

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İĞNESEL MORFOLOJİDE NaNbO_3
KRİSTALLERİNİN HİDROTERMAL
YÖNTEMLE SENTEZLENMESİ VE YAPISAL
KARAKTERİZASYONU

YAĞIZ ÖZEREN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2013

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İĞNESEL MORFOLOJİDE NaNbO_3
KRİSTALLERİNİN HİDROTERMAL
YÖNTEMLE SENTEZLENMESİ VE YAPISAL
KARAKTERİZASYONU

YAĞIZ ÖZEREN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SEDAT ALKOY
II. DANIŞMANI
DOÇ. DR. EBRU MENŞUR ALKOY

GEBZE

2013



GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10/06/2013 tarih ve 2013/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 13/06/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Yağız ÖZEREN'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Sedat ALKOY

ÜYE

(II. TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Ebru MENŞUR ALKOY

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Burç MISIRLIOĞLU

ÜYE

: Doç. Dr. Hüseyin YILMAZ

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Yahya Kemal TÜR

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Son yıllarda, kurşun ve diğer zararlı maddelerin sınırlandırılması sebebiyle, yüksek piezoelektrik ve ferroelektrik özellikler gösteren kurşunsuz piezoelektrik seramiklerin geliştirilmesiyle ilgili büyük çaba harcanmaktadır. Yüksek piezoelektrik etki elde etmenin bir yolu da seramiklerin kristalografik bir dokuya sahip olacak şekilde üretilmesidir. Bu çalışmada dokulu kurşunsuz piezoelektrik üretiminde şablon parçacık olarak kullanılmak üzere nano boyutta sodium niobate (NN) tozları, hidrotermal yöntem ile üretilmiş ve morfolojisi kontrol edilmiştir. Çalışmada temel amaç anisometrik morfoloji elde etmek olduğundan farklı sıcaklık, OH molaritesi, Nb molaritesi ve süre şartları denenmiş ve bunların morfolojiye etkisi araştırılmıştır. 120°C ile 160°C arasında iğnesel morfolojide $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ve fiber morfolojide $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fazları elde edilirken, 160°C ve 240°C sıcaklıkta ise kübik morfolojide NaNbO_3 fazı elde edilmiştir. Artan süre ve Na molaritesi ile iğnesel morfolojinin devam ettiği ancak iğnelerin boyutlarının büyüdüğü tespit edilmiştir. Elde edilen bu öncül fazlar 400°C'de 1 saat ısıtılma tabi tutularak NaNbO_3 fazına dönüştürülmüştür. Bütün fazlar ve morfolojiler XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrotermal; Nanoparçacık; Kurşunsuz

SUMMARY

In recent years, great efforts have been spent on to develop lead-free piezoelectric ceramics, which exhibits high piezoelectric and ferroelectric properties, due to the restrictions on the use of lead and other hazardous substances. One way to obtain ceramics with high piezoelectric properties to crystallographically orient them. In this study, sodium niobate (NN) powders were synthesized by hydrothermal process for the purpose of using them as template particles in textured lead free piezoelectric ceramics. Since the aim of this study is to obtain anisometric morphology, effects of temperature, OH molarity, Nb molarity and period on morphology has been investigated. $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ phases with needle-like morphology and fiber-like morphology were obtained, respectively, between 120°C and 160°C, whereas NaNbO_3 particles with cubic morphology was obtained between 160°C and 240°C. With increasing time and Na molarity, needle-like morphology was retained on but needles became larger. Precursor particles have been annealed at 400°C for 1 hour to obtain NaNbO_3 particles. All of the phases and morphologies have been characterized by SEM and XRD.

Keywords: Hydrothermal; Nanoparticle; Lead-free

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bana rehberlik eden, bilgisini esirgemeyen ve bilgisini paylaşmaktan keyif aldığını gördüğüm, bilgi dağarcığından ve anlatım tarzından her zaman etkilendiğim ve kendime örnek aldığım saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Sedat ALKOY'a ve Doç. Dr. Ebru MENŞUR ALKOY'a,

Bir sorun ile karşılaştığımda danışmaya gittiğim ve beni hiçbir zaman geri çevirmeyip, yardımcı olan, vaktiğini ayıran değerli hocam Doç. Dr. Hüseyin YILMAZ'a,

Gerek laboratuvar çalışmalarında, gerekse tez yazımında her zaman yardımcı olan ekip arkadaşlarım Ayşe YAVUZ BERKSOY'a, Recep OLUKKENT'e Arş. Gör. Sinan DURSUN'a,

İhtiyacım olduğunda yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Erdem AKÇAY'a, Arş. Gör. Mehmet KONYAR'a, Arş. Gör. Salim Levent AKTUĞ'a, Arş. Gör. Salih Durdu'ya, Arş. Gör. Ali ÇAKIR'a, Arş. Gör. Sezgin CENGİZ'e, Arş. Gör. Yunus AZAKLI'ya,

Karakterizasyon işlemlerinde yardımcı olan Uzman Ahmet NAZIM'a ve Uzman Adem ŞEN'e,

Bana maddi ve manevi her zaman destek olan ve bugünlere gelmemi sağlayan anneme, babama, abime ve nişanlıma teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TARİHSEL GELİŞİM	3
2.1. Nanoparçacıkların Sınıflandırılması ve Üretim Yöntemleri	3
2.1.1. Tek Boyutlu Nanoyapılar ve Üretim Yöntemleri	4
2.1.2. Hidrotermal Yöntem ve Özellikleri	8
2.1.3. Sodyum Niyobat (NaNbO_3) Fazları ve Özellikleri	10
2.1.4. Hidrotermal Yöntem ile Sodyum Niyobat Üretimi	13
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
3.1 Öncül Sodyum Niyobat Hidrat Tozlarının Üretimi	31
3.2 Öncül Sodyum Niyobat Hidrat Tozlarının Filtrelenmesi	33
3.3 Öncül Tozlardan Isıl İşlem ile Sodyum Niyobat Tozlarının Sentezlenmesi	34
4. SONUÇLAR VE İRDELEME	35
4.1. Filtreleme İşleminin, Farklı Morfolojide Ve/Veya Farklı Fazda Parçacıkların Ayrıştırılmasına Etkisi	35
4.2. Sıcaklığın Morfolojiye ve Faz Oluşumuna Etkisi	38
4.3. NaOH Molaritesinin Morfolojiye ve Faz Dönüşümüne Etkisi	40
4.4. Nb_2O_5 Molaritesinin Morfoloji ve Faz Dönüşümüne Etkisi	41
4.5. Hidrotermal Şartların Uygulanma Süresinin Morfolojiye Etkisi	43
4.6. Isıl İşlemin Morfolojiye ve Faz Dönüşümüne Etkisi	44
5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	48

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler/</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
%	: Yüzde
°C	: Derece Santigrat
°	: Derece
°C/dk	: Derece Santigrat/Dakika
θ	: Theta
0D	: Sıfır Boyutlu
1D	: Tek Boyutlu
2D	: İki Boyutlu
3D	: Üç Boyutlu
AAO	: Anodik Aluminyum Oksit
BaTiO ₃	: Baryum Titanat
BT	: BaTiO ₃
CMO	: Geleneksel Metal Oksit
dk	: Dakika
F/m	: Farad/Metre
g	: Gram
HRTEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
KN	: KNbO ₃ - Potasyum Niyobat
KNN	: (K _{0,5} Na _{0,5})NbO ₃ - Potasyum Sodyum Niyobat
KOH	: Potasyum Hidroksit
kV	: Kilovolt
LED	: Light Emiting Diot
M	: Molar
MPa	: Megapaskal
μm	: Mikrometre
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Nb ₂ O ₅	: Niyobyum Pentaoksit
nm	: Nanometre

NN	:	NaNbO ₃ - Sodyum Niyobat
P	:	Basınç
PbO	:	Kurşun Oksit
PZT	:	Pb(Zr,TiO ₃) - Kurşun Zirkonat Titanat
RTGG	:	Reaktif Şablonlu Tane Büyütme
SAED	:	Seçilmiş Alan Elektron Kırınımı
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
SOMS	:	Sandia Oktohedral Moleküler Tüy
SPC	:	Çekirdekleyicili Çok Kristalli Dönüşüm
T	:	Sıcaklık
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGG	:	Şablonlu Tane Büyütme
XRD	:	X-ışınları Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Tek boyutlu yapıları üretmek için kullanılan çeşitli yöntemler: a) sıvı damlacıkla hapsedme, b) tek boyutlu bir şablonla hapsedme, c) bir mikroyapının eş eksenli olarak uzatılması, d) bir katının anizotropik yapısının kullanılması e) uygun kapatma ajanı kullanılarak belirli yüzeylerin büyümesinin kinetik olarak kontrol edilmesi, ve f) küresel olmayan 0D nanoyapıların uygun şekilde dizilmesi.	6
2.2: Çeşitli yöntemlerle üretilmiş nanoyapılar a) AAO şablon b) elektrospinning c) altlık üzerinde büyütme d) pozitif şablon.	7
2.3: (a) 1989-2005 arası hidrotermal yöntemle seramik elde edilmesi üzerine yapılan yayınlar ve hidrotermal teknoloji üzerine yapılan bütün yayınlar; (b) 1989-2005 arası hidrotermal yöntemle seramik elde edilmesi üzerine yapılan yayınların ülkelere göre dağılımı.	8
2.4: Oda sıcaklığı, 250°C, 300°C, 420°C sodyum niyobat tozunun hesaplanan yapılarının çizimleri.	11
2.5: Oda sıcaklığı, 250°C, 300°C ve 420°C sıcaklıklarda sodyum niyobat içerisinde Na(2) pozisyonlarında küboktahedral boşluklar gözlemlenmiştir. Daha açık görülebilmesi için 3Å dan küçük olan uzunluklar gösterilmiştir.	11
2.6: a) İndirgenmiş birim hücre parametreleri ve hacmi b) Birim hücre parametreleri.	12
2.7: Kübik ve ortorombik yapıdaki NaNbO_3 'ün şematik kristal yapısı.	12
2.8: NaNbO_3 fazı ve öncül fazlarının JCPDS kartları.	14
2.9: a) Hidrotermal yöntem ile üretilen tozların SEM görüntüsü b) Katı hal sentezi (CMO) ile üretilen tozların SEM görüntüsü c) XRD desenleri.	15
2.10: (i) şartlarında hazırlanan numunelerin XRD desenleri ve SEM görüntüleri a) 8 M NaOH b) 14 M NaOH c) 20-35° arası genişletilmiş desen d) 45-60° arası genişletilmiş desen e) elde edilen XRD desenleri ve JCPDS	17
2.11: (iii) şartlarında hazırlanan numunelerin SEM görüntüleri a) 130°C b)	

160°C c) 180°C ve d) XRD desenleri.	18
2.12: Reaksiyon süresi ilerledikçe morfolojinin değişimi SEM görüntüleriyle gösterilmiştir. a) başlangıç tozu Nb ₂ O ₅ b) 30 dk c) 60 dk d) 80 dk e) 100 dk f) 120 dk g) 140 dk ve h) 180dk.	20
2.13: a) 180°C sıcaklıkta değişik reaksiyon süreleri sonucu elde edilen numunelerin XRD desenleri (ör: 180°C sıcaklıkta 120 dk →Nb-120) b) Elde edilen fiberler için fit edilmiş XRD deseni. Artı işaretleri ölçülen XRD verisi, katı çizgi ise data için en iyi çizimi vermektedir. Desenin altındaki dik çizgiler izin verilen yansımaların pozisyonlarını, aşağıdaki eğri ise gözlemlenen ve hesaplanan profiller arasındaki farkı göstermektedir.	21
2.14: Niyobat fibrillerin (Na ₂ Nb ₂ O ₆ . ^{2/3} H ₂ O) HRTEM görüntüsü.	22
2.15: Reaksiyon gelişimi sırasında yapının oluşumu. Nb ₂ O ₅ yapsında, NbO ₇ dekahedrası açık mavi ile NbO ₆ oktohedrası koyu mavi ile gösterilmiştir. Mikroporoz yapıdaki fiberlerde NaO ₆ oktohedrası sarı renkte gösterilmiştir. Na ⁺ katyonları NbO ₆ ve NaO ₆ oktohedralarının arasında bulunmaktadır.	23
2.16: Sıcaklık değişimi ile beraber niyobat numunelerin gelişimi (a) 120°C, (b) 160°C, (c) 180°C, (d) 200°C, (e) 220°C, and (f) 240°C 0,8 M OH ⁻ konsantrasyonda K:Na molar oranı 1:1 ve 16 saat sürede.	24
2.17: Sıcaklık değişimi ile beraber niyobat numunelerin gelişimi (a) 120°C, (b) 160°C, (c) 180°C, (d) 200°C, (e) 220°C, and (f) 240°C 0,8 M OH ⁻ konsantrasyonda K:Na molar oranı 1:1 ve 16 saat sürede.	25
2.18: SEM görüntüleri A) Na ₂ Nb ₂ O ₆ ·H ₂ O öncülü B) NaNbO ₃ nanofiberleri C) NaNbO ₃ TEM ve D) NaNbO ₃ HRTEM.	26
2.19: Na ₂ Nb ₂ O ₆ ·H ₂ O fiberlerinin NaNbO ₃ yapısına dönüşümünün şematik olarak gösterimi.	27
2.20: Kristal yapı, ortam ve HRTEM görüntüleri Na ₂ Nb ₂ O ₆ ·H ₂ O (a-c) ve NaNbO ₃ için (d-f) verilmiştir. (a) ve (d) de verilen gösterimde Na, Nb, O ve O _w atomları sırasıyla yeşil, mor, mavi ve sarı olarak gösterilmiştir. Burada O _w gösterimi su molekülünün içindeki oksijen atomunu belirtmektedir.	28
2.21: Na ₂ Nb ₂ O ₆ ·H ₂ O yapısından NaNbO ₃ yapısına dönüşüm anlık olarak	

gösterilmiştir. Sağ taraftaki şekilde (a) sıcaklığa bağlı XRD, (b) süreye bağlı XRD ve (c) TTT diyagramı verilmiştir.	29
2.22: a) Piezoelektrik aygıt şeması ve b) NaNbO_3 nanotel bulunan (içi dolu yuvarlak) ve nanoküp bulunan (içi boş küp) nanoüreteçlerin ürettikleri enerjinin karşılaştırılması.	30
3.1: Hidrotermal kabı ve kontrol ünitesi.	32
3.2: Filtre mekanizması ve filtre kağıdı.	33
3.3: Hidrotermal yöntem ile sodyum niobat hidrat tozlarının üretimine ait akış diyagramı.	34
4.1: 120°C 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb_2O_5 şartlarında hazırlanan numunelere ait SEM görüntüleri (a) 1. filtre (b) 2. filtre.	35
4.2: 120°C 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb_2O_5 şartlarında hazırlanan numunelere ait XRD görüntüleri a) 2. filtre, b) 1. filtre, c) PDF#01-077-0059 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}(\text{H}_2\text{O})_{14}$ ve d) PDF#00-014-0370 $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$.	36
4.3: 140°C 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb_2O_5 şartlarında hazırlanan numunelere ait SEM görüntüleri a) 2. filtre b) 1. filtre ve c) XRD desenleri.	37
4.4: a) 150°C 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb_2O_5 şartlarında b) 160°C 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb_2O_5 hazırlanan numunelere ait SEM görüntüleri.	37
4.5: 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb_2O_5 şartlarında farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelere ait XRD desenleri.	38
4.6: 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb_2O_5 şartlarında farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelere ait SEM görüntüleri a) 120°C b) 130°C c) 140°C d) 150°C e) 160°C f) 210°C .	39
4.7: 120°C sıcaklıkta 3 saat süreyle 0,2M Nb_2O_5 derişiminde farklı NaOH derişimlerine ait SEM görüntüleri a) 7,5M NaOH b) 10M NaOH ve c) XRD desenleri.	41
4.8: 120°C sıcaklıkta 3 saat süreyle 10M NaOH derişiminde farklı Nb_2O_5 molaritelerine ait SEM görüntüleri a) 0,05M Nb_2O_5 b) 0,1M Nb_2O_5 c) 0,2M Nb_2O_5 .	42
4.9: 120°C sıcaklıkta 3 saat süreyle 10M NaOH derişiminde farklı Nb_2O_5 molaritelerine XRD desenleri.	43

4.10: 120°C sıcaklıkta 10M NaOH derişiminde 0,2M Nb ₂ O ₅ derişiminde farklı sürelerde hidrotermal şartlar uygulanan numunelere ait SEM görüntüleri ve XRD desenleri a) 6 saat b) 3 saat.	44
4.11: Hazırlandığı haliyle ve 400°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım sonrası numunelerin SEM görüntüleri a) NN-120 hazırlandığı haliyle b) NN-120 ısıtım sonrası c) NN-150 hazırlandığı haliyle d) NN-150 ısıtım sonrası.	45
4.12: NN-120 ve NN-150 tozlarının ısıtım sonucu elde edilen numunelere ait XRD desenleri.	46
4.13: 400°C sıcaklıkta 1 saat ısıtım gören NN-120 numunesine ait a) TEM görüntüsü b) SAED deseni.	47
4.14: Yüksek sıcaklığa çıkarılan tozlara ait SEM görüntüleri a) 1110°C sıcaklığa çıkarılan ısıtım görmüş NN-120 numunesi b) 1135°C sıcaklığa çıkarılan ısıtım görmüş NN-150 numunesi.	47
4.15: 400°C ısıtım gören ve 400°C’de ısıtım gördükten sonra 1135°C’ye çıkarılan NN-150 numunelerine ait XRD deseni.	48

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Sodyum niyobat kristalinin polimorflarının adlandırılması ve kararlı olduğu sıcaklık aralığı.	10
2.2: NN seramiklerinin dielektrik ve piezoelektrik özellikleri	15
2.3: Na/Nb oranları ve sodyum niyobat için olası formüller.	21
3.1: Tozların sentezlenmesinde kullanılan hammaddeler ve ticari özellikleri.	31
3.2: 120°C 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb ₂ O ₅ şartlarında hazırlanan numunelere ait reçete.	31
3.3: Belirlenen hidrotermal şartların listesi.	32

1. GİRİŞ

Kurşun zirkonat titanat $[Pb(Zr,Ti)O_3\text{-PZT}]$ temelli piezoelektrik malzemeler mükemmel piezoelektrik özellikleriyle bilinir. Ancak PZT bileşenlerinden biri olan kurşun oksit (PbO) zehirlidir ve bu durum yüksek sıcaklıklarda ($T>800^\circ\text{C}$) kalsinasyon ve sinterleme sırasında artar ve çevreye zarar verir. Son gelişmeler ışığında Avrupa Birliği, zararlı olan kurşun ve diğer ağır metalleri yasaklamayı planlamaktadır. Ancak PZT'nin yerini alabilecek uygun bir aday henüz yoktur, bu yüzden hala kullanılmaktadır. Bu geçici bir erteleme olabilir ancak kanun, araştırmacıları kurşunlu piezoelektrik malzemelerin yerine konulabilecek kurşunsuz piezoelektrik malzemeler geliştirme konusunda teşvik etmiştir [Panda, 2009].

Niyobyum-perovskit yapılı piezoelektrik seramikler, kurşunsuz piezoelektrik ailesinde, yüksek piezoelektrik performanslarıyla öne çıkan malzemelerdir. Ancak yönlendirilmemiş seramik formunda piezoelektrik özellikleri PZT ailesini yakalayacak değerlere yaklaşamamaktadır. Bu sebeple, kurşun içeren piezoelektrik ailesini kurşun içermeyen piezoseramiklerle değiştirebilmek için bu özelliklerin geliştirilmesi gerekmektedir [Saito et al., 2010].

Seramiklerin özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılan yöntemlerden biri de çok kristalli seramiklerde tercihli tane yönelmesi oluşturmaktır. Tek kristal malzemeler kristal eksenlerinden dolayı belirli yönlerde anisotropik özellikler gösterirler, ancak çok kristalli seramikler rastgele tane yönelmesinden dolayı düşük özellikler sergilerler. Tercihli tane yönelmesi, tek kristal seramik üretimine ihtiyaç duymaksızın çok kristalli seramiklerde seramiğin toplam performansını artırır [Dursun et al., 2011]. Seramiklerin yönlendirilmesinde şablonlu tane büyütme (TGG), reaktif şablonlu tane büyütme (RTGG) ve çekirdekleyicili çok kristal dönüşümü (SPC) yöntemleri, piezoelektrik performanstaki yüksek artış sebebiyle tercih edilir [Saito et al., 2010].

Bu çalışmada, şablonlu tane büyütme yöntemiyle doku kazandırılmış KNN fiber üretiminde kullanılmak üzere; nano boyutta, tek kristal ve iğnesel/çubuksu morfolojide şablon $NaNbO_3$ parçacıkları üretmek hedeflenmiştir.

Bu çalışmada incelenen temel parametreler şunlardır:

- Filtreleme işleminin, farklı morfolojide ve/veya farklı fazda parçacıkların ayrıştırılmasına etkisi,
- Sıcaklığın morfolojiye ve faz dönüşümüne etkisi,
- NaOH molaritesinin morfolojiye etkisi
- Nb₂O₅ molaritesinin morfolojiye etkisi
- Hidrotermal şartların uygulanma süresinin morfolojiye etkisi
- Isıl işlemin morfolojiye ve faz dönüşümüne etkisi

2. TARİHSEL GELİŞİM

2.1. Nanoparçacıkların Sınıflandırılması ve Üretim Yöntemleri

Boyuta bağlı özgün özelliklerinden dolayı, nanoboyutlu parçacıkların sentezlenmesi ve çöktürülmesi, geçtiğimiz yirmi yılda geniş ilgi görmüştür. Nano parçacıklar, ultraince filmler, nanoteller, nanotüpler ve 3 boyutlu (3D) nanoyapıların hazırlanması için yoğun deneysel çabalar sarfedilmiştir. Bunların yanında, 1 boyutlu (1D) nanotel ve nanotüpler, elektronların ve optik uyarılmaların verimli taşınabilmesinde kullanılır ve bu sebeple nanoboyuttaki bileşenlerde kritik fonkisyona ve entegrasyona sahip olması beklenmektedir. Tek boyutlu nanoyapıların elektronik cihazlarda kullanımı halen başlangıç aşamasındadır, ancak ileride nanoboyutta elektronik, optoelektronik, elektrokimyasal ve elektromekanik cihazların üretiminde arabağlantı ve fonksiyonel birim olarak kullanılması beklenmektedir [Rorvik et al., 2011].

Nanoyapılar, en az bir boyutu <100 nm olan, kütle formundan 1, 2, veya 3 boyutunu kaybederek, sırasıyla, nanometre kalınlıkta 2 boyutlu (2D) tabakalara, tek boyutlu nanotellere, ve boyutsuz nanoyığınlar haline dönüşmüş yapılardır [Lieber, 1998].

