

Mekanokimyasal Sentezle Üretilen BaTa₂O₆ Seramiğinde HCl Asit Liçi İle Demir Giderimi

Mustafa İLHAN¹, Ayhan MERGEN¹, Cemalettin YAMAN²

¹Marmara Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34722 Göztepe, Kadıköy, İstanbul.

²Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34220 Davutpaşa, İstanbul.

e-posta: ayhan.mergen@marmara.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Anahtar kelimeler

Mekanokimyasal Sentez, HCl Asit Liçi, Demir Giderimi, BaTa₂O₆ Seramiği.

Mekanokimyasal sentez yöntemiyle üretilen BaTa₂O₆ seramik tozunda öğütme ortamından kaynaklanan empürite demirin giderilmesi amacıyla hidroklorik asit liçi uygulanmıştır. Liç işlemi 6-12 M HCl asit konsantrasyonu, 95-105 °C sıcaklık ve 1-15 saat aralığında değişen sürelerde uygulanmıştır. Liç edilen numunelerde empürite Fe miktarı EDS analizi ile belirlenmiştir. Öğütme tozunda %10.36 olan Fe konsantrasyonu, liç sonrası %1.97-3.16 seviyelerine düşerek, demir miktarı %70-81 azalma göstermiştir. Demir azalışında, liç sıcaklığının konsantrasyondan daha etkilidir. BaTa₂O₆ seramik tozunda demir empüritesinin büyük bir kısmı düşük aktivasyon enerjisi ve yüzeyde hızlı mikropor çap büyümesi nedeniyle ilk 1 saat içerisinde giderilmektedir. Ancak, çatlak ve boşluklarındaki yüksek Fe içeriği nedeniyle demir giderimi uzun sürelerde dahi çok düşük seviyelere indirilememektedir.

Iron Removal by HCl Acid Leaching From BaTa₂O₆ Ceramic Produced by Mechanochemical Synthesis

Abstract

Key words

Mechanochemical Synthesis, HCl Acid Leaching, Iron removal, BaTa₂O₆ Ceramic.

Hydrochloric acid leaching was applied to remove iron impurity from BaTa₂O₆ ceramic produced by mechanochemical synthesis. Leaching was performed using acid concentration of 6-12 M HCl, temperature of 95-105 °C and leaching time of 1-15 h. Fe impurity content in the leached powders was determined by EDS analysis. 10.36% Fe content in the milled powder decreased to 1.97-3.16% indicating 70-81% reduction in iron content after leaching. Leach temperature was more effective than concentration in iron removal. Most of the iron impurity in BaTa₂O₆ ceramic powder was removed after 1h of leaching due to low activation energy and rapid micropore growth. Nevertheless, the iron content cannot be decreased to low levels due to high iron content in the cracks and voids.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Yüksek enerjili öğütme veya mekanik alaşımlama veya mekanokimyasal öğütme, geleneksel oksit karışım tekniklerine göre yüksek derecede homojenlik, düşük sinterleme sıcaklığı, kalsinasyonsuz adım ve düşük tane boyutu gibi üstün özellikler kazandırmasına karşılık, İlhan ve ark. (2011)'a göre öğütme ortamından kaynaklanan kirlenme mekanik alaşımlamanın önemli bir problemi ve yüksek enerjili öğütme esnasında bilye-toz-bilye veya bilye-öğütme kabı çeperinin neden olduğu çarpışmalar kirlenmenin ana kaynağıdır (El-Eskandarany, 2001).

Mekanik alaşımlamada öğütücü ortam kirlenmesini giderme yöntemlerinden biride asit liçi ile empürite gidermedir (Ricceri ve Matteazzi 2003). Liç işlemi hidrometalurjinin temel bir aşaması olduğu kadar, tek başına bir yöntem şeklinde de kullanılmaktadır. Liç işleminde, farklı asitlerle mineral kazanımı ve empürite giderme geniş alanda uygulanmakta, Van Dyk ve ark. (2002), Temuujin ve ark. (2003)'a göre, bununla beraber klorid hidrometalurjisi demir gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Campbell ve Ritcey 1981), (Winand, 1991).

