

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİKEL OKSİT (NiO) TOZLARININ HAZIRLANMASI
VE ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

MEHMET DEMİREL

ŞUBAT 2009

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürünün onayı.

02/02/2009

Doç. Dr. Burak BİRGÖREN

Müdür V.

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Yrd. Doç. Dr. Kezban ADA BOSTAN

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Yrd. Doç. Dr. Kezban ADA BOSTAN

ÖZET

NİKEL OKSİT (NiO) TOZLARININ HAZIRLANMASI VE ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

DEMİREL, Mehmet

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Kezban ADA BOSTAN

Şubat 2009, 43 Sayfa

Derişimi $0.05-0.30 \text{ molL}^{-1}$ arasında değişen farklı $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri aşırı ölçüde üre ile kaynatılarak homojen çöktürme ile NiO tozları hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekleri elektron mikroskopisi (SEM), diferansiyel termal ve termogravimetrik analiz (TG-DTA), X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve partikül boyut dağılımı analizi teknikleri ile incelenerek bulunan sonuçlar tartışılmıştır. Azotun 77 K 'deki adsorpsiyon ve desorpsiyonundan sırayla belirlenen özgül yüzey alanı ve özgül gözenek hacmi gibi adsorplama özelliklerinin derişim ile değişimi tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: İnce Seramikler, Nikel Oksit, Nano-partikül, Yüzey Alanı, Gözenek Hacmi, Adsorplama Özellikleri.

ABSTRACT

PREPARATION OF NICKEL OXIDE (NiO) POWDERS AND DETERMINATION OF ADSORPTIVE PROPERTIES

DEMİREL, Mehmet

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Kezban ADA BOSTAN

February 2009, 43 pages

The powders were prepared by the homogeneous precipitation by urea from $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solutions at different concentrations between $0.05\text{--}0.3 \text{ molL}^{-1}$. The properties of all the powders were investigated by electron microscopy (SEM), differential thermal analysis and, thermogravimetric analyses (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD) and particle size distributions analysis techniques the results were discussed. The changes in the adsorptive properties such as specific surface area and the specific pore volume determined respectively by the adsorption and the desorption of nitrogen at 77 K and obtained results were discussed with respect of the concentration of the solution.

Key Words: Fine Ceramics, Nickel Oxide, Nano-particle, Surface Area, Pore Volume, Adsorptive Properties.

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında her türlü yardımını esirgemeyen ve büyük destek olan danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Kezban Ada Bostan'a, tezimin birçok aşamasında yardım gördüğüm asistan hocalarım Murat Gökğöz ve Murat İnal'a, maddi ve manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen annem, babam ve eşim Seher Demirel'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.1.1. Geleneksel Seramikler	1
1.1.1.1. Kilden Üretilen Seramikler	1
1.1.1.2. Refrakterler	2
1.1.1.3. Camlar	2
1.1.1.4. Çimentolar	2
1.1.2. Yüksek Teknoloji Seramikleri	3
1.1.2.1. Yapısal Yüksek Teknoloji Seramikleri	4
1.1.2.2. Optik Seramikler	5
1.1.2.3. Nükleer Yakıt Olarak Kullanılan Seramikler	5
1.1.2.4. Elektronik Seramikler	5
1.1.3. Yüksek Teknoloji Seramiklerin Bazı Kullanım Alanları	7
1.2. Nanokristal Seramik Oksit Tozlarının Hazırlanması	8
1.2.1. Dondurarak Kurutma Yöntemi	8
1.2.2. Emülsiyon Çöktürme Yöntemi	10
1.2.3. Püskürtme – Kurutma ve Püskürtme – Kavrurma	10

1.2.4. Sulu Çözeltide Homojen Çöktürme Yöntemi	11
1.3. Nikel Oksit ve Kullanım Alanları	12
1.3.1. Nikel Oksit İle İlgili Yapılan Çalışmalar	12
1.4. Çalışmanın Amacı	15
2. MATERYAL VE YÖNTEM	17
2.1. Kimyasal Madde Listesi	17
2.2. Nikel Oksit Tozlarının Hazırlanması	17
2.3. Diferansiyel Termal Analiz	20
2.4. X- Işınları Difraksiyonu	20
2.5. Elektron Mikroskobu (SEM)	20
2.6. Azot Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu	21
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	23
3.1. X – ışınları Difraksiyon Analiz (XRD) Sonuçları	23
3.2. Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	26
3.3. Diferansiyel Termal ve Termogravimetrik Analiz (DTA-TG) Sonuçları ..	27
3.4. Kütle Azalmasının Belirlenmesi	29
3.5. Adsorplama Özelliklerinin Derişim ile Değişimi	31
4. SONUÇ	39
KAYNAKLAR	41

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

3.1. Kurutulan NI015 örneği X – ışınları difraksiyon (XRD) izleri	24
3.2. Toz N015 örneğinin X – ışınları difraksiyon (XRD) izleri	25
3.3. Isıl N020 örneğinin SEM fotoğrafı	26
3.4. 500 °C’de kalsine edilen N030 örneğinin SEM fotoğrafı	27
3.5. NI020 örneğinin DTA ve TG eğrileri	28
3.6. NI030 örneğinin DTA ve TG eğrileri	29
3.7. NI020 örneğinin % kütle azalmasının sıcaklık ile değişimi	30
3.8. NI030 örneğinin % kütle azalmasının sıcaklık ile değişimi	30
3.9. N030 örneği üzerinde azotu 77 K’deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	32
3.10. N030 örneği üzerinde azotun 77 K’deki adsorpsiyon izoterminden çizilen BET doğrusu	33
3.11. Toz örneklerin BET yüzey alanlarının derişim ile değişimi	35
3.12. Toz gözenek hacminin derişim ile değişimi	36
3.13. N030 örneğinin gözenek boyut dağılım eğrisi	37
3.14. N030 örneğinin gözenek boyut dağılım eğrisi	37

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

1.1. Elektronik seramiklerin özellikleri ve kullanım alanları	6
1.2. İşlem Fonksiyonlarına Göre Seramiklerin Sınıflandırılması	9
2.1. Tamponlanmış çözeltilerin pH ve üre değerleri	18
3.1. N030, N020, N010, NI030, NI020, NI010 şeklinde simgelenen 6 örnek için BET yöntemine göre özgül yüzey alanları, özgül gözenek hacmi, özgül mikrogözenek hacmi ve özgül mezogözenek hacmi	34
3.2. Örneklerin ortalama gözenek yarıçapı ve BET yüzey alanı değerleri	38

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Metal dışı endüstriyel hammaddelerin çeşitli ön işlemlerden geçirildikten sonra yüksek sıcaklıklarda pişirilmesiyle elde edilen, tuğladan cama dek her türden ürüne genel olarak “seramik” adı verilmiştir⁽¹⁾. Seramikleri; geleneksel seramikler ve yüksek teknoloji seramikleri olmak üzere iki grupta inceleyebiliriz.

1.1.1. Geleneksel Seramikler

Hidratlaşmış alüminyum veya magnezyum silikatlar olan killerin kuars ve feldspat gibi diğer minerallerle belli oranlarda karıştırıldıktan sonra su ile çamur haline getirilerek şekillendirilmektedir. Şekillendirmeden sonra kurutulan ham gövdenin pişirilmesiyle günlük yaşamımızda kullanılan ham seramikler elde edilmektedir.⁽¹⁾ Geleneksel seramikleri şu başlıklar altında toplayabiliriz:

1.1.1.1. Kilden Üretilen Seramikler

Kaolin ($Al_2O_3, 2SiO_2, 2H_2O$), feldspat (K_2O veya $Na_2O, Al_2O_3, 6SiO_2$), kuvars (SiO_2) endüstriyel hammadde karışımlarından, pişirme kapları, porselenler, süs ve dekorasyon eşyaları, banyo ürün ve aksesuarları, sağlık gereçleri, fayanslar, tuğla ve benzeri yapı malzemeler üretilmektedir⁽²⁾.

1.1.1.2. Refrakterler

Yüksek alüminalı, silika-alümina esaslı, magnezit (% 80–90 MgO, Fe₂O₃ ve Al₂O₃) ve krom-magnezit esaslı (% 60 MgO, Cr₂O₃ ve Fe₂O₃), fosterit (% 57 MgO, % 43 SiO₂), spinel (% 72 Al₂O₃, % 28 MgO), silisyum karbür (%50–95 SiC, kuvarz kil) ve zirkon esaslı (% 66 ZrO₂, % 33 SiO₂) gibi seramiklere refrakter denir. Refrakterler, fırınlarda, ısı yalıtımında, potalarda, metal üretim malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar⁽²⁾.

1.1.1.3. Camlar

Pencere ve şişe camları olarak bilinen Na₂O, CaO, 6SiO₂ az miktarda renklendiricilerle üretilirler. Bunların yanı sıra % 14–30 arası PbO içeren optik ve X-ışınlarından korunma amaçlı yüksek refraktif indekse sahip camlar yaygın olarak kullanılırlar.

Cam yapısındaki alkali ve Ca iyonlarının bor iyonu ile değiştirilmesi neticesinde ısıl genleşmesi çok düşük ve korozyona dayanımlı Pyreks olarak da bilinen camlar elde edilir. Genellikle tüp, boru, basınç göstergeleri, laboratuvar alet ve gereçleri ve elektriksel yalıtım amacıyla kullanılırlar⁽²⁾.

1.1.1.4. Çimentolar

Genelde kalsiyum silikatlardan oluşan seramiklerdir. Yapıları 3CaO, SiO₂, 2CaO, SiO₃ ve bunlara ilave Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO ve SO₃ içerir. Bu yapılarda sertleşme su ile reaksiyon sonucu oluşan jelimsi yapının parçacıkları birbirine bağlayarak kompozit bir oluşuma yol açmasıyla olur. Yüksek sıcaklık gerektiren

uygulamalar için kalsiyum alüminat çimentoları veya fosfatlı çimentolar kullanılırlar⁽²⁾.