Son 20 yılda sıfır boyutlu (zero-dimensional, 0D) nanoyapıların (quantum dots) geliştirilmesinde pek çok araştırma grubu çalışmıştır. Çok çeşitli malzemelerin sıfır boyutlu üretimi için pek çok kimyasal yöntem geliştirilmiştir. Bu yapıların ebata bağlı olarak değişen özelliklerinin incelenmesiyle yeni kimyasal ve fiziksel keşifler yapılmıştır. Bu kuantum noktaları aktif bileşen olarak kullanarak, pek çok araştırma laboratuvarı nanoboyutta prototip cihazlar üretmiştir. Kuantum noktaları içeren uygulamaların bazıları lazerler, tek-elektron transistor, hafıza hücreleri, sensörler, optik dedektörler ve LED'lerdir. Bu uygulamaların çoğu için bir kuantum noktanın boyutunun, var olan fonksiyonel cihazların ulaşabileceği en küçük boyut olarak düşünülmektedir [Xia et al., 2003].

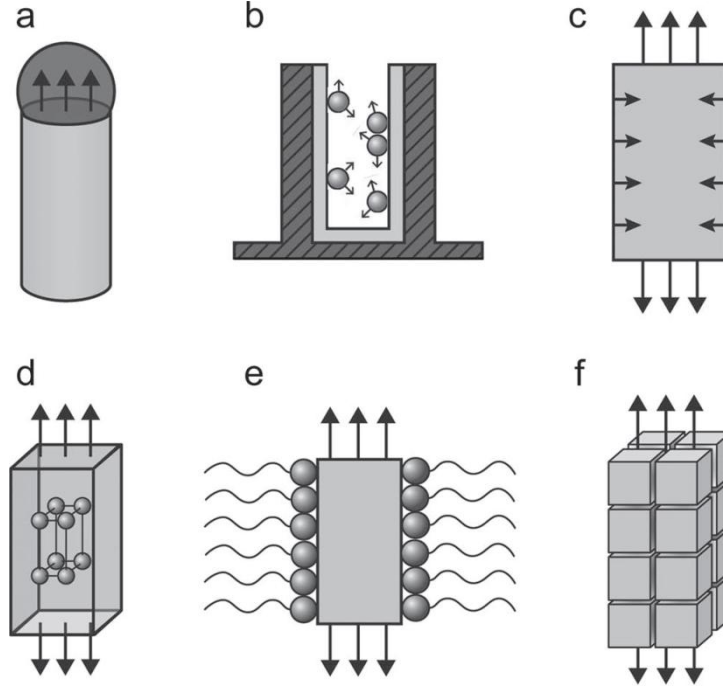
2.1.1. Tek Boyutlu Nanoyapılar ve Üretim Yöntemleri

İçi boş tek boyutlu nanoyapılar nanotüp olarak adlandırılırken, tek boyutlu nanoyapılara, nanoçubuk (nanorod), nanotel (nanowire), nanoşerit (nanobelt), nanoelyaf (nanofiber), nanoparmak (nanofinger), nanowhiscker gibi çeşitli isimler verilmektedir. Nanoçubuklar ve nanoteller uzunluk/çap oranına göre farklı adlandırılabilir. Örneğin, Murphy ve Jana nanoçubukları kalınlıkları 1-100 nm arasında uzunluk/çap oranları ise 1-20 arasında olarak tanımlarken, nanotelleri uzunluk çap oranı 20'den büyük olarak tanımlamışlardır [Rorvik et al., 2011].

Nanoyapıların üretimi genel olarak iki yaklaşımla ayrılabilir: “yukarıdan-aşağı (top-down)” ve “aşağıdan-yukarı (bottom-up)”. Yukarıdan aşağı yaklaşımı litografi, dağlama, öğütme ve probe tabanlı yöntemlerle büyük boyutlu yapıları küçültmeye çalışır. Aşağıdan-yukarı yaklaşımı ise nanoyapıları ayrı ayrı molekülleri üst üste dizilmesi mantığıyla çalışan kimyasal yöntemleri içerir. Fiziksel yukarıdan-aşağı yöntemler çok fazla çeşit tek boyutlu yapıların üretilmesinde kullanılabilir. Bu yöntemler elektron-ışın yada odaklanmış iyon ışın yazımı ve nanodamga gibi ileri nanolitografi teknikleri gerektirir. Ancak tek boyutlu ve çeşitli yapıları çok miktarda seri bir şekilde ve ucuza üretmek için büyük hüner gerekir. Diğer yandan kimyasal sentez yöntemleri tek boyutlu nanoyapıların üretilmesinde maliyet ve yüksek miktarlarda üretim açısından bir alternatif oluşturmaktadır [Xia et al., 2003].

Pek çok standart kimyasal üretim yöntemi kütleli malzemeleri üretirken reaksiyon ve difüzyonun itici gücü olarak yüksek sıcaklık kullanır. Ancak, yüksek sıcaklıkta gerçekleşen sinterleme sırasında, Ostwald ripening ve tane büyümesi gibi olaylardan tek başına durabilen ve boyutlarını koruyabilen nanoyapıların üretiminde kaçınılmalı veya bu olaylar çok dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Bu sebeple nanoyapıların üretiminde kullanılan kimyasal yöntemlerde sıklıkla düşük sıcaklıklar tercih edilir. Düşük sıcaklıklarda yeterli difüzyon hızının sağlanması için küçük boyutlu öncüller (topaklar ve kütleli parçacıklar yerine tek moleküller veya atomlar) ve öncüllerin rahatça difüze olabileceği ve çözünebileceği sıvı ortamlar kullanılır. Bu sebeple nanoyapıların üretiminde kullanılan kimyasal yöntemler genellikle “yaş kimyasal” yöntemler olarak adlandırılır. Yaş kimyasal yöntemlerin temel avantajı öncüllerin homojen karışabilmesi ve bu sayede difüzyon mesafesinin düşmesidir [Rorvik et al., 2011].

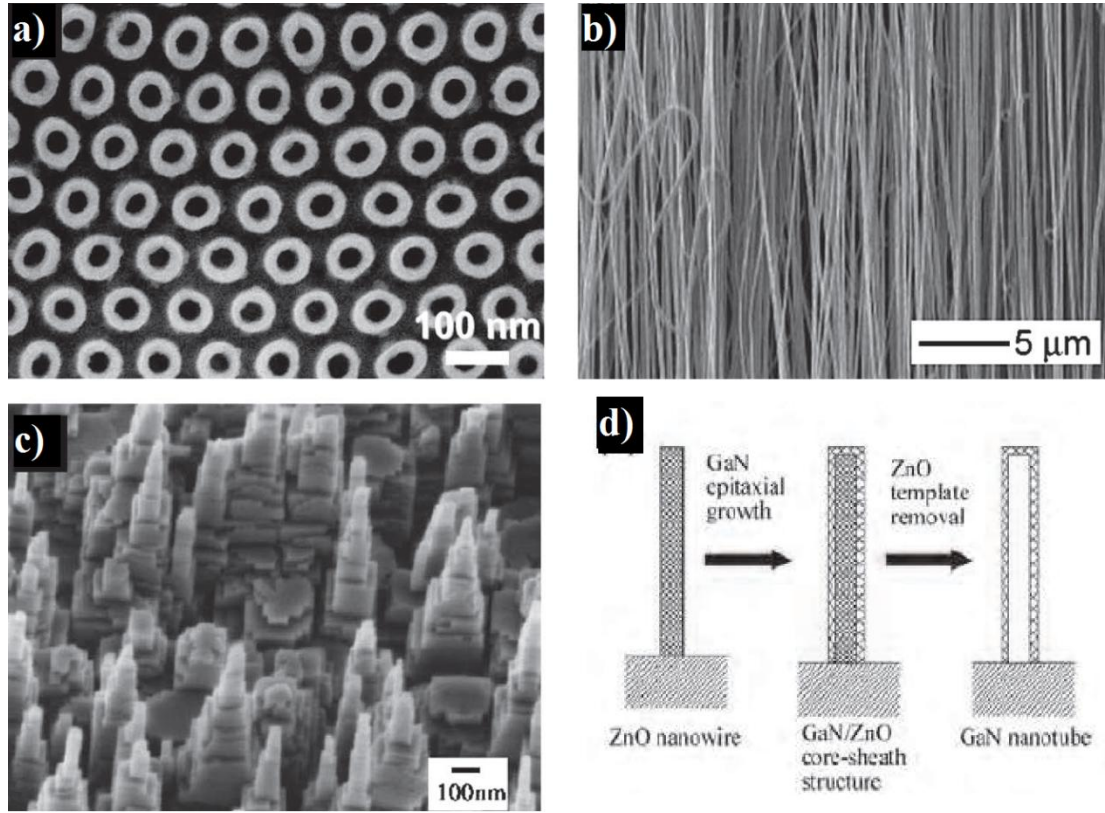
Tek boyutlu nanoyapıları kimyasal yöntemlerle sentezlerken anizotropik tane büyümesini Şekil 2.1. deki yöntemlerden biriyle indüklemek gereklidir [Rorvik et al., 2011]. Tek boyutlu yapıların üretimi şablon destekli ve şablonsuz üretimler olmak üzere ikiye ayrılır.



Şekil 2.1: Tek boyutlu yapıları üretmek için kullanılan çeşitli yöntemler: a) sıvı damlacıkla hapsedme, b) tek boyutlu bir şablonla hapsedme, c) bir mikroyapının eş eksenli olarak uzatılması, d) bir katının anizotropik yapısının kullanılması e) uygun kapatma ajanı kullanılarak belirli yüzeylerin büyümesinin kinetik olarak kontrol edilmesi, ve f) küresel olmayan 0D nanoyapıların uygun şekilde dizilmesi.

Şablonlu üretim yöntemlerinden bazıları boşluklu alumina (diğer adıyla anodik alüminyum oksit, AAO) veya iz açılmış polimer gibi negatif şablon kullanmaktır. Bu yöntemlerde, şablonun içerisinde bir solüsyonun sızabileceği delikler veya kanallar bulunur. Daha sonra uygun bir ısı işlemiyle solüsyon uçurularak malzemenin kanalların yüzeylerinde kristalleşmesi sağlanır. Uygun çözücü ile şablon çözdürülerek nanoyapı elde edilir. Nanotüpler daha çok bu yöntem ile üretilir, ancak nanotellerin bu yöntemle üretimi de rapor edilmiştir. Bu üretim yönteminin sonucu elde edilen ürünler genellikle çok kristalli yapıdadır. Negatif şablon yöntemi yanında nano yapılar litografi veya dağlama ile oluşturulmuş basamaklı yüzeyler üzerinde de büyütülebilir. Bunun yanında çok çeşitli malzemeler elektrospinning ile nanotel veya nanoelyaf haline getirilebilir. Elektrospinning yönteminin temelinde, çok viskoz bir

polimer çözeltisinden eşeksenli şekilde fiber çekilmesi ve daha sonra çözücünün uzaklaştırılarak istenilen malzemenin elyaf şeklinde elde edilmesi yatar.



Şekil 2.2: Çeşitli yöntemlerle üretilmiş nanoyapılar a) AAO şablon b) elektrospinning c) altlık üzerinde büyüme d) pozitif şablon.

Bu yöntemle elde edilen fiberler çok tanelidir. Nanotel, nanoçubuk ve nanotüpler pozitif şablon olarak kullanılarak da yeni nanoyapılar elde edilebilir. Pozitif şablon yönteminde ise şablonun etrafı istenilen malzeme ile kaplanarak nanoyapılar elde edilir. Daha sonra şablon kimyasal dağlama veya ısıtıl işlem ile uzaklaştırılır [P. M. Rorvik et al., 2011]. Şekil 2.2.'de çeşitli yöntemlerle elde edilen nanoyapılara ait SEM görüntüleri (a-c) ve diyagram (d) verilmiştir [Rorvik et al., 2011].

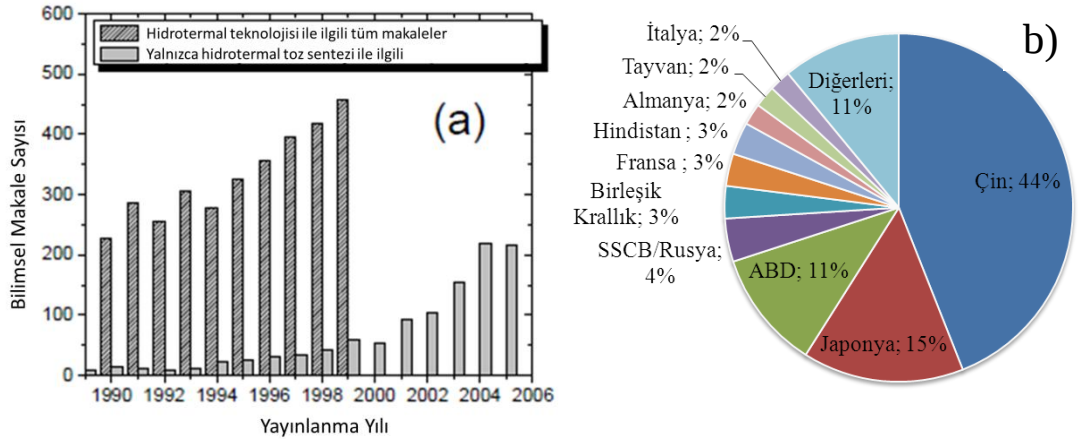
Nanoyapıları üretmek için kullanılan diğer yöntemler ise ergiyik tuz yöntemi, hidrotermal sentez ve termolizdir. Bu üç yöntemde ortak noktası, tek boyutlu yapıların bir solüsyon içerisinde oluşturuluyor olması ve Şekil 1.1d-f'deki yöntemlerden biriyle gerçekleşiyor olmasıdır. Şablonsuz yöntemlerle tek kristal 1D yapılar üretmek şablonlu yöntemlere göre daha kolaydır. Ergiyik tuz yönteminde kloritler, nitratlar ve hidroksitler gibi çeşitli tuzlar kullanılabilir. Bu yöntemin temel

mekaniği yüzey enerjileri ve oluşumlar arasındaki arayüzey enerjileriyle alakalıdır. Belirli bir şekle dönüşerek enerjilerini en düşük hale getirmeye çalışırlar. Hidrotermal yöntemde öncüller, çözücü ve bazı durumlarda yüzey aktif maddeler ve diğer katkıları karıştırılır ve kapalı bir kabın içerisine konur. Yükselen sıcaklıkla kabın içerisindeki basınç artar ve koşullar sentez için gerekli kritik duruma ulaşır. Bu sebeple reaktiflerin çözünürlüğü ve reaktivitesi artar ve diğer yöntemlere göre oldukça düşük sıcaklıklarda tek boyutlu nanoyapıların kristalleşmesi sağlanır. Termoliz (termal bozunma) pek çok 0D, 1D ve 2D nanoyapıların sentezlenmesinde kullanılır. Tipik bir termoliz işleminde moleküler öncüller sıcak ($\approx 100-350^{\circ}\text{C}$) yüzey aktif madde içeren organik çözücü içerisine enjekte edilir. Önce çok hızlı bir şekilde monomer konsantrasyonunda artış, ardından monomerlerin bir araya gelerek nanokristaller şeklinde büyümesi gerçekleşir. Şablon olmadan 1D büyümenin tam anlamıyla mekanizmasını belirlemek oldukça zordur. Tek boyutlu büyümenin gerçekleşmesi, birbirlerinden farklı enerjilere sahip kristal düzlemleri olan anizotropik malzemelerde daha kolaydır (Şekil 2.1d) [Rorvik et al., 2011].

Nano boyutta sodyum niyobat ise hidrotermal yöntem, termoliz, ergiyik tuz yöntemi ve birlikte çöktürme ile elde edilen öncüllere ısı işlem uygulanmasıyla elde edilmiştir [Rorvik et al., 2011]. Literatür incelendiğinde nano boyutta, tek boyutlu ve iğnesel morfolojide sodyum niyobat tozlarının hidrotermal yöntemle sentezlendiği görülmüştür. Bu sebeple yukarıda bahsedilen nano boyutta toz üretme yöntemlerinin içerisinde bu çalışma için hidrotermal yöntem tercih edilmiştir.

2.1.2. Hidrotermal Yöntem ve Özellikleri

Hidrotermal yöntem ile ilgili ilk makaleler 19. yüzyılın ortalarında ortaya çıkmaya başlamıştır. Hidrotermal araştırmalar jeolojistler tarafından Dünya'nın yer kabuğunda meydana gelen doğal hidrotermal süreçleri simüle etmek ve anlamak amacıyla kullanılmıştır. Hidrotermal araştırmalar, hidrotermal basınç kapları üzerine yapılan mühendisliğin gelişmesiyle beraber artmıştır. 20. yüzyıl, hidrotermal sentezin malzeme üretiminde ve özellikle tek kristal üretiminde önemli bir teknoloji olduğunun anlaşıldığı dönem olmuştur. Son yıllarda, kolay koşullarda ($T < 350^{\circ}\text{C}$, $P < 100\text{MPa}$) üretilen malzemelerin sayısının çoğalmasıyla birlikte hidrotermal senteze olan ticari ilgi artmıştır [Riman et al, 2002]. Geçmiş yıllarda hidrotermal yöntem teknolojisi ve hidrotermal yöntem ile toz sentezi üzerine yapılan çalışmalara ait yayınlarla ilgili grafik ve bu yayınların ülkelere göre dağılımı Şekil 2.3. de verilmiştir [Suchanek et al., 2006].



Şekil 2.3: a) 1989-2005 arası hidrotermal yöntemle seramik elde edilmesi üzerine yapılan yayınlar ve hidrotermal teknoloji üzerine yapılan bütün yayınlar; b) 1989-2005 arası hidrotermal yöntemle seramik elde edilmesi üzerine yapılan yayınların ülkelere göre dağılımı.

Hidrotermal sentez; sulu bir ortamda, yüksek sıcaklıkta ($T > 25^{\circ}\text{C}$) ve basınçta ($P > 100\text{kPa}$) seramik malzemeyi doğrudan çözelti içerisinde çöktürmektir. Sentez esnasındaki basınç, genellikle solüsyonun ısıtılmasından dolayı ortaya çıkan denge buhar basıncıdır. Eğer istenirse ekstra basınç sağlanabilir. Hidrotermal sentez sırasında kullanılan reaktifler genellikle öncül olarak adlandırılır ve çözelti, jel veya süspansiyon içerisinde kullanılır. Mineralleştirici ise çözünürlüğü arttıran, genellikle

yüksek molarite seviyelerinde (örn. 10 M) kullanılan organik veya inorganik katkılardır. Bunlar haricinde katılan diğer organik veya inorganik katkılar dağıtıcı olarak kullanılırlar yada kristal şeklini kontrol etmek için eklenirler. Hidrotermal sentez için üst sınır 1000°C ve 500 MPa basınca kadar çıkar. Ancak, toplu üretim için bakacak olursak sıcaklık 350°C, basınçta 100 MPa civarına düşer (suyun bu sıcaklıktaki buhar basıncı 16 MPa civarındadır). Bu şartların altı uygun koşullar, üstü ağır koşullar olarak adlandırılır.

Hidrotermal yöntemin pek çok avantajı vardır. Toz, fiber, tek kristal, yekpare seramik yapılar, metal-seramik-polimer üzerine seramik kaplamalar gibi, çok çeşitli şekle sahip seramikler üretilebilir. Düşük sıcaklık sebebiyle az enerji tüketir, atıkları geri dönüştürülebilir veya doğaya zarar vermeyecek hale getirilip atılabilir. Düşük sıcaklık sayesinde, uçucu elementlerin yapıdan uzaklaşması ve sitokiyometrinin bozulması gibi sorunlarla karşılaşılmaz. Tek kristal α -kuartz gibi bazı malzemelerin üretimi yalnızca hidrotermal yöntem ile mümkündür. Yüksek sıcaklık gerektiren geleneksel yöntemlerle elde edilemeyen bazı yarı kararlı oksit fazları (tungsten, molibden, vanadyum, mangan gibi) bu yöntemle elde edilebilir. Hidrotermal yöntemi geliştirmek için mikrodalga, elektrokimya, ultrason, mekanokimya, optik ışınlam, sıcak pres gibi çeşitli yöntemlerle hibritleştirmeye gidilmiştir [Riman et al, 2002].

2.1.3. Sodyum Niyobat (NaNbO_3) Fazları ve Özellikleri

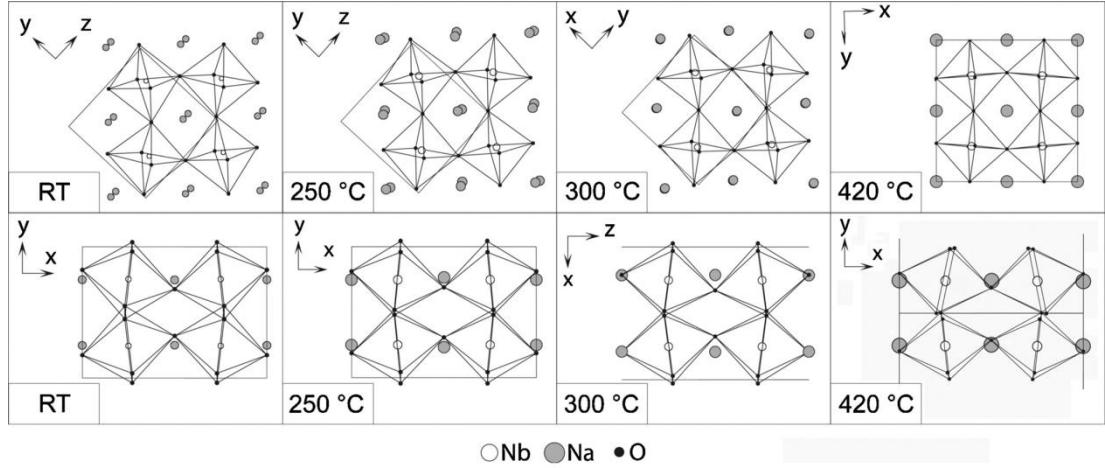
Sodyum niyobat (NaNbO_3 - NN) Matthias tarafından 1949 yılında keşfedilmiştir ve oksijen perovskit ailesinin en fazla faz geçişine sahip olan üyesidir. NN ile ilgili ilk detaylı çalışmalar 1951 yılında optik mikroskop ve X-ışınları kırınımı ile yapılmış ve oda sıcaklığı ile 700°C arasında 3 faz geçişi belirlenmiştir. 1955 yılında oda sıcaklığında hem ferroelektrik hemde antiferroelektrik faz geçişlerinin olabileceği bulunmuştur. Tek kristallerde faz geçişleri ile ilgili detaylı araştırmalar 1966-1973 yılları arasında Cambridge Crystallographic Laboratory’de yapılmıştır. Sodyum niyobatin yedi fazını göstermişlerdir [Koruza et al., 2010]. Bu fazlar tablo 2.1.’de verilmiştir [Mishra et al., 2011].

Tablo 2.1: Sodyum niyobat kristalinin polimorflarının adlandırılması ve kararlı olduğu sıcaklık aralığı.

