Sıcaklığı (K)	Ağırlık Azalması (%)	I (bar)	II (bar)	III (bar)	IV (bar)	Ürün Rengi
523	1.04	0.067	0.070	0.079	0	Beyaz
543	4.18	0.119	0.129	0.150	0.050	Beyaz
563	6.05	0.173	0.179	0.182	0.100	Krem
583	7.20	0.174	0.174	0.174	0.090	Açık Gri
603	8.04	0.225	0.235	0.239	0.145	Gri
623	8.87	0.248	0.250	0.277	0.183	Gri
643	9.11	0.293	0.297	0.283	0.180	Koyu Gri
663	9.32	0.302	0.300	0.285	0.177	Koyu Gri
683	9.59	0.319	0.305	0.308	0.197	Siyah

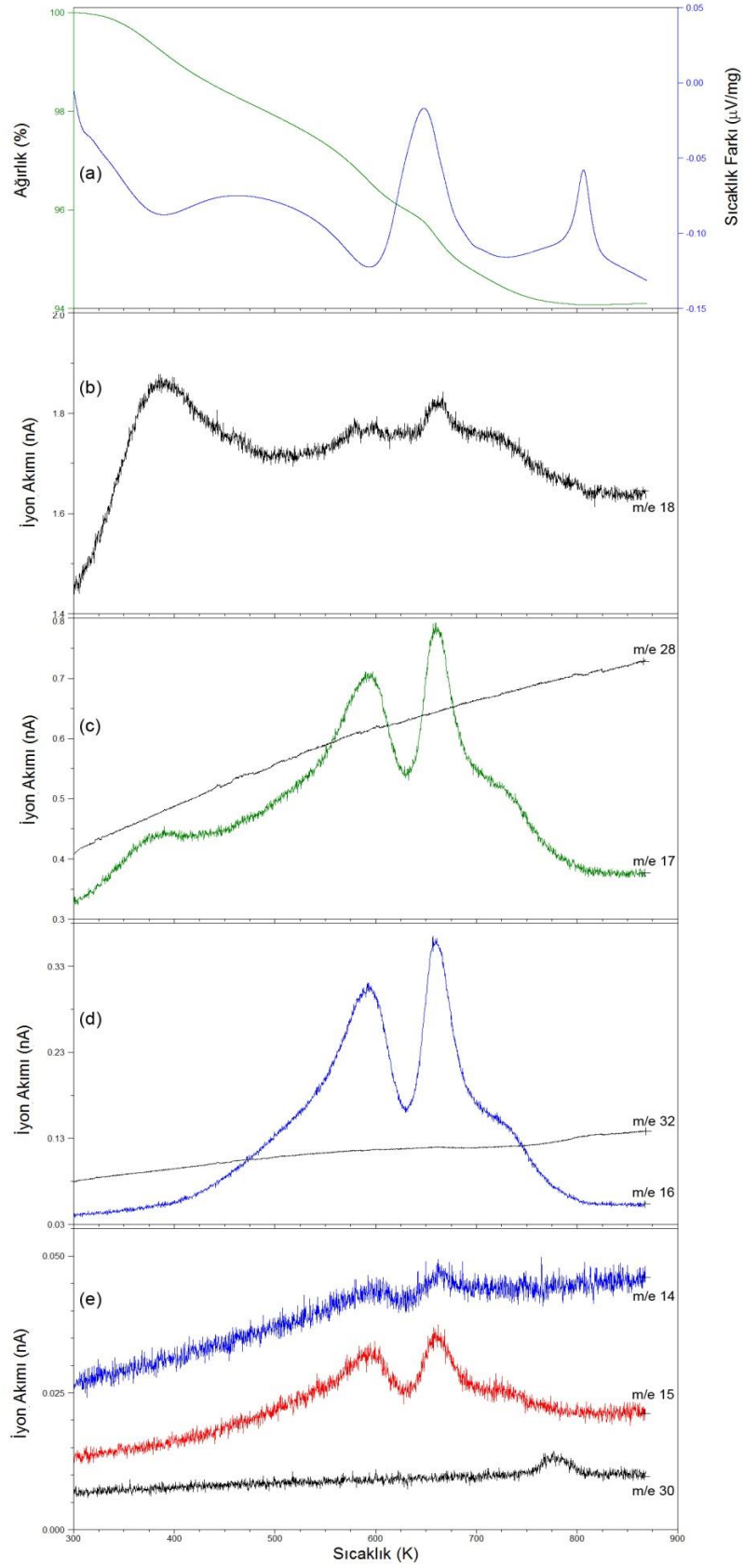


Şekil 4.35: APT3.5'in izotermal koşullarda kendi oluşturduğu gaz ortamında elde edilen ısısal bozunma ürünlerinin XRD diyagramları.

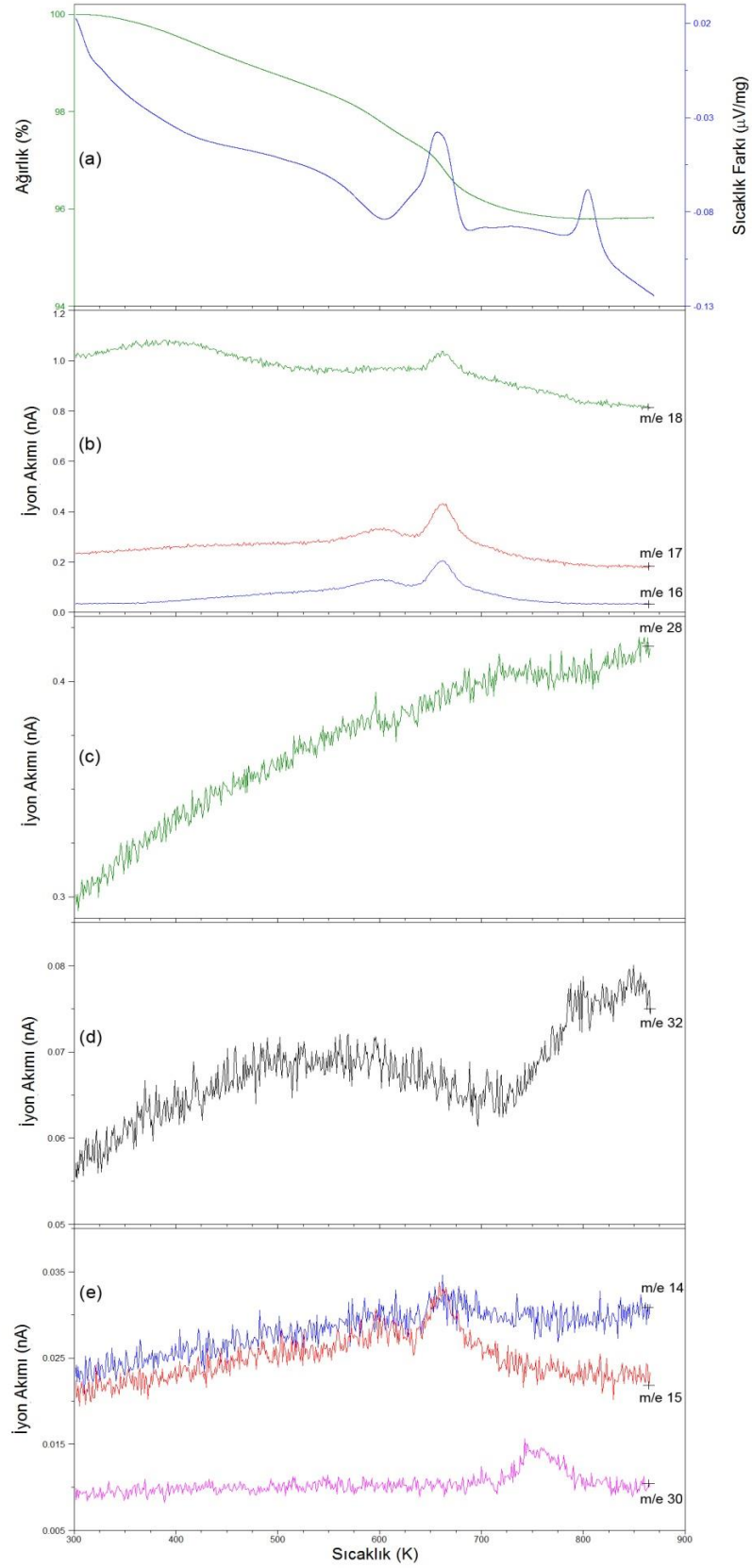


Şekil 4.36: APT3.5'in izotermal koşullarda kendi oluşturduğu gaz ortamında elde edilen ısısal bozunma ürünlerinin FT-IR diyagramları.

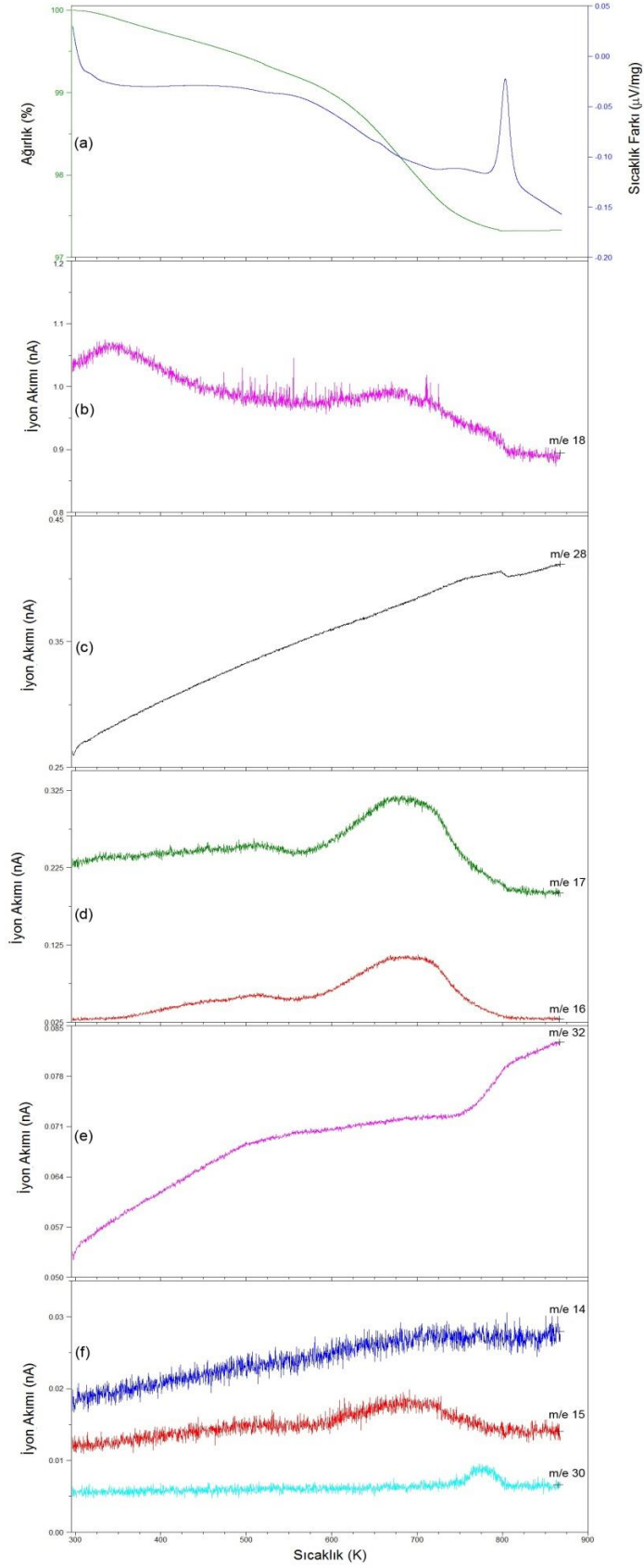
583, 603, 623, 643, 663 ve 683 K'de elde edilen maddelerin Ar atmosferinde elde edilen TGA/DTA diyagramları sırasıyla Şekil 4.37-4.42a'da ve MS diyagramları Şekil 4.37-4.42b, c, d, e ve f'de gösterilmiştir.



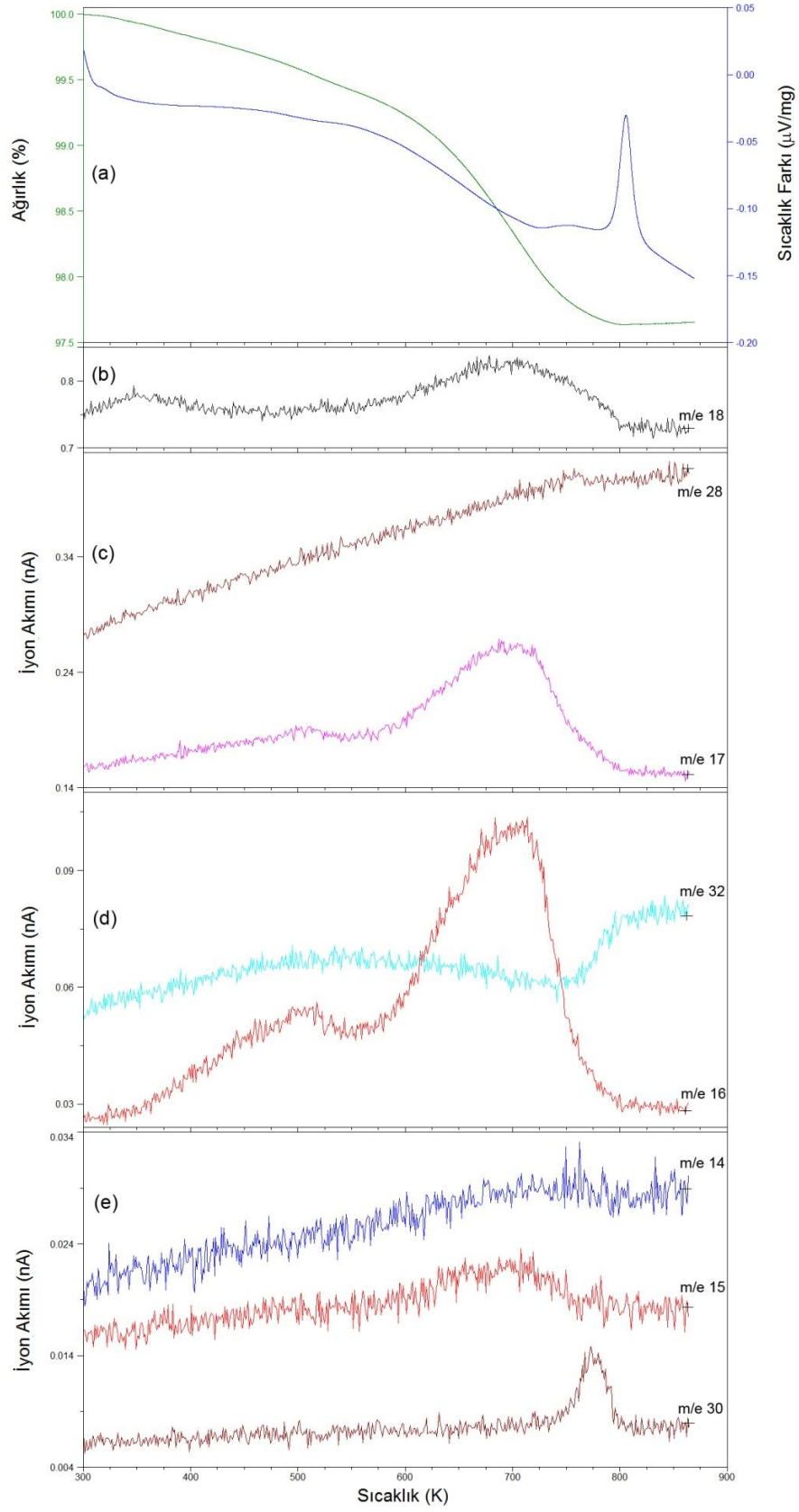
Şekil 4.37: APT3.5'tan 583 K'de kendi gaz atmosferinde elde edilen ısıl bozunma ürününün TGA ve DTA (a) ve MS diyagramları (b, c, d ve e) (Madde miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 Ks^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ Ls}^{-1}$).



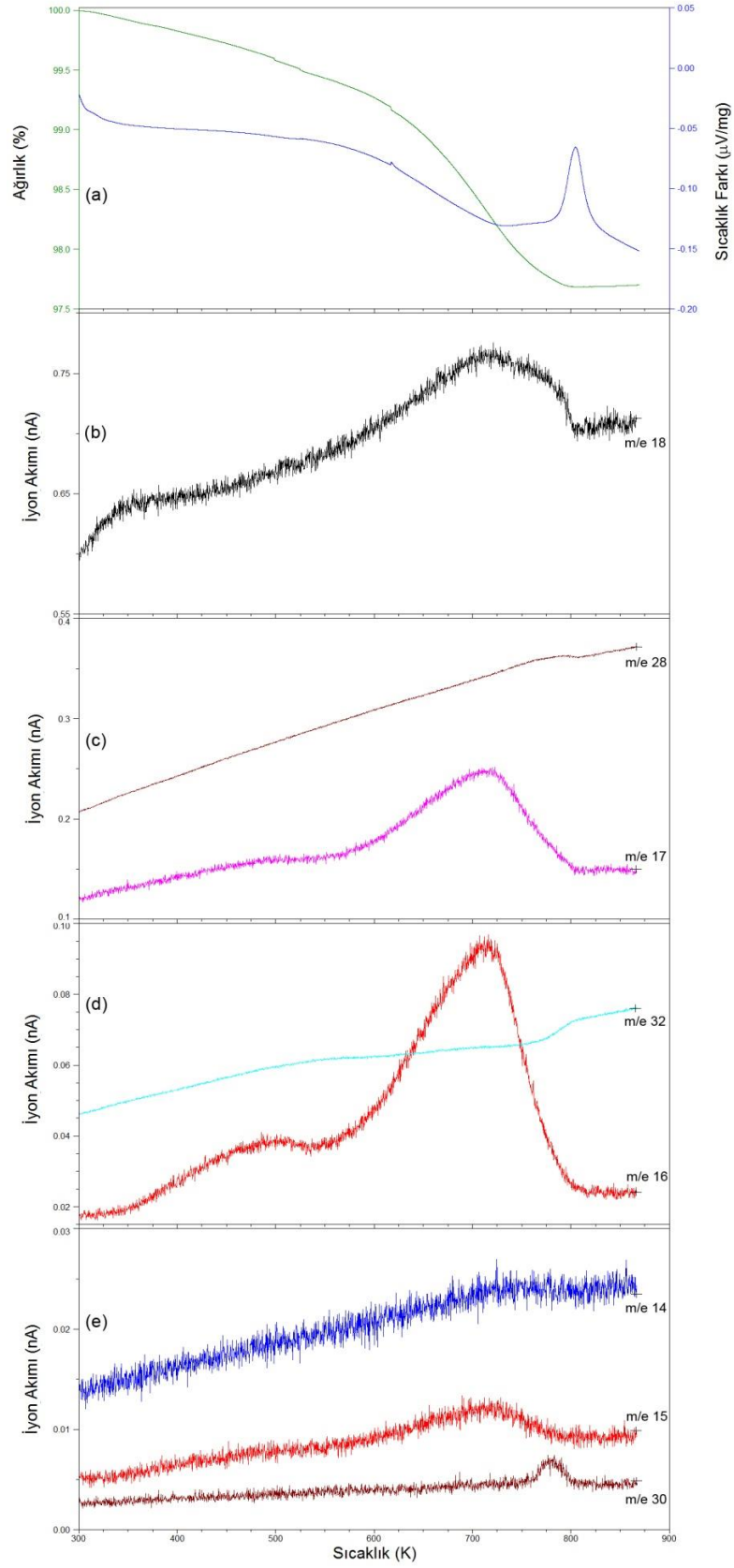
Şekil 4.38: APT3.5'tan 603 K'de kendi gaz atmosferinde elde edilen ısıl bozunma ürününün TGA ve DTA (a) ve MS diyagramları (b, c, d ve e) (Madde miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).



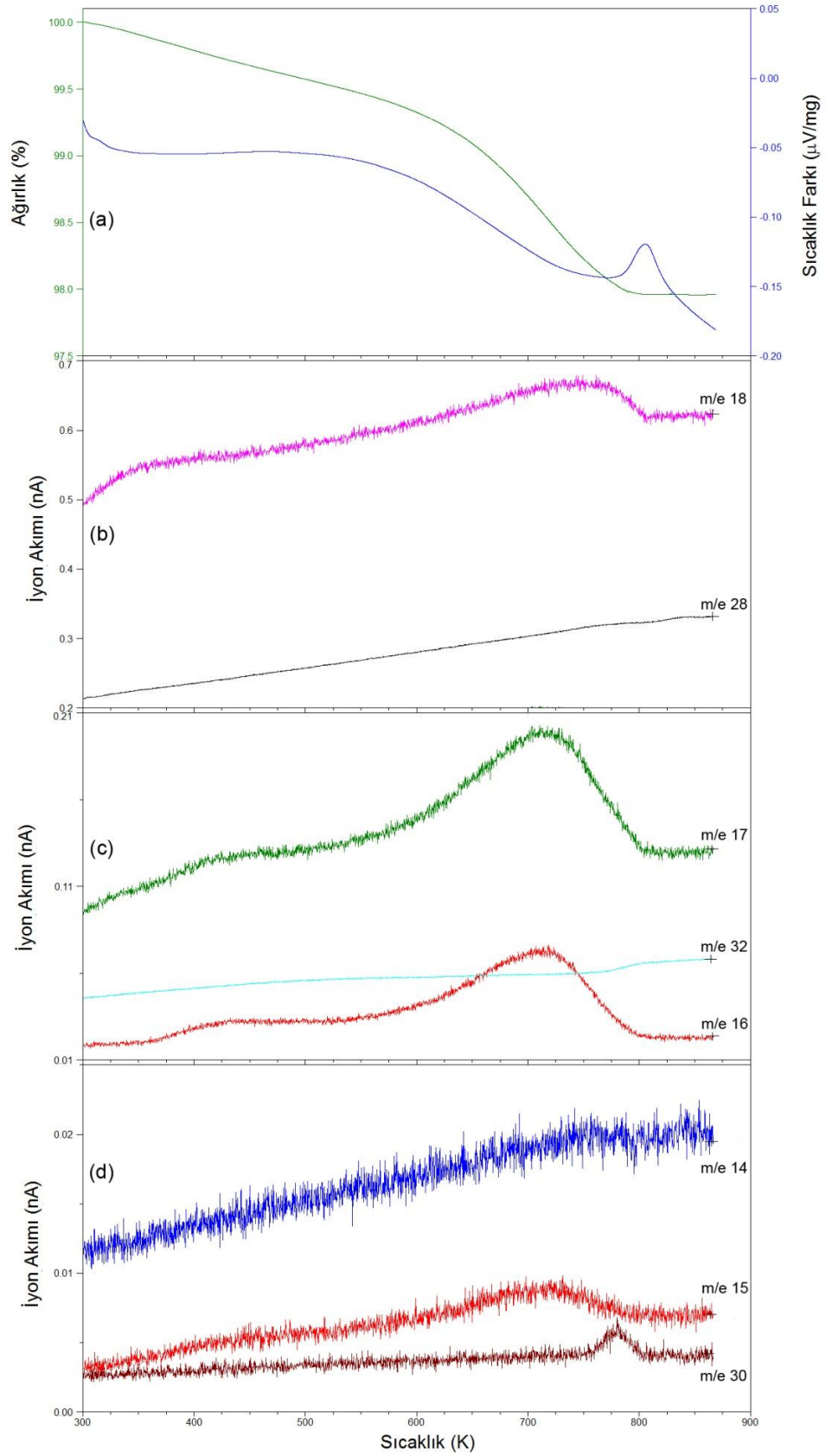
Şekil 4.39: APT3.5'tan 623 K'de kendi gaz atmosferinde elde edilen ısıl bozunma ürününün TGA ve DTA (a) ve MS diyagramları (b, c, d, e ve f) (Madde miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).



Şekil 4.40: APT3.5'tan 643 K'de kendi gaz atmosferinde elde edilen ısıl bozunma ürününün TGA ve DTA (a) ve MS diyagramları (b, c, d ve e) (Madde miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 Ks^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ Ls}^{-1}$).



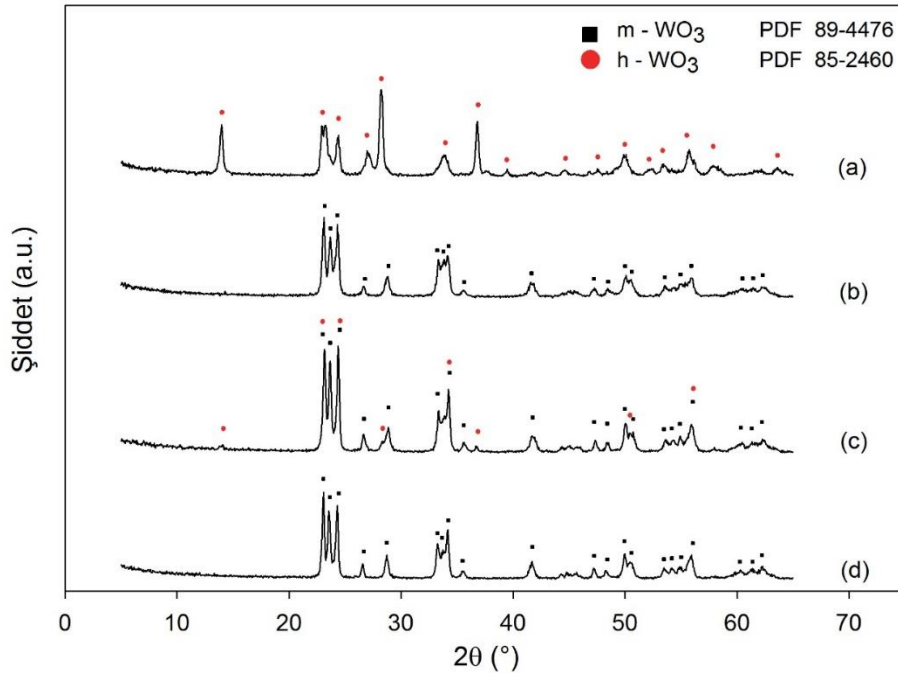
Şekil 4.41: APT3.5'tan 663 K'de kendi gaz atmosferinde elde edilen ısıl bozunma ürününün TGA ve DTA (a) ve MS diyagramları (b, c, d ve e) (Madde miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 Ks^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ Ls}^{-1}$).



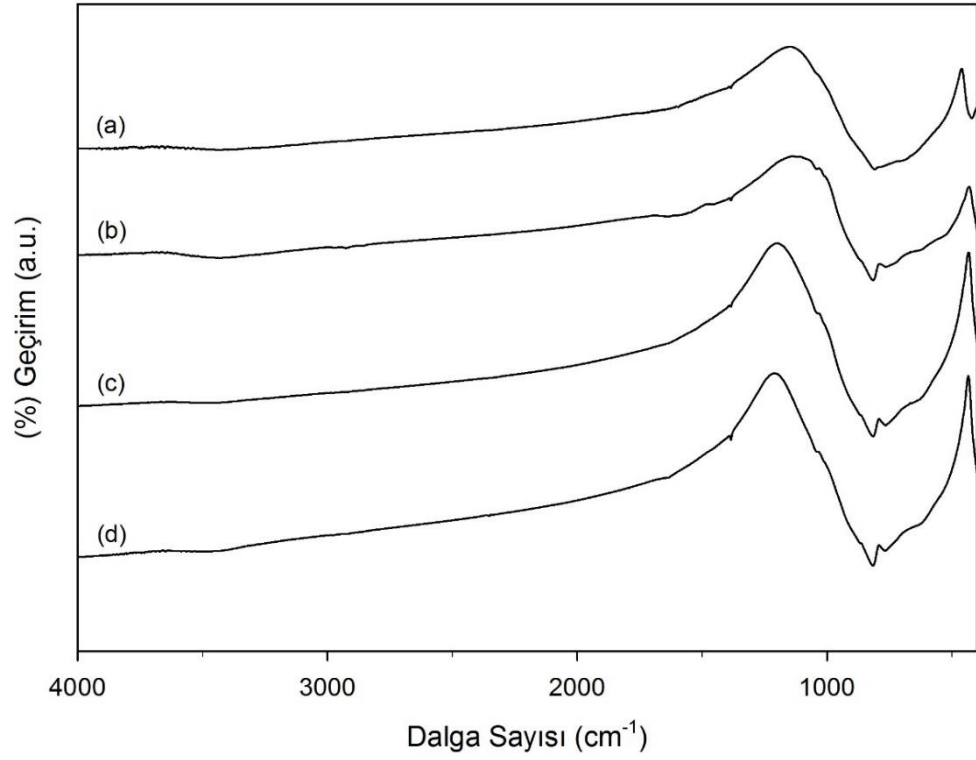
Şekil 4.42: APT3.5'tan 683 K'de kendi gaz atmosferinde elde edilen ısıl bozunma ürününün TGA ve DTA (a) ve MS diyagramları (b, c ve d) (Madde miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 Ks^{-1} , Ar akış hızı: $1.67 \times 10^{-3} \text{ Ls}^{-1}$).

APT3.5 maddesinden 643 K'de kendi gaz atmosferinde elde edilen ısısal bozunma maddesinin 1×10^{-4} kg miktarı termal analiz cihazında 0.083 Ks^{-1} lineer ısıtma hızı ve $1.67 \times 10^{-3} \text{ Ls}^{-1}$ Ar akış hızı ile gerçekleştirilen iki ayrı deneyin ilkinde 753 ikincisinde 873 K'e ısıtılmış ve bu sıcaklıklarda 600 s bekletildikten sonra Ar atmosferinde oda sıcaklığına soğutulmuştur. 753 ve 873 K'de elde edilen maddelerin XRD diyagramları Şekil 4.43a ve b ve FT-IR diyagramı Şekil 4.44a ve b'de gösterilmiştir.

APT3.5 maddesinden 643 K'de kendi gaz atmosferinde elde edilen ısısal bozunma maddesinin 1×10^{-4} kg miktarı ısısal analiz cihazında 0.083 Ks^{-1} lineer ısıtma hızı ve $1.67 \times 10^{-3} \text{ Ls}^{-1}$ Ar akış hızı ile gerçekleştirilen iki ayrı deneyin ilkinde 753 ikincisinde 873 K'e ısıtılmış ve bu sıcaklıklara gelindiğinde Ar verilmesi durdurulup sisteme $1.67 \times 10^{-3} \text{ Ls}^{-1}$ akış hızı ile 3600 s süre boyunca kuru hava beslenmiştir. 3600 s'lik süre sonunda sistem aynı kuru hava akış hızı ile oda sıcaklığına soğutulmuştur. Elde edilen maddelerin XRD diyagramları Şekil 4.43c ve d'de ve FT-IR diyagramı Şekil 4.44c ve d'de gösterilmiştir.

