T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

STRONSİYUM KOBALTİTİN FARKLI BAŞLANGIÇ MADDELERİNDEN ÜRETİMİ

Cemal ASLAN

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Orkun KALPAKLI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

İSTANBUL-2022

Bu çalışma, 23.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Orkun KALPAKLI(Danışman)
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. İlven MUTLU
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Sedat İLHAN
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU
Akdeniz Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Mehmet Şeref SÖNMEZ
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya - Metalurji Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Üniversiteye girdiğim andan itibaren hem bilimsel hem de ahlaki anlamda kendisini bir rehber edindiğim, benim için maddi manevi hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, her zaman sevgi, saygı ve minnet duyacağım ve bundan sonraki akademik yaşamım boyunca kendisini örnek alacağım, ailemden biri olarak gördüğüm çok değerli bilim insanı sayın Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU'na,

Yükseköğrenim hayatım boyunca zor anlardaki soğukkanlılığı ve yardımseverliğiyle örnek olan, destekleyici tavrı ve çözüm odaklı yapısını örnek alacağım sevgili danışmanım sayın Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Orkun KALPAKLI'ya,

Yardıma ihtiyaç duyduğum her anımda koşulsuz bir biçimde yanımda olan çok sevdiğim hocalarım Doç. Dr. Sedat İLHAN, Prof. Dr. Cem KAHRUMAN, Dr. Öğr. Üyesi Mert ZORAĞA'ya,

Deneysel çalışmalarım sırasında bana çok önemli yardımları bulunan ve hiçbir zaman desteğini esirgemekten kaçınmayan sevgili arkadaşım Araş. Gör. İbrahim Göksel HIZLI'ya, bu üniversite çatısı altında bulunduğum süreçte kendilerinden çok şey öğrendiğim sevgili hocalarım ve arkadaşlarıma,

Geride bıraktığım her eşikte büyük emekleri bulunan, sevgi ve desteklerinden asla yoksun hissetmediğim çok değerli aileme,

Hayatıma girdiği andan itibaren dokunduğu her şeyi güzelleştiren, en büyük destekçim olan canım hayat arkadaşım Berna GÜMÜŞ ASLAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2022 Cemal ASLAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
TABLO LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **4**
3. MALZEME VE YÖNTEM **17**
3.1. SERAMİK ÜRETİM YÖNTEMİ İLE STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİMİNDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 17
3.1.1. Stronsiyum Karbonat ($SrCO_3$) 17
3.1.2. Kobalt (II, III) Oksit (Co_3O_4) 17
3.1.3. Ekimolar Oranda Sr ve Co İçeren $SrCO_3$ ve Co_3O_4 Karışımının Mekanik Karıştırma Yöntemi ile Hazırlanması 17
3.1.4. Ekimolar Oranda Sr ve Co İçeren $SrCO_3$ ve Co_3O_4 Karışımının Değişik Sıcaklıklarda Oluşturdukları Ara Ürünlerin ve Nihai Ürünün Üretilmesi 17
3.2. ASİDİK STRONSİYUM OKZALAT MONOHİDRAT ($SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$) VE KOBALT OKZALAT DİHİDRATTAN ($CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$) STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİMİNDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 18
3.2.1. Susuz Stronsiyum Nitrat ($Sr(NO_3)_2$) 18
3.2.2. Kobalt Nitrat Hekzahidrat ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 18
3.2.3. Susuz Okzalik Asit ($H_2C_2O_4$) 18
3.2.4. Asidik Stronsiyum Okzalat Monohidrat Başlangıç Maddesinin Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi 18
3.2.5. Kobalt Okzalat Dihidrat ($CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$) Başlangıç Maddesinin Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi 19
3.2.6. Ekimolar Oranda $SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot H_2O$ İçeren Karışımın Mekanik Karıştırma Yöntemi ile Hazırlanması 19

3.2.7. Ekimolar Oranda $SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ İçeren Karışımın Değişik Sıcaklıklarda Oluşturdukları Ara Ürünlerin Üretilmesi 19

3.2.8. Ekimolar Oranda $SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ İçeren Karışımın Kimyasal Çöktürme Yöntemi İle Üretilmesi 19

3.3. NÖTRAL STRONSİYUM OKZALAT HİDRAT ($SrC_2O_4 \cdot xH_2O$) VE KOBALT OKZALAT DİHİDRATTAN ($CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$) STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİLMESİNDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 20

3.3.1. $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$'ın Başlangıç Maddesinin Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi 20

3.3.2. $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ Başlangıç Maddesinin Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi 21

3.3.3. Ekimolar Oranda $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ İçeren Karışımın Mekanik Karıştırma Yöntemi ile Hazırlanması 21

3.3.4. Ekimolar Oranda $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ İçeren Karışımın Değişik Sıcaklıklarda Oluşturdukları Ara Ürünlerin Üretilmesi 21

3.3.5. Ekimolar Oranda $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ İçeren Karışımın Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi 21

3.4. STRONSİYUM KARBONAT ($SrCO_3$) VE KOBALT HİDROKSİ KARBONAT HİDRATTAN ($Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$) STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİLMESİNDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 22

3.4.1. $SrCO_3$ Başlangıç Maddesinin Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi 22

3.4.2. $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ Başlangıç Maddesinin Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi 22

3.4.3. Ekimolar Oranda $SrCO_3$ ve $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ İçeren Karışımın Mekanik Karıştırma Yöntemi ile Hazırlanması 23

3.4.4. Ekimolar Oranda $SrCO_3$ ve $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ İçeren Karışımın Değişik Sıcaklıklarda Oluşturdukları Ara Ürünlerin Üretilmesi 23

3.4.5. Ekimolar Oranda $SrCO_3$ ve $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ İçeren Karışımın Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi 23

3.5. DENEY DÜZENEKLERİ, ANALİZ SİSTEMLERİ VE ANALİZ TEKNİKLERİ 24

3.5.1. TG/DTA-MS Simultane Termal Analiz Sistemi 24

3.5.2. Stronsiyum Kobaltit Sentezi Sırasında Oluşan Ara Ürünlerin ve Nihai Ürünün Elde Edildiği Deney Düzeneği 24

3.5.3. Başlangıç Maddelerinin, Ara Ürünlerin ve Nihai Ürünün Karakterizasyonunda Kullanılan Kalitatif Analitik Teknikler 25

3.5.4. Kantitatif Kimyasal Analiz Yöntemleri 25

3.5.4.1. Volumetrik Analiz (İyodometrik Titrasyon) Yöntemi 25

3.5.4.2. Karbonatlaştırma Prosesi 26

3.5.4.3. ICP - OES Analiz Tekniği 27

3.5.4.4. $KMnO_4$ Çözeltisi İle Titrasyon (Volumetrik) Analiz Tekniği 27
3.5.4.5. Nötralleşme Titrasyonu (Volumetrik Analiz Tekniği) 28
3.5.5. WolframAlpha Bilgisayar Programı 28
4. BULGULAR 29
4.1. $SrCO_3$ VE Co_3O_4 BAŞLANGIÇ MADDELERİNDEN SERAMİK ÜRETİM YÖNTEMİ İLE STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİMİ 29
4.1.1. $SrCO_3$'ın Dinamik Kuru Hava Ortamında Termal Analizi ve Karakterizasyonu 29
4.1.2. Co_3O_4'in Dinamik Kuru Hava Ortamında Termal Analizi ve Karakterizasyonu 33
4.1.3. Dinamik Kuru Hava Ortamında Termal Analiz Sırasında SC-CO Karışımından Stronsiyum Kobaltit Oluşum Mekanizmasının Belirlenmesi 35
4.1.4. Stronsiyum Kobaltit Sentezi Sırasında Oluşan Ara Ürünlerin ve Son Ürünün Karakterizasyonu 38
4.1.5. Stronsiyum Kobaltitteki Oksijen Stokiometrisinin Belirlenmesi 41
4.2. ASİDİK STRONSİYUM OKZALAT MONOHİDRAT ($Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$) VE KOBALT OKZALAT DİHİDRATTAN ($CoC_2O_4\cdot 2H_2O$) STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİLMESİ 50
4.2.1. $H_2C_2O_4$'in Suda Çözünmesi 51
4.2.2. Çözünmüş Halde $H_2C_2O_4$ ve $Sr(NO_3)_2$ İçeren Çözeltilerde $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ı Çöktürme Mekanizmasının Termodinamik İrdelenmesi 53
4.2.2.1. $SrC_2O_4\cdot xH_2O$'ın (Sokz) Asidik Çözeltilerdeki Çözünürlüğü 53
4.2.2.2. $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'nın Asidik Çözeltilerdeki Çözünürlüğü 55
4.2.2.3. $Sr(NO_3)_2$ ve $H_2C_2O_4$ çözeltilerinde $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın Birlikte Çökelti Oluşturma Mekanizmasının Termodinamik İrdelenmesi 57
4.2.2.4. Çözünmüş Halde $Sr(NO_3)_2$ ve $H_2C_2O_4$ İçeren Çözeltilerde $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ı Çöktürme İşleminin Stronsiyumun Biokzalato Bileşenlerinin Dikkate Alındığı Durumda Termodinamik İrdelenmesi 60
4.2.3. $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın Karakterizasyonu ve Dinamik Kuru Hava Ortamında Termal Analizi 63
4.2.4. Çözünmüş Halde $H_2C_2O_4$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ İçeren Çözeltilerde $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'ı Çöktürme Mekanizmasının Termodinamik İrdelenmesi 68
4.2.4.1. $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'nun Asidik Çözeltilerdeki Çözünürlüğü 68
4.2.4.2. $H_2C_2O_4$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ İçeren Çözeltilerde $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'ı Çöktürme İşleminin Kobaltın Biokzalato Bileşenlerinin Dikkate Alındığı Durumda Termodinamik Modellenmesi 70
4.2.5. $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'ın Karakterizasyonu ve Dinamik Kuru Hava Ortamında Termal Analizi 73

4.2.6. Dinamik Hava Ortamında Termal Analiz Sırasında $Sr(HC_2O_4)_{0.9326}\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ Çökeltilerini İçeren Karışımdan Stronsiyum Kobaltit Oluşum Mekanizmasının Belirlenmesi 76

4.2.7. $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'ı $H_2C_2O_4$ ile Kimyasal Birlikte Çöktürme İşleminin Stronsiyumun Okzalato Bileşiklerinin Dikkate Alındığı Durumda Termodinamik Modellenmesi.....86

4.2.8. Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Çöktürülen $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ (Sacokz) ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ (Cokz) Karışımından Stronsiyum Kobaltit Oluşum Mekanizmasının Dinamik Hava Ortamında Termal Analiz ile Belirlenmesi.....91

4.2.8.1. $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O}$: C_{H2C2O4} = 0.1 : 0.1 : 0.25 Molar Konsantrasyon Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ Karışımı ($(Sacokz-Cokz)_{0.25}$) 93

4.2.8.2. $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O}$: C_{H2C2O4} = 0.1 : 0.1 : 0.375 Molar Konsantrasyon Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi İle Hazırlanan $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ Karışımı ($(Sacokz-Cokz)_{0.375}$).....101

4.2.8.3. $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O}$: C_{H2C2O4} = 0.01 : 0.01 : 0.06 Molar Konsantrasyon Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi İle Hazırlanan $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ Karışımı (($Sacokz-Cokz)_{0.06}$).....105

4.3. STRONSİYUM OKZALAT HİDRAT ($SrC_2O_4\cdot xH_2O$) VE KOBALT OKZALAT DİHİDRATTAN ($CoC_2O_4\cdot 2H_2O$) STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİLMESİ 109

4.3.1. $(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$'nın Suda Çözünmesi.....109

4.3.1.1. Azot - Hidrojen (N - H) İçeren Bileşenlerin Kütle Denklik Bağıntısı.....110

4.3.1.2. Karbon - Oksijen (C - O) İçeren Bileşenlerin Kütle Denklik Bağıntısı.....110

4.3.2. Çözünmüş Halde $(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$ ve $Sr(NO_3)_2$ İçeren Çözeltilerde $SrC_2O_4\cdot H_2O$'ı (Sokz) Çöktürme Mekanizması 112

4.3.2.1. $SrC_2O_4\cdot H_2O$'ın (Sokz) Hafif Asidik Çözeltilerde Çözünürlüğü 113

4.3.2.2. $(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$ ve $Sr(NO_3)_2$ İçeren Çözeltilerde $SrC_2O_4\cdot H_2O$'ı Çöktürme İşleminin Stronsiyumun Hidrokso ve Okzalato Bileşenlerinin Dikkate Alındığı Durumda Termodinamik Modellenmesi 114

4.3.3. $SrC_2O_4\cdot xH_2O$'ın Karakterizasyonu ve Dinamik Hava Ortamında Termal Analizi.....118

4.3.4. Çözünmüş Halde $(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ İçeren Çözeltilerde $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'ı Çöktürme Mekanizmasının Termodinamik İrdelenmesi 123

4.3.4.1. $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'ın (Cokz) Hafif Asidik Çözeltilerde Çözünürlüğü.....123

4.3.4.2. $(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ İçeren Çözeltilerde $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'ı Çöktürme İşleminin Kobaltın Hidroksi ve Okzalato Bileşenlerinin Dikkate Alındığı Durumda Termodinamik Modellenmesi.....124

4.3.5. $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın Karakterizasyonu ve Dinamik Hava Ortamında Termal Analizi....128

4.3.6. Dinamik Hava Ortamında Termal Analiz Sırasında $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ Çökeltilerini Ekimolar Oranda İçeren Karışımdan Stronsiyum Kobaltit Oluşum Mekanizmasının Belirlenmesi....132

4.3.7. $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ı $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ile Kimyasal Birlikte Çöktürme İşleminin Kobaltın Okzalato Bileşiklerinin Dikkate Alındığı Durumda Termodinamik Modellenmesi....144

4.3.8. Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Çöktürülen $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ Karışımından Stronsiyum Kobaltit Oluşum Mekanizmasının Dinamik Hava Ortamında Termal Analiz İle Belirlenmesi....149

4.3.8.1. $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2 \cdot 6H2O} : C_{(NH4)2C2O4 \cdot H2O}$ = 0.1 : 0.1 : 0.2 Molar Konsantrasyon Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ Karışımı $((Sokz\text{-}Cokz)_{0.2})$....149

4.3.8.2. $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2 \cdot 6H2O} : C_{(NH4)2C2O4 \cdot H2O}$ = 0.1 : 0.1 : 0.3 Molar Konsantrasyon Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ Karışımı $((Sokz\text{-}Cokz)_{0.3})$....158

4.3.8.3. $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2 \cdot 6H2O} : C_{(NH4)2C2O4 \cdot H2O}$ = 0.01 : 0.01 : 0.06 Molar Konsantrasyon Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ Karışımı $((Sokz\text{-}Cokz)_{0.06})$....166

4.4. STRONSİYUM KARBONAT ($SrCO_3$) (SC) VE KOBALT HİDROKSİ KARBONAT HİDRATTAN ($Co(OH)(CO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$ (CHCH) VEYA $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$ ($CHCH_2$)) STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİLMESİ....173

4.4.1. CO_2 Gazının Suda Çözünmesi....174

4.4.2. Ticari Amonyum Karbonatın (AC Karışımı) Suda Çözünmesi....174

4.4.3. Çözünmüş Halde AC Karışımı ve $Sr(NO_3)_2$ İçeren Çözeltilerde $SrCO_3$'ı (SC) Çöktürme Mekanizması....180

4.4.3.1. $Sr(OH)_2$'ın Çözünürlüğü....180

4.4.3.2. $SrCO_3$'ın (SC) Çözünürlüğü....181

4.4.4. $SrCO_3$ Çöktürme İşleminin Çözeltiden CO_2 Çıkışının Olmadığı, Stronsiyumun Hidroksi, Karbonat ve Bikarbonat Bileşenlerinin Dikkate Alınmadığı Durumda Termodinamik Modellenmesi....183

4.4.5. $SrCO_3$ Çöktürme İşleminin Çözeltiden CO_2 Çıkışının Olduğu, Stronsiyumun Hidroksi, Karbonat ve Bikarbonat Bileşenlerinin Dikkate Alınmadığı Durumda Termodinamik Modellenmesi....188

4.4.6. $SrCO_3$'ın (SC) Karakterizasyonu ve Dinamik Hava Ortamında Termal Analizi....191

4.4.7. Çözünmüş Halde AC Karışımı ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ İçeren Çözeltilerde $Co(OH)(CO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$'ı (CHCH) (veya $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$'ı ($CHCH_2$)) Çöktürme Mekanizması....196

4.4.7.1. $Co(OH)_2$'in Çözünürlüğü....196

4.4.7.2. $CoCO_3$'ın (CC) Çözünürlüğü 196

4.4.7.3. $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'un Çözünürlüğü 197

4.4.7.4. $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'un Suda Çözünen Karmaşık Kimyasal Yapıda Bileşenleri 200

4.4.8. $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$ Çöktürme İşleminin Çözeltiden CO_2 Çıkışının Olmadığı, Kobaltın Hidroksi ve Amin Bileşiklerinin Dikkate Alınmadığı Durumda Termodinamik Modellenmesi 202

4.4.9. $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$ Çöktürme İşleminin Çözeltiden CO_2 Çıkışının Olduğu, Kobaltın Hidroksi ve Amin Bileşikleri Dikkate Alınmadığı Durumda Termodinamik Modellenmesi 206

4.4.10. $Co(OH)(CO_3)_{0.5}$ Çöktürme İşleminin Çözeltiden CO_2 Çıkışının Olmadığı, Kobaltın Hidroksi ve Amin Bileşiklerinin Dikkate Alındığı Durumda Termodinamik Modellenmesi 209

4.4.11. $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'nın (CHCH) Karakterizasyonu ve Dinamik Hava Ortamında Termal Analizi 214

4.4.12. Dinamik Hava Ortamında Termal Analiz Sırasında $SrCO_3$ (ağ. % 1.86 nemli) (SC) ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ı (ağ. % 0.72 nemli) (CHCH) Ekimolar Oranda İçeren Karışımdan Stronsiyum Kobaltit Oluşum Mekanizmasının Belirlenmesi 220

4.4.13. $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ı Kimyasal Birlikte Çöktürme İşleminin Çözeltiden CO_2 Çıkışının Olmadığı, Stronsiyumun Hidroksi ve Karbonat Bileşikleri ile Kobaltın Hidroksi ve Amin Bileşiklerinin Dikkate Alınmadığı Durumda Termodinamik Modellenmesi 231

4.4.14. Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi İle Çöktürülen $SrCO_3$ (SC) ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'ın (CHCH) Ekimolar Karışımından Stronsiyum Kobaltit Oluşum Mekanizmasının Dinamik Hava Ortamında Termal Analiz İle Belirlenmesi 237

4.4.14.1. Molce $n_{Sr(NO3)2} : n_{Co(NO3)2\cdot 6H2O} : n_{AC}$ = 0.1 : 0.1 : 0.2 Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ Karışımı ($(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$) 237

4.4.14.2. Molce $n_{Sr(NO3)2} : n_{Co(NO3)2\cdot 6H2O} : n_{AC}$ = 0.1 : 0.1 : 0.3 Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ Karışımı ($(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$) 247

4.4.14.3. Molce $n_{Sr(NO3)2} : n_{Co(NO3)2\cdot 6H2O} : n_{AC}$ = 0.01 : 0.01 : 0.06 Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ Karışımı ($(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$) 257

5. TARTIŞMA VE SONUÇ 264

5.1. SERAMİK ÜRETİM TEKNİĞİ İLE BAŞLANGIÇ MADDELERİ STRONSİYUM KARBONAT VE KOBALT OKSİTTEN STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİMİ 264

5.1.1. Stronsiyum Kobaltit Üretiminde Başlangıç Maddesi Olarak Kullanılan $SrCO_3$ ve Co_3O_4 Maddelerinin Hava Ortamında Termal Analizleri 264

5.1.2. Eşit Mol Sayıda Sr ve Co İçeren $SrCO_3$ ve Co_3O_4 Karışımının (SC-CO) Hava Ortamında Termal Analizleri 264

5.1.3. Eşit Mol Sayıda Sr ve Co İçeren Karışımın (SC-CO) Hava Ortamında İzotermal Koşullarda Isıtılması ile Elde Edilen Ara ve Son Ürünlerin Karakterizasyonu 264

5.1.4. Başlangıç Karışımının ve Stronsiyum Kobaltitlerin Hava Ortamında Isıtılması Sırasında Yapılarından Oksijen Kaybetmesi ve Soğutulması Sırasında Yapılarına Oksijen Bağlaması 265

5.2. OKZALİK ASİT ÇÖZELTİSİ EŞLİĞİNDE ÇÖKTÜRÜLEN BAŞLANGIÇ MADDELERİ ASİDİK STRONSİYUM OKZALAT MONOHİDRAT VE KOBALT OKZALAT DİHİDRATTAN STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİMİ 266

5.2.1 Stronsiyum Kobaltit Üretiminde Başlangıç Maddesi Olarak Kullanılan $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ Maddelerinin Hava Ortamında Termal Analizleri 266

5.2.2. Eşit Mol Sayıda Stronsiyum ve Kobalt İçeren $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ Karışımının $((Sacokz\text{-}Cokz)_e)$ Hava Ortamında Termal Analizleri 266

5.2.3. Eşit Mol Sayıda Stronsiyum ve Kobalt İçeren Karışımın $((Sacokz\text{-}Cokz)_e)$ Hava Ortamında İzotermal Koşullarda Isıtılması ile Elde Edilen Ara ve Son Ürünlerin Karakterizasyonu 267

5.2.4. Başlangıç Karışımının ve Stronsiyum Kobaltitlerin Hava Ortamında Isıtılması Sırasında Yapısından Oksijen Kaybetmesi ve Soğutulması Sırasında Yapısına Oksijen Bağlaması 268

5.3. AMONYUM OKZALAT ÇÖZELTİSİ EŞLİĞİNDE ÇÖKTÜRÜLEN BAŞLANGIÇ MADDELERİ STRONSİYUM OKZALAT HİDRAT VE KOBALT OKZALAT DİHİDRATTAN STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİLMESİ 269

5.3.1. Stronsiyum Kobaltit Üretiminde Başlangıç Maddesi Olarak Kullanılan $(SrC_2O_4\cdot xH_2O)$ ve $(CoC_2O_4\cdot 2H_2O)$ Maddelerinin Hava Ortamında Termal Analizleri 269

5.3.2. Eşit Mol Sayıda Stronsiyum ve Kobalt İçeren $(SrC_2O_4\cdot xH_2O)$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ Karışımının $((Sokz\text{-}Cokz)_e)$ Hava Ortamında Termal Analizleri 269

5.3.3. Eşit Mol Sayıda Stronsiyum ve Kobalt İçeren Karışımın $((Sokz\text{-}Cokz)_e)$ Hava Ortamında İzotermal Koşullarda Isıtılması ile Elde Edilen Ara ve Son Ürünlerin Karakterizasyonu 270

5.3.4. Stronsiyum Kobaltitlerin Hava Ortamında Isıtılması Sırasında Yapısından Oksijen Kaybetmesi ve Soğutulması Sırasında Yapısına Oksijen Bağlaması 271

5.4. AC ÇÖZELTİSİ EŞLİĞİNDE ÇÖKTÜRÜLEN BAŞLANGIÇ MADDELERİ STRONSİYUM KARBONAT VE KOBALT HİDROKSİ KARBONAT HİDRATTAN STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİMİ 272

5.4.1. Stronsiyum Kobaltit Üretiminde Başlangıç Maddesi Olarak Kullanılan $SrCO_3$ (SC) ve $Co(OH)_2(CO_3)_{0.5}\cdot H_2O$ (CHCH) Maddelerinin Hava Ortamında Termal Analizleri 272

5.4.2. Eşit Mol Sayıda Stronsiyum ve Kobalt İçeren $SrCO_3$ (SC) ve $Co(OH)_2(CO_3)_{0.5}\cdot H_2O$ (CHCH) Karışımının $(SC\text{-}CHCH)_e$ Hava Ortamında Termal Analizleri 272

5.4.3. Eşit Mol Sayıda Stronsiyum ve Kobalt İçeren Karışımın $(SC\text{-}CHCH)_e$ Hava Ortamında İzotermal Koşullarda Isıtılması ile Elde Edilen Ara ve Son Ürünlerin Karakterizasyonu 273

5.4.4. Stronsiyum Kobaltitlerin Hava Ortamında Isıtılması Sırasında Yapısından Oksijen Kaybetmesi ve Soğutulması Sırasında Yapısına Oksijen Bağlaması 274

5.5. EŞİT MOL SAYIDA Sr VE Co İÇEREN ÇÖZELTİLERİN KİMYASAL BİRLİKTE ÇÖKTÜRME TEKNİĞİYLE OKZALİK ASİT, AMONYUM OKZALAT VE AC ÇÖZELTİLERİ EŞLİĞİNDE ÇÖKTÜRÜLMESİ 274

5.5.1. $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ Karışımının Kimyasal Birlikte Çöktürme Tekniğiyle Okzalik Asit Çözeltisi Eşliğinde Çöktürülmesi ve Karışımdan Stronsiyum Kobaltit Eldesi 274

5.5.2. $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ Karışımının Kimyasal Birlikte Çöktürme Tekniğiyle Amonyum Okzalat Çözeltisi Eşliğinde Çöktürülmesi ve Karışımdan Stronsiyum Kobaltit Eldesi 276

5.5.3. $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ Karışımının Kimyasal Birlikte Çöktürme Tekniğiyle AC Çözeltisi Eşliğinde Çöktürülmesi ve Karışımdan Stronsiyum Kobaltit Eldesi 278

KAYNAKLAR 280

ÖZGEÇMİŞ 289

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Kübik ABO_3 ideal perovskit yapısı [7]…..……..…….....4

Şekil 2.2: Brownmillerit yapıdaki $SrCoO_{3-\delta}$ bileşiğinin 3 boyutlu şematik gösterimi [14]……..……6

Şekil 2.3: 2H-$BaNiO_3$ yapıdaki $SrCoO_{3-\delta}$ bileşiğinin 373 - 1173 K arasındaki oksijen sorbsiyon-desorbsiyon özelliği [4]……..……...…….9

Şekil 2.4: Brownmillerit ve perovskit tip arasındaki faz dönüşümü [37]...……12

Şekil 4.1: $SrCO_3$'ın TG/DTA diyagramları…….30

Şekil 4.2: $SrCO_3$ (a), Co_3O_4 (b) ve SC - CO karışımından 1103 K (c), 1153 K (d), 1253 K (e) sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerin ve 1373 K'de elde edilen son ürünün (f) oda sıcaklığındaki XRD diyagramları……..…….……...31

Şekil 4.3: $SrCO_3$ (a), Co_3O_4 (b) ve SC - CO karışımından 1103 K (c), 1153 K (d), 1253 K (e) sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerin ve 1373 K'de elde edilen son ürünün (f) oda sıcaklığındaki FT-IR spektrumları…….....…….…..……..32

Şekil 4.4: Co_3O_4'ın ısıtılması ve soğutulması sırasında elde edilen TG/DTA diyagramları…..……34

Şekil 4.5: SC - CO karışımının TG/DTA diyagramları……..……..…..35

Şekil 4.6: $SrCO_3$, Co_3O_4 ve SC-CO'in TG diyagramları ile $SrCO_3$ ve SC-CO'in MS diyagramları..36

Şekil 4.7: $SrCoO_{2.465}$'in soğuma sırasındaki TG diyagramı……43

Şekil 4.8: 1 mol $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve 1/3 mol Co_3O_4 içeren karışımın 1468 K'e ısıtılması ve devamında soğutulması sırasında elde edilen TG/DTA diyagramları……..….44

Şekil 4.9: 1223 K'de hava / CO_2 atmosferinde $SrCoO_{2.5-\delta}$'in ağırlık değişiminin normalleştirilmiş diyagramı..…….49

Şekil 4.10: $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ + 1/3 Co_3O_4'in hava atmosferinde sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi.....50

Şekil 4.11: Sacokz'ın TG/DTA-MS diyagramları……..……64

Şekil 4.12: Sacokz (a), Cokz (b) ve Sacokz - Cokz'ın (c) XRD diyagramları……65

Şekil 4.13: Sacokz (a), Cokz (b) ve Sacokz - Cokz'ın (c) FT-IR spektrumları.....66

Şekil 4.14: Cokz'ın TG/DTA-MS diyagramları……..74

Şekil 4.15: $(Sacokz - Cokz)_e$ ekimolar karışımının TG/DTA-MS diyagramları…….77

Şekil 4.16: (Sacokz - Cokz)$_e$ karışımından 488 K (d), 593 K (e), 923 K (f) sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerin ve 1373 K'de elde edilen son ürünün oda sıcaklığındaki XRD diyagramları.....78

Şekil 4.17: (Sacokz - Cokz)$_e$ karışımından 488 K (d), 593 K (e), 923 K (f) sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerin ve 1373 K'de elde edilen son ürünün FT-IR spektrumları (g)……..…79

Şekil 4.18: $SrCoO_{2.39}$'ın soğuma sırasındaki TG diyagramı……82

Şekil 4.19: (Sacokz-Cokz)$_{e\text{-}1373}$'nin ısıtılması ve soğutulması sırasındaki TG/DTA diyagramları….83

Şekil 4.20-a: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34].……85

Şekil 4.21: (Sacokz-Cokz)$_{e\text{-}1373}$'nin hava ortamında sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi…….85

Şekil 4.22: (Sacokz-Cokz)$_{0.25}$ (a), (Sacokz-Cokz)$_{0.25\text{-}1473}$ (b), (Sacokz-Cokz)$_{0.375}$ (c) ve (Sacokz-Cokz)$_{0.375\text{-}1473}$ (d)'ün XRD diyagramları…….....94

Şekil 4.23: (Sacokz-Cokz)$_{0.25}$'in TG/DTA-MS diyagramları……..95

Şekil 4.24: (Sacokz-Cokz)$_{0.25\text{-}1473}$'in TG/DTA diyagramları……...98

Şekil 4.20-b: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]……..100

Şekil 4.25: (Sacokz-Cokz)$_{0.375}$'in TG/DTA-MS diyagramları……...102

Şekil 4.26: (Sacokz-Cokz)$_{0.375\text{-}1473}$'in TG/DTA diyagramları……104

Şekil 4.20-c: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34].……..105

Şekil 4.27: (Sacokz-Cokz)$_{0.06}$'nın TG/DTA-MS diyagramları……..106

Şekil 4.28: $SrC_2O_4{\cdot}1.555H_2O$ (a), $CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$ (b) ve (Sokz-Cokz)$_e$ karışımının (c) XRD diyagramları…….119

Şekil 4.29: $SrC_2O_4{\cdot}1.555H_2O$ (a), $CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$ (b) ve (Sokz-Cokz)$_e$ karışımının (c) FT-IR spektrumları…….120

Şekil 4.30: $SrC_2O_4{\cdot}1.555H_2O$'ın TG/DTA-MS diyagramları……121

Şekil 4.31: Cokz'ın TG/DTA-MS diyagramları……130

Şekil 4.32: (Sokz-Cokz)$_e$ karışımının TG/DTA-MS diyagramları……134

Şekil 4.33: (Sokz-Cokz)$_e$ karışımından hava ortamında farklı kritik sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerin ve son ürünün XRD diyagramları……135

Şekil 4.34: (Sokz-Cokz)$_e$ karışımından hava ortamında farklı kritik sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerin ve son ürünün FT-IR spektrumları…….…...136

Şekil 4.35: (Sokz-Cokz)$_{e\text{-}1373}$'in ısıtılması ve soğutulması sırasındaki TG/DTA diyagramları…….141

Şekil 4.20-d: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]……..142

Şekil 4.36: (Sokz-Cokz)$_{e\text{-}1373}$'in hava ortamında sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi…….143

Şekil 4.37: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$ ve $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2\text{-}1473}$'nin XRD diyagramları…….151

Şekil 4.38: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$'nin TG/DTA-MS diyagramları……...153

Şekil 4.39: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2\text{-}1473}$'ün TG/DTA diyagramları…….156

Şekil 4.20-e: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]……..157

Şekil 4.40: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3}$ ve $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3\text{-}1473}$'in XRD diyagramları……...160

Şekil 4.41: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3}$'nin TG/DTA-MS diyagramları……...161

Şekil 4.42: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3\text{-}1473}$'ün TG/DTA diyagramları…….164

Şekil 4.20-f: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]……...166

Şekil 4.43: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.06}$'nın XRD diyagramı……...168

Şekil 4.44: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.06}$'nın TG/DTA-MS diyagramları……..169

Şekil 4.45: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.6}$'tan 1464 K'de elde edilen stronsiyum kobaltit karışımının soğuması sırasında elde edilen TG/DTA diyagramları……173

Şekil 4.46: $SrCO_3$ (SC) (a), $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ (CHCH) (b) ve $(SC\text{-}CHCH)_e$ karışımının (c) XRD diyagramları……...……192

Şekil 4.47: $SrCO_3$ (SC) (a), $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ (CHCH) (b) ve $(SC\text{-}CHCH)_e$ karışımının (c) FT-IR spektrumları……..193

Şekil 4.48: SC'ın TG/DTA-MS diyagramları……194

Şekil 4.49: CHCH'nin TG/DTA-MS diyagramları……...217

Şekil 4.50: $(SC\text{-}CHCH)_e$'nin TG/DTA-MS diyagramları…….222

Şekil 4.51: $(SC\text{-}CHCH)_e$ karışımından hava ortamında farklı kritik sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerin ve son ürünün XRD diyagramları……223

Şekil 4.52: $(SC\text{-}CHCH)_e$ karışımından hava ortamında farklı kritik sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerin ve son ürünün FT-IR spektrumları……...224

Şekil 4.53: $(SC\text{-}CHCH_2)_{e\text{-}1373}$'in ısıtılması ve soğutulması sırasındaki TG/DTA diyagramları……228

Şekil 4.20-g: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]……...229

Şekil 4.54: $(SC\text{-}CHCH_2)_{e\text{-}1373}$'in hava ortamında sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi……230

Şekil 4.55: $(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$ (a) ve $(SC\text{-}CHCH)_{0.2\text{-}1473}$ (b)'nin XRD diyagramları……...238

Şekil 4.56: $(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$'nin TG/DTA-MS diyagramları……...240

Şekil 4.57: $(SC\text{-}CHCH)_{0.2\text{-}1473}$'ün TG/DTA diyagramları……..243

Şekil 4.20-h: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]……..244

Şekil 4.20-i: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]……...245

Şekil 4.20-j: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]……...246

Şekil 4.58: $SrCO_3$ ve kristallenmeye başlayan amorf $Co(OH)(CO_3)_{0.5}{\cdot}0.5H_2O$'ın XRD diyagramları…….248

Şekil 4.59: $(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$ (a) ve $(SC\text{-}CHCH)_{0.3\text{-}1473}$ (b)'in XRD diyagramları…….249

Şekil 4.60: $(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$'nin TG/DTA-MS diyagramları……...251

Şekil 4.61: $(SC\text{-}CHCH)_{0.3\text{-}1473}$'ün TG/DTA diyagramları……..254

Şekil 4.20-k: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]……..255

Şekil 4.20-l: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]……...256

Şekil 4.62: $(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$'nın XRD diyagramı……257

Şekil 4.63: $(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$'nın TG/DTA-MS diyagramları……..……259