1.1.2. Yüksek Teknoloji Seramikleri

Kilden üretilen geleneksel seramikler dışında kalan ve çok değişik alanlarda kullanılmak üzere çok farklı çıkış maddelerinden üretilen yeni tür seramiklere “ince seramikler”, “modern seramikler”, “teknik seramikler” ya da “ileri teknoloji seramikleri” gibi adlar verilmektedir. Önemi gittikçe artan bu tür seramiklerden, oksit seramiklere Al_2O_3 , BaO, BeO, CaO, CeO₂, Cr₂O₃, CoO, Co₂O₃, HfO₂, La₂O₃, MgO, MnO, NiO, Nb₂O₃, SiO₂, Ta₂O₅, ThO₂, SnO₂, TiO₂, UO₂, V₂O₃, Y₂O₃, ZnO ve ZrO₂ örneklerini; karbür seramiklere Be₄C, SiC, ve SiSiC örneklerini; nitrür seramiklere ise Si₃N₄ ve AlN örneklerini verebiliriz⁽³⁾.

Yüzyılımızın en çarpıcı bilimsel gelişmeleri sonucu ortaya çıkan ileri teknoloji ve buna bağlı yepyeni uygulama alanların arasında ileri teknoloji seramiklerinin özel bir yeri vardır. Nitelik olarak bu sınıflandırmaya giren seramikler, geleneksel seramiklerden farklı olarak saflaştırılmış, içyapısı son derece iyi kontrol edilmiş ve üretim süreçleri hassasiyetle belirlenen kompozisyonların hatasız mikro yapıları oluşturulmasıyla üretilirler⁽²⁾.

Yüksek teknoloji seramiklerini dört ana başlık altında toplamak mümkündür:

- Yapısal seramikler
- Optik seramikler

- Nükleer yakıt olarak kullanılan seramikler
- Elektronik seramikler

1.1.2.1. Yapısal Yüksek Teknoloji Seramikleri

Seramik malzemelerin kırılma dayanımı ve aşınma direnci gibi mikro yapısal değişikliklerden etkilenen özellikleri ile sertlik, yoğunluk, ısıl dayanım, yüksek elastik modül gibi kristal yapısı ve atomlar arası bağlanmadan etkilenen özelliklerinin önem kazandığı uygulamalarda kullanılan seramiklere “yapısal amaçlı ileri teknoloji seramikleri” denmektedir. Bu grupta özellikle Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , SiC , B_4C , TiC , TiB_2 , TiN , AlN gibi seramikler tek tek veya çiftli, üçlü veya daha fazla elemanların kombinasyonu ile oluşan kompozitler olarak göze çarpmaktadırlar. Tekstil makinelerinde kullanılan aşınmaya dayanıklı sentetik iplik kılavuzları, yüksek hızlı torna tezgahlarında kullanılan kesici seramik takımlar, otomobillerde hızlı ivme sağlayıcı turbo-yükleyici, madencilik, çimento sektörü, hafif balistik yelek ve zırhlı araç koruyucu kaplamalarda, modern aç-kapa mekanizmalı musluk, spor malzemeleri uygulamaları yapısal amaçlı ileri teknolojik seramik malzemeleri grubuna giren örneklerden bazıılarını oluşturmaktadırlar. Yapısal ileri teknoloji seramiklerinin en önemli çağdaş kullanımlarına bir örnek olarak iç yanmalı motorlarda uygulamaları verilebilir⁽²⁾.

1.1.2.2. Optik Seramikler

Bunlara Y_2O_3 , ZnS, Ge örnek olarak verilebilir. Bu tür seramikler televizyon tüpleri ve kızıl ötesi ışınları geçiren seramiklerin yapımında kullanılır⁽⁴⁾.

1.1.2.3. Nükleer Yakıt Olarak Kullanılan Seramikler

- Uranyum-plütonyum oksit karışımı
- Uranyum karbür
- Uranyum oksit örnek olabilir⁽⁴⁾.

1.1.2.4. Elektronik Seramikler

Seramikler, metaller ve plastiklerde dahil olmak üzere bütün materyal gruplarından çok daha üstün elektriksel, termal, mekanik ve boyutsal özellikler taşımaktadırlar⁽⁵⁾.

Malzemelerin elektriksel özellikleri, elektro yapıları ve elektron hareketleri ile ilgilidir. Elektronların elektriksel alan elektromanyetik radyasyon ve sıcaklık etkisinde davranışları elektriksel özellikleri oluşturur. Bu etkileşimde en önemli etken valans elektronlarıdır. Valans altı elektronlar çevredeki valans elektronları tarafından korunurlar ve sürekli çekirdeğin elektriksel alanının etkisinde kalırlar. Dolayısıyla elektriksel özelliklere katkıları önemsizdir.

Çizelge 1.1’de elektronik seramiklerin özellikleri ve kullanım alanları gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Elektronik seramiklerin özellikleri ve kullanım alanları

Özellikleri	Seramikler	Uygulama Alanları
Yalıtkan	Al ₂ O ₃ , BeO, SiC, BN, Si ₃ O ₃ , AlN, C	Elektronik alt devrelerin kısmında, yarı iletken ve yalıtkan olarak kullanılırlar.
Dielektrik Ve Ferroelektrik	BaTiO ₃ , SrTiO ₃	Kapasitör optoelektronik elementlerde
Yarı İletken	MnO, NiO, CoO, Fe ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC, SnO ₂ , ZnO, TiO ₂ , BaTiO ₃ , ZnO	Gaz sensörleri, nem sensörleri, varistörler
İletken	SiC, MoSi ₂ , LaCrO ₃ , LaCoO ₃	Fırın ısıtma parçaları, magneto hidrodinamik jeneratörlerde
İyonik İletkenler	ZrO ₂ , LaF ₃ , β-Al ₂ O ₃ , Li ₃ N	Oksijen sensörlerde, iyon sensörlerinde

1.1.3. Yüksek Teknoloji Seramiklerin Bazı Kullanım Alanları

Yapısal amaçlı mühendislik uygulamalarında korozyon olan ve olmayan pompa salmamları, musluk ve vana contaları, tekstil sektöründe kullanılan iplik kılavuzları, madencilik ve çimento sektöründe kullanılan aşınmaya dirençli plaka kaplamaları, metalleri taşlamada kullanılan seramik taşlama diskleri ve bıçak gibi kesici metalleri keskinleştirmede kullanılan taşlama elemanları sayılabilir. Enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyonla çekme, kuru presleme ve asıltı döküm gibi silikat esaslı geleneksel seramiklere rahatlıkla üretim yöntemlerinin, alümina seramiklerinde uygulanması karmaşık şekilli parçaların başarılı olarak üretilmesini mümkün kılmıştır.

Alümina seramiklerinin en iyi bilinen askeri uygulaması hafif balistik panel yüzeylerinin balistik dayanımı artırmak için seramik plakalarla kaplanmasıdır. Plakaların şekillendirilmesinde kuru ve/veya izostatik presleme yöntemleri kullanılmaktadır. Seramik ile kaplı balistik sistemin çalışma prensibi süpersonik hızlarla gelen mermilerin sivri delici kısımlarının sert seramik tarafından parçalanarak körleştirilmesi veya ufalanması, daha sonra da ufalanmış bu parçacıkların polimer esaslı balistik altlık ile durdurulması esasına dayanmaktadır.

Çağdaş teknolojik imkânlarla birlikte geliştirilen malzeme sistemleriyle zararlı ve atık gazların temizlenebilmesi mümkün olabilmektedir. “Katalitik Konvertör” olarak bilinen, oto egzoz gazlarından çıkan karbon monoksit, azot oksitleri ve zararlı hidrokarbonları filtreleyerek zararsız gaz bileşimlerine dönüştüren sistemler geliştirilerek başarıyla uygulanmaktadır⁽²⁾.

Bir elektrik güç hattına yıldırım düştüğünde oluşan yüksek gerilimden dolayı tüm sistemler bozulmakta ve kesintilere sebep olmaktadır. Yıldırım düşmesiyle oluşan yüksek elektrik enerjisini sistemleri bozmadan hapsederek zararsız hale

getirmek için ZnO (çinko oksit) seramik varistörler kullanılmaktadır. Çinko oksit seramik kristalleri normal şartlarda yarı iletken olmalarına karşın, kristal yapılarına bazı bizmut oksit eklendiğinde çok iyi iletken özelliklere sahip olmaktadır⁽²⁾.

Çizelge 1.2’de işlem fonksiyonlarına göre seramiklerin sınıflandırılması verilmiştir.

1.2. Nanokristal Seramik Oksit Tozlarının Hazırlanması

Farklı yollardan hazırlanan ince seramik tozlarının özellikleri belirlenmesine ilişkin araştırmalar yürütülmektedir⁽¹⁾. Elde edilen tozların boyutları, morfolojisi, optik, termal ve katalitik özellikleri incelenmektedir⁽⁶⁻⁸⁾. Partiküllerin büyüklüğü ve şekilleri hazırlama yöntemlerine göre değişmektedir^(1,9).

İstenilen özelliklere sahip ince seramik tozlarını elde etmek için farklı yöntemler uygulanmaktadır.

1.2.1. Dondurarak Kurutma Yöntemi

Dondurarak kurutma yöntemi ile homojen, büyük spesifik yüzeyli, oldukça reaktif tozlar üretilmektedir. Bu proseste elde edilecek oksidin katyonlarını içeren bir çözelti kullanılır. Sıvı azot sıcaklığında hızla dondurulan çözülden ayrılan buz, düşük basınç ve sıcaklıkta süblimleştirilerek uzaklaştırılır⁽¹⁰⁾.

Kurutma işlemi süresince donmuş partikülleri eritmeyecek şekilde sıcaklığın yeterince düşük değerde korunması gerekmektedir. Kalsinasyon basamağında ise kullanılan tuzun erimeden parçalanması istenmektedir. Bazı nitratlarda olduğu gibi

kalsinasyon sırasında parçalanmadan erimenin olması, dondurarak kurutma yönteminin zayıf noktalarından biridir⁽⁴⁾.

