



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Farklı alüminyum kaynaklarından Co-Al içerikli metal oksitlerin üretimi ve yapısal özelliklerine etkisinin incelenmesi

The syntesis of Co-Al based metal oxides from different aluminum sources and their effect on the structural

Yazar(lar) (Author(s)): Bilge COŞKUNER FİLİZ

ORCID: 0000-0002-2737-119X

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Coşkuner Filiz B., “Farklı alüminyum kaynaklarından Co-Al içerikli metal oksitlerin üretimi ve yapısal özelliklerine etkisinin incelenmesi”, *Politeknik Dergisi*, 22(3): 723-728, (2019).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.423622

Farklı Alüminyum Kaynaklarından Co-Al İçerikli Metal Oksitlerin Üretimi ve Yapısal Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

Araştırma Makalesi / Research Article

Bilge COŞKUNER FİLİZ*

Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

(Geliş/Received : 15.05.2018 ; Kabul/Accepted : 06.06.2018)

ÖZ

Bu araştırma çalışmasında, farklı alüminyum kaynakları kullanılarak emdirme yöntemi ile spinel yapıda kobalt (Co) ve alüminyum (Al) içerikli metal oksitlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Boehmit ($Al(OH)_3$) ve korundum ($\alpha-Al_2O_3$) olmak üzere iki farklı Al kaynaklarına kobalt(II)klorürün ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) ıslak emdirme ile elde edilen örneklerin termal analizleri (DTA/TG) gerçekleştirilerek Al kaynağının Co-Al oksit sıcaklığına olan etkisi belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz sonucunda belirlenen üç farklı sıcaklıkta örnekler ısıtılma tabi tutularak kristal, yüzey ve morfolojik yapıda meydana gelen değişimler incelenmiştir. Yapısal analizler sonucunda, kullanılan Al kaynağının ve ısıtılma sıcaklığının Co-Al oksit üretiminde önemli etkiye sahip olduğu görülmüştür. Deneysel çalışmalar sonucunda tek fazlı spinel yapıdaki $CoAlO_4$ üretimi için Al kaynağı olarak boehmit ($Al(OH)_3$) kullanılması ve emdirme yöntemi sonrasında ısıtılma sıcaklığının $500\text{ }^\circ\text{C}$ seçilmesi önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kobalt, alüminyum, metal oksit, üretim.

The Syntesis of Co-Al Based Metal Oxides From Different Aluminum Sources and Their Effect on The Structural Properties

ABSTRACT

In this research study, cobalt (Co) and aluminum (Al) -based metal oxides were produced in the spinel structure by impregnation technique by using different Al sources. The samples were synthesized by wet impregnation of cobalt (II) chloride ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) on two different Al sources as boehmit ($Al(OH)_3$) and corundum ($\alpha-Al_2O_3$). Thermal analyses (DTA/TG) of the samples were used for understanding the effect on oxide temperature was determined. As a result of the thermogravimetric analysis, the samples were subjected to heat treatment at three different temperatures and the changes in crystal, surface and morphological structure were investigated. As a result of the structural analysis, it has been found that the Al source and the heat treatment temperature have a significant effect on the production of Co-Al oxide. As a result of experimental studies, it is suggested that boehmit ($Al(OH)_3$) is used as Al source for $CoAlO_4$ production in monophasic spinel structure and heat treatment temperature $500\text{ }^\circ\text{C}$ is chosen after impregnation method.

Keywords: Cobalt, aluminum, metal oxide, synthesis.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Spinel oksitler olarak adlandırılan AB_2O_4 kimyasal yapısındaki oksitler iki farklı katyonik iyon içermektedirler. Bu oksitler kimyasal ve termal olarak kararlı olmaları sebebiyle manyetik ve katalitik uygulamalar olmak üzere pek çok sektörde geniş kullanım yelpazesine sahiptirler [1].

Kobalt alüminat ($CoAl_2O_4$) kobalt ve alüminyum oksitlerden oluşan ikili metal oksit olup genellikle iki oksit bileşeni arasındaki katı-hal reaksiyonuyla yüksek sıcaklıkta sentezlenir [2]. Özellikle Thenard'ın mavisi olarak bilinen yoğun bir mavi rengi ile hem termal hem de kimyasal olarak kararlı bir bileşik olması nedeniyle ileri teknolojik proseslerde kullanımı önem

kazanmaktadır [2, 3]. Bununla beraber, asit, baz, güneş ve atmosferik koşullara karşı dayanıklı yapısı sayesinde yarı iletken, sensör, renklendirilmiş plastik, boya, elyaf, kağıt, kauçuk, cam, çimento ve seramik gövdeleri için yaygın olarak kullanılmaktadır [4]. $CoAl_2O_4$ 'ün kristalinin büyüklüğü, malzemeye opaklık gibi özel özelliklerini verdiği için temel bir öneme sahiptir [5]. Bu sebeple uygun kaynaklar kullanılarak üretilmesi araştırma-geliştirme çalışmalarının temelini oluşturmuş ve bu alanda araştırmacıların dikkatini çekmiştir.

Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde, Co-Al oksitlerin üretiminde sol-jel [4, 6], karışık metal alkoksit hidrolizi [7], kompleks polimer tekniği [8], jel yakma tekniği [9], birlikte çöktürme [10] ve hidrotermal [11] gibi çeşitli yöntemlerin kullanıldığı görülmektedir. Çözelti temelli üretim yöntemleri, düşük sıcaklıklarda sıvı başlatıcılar içerisindeki bileşen katyonlarının

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : bilgecoskuner@gmail.com

quasiatomik dağılımına bağlı olarak saf nano boyutlu parçacıkların sentezine olanak sağlamaktadır [8]. Merino vd. 2010 yılında yapmış oldukları çalışmada, CoAl₂O₄'ün lizin ve aspartik asitin yakıt olarak kullanıldığı jel-yanma yöntemi ile 600 °C, 900 °C ve 1100 °C'de kalsine etmişlerdir [5]. Salavati-Niasari vd. 2009 yılında sol-jel tekniği ile alüminyum nitrat, kobalt nitrat başlatıcılar ve glikol monoetil eter ile sitrik asiti kullanarak hazırlanmış oldukları yapıyı 350 °C'de 2 saat kalsine ederek CoAl₂O₄ sentezini gerçekleştirmişlerdir [4]. Otero Areána vd. alkoksitlerin oksidasyon yöntemi ile bimetallik kobalt-alüminyum izopropoksiti (Co(Al(OC₃H₇)₄)₂) kısmi oksidasyon ederek Co-Al oksit üretimini gerçekleştirmişlerdir [7]. Cho ve Kakihana, kobalt nitrat, alüminyum nitrat, sitrik asit ve etilen glikol başlatıcılarını kullanarak kompleks polimerizasyon-katı hal yöntemi ile CoAl₂O₄ üretimini gerçekleştirmişlerdir. 350 °C ila 1000 °C arasında kalsine ettiğinde sıcaklığın artmasıyla beraber yapının kristalliliğinin arttığını söylemektedirler [8]. Bu çalışmalarda dikkat çeken nokta üretimde sol-jel tekniğinin kullanılması olup bu proses için kobalt ve alüminyum kaynağı dışında maliyet arttırıcı kimyasal ajanların kullanıldığı görülmektedir. Bu çalışma ile sol-jel tekniğine alternatif olarak spinel Co-Al oksit yapısının elde edilebilmesi için emdirme yöntemi uygulanmıştır. Boehmit (Al(OH)₃) ve korundum (α -Al₂O₃) olmak üzere farklı Al kaynakları kullanılarak elde edilen oksitlerin yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilerek kararlı haldeki spinel yapının oluşabilmesi için gerekli olan ısı işlem sıcaklıkları belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

2.1 Hammaddeler (Materials)

Deneyisel çalışmalarda kullanılan kimyasallar deneyler öncesi herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamış olup geldikleri saflıkta kullanılmışlardır. Kobalt kaynağı olarak kobalt(II)klorür heksahidrat (CoCl₂·6H₂O, Merck, %97); alüminyum kaynağı olarak alüminyum hidroksit (boehmit, Al(OH)₃·xH₂O, Merck, toz saflığında) ve alüminyum oksit (Al₂O₃, Sigma-aldrich, \geq 98%) kullanılmıştır. Tüm deneylerde saf su kullanılmıştır.

2.2 Co-Al İçerikli Oksitlerin Sentezlenmesi (Synthesis of Co-Al Based Oxides)

Co-Al-O numunelerinin sentezlenmesinde, numunenin Co içeriği %ağ. 15 olacak şekilde emdirme yöntemi ile sentezler gerçekleştirilmiştir. İlk adım olarak, 85-90 °C saf su içerisine CoCl₂·6H₂O eklenerek manyetik karıştırma altında 20 dk çözülmüştür. Daha sonraki adımda Al kaynağı Co içerikli çözelti içerisine eklenmiştir. 85-90 °C'de çözeltinin buharlaşma prosesi tamamlanana kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra numune 110 °C'de bir gece kurutulmuş ve havanda öğütülmüştür. Elde edilen toz haldeki numuneler termal analiz (DTA/TG) sonuçlarına göre belirlenen 300 °C, 500 °C ve 700 °C sıcaklıklarında 4 saat ısı işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlem esnasında

sürükleyici bir gaz kullanılmamıştır. Numuneler oda sıcaklığında yüksek sıcaklık fırını içerisine yerleştirilmiş ve 5 °C/dk ısıtma hızı ile hedeflenen sıcaklığa yükseltilecek, statik şartlar altında ısı işlemine tabi tutulmuşlardır. Isıl işlem sonrasında havanda öğütülerek karakterizasyon işlemleri için hazır hale getirilmişlerdir. Sentezlenen numuneler Al kaynağına bağlı olarak Co/Al(OH)₃ ve Co/Al₂O₃ olarak kodlandırılmıştır. Ayrıca kalsinasyon sıcaklıkları kodlamada belirtilmiştir.