Şekil 4.64: $(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$'ın 1465 K'e ısıtılıp devamında 382 K'e soğutulması sırasında elde edilen TG diyagramı……...……..…263

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1: $H_2C_2O_4$'in 0.06, 0.10, 0.20 ve 0.30 mol miktarının 298 K sıcaklıkta 1 L çözelti oluşturmak üzere suda çözündürüldüğünde oluşan çözeltinin pH değeri ve çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları……..……52

Tablo 4.2: Asidik çözeltilerde üç ayrı $C_{Sr(NO3)2}$: C_{H2C2O4} molar konsantrasyon oranlarına göre $SrC_2O_4{\cdot}H_2O$ ve $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$'ın birlikte çökmesinin başladığı ve tamamlandığı sınır koşulları……59

Tablo 4.3: Asidik çözeltilerde üç ayrı $C_{Sr(NO3)2}$: C_{H2C2O4} molar konsantrasyon oranı için $SrC_2O_4{\cdot}H_2O$ ve $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$'ın tek başına ve birlikte çökelti oluşturdukları pH aralıkları….....59

Tablo 4.4: $C_{Sr(NO3)2}$: C_{H2C2O4} = 0.10 : 0.15, 0.10 : 0.225 ve 0.01 : 0.024 başlangıç molar konsantrasyon oranları kullanılarak gerçekleştirilen $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$'ı çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltinin pH değeri ve çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları…….62

Tablo 4.5: $C_{Co(NO3)}$: C_{H2C2O4} = 0.10 : 0.10, 0.10 : 0.15 ve 0.01 : 0.024 başlangıç molar konsantrasyon oranları kullanılarak gerçekleştirilen CoC_2O_4 çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltinin pH değeri ve çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları…….73

Tablo 4.6: $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2{\cdot}6H2O}$: C_{H2C2O4} = 0.10 : 0.10 : 0.25, 0.10 : 0.10 : 0.375 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 başlangıç molar konsantrasyon oranları kullanılarak gerçekleştirilen $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$ ve CoC_2O_4'ı kimyasal birlikte çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltilerin pH değerleri, çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları (mol L^{-1}) ve okzalat çökeltilerinin oranları……89

Tablo 4.7: 0.1 mol $[NH_4]_2C_2O_4$ 298 K sıcaklıkta 1 L çözelti oluşturmak üzere saf suda çözündürüldüğünde oluşan çözeltinin pH değeri ve çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları……...…112

Tablo 4.8: $C_{Sr(NO3)}$: $C_{[NH4]C2O4}$ = 0.10 : 0.10, 0.10 : 0.15 ve 0.01 : 0.03 başlangıç molar konsantrasyon oranları kullanılarak gerçekleştirilen $SrC_2O_4{\cdot}H_2O$ çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltinin pH değeri ve çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları……...117

Tablo 4.9: $C_{Co(NO3)}$: $C_{[NH4]C2O4}$ = 0.10 : 0.10, 0.10 : 0.15 ve 0.01 : 0.03 başlangıç konsantrasyon molar oranları kullanılarak gerçekleştirilen CoC_2O_4 çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltinin pH değeri ve çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları…….....…127

Tablo 4.10: $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2\cdot6H2O}$: $C_{(NH4)2C2O4H2O}$ = 0.1 : 0.1 : 0.2; 0.1 : 0.1 : 0.3 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 başlangıç molar konsantrasyon oranları kullanılarak gerçekleştirilen SrC_2O_4 ve CoC_2O_4 kimyasal birlikte çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltilerin pH değerleri, çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları (mol L^{-1}) ve okzalat çökeltilerinin oranları……..148

Tablo 4.11: 0.1 mol AC karışımı 298 K'de 1 L çözelti oluşturmak üzere saf suda çözündürüldüğünde çözeltinin pH değeri ve çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları……...178

Tablo 4.12: 0.1 mol AC ve 0.1 mol $Sr(NO_3)_2$'ın 298 K'deki 1 L çözeltide çözündürülmesi ile gerçekleştirilen $SrCO_3$ çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltinin pH değeri, çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları (mol L^{-1}) ve gaz fazındaki CO_2'in P_{CO_2} (atm), ν_{CO_2}(mol L^{-1}) ile V_{CO_2} (L) değerleri……..187

Tablo 4.13: $Co(OH)_2$, $CoCO_3$, $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot0.5\ H_2O$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}$'nin değişik pH değerlerindeki çözünürlükleri……199

Tablo 4.14: 0.1 mol AC ve 0.1 mol $Co(NO_3)_2.6H_2O$'nın 298 K'de 1 L çözeltide çözündürülmesi ile gerçekleştirilen $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot0.5H_2O$ çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltinin pH değeri, çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları (mol L^{-1}) ve gaz fazındaki CO_2'in P_{CO_2} (atm), ν_{CO_2}(mol L^{-1}) ile V_{CO_2} (L) değerleri……....204

Tablo 4.15: $C_{Co(NO3)2}$: C_{AC} = 0.1 : 0.1 , 0.1 : 0.2 ve 0.01 : 0.05 molar konsantrasyon oranları kullanılarak pH değeri 7 olarak ayarlanan 298 K'de 1 L çözeltide gerçekleştirilen $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot0.5H_2O$ çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları……...213

Tablo 4.16: Molar konsantrasyon oranları $C_{Sr(NO3]_2}$: $C_{Co(NO_3)_2.6H_2O}$: C_{AC} = 0.1 : 0.1 : 0.2, 0.1 : 0.1 : 0.3 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 olan çözeltilerde gerçekleştirilen $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot0.5H_2O$'ın kimyasal birlikte çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltilerin pH değerleri ve çözeltilerdeki bileşenlerin konsantrasyonları……...236

ÖZET

STRONSİYUM KOBALTİTİN FARKLI BAŞLANGIÇ MADDELERİNDEN ÜRETİMİ

DOKTORA TEZİ

Cemal ASLAN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Orkun KALPAKLI

Stronsiyum kobaltit, fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı katı oksit yakıt pilleri için katot malzemesi olarak veya oksijen geçirgenlikli membran gibi çok önemli uygulamalar da olmak üzere birçok kullanım alanı bulmaktadır. Bu çalışmada seramik üretim yöntemi, çöktürme yöntemi ile ayrı ayrı elde edilen başlangıç maddelerinin mekanik olarak karıştırılması ve kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile olmak üzere üç farklı teknikle stronsiyum kobaltit üretilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın diğer amacı ise, her yöntem için stronsiyum kobaltit oluşum mekanizmasının belirlenmesidir.

Her yöntem için önce başlangıç maddeleri ve onların ekimolar oranda Sr ve Co içeren karışımlarının stronsiyum kobaltit sentezlemek amacı ile ısıtılması sırasında kritik sıcaklıkların belirlenmesi için dinamik hava ortamında termogravimetrik/diferansiyel termal analiz ve kütle spektrometresi (TGA/DTA-MS) yöntemleri uygulanmıştır. Ekimolar miktarlarda Sr ve Co içeren başlangıç maddeleri, termal analizler sayesinde belirlenmiş kritik sıcaklıklara hava ortamında lineer ısıtma hızları ile ısıtılmış, bu sıcaklıklarda bir süre izotermal bekletildikten sonra aynı ortamda oda sıcaklığına soğutularak öğütülmüştür. Böylece ara ve nihai ürünler elde edilmiştir. Ara ve nihai ürünlerin faz yapıları X-ışınları toz difraksiyonu (XRD) ile, bağ yapıları Fourier transform - infrared spektrometresi (FT-IR) ile belirlenmiştir. Kantitatif kimyasal analizler, volumetrik analiz (iyodometrik titrasyon), karbonatlaştırma prosesi, indüktif eşleşmiş plazma - optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyon (volumetrik analiz) ve nötralleşme titrasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Çöktürme tekniğinden yararlanılan ikinci ve üçüncü yöntemlerde,

çöktürme mekanizmasının termodinamik açıdan modellenmesi, türetilen bağıntıların WolframAlpha bilgisayar programı kullanılarak çözülmesi sayesinde gerçekleştirilmiştir. Çöktürme işlemi sonucunda oluşan çözeltilerin içerikleri ve pH değerleri, elde edilen çökeltilerin hangi maddeler olduğu bu modellemeler ile belirlenmiş ve sonuçlar tablolar halinde verilmiştir.

Seramik üretim tekniğinde başlangıç maddeleri olarak $SrCO_3$ ve Co_3O_4 kullanılmıştır. Bu iki maddenin 1 : 1/3 mol oranlarında karıştırılması ile hazırlanan karışımın hava ortamındaki termal analizi, $SrCO_3$'ın bozunma ürünü olan SrO, karışım içerisindeki Co_3O_4 ve havadaki O_2 arasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluştuğunu göstermektedir. Sıcaklık arttıkça 1176 K'den yüksek sıcaklıklarda, $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ile Co_3O_4 reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşturmaktadır. Hava ortamında 1373 K'de elde edilen nihai ürün, $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımından oluşmaktadır. 1176 K'den yüksek sıcaklıklardan oda sıcaklığına soğutularak elde edilen numuneler, oda sıcaklığına soğuma sırasında $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'in $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4'e ayrıştığı reaksiyonun meydana gelmesi nedeniyle, $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ yerine $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 içermektedir. 1373 K'de dikey fırın içinde üretilen ve yavaş bir şekilde oda sıcaklığına soğutulan numunenin bileşimi, iyodometrik titrasyon yöntemi ile $Sr_6Co_5O_{14.887}$ + 1/3 mol Co_3O_4 olarak belirlenmiştir. Stronsiyum kobaltitlerin yüksek sıcaklıktaki oksijen stokiometrileri 823, 1023, 1223 ve 1373 K sıcaklıkları için sırası ile $Sr_6Co_5O_{14.438}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $Sr_6Co_5O_{14.161}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $SrCoO_{2.482}$ ve $SrCoO_{2.450}$ olarak hesaplanmıştır.

İkinci yöntem olarak ayrı ayrı çöktürülen maddelerin mekanik olarak karıştırılması işleminde, ilk olarak $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$'ın sulu çözeltileri sırasıyla okzalik asit, amonyum okzalat ve amonyum karbonat olarak adlandırılan AC karışımı eşliğinde ayrı ayrı çöktürülmüştür. Çöktürme adımında elde edilen maddeler, ekimolar miktarda Sr ve Co içerecek şekilde mekanik olarak karıştırılarak başlangıç maddeleri elde edilmiştir.

$Sr(NO_3)_2$'ın okzalik asit çözeltisi eşliğinde çöktürülmesi sonucu asidik stronsiyum okzalat monohidrat ($SrC_2O_4{\cdot}0.5H_2C_2O_4{\cdot}H_2O$) (Sacokz) elde edilirken, $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$'ın okzalik asit çözeltisi eşliğinde çöktürülmesi sonucu kobalt okzalat dihidrat ($CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$) (Cokz) elde edilmiştir. Bu iki maddenin, ekimolar miktarda Sr ve Co içerecek şekilde mekanik olarak karıştırılması sonucu elde edilen karışımın termal analizi sırasında $SrC_2O_4{\cdot}0.5H_2C_2O_4{\cdot}H_2O$'ın bozunmasından SrO oluşmakta ve oluşan SrO, karışımdaki Co_3O_4 ile reaksiyona girerek önce $Sr_6Co_5O_{15}$ ve ardından $SrCoO_{2.25}$ oluşturmaktadır. Sıcaklık arttırıldıkça, stronsiyum kobaltitin 1373 ve 1468 K'deki kimyasal formüllerinin sırasıyla $SrCoO_{2.33}$ ve $SrCoO_{2.39}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. Hava ortamında 1373 K'de elde edilen nihai ürün $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımından oluşmaktadır. 1176 K'in üzerindeki sıcaklıklardan yapılan soğutma sırasında, daha önce bahsedildiği gibi $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'in $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4'e ayrışma reaksiyonu gerçekleştiği için, 1373 K'de elde edilen nihai ürün $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımından oluşmaktadır. 1373 K'de dikey fırın içinde üretilen ve yavaş bir şekilde oda sıcaklığına soğutulan numunenin bileşimi, iyodometrik titrasyon yöntemi ile $Sr_6Co_5O_{14.82}$ + 1/3 mol Co_3O_4 olarak belirlenmiştir. Stronsiyum kobaltitlerin yüksek sıcaklıktaki oksijen stokiometrileri 823, 1023, 1223 ve 1373 K sıcaklıkları için sırası ile $Sr_6Co_5O_{14.41}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $Sr_6Co_5O_{13.99}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $SrCoO_{2.46}$ ve $SrCoO_{2.42}$ olarak hesaplanmıştır.

$Sr(NO_3)_2$'ın amonyum okzalat çözeltisi eşliğinde çöktürülmesi sonucu nötral stronsiyum okzalat hidrat ($SrC_2O_4{\cdot}xH_2O$) (Sokz) elde edilirken, $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$'ın amonyum okzalat çözeltisi eşliğinde çöktürülmesi sonucu kobalt okzalat dihidrat ($CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$) (Cokz) elde edilmiştir. Bu iki maddenin, ekimolar miktarda Sr ve Co içerecek şekilde mekanik olarak karıştırılması sonucu elde edilen karışımın ısıtılması ile bozunma ürünü olarak oluşan SrO,

karışımdaki diğer bozunma ürünü Co_3O_4 ile reaksiyona girerek $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturmaktadır. Sıcaklık arttıkça, 1176 K'in üzerindeki sıcaklıklarda $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ile Co_3O_4'ün reaksiyonu sonucu $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşmaktadır. Sıcaklık arttırıldıkça, stronsiyum kobaltitin 1219 ve 1467 K'deki kimyasal formüllerinin sırasıyla $SrCoO_{2.38}$ ve $SrCoO_{2.40}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. Hava ortamında 1373 K'de elde edilen nihai ürün $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımından oluşmaktadır. 1373 K'de dikey fırın içinde üretilen ve yavaş bir şekilde oda sıcaklığına soğutulan numunenin bileşimi, iyodometrik titrasyon yöntemi ile $Sr_6Co_5O_{14.73}$ + 1/3 mol Co_3O_4 olarak belirlenmiştir. Stronsiyum kobaltitlerin yüksek sıcaklıktaki oksijen stokiometrileri 823, 1023, 1223 ve 1373 K sıcaklıkları için sırası ile $Sr_6Co_5O_{14.32}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $Sr_6Co_5O_{14.00}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $SrCoO_{2.44}$ ve $SrCoO_{2.41}$ olarak hesaplanmıştır.

$Sr(NO_3)_2$'ın AC çözeltisi eşliğinde çöktürülmesi sonucu stronsiyum karbonat ($SrCO_3$) elde edilirken, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'ın AC çözeltisi eşliğinde çöktürülmesi sonucu kobalt hidroksi karbonat hidrat ($Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$) elde edilmiştir. Bu iki maddenin, ekimolar miktarda Sr ve Co içerecek şekilde mekanik olarak karıştırılması sonucu elde edilen karışımın ısıtılması sırasında bozunma ürünleri olan SrO ve Co_3O_4, reaksiyona girerek $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturmaktadır. Sıcaklık arttıkça, 1176 K'in üzerindeki sıcaklıklarda $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ile Co_3O_4'ün reaksiyonu sonucu $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşmaktadır. Sıcaklık arttırıldıkça, stronsiyum kobaltitin 1236 ve 1467 K'deki kimyasal formüllerinin sırasıyla $SrCoO_{2.31}$ ve $SrCoO_{2.33}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. Hava ortamında 1373 K'de elde edilen nihai ürün $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımından oluşmaktadır. 1373 K'de dikey fırın içinde üretilen ve yavaş bir şekilde oda sıcaklığına soğutulan numunenin bileşimi, iyodometrik titrasyon yöntemi ile $Sr_6Co_5O_{14.62}$ + 1/3 mol Co_3O_4 olarak belirlenmiştir. Stronsiyum kobaltitlerin yüksek sıcaklıktaki oksijen stokiometrileri 823, 1023, 1223 ve 1373 K sıcaklıkları için sırası ile $Sr_6Co_5O_{14.32}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $Sr_6Co_5O_{13.90}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $SrCoO_{2.46}$ ve $SrCoO_{2.40}$ olarak hesaplanmıştır.

Üçüncü yöntem olarak kimyasal birlikte çöktürme tekniğinde, önce $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ beraber suda çözündürülerek, sulu nitrat çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltiler, okzalik asit, amonyum okzalat ve AC çözeltileri eşliğinde birlikte çöktürülmüş ve katı çökeltiler elde edilmiştir.

Farklı okzalik asit konsantrasyonları eşliğinde gerçekleştirilen kimyasal birlikte çöktürme deneyleri ile elde edilen çökeltilerde, $n_{Co} : (n_{Co} + n_{Sr})$ oranlarının 0.5'ten büyük olması, bu çökeltilerin ısıl işleme tabi tutulması ile ekimolar oranda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltit elde edilemeyeceğini göstermektedir. Farklı amonyum okzalat konsantrasyonları eşliğinde gerçekleştirilen kimyasal birlikte çöktürme deneyleri ile elde edilen çökeltilerde $n_{Co} : (n_{Co} + n_{Sr})$ oranlarının, amonyum okzalat miktarı fazlalaştıkça 0.5'in üstünden, altına doğru ilerlediği gözlenmiştir. Dolayısıyla bu çökeltilerin ısıl işleme tabi tutulması ile ekimolar oranda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltit elde edilemeyeceği anlaşılmaktadır. Farklı AC konsantrasyonları eşliğinde gerçekleştirilen kimyasal birlikte çöktürme deneyleri ile elde edilen çökeltilerde $n_{Co} : (n_{Co} + n_{Sr})$ oranlarının 0.5 olması, kimyasal birlikte çöktürme tekniğiyle elde edilen karışımın ekimolar oranda Sr ve Co içerdiğini, dolayısıyla bu çökeltiden ekimolar oranda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltit elde edilebileceği anlaşılmaktadır.

Haziran 2022, 315 sayfa.

Anahtar kelimeler: Stronsiyum kobaltit, oluşum mekanizması, termal analiz, karakterizasyon.

SUMMARY

PRODUCTION OF STRONTIUM COBALTITE FROM DIFFERENT PRECURSORS

Ph.D. THESIS

Cemal ASLAN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Ahmet Orkun KALPAKLI

Due to its physical and electrochemical properties, strontium cobaltite is a very important material with many uses, including very important applications such as cathode material for solid oxide fuel cells or oxygen permeable membranes. In this study, it is aimed to produce strontium cobaltite with three different techniques: ceramic production method, mechanical mixing of the starting materials obtained separately by precipitation method and chemical co-precipitation method. Another aim of the study is to determine the strontium cobaltite formation mechanism for each method.

For each method, firstly, thermogravimetric/differential thermal analysis and mass spectrometry (TGA/DTA-MS) methods were applied in dynamic air atmosphere to determine the critical temperatures during heating of the starting materials and their mixtures containing equimolar amounts of Sr and Co to synthesize strontium cobaltite. The starting materials containing equimolar amounts of Sr and Co were heated to critical temperatures determined by thermal analysis with linear heating rates in air, were held at isothermal conditions for specific times and were then cooled to room temperature in the same atmosphere and ground. In this way, intermediate and final products were obtained. Phase structures of intermediate

and final products were determined by X-ray powder diffraction (XRD), and bond structures were determined by Fourier transform - infrared spectrometry (FT-IR). Quantitative chemical analyzes were carried out by volumetric analysis (iodometric titration), carbonation process, inductively coupled plasma - optical emission spectrometry (ICP-OES), titration with $KMnO_4$ solution (volumetric analysis) and neutralization titration. In the second and third methods using the precipitation technique, thermodynamic modeling of the precipitation mechanism was carried out by solving the derived relations using the WolframAlpha computer program. The contents and pH values of the solutions formed as a result of the precipitation process, the precipitates obtained were determined by these models and the results were given in tables.

In the ceramic production technique, $SrCO_3$ and Co_3O_4 were used as starting materials. The thermal analysis of the mixture, which was prepared by mixing these two compounds with a molar ratio of 1 : 1/3, in air atmosphere, shows that $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ is formed as a result of the reactions between SrO, decomposition product of $SrCO_3$, Co_3O_4 in the mixture and O_2 in the air. As the temperature increases, at temperatures higher than 1176 K, $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ and Co_3O_4 react to form $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$. The final product obtained at 1373 K in air atmosphere consist of a mixture of $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ and Co_3O_4. Samples obtained by cooling from temperatures higher than 1176 K to room temperature contain $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ and Co_3O_4 instead of $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$, due to the reaction where $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ decomposes into $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ and Co_3O_4 during cooling to room temperature. The composition of the sample, which was produced in a vertical furnace at 1373 K and slowly cooled to room temperature, was determined as $Sr_6Co_5O_{14.887}$ + 1/3 mol Co_3O_4 by iodometric titration method. The oxygen stoichiometries of strontium cobaltites at high temperatures were calculated as $Sr_6Co_5O_{14.438}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $Sr_6Co_5O_{14.161}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $SrCoO_{2.482}$ and $SrCoO_{2.450}$ for temperatures of 823, 1023, 1223 and 1373 K, respectively.

As the second method, in the mechanical mixing of the separately precipitated materials, firstly, aqueous solutions of $Sr(NO_3)_2$ and $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ were precipitated separately in the presence of oxalic acid, ammonium oxalate, and AC mixture called ammonium carbonate, respectively. The materials obtained in the precipitation step were mixed mechanically to obtain the starting materials containing equimolar amounts of Sr and Co.

Acidic strontium oxalate monohydrate ($SrC_2O_4{\cdot}0.5H_2C_2O_4{\cdot}H_2O$) (Sacokz) is obtained by precipitation of $Sr(NO_3)_2$ in the presence of oxalic acid solution, while cobalt oxalate dihydrate ($CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$) (Cokz) is obtained by precipitation of $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ in the presence of oxalic acid solution. During the thermal analysis of the mixture obtained by mechanically mixing these two materials to contain equimolar amounts of Sr and Co, SrO is formed from decomposition of $SrC_2O_4{\cdot}0.5H_2C_2O_4{\cdot}H_2O$, and the forming SrO reacts with Co_3O_4 in the mixture to form $Sr_6Co_5O_{15}$ and then $SrCoO_{2.25}$. As the temperature was increased, the chemical formulas of strontium cobaltite at 1373 and 1468 K were determined as $SrCoO_{2.33}$ and $SrCoO_{2.39}$, respectively. The final product obtained at 1373 K in air atmosphere consist of a mixture of $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ and Co_3O_4. As mentioned before, since the decomposition reaction of $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ to $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ and Co_3O_4 takes place during cooling from temperatures above 1176 K, the final product obtained at 1373 K consists of a mixture of $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ and Co_3O_4. The composition of the sample, which was produced in a vertical furnace at 1373 K and slowly cooled to room temperature, was determined as $Sr_6Co_5O_{14.82}$ + 1/3 mol Co_3O_4 by iodometric titration method. The oxygen stoichiometries of strontium cobaltites at high temperatures were calculated as $Sr_6Co_5O_{14.41}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $Sr_6Co_5O_{13.99}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $SrCoO_{2.46}$ and $SrCoO_{2.42}$ for temperatures of 823, 1023, 1223 and 1373 K, respectively.

Neutral strontium oxalate hydrate ($SrC_2O_4 \cdot xH_2O$) (Sokz) is obtained by precipitation of $Sr(NO_3)_2$ in the presence of ammonium oxalate solution, while cobalt oxalate dihydrate ($CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$) (Cokz) is obtained by precipitation of $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in the presence of ammonium oxalate solution. By the heating of the mixture obtained by mechanically mixing these two materials to contain equimolar amounts of Sr and Co, SrO, formed as decomposition product, reacted with other decomposition product Co_3O_4 to form $Sr_6Co_5O_{15}$. As the temperature increases, $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ is formed as a result of the reaction between $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ and Co_3O_4 at temperatures above 1176 K. As the temperature was increased, the chemical formulas of strontium cobaltite at 1219 and 1467 K were determined as $SrCoO_{2.38}$ and $SrCoO_{2.40}$, respectively. The final product obtained at 1373 K in air atmosphere consist of a mixture of $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ and Co_3O_4. The composition of the sample, which was produced in a vertical furnace at 1373 K and slowly cooled to room temperature, was determined as $Sr_6Co_5O_{14.73}$ + 1/3 mol Co_3O_4 by iodometric titration method. The oxygen stoichiometries of strontium cobaltites at high temperatures were calculated as $Sr_6Co_5O_{14.32}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $Sr_6Co_5O_{14.00}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $SrCoO_{2.44}$ and $SrCoO_{2.41}$ for temperatures of 823, 1023, 1223 and 1373 K, respectively.

Strontium carbonate ($SrCO_3$) is obtained by precipitation of $Sr(NO_3)_2$ in the presence of AC solution, while cobalt hydroxy carbonate hydrate ($Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$) is obtained by precipitation of $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in the presence of AC solution. By the heating of the mixture obtained by mechanically mixing these two materials to contain equimolar amounts of Sr and Co, SrO and Co_3O_4, decomposition products, reacted to form $Sr_6Co_5O_{15}$. As the temperature increases, $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ is formed as a result of the reaction between $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ and Co_3O_4 at temperatures above 1176 K. As the temperature was increased, the chemical formulas of strontium cobaltite at 1236 and 1467 K were determined as $SrCoO_{2.31}$ and $SrCoO_{2.33}$, respectively. The final product obtained at 1373 K in air atmosphere consist of a mixture of $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ and Co_3O_4. The composition of the sample, which was produced in a vertical furnace at 1373 K and slowly cooled to room temperature, was determined as $Sr_6Co_5O_{14.62}$ + 1/3 mol Co_3O_4 by iodometric titration method. The oxygen stoichiometries of strontium cobaltites at high temperatures were calculated as $Sr_6Co_5O_{14.32}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $Sr_6Co_5O_{13.90}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $SrCoO_{2.46}$ and $SrCoO_{2.40}$ for temperatures of 823, 1023, 1223 and 1373 K, respectively.

As the third method, in the chemical co-precipitation technique, aqueous nitrate solutions were prepared by first dissolving $Sr(NO_3)_2$ and $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in water together. Then, these solutions were co-precipitated in the presence of oxalic acid, ammonium oxalate and AC solutions and solid precipitates were obtained.

The fact that the $n_{Co} : (n_{Co} + n_{Sr})$ ratios are greater than 0.5 in the precipitates obtained by chemical co-precipitation experiments carried out in the presence of different oxalic acid concentrations indicates that strontium cobaltite containing equimolar Sr and Co cannot be obtained by heat treatment of these precipitates. It has been observed that the $n_{Co} : (n_{Co} + n_{Sr})$ ratios in the precipitates obtained by chemical co-precipitation experiments carried out in the presence of different ammonium oxalate concentrations move from above 0.5 to below 0.5 as the amount of ammonium oxalate increases. Therefore, it is understood that strontium cobaltite containing equimolar ratios of Sr and Co cannot be obtained by heat treatment of these precipitates. The fact that the ratio of $n_{Co} : (n_{Co} + n_{Sr})$ is 0.5 in the precipitates obtained by chemical co-precipitation experiments carried out in the presence of different AC concentrations, indicates that the mixture obtained by chemical co-precipitation technique

contains Sr and Co in equimolar ratios, therefore, it is understood that strontium cobaltite containing equimolar ratios of Sr and Co can be obtained from this precipitate.

June 2022, 315 pages.

Keywords: Strontium cobaltites, formation mechanism, thermal analysis, characterization.

1. GİRİŞ

Stronsiyum kobaltit ($SrCoO_{3-\delta}$), elde edildiği sıcaklık, atmosfer ve ısıl işlem şartlarına bağlı olarak geniş bir oksijen stokiometrisi aralığına ($2.29 \leq 3-\delta \leq 3$) sahip olması ve bu geniş aralık içerisinde birbirlerinden çok farklı kimyasal ve fiziksel özellikler sergileyen bileşimler elde edilebilmesi dolayısıyla oldukça önemli bir malzeme olmuştur. Stronsiyum kobaltit, zengin bir faz diyagramına, oda sıcaklığında bile yüksek oksijen mobilitesine, oksijen geçirgenliğine, elektronik ve iyonik iletkenliğe ve yüksek bir elektrokimyasal aktiviteye sahip olmasından ötürü kataliz, gaz sensörü, gaz algılama probu, oksijen ayırıcı membran, katı oksit yakıt pillerinde katot malzemesi, katı elektrolit ve elektro-katalitik reaktör olarak çok geniş bir uygulama alanına sahiptir [1–4].

Araştırmacılar, bugüne kadar stronsiyum kobaltitin fiziksel özelliklerinin incelenmesi ve elektrokimyasal performansının çeşitli elementlerin yapıya katkılanmasıyla güçlendirilerek uygulamalarındaki verimin arttırılması konusunda yoğunlaşmıştır. Ancak stronsiyum kobaltitin, geleneksel yöntemlerde kullanılan başlangıç maddelerinin aksine farklı başlangıç maddelerinden sentezlenmesi ve bu sentezin hangi reaksiyonlar üzerinden gerçekleştiği yani oluşum mekanizması, üzerinde durulan bir konu olmamıştır.

Bu çalışmanın amaçlarından biri, bu malzemenin sentezi ile ilgili deneysel çalışmalarda en çok başvurulan yöntem olan katı-hal reaksiyon tekniği (seramik yöntem) ile $SrCO_3$ ve Co_3O_4 başlangıç maddelerinden ekimolar oranda Sr ve Co içeren $SrCoO_{3-\delta}$ sentezlenmesi sırasında başlangıç maddelerinin termal analizleri sonucu belirlenen kritik sıcaklıklarda ara ürünler ve nihai ürün olan stronsiyum kobaltit numunelerinin karakterizasyonlarının yapılıp, oluşum mekanizmasının belirlenmesidir.

Çalışmanın bir diğer amacı, $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ maddelerinin hem birlikte iken beraber çöktürme yöntemi ile, hem de ayrı ayrı saf hallerdeyken sırasıyla okzalik asit ($H_2C_2O_4$), amonyum okzalat monohidrat ($(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$) ve ekimolar oranda amonyum hidrojen karbonat (NH_4HCO_3) ve amonyum karbamattan ($H_2NCOONH_4$) oluşan karışım (AC karışımı) çözeltileri eşliğinde çöktürülerek okzalik asit ile çöktürmede sırasıyla

$SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$; amonyum okzalat ile çöktürmede $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$; AC karışımı ile çöktürmede $SrCO_3$ ve $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ maddelerinin elde edilmesi ve ayrı ayrı çöktürüldüklerinde toz haldeki bu maddelerin mekanik yollarla karıştırılarak ekimolar oranda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltit ($SrCoO_{3-\delta}$) üretimi için başlangıç maddesi olarak kullanılıp, yine kritik sıcaklıklarda elde edilen ara ve nihai ürünlerin karakterizasyonu üzerinden oluşum mekanizmasının belirlenmesidir. Bu doğrultuda çöktürme tekniğiyle yapılan denemelerde, gerek çöktürücü olarak kullanılan okzalik asit, amonyum okzalat monohidrat ve amonyum karbonat maddelerinin sudaki çözünme eğilimleri, gerekse başlangıç malzemesi olarak kullanılan $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ maddelerinin bu çöktürücülerin sulu çözeltileri içerisindeki çökme mekanizmaları termodinamik olarak irdelenip değerlendirilmiştir.

Sr ve Co'ın birlikte çöktürüldüğü çöktürme deneylerinde çöktürücü olarak kullanılan maddelerin çözeltileri, çöktürme işlemi için yeterli miktarda ve yeterli miktarın fazlası olarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Bu konsantrasyon değerleri, okzalik asit için $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2\cdot6H2O} : C_{H2C2O4}$ = 0.1 : 0.1 : 0.25, 0.1 : 0.1 : 0.375 ve 0.01 : 0.01 : 0.06, amonyum okzalat monohidrat için $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2\cdot6H2O} : C_{(NH4)2C2O4\cdot H2O}$ = 0.1 : 0.1 : 0.2, 0.1 : 0.1 : 0.3 ve 0.01 : 0.01 : 0.06, AC karışımı için $n_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2\cdot6H2O} : n_{AC}$ = 0.1 : 0.1 : 0.2, 0.1 : 0.1 : 0.3 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 olmuştur. Çöktürücü madde konsantrasyonlarının değişmesi ile birlikte değişen çözelti pH değerlerinin çöktürülen Sr ve Co bileşikleri üzerindeki etkisi termodinamik bağıntılar ile incelenerek, çöktürme verimi hesaplanmış ve ekimolar oranda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltit oluşum mekanizması açığa çıkarılmıştır.

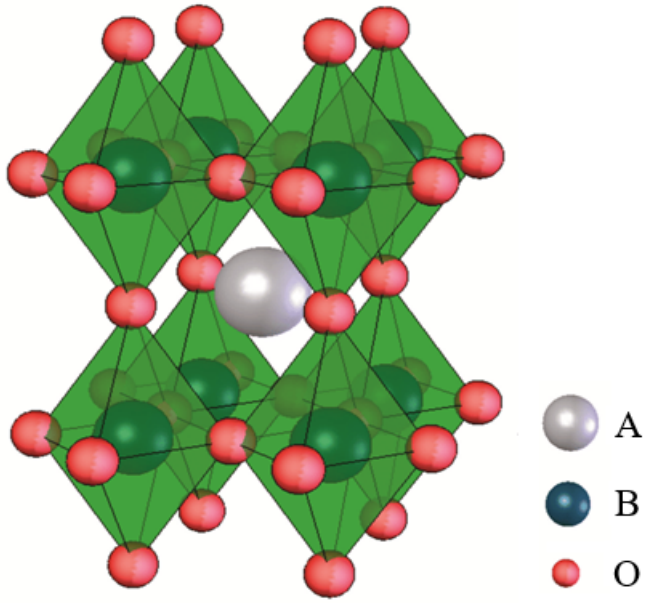
Çöktürme tekniğinden yararlanılan yöntemlerde, çöktürme mekanizmasının termodinamik açıdan modellenmesi, türetilen bağıntıların WolframAlpha bilgisayar programı kullanılarak çözülmesi sayesinde gerçekleştirilmiştir. Çöktürme işlemi sonucunda oluşan çözeltilerin içerikleri ve pH değerleri, elde edilen çökeltilerin hangi maddeler olduğu bu modellemeler ile belirlenmiş ve sonuçlar tablolar halinde verilmiştir.

Numunelerin termal analizleri termogravimetrik, diferansiyel termal ve kütle spektrometresinin birlikte kullanılması (TGA/DTA-MS) ile yüksek saflıkta dinamik hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Çöktürme sonrası elde edilen başlangıç maddeleri, dinamik hava ortamında termal analiz ile belirlenen kritik sıcaklıklara lineer ısıtma hızları ile ısıtılmış, belirli sürelerde izotermal bekletilmiş ve deney sonunda oda sıcaklığına soğutulup öğütülerek

toz haline getirilen ara ve nihai ürünlerin faz yapıları X-ışınları toz difraksiyonu (XRD), içerdikleri bağ yapıları Fourier transform - infrared spektrometresi (FT-IR) ve kantitatif kimyasal analizleri indüktif eşleşmiş plazma - optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), volumetrik titrasyon analizleri ve Chen ve diğ. [5]'nin uyguladığı karbonatlaştırma prosesi ile belirlenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

Perovskit oksitler, ABO_3 formülüne sahip kübik tipte yapılardır. Oksijen anyonlarıyla 12 kat koordinasyona sahip büyük katyon (A), oksijen anyonlarıyla 6 kat koordinasyona sahip küçük katyon (B) ve oksijenden oluşurlar [6]. Kübik ABO_3 ideal perovskit yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir [7].