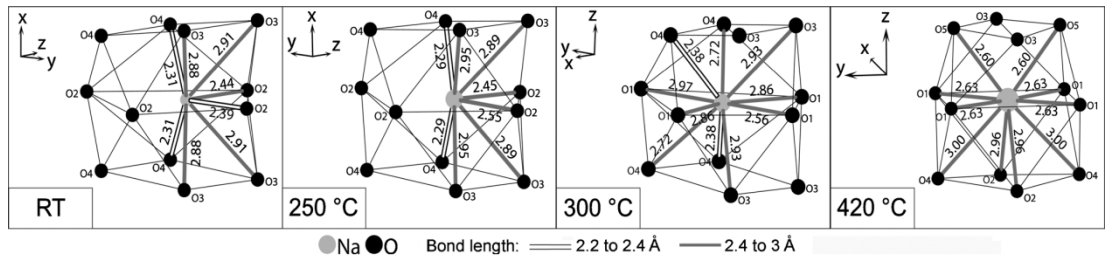
Fazın Adlandırılması	Sıcaklık Aralığı	Kristal Yapısı	Nokta Grubu
N	173 K altında	Rombohedral	$R3c$
P	300 K – 650 K	Orthorombik	$Pbcm(Pbma)$
R	650 K – 770 K	Orthorombik	$Pnmm$
S	755 K – 825 K	Orthorombik	$Pbnm$
T_1	810 K – 865 K	Orthorombik	$Cmcm$
T_2	865 K – 950 K	Tetragonal	$P4/mbm$
U	950 K üzeri	Kübik	$Pm\bar{3}m$

Oda sıcaklığındaki P fazı orthorombik ($Pbma$) ve antiferroelektrik olarak belirlenmiştir. Daha sonra yapılan bir nötron kırınımı çalışması oda sıcaklığı fazının daha düşük simetrilere de sahip olması gerektiğini göstermiştir. Raman spektroskopisinin 1996 yılında ticari olarak satılmasıyla beraber yapılan çalışmalar sodyum niyobatin 190°C civarında yeni bir faz (P') geçişine sahip olduğu ve 376°C sıcaklığa kadar kararlı olduğu görülmüştür ve bu fazın orthorombik ve antiferroelektrik olması beklenmektedir. Son zamanlarda yapılan Raman spektroskopisi, XRD ve dielektrik ölçümleri sonucu yeni fazlar belirlenmiştir. Bunlar $-23^\circ\text{C} - 137^\circ\text{C}$ arası monoklinik faz P_m , $137 - 187$ arası “invar” etkisi gösteren kusurlu faz (INC), $187 - 360$ arası orthorombik P_o fazıdır [Koruza et al., 2010].

Ancak bu üç faz Mishra ve arkadaşlarının yaptığı detaylı Rietveld analizlerinde gözlemlenmemiştir. Sodyum niyobat tozunun çeşitli sıcaklıklarda hesaplanan yapılarına ait çizimler Şekil 2.4. [Koruza et al., 2010] ve Şekil 2.5.'te [Koruza et al., 2010] verilmiştir.



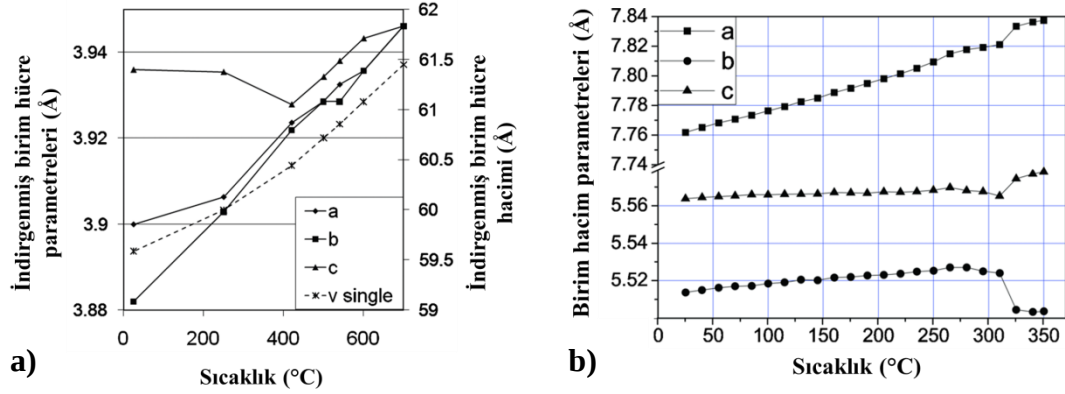
Şekil 2.4: Oda sıcaklığı, 250°C, 300°C, 420°C sodyum niyobat tozunun hesaplanan yapılarının çizimleri.



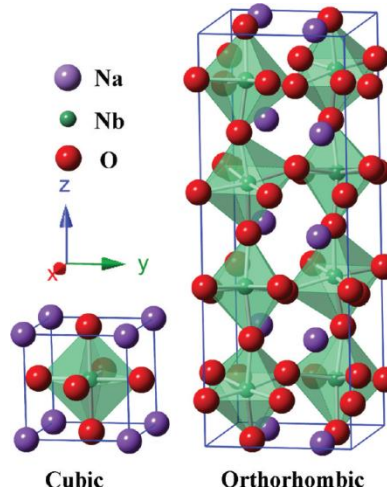
Şekil 2.5: Oda sıcaklığı, 250°C, 300°C ve 420°C sıcaklıklarda sodyum niyobat içerisinde Na(2) pozisyonlarında küboktahedral boşluklar gözlemlenmiştir. Daha açık görülebilmesi için 3Å dan küçük olan uzunluklar gösterilmiştir.

Özellikleri iyi bilinen *P* fazına ek olarak, NaNbO_3 'ün diğer bir polimorfu olan *Q* fazı da oda sıcaklığında elde edilebilir. Bu faz genel olarak elektrik alan veya katkılama ile elde edilebilir. Bu polimorf simetri merkezi olmayan Pmc2_1 nokta grubuna ait ferroelektrik fazdır. Bu faz 270°C - 333°C arasına kadar kararludur. Yapılan detaylı TEM çalışmasına göre bu faz da bir seri faz geçişi gösterir. Bunlar; $Q \rightarrow Q1$ (250-280 °C), $Q1 \rightarrow Q2$ (450°C), $Q2 \rightarrow S$ (500°C) fazlarıdır [Koruza et al., 2010].

Oda sıcaklığı fazının (RT) indirgenmiş latis parametreleri a, b, ve c sırasıyla, 3.8999(2) Å, 3.8819(2) Å, ve 3.9359(2) Å olarak belirlenmiştir [Koruza et al., 2010]. Sıcaklığa bağlı indirgenmiş birim hücre parametrelerinin ve birim hücre parametrelerinin değişimi Şekil 2.6.'de [Koruza et al., 2010] verilmiştir. Şekil 2.7.'de [Li et al., 2012] kübik ve ortorombik yapıdaki NaNbO_3 kristallerine ait üç boyutlu şematik yapılar verilmiştir.



Şekil 2.6: a) İndirgenmiş birim hücre parametreleri ve hacmi b) Birim hücre parametreleri.



Şekil 2.7: Kübik ve ortorombik yapıdaki NaNbO_3 'ün şematik kristal yapısı.

2.1.4. Hidrotermal Yöntem ile Sodyum Niyobat Üretimi

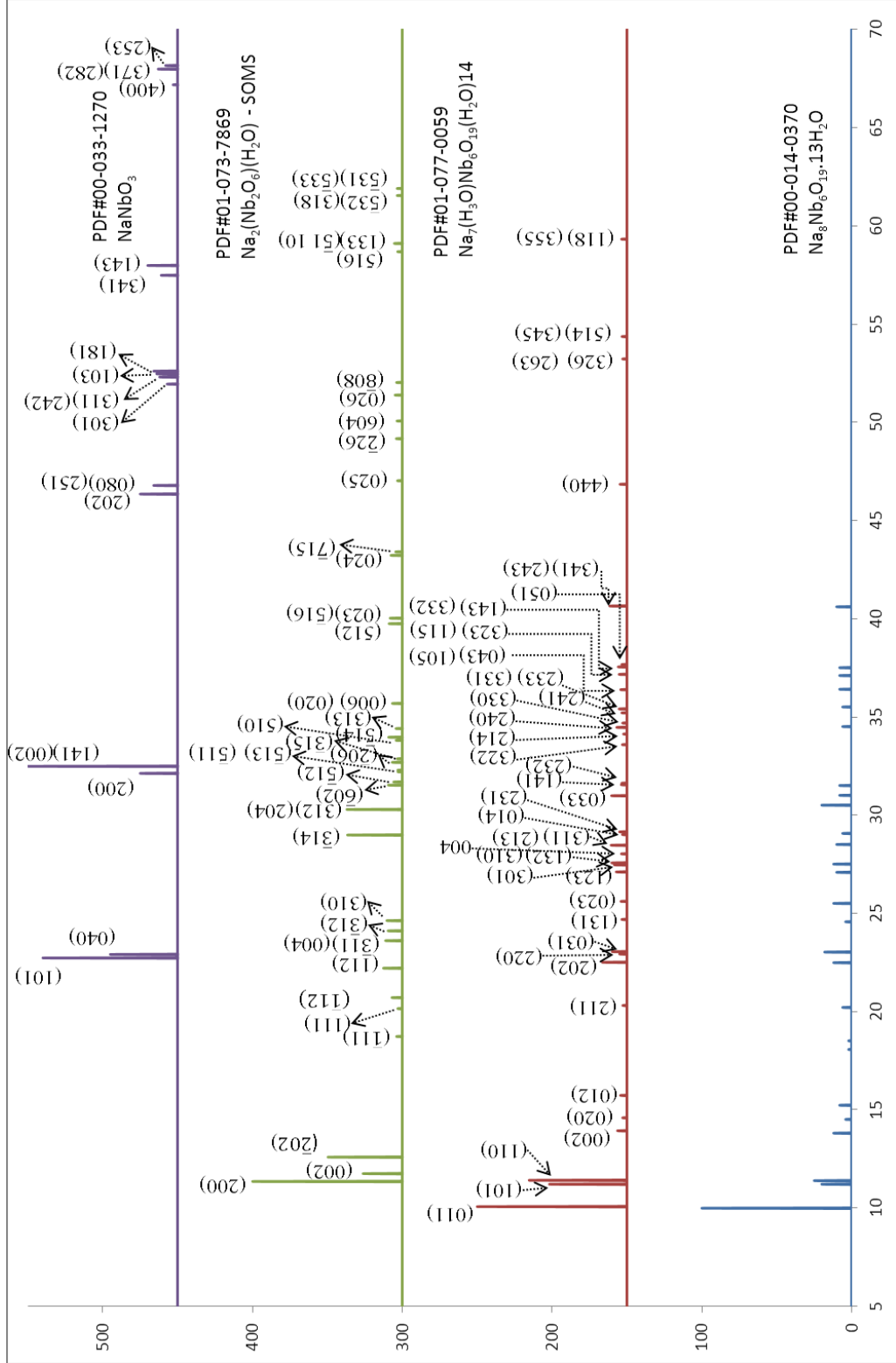
Hidrotermal yöntemle sodyum niyobat üretimi üzerine yapılan yayınlara bakıldığında ya 3 farklı öncül tozun ısıtılması sonucu NaNbO_3 fazının elde edildiği ya da yüksek sıcaklıkta hidrotermal şartlar uygulanarak doğrudan üretildiği görülmüştür. Bahsedilen öncül tozların ve doğrudan üretilen NaNbO_3 tozunun JCPDS kart numaraları ve XRD pikleri Şekil 2.8’de verilmiştir.

Literatür incelendiğinde farklı molarite değerleri, sıcaklıklar ve süreler denenerek aynı yapıların bulunabildiği görülmektedir. Temel olarak sıcaklık arttırıldığında ve/veya süre uzatıldığında doğrudan kübik yapıda NaNbO_3 fazının oluştuğu, bu parametreler azaltıldığında ise çubuk ve tel şeklindeki ara fazların oluştuğu görülmektedir.

[Pan et al., 2011] yaptığı çalışmada kübik morfolojide NN tozları elde edilmiştir. Çalışmada 30 ml saf su içerisinde 0,01 mol Nb_2O_5 için,

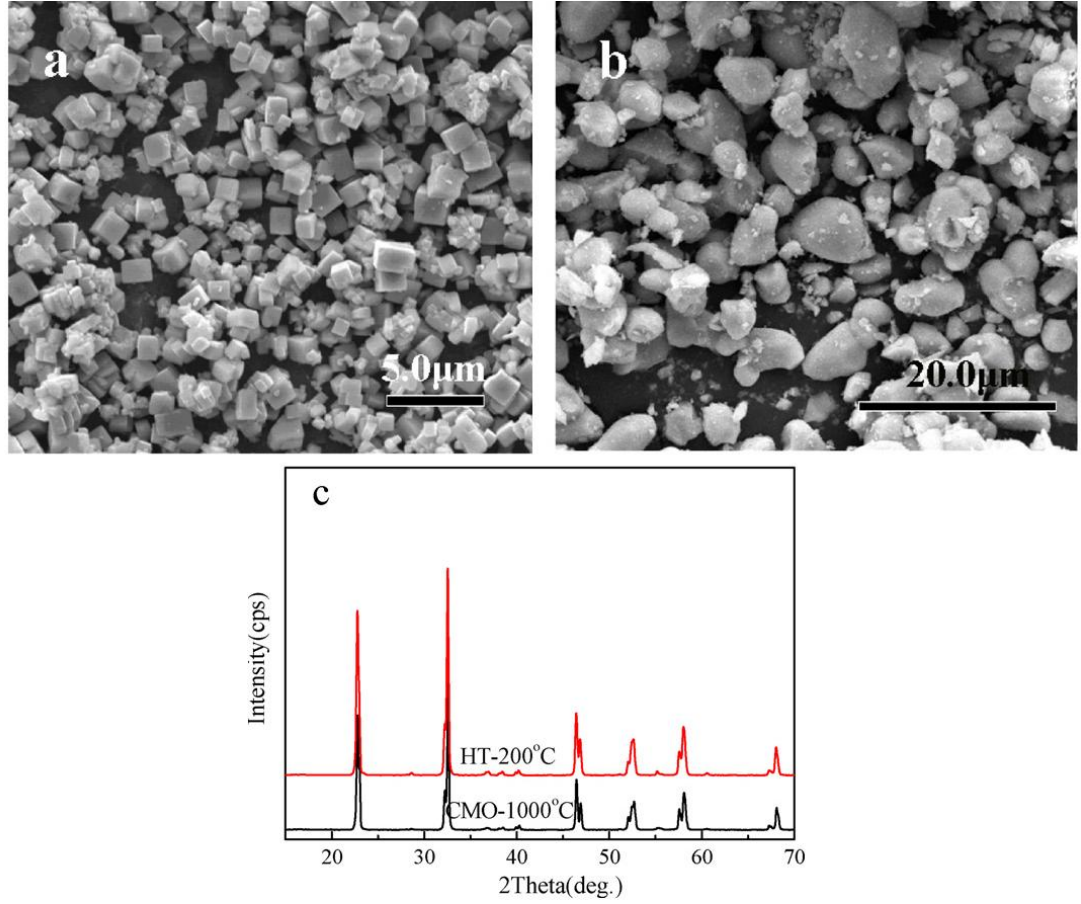
- 2,64 M NaOH molaritesinde, 24 saat sürede 180°C, 200°C ve 220°C sıcaklıkları,
- 200°C sıcaklıkta 24 saat sürede 0,66 M NaOH ile 2,64 M NaOH arası konsantrasyonlar,
- 2,64 M NaOH molaritesinde, 200°C sıcaklıkta 2 saat ile 48 saat arası süreler denenmiştir.

İncelenen bu parametreler sonucu NN tozlarının hazırlanması için en uygun şartlar 2,64 M NaOH molaritesinde 200°C sıcaklıkta 24 saat olarak belirlenmiştir. Yazarlar bu çalışmayı [Maeda et al., 2010] ve [Zhu et al., 2006]’nın yaptığı çalışmalarla karşılaştırmıştır. Bahsi geçen makalelerde molariteler sırasıyla 9M ve 10M olarak belirlenmiştir. NaOH kimyasalının doğayı kirlettiğini ve kendi yöntemlerinin daha düşük NaOH molaritesinde aynı tozları elde ederek doğayı daha az kirlettiğini belirtmişlerdir.



Şekil 2.8: NaNbO_3 fazı ve öncül fazlarının JCPDS kartları.

Şekil 2.9.'da [Pan et al., 2011] yaptığı çalışmaya ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 2.9: a) Hidrotermal yöntem ile üretilen tozların SEM görüntüsü b) Katı hal sentezi (CMO) ile üretilen tozların SEM görüntüsü c) XRD desenleri.

Tablo 2.2: NN seramiklerinin dielektrik ve piezoelektrik özellikleri

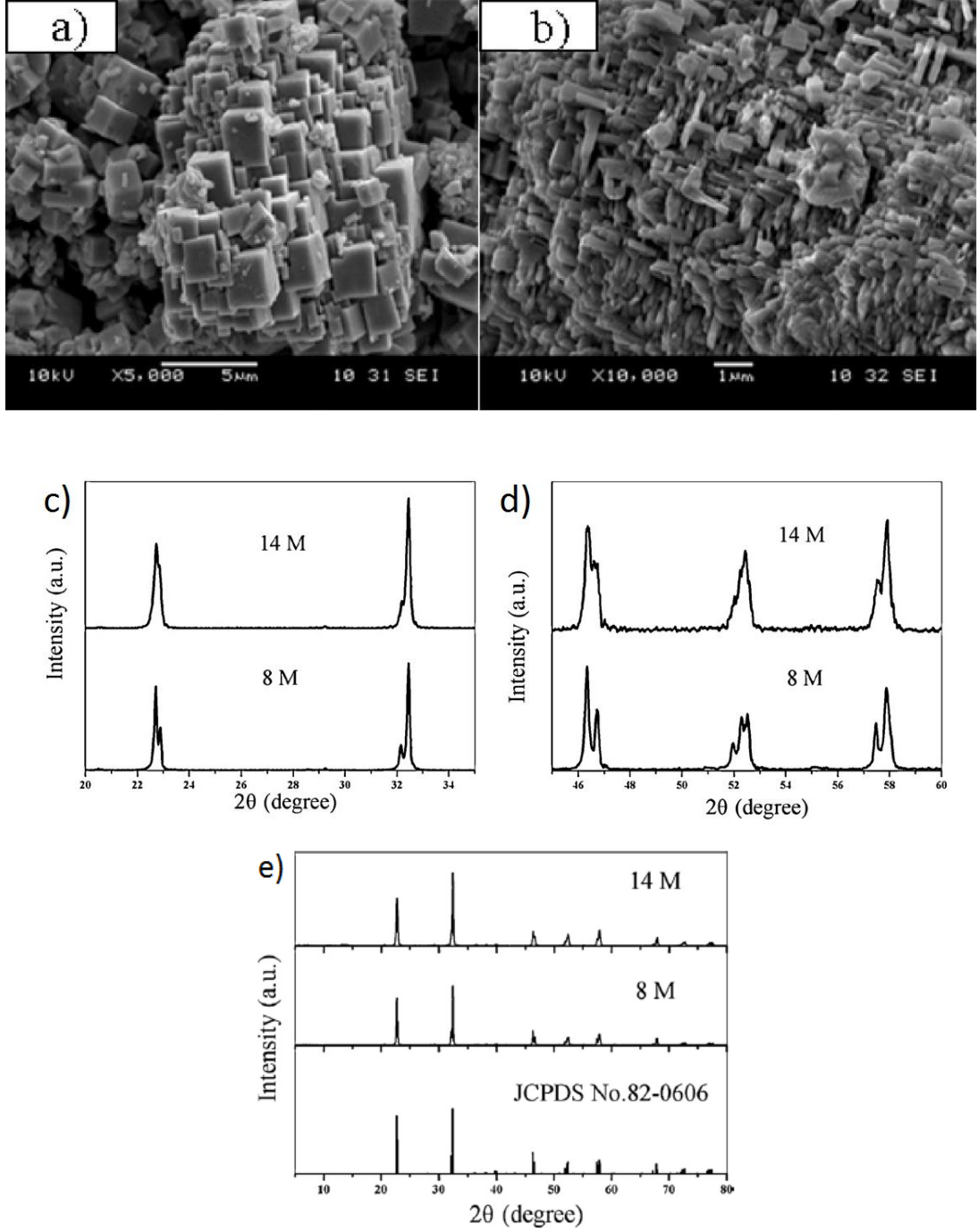
Özellikler	d_{33} (pC/N)	ϵ_m (1 kHz)	K_p	T_c (°C)
Hidrotermal	41	1565	0,30	378
Geleneksel	34	1409	0,27	369

[Song et al., 2011] yaptığı çalışmada çubuk, tel ve kübik morfolojide NN kristalleri elde edilmiştir. Bu çalışmada 25 ml saf su içerisinde belirlenen miktarda Nb_2O_5 çözündürülmüş ve belirlenen sıcaklık ve sürede hidrotermal şartlar uygulanmıştır. Bu şartlar;

- i) 180°C sıcaklıkta, 8 saat süreyle, 0,1 M Nb_2O_5 molaritesinde 8 M ve 14 M NaOH molariteleri,

- ii) 180°C sıcaklıkta 8 saat süreyle, 14 M NaOH molaritesinde 0,2-0,1-0,05-0,03 M Nb₂O₅ molariteleri,
- iii) 14 M NaOH molaritesinde, 0,05 M Nb₂O₅ molaritesinde, 8 saat süreyle 130°C, 160°C ve 180°C sıcaklıkları,
- iv) 160°C sıcaklıkta, 0,03 M Nb₂O₅ molaritesinde, 14 M NaOH molaritesinde 4-8-24 saat süreleri,
- v) 160°C sıcaklıkta, 4 saat süreyle, 14 M NaOH molaritesinde ve 0,03 M Nb₂O₅ molaritesinde üretilen numunelerin ısıtılma sıcaklıkları 350-400-500°C olarak çalışılmıştır.

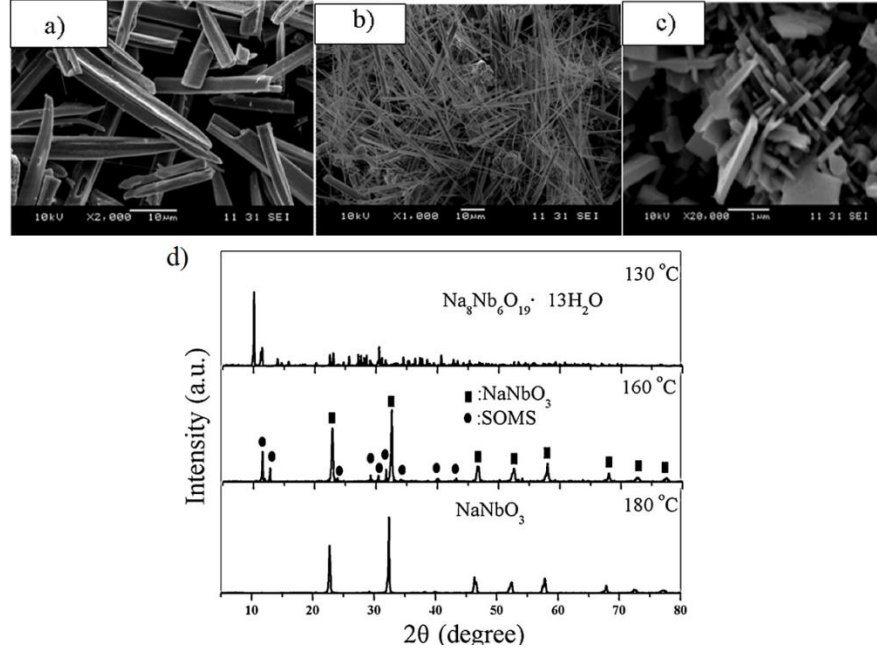
i) numaraları şartlarda üretilen numuneler incelendiğinde her iki molarite değerinde de NaNbO₃ tozlarının doğrudan elde edildiği görülmektedir. XRD desenlerine bakıldığında 45-60° arasında iki farklı molaritede üretilen tozlar arasında pik ayrışması görülmektedir. Ayrıca SEM görüntülerine bakıldığında 8 M NaOH çözeltisinde hazırlanan tozlar kübik olmaya eğilim gösterirken 14 M NaOH çözeltisinde hazırlanan tozlar plakasal olmaya eğilim göstermektedirler. Benzer şekilde ii) şartlarında hazırlanan numunelerde de Nb₂O₅ molaritesi arttıkça kübik yapıya yatkınlık ve pik ayrışması görülmektedir [(Şekil 2.10a.) ve (Şekil 2.10b)] kartı [Song et al., 2011].