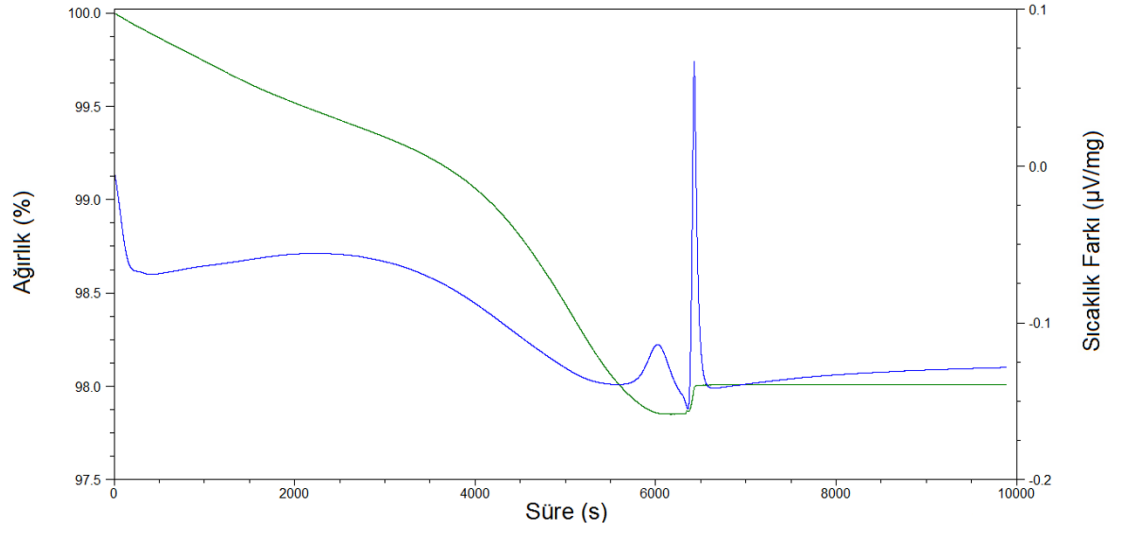


Şekil 4.43: APT3.5 maddesinden 643 K'de kendi oluşturduğu gaz atmosferinde elde edilen maddenin 753 (a) ve 873 K'e (b) Ar atmosferinde ısıtılması ile elde edilen maddeler ile 753 (c) ve 873 K'e (d) önce Ar atmosferinde sonra bu sıcaklıklarda kuru hava atmosferinde ısıtılan maddelerin XRD diyagramları.



Şekil 4.44: APT3.5 maddesinden kendi oluşturduğu gaz atmosferinde 643 K’de elde edilen maddenin 753 (a) ve 873 K’e (b) Ar atmosferinde ısıtılması ile elde edilen maddeler ile 753 (c) ve 873 K’e (d) önce Ar atmosferinde sonra bu sıcaklıklarda kuru hava atmosferinde ısıtılan maddelerin FT-IR diyagramları.

APT3.5’in vakum edilmiş kapalı sistem içinde ısıtılması sırasında oluşturduğu gaz atmosferinde bulunan NH₃’ın indirgeme etkisini belirlemek amacı ile 683 K’de kendi atmosferinde elde edilen siyah renkli ürün önce Ar atmosferinde 823 K’e kadar ısıtılmış 823 K sabit sıcaklığa erişildiğinde sisteme verilen Ar gazı kesilerek yerine kuru hava verilmesi sırasında elde edilen TGA ve DTA diyagramları Şekil 4.45’de gösterilmiştir.



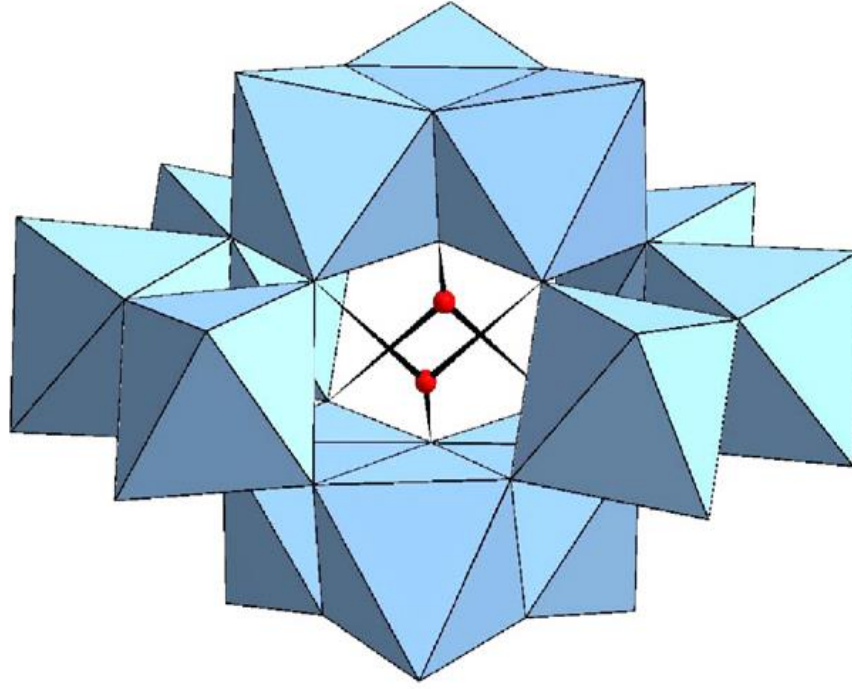
Şekil 4.45: APT3.5 maddesinden kendi oluşturduğu gaz atmosferinde 683 K’de elde edilen ürünün önce 823 K’e Ar atmosferinde sonra 823 K sabit sıcaklıkta sisteme kuru hava verilerek ısıtılması sırasında elde edilen TGA/DTA diyagramları (Madde miktarı: 1×10^{-4} kg, ısıtma hızı: 0.083 K s^{-1} , Ar ve hava akış hızları: $1.67 \times 10^{-3} \text{ L s}^{-1}$).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. APT3.5'İN KARAKTERİZASYONU

Riedel de Häen firmasından temin edilerek deneylerde kullanılan APT3.5'in XRD diyagramındaki pikler (Şekil 4.17), APT4 için verilen XRD diyagramına ait kartlarda (ICDD 018-0128 ve 040-1470) verilen piklerle tamamen uyum içindedir. APT3.5, monoklinik kristal yapıdadır. Diyagram APT4'a ait piklerin dışında pikler içermediği için madde kimyasal saflıktadır. APT4 ve APT3.5'in XRD diyagramlarının aynı bulunması nedeni ile APT'in içerdiği kristal su miktarının 4 mol'den 3.5 mol'e azalması ile madde kristal yapısında bir değişikliğe uğramamaktadır. Benzer bulguları Kalpaklı ve diğ. de elde etmişlerdir [20].

Fait ve diğ.'ne göre APT4'ın içerdiği merkez simetrik paratungstat anyonu $[(H_2W_{12}O_{42})^{10-}]$, köşelerin ortaklaşa kullanıldığı dört adet W_3O_{13} grubundan ve iki adet asidik olmayan protondan oluşmaktadır. Her bir W_3O_{13} grubu, kenarların ortaklaşa kullanıldığı üç adet WO_6 oktahedrayı içermektedir (Şekil 5.1). İki asidik olmayan proton arasındaki mesafe 2.22 Å olduğu için APT4'ın kimyasal formülünün pentahidrat $[(NH_4)_{10}(W_{12}O_{41})5H_2O]$ yerine tetrahidrat $[(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42})4H_2O]$ şeklinde gösterilmesi yapıyı daha iyi açıklamaktadır [7].



Şekil 5.1: Paratungstat anyonunun polihedral gösterilişi [7].

APT3.5'in FT-IR diyagramındaki (Şekil 4.18) 1405, 3033 ve 3163 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler NH_4^+ gruplarındaki $\delta_{\text{N-H}}$ bağ titreşimlerine; 1633 ve 3392 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler bağlı veya kristal H_2O 'lardaki $\delta_{\text{O-H}}$ ve $\nu_{\text{O-H}}$ bağ titreşimlerine ve 941, 880, 716 ve 505 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler W-O bağ titreşimlerine aittir.

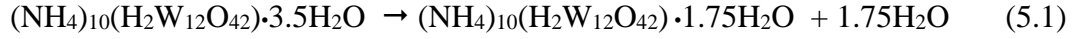
5.2. APT3.5'İN KURU HAVA VE ARGON GAZ AKIMLARINDA ISISAL BOZUNMASI

Farklı lineer ısıtma hızları uygulanarak hava ve Ar atmosferlerinde nonizotermal koşullarda elde edilen TGA diyagramlarındaki dönüm veya duraklama bölgeleri (Şekil 4.1a ve 4.6a), DTA diyagramlarında görülen endotermik veya ekzotermik pikler (Şekil 4.1b ve 4.6b) ve izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık-Süre diyagramlarındaki duraklama noktaları (Şekil 4.10 ve 4.23) APT3.5'in ısısal bozunmasının birden fazla adımda gerçekleştiğini göstermektedir. Bu nedenle, her bir ısısal bozunma adımında oluşan reaksiyonların tipi ve oluşma mekanizmaları ile reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin karakterizasyonu aşağıda her bir reaksiyon adımı için ayrı ayrı açıklanmıştır.

5.2.1. Birinci Isısal Bozunma Adımı (Dehidrasyon Adımları, DHA)

5.2.1.1. Birinci Dehidrasyon Adımı (1DHA)

APT3.5'in farklı lineer ısıtma hızlarında hava ve Ar atmosferlerinde elde edilen TGA diyagramları % 1 civarındaki ağırlık azalmasına karşılık gelen sıcaklıklarda dönüm bölgeleri içermektedir (Şekil 4.1a ve 4.6a). APT'in 333 K sıcaklığa kadar nonizotermal ve devamında 333 K'de izotermal koşulda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramında ise ısısal bozunma reaksiyonu hemen hemen durma noktasına erişmekte ve % 0.99 ağırlık azalması oluşmaktadır (Şekil 4.10). Bu iki sonuca göre APT3.5, 1DHA'nı tamamlamakta ve Reaksiyon 5.1'e göre 1.75 mol H₂O kaybederek (NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂)•1.75H₂O (APT1.75) oluşturmaktadır. Reaksiyon 5.1 için teorik ağırlık azalması % 1.01 olarak hesaplanmıştır. APT3.5'in deneysel olarak bulunan ve hesaplanan ağırlık azalması değerleri birbiri ile uyum içindedir.



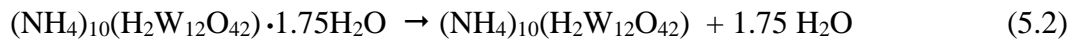
APT3.5'in 1DHA, farklı ısıtma hızları uygulanarak hava ve Ar atmosferlerinde nonizotermal koşullarda elde edilen DTA diyagramlarında yayvan endotermik pikler olarak (Şekil 4.1b ve Şekil 4.6b) belli belirsiz bir şekilde kendini göstermektedir.

Lineer ısıtma hızının arttırıldığı deneylerde birinci ısısal bozunma adımının tamamlandığını gösteren dönüm veya duraklama bölgelerini TGA diyagramlarında belirlemek daha da zorlaşmaktadır (Şekil 4.1a ve 4.6a). Bu nedenle APT4'in ısısal bozunma mekanizmasının açıklanmasına yönelik gerçekleştirilen çalışmalarda 1DHA'dan hiç söz edilmezken sadece Lunk ve diğ., bu adımdan ilk defa söz etmişler ve kuru H₂ ile kuru hava gaz akımlarında 403 K'de APT4'in APT~2'a dönüştüğünü belirtmişlerdir [25]. APT3.5'in 333 K'e kadar nonizotermal koşulda ısıtılıp 333 K'de izotermal koşulda hava atmosferinde elde edilen Ağırlık – Süre diyagramında belli bir reaksiyon süresinden sonra reaksiyonun neredeyse durma noktasına gelmesi 1DHA'nın varlığını açık bir şekilde ortaya koymaktadır (Şekil 4.10). APT3.5'in 333 K'e kadar nonizotermal koşulda ısıtılıp 333 K'de izotermal koşulda hava atmosferinde 14400 s bekletilip aynı gaz atmosferinde soğutulularak elde edilen bozunma ürününün XRD diyagramı (Şekil 4.17) APT3.5'in XRD diyagramı ile benzer olup (Şekil 4.17) sadece

pik şiddetlerinde farklılıklar içermektedir. Bozunma ürününün (APT1.75) FT-IR diyagramı (Şekil 4.18) ise APT3.5'in FT-IR diyagramı ile tamamen örtüşmektedir. XRD ve FT-IR diyagramları APT3.5'in H₂O kaybederek APT1.75'e dönüştüğünde kristal yapısında ve içerdiği grupların bağ yapısında bir değişikliğe uğramadığını kanıtlamaktadır. Bozunma ürününün (APT1.75) rengi APT3.5'in rengi ile aynıdır. Dolayısıyla H₂O kaybı nedeni ile maddenin renginde bir değişim olmamaktadır.

5.2.1.2. İkinci Dehidrasyon Adımı (2DHA)

APT3.5'in farklı lineer ısıtma hızlarında hava ve Ar atmosferlerinde elde edilen TGA diyagramlarında % 2 civarında ağırlık azalmasına karşılık gelen sıcaklıklarda belirgin dönüm bölgeleri görülmektedir (Şekil 4.1a ve 4.6a). APT'nin 343 ve 353 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılıp 343 ve 353 K'de izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık – Süre diyagramlarında ısıl bozunma reaksiyonunun deneylerde uygulanan reaksiyon sürelerinde devam etmekte; benzer koşullarda 363 K'de gerçekleştirilen deneyde ise belirli bir reaksiyon süresinden sonra bozunma reaksiyonu tamamlanmakta ve % 2.04 ağırlık azalması elde edilmektedir (Şekil 4.10). Reaksiyon tamamlandığında 2DHA tamamlanmakta ve Reaksiyon 5.2'e göre APT1.75, H₂O kaybederek (NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂) (APT) bileşiğine dönüşmektedir. 2DHA tamamlandığında APT3.5 başlangıç maddesine göre teorik ağırlık azalması % 2.02 olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak bulunan % 2.04 ve teorik olarak hesaplanan % 2.02 ağırlık azalması değerleri birbiri ile uyum içindedir.



APT3.5'in 2DHA'na ait ısıl etki, farklı ısıtma hızları uygulanarak hava ve Ar atmosferlerinde nonizotermal koşullarda elde edilen DTA diyagramlarında zayıf şiddette ama belirgin endotermik pikler (Şekil 4.1b ve 4.6b) şeklinde ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmada 1DHA ve 2DHA olarak gösterilen adımlar, APT4'in ısıl bozunma mekanizmasının açıklanmasına yönelik gerçekleştirilen çalışmaların çoğunda tek dehidrasyon adımı olarak gösterilmekte ve doğrudan susuz APT elde edildiği belirtilmektedir [7,20].

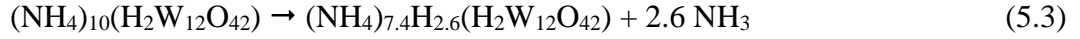
APT3.5'in 363 K'e kadar nonizotermal koşulda ısıtılıp 363 K'de izotermal koşulda hava atmosferinde 14400 s bekletilip aynı gaz atmosferinde soğutulularak elde edilen bozunma ürününün XRD (Şekil 4.17) ve FT-IR (Şekil 4.18) diyagramları APT1.75'in XRD (Şekil 4.17) ve FT-IR (Şekil 4.18) diyagramlarına benzemektedir. APT'in FT-IR diyagramı APT1.75'in FT-IR diyagramı ile tamamen örtüşmektedir (Şekil 4.18). XRD ve FT-IR diyagramlarından elde edilen bulgular, APT1.75'in H₂O kaybederek APT'a dönüştüğünde kristal yapısında ve içerdiği grupların bağ yapısında bir değişikliğe uğramadığını kanıtlamaktadır. APT'ın rengi APT1.75'in rengi ile aynıdır. Dolayısıyla APT1.75'ten H₂O kaybı sırasında maddenin renginde bir değişme olmamaktadır.

5.2.2. İkinci Isısal Bozunma Adımı (Deamonyasyon Adımı, DAA)

APT3.5'in önce nonizotermal koşullarda 363 ve 373 K'e ısıtılıp 363 ve 373 K'de izotermal koşullarda devam eden ısıtılması sırasında her iki deneyde de aynı ağırlık azalmaları elde edilmekte ve her iki durumda da dehidrasyon reaksiyonu tamamlanmaktadır (Şekil 4.10). Bu sonuca göre APT3.5, 373 K'e kadar ısıtılması sırasında sadece H₂O kaybetmekte ve deamonyasyon adımı başlamamaktadır. APT3.5'in önce nonizotermal koşulda 383 K'e ısıtılıp 383 K'de izotermal koşullarda devam eden ısıtılması sırasında tekrar ağırlık kaybetmeye başlaması ikinci ısısal bozunma adımının 383 K'den itibaren gerçekleşmeye başladığını göstermektedir (Şekil 4.10). Aynı koşullarda ancak sıcaklığın 10'ar K arttırılarak 433 K sıcaklığa kadar gerçekleştirilen deneylerde ağırlık azalmasının süreklilik arz ettiği görülmektedir. Önce nonizotermal koşulda 433 K'e ısıtılıp devamında 433 K'de izotermal koşulda ısıtılması sırasında belli bir reaksiyon süresinden sonra ağırlık azalması görülmemektedir. Dolayısıyla DAA 383 K'de başlamakta ve 433 K'de tamamlanmaktadır. Reaksiyon 433 K'de tamamlandığında deneysel olarak hesaplanan ağırlık azalması ağırlıkça % 3.42 olmaktadır. APT3.5'in nonizotermal koşullarda farklı lineer ısıtma hızlarında kuru hava (Şekil 4.1a) ve Ar (Şekil 4.6a) atmosferlerinde elde edilen TGA diyagramları % 3.42 ağırlık azalmasına karşılık gelen sıcaklıklarda dönüm bölgeleri içermektedir. Bu ağırlık azalması değerinde TGA diyagramlarında elde edilen dönüm bölgeleri DAA tamamlandığını göstermektedir. APT3.5'in kuru hava (Şekil 4.1b) ve Ar (Şekil 4.6b) atmosferlerinde elde edilen DTA diyagramlarındaki pikler DAA'nın endotermik olduğunu göstermektedir.

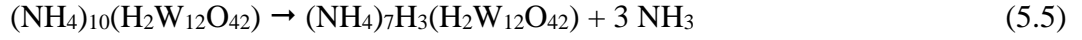
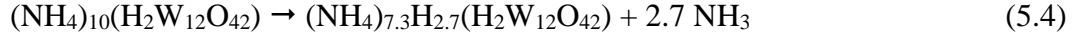
APT'nin 0.083 Ks^{-1} lineer ısıtma hızında kuru hava (Şekil 4.3b, c ve d) ve Ar (Şekil 4.8b, c ve d) atmosferlerinde elde edilen MS diyagramları incelendiğinde NH_3^+ ($m/e = 17$), NH_2^+ ($m/e = 16$), NH^+ ($m/e = 15$) ve N^+ ($m/e = 14$) ait iyon akımı diyagramlarında ısıl bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklarda piklerin elde edilmesi ve H_2O^+ ($m/e = 18$) ait iyon akımı spektrumunda pik elde edilmemesi bu ısıl bozunma adımının gerçekleşmesi sırasında sadece NH_3 çıkışı olduğunu kanıtlamaktadır. Bu nedenle bu adıma deamonyasyon adı verilmiştir.

APT3.5'in Ağırlık-Süre (Şekil 4.10) diyagramından hesaplanan % 3.42 ağırlık azalması dikkate alınarak deamonyasyon adımında APT'nin içerdiği NH_4^+ gruplarının $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ reaksiyonuna göre bozularak oluşan NH_3 'ün maddeyi terk ettiği ve H^+ 'lerin kristal yapı içinde kaldığı ortaya çıkmaktadır (Reaksiyon 5.3). APT3.5 başlangıç maddesinden $(\text{NH}_4)_{7.4}\text{H}_{2.6}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ oluşması için hesaplanan teorik ağırlık azalması % 3.43'tür ve deneysel olarak elde edilen % 3.42 değeri ile uyum içindedir.

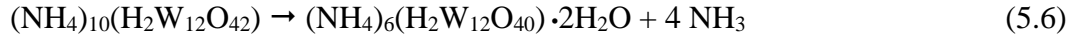


APT'nin kuru hava ve Ar atmosferlerinde ısıtılması sırasında elde edilen TGA diyagramları (Şekil 4.2a ve 4.7a) DAA'nın başlaması ile birlikte ağırlık azalmasının başladığını göstermektedir. Reaksiyon 5.3 ile ilgili APT başlangıç maddesine göre teorik ağırlık azalması % 1.44 olarak hesaplanmıştır. TGA diyagramları % 1.44 ağırlık azalmalarına karşılık gelen sıcaklıklarda dönüm bölgeleri içermektedir ve DTA diyagramları da DAA'nın endotermik olduğunu göstermektedir (Şekil 4.2b ve 4.7b). APT3.5 ve APT gibi farklı çıkış maddeleri ile elde edilen TGA diyagramlarındaki ağırlık azalmaları değerlerinin birbiri ile uyum içinde olması önerilen DAA'nın Reaksiyon 5.3 şeklinde gerçekleştiğine açıklık getirmektedir.

Fait ve diğ.'ne göre nonizotermal koşullarda gerçekleştirdikleri deneyler sonucu deamonyasyon reaksiyonu Reaksiyon 5.4 olarak gerçekleşmekte ve bozunma ürünü olarak $(\text{NH}_4)_{7.3}\text{H}_{2.7}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ kimyasal formülünde amonyum hidrojen paratungstat oluşmaktadır [7]. Kalpaklı ve diğ.'ne göre ise APT DAA'nda Reaksiyon 5.5'e göre $[(\text{NH}_4)_7\text{H}_3(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})]$ kimyasal formülünde amonyum hidrojen paratungstata dönüşmektedir [20].



Bu çalışmada, DAA'nda oluşan amonyum hidrojen paratungstat $[(\text{NH}_4)_{7.4}\text{H}_{2.6}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})]$, kimyasal bileşim bakımından Fait ve diğ. ile Kalpaklı ve diğ. tarafından oluşturduğu belirtilen amonyum hidrojen paratungstat bileşikleri $[(\text{NH}_4)_{7.3}\text{H}_{2.7}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ ve $(\text{NH}_4)_7\text{H}_3(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})]$ ile kimyasal formül bakımından benzerlik göstermekte sadece NH_4^+ ve H^+ 'ların sayılarında az da olsa farklılıklar içermektedir [7,20]. Mansour ve diğ. ile French ve Sale'e göre DAA sırasında amonyum metatungstat $[(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AMT] oluşmaktadır (Reaksiyon 5.6) [16,23]. Bu bulgu, Fait ve diğ. ile Kalpaklı ve diğ.'nin bulguları ile uyuşmadığı gibi bu çalışmadaki bulgularla da uyuşmamaktadır [7,20].



Bu çalışmada 373 K'de elde edilen $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ ile 433 K'de elde edilen $(\text{NH}_4)_{7.4}\text{H}_{2.6}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ ürünlerinin XRD diyagramları (Şekil 4.17) birbirine benzemektedir; sadece pik şiddetlerinde ve 2θ açı değerlerinde çok az farklılıklar bulunmaktadır. Bu durum, APT'nin NH_3 kaybetmesi sırasında paratungstat anyonunun $[(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})^{10-}]$ değişikliğe uğramayarak kararlılığını koruduğunu ve oluşan ürünlerin amonyum hidrojen paratungstat şeklinde isimlendirilmesinin doğruluğunu desteklemektedir.

373 K'de elde edilen $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ ile 433 K'de elde edilen $(\text{NH}_4)_{7.4}\text{H}_{2.6}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ ürünlerinin FT-IR diyagramları (Şekil 4.18) 1156 cm^{-1} dalga sayısında elde edilen zayıf şiddetteki pik hariç birbiri ile tamamen uyum içindedir. Bu pik amonyum hidrojen paratungstat bileşiklerinin tanınmasında karakteristik pik özelliğine sahiptir. Bu karakteristik pikin dışındaki pikler APT'nin $[(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})^{10-}]$ anyonundaki O-H ile W-O ve NH_4^+ katyonundaki N-H bağ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

DAA’nda oluşan $(\text{NH}_4)_{7.4}\text{H}_2.6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ ürününün rengi APT’in rengi ile aynıdır. Dolayısıyla APT’in NH_3 kaybetmesi sırasında maddenin renginde bir değişme olmamaktadır (Tablo 4.1).

5.2.3. Üçüncü Isısal Bozunma Adımı (Deamonyasyon ve Dehidrasyon Adımları, DADHA)

5.2.3.1. Birinci Deamonyasyon ve Dehidrasyon Adımı (1DADHA)

APT3.5’in DAA’nın tamamlandığı 433 K sıcaklıktan sonra kuru hava atmosferinde 443 K’e kadar nonizotermal koşulda ısıtılıp devamında izotermal koşulda gerçekleştirilen deneyde ağırlık azalması tekrar başlamakta ve dolayısıyla bu sıcaklık 1DADHA’nın başlama sıcaklığı olmaktadır. Aynı koşullarda 10’ar K sıcaklık artışları ile 583 K’e kadar gerçekleştirilen deneylerde ağırlık azalması bir dönüm bölgesinden geçerek devam etmektedir (Şekil 4.10). APT3.5 ve APT’in kuru hava ve Ar atmosferlerinde elde edilen TGA diyagramları % 7 (Şekil 4.1a ve 4.6a) ve % 5 (Şekil 4.2a ve 4.7a) ağırlık azalmaları civarında dönüm bölgeleri içermektedir. APT3.5 ve APT’in kuru hava (Şekil 4.1b ve 4.6b) ve Ar atmosferlerinde elde edilen DTA diyagramlarında (Şekil 4.2b ve 4.7b) bu dönüm noktalarına karşılık gelen sıcaklıklarda endotermik piklerin tepe noktaları bulunmaktadır. DTA diyagramlarına benzer şekilde APT’in kuru hava (Şekil 4.3b, c ve d) ve Ar (Şekil 4.8b ve c) atmosferlerinde elde edilen MS diyagramlarında H_2O ve NH_3 ’a ait iyonların akım diyagramlarında elde edilen piklerin tepe noktalarına karşılık gelen sıcaklıklar da TGA diyagramlarında elde edilen dönüm noktalarına karşılık gelmektedir. Bu bulgular, 1DADHA’nın bu ağırlık azalmalarına karşılık gelen sıcaklıklarda sona erdiğini göstermektedir.

APT’in kuru havada ısısal bozunması sırasında 1DADHA’nda NH_3 çıkışı (deamonyasyon) ile birlikte H_2O çıkışı (dehidrasyon) olmaktadır. NH_3 çıkışı olduğu NH_3^+ ($m/e = 17$), NH_2^+ ($m/e = 16$) ve NH^+ ($m/e = 15$) iyonlarının akım diyagramlarında ve H_2O çıkışı olduğu H_2O^+ ($m/e = 18$), OH^+ ($m/e = 17$), O^+ ($m/e = 16$) ve HDO^+ ($m/e = 19$) iyonlarının akım diyagramlarında pik oluşmasından anlaşılmaktadır (Şekil 4.3b, c ve d). APT’in Ar atmosferinde elde edilen MS diyagramlarında H_2O^+ ($m/e = 18$), NH_3^+ , OH^+ ($m/e = 17$), NH_2^+ , O^+ ($m/e = 16$), NH^+ ($m/e = 15$) ve N^+ ($m/e = 14$) iyonlarının akım diyagramlarında pikler elde edilmesi 1DADHA’ndaki ısısal bozunmanın Ar atmosferinde de NH_3 ve H_2O ’ın birlikte çıkışı şeklinde gerçekleştiğini göstermektedir.

(Şekil 4.8b ve c). Bu nedenle bu adımda deamonyasyon ve dehidrasyon terimlerine birlikte yer verilmiştir.

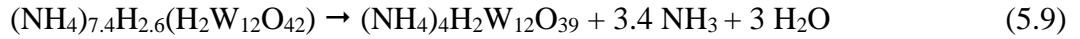
1DADHA'nda kuru hava atmosferinde NH_3 ve H_2O çıkışı ile birlikte ayrıca N_2O olduğu N_2O^+ ($m/e = 44$) iyonunun akım diyagramında ve NO olduğu NO^+ ($m/e = 30$) iyonunun akım diyagramında pik oluşturmasından anlaşılmaktadır (Şekil 4.3b, c ve d). Fait ve diğ.'nin de belirttiği gibi 1DADHA'nda oluşan NH_3 'ın oksitlenmesi ancak Pt katalizörü varlığında mümkündür [7]. Bunun en önemli uygulaması sanayide Pt katalizörlüğünde NH_3 'ın havanın O_2 'i ile reaksiyonu sonucu oluşan azot oksitlerden nitrik asidin üretilmesidir (Ostwald Prosesi [36]). NH_3 'ın kendisini oluşturan N_2 ve H_2 'den üretimi de katalizör varlığında yüksek sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilmektedir (Haber-Bosch Prosesi [37]). Kapaksız alümina krozelerin numune kabı olarak kullanıldığı ısıl analiz deneylerinde numuneyi içeren alümina krozeler, analiz cihazının yatay terazi kolu ucunda bulunan ve iç tabanında Pt levha içeren alümina kroze içine oturtulmaktadır. Cihazın terazi kolu ucundaki alümina krozelerin iç çapı (6.6×10^{-3} m), numunenin bulunduğu alümina krozenin dış çapından (6.5×10^{-3} m) 1×10^{-4} m daha büyüktür. Numuneyi içeren alümina kroze, cihazın terazi kolu ucundaki alümina krozenin iç tabanında bulunan Pt levha üzerine yerleştirildiği için cihazın alümina krozesinin iç yüzeyi ile numunenin bulunduğu alümina krozenin dış yüzeyi arasında 5×10^{-5} m kadar bir aralık kalmaktadır. Deney sırasında bu aralıklardan Pt levhaya ulaşan NH_3 ve O_2 gazları Pt'in katalitik etkisi ile çok düşük verimle N_2O ve NO gazlarının oluşumuna neden olmaktadır (Reaksiyon 5.7 ve 5.8, ekzotermik). 1DADHA'nda deamonyasyon ve dehidrasyon şeklinde gerçekleşen bozunma reaksiyonunun neden olduğu endotermik etkinin baskın olduğunun görülmesi, yanma reaksiyonunun çok düşük verimle gerçekleşmesi nedeni ile toplam reaksiyon ısısı üzerine ekzotermik etkisinin az olduğunu göstermektedir.



N_2O^+ ($m/e=44$) ve NO^+ ($m/e=30$) iyonlarının akım diyagramlarında (Şekil 4.3c) 1DADHA'nın gerçekleştiği sıcaklık aralığında N_2O miktarında hızlı bir artış görülürken NO miktarında yavaş bir artış görülmektedir.

493 K'e kadar nonizotermal koşulda ısıtılıp 493 K'de izotermal koşulda 14400 s bekletilerek elde edilen numunenin hazırlanması sırasında % 7.93 ağırlık azalması oluşmaktadır (Şekil 4.10). Bu değer dönüm noktası olarak belirlenen % 7 değerinden daha büyüktür ve 1DADHA'nın tamamlandığını ve bir sonraki ısıl bozunma adımının başladığını göstermektedir. Elde edilen numunenin oda sıcaklığında çekilen XRD diyagramına (Şekil 4.17) göre numune amorf yapıdadır. 493 K'e kadar nonizotermal koşulda ısıtılıp bu sıcaklıkta 14400 s bekletilerek elde edilen numunenin oda sıcaklığında çekilen FT-IR diyagramının (Şekil 4.18), 433 K'de elde edilen numunenin oda sıcaklığında çekilen FT-IR diyagramında W-O bağ titreşimlerine ait 941, 880, 716 ve 505 cm^{-1} 'de içerdiği keskin pikleri zayıf ve keskin olmayan pikler şeklinde içerdiği ve 1156 cm^{-1} 'deki karakteristik piki ise içermediği görülmektedir. XRD ve FT-IR sonuçları oluşan bileşiğin 433 K'de elde edilen bileşiği içermediğini ve farklı bir madde olduğunu açıklamaktadır.