Numunelerin karakteristik özellikleri; termal, kristal, yüzey ve morfolojik özellikler olmak üzere dört farklı temele bağlı karakterizasyon teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. 110 °C'de kurutulmuş numunelerin termal özellikleri, Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG cihazı kullanılarak incelenmiştir. Cihaz, analizler öncesi indiyum metalinin erime noktası ile kalibre edilmiştir. Analizler 30-900 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızında, oksijen atmosferinde (200 ml/dk) platin kroze içerisinde gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kristal özellikleri, X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK α tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro XRD cihazıyla incelenmiştir. Toz haldeki numuneler, alüminyum numune kabında pürüzsüz bir yüzeye sahip olmasına dikkat edilerek analiz için hazırlanmıştır. Analizler 0,01 2 θ adım sayısında ve 1,2 sn tarama zamanında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonrasında numunelerin kristal fazları X'Pert High Score Plus programı ile analiz edilmiş, Scherrer-Debye denklemi ile kristal boyutları hesaplanmıştır (Eşitlik 1).

$$D_p = \frac{0.9 \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (1)$$

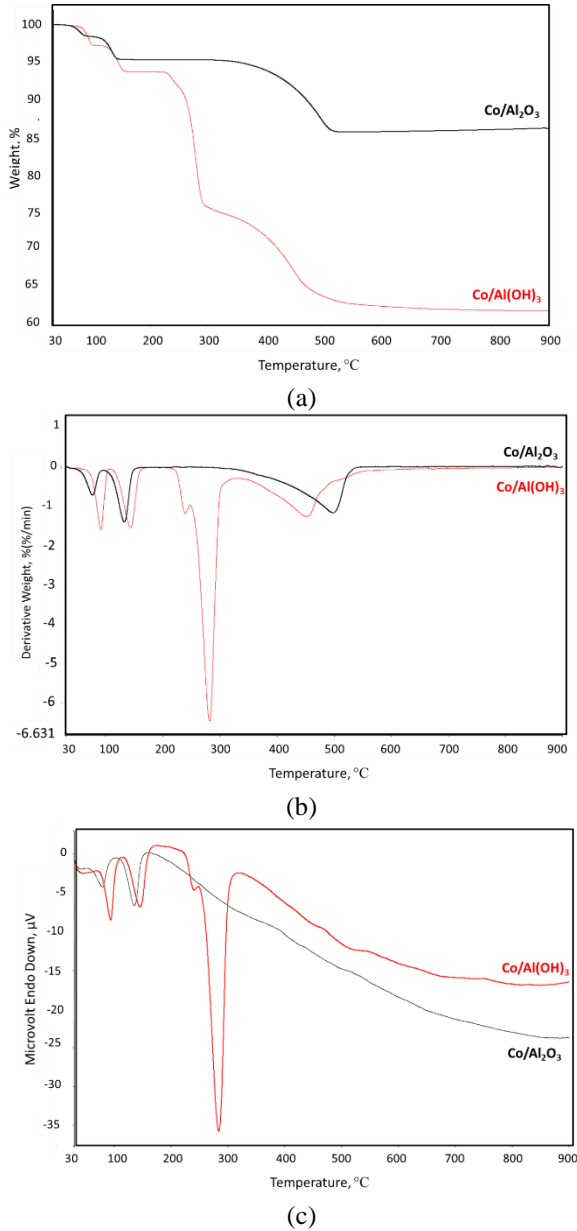
Bu eşitlikte D_p kristal boyutu (nm), λ X-ışını dalga boyu (0.1542 nm), β (°) ve θ (°) ifade etmektedir.