Şekil 2.10: i) şartlarında hazırlanan numunelerin XRD desenleri ve SEM görüntüleri
a) 8 M NaOH b) 14 M NaOH c) 20-35° arası genişletilmiş desen d) 45-60° arası
genişletilmiş desen e) elde edilen XRD desenleri ve JCPDS.

Sıcaklık parametresinin incelendiği iii) şartlarında, 130°C’de çubuk şekilli $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ fazı, 180°C de ortorombik NaNbO_3 elde edilirken 160°C de ortorombik NaNbO_3 fazı ile SOMS fazı bir arada elde edilmiştir. Sıcaklık artışıyla beraber Nb_2O_5 fazının öncelikle çubuk şekilli hegzanıyobata, daha sonra fiber şekilli SOMS yapısına dönüşmesi en son ise yüksek sıcaklıkta plakasal NaNbO_3 yapısına

dönüşmesi gösterilmiş, bu dönüşüm [Zhu et al., 2006] yaptığı çalışmayla desteklenmiştir. Bu dönüşüme ait SEM görüntüleri ve XRD desenleri Şekil 2.11.'de [Song et al., 2011] verilmiştir.



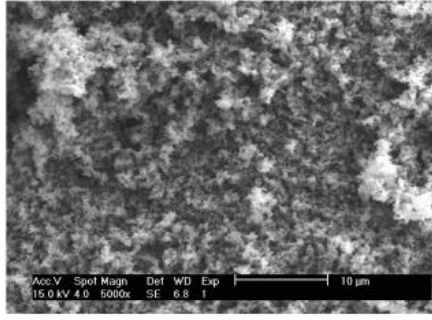
Şekil 2.11: iii) şartlarında hazırlanan numunelerin SEM görüntüleri a) 130°C b) 160°C c) 180°C ve d) XRD desenleri.

iv) numaralı şartlarda üretilen numuneler incelendiğinde 4 saat hidrotermal şartların uygulandığı numunede $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, SOMS ve NaNbO_3 fazları bir arada bulunmaktadır. Süre arttıkça 8 saat sonunda çubuk şekilli $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ fazının yok olduğu, az miktar SOMS ile birlikte NaNbO_3 fazının elde edildiği görülmektedir. 24 saat sonunda ise saf NaNbO_3 fazının oluştuğu görülmektedir. v) numaralı şartta ise 4 saat süre sonunda elde edilen bu 3 fazlı yapının 350°C sonunda tamamen NaNbO_3 fazına dönüştürülebildiği gösterilmiştir. Sıcaklık artışıyla beraber morfolojinin bozulduğu, agglomerasyona gidildiği görülmüştür. Bu çalışmada $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, SOMS ve NaNbO_3 fazları oluşturulmuş ancak $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ve NaNbO_3 fazları tek başlarına oluşturulabilirken SOMS fazı tek başına elde edilememiştir.

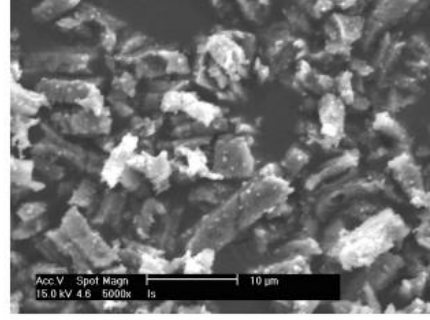
[Zhu et al., 2006] yaptığı çalışmada süre ile morfolojinin değişimi çok detaylı bir şekilde incelenmiş ve çubuk, tel ve kübik yapılar saf olarak ayrı ayrı elde edilmiştir. Çalışmada 60 ml saf su içerisine 10 M NaOH çözeltisi hazırlanmış ve 1 g Nb_2O_5 çözdürülmüştür. Bu hazırlanan karışıma 100-180°C sıcaklıklar arasında, 30

dk ile 48 saat arasında hidrotermal şartlar uygulanmıştır. Süre çalışması 180°C sıcaklıkta 30, 60, 80, 100, 120, 140 ve 180 dk olarak gerçekleştirilmiştir. İlk başta eklenen reaktif Nb₂O₅ (Şekil 2.12a) yaklaşık 100 nm tane boyutuna sahiptir. Şekil 2.12b'de görüldüğü üzere yoğun NaOH çözeltisiyle hızlıca reaksiyona girerek birkaç mikronluk tanelere ardından da çubuk benzeri yapılara (Şekil 2.12c) dönüşmektedirler. Süre ilerledikçe bu yapıların boyu uzamaya, boy/en oranı artmaya başlamıştır. Tel benzeri yapılar ilk olarak 100 dk'lık numunelerde (Şekil 2.12e) gözlemlenmiştir. Süre 120 dk'ya uzatıldığında yüksek saflıkta niyobat fiberlerin olduğu görülmektedir. Süre ilerledikçe bu yapılar küplere dönüşmüştür. Bu çalışma ile sadece süre değiştirilerek istenilen morfolojinin elde edilebileceği gösterilmiştir.

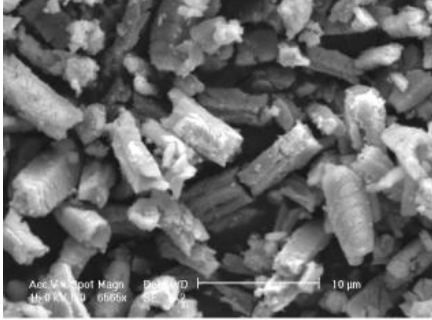
Bu farklı morfolojilerin farklı fazlara ait olduğu yapılan XRD çalışmasıyla gösterilmiştir. Şekil 2.13a'da görüldüğü üzere süre ilerledikçe XRD desenindeki pikler belirgin şekilde değişmektedir. 60, 120, 180°C sıcaklıklarındaki fazlar Tablo 2.3.'te verilmiştir [Zhu et al., 2006]. Bu fazlardan fiber yapıdaki SOMS fazı daha ayrıntılı olarak incelenmiştir. SOMS yapısını daha netleştirmek için RIETICA programı kullanılarak Rietveld yöntemi ile XRD deseni fit edilmiştir. Başlangıç parametresi olarak [Xu et al., 2004] elde ettiği veriler kullanılmıştır (uzay grubu C2/c, a = 17,0511 Å; b = 5,0293 Å; c = 16.4921 Å; β = 113.942°). Ölçülen data ile hesaplanan data iyi bir şekilde eşleşmiştir ve uzay grubu C2/c a = 17.0546(5) Å; b = 5.0293(2) Å; c = 16.5447(7) Å; β = 113.907° olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu Rietveld iyileştirme çalışmasından elde edilen ana kırınım pikleri Şekil 2.13b'de verilmiştir. Bu sonuçlar 120 dk sonunda elde edilen numunede sadece monoklinik yapıdaki niyobat kristalleri olduğunu göstermektedir. Ancak bu faz yarı kararlı bir fazdır ve süre artışıyla beraber bu fiberler kübik yapılara dönüşmektedir. Bu kübik



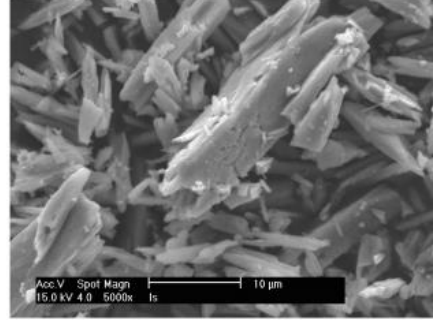
a (Nb_2O_5)



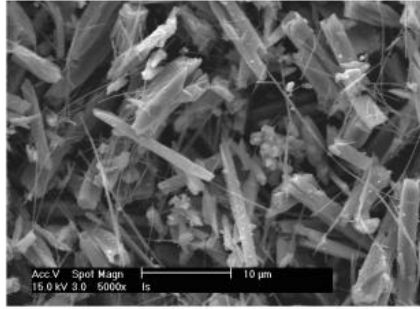
b (Nb-30)



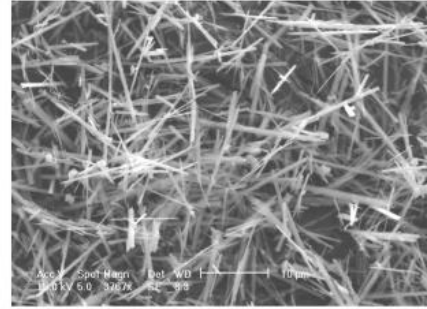
c (Nb-60)



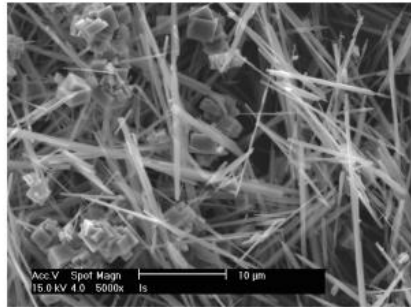
d (Nb-80)



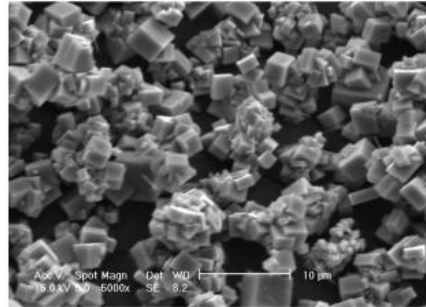
e (Nb-100)



f (Nb-120)



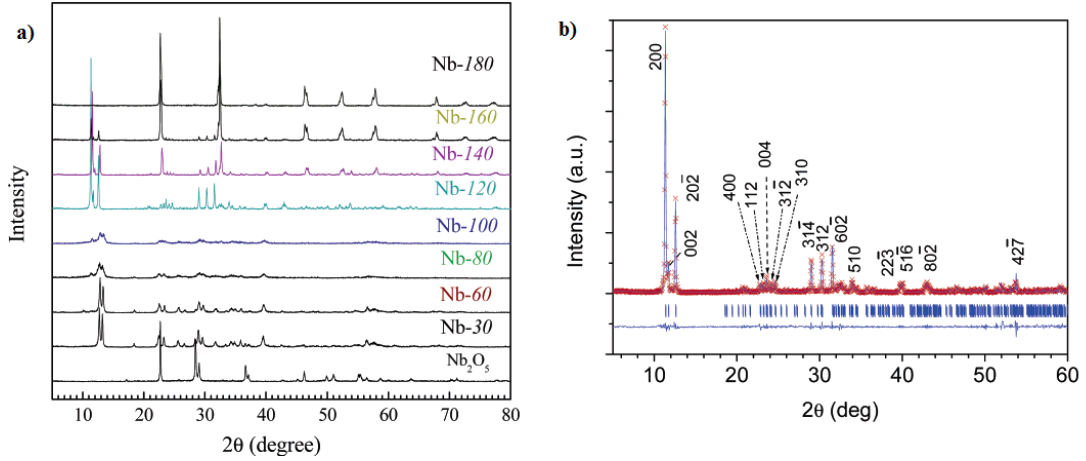
g (Nb-140)



h (Nb-180)

Şekil 2.12: Reaksiyon süresi ilerledikçe morfolojinin değişimi SEM görüntüleriyle gösterilmiştir. a) başlangıç tozu Nb_2O_5 b) 30 dk c) 60 dk d) 80 dk e) 100 dk f) 120 dk g) 140 dk ve h) 180dk.

yapılara sodyum niyobatin ortorombik, tetragonal ve monoklinik polimorfları arasında en uygun olan tetragonal olan latis olarak belirlenmiştir (uzay grubu $P4/mbm$ $a = 5.516(1) \text{ \AA}$, $c = 3.944(1) \text{ \AA}$). Süre 48 saate uzatılsa da bu yapı değişmemiştir.



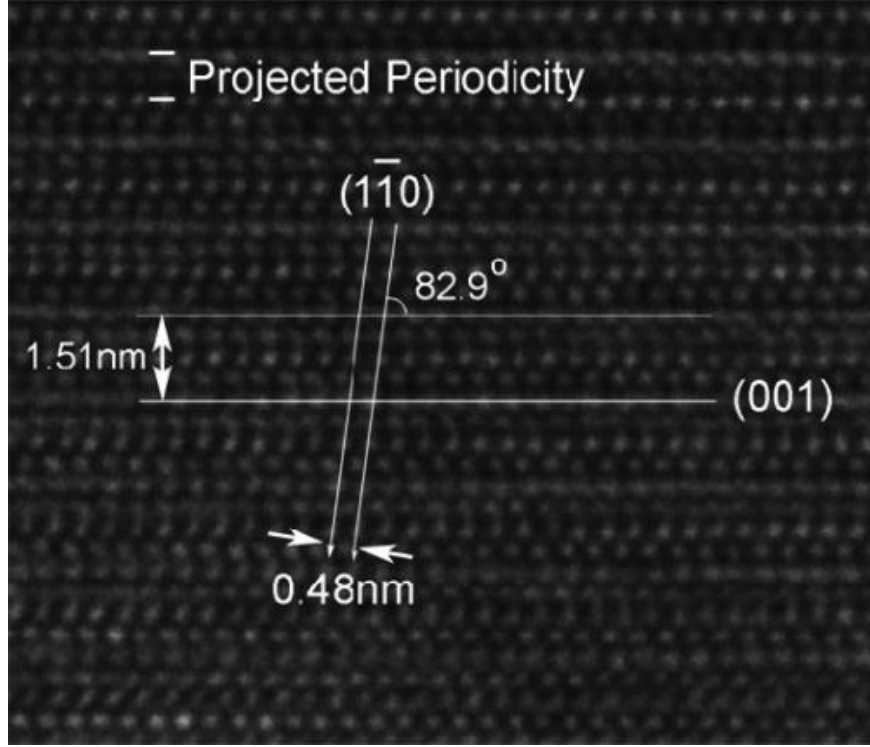
Şekil 2.13: a) 180°C sıcaklıkta değişik reaksiyon süreleri sonucu elde edilen numunelerin XRD desenleri (ör: 180°C sıcaklıkta 120 dk → Nb-120) b) Elde edilen fiberler için fit edilmiş XRD deseni. Artı işaretleri ölçülen XRD verisi, katı çizgi ise data için en iyi çizimi vermektedir. Desenin altındaki dik çizgiler izin verilen yansımaların pozisyonlarını, aşağıdaki eğri ise gözlemlenen ve hesaplanan profiller arasındaki farkı göstermektedir.

Tablo 2.3: Na/Nb oranları ve sodyum niyobat için olası formüller.

Numune	Na/Nb oranı	Olası Formül
Nb-60	1,18	$\text{Na}_{8-x}(\text{H}_3\text{O})_x\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and Nb_2O_5
Nb-120	1,04	$\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$
Nb-180	1,05	NaNbO_3

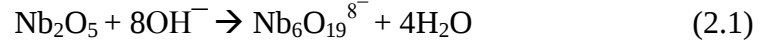
Niyobat fiberlerin detaylı yapısını göstermek için HRTEM kullanılmıştır. Şekil 2.14'te $[110]$ zone ekseninden alınan HRTEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüden anlaşılacağı üzere fiberler çok iyi kristalize olmuşlardır [Zhu et al., 2006]. İki komşu $(1\bar{1}0)$ atomik düzlemi arasındaki mesafe 0,48 nm; iki komşu (001) düzlemi arasındaki mesafe 1,51 nm ve $\{1\bar{1}0\}$ düzlemleriyle $\{001\}$ düzlemleri arasındaki açı 82,9° olarak belirlenmiştir. Bu değerler iyileştirilmiş XRD verileriyle örtüşmektedir. Şekil 2.15 daha detaylı incelendiğinde iki komşu (001) düzlemi arasında dört adet moleküler düzlem bulunduğunu ve parlak noktali katman ile zayıf noktali

katmanların tekrarlanma düzeni, kristal yapının öngörülen periyodunun [110] doğrultusunda sadece iki moleküler katmanının olduğunu gösterir. Bu da niyobat fiberlerin C2/c uzay grubuyla tutarlı olduğunu gösterir.

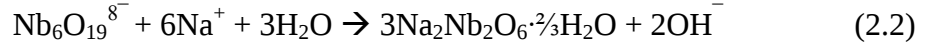


Şekil 2.14: Niyobat fibrillerin ($\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$) HRTEM görüntüsü.

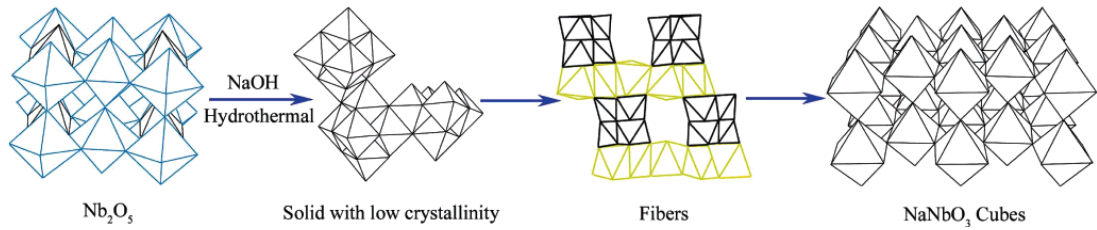
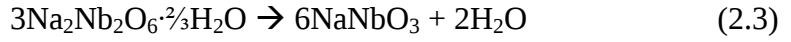
Bu çalışma sonucunda Nb_2O_5 reaktifinin derişik NaOH içerisinde 120°C gibi düşük sıcaklıklarda dahi reaksiyon verdiği görülmüştür ve sıcaklık-süre değişkenleriyle oynayarak pek çok farklı yapının elde edilebildiği görülmüştür. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen geleneksel katı hal senteziyle veya hidrotermal sentezle (200°C ve üzeri) yüksek saflıkta fiberler üretilemeyeceği sonucuna varılmıştır. Fiber üretmek için en uygun şartlar 180°C 120 dk olarak belirlenmiştir. Yapılan UV-vis spektra, Raman spektra ve XRD sonuçları doğrultusunda reaksiyonun ilerleyişi belirlenmiştir. Buna göre reaksiyon ilk başta Nb_2O_5 reaktifinin köşe paylaşımli niyobyum-oksijen polihedrasını (dekahedra ve oktohedra, bkz. Şekil 2.15 [Zhu et al., 2006] parçalayarak kenar paylaşımli oktohedraya sahip yarı kararlı ara ürünleri oluşturur. Ara bileşenler bu parçalanma yüzünden düşük kristaliniteye sahiptir. Bu ilk basamak şu şekilde gösterilebilir:



Bu aşamada oluşan düşük kristaliniteye sahip $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ yapısı reaksiyonun ilerleyen safhalarında kristalleşmiş monoklinik yapıya sahip $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ yapısına dönüşmektedir. Bu dönüşüm şu şekilde gösterilebilir:



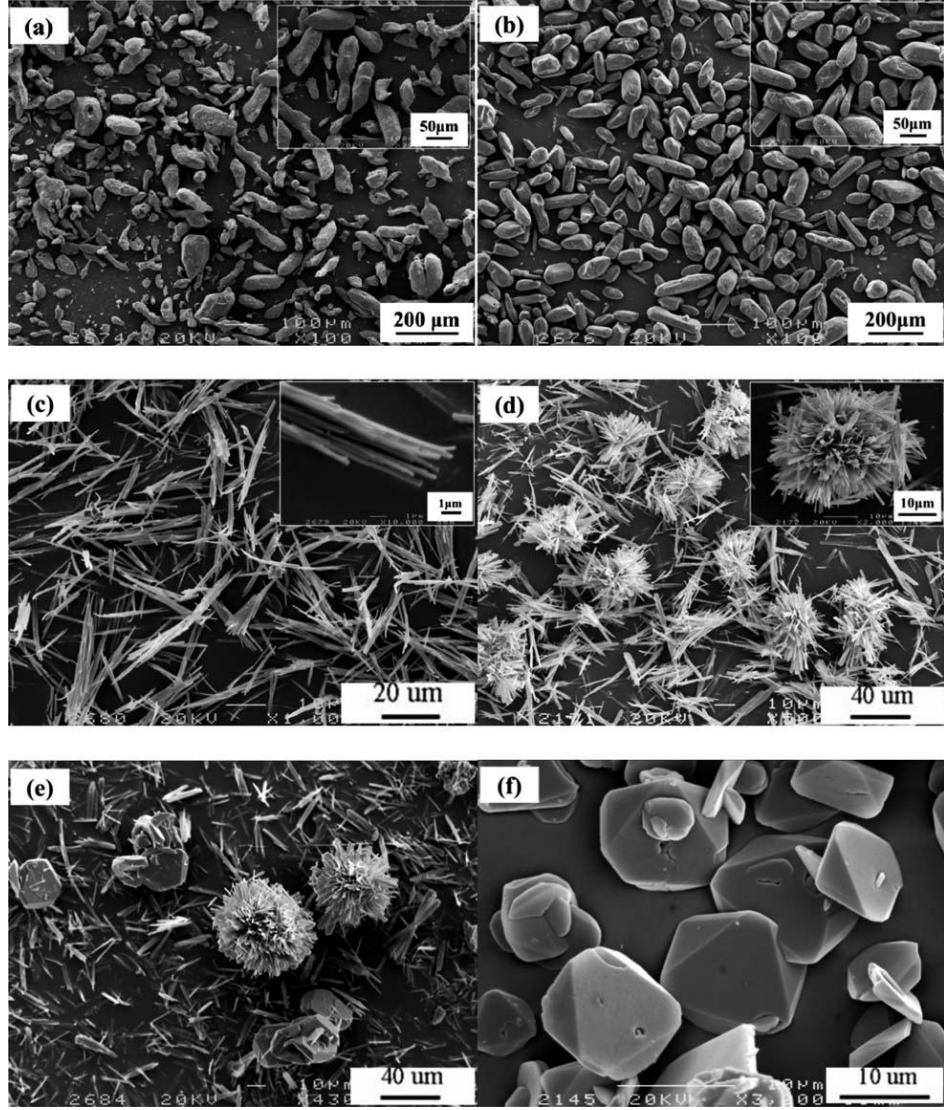
Monoklinik $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ fazı da yarı kararlı bir fazdır ve reaksiyonun ilerlemesiyle tetragonal yapı (P4/mbm) kubik şekilli yapılara dönüşür. Literatüre bakıldığında bu reaksiyonların alkooksitlerle de yapılabildiği görülmüştür.