Çizelge 1.2. İşlem Fonksiyonlarına Göre Seramiklerin Sınıflandırılması

Fonksiyon	Sınıf	Bileşim
Elektriksel	Yalıtkan	Al ₂ O ₃ , MgO, porselen
	Ferroelektrik	BaTiO ₃ , SrTiO ₃
Manyetik	Yumuşak Feritler	MnO.4ZnO.6Fe ₂ O ₄
	Sert Feritler	BaFe ₁₂ O ₁₉ , SrFe ₁₂ O ₁₉
Nükleer	Yakıt	UO ₂ , UO ₂ .PuO ₂
	Kaplama/Koruma	SiC, B ₄ C
Optik	Geçirgen zarf	Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄
	Işık hafızaları	dop-PbZrO ₃ .5TiO ₃
Mekanik	Yapısal refrakterler	Al ₂ O ₃ , MgO, SiC, Si ₃ N ₄
	İnşaat	CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₃
Isıl	Yalıtım	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂
	Radyatör	ZrO ₂ , TiO ₂
Kimyasal	Gaz algılayıcılar	ZnO, ZrO ₂ , SnO ₂ , Fe ₂ O ₃
	Elektrotlar	TiO ₂ , TiB ₂ , SnO ₂ , ZnO
Biyolojik	Yapısal protezler	Al ₂ O ₃ , porselen
	Çimentolar	CaHPO ₄ .2H ₂ O
Estetiksel	Sanatsal tabaklar	Beyaz ürünler, porselen
	Fayans, beton	CaO.SiO ₂ .H ₂ O

1.2.2. Emülsiyon Çöktürme Yöntemi

Sinterleşme sırasında hacim değişimi minimum olacak şekilde seramik tozlarının üretilmesine çalışılmaktadır^(11,12). Sulu çözeltilerden ham partiküllerin çöktürülmesi ile oksit tozlarının sentetik olarak hazırlanması oldukça eski olmasına rağmen iyi bilinmesi ve ucuz olması nedeniyle hala geçerliliğini korumaktadır⁽¹⁰⁾.

Çözelti derişimi, çöktürme hızı ve tepkimeye giren sistemdeki maddeler, üretilen tozların özelliklerine etki etmektedir. Oksidi hazırlanacak metale ait bir tuz çözeltisi ile hazırlanan yağ içinde çözelti emülsiyonu üzerine bir organik bazın eklenerek çöktürme ile katı haldeki ince seramik tozları üretilir.

1.2.3. Püskürtme – Kurutma ve Püskürtme – Kavurma

Püskürtme kurutma ya da kavurma yönteminde besleme sıvısının kuru hale geçmesi sıcak bir yere püskürtülmesi ile sağlanır. Kurutma işleminde sıcaklığa bağlı olarak tozlar ya kuru ya da kızgın toz halindedir⁽¹⁾.

Besleme çözeltisinin veya çamurun hazırlanması;

- a) Çok küçük, uygun damlacık büyüklüğünde çözeltinin püskürtülmesi
- b) Sıcak hava ile damlacık teması
- c) Damlacıkların kurutulması
- d) Üretilen tozun toplanması

olmak üzere dört basamakta özetlenebilir⁽¹⁾.

Püskürtme ile kavurmanın esası püskürtme ile kurutmaya çok benzer. Başlıca farklılık, damlacıkların toz haline dönüşme sıcaklığıdır. Püskürtme ile kavurmada

havanın sıcaklığı ayrışma sıcaklığının üzerinde olabilir. Çok sayıda araştırıcı bu yöntemle çeşitli oksit karışımları incelemişlerdir. Üretilen partiküllerin hepsinin aynı büyüklükte olduğunu, tanecik boyutunun 0.1–1 µm arasında değiştiğini gözlemlemişlerdir⁽¹⁰⁾.

1.2.4. Sulu Çözeltide Homojen Çöktürme Yöntemi

Toz eldesi için çok yaygın olan bu yöntem; çözünmeyen ürün oluşturmak üzere iki çözünebilen tuzun reaksiyonu ile sulu çözeltiden saf taneciklerin kimyasal yolla çöktürülmesidir. Bazı endüstriyel prosesler bu teknikten yararlanırlar. Bu tekniğin başlıca özellikleri şöyle özetlenebilir⁽¹⁾;

- a) Bu yöntem belki de bilinen en eski sentez yöntemidir ve üzerinde pek çok araştırma yapılmıştır
- b) Partiküllerin çekirdekleşmesi ve gelişmesi olmak üzere iki basamak vardır
- c) Partikül büyüklüğü ve şekli çeşitli değişkenler kontrol edilerek değiştirilebilir
- d) Koşulların değiştirilmesi ile şekilsiz kristalden kusursuz kristale kadar yapı ayarlanabilmektedir
- e) Kontrol edilebilen değişkenler; pH, iyon derişimleri, karışımlar ve karışma oranları, sıcaklık, zaman ve bazen de basınçtır⁽¹⁾.

1.3. Nikel Oksit ve Kullanım Alanları

Nanometre boyuttaki nikel oksidin sentezi için çok farklı yöntemler bulunmaktadır. Sulu çözeltide çöktürme, sol-gel metodu, katı hal tepkimesi, piroliz, mikroemülsiyon gibi farklı yöntemler bilinmektedir⁽¹³⁾. Hazırlama yöntemleri arasına katı hal tepkimesinin, yüksek ürün verimi ve düşük enerji tüketimi gibi avantajları bulunmaktadır⁽¹⁴⁾. Hazırlanmasında kullanılan diğer bir yöntem olan sol-gel yönteminde ise yüksek basınç ve sıcaklıklara gerek duyulmaması, basit olması gibi avantajları söz konusudur.

Nikel oksit ince seramik tozları, manyetik materyallerde, katalizde pil katotlarında, elektrokromik filmlerin, p-türü transparan iletken filmlerin, gaz sensörlerinin, , alkali batarya katodu ve katı oksit yakıt hücreleri (SOFC_s) anodunun yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır⁽⁷⁾.

Nikel oksit son zamanlarda katalitik, elektronik ve manyetik özellikleriyle büyük bir ilgi çekmekte olup önem kazanan bir seramik oksittir⁽⁹⁾.

1.3.1. Nikel Oksit İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Zhou ve arkadaşları⁽⁶⁾ tarafından $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve etilendiaminden $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ kompleksi hazırlanmış ve $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ve NiO nanooksit tozları sentezlenmiştir. TEM, X – RD ve DTA yöntemleri ile altı köşeli $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ve kübik şekildeki NiO karakterizasyonu yapmışlardır.

Xin ve arkadaşları⁽⁷⁾ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve üre kullanarak NiO sentezlemiştir. Araştırmacılar tarafından üre/ Ni^{+2} oranı ve pH değişiminin NiO partikül büyüklüğüne etkisi incelenmiştir.

Lengro ve arkadaşları⁽⁸⁾ tarafından $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 ve $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gibi değişik tuzlardan hazırlanan NiO tozları üzerinde çıkış maddesi, sıcaklık ve çalışma koşulları etkileri incelenmiştir. Oksitlerin partikül boyutu ve morfolojisindeki değişim belirlenmiştir.

Wu ve arkadaşları⁽⁹⁾ dört farklı hazırlama yöntemiyle NiO tozları üretmişlerdir. Tozların karakterizasyonu SEM, BET, XRD ve O_2 – TPD yöntemleriyle yapılmış ve hazırlama yöntemiyle, partiküllerin boyutunun şeklinin ve katalitik özelliklerinin önemli ölçüde değiştiği belirlenmiştir.

Tao ve arkadaşı⁽¹³⁾ tarafından polivinilpirolidon (PVP) ve $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yardımıyla hazırlanan NiO nanopartiküllerin karakterizasyonu yapılmıştır. 30 nm boyutunda, homojen eş boyutlu NiO partikülleri sentezlenmiştir.

Wang ve arkadaşları⁽¹⁴⁾ tarafından $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve NaOH ötektik dönüşümü ile NiO nanokristalleri hazırlanmış ve ötektik dönüşümün kristal boyutu, şekli üzerine etkisini incelemiştir. Ötektik dönüşümün aglomerasyonu önlediği belirlenmiştir.

Li ve arkadaşları⁽¹⁵⁾ nikel karbonat ve malik asitten nikel oksit nanopartikülleri hazırlamışlar ve TG – DTA, XRD, FTIR ve TEM yöntemleriyle karakterizasyonu yapmışlardır.

Wu ve arkadaşları⁽¹⁶⁾ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile sitrik asit kullanarak sol-gel yöntemi ile nano boyutta NiO sentezlemişler ve SEM, BET ve XRD ile karakterize etmişlerdir.

Bi ve arkadaşları⁽¹⁷⁾ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve NaOH ile hazırladıkları NiO partiküllerinin ferromagnetik özelliklerini incelemişlerdir.

Jung ve arkadaşları⁽¹⁸⁾ mikrodalga yöntemi ile oluşturulan Ni/NiO tozlarını sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir.

Zhang ve arkadaşları⁽¹⁹⁾ NiO nanokristallerini basit-sıvı faz yöntemi ile sentezlemişlerdir. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tozları hazırlanmış ve değişik sıcaklıklarda kalsine etmişlerdir. NiO tozlarının termal davranışını, morfolojisini ve kristalinitesini TG-DTA, X-RD ve TEM testleri ile araştırmışlardır. NiO kristallerinin elektrokimyasal özelliklerini dönüşümlü voltmetri ile belirlemişlerdir.

Carnes ve arkadaşları⁽²⁰⁾ sol-gel yöntemiyle katalitik amaçla birkaç nanopartikül metaloksit hazırlamışlar ve bu oksitleri, hidrojen ve karbondioksitten metanolün üretimindeki katalitik etkilerini çalışmışlardır. Bu katalizörler ZnO, CuO, NiO ve CuO/ZnO ikili sistemidir. Katalizörlerin TEM, BET görüntüleri ile geniş yüzey alanı ve küçük kristal boyutlarına sahip olduklarını belirlemişlerdir.

Deng ve arkadaşları⁽²¹⁾ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kullanarak oda sıcaklığında tek faz çöktürme yöntemi ile nano-NiO sentezlemişlerdir. Nano-NiO partiküllerini X-RD, XRF ve TEM ile karakterize etmişler ve nano-NiO partiküllerinin kübik kristal yapıya sahip olduğunu, ortalama yarıçapının 9 nm olduğunu ve % 99,73 saf olduğunu bulmuşlardır.