Numunelerin yüzey özellikleri, Quantachrome, Autosorb-1 marka yüzey analiz cihazında belirlenmiştir. 180 °C'de 3 saat'lik gaz giderme işleminden sonra numunelerin çok noktalı Brunauer-Emmett-Teller (BET) spesifik yüzey alanları ölçülmüştür. Numunelerin morfolojik özellikleri ZEISS EVO LS10 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. Numuneler analiz öncesinde karbon bant üzerine yapıştırılmış ve altın ile kaplanarak SEM analizi için hazır hale getirilmişlerdir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Şekil 1'de Co/Al(OH)₃ ve Co/Al₂O₃ numunelerine ait termal analiz sonuçları verilmektedir. Genel olarak incelendiğinde her iki numunenin termal davranışının farklı olduğu görülmektedir. Şekil.1a'da verilen Co/Al(OH)₃ ve Co/Al₂O₃ numunelerine ait TG analiz sonuçları incelendiğinde, Al kaynağının sıcaklığa bağlı olarak yapıların kütleli değişiminde farklı davranışlar sergilemesine neden olduğu belirlenmiştir. 900 °C'de tamamlanan analizler sonucunda her iki numunedeki kütleli düşüş miktarları arasındaki yaklaşık ağırlıkça %20.50'lik fark dikkat çekmektedir. Şekil.1a, b ve c birlikte değerlendirildiğinde, Co/Al(OH)₃ numunesinin

sıcaklığın artışı ile yapısında meydana gelen kütle değişiminin dört ana basamaktan oluşan 5 adet reaksiyon gerçekleştiği görülmüştür. Bu reaksiyonlar, endotermik özellikte olup kütle azalışına sebep olmuşlardır.



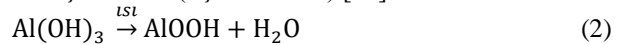
Şekil.1 Co-Al numunelerine ait termal analiz sonuçları: (a) TG, (b) DTG ve (c) DTA (Thermal analysis results of Co-Al samples: (a) TG, (b) DTG and (c) DTA)

İlk reaksiyon, 85 °C civarında başlamış olan 103.80 °C'de %ağ. 2.752 düşüşü ile tamamlanan yüzey nemlerinin uzaklaşması reaksiyonudur. İkinci reaksiyon adımı bunu takiben gerçekleştirmiş olup 222,69 °C'de %ağ. 3,582 ağırlık kaybı ile tamamlanmıştır. Üçüncü reaksiyon basamağında, birbirini ardı ardına takip eden iki kademede gerçekleşen bir reaksiyondur. İlk ve yavaş kademelerin gerçekleştiği maksimum sıcaklık 239,35 °C olup, hızlı reaksiyonun ise 282.09 °C'de gerçekleştiği ve toplamda %ağ. 18,52 kütle kaybı ile son bulduğu

belirlenmiştir. Dördüncü reaksiyon basamağı 304,55°C ile 555,19 °C arasında %ağ. 13,015 kütle kaybı ile gerçekleştiği görülmektedir. 555,19 °C sonrasında herhangi bir reaksiyonun olmadığı görülmekte olup toplamda %ağ. 35,12'lik kütle kaybı gerçekleşmiştir.

Şekil.1'de verilmekte olan Co/Al₂O₃ numunesine ait termal analiz sonuçları incelendiğinde 3 basamaklı endotermik reaksiyon sonucunda toplamda %ağ. 14,626'lık kütle kaybı olduğu görülmektedir. Co/Al₂O₃ numunesinin yüzey nemlerinin uzaklaşması etkin olarak 77,32 °C'de gerçekleşmiş ve 95,52 °C'de %ağ. 1,616'lık kütle kaybı ile sonlanmıştır. İkinci reaksiyon 95,52 °C-155,22 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu endotermik adımdaki kütle kaybı %ağ. 3,14'dür. Üçüncü reaksiyon %ağ. 9,874'lük kütle kaybı ile 310 °C-538,90 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşmiş olup T_m 498,13 °C olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyon sonrasında herhangi bir endo ya da ekzo termik reaksiyonun gerçekleşmediği termal analiz sonuçlarında görülmektedir.

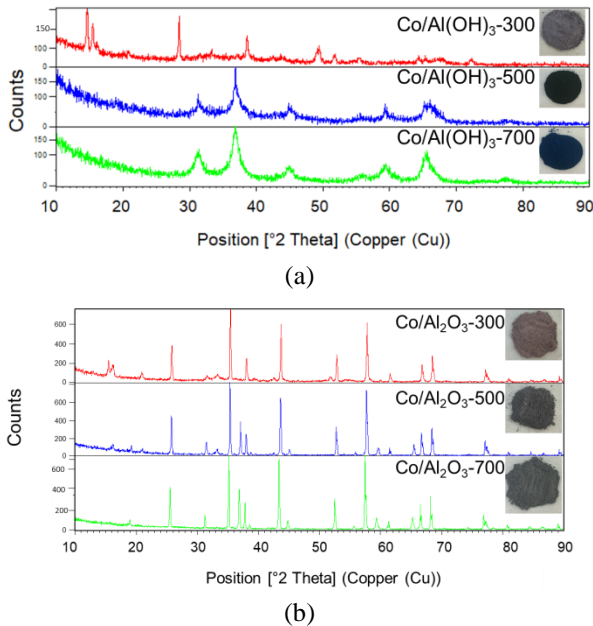
Her iki numuneye ait termal analiz sonuçları karşılaştırıldığında ilk iki basamağın benzerlik gösterdiği dikkatleri çekmektedir. İlk basamak yüzey neminin numuneden uzaklaşması ve ikincisi ise kobalt klorüre ait hidrat yapısındaki suların numuneden uzaklaşmasına tekabül etmektedir [12]. Ayrıca boehmit, 222,64 °C-304,55 °C aralığında gerçekleşen iki kademeli reaksiyonlar sonucunda alüminaya (Al₂O₃) dönüşmektedir (Eşitlik 2 ve 3) [13].