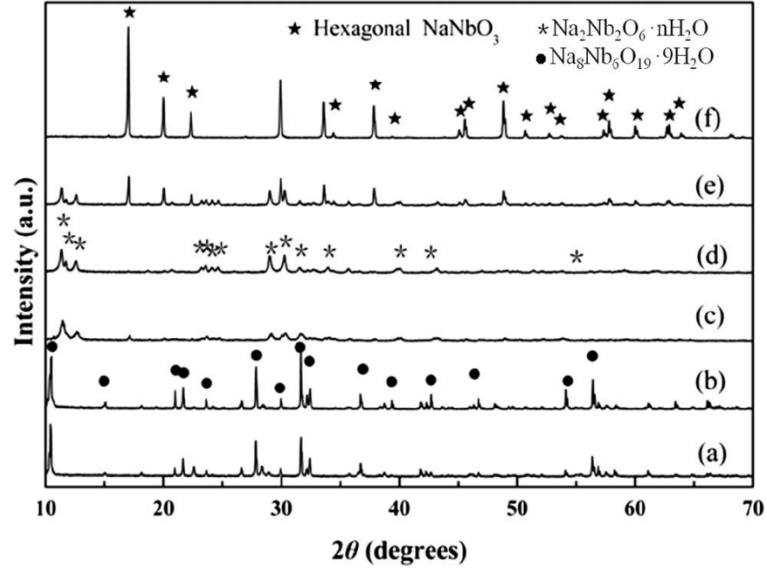
Şekil 2.15: Reaksiyon gelişimi sırasında yapının oluşumu. Nb_2O_5 yapısında, NbO_7 dekahedrası açık mavi ile NbO_6 oktohedrası koyu mavi ile gösterilmiştir. Mikroporoz yapıdaki fiberlerde NaO_6 oktohedrası sarı renkte gösterilmiştir. Na^+ katyonları NbO_6 ve NaO_6 oktohedralarının arasında bulunmaktadır.

Benzer şekilde sıcaklık ve süre şartları incelenerek gerçekleştirilen ancak Nb_2O_5 yerine Nb tozu kullanan çalışmalarda vardır [Liu et al., 2010], [Yu et al., 2012].

Zhu ve ark. yaptığı çalışmada ise diğer çalışmalardan daha farklı olarak düşük molaritelerde NaOH ve KOH birlikte eklenmiş ve sıcaklık, molarite, süre koşulları denenmiştir. Şekil 2.16.'da 0,8 M OH^- konsantrasyonda K:Na molar oranı 1:1 ve 16 saat sürede farklı sıcaklıklarda hidrotermal şartlar uygulanan numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir [Zhu et al., 2012]. Şekil 2.17.'de verilen XRD desenleriyle karşılaştırıldığında elde edilen yapıların $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve hekzagonal NaNbO_3 yapısına ait olduğu görülmüştür [Zhu et al., 2012]. Bu çalışmada neden KOH eklendiği açıklanmamıştır.



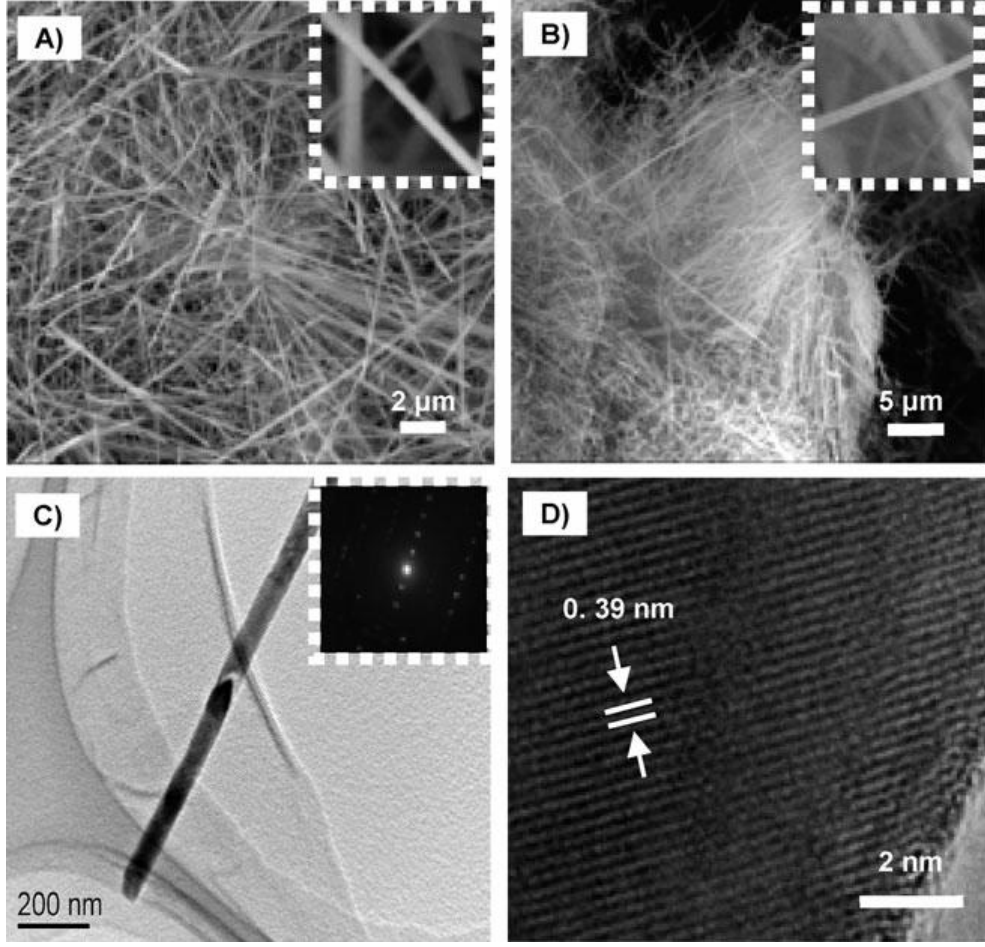
Şekil 2.16: Sıcaklık değişimi ile beraber niyobat numunelerin gelişimi a) 120°C, b) 160°C, c) 180°C, d) 200°C, e) 220°C, and f) 240°C 0,8 M OH^- konsantrasyonda K:Na molar oranı 1:1 ve 16 saat sürede.



Şekil 2.17: Sıcaklık değişimi ile beraber niyobat numunelerin gelişimi (a) 120°C, (b) 160°C, (c) 180°C, (d) 200°C, (e) 220°C, and (f) 240°C 0,8 M OH⁻ konsantrasyonda K:Na molar oranı 1:1 ve 16 saat sürede.

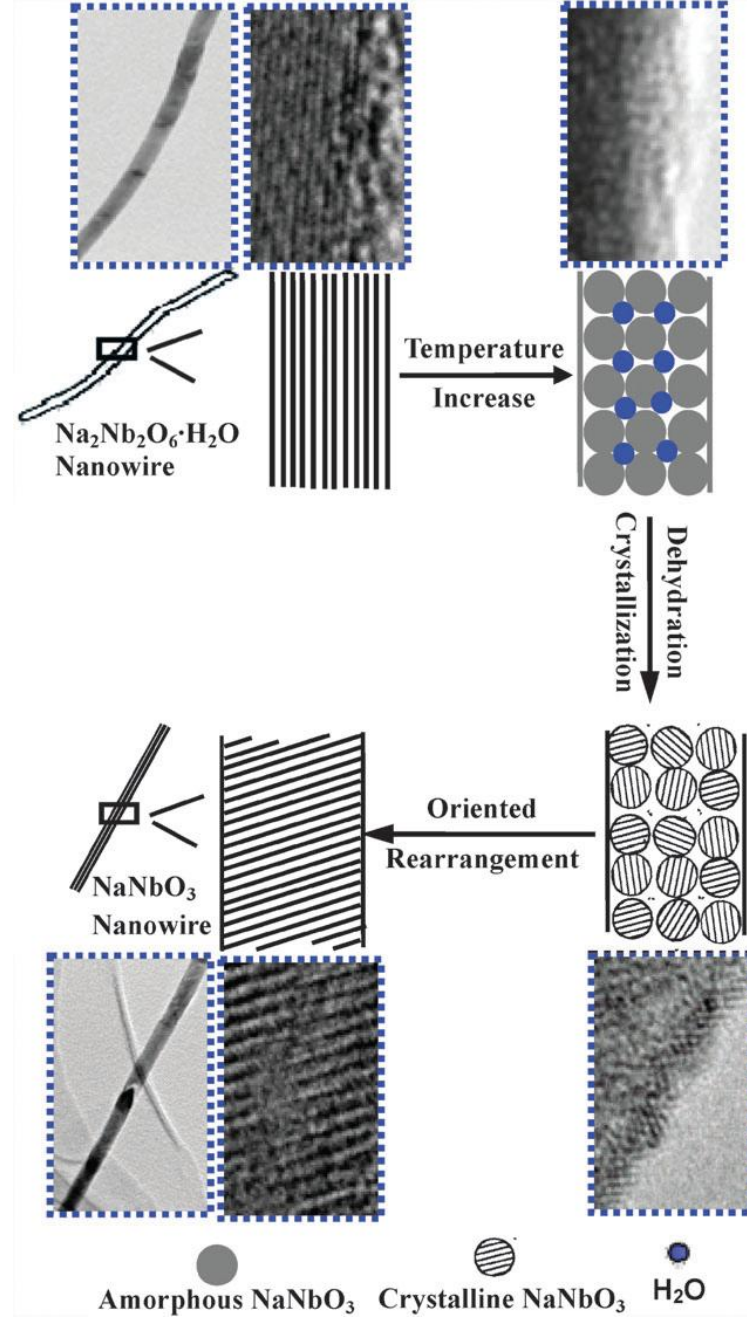
SOMS yapısı ilk defa Nyman ve ark. tarafından keşfedilmiş ve literatüre geçirilmiştir. Daha sonra SOMS yapısının Raman spektroskopisi [Iliev et al., 2003], termodinamik kararlılığı [Xu et al., 2003], [Xu et al., 2004], su içerisindeki iyon seçiciliği [Nenoff et al., 2007], tek bir fiberin piezoelektrik tepkisi [Ke et al., 2008], çeşitli gruplar tarafından incelenmiştir.

[Liu et al., 2010] yaptığı çalışmada ise özellikle SOMS fazının ısı işlem sonucu NaNbO₃ yapısına nasıl dönüştüğü gösterilmiştir. Çalışmada kullanılan SOMS fazı, Nb tozu ve NaOH hammadde olarak kullanılarak 423 K sıcaklıkta 6 saat ve 10 saat tutularak elde edilmiştir. Daha sonra su ile yıkanarak nötrleştirilen topaklar 873 K sıcaklıkta 6 saat kalsine edilmiş ve şekilleri değişmeden perovskit yapıda NaNbO₃ elde edilmiştir. Şekil 2.18.'de oluşan yapıların detaylı TEM ve HRTEM görüntüleri incelenmiş ve Şekil 2.19.'da dönüşümün nasıl gerçekleştiği gösterilmiştir [Liu et al., 2010].



Şekil 2.18: SEM görüntüleri A) $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ öncülü B) NaNbO_3 nanofiberleri C) NaNbO_3 TEM ve D) NaNbO_3 HRTEM

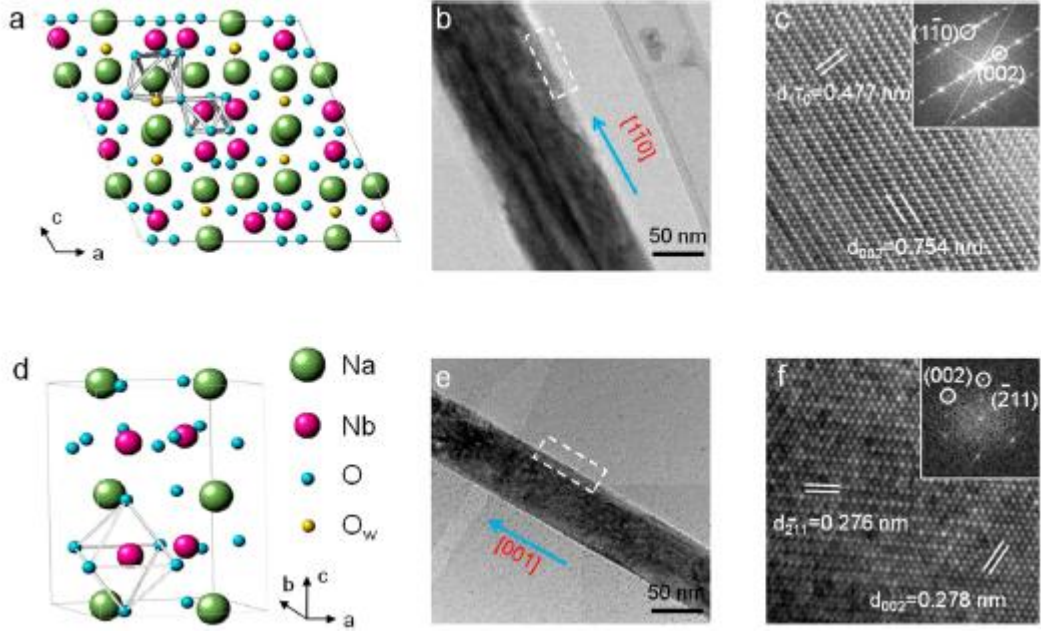
Isıl işlem sırasında $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapısı öncelikle amorf NaNbO_3 nanonoktalara (nanodots) dönüşmekte ve yapısında bulunan H_2O moleküllerini serbest hale geçirmektedir. Daha sonra sıcaklık artışıyla beraber buharlaşan H_2O molekülleri arkalarında boşluk bırakmakta ve bu boşluk sayesinde amorf nanonokta halindeki NaNbO_3 yapıları yönlenmiş yeniden dizilim gerçekleştirmektedirler. Bu işlem sayesinde yapı şeklini kaybetmeden kristalin NaNbO_3 yapısına dönüşmektedir [Liu et al., 2010].



Şekil 2.19: $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fiberlerinin NaNbO_3 yapısına dönüşümünün şematik olarak gösterimi.

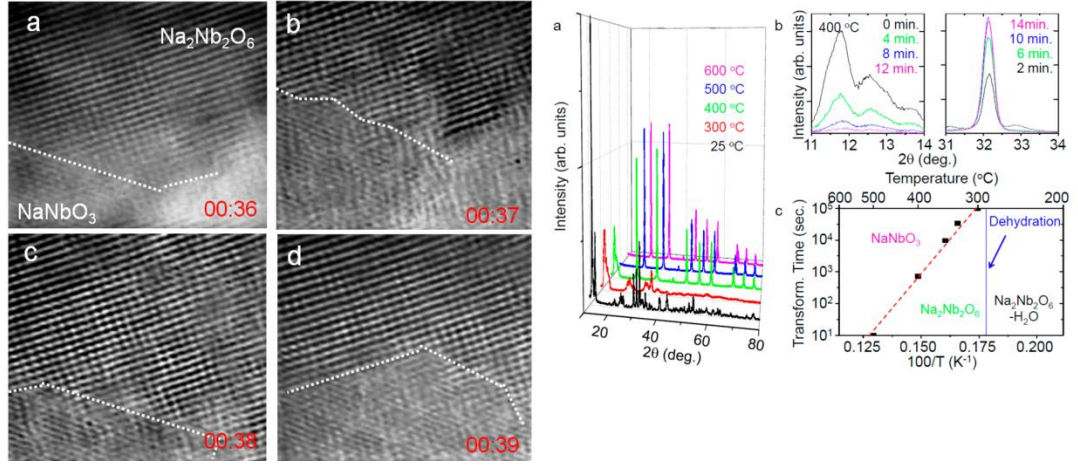
[Jung et al., 2012] $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NaNbO_3 dönüşümünü gerçek zamanlı TEM ve XRD kullanarak dönüşüm esnasında gözlemlemişlerdir. Şekil 2.20’de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve NaNbO_3 kristal yapısının şematik gösterimi ve TEM-HRTEM görüntüleri verilmiştir [Jung et al., 2012]. $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ monoklinik yapıda ($a = 17,114 \text{ \AA}$, $b = 5,0527 \text{ \AA}$, $c = 16,5587 \text{ \AA}$, ve $\beta = 113,947^\circ$) ve $[1\bar{1}0]$ yönünde $C2/c$ simetrisiyle büyüdüğü belirlenmiştir. Diğer yandan NaNbO_3 ise $[001]$ yönünde

orthorombik yapıda ($a = 5,567 \text{ \AA}$, $b = 7,764 \text{ \AA}$, ve $c = 5,515 \text{ \AA}$) ve $P2_1$ simetrisiyle büyüdüğü belirlenmiştir. Bu dönüşüm için gerekli olan sıcaklıklar TG ve DSC ile belirlenmiştir. $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapısından H_2O molekülünün uzaklaşması için gerekli olan sıcaklık yaklaşık 288°C , $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ yapısından NaNbO_3 yapısına dönüşüm için gerekli sıcaklık ise yaklaşık 474°C olarak belirlenmiştir.



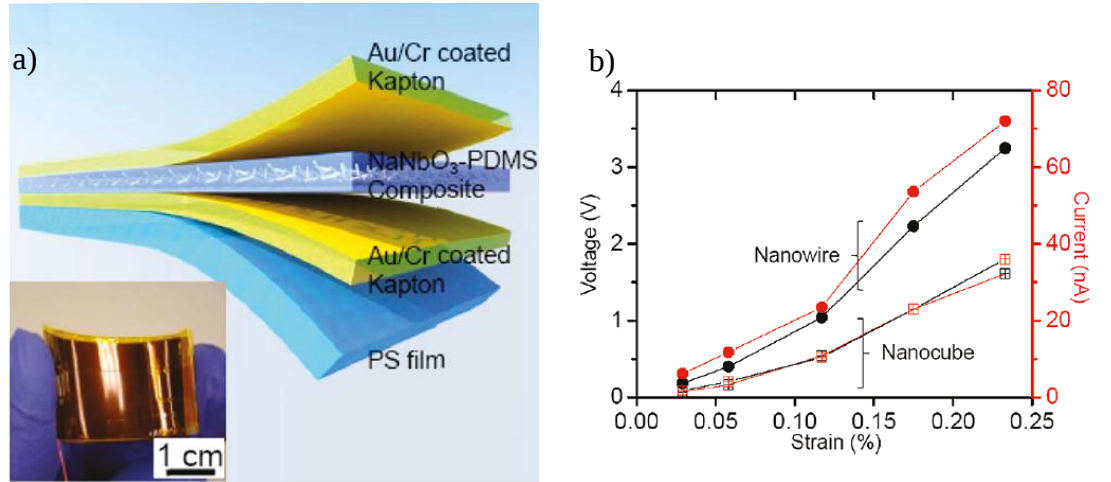
Şekil 2.20: Kristal yapı, ortam ve HRTEM görüntüleri $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a-c ve NaNbO_3 için d-f verilmiştir. a) ve d) de verilen gösterimde Na, Nb, O ve O_w atomları sırasıyla yeşil, mor, mavi ve sarı olarak gösterilmiştir. Burada O_w gösterimi su molekülünün içindeki oksijen atomunu belirtmektedir.

Yapılan anlık XRD çalışmasında ise 400°C 'de 12 dk sonunda dönüşümün tamamlandığı (Şekil 2.21), sıcaklığın artmasıyla sürenin kısaldığı, azalmasıyla sürenin arttığı, 300°C 'de ise 800 dk beklenilmesine rağmen faz dönüşümünün tamamlanmadığı görülmüştür [Jung et al., 2012]. Dönüşümün anlık videosu çekilmiş ve destekleyici bilgi (supporting information) kısmında verilmiştir.



Şekil 2.21: $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapısından NaNbO_3 yapısına dönüşüm anlık olarak gösterilmiştir. Sağ taraftaki şekilde a) sıcaklığa bağlı XRD, b) süreye bağlı XRD ve c) TTT diyagramı verilmiştir.

[Jung et al., 2011] yaptığı çalışmada NaNbO_3 nanofiberlerin bir uygulamasını görebiliriz. Bu uygulamada hidrotermal yöntem ile elde edilen fiberlere ısıtma işlemi uygulanmış ve ferroelektrik $\text{P2}_1\text{ma}$ simetrisine sahip NaNbO_3 yapısına dönüştürülmüştür.



Şekil 2.22: a) Piezoelektrik aygıt şeması ve b) NaNbO_3 nanotel bulunan (içi dolu yuvarlak) ve nanoküp bulunan (içi boş küp) nanoüreteçlerin ürettikleri enerjinin karşılaştırılması.

Elde edilen bu nanofiberler poly(dimethylsiloxane) (PDMS) ile 1:100 hacimsel oranında karıştırılmıştır. Kontrol amacı ile kübik yapıda yine hidrotermal yöntemle büyütülen tozlar da aynı şekilde karıştırılarak bir kontrol grubu oluşturulmuştur. Bu karışımlardan az miktarda alınarak Au/Cr-kaplı Kapton film üzerine spin kaplama sistemi ile kaplanmıştır. Daha sonra PDMS- NaNbO_3 katmanı üzerine ısı buharlaştırma yöntemi ile Au ve Cr tabakalar kaplanarak sandviç hale getirilmiş ve bu sandviç polyester film üzerine tutturulmuştur. Kutuplama işleminden sonra piezoelektrik deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucu %0.23 basma gerinimi altında oldukça kararlı ve yüksek piezoelektrik çıkış sinyalleri alınmıştır. Açık devrede 3,2 V gerilim ve kapalı devrede 72 nA akım elde edilmiştir. Bu çalışmaya ait görüntüler Şekil 2.22’de verilmiştir [Jung et al., 2011].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Öncül Sodyum Niyobat Hidrat Tozlarının Üretimi

Sodyum niobat hidrat tozları hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Tozların sentezlenmesinde kullanılan hammaddeler ve özellikleri Tablo 3.1.'de verilmiştir.