BaO-Ta₂O₅ sistemi uzun süreden beri çalışılmakta olup (Layden, 1967), Vanderah ve ark. (2003),

Kovba ve ark. (1977)'a göre bu sistemde oluşan önemli fazlardan biri olan BaTa₂O₆, dielektrik ve fotokatalitik özelliklerinden dolayı ilginç bir malzemedir Lee ve ark. (2000)'a göre, BaTa₂O₆ yüksek fotokatalitik özellik gösteren alkali ve toprak alkali tantalatlardan biridir (Kato ve Kuto 2003). Bunun yanında, BaTa₂O₆ önemli dielektrik özelliklere sahiptir (Layden, 1968), (Stolen ve ark. 2004), (Ichinose ve Shimada 2006). Baryum tantalat seramiği üç polimorfa sahip olup, bunlar ortorombik, tetragonal ve hegzagonal kristal yapılarıdır. Bununla birlikte, baryum tantalat geniş stokiometride TTB (tetragonal tungsten bronz) özellik gösteren yapısıyla katkılama dizaynında önemli fırsatlar sunmaktadır. Bu nedenle ileri teknoloji seramik malzemesi olarak, farklı BaTa₂O₆ kristal yapılarının araştırma ve dizaynı önem kazanmaktadır (Vanderah ve ark. 2003), (Zhang ve ark. 2010), (Roulland ve ark. 2009). Bu çalışmada mekanokimyasal sentez yöntemiyle üretilen BaTa₂O₆ seramiğinden hidroklorik asit liçi ile demir giderimi incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

BaCO₃ (Fluka %98,5) ve Ta₂O₅ (%99 Alfa Aesar) başlangıç tozları kullanılarak mekanokimyasal sentez yöntemi kullanılarak BaTa₂O₆ üretimi gerçekleştirilmiştir. Agat havanda karıştırılan tozlar 500 ml hacminde paslanmaz kap içerisine konmuş ve bu kaba 20 mm çapında yedi adet paslanmaz çelik bilye öğütücü bilye olarak konmuştur. Bilye/toz oranı 40:1 olarak alınmıştır. Mekanik karıştırma işlemi, hava atmosferinde ve 280 devir/dak hızda çalıştırılan bilyeli gezegen öğütücüsü (Fritsch Pulverisette 5) yapılmıştır. Yönteme ait diğer ayrıntılar referans makalede verilmiştir (İlhan ve ark. 2011).

Mekanokimyasal sentez yöntemiyle üretilen BaTa₂O₆ tozları öğütmeden gelen Fe, Cr ve Ni empüritelerinin giderilmesi amacıyla 6 ile 12 molarlık HCl asit çözeltileri kullanılarak 95 ile 105 °C'deki sıcaklıklarda 1, 3, 6, 9, 12, 15 saat sürelerde liç edilmiştir. Liç işlemi karıştırma hızı 300 devir/dak., katı/sıvı oranı ise 40 (gr/lt) olarak alınmıştır.

Liç edilen numunelerde empürite Fe tayini SEM'de (Taramalı elektron mikroskobu, model JSM-5910 LV) EDS analizleri gerçekleştirilerek optimum liç parametreleri belirlenmiştir.

Liç edilmiş numunelerde EDS ile empirik miktarı tayininde, 2 farklı sıcaklık, 2 farklı konsantrasyon ve 6 farklı süre olmak üzere toplam 24 adet örnek hazırlanmış ve her numune yüzeyinden 10 farklı noktadan EDS analizi alınarak bu değerlerin aritmetik ortalaması kullanılarak empirik miktar tayini yapılmıştır. EDS analizleri sonucunda, liç deneylerinde Fe, Cr ve Ni empürite gideriminde süre, sıcaklık ve molarite açısından optimum değerler belirlenmiştir. Kullanılan enerji dağılım spektrometresi (EDS) modeli; (OXFORD Industries INCAx-sight 7274 (133-eV çözünürlükte 5.9 keV)) 'dir.