Han ve arkadaşları⁽²²⁾ su-yağ mikroemülsiyon yöntemi ile NiO nanopartiküllerinin sentezi ve partikül boyutu kontrolünü yapmışlardır. NiO nanopartiküllerini triton X-100/n-hektanol/sikloheksan/su su-yağ mikroemülsiyon yöntemiyle hazırlamışlardır. 450 °C de kalsine ettikten sonra elde edilen ürünleri TG-DTA ile analiz etmişlerdir. Nanopartikülleri XRD, TEM ve UV spektrofotometresi ile kontrol etmişlerdir. NiO nanopartiküllerinin kübik-kaya tuzu yapısına sahip olduğunu tespit etmişler ve nanopartiküllerinin boyutu sürfaktan-su ve kalsinasyon sıcaklığından çok büyük derecede etkilendiğini belirlemişlerdir. Sürfaktan oranının ve kalsinasyon sıcaklığının artması ile partikül boyutları arttığını saptamışlardır.

Ahmad ve arkadaşları⁽²³⁾ yaklaşık 25 nm NiO homojenize nanopartiküllerini sürfaktan olarak setiltrimetil amonyum bromit (CTAB) kullanarak ters-misel yolu ile sentezlemişlerdir. FTIR çalışmasında 405 - 415 cm⁻¹ ve 82 cm⁻¹ üzerindeki zayıf adsorpsiyon pikleri, oksitin nanokristal özelliğinden kaynaklanan yüzey aktif bölgelere ait olduğunu tespit etmişlerdir.

1.4. Çalışmanın Amacı

Mikro-nanokristal oksitlerden üretilen yüksek teknoloji seramiklerinin kalitesini, üretildikleri oksitlerin partikül şekli, boyutu, partikül boyut dağılımı, özgül gözenek hacmi, özgül yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı gibi yüzey özellikleriyle belirlemektedir.

Günümüz teknolojisinde oldukça kapsamlı kullanım alanları bulan, süper yalıtkanlardan süper iletkenlere dek her türden malzemeyi kapsayan yüksek teknoloji seramiklerine ilişkin araştırmalar önem kazanmaktadır. Sulu çözeltiden homojen çöktürme yöntemiyle ince seramik tozlarının eş şekilli ve eş boyutlu üretilmesi,

Üretilen tozların yüzey özelliklerinin belirlenmesi ve tozların biyoteknoloji, tıp vs. gibi değişik alanlarda kullanılmasının araştırılması bu çalışmanın amacı olarak öngörülmüştür.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasal Madde Listesi

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nikelsülfat heksahidrat) : Merck

$\text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{NH}_2$ (Üre) : Merck

HNO_3 (Nitrik asit) : Merck

NH_3 (Amonyak) : Merck

CH_3OH (Metanol) : Merck

$\text{H}_3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$ (Aseton) : Merck

2.2. Nikel Oksit Tozlarının Hazırlanması

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ saf suda çözülerek 0,4 M stok çözelti hazırlanmıştır. $[\text{Üre}] / [\text{Ni}^{+2}]$ oranı 10 alınarak üre derişimleri hesaplanmıştır.

Sulu çözeltide homojen çöktürme yöntemiyle NiO hazırlanmasına pH etkisi doğrudan olduğundan, uygun pH değerleri hesaplanmıştır. Çözelti derişimleri, gerekli üre miktarları ve hesaplanan pH değerleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Stok çözeltilerden belli derişimde hazırlanan çözeltiler, ısıtıcıly manyetik karıştırıcı üzerinde kaynama sıcaklığında 4 saat süreyle ısıtılmış, yeşil renkte nikel hidroksit $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ tozlarının çöktürülmesi sağlanmıştır. Çöktürülen ham partiküller süzülerek ayrılmış ve süzülen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ partikülleri sırayla saf su, metanol – su ve aseton – su çözeltileri ile birkaç kez yıkanmıştır. Ham tozlar yıkama işleminden sonra etüvde $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süreyle kurutulmuştur. Hazırlanan 6 öncel NI005, NI010, NI015, NI020, NI025, NI030 şeklinde simgelenmiştir.

Kurutulan $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tozları 2 saat süreyle $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilerek siyah renkte nikel oksit (NiO) tozları hazırlanmıştır. Bu tozlar N005, N010, N015, N020, N025, N030 şeklinde simgelenmiştir.

Çizelge 2.1. Tamponlanmış çözeltilerin pH ve üre değerleri

$\text{Ni}^{+2} / \text{M}$	Üre / M	Üre / gr	pH
0.05	0.50	48.04432	7.30
0.10	1.00	96.08864	7.15
0.15	1.50	144.132296	7.06
0.20	2.00	192.17728	7.00
0.25	2.50	240.2216	6.95
0.30	3.00	288.26592	6.91



$$K_{\text{ç}} = [\text{Ni}^{+2} (\text{aq})] \cdot [\text{OH}^{-2} (\text{aq})]^2$$

$$[\text{OH}^- (\text{aq})]^2 = K_{\text{ç}} / [\text{Ni}^{+2} (\text{aq})]$$

$$[\text{OH}^- (\text{aq})] = [K_{\text{ç}} / \text{Ni}^{+2} (\text{aq})]^{1/2}$$

eşitliği bulunur. Buradan da suyun iyonları çarpımı kullanılarak bulunan

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p} [\text{Ni}^{+2} (\text{aq})] - \frac{1}{2} \text{p} K_{\text{ç}} + \text{p} K_{\text{su}} \text{bağıntısından çözeltinin pH değerine geçilir.}$$

Belirlenen derişim aralıkları için üre ve pH değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Aşağıda örnek olarak 0.05 M Ni^{+2} derişimi için gerekli üre miktarı ve pH değerlerinin hesaplamaları verilmiştir.

$$[\text{Ni}^{+2}] = 0.05 \text{ M için; } (K_{\text{ç}} = 2.0 \times 10^{-15})$$

$$[\text{OH}^-] = (K_{\text{ç}} / [\text{Ni}^{+2}])^{1/2}$$

$$[\text{OH}^-] = (2.0 \times 10^{-15} / 0.05)^{1/2}$$

$$[\text{OH}^-] = 2.0 \times 10^{-7} \quad \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log(2.0 \times 10^{-7}) = 6.7 \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} + 6.7 = 14 \quad \text{pH} = 7.3 \text{ bulunur.}$$

$[\text{üre}] / [\text{Ni}^{+2}] = 10$ olarak alındığından, buradan ürenin miktarına geçilir.

2.3. Diferansiyel Termal Analiz:

NETZSCH (Simultaneous TG-DTA-DTG Instrument Model 429) aygıtı kullanılarak 20 K dk^{-1} ısıtma hızı, 125 mm st^{-1} kağıt hızı ile derişimi 0.2 moldm^{-3} ve 0.3 moldm^{-3} Ni^{+2} çözeltilisinden pH değerleri sırayla 7 ve 6,91 iken çöktürülen Ni(OH)_2 'lerin diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetri (TG) izleri belirlenmiştir. Sıcaklıkla kütle kaybı değişimi izlenmiştir. DTA sırasında inert madde olarak α – alümina kullanılmıştır^(24,25)

2.4. X- Işımları Difraksiyonu:

Dalga boyu $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ olan CK_α ışınlarının birinci mertebeden ($n=1$) parıldama açıları Philips PW 1730 x-ışınları difraktometresi ile ölçülerek NI015 ve N015 şeklinde simgelenen örneklerinin XRD izleri belirlenmiştir. XRD izlerindeki piklerden θ açıları alınarak $2d\sin\theta = n\lambda$ şeklindeki Bragg denkleminde artarda gelen aynı özellikteki düzlemler arasındaki d uzaklıkları hesaplanmıştır⁽²⁶⁾.

2.5. Elektron Mikroskobu (SEM):

Vakum altında altınla kaplanmış ve 20 kV voltajda hızlandırılmış JEOL, JSM-5600 taramalı elektron mikroskobu ile ısıtma işlemine tabi tutulan N020 ve N030 örneklerinin mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Mikroyapı incelemeleri ikincil elektron görüntüsü yöntemiyle ve farklı büyütme oranlarında yapılmıştır.

2.6. Azot Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu:

QuadraSorb SI marka otomatik özgül yüzey alanı ve özgül gözenek boyutu analizini yapan adsorpsiyon cihazı kullanılarak N₂O, N₂O₃ şeklinde simgelenen örneklerden oluşan 6 numune üzerinde azotun 77 K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneyinde önce vakum altında 200 °C de 2 saat süre ile ısıtılan örnekler üzerinde su ve adsorplanmış gazlar uzaklaştırılmıştır. Adsorpsiyon ilerledikçe yükselen, desorpsiyon ilerledikçe ise düşen P denge basıncının azotun normal kaynama noktası olan 77 K'deki p⁰ buhar basıncına oranlanmasıyla $p/p^0 = x$ şeklinde bağıl denge basıncı tanımlanmıştır. Adsorpsiyon cihazı adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinden her denge basıncında katı üzerinde adsorplanmış olarak bulunan azotun molar hacminden, adsorplanan azotun molar miktarı (n) hesaplanmıştır. Tüm örneklerin birer gramlarında adsorplanmış halde bulunan azotun molar miktarı (n/molg⁻¹) bağıl denge basıncına karşı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi çizilmiştir⁽²⁷⁾.

Bağıl denge basıncı 0,05 < p/p⁰ < 0,35 aralığında değişirken adsorpsiyon izotermi yer alan noktalar kullanılarak Brunauer – Emmett – Teller (BET) yöntemi uyarınca örneklerin özgül yüzey alanları belirlenmiştir.