TGA diyagramlarının dönüm bölgesinde görülen yaklaşık % 7 ağırlık azalması değeri ve XRD ile FT-IR sonuçları dikkate alınarak 1DADHA'nda Reaksiyon 5.9 ile gösterilen ısıl bozunma reaksiyonu oluşmaktadır.



Reaksiyon 5.9'un oluşması sırasında APT3.5 başlangıç maddesine göre oluşan teorik ağırlık azalması % 7.01'dir. 1DADHA'nda 1 mol $(\text{NH}_4)_{7.4}\text{H}_{2.6}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ bileşiğinden 1.7 mol $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ (3.4 mol NH_3 ve 1.7 mol H_2O şeklinde) ve ayrıca 1.3 mol H_2O uzaklaşmaktadır. H_2O oluşumu sırasında gerekli O atomları paratungstat anyonundan sağlandığı için paratungstat anyon yapısı bozulmakta ve atomlar yeniden belli bir kristal yapıda düzenlenemediği için amorf yapıda (Şekil 4.17) amonyum hidrojen tungstat $((\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{39})$ oluşmaktadır. Deamonyasyon ve dehidrasyon söz konusu olduğundan dolayı bu adıma deamonyasyon ve dehidrasyon adımı adı verilmiştir.

1DADHA'nda oluşan $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{39}$ bileşiği bej (Tablo 4.1) renkte olup oluştuğu $(\text{NH}_4)_{7.4}\text{H}_{2.6}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ bileşiğinin beyaz renginden farklıdır ve Reaksiyon 5.9'un gerçekleştiğini desteklemektedir.

5.2.3.2. İkinci Deamonyasyon ve Dehidrasyon Adımı (2DADHA)

APT3.5'in 583 K'e kadar kuru hava (Şekil 4.10) ve Ar (Şekil 4.23) atmosferlerinde nonizotermal koşullarda ısıtılıp bu sıcaklıkta izotermal koşullarda uzun süre geçmesine rağmen Ağırlık-Süre diyagramlarında ağırlık azalmasında bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Bu bulgu 2DADHA'nın dönüm sıcaklığından başlayıp 583 K'de tamamlandığını göstermektedir. APT3.5'in Ağırlık-Süre diyagramlarından (Şekil 4.10 ve 4.23) 583 K'de kuru hava atmosferinde ağırlık azalması % 10.01 ve Ar atmosferinde % 9.98 olarak hesaplanmıştır. Bu iki ağırlık azalması değeri birbirine çok yakın değerler olup APT3.5'in 583 K'e kadar uygulanan gaz atmosferinden etkilenmediğini dolayısıyla aynı mekanizmaya göre bozunduğunu göstermektedir. APT3.5 ve APT'in kuru hava ve Ar atmosferlerinde elde edilen TGA diyagramları % 10.01 (Şekil 4.1a ve 4.6a) ve 8.15 (Şekil 4.2a ve 4.7a) ağırlık azalması değerlerinde dönüm bölgeleri içermektedir

APT3.5 ve APT'in kuru hava (Şekil 4.1b ve 4.2b) ve Ar (Şekil 4.6b ve 4.7b) atmosferlerinde elde edilen DTA diyagramları 2DADHA'nda gerçekleşen reaksiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Bu adıma ait pik, 1DADHA'na ait şiddetli endotermik pikin tepe noktası verdikten sonraki bölgede omuz vererek ortaya çıkmaktadır.

APT'in kuru havada elde edilen MS diyagramlarında 2DADHA'nda gerçekleşen reaksiyon sırasında NH_3 çıkışı (deamonyasyon) ile birlikte H_2O çıkışı (dehidrasyon) olduğu görülmektedir (Şekil 4.3b, c ve d ve Şekil 4.20b ve c). NH_3 çıkışı olduğu NH_3^+ ($m/e = 17$), NH_2^+ ($m/e = 16$) ve NH^+ ($m/e = 15$) iyonlarının akım diyagramlarının değişiminden ve H_2O çıkışı olduğu H_2O^+ ($m/e = 18$), OH^+ ($m/e = 17$), O^+ ($m/e = 16$) ve HDO^+ ($m/e = 19$) iyonlarının akım diyagramlarının değişiminden anlaşılmaktadır. APT'in Ar atmosferinde elde edilen MS diyagramlarında da benzer bulgular söz konusudur (Şekil 4.8b ve c ve Şekil 4.30b, c ve d). Bu nedenle 2DADHA'nda deamonyasyon ve dehidrasyon terimleri yer almıştır.

2DADHA'nda kuru hava atmosferinde NH_3 ve H_2O çıkışı ile birlikte ayrıca N_2O ve NO gazları da çıkmaktadır (Şekil 4.3b, c ve d ve Şekil 4.20b ve c). N_2O^+ ($m/e = 44$) ve NO^+ ($m/e = 30$) iyonlarının akım diyagramlarında oluşan piklerin şekli farklılık arz

etmektedir. 2DADHA'nda N_2O^+ 'nın iyon akımı kısa bir sıcaklık aralığında yatay bir gidiş gösterdikten sonra yavaş bir düşüş, NO^+ 'nın iyon akım şiddeti ise belli bir sıcaklık aralığında önce artış gösterdikten sonra hızlı bir düşüş göstermektedir. Bu bulgu bu sıcaklık adımında NO oluşumunun N_2O oluşumuna nazaran daha baskın geldiğini göstermektedir. 1DADHA'na benzer şekilde N_2O ve NO gazları, NH_3 'ün Pt'in katalitik etkisi ile hava O_2 'i ile oksitlenmesi sonucu oluşmaktadır.

MS analizlerinde kullanılan Ar gazı sertifikalı olup spektroskopik saflıktadır. Ar gazı 1.2 ppm O_2 , 4.3 ppm N_2 ve 1.4 ppm H_2O içermektedir. Bu değerlerin oldukça düşük olması gaz karışımı içinde eser miktarda bulduklarını göstermektedir ve bu saflıktaki gaz spektroskopik analizlerde kullanılmaktadır. Ar atmosferinde gerçekleştirilen MS analizinde N_2O^+ ($m/e=44$) iyonlarının oluşumu gözlenmemiş, MS diyagramlarının çok düşük iyon akımı bölgesinde NO^+ ($m/e=30$) iyonları 645 K sıcaklıkta iyon akım diyagramında çok düşük şiddette bir pik oluşturmuştur. 645 K sıcaklıktaki pik, nonizotermal koşullarda çekilen TGA/DTA/MS diyagramlarında 2DADHA'nın tamamlanmaya yakın bölgede yani NH_3 çıkışının sonlanmasına yakın durumda ortaya çıkmaktadır. Hava atmosferinde elde edilen NO^+ ($m/e = 30$) iyonlarının akım diyagramı ile Ar atmosferinde elde edilen iyon akım diyagramı birbirinden çok farklıdır. O_2 'e ait $m/e=32$ iyon akım şiddeti diyagramı Ar'ın safsızlık olarak içerdiği çok az miktardaki O_2 'nin miktarında 523 K'den itibaren azalmanın başladığı ve bu azalmanın 783 K'e kadar devam ettiği görülmektedir (Şekil 4.8c).

NH_3 , W'e bağlı 3 adet O atomu ile birleştiğinde H_2O ile birlikte HNO_2 ve 4 adet O atomu ile birleştiğinde H_2O ile birlikte HNO_3 asitlerini oluşturma olasılığı bulunmaktadır. NH_3 'ün HNO_2 ile reaksiyonundan NH_4NO_2 ; HNO_3 ile reaksiyonundan NH_4NO_3 oluşması gerekmektedir. NH_4NO_2 'in ısısal bozunmasından H_2O ile birlikte N_2 ve NH_4NO_3 'ün ısısal bozunmasından H_2O ile birlikte N_2O oluşmaktadır. Oluşan asitler ve bu asitlerin amonyum tuzları MS analiz hücresine ulaşamadıkları takdirde belirlenmeleri mümkün olamamaktadır. Analiz hücresine ulaşamama nedeni, sistemin analiz hücresi öncesi bölgelerinde yoğunlaşmalarıdır. Sistemin sıcak bölgelerinde tutunmaları durumunda ise NH_4NO_2 'in ısısal bozunmasından N_2 ile H_2O ; NH_4NO_3 'ün ısısal bozunmasından N_2O ve H_2O ve oluşan N_2O 'ün ısısal bozunmasından N_2 ve NO oluşmaktadır. Mansour ve diğ.'in FT-IR analiz sistemlerinde azot oksitleri

belirleyememe nedenini Madarasz ve diğ. analiz sisteminin soğuk bölgelerinde HNO_2 ve HNO_3 'ün su ile birleşmesi sonucu sıvı asit çözeltileri oluşturmaları şeklinde yorumlamışlardır [16, 17]. HNO_2 ve HNO_3 oluşması W'e bağlı O'lerle gerçekleşirse tungsten suboksitlerin oluşması gerekmektedir. Oluşan tungsten suboksitler Ar atmosferinde oksitlenmezken hava atmosferinde belirli bir deney sıcaklığından sonra oksitlenmektedirler. Bu çalışmadaki deney koşullarında gerek hava ve gerekse Ar atmosferlerinde yukarıda belirtilen amonyum tuzları oluşumuna ait bir bulguya ve 2DADHA'nda Ar atmosferinde suboksit oluştuğuna dair bir bulguya rastlanmamıştır. Dolayısıyla N_2O ve NO oluşumu Pt'in katalitik etkisi sonucu NH_3 'ün düşük bir verimle oksitlenmesi sonucu oluşmaktadır. Bu çalışmada Ar atmosferinde elde edilen MS diyagramları (Şekil 4.8b ve c ve 4.30b, c ve d) 2DADHA'nda N_2O ve NO oluşumuna dair bir bulgu içermemektedir.

2DADHA'nda maddenin renginin sarıya dönüşmüş olması bu adım sonunda farklı bir ürün elde edildiğinin kanıtı olmaktadır. Knacke ve diğ. [38] termodinamik verileri kullanarak NH_3 'ün N_2 ve H_2 'e bozunmasını incelemişler ve oda sıcaklığından başlayarak artan sıcaklıkla birlikte NH_3 'ün gaz karışımı içinde devamlı azalarak 650 K'de tamamen N_2 ve H_2 'e bozunabileceğini belirtmişlerdir. Ancak bu hesaplamalar termodinamik anlam ifade etmektedir. Çünkü kinetik engeller nedeni ile NH_3 'ün bozunması çok daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Dolayısıyla 2DADHA'nda NH_3 'ün bozunması sonucu H_2 oluşumu söz konusu olmadığından H_2 'in indirgen etkisinden söz etmek mümkün olmamaktadır. Lunk ve diğ. ile Szilagy ve diğ. APT4 ile yaptıkları deneylerde H_2 'in indirgen etkisinin 653 K'den sonra başladığını dikkate alarak TMO veya ATB elde etmek için 673-683 K'de He veya Ar ile birlikte sisteme H_2 gazı beslemeyi uygun görmüşlerdir [31, 8, 33, 6]. Dolayısı ile bu çalışmada numunede W atomlarına bağlı O atomlarının çok az bir bölümünün NH_3 tarafından koparılması ile H_2O yanında N_2O ve NO gazlarının oluşması mümkün görülmemektedir.

583 K'e kadar nonizotermal koşulda kuru hava atmosferinde ısıtılıp 583 K'de izotermal koşulda 14400 s bekletilerek elde edilen numunenin oda sıcaklığındaki XRD diyagramı (Şekil 4.17) 2DADHA'nda oluşan bozunma reaksiyonu sonucunda elde edilen maddenin amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Aynı maddenin FT-IR diyagramı (Şekil 4.18) ise 941, 880, 716 ve 505 cm^{-1} 'de W-O bağ titreşimlerine ait pikleri

içermemekte ve W-O bağ titreşimlerinin görülmesi gereken bölgeyi yayvan bir pik olarak içermektedir. Ancak, FT-IR diyagramı 1296 cm^{-1} 'de zayıf şiddette yeni karakteristik bir pik içermektedir. 583 K'de Ar atmosferinde elde edilen maddenin XRD (Şekil 4.28) ve FT-IR diyagramları (Şekil 4.29), aynı sıcaklıkta kuru hava atmosferinde elde edilen maddenin XRD (Şekil 4.17) ve FT-IR (Şekil 4.18) diyagramlarının aynısıdır. Bu bulgu APT3.5'in ısıl bozunmasının 583 K'e kadar uygulanan gaz atmosferinden etkilenmediğini dolayısıyla aynı mekanizmaya göre bozunduğunu desteklemektedir.

583 K'e kadar nonizotermal koşulda kuru hava (Tablo 4.1) ve Ar (Tablo 4.2) atmosferinde ısıtılıp 583 K'de izotermal koşulda 14400 s bekletilerek elde edilen numunelerin renkleri aynı olup sarı renktedirler. 1DADHA'nda elde edilen maddenin bej rengi 2DADHA'nda oluşan reaksiyon sonucu yeni bir madde oluşumu nedeniyle sarı renge dönüşmektedir.

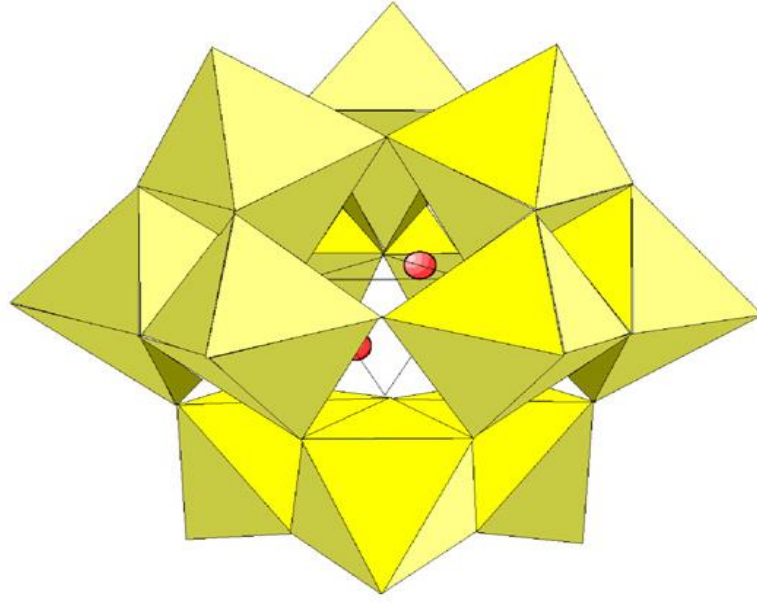
APT3.5'in Ağırlık-Süre diyagramlarında kuru hava (Şekil 4.10 ve Şekil 4.20a) ve Ar (Şekil 4.23 ve 4.30a) atmosferlerinde 583 K'de elde edilen % 10 ağırlık azalması değeri; TGA/DTA, XRD, FT-IR analiz sonuçları; Ar atmosferinde önce 363 K'e nonizotermal koşullarda ısıtma, 363 K'de izotermal koşullarda bekletme, 363-583K aralığında nonizotermal koşullarda ısıtma, 583 K'de izotermal koşullarda bekletme, 583 K'den 873 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtma sırasında elde edilen MS diyagramları (Şekil 4.31) ve Ar atmosferinde nonizotermal koşulda 873 K'e kadar ısıtılıp bu sıcaklıktan itibaren kuru hava atmosferinde izotermal koşulda tungsten suboksidin oksitlenmesi sırasında TGA diyagramında (Şekil 4.32) oluşan tungsten suboksidi göre % 0.28 ağırlık artışı değeri dikkate alınarak 2DADHA'nda Reaksiyon 5.10'un oluştuğu belirlenmiştir.



Reaksiyon 5.10'un oluşması sırasında APT3.5 başlangıç maddesine göre teorik ağırlık azalması % 9.99 olarak hesaplanmıştır ve deneysel olarak bulunan %10 ağırlık azalması değeri ile iyi bir uyum içindedir. Reaksiyon 5.10 sırasında NH_3 ve H_2O çıkışı birlikte olmakta ve bunun sonucu amorf yapıda (Şekil 4.17) hidrate amonyum tungstat $[(\text{NH}_3)_{0.84}(\text{H}_2\text{O})_{0.81}(\text{WO}_3)_{12}]$ oluşmaktadır.

2DADHA'nda oluşan $[(\text{NH}_3)_{0.84}(\text{H}_2\text{O})_{0.81}(\text{WO}_3)_{12}]$ bileşiği sarı renktedir ve oluştuğu $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{39}$ bileşiğinin bej renginden (Tablo 4.1) farklıdır.

Fait ve diğ.'lerine göre 1DADHA ile 2DADHA tek adım olarak gerçekleşmekte ve bu ısıl bozunma adımında $(\text{NH}_4)_{7.3}\text{H}_{2.7}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ bozunarak $(\text{NH}_4)_6\text{H}_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ oluştururken oluşan $(\text{NH}_4)_6\text{H}_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ da seri gelişen bir reaksiyonla ısıl bozunmasını sürdürerek $(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_{1.1}(\text{WO}_3)_{12}$ oluşturmaktadır. Ara ürün olarak oluşan $(\text{NH}_4)_6\text{H}_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ bileşiği paratungstat anyon yapısını korumaktadır. $(\text{NH}_4)_6\text{H}_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ 'ın içerdiği element cinsi ve sayısı (Şekil 5.1) AMT'nin $[(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ içerdiği elementlerin cinsi ve sayısı (Şekil 5.2) ile aynıdır, ancak bu iki madde kristal yapıları içinde çok farklı atom dizilişine sahiptirler. Şekil 5.1'de gösterilen paratungstat anyonunun yapısından farklı olarak $[(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})^{6-}]$ kimyasal formülündeki metatungstat anyonunun yapısı üç köşenin paylaşıldığı oktahedranın oluşturduğu dört adet W_3O_{13} grubunun merkezi bir tetrahedra etrafında çevrelenerek oluşturduğu 12 adet WO_6 oktahedradan ve 2 adet asidik olmayan protondan oluşmaktadır (Şekil 5.2) [7]. APT4'nin ısıl bozundurulması ile Mansour ve diğ. [16] ve French ile Sale'nin [23] 1DADHA ettikleri gibi AMT oluşmamakta, bunun yerine aynı cins ve sayıda element içeren $(\text{NH}_4)_6\text{H}_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ oluşmaktadır. AMT ise ancak kızdırılmış APT4'nin sıcak su ile muamelesi ile elde edilebilmekte ve maksimum verimle AMT elde edilebilmesi için kızdırılmış APT'nin içeriğinin $(\text{NH}_4)_6\text{H}_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ 'ın içeriğine yakın bileşimde olduğunda mümkün olabilmektedir [7]. Kalpaklı ve diğ. ise 1DADHA'nda amorf yapıda $(\text{NH}_4)_4\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{39}$ bileşiğinin oluştuğunu ve 2DADHA'nda alümina krozeler kullandıkları ve alümina krozenin Pt levhayı tamamen örttüğü için N_2O ve NO oluşumunun W atomlarına bağlı O atomlarınca sağlandığını ve bunun sonucu olarak 6+ değerlikli W atomlarının bazılarının 5+ ve 4+ değerlikli W atomları durumuna indirgendiğini ve $(\text{NH}_4)_{12}(\text{WO}_3)_{12}$ bronz bileşiğinin oluştuğunu belirtmişlerdir [20].



Şekil 5.2: Metatungstat anyonunun polihedral gösterilişi [7].

Bu çalışmada gerek nonizotermal koşullarda elde edilen TGA diyagramlarında gerekse izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık–Süre diyagramlarında APT3.5’tan 1DADHA’nda $(\text{NH}_4)_6\text{H}_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ oluşması için gerekli ağırlık azalması olan % 4.19 ağırlık azalması değerlerinde herhangi bir dönüm noktasına veya duraklama noktasına rastlanmamıştır. Belirli bir sıcaklığa kadar nonizotermal ve gelinen sıcaklıkta izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık–Süre diyagramlarının belirlenen durma noktalarında aynı deney düzeneği ve çalışma koşulları uygulanarak elde edilen numunelerin XRD diyagramlarından $(\text{NH}_4)_6\text{H}_4(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ ’ın ve $(\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})2\text{H}_2\text{O}$ oluşumuna yönelik bir bulgu elde edilmemiştir. Madarazs ve diğ. üçüncü ısıl bozunma adımında azot ve hava atmosferinde $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3$ ($0 < x \leq 0.33$) kimyasal formülünde hegzagonal yapıda amonyum tungstat bronzu, van Put ve diğ. $(\text{NH}_4)_2\text{O}(\text{WO}_3)_{12}$ ve Szilagyı ve diğ. $(\text{NH}_4)_{0.67}(\text{H}_2\text{O})_{1.33}(\text{WO}_3)_{12}$ oluştuğunu belirtmişlerdir [17, 21, 37]. Bu çalışmada diğer araştırmacıların elde ettikleri bulgulardan farklı bulguların elde edilmiş olmasının nedeni izotermal koşullarda ısıl bozunma adımının sona erdiği sıcaklığın ve aynı koşullarda elde edilen Ağırlık–Süre diyagramından ağırlık azalması değerinin daha kesin olarak belirlenmiş olması ve XRD analizleri için numune hazırlamada ısıl analizlerin gerçekleştirildiği deney düzeneği kullanılarak aynı deney koşullarının sağlanmış olmasıdır. Fait ve Lunk’ın UV/Vis DRS tekniğini kullanarak üçüncü ısıl bozunma adımının birbirini takip eden iki adımda gerçekleştiği şeklindeki bulguları bu çalışmada

üçüncü ısıl bozunma adımında elde edilen 1DADHA ve 2DADHA adımları ile uyumluluk içindedir [19].

Mansour ve diğ., Madarasz ve diğ. ile French ve Sale APT4'ün üçüncü ısıl bozunma adımının endotermik olmayıp ekzotermik olduğunu belirtmişlerdir [16,17,23]. Fait ve diğ. bu farklı davranışı deneylerde kullanılan krozelerin Pt veya korundumdan (alümina) imal edilmiş olmaları şeklinde açıklamışlardır. Pt krozeler kullandıklarında 548 K'de ekzotermik pik, korundum krozeler kullandıklarında endotermik pik elde etmişlerdir. Ekzotermik pik oluşumunu Pt'in katalitik etkisi ile NH₃'ün azot oksitler vermek üzere oksitlendiği şeklinde yorumlamışlardır [7]. Bu çalışmada da korundum krozeler kullanılmasına rağmen ısıl bozunma sonucu oluşan NH₃'ün çok az bir bölümü, alümina krozenin altında yer alan Pt'in açıkta kalan yüzeyinin katalitik etkisi ile havadaki O₂ ile reaksiyona girmekte ve H₂O ile birlikte NO ve N₂O'e dönüşmektedir (ekzotermik reaksiyon). Bu ekzotermik reaksiyonla birlikte deamoniyasyon ve dehidrasyon endotermik reaksiyonları da birlikte gerçekleştiğinden endotermik etkiler ekzotermik etkiye baskın gelerek DTA diyagramlarında endotermik piklerin oluşumuna neden olmaktadır.

Pt krozelerin APT3.5'ün ısıl bozunması üzerine katalitik etkisinin olup olmadığını belirlemek amacı ile oda sıcaklığı ile 823 K arasında nonizotermal ısıtma koşullarda kuru hava ve Ar atmosferlerinde elde edilen TGA/DTA-MS diyagramları (Şekil 4.33 ve 4.34) incelendiğinde üçüncü ısıl bozunma adımında deamoniyasyon ve dehidrasyon reaksiyonuna ait endotermik etkinin Pt'in katalitik etkisi altında NH₃'ün havanın O₂'i ile H₂O ile birlikte N₂O ve NO oluşturması sırasında oluşan ekzotermik etkiye baskın geldiğini ve bunun sonucu endotermik etkinin belirgin bir şekilde DTA diyagramında ortaya çıktığını göstermektedir. Ekzotermik etki ancak üçüncü ısıl bozunma adımının tamamlanmasına yakın sıcaklıklarda baskın gelmeye başlamakta ve endotermik pikten sonra zayıf şiddette ortaya çıkmaktadır. Alümina krozeler yerine Pt krozeler kullanıldığında N₂O ve NO gazlarının daha fazla miktarlarda oluştuğu görülmektedir. Özellikle H₂O'a ait H₂O⁺ (m/e=18) diyagramının 2DADHA'nda verdiği omuz çok daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmakta ve bu durum H₂O oluşumunun Pt kroze kullanıldığında daha fazla miktarda olduğunu göstermektedir. Ar atmosferinde elde edilen MS diyagramlarında N₂O ve NO oluşumlarına rastlanmazken Ar gazının

safsızlık olarak içerdiği çok az miktardaki O₂'e ait m/e = 32 iyon akım diyagramında bir miktar azalma ve N₂ iyon akım diyagramında bir miktar artış olduğu görülmektedir. Bu sonuç O₂'nin yeterince bulunmadığı ortamlarda NH₃'ın havada bulunan O₂ ile farklı bir mekanizmaya göre oksitlendiğini ve N₂O veya NO yerine N₂ oluşturduğunu göstermektedir (Reaksiyon 5.11). Bu çalışmada üçüncü ısıl bozunma adımında DTA diyagramında önce şiddetli endotermik sonra zayıf ekzotermik pik elde edilmesi, Fait ve diğ.'nin [7] sadece zayıf şiddette ekzotermik pik elde ettikleri bulgusu ile farklılık göstermektedir. Bu farklılık, ısıl analiz deneylerinde kullanılan Pt krozelerin farklı olmasından ve dolayısıyla üretimleri sırasında oluşan farklı yüzey karakteristiklerine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Kuru hava ve Ar atmosferlerinde elde edilen TGA diyagramlarının aynı olması alümina krozeler kullanıldığında da elde edilen 563 K'e kadar ısıl bozunma mekanizmasının aynı olduğu bulgusuyla uyum içindedir ve ısıl bozunma mekanizmasının kullanılan krozenin malzemesinden etkilenmediğini kanıtlamaktadır. Pt'in katalitik etkisi sadece ısıl bozunma ürünü olan NH₃'ın havanın O₂'i ile oksitlenmesinde görülmektedir.



5.2.4. Dördüncü Isıl Bozunma Adımı

APT3.5'in kuru hava ve Ar atmosferlerinde 0.083 Ks⁻¹ lineer ısıtma hızında çekilen TGA diyagramlarının (Şekil 4.21) 653 K'den sonra ve nonizotermal koşullarda 653 K'e kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta izotermal koşullarda elde edilen Ağırlık-Süre diyagramlarının (Şekil 4.22) farklılıklar göstermesi dördüncü ısıl bozunma adımında farklı ısıl bozunma mekanizmalarının varlığını ortaya koymaktadır. Bu nedenle dördüncü ısıl bozunma adımı kuru hava ve Ar atmosferlerinde olmak üzere ayrı yorumlanmıştır.

5.2.4.1. Kuru Hava Atmosferinde Dördüncü Isıl Bozunma Adımı (Deamonyasyon, Dehidrasyon, İndirgenme ve Oksitlenme Adımı (DADHİOA))

APT3.5'in ve APT'in kuru hava atmosferinde farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA diyagramları sırasıyla % 10.75 ve 8.90 ağırlık azalması civarında dönüm noktaları (Şekil 4.1a ve 4.2a) ve DTA diyagramları ise ekzotermik pikler içermektedir (Şekil 4.1b ve 4.2b). APT3.5'in Ağırlık-Süre diyagramları DADHİOA'nın sonunda duraklama bölgeleri içermektedir (Şekil 4.10). Bu dönüm bölgeleri DADHİOA'nın

mekanizmasının bu dönüm bölgelerinden önceki ve sonraki sıcaklıklarda farklı olduğunu, dolayısıyla iki ayrı ısıl bozunma adımının (Birinci Deamonyasyon, Dehidrasyon, İndirgenme ve Oksitlenme Adımı (1DADHİOA) ve İkinci Deamonyasyon, Dehidrasyon, İndirgenme ve Oksitlenme Adımı (2DADHİOA)) varlığını göstermektedir.

5.2.4.1.1. Birinci Deamonyasyon, Dehidrasyon, İndirgenme ve Oksitlenme Adımı (1DADHİOA)

APT3.5'in nonizotermal koşullarda 593 K'e kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta izotermal koşullarda tutulması sırasında Ağırlık-Süre diyagramında ağırlık azalmasının tekrar başladığı görülmektedir (Şekil 4.10). 10'ar K sıcaklık artışları ile benzer koşullarda 663 K'e kadar gerçekleştirilen deneylerde ağırlık azalmalarının devam ettiği, 663 K'de belirli bir süre sonra ağırlık değişmesinin olmadığı ve Ağırlık-Süre diyagramında % 10.72 ağırlık azalması değeri elde edildiği görülmektedir. Aynı koşullarda elde edilen Sıcaklık Farkı-Süre Diyagramları (Şekil 4.16) nonizotermal koşulların sona erip izotermal koşulların başladığı sıcaklıkları içi koyulaştırılmış daireler şeklinde içermektedir. 593, 603, 613, 623 ve 633 K sıcaklıklarda izotermal bölgenin başladığı durumdan itibaren belirli bir süre daha endotermik etki devam etmekte ve daha sonra ağırlık azalmaları devam etmesine rağmen sıcaklık farkında bir değişiklik olmamaktadır. 643, 653 ve 663 K sıcaklıklarda izotermal bölgenin başladığı durumdan itibaren endotermik etki çok kısa süre devam etmekte ve bundan sonra ekzotermik etki baskın gelmeye başlamaktadır. Ekzotermik etki 643 K'de uzun süreli zayıf şiddette devam ederken 653 K'de ekzotermik etkinin süresi kısılırken şiddeti biraz daha artmakta ve 663 K'de ekzotermik etkinin görüldüğü bölgenin süresi daha da azalmakta ve şiddeti ise artmaktadır. Ekzotermik etkinin sona erdiği sürelerde Ağırlık-Süre diyagramları ağırlık değişmesi göstermemektedir.