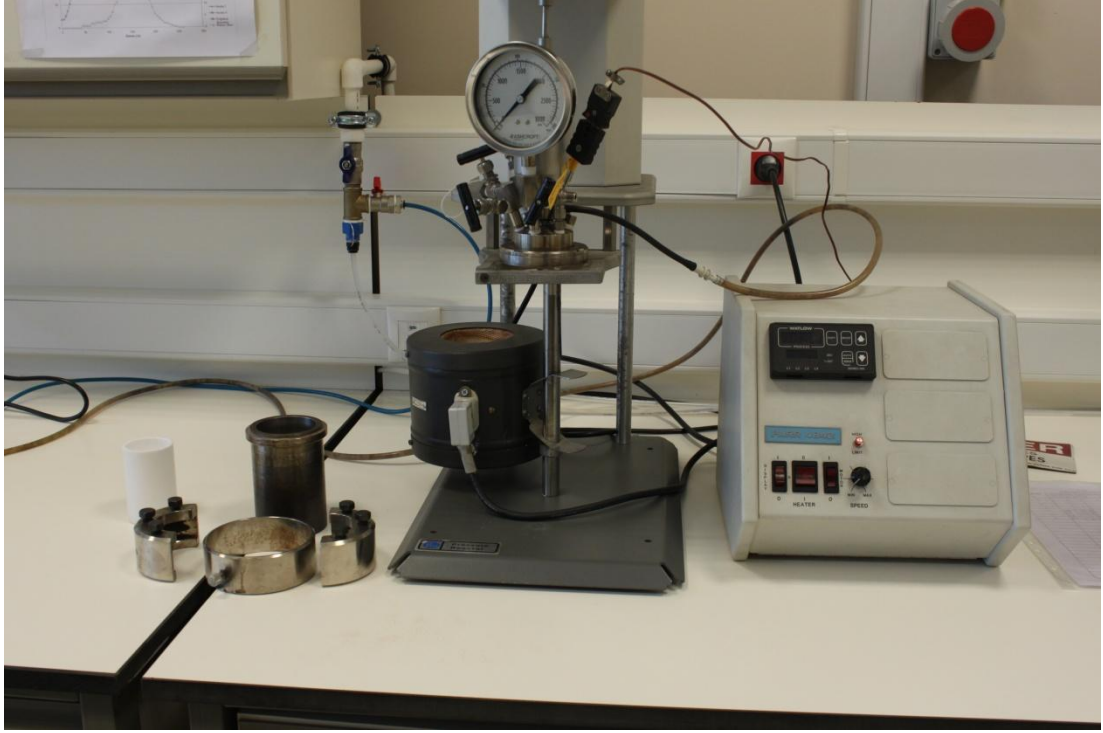
Tablo 3.1: Tozların sentezlenmesinde kullanılan hammaddeler ve ticari özellikleri.

Hammaddeler	Saflık (Purity)	Yapıldığı Şirket
NaOH	%97	Merck
Nb ₂ O ₅	%99,5	Alfa Aesar

NaOH pelletleri Tablo 3.3.'de belirlenen miktarlarda tartılarak 70 ml saf su içeren teflon kap içerisinde, manyetik karıştırıcı kullanılarak çözdürülmüştür. Ardından Nb₂O₅ tozu belirlenen miktarlarda tartılarak NaOH çözeltisi içerisine eklenmiştir ve 30 dk boyunca karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Bu çözelti teflon kap ile birlikte 300 ml paslanmaz çelik kaba aktarılmış ve hidrotermal şartlar uygulanmıştır (Parr Instruments, Model No: 4561, Kontrol Ünitesi 4842) (Şekil 3.1). Örnek bir deney için belirlenen reçete Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: 120°C 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb₂O₅ şartlarında hazırlanan numunelere ait reçete.

Hammadde	Molarite	Ağırlık
NaOH	10 M	27,9559 g
Nb ₂ O ₅	0,2 M	3,72 g
H ₂ O	-	70 g



Şekil 3.1: Hidrotermal kabı ve kontrol ünitesi.

Tablo 3.3: Belirlenen hidrotermal şartların listesi.

Numune Kodu	Sıcaklık	NaOH Molaritesi	Nb ₂ O ₅ Molaritesi	Süre
NN-120-10-02-3	120	10 M	0,2 M	3h
NN-130-10-02-3	130	10 M	0,2 M	3h
NN-140-10-02-3	140	10 M	0,2 M	3h
NN-150-10-02-3	150	10 M	0,2 M	3h
NN-160-10-02-3	160	10 M	0,2 M	3h
NN-210-10-02-3	210	10 M	0,2 M	3h
NN-120-7,5-02-3	120	7,5 M	0,2 M	3h
NN-120-10-005-3	120	10 M	0,05 M	3h
NN-120-10-01-3	120	10 M	0,1 M	3h
NN-120-10-02-6	120	10 M	0,2 M	6h

3.2 Öncül Sodyum Niobat Hidrat Tozlarının Filtrelenmesi

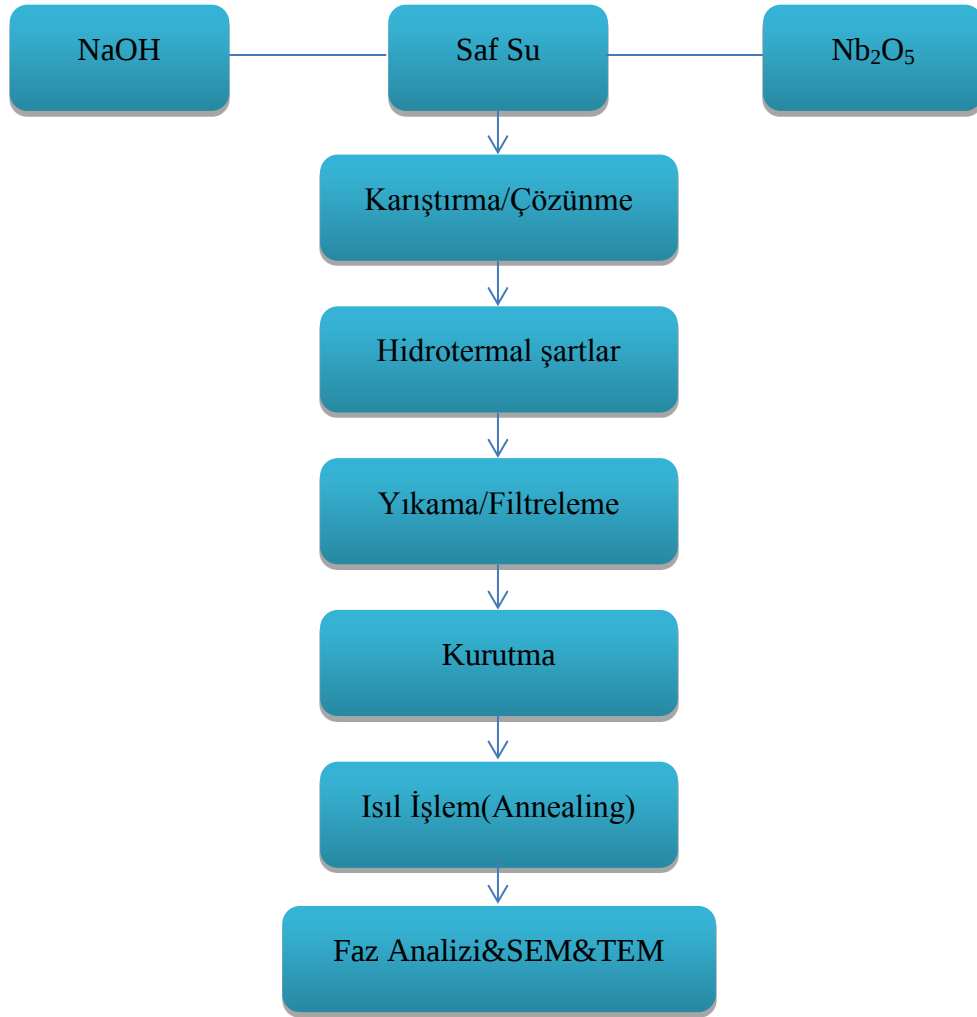
Hidrotermal şartlar uygulandıktan sonra, teflon kap cihazdan çıkarılmış ve dibinde çökelmiş tozun üzerindeki fazla NaOH çözeltisi yavaşça dökülerek tozdan ayrılmıştır. Geriye kalan toz su eklenip süspansiyon haline getirilerek vakumlu filtre ile filtre edilmiştir. Elde edilen tozlar NaOH çözeltisinin uzaklaştırılması ve nötraliyetin sağlanması amacıyla pek çok defa saf su ile yıkanmıştır (yaklaşık 1 litre) ve filtrelenmiştir. Filtre olarak “Sartorius FT-3-104-125 391 (blue dot) grade” kullanılmıştır. 120°C, 130°C ve 140°C sıcaklık şartlarında elde edilen tozlarda, yıkama işlemi yapıldıkça filtrenin altına toz geçtiği gözlenmiştir. Filtre kağıdı üzerinde elde edilen toz alındıktan sonra nuçe erleninin içerisindeki süspansiyon başka bir behere aktarılıp filtre kağıdı aynı tip temiz filtre kağıdıyla değiştirilmiştir. Beherin içerisindeki süspansiyon bu sefer yalnızca süzölmüş, saf su ile tekrardan yıkanmamıştır. Böylece tozların oryantasyonu değiştirilmemiş ve tekrardan filtre kağıdından geçmeleri engellenmiştir. Nuçe erleninde berrak bir su elde edilmiştir. Diğer sıcaklıklarda elde edilen tozlarda ilk filtreleme işleminden sonra nuçe erlenine toz geçmediği için ikinci kez filtrelemeye ihtiyaç duyulmamıştır.



Şekil 3.2: Filtre mekanizması ve filtre kağıdı.

3.3 Öncül Tozlardan Isıl İşlem ile Sodyum Niobat Tozlarının Sentezlenmesi

Filtrelenen tozlar 75°C’de 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen bu öncül tozlara daha sonra 400°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ısıtıl işlem uygulanmıştır. Tüm tozlar SEM (Philips XL30, FEI, Hillsboro, RO) ve XRD (Rigaku, DMAX 2200, Japan) ile karakterize edilmiştir. Öncül tozlara 5°-70° arası, ısıtıl işlem uygulanan tozlara 20°-70° arası XRD yapılmıştır. Isıl işlem uygulanan tozların TEM ve SAED karakterizasyonları (Tecnai G2 F20 S-TWIN) 200 kV çalışma şartlarında yapılmıştır. Sodyum niobat tozlarının üretimine ait akış diyagramı Şekil 3.3.’de verilmiştir.



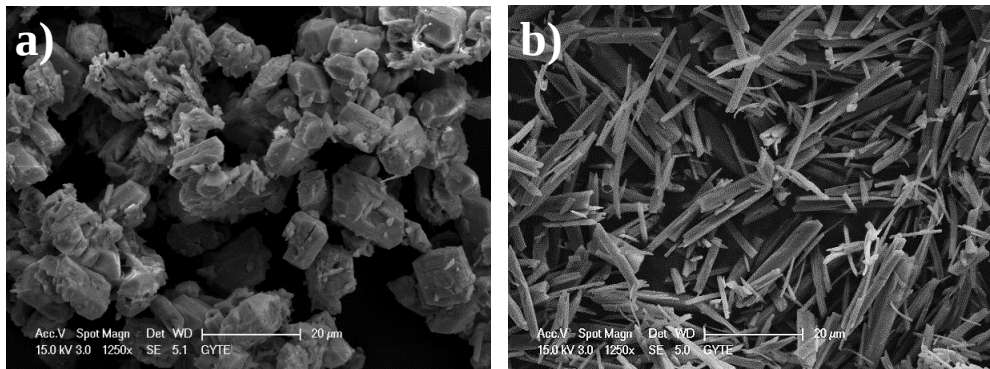
Şekil 3.3: Hidrotermal yöntem ile sodyum niobat hidrat tozlarının üretimine ait akış diyagramı.

4. SONUÇLAR VE İRDELEME

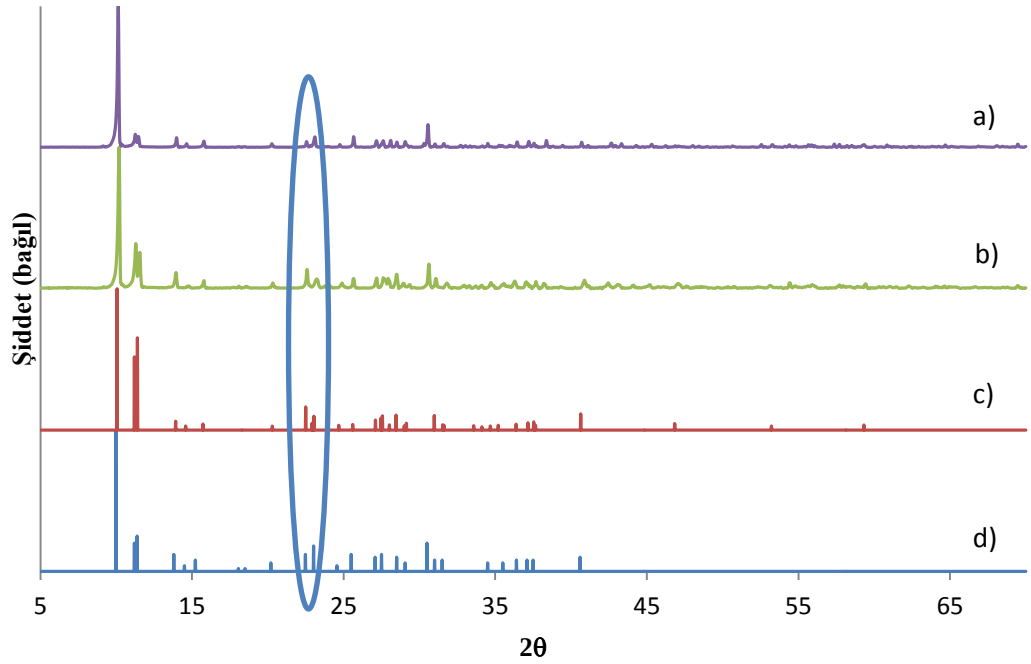
4.1. Filtreleme İşleminin, Farklı Morfolojide Ve/Veya Farklı Fazda Parçacıkların Ayırıştırılmasına Etkisi

Literatüre bakıldığında hidrotermal yöntemle elde edilen öncül NaNbO_3 tozları ya santrifüj ile [Zhu et al., 2006], [Zhu et al., 2012] ya da filtrasyon ile [Jung et al., 2011], [Pan et al., 2011] elde edilmiştir. Daha önce filtrelemenin etkisini gösteren bir makale literatüre geçmemiştir.

Filtreleme işleminin etkisini gözlemlemek için deneysel kısımda anlatıldığı üzere iki defa filtreleme yapılmıştır. Süspansiyon 1. filtre üzerine döküldüğünde çubuklar ile şekilsiz yapılar bir arada bulunmaktadır. Saf su her püskürtüldüğünde bütün parçacıklar rastgele bir hareket yapmaktadır ve çubuklar deliklerden geçebilecekleri şekilde hizalandıklarında filtreden aşağı geçmekte ve nuçe erleninin dibinde toplanmaktadırlar. Şekil 4.1.'deki SEM görüntülerinde görüldüğü üzere 1. filtre ve 2. filtre sonuçları arasında yapısal özellikler bakımından ciddi farklılıklar vardır. Şekil 4.2.'deki XRD desenlerinde bu iki farklı yapının birbirine çok benzer iki farklı faza ait olduğu görülmektedir. 1. filtre $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{14}$ fazına, 2. filtre $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ fazına aittir.



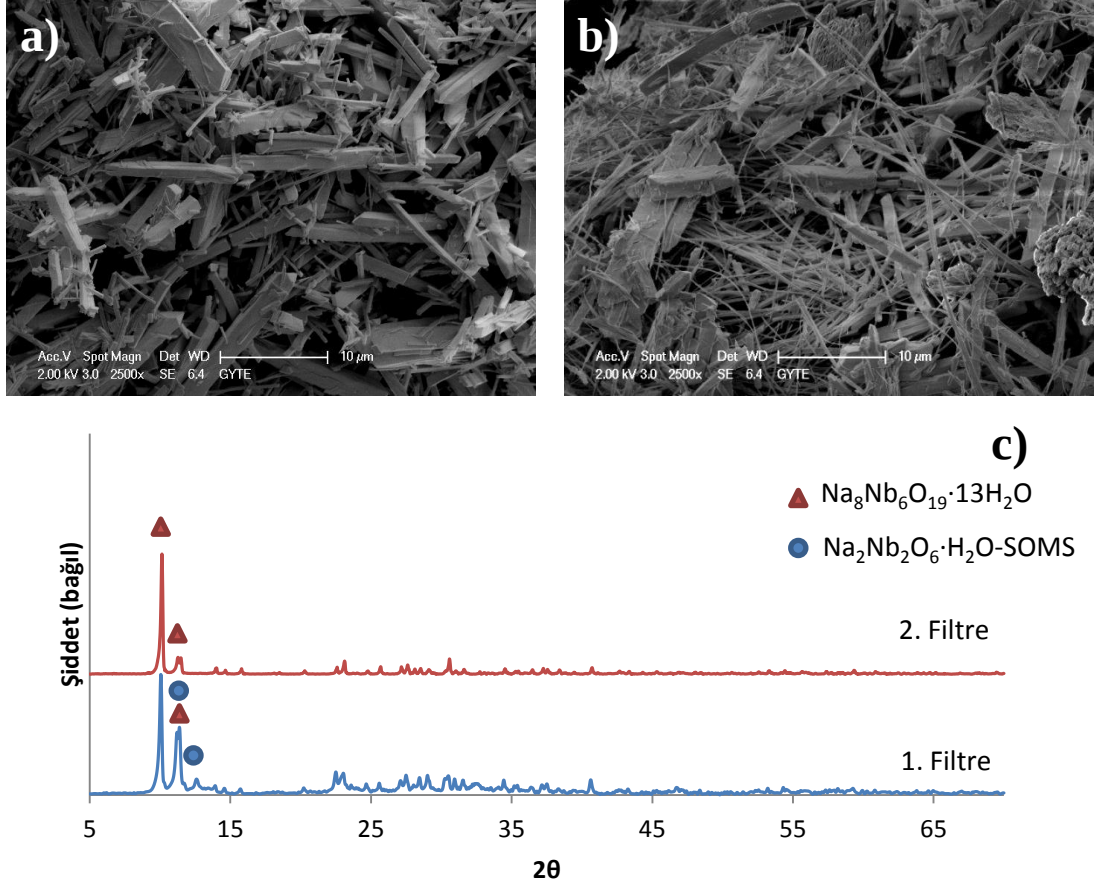
Şekil 4.1: 120°C 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb_2O_5 şartlarında hazırlanan numunelere ait SEM görüntüleri (a) 1. filtre (b) 2. filtre.



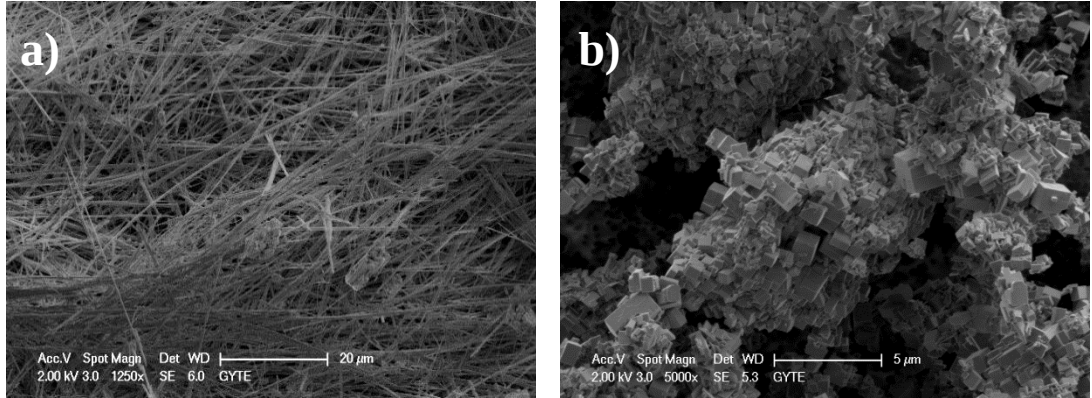
Şekil 4.2: 120°C 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb₂O₅ şartlarında hazırlanan numunelere ait XRD görüntüleri a) 2. filtre, b) 1. filtre, c) PDF#01-077-0059 Na₇(H₃O)Nb₆O₁₉·(H₂O)₁₄ ve d) PDF#00-014-0370 Na₈Nb₆O₁₉·13H₂O.

Şekil 4.3.'de hem morfoloji hem de faz farkı olan numunelere ait XRD ve SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.3.'te 140°C 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb₂O₅ şartlarında Na₂Nb₂O₆·H₂O – SOMS fazının da oluştuğu (ince fiber gibi), ancak filtreleme işlemiyle büyük çoğunluğunun yokolduğu hem SEM görüntülerinde hem de XRD deseninde görülebilmektedir.

150°C 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb₂O₅ şartlarında üretilen numunelerde 2. filtreleme işlemi gerçekleştirilememiştir. Bunun sebebi fiber şekilli bu yapıların yumaklar oluşturarak daha büyük yapılar gibi davranmasıdır. 160°C 3 saat 10 M NaOH 0,2M Nb₂O₅ şartlarında üretilen numunelerde ise toz boyutları kabalaştığı için tozlar filtreden geçememektedir. Her iki yapı da Şekil 4.4.'te verilmiştir. 120°C, 130°C, 140°C, sıcaklıklarda iki filtre yapılabilenken 150°C, 160°C, ve 210°C sıcaklıklarda tek filtre yapılabilenmektedir.



Şekil 4.3: 140°C 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb₂O₅ şartlarında hazırlanan numunelere ait SEM görüntüleri a) 2. filtre b) 1. filtre ve c) XRD desenleri.

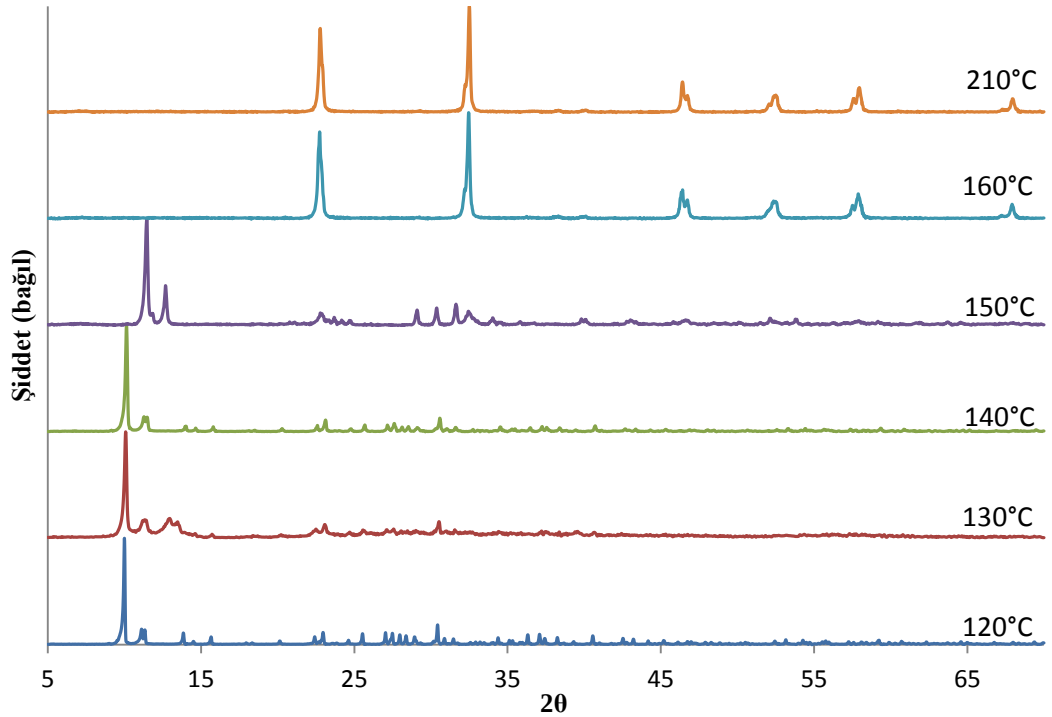


Şekil 4.4: a) 150°C 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb₂O₅ şartlarında b) 160°C 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb₂O₅ hazırlanan numunelere ait SEM görüntüleri.