Bununla beraber son reaksiyon basamağında kobalt yapısındaki kristal suların tamamen kaybı gerçekleşerek kimyasal yapı dönüşümünün tamamlandığı ve 550 °C sonrasında da bir reaksiyon gerçekleşmediği görülmektedir.

Şekil.2'de farklı alümina kaynaklarından hazırlanan Co-Al-O numunelerine ait X-ışını kırınım desenleri verilmektedir. Şekil.2a'da farklı sıcaklıklarda termal işleme tabi tutulmuş Co/Al(OH)₃ numunelerine ait XRD sonuçları görülmektedir. 300 °C'de kalsine edilmiş numunenin kristal yapısı incelendiğinde ortorombik yapıdaki AlOOH (JCPDS:00-017-0940) ve CoCl₂·H₂O (JCPDS:00-023-0933) fazlarında oluştuğu tespit edilmiştir. AlOOH'a ait karakteristik pikler 14°, 28° ve 38° civarında ve CoCl₂·H₂O ait ana pikler ise 2,59°, 15,61° ve 31,37° civarında kaydedilmiştir. 300 °C'de hazırlanan Co/Al(OH)₃-300 numunesine ait kristal yapı sonuçlarının termal analiz sonuçları ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Boehmit ve CoCl₂·6H₂O bileşenlerinden hazırlanan numunenin 300 °C'de işlem görmesi ile termal analiz sonuçlarından elde edilen, bünyedeki kristal suların ve nemin uzaklaştığı, fakat kristal fazın Co-Al oksit yapısına dönüşümünün tamamlandığı belirlenmiştir. Termal analiz sonucu değerlendirildiğinde, kütle azalmanın 300 °C'e sonrasında endotermik pik ile devam ettiği görülmektedir. 500 °C'de kalsine edilen Co/Al(OH)₃-500 numunesinin kristal faz incelenmesi gerçekleştiğinde

yapının CoAl_2O_4 (JCPDS:00-003-0896) 'e dönüştüğü belirlenmiştir. CoAl_2O_4 yapısına ait karakteristik piklerin $31,2^\circ$, $36,8^\circ$ ve $65,2^\circ$ 'de kaydedilmiştir. Bununla beraber kalsinasyon sıcaklığının 700°C 'ye çıkartılması ile beraber yapının CoAl_2O_4 (JCPDS:01-070-0753) yapısını koruduğu görülmüştür. Ayrıca Şekil.2a'da $\text{Al}(\text{OH})_3$ kaynağından hazırlanan numunelere ait optik kamera ile kaydedilen görüntüler iç grafik olarak verilmektedir. Görüntülerden de anlaşıldığı üzere, $\text{Al}(\text{OH})_3$ kaynağından hazırlanan $\text{Co}/\text{Al}(\text{OH})_3$ numunelerinin kalsinasyon sıcaklığının artırılması ile belirgin renk değişim gösterdiği belirlenmiştir. 300°C 'de hazırlanan numune lila renginden fümeye dönüşmüş, 700°C 'de kalsinasyon sonrasında ise CoAl_2O_4 'e özgü kobalt mavisi rengini almıştır.



Şekil.2 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen numunelere ait X-ışını kırınım desenleri: (a) $\text{Co}/\text{Al}(\text{OH})_3$ ve (b) $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (X-ray diffraction patterns of the samples calcined at different temperatures:(a) $\text{Co}/\text{Al}(\text{OH})_3$ and (b) $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Şekil.2b'de Al_2O_3 kaynağından farklı sıcaklıklarda termal işleme tabii tutulmuş Co-Al-O numunelerine ait X-ışını kırınım sonuçları verilmektedir. Sonuçlar detaylı olarak incelendiğinde, 300°C 'de hazırlanmış olan numunenin çift fazdan oluştuğu belirlenmiştir. Yapı hekzagonal Al_2O_3 (JCPDS: 01-071-1128) olup $25,7^\circ$, $35,3^\circ$ and $37,9^\circ$ karakteristik pikleri kaydedilmiştir. Ayrıca numunenin kaya tuzu kübik yapıdaki CoO_2 (JCPDS:01-089-8399) kristallerine sahip olduğu belirlenmiştir. $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -500 kodlu numunenin de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -300 kodlu numune ile benzer çift fazlı yapıda olduğu ve hekzagonal α - Al_2O_3 (JCPDS: 01-071-1127) ve kübik yapıdaki Co_3O_4 (JCPDS:03-065-3103) yapıları ihtiva ettiği analiz edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının 300°C 'den 500°C 'ye artırılması sonucunda kobalt oksit fazının oksidasyon seviyesinin değişim göstererek