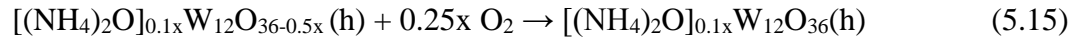
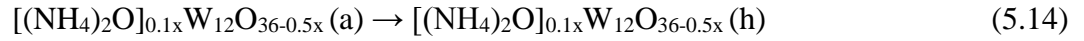
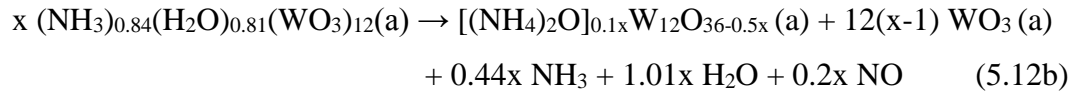
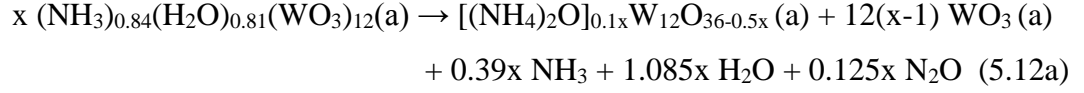
663 K'de elde edilen maddenin FT-IR diyagramı (Şekil 4.18), 583 K'de elde edilen ve üçüncü ısıl bozunma adımının ürünü olan maddenin FT-IR diyagramından (Şekil 4.18) 1296 cm^{-1} dalga sayısındaki karakteristik piki içermemesi ve 1405, 3032 ile 3163 cm^{-1} 'deki NH_4 grubundaki N-H ve 1633 ile 3392 cm^{-1} 'deki O-H bağ titreşimlerine ait pikleri çok zayıf şiddette içermesi bakımından farklılık göstermektedir. FT-IR diyagramlarından elde edilen bu bulgular, maddenin çok az miktarda NH_4 ve OH

gruplarını içerdiğini desteklemektedir. 663 K’de elde edilen maddenin XRD diyagramı (Şekil 4.17) 583 K’de elde edilen ve üçüncü adımın ürünü olan amorf yapıdaki maddenin XRD diyagramından (Şekil 4.17) farklıdır.

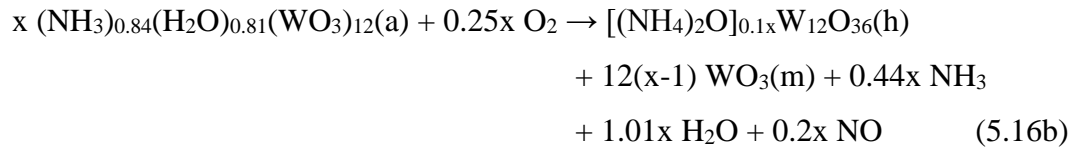
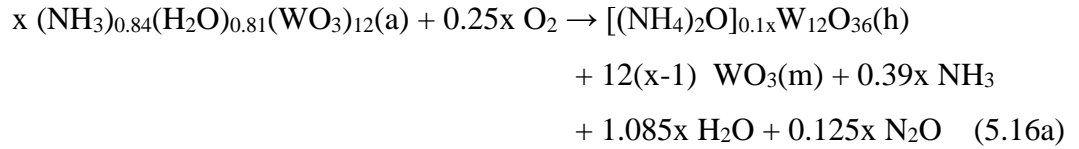
APT’ın MS diyagramlarında (Şekil 4.3b, c ve d ve Şekil 4.19 ve 20b ve c) bu ısısal bozunma adımında NH_3 ve H_2O çıkışının birlikte olduğu görülmektedir. NH_3 çıkışı olduğu NH_3^+ ($m/e=17$), NH_2^+ ($m/e=16$) ve NH^+ ($m/e=15$) iyonlarının akım diyagramlarındaki piklerden ve H_2O çıkışı olduğu HDO^+ ($m/e=19$), H_2O^+ ($m/e=18$), OH^+ ($m/e=17$) ve O^+ ($m/e=16$) iyonlarının akım diyagramlarında elde edilen piklerden anlaşılmaktadır. MS diyagramlarından ayrıca NO çıkışı olduğu NO^+ ($m/e=30$) ve N_2O çıkışı olduğu N_2O^+ ($m/e=44$) iyonlarının akım diyagramlarında elde edilen piklerden görülmektedir. 663 K’de elde edilen maddenin rengi de üçüncü ısısal bozunma adımında elde edilen sarı renkteki maddenin renginden farklı olup turuncu renktedir (Tablo 4.1).

APT3.5’in TGA diyagramında (Şekil 4.1a) dönüm bölgesinde elde edilen % 10.75 ve Ağırlık–Süre diyagramında (Şekil 4.10) 663 K’de elde edilen % 10.72 ağırlık azalması değerleri ve Şekil 4.19b ve c’de elde edilen MS diyagramları dikkate alınarak 1DADHİOA’ında 593-663 K sıcaklıkları arasında i) $(\text{NH}_3)_{0.84}(\text{H}_2\text{O})_{0.81}(\text{WO}_3)_{12}$ bileşiği deamonyasyon, dehidrasyon ve indirgenme reaksiyonları sonucu amorf tungsten okside ($a\text{-WO}_3$) ve amorf indirgenmiş amonyum tungsten oksit bronzuna ($a\text{-}[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.1x}\text{W}_{12}\text{O}_{36-0.5x}$) dönüşmekte (Reaksiyon 5.12, indirgenme reaksiyonu ekzotermik ve deamonyasyon ile dehidrasyon reaksiyonu endotermik); ii) irreversibl allotropik dönüşüm sonucu $a\text{-WO}_3$ ’ten $m\text{-WO}_3$ oluşmakta (Reaksiyon 5.13, ekzotermik); iii) irreversibl allotropik dönüşüm sonucu $a\text{-}[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.1x}\text{W}_{12}\text{O}_{36-0.5x}$ ’ten $h\text{-}[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.1x}\text{W}_{12}\text{O}_{36-0.5x}$ oluşmakta (Reaksiyon 5.14, ekzotermik) ve iv) hava O_2 ’i ile oksitlenmesi sonucu $h\text{-}[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.1x}\text{W}_{12}\text{O}_{36-0.5x}$ ’ten $h\text{-}[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.1x}\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ oluşmaktadır (Reaksiyon 5.15, ekzotermik). Reaksiyon 5.12 sırasında H_2O ile birlikte NO (ve N_2O) gazları W atomlarına bağlı O atomlarının ısısal bozunma reaksiyonu sırasında molekül içi bir reaksiyonla NH_3 ’a ait H ve N atomları ile birleşmesi sonucu oluşmaktadır. Oluşan NO (ve N_2O)’in çok az bir bölümü de alümina kroze dışında Pt levhanın yüzeyinde NH_3 ’ın havanın O_2 ’i ile katalitik reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (Reaksiyon 5.7 ve 5.8). Yukarıdaki reaksiyonlarda $x = 1$ olduğunda $m\text{-WO}_3$ oluşmaması

gerekmektedir. Isısal bozunma sırasında hegzagonal yapıda bileşik oluşumu yanında monoklinik yapıda bileşik oluşumu belirlendiğinden (Şekil 4.17) $x \neq 1$ olmalıdır. Ayrıca, $x > 1$ olmak zorundadır. Önerilen bu ısısal bozunma reaksiyon mekanizması monoklinik ve hegzagonal yapıda ürün karışımı elde edilmesine açıklık getirmektedir.



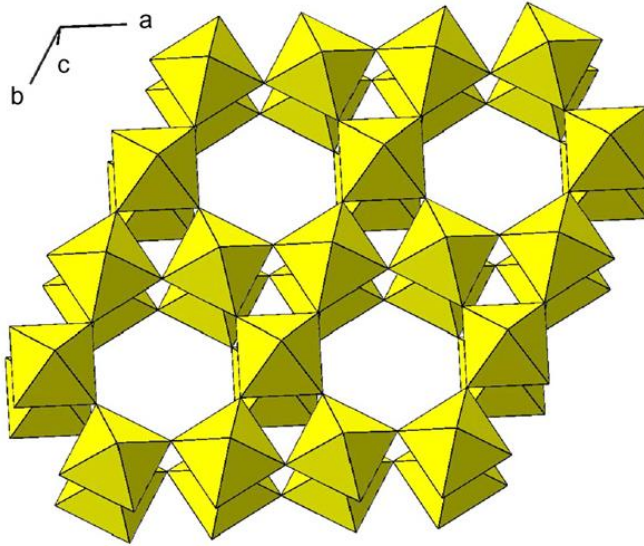
Reaksiyon 5.12a, 5.13, 5.14 ve 5.15'in ve 5.12b, 5.13, 5.14 ve 5.15'in toplamı kuru hava atmosferinde 1DADHİOA reaksiyonlarını oluşturmaktadır (Reaksiyon 5.16a ve b).



663 K'de elde edilen ürünün XRD diyagramında en şiddetli piklerin altında kalan alanlar dikkate alınarak yaklaşık 1/5 oranında h- $[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.1x}\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ ve yaklaşık 4/5 oranında m- WO_3 'ten oluştuğu bulunmaktadır (Şekil 4.17). Bu durumda reaksiyonlarda

yer alan x değeri yaklaşık 5 olmaktadır. Reaksiyon 5.16a ve b'nin oluşması sırasında oluşan ekzotermik etkiler endotermik etkilere baskın geldiği için 1DADHİOA'nda DTA diyagramında (Şekil 4.1b) ekzotermik pikin oluşmasına neden olmaktadır.

Szilagyi ve diğ.'ne [35] göre $h\text{-WO}_3$, kararlı yapısını koruyabilmesi için boş tünellerinde NH_4 veya NH_3 içermelidir. Bu durum bu çalışmadaki bulgularla uyum içindedir ve $h\text{-}[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.1x}\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ 'ın yapısının $h\text{-WO}_3$ ile aynı yapıda olması gerektiğine açıklık getirmektedir. $h\text{-WO}_3$ 'ün polihedral gösterimi Fait ve diğ. [7] tarafından verilmiştir (Şekil 5.3). $h\text{-WO}_3$, hegzagonal tüneller şeklinde boşluklar içermektedir. Bu boş tünellerin içine eser miktarda NH_3 ve H_2O 'ın yerleşmesi ile $h\text{-WO}_3$ kristal yapısı kararlılık kazanabildiği gibi içerdiği NH_4 'ın miktarı belirli bir orana eriştiğinde amonyum tungsten oksit bronzlarını oluşturmaktadır.

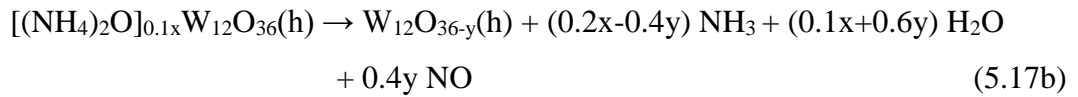
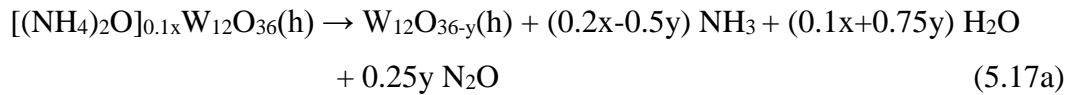


Şekil 5.3: $h\text{-WO}_3$ 'ün polihedral gösterilişi [7].

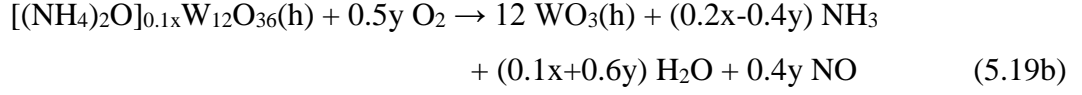
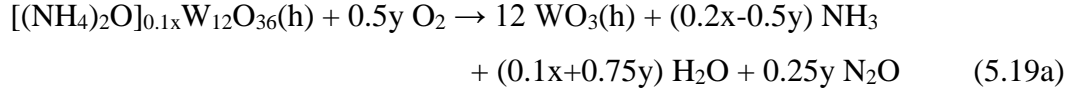
Bu çalışmada $m\text{-WO}_3$ yanında oluşan $h\text{-}[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.1x}\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ bileşiği ($x = 5$) ağırlıkça % 0.93 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ (% 0.61 NH_3 ve % 0.32 H_2O şeklinde) içermektedir. Bu değer küçük bir değerdir ve katı çözelti oluşumu için uygundur. Bu nedenle bileşik oluşumu yerine $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ 'ün WO_3 'ün içinde çözünerek oluşturduğu bir katı çözültiden söz etmek gerekmektedir. Reaksiyon 5.16a ve b için hesaplanan teorik ağırlık azalması % 10.75'dir ve TGA diyagramından (Şekil 4.10) bulunan % 10.75 ve Ağırlık-Süre diyagramından (Şekil 4.10) bulunan % 10.72 değerleri ile iyi bir uyum içindedir.

5.2.4.1.2. İkinci Deamonyasyon, Dehidrasyon, İndirgenme ve Oksitlenme Adımı
(2DADHİOA)

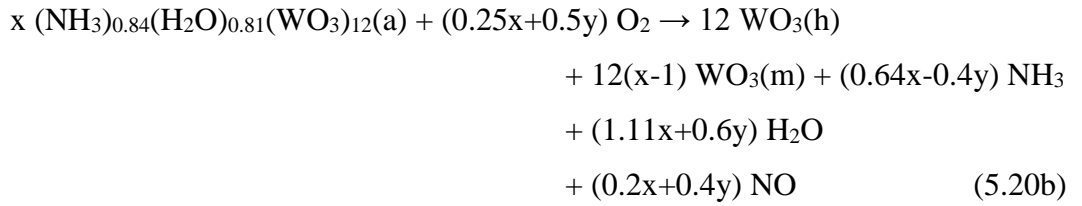
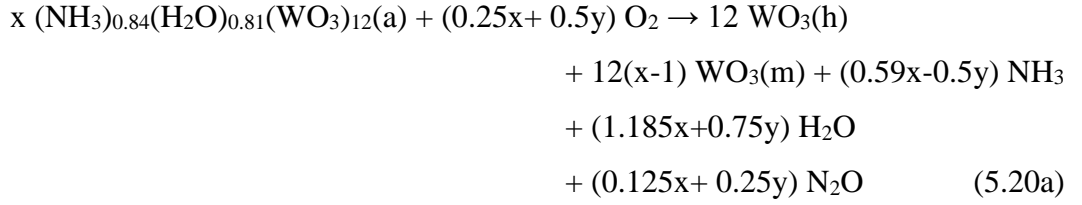
APT3.5'in 2DADHİOA reaksiyonu 693 K'de başlamakta ve 723 K sıcaklıkta son bulmaktadır. APT3'5, 693 ve 723 K sıcaklıklara önce nonizotermal koşullarda ısıtılıp bu sıcaklıklarda izotermal koşullarda bekletilmesi sırasında ağırlık kaybetmeye devam etmekte ve ağırlık azalması 723 K'de % 10.88 olmaktadır (Şekil 4.10). 723 K'de elde edilen ürünün FT-IR diyagramı O-H ve N-H bağ titreşimlerine ait pikleri belli belirsiz içermektedir (Şekil 4.18). XRD diyagramı en şiddetli piklerin altında kalan alanlar dikkate alınarak ısıl bozunma ürününün yaklaşık 1/5 oranında h-WO₃ ve yaklaşık 4/5 oranında m-WO₃'den oluştuğunu desteklemektedir. Maddenin turuncu rengini koruyor olması hekzagonal yapının varlığını ve eser miktarda da olsa NH₃ içerdiğini desteklemektedir. Sıcaklığın 693 K'den 723 K'e çıkarılması ile i) h-[(NH₄)₂O]_{0.1x}W₁₂O₃₆ bileşiğinde arta kalan NH₃ ve H₂O bileşiği terk etmekte ve NH₃'ın bir bölümü W atomlarına bağlı O atomları ile birleşerek tungsten suboksit (W₁₂O_{36-y}) oluşturmakta (Reaksiyon 5.17a ve b, deamonyasyon ve dehidrasyon reaksiyonu endotermik, indirgenme reaksiyonu ekzotermik) ve ii) oluşan W₁₂O_{36-y} hava atmosferinde bulunan O₂ ile reaksiyona girerek WO₃ oluşturmaktadır (Reaksiyon 5.18, ekzotermik). DTA diyagramlarında bu reaksiyonların oluştuğu sıcaklıklarda ekzotermik etkinin görülmesi ekzotermik reaksiyonların endotermik reaksiyonlara göre daha baskın geldiğini göstermektedir (Şekil 4.2a).



Reaksiyon 5.17a ile 5.18 ve 5.17b ile 5.18'in toplamı 2DADHİOA reaksiyonunu vermektedir (Reaksiyon 5.19a ve b) ve 723 K'de yaklaşık 1/5 oranında h-WO₃ ve yaklaşık 4/5 oranında m-WO₃'ten oluşan tungsten oksit karışımı elde edilmektedir.



APT3.5'in ısısal bozunması sırasında 1DADHİOA ve 2DADHİOA'larında oluşan toplam reaksiyon Reaksiyon 5.16a ile 5.19a ve 5.16b ile 5.19b'nin toplamından ibarettir (Reaksiyon 5.20a ve b).



APT3.5'in Pt kroze kullanılarak nonizotermal koşullarda gerçekleştirilen ısısal bozunma deneyinde Reaksiyon 5.20a ve b'ye göre oluşan dördüncü ısısal bozunma adımında DTA diyagramında (Şekil 4.34a) elde edilen ekzotermik pikin şiddeti alümina kroze kullanılarak elde edilen ekzotermik pikin şiddetine (Şekil 4.3a) nazaran çok fazladır. Reaksiyon 5.20a ve b'ye göre oluşan NH₃, Pt'in katalitik etkisi ve sıcaklığın yeterince yüksek olması nedeni ile N₂O ve NO'e dönüşmektedir (Reaksiyon 5.7 ve 5.8) ve oksitlenme reaksiyonlarının ekzotermik olması nedeni ile kroze içindeki numunenin sıcaklığının fırın sıcaklığının üstüne çıkmasına neden olmaktadır. Numune sıcaklığının önce fırın sıcaklığının üzerine çıkması sonra fırın sıcaklığına erişmesi TGA diyagramında bir anomaliye neden olmakta ve TGA diyagramlarında ağırlık sıcaklığa bağlı olarak kaydedildiğinden TGA diyagramında kısa bir sıcaklık aralığı için geriye gidiş (sıcaklık düşüşü yönünde) görülmektedir (Şekil 4.34a). Benzer bir davranış 18, 17,

30 ve 40 m/e değerlerine ait iyon akım diyagramlarda da görülmektedir. NH_2^+ (m/e=16) ve NH^+ (m/e=15)'nin iyon akım diyagramlarında dördüncü ısıl bozunma adımında artış görülmemesi oluşan tüm NH_3 'ün H_2O ile birlikte N_2O ve NO 'e dönüştüğünü göstermektedir (Şekil 4.34b).

APT3.5'in dördüncü ısıl bozunma adımı sırasında oluşan h- WO_3 'ün m- WO_3 'e dönüşmesi için sıcaklığın 773 ile 823 K arasında bir sıcaklığa çıkarılması gerekmektedir (Şekil 4.6b). 823 K'de elde edilen maddenin XRD diyagramı (Şekil 4.17) sadece m- WO_3 maddesine ait pikleri içermekte ve FT-IR diyagramı (Şekil 4.18) O-H ve N-H bağ titreşimleri ile ilgili pik içermemektedir. Filtre ve diğ. ile Kalpaklı ve diğ.'nin kuru hava atmosferinde 823 K'de elde edilen ısıl bozunma ürününün sadece m- WO_3 'den oluştuğu şeklindeki bulgusu bu çalışmadaki bulguyla uyum içindedir [7, 20].

5.2.4.2. Argon Atmosferinde Dördüncü Isıl Bozunma Adımı (Deamonyasyon, Dehidrasyon ve İndirgenme Adımı (DADHİA))

Ar atmosferinde farklı ısıtma hızlarında 873 K'e kadar çekilen TGA diyagramlarında (Şekil 4.6a ve Şekil 4.7a) dördüncü ısıl bozunma adımında APT3.5 ve APT'nin sürekli ağırlık kaybettiği, sırasıyla % 11.28 ve 9.43 ağırlık azalması değerlerinde ağırlık azalmasının sona erdiği ve DTA diyagramlarında (Şekil 4.6b ve 4.7b) kuru hava atmosferine nazaran Ar atmosferinde daha düşük şiddette ekzotermik pikler oluştuğu görülmektedir. Kuru hava atmosferindeki benzer şekilde Ar atmosferindeki DADHİA'nı Birinci Deamonyasyon, Dehidrasyon ve İndirgenme Adımı (1DADHİA) ve İkinci Deamonyasyon, Dehidrasyon ve İndirgenme Adımı (2DADHİA) şeklinde yorumlamak gerekmektedir.

5.2.4.2.1. Birinci Deamonyasyon, Dehidrasyon ve İndirgenme Adımı (1DADHİA)

APT3.5'in nonizotermal koşullarda 593 K'e kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta izotermal koşullarda tutulması sırasında Ağırlık-Süre diyagramında (Şekil 4.23) ağırlık azalmasının tekrar başladığı görülmektedir. 10'ar K sıcaklık artışları ile benzer koşullarda 663 K'e kadar gerçekleştirilen deneylerde ağırlık azalmalarının devam ettiği, 663 K'de belirli bir süre sonra ağırlık değişmesinin olmadığı ve Ağırlık-Süre diyagramında % 11.01 ağırlık azalması değeri elde edildiği görülmektedir. Sıcaklık Farkı-Süre diyagramları nonizotermal koşulların sona erip izotermal koşulların başladığı sıcaklıkları içi koyu daireler şeklinde içermektedir (Şekil 4.24). 593, 603, 613,

623 ve 633 K sıcaklıklarda izotermal bölgenin başladığı durumdan itibaren belirli bir süre daha endotermik etki devam etmekte ve daha sonra ağırlık azalmaları devam etmesine rağmen sıcaklık farkında bir değişiklik gözlenmemektedir. 643, 653 ve 663 K sıcaklıklarda izotermal bölgenin başladığı durumdan itibaren endotermik etki çok kısa bir süre devam etmekte ve bundan sonra ekzotermik etkinin baskın olduğu bölge başlamaktadır. Ekzotermik etki 643 K'de uzun süreli zayıf şiddette devam ederken 653 K'de ekzotermik etkinin süresi kısalırken şiddeti biraz daha artmakta ve 663 K'de ekzotermik etkinin görüldüğü bölgenin süresi daha da azalarak şiddeti ise artarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.26). Ekzotermik etkinin sona erdiği sürelerde Ağırlık-Süre diyagramları ağırlık değişmesi göstermemektedir (Şekil 4.24).

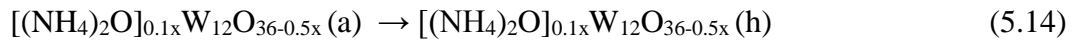
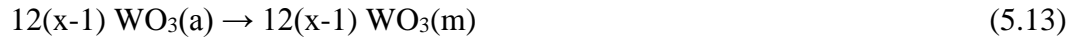
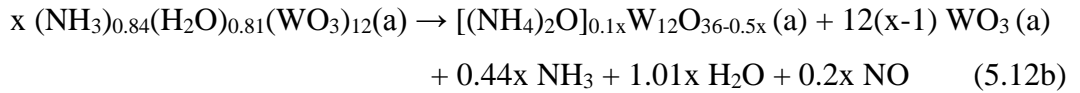
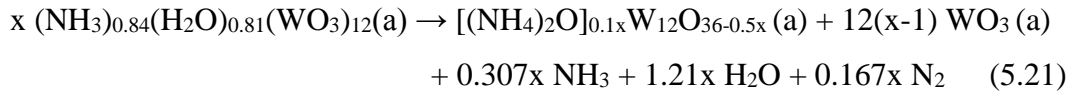
Kuru hava ve Ar atmosferlerinde 663 K'e kadar nonizotermal koşullarda ısıtılıp bu sıcaklıkta izotermal koşulda bekletilerek elde edilen Sıcaklık Farkı-Süre diyagramları karşılaştırıldığında Ar atmosferinde elde edilen ekzotermik etkinin kuru hava atmosferinde elde edilen şiddetli etkiye nazaran zayıf şiddetli ve kısa süreli olduğu görülmektedir (Şekil 4.16 ve 4.26).

663 K'de elde edilen maddenin FT-IR diyagramı (Şekil 4.28) 583 K'de elde edilen maddenin FT-IR diyagramından (Şekil 4.28) 1296 cm^{-1} 'deki karakteristik piki içermemesi ile W-O bağ titreşimlerine ait pikleri tek yayvan pik halinde içermesi ve 1405 , 3033 ve 3139 cm^{-1} 'deki N-H ve 1633 ve 3435 cm^{-1} 'deki O-H bağ titreşimlerine ait pikleri çok zayıf şiddette içermesi ile W-O bağ titreşimlerine ait piklerden farklı olarak 823 cm^{-1} 'deki pikin belirgin bir şekilde ortaya çıkması bakımından farklılık göstermektedir. FT-IR diyagramlarından elde edilen bulgular değerlendirildiğinde 663 K'de elde edilen maddenin az miktarda OH ve NH bağlarını içermesi gerektiğini desteklemektedir. 663 K'de elde edilen maddenin XRD diyagramı (Şekil 4.28) 583 K'de elde edilen amorf yapıdaki maddenin XRD diyagramından (Şekil 4.28) farklıdır.

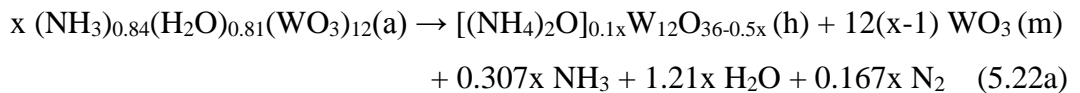
APT'nin MS diyagramlarında bu ısıl bozunma adımında H_2O ve NH_3 çıkışının birlikte olduğu görülmektedir (Şekil 4.8b ve c). H_2O çıkışı olduğu H_2O^+ ($m/e=18$), OH^+ ($m/e=17$) ve O^+ ($m/e=16$) iyonlarının akım diyagramlarında elde edilen piklerden ve NH_3 çıkışı olduğu NH_3^+ ($m/e=17$), NH_2^+ ($m/e=16$), NH^+ ($m/e=15$) ve N^+ ($m/e=14$) iyonlarının akım diyagramlarındaki piklerden anlaşılmaktadır. APT3.5'in MS

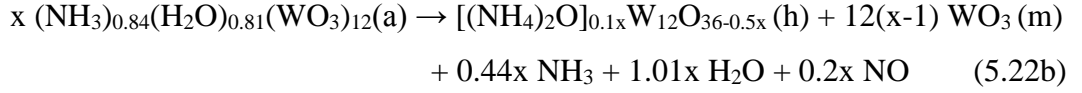
diyagramlarından ayrıca bu sıcaklık adımı sırasında N_2 ve NO çıkışı olduğu N_2^+ ($m/e=28$) ve NO^+ ($m/e=30$) iyonlarının akım diyagramlarında elde edilen pikten görülmektedir (Şekil 4.30b, c ve d). Ar atmosferinde elde edilen NO^+ iyon akım diyagramı kuru hava atmosferinde elde edilen NO^+ iyon akım diyagramından çok farklıdır ve bu diyagramda HDO^+ ($m/e=19$) oluştuğuna dair bir bulguya rastlanmamıştır. Ar atmosferinde N_2O oluşmazken N_2 oluştuğu görülmektedir. 663 K'de elde edilen madde koyu gri renkte olup 583 K'de elde edilen maddenin sarı renginden farklıdır (Tablo 4.2).

Ağırlık–Süre diyagramında (Şekil 4.22) 663 K'de elde edilen % 11.01 ağırlık azalması değeri dikkate alınarak $(NH_3)_{0.84}(H_2O)_{0.81}(WO_3)_{12}$ bileşiği 1DADHĪA'nda i) kuru hava atmosferine benzer şekilde deamonyasyon, dehidrasyona ve indirgenmeye uğrayarak Reaksiyon 5.21 ve 5.12b (deamonyasyon ve dehidrasyon reaksiyonları endotermik, indirgenme reaksiyonu ekzotermik); ii) Reaksiyon 5.13 ve iii) Reaksiyon 5.14 gerçekleşmektedir.



Reaksiyon 5.21, 5.13 ve 5.14 ve Reaksiyon 5.12b, 5.13 ve 5.14'ün toplamı 1DADHĪA'nın reaksiyonlarını oluşturmaktadır (Reaksiyon 5.22a ve b). Isısal bozunma Ar atmosferinde gerçekleştiği için inert atmosfer sağlanmakta ve bunun sonucu olarak $(NH_4)_2O]_{0.1x}W_{12}O_{36-0.5x}(h)$ 'in oksitlenmesi gerçekleşmemektedir.





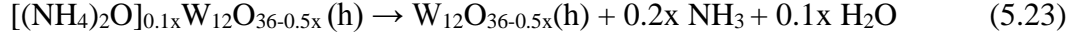
APT3.5'tan 663 K'de elde edilen maddenin XRD diyagramındaki en yüksek şiddetteki piklerin altında kalan alanların oranları dikkate alınarak maddenin yaklaşık 1/3 oranında h- $[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.1x}\text{W}_{12}\text{O}_{36-0.5x}$ ve yaklaşık 2/3 oranında m- WO_3 'den oluştuğunu desteklemektedir (Şekil 4.28). Bu durumda, reaksiyonlarda x olarak gösterilen değerin yaklaşık olarak 3 olduğu anlaşılmaktadır. Ar atmosferinde h- $[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.1x}\text{W}_{12}\text{O}_{36-0.5x}$ bileşiği oksitlenmediği için bu reaksiyona ait oksitlenme reaksiyon ısısı reaksiyonun toplam ısısına katkı sağlamamakta ve dolayısıyla numunede daha düşük sıcaklık artışları olmaktadır. Daha düşük sıcaklık artışlarının oluşması ürün karışımı içindeki hegzagonal yapıdaki madde miktarı (yaklaşık 1/3 oranında) hava atmosferinde elde edilen miktardan (yaklaşık 1/5 oranında) fazla olmaktadır. Ürün karışımı içindeki hegzagonal yapıdaki bileşiğin NH_4 içermesi, hegzagonal kristal yapısındaki bileşiğin oluşmasında ve kararlılığını korumasında önemli rol oynamaktadır. Bu durum Szilagyi ve diğ.'nin bulguları ile uyum içindedir [35].

Reaksiyonlarda yer alan x'in değerinin yaklaşık olarak 3 olduğu dikkate alınarak karışım içindeki $[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.1x}\text{W}_{12}\text{O}_{36-0.5x}$ bileşiğinin kimyasal formülü $[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.3}\text{W}_{12}\text{O}_{34.5}$ olmaktadır ve % 0.562 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ (% 0.375 NH_3 ve % 0.187 H_2O şeklinde) içermektedir. Bu değer küçük olup katı çözelti oluşumu için uygun bir değerdir. Bu nedenle bileşik oluşumu yerine NH_4 'ın WO_3 'in içinde çözünerek oluşturduğu bir katı çözeltiden söz etmek gerekmektedir.

5.2.4.2.2. İkinci Deamonyasyon, Dehidrasyon ve İndirgenme Adımı (2DADHIA)

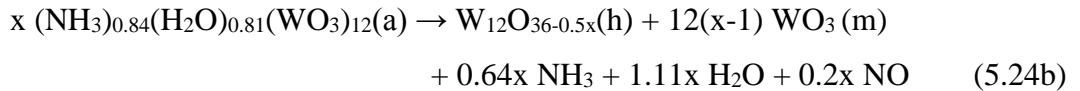
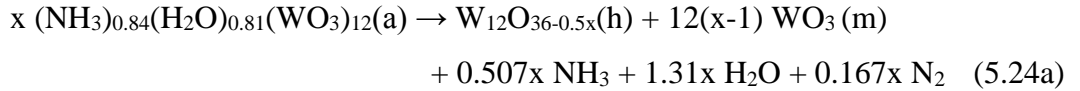
2DADHIA'nda APT3.5'in 693 ve 723 K sıcaklıklara kadar önce nonizotermal koşullarda ısıtılıp bu sıcaklıklarda izotermal koşullarda bekletilmesi sırasında maddenin ağırlık kaybetmeye devam ettiği ve 723 K'de % 11.15 değerine ulaştığı görülmektedir (Şekil 4.23). 723 K'de elde edilen ısıl bozunma ürününün FT-IR diyagramı (Şekil 4.28) O-H ve N-H bağ titreşimlerine ait pikleri belli belirsiz içermektedir. Bu durum 723 K'de maddenin deamonyasyon ve dehidrasyonunu tamamlamadığını ve eser miktarda NH_4 ve OH gruplarını içerdiğini göstermektedir. Elde edilen % 11.15 ağırlık azalması değeri dikkate alınarak ve eser miktardaki NH_4 varlığı göz ardı edilerek

2DADHIA'nda oluşan reaksiyon tek reaksiyondan oluşmakta ve hekzagonal indirgenmiş tungsten bronzu ($h\text{-}[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.05x}\text{W}_{12}\text{O}_{36-0.5x}$) deamonyasyon ve dehidrasyon sonucu hekzagonal tungsten suboksitide ($h\text{-}\text{W}_{12}\text{O}_{36-0.5x}$) dönüşmektedir (Reaksiyon 5.23, endotermik).