3. Bulgular

3.1. Mekanokimyasal BaTa₂O₆ Tozundan HCl Liçi İle Fe Giderimi

3.1.1 EDS Analizleri

BaTa₂O₆ seramik tozu 10 saat yüksek enerjili öğütme sonucunda mekanokimyasal yöntemle başarılı bir şekilde üretilmiştir (İlhan ve ark. 2011). EDS analiz sonuçları mekanokimyasal toz içerisinde %10,36 Fe olduğunu göstermekle birlikte, öğütülen tozda paslanmaz çelik kap ve bilye kaynaklı yüksek miktarda demir empüritesi yanında ≈%1,6 Cr ve ≈%0,8 Ni varlığını göstermiştir. BaTa₂O₆ seramiğinin teorik kompozisyonu ağırlıkça miktar olarak %25,76 BaO, %74,24 Ta₂O₅ içerdiğinden, EDS analizinde empürite Fe değerleri çıkarıldıktan sonra elde edilen BaO ve Ta₂O₅ yüzde ağırlıkça miktarları içerik olarak BaTa₂O₆ kompozisyonu ile uyumludur.

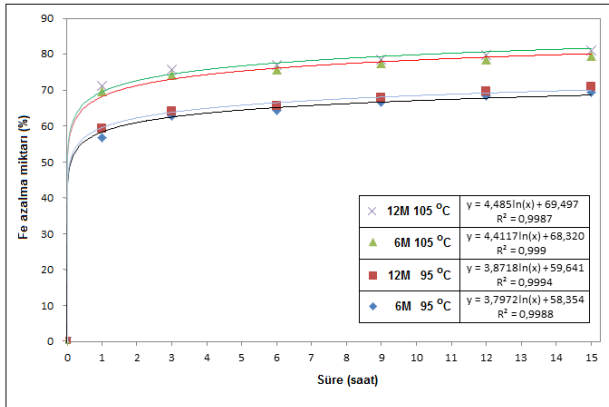
EDS analiz sonuçları liç işleminin ilk 1 saati içinde BaTa₂O₆ tozunun yapısındaki demirin büyük kısmının giderildiğini ancak, 1 saat sonrası giderilen Fe miktarının 15 saat liç süresi sonuna kadar fazla değişmediğini göstermiştir (Şekil 1). HCl liçi öncesi %10,36 olan Fe içeriği, liç koşullarına bağlı olarak 1 saat liç sonunda keskin bir azalışla %2,99-4,48 aralığına düşerek Fe miktarı oransal olarak %56-73 azalmıştır. Empürite Fe miktarındaki azalma 15 saatlik liç süresi sonunda ise %1,97-3,16 aralığında

olurken, bu değer oransal olarak %70-81 azalmaya karşılık gelmektedir (Tablo 1).

Bu sonuçlara göre, 12M HCl çözeltisi kullanılarak 105 °C sıcaklık ve 15 saat liç süresince BaTa₂O₆ tozundan giderilen maksimum Fe içeriği % 81 olmakla birlikte, liç edilen BaTa₂O₆ tozundaki %10,36 oranındaki Fe miktarı %1,97 seviyesine düşmektedir. Buna ilaveten, toz yapısındaki kromun yaklaşık % 50'si, nikelin ise tamamına yakını liç esnasında çözeltiye geçmektedir.

Tablo 1. Mekanokimyasal tozun HCl liçi sonrası EDS analiz sonuçları

Süre (Saat)	6 Molar 95 °C Miktar (%)	Fe Azalma (%)	12 Molar 95 °C Miktar (%)	Fe Azalma (%)	6 Molar 105 °C Miktar (%)	Fe Azalma (%)	12 Molar 105 °C Miktar (%)	Fe Azalma (%)
0	10,36	0,00	10,36	0,00	10,36	0,00	10,36	0,00
1	4,48	56,80	4,21	59,36	3,13	69,79	2,99	71,14
3	3,83	62,99	3,73	64,04	2,67	74,23	2,50	75,83
6	3,68	64,45	3,57	65,55	2,52	75,70	2,37	77,10
9	3,44	66,77	3,33	67,91	2,33	77,56	2,22	78,56
12	3,27	68,46	3,15	69,63	2,21	78,64	2,09	79,80
15	3,16	69,49	2,99	71,07	2,11	79,60	1,97	80,98



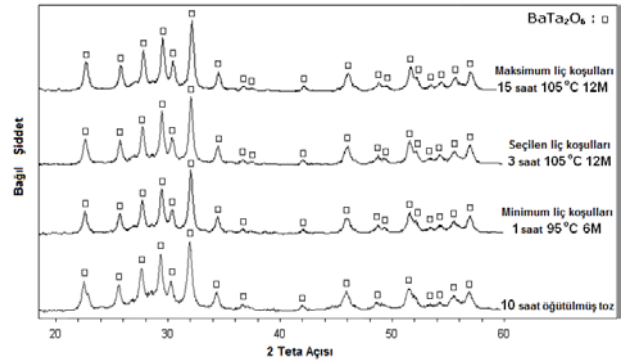
Şekil 1. Farklı HCl konsantrasyonu, sıcaklık ve sürelerde BaTa₂O₆ tozundan çözeltiye geçen demir miktarını gösteren EDS sonuçları.