CoO_2 'den Co_3O_4 'e dönüştüğü dikkatleri çekmektedir. 700°C 'de kalsine edilen $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -700 kodlu numunenin kristal fazları incelendiğinde yapının 500°C 'de hazırlanan numuneyle benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Numunenin sırasıyla $35,12^\circ$, $43,33^\circ$ ve $57,47^\circ$ karakteristik piklerine sahip α - Al_2O_3 (JCPDS: 01-088-0826) ve kübik yapıdaki Co_3O_4 (JCPDS:01-074-2120) fazlarından oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca Şekil.2b'de Al_2O_3 kaynağından hazırlanan numunelerin $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ numunelerinin optik kamera görüntüleri verilmektedir. Al_2O_3 kaynağından hazırlanan numunelerin renginin 300°C 'de kobalt klorür monohidrat içeriği sebebiyle pudra pembesi renkte olduğu görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının artışı ile rengin grinin tonlarında olduğu görülmektedir.

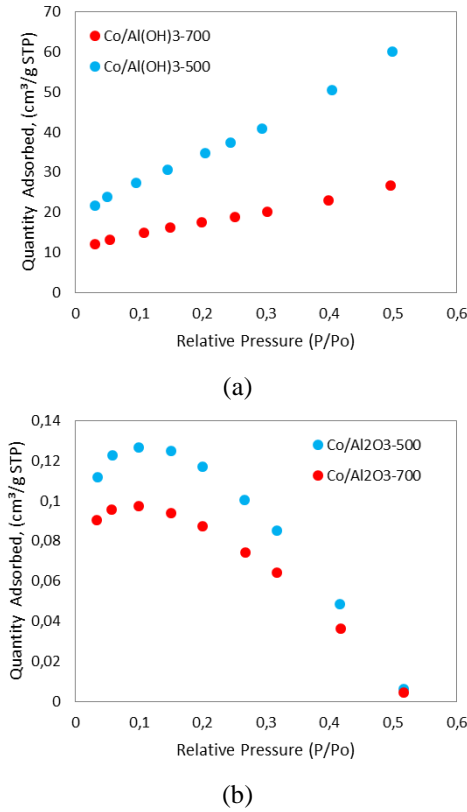
Tüm X-ışını kırınım sonuçları değerlendirildiğinde, kobalt alüminyum oksit üretimi için en uygun Al kaynağının $\text{Al}(\text{OH})_3$ olduğu görülmektedir. Ayrıca kobalt alümina (CoAl_2O_4) dönüşümünün gerçekleşmesi için uygulanacak olan termal işlemin en az 500°C 'de yapılması gerekmektedir. Elde edilen 500°C ve 700°C 'de sentezlenen CoAl_2O_4 ürünlerinin parçacık boyutları Scherrer-Debye denklemi kullanılarak $27,76$ nm ve $13,51$ nm olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan görülmektedir ki, kalsinasyon sıcaklığının artırılmasıyla beraber elde edilen CoAl_2O_4 'ün parçacık boyutunda yaklaşık olarak % 51'lik azalma olmaktadır.

Tablo.1 ve Şekil.3'de farklı alümina kaynaklarından 500°C ve 700°C 'de hazırlanan numunelere ait BET yüzey analiz sonuçları ve N_2 yüzey adsorpsiyon izotermi verilmektedir.