723 K'de elde edilen maddenin XRD diyagramı $h\text{-}\text{WO}_3$ ve $m\text{-}\text{WO}_3$ bileşiklerinin XRD diyagramlarındaki pikler ile uyum içindedir (Şekil 4.28). Bu durum $h\text{-}\text{W}_{12}\text{O}_{36-0.5x}$ oluşumu sırasında maddenin kristal yapısını değiştirmediyiğini ve O atomlarının bulunması gereken yerlerde kristal yapı boşlukları (hataları) içerdiğini göstermektedir. Tilley, $\text{W}_n\text{O}_{3n-1}$ ve $\text{W}_n\text{O}_{3n-2}$ tipi tungsten suboksitlerin kristal yapılarını incelemiş ve bu bileşiklerde mevcut düzensiz kristalografik kayma düzlemleri nedeni ile Wadsley hatalarının oluştuğunu belirtmiştir [39]. 723 K'de elde edilen ısısal bozunma ürününün XRD diyagramında karışım içinde bulunan hekzagonal ve monoklinik yapıdaki maddelerin en şiddetli piklerinin altında kalan alanlarının oranının 663 K'de elde edilen her iki maddenin pikleri altında kalan alanların oranı ile aynı olduğu hesaplanmıştır (Şekil 4.28). 723 K'de elde edilen ısısal bozunma ürünü siyah renktedir.

Reaksiyon 5.22a ve b'nin Reaksiyon 5.23 ile toplamı DADHIA'nda gerçekleşen toplam reaksiyonları (Reaksiyon 5.24a ve b) vermektedir.

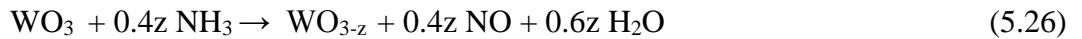
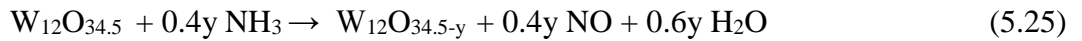


$h\text{-}\text{WO}_3$ 'in tamamen $m\text{-}\text{WO}_3$ 'e dönüşmesi için sıcaklığın 773 ile 873 K arasındaki bir sıcaklığa çıkarılması gerekmektedir [40]. Dolayısıyla $h\text{-}\text{W}_{12}\text{O}_{34.5}$ 'in tamamen $m\text{-}\text{W}_{12}\text{O}_{34.5}$ 'a dönüşmesi için de sıcaklığın yukarıda sözü edilen sıcaklık aralığına çıkarılması gerekmektedir. APT3.5 ve APT'in DTA diyagramlarında 800 ile 850 K arasında görülen ekzotermik pikler bu irreversibl allotropik dönüşüme aittir (Şekil 4.6b ve 4.7b). 823 K'de elde edilen maddenin XRD diyagramındaki tüm pikler $m\text{-}\text{WO}_3$ 'in

XRD diyagramındaki piklerle uyum içinde (Şekil 4.28) ve dolayısıyla ürünün tamamen monoklinik yapıda olduğunu göstermektedir. Bu durum, monoklinik yapıdaki tungsten suboksidin ($m\text{-W}_{12}\text{O}_{34.5}$) kristal yapısı içinde bulunan O atomu boşluklarının $m\text{-WO}_3$ kristal yapısından farklı bir kristal yapı oluşturmasına neden olmadığını kanıtlamaktadır. Benzer bir bulguyu Kalpaklı ve diğ. de belirtmişlerdir [20] .

Ar atmosferinde önce nonizotermal devamında izotermal koşullarda 723 K sıcaklıkta ısıl bozunma sonucu oluşan NH_3 36 adet W atomuna bağlı 108 adet O atomundan (bileşikte $x=3$) sadece 1.5 adet O atomunu kopararak tungsten suboksit oluşturmaktadır. Bu durumda, W atomlarına bağlı O atomlarının ancak % 1.39'u W atomlarından koparılmış olmaktadır. Bu sonuç NH_3 'ın çok düşük verimle indirgen olarak etki ettiğini göstermektedir.

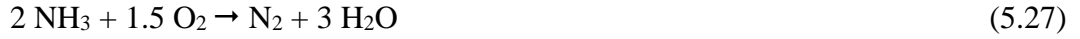
DADHİA'nda izotermal deney koşullarında uygulanan uzun deney süreleri, nonizotermal koşulların ve farklı ısıtma hızlarının uygulandığı APT3.5 ve APT'ın ısıl bozunma deneylerinde (Şekil 4.6a ve 7a) uygulanmadığından dolayı NH_3 çıkışı ancak daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanabilmektedir. Bunun sonucu olarak NH_3 , ürün içinde karışım halinde bulunan WO_3 ve $\text{WO}_{34.5}$ 'teki O atomlarından bir bölümünü daha deney koşullarına bağlı olarak koparmaktadır (Reaksiyon 5.25 ve 5.26, ekzotermik). Nonizotermal koşulların ve farklı ısıtma hızlarının uygulandığı APT3.5 ve APT'ın ısıl bozunma deneylerinde (Şekil 4.6a ve 7a) elde edilen % 11.28 ve 9.43 ağırlık azalmaları NH_3 'ın artan deney sıcaklıklarındaki indirgen etkisi nedeni ile oluşmaktadır. Reaksiyon 5.25 ve 5.26'in ekzotermik etkisi nedeni ile DADHİA'nın 2DADHİA'nda DTA diyagramlarında ekzotermik piklerin oluşumu devam etmektedir (Şekil 4.6b ve 7b).



MS diyagramlarında NO^+ ($m/e=30$) iyon akım diyagramında dördüncü adımın tamamlanmasına yakın yerde görülen pik (Şekil 4.8c ve 4.30d), maddeyi terk eden NH_3 'ın Reaksiyon 5.25 ve 5.26'ya göre WO_3 ve $\text{WO}_{34.5}$ ile reaksiyonu sonucu

oluşmaktadır. Kalpaklı ve diğ. de, bu çalışmadaki bulgulara benzer şekilde Ar atmosferinde WO_{3-n} tipinde tungsten suboksitlerin oluştuğunu belirtmişlerdir [20].

APT3.5'in Pt kroze kullanılarak nonizotermal koşullarda gerçekleştirilen ısısal bozunma deneyinde Reaksiyon 5.24a ve b'ye göre oluşan DADHIA'nda DTA diyagramında (Şekil 4.33a) elde edilen ekzotermik pikin şiddeti kuru hava kullanılarak elde edilen ekzotermik pikin şiddetine (Şekil 4.34a) nazaran çok düşüktür. Bunun nedeni Reaksiyon 5.24a ve b'ye göre oluşan NH_3 'ün ortamda O_2 olmadığı için Pt'in katalitik etkisi ile oksitlenememesi ve dolayısı ile oksitlenme reaksiyonu sonucu oluşacak reaksiyon ısısının ekzotermik pik oluşumuna katkısının olmamasıdır. N_2^+ ($m/e=28$)'nin iyon akım diyagramlarında dördüncü ısısal bozunma adımında artış görülmesi Reaksiyon 5.24a'ya göre N_2 oluşumunu desteklemektedir (Şekil 4.33 b ve c). O_2^+ ($m/e=32$)'nin iyon akım diyagramında azalma yönünde pik oluşması Ar gazı içinde bulunan eser miktardaki O_2 'nin hem ortam sıcaklığının yeterince yüksek olması ve hem de Pt'in katalitik etkisi ile Reaksiyon 5.27'e göre NH_3 ile reaksiyona girmesi sonucu oluşmaktadır (Şekil 4.33b ve c).



5.3. APT3.5'İN ISITILMASI SIRASINDA OLUŞTURDUĞU KENDİ GAZ ATMOSFERİNDE İSİSAL BOZUNMASI

APT3.5'in vakum uygulanmış kapalı sistemde ısısal bozunması sırasında oluşturduğu gazlar, ısısal analiz deneylerinden farklı olarak sistemi terk etmemekte ve madde ile temas halinde bulunmaktadır. APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz ortamında ısısal bozunması sırasında deney sıcaklıklarındaki ağırlık azalması değerleri ile oda sıcaklığına soğuduktan sonraki ağırlık azalması değerlerinin aynı olmaması için soğuma sırasında ortamda bulunan gaz ürünlerin madde tarafından adsorblanması gerekmektedir. Nitekim ısısal analiz sırasında oluşan gazların sistemden uzaklaştırıldığı deneylerde elde edilen ağırlık azalması değerleri, maddenin kapalı sistemde ısıtılması sırasında oluşan gazların sistemden uzaklaştırılmadığı deneylerde elde edilen ağırlık azalması değerlerinden 523 K'de çok yüksekken (ısısal analizde: % 9.23, kendi gaz atmosferinde: % 1.04) 683 K'de aradaki fark (ısısal analizde: % 10.78, kendi gaz atmosferinde: % 9.59) azalmaktadır (Şekil 4.10 ve Tablo 4.3). Bu sonuç APT3.5'in

kendi gaz atmosferinde bozunması sırasında düşük deney sıcaklıklarda oluşan gazların bozunma reaksiyonunu çok yavaşlatarak geciktirdiği veya ısısal bozunma ürünlerinin deney sonunda oda sıcaklığına soğuması sırasında gazları adsorblayarak bünyelerine aldıklarını göstermektedir. Deneyin kapalı sistemde 523 K’de gerçekleştirilmesi sonrası oda sıcaklığına soğutulduğunda sistemde kalıcı basınç oluşmaması ısısal bozunma sonucu oluşan gazların tamamen adsorblandığı, 543 K’den itibaren ise oda sıcaklığına soğutulan sistemde kalıcı basınçların oluştuğu görülmektedir (Tablo 4.3). APT3.5’in kendi oluşturduğu gaz atmosferinde ısısal bozunması sırasında her bir deney sıcaklığında 3600 s reaksiyon sürelerinden itibaren sistemde oluşan basıncın pek değişmemesi oluşan gazlarla katı maddeler arasında dengenin oluştuğunu göstermektedir (Tablo 4.3). APT3.5’in ısısal bozunması sonucu oluşan maddelerin renginin 603 K’den itibaren gri renk alarak değişmeye başlaması W atomlarına bağlı O atomlarından bazılarının koparılması sonucu 6+ değerlikli W atomlarının bir bölümünün 5+ ve 4+ değerliklere indirgenmeye başladığını göstermektedir. Bu durum, APT3.5’in ısısal analiz deneylerinde elde edilen 583 K’den daha yüksek sıcaklıklarda indirgenmeye başladığı şeklindeki bulgu ile uyum içindedir.

APT3.5’in kendi oluşturduğu gaz atmosferinde 523 K’de gerçekleştirilen deney sonrası oda sıcaklığına soğutulan maddenin XRD diyagramı (Şekil 4.35) APT3.5’in termal analiz sırasında gaz akımında ısıtılması sırasında 373 ve 433 K’de gerçekleştirilen deney sonrası oda sıcaklığında elde edilen XRD diyagramları ile aynıdır (Şekil 4.17). Bu sonuç maddenin 523 K’de tamamen amorf yapıda maddeye dönüşmediğini göstermektedir. APT3.5’in kendi gaz atmosferinde 543, 563 ve 583 K’e ısıtılması ile elde edilen ısısal bozunma ürünlerinin tamamen amorf yapıda olduğu oda sıcaklığında çekilen XRD diyagramlarından görülmektedir (Şekil 4.35) ve APT3.5’in ısısal analiz sırasında gaz akımında amorf madde oluşturduğu şeklindeki bulgu (Şekil 4.17) ile uyum içindedir. 603, 623, 643, 663 ve 683 K’de kendi gaz atmosferinde gerçekleştirilen deney sonrası oda sıcaklığına soğutulan maddelerin kristal yapıları birbiri ile aynıdır ve $h-(NH_4)_{0.25}WO_3$ maddesi için verilen ICDD 00-073-1084 kartındaki piklerle uyum içindedir. Isısal analiz deneylerinde gaz akımında 663 K’de elde edilen madde hekzagonal ve monoklinik yapıda madde karışımından oluşurken aynı sıcaklıkta kendi atmosferinde oluşan madde sadece hekzagonal yapıda maddeden oluşmaktadır.

APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz ortamında ısıtılması ile elde edilen maddelerin FT-IR diyagramları da (Şekil 4.36) XRD diyagramlarından elde edilen bulguları destekler niteliktedir. APT3.5'in kendi atmosferinde 523 K'de elde edilen maddenin FT-IR diyagramı (Şekil 4.36) 941, 880, 716 ve 505 cm^{-1} dalga sayılarındaki W-O bağ titreşimlerini belirgin bir şekilde içerirken bu pikler gaz akımı kullanılarak gerçekleştirilen ısısal analiz deneyleri sırasında 583 K'den sonra elde edilen maddelerde yok olmakta ve yayvan bir pik olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.18). Bu bulgu 523 K'de farklı deney koşullarında çok farklı ağırlık azalmalarının bulunduğu şeklindeki bulguyu destekler niteliktedir. APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz atmosferinde ısıtılması sırasında 543 ve 563 K'de elde edilen maddelerin FT-IR diyagramları birbirine benzemektedir (Şekil 4.36) ve bu sıcaklıklarda oluşan amorf yapıdaki maddedeki bağ titreşimlerini göstermektedir. APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz atmosferinde 603, 623, 643, 663 ve 683 K'de elde edilen maddelerin FT-IR diyagramları birbirine benzemekte ancak artan sıcaklıkla birlikte 1405, 3033 ve 3163 cm^{-1} 'deki N-H ve 1633 ve 3392 cm^{-1} 'deki O-H bağ titreşimlerine ait piklerin şiddetlerinde azalma görülmektedir (Şekil 4.36). Bu sıcaklıklardaki maddelerin FT-IR bulguları aynı sıcaklıklarda elde edilen hegzagonal yapıda bronz madde elde edildiği şeklindeki bulgularla uyum içindedir.

APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz atmosferinde ısısal bozunması sırasında 583 K'de oluşturduğu bileşiğin tamamen amorf yapıda olduğu ve 583 K'den daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde amorf yapıda bileşik yerine hegzagonal yapıda bileşik elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.35). Bu bulguyu dikkate alarak 583 K ve daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin yapısını karakterize etmek amacı ile bu ürünler ısısal analize tabi tutulmuşlar ve aynı zamanda oluşan gaz ürünleri belirlemek amacı ile MS diyagramları da çizilmiştir (Şekil 4.37-42).

APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz atmosferinde 583 K'de ısısal bozunması sırasında oluşan maddenin ısısal analizi sırasında oda sıcaklığından itibaren kademeli olarak ağırlık kaybettiği ve 800 K civarında % 5.92 ağırlık azalması ile tamamlandığı TGA diyagramından görülmektedir (Şekil 4.37a). 583 K'de kendi atmosferinde (Tablo 4.3) ve devamında TGA diyagramında (Şekil 4.37a) elde edilen ağırlık azalmalarının toplamı % 12.70 ağırlık azalması vermektedir. Bu değer amorf yapıdaki maddenin çok hidroskopik olduğunu ve daha sonra gerçekleştirilen deney koşullarının sağlanması

sırasında çevreden nem kaptığını göstermektedir. DTA diyagramı TGA diyagramında görülen ağırlık azalmalarını endotermik piklerin oluşumu şeklinde desteklemektedir (Şekil 4.37a). Ancak ikinci kademedeki başlamış olan endotermik etki amorf yapıdaki maddenin kristalleşmeye başlaması nedeni ile etkinliğini kaybetmekte ve irreversibl kristalleşmeye ait ekzotermik etki baskın hale gelmeye başlamaktadır. Ekzotermik etki 590 K'de başlamakta ve 646 K'de maksimum pik vermektedir. Ağırlık azalmasının sona erdiği sıcaklıklarda ikinci ekzotermik etkinin başladığı ve 805 K'de maksimum pik verdiği görülmektedir. Bu ekzotermik etki sırasında hekzagonal yapıdaki madde monoklinik yapıya maddeye dönüşmektedir. m/e=18 (H₂O⁺), 17 (NH₃⁺ ve OH⁺), 16 (NH₂⁺), 15 (NH⁺) ve 14 (N⁺)'e ait iyon şiddeti diyagramları ilk bozunma kademesinde sadece H₂O çıkışı, daha sonraki kademelerde ise H₂O ve NH₃ çıkışının birlikte gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.37b,c,d ve e). Ar gazının safsızlık olarak içerdiği O₂ gazının miktarında NH₃ ile reaksiyonu sonucu ihmal edilecek düzeyde bir azalma 650 ile 775 K aralığında görülmektedir (Şekil 4.37c). NO⁺'ya ait m/e = 30 iyon akım diyagramı 760 K'de başlayıp 800 K'de sona eren bir pik oluşumu ile NO oluşumunu göstermektedir (Şekil 4.37e). NO, maddede bu sıcaklıklarda arta kalan NH₃'ün W'e bağlı O atomları ile reaksiyonu sonucu oluşmakta ve tungsten suboksit oluşumuna neden olmaktadır.

APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz atmosferinde 603 K'de ısıl bozunması sırasında oluşan maddenin TGA, DTA ve MS analiz sonuçları 583 K'de elde edilen maddenin ısıl analiz bulgularına benzemektedir (Şekil 4.38 a,b,c,d ve e). Tek farklılık TGA analizi sırasında % 4.21 ve toplamda % 11.91 ağırlık azalması elde edilmiş olmasıdır. Bu fark, 603 K'de kendi atmosferinde elde edilen maddenin 583 K'de elde edilen maddeye göre daha az amorf madde içermesi ve TGA deney koşullarının oluşturulması sırasında çevreden daha az nem kapmasından kaynaklanmaktadır.

APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz atmosferinde 623, 643, 663 ve 683 K'de ısıl bozunması sırasında oluşan maddelerin TGA, DTA ve MS analiz sonuçları birbirine benzemektedir (Şekil 4.39-42). TGA diyagramları oda sıcaklığından başlayarak önce yavaş sonra hızlı ve daha sonra tekrar yavaş tipte sürekli ağırlık azalması göstermekte ve 623 K'de % 2.67 (toplam % 11.30), 643 K'de % 2.38 (toplam % 11.27), 663 K'de % 2.31 (toplam % 11.41) ve 683 K'de % 2.05 (toplam % 11.44) ağırlık azalması değerleri

elde edilmektedir (Tablo 4.3 ve Şekil 4.39-42a). Bu toplam ağırlık azalması değerleri dinamik gaz akımında elde edilen değerlere yakın değerler olup hem maddenin amorf yapıdaki gibi çevreden nem kapmadığını hem de ısısal bozunmanın gerek dinamik gaz akımında ve gerekse kendi gaz atmosferinde aynı mekanizmaya göre gerçekleştiğini göstermektedir. APT3.5'in kendi gaz atmosferinde 623, 643, 663 ve 683 K'de ısısal bozunması sırasında oluşan maddelerin DTA diyagramları ağırlık azalmasının daha hızlı gerçekleştiği bölgede zayıf şiddette endotermik pik ve 805 K'de maksimum gösteren ekzotermik pik içermektedir. Ekzotermik pik hekzagonal tungsten suboksitin monoklinik tungsten subokside irreversibl dönüşümünü göstermektedir (Şekil 4.39-42a) (bu bulgu alttaki paragrafta açıklanmıştır). MS diyagramları H₂O ve NH₃'ün birlikte ve arta kalan az miktardaki NH₃'ün 750 ile 800 K aralığında NO oluşturarak maddeyi terk ettiğini göstermektedir (Şekil 4.39-42 b,c,d,e ve f).

DTA diyagramlarında 805 K'de maksimum içeren ekzotermik etkinin hekzagonal tungsten suboksitin monoklinik tungsten subokside irreversibl kristal değişimini gösterdiğini belirlemek amacı ile APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz atmosferinde 643 K'de ısısal bozunması sonucu oluşan madde 753 K'e Ar atmosferinde ısıtıldığında elde edilen maddenin hekzagonal kristal yapısını koruduğunu (Şekil 4.43a), ancak 873 K'e ısıtıldığında ise tamamen monoklinik yapıda tungsten suboksitten oluştuğunu (Şekil 4.43b) göstermektedir. Bu sonuç maddenin 753 K'de NH₄⁺ içermeye devam ettiğini ve bunun sonucu olarak hekzagonal yapının kararlılığını devam ettirdiği anlaşılmaktadır. Hekzagonal yapıdan monoklinik yapıya geçiş sıcaklığı aşıldığı için 873 K'de elde edilen madde monoklinik yapıda olmaktadır. APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz atmosferinde 643 K'de ısısal bozunması sonucu elde edilen madde önce 753 ve 873 K'e Ar atmosferinde ısıtılıp sonra gelen sıcaklıklarda Ar gazı kesilip sisteme hava verilerek oksitlendiğinde 753 K'de elde edilen maddenin m-WO₃ yanında az miktarda h-WO₃ içerdiği; 873 K'de elde edilen maddenin ise tamamen m-WO₃'ten oluştuğu XRD diyagramlarının incelenmesinden anlaşılmaktadır (Şekil 4.43 c ve d). Ar atmosferinde 753 K'e ısıtılan madde bu sıcaklıkta hava atmosferinde tutulduğunda hem tungsten suboksit ve hem de maddede az miktarda kalan NH₃ oksitlenerek yapıyı terk ettiği için 805 K'lik sıcaklığa çıkmasına gerek kalmaksızın madde tamamen monoklinik yapıda tungsten okside dönüşmektedir. Bu maddelere ait FT-IR diyagramları (Şekil 4.44a,b,c ve d) birbirinin aynısıdır ve sadece W-O bağ titreşimlerini 400-1000 cm⁻¹'de

yayvan bir pik olarak içermektedir. Maddeler 753 ve 873 K sıcaklıklarda tüm NH_3 'ını kaybettiği için FT-IR diyagramlarında N-H bağ titreşimlerini görmek mümkün olmamaktadır.

Yukarıdaki bulgular dikkate alındığında APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz atmosferinde hegzagonal yapıda $(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{WO}_{3-n}$ tipinde bileşikler oluşturduğu anlaşılmaktadır. NH_3 ve H_2O moleküllerinin kristal yapının hegzagonal tünelleri içine yerleşmesi sonucu hegzagonal kristal yapısı kararlılığını sürdürmektedir. Artan deney sıcaklığı ile birlikte hegzagonal tünel boşluklarına yerleşen NH_3 ve H_2O moleküllerinin sayısı azalmaktadır. W atomlarının 6+ değerlikli ($n = 0$) olması durumunda tungsten oksit bronzu oluşmamaktadır. Artan deney sıcaklıkları ile birlikte oluşan bileşiğin renginin açık gri, koyu gri ve siyaha dönüşmesi n değerinin arttığını göstermektedir. Ancak, deneylerin gerçekleştirildiği sıcaklıklarda NH_3 'ın indirgen etkisinin az oluşu nedeni ile n değeri küçük değerler almaktadır. Bu sonuç, 683 K'de kendi atmosferinde elde edilen siyah renkli numunenin önce Ar atmosferinde 823 K'e kadar ısıtılması sonra 823 K sabit sıcaklıkta sisteme verilen Ar gazı kesilerek kuru hava verilmesi sırasında elde edilen TGA diyagramında görülen küçük ağırlık artışından (Şekil 4.45) anlaşılmaktadır. Ayrıca, indirgenme sonucu tungsten suboksit olduğu sisteme gönderilen Ar gazının kesilip yerine hava verildiğinde O_2 ile oksitlenmesi sonucu DTA diyagramında görülen ekzotermik pikten (Şekil 4.45) ve elde edilen ürünün tipik m- WO_3 'in rengi olan yeşilimtrak renkte olmasından anlaşılmaktadır.

5.4. APT3.5 VE APT'İN İSITILMASI SIRASINDA OLUŞAN REAKSİYONLARIN KİNETİK İRDELENMESİ

5.4.1. Katı Maddelerin Isısal Bozunma Reaksiyonlarının Kinetiği

Katı maddelerin ısısal bozunmaları farklı şekillerde olmaktadır. Bir katı maddeden iki farklı katı madde oluşabildiği gibi bir katı madde oluşurken bir veya birden fazla gaz madde de oluşabilmektedir. Katı maddeler artan reaksiyon sıcaklığı ile birlikte reversibl veya irreversibl allotropik dönüşümlere uğrayabilmekte, eriyebilmekte, buharlaşabilmekte veya sinterlenebilmektedir. Bazı maddelerin oluşturduğu gaz ürünler maddenin indirgenmesine neden olduğu gibi, hava ortamında çalışıldığında havadaki O_2 bir reaktan gibi davranarak maddenin yükseltgenmesine neden olabilmektedir.

Bozunma reaksiyonu tek adımdan oluşuyorsa kinetik irdeleme kolaylaşmaktadır. Ancak böyle durumlarda reaksiyonun endotermik olması durumunda gerekli ısı çevreden alınmadığı takdirde maddenin kendisinden alınması söz konusudur. Bu durumda reaksiyon ortamının kendi kendini soğutması söz konusu olduğundan bu gibi durumların oluşmadığı deney koşullarının uygulanması gerekmektedir. Termal analiz deneylerinde az madde miktarları ile deney yapmaya özen gösterilerek bu durum bertaraf edilmeye çalışılmaktadır. Az madde miktarı ile çalışmanın diğer önemli ve avantajlı yanı da yatak yüksekliğinin az olması nedeni ile gaz ürünlerin çıkışının kolaylaşması ve partiküller arası boşlukların oluşturduğu gözenek difüzyon dirençlerinin oluşmamasıdır. Tek adımdan oluşan bozunma reaksiyonu sırasında katı reaktan ve katı ürün maddelerinde ısısal bozunma sıcaklıklarında fiziksel bir değişme oluşmuyorsa her bir fraksiyonel dönüşüm (α) için hız sabiti ($k(T)$) içinde yer alan görünür aktivasyon enerjisi (E) ve ekspanansiyel öncesi katsayı (A) yaklaşık olarak aynı değerler olarak hesaplanmaktadır. Ayrıca, bozunma reaksiyonu için belirlenen kinetik model bağıntı ($f(\alpha)$) değişmemektedir. E , A ve $f(\alpha)$ “üçlü kinetik veri” olarak tanımlanmaktadır. Tek kademe bozunma reaksiyonu birden fazla reaksiyon adımı mekanizmasına göre oluşabilir ve böyle durumda en yavaş ilerleyen reaksiyon mekanizması adımı hızı belirleyen adım olmaktadır.

Bazı durumlarda katı bir maddenin bozunma reaksiyonu karmaşık bir şekil gösterebilmektedir. Aynı sıcaklıkta farklı reaksiyon adımlarına göre paralel reaksiyonlar şeklinde veya bozunma sırasında oluşturduğu katı ürün maddesi de bozunmaya uğrayarak başka bir katı ürün vererek seri bir reaksiyon şeklinde bozunabilmektedir. Böyle karmaşık reaksiyonlar oluşturarak bozunmaya uğrayan maddelerin E ile A değerleri her bir α değeri için ayrı değerler olarak hesaplanmakta ve $f(\alpha)$ 'yı bulmak pek mümkün olmamaktadır. Böyle reaksiyonların izotermal ve nonizotermal koşullarda hesaplanan E ve A değerlerini aynı değerler olarak hesaplamak da mümkün olmamaktadır [41, 42].

Kimyasal reaksiyon mühendisliğinde kinetik, proses hızlarının ölçülmesi ve parametrelerin bulunması ile ilgilenmektedir. Termal analiz sıcaklığın değiştirilmesi ile başlatılan reaksiyonları incelemektedir. Reaksiyon hız bağıntısı sıcaklık (T), α ve basınç

(P) gibi parametreleri içermektedir (Bağıntı 5.28). Ancak çoğu kinetik yöntemde P parametresi dikkate alınmamaktadır (Bağıntı 5.29) [42].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(P) \quad (5.28)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (5.29)$$

k(T) sıcaklığın bir fonksiyonu olup Arrhenius Bağıntısı şeklinde tanımlanmıştır (Bağıntı 5.30).

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5.30)$$

Bu bağıntılarda t reaksiyon süresini ve R üniversal gaz sabitini göstermektedir. Sıcaklığın sabit tutulduğu **izotermal deney koşullarında** k(T) sabit olmaktadır. Bağıntı 5.29, Bağıntı 5.30 de dikkate alınarak Bağıntı 5.31 şekline dönüşmektedir.

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)dt = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (5.31)$$

İzotermal deney koşullarında elde edilen deney bulgularından (α -t diyagramları) yararlanarak *diferansiyel eş dönüşüm yöntemi* uygulanarak E hesaplanabilmektedir. Bu amaçla Bağıntı 5.30 Bağıntı 5.29'de yerine konduktan sonra logaritması alındığında Bağıntı 5.32 elde edilmektedir.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[f(\alpha)A] - \frac{E}{RT} \quad (5.32)$$

Her bir sabit sıcaklıkta elde edilen α -t diyagramlarında her bir eş fraksiyonel dönüşüm değerleri için da/dt değerleri belirlenmekte ve bu değerlerin logaritması ile $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğiminden seçilen her bir α için E değerleri hesaplanmaktadır. Isısal bozunma reaksiyonunun tek kademedede gerçekleşen reaksiyon olması durumunda hesaplanan E değerleri birbirine yakın değerler olarak hesaplanmaktadır. Isısal bozunma reaksiyonunun karmaşık olması durumunda ise her bir α değer için hesaplanan E değerleri farklı olmaktadır. Bu yöntem **Friedman Yöntemi** olarak bilinmektedir [43]. Ancak da/dt eğimlerinin doğru olarak belirlenmesindeki güçlüklerden dolayı aktivasyon enerjisi değerlerinin hesaplanmasında hatalı sonuçların bulunmasına neden olmaktadır.