Fe gideriminde asit konsantrasyonuna oranla, sıcaklığın daha etkili olduğu saptanmıştır. Liç işlemi ile demir gideriminde; 6 ve 12M HCl çözeltiler yakın etkiye sahipse de, demir gideriminde sıcaklığın 95 °C 'den, 105 °C 'ye çıkarılması daha etkilidir. 105 °C sıcaklıkta demir miktarındaki azalma yaklaşık % 15 iken, konsantrasyon 12M seçildiğinde azalma yaklaşık %2 seviyesindedir. 3 saat liç sonrası

yataylaşan eğriler Fe giderim oranının belli bir süre sonra çok yavaşladığını, göstermektedir. EDS analiz sonuçlarına göre Fe giderimi için optimum liç koşulları; 3 saat liç süresi, 12M HCl konsantrasyonu ve 105 °C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda BaTa₂O₆ tozundaki Fe içeriği %76 azaltılarak %2,5 'e düşürülmüştür.

3.1.2 Liç Numunelerinin XRD-EDS Analiz Sonuçları

Liç edilmiş numunelere uygulanan XRD analizleri, yüksek enerjili öğütmeyle üretilen baryum tantalat tozlarına ait piklerde liç sonrası herhangi bir değişikliğin meydana gelmediği görülmektedir. Dolayısıyla, asit liçinin BaTa₂O₆ yapısında herhangi bir değişikliğe yol açmadığı görülmektedir. Bununla beraber, XRD taban spektrumunun 1 saat liç sonrası düzleşmesi, amorf fazın asit liçi esnasında uzaklaştırıldığını göstermektedir. Fakat uzun liç sürelerinin taban spektrumunda herhangi bir değişime yol açmaması, henüz liç başlangıcında amorf fazın büyük oranda azaldığına işaret etmektedir (Şekil 2).

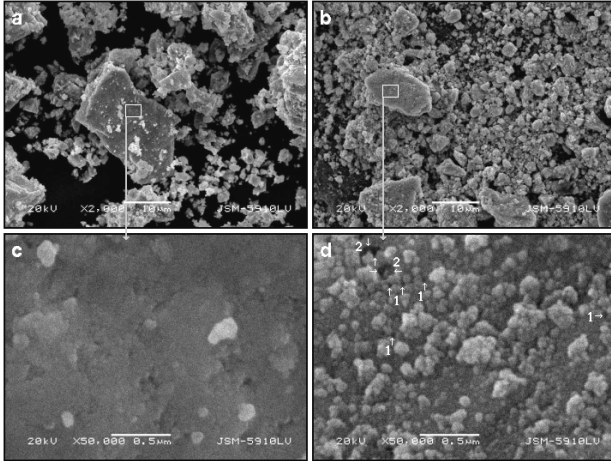


Şekil 2. On saat yüksek enerjili öğütme sonrası elde edilerek liç işlemine tabi tutulan tozların XRD paternleri

3.1.3 SEM-EDS Analizleri

Hidroklorik asit liçinin tozların dağılımını, aglomerasyon derecesini ve tane boyutunu nasıl etkilediğini belirlemek için, liç edilmiş tozların yüzey yapıları SEM ile incelenmiştir. Şekil 3'de verilen tozların liç öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları incelendiğinde, liç sonrası toz yapısında bir dağılıma olduğu ve aglomere boyutlarının daha düşük seviyelere indiği saptanmıştır. Bununla birlikte, liç öncesi baryum tantalat toz yüzeylerini kaplayan amorf demirin, liç işlemi ile giderilmesi sonrası BaTa₂O₆ yapısı ortaya çıkmaktadır. 50-110 nm