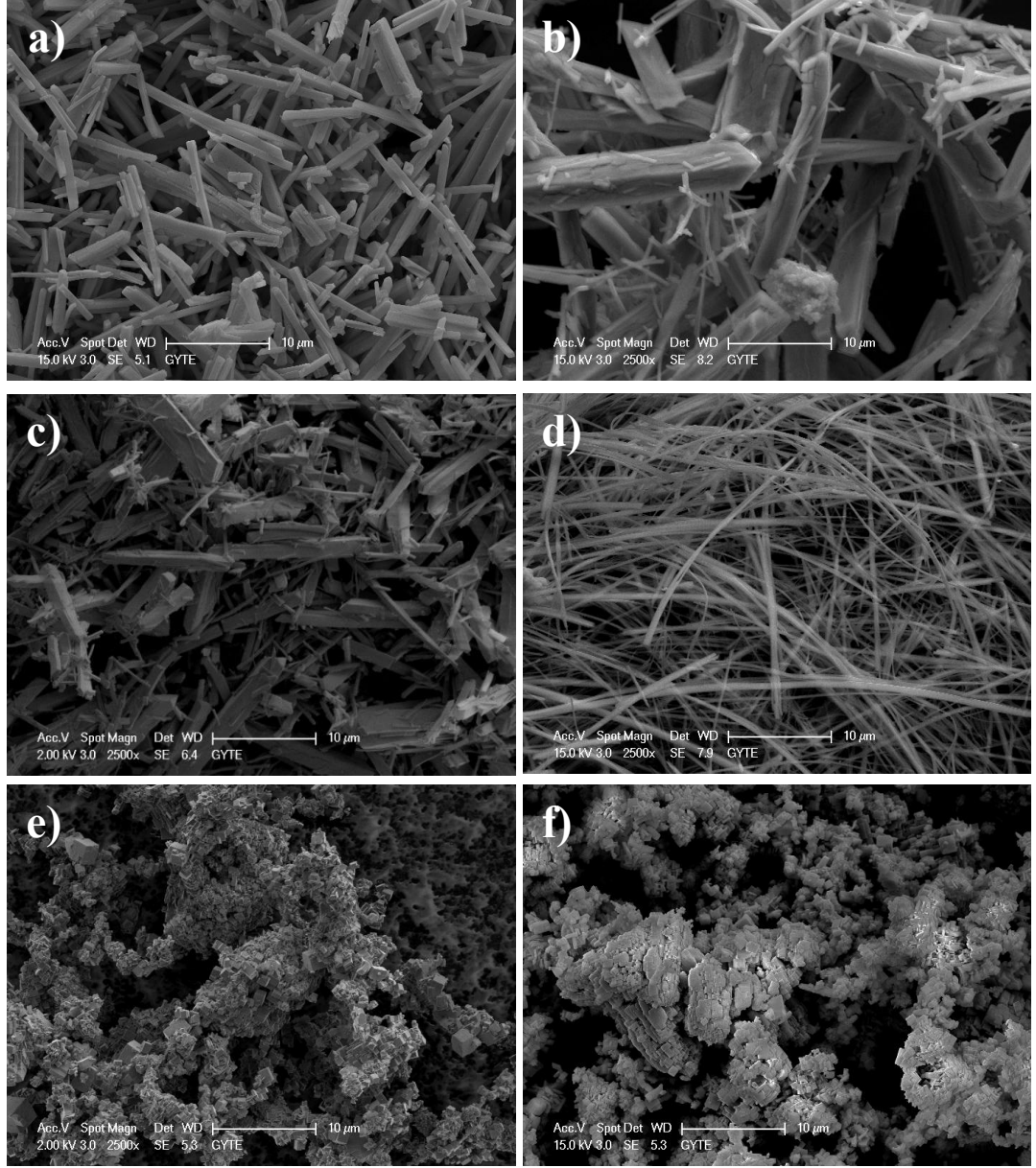
4.2. Sıcaklığın Morfolojiye ve Faz Oluşumuna Etkisi

Literatüre bakıldığında aynı fazın ve morfolojinin farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde elde edilebildiği görülmektedir. Örneğin [Song et al., 2011] çubuk morfolojisine 120°C’de, fiber morfolojisine 160°C’de ulaşırken, [H. Y. Zhu et al., 2006] hem çubuk hem fiber morfolojisine 180°C sıcaklıkta farklı sürelerde ulaşmışlardır. [Liu et al., 2010] ise fiber morfolojisin 150°C sıcaklıkta elde etmiştir. Görüldüğü üzere hem sıcaklık hem süre değişkeni morfoloji ve faz üzerinde büyük etkiye sahiptir.

Bu çalışmada 120°C-210°C arası sıcaklık değerleri taranmış ve sıcaklığın morfolojiye ve faz dönüşümüne olan etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. İncelenen sıcaklıklara ait XRD desenleri ve SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da verilmiştir. Verilen XRD desenleri ve SEM görüntüleri iki filtre yapılabilen numunelerde ikinci filtreye aittir (bkz Bölüm 4.1.).



Şekil 4.5: 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb₂O₅ şartlarında farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelere ait XRD desenleri.



Şekil 4.6: 3 saat 10M NaOH 0,2M Nb₂O₅ şartlarında farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelere ait SEM görüntüleri a) 120°C b) 130°C c) 140°C d) 150°C e) 160°C f) 210°C.

120°C, 130°C ve 140°C sıcaklıklarda elde edilen faz Na₈Nb₆O₁₉·13H₂O fazına aittir. 130°C sıcaklıkta az miktarda başka faza ait pikler görülmektedir. Bu pikler SOMS fazına aittir. Bu pikin çıkmasının sebebinin filtreleme esnasında ikincil fazın iyi bir şekilde ayrıştırılamaması olduğu söylenebilir. 120°C ve 140°C sıcaklıklarda Na₈Nb₆O₁₉·13H₂O fazı saf olarak elde edilmiştir. 150°C sıcaklıkta ise SOMS fazı (Na₂Nb₂O₆·H₂O) saf olarak elde edilmiştir. Bu faz [Xu et al., 2004] elde ettiği faz ile karşılaştırıldığında birebir örtüşmektedir. 160°C ve 210°C sıcaklıklarda NaNbO₃ fazı

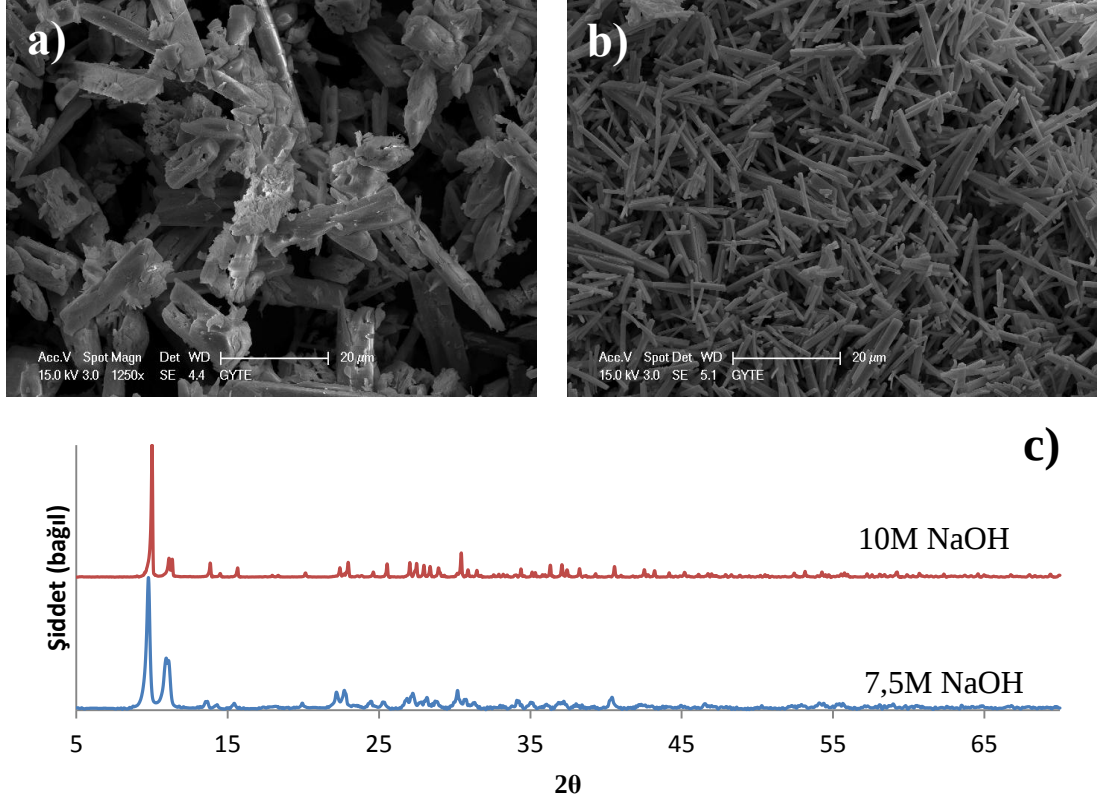
doğrudan elde edilmiştir. Bu iki sıcaklık için pik şiddetleri ve konumları farklılık göstermemiştir.

SEM görüntülerinden görüldüğü üzere 120°C, 130°C ve 140°C sıcaklıklarda çubuk morfolojisi gözlenmiştir. 120°C sıcaklıkta daha homojen çubuklar gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça çubukların boyutları büyümüşür ve SOMS olduğu düşünülen ince fiberler oluşmaya başlamıştır. 150°C sıcaklığa gelindiğinde bütün çubuk yapısı kaybolmuş ve tüm malzeme fiber morfolojisindeki SOMS fazına dönüşmüştür. Sıcaklık 160°C'ye çıkarıldığında bütün bu fiber yapısı da yok olmuş ve örnekler kübik morfolojili NaNbO_3 fazında topaklara dönüşmüşlerdir. Sıcaklık 210°C'ye çıkarıldığında yapının değişmediği ancak parçacıkların büyüdüğü görülmektedir. Bu dönüşüm sıralaması ve XRD-SEM sonuçları [Song et al., 2011], [Zhu et al., 2006] ile tutarlıdır.

Bu çalışmadaki öneminden dolayı 120°C sıcaklıkta 3 saat süreyle 10M NaOH ve 0,2M Nb_2O_5 derişimlerinde hidrotermal şartlar uygulanan numuneler “**NN-120**”, 150°C sıcaklıkta 3 saat süreyle 10M NaOH ve 0,2M Nb_2O_5 derişimlerinde hidrotermal şartlar uygulanan numuneler “**NN-150**” şeklinde kısaltılmışlardır.

4.3. NaOH Molaritesinin Morfolojiye ve Faz Dönüşümüne Etkisi

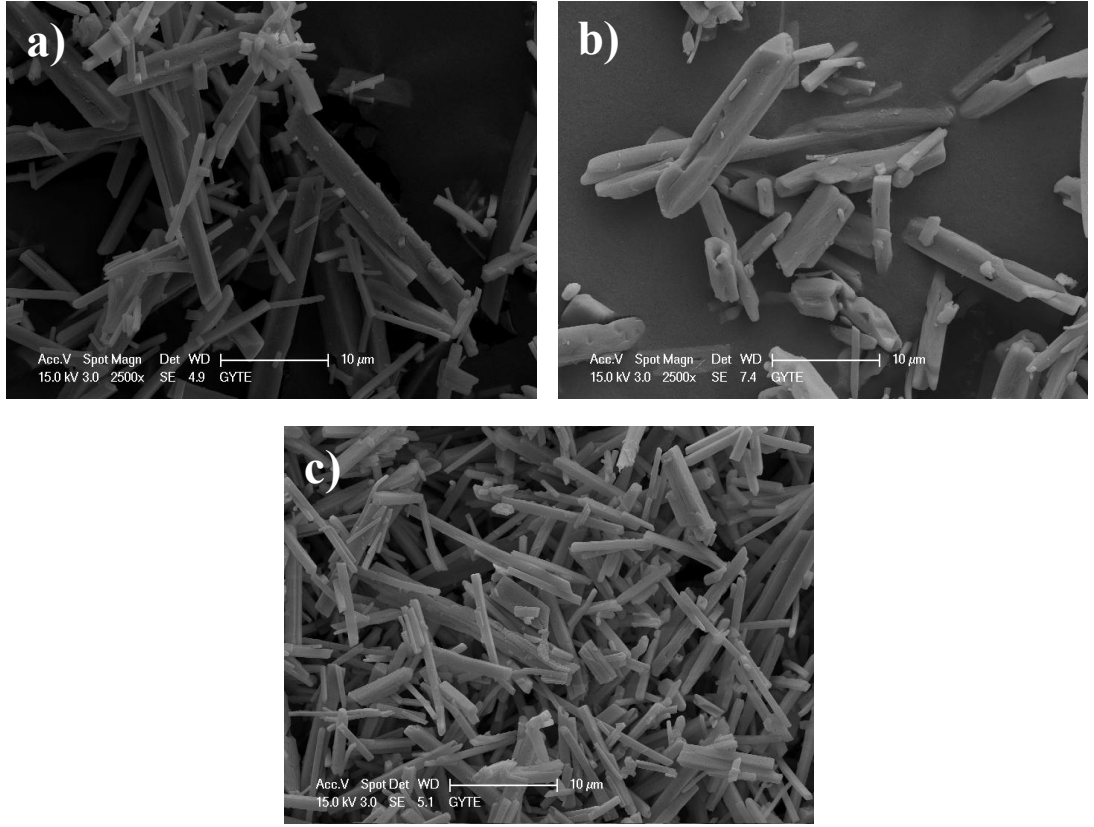
120°C sıcaklıkta 3 saat süreyle 0,2M Nb_2O_5 derişiminde NaOH molaritesinin morfolojiye ve faza etkisi incelenmiştir. Şekil 4.7.'de verilen SEM görüntüleri ve XRD desenlerinden görülebileceği üzere 7,5M NaOH kullanılan sistemde çubukların morfolojisi bozulmuş ve kristalinitesi düşmüştür. Düşük NaOH derişimi dönüşümün tamamlanması için yetersiz kalmıştır, bu sebeple kristalinite düşük kalmış ve morfoloji tam olarak çubuğa dönüşmemiştir. Şekil 4.7.a'da görülen morfoloji [Zhu et al., 2006] yaptığı çalışmadaki Nb-60 ve Nb-80 numuneleriyle benzerlik göstermektedir. Her iki XRD grafiğindeki pikler $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ fazına aittir.



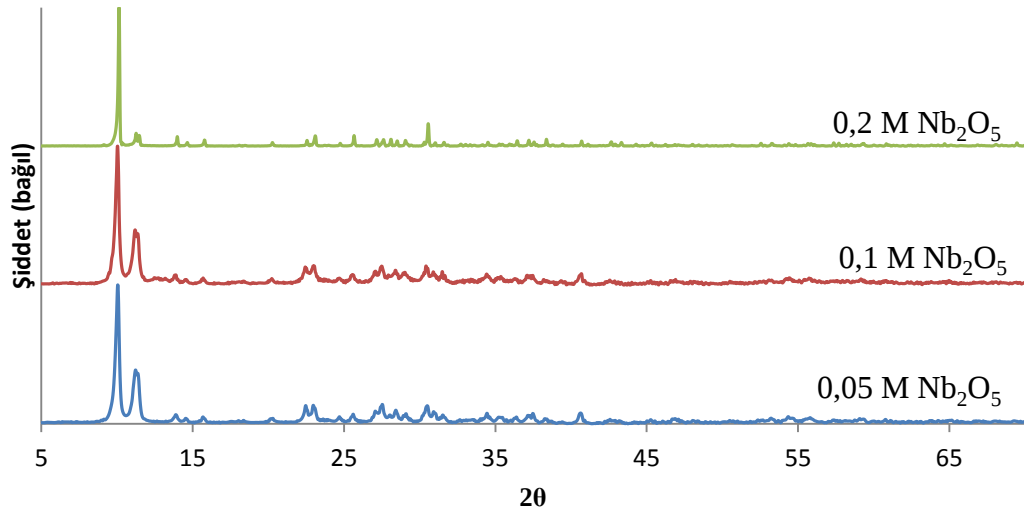
Şekil 4.7. 120°C sıcaklıkta 3 saat süreyle 0,2M Nb₂O₅ derişiminde farklı NaOH derişimlerine ait SEM görüntüleri a) 7,5M NaOH b) 10M NaOH ve c) XRD desenleri.

4.4. Nb₂O₅ Molaritesinin Morfoloji ve Faz Dönüşümüne Etkisi

120°C sıcaklıkta 3 saat süreyle 10M NaOH derişiminde farklı Nb₂O₅ molaritelerinin morfolojiye ve faza olan etkileri incelenmiştir. Şekil 4.8.'de 0,05M-0,1M-0,2M Nb₂O₅ molaritelerine ait SEM görüntüleri ve Şekil 4.9.'da XRD desenleri verilmiştir. SEM görüntülerinde en homojen çubukların 0,2M Nb₂O₅ molaritesinde elde edildiği, molarite düştüğünde homojenliğin bozulduğu ve çubukların boyutlarının büyüdüğü görülmektedir. XRD desenlerine bakıldığında tüm fazların Na₈Nb₆O₁₉·13H₂O olduğu ancak 0,2M Nb₂O₅ molaritesinde kristalinitenin daha yüksek olduğu söylenebilir.



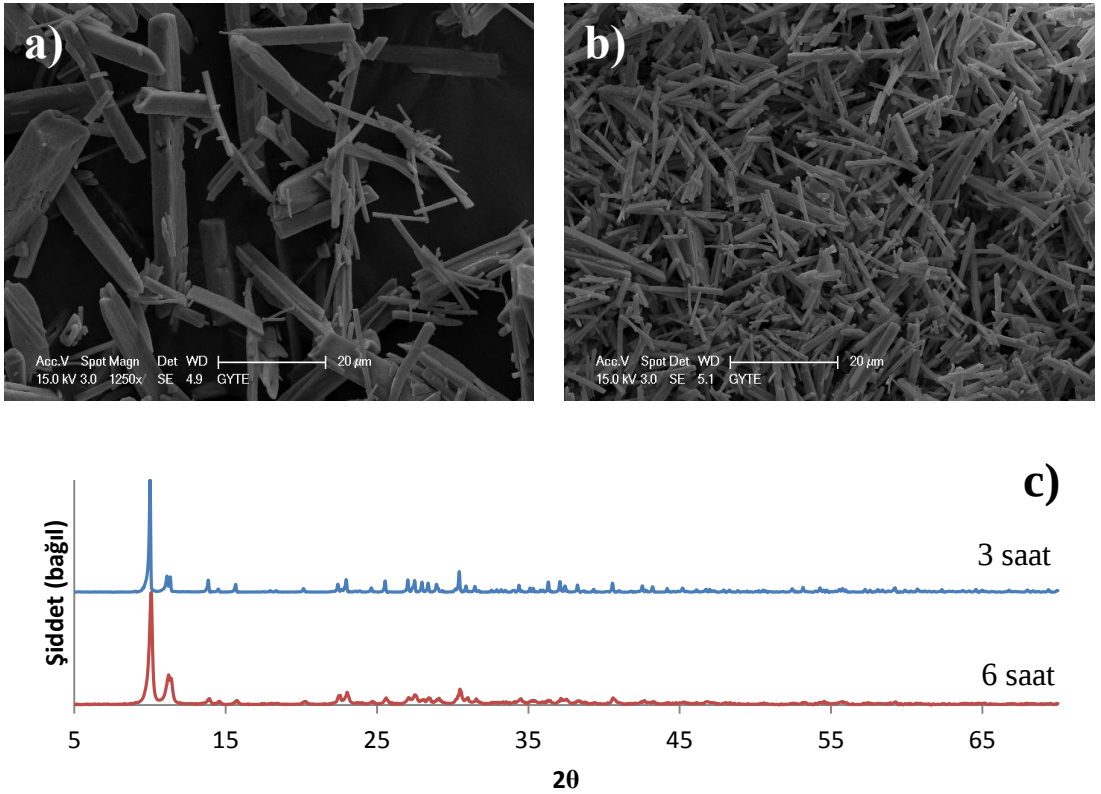
Şekil 4.8: 120°C sıcaklıkta 3 saat süreyle 10M NaOH derişiminde farklı Nb_2O_5 molaritelerine ait SEM görüntüleri a) 0,05M Nb_2O_5 b) 0,1M Nb_2O_5 c) 0,2M Nb_2O_5 .



Şekil 4.9: 120°C sıcaklıkta 3 saat süreyle 10M NaOH derişiminde farklı Nb_2O_5 molaritelerine XRD desenleri.

4.5. Hidrotermal Şartların Uygulanma Süresinin Morfolojiye Etkisi

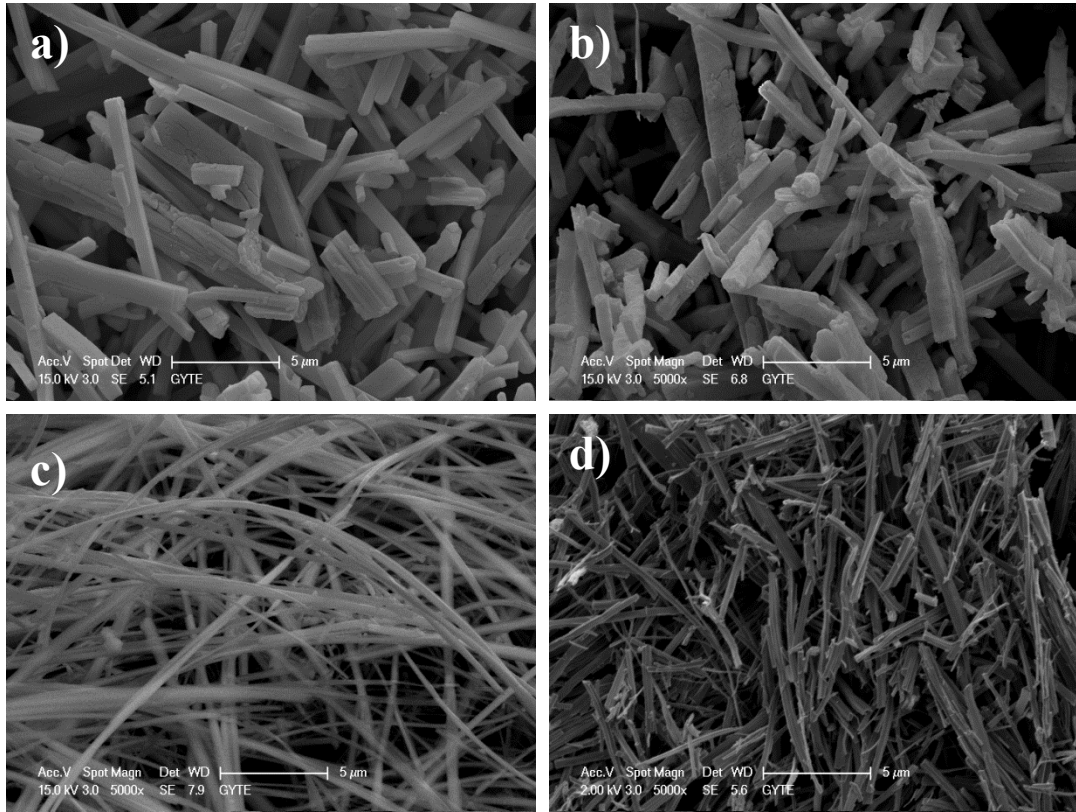
120°C sıcaklıkta 10M NaOH, 0,2M Nb₂O₅ derişiminde farklı sürelerde hidrotermal şartlar uygulanan numunelere ait SEM görüntüleri ve XRD desenleri Şekil 4.10.'da verilmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında 6 saat sonunda elde edilen numunelerde hem büyük boyutlu çubukların hemde küçük boyutlu çubukların bulunduğu, 3 saat sonunda elde edilen numunelerde ise homojen bir şekilde sadece küçük boyutlu çubukların var olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin, süre uzadıkça difüzyonun daha fazla gerçekleşmesi ve küçük parçacıkların büyüklerin içine difüze olarak yok olması söylenebilir. XRD desenlerine bakıldığında farklı faz oluşmadığı, her iki fazında Na₈Nb₆O₁₉·13H₂O fazına ait olduğu görülebilir.