İzotermal deney koşullarında elde edilen deney bulgularından (α -t diyagramları) yararlanarak *integral eş dönüşüm yöntemi* uygulanarak E değerleri hesaplanmaktadır. Bu amaçla bozunma reaksiyonunun α 'sının başlangıçta 0 ve herhangi bir t anında α olduğu dikkate alınarak Bağıntı 5.31'in sabit sıcaklıkta (izotermal koşullar) integrasyonu sonucu Bağıntı 5.33 elde edilmektedir. Bu bağıntıdaki $g(\alpha)$, kinetik model bağıntısının integre edilmiş şeklini göstermektedir ve izotermal deney koşullarında integral bağıntısının analitik bir çözümünün olduğu görülmektedir.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)t = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t \quad (5.33)$$

Bağıntı 5.33'ün t'ye göre yeniden düzenlenmiş şeklinin logaritması ise Bağıntı 5.34 şeklindedir.

$$\ln t = \ln\left(\frac{g(\alpha)}{A}\right) + \frac{E}{RT} \quad (5.34)$$

Her bir sıcaklıkta elde edilen eş α değerleri için $g(\alpha)$ değerleri sabittir. E değerlerini hesaplamak için her sabit sıcaklıkta eş α değerlerini elde etmek için gerekli t süresi α -t diyagramlarından belirlenmekte ve bu değerlerin logaritması ile $1/T$ arasında diyagramlar çizilmektedir. Elde edilen doğruların eğimlerinden her bir α için E değeri hesaplanmaktadır. Bozunma reaksiyonu tek kademe reaksiyon ise her bir α için hesaplanan E değerleri birbirine yakın değerler olarak çıkmaktadır. Bozunma reaksiyonu karmaşık yapıda ise her bir α değeri için farklı bir E değeri hesaplanmaktadır. İntegral eş dönüşüm yönteminde t kolay ve doğru bir şekilde belirlendiğinden hesaplanan E değerlerindeki hata oldukça az olmaktadır.

Gerek diferansiyel ve gerekse integral eş dönüşüm yöntemleri sadece E değerlerinin hesaplanmasına ve hesaplanan E değerlerinin irdelenmesi sonucu bozunma reaksiyonunun basit veya karmaşık bir reaksiyon olup olmadığının belirlenmesine yaramaktadır.

Bozunma reaksiyonu tek kademe reaksiyon şeklinde gerçekleşiyorsa $f(\alpha)$ veya bu bağıntının integre şeklinin ($g(\alpha)$) belirlenmesi için literatürde verilen değişik kinetik modeller için $1-\alpha$ ile $\ln g(\alpha)$ arasında diyagramlar çizilebilir. Bağıntı 5.33'ten yararlanarak deneysel bulgularla $1-\alpha$ ile $\ln g(\alpha)$ arasında çizilen diyagram kinetik model

diyagramlarla karşılaştırmak sureti ile deneysel verilere uygun $g(\alpha)$ bulunabilir [44]. Deneysel verilerden elde edilen diyagram ile belirlenen uygun kinetik model diyagram arasındaki mesafe her bir deney sıcaklığı için $\ln k(T)$ değerlerini vermektedir. Bağntı 5.30'un logaritmik şekli olan Bağntı 5.35 dikkate alınarak $\ln k(T)$ ile $1/T$ arasında elde edilen doğrunun eğiminden E ve doğrunun ordinat eksenini kestiği noktadan A hesaplanabilir. Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere bu yöntemle hem uygun $g(\alpha)$ bulunabilirken ve hem de E ve A hesaplanabilmektedir. Tek kademe bir bozunma reaksiyonu için bu yöntemle bulunan E değerleri ile diferansiyel veya integral eş dönüşüm yöntemleri ile hesaplanan E değerleri arasında bir fark olmaması gerekmektedir.

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (5.35)$$

Non-izotermal deney koşullarında termal analiz deneyleri lineer ısıtma hızı (β) uygulanarak gerçekleştirildiğinden maddenin sıcaklığı süreye bağlı olarak belli bir hızla arttığı için $k(T)$ değeri artmaktadır. Lineer ısıtma hızı Bağntı 5.36 şeklinde tanımlanmaktadır.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (5.36)$$

Nonizotermal deney koşullarında elde edilen deney bulgularından (α -T diyagramları) yararlanarak *Diferansiyel Eş Dönüşüm Yöntemi* uygulanarak E hesaplanmaktadır. Bağntı 5.29'daki $k(T)$ yerine Bağntı 5.30'daki değeri ve dt yerine Bağntı 5.36'daki değeri konduğunda elde edilen bağntının logaritması Bağntı 5.37'yi vermektedir.

$$\ln \left[\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \right] = \ln [Af(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (5.37)$$

Her bir β için deneysel olarak elde edilen α -T diyagramlarından her bir eş α değerleri için $d\alpha/dT$ ve T değerleri belirlenmekte ve Bağntı 5.37'ye göre $\ln \left[\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \right]$ ile $1/T$ arasında elde edilen doğrunun eğiminden E değerleri hesaplanmaktadır. İzotermal deney koşullarında elde edilen E değerleri için yapılan yorumların benzerlerini non-izotermal deney koşullarında elde edilen E değerleri için yapmak mümkündür.

Non-izotermal deney koşullarında elde edilen deney bulgularından (α -T diyagramları) yararlanarak *Integral Eş Dönüşüm Yöntemi* uygulanarak E değerlerini hesaplamak mümkündür. Bu amaçla bozunma reaksiyonunun α 'nın T_0 sıcaklığında (başlangıçtaki reaksiyon sıcaklığı) 0 ve herhangi bir T reaksiyon sıcaklığındaki (t reaksiyon anında) α olduğu dikkate alınarak Bağntı 5.31'in integrasyonu Bağntı 5.38'i vermektedir.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (5.38)$$

Bağntı 5.38'deki integralin alınabilmesi için Bağntı 5.39 şeklindeki değişken değişimi yapılmaktadır. Bağntı 5.39'un diferansiyeli alınırsa Bağntı 5.40 elde edilmektedir.

$$y = \frac{E}{RT} \quad (5.39)$$

$$dT = -\frac{E}{R} \frac{dy}{y^2} \quad (5.40)$$

Bağntı 5.40 Bağntı 5.38'de yerine konup yeniden düzenlenecek olursa Bağntı 5.41 elde edilmektedir ve bu bağntıdaki θ indirgenmiş süre adımı almaktadır.

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \int_y^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy = A\theta \quad (5.41)$$

Bağntı 5.41'de θ terimi Bağntı 5.42 şeklinde ve Bağntı 5.42'deki $p(y)$ terimi Bağntı 5.43 şeklinde tanımlanmaktadır.

$$\theta = \frac{E}{\beta R} p(y) \quad (5.42)$$

$$p(y) = \int_y^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \quad (5.43)$$

Bağntı 5.43 "*sıcaklık integrali*" olarak bilinmektedir. Bağntı 5.43'nin *Kısmi İntegrasyon Yöntemine* göre integrali alınacak olursa Bağntı 5.44 elde edilmektedir ve *Asimptotik Açılım* olarak adlandırılmaktadır. $p(y)$ fonksiyonu için bulunan bu açılım dışında *Lyon Açılımı* [45] ve *Senum ve Yang Açılımı* [46] da önemli açılımlar olarak önerilmektedir.

$$p(y) = \frac{\exp(-y)}{y^2} \left(1 - \frac{2!}{y} + \frac{3!}{y^2} - \dots\right) \quad (5.44)$$

Bağıntı 5.44 ve Bağıntı 5.42 dikkate alınarak Bağıntı 5.41 Bağıntı 5.45 şekline dönüşmektedir.

$$g(\alpha) = \frac{AR}{\beta E} T^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left[1 - 2! \frac{RT}{E} + 3! \left(\frac{RT}{E}\right)^2 - \dots\right] \quad (5.45)$$

Bağıntı 5.45, integral işlemi sonunda analitik bir çözümün elde edilemeyeceğini göstermektedir. Bu nedenle literatürde değişik yaklaşık çözümler önerilmiştir. Bu yaklaşımların çoğu genel bağıntı şeklinde (Bağıntı 5.46) lineer bağıntıların elde edilmesine neden olmaktadır ve bu bağıntılardaki B ve C, seçilen sıcaklık integral yaklaşımının şekli ile belirlenen parametrelerdir [47].

$$\ln\left(\frac{\beta}{TB}\right) = \text{sabit} - C\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (5.46)$$

Doyle Yaklaşımını kullanan **Flynn-Wall-Ozawa (FWO) Yönteminde** Bağıntı 5.46'da B = 0 ve C = 1.052 olarak verilmektedir ve bu değerler Bağıntı 5.46'da yerine konmakla Bağıntı 5.47 (*FWO Bağıntısı*) elde edilmektedir [48].

$$\ln(\beta) = \text{sabit} - 1.052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (5.47)$$

Doyle, sıcaklık integral yaklaşımını Bağıntı 5.48 şeklinde önermektedir [49].

$$p(y) = \exp(-5.331 - 1.052 y) \quad (5.48)$$

FWO Bağıntısında “sabit” olarak ifade edilen parametre Bağıntı 5.49 ile verilmektedir.

$$\text{sabit} = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln[g(\alpha)] - 5.331 \quad (5.49)$$

FWO Yönteminde sıcaklık integrali yaklaşımı kabaca yapıldığından E'nin belirli bir hata ile hesaplanmasına neden olmaktadır. Daha doğru bir yaklaşım **Murray ve White Yaklaşımını** kullanan **Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) Yönteminde** (Genelleştirilmiş Kissinger Yöntemi olarak da bilinmektedir) Bağıntı 5.46'da B = 2 ve C = 1 olarak alınması ile sağlanmaktadır (Bağıntı 5.50) [50].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \text{sabit} - \frac{E}{RT} \quad (5.50)$$

Murray ve White'e göre sıcaklık integrali yaklaşımı Bağntı 5.51 şeklinde verilmektedir [51].

$$p(y) = \frac{\exp(-y)}{y^2} \quad (5.51)$$

KAS Bağntısında "sabit" olarak ifade edilen parametre Bağntı 5.52 olarak verilmektedir.

$$sabit = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \ln[g(\alpha)] \quad (5.52)$$

KAS Yöntemi E'nin doğru bir şekilde belirlenmesinde FWO Yöntemine göre önemli gelişmeler sağlamaktadır. Çok daha doğru E hesaplamaları **Starink Yaklaşımının** kullanıldığı **Starink (S) Yönteminde** Bağntı 5.46'da B = 1.92 ve C = 1.0008 olarak kullanılmasıyla sağlanmaktadır (Bağntı 5.53) [47].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) = sabit - 1.0008\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (5.53)$$

Starink Bağntısında "sabit" olarak ifade edilen parametre Bağntı 5.54 olarak verilmektedir [47].

$$sabit = \ln\left(\frac{AR^{0.92}}{E^{0.92}}\right) - \ln[g(\alpha)] - 0.312 \quad (5.54)$$

Bağntı 5.47, 5.50 ve 5.53'ü Lineer Regresyon Analiz Yöntemi ile çözmek mümkündür. Bu bağntılar belli yaklaşımlara göre belirlendiğinden belirli oranda hata içeren sonuçlardan kaçınmak mümkün görülmemektedir. Hatayı minimuma indirmek için Sayısal İntegrasyon Yönteminin uygulanması önerilmektedir. Bu konuda *İntegral Eş Dönüşüm Yöntemleri* geliştirilmiştir [52-54]. Farklı β 'larda gerçekleştirilen bir seri deney için E değeri aşağıdaki fonksiyonu minimize ederek belirlenebilmektedir.

$$\Phi(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I[E, T_i]^{\beta_j}}{I[E, T_j]^{\beta_i}} \quad (5.55)$$

Bağntı 5.55'te sıcaklık integrali Bağntı 5.56 şeklinde verilmektedir.

$$I[E, T] = \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (5.56)$$

Kissinger Yöntemi [55] DTG, DTA veya DSC diyagramlarından yararlanarak E değerlerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır ve kolay uygulanabilir olmasından dolayı çok kullanılan bir yöntemdir. Kissinger Yönteminde kullanılan temel bağıntı Bağıntı 5.29'dan yararlanarak ve reaksiyon hızının maksimum değerleri dikkate alınarak türetilmektedir. Böyle bir durumda α -t diyagramlarında $d^2\alpha/dt^2 = 0$ veya α -T diyagramlarında $d^2\alpha/dT^2 = 0$ eşitlikleri geçerlidir. Bu eşitlikler dikkate alınarak Bağıntı 5.29'dan Bağıntı 5.57 elde edilmektedir.

$$\beta \frac{d^2\alpha}{dT^2} = \left[\frac{E\beta}{RT_m^2} + A \frac{df(\alpha_m)}{d(\alpha_m)} \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \right] \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m = 0 \quad (5.57)$$

Bağıntı 5.57'de m alt indisi maksimum reaksiyon hızını göstermektedir. Bağıntı 5.57, Bağıntı 5.58'de yazılmakta, dönüştürülmekte ve elde edilen bu bağıntı **Kissinger Bağıntısı** olarak bilinmektedir.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) + \ln\left(-\frac{df(\alpha_m)}{d(\alpha_m)}\right) - \frac{E}{RT_m} \quad (5.58)$$

E değeri $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ ile $\frac{1}{T_m}$ arasında çizilen diyagramın eğiminden hesaplanmaktadır. E'nin doğru değerlerini elde etmek için $\frac{df(\alpha_m)}{d(\alpha_m)}$ türev teriminin β 'den bağımsız olması gerekmektedir. Aksi takdirde E'de sistematik bir hata oluşmaktadır. Diğer taraftan α_m 'nin β ile değişmesi $\frac{df(\alpha_m)}{d(\alpha_m)}$ teriminin β 'den bağımsız olması gerektiği durumu bozmaktadır. Ayrıca, Kissinger Bağıntısı'ndan sadece tek E değeri hesaplanabilmektedir. Dolayısıyla hesaplanan E değeri sadece tek kademe reaksiyon kinetiğini açıklamaktadır. Budrugeac ve Segal $(E/RT) > 10.7$ olduğu durumlarda tüm kinetik modeller için Kissinger Bağıntısını kullanarak E hesaplamasında meydana gelebilecek hatanın $\leq \% 5$ olduğunu belirlemişlerdir [56].

Non-izotermal deney koşullarında gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen verilerden yukarıda açıklanan bağıntılar yardımı ile tek kademe gerçekleşen ısısal bozunma reaksiyonu için E hesaplanmaktadır. Kinetik üçlünün diğer iki parametresi olan A ile $f(\alpha)$ veya $g(\alpha)$ 'nın belirlenmesi için $1 - \alpha$ ile bilinen kinetik modellere ait $g(\alpha)$ arasında oluşturulan diyagramlar deneysel verilerden elde edilen $1 - \alpha$ ile $\ln\theta$ arasında

oluşturulan diyagram ile karşılaştırılarak en uygun $g(\alpha)$ belirlenmektedir. A ise iki diyagram arasındaki mesafeden hesaplanmaktadır [44].

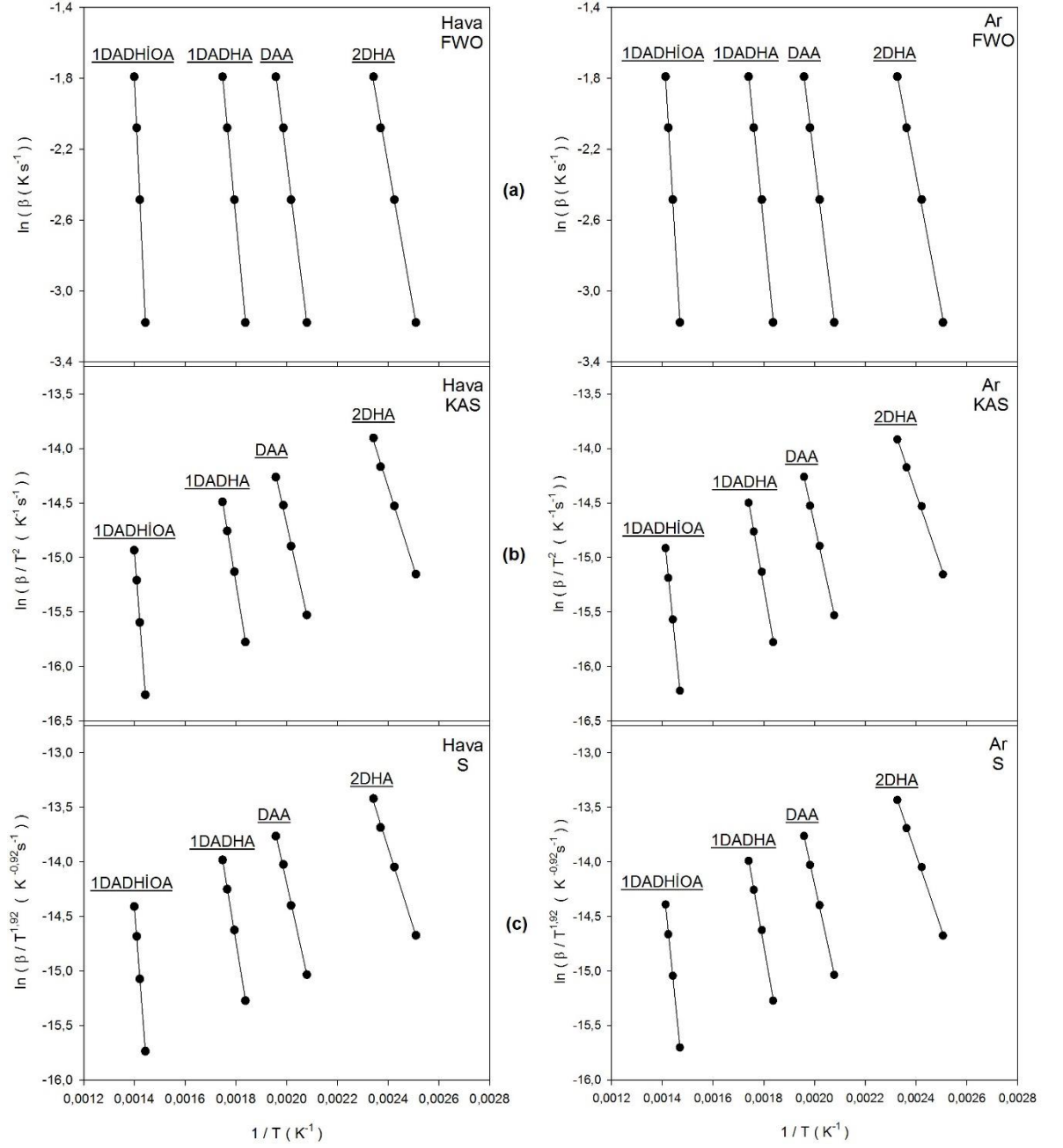
5.4.2. APT3.5 ve APT'in Isıtılması Sırasında Oluşan Reaksiyonlara Ait Kinetik Verilerin Hesaplanması

APT3.5'in kuru hava (Şekil 4.10) ve Ar'da (Şekil 4.23) önce sabit deney sıcaklığına kadar nonizotermal koşullarda, devamında sabit deney sıcaklıklarında izotermal koşullarda ısıtılması sırasında elde edilen TG diyagramlarından ısıl bozunma reaksiyonlarının başladığı ve tamamlandığı sıcaklıkları belirlemek mümkün olmaktadır. 1×10^{-4} kg başlangıç APT3.5 miktarı kullanılarak kuru hava (Şekil 4.1) ve Ar'da (Şekil 4.6); 1×10^{-4} kg başlangıç APT3.5 miktarından elde edilen APT kullanılarak kuru hava (Şekil 4.2) ve Ar'da (Şekil 4.6) ve 1×10^{-5} kg başlangıç APT3.5 miktarından elde edilen APT kullanılarak kuru hava (Şekil 4.5) ve Ar'da (Şekil 4.7) elde edilen TGA diyagramları ısıl bozunma reaksiyonlarının başladığı ve tamamlandığı sıcaklıkları bir duraklama göstermeksizin büküm noktaları şeklinde içermekte; DTA diyagramları ise ısıl bozunma reaksiyonlarının tamamlandığı sıcaklıkları minimum ve maksimum piklerin tepe noktaları şeklinde vermektedir. Üçüncü ve dördüncü ısıl bozunma adımlarında DTA diyagramlarında elde edilen piklerin tepe noktalarının büküm noktalarında oluşması bu adımların birbirini takip eden iki reaksiyondan oluştuğunu da göstermektedir. Farklı APT3.5 miktarları kullanılarak elde edilen TGA diyagramları (Şekil 4.4), dördüncü ısıl bozunma adımı hariç diğer adımların başlangıç madde miktarından etkilendiğini ve artan madde miktarı ile ısıl bozunma reaksiyonlarının artan sıcaklıklara ötelenmediğini, bu ötelenmenin aynı dönüşümleri elde etmek için 35 K'e kadar ulaştığını ve artan sıcaklıklara doğru ötelenme ile birlikte ağırlık azalma hızlarının da buna paralel olarak arttığı görülmektedir.

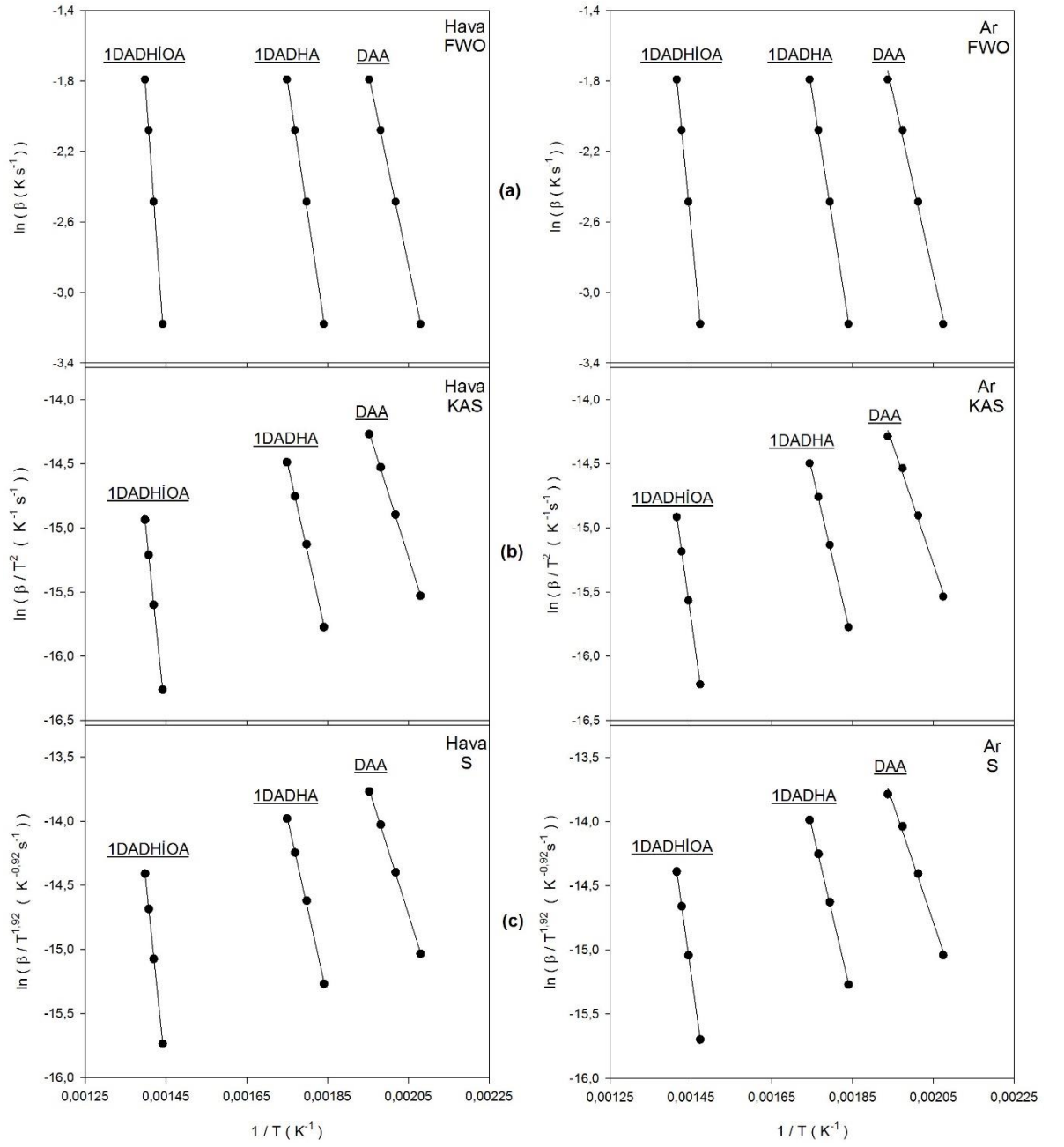
5.4.2.1. Kinetik Verilerin DTA Diyagramlarından Hesaplanması

1×10^{-4} kg APT3.5 ile kuru hava (Şekil 4.1) ve Ar'da (Şekil 4.6) elde edilen DTA diyagramlarındaki endotermik ve ekzotermik piklerin tepe noktalarına karşılık gelen sıcaklıklar ve Bağntı 5.20 (FWO Yöntemi), Bağntı 5.23 (KAS Yöntemi) ile Bağntı 5.26 (S Yöntemi) kullanılarak her bir ısıl bozunma adımı için elde edilen doğruların (Şekil 5.4) eğimlerinden E değerleri hesaplanmıştır (Tablo 5.1). Benzer şekilde 1×10^{-4} kg APT3.5'tan elde edilen APT kullanılarak Şekil 4.2 ve 4.7 den Şekil 5.5 ve Tablo 5.2

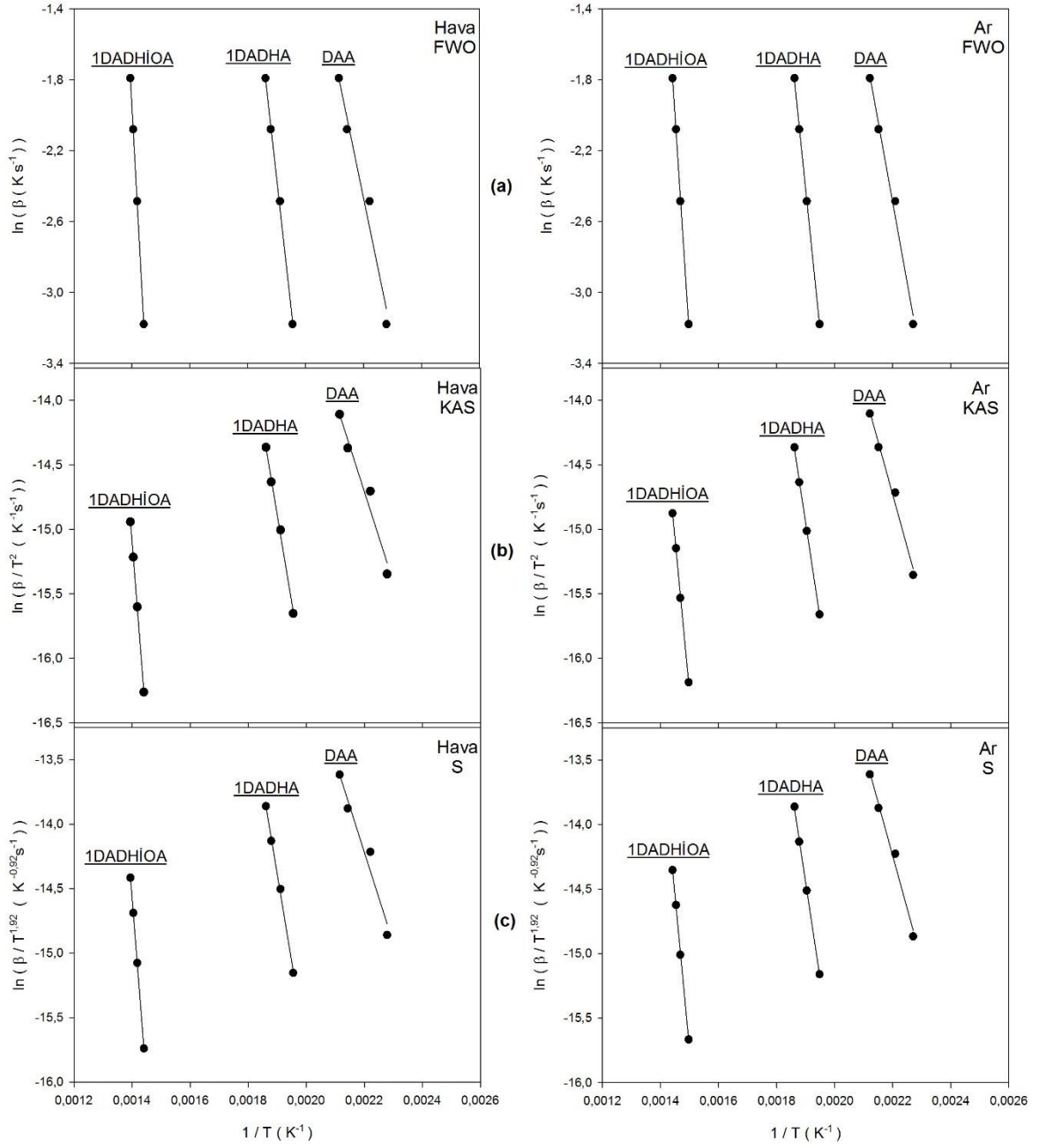
ve 1×10^{-5} kg APT3.5'tan elde edilen APT kullanılarak Şekil 4.5 ve 4.9'dan Şekil 5.6 ve Tablo 5.3 oluşturulmuştur.



Şekil 5.4: Şekil 4.1 ve 4.6'daki DTA diyagramlarından yararlanarak a: FWO, b: KAS ve c: S bağıntılarına göre çizilen diyagramlar.



Şekil 5.5: Şekil 4.2 ve 4.7'deki DTA diyagramlarından yararlanarak a: FWO, b: KAS ve c: S bağıntılarına göre çizilen diyagramlar.



Şekil 5.6: Şekil 4.5 ve 4.9'daki DTA diyagramlarından yararlanarak a: FWO, b: KAS ve c: S bağıntılarına göre çizilen diyagramlar.

Tablo 5.1: Şekil 5.4'deki diyagramlardan elde edilen E (kJ mol⁻¹) ve r² değerleri (APT3.5 miktarı: 1x10⁻⁴ kg).

Isısal Bozunma Adımı	Kuru Hava					
	FWO		KAS		S	
	E	r ²	E	r ²	E	r ²
2DHA	64.4	0.9982	60.9	0.9979	61.2	0.9979
DAA	91	0.9981	87.4	0.9977	87.6	0.9977
1DADHA	121.1	0.9994	118.1	0.9992	118.4	0.9993
1DADHİOA	254.7	0.9996	256.2	0.9996	256.5	0.9996
Ar						
2DHA	60.3	0.9982	56.5	0.9977	56.8	0.9977
DAA	91.5	0.9994	88.1	0.9993	88.3	0.9993
1DADHA	112.8	0.9981	109.5	0.9977	109.7	0.9977
1DADHİA	192.6	0.9994	191.1	0.9993	191.4	0.9993

Tablo 5.2: Şekil 5.5'deki diyagramlardan elde edilen E (kJ mol⁻¹) ve r² değerleri (APT miktarı: 1x10⁻⁴ kg).

Isısal Bozunma Adımı	Kuru Hava					
	FWO		KAS		S	
	E	r ²	E	r ²	E	r ²
DAA	86.7	0.9996	82.9	0.9995	83.2	0.9995
1DADHA	119.7	0.9986	116.7	0.9983	116.9	0.9984
1DADHİOA	250.9	0.9997	252.2	0.9997	252.5	0.9997
Ar						
DAA	81.1	0.9947	77.7	0.9933	77.3	0.9933
1DADHA	114.3	0.9993	110.9	0.9992	111.2	0.9992
1DADHİA	189.4	0.9999	187.8	0.9999	188.1	0.9999

Tablo 5.3: Şekil 5.6'daki diyagramlardan elde edilen E (kJ mol⁻¹) ve r² değerleri (APT miktarı: 1x10⁻⁵ kg).