Çizelge.1 500°C ve 700°C 'de hazırlanan numunelere ait BET yüzey analiz sonuçları (BET surface analysis results of samples prepared at 500°C and 700°C)

Al kaynağı	T_k , $^\circ\text{C}$	A_{BET} , m^2g^{-1}	V_g , cm^3g^{-1}	D_g , nm
$\text{Al}(\text{OH})_3$	500	133,4357	0,136796	4,10073
	700	59,9071	0,142884	9,54039
Al_2O_3	500	0,0217	0,000774	142,44810
	700	0,0160	0,000466	116,59784

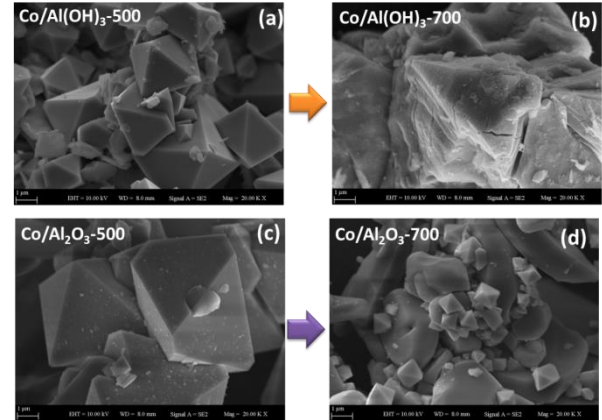
DTA/TG ve XRD sonuçları beraber değerlendirildiğinde üretim için belirlenen sıcaklıklarda hazırlanan numunelerin yüzey özelliklerinin aydınlatılmasına karar verilmiştir. $\text{Al}(\text{OH})_3$ kaynağından hazırlanan kobalt alüminaların mezogözenekli yapıda ve BET yüzey alanının $\sim 133 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının 200°C artmasıyla beraber BET yüzey alanında yaklaşık % 55'lik bir düşüş ve gözenek büyüklüğünde ise yaklaşık %133'lük bir artış tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, Al_2O_3 kaynağından hazırlanan Co-Al numunelerinin oldukça düşük yüzey alanı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca düşük gözenek hacmine sahip numunelerin makro gözenek büyüklükleri dikkat çekmektedir.



Şekil.3 500 °C ve 700 °C’de hazırlanan numunelere ait N₂ yüzey adsorpsiyon izotermi: (a) Co/Al(OH)₃ ve (b) Co/Al₂O₃ (N₂ surface adsorption isotherms of samples prepared at 500 °C and 700 °C: (a) Co/Al(OH)₃ and (b) Co/Al₂O₃)

Şekil.4’de farklı alümina kaynaklarından 500 °C ve 700 °C’de hazırlanan numunelere ait SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil.4a’da verilmekte olan Al(OH)₃ kaynağından sentezlenen tek fazlı CoAl₂O₄ kristallerin oktahedral yapıda olduğu dikkat çekmektedir. Bununla beraber yapıların boyut ölçümleri en küçük 0,42 µm en büyük 3,6 µm olup ortalama 2,22 µm olarak ölçülmüştür. Kalsinasyon sıcaklığının 500 °C’den 700 °C’ye yükseltilmesiyle beraber oktahedral yapıların kafes yapılarındaki bozunma dikkati çekmektedir (Şekil.4b).

Şekil.4c’deki 500 °C Al₂O₃ kaynağından hazırlanan numuneye ait SEM görüntüsü incelendiğinde, kristal yapıları farklılık göstermesine rağmen Al(OH)₃ kaynağından 500 °C’de sentezlenen numune ile benzer yapısal özellik gösterdiği dikkatleri çekmektedir. En küçük parçacık boyutu 3,75 µm ile 5,25 µm ortalama boyutlara sahip oktahedral yapılar olduğu ölçülmüştür. Bunun yanı sıra, kalsinasyon işleminin 700 °C’de gerçekleştirilmesi ile yığın yapılar üzerindeki 0,8 µm büyüklüğündeki oktahedral yapılar olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4. 500 °C ve 700 °C’de hazırlanan numunelere ait SEM görüntüleri: (a) Co/Al(OH)₃-500, (b) Co/Al(OH)₃-700, (c) Co/Al₂O₃-500 ve (d) Co/Al₂O₃-700 (SEM images of samples prepared at 500 °C and 700 °C: (a) Co/Al(OH)₃-500, (b) Co/Al(OH)₃-700, (c) Co/Al₂O₃-500 and (d) Co/Al₂O₃-700)

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada, boehmit ve korundum olmak üzere farklı Al kaynakları ile kobalt klorürün emdirme yöntemini takiben ısı işlem sonrası tek fazlı spinel CoAl₂O₄ üretimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan Al kaynağının ve ısı işlem sıcaklığının Co-Al oksit üretiminde önemli etkiye sahip olduğu görülmüştür. Deneysel çalışmalar sonucunda, tek kristal faza sahip sentezi için Al kaynağı olarak boehmit kullanılması önerilmektedir. Sol-jel yöntemi ile karşılaştırıldığında maliyet artırıcı ve CO₂ salınımına sebep olan organik ajanların kullanımını gerektirmeyen emdirme yöntemi takiben 500 °C’de uygulanan ısı işlem sonrası mezo gözenekli yüksek yüzey alanlı spinel yapının oluştuğu tespit edilmiştir. Farklı yapıda sentezlenen spinel yapıdaki Co-Al içerikli oksitlerin özellikle bor içerikli kimyasal hidrürlerin dehidrojenasyonu, CO oksidasyonu, NO_x/O₂ yanma reaksiyonları gibi katalitik uygulamalarda kullanım potansiyeline sahiptir. Bunun yanı sıra katalitik özellikleri sebebiyle gaz, nem ve uçucu organik bileşiklerin tayininde sensör bileşeni olarak kullanımı geliştirilebilir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu araştırma çalışmasında, sağlamış olduğu laboratuvar imkanları ve teknik destek için Doç. Dr. Aysel Kantürk Figen’e teşekkürlerimi sunarım.