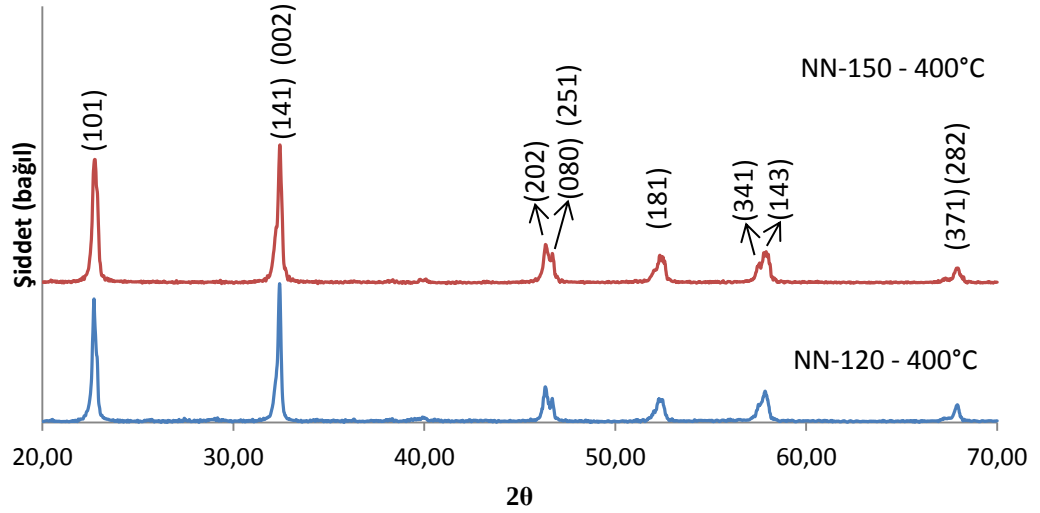
Şekil 4.10: 120°C sıcaklıkta 10M NaOH derişiminde 0,2M Nb₂O₅ derişiminde farklı sürelerde hidrotermal şartlar uygulanan numunelere ait SEM görüntüleri ve XRD desenleri a) 6 saat b) 3 saat.

4.6. Isıl İşlemin Morfolojiye ve Faz Dönüşümüne Etkisi

Çalışmanın amacı kısmında anlatıldığı üzere asıl amaç iğnesel morfolojide NaNbO_3 kristallerinin elde edilmesidir. Bu amaçla elde edilen öncül tozlara ısı işlem uygulanmış ve morfolojileri bozulmadan bu tozların NaNbO_3 fazına dönüşmeleri sağlanmıştır. Şekil 4.11’de hazırlandığı haliyle ve 400°C sıcaklıkta 1 saat ısı işlem sonrası numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.12’de ise ısı işlem sonrası elde edilen numunelere ait XRD desenleri verilmiştir. NN-120 numunesinde ısı işlem sonrası çubukların birebir şeklini koruduğu ve faz dönüşümünün gerçekleştiği görülmektedir. NN-150 numunesinde ise fiberlerin bir miktar birbirine yapışıp difüze olduğu ancak genel olarak şekillerini koruyarak faz dönüşümünü gerçekleştirdiği görülmektedir. XRD desenine bakıldığında her iki numunenin de tamamen ortorombik perovskit yapıdaki NaNbO_3 fazına dönüştüğü görülmektedir.



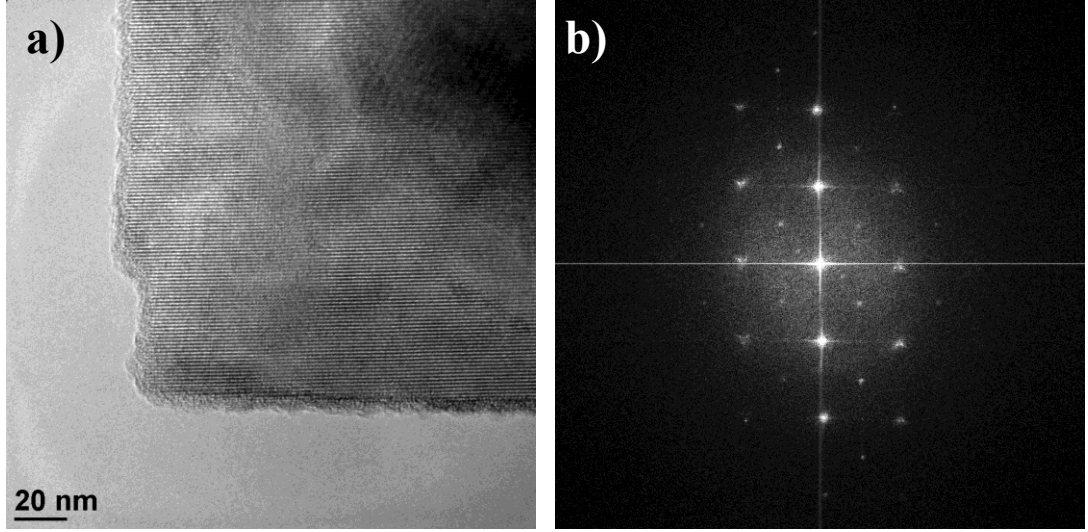
Şekil 4.11: Hazırlandığı haliyle ve 400°C sıcaklıkta 1 saat ısı işlem sonrası numunelerin SEM görüntüleri a) NN-120 hazırlandığı haliyle b) NN-120 ısı işlem sonrası c) NN-150 hazırlandığı haliyle d) NN-150 ısı işlem sonrası.



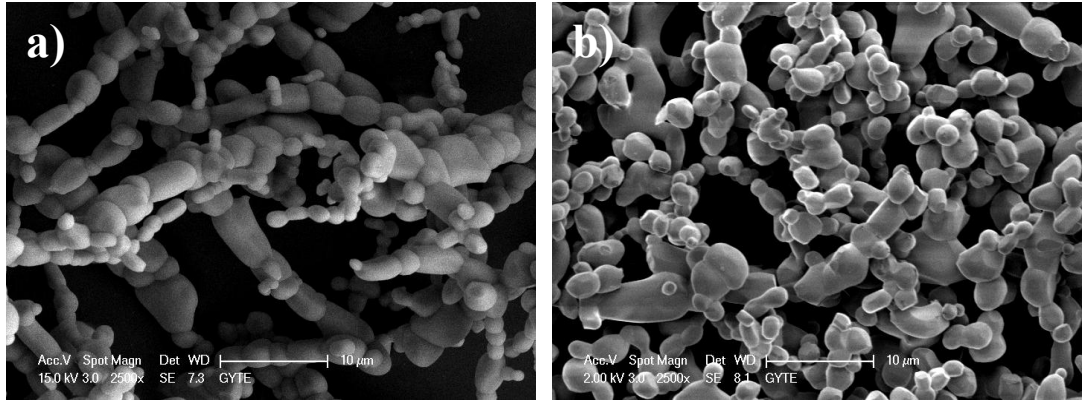
Şekil 4.12: NN-120 ve NN-150 tozlarının ısıtıl işlemi sonucu elde edilen numunelere ait XRD desenleri.

Isıl işlem sonrası oluşan tozların morfolojisi ve XRD desenleri [Song et al., 2011] ile [Ke et al., 2008] yaptığı çalışmalar ile tutarlıdır. [Ke et al., 2008] hem öncül niobat fiberlerin, hemde ısıtıl işlem görmüş fiberlerin TEM görüntülerini ve SAED desenlerini inceleyerek yapıların tek kristal olduğunu söylemişlerdir. [Liu et al., 2010] ise ısıtıl işlem görmüş niobat fiberlerin tek kristal olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen fiberlerin tek kristal olması yönlendirme çalışmasında kullanılabilmesi için kritik önem taşıdığından elde edilen NaNbO_3 çubuklar ile TEM çalışması yapılmıştır. Elde edilen TEM görüntüleri ve SAED desenleri Şekil 4.13.'de verilmiştir.

SAED deseni halkalar şeklinde ise çok kristalli malzeme, noktalar şeklinde ise kırınım alınan bölgenin tek kristal olduğuna işaret eder [Heimendahl, 1980]. Şekil 4.13b'ye bakıldığında desenin noktalar şeklinde olduğunu görülmektedir. Bu sonuçtan yola çıkarak ısıtıl işlem gören numunelerin iğnesel morfolojide NaNbO_3 tek kristalleri olduğunu söyleyenebilir. Bu tozların yüksek sıcaklıkta nasıl davrandığını görmek için hem ısıtıl işlem görmüş NN-120 numunesini, hemde ısıtıl işlem görmüş NN-150 numunesi yönlendirme çalışmasında çıkılacak sıcaklıklar olan 1110°C ve 1135°C sıcaklıklara çıkarılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.13. ve 4.14.'de verilmiştir. SEM görüntülerinde görüldüğü üzere öncesinde tek kristal çubuk veya fiber olarak görülen parçacıklar yüksek sıcaklık ile çok taneli yapılara dönüşmüşlerdir.



Şekil 4.13: 400°C sıcaklıkta 1 saat ısıtıl işlem gören NN-120 numunesine ait a) TEM görüntüsü b) SAED deseni.

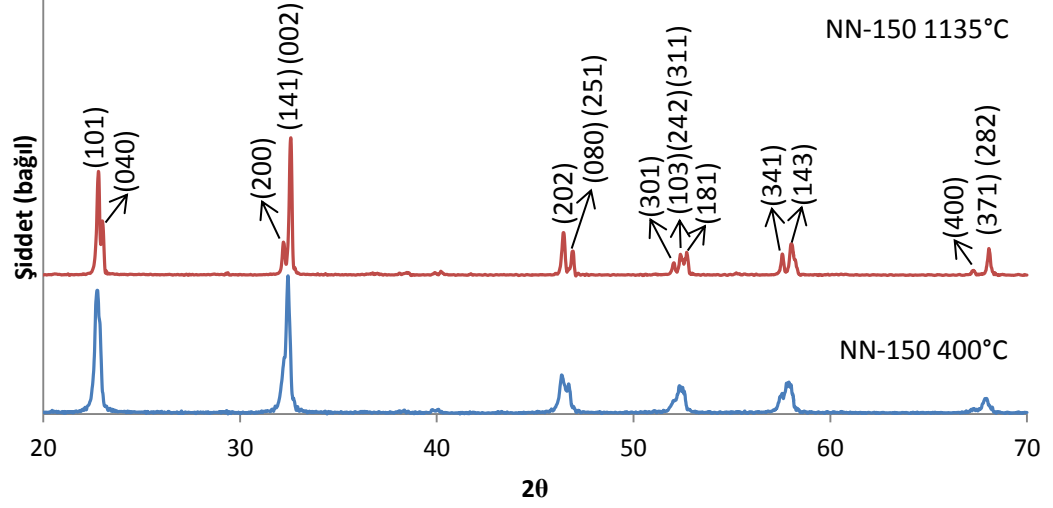


Şekil 4.14. Yüksek sıcaklığa çıkarılan tozlara ait SEM görüntüleri a) 1110°C sıcaklığa çıkarılan ısıtıl işlem görmüş NN-120 numunesi b) 1135°C sıcaklığa çıkarılan ısıtıl işlem görmüş NN-150 numunesi.

Bu dönüşümün sebebi çok küçük bir bölgeden alınan SAED deseninin bizi yanıltması ve aslında çok kristal olan yapının bize tek kristal gibi görünmesi olabilir. İkinci bir ihtimal ise tek kristal içerisindeki düşük açılı tane sınırlarının sıcaklığın etkisiyle normal tane sınırlarına dönüşmesidir. Bunun anlaşılması için ısıtıl işlem görmüş tek bir fiber veya çubuk üzerinde detaylı TEM çalışması yapılması gerekir. Bu incelemenin gerekliliğine öneriler kısmında tekrar değinilecektir.

400°C ısıtıl işlem gören ve 400°C’de ısıtıl işlem gördükten sonra 1135°C’ye çıkarılan NN-150 numunelerine ait XRD desenlerini incelediğimizde her iki numuneninde aynı ortorombik faza ait olduğu ancak yüksek sıcaklığa çıkarılan numunede pik ayrışması olduğu görülmüştür. Bunun sebebi 400°C’de piklerin

tamamen ayrışması için gerekli kinetik şartların oluşmamış olmasıdır. 400°C’de faz oluşmuş ancak atomlar yüzde yüz doğru pozisyonlara ulaşamamıştır.



Şekil 4.15. 400°C ısıtıl işlem gören ve 400°C’de ısıtıl işlem gördükten sonra 1135°C’ye çıkarılan NN-150 numunelerine ait XRD deseni.

5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Nb_2O_5 tozları NaOH çözeltisi ile çeşitli hidrotermal şartlarda reaksiyona sokularak çubuk morfolojide ve fiber morfolojide niyobat öncüller saf halde elde edilmiştir. Literatürde ilk defa hidrotermal sentez sonrasında oluşan fazların filtreleme işlemi ile ayrıştırılabileceği gösterilmiştir. Üretilen öncüllere ısı işlem uygulanarak perovskit yapılı NaNbO_3 fazına, istenilen morfoloji korunarak, dönüşmeleri sağlanmıştır. Geniş bir sıcaklık aralığı detaylı bir şekilde incelenerek dönüşümün gerçekleşmesi adım adım gözlenmiştir. Çubuk morfolojiye sahip öncüller ile farklı molarite ve süre çalışmaları yapılmış ve yüksek oranda homojenlik sağlanmıştır. İstenilen yapıların saf halde elde edilebilmesi için üretim aşamasında kinetik şartların çok iyi kontrol edilmesi gerektiği görülmüştür.

Bu tez çalışmasının devamı için öneriler şu şekilde sıralanabilir:

- Bu çalışmada başarılı bir şekilde üretilen fiber ve çubuk formunda şablon NaNbO_3 tozları KNN fiberlerinin yönlendirilmesinde kullanılabilir.
- Üretilen tozların tek kristal veya çok kristal olup olmadığı ayrıntılı bir TEM çalışması yapılarak belirlenebilir.
- NaNbO_3 tozlarının fotokataliz işleminde katalizör olarak kullanıldığı ve hidrojen üretildiği bilinmektedir. Üretilen çubuk ve fiber morfolojideki NaNbO_3 tozların fotokataliz verimliliğinin karşılaştırıldığı bir çalışma yapılabilir.
- Bu çalışmadan elde edilen tecrübeler ile farklı şablon tozlar (BaTiO_3 , $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$, $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ vb.) üretilerek bunların yönlendirme çalışmalarına katkısı incelenebilir.

KAYNAKLAR

Alkoy S., Dursun S., (2011), "Electrical Properties of 1-3 Piezocomposites Prepared from Textured $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) Ceramic Fibers", *Ferroelectrics*, 420, 12-18.

Heimendahl M. V., (1980), "Electron Microscopy of Materials - An Introduction", Academic Press.

Iliev M. N., Phillips M. L. F., Meen J. K., Nenoff T. M., (2003), "Raman spectroscopy of $\text{Na}_2\text{M}_2\text{O}_6$ center dot H_2O and $\text{Na}_2\text{Nb}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_6-x(\text{OH})(x)$ center dot H_2O (M = Ti, Hf) ion exchangers", *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 51.

Jung J. H., Lee M., Hong J. I., Ding Y., Chen C. Y., Chou L. J., Wang Z. L., (2011), "Lead-Free NaNbO_3 Nanowires for a High Output Piezoelectric Nanogenerator", *Acs Nano*, 5, 12.

Jung J. H., Chen C. Y., Wu W. W., Hong J. I., Yun B. K., Zhou Y. S., Lee N., Jo W., Chen L. J., Chou L. J., Wang Z. L., (2012), "In Situ Observation of Dehydration-Induced Phase Transformation from $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{-H}_2\text{O}$ to NaNbO_3 ", *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (42), 22261-22265.

Ke T. Y., Chen H. A., Sheu H. S., Yeh J. W., Lin H. N., Lee C. Y., Chiu H. T., (2008), "Sodium niobate nanowire and its piezoelectricity", *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 24.

Koruzza J., Tellier J., Malic B., Bobnar V., Kosec M., (2010), "Phase transitions of sodium niobate powder and ceramics, prepared by solid state synthesis", *Journal of Applied Physics*, 108, 11.

Peng L., Shuxin O., Guangcheng X., Tetsuya K., Jinhua Y., (2012), "The Effects of Crystal Structure and Electronic Structure on Photocatalytic H_2 Evolution and CO_2 Reduction over Two Phases of Perovskite-Structured NaNbO_3 ", *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (14), 7621-7628.

Lieber C. M., (1998), "One-dimensional nanostructures: Chemistry, physics & applications", *Solid State Communications*, 107 (11), 607-616.

Liu L., Li B., Yu D. H., Cui Y. M., Zhou X. F., Ding W. P., (2010), "Temperature-induced solid-phase oriented rearrangement route to the fabrication of NaNbO_3 nanowires", *Chemical Communications*, 46 (3), 427-429.

Maeda, T., Takiguchi, N., Ishikawa, M., Hemsell, T., Morita, T., (2010), "(K,Na) NbO_3 lead-free piezoelectric ceramics synthesized from hydrothermal powders", *Materials Letters*, 64 (2), 125-128.

Mishra S. K., Mittal R., Pomjakushin V. Y., Chaplot S. L., (2011), "Phase stability and structural temperature dependence in sodium niobate: A high-resolution powder neutron diffraction study", *Physical Review B*, 83, 13.

Nenoff T. M., Ockwig N. W., Alam T. M., Hartl M., Daemen L. L., (2007), "The role of water in zeolite pores: the structure/property relationship for ion exchange" Zeolites to Porous Mof Materials: The 40th Anniversary of International Zeolite Conference, Proceedings of the 15th International Zeolite Conference, 790-795.

Nyman M., Tripathi A., Parise J. B., Maxwell R. S., Nenoff T. M., (2002) "Sandia octahedral molecular sieves (SOMS): Structural and property effects of charge-balancing the M-IV-substituted (M = Ti, Zr) niobate framework", Journal of the American Chemical Society, 124 (8), 1704-1713.

Nyman M., Tripathi A., Parise J. B., Maxwell R. S., Harrison W. T. A., Nenoff T. M., (2001), "A new family of octahedral molecular sieves: Sodium Ti/Zr-IV niobates", Journal of the American Chemical Society, 123 (7), 1529-1530.

Pan H., Zhu G. S., Chao X. L., Wei L. L., Yang Z., (2011), "Properties of NaNbO₃ powders and ceramics prepared by hydrothermal reaction", Materials Chemistry and Physics, 126 (1-2), 183-187.

Panda P. K., (2009), "Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials", J. Mater. Sci., 44 (19), 5049-5062.

Riman R. E., Suchanek W. L., Lencka M. M., (2002), "Hydrothermal crystallization of ceramics", Annales de Chimie Science des Matériaux, 27 (6), 15-36.

Rorvik P. M., Grande T., Einarsrud M. A., (2011), "One-Dimensional Nanostructures of Ferroelectric Perovskites", Advanced Materials, 23 (35), 4007-4034.

Saito Y. ve Takao H., (2010), "Synthesis of polycrystalline platelike NaNbO₃ particles by the topochemical micro-crystal conversion from K₄Nb₆O₁₇ and fabrication of grain-oriented (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics", J Electroceram, 24 (1), 39-45.

Song H. W., ve Ma W. H., (2011), "Hydrothermal synthesis of submicron NaNbO₃ powders", Ceram. Int. 37 (3), 877-882.

Suchanek W. L. ve Riman R. E., (2006), "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders", Advances in Science and Technology, 45, 84.

Xia Y. N., Yang P. D., Sun Y. G., Wu Y. Y., Mayers B., Gates B., Yin Y. D., Kim F., Yan Y. Q., (2003), "One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications", Advanced Materials, 15 (5), 353-389.

Xu H. W., Su Y. L., Balmer M. L., Navrotsky A., (2003), "A new series of oxygen-deficient perovskites in the NaTi(x)Nb(1-x)O(3-0.5x) system: Synthesis, crystal chemistry, and energetics", Chemistry of Materials, 15 (9), 1872-1878.

Xu H. W., Nyman M., Nenoff T. M., Navrotsky A., (2004), "Prototype sandia octahedral molecular sieve (SOMS) Na₂Nb₂O₆-H₂O: Synthesis, structure and thermodynamic stability", Chemistry of Materials, 16 (10), 2034-2040.

Yu A., Qian J. S., Liu L., Pan H., Zhou X. F., (2012), "Surface sprouting growth of $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ center dot H_2O nanowires and fabrication of NaNbO_3 nanostructures with controlled morphologies", *Applied Surface Science*, 258 (8), 3490-3496.

Zhu H. Y., Zheng Z. F., Gao X. P., Huang Y. N., Yan Z. M., Zou J., Yin H. M., Zou Q. D., Kable S. H., Zhao J. C., Xi Y. F., Martens W. N., Frost R. L., (2006), "Structural evolution in a hydrothermal reaction between Nb_2O_5 and NaOH solution: From Nb_2O_5 grains to microporous $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ center dot(2)/3 H_2O fibers and NaNbO_3 cubes", *Journal of the American Chemical Society*, 128 (7), 2373-2384.

Zhu K. J., Cao Y., Wang X. H., Bai L., Qiu J. H., Ji H. L., (2012), "Hydrothermal synthesis of sodium niobate with controllable shape and structure", *Crystengcomm*, 14 (2), 411-416.

ÖZGEÇMİŞ

Yağız ÖZEREN 01.03.1988 İstanbul doğumludur. Ortaöğrenimini Haydarpaşa Lisesinde tamamlamıştır. 2007 senesinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünü kazanmıştır. 2011 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl yüksek lisans eğitimine başlamıştır.