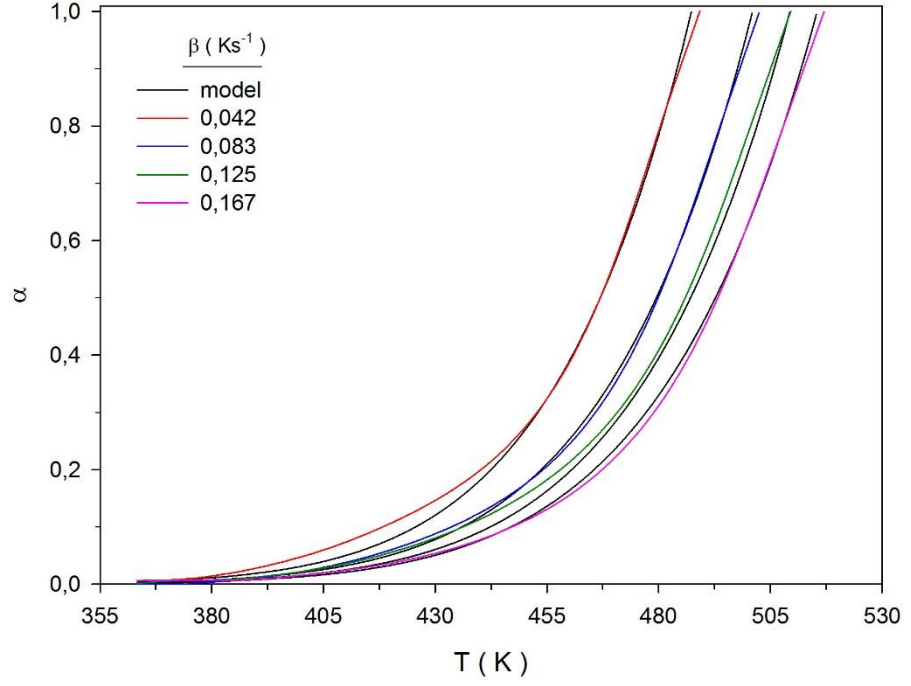
Isısal Bozunma Adımı	Kuru Hava						
	FWO		KAS		S		
	E	r ²	E	r ²	E	r ²	
DAA	62.7	0.9686	58.4	0.9979	58.7	0.9604	
1DADHA	115.6	0.9979	112.9	0.9975	113.2	0.9975	
1DADHİOA	236	0.9999	236.5	0.9999	236.8	0.9999	
Isısal Bozunma Adımı	Ar						
	DAA	71.7	0.9897	67.9	0.9871	68.1	0.9872
	1DADHA	125.7	0.9995	123.6	0.9995	123.8	0.9995
	1DADHİA	198.3	0.9993	197.3	0.9992	197.6	0.9992

5.4.2.2. Kinetik Verilerin TGA Diyagramlarından Hesaplanması

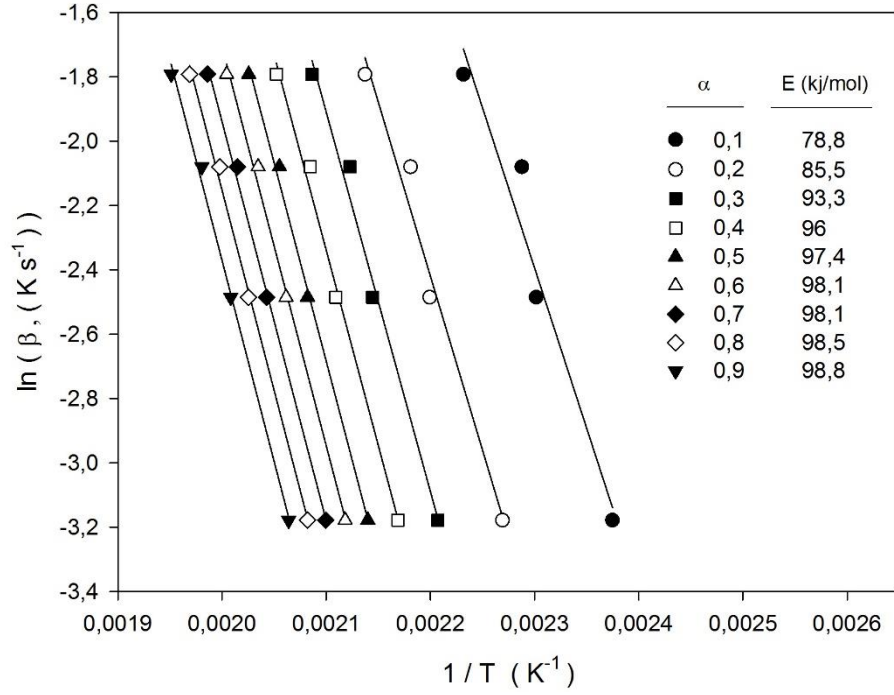
Kinetik verilerin hesaplanmasında sadece 1x10⁻⁴ kg APT3.5'tan elde edilen APT kullanılarak Ar'da elde edilen TGA diyagramlarından (Şekil 4.6) yararlanılmıştır. Daha önce belirtildiği üzere ısısal bozunma adımlarının tamamlanma sıcaklıklarını TGA diyagramları bu sıcaklıklarda duraklama göstermedikleri için TGA diyagramlarından kesin olarak belirlemek mümkün olmamıştır. Bu amaçla Şekil 4.10'daki TG diyagramlarından elde edilen duraklama sıcaklıklarındaki ağırlık azalması verilerinden yararlanılmıştır. Şekil 4.6'daki farklı lineer ısıtma hızları için elde edilen TGA diyagramlarından her bir lineer ısıtma hızı için $\alpha - T$ diyagramları çizilmiştir.

DAA için her bir lineer ısıtma hızında hesaplanan $\alpha - T$ diyagramları Şekil 5.7'de gösterilmiştir. 0.1 aralıklarla seçilen her bir α 'ya karşılık gelen sıcaklık değerleri Şekil 5.7'den belirlenmiş ve Bağıntı 5.20 (FWO Yöntemi)'ne göre $\ln\beta - 1/T$ diyagramları oluşturulmuştur (Şekil 5.8). Şekil 5.8'deki her bir doğrunun eğiminden her bir α 'ya karşılık gelen E değerleri hesaplanmıştır (Şekil 5.8). Hesaplanan E değerlerinin artan α değerleri ile beraber birbirine yakın değerler aldığı görülmektedir (Şekil 5.8). Bu nedenle DAA'nın E değeri, 0.4 ile 0.9 fraksiyonel dönüşümlere ait E değerlerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Hesaplanan ortalama E değeri kullanılarak ve FWO yöntemi uygulanarak kinetik modelin bulunması için $(1-\alpha) - \ln\theta$ diyagramlarından

karşılaştırma yaparak uygun $g(\alpha)$ ve A belirlenmiştir. Tablo 5.4’de verilen E , A ve $g(\alpha)$ kullanılarak her bir deney sıcaklığı için α değerleri hesaplanmış ve Şekil 5.7’de deneysel bulgularla karşılaştırma amacı ile gösterilmiştir.



Şekil 5.7: DAA için α - T diyagramları.



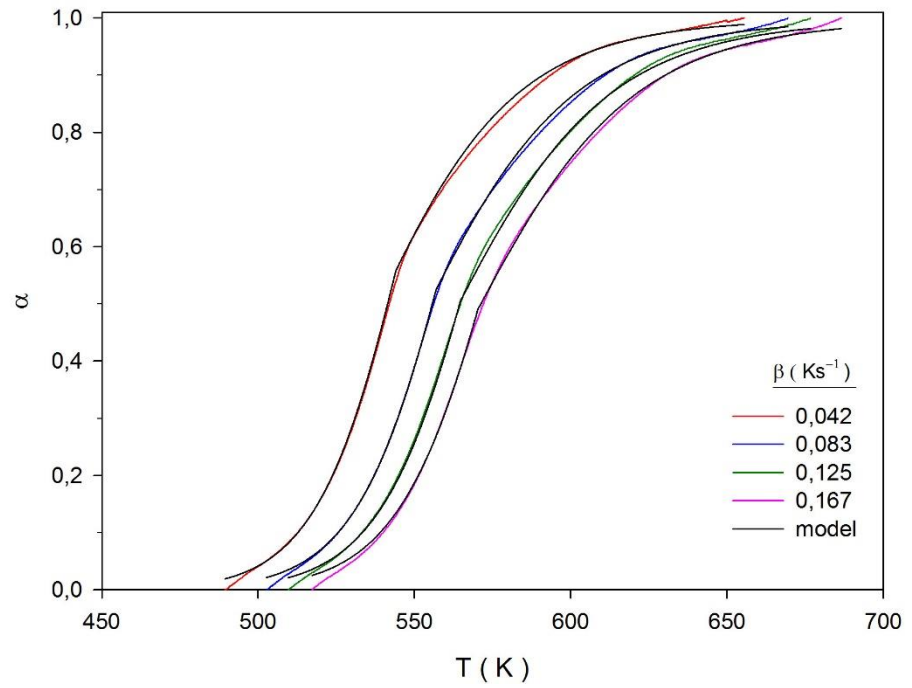
Şekil 5.8: DAA için $\ln\beta - 1/T$ diyagramları.

Tablo 5.4: APT'nin Ar'da ısıl bozunma adımlarına ait FWO yöntemine göre belirlenen E (kJ mol⁻¹), A (s⁻¹) ve g(α) kinetik değerleri (APT miktarı: 1x10⁻⁴ kg).

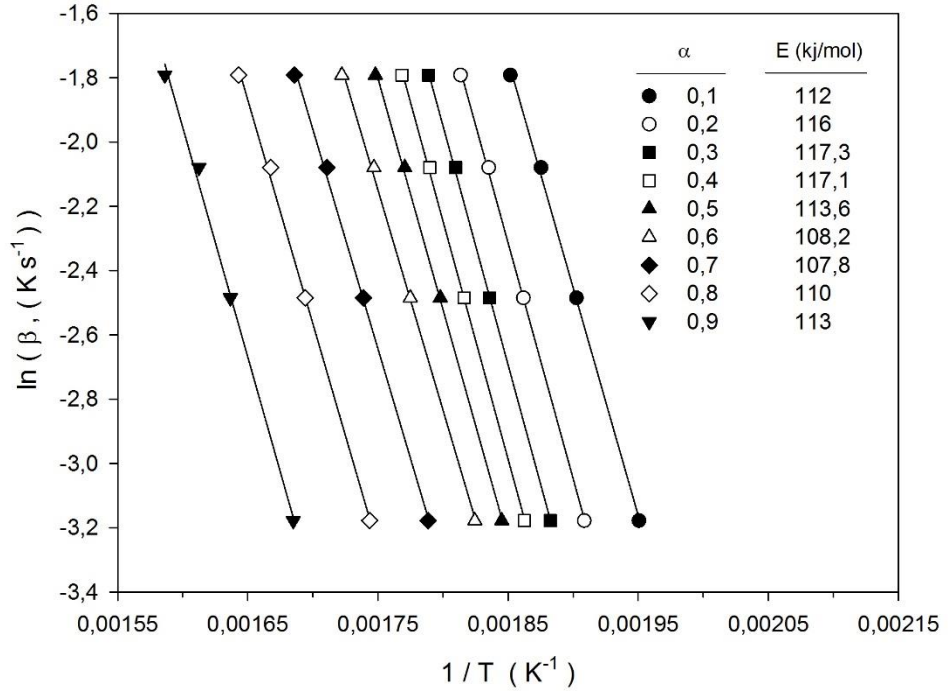
Isıl Bozunma Adımı	E	A	g(α)
DAA	97.8	7.86x10 ⁷	α ^{1.6}
1DADHA	115.2	2.29x10 ⁸	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1.25}$
2DADHA	109.8	2.81x10 ⁷	$\left(\frac{1}{n-1}\right)[(1 - \alpha)^{1-n} - 1]$ (n = 1.97)
1DADHİA	193.9		

DAA adımına uygulanan benzer hesaplamalar DADHA için de yapılmış ve Şekil 5.9 ile Şekil 5.10 oluşturulmuştur. Hesaplanan E değerlerinin 0.1 ile 0.5 aralığında ve 0.6 ile 0.9 aralığında birbirine yakın değerler aldığı görülmektedir (Şekil 5.10). Bu nedenle 1DADHA'nın E değeri, 0.1 ile 0.5 fraksiyonel dönüşümlere ait E değerlerinin ortalaması ve 2DADHA'nın E değeri, 0.6 ile 0.9 α'lara ait E değerleri alınarak hesaplanmıştır. Her iki adım için hesaplanan ortalama E değerleri kullanılarak ve FWO

yöntemi uygulanarak kinetik modelin bulunması için $(1-\alpha) - \ln\theta$ diyagramlarından karşılaştırma yaparak uygun $g(\alpha)$ ve A belirlenmiştir (Tablo 5.4). Hesaplanan E değerleri birbirine yakın değerler olmasına rağmen 0.1 ile 0.5 ve 0.6 ile 0.9 fraksiyonel dönüşüm aralığında farklı $g(\alpha)$ bağıntılarının bulunmuş olması DADHA'nın farklı mekanizmaya göre 1DADHA ve 2DADHA şeklinde gerçekleştiği şeklindeki bulguyu destekler niteliktedir. Tablo 5.4'de 1DADHA ve 2DADHA için verilen E , A ve $g(\alpha)$ değerleri kullanılarak her bir deney sıcaklığı için α değerleri hesaplanmış ve Şekil 5.9'da deneysel bulgularla karşılaştırma amacı ile gösterilmiştir.

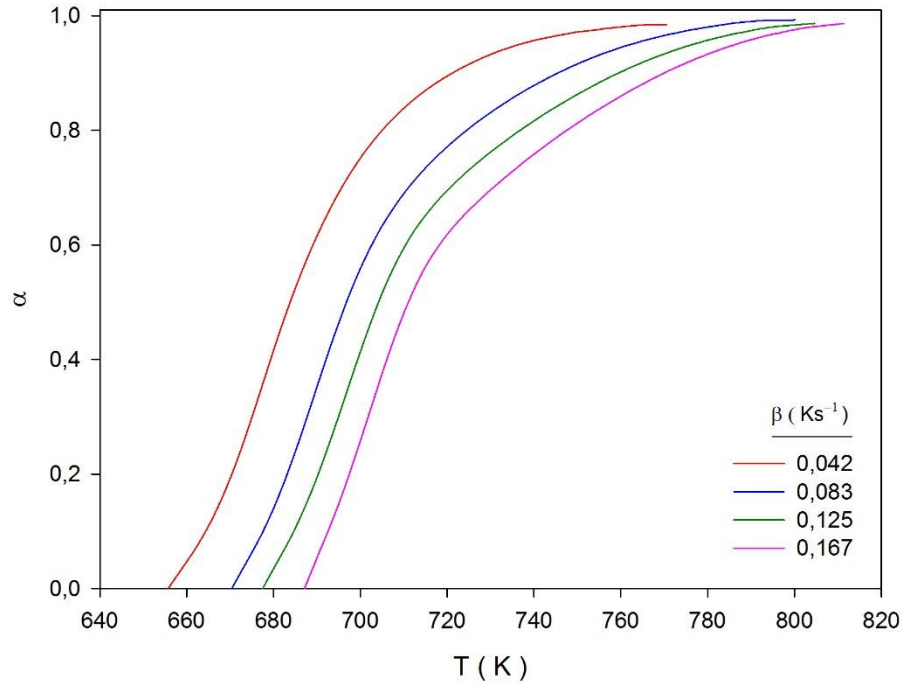


Şekil 5.9: DADHA için α - T diyagramları.

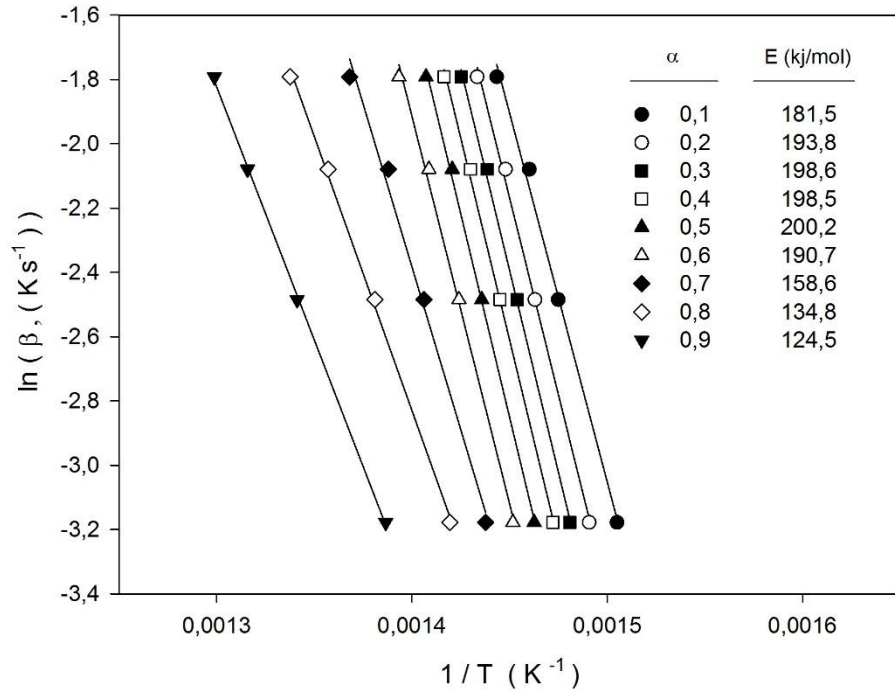


Şekil 5.10: DADHA için $\ln\beta - 1/T$ diyagramları.

DAA ve DADHA adımlarına uygulanan benzer hesaplamalar DADHIA için de yapılmış ve Şekil 5.11 ile Şekil 5.12 oluşturulmuştur. Hesaplanan E değerlerinin 0.1 ile 0.6 aralığında birbirine yakın değer aldığı görülmektedir (Şekil 5.12). 0.6 ve daha büyük fraksiyonel dönüşüm değerleri için E değerlerinin artan α değerleri ile birlikte sürekli azaldığı görülmüştür. Bu sonuç DADHIA'nın iki adımda oluştuğunu desteklemektedir. Bu nedenle 1DADHIA'nın E değeri 0.1 ile 0.6 fraksiyonel dönüşümlere ait E değerlerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. 2DADHIA'nın artan α değerleri ile birlikte sürekli azalma göstermesi nedeni ile basit bir reaksiyon olmadığını, aksine birbirini takip eden seri reaksiyon şeklinde gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 5.11: DADHIA için α - T diyagramları.

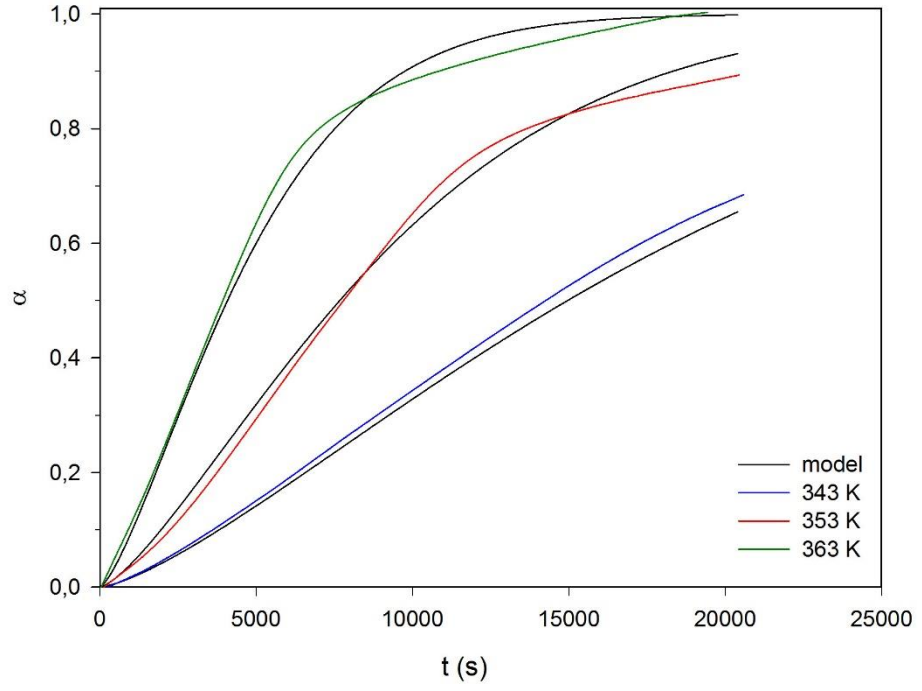


Şekil 5.12: DADHIA için $\ln\beta$ - $1/T$ diyagramları.

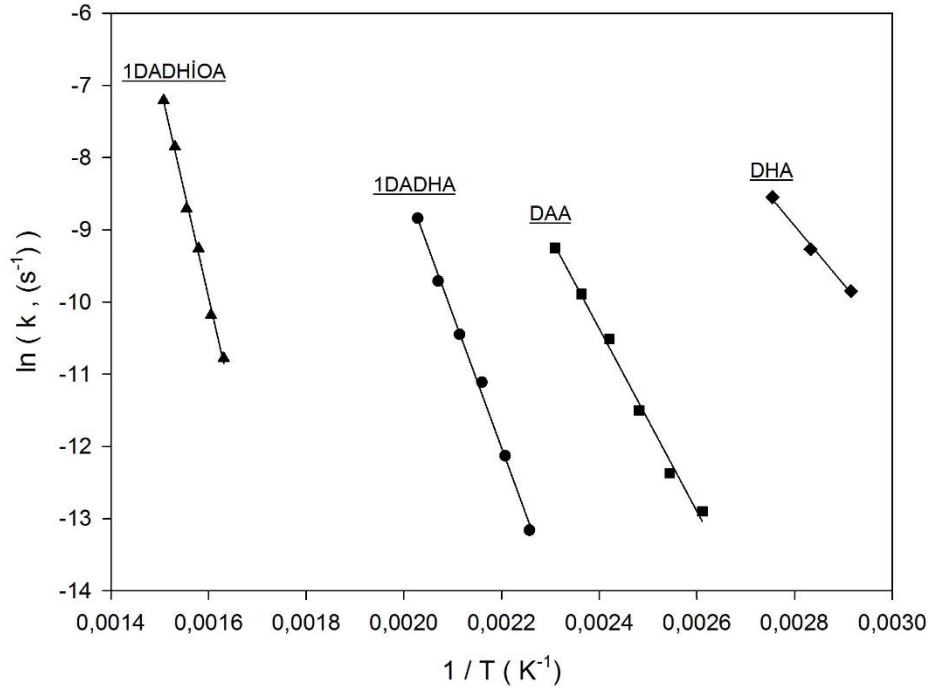
5.4.2.3. Kinetik Verilerin İzotermal Koşullarda Elde Edilen TG Diyagramlarından Hesaplanması

Bu bölümde kinetik verilerin hesaplanmasında 1×10^{-4} kg APT3.5 kullanılarak kuru havada (Şekil 4.10) ve Ar'da (Şekil 4.23) elde edilen TG diyagramlarından yararlanılmıştır. Bu amaçla Şekil 4.10 ve 4.23'deki farklı sıcaklıklar için elde edilen TG diyagramlarından her bir ısıl bozunma adımı ve sabit deney sıcaklıkları için $\alpha - t$ diyagramları çizilmiştir.

Kuru havada 2DHA için her bir sabit sıcaklık için hesaplanan $\alpha - t$ diyagramları Şekil 5.13'de gösterilmiştir. 0.1 aralıklarla seçilen her bir α 'ya karşılık gelen sıcaklık ve süre değerleri Şekil 5.13'den belirlenmiş ve Bağntı 5.7'ye göre $\ln t - 1/T$ diyagramları oluşturulmuştur. Bu diyagramlarda her bir α için elde edilen doğruların eğiminden hesaplanan E değerlerinin 67.2 kJ mol^{-1} ortalama değerine yakın değerlerde bulunmuş olması 2DHA'nın tek kademe reaksiyon olduğunu göstermiştir. Kinetik modelin belirlenmesi amacı ile $1-\alpha$ ile $\ln t$ arasında diyagramlar çizilmiştir. Kinetik model olarak seçilen diyagramın her bir deney sıcaklığı için çizilen diyagramlara olan uzaklığı $\ln k$ değerlerini vermiştir. Hesaplanan $\ln k$ değerleri ile $1/T$ arasında çizilen diyagramda (Şekil 5.14) elde edilen doğrunun eğiminden E ve ordinat eksenini kestiği noktadan A hesaplanmış ve Tablo 5.5'de verilmiştir. Tablo 5.5'de verilen E ve A değerleri ve $g(\alpha)$ kinetik model bağıntı yardımı ile hesaplanan $\alpha-t$ diyagramları deney bulguları ile uyumluluğu görmek amacı ile Şekil 5.13'de gösterilmiştir.



Şekil 5.13: 2DHA adımı için TG diyagramlarından hesaplanarak çizilen α - t diyagramları.

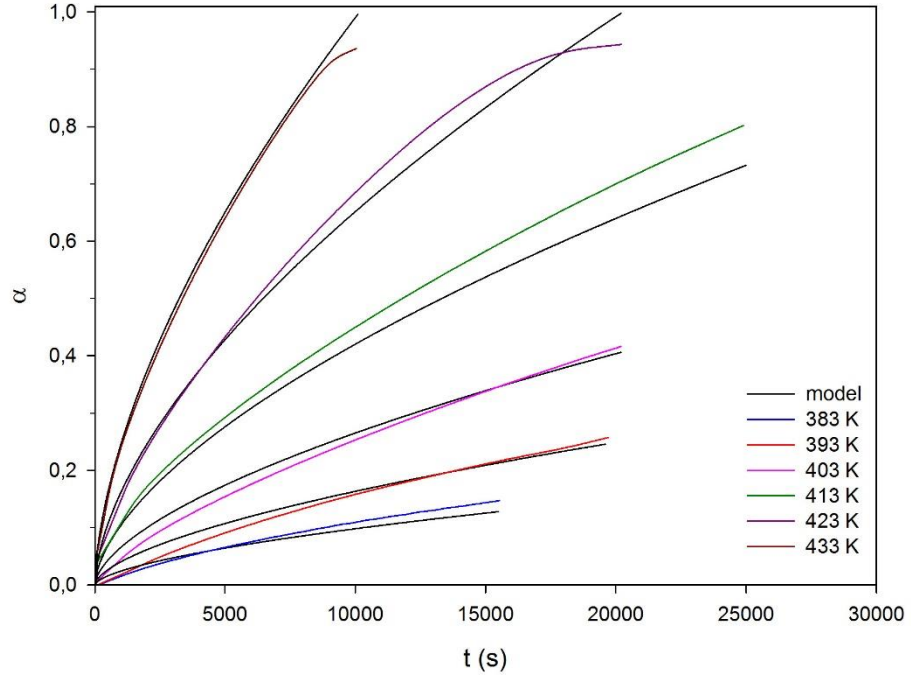


Şekil 5.14: APT3.5'in kuru hava atmosferindeki ısıl bozunma adımları için çizilen $\ln k - 1/T$ diyagramları.

Tablo 5.5: APT3.5'in kuru hava ve Ar'da izotermal koşullarda ısısal bozunma adımları için hesaplanan E (kJ mol⁻¹), A (s⁻¹) değerleri ve g(α) kinetik model bağıntıları (APT3.5 miktarı: 1x10⁻⁴ kg).

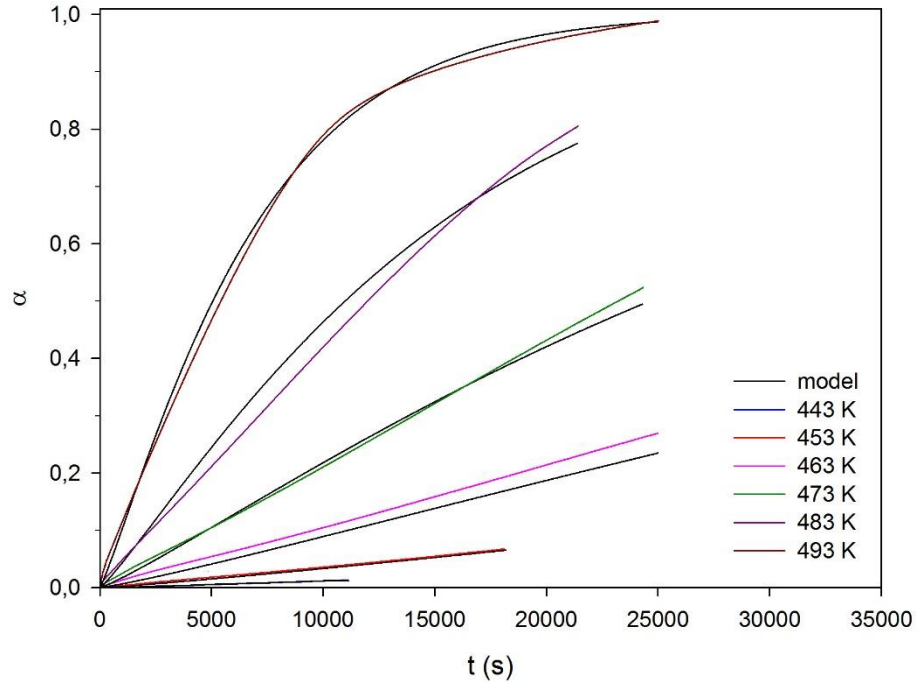
Isısal Bozunma Adımı	Kuru Hava		
	E	A	g(α)
2DHA	67.2	8.79x10 ⁵	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1.38}$
DAA	105.1	4.69x10 ⁸	$\alpha^{1.65}$
1DADHA	153.4	2.56x10 ¹²	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1.15}$
1DADHİOA	245.1	1.48x10 ¹⁶	$[-\ln(1 - \alpha)]^{0.97}$ (593-643 K) $[-\ln(1 - \alpha)]^{1.16}$ (653-663 K)
Ar			
1DADHİA	229.5	9.97x10 ¹⁴	$[-\ln(1 - \alpha)]$

2DHA'na uygulanan hesaplama şekli kuru havada DAA için aynen uygulanmış ve her bir sabit sıcaklık için hesaplanan $\alpha - t$ diyagramları Şekil 5.15'de gösterilmiştir. DAA'nın tek kademede gerçekleşen reaksiyon olduğu belirlenmiş ve kinetik modelin belirlenmesi amacı ile hesaplanan lnk değerleri ile 1/T arasında çizilen diyagram Şekil 5.14'de gösterilmiştir. Şekil 5.14'de elde edilen doğrunun eğiminden E ve ordinat eksenini kestiği noktadan A hesaplanmış ve Tablo 5.5'de verilmiştir. Tablo 5.5'de verilen E ve A değerleri ve g(α) kinetik model bağıntı yardımı ile hesaplanan $\alpha-t$ diyagramları deney bulguları ile uyumluluğu görmek amacı ile Şekil 5.15'de gösterilmiştir.