Şekil 2.1: Kübik ABO_3 ideal perovskit yapısı [7]

Perovskit yapılarda elektriksel ve manyetik özellikler B katyonu tarafından yönetilmektedir. Ayrıca bu özellikler ile ilgili geliştirme ve iyileştirmeler yapılmak istendiğinde başvurulan bir diğer yöntem de A katyonunun bir kısmı yerine nadir toprak elementleri katkısıdır [6].

Bazı perovskit oksitlerin elektronik ve iyonik iletkenliği yüksek olduğu için elektrotlar, dış devreler olmadan oksijen yarı-geçirgenlikli membran olarak kullanılmaktadır. Oksijen stokiometrisindeki artış, bu bileşiklerde elektrik iletkenliği ve oksijen geçirgenliğinin azalmasına neden olmaktadır. Perovskit tipte oksitler, membran ve katı oksit yakıt pillerinde elektrot malzemesi olarak kullanımı dışında katı CO, hidrokarbonlar ve metan gibi maddelerin oksidasyonunda kullanılmaktadır [6].

Stokiometrik yapıda olmayan $ABO_{3-\delta}$ tipi perovskitlerin en önemli üyelerinden biri olan stronsiyum kobaltit ($SrCoO_{3-\delta}$), üretildiği şartlara bağlı olarak geniş bir oksijen stokiometrisi aralığına ($2.29 \leq \delta \leq 3$) ve bunun bir fonksiyonu olarak da kübik perovskit, brownmillerit (ortorombik), hekzagonal kristal yapılarına sahiptir. Stronsiyum kobaltit bileşiğinin kristalografik yapısının ve stokiometrisinin, sentez sıcaklığı ve ısıl işlem şartlarından nasıl etkilendiğine dair birçok çalışma yapılmıştır.

Grenier ve diğ. [8], hava ortamında $SrCO_3$ ve Co_3O_4 katı karışımını 1273 K'de 3 gün boyunca ısıtarak stronsiyum kobaltit ($SrCoO_x$) üretmişlerdir. 1183 K'de stokiometrik $Sr_2Co_2O_5$ elde etmiş ve bu bileşiğin karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. $Sr_2Co_2O_5$'in kobaltın spin konfigürasyonuna bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda ortorombik brownmillerit yapıya, düşük sıcaklıklarda ise perovskit yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır.

Takeda ve diğ. [9], oksijen basıncına ve ısıtma sıcaklığına bağlı olarak oksijen stokiometrisi (x) 2.29 ile 2.80 arasında değişen $SrCoO_x$ bileşikleri hazırlamışlardır. x = 2.29 iken perovskit yapı görülürken, x = 2.42 - 2.52 arasında iken ise brownmillerit yapı görülmektedir. 1073 K'in üzerindeki sıcaklıklarda hazırlanan numuneler, oksijen stokiometrisine bağlı olarak brownmillerit ya da perovskit yapıda kristalize olurken, 1073 K'in altındaki sıcaklıklarda hazırlanan numuneler ise molce stronsiyum ve kobalt miktarları bakımından ekimolar olmamıştır. Oluşan kobaltça eksik stronsiyum kobaltit bileşiğinin yanında Co_3O_4 de bulunmaktadır.

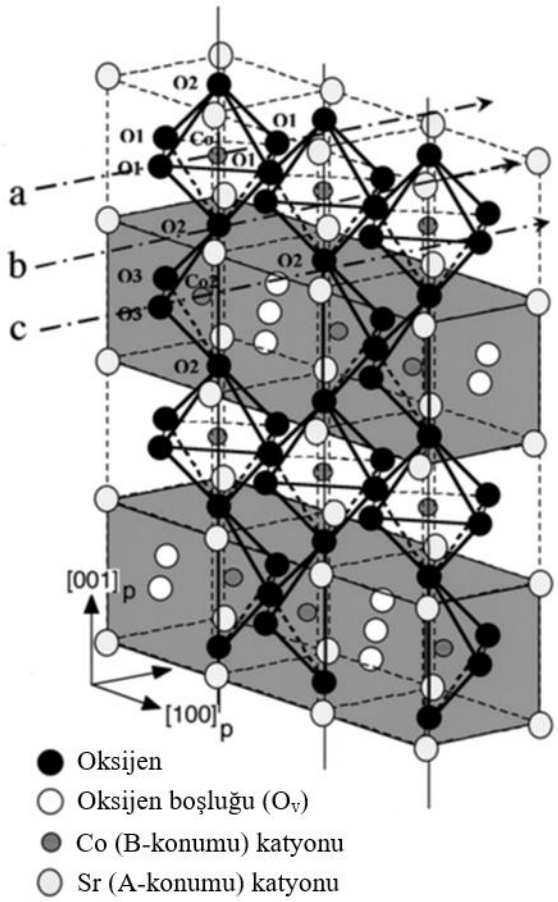
Rodriguez ve Calbet [10], bu çalışmalardan farklı olarak, $Sr_2Co_2O_5$'in yüksek sıcaklık fazının rombohedral yapıda olduğunu belirtmiştir. 1173 K'in üzerindeki sıcaklıklarda ise elde edilen yapı, brownmillerit tip olmuştur. Ayrıca, 1160 - 1200 K arasındaki bir sıcaklıkta yapılan ısıtmanın ardından bu sıcaklıktan çok hızlı bir soğutma uygulandığında stokiometrik $Sr_2Co_2O_5$ elde edilebileceği ortaya konulmuştur.

Rodriguez ve diğ. [11], brownmillerit $Sr_2Co_2O_5$'in sıcaklığa bağlı faz değişimlerini, vakum ortamında oda sıcaklığından 1193 K'e ısıtma uygulayarak nötron termodifraktometresi ile incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre 551 K Neel sıcaklığı olarak tespit edilirken, malzeme 803 - 861 K arasında rombohedral faza geçişi tamamlamaktadır. 1155 K'in üstündeki sıcaklıklarda ise kübik perovskit faz elde edilmiştir.

Harrison ve diğ. [12], brownmillerit $Sr_2Co_2O_5$'in yüksek sıcaklıktan yavaş bir şekilde soğuması sırasında daha önce düşük sıcaklık formu olarak adlandırılan 2H-hekzagonal perovskit tipte $Sr_6Co_5O_{15}$ ve Co_3O_4'e ayrıştığını belirtmiştir. $Sr_6Co_5O_{15}$, $Ba_6Ni_5O_{15}$ ile aynı yapıdadır.

Gourdon ve diğ. [13], iki yeni stronsiyum kobaltit bileşiği olan $Sr_{14/11}CoO_3$ ve $Sr_{24/19}CoO_3$ fazlarını elde etmiş ve $Sr_{14/11}CoO_3$ bileşiğinin kristal yapısını incelemişlerdir.

Ito ve diğ. [14], brownmillerit yapıdaki $SrCoO_{3-\delta}$ bileşiğinin yapısını atomik çözünürlük analizi ile incelemişlerdir. Brownmillerit yapıdaki $SrCoO_{3-\delta}$ bileşiğinin 3 boyutlu şematik gösterimi Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2: Brownmillerit yapıdaki $SrCoO_{3-\delta}$ bileşiğinin 3 boyutlu şematik gösterimi [14]

Calle ve diğ. [15], sıcaklığa bağımlı X ışınları ve nötron toz difraksiyon (NPD) tekniklerini kullanarak hava atmosferinde brownmillerit $SrCoO_{2.5}$ için faz geçişleri ve taşınım özellikleri arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Bileşiğin oda sıcaklığından 653 K'e kadar ortorombik brownmillerit, 653-920 K arası hekzagonal, 920 K'den yüksek sıcaklıklarda ise kübik

perovskit yapıda olduğu belirtilmiştir. 653 K'deki dönüşüm ekzotermik, 920 K'deki dönüşüm ise endotermiktir. İletkenlik ölçüm sonuçları, malzemenin kübik perovskit yapısının katı oksit yakıt pillerinde (SOFC) katot malzemesi olarak kullanımına oldukça uygun olduğunu göstermiştir.

Munoz ve diğ. [16], 10 - 623 K sıcaklık aralığında nötron toz difraksiyon (NPD) tekniği ile brownmillerit yapıda $SrCoO_{2.5}$ bileşiğinin kristalografik ve manyetik yapısını incelemişlerdir.

Sullivan ve diğ. [17], katı hal tekniği ile brownmillerit yapıda $Sr_2Co_2O_5$ sentezleyerek kristalografik ve manyetik yapısını elektron difraksiyonu ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) ile analiz etmişlerdir.

Karvonen ve diğ. [18], $SrCoO_{3-\delta}$'in hava ortamında 473 - 548 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen tavlama işlemi sonucunda δ değerinin 0.25 ile 0.50 arasında olduğu 3 fazlı bir yapının elde edildiğini belirlemişlerdir. Bu fazlardan iki tanesi oldukça iyi bilinen ortorombik brownmillerit yapıdaki $SrCoO_{2.5}$ ve hafif tetragonal distorsiyon gösteren $SrCoO_{2.75}$ (T1) olurken, üçüncü faz ise güçlü tetragonal distorsiyon gösteren $SrCoO_{(3n-1)/n}$ (n=3) (T2) olmuştur. Belirtilen sıcaklık aralığındaki ısıl işlemin sıcaklığı ve süresinin artışı, T2/(T1+T2) oranını arttırmıştır.

Gupta ve diğ. [19], sol - jel tekniği ile brownmillerit tipte $Sr_2Co_2O_5$ sentezleyip, HRTEM görüntülemeleri sonucunda yapıda düzlemsel kusurların olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu düzlemsel kusurların brownmillerit yapıyı elde etmek için uygulanan su verme işleminden kaynaklanabileceği ve bu kusurların oksijen taşınımını hızlandırdığı belirtilmiştir.

Stronsiyum kobaltitin katı oksit yakıt pilinde (SOFC) katot malzemesi ve oksijen geçirgenlikli membran olarak kullanım alanı bulması, elektriksel, manyetik, elektrokimyasal, optik ve taşınım özelliklerini önemli hale getirmiş ve çalışmalar bu konuda yoğunlaşmıştır.

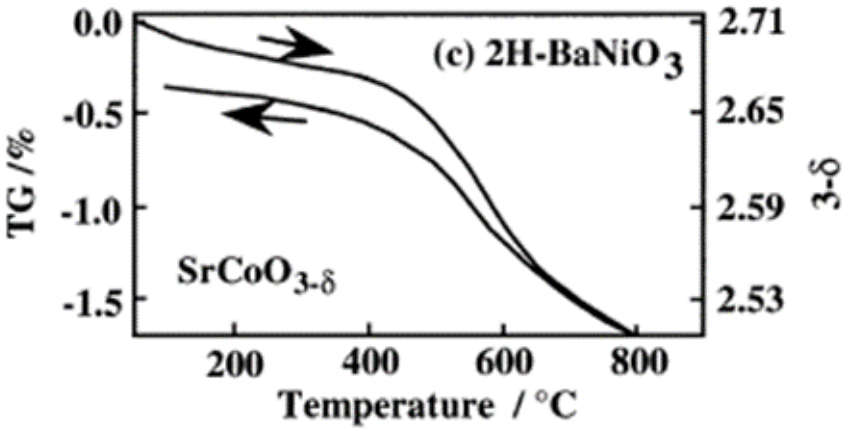
Taguchi ve diğ. [20], yüksek oksijen basınçları altında kübik perovskit yapıda $SrCoO_{3-\delta}$ ($0.05 \leq \delta \leq 0.26$) sentezleyip, oksijen boşluklarının kristalografik ve manyetik özellikler üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Oksijen boşluğu arttıkça Curie sıcaklığının lineer olarak azaldığı kaydedilmiş ve $SrCoO_3$ için Curie sıcaklığı, kristal kafesteki Co^{4+} iyonlarının toplam Co atomlarına oranının bir fonksiyonu şeklinde 222 K olarak hesaplanmıştır.

Taguchi ve diğ. [21], ferromanyetik kübik perovskit $SrCoO_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$) bileşiklerinin 77 - 300 K arasında elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada, elde edilen tüm bileşiklerin metalik davranışa sahip ve iyi iletken oldukları belirlenirken, oksijen boşluklarının arttıkça özdirenç değerlerinin azaldığı ve manyetik dönüşüm ile iletkenlik arasında bir bağlantı olmadığı tespit edilmiştir.

Grenier ve diğ. [22], Mössbauer spektroskopisi kullanarak Fe dope ettikleri $Sr_2Co_2O_5$'in yapısını incelemişlerdir. Fe dope edilen bileşikte ($Sr_2Co_{1.98}Fe_{0.02}O_5$) Neel sıcaklığı, saf $Sr_2Co_2O_5$'inkine göre daha yüksek ölçülmüştür.

Vashook ve diğ. [1], başlangıç malzemesi olarak $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanarak sentezledikleri stronsiyum kobaltit bileşiğinin oksijen non-stokiometrisini ve elektrik iletkenliğini incelemişlerdir. Stronsiyum kobaltitin bulunduğu gaz atmosferine de bağlı olarak ısıtma sırasında bünyesinden oksijen kaybederken, soğutma sırasında ise bunun tersi olarak havadan yapısına oksijen bağladığı ortaya konulmuştur. Hava atmosferinde ısıtma sırasında, iki farklı oksijen desorbsiyon/sorbsiyon mekanizması belirlenmiştir. Birincisi, 773 - 1238 K arasında, daha önce belirtilen düşük sıcaklık formunun kübik faza dönüşümünün gerçekleşmesi, ikincisi ise 1238 - 1273 K arasında ise kübik fazın düzen dönüşümüdür. Elektrik iletkenliğinin, bileşiğin oksijen içeriğinin artmasıyla arttığı anlaşılmıştır.

Kusaba ve diğ. [4], hava atmosferinde termogravimetrik analiz tekniğiyle 2H - $BaNiO_3$ yapıdaki $SrCoO_{3-\delta}$ bileşiğinin oksijen sorbsiyon ve desorbsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Isıtma sırasında bileşiğin oksijen kaybederken, soğutma sırasında ise havadan oksijen kaptığı ve ısıtma öncesindeki oksijen stokiometirisine yakın bir değere geri döndüğü ortaya konulmuştur. Bu durum, Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3: 2H-$BaNiO_3$ yapıdaki $SrCoO_{3-\delta}$ bileşiğinin 373 - 1173 K arasındaki oksijen sorbsiyon-desorbsiyon özelliği [4].

Iwasaki ve diğ. [23], SPS (spark plasma sintering) ve katı hal reaksiyon teknikleriyle hazırlanan $Sr_6Co_5O_{15}$ ($(Sr_3Co_2O_6)_m(Sr_3Co_3O_9)_n$ (m = 1, n = 1) homolog serisi) bileşiğinin direncini ve Seebeck katsayısını ölçmüşlerdir. SPS metodu ile hazırlanan numunenin direnci, katı hal reaksiyon tekniği ile hazırlanan numunenin direncinden daha düşük olmuştur. Seebeck katsayısı ise pozitif ve 100'den büyük olmuştur. Malzemenin 300 - 1120 K arasında yarı-iletken davranış gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca, $Sr_6Co_5O_{15}$ bileşiğinin 1148 K'in altında stabil olmadığı ortaya çıkmıştır.

Xiao ve diğ. [24], süperkapasitör için elektrot malzemesi olarak, iyonik-elektronik karışık iletkenlik gösterebilmesi, tersinir oksidasyon-redüksiyon tepkimeleri gösterebilmesi ve kullanılan malzemelere göre daha düşük bir maliyetle üretilebilmesinden dolayı brownmillerit tip $SrCoO_{2.5}$ üretip, elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, brownmillerit tip $SrCoO_{2.5}$ potansiyel bir elektrot malzemesi olarak önerilmiştir.

Deng ve diğ. [25], $Sr_{0.9}Ca_{0.1}Co_{0.89}Fe_{0.11}O_{3-\delta}$ ve $SrCoO_{3-\delta}$ bileşiklerinin elektrik iletkenliğini ve oksijen geçirgenliğini sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçmüşlerdir. Yüksek sıcaklıklarda iki madde de ideal sayılabilecek geçirgenlik rakamlarına sahipken, soğuma sırasında sıcaklık azaldıkça geçirgenlik ve iletkenlik için aynı sıcaklık bölgelerinde (1073 K civarında) beklenmedik düşüşler gözlenmiştir. Bu düşüşler, tersinir olup sıcaklığın arttırılmasıyla beraber geçirgenlik ve iletkenlik tekrar eski değerlerine dönmektedir. Bu durumun, sıcaklık değişimleriyle beraber, düşük sıcaklık ortorombik brownmillerit (B), hekzagonal 2H - $BaNiO_3$ (H) ve düşük sıcaklık kübik perovskit (C) yapılar arasındaki kristalografik

dönüşümler sırasında oksijen boşluklarının düzenli / düzensiz hale geçişlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir.

Wu ve diğ. [26], brownmillerit yapıda $SrCoO_{2.5}$ bileşiğinin geometrik ve elektronik özelliklerini incelemişlerdir. $SrCoO_{2.5}$'in yüksek sıcaklıklarda paramanyetik dizilim ile dolaylı bir yarı-iletken karakter gösterirken, düşük sıcaklıklarda antiferromanyetik dizilim göstererek iletken bir karakter ortaya koyduğu öne sürülmüştür.

Tapilin ve diğ. [27], üç farklı oksijen stokiometrisindeki $SrCoO_x$ (x = 3, 2.875, 2.75) bileşiklerinin elektronik yapılarını incelemiş ve üç bileşimdeki numunenin de metal iletkenliği gösterdiklerini öne sürmüşlerdir.

Jaiswal ve Kumar [28], başlangıç maddesi olarak $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanarak sol-jel tekniği ile stronsiyum kobaltit tozları sentezlemişlerdir. Bu bileşiğin optik ve manyetik özellikleri karakterize edilmiştir. XRD diyagramı, oluşan ürünün $Sr_6Co_5O_{15}$ olduğunu göstermiştir.

Long ve diğ. [29], önce katı-hal tekniği ile brownmillerit yapıda $SrCoO_{2.5}$ sentezleyip, daha sonra bu bileşiği yüksek oksijen basıncında işleme tabi tutarak stokiometrik ve kübik perovskit $SrCoO_3$ sentezlemişlerdir. Üretilen kübik kristal bileşiğin önceki çalışmalarda elde edilen maddelerin aksine yarı-iletken ya da zayıf metalik davranış değil, iyi bir metalik davranış sergilediği belirlenmiştir. Curie sıcaklığı ise önceki çalışmalardan farklı olarak yaklaşık 20 K daha yüksek gözlenmiştir (305 K).

Rueckert [30], epitaksiyel $SrCoO_x$ filmin oksijen konsantrasyonu, kristal yapı ve sıcaklığa bağlı olarak yapısal ve manyetik özelliklerini incelemiştir. Çalışmada, $SrCoO_x$ sistemi, x = 2.5 için antiferromanyetik bir yalıtkan iken, farklı katkılar sayesinde ya da elektrokimyasal oksidasyon yoluyla oksijen ilavesi ile iletken duruma geçebildiği için, Mott yalıtkanı olarak tanımlanmıştır. Bileşiklerde kobalt atomları +2, +3 ve +4 değerlikli olabilmektedir ancak +4 değerliği elde etmek yani malzemeyi tamamen oksitleyebilmek için oldukça komplike tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır.

Agilandeswari ve Kumar [31], kimyasal birlikte çöktürme tekniğini kullanarak $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve susuz sodyum karbonat başlangıç maddeleri ile

stronsiyum kobaltit sentezlemişlerdir. Stronsiyum kobaltit oluşum sıcaklığı 1073 K olarak belirtilmiştir. Ayrıca, maddenin optik ve manyetik özellikleri de incelenmiştir.

Hao ve diğ. [32], $LaAlO_3$ ve $SrTiO_3$ tabaka üzerine magnetron püskürtme tekniği ile $SrCoO_x$ film kaplamışlardır ve $LaAlO_3$ üzerindeki filmin yapısal, manyetik ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Oluşan filmlerin oksijen stokiometrilerinin ve dolayısıyla kristal yapılarının alttaki tabakayla olan kafes uyuşmazlığına göre belirgin farklılıklar gösterdiği görülmüştür.

Stronsiyum kobaltitin termal özellikleri ve oluşum mekanizması ise sınırlı sayıda çalışmayla incelenmiştir.

Jankovsky ve diğ. [33], $Sr_6Co_5O_{15}$ ve $Sr_{14}Co_{11}O_{33}$ bileşiklerinin 3 farklı sıcaklık aralığı için ısı kapasitesi, entalpi ve entropilerini belirlemişlerdir.

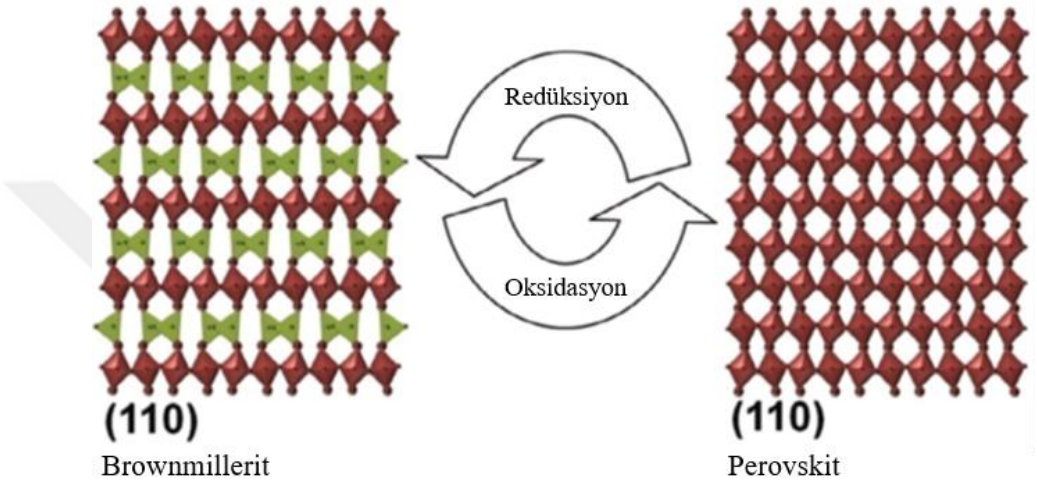
Jankovsky ve diğ. [34], katı hal reaksiyon tekniği ile çeşitli bileşimlerde sentezledikleri stronsiyum kobaltit bileşiklerinin termal analiz ve XRD sonuçlarını FactSage programını kullanarak değerlendirmiş ve Sr - Co - O sisteminin faz diyagramını oluşturmuşlardır. Sr - Co - O sisteminde SrO, $Sr_{14}Co_{11}O_{33}$, $Sr_6Co_5O_{15}$ ve Co_3O_4 olmak üzere 4 tane stabil faz bulunduğu belirlenmiştir. Ekimolar miktarda stronsiyum ve kobalt içeren karışımda 1176 K'de $Sr_6Co_5O_{15}$ ve Co_3O_4'in reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_5$ oluşturduğu belirlenmiştir.

Aslan ve diğ. [35], $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ karışımının hava ortamında yüksek sıcaklıklara ısıtılması ile stronsiyum kobaltit sentezlemiştir. Bunun yanında, termal analizler sonucu belirledikleri kritik sıcaklıklarda elde ettikleri ara ürünler ve nihai ürün olan stronsiyum kobaltitin karakterizasyonunu gerçekleştirerek stronsiyum kobaltit oluşum mekanizmasını belirlemişlerdir.

$SrCoO_{2.5}$ ile $SrCoO_3$ arasında oksijen alışverişine bağlı olarak tersinir bir dönüşüm söz konusudur ve bu konu birkaç çalışma ile incelenmiştir.

Jeen ve diğ. [36], elektrokimyasal yöntemle brownmillerit $SrCoO_{2.5}$ ve perovskit $SrCoO_3$ arasındaki dönüşümü 473 - 573 K aralığı gibi düşük bir sıcaklık aralığında ve 1 dakikadan kısa bir sürede gerçekleştirmişlerdir. Bu iki yapı arasındaki hızlı ve tersinir bir redoks aktivitesinin olması, ikisi arasında düşük Gibbs serbest enerji farkından kaynaklı olarak yorumlanmıştır.

Tambunan ve diğ. [37], alkali su elektrolizi ile $SrTiO_3$ tabaka üzerinde stronsiyum kobaltit film oluşturarak yalıtkan brownmillerit $Sr_2Co_2O_5$ ile iletken perovskit $SrCoO_3$ arasındaki dönüşümü incelemiştir. Bu iki yapı arasındaki topotaktik faz dönüşümünün şeması Şekil 2.4'te gösterilmiştir. İlk oluşan film tabakasının brownmillerit tip stronsiyum kobaltit olduğu ve 24 saat süren elektroliz işleminin ardından kristal yapının perovskit yapıya dönüştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 2.4: Brownmillerit ve perovskit tip arasındaki faz dönüşümü [37]

Stronsiyum kobaltitler, non-stokiometrik bileşikler olduğu için bünyesindeki oksijen stokiometrisinin tayin edilmesi oldukça önemlidir.

Chen ve diğ. [38], CO_2 gazı kullanarak $SrCoO_{3-\delta}$ bileşiğinin 1223 K'deki oksijen stokiometrisini hesaplamışlar ve bu yöntemi, oksijen eksikliği gösteren perovskit oksitlerin oksijen stokiometrisinin belirlenmesi için yeni ve kolay bir yöntem olarak önermişlerdir. $SrCoO_{3-\delta}$ için 1223 K'deki δ değeri 0.48 olarak hesaplanmıştır.

Kobaltit bileşiklerinde Sr ve Co'ın bulunduğu konumlara farklı elementler katkılayarak elektriksel, elektrokimyasal ve manyetik özellikleri geliştirmek araştırmacıların üzerine yoğunlaştığı konular olmuştur.

Taguchi ve diğ. [39], yüksek oksijen basıncı altında kübik perovskit yapıda $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$) hazırlamışlar ve bu bileşiklerin manyetik özelliklerini incelemişlerdir.

Taguchi ve diğ. [40], geleneksel seramik teknikle ferromanyetik $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($0.5 \leq x \leq 0.9$) sentezlemişler ve 77 - 300 K aralığında elektrik dirençlerini ölçmüşlerdir.

Petrov ve diğ. [41], geleneksel seramik teknikle $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}$ ($0.1 \leq x \leq 0.7$) sentezlemişler ve kristal ve defekt yapısının yanı sıra elektriksel ve manyetik özelliklerini de incelemişlerdir.

Rodriguez ve Goodenough [42], $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ sisteminin ($\delta = 0$ için $0 \leq x < 0.30$ ve $\delta \leq 0.06$ için $0.30 \leq x \leq 0.50$ durumlarında) manyetik ve taşınım özelliklerini incelemiştir.

Kharton ve diğ. [43], çalışmalarında $SrCoO_{3-\delta}$ sistemine Co atomları yerine Ti atomları ekleyerek, sistemin oksijen geçirgenliği ve termal genleşme katsayısının değişimini araştırmışlardır.

Ezin ve diğ. [44], $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ bileşiğinin yüzeyi ile oksijen ortamı arasındaki oksijen alışverişini incelemişlerdir.

Mineshige ve diğ. [45], $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ sisteminin değişen Sr içeriği, sıcaklık ve oksijen kısmi basıncına bağlı olarak elektriksel özelliklerini incelemişlerdir.

Bücher ve diğ. [46], sentezledikleri toz $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\delta}$ bileşiğinin kristal yapısını karakterize edip perovskit yapıda olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca sıcaklığa bağlı olarak değişen oksijen stokiometrileri karşısında iyonik iletkenliğin değişimini incelemişlerdir.

Deng ve diğ. [47], perovskit yapıdaki $SrCoO_{2.5+\delta}$ bileşiğini oksijen membran malzemesi olarak daha geniş bir sıcaklık aralığında kullanabilmek için, bileşiğin yüksek sıcaklık formu olan perovskit yapının kararlı olduğu sıcaklık aralığını genişletmek adına, Co atomlarının % 20'sini Ge ve Fe ile değiştirmişlerdir. Bu doğrultuda hazırlanan $SrGe_{0.2}Co_{0.8}O_{2.5+\delta}$ ve $SrGe_{0.1}Co_{0.8}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ bileşiklerinin incelenmesi sonucu, dope edilen oranlar aynı olmasına rağmen Ge ve Fe'nin beraber dope edildiği bileşik, sadece Ge dope edilen bileşiğe göre daha olumlu sonuçlar vermiştir.

James ve diğ. [48], Deng ve diğ. [47]'ne benzer olarak, saf bir perovskit yapı elde etmek için Sr atomlarının % 5'ini nadir toprak elementleri ile ayrı ayrı değiştirmişlerdir. Sonuç olarak, Sm^{3+} ve Yb^{3+} iyonlarının dope edilmesi sonucu saf perovskit fazı elde edilebilmiştir ($Sm_{0.05}Sr_{0.95}CoO_{3-\delta}$ ve $Yb_{0.05}Sr_{0.95}CoO_{3-\delta}$).

Srdic ve diğ. [49], katı oksit yakıt pilinde (SOFC) katot olarak kullanmak üzere hazırladıkları $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ (LSC) filmin temas halinde olduğu 3Y-ZrO_2 elektrolit ile oluşturduğu LSC/3Y-ZrO_2 yapının mikroyapısı ve elektrokimyasal performansını incelemiştir.

Nagai ve diğ. [50], James ve diğ. [48] ve Deng ve diğ. [47]'nin çalışmalarına benzer olarak $SrCoO_{3-\delta}$ sisteminde Co iyonlarının yerine az miktarda farklı katyonlar ilave ederek, oksijen geçirgenlikli membran için katyon ilavesi ile perovskit yapının stabilitesi arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Katkı elementi olarak % 10 oranında Ni, Cu, Zn, Cr, Fe, Al, Ga, In, Ce, Ti, Zr, Sn, V ve Nb katyonları kullanılmıştır. Hazırlanan bileşikler içinde en stabil ve en yüksek oksijen geçirgenliğini gösteren perovskit yapı $Sr(Co_{0.9}Nb_{0.1})O_{3-\delta}$ olmuştur.

Zeng ve diğ. [51], Sr yerine yapıya Sc^{3+} katkılayarak bileşiğin latis yapısını, faz stabilitesini, elektrik iletkenliğini ve SOFC için katot performansını incelemişlerdir.

Baskar ve Adler [52], sıcaklık, Sr içeriği ve oksijen stokiometrisinin bir fonksiyonu olarak $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSC) sisteminin manyetik ve elektriksel özelliklerini ölçmüşlerdir.

Tao ve diğ. [53], nanotoz $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ sentezleyip, morfolojik ve elektriksel özelliklerini karakterize etmişlerdir.

Xie ve diğ. [54], katı hal reaksiyon tekniğiyle $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) sentezleyerek farklı Sr içeriklerinin yapısal ve manyetik özellikler üzerindeki etkisini incelemiştir.

Toprak ve diğ. [55], okzalat çöktürme tekniği ile nano $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_3$ (BSCF) bileşiği sentezlemiştir. Bileşimi ayarlanmış şekilde hazırlanan başlangıç maddesi SPS tekniği ile sinterlenmiş ve bu yolla çok daha ince ve çok daha yüksek iletkenliğe sahip olarak üretilen BSCF tozları, katı oksit yakıt pilleri için potansiyel bir katot malzemesi olarak önerilmiştir. Bu çalışmada Medusa yazılımından yararlanılarak, çöktürme için optimum pH aralığı, Fe^{2+} dışındaki metallerin tamamen okzalat olarak çöktüğü pH = 2 - 3 olarak belirlenmiştir.

Acuna ve diğ. [56], SOFC için katot malzemesi olarak farklı tekniklerle nanoyapılı $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ ve $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ sentezlemişler ve sentez tekniğine bağlı olarak değişen tane boyutuyla beraber elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir.

Roy ve Das [57], $La_{0.5}A_{0.5}CoO_3$ (A = Sr, Ca ve Ba) sistemi için partikül boyutunun elektriksel ve manyetik özellikler üzerindeki etkilerini incelemişlerdir.

Liu ve diğ. [58], oksijen geçirgenlikli membran ya da katı oksit yakıt pilinde katot malzemesi olarak kübik $SrCoO_x$'in kullanımını amaçlamış ve yapının kristal yapısının kübik yapıdan

hekzagonal yapıya dönüşmesini engellemek için % 3 S dope ($SrCo_{0.97}S_{0.03}O_{3-\delta}$) ederek kübik yapıyı kararlı hale getirmeyi amaçlamışlardır.

Demirel ve diğ. [59], $SrCoO_x$ bileşiğinde Co yerine farklı oranlarda Mn ilavesi yaparak $SrCo_{1-x}Mn_xO_3$ bileşiği sentezlemişlerdir (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 1). Mn içeriğine bağlı olarak $SrCoO_{2.5}$, $Sr_9Co_2Mn_5O_{21}$ ve $SrMnO_3$ olmak üzere 3 ana faz tespit edilmiştir. Bu fazların yapısal, elektriksel, manyetik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. XRD analizleri sonucu, Mn ilavesi arttıkça oluşan dominant fazın $Sr_6Co_5O_{15}$'ten $Sr_9Co_2Mn_5O_{21}$ bileşiğine değiştiği tespit edilmiştir.

Stronsiyum kobaltit; üretim tekniğine ve sıcaklığına, üretim sırasında uygulanan ısıl işlem ve atmosfere bağlı olarak birbirlerinden farklı oksijen stokiometrilerine ve özelliklere sahiptir. Katı hal reaksiyon tekniği (seramik yöntem), sol-jel (polimerize kompleks tekniği), kimyasal birlikte çöktürme tekniği ve Pechini tekniği stronsiyum kobaltit üretiminde kullanılmış tekniklerdir.

Bezdicka ve diğ. [60], 4 farklı teknikle (katı hal seramik, nitrik asitte seyreltme, okzalat bozundurma, birlikte çöktürme) brownmillerit yapıda $Sr_2Co_2O_5$ sentezlemişlerdir. Bu dört yöntemden, katı hal seramik tekniği ve okzalat bozundurma yöntemiyle hazırlanan numuneler ekimolar oranda Sr ve Co içermemektedir. Sentezlenen bu bileşik, elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle kübik yapıdaki stokiometrik $SrCoO_3$'e oksitlenmiştir. Oksitlenen bu yeni bileşik ise, metalik ve 280 K'in altında ferromanyetik davranış göstermiştir.