Denge basıncı $p/p^0 = x$ ve bu bağıl denge basıncında adsorplayıcının bir gramında tutunmuş olan azotun molar miktarı n olmak üzere çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için üretilen BET denklemi

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} x$$

şeklinde verilmektedir. Buradaki n_m tek tabaka kapasitesini, C ise birinci tabakanın oluşması sırasındaki ısı alışverişine bağlı olarak bir sabiti göstermektedir. Denel sonuçlardan x bağıl denge basıncına karşı $[x / n(1-x)]$ değerinin grafiğe geçirilmesi ile $0,05 < x < 0,35$ aralığında elde edilen doğrunun eğim ve kayması için yazılan iki denklemin ortak çözümünden n_m ve C nicelikleri bulunmuştur. Monomoleküler tabaka içindeki $n_m L$ molekül sayısı ile bir azot molekülünün kapladığı $a = 16,2 \times 10^{-20}$ m² alanı çarpılarak bulunan bağıntıdan özgül yüzey alanı

$$A = n_m L a = n_m (6,02 \times 10^{23}) (16,2 \times 10^{-20}) \text{ hesaplanmıştır.}$$

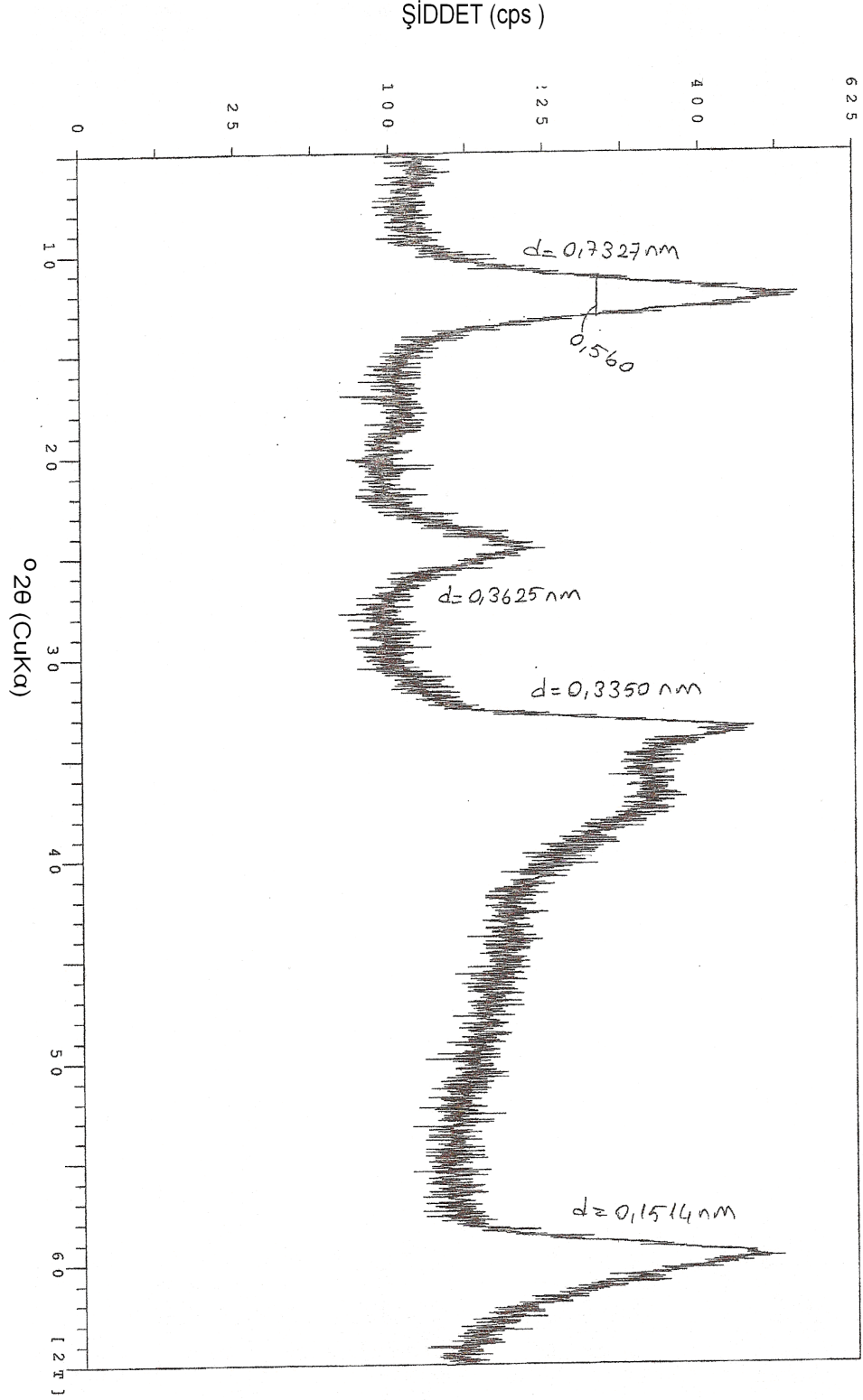
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. X - iŐınları Difraksiyon Analiz (XRD) Sonuçları

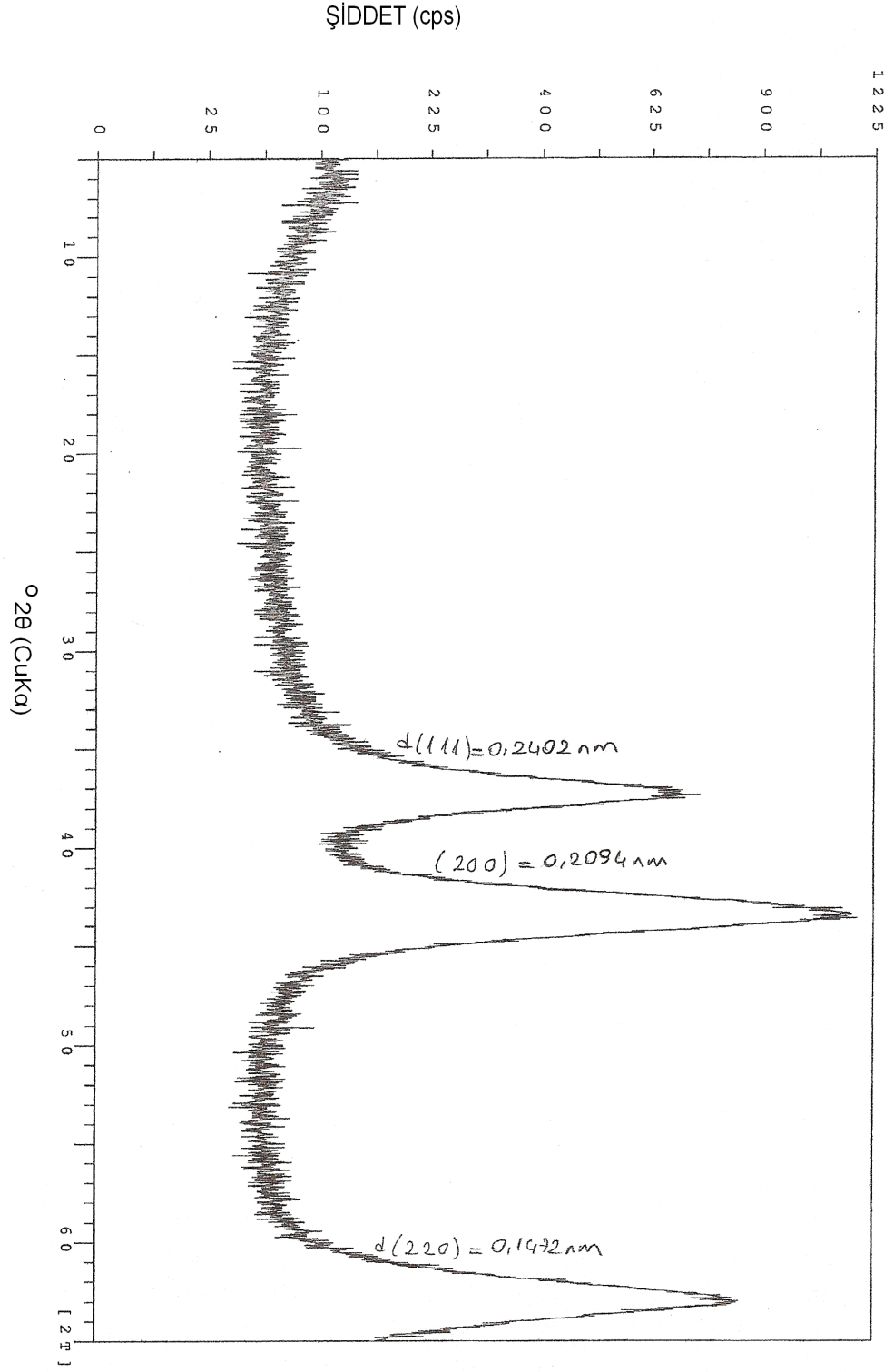
NI015 ve N015 Şeklinde simgelenen iki örnek için belirlenen XRD izleri Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de verilmiştir.

Şekil 3.1’de grlen NI015 rneğinin Ni(OH)_2 ’nin yeşil renkte Nepouite yapısında olduğu bulunmuştur. Şekil 3.2’de ise kalsine edilen N015 ncelinin siyah renkte Bunsenite (NiO) yapısında olduğu tespit edilmiŐtir.

Isıl işleme tabi tutulmayan nikel hidroksit [Ni(OH)_2] öncellerinin kalsinasyon sırasında kristal yapısı değişerek nikel oksit (NiO) tozlarına dönüştüğü gözlenmiştir.



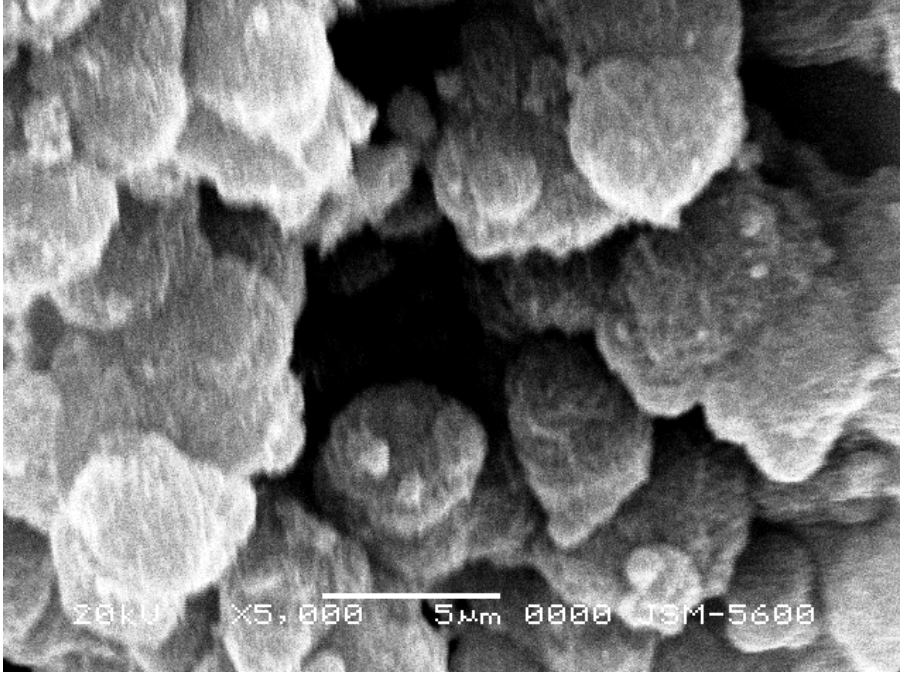
Şekil 3.1. Kurutulan NI015 örneğinin X – ışınları difraksiyon (XRD) izleri