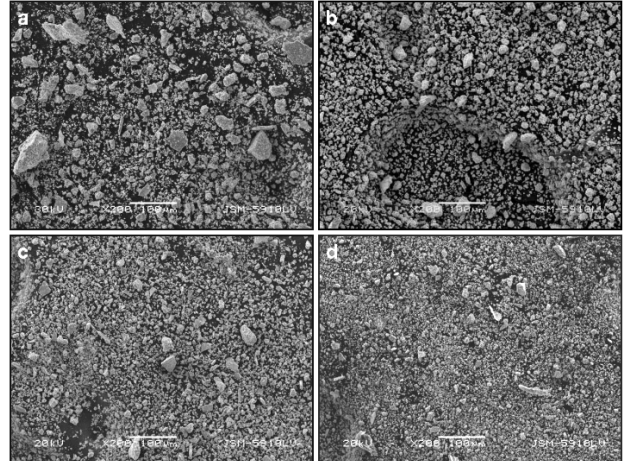
aralığında tane boyutuna sahip 10 saat öğütülmüş BaTa₂O₆ toz taneleri liç sonrası açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 3d).



Şekil 3. Mekanokimyasal BaTa₂O₆ seramik tozunun x2.000 ve x50.000 büyütmelede SEM (SEI) ikincil elektron mikroyapı resimleri, (a ve c) liç öncesi tane yüzeyi, (b ve d) liç sonrası tane yüzeyinde oluşan mesoporlar (nokta 1) ve makroporlar (nokta 2)

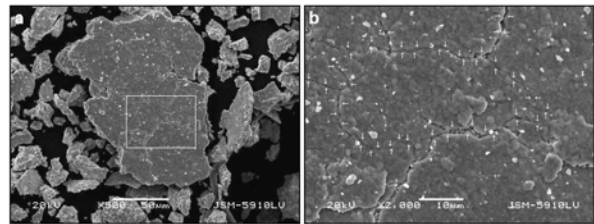
Literatürde yapılan bir çalışmada, liç sürecinin başlangıç aşamasında, yüzeyde oluşan mikroporların çaplarının <2 nm gibi düşük seviyelerde olduğu bildirilmiştir (Yang ve ark. 2006). Mevcut çalışmada da liç işleminin başlangıcında oldukça düşük seviyelerde olan mikropor çapları liç süresince büyüyerek <50 nm çapında mesoporlara dönüştüğü ve son aşamada 50 nm çapından büyük makroporları oluşturduğu belirlenmiştir (Şekil 3d). Literatürde yapılan çalışmalarda mikropor çaplarının, liç süresine bağlı olarak yüzeyden derinlere inildikçe azaldığı rapor edilmiştir (Yang ve ark. 2006). Bu nedenle, liç sürecinin başlangıcında hızlı mikropor çap büyümesi ve düşük aktivasyon enerjisi nedeniyle yüzeyde demir çözünmesi hızlanmaktadır. Yüzeyden derinlere inildikçe mikropor çap büyümesinin zorlaşması, baryum tantalat içindeki demir çözünmesini yavaşlatmakta ve aktivasyon enerjisinin artışına neden olmaktadır. Bu nedenle, yüzeyde aktivasyon enerjisinin düşük olması HCl asit liçini yüzeyde hızlandırmaktadır. Liç işleminin başlangıcında demir çözünmesindeki hızlı artış, liçin ilk saatinde por çaplarının büyümesini hızlandırırken, bir saat üzeri liç sürelerinde demirin liç derecesinin fazla değişmemesi por çaplarının büyümesini giderek yavaşlatmaktadır.

Liç süresi arttıkça, liç etkisiyle tozdaki aglomerasyon azalmakta ve ince taneli toz partiküllerin oranı yükselmektedir (Şekil 4).



Şekil 4. Liç süresinin tane yapısı ve aglomerasyona etkisini gösteren mekanokimyasal BaTa₂O₆ seramik tozuna ait x200 büyütmelede SEM (SEI) ikincil elektron mikroyapı resimleri, (a) liç edilmemiş öğütme tozu, 12 molar 105°C sıcaklıkta farklı sürelerle liç edilmiş tozlar (b) 1 saat, (c) 3 saat ve (d) 15 saat

Yüksek enerjili öğütmede, uzun öğütme süreleri yeni yüzeylerin oluşmasına ve neticede, partikül birleşmesine ve tane boyutunun büyümesine neden olur (Suryanarayana, 2001). Fe kirlenmesi, özellikle bu yeni yüzeylerde öğütme süresine bağlı olarak daha yüksektir. Liç işlemi esnasında, HCl bu yeni yüzeylere sızarak demir empüritesinin çözünüp azalmasına ve taneleri parçalayarak tane boyutunun küçülmesine yol açmaktadır (Şekil 5).