Vashook ve diğ. [2], $SrCoO_{2.5-\delta}$ sisteminde sentez sıcaklığı ve oksijen kısmi basıncı ile oksijen stokiometrisi arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Isıtma sırasında çeşitli sıcaklıklarda yapılan in-sitü XRD analizleri sonucu, $SrCoO_{2.5-\delta}$ için rombohedral fazdan kübik faza dönüşümün 1173 K'in üzerinde başladığı ortaya konulmuştur. 1323 K'de yapılan XRD analizinin sadece kübik perovskit fazın varlığını göstermesi ile 1173 - 1273 K sıcaklık aralığında sistemde çift fazın mevcut olduğu tespit edilmiştir. İnert atmosferde bu dönüşüm sıcaklığı bir miktar daha düşük olmuştur. Soğuma sırasında ise bahsedilen bu faz dönüşümünün gerçekleştiği sıcaklık, ısıtma sırasındaki dönüşüm sıcaklıklarına göre çok daha düşük olmaktadır. Ayrıca, $SrCoO_{2.5-\delta}$ sisteminde $\delta \leq 0.16$ için rombohedral faz, $0.16 \leq \delta \leq 0.21$ için kübik perovskit benzeri faz, $\delta \geq 0.21$ için ise kübik perovskit faz gözlenmiştir.

Stemmer ve diğ. [3], $SrCoO_{3-\delta}$ sisteminin yüksek sıcaklıklardaki yapısal kararlılığını oksitleyici ve indirgeyici atmosferler arasında döngüler oluşturarak incelemişlerdir. 1287 K'e ısıtmanın ardından bu sıcaklıkta üç kez hava ve azot, iki kez de hava ve CO_2 arasında gerçekleştirilen atmosfer değiştirme işlemi sonrası elde edilen numunelerde kobalt oksitin yapı içerisinde tane sınırlarında, bağlantı noktalarında ve düzenli mikrobölgelerde çöktüğü görülmüştür. Ayrıca, bu döngüler sırasında oksijen boşluklarının yeniden dizilimi ile kobaltın ortalama valans değerinin değiştiği ortaya konmuştur.

Gaoke ve diğ. [61], polimerize kompleks (sol - jel) ve birlikte çöktürme tekniği ile hekzagonal - perovskit tipte $SrCoO_x$ sentezlemişler ve elde ettikleri ürünlerin karakterizasyonları üzerinden bu iki tekniği kıyaslamışlardır. Polimerize kompleks tekniğiyle hazırlanan başlangıç maddelerinin termogravimetrik analizleri, 973 K'de $SrCO_3$ ve Co_3O_4'ün reaksiyona girerek $SrCoO_x$ oluşturduğunu ortaya koymaktadır. 973 - 1173 K aralığında ise bu oluşum devam etmektedir. 1173 K'den sonra ise oluşum tamamlanmış ve artık ortamda $SrCO_3$ bulunmamaktadır. Birlikte çöktürme tekniğiyle hazırlanan başlangıç maddelerinin 1173 K'deki kalsinasyon işleminin ardından elde edilen numunede ise, kalsinasyon çok uzun süreler boyunca uygulansa bile hala az miktarda da olsa $SrCO_3$ ve Co_3O_4 bulunmaktadır. Bu da polimerize kompleks tekniği ile gerçekleştirilen üretimde dönüşümün daha düşük sıcaklıklarda tamamlandığını göstermektedir.

Iwasaki ve diğ. [62], katı hal reaksiyon tekniği ile 4 farklı sıcaklık ve işlem süresinde farklı oksijen içeriklerine sahip 4 adet non-stokiometrik $Sr_6Co_5O_{15}$ bileşiği sentezlemişlerdir. $Sr_6Co_5O_{15}$'in, hava ortamında 873 - 973 K aralığında ısıtılıp hızlı bir soğutma uygulandığında ya da 873 - 1173 K aralığında ısıtılıp fırında yavaş soğutularak hazırlandığında tek bir faz olarak stabil olduğu ortaya konulmuştur. Bunlar dışındaki şartlarda elde edilen bileşiklerin XRD pikleri, $Sr_6Co_5O_{15}$'e benzer olmakla birlikte dikkatli incelendiğinde birden fazla fazın varlığını işaret etmektedir. 573 - 773 K aralığındaki ısıtmalarda ise zayıf $Sr_6Co_5O_{15}$ pikleri görünmekle birlikte, hızlı soğutma uygulandığında atomik dizilim için yeterli süre tanınmamış olduğu için, bu sıcaklık aralığında ancak yavaş soğutma yapılırsa bileşiği tek bir faz olarak elde etmek mümkündür. Elde edilen $Sr_6Co_5O_{15}$ bileşiğinin termal analizinde ise, 650 K'den yüksek sıcaklıklarda yapıdan oksijen ayrılmasından dolayı ağırlık azalması gözlenmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. SERAMİK ÜRETİM YÖNTEMİ İLE STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİMİNDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

3.1.1. Stronsiyum Karbonat ($SrCO_3$)

Carlo Erba firmasının ürettiği kimyasal saflıkta (ağ. ≥ % 99) $SrCO_3$ satın alındığı şekilde stronsiyum kobaltit üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. $SrCO_3$'ın kimyasal bileşimi (ağ. %), konsantre HCl çözeltisinde çözünmeyen kısım: 0.01, $Sr(OH)_2$: 0.03, Cl^-: 0.001, PO_4^{3-} : 0.001, NO_3^-: 0.006, SO_4^{2-}: 0.001, Pb^{2+}: 0.001, Fe^{2+}: 0.001, Ba^{2+}: 0.02, Ca^{2+}: 0.2, Cu^+: 0.0005, Ni^{2+}: 0.0005 ve Zn^{2+}: 0.0005 şeklindedir.

3.1.2. Kobalt (II, III) Oksit (Co_3O_4)

Sigma Aldrich firmasından temin edilen Co_3O_4 (ağ. ≈ % 100) herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın stronsiyum kobaltit sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır.

3.1.3. Ekimolar Oranda Sr ve Co İçeren $SrCO_3$ ve Co_3O_4 Karışımının Mekanik Karıştırma Yöntemi ile Hazırlanması

Kimyasal saflıktaki $SrCO_3$ ve Co_3O_4'ün 1 : 1/3 mol oranlarında karıştırılması ile hazırlanan karışım, tamamen homojen oluncaya kadar agat havanda uzun süre karıştırılarak hazırlanmıştır. Karışımın tamamı numune şişesine aktarılmış ve bu şekilde oranın bozulmamasına özen gösterilmiştir.

3.1.4. Ekimolar Oranda Sr ve Co İçeren $SrCO_3$ ve Co_3O_4 Karışımının Değişik Sıcaklıklarda Oluşturdukları Ara Ürünlerin ve Nihai Ürünün Üretilmesi

Stronsiyum kobaltit oluşum mekanizmasının belirlenmesi için Bölüm 3.1.3'te açıklandığı şekilde hazırlanan $SrCO_3$ ve Co_3O_4 karışımı için Bölüm 3.5.1'de açıklandığı şekilde termal analiz sonucu kritik sıcaklıklar belirlenmiştir. Belirlenen kritik sıcaklıklarda ara ürünlerin ve 1373 K'de nihai ürünün üretilmesinde Bölüm 3.5.2'de açıklanan deney düzeneği ve yöntem uygulanmıştır.

3.2. ASİDİK STRONSİYUM OKZALAT MONOHİDRAT ($SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$) VE KOBALT OKZALAT DİHİDRATTAN ($CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$) STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİMİNDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

3.2.1. Susuz Stronsiyum Nitrat ($Sr(NO_3)_2$)

Kimyasal saflıkta (ağ. ≥ % 99) $Sr(NO_3)_2$ Merck firmasından satın alınarak $H_2C_2O_4$ çözeltisi ile $SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (veya $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}$)'ın kimyasal olarak çöktürülmesi işleminde kullanılmıştır.

3.2.2. Kobalt Nitrat Hekzahidrat ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)

Kimyasal saflıkta (ağ. ≥ % 98) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Sigma Aldrich firmasından satın alınarak $H_2C_2O_4$ çözeltisi ile $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın kimyasal olarak çöktürülmesi işleminde kullanılmıştır.

3.2.3. Susuz Okzalik Asit ($H_2C_2O_4$)

Kimyasal saflıkta (ağ. ≥ % 97) susuz $H_2C_2O_4$, başlangıç maddesi olarak kullanılan $SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$, $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ve bunların karışımının kimyasal olarak çöktürülmesi işleminde kullanılmıştır.

3.2.4. Asidik Stronsiyum Okzalat Monohidrat Başlangıç Maddesinin Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi

$SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ı kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlemek için mol oranı $n_{Sr(NO3)2}$: n_{H2C2O4} = 0.15 : 0.45 olacak şekilde $Sr(NO_3)_2$ ve $H_2C_2O_4$ çözeltileri ayrı beherlerde hazırlanmıştır. 0.15 mol $Sr(NO_3)_2$ 200 mL suda ve 0.45 mol $H_2C_2O_4$ 400 mL suda çözündürülmüştür. $Sr(NO_3)_2$ çözeltisi damlatma kabına aktarılmıştır. $H_2C_2O_4$ çözeltisi manyetik karıştırıcıda (WiseStir MSH-20A) sürekli karıştırılarak üzerine damla damla $Sr(NO_3)_2$ çözeltisi eklenmiştir. Ekleme sırasında başlangıçta çökelti oluşumunun gözlenmemiş olması $SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın asidik ortamda kısmen çözündüğünü göstermiştir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra çözelti hacmi saf su ile 1000 mL'ye tamamlanmış ve oluşan kristallerin irileşmesi için karıştırma işlemine 3 saat devam edilmiştir. Çökelti G-3 Gooch krozesinden süzülmüş, saf su ile yıkanmış ve etüvde 378 K'de arada karıştırılarak ve öğütülerek kurutulmuştur. Kapaklı şişeye alınan numune desikatörde koruma altına alınmış ve Sacokz olarak kodlanmıştır.

3.2.5. Kobalt Okzalat Dihidrat ($CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$) Başlangıç Maddesinin Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi

$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ı kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlemek için mol oranı $n_{Co(NO3)2 \cdot 6H2O}$: n_{H2C2O4} = 0.1 : 0.2 olacak şekilde $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $H_2C_2O_4$ çözeltileri ayrı beherlerde hazırlanmıştır. Bölüm 3.2.4'te $SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın üretilmesi için açıklanan kimyasal çöktürme yöntemi $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın üretilmesinde aynen uygulanmıştır. Ekleme sırasında başlangıçta çökelti oluşumunun gözlenmemiş olması $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın asidik ortamda kısmen çözündüğünü göstermiştir. Çökelti G-3 Gooch krozesinden süzülmüş ve saf su ile yıkanmıştır. Etüvde 378 K'de kurutulan numunenin kristal suyunun bir bölümünü kaybettiği belirlenmiştir. Bu nedenle numune etüvde 343 K'de arada karıştırılarak ve öğütülerek 8 saat süre ile kurutulmuştur. Kapaklı şişeye alınan numune desikatörde koruma altına alınmış ve Cokz olarak kodlanmıştır.

3.2.6. Ekimolar Oranda $SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot H_2O$ İçeren Karışımın Mekanik Karıştırma Yöntemi ile Hazırlanması

Bölüm 3.2.4 ve 3.2.5'te açıklandığı şekilde sırası ile saf olarak üretilen $SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın ekimolar karışımı, karışım tamamen homojen oluncaya kadar agat havanda uzun süre karıştırılarak hazırlanmıştır. Karışımın tamamı numune şişesine aktarılmış ve bu şekilde oranın bozulmamasına özen gösterilmiştir.

3.2.7. Ekimolar Oranda $SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ İçeren Karışımın Değişik Sıcaklıklarda Oluşturdukları Ara Ürünlerin Üretilmesi

Stronsiyum kobaltit oluşum mekanizmasının belirlenmesi için Bölüm 3.2.6'da açıklandığı şekilde hazırlanan $SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın ekimolar karışımı için Bölüm 3.5.1'de açıklandığı şekilde termal analiz sonucu kritik sıcaklıklar belirlenmiştir. Belirlenen kritik sıcaklıklarda ara ürünlerin ve 1373 K'de nihai ürünün üretilmesinde Bölüm 3.5.2'de açıklanan deney düzeneği ve yöntem uygulanmıştır.

3.2.8. Ekimolar Oranda $SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ İçeren Karışımın Kimyasal Çöktürme Yöntemi İle Üretilmesi

$SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ı ekimolar oranda içeren karışımı "kimyasal birlikte çöktürme yöntemi" ile hazırlamak amacı ile $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'ın ekimolar miktarları suda birlikte çözündürülmüştür. Karışımın çöktürülmesi için $n_{Sr(NO3)2}$:

$n_{Co(NO3)2\cdot6H2O}$: n_{H2C2O4} = 0.1 : 0.1 : 0.25; 0.1 : 0.1 : 0.375 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 olacak şekilde üç adet çöktürme işlemi uygulanmıştır. $H_2C_2O_4$ çözeltisinin üzerine $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2\cdot6H_2O$'ın ekimolar karışımını içeren çözelti manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak damla damla eklenmiştir. Ekleme sırasında başlangıçta çökelti oluşumunun gözlenmemiş olması $SrC_2O_4\cdot0.5H_2C_2O_4\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot2H_2O$'ın asidik ortamda kısmen çözündüğünü göstermiştir. Eklemeye belirli bir süre devam ettikten sonra çökelme başlamıştır. Ekleme tamamlandıktan sonra beher içeriği 3 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çökelti G-3 krozesinden süzülmüş ve saf su ile yıkanmıştır. Çökeltinin nemi günlerce arada bir karıştırılarak ve öğütülerek oda sıcaklığında uzaklaştırılmıştır. Kapaklı şişeye alınan numune desikatörde koruma altına alınmıştır.

3.3. NÖTRAL STRONSİYUM OKZALAT HİDRAT ($SrC_2O_4\cdot xH_2O$) VE KOBALT OKZALAT DİHİDRATTAN ($CoC_2O_4\cdot2H_2O$) STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİLMESİNDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

$SrC_2O_4\cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot2H_2O$ elde edilmesinde Bölüm 3.2.1 ve 3.2.2'de açıklanan $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2\cdot6H_2O$ maddeleri ve $(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$ (Merck) saf maddeleri kullanılmıştır.

3.3.1. $SrC_2O_4\cdot xH_2O$'ın Başlangıç Maddesinin Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi

$SrC_2O_4\cdot x\cdot H_2O$'ı kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlemek için mol oranı $n_{Sr(NO3)2}$: $n_{(NH4)2C2O4\cdot H2O}$ = 0.1 : 0.1 olacak şekilde 0.1 mol $Sr(NO_3)_2$ ve 0.1 mol $(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$ çözeltileri ayrı beherlerde çözünebilecekleri suyun biraz fazlasında çözündürülmüştür. $(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$ çözeltisi üzerine manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak damlatma kabından damla damla $Sr(NO_3)_2$ çözeltisi eklenmiştir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra kristallerin irileşmesi için karıştırma işlemine 3 saat devam edilmiştir. Çökelti G-3 Gooch krozesinden süzülmüş, saf su ile yıkanmış ve etüvde 333 K'de 1 gün boyunca arada karıştırılarak ve öğütülerek kurutulmuştur. Kapaklı şişeye alınan numune desikatörde koruma altına alınmıştır ve Sokz olarak kodlanmıştır.

3.3.2. $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ Başlangıç Maddesinin Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi

$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ı kimyasal çöktürme yöntemi ile üretmek için mol oranı $n_{Co(NO3)2 \cdot 6H2O} : n_{(NH4)2C2O4 \cdot H2O} = 0.1 : 0.1$ olacak şekilde 0.1 mol $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.1 mol $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ çözünebilecekleri suyun biraz fazlasında ayrı beherlerde çözündürülmüştür. $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ çözeltisi üzerine manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak damlatma kabından damla damla $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi eklenmiştir. Çökelti G-3 Gooch krozesinden süzülmüş, saf su ile yıkanmış ve etüvde 333 K'de 1 gün boyunca arada karıştırılarak ve öğütülerek kurutulmuştur. Kapaklı şişeye alınan numune desikatörde koruma altına alınmıştır ve Cokz olarak kodlanmıştır.

3.3.3. Ekimolar Oranda $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ İçeren Karışımın Mekanik Karıştırma Yöntemi ile Hazırlanması

Bölüm 3.3.1 ve 3.3.2'de açıklandığı şekilde saf olarak üretilen $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın ekimolar karışımı, karışım tamamen homojen oluncaya kadar agat havanda uzun süre karıştırılarak hazırlanmıştır. Karışımın tamamı numune şişesine aktarılmış ve bu şekilde oranın bozulmamasına özen gösterilmiştir.

3.3.4. Ekimolar Oranda $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ İçeren Karışımın Değişik Sıcaklıklarda Oluşturdukları Ara Ürünlerin Üretilmesi

Stronsiyum kobaltit oluşum mekanizmasının belirlenmesi için Bölüm 3.3.3'te açıklandığı şekilde hazırlanan $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın ekimolar karışımı için Bölüm 3.5.1'de açıklandığı şekilde termal analiz sonucu kritik sıcaklıklar belirlenmiştir. Belirlenen kritik sıcaklıklarda ara ürünlerin ve 1373 K'de nihai ürünün üretilmesinde Bölüm 3.5.2'de açıklanan deney düzeneği ve yöntem uygulanmıştır.

3.3.5. Ekimolar Oranda $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ İçeren Karışımın Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi

$SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ı ekimolar oranda içeren karışımı "kimyasal birlikte çöktürme yöntemi" ile hazırlamak amacı ile $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'ın ekimolar miktarları suda birlikte çözündürülmüştür. Karışımın çöktürülmesi için $n_{Sr(NO3)2} : n_{Co(NO3)2 \cdot 6H2O} : n_{(NH4)2C2O4 \cdot H2O} = 0.1 : 0.1 : 0.2$; 0.1 : 0.1 : 0.375 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 olacak şekilde üç adet çöktürme işlemi uygulanmıştır. $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ çözeltisinin üzerine

$Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'ın ekimolar karışımını içeren çözelti manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak damla damla eklenmiştir. Çökelti G-3 Gooch krozesinden süzülmüş ve saf su ile yıkanmıştır. Çökeltinin nemi günlerce arada bir karıştırılarak ve öğütülerek oda sıcaklığında uzaklaştırılmıştır. Kapaklı şişeye alınan numune desikatörde koruma altına alınmıştır.

3.4. STRONSİYUM KARBONAT ($SrCO_3$) VE KOBALT HİDROKSİ KARBONAT HİDRATTAN ($Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$) STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİLMESİNDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

$SrCO_3$ ve $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH2O$ elde edilmesinde Bölüm 3.2.1 ve Bölüm 3.2.2'de açıklanan $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ saf maddeleri kullanılmıştır. $SrCO_3$ ve $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$'ın çöktürülmesinde $(NH_4)_2CO_3$ adı altında satılan ve ekimolar oranda amonyum hidrojen karbonat (NH_4HCO_3) ve amonyum karbamattan ($H_2NCOONH_4$) oluşan karışım (AC karışımı) kullanılmıştır. Karışımın su ile muamelesi sırasında NH_4HCO_3 doğrudan $H_2NCOONH_4$ ise hidroliz olarak çözünmüştür (AC çözeltisi). Çözünme ve hidroliz sırasında amonyak (NH_3) oluşumu söz konusu olduğu için çözelti hazırlama işlemi balon jojede ağzı kapalı olarak gerçekleştirilmiş ve bu şekilde NH_3 kaybı önlenmiştir.

3.4.1. $SrCO_3$ Başlangıç Maddesinin Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi

$SrCO_3$'ı kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlemek için mol oranı $n_{Sr(NO3)2} : n_{AC} = 0.1 : 0.1$ olacak şekilde 0.1 mol $Sr(NO_3)_2$ ve 0.1 mol AC karışımı çözünebilecekleri suyun biraz fazlasında çözündürülmüştür. AC çözeltisi üzerine manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak damlatma kabından damla damla $Sr(NO_3)_2$ çözeltisi eklenmiştir. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra kristallerin irileşmesi için karıştırma işlemine 3 saat devam edilmiştir. Çökelti G-3 Gooch krozesinden süzülmüş, saf su ile yıkanmış ve etüvde 333 K'de 1 gün boyunca arada karıştırılarak ve öğütülerek kurutulmuştur. Kapaklı şişeye alınan numune desikatörde koruma altına alınmıştır ve SC olarak kodlanmıştır.

3.4.2. $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ Başlangıç Maddesinin Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi

$Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$'ı kimyasal çöktürme yöntemi ile üretmek için mol oranı $n_{Co(NO3)2 \cdot 6H2O} : n_{AC} = 0.1 : 0.1$ olacak şekilde 0.1 mol $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.1 mol AC karışımı

çözünebilecekleri suyun biraz fazlasında çözündürülmüştür. AC çözeltisi üzerine manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak damlatma kabından damla damla $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi eklenmiştir. Çökelti G-3 Gooch krozesinden süzülmüş, saf su ile yıkanmış ve etüvde 333 K'de 1 gün boyunca arada karıştırılarak ve öğütülerek kurutulmuştur. Kapaklı şişeye alınan numune desikatörde koruma altına alınmıştır ve $CHCH_2$ olarak kodlanmıştır.

3.4.3. Ekimolar Oranda $SrCO_3$ ve $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ İçeren Karışımın Mekanik Karıştırma Yöntemi ile Hazırlanması

Bölüm 3.4.1 ve 3.4.2'de açıklandığı şekilde saf olarak üretilen $SrCO_3$ ve $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$'ın ekimolar karışımı, karışım tamamen homojen oluncaya kadar agat havanda uzun süre karıştırılarak hazırlanmıştır. Karışımın tamamı numune şişesine aktarılmış ve bu şekilde oranın bozulmamasına özen gösterilmiştir.

3.4.4. Ekimolar Oranda $SrCO_3$ ve $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ İçeren Karışımın Değişik Sıcaklıklarda Oluşturdukları Ara Ürünlerin Üretilmesi

Stronsiyum kobaltit oluşum mekanizmasının belirlenmesi için Bölüm 3.4.3'te açıklandığı şekilde hazırlanan $SrCO_3$ ve $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ ekimolar karışımı için Bölüm 3.5.1'de açıklandığı şekilde termal analiz sonucu kritik sıcaklıklar belirlenmiştir. Belirlenen kritik sıcaklıklarda ara ürünlerin ve 1373 K'de nihai ürünün üretilmesinde Bölüm 3.5.2'de açıklanan deney düzeneği ve yöntem uygulanmıştır.

3.4.5. Ekimolar Oranda $SrCO_3$ ve $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ İçeren Karışımın Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Üretilmesi

Ekimolar oranda $SrCO_3$ ve $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ içeren karışımı "kimyasal birlikte çöktürme yöntemi" ile hazırlamak amacı ile $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'ın ekimolar miktarları suda birlikte çözündürülmüştür. Karışımın çöktürülmesi için $n_{Sr(NO3)2} : n_{Co(NO3)2 \cdot 6H2O} : n_{AC} = 0.1 : 0.1 : 0.2$; 0.1 : 0.1 : 0.3 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 olacak şekilde üç adet çöktürme işlemi uygulanmıştır. AC çözeltisinin üzerine $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'ın ekimolar karışımını içeren çözelti manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak damla damla eklenmiştir. Çöktürme işlemi tamamlandıktan sonra karıştırma işlemine 3 saat daha devam edilmiştir. Çökelti G-3 Gooch krozesinden süzülmüş ve saf su ile yıkanmıştır. Çökeltinin nemi günlerce arada bir karıştırılarak ve öğütülerek oda sıcaklığında uzaklaştırılmıştır. Kapaklı şişeye alınan numune desikatörde koruma altına alınmıştır.

3.5. DENEY DÜZENEKLERİ, ANALİZ SİSTEMLERİ VE ANALİZ TEKNİKLERİ

3.5.1. TG/DTA-MS Simultane Termal Analiz Sistemi

TG/DTA-MS (Thermogravimetric Analysis / Differential Thermal Analysis - Mass Spectrometry) simultane termal analiz sistemi (TA Instruments Q600 - Pfeiffer Thermostar GSD 301 TS) başlangıç maddelerinin ve başlangıç karışımının termal davranışlarını ve stronsiyum kobaltit sentezinin açıklanmasına katkı sağlayacak önem arz eden sıcaklıkları belirlemede kullanılmıştır. Sistemde yer alan fırın 1773 K'e kadar ısıtma sağlayabilmektedir. 20 - 50 mg civarında numune miktarları ile çalışılmıştır. Numune ve referans madde kabı olarak analiz sistemini satan firmadan temin edilen 6.6 mm çap, 4.2 mm yükseklik ve 0.5 mm cidar kalınlığına sahip alümina krozeler kullanılmıştır. Az numune miktarı ile çalışıldığı için referans maddesi kullanılmamış, dolayısıyla boş alümina kabın kendisi referans madde işlevini görmüştür. Termal analizler sırasında genelde 5 K dakika^{-1} ısıtma ve soğutma hızları uygulanmış ve sistemden 100 mL dakika^{-1} akış hızında kuru hava geçirilmiştir. Termal analiz sisteminin sıcaklık ve ağırlık ölçümleme ayarları, firma tarafından sağlanan ağırlık ve sıcaklık ölçümleme malzemeleri kullanılarak termal analizlerin yapıldığı deney koşullarında gerçekleştirilmiştir.

3.5.2. Stronsiyum Kobaltit Sentezi Sırasında Oluşan Ara Ürünlerin ve Nihai Ürünün Elde Edildiği Deney Düzeneği

Stronsiyum kobaltit sentezi sırasında oluşan ara ürünler ve nihai ürün aşağı-yukarı hareket edebilen dikey elektrikli tüp fırınında (Protherm PC 442) elde edilmiştir. Dikey fırın yüksekliği 50 cm, iç çapı 8 cm ve cidar kalınlığı 5 mm olan alümina boru içermektedir. Fırının izoterm bölgesi ürünlerin elde edilmesi için uygun genişliktedir. Fırının içine sokulan kuvars tüpün boyu 60 cm, dış çapı 4 cm ve cidar kalınlığı 2 mm'dir. Kuvars tüpün açık ucuna paslanmaz çelik flanş monte edilmiştir. Kuvars tüp bu flanş yardımı ile T şeklinde flanşlı Al bağlantıya kaynak edilmiştir. Kuvars tüpe üstten giren ve dibine kadar uzanan gaz giriş borusu kaynatılmıştır. Bu şekilde tüpe giren havanın numuneye ısınarak gelmesi ve tüp içindeki bütün gazın kuvars tüpün üst kısmına kaynatılan çıkış borusundan dış ortama sürüklenmesi sağlanmıştır. Kuvars tüp çıkışına bağlanan plastik boru yardımı ile havanın ve gaz ürünlerin dış ortama verilmesi sağlanmıştır. Başlangıç karışımları 4 cm yüksekliğinde, 2 cm dış çapında ve 1 mm cidar kalınlığında silindirik alümina kroze (Degussit-Friatec) içine yerleştirilmiştir. Alümina kroze kuvars tüpün dibine oturtulmuştur. Kuvars tüpün dibi fırının

ortasına gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Numune sıcaklığını ölçmek için kullanılan Pt - Pt Rh (%10) termoelement çifti numuneyi içeren alümina krozenin hemen yanına yerleştirilmiştir. Ara ürünleri elde etmek için, sıcaklık kontrolörü (Protherm) yardımı ile numuneler 5 K dakika^{-1} lineer ısıtma hızı ile termal analiz ile belirlenmiş kritik sıcaklıklara ısıtılmış, bu sıcaklıklarda 1 saat süre ile izotermal şartlarda bekletilmiş ve 5 K dakika^{-1} soğutma hızı ile tekrar oda sıcaklığına soğutulmuştur. Nihai ürünü elde etmek için, başlangıç karışımı ara ürünlerin elde edildiği deney koşullarında 1373 K'e ısıtılmış, bu sıcaklıkta 2 saat izotermal şartlarda bekletilmiş ve oda sıcaklığına 5 K dakika^{-1} soğutma hızı ile soğutulmuştur. Agat havanda öğütülen numune tekrar aynı ısıtma koşullarında 1373 K'e ısıtılmış, bu sıcaklıkta izotermal koşullarda 2 saat daha bekletilmiş ve 5 K dakika^{-1} soğutma hızı ile oda sıcaklığına soğutulmuştur. Bu deney koşullarını uygulamadaki amaç, maddenin tamamen nihai ürün olan stronsiyum kobaltite dönüşümünün sağlanmasıdır. İyice öğütülen ara ve nihai ürünler kapaklı cam şişe içine yerleştirilerek desikatörde muhafaza altına alınmıştır.

3.5.3. Başlangıç Maddelerinin, Ara Ürünlerin ve Nihai Ürünün Karakterizasyonunda Kullanılan Kalitatif Analitik Teknikler

Başlangıç maddelerinin, ara ürünlerin ve nihai ürünün karakterizasyonunda XRD (X-Ray Diffraction) (GNR APD 2000) ve FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (Bruker) analitik teknikleri kullanılmıştır. Numuneler her iki analiz öncesi agat havanda iyice öğütülerek ince toz haline getirilmiştir. Numunelerin XRD diyagramları Cu-K_α monokromatik X-ışını (λ = 1.54056 Å) kullanılarak çizilmiştir. Numunelerin FT-IR spektrumları doğrudan toz halinde cihaza yerleştirildikten sonra oda sıcaklığında 400 - 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çekilmiştir.

3.5.4. Kantitatif Kimyasal Analiz Yöntemleri

3.5.4.1. Volumetrik Analiz (İyodometrik Titrasyon) Yöntemi

İyodometrik titrasyon yöntemi, oda sıcaklığındaki stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisini belirlemek amacı ile Takeda ve diğ. [9] tarafından önerilmiş ve bu çalışmada uygulanmıştır. Titrasyon kabı olarak tavanında üç adet şilifli boyun ve üst yan tarafında bir adet gaz çıkış borusu içeren dip tarafı düzleştirilmiş silindir şeklinde cam kap kullanılmıştır. Titrasyon kabının boyunlarından birincisine 6 M HCl (Merck) çözeltisi içeren şilif bağlantılı damlatma kabı, ikincisine 0.1 M ayarlı $Na_2S_2O_3$ (Merck) çözeltisi içeren şilif bağlantılı büret

ve üçüncüsüne Ar gazı beslemesine yarayan şilif bağlantılı gaz giriş borusu yerleştirilmiştir. Titrasyon kabı ısıtıcılı manyetik karıştırıcının üzerine monte edilmiştir. Titrasyon kabından sürekli olarak spektroskopik saflıkta Ar (HABAŞ) geçirilmiştir. Ar gazı 1.4 ppm O_2, 4.2 ppm N_2 ve 1 ppm H_2O içermektedir. Titrasyon kabına yaklaşık 5 g KI (Merck) katıldıktan sonra 20 mL saf su eklenmiştir. 0.2 g civarında oda sıcaklığındaki oksijen stokiometrisi belirlenecek numune titrasyon kabı içindeki çözeltiye eklenmiştir. Bütün bu işlemler sırasında titrasyon kabından Ar geçirilmeye devam edilmiştir. Numune üzerine dereceli damlatma kabından damla damla 50 mL 6 M HCl çözeltisi damlatılmıştır. Bu sırada çözelti bir manyet yardımı ile sürekli karıştırılmıştır. Katı analiz numunesi HCl çözeltisinde tamamen çözündüğü için ısıtmaya gerek kalmamıştır. HCl çözeltisi ilavesi ile birlikte I_2 oluşmuştur. Çözünürleştirmenin tamamlanmasından sonra titrasyon kabına 0.25 mol KOH (Merck) içeren 50 mL çözelti damla damla eklenmiş ve çözeltinin asitliğinin büyük bir bölümünün nötralleşmesi sağlanmıştır. Nötralleşme sırasında çözeltinin hafifçe ısınması söz konusu olduğundan soğuması için bir süre beklenmiştir. Titrasyon kabına taze hazırlanmış nişasta (Merck) çözeltisi indikatör olarak eklenerek çözeltide çözünmüş halde bulunan I_2, ayarlı $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre edilmiştir. Ayarlı $Na_2S_2O_3$ çözeltisi sarfiyatından stronsiyum kobaltitteki oksijen stokiometrisi hesaplanarak belirlenmiştir.

3.5.4.2. Karbonatlaştırma Prosesi

Chen ve diğ. [5] tarafından önerilen karbonatlaştırma prosesi, oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda bulunan stronsiyum kobaltitlerin oksijen stokiometrisini belirlemek için uygulanmaktadır. Stronsiyum kobaltit, yüksek sıcaklıktaki oksijen stokiometrisini belirlemek amacı ile termal analiz sisteminde 100 mL dakika^{-1} hava akış hızında 1223 K'e ısıtılmış ve bu sıcaklıkta denge durumu oluşuncaya kadar bekletilmiştir. Denge durumu oluştuğunda hava akışı yavaş yavaş kesilirken sisteme 100 mL dakika^{-1} akış hızı ile CO_2 (HABAŞ) verilmiştir. CO_2 ile stronsiyum kobaltit bozundurularak $SrCO_3$ ve CoO'e dönüştürülmüştür. Karbonatlaştırma işlemi izotermal şartlarda ağırlık artışı tamamlanarak ağırlıkta değişim olmayıncaya kadar devam edilmiştir. Stronsiyum kobaltitin 1223 K'deki oksijen stokiometrisi sisteme CO_2 vermeden önceki ve CO_2 verilmesi ile karbonatlaştırma prosesi tamamlandığındaki ağırlıkları dikkate alınarak stokiometrik hesaplamalarla belirlenmiştir. 1223 K sıcaklık ve bu sıcaklıkta belirlenen oksijen stokiometrisi, stronsiyum kobaltitin diğer sıcaklıklardaki oksijen stokiometrisini belirlemek için "referans noktası" olarak alınmıştır.

Farklı sıcaklıklardaki oksijen stokiometrisini belirlemek için stronsiyum kobaltit termal analiz sisteminde 10 K dakika^{-1} ısıtma hızı ve 100 mL dakika^{-1} hava akış hızı ile önceden belirlenen sıcaklıklara ısıtılmış ve bu sıcaklıklarda izotermal şartlarda ağırlığında değişme olmayıncaya kadar bekletilmiştir. Stronsiyum kobaltitin farklı sıcaklıklardaki oksijen stokiometrisi; her bir sıcaklıktaki ağırlığı, 1223 K sıcaklıktaki ağırlığı ve bu sıcaklıktaki oksijen stokiometrisi (referans noktası) dikkate alınarak stokiometrik hesaplamalarla belirlenmiştir.

3.5.4.3. ICP - OES Analiz Tekniği

Stronsiyum kobaltit üretiminde kullanılan başlangıç maddelerinin ve sentezlenen stronsiyum kobaltitlerin içerdiği Sr ve Co miktarları kantitatif olarak ICP - OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi) (Spectro Ciros Vision) cihazında belirlenmiştir. ICP - OES analizleri için numuneler derişik HCl çözeltisinde çözündürülmüş ve çözündürmenin tam olduğu kontrol edilmiştir. Stronsiyum kobaltit numunelerinin çözünürleştirilmesi 353 - 363 K sıcaklıktaki derişik HCl çözeltilerinde arada sırada karıştırılarak yapılmış ve tam çözünmeleri sağlanmıştır. Çözünme sonrası çözünürleştirme çözeltileri balon jojeye aktarılmış ve standart pipetlerle alınan çözeltiler cihazın okuma aralığına tekrar seyreltilmiştir. Cihaz, Sr ve Co elementlerini aynı anda kantitatif olarak belirleme özelliğine sahiptir. Standart çözeltiler hazırlanmış ve şiddet ile çözelti konsantrasyonu arasında kalibrasyon doğruları çizilmiştir. Cihaz spektroskopik saflıkta dinamik Ar gazı (HABAŞ) atmosferinde dikey plazma oluşturularak çalıştırılmıştır. Sr ve Co elementlerini içeren çözeltilerin ppm olarak konsantrasyonları emisyonun gerçekleştiği dalga boylarında gerçekleştirilmiştir. Analize tabi tutulan çözeltiler cihaza peristaltik pompa yardımı ile sevk edilmişlerdir.