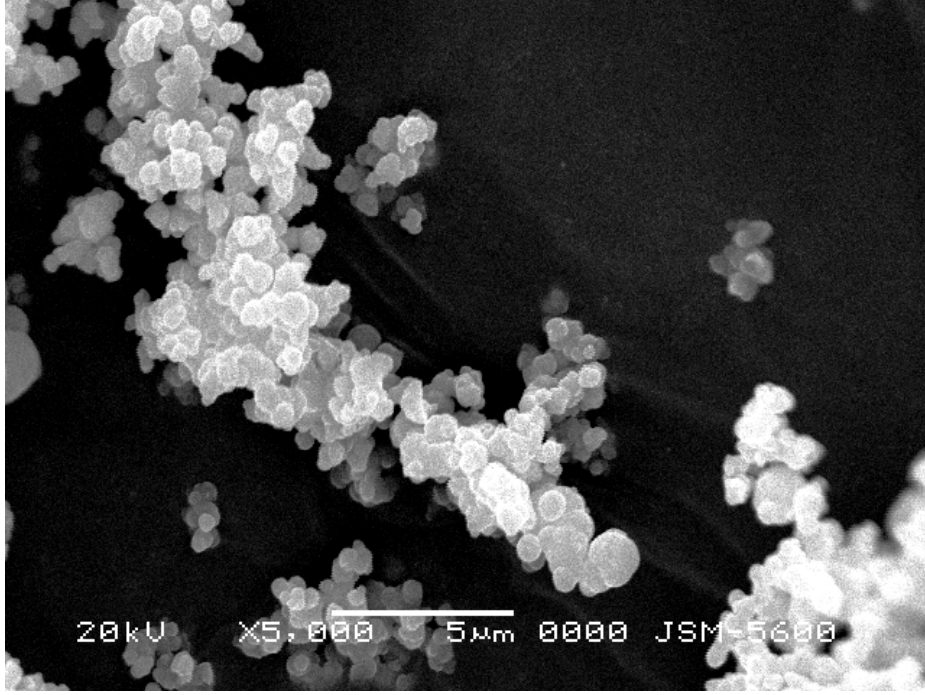
Şekil 3.2. Toz N015 örneğinin X – ışınları difraksiyon (XRD) izleri

3.2. Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

N020 ve N030 şeklinde simgelenen örneklerin SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te verilmiştir. Toz örneklerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde küresel süngerimsi tanecikler ve bu taneciklerin topaklanmış halleri gözlenmiştir. SEM fotoğraflarından yaklaşık olarak hesaplanan partikül boyutlarının derişim arttıkça azaldığını göstermektedir. N020 örneğinin partikül boyutu yaklaşık 4.6 μm iken N030 toz örneğinin partikül boyutu yaklaşık 0.8 μm olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.3. Isıl N020 örneğinin SEM fotoğrafı



Şekil 3.4. 500 °C’de kalsine edilen N030 örneğinin SEM fotoğrafı

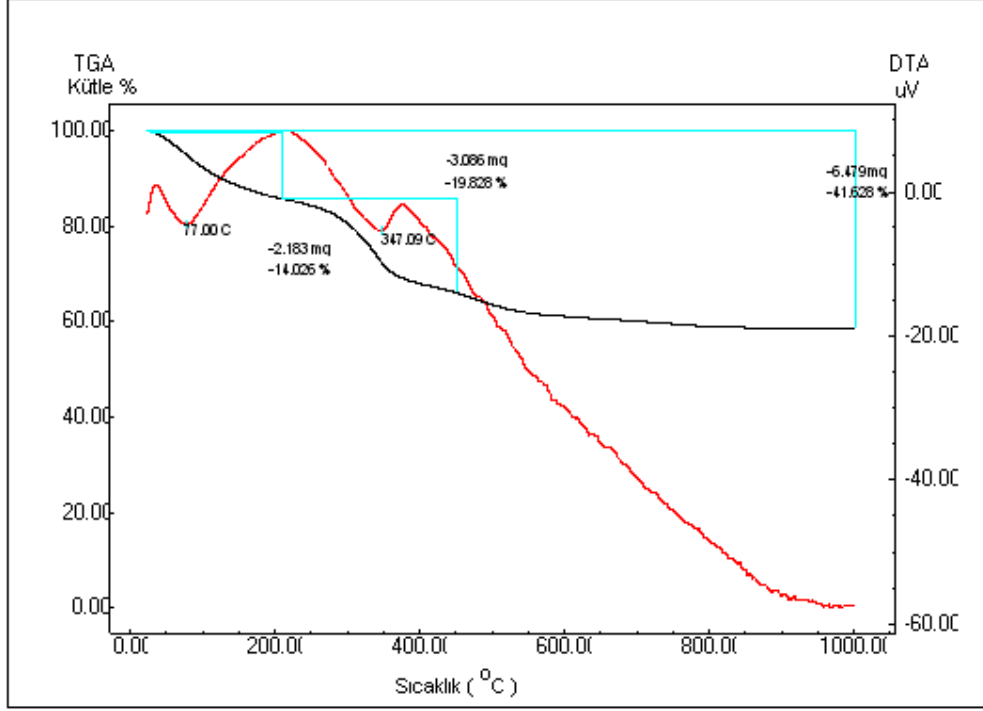
3.3. Diferansiyel Termal ve Termogravimetrik Analiz (DTA-TG) Sonuçları

NI020 ve NI030 şeklinde simgelenen iki örneğin termogravimetri (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri şekil 3.5 ve şekil 3.6’da verilmiştir.

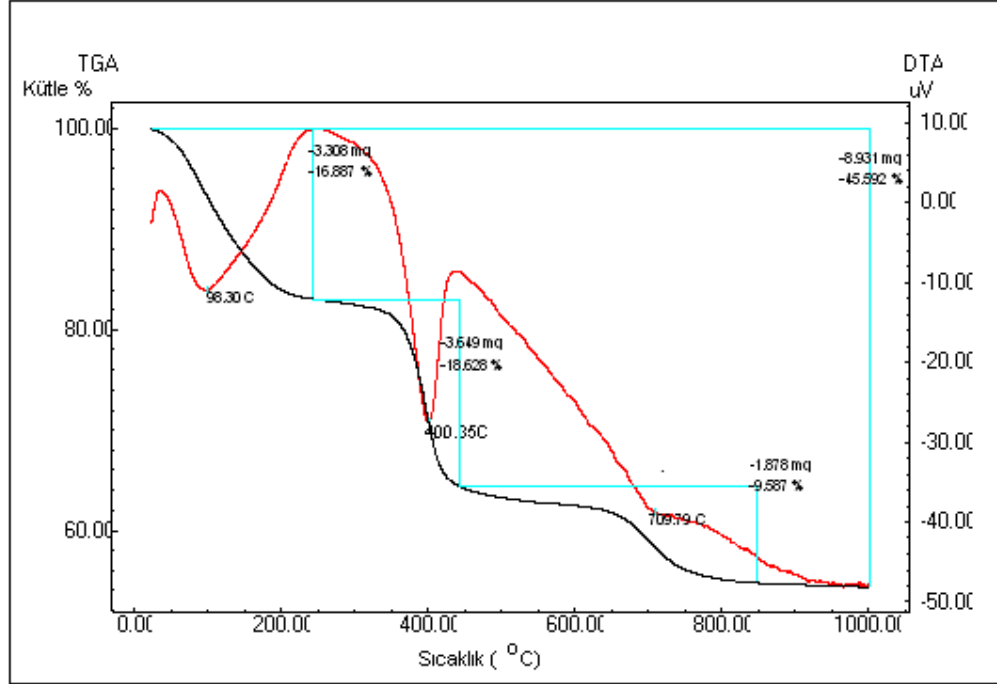
Şekil 3.5’deki DTA eğrisinde 50 – 200 °C arasında görülen ilk endotermik pik ham toz içindeki kristal suyun % 14 kütle azalması ile uzaklaşmasına, 77 °C’de dehidratasyon olduğuna, 200 – 450 °C arasında yer alan ikinci endotermik pikte OH⁻ iyonlarının % 20 kütle azalması ile uzaklaşmasına, 347 °C’de ise dehidroksilasyonun olduğuna ilişkindir.

Şekil 3.6’deki DTA eğrisinde 50 – 250 °C arasında görülen ilk endotermik pik ham toz içindeki kristal suyun % 17 kütle azalması ile uzaklaşmasına, 250 –

400 °C arasında yer alan ikinci endotermik pik ise OH⁻ iyonlarının % 19 kütle azalması ile uzaklaşmasına ilişkindir.



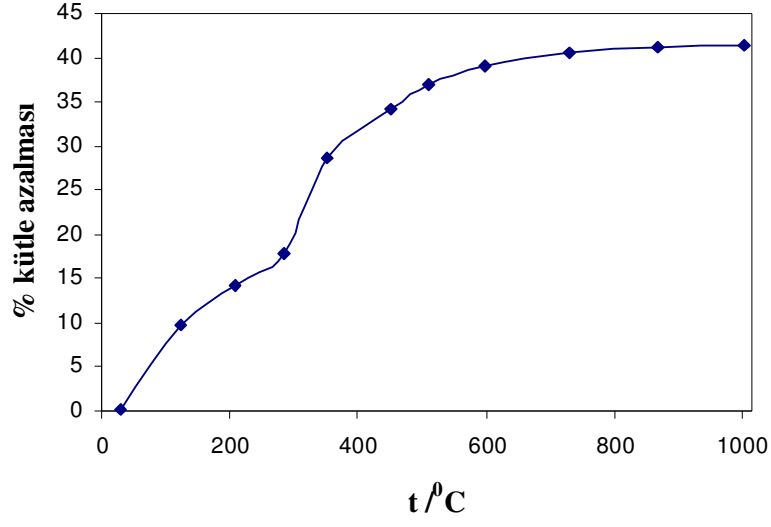
Şekil 3.5. NI020 örneğinin DTA ve TG eğrileri



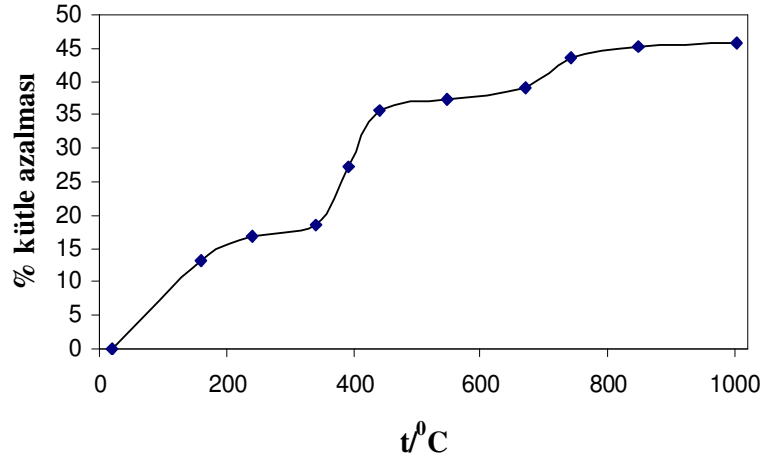
Şekil 3.6. NI030 örneğinin DTA ve TG eğrileri

3.4. Kütle Azalmasının Belirlenmesi

NI020 ve NI030 örneklerinin TG eğrisinden belirlenen kütle azalması yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.7 ve 3.8’de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi uzaklaşan madde miktarı sıcaklık yükseldikçe buna paralel olarak artmaktadır. Örnekler üzerinden uçan madde miktarının % 90’ı sudan oluşmaktadır. Bu miktar 500 °C’de maksimum değere ulaşmaktadır.