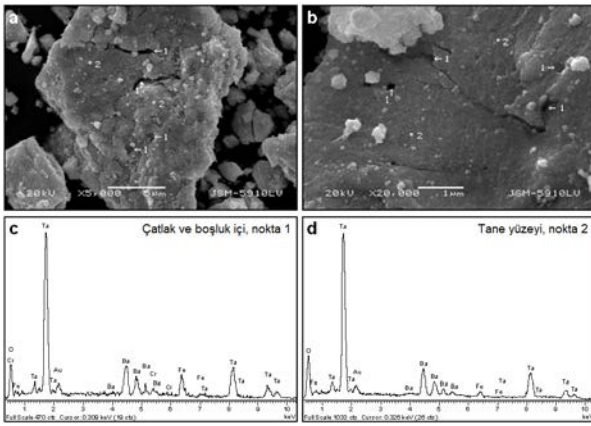


Şekil 5. Mekanokimyasal BaTa₂O₆ seramik tozunun x500 ve x2.000 büyütmelede SEM (SEI) ikincil elektron mikroyapı resimleri, (a) yüksek enerjili öğütme sonrası gelişen tane yapısı, (b) dikdörtgen bölgenin içinde tane sınırlarını gösteren işaretlenmiş kısımlar

Asit liçi esnasında önemli miktarda demir giderilmesine rağmen, belirli miktarda demir öğütülmüş toz bünyesinde kalmaktadır. EDS sonuçları 15 saat liç süresi sonunda kalıntı demir içeriğinin %1,97-3,16 arası değiştiğini göstermektedir. Buna karşılık liç süresinin artışı ile Fe miktarında önemli bir azalma sağlanmamakta,

hatta uzun liç sürelerinde bile demir gideriminde artış olmadığı görülmektedir.

Liç edilmiş BaTa₂O₆ tozlarında oluşan çatlaklar ve 50 nm çapından büyük makroporlar Şekil 6'da verilen SEM fotoğraflarında gösterilmiştir. Çatlak ve makroporlardan (nokta 1) ve tane yüzeyinden alınan (nokta 2) EDS sonuçları çatlak ve makroporların yüksek oranda Fe içerdiğini göstermiştir (Şekil 6c,d). Çatlak ve boşluklardaki yüksek oranda Fe içeriği, demir empüritesinin çatlak ve boşluklarda kalarak asit liçi ile giderilemediğini teyit etmektedir. Bu nedenle uzun HCl liç sürelerinde dahi, yapıda bulunan belirli miktarda demir uzaklaştırılmamaktadır.



Şekil 6. Liç sonrası mekanokimyasal BaTa₂O₆ seramik tozunun, (a ve b) liç işlemi sonucu toz yüzeylerinde oluşan çatlak ve boşlukların x5.000 ve x20.000 büyütmelerde SEM (SEI) ikincil elektron mikroyapı resimleri, (c ve d) tane yüzlerinden alınan EDS analiz sonuçları, demirce zengin çatlak ve boşluklar (nokta 1), toz yüzeyi (nokta 2)

4. Tartışma ve Sonuç

Mekanokimyasal sentez sonrası BaTa₂O₆ seramik tozunda öğütme ortamından kaynaklanan Fe kirlenmesi, HCl ile liç işlemi sonrası % 81'e varan düşüş göstermektedir. Öğütülen BaTa₂O₆ seramiğinde demir içeriği, 3 saat liç süresi, 12 M HCl konsantrasyonu ve 105 °C sıcaklık koşullarında %10,36 'dan %2,50 değerine düşmektedir. 1 saat liç sonrası yüksek oranda Fe giderimi düşük aktivasyon enerjisi ve yüzeyde hızlı mikropor çap büyümesi nedeniyle olup, 1 saatin üzerinde liç işleminde demir giderimi yavaşlamaktadır. Liç süresindeki artışın demir gideriminde önemli bir azalmaya neden olmaması muhtemelen toz tanelerinin çatlak

ve boşluklarındaki yüksek Fe içeriği nedeniyledir.