3.5.4.4. $KMnO_4$ Çözeltisi İle Titrasyon (Volumetrik) Analiz Tekniği

$SrC_2O_4 \cdot 0.5H_2C_2O_4 \cdot H_2O$, $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$, ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın ve bunların karışımının içerdikleri $C_2O_4^{2-}$ iyonunun kantitatif olarak belirlenmesi, ayarlı $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyonu sonucu gerçekleşmiştir. Analize tabi tutulacak numune ağ. % 5'lik H_2SO_4 çözeltisinde çözündürülmüş, 328 - 333 K'e ısıtılmış ve manyetik karıştırıcıda karıştırılarak ayarlı 0.1 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre edilmiştir [63].

3.5.4.5. Nötralleşme Titrasyonu (Volumetrik Analiz Tekniği)

$SrCO_3$ ve $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$'ın ve bunların karışımının içerdiği hidroksil (OH^-) ve karbonat (CO_3^{2-}) iyonlarının miktarları kantitatif olarak nötralleşme titrasyonu ile belirlenmiştir [63]. Analize tabi tutulacak numuneler, içerdikleri hidroksil ve karbonat iyonlarının tamamen reaksiyona girmesi için gerekli miktardan daha fazla miktarda ayarlı 0.1 N HCl çözeltisi (Merck, titrisol) ile muamele edilmiştir. Bu muamele sırasında hidroksil grupları tamamen H_2O'ya dönüşürken karbonat iyonları da önce karbonik aside dönüşmekte ve karbonik asidin bozunması sonucu da CO_2 gazı şeklinde çözeltiyi terk etmektedir. Analize tabi tutulacak numune beherde önce su ile muamele edilmiş ve devamında ayarlı 0.1 N HCl çözeltisinin ilavesi yavaş bir şekilde beherdeki içerik manyetik karıştırıcı üzerinde sürekli karıştırılarak yapılmıştır. CO_2 gazı çıkışı köpürmeye neden olabileceği için ayarlı HCl çözeltisinin eklenmesi oldukça yavaş yapılmıştır. Ayarlı 0.1 N HCl çözeltisinin fazlası ayarlı 0.1 N KOH çözeltisi (Merck, titrisol) ile metiloranj indikatörlüğünde renk dönüşümü oluncaya kadar titre edilmiştir. Numuneye eklenen ayarlı 0.1 N HCl çözeltisi hacmi ve ayarlı 0.1 N HCl çözeltisi fazlasını nötralleştirmek için titrasyon sırasında sarf edilen ayarlı 0.1 N KOH çözeltisi hacminden, numunelerin içerdiği $SrCO_3$ ve $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ miktarları kantitatif olarak belirlenmiştir.

3.5.5. WolframAlpha Bilgisayar Programı

Çöktürme tekniğinin uygulandığı tüm deneylerde, çöktürme sırasında gerçekleşen reaksiyonlara ait denge sabitleri ve çözünürlük çarpımı bağıntıları, bileşenlere ait kütle denklik bağıntıları ve çözünen iyonlara ait şarj denkliği bağıntılarının türetilmesiyle 2, 3 ve 4 bilinmeyenli non-lineer bağıntılar elde edilmiştir. Bu non-lineer bağıntıların çözülmesi amacı ile WolframAlpha bilgisayar programı kullanılmıştır. Bağıntıların çözülmesi ile bileşiklerin hangi pH aralıklarında çökebileceği, çözeltinin çöktürme başlangıcı ve bitişindeki pH değerleri, çöktürme işlemi tamamlandığında suda çözünen iyonların konsantrasyonları ve çöken maddelerin Sr ve Co oranları açısından ekimolar olup olmadığı bilgilerine ulaşılmıştır.

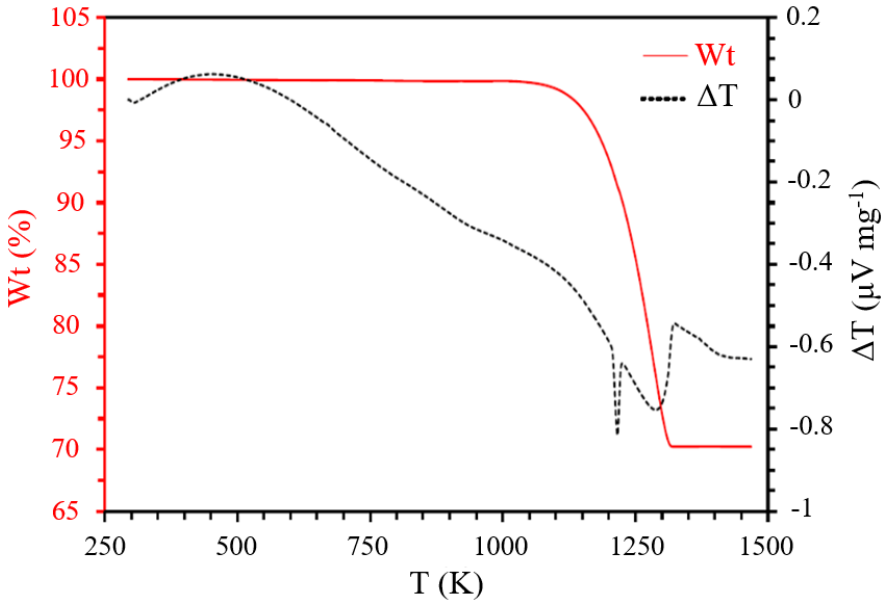
4. BULGULAR

4.1. $SrCO_3$ VE Co_3O_4 BAŞLANGIÇ MADDELERİNDEN SERAMİK ÜRETİM YÖNTEMİ İLE STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİMİ

4.1.1. $SrCO_3$'ın Dinamik Kuru Hava Ortamında Termal Analizi ve Karakterizasyonu

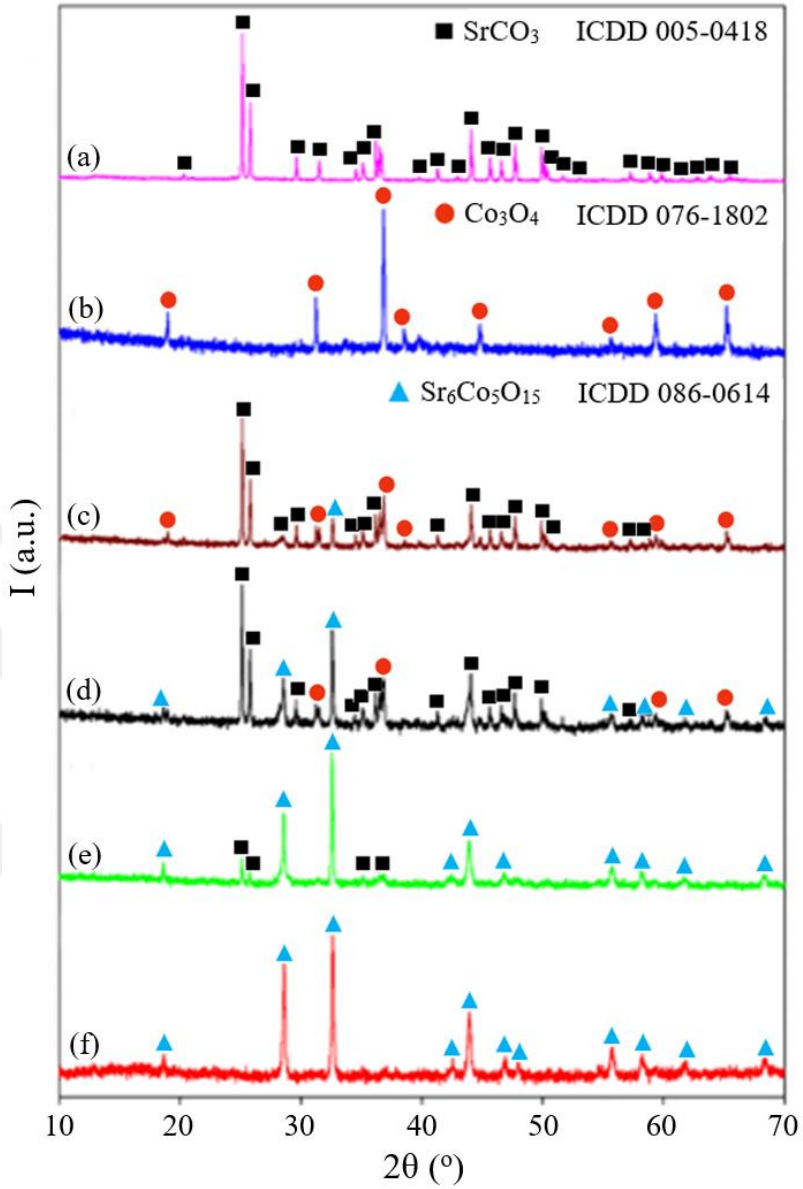
Ekimolar oranda Sr ve Co (n_{Sr} : n_{Co} = 1 : 1) içeren stronsiyum kobaltitin seramik üretim yöntemi (katı hal reaksiyon tekniği) ile sentezlenmesi için başlangıç maddesi olarak ticari olarak satılan $SrCO_3$ kullanılmıştır. TG diyagramından (Şekil 4.1) $SrCO_3$'ın SrO'e bozunmasının (dekarbonizasyon) (Reaksiyon 4.1) 1025 K'de başladığı ve 1320 K'de tamamlandığı görülmektedir. DTA diyagramı (Şekil 4.1) $SrCO_3$'ın bozunma reaksiyonunu endotermik pik vererek teyit etmektedir. Ancak DTA diyagramında endotermik pikle beraber 1204 K'de minimum göstermeye başlayan keskin bir endotermik pik daha oluşmaktadır. Al-Newaiser ve diğ. [64] bu endotermik pikin $SrCO_3$'ın ortorombik kristal yapıdan hekzagonal kristal yapıya allotropik dönüşümü sırasında oluştuğunu belirtmişlerdir. Knacke ve diğ. [65], allotropik dönüşüm sıcaklığını 1197 K olarak vermişlerdir. $SrCO_3$'ın SrO'e dönüşmesi tamamlandığında TG diyagramından belirlenen % 70.23 ağırlık değeri teorik olarak hesaplanan % 70.19 ağırlık değeri ile iyi bir uyum içindedir.

$$SrCO_3 \leftrightarrows SrO + CO_2 \qquad (4.1)$$



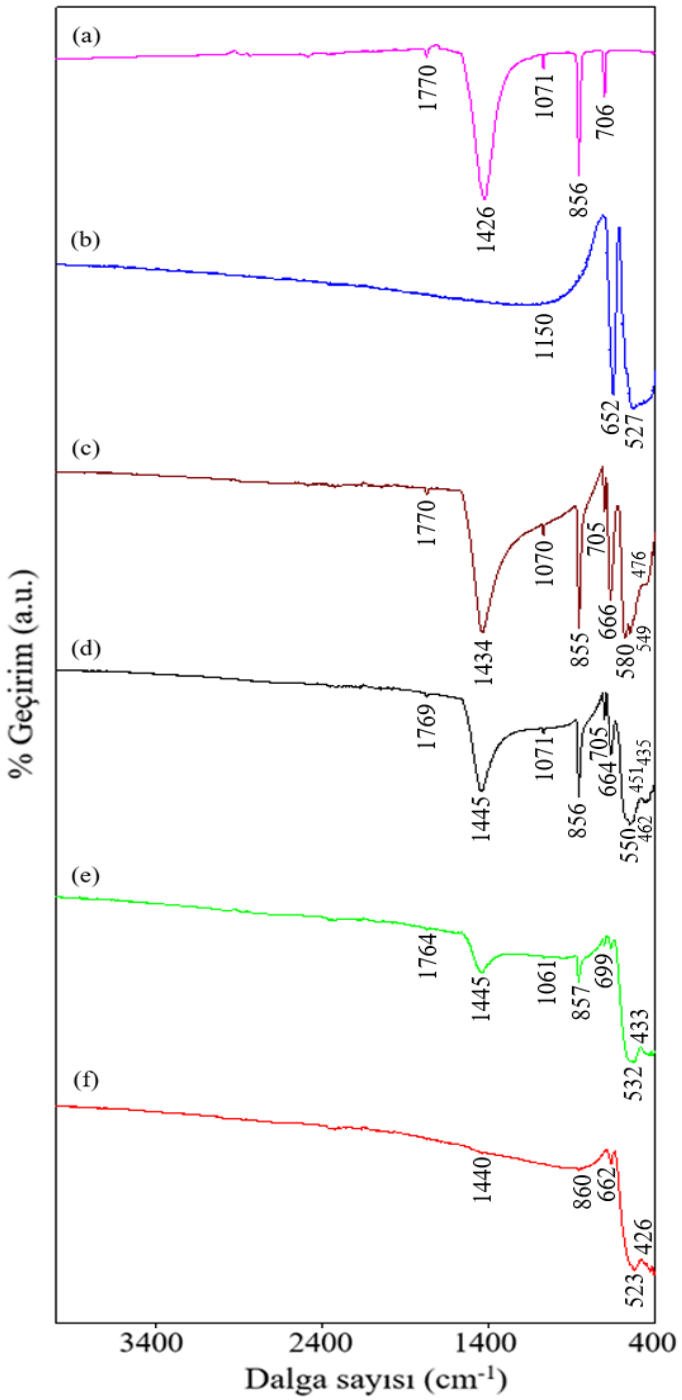
Şekil 4.1: $SrCO_3$'ın TG/DTA diyagramları ($SrCO_3$: 47.168 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

$SrCO_3$'ın XRD diyagramı (Şekil 4.2a) ICDD 005-0418 nolu kartta belirtilen piklerle birebir uyum içindedir ve maddenin ortorombik kristal yapısında olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.2: $SrCO_3$ (a), Co_3O_4 (b) ve SC - CO karışımından 1103 K (c), 1153 K (d), 1253 K (e) sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerin ve 1373 K'de elde edilen son ürünün (f) oda sıcaklığındaki XRD diyagramları

$SrCO_3$'ın FT-IR spektrumu (Şekil 4.3a) içerdiği CO_3^{2-} anyonundaki bağlara ait absorbsiyon bandlarını içermektedir. 1426 cm^{-1}'de merkezlenen geniş kuvvetli şiddetteki absorbsiyon bandı asimetrik gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 706 ve 856 cm^{-1}'de görülen dar keskin absorbsiyon bandları sırasıyla düzlem dışı ve düzlem içi bükülme titreşimleri nedeniyle oluşmaktadır. 1071 ve 1770 cm^{-1}'de çok zayıf keskin absorbsiyon bandları simetrik gerilme titreşimi sonucu oluşmaktadır. Bu çalışmadaki FT-IR bulguları, Davar ve diğ. [66]'nin bulguları ile iyi bir uyum içindedir.



Şekil 4.3: $SrCO_3$ (a), Co_3O_4 (b) ve SC - CO karışımından 1103 K (c), 1153 K (d), 1253 K (e) sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerin ve 1373 K'de elde edilen son ürünün (f) oda sıcaklığındaki FT-IR spektrumları

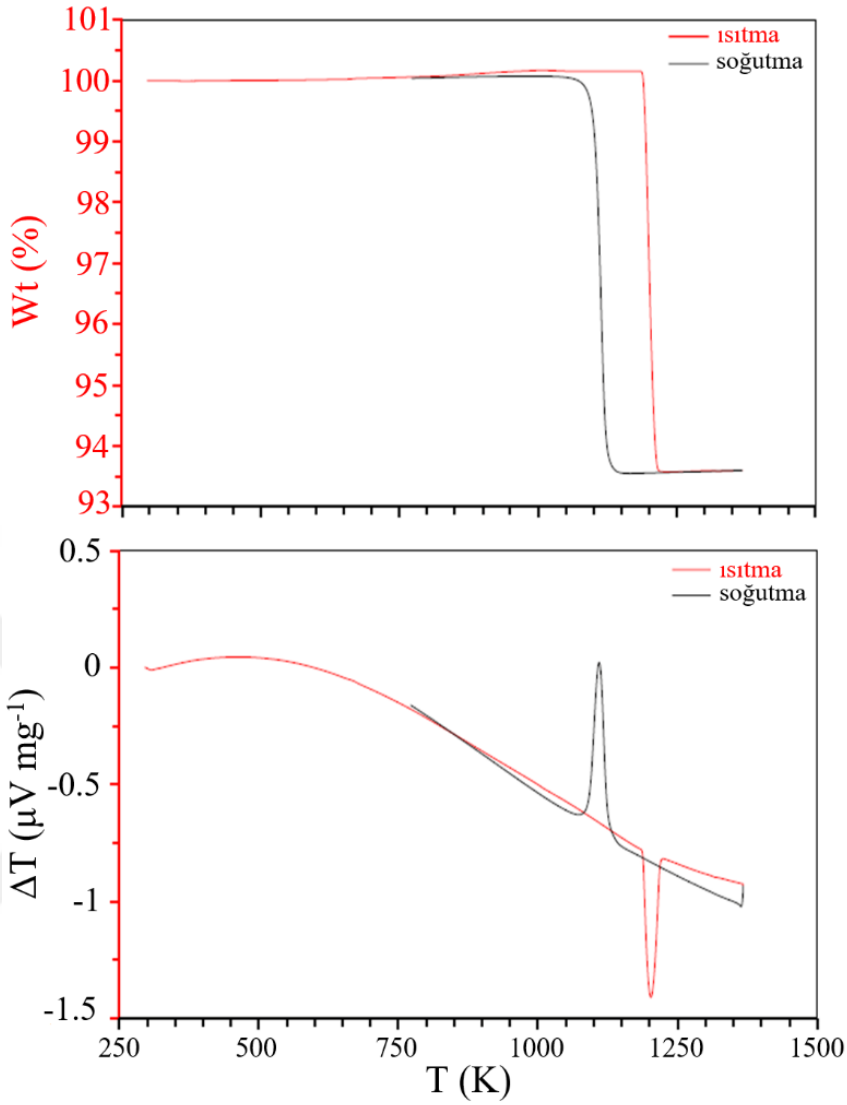
TG/DTA, XRD ve FT-IR analiz sonuçları $SrCO_3$'ın stronsiyum kobaltit sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilecek saflıkta olduğunu göstermektedir.

4.1.2. Co_3O_4'in Dinamik Kuru Hava Ortamında Termal Analizi ve Karakterizasyonu

Ekimolar oranda Sr ve Co ($n_{Sr} : n_{Co} = 1 : 1$) içeren stronsiyum kobaltitin seramik üretim yöntemi (katı hal reaksiyon tekniği) ile sentezlenmesi için başlangıç maddesi olarak ticari olarak satılan Co_3O_4 kullanılmıştır. TG diyagramından (Şekil 4.4) Co_3O_4'in CoO'e bozunmasının (deoksidasyon) (Reaksiyon 4.2) çok dar bir sıcaklık aralığı olan 1185 - 1220 K aralığında gerçekleştiği görülmektedir. DTA diyagramı (Şekil 4.4) 35 K'lik bu dar sıcaklık aralığında keskin bir endotermik pik vererek Co_3O_4'in bozunmasını teyit etmektedir. Co_3O_4'in CoO'e bozunması tamamlandığında TG diyagramından belirlenen % 93.60 ağırlık değeri teorik olarak hesaplanan % 93.36 ağırlık değeri ile iyi bir uyum içindedir.

$$2\ Co_3O_4 \leftrightarrows 6\ CoO + O_2 \qquad (4.2)$$

Co_3O_4'in ısıtılması ile oluşan CoO'in termal analizde gelinen son sıcaklıkta bekletilmeksizin devamında 5 K dakika^{-1} soğutma hızı ve 100 mL dakika^{-1} hava akış hızı ile oda sıcaklığına soğutulması sırasında çekilen TG/DTA diyagramları da Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Soğuma sırasında Co_3O_4'in bozunmasını tamamladığı 1220 K'e gelindiğinde, CoO kararlılığını sürdürmekte ve gecikme (histerezis) göstererek yaklaşık 90 K gibi daha düşük bir sıcaklıkta Reaksiyon 4.2'nin tersi bir reaksiyonla Co_3O_4'e oksitlenmeye başlamaktadır. Oksitlenme reaksiyonu deoksidasyon reaksiyonuna paralel bir davranış göstermekte ve CoO'in tamamına yakını dar bir sıcaklık aralığında Co_3O_4'e oksitlenmektedir. DTA diyagramı oksitlenme reaksiyonunun oluşumunu dar sıcaklık aralığında şiddetli ekzotermik pik vererek desteklemektedir.



Şekil 4.4: Co_3O_4'ın ısıtılması ve soğutulması sırasında elde edilen TG/DTA diyagramları (Co_3O_4: 51.431 mg, ısıtma / soğutma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

Saf Co_3O_4'ın XRD diyagramı (Şekil 4.2b) ICDD 076-1802 nolu kartta belirtilen piklerle birebir uyum içindedir ve maddenin kübik kristal yapısında olduğunu göstermektedir.

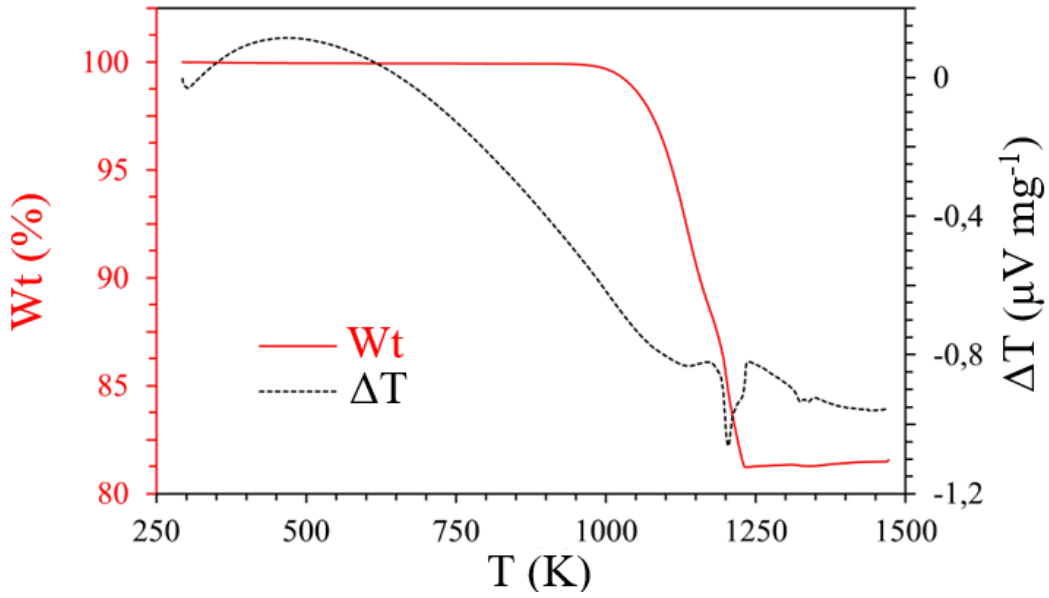
Co_3O_4'ın FT-IR spektrumu (Şekil 4.3b) 652 cm^{-1}'de dar keskin şiddette absorbsiyon bandı ile 527 ve 1150 cm^{-1}'de merkezlenen geniş absorbsiyon bandlarını içermektedir. Patel ve diğ. [67], 566 ve 662 cm^{-1}'de kuvvetli absorbsiyon bandlarının sırasıyla tetrahedral olarak koordine olmuş Co^{2+} metal iyonları ve oktahedral olarak koordine olmuş Co^{3+} metal iyonlarının metal oksitteki gerilme titreşimlerine ait olduklarını vurgulamışlardır. Bu tez çalışmasında elde edilen 652 ve 527 cm^{-1}'deki absorbsiyon bandlarının Patel ve diğ. [67]'nin

çalışmasında elde edilen 662 ve 566 cm^{-1} absorbsiyon bandları ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

TG/DTA, XRD ve FT-IR analiz sonuçları Co_3O_4'ın saf olduğunu ve stronsiyum kobaltit sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

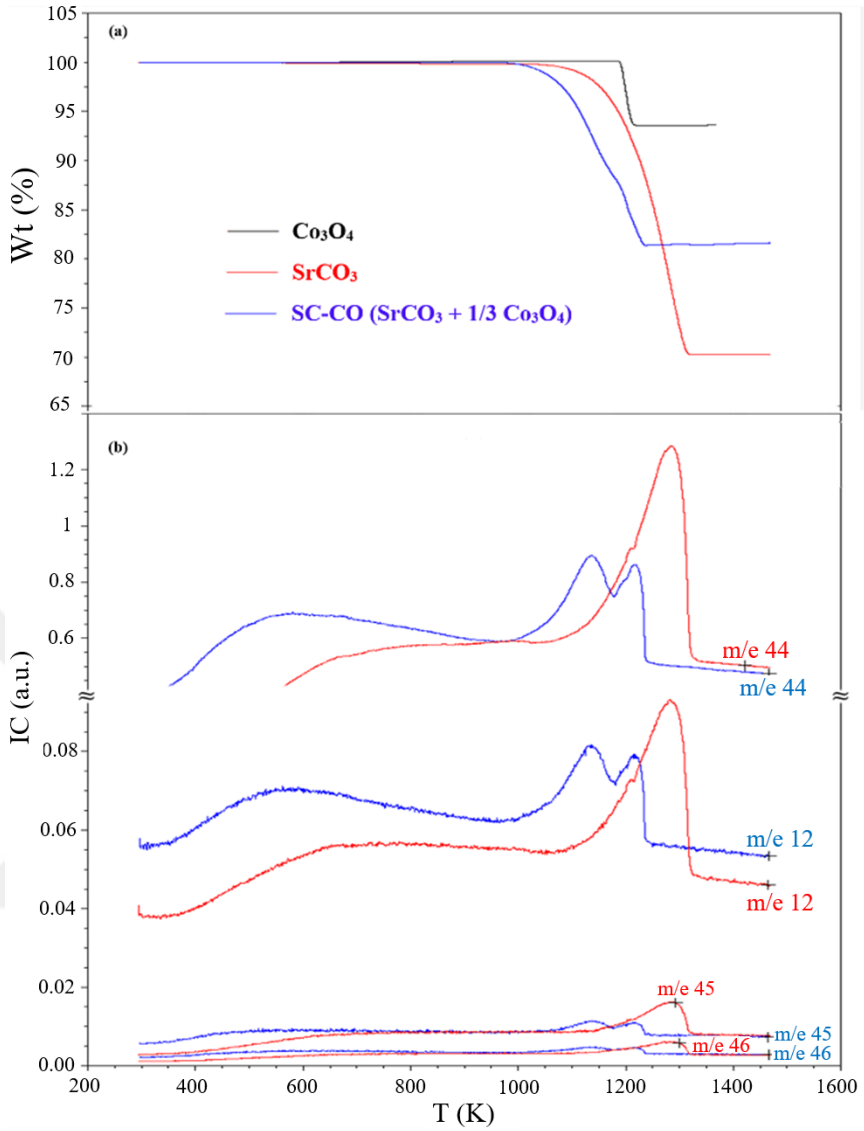
4.1.3. Dinamik Kuru Hava Ortamında Termal Analiz Sırasında SC-CO Karışımından Stronsiyum Kobaltit Oluşum Mekanizmasının Belirlenmesi

Ekimolar oranda Sr ve Co ($n_{Sr} : n_{Co} = 1 : 1$) içeren stronsiyum kobaltitin seramik üretim yöntemi (katı hal reaksiyon tekniği) ile sentezlenmesi için başlangıç maddeleri olarak kullanılan $SrCO_3$ ve Co_3O_4'ın 1 : 1/3 mol oranlarında karıştırılması ile hazırlanan karışımın (SC - CO) 5 K $dakika^{-1}$ ısıtma hızı ve 100 mL $dakika^{-1}$ hava akış hızında çekilen TG/DTA diyagramları Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5: SC-CO karışımının TG/DTA diyagramları (SC - CO: 37.287 mg, ısıtma hızı: 5 K $dakika^{-1}$, hava akış hızı: 100 mL $dakika^{-1}$)

Karşılaştırma yapabilmek ve deney sonuçlarını yorumlamak amacı ile başlangıç maddeleri olarak kullanılan $SrCO_3$ ve Co_3O_4'ın ve bunların karıştırılması ile hazırlanan SC-CO karışımının TG diyagramları tekrar ve $SrCO_3$ ile SC-CO karışımının dinamik hava ortamında termal analizi sırasında çekilen MS diyagramları Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6: $SrCO_3$, Co_3O_4 ve SC-CO'in TG diyagramları (a) ile $SrCO_3$ ve SC-CO'in MS diyagramları (b) ($SrCO_3$: 47.168 mg, Co_3O_4: 51.431 mg, SC-CO: 37.287 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

Ekimolar oranda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltit sentezi sırasında oluşan reaksiyonlara ait mekanizmaların belirlenmesi amacı ile TG/DTA-MS diyagramlarından (Şekil 4.6) yararlanılmıştır. Bu diyagramlardan belirlenen 1103, 1153 ve 1253 K kritik ara sıcaklıklarda ve 1373 K son kritik sıcaklıkta Bölüm 3.5.2'de açıklandığı şekilde reaksiyon ürünleri üretilmiştir. Ürünlerin oda sıcaklığında çekilen XRD ve FT-IR diyagramları sırası ile Şekil 4.2 ve 4.3'te gösterilmiştir.

TG diyagramı, SC-CO karışımının 952 K'e kadar ağırlığında bir değişim olmadığını göstermektedir (Şekil 4.6). Bu sonuç, ağırlık azalmasının $SrCO_3$'ın tek başına iken ağırlık

azalmasına uğramaya başladığı 1025 K sıcaklıktan daha düşük sıcaklıkta yavaş bir şekilde başladığını göstermektedir. Bunun nedeni $SrCO_3$'ın Reaksiyon 4.1'e göre bozunmaya başlaması ile birlikte oluşan SrO'in karışımda bulunan Co_3O_4 ile stronsiyum kobaltit oluşturmak üzere reaksiyona girmesidir (Reaksiyon 4.3). Reaksiyon 4.1'e göre oluşan SrO'in Co_3O_4 ile Reaksiyon 4.3'e göre reaksiyona girmesi nedeniyle Le Chatelier Prensibi gereği Reaksiyon 4.1 sağ tarafın lehine daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmeye başlamaktadır. Tersinir gerçekleşen denge halindeki bir kimyasal reaksiyonda basınç, sıcaklık veya reaktanların ya da ürünlerin konsantrasyonları parametrelerinde herhangi bir değişiklik meydana gelirse, denge bir tarafın lehine bozulmaktadır. Le Chatelier Prensibine göre; dengenin yeniden sağlanabilmesi için reaksiyon, dengenin bozulduğu yönün tersi yönde gerçekleşme eğilimi göstermektedir. MS diyagramı SC-CO karışımından CO_2 çıkışının saf $SrCO_3$'ten CO_2 çıkışına nazaran daha düşük sıcaklıklarda başladığını (CO_2 (m:e = 44, 45 ve 46) ve C (m:e = 12) teyit etmektedir. Reaksiyon 4.1 endotermik bir reaksiyon iken, Reaksiyon 4.3 ekzotermik bir reaksiyondur. Bu iki zıt etkinin birlikte meydana gelmesi, DTA diyagramında önce endotermik ve devamında ekzotermik bölgeye doğru pik oluşumuna ve bunun sonucu olarak TG diyagramında bir büküm bölgesinin oluşmasına neden olmaktadır (Şekil 4.5). 1200 K civarında reaksiyona girmemiş $SrCO_3$ allotropik dönüşüme uğramakta ve bunun sonucu olarak DTA diyagramı bu durumu keskin bir endotermik pik olarak göstermektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte $SrCO_3$ Reaksiyon 4.1'e göre bozunmaya devam ederken aynı zamanda $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ortamda bulunan Co_3O_4 ile reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.4). Bu sıcaklık civarında Co_3O_4'ın CoO'e bozunması da (Reaksiyon 4.2) söz konusudur. Reaksiyon 4.1 ile beraber Reaksiyon 4.2, 4.3, 4.4'ün ve $SrCO_3$'ın allotropik dönüşüm reaksiyonlarının da oluşması DTA diyagramında bu reaksiyonların oluştuğu sıcaklık aralığında birbirini takip eden piklerin oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca MS diyagramları CO_2 çıkışının birbirini takip eden iki kademede oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.6). Bu davranış tek kademede CO_2 çıkışı gösteren saf $SrCO_3$'ın bozunmasından farklıdır. Bu bulgular $SrCO_3$'ın bozunması ile birlikte stronsiyum kobaltitlerin de Reaksiyon 4.3 ve 4.4'e göre oluştuklarına açıklık kazandırmaktadır. Jankovsky ve diğ. [34], Reaksiyon 4.4'ün ısıtma sırasında deneysel olarak 1176 K ve termodinamik hesaplamalar sonucu 1169 K'de oluştuğunu belirlemişlerdir. Bu tez çalışmasındaki bulgu ile Jankovsky ve diğ. [34]'nin bulguları birbirini destekler niteliktedir.

Jankovsky ve diğ. [34]'ne göre $Sr_2Co_2O_5$ 1176 K'den daha yüksek sıcaklıklarda dengeli ısıtma durumunda kararlı halini korumaktadır.

$$6\ SrO + 5/3\ Co_3O_4 + (\ 7/6 - \beta/2\ )\ O_2 \rightarrow Sr_6Co_5O_{15-\beta} \quad (4.3)$$

$$Sr_6Co_5O_{15-\beta} + 1/3\ Co_3O_4 \leftrightarrows 3\ Sr_2Co_2O_{5-\delta} + (2/3 + 3\delta/2 - \beta/2)\ O_2 \quad (4.4)$$

SC-CO karışımının TG diyagramı ağırlık azalmasının 1235 K'de tamamlandığını göstermektedir. Ağırlık azalmasının tamamlanmasından sonra maddede az da olsa ağırlık artışı olmaktadır. Bunun nedeni, bu sıcaklığa kadar oluşan stronsiyum kobaltitin içermesi gereken oksijen içeriğine ulaşmamış olmasından diğer bir ifade ile oksijen denge koşullarının oluşmamasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle numune havadaki O_2'i bünyesine bağlamaya devam etmektedir. DTA diyagramı ağırlık azalması sırasında birbirini takiben üç adet endotermik ve ağırlık azalmasını takiben düşük de olsa ağırlık artışı sırasında birbirini takip eden iki adet çok zayıf şiddette endotermik pik içermektedir. Tüm bu pikler Reaksiyon 4.1 - 4.4 şeklinde oluşan reaksiyonlara iştirak eden ısıların bir sonucu olarak oluşmaktadır.