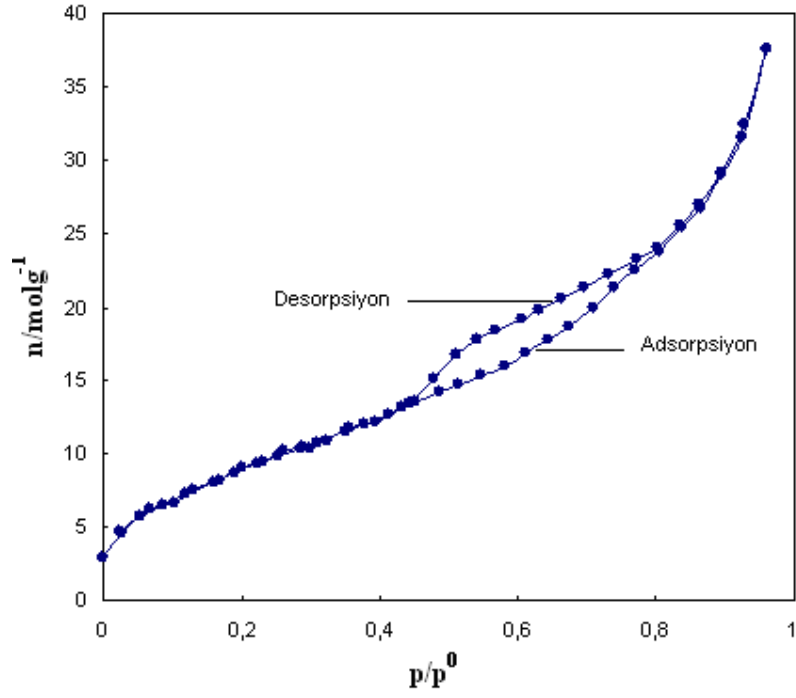
Şekil 3.7. NI020 örneğinin % kütle azalmasının sıcaklık ile değişimi



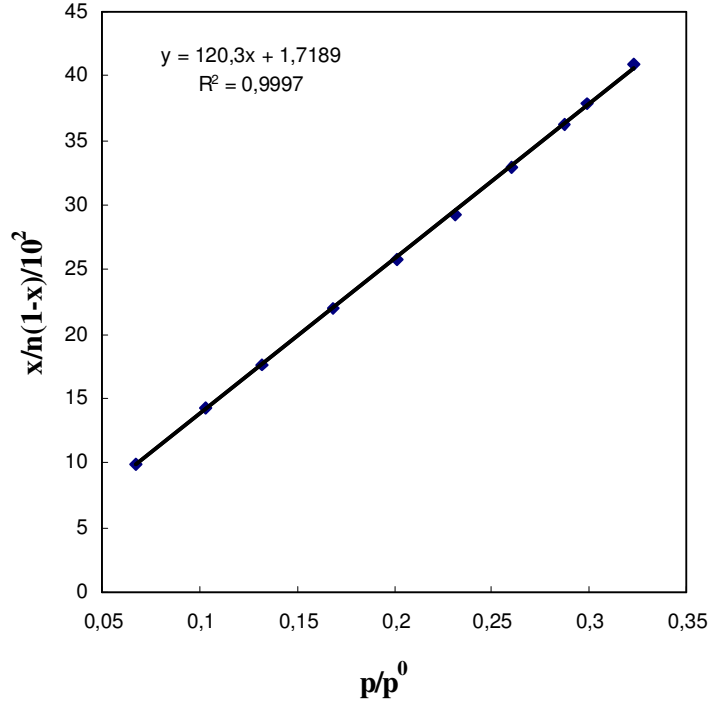
Şekil 3.8. NI030 örneğinin % kütle azalmasının sıcaklık ile değişimi

3.5. Adsorplama Özelliklerinin Derişim ile Değişimi

N030 örneğine ilişkin azotun 77 K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 3.9'da verilmiştir. Bu izoterm şekilleri incelendiğinde adsorpsiyonun çok tabakalı olduğu ve bağlı denge basıncı $p/p^0 = 0,35$ değerine ulaşırken kılcal yoğunlaşmanın başladığı görölmektedir. Brunauer sınıflandırmasına göre ikinci türden olan bu adsorpsiyon izoterminin $0,05 < p/p^0 < 0,35$ aralığındaki parçası kullanılarak çizilen, Şekil 3.10'da görölen BET doğrusunun eğiminden A/m^2g^{-1} özgül yüzey alanı bulunmuştur. Desorpsiyon izoterminin $p/p^0=0,96$ 'daki değerine karşılık gelen azot miktarının sıvı haldeki hacmi alınarak da mikrogözenek, mikro-mezo gözenek hacimleri toplamı (V/cm^3g^{-1}) ve mezogözenek hacmi bulunmuştur.



Şekil 3.9. N030 örneği üzerinde azotun 77 K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi



Şekil 3.10. N030 örneği üzerinde azotun 77 K'deki adsorpsiyon izoterminden çizilen BET doğrusu

Bağıl denge basıncı p/p^0 0,96 iken mikrogözenek ve mezogözeneklerin tümünün azot molekülleri ile dolduğu varsayılmaktadır. Bağıl denge basıncı 0,96 iken mikrogözenek ve mezogözenekleri dolduran azotun molar miktarı ($n_{0,96}$) desorpsiyon izotermi üzerinden okunmuştur. Gözenekleri dolduran azotun sıvı halde olduğu varsayılarak örneklerin özgül gözenek hacimleri, azotun molar hacmi ile mezogözenekleri dolduran azotun molar miktarı çarpılarak

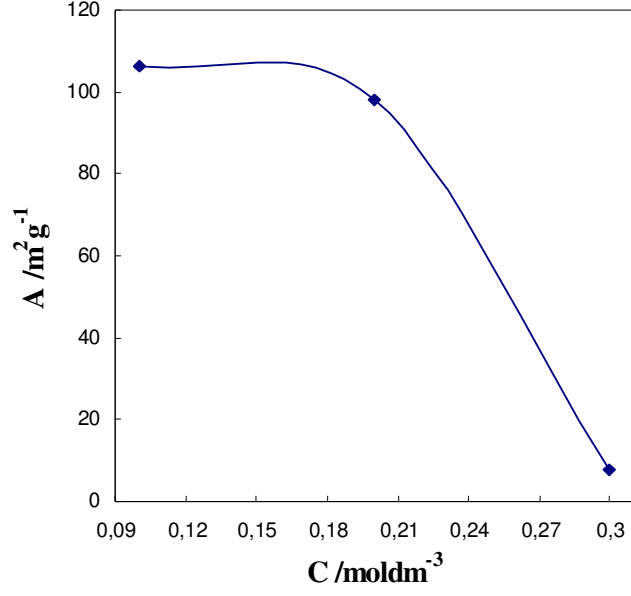
$$V/cm^3 g^{-1} = 34,65 n_{0,96}$$

hesaplanmıştır.

N010, N020, N030 örnekleri üzerinde azotun 77 K'deki adsorpsiyon izoterminden çizilen BET doğrularından hesaplanan özgül yüzey alanları (A/m^2g^{-1}) ve desorpsiyon izoterminden bulunan özgül gözenek hacmi (V/cm^3g^{-1}), özgül mikrogözenek hacmi (V_{mi}/cm^3g^{-1}) ve özgül mezogözenek hacmi (V_{me}/cm^3g^{-1}) değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Örneklerin BET doğrularından belirlenen özgül yüzey alanlarının derişim ile değişimi ise Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Derişim arttıkça özgül yüzey alanlarının azaldığı gözlenmiştir.