SİMGELER VE KISALTMALAR (SYMBOLS AND ABBREVIATIONS)

%ağ.	: Yüzde ağırlıkça
°C	: Celcius derece
CO	: Karbon monoksit
CO ₂	: Karbon dioksit
Dk	: Dakika
G	: Gram

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standarts

m₂ : metrekaresi

nm : Nanometre

NO_x/O₂: Azot oksit/oksijen gazı

sn : saniye

T_m : Erime sıcaklığı

α : Alfa

θ :Teta

µm : Mikrometre

Tk: Kalsinasyon sıcaklığı

ABET : BET yüzey alanı

V_g :Gözenek hacmi

D_g : Gözenek boyutu

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Duan X., Pan M., Yu F. and Yuan D., "Synthesis, structure and optical properties of CoAl₂O₄ spinel nanocrystals", *Journal of Alloys and Compounds*, 509: 1079–1083, (2011).
- [2] Srisawad N., Chaitree W., Mekasuwandumrong O., Praserttham P. and Panpranot J., "Formation of CoAl₂O₄ Nanoparticles via Low-Temperature Solid-State Reaction of Fine Gibbsite and Cobalt Precursor", *Journal of Nanomaterials*, 108369, 8, (2012).
- [3] Merino M.C.G., Estrella A.L., Rodriguez M.E., Acuña L., Lassa M.S., Lascalea G.E. and Vázquez P., "Combustion Syntheses of CoAl₂O₄ Powders Using Different Fuels", *Procedia Materials Science*, 8: 519 – 525, (2015).
- [4] Salavati-Niasari M., Farhadi-Khouzani M. and Davar F., "Bright blue pigment CoAl₂O₄ nanocrystals prepared by modified sol-gel method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 52: 321–327, (2009).
- [5] Gardey Merino M. C., Lascalea G. E., Sánchez L. M., Vázquez P. G., Cabanillas E. D. and Lamas D. G., "Nanostructured aluminium oxide powders obtained by aspartic acid-nitrate gel-combustion", *Journal of Alloys and Compounds*, 495: 578–582, (2010).
- [6] Chemlal S., Larbot A., Persin M., Sarrazin J., Sghyara M. and Rafiq M. "Cobalt spinel CoAl₂O₄ via sol-gel process: elaboration and surface properties", *Materials Research Bulletin*, 35: 2515–2523, (2000).
- [7] Otero Areán C., Peñarroya Mentrut M., Escalona Platero E., Llabrés i Xamena F.X. and Parra J.B. "Sol-gel method for preparing high surface area CoAl₂O₄ and Al₂O₃ – CoAl₂O₄ spinels", *Materials Letters*, 39: 22–27, (1999).
- [8] Cho W-S. and Kakihana M. "Crystallization of ceramic pigment CoAl₂O₄ nanocrystals from Co–Al metal organic precursor", *Journal of Alloys and Compounds*, 287: 87–90, (1999).
- [9] Li W., Li J. and Guo J. "Synthesis and characterization of nanocrystalline CoAl₂O₄ spinel powder by low temperature combustion", *Journal of the European Ceramic Society*, 23: 2289–2295, (2003).
- [10] Lorenzelli V. and Bolis, V. "Preparation, bulk characterization and surface chemistry of high-surface-area cobalt aluminate", *Materials Chemistry and Physics*, 31(3): 221-228, (1992).
- [11] Chen Z., Shi E., Li W., Zheng Y., Wu N. and Zhong W. "Particle size comparison of hydrothermally synthesized cobalt and zinc aluminate spinels", *Journal of the American Ceramic Society*, 85(12): 2949-2955, (2002).
- [12] Coşkuner B., Figen A.K. and Pişkin, S. "Solid state preparation and reaction kinetics for Co/B as a catalytic/acidic accelerator for NaBH₄ hydrolysis", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 109(2): 375-392, (2013).
- [13] Živković, Ž.D. and Dobovišek, B. "Kinetics of aluminium hydroxide dehydration", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 12(2): 207-215, (1977).