4.1.4. Stronsiyum Kobaltit Sentezi Sırasında Oluşan Ara Ürünlerin ve Son Ürünün Karakterizasyonu

Kritik sıcaklık olarak seçilen 1103 K'de elde edilen maddenin oda sıcaklığındaki XRD diyagramı (Şekil 4.2c) $SrCO_3$ (ICDD 005-0418) ve Co_3O_4 (ICDD 076-1802) başlangıç maddelerine ait piklerin yanı sıra $Sr_6Co_5O_{15}$ (ICDD 086-0614) maddesine ait pikleri de içermektedir. $SrCO_3$ ve Co_3O_4 maddelerine ait piklerin şiddetinin saf halde iken elde edilen piklerin şiddetinden bir miktar daha düşük olduğu görülmektedir. Hem $SrCO_3$ ve Co_3O_4 maddelerinin piklerinin şiddetinin azalma göstermesi, hem de $Sr_6Co_5O_{15}$ maddesine ait piklerin zayıf şiddette de olsa diyagramda görülmesi Reaksiyon 4.1 ve devamında Reaksiyon 4.3'ün gerçekleşerek $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturmaya başladığını kanıtlamaktadır. Bu sonuç, Jankovsky ve diğ. [34]'nin 1176 K'in altındaki sıcaklıklarda denge koşulları oluştuğunda ekimolar miktarda Sr ve Co içeren başlangıç maddelerinden kararlı fazlar olarak 1 mol $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ yanında 1/3 mol Co_3O_4'ın bulunduğu şeklindeki bulgusu ile uyum içindedir. Bu sonuç, bu tez çalışmasındaki termal analiz sonuçları ile de uyum halindedir.

1103 K kritik sıcaklığında elde edilen maddenin oda sıcaklığındaki FT-IR spektrumu (Şekil 4.3c) $SrCO_3$'a ait 1770, 1434, 1070, 855 ve 705 ve Co_3O_4'e ait 666 ve 549 cm^{-1}'deki absorbsiyon bandlarını saf maddelerinkine nazaran biraz daha düşük şiddette içermektedir.

FT-IR spektrumu aynı zamanda 580 ve 476 cm^{-1}'de absorbsiyon bandları içermektedir. Makhloufi ve Omari [68], elde ettikleri FT-IR spektrumunda 580 ve 480 cm^{-1}'deki absorbsiyon bandlarının stronsiyum kobaltitteki Sr-O ve Co-O gruplarındaki asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bu tez çalışmasında elde edilen FT-IR analiz bulguları, karışımın 1103 K'e ısıtılması ile $SrCO_3$ ve Co_3O_4'ın miktarlarında azalma olduğunu buna mukabil $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'ın oluşmaya başladığını teyit etmektedir.

Kritik sıcaklık olarak seçilen 1153 K'de elde edilen maddenin oda sıcaklığındaki XRD diyagramı (Şekil 4.2d), 1103 K'de elde edilen maddenin XRD diyagramına benzemekte ancak $SrCO_3$ ve Co_3O_4 başlangıç maddelerine ait piklerin şiddetinde azalma ve $Sr_6Co_5O_{15}$ maddesine ait piklerin şiddetinde ise artış olduğu gözlenmektedir. Bu sonuç, $SrCO_3$'ın bozunmaya (Reaksiyon 4.1) ve bozunma sonucu oluşan SrO'nın Co_3O_4 ile reaksiyona girerek $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturmaya (Reaksiyon 4.3) devam ettiğini kanıtlamaktadır.

1153 K kritik sıcaklığında elde edilen maddenin oda sıcaklığındaki FT-IR spektrumu (Şekil 4.3d) $SrCO_3$'a ait 1769, 1445, 1071, 856 ve 705 ve Co_3O_4'e ait 664 ve 550 cm^{-1}'deki absorbsiyon bandlarını 1103 K'de elde edilen maddeninkine nazaran daha düşük şiddette içermektedir. Bu sonuç, sıcaklığın 50 K arttırılması ile $SrCO_3$ ve Co_3O_4'in $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturmak üzere reaksiyona girdiklerini teyit etmektedir. FT-IR spektrumu, küçük dalga sayıları olan 462, 451 ve 435 cm^{-1}'de içerdiği absorbsiyon bandları ile $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşumunu desteklemektedir.

Kritik sıcaklık olarak seçilen 1253 K'de elde edilen maddenin oda sıcaklığındaki XRD diyagramı (Şekil 4.2e), bir önceki sıcaklıkta elde edilen maddenin XRD diyagramından farklı olarak $SrCO_3$'ın piklerini zayıf şiddette içerirken karışımda az miktarda bulunan Co_3O_4'in piklerini içermemektedir. Diğer taraftan $Sr_6Co_5O_{15}$'a ait piklerin, bir önceki diyagramda bulunan $Sr_6Co_5O_{15}$'a ait piklere göre daha şiddetli olduğu görülmektedir. Jankovsky ve diğ. [34]'ne göre 1176 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ile Co_3O_4 arasındaki reaksiyon sonucu $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşmaktadır. Ancak $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ soğuma sırasında Reaksiyon 4.4'ün ters yönde gerçekleşmesi sonucu tekrar $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ile Co_3O_4'e dönüşmektedir. Bu nedenle XRD diyagramı $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'ın piklerini içermekte ve karışımda az miktarda bulunan Co_3O_4'e ait pikleri içermemektedir. Bütün bu sonuçlar, 1253 K'de $SrCO_3$'ın bozunmasının ve $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşumunun tamamlanmaya yaklaştığını kanıtlamaktadır.

1253 K kritik sıcaklığında elde edilen maddenin oda sıcaklığındaki FT-IR spektrumu (Şekil 4.3e) $SrCO_3$'a ait 1764, 1445, 1061, 857 ve 699 ve Co_3O_4'e ait 661 ve 532 cm^{-1}'deki absorbsiyon bandlarını bir önceki kritik sıcaklık olarak belirlenen 1153 K'de elde edilen maddeninkine nazaran daha düşük şiddette içermektedir. Bu sonuç sıcaklığın 100 K daha arttırılması ile $SrCO_3$'ın bozunarak oluşturduğu SrO'in ortamda mevcut Co_3O_4 ile reaksiyona girerek $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturmaya devam ettiğini (Reaksiyon 4.3) ve oluşan $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'in tekrar Co_3O_4 ile reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'a dönüştüğünü (Reaksiyon 4.4) göstermektedir. FT-IR spektrumu oda sıcaklığında çekildiği için madde $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ yerine Co_3O_4 ve $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ madde karışımından ibarettir. $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'in oda sıcaklığındaki karışım içindeki varlığı, FT-IR spektrumunda 433 cm^{-1}'deki küçük dalga sayısında elde edilen absorbsiyon bandları ile de teyit edilmektedir. Bunun nedeni yukarıda açıklandığı gibi Jankovsky ve diğ. [34]'nin 1176 K olarak belirledikleri sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda oluşan $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'in hava ortamında soğuması sırasında gecikme (histerezis) göstererek 1176 K'den daha düşük sıcaklıkta tekrar $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4'e bozunmasıdır (Reaksiyon 4.4).

$SrCO_3$'ın bozunmasını tamamlamadığı ve Co_3O_4'in bozunma sıcaklığının aşıldığı sıcaklıklarda $SrCO_3$'ın dekarbonizasyonundan oluşan SrO ile Co_3O_4'in deoksidasyonundan oluşan CoO havanın O_2'i ile birleşerek önce $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ (Reaksiyon 4.5) oluşturmaktadır. Bu reaksiyonunun devamında $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ile CoO ve havanın O_2'i arasında $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşmaktadır (Reaksiyon 4.6). Reaksiyon 4.3 ve 4.5, havanın O_2'nin de katıldığı katı hal difüzyonuna dayalı reaksiyonlar iken, Reaksiyon 4.4 ve 4.6, O_2'nin yapıyı terk ettiği katı hal reaksiyonuna dayalı reaksiyonlardır. Katı hal reaksiyonları uzun sürelere ihtiyaç göstermektedir. Bu nedenle stronsiyum kobaltit sentezi sırasında gerek oluşumu için, gerekse oksijen stokiometrisinin denge oksijen değerine ulaşması için yüksek sıcaklıklarda izotermal şartlarda hava ortamında uzun süre bekletilmesi gerekmektedir.

$$6\ SrO + 5\ CoO + (2 - \beta/2)\ O_2 \rightarrow Sr_6Co_5O_{15-\beta} \quad (4.5)$$

$$Sr_6Co_5O_{15-\beta} + CoO \leftrightarrows 3\ Sr_2Co_2O_{5-\delta} + (1/2 + 3\delta/2 - \beta/2)\ O_2 \quad (4.6)$$

Son kritik sıcaklık olarak seçilen 1373 K'de elde edilen maddenin oda sıcaklığındaki XRD diyagramı (Şekil 4.2f), bir önceki sıcaklıkta elde edilen maddenin XRD diyagramından farklı olarak sadece $Sr_6Co_5O_{15}$'ın piklerini içermektedir. Bu durum, sıcaklık 1176 K'nin üzerinde olduğu için $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşumunun tamamlandığını ve soğuma sırasında önce Reaksiyon

4.6'nın ters yönde ve devamında gecikmeli olarak Reaksiyon 4.2'nin ters yönde gerçekleşmesi sonucu $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'e ve Co_3O_4'e dönüştüğünü göstermektedir. $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ yanında ağ. % 7.04 oranında bulunan Co_3O_4'ın piklerini XRD diyagramında görmek mümkün olmamıştır.

1373 K kritik sıcaklığında elde edilen maddenin oda sıcaklığındaki FT-IR spektrumu (Şekil 4.3f) daha önceki sıcaklıklarda elde edilen $SrCO_3$'a ait zayıf şiddetteki absorbsiyon bandlarının çoğunu içermezken, kuvvetli şiddette görülen absorbsiyon bandlarından 1440 ve 860 cm^{-1}'deki absorbsiyon bandlarını ise çok zayıf şiddette içermektedir. FT-IR spektrumu Co_3O_4'e ait 662 ve 523 cm^{-1}'deki ve $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'deki Sr - O ve Co - O bağlarına ait 426 cm^{-1}'deki absorbsiyon bandını ise belirgin bir şiddette içermektedir. Bu sonuç, 1373 K'de $SrCO_3$'ın tamamen bozunarak oluşturduğu SrO'in ortamda mevcut Co_3O_4 veya CoO ile reaksiyona girerek $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturduğunu (Reaksiyon 4.3 ve 4.5) ve oluşan $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'in tekrar Co_3O_4 veya CoO ile reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'a dönüştüğünü (Reaksiyon 4.4 ve 4.6) göstermektedir. FT-IR spektrumu oda sıcaklığında çekildiği için madde $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ yerine $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 madde karışımından ibarettir. Bunun nedeni 1253 K'de elde edilen maddenin FT-IR spektrumunun yorumlanması sırasında açıklanmıştır.

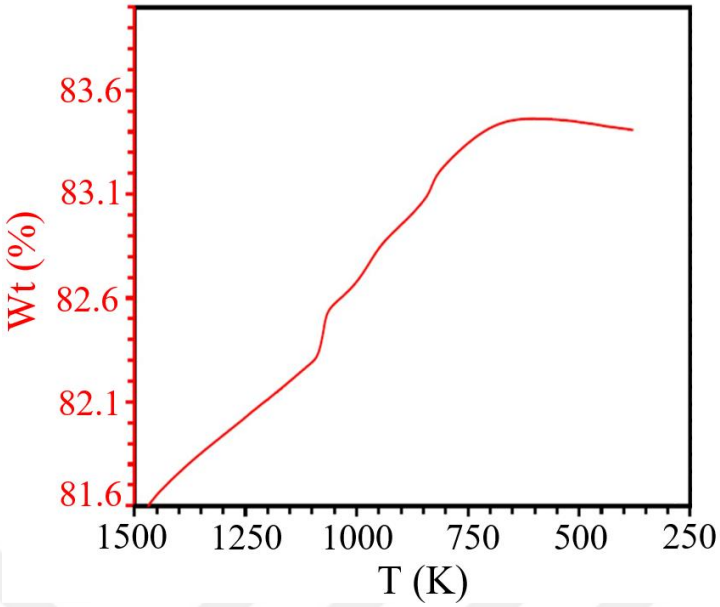
4.1.5. Stronsiyum Kobaltitteki Oksijen Stokiometrisinin Belirlenmesi

SC-CO karışımı termal analiz sırasında ısıtıldığında $SrCO_3$'ın bozunmasının tamamlanmasından sonra TG diyagramında ağırlığının az da olsa değişkenlik göstermesi, oluşan stronsiyum kobaltitin denge koşullarına ulaşmadığını ve dolayısıyla artan sıcaklıkla oksijen stokiometrisinde değişim olduğunu göstermektedir. SC-CO karışımı, sıcaklık 1468 K'e ulaştığında % 81.60 ağırlık göstermektedir (Şekil 4.5). Bu ağırlık değeri ve oda sıcaklığındaki başlangıç maddesinin kimyasal bileşimi referans noktası olarak dikkate alınarak 1468 K'de $2.5 - \delta = 2.463$ ($SrCoO_{2.463}$) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre SC-CO maddesinin termal analiz sırasında 1468 K'e ısıtılması sırasında $SrCoO_{2.463}$ oluşmaktadır.

Termal analiz sırasında oluşan $SrCoO_{2.463}$, stronsiyum kobaltitlerin önemli bir özelliği olan soğuma sırasında bünyelerine havanın O_2'ini bağlama özelliğini belirlemek amacı ile 1468 K'de hiç bekletilmeden tekrar 373 K'e kadar 5 K $dakika^{-1}$ soğutma hızıyla soğutulmuştur (Şekil 4.7). Numunenin soğuması sırasında 373 K ile oda sıcaklığı arasında ağırlığında bir değişme olmamaktadır. Bu soğuma sırasında numunenin SC-CO başlangıç referans durumuna

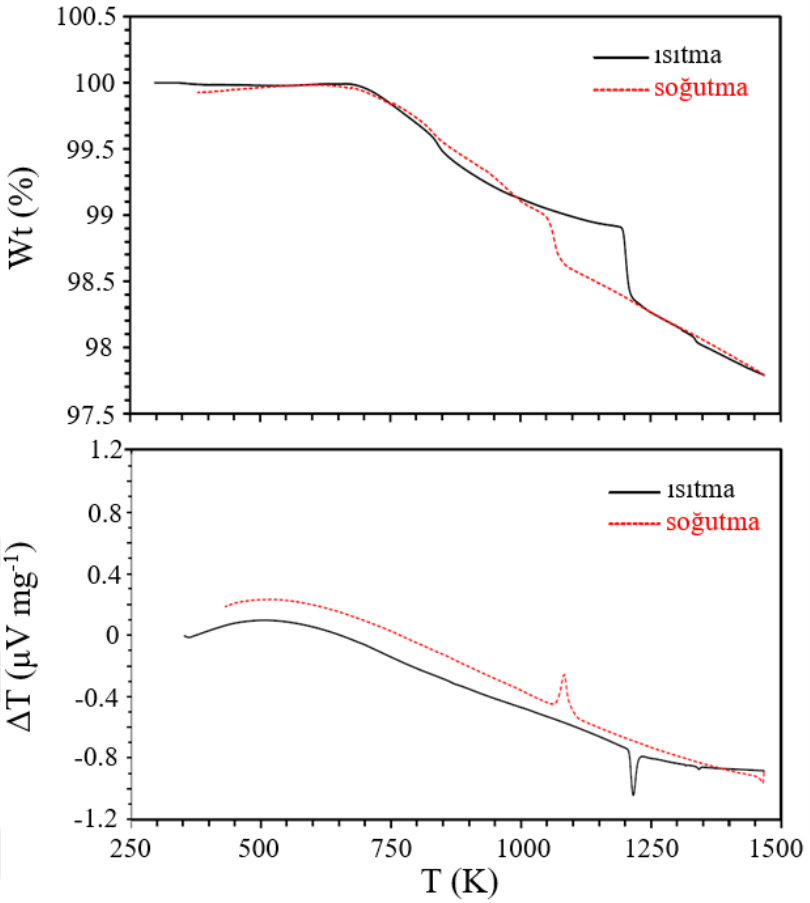
göre % 83.41 ağırlık gösterdiği görülmektedir. Ağırlığın 1468 K'deki % 81.60 değerinden 373 K veya oda sıcaklığında % 83.41 ağırlık değerine artması stronsiyum kobaltitin havada soğuması sırasında bünyesine O_2 bağladığını ve bunun sonucunda ağırlığında artış olduğunu kanıtlamaktadır. 1468 K'den oda sıcaklığına soğuma sırasında meydana gelen ağırlık artışı 1468 K'deki referans durumuna göre % 2.22 olarak hesaplanmıştır. Referans durumu olarak SC-CO başlangıç karışımının kimyasal bileşimi ve soğuma sırasında $SrCoO_{2.5-\delta}$'ın önce Reaksiyon 4.6'nın ters yönde ve devamında Reaksiyon 4.2'nin ters yönde gerçekleşmesi sonucu 1 mol $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ yanında 1/3 mol Co_3O_4 oluşturduğu dikkate alınarak oda sıcaklığındaki stronsiyum kobaltit için 15-β = 14.992 ($Sr_6Co_5O_{14.992}$) olarak hesaplanmıştır. Ayrıca soğuma diyagramından (Şekil 4.7) 1373, 1223, 1023 ve 823 K sıcaklıklarındaki ağırlık değerleri ve referans noktası olarak başlangıç karışımının kimyasal bileşiminin alınması ile bu sıcaklıklarda oluşan maddelerin kimyasal bileşimleri sırası ile $SrCoO_{2.493}$, $SrCoO_{2.530}$ (2.53 > 2.50 olarak hesaplanmış olması, stronsiyum kobaltitte oksijen denge durumuna erişilmediğini dolayısıyla stronsiyum kobaltitin bir miktar daha oksijen kaybetmesi gerektiğini göstermektedir), $Sr_6Co_5O_{14.326}$ + 1/3 Co_3O_4 ve $Sr_6Co_5O_{14.796}$ + 1/3 Co_3O_4 şeklinde hesaplanmıştır.

Termal analiz sırasında 1468 K'e ısıtma ile elde edilen stronsiyum kobaltitin 373 K'e soğuması sırasında 1084 K'de başlayan ve 1062 K'de tamamlanan ani ağırlık artışı brownmillerit yapıdaki $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'in birbirini takip eden iki reaksiyonla $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4'e dönüşmesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7: $SrCoO_{2.465}$'in soğuma sırasındaki TG diyagramı ($SrCoO_{2.465}$: 30.426 mg, soğutma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

Stronsiyum kobaltitin önemli bir kimyasal özelliği havada ısıtılma sırasında bünyesinden oksijen kaybetmesi ve soğutulması sırasında bünyesine oksijen bağlamasıdır. Bu özelliğinden dolayı sanayide önemli uygulama alanları bulunmaktadır [1–4]. Stronsiyum kobaltitin bu özelliğini belirlemek amacı ile SC-CO'nun termal analiz sırasında 1468 K'de bekletilmeksizin 5 K dakika^{-1} soğutma hızı ve 100 mL dakika^{-1} hava akış hızı ile oda sıcaklığına soğutulması ile elde edilen ve 1 mol $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ile 1/3 mol Co_3O_4'ten oluşan karışım kullanılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulan maddenin termal analiz sisteminin silindir şeklindeki alümina krozesine benzer şekilde, oldukça ufalmış silindir biçiminde çok yoğun yapıda ve sert pelet şeklini aldığı görülmüştür. Pelet şeklindeki numune krozeden alınmış, öğütme işlemine tabi tutulmaksızın yeni bir alümina kroze içine aktarılarak termal analize tabi tutulmuş ve devamında tekrar oda sıcaklığına soğutulmuştur. Isıtma ve soğutma sırasında elde edilen TG/DTA diyagramları Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8: 1 mol $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve 1/3 mol Co_3O_4 içeren karışımın 1468 K'e ısıtılması ve devamında soğutulması sırasında elde edilen TG/DTA diyagramları ($Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ + 1/3 Co_3O_4: 31.011 mg, ısıtma ve soğutma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

1 mol $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve 1/3 mol Co_3O_4 içeren karışım ısıtıldığında 675 K'e kadar kararlılığını korumaktadır. Bu sıcaklıktan itibaren bünyesinden O_2 kaybetmeye başlamakta, stronsiyum kobaltitteki β değeri artmakta ve oksijen içeriği azalmaktadır. Ani O_2 kaybı 1193 K'de başlayıp 1211 K'de tamamlanmaktadır. Ani O_2 kaybına bu sıcaklıkta oluşan Reaksiyon 4.4 neden olmaktadır. TGA sonucuna göre bu reaksiyonda $\beta < (4/3 + 3\,\delta)$ olmak durumundadır. Çünkü O_2 çıkışı için bu koşulun sağlanmış olması gerekmektedir. DTA diyagramı bu ani dönüşümü endotermik pik vererek desteklemektedir. Bu ani dönüşümden sonra sıcaklık artmaya devam ederken $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ de kademeli olarak O_2 kaybetmeye devam etmektedir.

$Sr_2Co_2O_{5-\delta}$, 1468 K'den itibaren soğurken havadaki O_2'i bünyesine bağlamaktadır. Soğuma sırasında Reaksiyon 4.6'nın tersi ve devamında 4.2'nin tersi, belli bir gecikme (histerezis) göstererek daha düşük sıcaklık olan 1089 K'de başlamakta ve 1052 K'de tamamlanmaktadır. DTA diyagramı soğutma sırasındaki bu faz reaksiyonunun ekzotermik olduğunu teyit

etmektedir. Burada oluşan histerezis, soğutma sırasında Co_3O_4'in Reaksiyon 4.2'nin tersi şeklinde oluşmasının gecikmeli olarak gerçekleştiği şeklinde açıklanmıştır. Reaksiyon 4.6'nın tersi şeklinde oluşan CoO, soğuma sırasında oksitlenmede histerezis göstererek Reaksiyon 4.2'nin tersi şeklinde bir reaksiyonla hemen Co_3O_4'e oksitlenmeyerek kararlılığını sürdürmektedir. Saf Co_3O_4'in yüksek sıcaklıkta bozunmasından elde edilen CoO'in dinamik hava ortamında soğumasındakine benzer şekilde Co_3O_4'e oksitlenmesi (Şekil 4.4) daha düşük sıcaklıkta belirli bir gecikme ile oluşmaktadır. CoO oksitlenmesini 1052 K'de tamamladığında karışımda 1 mol $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ yanında 1/3 mol Co_3O_4 bulunmaktadır. 1052 K'den itibaren azalan sıcaklıklarda $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oksitlenmeye devam ettiği için β değeri gittikçe küçülmektedir. Numune soğumaya devam ederken 625 K'e kadar havadaki O_2'i bünyesine bağlamaya devam etmekte ancak bu sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda oksijen bağlaması azalmaktadır. Numune oda sıcaklığına geldiğinde hemen hemen ısıtmadan önceki oksijen stokiometrisine erişmektedir (Şekil 4.8).

Şekil 4.8'deki TG diyagramları, stronsiyum kobaltitlerin sıcaklığa bağlı olarak oksijen stokiometrisinin değiştiğini göstermektedir. Bu nedenle stronsiyum kobaltitlerin oksijen stokiometrisinin oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda belirlenmesi gerekmektedir.

TG analizlerinden herhangi bir sıcaklıktaki stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisini belirlemek için termal analize tabi tutulacak stronsiyum kobaltitin oda sıcaklığındaki oksijen stokiometrisinin kesin olarak bilinmesi gerekmektedir. Oda sıcaklığındaki oksijen stokiometrisi kesin olarak bilinen numunenin kimyasal bileşimi referans noktası olarak alınarak daha yüksek sıcaklıklardaki oksijen stokiometrisini termal analiz sırasında elde edilen TG diyagramından hesaplamak mümkün olmaktadır.

Stronsiyum kobaltitlerin oda sıcaklığındaki oksijen stokiometrisini belirlemek için Takeda ve diğ. [9] tarafından Bölüm 3.5.4.1'de açıklanan volumetrik analiz yöntemi (iyodometrik titrasyon) önerilmiştir. Takeda ve diğ. [9], yüksek sıcaklıklardaki stronsiyum kobaltitlerin oksijen stokiometrisini belirlemek için bu yöntemi kullanmışlardır. Stronsiyum kobaltitlerin bulundukları sıcaklıklardaki oksijen stokiometrisini belirlemek için, numuneyi sıvı azot içinde bulundukları sıcaklıklardan hızlı bir şekilde soğutmuşlardır. Hızlı soğutulan numunenin yüksek sıcaklıktaki oksijen stokiometrisini oda sıcaklığında da koruduğunu kabul etmişlerdir.

İyodometrik titrasyon yönteminde Co_3O_4 ve oksijen stokiometrisi belirlenecek yavaş soğutma ile elde edilen $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ile hızlı soğutma ile edilen $SrCoO_{2.5-\delta}$, KI içeren asidik çözeltide çözündürüldüklerinde açığa çıkan I_2 (Reaksiyon 4.7, 4.8 ve 4.9), KI_3 kompleksini oluşturarak çözeltide çözünmektedir. Çözünmüş haldeki I_2'un miktarı, ayarlı sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$) çözeltisi ile nişasta indikatörlüğünde titrasyonu sırasında (Reaksiyon 4.10) sarf edilen çözelti hacminden hesaplanmaktadır. Stokiometrik hesaplamalarla stronsiyum kobaltitlerin 15-β ve 2.5-δ şeklindeki oksijen stokiometrileri belirlenmektedir. İyodometrik titrasyon yöntemi sadece Sr, Co ve O elementlerinden oluşan numuneye uygulanması ve titrasyon işleminin sonunun net olarak belirlenebilmesi nedeni ile stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisini kesin olarak vermektedir.

$$Co_3O_4 + 8\ H^+ + 2\ I^- \rightarrow 3\ Co^{2+} + 4\ H_2O + I_2 \quad (4.7)$$

$$Sr_6Co_5O_{15-\beta} + 2(15-\beta)\ H^+ + 2(4-\beta)\ I^- \rightarrow 6\ Sr^{2+} + 5\ Co^{2+} + (15-\beta)\ H_2O + (4-\beta)\ I_2 \quad (4.8)$$

$$SrCoO_{2.5-\delta} + 2(5/2-\delta)\ H^+ + 2(1/2-\delta)\ I^- \rightarrow Sr^{2+} + Co^{2+} + (5/2-\delta)\ H_2O + (1/2-\delta)\ I_2 \quad (4.9)$$

$$I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\ NaI + Na_2S_4O_6 \quad (4.10)$$

İyodometrik titrasyon yöntemi 1373 K'de dikey fırın içinde üretilen stronsiyum kobaltitin oda sıcaklığına yavaş soğutulması ile elde edilen numunenin oda sıcaklığındaki oksijen stokiometrisini belirlerken kullanılmıştır. Oda sıcaklığındaki stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisi $15 - \beta = 14.887$ ($Sr_6Co_5O_{14.887} + 1/3\ Co_3O_4$) şeklinde belirlenmiştir.

Stronsiyum kobaltitlerin yüksek sıcaklıklardaki oksijen stokiometrisini belirlemede kullanılan yöntemlerden biri sabit sıcaklıkta H_2 gazı ile stronsiyum kobaltiti termal analiz sisteminde SrO ve Co'e indirgemektir (indirgeme yöntemi) (Reaksiyon 4.11). Bu yöntem Jankovsky ve diğ. [34] tarafından stronsiyum kobaltitlerin yüksek sıcaklıklardaki oksijen stokiometrisini belirlemede kullanılmıştır. Bu yöntem H_2 ile çalışma riskini taşıdığı için bu tez çalışmasında kullanılmamıştır.

$$SrCoO_{2.5-\delta} + (3/2-\delta)\ H_2 \rightarrow SrO + Co + (3/2-\delta)\ H_2O \quad (4.11)$$

Stronsiyum kobaltitlerin yüksek sıcaklıklardaki oksijen stokiometrisini belirlemede kullanılan başka bir yöntem olan karbonatlaştırma yönteminde stronsiyum kobaltit, termal analiz

sisteminde 1223 K sabit sıcaklıkta CO_2 gazı ile $SrCO_3$ ve CoO'e dönüştürülmektedir (Reaksiyon 4.12). Bu yöntemi Chen ve diğ. [5], stronsiyum kobaltitlerin yüksek sıcaklıklardaki oksijen stokiometrilerinin belirlenmesi için önermişlerdir. Karbonatlaştırma yöntemi uygulanış bakımından H_2 ile gerçekleştirilen indirgeme yöntemine benzemektedir. Bölüm 3.5.4.2'de açıklanan karbonatlaştırma yöntemi uygulanarak stronsiyum kobaltitin 1223 K'de oksijen stokiometrisi belirlenmiştir.

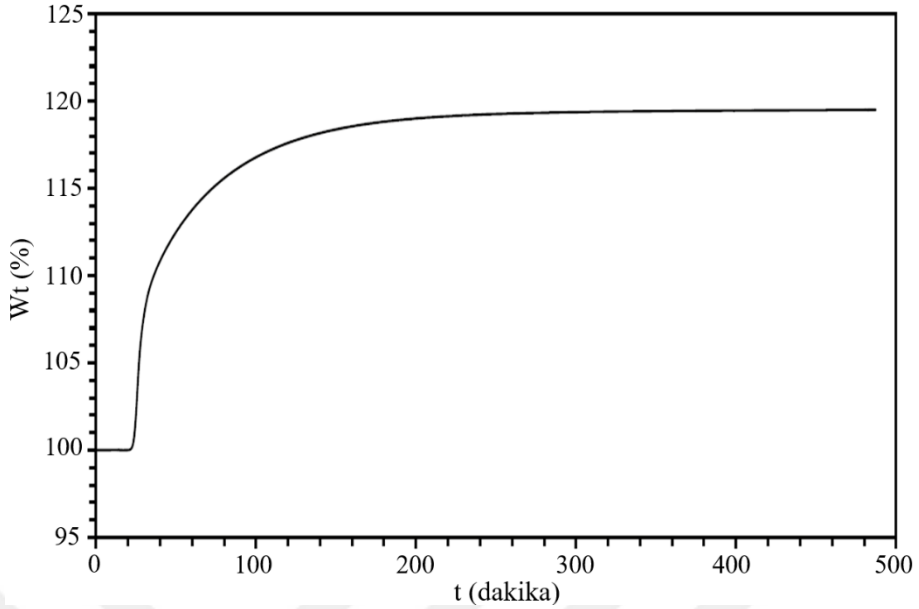
$$SrCoO_{2.5-\delta} + CO_2 \rightarrow SrCO_3 + CoO + 1/2\ (1/2-\delta)\ O_2 \qquad (4.12)$$

Karbonatlaştırma yönteminin uygulanabilmesi için karbonatlaştırma sırasında reaksiyon ürünlerinin $SrCO_3$ ve CoO olması gerekmektedir. Termodinamik olarak 1223 K'de uygulanan deneme koşullarında $SrCO_3$'ın SrO'e bozunmadığını ve CoO'in Co_3O_4'e oksitlenmediğini teyit etmek gerekmektedir. Bu amaçla Knacke ve diğ. [65]'nin veri kitabındaki termodinamik veriler kullanılmış ve 1223 K sıcaklıkta Reaksiyon 4.1 ve 4.2 için $\Delta G^{o}_{1223\ K}$ değerleri sırası ile 41.966 ve 0.803 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan $\Delta G^{o}_{1223\ K}$ değerlerinden $SrCO_3$ ve SrO ile dengede bulunan CO_2'in denge buhar basıncı ($P_{CO2,d}$) ve Co_3O_4 ve CoO ile dengede bulunan O_2'in denge buhar basıncı ($P_{O2,d}$) sırasıyla 0.016 ve 0.924 bar olarak hesaplanmıştır. Karbonatlaştırma yöntemi saf CO_2 ile gerçekleştirildiği için uygulanan CO_2 buhar basıncı (P_{CO2}) yaklaşık olarak 1 bar ve uygulanan O_2 buhar basıncı (P_{O2}) oldukça küçük değerdedir. Çünkü CO_2 gazı O_2'i safsızlık olarak ppm mertebesinde içermektedir. $P_{CO2} > P_{CO2,d}$ ve $P_{O2} < P_{O2,d}$ olduğu için Le Chatelier Prensibine göre 1223 K'de $SrCO_3$'ın ve CoO'in kararlı fazlar olduğu termodinamik bakımdan teyit edilmiş olmaktadır.

Aslan ve diğ. [35], karbonatlaştırma yönteminin gerçekleşebilmesi için Reaksiyon 4.12'nin sağ tarafın lehine gerçekleşmesi gerektiği hususunu termodinamik bakımdan irdelemişlerdir. Bu amaçla, Reaksiyon 4.12'nin $\Delta G^{o}_{1223\ K}$ değerini stronsiyum kobaltitteki oksijen stokiometri değeri $2.5 - \delta = 2.5$ ($SrCoO_{2.5}$) için 4.4 kJ olarak hesaplamışlardır. $P_{CO2} = 1$ bar ve $P_{O2} = 10^{-3}$ ve 10^{-5} bar için Van't Hoff izoterm bağıntısını kullanılarak ΔG_{1223K} değerleri sırasıyla -13 ve -25 kJ olarak hesaplamışlardır [35]. ΔG_{1223K} değerlerinin negatif olarak hesaplanmış olması, Reaksiyon 4.12'nin sağ tarafın lehine ilerlediğini dolayısı ile deneme sırasında $SrCO_3$ ve CoO'ın kararlı fazlar olduğunu göstermektedir.

SC-CO maddesinin termal analizi sırasında elde edilen stronsiyum kobaltit karbonatlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Stronsiyum kobaltit 1223 K'e 10 K $dakika^{-1}$ ısıtma hızı ve 100 mL

dakika^{-1} hava akış hızı ile ısıtılmıştır. 1223 K'de denge durumu oluşuncaya kadar 100 mL dakika^{-1} hava akış hızında izotermal koşullarda bekletilmiş ve denge durumu oluştuğunda hava akışı yavaş yavaş kesilerek sisteme yavaş bir şekilde 100 mL dakika^{-1} akış hızı ile CO_2 verilmiş ve karbonatlaştırma işlemi başlatılmıştır. Karbonatlaştırma tamamlanıncaya kadar işleme devam edilmiştir. 1223 K'de izotermal şartlarda karbonatlaştırma sırasında elde edilen normalleştirilmiş diyagram Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Chen ve diğ. [5]'nin çalışmasındaki diyagramlar incelendiğinde karbonatlaştırma işleminin 20 dakika sürdüğü görülmektedir. Bu tez çalışmasında ise Şekil 4.9 incelendiğinde karbonatlaştırma işleminin tamamlanması için gerekli sürenin çok daha fazla olduğu görülmektedir. Bu uzun karbonatlaştırma sürelerine gereksinimin, oluşan katı ürünün molar hacminin reaktan olarak kullanılan stronsiyum kobaltitin molar hacminden büyük olmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Nitekim karbonatlaştırma sırasında CO_2, katı reaktan kütlesinin gözenekleri arasından bulk gaz ortamından reaksiyon ara yüzeyine difüzlenirken, reaksiyon ürünü olarak oluşan O_2 ters akım şeklinde reaksiyon ara yüzeyinden bulk gaz ortamına difüzlenmektedir. O_2'in difüzlenmesi sırasında, katı reaktan tanelerini çevreleyen katı ürün tabakasında oluşan mikrogözenekler arasından CO_2'nin yavaş difüzlenmesi şeklinde gerçekleşen difüzyona dayalı reaksiyon hızı nedeniyle karbonatlaştırma işlemi difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmekte ve bunun sonucu olarak daha uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duymaktadır.