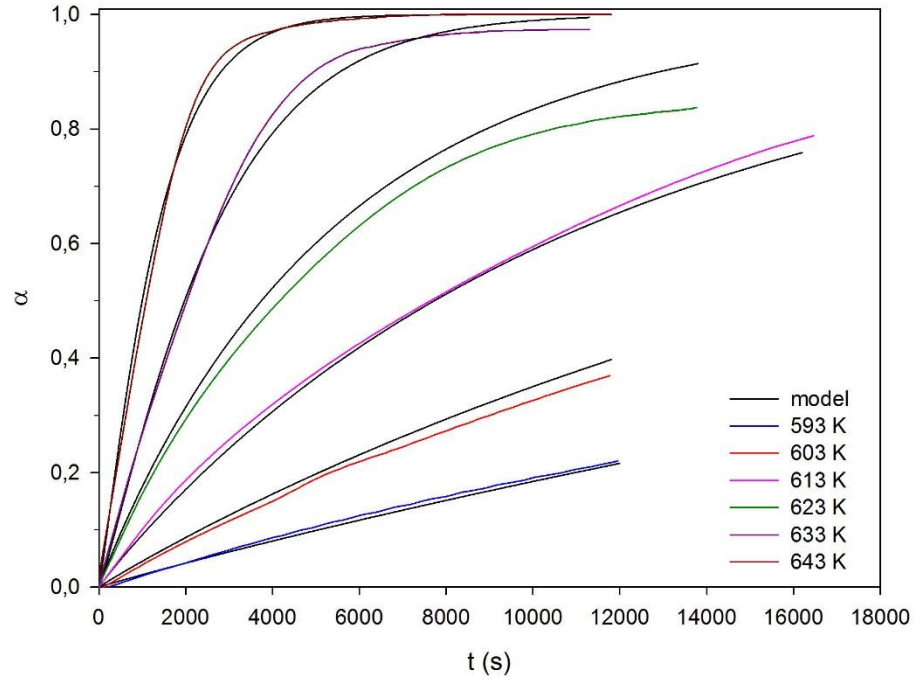
Şekil 5.15: DAA adımı için TG diyagramlarından hesaplanarak çizilen α -t diyagramları.

2DHA ve DAA'na uygulanan hesaplama şekilleri kuru havada 1DADHA için aynen uygulanmış ve her bir sabit sıcaklık için hesaplanan $\alpha - t$ diyagramları Şekil 5.16'da gösterilmiştir. 1DADHA'nın tek kademedeki gerçekleşen reaksiyon olduğu belirlenmiş ve hesaplanan $\ln k$ değerleri ile $1/T$ arasında çizilen diyagram Şekil 5.14'de gösterilmiştir. Şekil 5.14'den hesaplanan E ve A değerleri ve bulunan kinetik model bağıntı Tablo 5.5'de verilmiştir. Tablo 5.5'de verilen E ve A değerleri ve $g(\alpha)$ kinetik model bağıntı yardımı ile hesaplanan α -t diyagramları deney bulguları ile uyumluluğu görmek amacı ile Şekil 5.16'da gösterilmiştir.



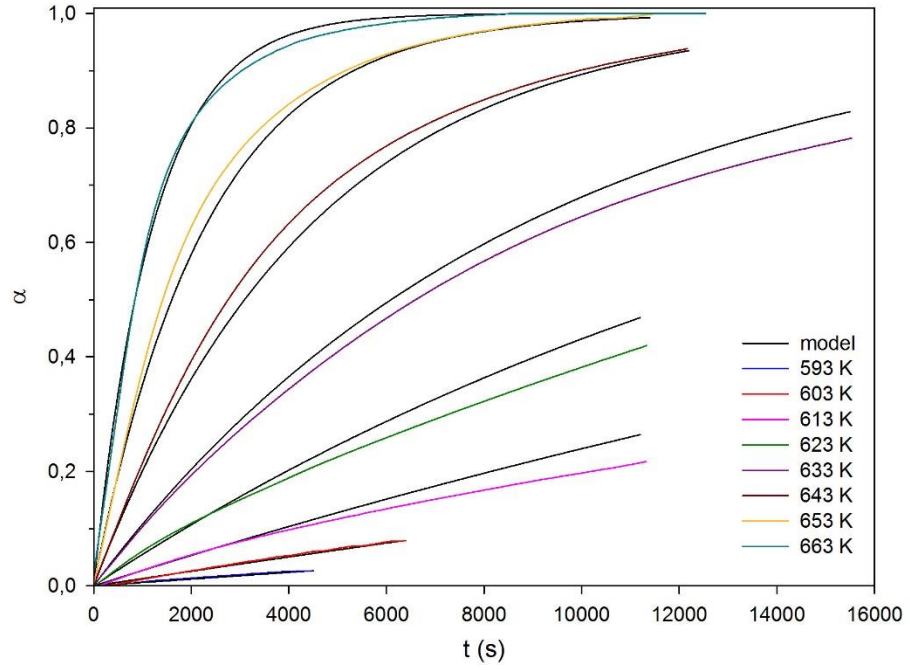
Şekil 5.16: 1DADHA için TG diyagramlarından hesaplanarak çizilen α -t diyagramları.

Kuru havada oluşan 1DADHİOA için aynı hesaplama şekli uygulanarak elde edilen diyagramlar Şekil 5.17 ile 5.14'de ve hesaplanan E ve A değerleri ile belirlenen uygun kinetik model bağıntı Tablo 5.5'de verilmiştir. 1DADHİOA'na ait deneysel olarak elde edilen α -t diyagramlarının 593 ile 643 K ve 653 ile 663 K sıcaklıklarında farklı kinetik model bağıntılarla uyumluluk gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 5.17). Bu farklı davranışı, havada bulunan O_2 'nin yükseltgen etkisinden kaynaklandığı şeklinde yorumlamak mümkündür.

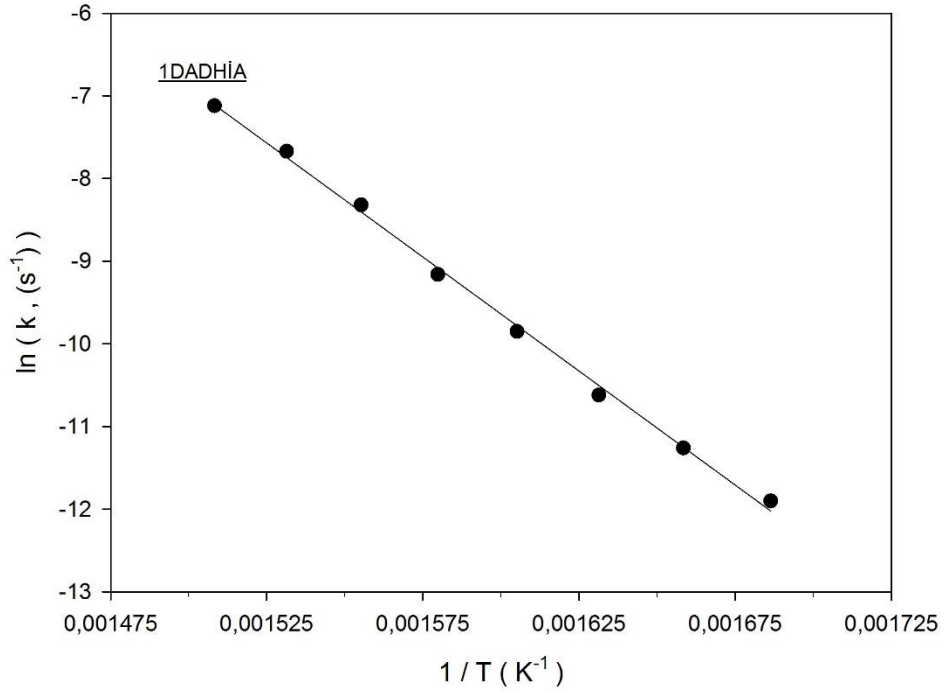


Şekil 5.17: 1DADHIOA için TG diyagramlarından hesaplanarak çizilen α -t diyagramları.

Ar atmosferinde gerçekleşen 1DADHIA için aynı hesaplama şekli uygulanarak elde edilen diyagramlar Şekil 5.18 ile 5.19’de ve hesaplanan E ve A değerleri ile belirlenen uygun kinetik model bağıntı Tablo 5.5’de verilmiştir. 1DADHIA’na ait deneysel olarak elde edilen α -t diyagramlarının Tablo 5.5’de verilen E ve A değerleri ile kinetik model bağıntı kullanılarak hesaplanan α -t diyagramları ile uyumluluk içinde olduğu görülmüştür (Şekil 5.18).



Şekil 5.18: 1DADHİA için TG diyagramlarından hesaplanarak çizilen α -t diyagramları.



Şekil 5.19: APT3.5'in Ar atmosferinde gerçekleşen 1DADHİA için çizilen $\ln k - 1/T$ diyagramı.

APT4'in ısıl bozunma adımlarının kinetik incelenmesine yönelik başka bir çalışmaya literatürde rastlanılmadığı için bu çalışmada belirlenen kinetik verileri karşılaştırma olanağı olmamıştır. Dolayısıyla bu konudaki çalışmalara ortak bir kanı oluşuncaya kadar devam edilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmadan elde ettiğimiz sonuçlar aşağıda özet halinde sunulmuştur:

- APT3.5'in ısısal bozunma mekanizması oksitleyici, indirgeyici ve inert gaz atmosferlerinde farklılıklar göstermektedir.
- APT3.5 oda sıcaklığında deney koşullarının oluşturulması aşamasında içerdiği kristal suyun bir bölümünü kaybetme eğilimine sahiptir ve bunun sonucu olarak kristal su miktarı değişmektedir.
- Artan ısıtma hızı APT3.5 ve APT'in ısısal bozunmasını daha yüksek sıcaklıklara kaydırmaktadır.
- Daha fazla madde miktarları ile çalışılması durumunda aynı dönüşümleri elde etmek için APT3.5'in bir miktar daha yüksek sıcaklıklara ısıtılması gerekmektedir.
- APT3.5'in ısısal bozunması sırasında oluşabilecek suboksitlerin ve amonyağın oksitlenmesini önlemek amacı ile Ar gibi inert gaz atmosferinde çalışmak gerekmektedir.
- İzotermal koşullarda elde edilen TG diyagramlarının belirli sıcaklıklarda uzun süre geçmesine rağmen ağırlık azalması göstermemesi APT3.5'in ısısal bozunma adımlarının tamamlanma sıcaklıklarının belirlenmesine önemli katkılar sağlamaktadır.
- APT3.5 nonizotermal koşullarda hava ve Ar atmosferlerinde ısıtıldığında 653 K sıcaklığa kadar aynı mekanizmaya göre bozunmaktadır. APT3.5'in ısısal bozunma mekanizması 653 K'den itibaren uygulanan gaz atmosferinden etkilenmekte ve farklılık göstermektedir.
- APT3.5 kuru hava ve Ar atmosferlerinde oda sıcaklığı ile 333 K arasında kısmen dehidrasyona uğramakta ve $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 1.75\text{H}_2\text{O}$ (APT1.75) oluşmaktadır (1DHA). 1DHA'nda oluşan APT1.75 kuru hava ve Ar

atmosferlerinde 333 ile 363 K arasında tamamen dehidrasyona uğramakta ve $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ (APT) oluşmaktadır (2DHA). APT3.5, APT1.75 ve APT'ın kristal yapıları birbirine benzemekte dolayısıyla su kaybının kristal yapı üzerine bir etkisi olmamaktadır.

- APT kuru hava ve Ar atmosferlerinde 383 ile 433 K aralığında sadece deamonyasyona uğramakta ve $(\text{NH}_4)_{7.4}\text{H}_{2.6}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ oluşmaktadır (DAA).
- $(\text{NH}_4)_{7.4}\text{H}_{2.6}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})$ kuru hava ve Ar atmosferinde 443 ile 493 K aralığında hem deamonyasyona ve hem de dehidrasyona birlikte uğramakta ve $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{39}$ oluşmaktadır (1DADHA). Isısal bozunma 493 K'de duraklama göstermeksizin bu sıcaklıktan itibaren deamonyasyona ve dehidrasyona uğramaya 583 K'e kadar devam etmekte ve amorf yapıda $(\text{NH}_3)_{0.84}(\text{H}_2\text{O})_{0.81}(\text{WO}_3)_{12}$ oluşmaktadır (2DADHA). Kuru hava atmosferinde oluşan dehidrasyon ve deamonyasyon reaksiyonları sırasında analiz cihazında numune kabı olarak kullanılan alümina krozelerin oturtulduğu Pt levhanın açıkta kalan yüzeylerinde katalitik etki nedeni ile NH_3 kısmen oksitlenmektedir.
- $(\text{NH}_3)_{0.84}(\text{H}_2\text{O})_{0.81}(\text{WO}_3)_{12}$ kuru hava atmosferinde 593 ile 663 K aralığında hem deamonyasyona ve hem de dehidrasyona birlikte uğramakta; bu sırada NH_3 'ın kısmen indirgen etkisiyle oluşan ve boş tünellerinde NH_3 ve H_2O içeren tungsten suboksit havadaki O_2 ile oksitlenmekte ve hegzagonal yapıda $[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.1x}\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ ile monoklinik yapıda WO_3 ürün karışımı oluşmaktadır. Bozunma sırasında oluşan NH_3 'ın havadaki O_2 ile kısmen oksitlenmesi sonucu H_2O yanında NO ile N_2O oluşmaktadır (1DADHİOA). 693 ile 723 K'de $[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.1x}\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ deamonyasyona ve dehidrasyona uğramakta; bu sırada NH_3 'ın indirgen etkisi ile oluşan tungsten suboksit havadaki O_2 ile oksitlenerek hegzagonal yapıda WO_3 'e dönüşmektedir. NH_3 'ın bir bölümü ise oksitlenmektedir (2DADHİOA).
- $(\text{NH}_3)_{0.84}(\text{H}_2\text{O})_{0.81}(\text{WO}_3)_{12}$ Ar atmosferinde 593 ile 663 K aralığında deamonyasyona ve dehidrasyona uğramakta; bu sırada NH_3 'ın kısmen indirgen etkisiyle oluşan ve boş tünellerinde NH_3 ve H_2O içeren hegzagonal yapıda

$[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.1x}\text{W}_{12}\text{O}_{36-0.5x}$ suboksit ile monoklinik yapıda WO_3 karışımı oluşmaktadır (1DADHIA). 693 ile 723 K'de $[(\text{NH}_4)_2\text{O}]_{0.1x}\text{W}_{12}\text{O}_{36-0.5x}$ deamonyasyona ve dehidrasyona uğramakta ve hekzagonal yapıda $\text{W}_{12}\text{O}_{36-0.5x}$ suboksit oluşmaktadır (2DADHIA). DADHIA'nda izotermal deney koşullarında uygulanan uzun deney süreleri nonizotermal koşulların uygulandığı ısısal bozunma deneylerinde uygulanmadığından nonizotermal deneylerde NH_3 çıkışı daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanabilmektedir. Bunun sonucu olarak NH_3 indirgen etkisinden dolayı $\text{W}_{12}\text{O}_{36-0.5x}$ ve WO_3 'teki oksijen atomlarından bir bölümünü daha deney koşullarına bağlı olarak reaksiyona girerek $\text{W}_{12}\text{O}_{36-0.5x-y}$ ile WO_{3-z} tungsten suboksit karışımı oluşmaktadır.

- APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz ortamında ısısal bozunması sırasında oluşan gazlar 523 K'de ya bozunma reaksiyonunu çok yavaşlatarak geciktirmekte veya ısısal bozunma ürünleri deney sonunda oda sıcaklığına soğudukları sırada gazları adsorblayarak bünyelerine almaktadır.
- APT3.5'in kendi oluşturduğu gaz atmosferinde ısısal bozunması sırasında her bir deney sıcaklığında belirli bekleme sürelerinden itibaren gazlarla katı maddeler arasında bir denge oluşmaktadır.
- APT3.5'in 603 K'den itibaren kendi oluşturduğu gaz atmosferinde ısısal bozunması sırasında W atomlarına bağlı O atomlarından bazıları NH_3 tarafından koparılarak 6+ değerlikli W atomlarının çok az bir bölümü 5+ ve 4+ değerlikli duruma indirgenmektedir.
- APT3.5'in 603, 623, 643, 663 ve 683 K'de kendi oluşturduğu gaz atmosferinde gerçekleştirilen deneyler sonrası oda sıcaklığına soğutulan maddelerin kristal yapıları birbiri ile aynı olmakta ve sadece hekzagonal yapıda $(\text{NH}_4)_{0.25}\text{WO}_3$ maddesinin kristal yapısı ile benzerlik arz etmektedir.
- APT3.5 kendi oluşturduğu gaz atmosferinde ısısal bozunması sırasında hekzagonal yapıda ve $(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{WO}_{3-n}$ kimyasal formülünde tungsten suboksit oluşturmaktadır. NH_3 ve H_2O moleküllerinin tungsten suboksitin kristal

yapısının hegzagonal tünelleri içine yerleşmesi ile hegzagonal kristal yapısı kararlılığını sürdürmektedir. Artan deney sıcaklığı ile birlikte tünellerdeki NH_3 ve H_2O moleküllerinin sayısı azalmakta; sırasıyla açık gri, koyu gri ve siyah renkte bileşikler oluşmakta ve dolayısıyla bileşikteki n değeri artmaktadır. Deneyleerin gerçekleştirildiği sıcaklıklarda NH_3 'ın indirgen etkisi az olduğu için n değeri küçük değerler almaktadır.

- Kinetik verilerin hesaplanması amacı ile gerçekleştirilen deneylerde kütle ve ısı transferi olaylarının neden olabileceği olumsuz etkileri bertaraf etmek amacı ile çok az madde miktarı ile çalışılmasına özen göstermek gerekmektedir.
- APT3.5 ve APT'in nonizotermal koşullarda kuru hava ve Ar atmosferlerinde elde edilen DTA diyagramlarındaki endotermik ve ekzotermik piklerin tepe noktalarına karşılık gelen sıcaklıklar ve FWO, KAS ile S Yöntemleri kullanılarak her bir ısıl bozunma adımı için E değerleri hesaplanmıştır. APT3.5'in farklı lineer ısıtma hızlarında elde edilen TGA diyagramlarından her bir fraksiyonel dönüşüme karşılık gelen E değerleri hesaplanmıştır. Ozawa'nın önerdiği karşılaştırma yöntemi uygulanarak uygun A hesaplanmış ve $g(\alpha)$ belirlenmiştir.
- APT3.5'in izotermal koşullarda farklı sıcaklıklarda kuru hava ve Ar atmosferlerinde elde edilen TG diyagramlarından A ve E hesaplanmış ve uygun $g(A)$ belirlenmiştir.
- APT3.5'in her bir ısıl bozunma adımı için nonizotermal ve izotermal koşullarda farklı yöntemler uygulanarak elde edilen kinetik parametrelerin birbiri ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir.
- Isıl bozunma adımlarının kinetik incelenmesine yönelik başka bir çalışmaya rastlanılmadığı için bu çalışmada belirlenen kinetik verileri karşılaştırma olanağı olmamıştır.

- APT3.5'in ısısız bozunma mekanizmasının belirlenmesine yönelik günümüze kadar gerçekleştirilen çalışmalarda farklı bozunma mekanizmalarının önerilmiş olması, çalışmaların ortak bir kanı oluşuncaya kadar devam ettirilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

- [1]. Gaur, R.P.S., 2006, Modern Hydrometallurgical Production Methods for Tungsten, *J. of the Minerals, Metal and Materials Society*, 58 (9), 45-49.
- [2]. Lassner, E., Schubert, W.D., 1995, Tungsten Blue Oxide, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 13, 111-117.
- [3]. Van Put, J.W., Zegers, T.W., 1991, Hydrogen Reduction of Ammonium Paratungstate into Tungsten Blue Oxide Part 1. Literature Review, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 11, 115-122.
- [4]. Schubert, W.D., Lux, B., Zeiler, B., 1995, Formation and Incorporation of Dopant Phases during Technical Reduction of NS-Doped Tungsten Blue Oxide, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 13, 119-135.
- [5]. Ryu, T., Sohn, H.Y., Hwang, K.S., Fang, Z.Z., 2009, Chemical Vapor Synthesis (CVS) of Tungsten Nanopowder in a Thermal Plasma Reactor, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27, 149-154.
- [6]. Szilagyı, I.M., Madarasz, J., Hange, F., Pokol, G., 2007, Partial Reduction of Ammonium Paratungstate Tetrahydrate-Evolved Gas Analysis (TG/DTA-MS) and Solid State Studies (XRD, FT-IR), *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 88, 139-144.
- [7]. Fait, M.J.G., Lunk, H.-J., Feist, M., Schneider, M., Dann, J.N., Frisk, T.A., 2008, Thermal Decomposition of Ammonium Paratungstate Tetrahydrate under Non-Reducing Conditions: Characterization by Thermal Analysis, X-Ray Diffraction and Spectroscopic Methods, *Thermochimica Acta*, 469, 12-22.
- [8]. Szilagyı, I.M., Hange, F., Madarasz, J., Pokol, G., 2006, In Situ Ht-XRD Study on the Formation of Hexagonal Ammonium Tungsten Bronze by Partial Reduction of Ammonium Paratungstate Tetrahydrate, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 3413-3418.
- [9]. Neugebauer, J., Hegedüs, A.J., Millner, T., 1959, Über die Reduction des Ammoniumwolframates und Wolframtrioxids Mittels Ammoniak, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 302, 50-59.
- [10]. Kiss, A.B., Chudic-Major, L., 1973, Infrared and X-Ray Studies on the Structural Changes in the Thermocondensation of Ammonium Paratungstate-5-Hydrate, *Acta Chim. Sci. Hung.*, 78 (3), 237-251.

- [11]. Kiss, A.B., 1970, Thermogravimetric and IR Spectrophotometric Evolution of TG Steps of Thermal Decomposition Producing Two Gasses, *Acta Chim. Sci. Hung.*, 63, 237-251.
- [12]. Kiss, A.B., Berend, G., Gado, P., 1970, Simultaneous Thermogravimetric-IR Spectrophotometric and X-Ray Study of the Thermal Decomposition of Ammonium Paratungstate, *In Proc. 3th Ann. Conf. Budap.*, 2, 311-318.
- [13]. Kiss, A.B., Gado, P., Hegedüs, J.A., 1972, *Magy. Kem. Foly.*, 78, 30-38.
- [14]. Kiss, A.B., Nemeth, T., Szalanczy, E., 1978, Thermal Polycondensation of Ammonium Paratungstate, $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *J. of Material Science*, 13, 2541-2547.
- [15]. Ahn, Y., 1961, *J. Japan. Soc. Powder Metallurgy*, 8, 253-262.
- [16]. Mansour, S.A.A., Mohamed, M.A., Zaki, M.I., 1988, Non-isothermal kinetic and thermodynamic parameters of ammonium paratungstate decomposition—a thermoanalytic study, *Thermochimica Acta*, 129, 187-196.
- [17]. Madarasz, J., Szilagyi, I.M., Hange, F., Pokol, G., 2004, Comparative Gas Analyses (TG-FT-IR, TG/DTA-MS) and Solid State (FT-IR, XRD) Studies on Thermal Decomposition of Ammonium Paratungstate Tetrahydrate (APT) in Air, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 72, 197-201.
- [18]. Kirilenko, O., Giresdies, F., Jentoft, R.E., Ressler, T., 2005, In Situ XAS and XRD Studies on the Structural Evolution of Ammonium Paratungstate During Thermal Decomposition, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2124-2133.
- [19]. Fait, M.J.G, Lunk, H.-J, 2012, Thermal Decomposition of Ammonium Paratungstate Tetrahydrate Traced by in-situ UV/VIS Diffuse Reflectance Spectroscopy, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 213-216.
- [20]. Kalpakli, A.O., Arabaci, A., Kahruman, C., Yusufoglu, I, 2013, Thermal Decomposition of Ammonium Paratungstate in Air and Inert Gas Atmospheres, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 37, 106-116.
- [21]. Van Put, J.W., Zegers, T.W., Liu, H., 1991, Hydrogen Reduction of Ammonium Paratungstate into Tungsten Blue Oxide-Part II: Experimental, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 10, 123-131.
- [22]. Dahl, M., 1978, Reduction of Ammonium Paratungstate to Tungsten Metal in Different Atmospheres, *In Proc. 5th Europ. Symp. on Powd. Metal.*, 2, 143-148.
- [23]. French, G.J., Sale, F.R., 1981, A re-investigation of the Thermal Decomposition of Ammonium Paratungstate, *J. Mater. Sci.*, 16, 3427-3436.

- [24]. Basu, A.K., Sale, F.R., 1977, The Thermal Decomposition of Ammonium Paratungstate, *J. Mater. Sci.*, 12, 1115-1124.
- [25]. Lunk, H.-J., Ziemer, B., Salmen, M., Heidemann, D., 1993-1994, What is Behind ‘‘Tungsten Blue Oxides’’?, *Refractory Metals and Hard Materials*, 12, 17-26.
- [26]. Kiss, A.B., Gyarmathy, G., Nemeth, T., Bartha, L., 1982, Some New Aspects of the Phase Diagram of the $\text{NH}_4^+/\text{H}^+-\text{W}-\text{O}$ System, *J. of Material Science*, 17, 1955-1962.
- [27]. Bartha, L., Gyarmathy, G., Kiss, B.A., Nemeth, T., Salamon, A., Szalay T., 1979, Complex Studies on Intermediate Decomposition Products of Ammonium Paratungstate, *Acta Chim. Sci. Hung.*, 101 (1-2), 127-138.
- [28]. Bartha, L., Kiss, A.B., Szalay, T., 1995, Chemistry of Tungsten Oxides Bronzes, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 13, 77-91.
- [29]. Zhiqiang, Z., Enxi, W., Aichun, T., Chungliang, Q., 1985, Formation of Tungsten Blue Oxide and Its Hydrogen Reduction, *Proc. 11th Seminar’ 85*, Vol. I, RM42, Rentte, Austria, 337-348.
- [30]. Ziemer, B., Lunk, H.-J., 1989, Quantitative X-Ray Powder Diffraction of Reduction Products Formed in the Manufacturing Process of Tungsten Wire, *Proc. 12th Seminar’ 89*, Vol.I, RM45, Rentte, Austria, 471-481.
- [31]. Lunk, H.-J., Salmen, M., Heidemann, D., 1998, Solid State ^1H -NMR Studies of Different Tungsten Blue Oxides and Related Substances, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 16, 23-30.
- [32]. Fouad, N.E., Nohman, A.K.H., Mohamed, M.A., Zaki, M.I., 2000, Characterization of Ammonium Tungsten Bronze $(\text{NH}_4)_{0.33}\text{WO}_3$ in the Thermal Decomposition Course of Ammonium Paratungstate, *J. of Anal. and Appl. Pyrolysis*, 56, 23-31.
- [33]. Szilagyi, I.M., Madarasz, J., Hange, F., Pokol, G., 2004, Online Evolved Gas Analyses (EGA by TG-FT-IR and TG/DTA-MS) and Solid State (FT-IR, XRD) Studies on Thermal Decomposition and Partial Reduction of Ammonium Paratungstate Tetrahydrate, *Solid State Ionics*, 172, 583-586.
- [34]. Szilagyi, I.M., Pfeifer, J., Balizsi, C., Toth, A.L., Varga-Josepovits, K., Madarasz, J., Pokol, G., 2008, Thermal Stability of Hexagonal Tungsten Trioxide in Air, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94, 499-505.
- [35]. Szilagyi, I.M., Sazo, I., Kiraly, P., Tarantyi, G., Toth, A.L., Szabo, A., Varga-Josepovits, K., Madarasz, J., Pokol, G., 2009, Phase Transformations of Ammonium Tungsten Bronzes, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98, 707-716.

- [36]. Tiemann, M., Schiebler, E., Wiegand, K. W., 2000, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Nitric Acid, Nitrous Acid and Nitrogen Oxides* [online], Wiley-VCH, http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a17_293/full [Ziyaret Tarihi: 25 Kasım 2013].
- [37]. Bartholome, E., Biekert, E., Hellman, H., Ley, H., 1974, *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie (Band 7)*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr, 3-527-20007.
- [38]. KNACKE, O., KUBASCHEWSKI, K., HESSELMANN, K., 1991, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 2nd Edition*, Springer-Verlag, Berlin.
- [39]. Tilley, R.J.D., 1995, The Crystal Chemistry of the Higher Tungsten Oxides, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 13, 93-109.
- [40]. Szilagyi, I.M., Wang, L., Gouma, P-I, Balazsi, C., Madarasz, J., Pokol, G., 2009, Preparation of hexagonal WO₃ from hexagonal ammonium tungsten bronze for sensing NH₃, *Materials Research Bulletin*, 44, 505-508.
- [41]. Sanchez-Jimenez, P.E, Criado, J.M., Perez-Maqueda, L.A., 2008, Kissinger Kinetic Analysis of Data Obtained Under Different Heating Schedules, *J. Thermal Anal. Calorim.*, 94, 427-432.
- [42]. Vyazovkin, S., 2002, Is the Kissinger Equation Applicable to the Processes that Occur on Cooling?, *Macromol. Rapid Commun.*, 23, 771-775.
- [43]. Freidman, H.L., 1964, Kinetics of Thermal Degradation of Char-forming Plastics from Thermogravimetry. Application for a Phenolic Plastic, *J. Polym. Sci.*, Part C 6, 183-195.
- [44]. Ozawa, T., 1965, A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *Bull. of the Chem. Soc. of Japan*, 38, 1881-1886.
- [45]. Lyon, R.E., 1997, An Integral Method of Nonisothermal Kinetic Analysis, *Thermochim. Acta*, 297, 117-124.
- [46]. Senum, G.I., Yang, R.T., 1977, Rational Approximation of the Integral of the Arrhenius Function, *J. Thermal Anal.*, 16, 1033.
- [47]. Starink, M.J., 2003, The Determination of Activation Energy from Linear Heating Rate Experiments: A comparison of the Accuracy of Isoconversional Methods, *Thermochim. Acta*, 404, 163-176.
- [48]. Flynn, J.H., Wall, L.A., 1966, General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, Part A, 70, 487.

- [49]. Doyle, C.D., 1962, Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data, *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 639-642.
- [50]. Akahira, T., Sunose, T., 1971, Method of Determining Activation Deterioration Constant of Electrical Insulating Materials, *Res. Report Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.)*, 16, 22-31.
- [51]. Murray, P., White J., 1955, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 54, 204.
- [52]. Vyazovkin, S., Dollimore, D., 1996, Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Thermally Induced Reactions in Solids, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, 36, 42-45.
- [53]. Vyazovkin, S., 1997, Evaluation of the Activation Energy of Thermally Stimulated Solid State Reactions under an Arbitrary Variation of the Temperature, *J. Comput. Chem.*, 18, 393-402.
- [54]. Vyazovkin, S., 2001, Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy, *J. Comput. Chem.*, 22, 178-183.
- [55]. Kissinger, H. E., 1957, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.*, 29, 1702-1706.
- [56]. Budrugaec, P., Segal E., 2007, Applicability of the Kissinger Equation in Thermal Analysis: Revisited, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 88, 703-707.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Anıl ESER
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	1986, Elazığ
E-mail	anileser@gmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı/ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı	2014
Lisans	İ.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü	2009
Lise	Büyükşehir Hüseyin Yıldız Anadolu Lisesi	2004

Makaleler / Bildiriler

Eser, A., Kahruman C., Yusufoglu, İ., 2014, Thermal decomposition reaction mechanisms and kinetics of ammonium paratungstate tetrahydrate, 2014 TMS 143rd Annual Meeting & Exhibition.