Liç etkisi sonucu tozdaki aglomerasyon azalmakta ve yapıdaki amorf fazın neredeyse tamamen yapıdan uzaklaştırılmaktadır.

Teşekkür

FEN-B-110411-0102 No'lu BAPKO projesi kapsamında Marmara Üniversitesine ve Yıldız Teknik Üniversitesine teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Campbell, M.C., Ritcey, G.M., 1981. Application of Chloride Metallurgy to Base-Metal Sulphide and Uranium Ores at CANMET. *Proceedings of Extraction Metallurgy* **81**:76–90.
- El-Eskandarany, M.S., 2001. Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials. *Noyes Publications*, First Edition, USA.
- İlhan, M., Mergen, A., Yaman, C., 2011. Mechanochemical Synthesis and Characterisation of BaTa₂O₆ Ceramic Powders. *Ceramics International*, **37**: 1507- 1514.
- Ichinose, N., Shimada, T., 2006. Effect of Grain Size and Secondary Phase on Microwave Dielectric Properties of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ and Ba([Mg,Zn]_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Systems. *Journal of The European Ceramic Society* **26**: 1755–1759.
- Kato, H., Kudo, A., 1998. New Tantalate Photocatalysts for Water Decomposition Into H₂ and O₂. *Chemical Physics Letters* **295**:487–492.
- Kovba, L. M., Lykova, L. N., Paromova, M. V., Lopato, L. M., Shevchenko, A. V., 1977. Barium Oxide-Tantalum Oxide System. *Russian Journal Inorganic Chemistry* **22** (10):1544.
- Layden, G.K., 1967. Polymorphism of BaTa₂O₆. *Material Research Bulletin* **2**:533.
- Layden, G.K., 1968. Dielectric and Structure Studies of Hexagonal BaTa₂O₆. *Material Research Bulletin* **3**:349.
- Lee, Y. H., Kim, Y. S., Kim, D. H., Oh, M. H., 2000. IEEE Transaction on Electron Devices. **47**:71-76.
- Roulland, F., Josse, M., Castel, E., Maglione, M., 2009. Influence of Ceramic Process and Eu Content on The Composite Multiferroic Properties of The Ba_{6-2x}Ln_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O₃₀ TTB system. *Solid State Sciences* **11**:1709–1716.
- Ricceri, R., Matteazzi, P., 2003. A Study of Formation of Nanometric W by Room Temperature Mechanochemical Synthesis. *Journal of Alloys and Compounds* **358**: 71–75.

- Stolen, S., Grande, T., Neil, L. A., 2004. Chemical Thermodynamics of materials. John Wiley&Sons Ltd, England.
- Suryanarayana, C., 2001. Mechanical Alloying and Milling. *Progress in Materials Science*, **46**:1-184.
- Temuujin, J., Okada, K., J. D. MacKenzie, Kenneth., 2003. Preparation of Porous Silica From Vermiculite by Selective Leaching. *Applied Clay Science* **22**:187–195
- Winand, R., 1991. Chloride-Hydrometallurgy *Hydrometallurgy* **27**:285- 316.
- Vanderah, T.A., Roth, R.S., Siegrist, T., Febo, W., Loezos, J.M., Wong-Ng, W., 2003. Subsolidus Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the System BaO–TiO₂–Ta₂O₅. *Solid State Sciences* **5**:149–164.
- Van Dyk, J. P., Vegter, N. M., Pistorius, P. C., 2002. Kinetics of Ilmenite Dissolution in Hydrochloric Acid. *Hydrometallurgy*, **65**:31–36.
- Yang, H., Du, C., Hu, Y., Jin, S., Yang, W., Tang, A., Avvakumov, E.G., 2006. Preparation of Porous Material from Talc by Mechanochemical Treatment and Subsequent Leaching. *Applied Clay Science* **31**:290–297.
- Zhang, G., Jiang, W., Yu, S., 2010. Preparation, Characterization and Photocatalytic Property of Nanosized K–Ta Mixed Oxides Via a Sol–Gel Method. *Materials Research Bulletin* **45**:1741–1747.