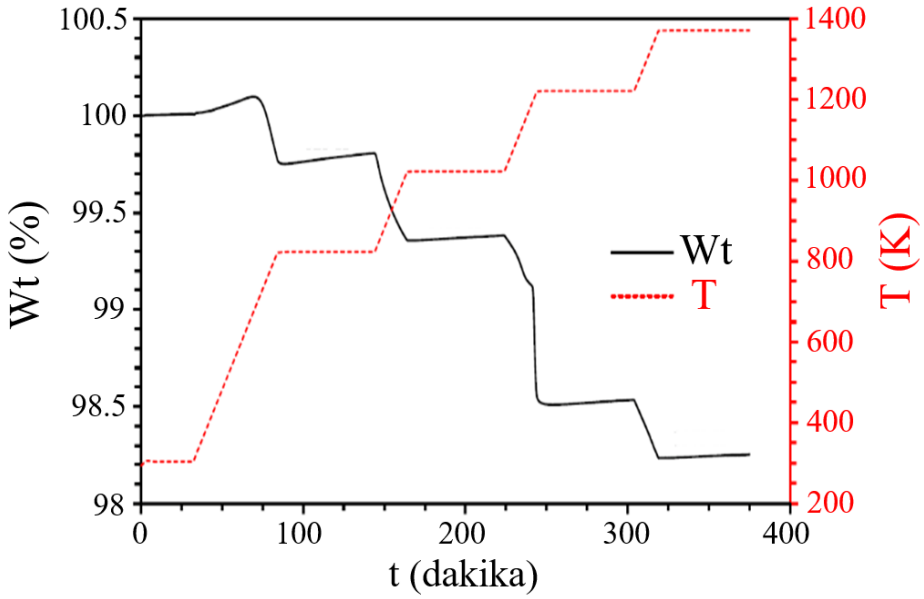


Şekil 4.9: 1223 K'de hava/CO_2 atmosferinde $SrCoO_{2.5-\delta}$'in ağırlık değişiminin normalleştirilmiş diyagramı ($SrCoO_{2.5-\delta}$: 18.384 mg, ısıtma hızı: 10 K dakika^{-1}, hava / CO_2 akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

Karbonatlaştırma işlemi tamamlandığında ağırlık % 119.49 değerine ulaşmaktadır (Şekil 4.9). Bağıntı 4.13 kullanılarak 1223 K'de stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisi 2.5-δ = 2.482 ($SrCoO_{2.482}$) olarak hesaplanmıştır. Bu bağıntıda $m_{ö,1223K}$ ve $m_{s,1223K}$ karbonatlaştırma işlemi öncesi ve tamamlandığında numunelerin ağırlıklarını ve MW_{SrCoOx}, MW_{SrCO3} ve MW_{CoO} sırasıyla $SrCoO_{2.5-\delta}$, $SrCO_3$ ve CoO'nin mol ağırlıklarını göstermektedir.

$$\frac{m_{ö,1223K}}{MW_{SrCoO_{2.5-\delta}}} = \frac{m_{s,\,1223K}}{MW_{SrCO_3} + MW_{CoO}} \qquad (4.13)$$

Karbonatlaştırma yöntemi ile 1223 K sıcaklıkta 2.5-δ = 2.482 ($SrCoO_{2.482}$) olarak belirlenen değer 823, 1023 ve 1373 K'de stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisini belirleme çalışmalarında referans noktası olarak alınmıştır. Stronsiyum kobaltitin farklı sıcaklıklardaki oksijen stokiometrisini belirlemek için karbonatlaştırma denemesinde kullanılan numune bu denemede de kullanılmıştır. Termal analiz cihazında numune 823, 1023, 1223 ve 1373 K sıcaklıklara 10 K dakika^{-1} ısıtma hızı ve 100 mL dakika^{-1} hava akış hızı ile ısıtılmış ve her bir sıcaklıkta denge durumu oluşuncaya kadar izotermal koşullarda beklenmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10: $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ + 1/3 Co_3O_4'in hava atmosferinde sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi (($Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ + 1/3 Co_3O_4) : 29.692 mg, ısıtma hızı: 10 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

Stronsiyum kobaltitlerin farklı sıcaklıklardaki oksijen stokiometrisini belirlemek için Bağıntı 4.14 ve 4.15'ten yararlanılmıştır. Referans noktası değeri ve her bir sıcaklıktaki ağırlık değeri dikkate alınarak 823 ve 1023 K için 15-β değerleri (Bağıntı 4.14) sırası ile 14.438 ($Sr_6Co_5O_{14.438}$ + 1/3 Co_3O_4) ve 14.161 ($Sr_6Co_5O_{14.161}$ + 1/3 Co_3O_4) ve 1373 K için 2.5-δ değeri 2.450 ($SrCoO_{2.450}$) olarak hesaplanmıştır.

$$\frac{m_T}{MW_{Sr_6Co_5O_{15-\beta},\,T} + \frac{1}{3}MW_{Co_3O_4}} = \frac{m_{1223K}}{6\,(MW_{SrCoO_{2.5-\delta},\,1223K})} \tag{4.14}$$

$$\frac{m_T}{MW_{SrCoO_{2.5-\delta},\,T}} = \frac{m_{1223K}}{MW_{SrCoO_{2.5-\delta},\,1223K}} \tag{4.15}$$

4.2. ASİDİK STRONSİYUM OKZALAT MONOHİDRAT ($Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$) VE KOBALT OKZALAT DİHİDRATTAN ($CoC_2O_4\cdot 2H_2O$) STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİLMESİ

Stronsiyum kobaltit üretilmesi için başlangıç maddesi olarak kullanılan $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'ı sırası ile $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ çözeltilerinden elde etmek için çöktürücü reaktif olarak okzalik asit ($H_2C_2O_4$) kullanılmıştır. $H_2C_2O_4$ katı madde olup suda çözündüğünde asidik çözeltiler oluşturmaktadır. $H_2C_2O_4$'in suda çözünmesinin termodinamik irdelenmesi aşağıda açıklanmıştır.

4.2.1. $H_2C_2O_4$'in Suda Çözünmesi

$H_2C_2O_4$ orta kuvvette diprotik asittir. Orta kuvvette olarak tanımlanmasının nedeni suda çözündüğünde tamamen iyonize olmaması ve bir bölümünün moleküler halde çözeltide çözünmesidir. $H_2C_2O_4$ saf suda çözünürken, Reaksiyon T4.2.1-a ve T4.2.1-b'ye göre iki adımda ve H_2O, Reaksiyon T4.2.1-c'ye göre disosiye olmaktadır. Çözünme işlemi tamamlandığında reaksiyonlar denge durumuna erişmektedir. Termodinamik irdeleme yapılırken reaksiyonların ve bağıntıların gösteriminde önce T harfi kullanılmıştır.

$$H_2C_2O_{4(aq} \leftrightarrows HC_2O_4^-{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq))} \qquad K= 5.37x10^{-2} \qquad \text{(T4.2.1-a)}$$

$$HC_2O_4^-{}_{(aq)} \leftrightarrows C_2O_4^{2-}{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \qquad K= 5.42x10^{-5} \qquad \text{(T4.2.1-b)}$$

$$H_2O_{(s)} \leftrightarrows H^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} \qquad K_{su} = 1x10^{-14} \qquad \text{(T4.2.1-c)}$$

Denge sabitleri Zorağa ve diğ. [69] ve Goldberg ve diğ. [70]'nin çalışmalarından alınarak reaksiyonların yanlarına yazılmıştır. $H_2C_2O_4$'in 298 K'deki 1 L çözelti oluşturacak şekilde çözünmesi ile çözeltide $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, H^+, OH^- iyonları ve $H_2C_2O_4$ molekülleri oluşmaktadır. $H_2C_2O_4$'in suda çözündürülmesi ile oluşturulan çözeltilerdeki bileşenlerin konsantrasyonlarının hesaplanmasında karbon - oksijen (C - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ve çözeltideki iyonların elektrik nötralite (şarj denkliği) bağıntısından yararlanılmıştır.

$H_2C_2O_4$'in çözünmesinden oluşan çözeltide okzalat şeklinde C-O içeren bileşenler ($H_2C_2O_4$, $HC_2O_4^-$ ve $C_2O_4^{2-}$) çözeltide çözünmüş halde bulunmaktadır. $[C\text{-}O]_o$, Reaksiyon T4.2.1-a ve T4.2.1-b şeklindeki denge reaksiyonları oluşmadan önce çözeltide bulunan C-O içeren bileşenin ($H_2C_2O_4$) başlangıç konsantrasyonudur (C_{H2C2O4}). C-O bileşeninin başlangıç konsantrasyonu aynı zamanda denge reaksiyonları tamamlandığında çözeltide bulunan C-O bileşenlerinin konsantrasyonları toplamına ([C-O]) eşittir (Bağıntı T4.2.1-d ve T4.2.1-e).

$$[C\text{-}O]_o = C_{H2C2O4} \qquad \text{(T4.2.1-d)}$$

$$[C\text{-}O]_o = [C\text{-}O] = C_{H_2C_2O_4} = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}] \qquad \text{(T4.2.1-e)}$$

Yukarıdaki bağıntılar kullanılarak Bağıntı T4.2.1-f türetilmiştir ve $[C_2O_4^{2-}]$ ile $[H^+]$ değişkenlerini içeren birinci non-lineer bağıntıyı oluşturmaktadır.

$$\left\{[H^+]^2+5.37x10^{-2}\ [H^+]+ 2.91x10^{-6}\right\}[C_2O_4^{2-}]- 2.91x10^{-6}\ C_{H_2C_2O_4} = 0 \qquad \text{(T4.2.1-f)}$$

$H_2C_2O_4$'in çözünmesinden oluşan çözeltide pozitif yüklü iyonlar (katyon) olarak H^+ ve negatif yüklü iyonlar (anyon) olarak $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$ ve OH^- bulunmaktadır. Katyon ve anyonlara ait elektrik nötralite bağıntısı Bağıntı T4.2.1-g şeklindedir.

$$[H^+] = 2\ [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [OH^-] \qquad \text{(T4.2.1-g)}$$

Bağıntı T4.2.1-g'deki $[C_2O_4^{2-}]$, $[HC_2O_4^-]$ ve $[OH^-]$ değerlerinin yukarıdaki bağıntılar yardımıyla yeniden düzenlenerek yazılması sonucu Bağıntı T4.2.1-h türetilmiştir ve $[C_2O_4^{2-}]$ ile $[H^+]$ değişkenlerini içeren ikinci non-lineer bağıntıyı oluşturmaktadır.

$$[H^+]\ -\ [C_2O_4^{2-}]\left(2+\ \frac{[H^+]}{5.42x10^{-5}}\right)-\ \frac{1.0x10^{-14}}{[H^+]} =\ 0 \qquad \text{(T4.2.1-h)}$$

Bağıntı T4.2.1-f ve T4.2.1-h'nin WolframAlpha programı kullanılarak $C_{H_2C_2O_4}$ = 0.06, 0.10, 0.20 ve 0.30 mol L^{-1} için nümerik olarak çözümünden $[H^+]$ ve $[C_2O_4^{2-}]$ ve çözeltide bulunan diğer bileşenlerin konsantrasyonları 298 K çözelti sıcaklığı için hesaplanmıştır. Hesaplanan tüm değerler Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: $H_2C_2O_4$'in 0.06, 0.10, 0.20 ve 0.30 mol miktarının 298 K sıcaklıkta 1 L çözelti oluşturmak üzere suda çözündürüldüğünde oluşan çözeltinin pH değeri ve çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları

	$C_{H_2C_2O_4}$ (mol L^{-1})			
	0.06	0.10	0.20	0.30
pH	1.4438	1.2903	1.0955	0.9874
$[H^+]$	0.03599480	0.05124540	0.08025430	0.10293100
$[OH^-]$	$2.78x10^{-13}$	$1.95x10^{-13}$	$1.25x10^{-13}$	$9.71x10^{-14}$
$[C_2O_4^{2-}]$	0.00005404	0.00005408	0.00005413	0.00005414
$[HC_2O_4^-]$	0.03588675	0.05113724	0.08014606	0.10282275
$[H_2C_2O_4]$	0.02405468	0.04879978	0.11977776	0.19708843

Çözeltilerin pH değerlerinin oldukça düşük değerlerde olduğu görülmektedir. Her bir çözeltide H^+ iyonlarının konsantrasyonu $HC_2O_4^-$ iyonlarının konsantrasyonuna yaklaşık olarak eşittir. Çözeltide moleküler halde çözünmüş $H_2C_2O_4$'in molce yüzdesi, 1 L çözelti hazırlamak için çözündürülen $H_2C_2O_4$'in 0.06, 0.10, 0.20 ve 0.30 mol şeklinde miktarı arttıkça sırasıyla % 40.09, 48.80, 59.89 ve 65.70 şeklinde artmaktadır. Çözündürülen

$H_2C_2O_4$'in konsantrasyonunun artması ile çözeltinin asiditesinin arttığı (pH'ın azaldığı) ve $C_2O_4^{2-}$ konsantrasyonunun pek değişmediği görülmektedir.

Çözeltinin 0.1 mol $H_2C_2O_4$'in 298 K'de 1 L çözelti oluşturacak şekilde çözündürülmesi ile oluşan çözeltinin pH değeri pH metre ile 1.51 olarak ölçülmüştür. 1.29 olarak hesaplanan pH değerinin pH metre ile ölçülen 1.51 değeri ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

4.2.2. Çözünmüş Halde $H_2C_2O_4$ ve $Sr(NO_3)_2$ İçeren Çözeltilerde $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ı Çöktürme Mekanizmasının Termodinamik İrdelenmesi

$H_2C_2O_4$ çözeltileri oldukça asidik olduğu için (Tablo 4.1); $Sr(NO_3)_2$ ve $H_2C_2O_4$ içeren asidik çözeltilerde $Sr(OH)_2$ çökeltisi oluşma olasılığı bulunmamaktadır.

Asidik çözeltilerde asitliğe bağlı olarak çöken stronsiyumun nötral ($SrC_2O_4\cdot xH_2O$) (Sokz) ve asidik ($Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$) (Sacokz) olmak üzere iki katı okzalat bileşiği bilinmektedir. Bu bileşiklerin asidik çözeltilerdeki çözünme davranışları aşağıda açıklanmıştır.

4.2.2.1. $SrC_2O_4\cdot xH_2O$'ın (Sokz) Asidik Çözeltilerdeki Çözünürlüğü

Orta kuvvette bir asit olan $H_2C_2O_4$'in düşük mol miktarlarının çözündürülmesi ile hazırlanan hafif asidik çözeltilere $Sr(NO_3)_2$ çözeltisi eklendiğinde $SrC_2O_4\cdot xH_2O$ çökeltisi oluşmaktadır. Çökelti oluşumu sırasında $H_2C_2O_4$'ten HNO_3 oluşmaktadır. Oluşan HNO_3 kuvvetli bir asit olduğu için çökelti oluşumu tamamlandığında çözeltinin asitliği bir miktar artmaktadır.

$SrC_2O_4\cdot H_2O$'in çözünmesi Reaksiyon T4.2.1-i şeklinde gerçekleşmektedir. Reaksiyonun çözünürlük çarpımı değeri Qafoku ve Felmy'nin çalışmasından [71] alınmıştır. Oluşan $C_2O_4^{2-}$ iyonlarının hidroliz olması sonucu Reaksiyon T4.2.1-a ve T4.2.1-b reaksiyonları da oluşmaktadır. Aynı zamanda H_2O'nun Reaksiyon T4.2.1-c şeklindeki reaksiyonu da gerçekleşmektedir.

$$SrC_2O_4\cdot H_2O_{(k)} \leftrightarrows Sr^{2+}_{(aq)} + C_2O_4^{2-}{}_{(aq)} + H_2O_{(s)} \quad K_{Sp,SrC_2O_4}=K_{Sp,Sokz}= 1.20\text{x}10^{-7} \text{ (T4.2.1-i)}$$

Bu reaksiyonlara ait reaksiyonun ilerleme sayıları dikkate alınarak kütle denklik bağıntıları türetilmiştir. 298 K'deki 1 L çözeltide çözünürleştirme işlemine tabi tutulan ve

çözünürleştirme işlemi sonrasında çözeltide arta kalan $SrC_2O_4{\cdot}H_2O$'ın molar konsantrasyonları sırası ile $\Gamma_{sokz,}$ ve γ_{sokz} olarak tanımlanmıştır (Bağıntı T4.2.1-j).

$$\Gamma_{sokz} = \gamma_{sokz} + [Sr^{2+}] \qquad \text{(T4.2.1-j)}$$

Çözeltide çözünmüş halde bulunan C-O içeren bileşenlerin kütle denkliği Bağıntı T4.2.1-k şeklinde türetilmiştir.

$$[C\text{-}O] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^{-}] + [H_2C_2O_4] = [Sr^{2+}] \qquad \text{(T4.2.1-k)}$$

Bu bağıntılardan, gerekli düzenlemeler yapıldığında çözünürlüğü (S, $C_{Sr^{2+}}$ veya $[Sr^{2+}]$) H^+ konsantrasyonunun (veya pH'ın) fonksiyonu olarak veren Bağıntı T4.2.1-l türetilmiştir.

$$S = C_{Sr^{2+}} = [Sr^{2+}] = \sqrt{1.20 \times 10^{-7}}\ \sqrt{10^{5.54\ -2\ pH} + 10^{4.27\ -\ pH} + 1} \qquad \text{(T4.2.1-l)}$$

0.1 mol $SrC_2O_4{\cdot}H_2O$ içeren 298 K'deki 1 L çözeltinin HCl çözeltisi eklenerek pH değeri 4.0, 3.0, 2.0, 1.0, 0.5 ve 0.0 olarak ayarlandığında çözünürlük molce % 0.586, 1.542, 5.160, 25.291, 69.449 ve 100 (tam çözünürlük) şeklinde sürekli artış göstermektedir. Bu sonuçlar $SrC_2O_4{\cdot}H_2O$'ın düşük pH değerlerinde çözünürlüğünün oldukça fazla olduğunu göstermektedir.

$SrC_2O_4{\cdot}H_2O$'ın 298 K'deki 1 L çözelti oluşturacak şekilde saf H_2O kullanılarak çözündürülmesi sırasında çözeltiye geçen Sr^{2+} konsantrasyonunu ve çözeltinin pH değerini teorik olarak hesaplamak için çözeltide çözünmüş halde bulunan iyonların elektrik nötralite (şarj dengesi) bağıntısından (Bağıntı T4.2.1-m) yararlanılmıştır.

$$2\left[Sr^{2+}\right] + [H^+] = 2\,[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^{-}] + [OH^-] \qquad \text{(T4.2.1-m)}$$

Gerekli bağıntılar kullanılarak Bağıntı T4.2.1-n türetilmiştir.

$$2\left[Sr^{2+}\right] + [H^+] = \frac{\left(5.82108 \times 10^{-6} + 5.37 \times 10^{-2}[H^+]\right)[Sr^{2+}]}{[H^+]^2 + 5.37 \times 10^{-2}\,[H^+] + 2.91054 \times 10^{-6}} + \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[H^+]} \qquad \text{(T4.2.1-n)}$$

Bağıntı T4.2.1-l ve T4.2.1-n değişken olarak $[Sr^{2+}]$ ve $[H^+]$ içermektedir. Bu iki non-lineer bağıntının WolframAlpha programı kullanılarak nümerik çözümünden $[H^+] = 3.67877 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} (pH = 7.4343) ve $[Sr^{2+}] = 3.46527 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} olarak hesaplanmıştır. 298 K

sıcaklıktaki 1 L çözelti oluşturmak üzere 0.10 ve 0.01 mol $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ saf H_2O'da çözündürüldüğünde, Bağıntı T4.2.1-j kullanılarak çözünürlükler sırasıyla molce % 0.346 ve % 3.46 olarak hesaplanmıştır.

4.2.2.2. $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5} \cdot H_2O$'nın Asidik Çözeltilerdeki Çözünürlüğü

$Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5} \cdot H_2O$'in çözünmesi Reaksiyon T4.2.1-o şeklinde gerçekleşirken oluşan $C_2O_4^{2-}$ ve $HC_2O_4^-$ iyonlarının hidroliz olması sonucu Reaksiyon T4.2.1-a ve T4.2.1-b reaksiyonları da oluşmaktadır. Aynı zamanda H_2O'nun Reaksiyon T4.2.1-c şeklinde reaksiyonu da gerçekleşmektedir.

$$Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5} \cdot H_2O_{(k)} \leftrightarrows Sr^{2+}_{(aq)} + HC_2O_4^-{}_{(aq)} + 0.5C_2O_4^{2-}{}_{(aq)} + H_2O_{(s)} \quad K_{Sp,Sacokz} \qquad \text{(T4.2.1-o)}$$

$Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5} \cdot H_2O$'in çözünme reaksiyonuna ait çözünürlük çarpımı değeri ($K_{Sp,Sacokz}$) ile ilgili literatürde herhangi bir veriye rastlanmamıştır. Zorağa [72], $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5} \cdot H_2O$'in sudaki ve değişik molaritede $H_2C_2O_4$ içeren çözeltilerdeki çözünürlüğünü farklı sıcaklıklarda belirlemiştir.

Çözeltideki stronsiyum içeren bileşenlerin kütle denkliği stronsiyumun suda çözünebilen biokzalato bileşenlerinin miktarının çözünürlüğü etkileyecek boyutta olmadığı kabul edilerek Bağıntı T4.2.1-p şeklinde türetilmiştir.

$$\Gamma_{Sacokz} = \gamma_{Sacokz} + [Sr^{2+}] \qquad \text{(T4.2.1-p)}$$

Yukarıdaki denge reaksiyonlarına ait ilerleme sayıları kullanılarak çözeltide çözünmüş halde bulunan C-O içeren bileşenlerin kütle denkliği Bağıntı T4.2.1-r şeklinde türetilmiştir.

$$[C - O] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = 1.5\,[Sr^{2+}] \qquad \text{(T4.2.1-r)}$$

Bahsedilen bağıntılar kullanılarak çözünürlüğü (S, $C_{Sr^{2+}}$ veya $[Sr^{2+}]$) H^+ konsantrasyonunun fonksiyonu olarak veren Bağıntı T4.2.1-s türetilmiştir.

$$S=[Sr^{2+}]=\left\{\frac{K_{Sp,Sacokz}}{1.5^{3/2}\left(5.37x10^{-2}\right)^{3/2}\left(5.42x10^{-5}\right)^{1/2}}\left(\frac{[H^+]^2 + 5.37x10^{-2}\,[H^+] + 2.91054x10^{-6}}{[H^+]^{2/3}}\right)^{3/2}\right\}^{2/5} \qquad \text{(T4.2.1-s)}$$

Bağıntı T4.2.1-s, $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'in çözünmesinden oluşan Sr^{2+} iyonunun çözünürlüğünü (konsantrasyonunu) $K_{Sp,Sacokz}$ değeri ve H^+ konsantrasyonu bilindiği takdirde hesaplamak için türetilen bağıntıdır. $K_{Sp,Sacokz}$ değerine literatürde rastlanılmamıştır. Zorağa [72], 301.5 K'de $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'in sudaki çözünürlüğünü 0.00185 mol L^{-1} olarak belirlemiştir. $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'in kimyasal formülünün, çözünme davranışının ve çözünürlük çarpımı değerinin araştırıcılar tarafından yapılacak çalışmalarla kesin olarak belirlenmesi gerekmektedir. Çözünürlük çarpımı değerini belirlemek bu tez çalışmasının kapsamına alınmamış, Zorağa'nın belirlediği çözünürlük değerinden yararlanılarak yaklaşık çözünürlük çarpımı değeri belirlenmiştir [72]. Bu amaçla önce $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'in 298 K'deki 1 L çözeltide oluşturmak üzere saf H_2O'da çözündürülmesi sırasında çözeltiye geçen Sr^{2+} konsantrasyonu bilindiği takdirde çözeltinin pH değerini teorik olarak hesaplamaya olanak sağlayan, çözeltide çözünmüş halde bulunan iyonların elektrik nötralite (şarj denkliği) bağıntısından (Bağıntı T4.2.1-t) türetilen bağıntıdan (Bağıntı T4.2.1-u) yararlanılmıştır.

$$2\left[Sr^{2+}\right]+[H^+]= 2\,[C_2O_4^{2-}]+[HC_2O_4^-]+[OH^-] \qquad \text{(T4.2.1-t)}$$

$$0.0037+[H^+]- \frac{1.6153497\text{x}10^{-8}+1.490175\text{x}10^{-4}\,[H^+]}{[H^+]^2+5.37\text{x}10^{-2}\,[H^+]+2.91054\text{x}10^{-6}} - \frac{1.0\text{x}10^{-14}}{[H^+]} = 0 \qquad \text{(T4.2.1-u)}$$

Sadece $[H^+]$ değişkenini içeren Bağıntı T4.2.1-u, WolframAlpha programı kullanılarak çözülmüştür. $[H^+] = 9.295\text{x}10^{-5}$ mol L^{-1} (pH = 4.032) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç aynı zamanda $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'in suda çözünmesi ile pH değeri 4.032 olan asidik çözelti oluşturduğunu göstermektedir. Bu nedenle de asit stronsiyum okzalat adını almaktadır. $[H^+] = 9.295\text{x}10^{-5}$ mol L^{-1} ve $[Sr^{2+}] = 0.00185$ mol L^{-1} değerleri Bağıntı T4.2.1-s'de yerine konarak $K_{Sp,Sacokz}=1.035\text{x}10^{-7}$ olarak hesaplanmıştır.

Bağıntı T4.2.1-s kullanılarak HCl çözeltisi ile oluşturulan değişik pH değerlerinde çözünürlük hesaplandığında çözeltinin pH = 4.032'ye yakın bir değerde minimum çözünürlük gösterdiği dolayısıyla daha düşük ve daha yüksek pH değerlerinde çözünürlüğün arttığı görülmüştür.

Bu tez çalışmasında asit stronsiyum okzalat hidratın Vanhoyland ve diğ. [73] tarafından kristal yapısı kesin olarak belirlenen $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ şeklindeki kimyasal formülü

dikkate alınmış, dolayısıyla çözünürlük çarpımı ve çözünürlük hesaplanmasında Bağıntı T4.2.1-s kullanılmıştır.

Bağıntı T4.2.1-s ve $K_{Sp,Sacokz} = 1.035x10^{-7}$ kullanılarak $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'in saf H_2O'da çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltinin pH değeri NaOH çözeltisi katılarak 5, 7 ve 9 şeklinde arttırıldığında çözünürlüğün sırasıyla molce % 2.742, 39.262 ve 98.611 (tam çözünürlüğe yakın çözünürlük) şeklinde arttığı ve HCl çözeltisi katılarak çözeltinin pH değeri 3, 1 ve 0 şeklinde düşürüldüğünde çözünürlüğün sırası ile molce % 2.354, 10.656 ve 53.600 şeklinde yine arttığı görülmektedir. Çözünürlük hesaplanmasında Bağıntı T4.2.1-v kullanılmıştır. Bu hesaplamalar yapılırken çözünme sırasında katı halde $SrC_2O_4\cdot H_2O$'ın ve çözünmüş halde okzalato ve biokzalato bileşenlerinin oluşmadığı kabul edilmiştir. 0.10 ve 0.01 mol $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'in 298 K sıcaklıkta 1 L çözelti oluşturmak üzere saf H_2O kullanılarak çözündürülmesi sırasında çözünürlükleri Bağıntı T4.2.1-v kullanılarak sırasıyla molce % 1.85 ve % 18.50 olarak hesaplanmıştır.

$$\% S = \frac{\Gamma_{Sacokz} - \gamma_{Sacokz}}{\Gamma_{Sacokz}} 100 = \frac{[Sr^{2+}]}{\Gamma_{Sacokz}} 100 \qquad \text{(T4.2.1-v)}$$

4.2.2.3. $Sr(NO_3)_2$ ve $H_2C_2O_4$ çözeltilerinde $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın Birlikte Çökelti Oluşturma Mekanizmasının Termodinamik İrdelenmesi

$H_2C_2O_4$ çözeltisine $Sr(NO_3)_2$ çözeltisi eklendiğinde $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $SrC_2O_4\cdot H_2O$'ın deneme koşullarına bağlı olarak tek başlarına veya birlikte çökelti oluşturma olasılıkları söz konusudur. Bu irdeleme yapılırken asidik çözeltilerde oluşabilecek stronsiyumun biokzalato bileşenlerinin çökelti oluşumu üzerine etkileri dikkate alınmamıştır.

Çökelti oluşum mekanizmasına açıklık getirmek amacı ile çözeltideki bileşenlerin kütle denklik bağıntılarından yararlanılmıştır. Çöktürme işlemine tabi tutulacak $Sr(NO_3)_2$ çözeltisinin çökelti oluşumu öncesi çözeltideki konsantrasyonu $C_{Sr(NO3)2}$ olarak tanımlanmıştır. Stronsiyum içeren bileşenlerin kütle denkliğini veren bağıntıdan Bağıntı T4.2.1-y türetilmiştir.

$$[Sr^{2+}] = C_{Sr(NO_{3)2}} - \gamma_{Sacokz} - \gamma_{Sokz} \qquad \text{(T4.2.1-y)}$$

Çözeltide çözünmüş halde C-O içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı için Bağıntı T4.2.1-z türetilmiştir. Bu bağıntıda çöktürücü reaktif olarak kullanılan $H_2C_2O_4$ çözeltisinin çökelti oluşumu öncesi çözeltideki konsantrasyonu C_{H2C2O4} olarak tanımlanmıştır.

$$[C\text{-}O]=[C_2O_4^{2-}]+[HC_2O_4^{-}]+[H_2C_2O_4]= C_{H_2C_2O_4} - 1.5\,\gamma_{Sacokz} - \gamma_{Sokz} \qquad \text{(T4.2.1-z)}$$

Daha önce bahsedilen ilgili bağıntıların türetilmesi sonucu elde edilen Bağıntı T4.2.2-a şeklindedir ve $[H^+]$, γ_{Sacokz} ve γ_{Sokz} değişkenlerini içeren non-lineer bir bağıntıdır.

$$(C_{Sr(NO_{3)2}} - \gamma_{Sacokz} - \gamma_{Sokz})\left(\frac{2.91054\text{x}10^{-6}\left(C_{H_2C_2O_4} - 1.5\,\gamma_{Sacokz} - \gamma_{Sokz}\right)}{[H^+]^2+5.37\text{x}10^{-2}\,[H^+]+2.91054\text{x}10^{-6}}\right) - 1.2\text{x}10^{-7} = 0 \qquad \text{(T4.2.2-a)}$$

Türetilen yeni bağıntılardaki konsantrasyon ifadeleri ve sayısal değerlerin, daha önce elde edilen bağıntılarda yerlerine konulmasıyla Bağıntı T4.2.2-b türetilmiştir.

$$\left(C_{Sr(NO_{3)2}} - \gamma_{Sacokz} - \gamma_{Sokz}\right) * \left(\frac{5.37\text{x}10^{-2}\,[H^+](C_{H_2C_2O_4} - 1.5\,\gamma_{Sacokz} - \gamma_{Sokz})}{[H^+]^2+5.37\text{x}10^{-2}\,[H^+]+2.91054\text{x}10^{-6}}\right) *$$

$$\left(\frac{2.91054\text{x}10^{-6}\left(C_{H_2C_2O_4} - 1.5\,\gamma_{Sacokz} - \gamma_{Sokz}\right)}{[H^+]^2+5.37\text{x}10^{-2}\,[H^+]+2.91054\text{x}10^{-6}}\right)^{\frac{1}{2}} - 1.035\text{x}10^{-7} = 0 \qquad \text{(T4.2.2-b)}$$

Çöktürme öncesi çözeltideki $C_{Sr(NO3)2}$: C_{H2C2O4} molar oranları 0.10 : 0.15, 0.10 : 0.225 ve 0.010 : 0.036 olmak üzere 3 ayrı deneme koşulu seçilmiştir. Her bir deneme koşulu için $SrC_2O_4{\cdot}H_2O$ ve $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$'ın birlikte çökmeye başladığı sınır koşulunu belirlemek amacı ile Bağıntı T4.2.2-a ve T4.2.2-b'de γ_{Sacokz} = 0 olarak alınarak ve birlikte çökmesinin sona erdiği sınır koşulunu belirlemek amacı ile Bağıntı T4.2.2-a ve T4.2.2-b'de γ_{Sokz} = 0 olarak alınarak WolframAlpha programı yardımı ile çözülmüştür. Birlikte çökelti oluşumunun başladığı ve sona erdiği H^+ konsantrasyonu (veya pH) ile bu pH değerlerindeki $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$'ın ($\gamma_{Sacokz}$) ve $SrC_2O_4{\cdot}H_2O$'ın konsantrasyonları ve çözeltiye çözünerek geçen Sr^{2+} konsantrasyonları hesaplanmıştır. Birinci deneme koşulunda $Sr(NO_3)_2$'ın tamamının $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$ şeklinde çökmesi için gerekli $H_2C_2O_4$'in stokiometrik oranı, ikinci deneme koşulunda stokiometrik oranın % 50 fazlası ve üçüncü deneme koşulunda ($Sr(NO_3)_2$'ın birinci ve ikinci denemeye göre düşük konsantrasyonunun kullanılması durumunda) stokiometrik oranın % 140 fazlası kullanılmıştır. Elde edilen bulgular, 3 ayrı deney koşulu için Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: Asidik çözeltilerde üç ayrı $C_{Sr(NO3)2}$: C_{H2C2O4} molar konsantrasyon oranlarına göre $SrC_2O_4{\cdot}H_2O$ ve $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$'ın birlikte çökmesinin başladığı ve tamamlandığı sınır koşulları

	$C_{Sr(NO3)2}$: C_{H2C2O4}					
	0.10 : 0.15		0.10 : 0.225		0.010 : 0.036	
$[H^+]$	$8.6902x10^{-5}$	$8.2827x10^{-3}$	$3.7179x10^{-4}$	$5.9248x10^{-4}$	$1.6401x10^{-3}$	$2.0117x10^{-3}$
pH	3.0610	2.0818	3.4297	3.2273	2.7851	2.6964
γ_{Sacokz}	0	0.0962329	0	0.0999807	0	0.0097777
γ_{Sokz}	0.0999585	0	0.0999924	0	0.0098523	0
$[Sr^{2+}]$	0.0000415	0.0037671	0.0000076	0.0000193	0.0001477	0.0002222

Tablo 4.2'deki veriler dikkate alınarak Tablo 4.3 hazırlanmıştır ve her bir deneme koşulu için $SrC_2O_4{\cdot}H_2O$ ve $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$'ın tek başına ve birlikte çökelti oluşturdukları pH aralıkları gösterilmiştir. $SrC_2O_4{\cdot}H_2O$, tek başına çökelti oluşturduğu pH aralığında en düşük Sr^{2+} çözünürlüğüne sahipken, $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$'ın tek başına çökelti oluşturduğu pH aralığında en yüksek Sr^{2+} çözünürlüğüne sahiptir. $SrC_2O_4{\cdot}H_2O$ ve $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$'ın birlikte çökelti oluşturduğu pH aralığında her iki çökeltinin Sr^{2+} çözünürlükleri birbirine eşittir. Birlikte çökelti oluşumunun başladığı pH değerinden itibaren birlikte çökelti oluşumunun tamamlandığı pH değerine kadar $SrC_2O_4{\cdot}H_2O$ ve $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$'dan oluşan karışım içindeki $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$'ın miktarı artmaktadır. Birlikte çökelti oluşum pH aralığının özellikle ikinci ve üçüncü deneme koşullarında oldukça küçük olduğu görülmektedir.