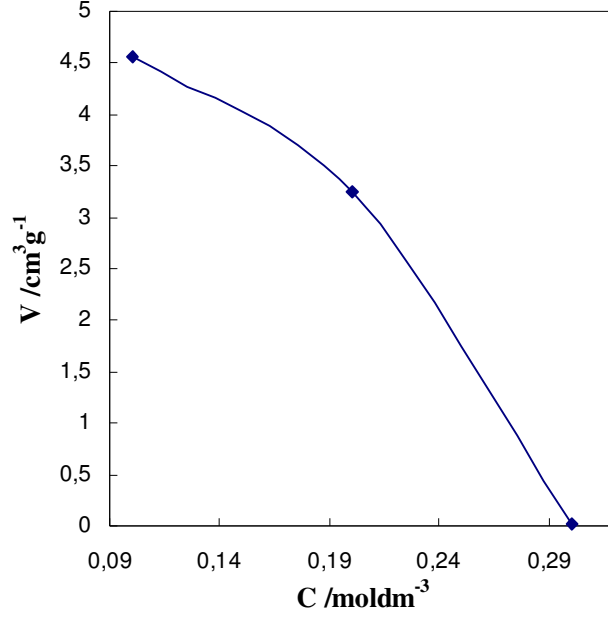
Çizelge 3.1. N030, N020, N010, NI030, NI020, NI010 şeklinde simgelenen 6 örnek için BET yöntemine göre özgül yüzey alanları, özgül gözenek hacmi, özgül mikrogözenek hacmi ve özgül mezogözenek hacmi

ÖRNEK	$C/ \text{mol dm}^{-3}$	$A/ \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V/ \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{mi}/ \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{me}/ \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
N030	0,3	7,99	0,012	0,003	0,009
N020	0,2	98,11	0,3255	0,04	0,2855
N010	0,1	106,3	0,456	0,03	0,426
NI030	0,3	2,167	0,019	0,008	0,011
NI020	0,2	39,312	0,155	0,02	0,135
NI010	0,1	21,055	0,192	0,01	0,182



Şekil 3.11. Toz örneklerin BET yüzey alanlarının derişim ile değişimi

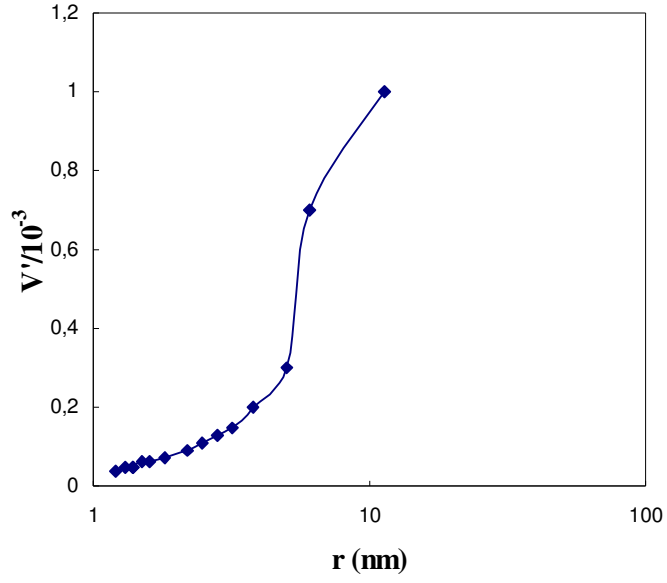
Şekil 3.12’de görüldüğü gibi örneklerin desorpsiyon izoterminden bulunan gözenek hacimlerinin değişimi verilmiştir. Derişim arttıkça özgül gözenek hacmi azalmaktadır.



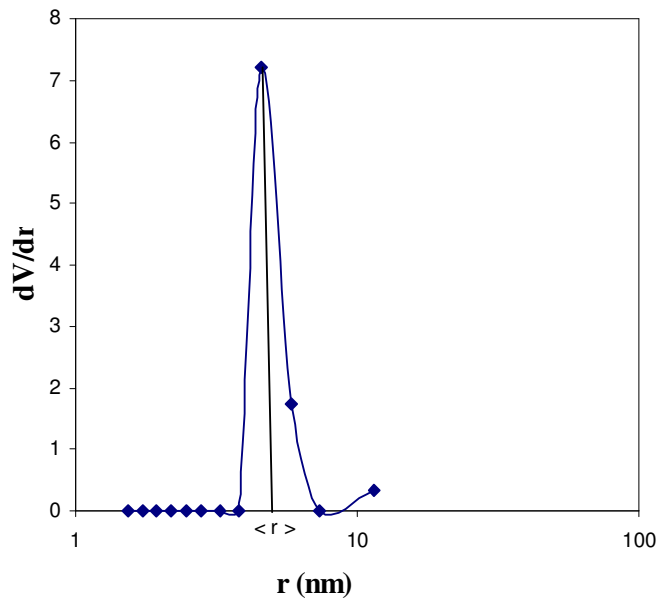
Şekil 3.12. Toz gözenek hacminin derişim ile değişimi

N030 örneği üzerinde azotun 77 K'deki desorpsiyon izoterminden bulunan gözenek boyut dağılımı eğrileri Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'te verilmiştir.

Şekil 3.13'deki eğri üzerinden $r = 1$ nm iken $V_{mi} = 0,003 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $r = 25$ nm iken $V_{mi+me} = 0,012 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak okunmuştur. $V_{me} = V^1 - V_{mi}$ farkından ise $V_{me} = 0,009 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bulunmuştur. Eğrinin orta noktasından yaklaşık olarak $\langle r \rangle$ değerleri belirlenmiştir.



Şekil 3.13. N030 örneğinin gözenek boyut dağılım eğrisi



Şekil 3.14. N030 örneğinin gözenek boyut dağılımı eğrisi

Çizelge 3.2’de örneklerin ortalama gözenek yarıçapı ve BET yüzey alanı değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Örneklerin ortalama gözenek yarıçapı ve BET yüzey alanı değerleri

ÖRNEK	Ortalama gözenek yarıçapı r (nm)	BET yüzey alanı (m ² g ⁻¹)
N010	5,9	106,3
N020	5,8	98,11
N030	2,0	7,99

Ni⁺² derişimi artması ile gözenek yarıçapı aralığında daralma olmuştur.

4. SONUÇ

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Ni^{+2} iyonlarını içeren sulu çözeltilerden aşırı ölçüde üretilen homojen olarak nikel hidroksit [$Ni(OH)_2$] öncelleri çöktürülmüş ve kalsine edilerek NiO nanopartikülleri hazırlanmıştır.
2. Isıl işleme tabi tutulmayan nikel hidroksit [$Ni(OH)_2$] öncellerinin kalsinasyon sırasında kristal yapısı değişerek nikel oksit (NiO) tozlarına dönüştüğü belirlenmiştir.
3. Küreye yakın şekil gösteren 1 – 5 μm büyüklüğündeki partiküllerin topaklaştığı SEM görüntülerinden belirlenmiştir.
4. Başlangıçtaki Ni^{+2} derişimi yükseldikçe tozların partikül boyutlarının küçüldüğü gözlenmiştir.
5. Diferansiyel termal analiz sonuçlarında ham nikel hidroksit [$Ni(OH)_2$] tozlarının dehidratasyonunun 250 °C, dehidrasyonunun ise 500–800 °C arasında tamamlandığı gözlenmiştir.
6. Ni^{+2} derişimi yükseldikçe BET yüzey alanının düştüğü belirlenmiştir.
7. Ni^{+2} derişimi yükseldikçe gözenek hacminin düştüğü belirlenmiştir.

Çöktürme işleminde optimum koşullar değiştirildiğinde elde edilen ince seramik tozlarının yüzey özelliklerinin de değiştiği belirlenmiştir. Yüksek teknoloji seramiklerinin üretiminde gözenekli yapının kontrol edilebilmesi büyük önem

taşımaktadır. Bu yoldan optimum gözeneklilikte nükleer seramik katalizör ve seramik filtreler üretilmektedir.

KAYNAKLAR

1. K. Ada, İnce Seramik Tozlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2003
2. Ç. Toy, T. Baykara, Bilim ve Teknik Dergisi, 6(1994)
3. Lloyd ED, Engineering ceramics, their present state of development, properties applications and market potential. In Experts Group Meeting On Advanced Ceramics”, Ankara, Turkey, 1990
4. K. Ada, İnce seramik tozlarının hazırlanması, Seminer, Ankara, 1993
5. Y. Wu, Y. He, T. Wu, T. Chen, W. Weng, H. Wan, Materials Letters, **61**, 3174(2007)
6. G-T. Zhou, Q-Z. Yao, X. Wang, J. C. Yu, Materials Chemistry and Physics, **98**, 267(2006)
7. X. Xin, Z. Lü, B. Zhou, X. Huang, R. Zhu, X. Sha, Y. Zhang, W. Su, Journal of Alloys and Compounds, **427**, 251(2007)
8. I. W. Lenggro, Y. Itoh, N. Lida, K. Okuyama, Materials Research Bulletin, **38**, 1819(2003)
9. Y. Wu, Y. He, T. Wu, W. Weng, H. Wan, Materials Letters, **61**, 2679(2006)
10. M. Akinç, Ceramic processing in high tech applications. Short Course Notes. Department of Materials Sci. Fowa state University, May (1992)
11. Y. Sarıkaya, M. Akinç, Ceramics International, **14**, 239(1988)
12. I. Sevinç, Y. Sarıkaya, M. Akinç, Ceramics International, **17**, 1(1990)
13. D. Tao, F. Wei, Materials Letters, **58**, 3226(2004)
14. S-F. Wang, L-Y. Shi, X. Feng, S-R. Ma, Materials Letters, **61**, 1549(2007)

15. Q. Li, L-S. Wang, B-Y. Hu, C. Yang, L. Zhou, L. Zhang, *Materials Letters*, **61**, 1615(2007)
16. Y. Wu, Y. He, T. Wu, T. Chen, W. Weng, H. Wan, *Materials Letters*, **61**, 3174(2007)
17. H. Bi, S. Li, Y. Zhang, Y. Du, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **277**, 363(2004)
18. C-H. Jung, S. Jalota, S. B. Bhaduri, *Materials Letters*, **59**, 2426(2005)
19. F-b. Zhang, Y-k. Zhou, H-l. Li, *Materials Chemistry and Physics*, **83**, 260(2004)
20. C. L. Carnes, K. J. Klabunde, *Journal of Molecular Catalysis A*: **194**, 227(2003)
21. X. Deng, Z. Chen, *Materials Letters*, **58**, 276(2004)
22. D. Y. Han, H. Y. Yang, C. B. Shen, X. Zhou, F. H. Wang, *Powder Technology*, **147**, 113(2004)
23. T. Ahmad, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, A. K. Ganguli, *Solid State Sciences*, **8**, 425(2006)
24. M. Kenzie, *Differential Thermal Investigations of Clays Mineralogical Society*, London, (1957)
25. Davis, C.S. and Holdridge, *Clay Minerals*, **8**, 193(1957)
26. Brindley and Brown, *Crystal structure of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. Mineralogical Soc., London A Classification for Sedimentary Kaolinite Formation of Economic Importance. *Acta Mineralogica – Petrographica*, XXIV / 1980, supplementum Prac. 10 th Kaolin Symposium, Budapest, (1980)

27. Y. Sarıkaya, S. Aybar, The Adsorption of NH_3 , N_2O and CO_2 Gases on The 5a Molecular Sieve. Communications Fac. Sci. Uni., Ankara, 24 B (5), 33(1978)