Tablo 4.3: Asidik çözeltilerde üç ayrı $C_{Sr(NO3)2}$: C_{H2C2O4} molar konsantrasyon oranı için $SrC_2O_4{\cdot}H_2O$ ve $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$'ın tek başına ve birlikte çökelti oluşturdukları pH aralıkları

$C_{Sr(NO3)2}$: C_{H2C2O4}	Çökelti		
	$SrC_2O_4{\cdot}H_2O$	$SrC_2O_4{\cdot}H_2O$ + $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$	$Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$
0.100 : 0.150	pH ≥ 3.0610	3.0610 > pH > 2.0818	pH ≤ 2.0818
0.100 : 0.225	pH ≥ 3.4297	3.4297> pH > 3.2273	pH ≤ 3.2273
0.010 : 0.036	pH ≥ 2.7851	2.7851> pH > 2.6964	pH ≤ 2.6964

$Sr(NO_3)_2$ çöktürme reaksiyonlarında limitlenen madde olarak kullanılmış ve çöktürme reaksiyonları için $H_2C_2O_4$'in gerekli stokiometrik oranı veya stokiometrik orandan fazlası

kullanılmıştır. HCl veya NaOH çözeltileri eklenerek pH ayarlaması yapılmamıştır. Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 ile Tablo 4.3'teki değerler karşılaştırılacak olursa çökelti oluşumları tamamlandığında oldukça düşük pH değerleri söz konusu olduğu için $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın tek başına çökelti oluşturacağı anlaşılmaktadır.

4.2.2.4. Çözünmüş Halde $Sr(NO_3)_2$ ve $H_2C_2O_4$ İçeren Çözeltilerde $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ı Çöktürme İşleminin Stronsiyumun Biokzalato Bileşenlerinin Dikkate Alındığı Durumda Termodinamik İrdelenmesi

$C_{Sr(NO3)2}$ konsantrasyonunda $Sr(NO_3)_2$ ve C_{H2C2O4} konsantrasyonunda $H_2C_2O_4$ içeren 298 K sıcaklıktaki 1 L çözeltide oluşan reaksiyonlar ve denge sabitleri yazılırken, $Sr(HC_2O_4)^+$ ve $Sr(HC_2O_4)_2$ bileşenlerinin asosiyasyon sabitleri (denge sabitleri) Armitage ve diğ. [74]'nin çalışmasından alınmış ve Reaksiyon T4.2.2-c ve T4.2.2-d'nin yanlarında gösterilmiştir.

$$Sr^{2+}_{(aq)} + HC_2O_4^-{}_{(aq)} \leftrightarrows Sr(HC_2O_4)^+_{(aq)} \qquad K = 12.88 \qquad \text{(T4.2.2-c)}$$

$$Sr^{2+}_{(aq)} + 2\ HC_2O_4^-{}_{(aq)} \leftrightarrows Sr(HC_2O_4)_{2(aq)} \qquad K = 50.12 \qquad \text{(T4.2.2-d)}$$

Kütlelerin etkimesi kuralına göre Bağıntı T4.2.2-e ve T4.2.2-f türetilmiştir.

$$\frac{[Sr(HC_2O_4)^+]}{[Sr^{2+}][HC_2O_4^-]} = 12.88 \qquad \text{(T4.2.2-e)}$$

$$\frac{Sr(HC_2O_4)_2]}{[Sr^{2+}][HC_2O_4^-]^2} = 50.12 \qquad \text{(T4.2.2-f)}$$

"Stronsiyum - okzalat - su" sisteminde $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ çökeltisinin oluşum koşullarının ve çökelti oluşumunun ne oranda gerçekleştiğinin bir termodinamik model ile belirlenmesi gerekmektedir.

Bileşenlerin kütle denklik bağıntıları ele alınırken öncelikle stronsiyum içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınmıştır. $Sr(NO_3)_2$'ın başlangıç konsantrasyonu $C_{Sr(NO3)2}$ şeklindedir. Çöktürme işlemi tamamlandığında stronsiyumun bir bölümü $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ çökeltisinde ve diğer bölümü $Sr(HC_2O_4)^+$, $Sr(HC_2O_4)_2$ ve Sr^{2+} şeklinde çözünmüş halde çözeltide bulunmaktadır. Reaksiyonlara ait ilerleme sayılarından Bağıntı T4.2.2-g şeklinde stronsiyum kütle denklik bağıntıları türetilmiştir.

$$C_{Sr(NO_3)_2} - \gamma_{Sacokz} - [Sr^{2+}]\{1+ 12.88\,[HC_2O_4^-]+50.12\,[HC_2O_4^-]^2\} = 0 \qquad \text{(T4.2.2-g)}$$

Azot - oksijen (N - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alındığında; $Sr(NO_3)_2$'nın suda çözünmesinden oluşan çözeltideki N - O içeren bileşenin (NO_3^- iyonu) konsantrasyonu Bağıntı T4.2.2-h şeklindedir.

$$[N\text{-}O] = [NO_3^-] = 2\,C_{Sr(NO_3)_2} \qquad \text{(T4.2.2-h)}$$

Karbon - oksijen (C - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alındığında; $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ çöktürmek için reaktan olarak kullanılan $H_2C_2O_4$'in çözeltideki başlangıç konsantrasyonu C_{H2C2O4} şeklindedir. Çöktürme işlemi tamamlandığında C-O içeren bileşenlerin bir bölümü $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ çökeltisinde ve diğer bölümü çözeltide çözünmüş halde $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, $H_2C_2O_4$, $Sr(HC_2O_4)^+$ ve $Sr(HC_2O_4)_2$ bileşenlerinde bulunmaktadır. Çökelti oluşumu tamamlandığında [C-O], çözeltide çözünmüş halde bulunan sadece C-O içeren bileşenlerin toplam konsantrasyonunu göstermektedir. Reaksiyonlara ait reaksiyonun ilerleme sayılarından aşağıdaki kütle denklik bağıntısı türetilmiştir.

$$[C\text{-}O]=[C_2O_4^{2-}]+ [HC_2O_4^-]+[H_2C_2O_4]= C_{H_2C_2O_4} - [Sr(HC_2O_4)^+]-2\,[Sr(HC_2O_4)_2]-1.5\,\gamma_{Sacokz} \qquad \text{(T4.2.2-i)}$$

Yukarıdaki bağıntılar kullanılarak düzenleme yapıldığında türetilen Bağıntı T4.2.2-j $[H^+]$, $[Sr^{2+}]$, γ_{Sacokz} ve $[HC_2O_4^-]$ değişkenlerini içermektedir ve WolframAlpha programı kullanılarak çözülmesi gereken ikinci non-lineer bağıntıdır.

$$(C_{H_2C_2O_4} - 1.5\,\gamma_{Sacokz}) - [HC_2O_4^-]\left\{1+\frac{5.42\text{x}10^{-5}}{[H^+]}+\frac{[H^+]}{5.37\text{x}10^{-2}}+12.88\,[Sr^{2+}]+100.24\,[Sr^{2+}][HC_2O_4^-]\right\} = 0 \qquad \text{(T4.2.2-j)}$$

Çözeltideki çözünmüş iyonik bileşenlerin elektrik nötralite bağıntısı ele alındığında; $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ı çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltide pozitif yüklü iyonlar olarak Sr^{2+}, $Sr(HC_2O_4)^+$ ve H^+ katyonları ve negatif yüklü iyonlar olarak $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, NO_3^- ve OH^- anyonları bulunmaktadır. Çözeltide oluşan elektrik nötralitesi Bağıntı T4.2.2-k şeklindedir.

$$2\left[Sr^{2+}\right]+[Sr(HC_2O_4)^{+}]+[H^{+}]=2\,[C_2O_4^{2-}]+[HC_2O_4^{-}]+[NO_3^{-}]+[OH^{-}] \qquad \text{(T4.2.2-k)}$$

Bağıntılar düzenlenerek elde edilen Bağıntı T4.2.2-l $\left[H^{+}\right]$, $\left[Sr^{2+}\right]$ ve $[HC_2O_4^{-}]$ değişkenlerini içermektedir ve WolframAlpha programı kullanılarak çözülmesi gereken üçüncü non-lineer bağıntıdır.

$$\left[Sr^{2+}\right]\{2+12.88\,[HC_2O_4^{-}]\}+[H^{+}]-[HC_2O_4^{-}]\left\{1+\frac{1.084x10^{-4}}{[H^{+}]}\right\}-2\,C_{Sr(NO_3)2}-\frac{1.0x10^{-14}}{[H^{+}]}=0 \qquad \text{(T4.2.2-l)}$$

Çözünürlük çarpımı bağıntısı ele alındığında; türetilen Bağıntı T4.2.2-m $\left[H^{+}\right]$, $\left[Sr^{2+}\right]$ ve $[HC_2O_4^{-}]$ değişkenlerini içermektedir ve WolframAlpha programı kullanılarak çözülmesi gereken dördüncü non-lineer bağıntıdır.

$$\left(\,[Sr^{2+}]\,\right)^2\left(\,[HC_2O_4^{-}]\,\right)^3-1.9764299x10^{-10}\,(\,[H^{+}]\,)=0 \qquad \text{(T4.2.2-m)}$$

4 non-lineer bağıntı olan Bağıntı T4.2.2-g, T4.2.2-h, T4.2.2-l ve T4.2.2-m WolframAlpha bilgisayar programında çözülmüştür. Bağıntıların çözümünde $C_{Sr(NO)_3} : C_{H_2C_2O_4} = 0.10 : 0.15$, 0.10 : 0.225 ve 0.01 : 0.036 başlangıç molar konsantrasyon oranları kullanılmıştır.

Tablo 4.4: $C_{Sr(NO)_3} : C_{H_2C_2O_4} =$ 0.10: 0.15, 0.10 : 0.225 ve 0.01 : 0.024 başlangıç molar konsantrasyon oranları kullanılarak gerçekleştirilen $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$'ı çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltinin pH değeri ve çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları (mol L^{-1})

mol L^{-1}	$C_{Sr(NO)_3} : C_{H_2C_2O_4}$ (mol L^{-1} : mol L^{-1})		
	0.10 : 0.15	0.10 : 0.225	0.010 : 0.036
pH	0.7581	0.6788	1.5006
$[H^{+}]$	0.17455000	0.20949000	0.03157950
$[OH^{-}]$	$5.729x10^{-14}$	$4.773x10^{-14}$	$3.166x10^{-13}$
$[C_2O_4^{2-}]$	$1.6694x10^{-6}$	$4.2196x10^{-6}$	$2.5095x10^{-5}$
$[HC_2O_4^{-}]$	0.00537640	0.01630930	0.01462150
$[H_2C_2O_4]$	0.01747558	0.06362449	0.00859850
$[NO_3^{-}]$	0.20	0.20	0.020
$[Sr(HC_2O_4)^{+}]$	0.00103174	0.00064896	0.00026611
$[Sr(HC_2O_4)_2]$	0.00002158	0.00004119	0.00001514
$[Sr^{2+}]$	0.01489920	0.00308937	0.00141305
γ_{Sacokz}	0.08404750	0.09622050	0.00830570

Tablo 4.4'teki pH değerleri Tablo 4.2 ve 4.3'teki pH değerleri ile karşılaştırıldığında, uygulanan deneme koşullarında oluşan pH değerlerinde $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın tek başına çökelti oluşturduğu kanıtlanmaktadır.

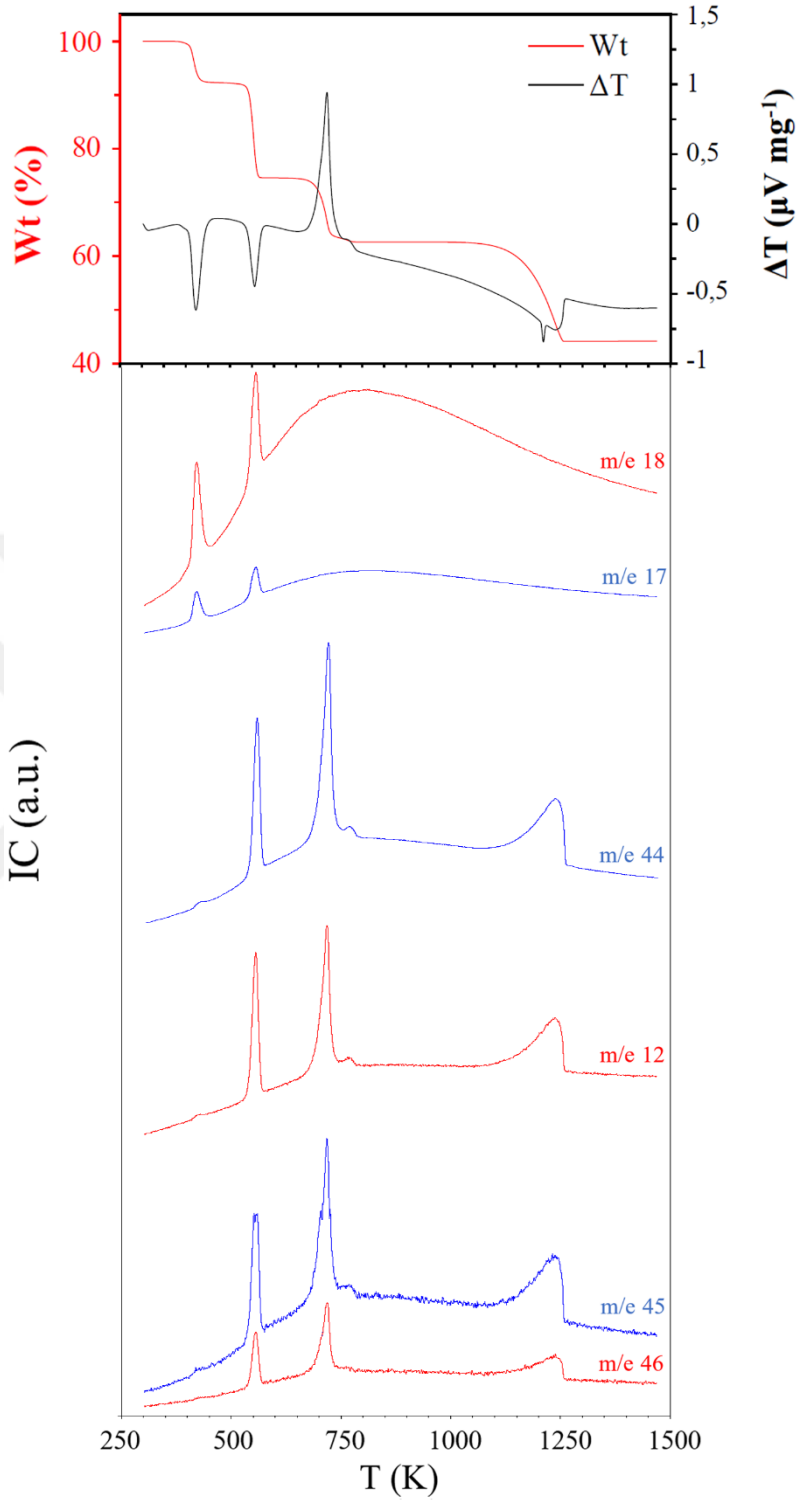
Stokiometrik orandan fazla miktarda $H_2C_2O_4$'in kullanıldığı çözeltilerde $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$ ve $H_2C_2O_4$ konsantrasyonları artmaktadır. Aynı miktarda $Sr(NO_3)_2$ konsantrasyonunun kullanıldığı birinci ve ikinci denemedeki çözünürlükler karşılaştırılacak olursa $H_2C_2O_4$'in stokiometrik orandan fazlasının kullanılması ile ortak iyon etkisi nedeni ile Sr^{2+}'nin çözünürlüğünün (konsantrasyonunun) 0.0148992 mol L^{-1}'den 0.00308937 mol L^{-1}'e azaldığı görülmektedir. Buna bağlı olarak da $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ çökeltisinin oluşma verimi % 84.0475'ten % 96.2205'e artmaktadır. $Sr(NO_3)_2$ konsantrasyonunun birinci ve ikinci denemeye göre oldukça düşük tutulduğu üçüncü denemede başlıca Sr^{2+} çözünürlüğüne bağlı olarak çökelti oluşma veriminin düşük elde edilmesinin nedeni başlangıç konsantrasyonu düşük olduğu için oluşan çökeltinin az miktarda olmasından kaynaklanmaktadır.

$Sr(HC_2O_4)^+$'ın oluşarak çözeltiye geçmesinin $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'in oluşma verimi üzerine birinci denemede yaklaşık % 1 kadar olumsuz etkisi olmaktadır. $Sr(HC_2O_4)_2$'ın oluşarak çözeltiye geçmesinin oluşma verimi üzerine etkisinin ise çok az olduğu görülmektedir. Dolayısıyla $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'in oluşma verimini en fazla olumsuz etkileyen durum, asidik ortamda çözeltide $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'in çözünmesinden oluşan Sr^{2+}'nin konsantrasyonudur.

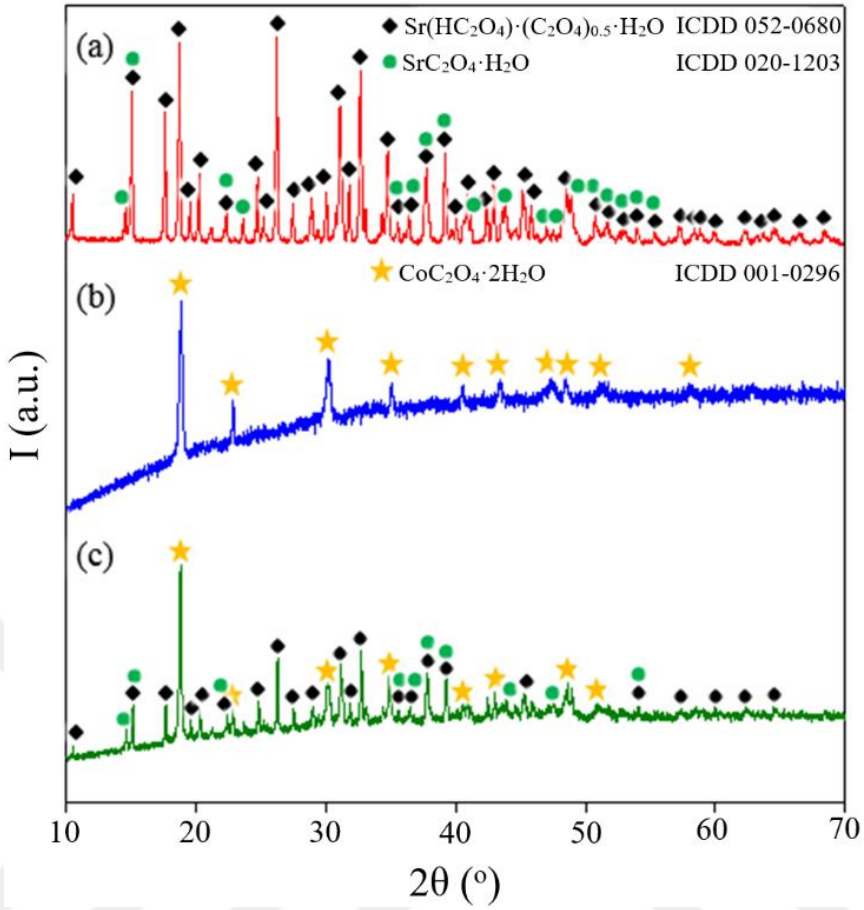
Çöktürme işlemi tamamlandığında pH metre ile ölçülen sırasıyla 1.27, 1.32 ve 1.80 pH değerleri, hesaplanan 0.7581, 0.6788 ve 1.5006 pH değerleri ile uyum içindedir.

4.2.3. $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın Karakterizasyonu ve Dinamik Kuru Hava Ortamında Termal Analizi

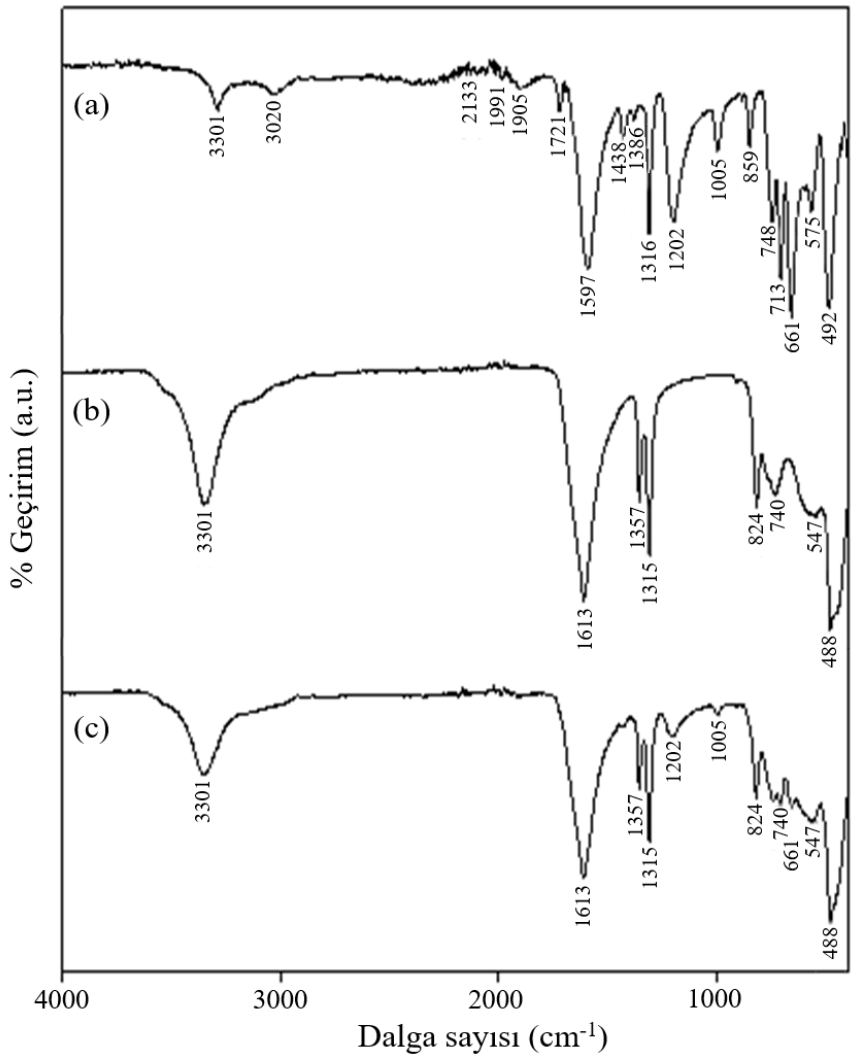
$Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın sentez yöntemi Bölüm 3.2.4'te açıklanmıştır ve Sacokz olarak kodlanmıştır. Sacokz'ın TG/DTA-MS ile XRD diyagramları ve FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.11, 4.12-a ve 4.13-a'da gösterilmiştir.



Şekil 4.11: Sacokz'ın TG/DTA-MS diyagramları (Sacokz: 33.401 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})



Şekil 4.12: Sacokz (a), Cokz (b) ve Sacokz - Cokz'ın (c) XRD diyagramları



Şekil 4.13: Sacokz (a), Cokz (b) ve Sacokz - Cokz'ın (c) FT-IR spektrumları

Sacokz'ın TG diyagramı (Şekil 4.11) beş belirgin yatay gidiş içermektedir. Sacokz, 385 K'e kadar kararlılığını korumaktadır. 385 K'den itibaren ağırlık azalması başlamakta ve 453 K'de tamamlanmaktadır. DTA diyagramı (Şekil 4.11) bu sıcaklık aralığında endotermik pik ve MS diyagramı (Şekil 4.11) ise sadece H_2O çıkışını (m:e = 18 (H_2O^+) ve 17 (OH^+)) dolayısıyla Sacokz'ın dehidrate olduğunu göstermektedir (Reaksiyon 4.16). 453-509 K aralığında madde kararlılığını korumaktadır.

$$Sr(HC_2O_4)_{0.9326}\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O \leftrightarrows Sr(HC_2O_4)_{0.9326}\cdot(C_2O_4)_{0.5} + H_2O \qquad (4.16)$$

509 K'de başlayan ve 568 K'de oluşan ağırlık azalması sırasında DTA diyagramında endotermik pik ve MS diyagramında H_2O ve CO_2 çıkışı (m:e = 44, 45 ve 46 (CO_2^+) ve 12 (C^+)) görülmektedir. Hava ortamında çalışıldığı için N_2'den dolayı aynı kütleye sahip CO'i

görmek mümkün olmamaktadır. Madde H_2O, CO ve CO_2 şeklinde $H_2C_2O_4$ kaybına uğramaktadır (Reaksiyon 4.17). 568 - 645 K aralığında madde kararlılığını korumaktadır.

$$Sr(HC_2O_4)_{0.9326}\cdot(C_2O_4)_{0.5} \rightarrow SrC_2O_4 + 0.4663\ H_2C_2O_4\ (H_2O + CO + CO_2) \quad (4.17)$$

645 - 774 K aralığında üçüncü ağırlık azalması oluşmaktadır. MS diyagramı sadece CO_2 pikini ve DTA diyagramı ekzotermik pik içermektedir. SrC_2O_4'ın $SrCO_3$'a bozunması (Reaksiyon 4.18) endotermik olmasına rağmen görülen ekzotermik pik, bozunma sırasında oluşan CO'in hava ortamında oksitlenmesinden (Reaksiyon 4.19) kaynaklanan ısının endotermik ısıya baskın gelmesinden kaynaklanmaktadır. 774 - 1039 K aralığında madde kararlı halini korumaktadır.

$$SrC_2O_4 \rightarrow SrCO_3 + CO \quad (4.18)$$

$$CO + 0.5\ O_2 \leftrightarrows CO_2 \quad (4.19)$$

1039 - 1253 K aralığında madde dördüncü ağırlık azalmasına uğramaktadır. DTA diyagramı yayvan endotermik pik içermekte ve MS diyagramı sadece CO_2 çıkışını teyit etmektedir (Reaksiyon 4.1). 1202 K'de oluşmaya başlayan keskin endotermik pik karışımda bozunmadan arta kalan $SrCO_3$'ın allotropik dönüşümüne aittir [64]. Bu çalışmada elde edilen bulgular Zorağa ve diğ. [69] ile Knaepen ve diğ. [75]'nin bulguları ile uyum içindedir.

$$SrCO_3 \leftrightarrows SrO + CO_2 \quad (4.1)$$

$Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın SrO'e dönüşümü sırasında oluşan teorik ağırlık azalması % 56.58'dir. Bu çalışmada 1469 K'de % 55.82 ağırlık azalması elde edilmiştir. Bunun nedeni $SrC_2O_4\cdot 0.5H_2C_2O_4\cdot H_2O$'ın süzülmesi ve durulanması sırasında hidrolizlenerek bir miktarının $SrC_2O_4\cdot H_2O$'e bozunmasıdır (Reaksiyon 4.20). Knaepen ve diğ. [75]'ne göre $SrC_2O_4\cdot xH_2C_2O_4\cdot yH_2O$'ın çöktürülmesi sırasında $n_{H2C2O4}:n_{Sr(NO3)2} \geq 3$ olacak şekilde uygulandığında $x = 0.5$ ve $y = 1$ olmaktadır. $H_2C_2O_4$'in mol oranı daha düşük alındığında çökeltinin kimyasal bileşimindeki x değeri $0 \leq x \leq 0.5$ olmaktadır.

$$Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O \rightarrow SrC_2O_4\cdot H_2O + 0.5\ H_2C_2O_4 \quad (4.20)$$

Termal analiz sırasında SrC_2O_4'ın kararlı olduğu 645 K, $SrCO_3$'ın kararlı olduğu 935 K ve SrO'in kararlı olduğu 1468 K'deki sırasıyla % 25.50, 37.36 ve 55.82 deneysel ağırlık

azalması değerleri dikkate alınarak yapılan stokiometrik hesaplamalar, başlangıç maddesinin ağ. % 94.46 $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın ve % 5.54 $SrC_2O_4\cdot H_2O$'ın karışımından ibaret olduğunu göstermiştir. Bu karışım $Sr(HC_2O_4)_{0.9326}\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ kimyasal ortak formülüne karşılık gelmektedir. Bu bileşimdeki başlangıç maddesinin birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü bozunma kademeleri sonunda oluşturacağı teorik ağırlık azalması değerleri sırasıyla % 7.64, 25.46, 37.35 ve 56.03'tür. Bu teorik değerler, TG diyagramından bu kademelerin sonuna karşılık gelen 478, 619, 935 ve 1468 K'de elde edilen sırasıyla % 7.71, 25.45, 37.36 ve 55.82 şeklindeki deneysel ağırlık azalması değerleri ile iyi bir uyum içindedir. XRD diyagramındaki pikler (Şekil 4.12), $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $SrC_2O_4\cdot H_2O$ için verilen sırasıyla ICDD 052-0680 ve 020-1203 nolu kartlardaki piklerle uyum içindedir. FT-IR spektrumu (Şekil 4.13) D'Antonio ve diğ. [76]'nin stronsiyum okzalatlar için önerdikleri piklerle uyum içindedir.

Sacokz'ın kimyasal formülünü kantitatif kimyasal analiz yöntemi ile belirlemek amacı ile Bölüm 3.5.4.4'te açıklanan $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyon (volumetrik analiz) yönteminden de yararlanılmıştır. $KMnO_4$ çözeltisi sarfiyatından Sacokz'ın içerdiği $C_2O_4^{2-}$ iyonu miktarı stokiometrik hesaplamalar sonucu belirlenmiştir. Volumetrik analiz ile Sacokz'ın kimyasal bileşimi teyit edilmiştir.

4.2.4. Çözünmüş Halde $H_2C_2O_4$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ İçeren Çözeltilerde $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'ı Çöktürme Mekanizmasının Termodinamik İrdelenmesi

Tablo 4.1'deki pH değerlerinden görüleceği üzere denemelerde kullanılan tüm $H_2C_2O_4$ çözeltileri asidik olduğu için $Co(OH)_2$ çökeltisi oluşmamaktadır.

$C_{Co(NO_3)_2}$ konsantrasyonunda $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ ve C_{H2C2O4} konsantrasyonunda $H_2C_2O_4$ içeren 298 K'deki 1 L çözeltide kobalt okzalat dihidrat ($CoC_2O_4\cdot 2H_2O$) çökeltisi oluşmaktadır. $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'ın asidik çözeltilerdeki çözünürlüğü aşağıda açıklanmıştır.

4.2.4.1. $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'nun Asidik Çözeltilerdeki Çözünürlüğü

CoC_2O_4'ın çözünmesi Reaksiyon T4.2.4-a şeklinde gerçekleşmektedir. Çözünme reaksiyonuna ait çözünürlük çarpımı değeri Toth-Szeles ve diğ. [77]'nin çalışmasından alınmıştır ve reaksiyonun yanına yazılmıştır.

$$CoC_2O_{4(k)} \leftrightarrows Co^{2+}_{(aq)} + C_2O_4^{2-}{}_{(aq)} \qquad K_{Sp,CoC_2O_4} = K_{Sp,Cokz} = 2.69x10^{-9} \qquad \text{(T4.2.4-a)}$$

Bölüm 4.2.2.1'de SrC_2O_4'ın asidik çözeltilerdeki çözünürlüğünü veren bağıntıların türetilmesi açıklanmıştır. Aynı yöntem CoC_2O_4'ın asidik çözeltilerdeki çözünürlüğünü veren bağıntıların türetilmesinde de geçerlidir. CoC_2O_4'ın Bağıntı T4.2.4-a şeklinde gerçekleşen çözünme reaksiyonu ve bu reaksiyona ait çözünürlük çarpımı değerinin ($K_{Sp,Cokz} = 2.69x10^{-9}$) dikkate alınması gerekmektedir.

Çözeltideki kobalt içeren bileşenlerin kütle denkliği Bağıntı T4.2.4-b şeklindedir. Bağıntı T4.2.4-b'nin türetilmesi sırasında kobaltın suda çözünebilen biokzalato bileşenlerinin miktarının çözünürlüğü etkileyecek boyutta olmadığı kabul edilmiştir.

$$\Gamma_{Cokz} = \gamma_{Cokz} + [Co^{2+}] \qquad \text{(T4.2.4-b)}$$

Çözeltide çözünmüş haldeki C-O içeren bileşenlerin kütle denkliği Bağıntı T4.2.4-c şeklinde türetilmiştir.

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{2.91054x10^{-6}\ ([C\text{-}O])}{[H^+]^2 + 5.37x10^{-2}\ [H^+] + 2.91054x10^{-6}} = \frac{2.91054x10^{-6}\ ([Co^{2+}])}{[H^+]^2 + 5.37x10^{-2}\ [H^+] + 2.91054x10^{-6}} \qquad \text{(T4.2.4-c)}$$

Bu bağıntılar kullanılarak türetilen Bağıntı T4.2.4-d, CoC_2O_4'ın çözünmesinden oluşan Co^{2+} iyonunun çözünürlüğünü (S, $C_{Co^{2+}}$ veya $[Co^{2+}]$) çözeltinin H^+ konsantrasyonunun (veya pH değerinin) fonksiyonu olarak göstermektedir.

$$S = C_{Co^{2+}} = [Co^{2+}] = \sqrt{2.69x10^{-9}}\ \sqrt{10^{5.54\ -2\ pH} + 10^{4.27\ -\ pH} + 1} \qquad \text{(T4.2.4-d)}$$

0.1 mol CoC_2O_4 içeren 298 K'deki 1 L çözeltinin pH değeri çözeltiye HCl çözeltisi eklenerek 4.0, 2.0, 1.0 ve 0.0 olarak ayarlandığında sırası ile molce % 0.088, 0.772, 3.787 ve 31.350'i çözünmektedir. CoC_2O_4'ın aynı pH değerlerindeki çözünürlükleri SrC_2O_4'in çözünürlükleri ile karşılaştırılacak olursa CoC_2O_4'ın çözünürlük çarpımı değeri daha düşük olduğu için çözünürlüğünün yaklaşık 6-7 misli daha az olduğu görülmektedir.

CoC_2O_4'ın 298 K'deki 1 L çözelti oluşturacak şekilde saf H_2O kullanılarak çözündürülmesi sırasında çözeltiye geçen Co^{2+} konsantrasyonunu ve çözeltinin pH değerini teorik olarak hesaplamak için çözeltide çözünmüş halde bulunan iyonların elektrik nötralite (şarj dengesi) bağıntısının türetilmesi ile Bağıntı T4.2.4-e elde edilmiştir.

$$2\left[Co^{2+}\right]+[H^+]=\frac{\left(5.82108x10^{-6}+5.37x10^{-2}[H^+]\right)[Co^{2+}]}{[H^+]^2+5.37x10^{-2}\,[H^+]+2.91054x10^{-6}}+\frac{1.0x10^{-14}}{[H^+]} \qquad \text{(T4.2.4-e)}$$

Bağıntı T4.2.4-d ve T4.2.4-e non-lineer bağıntılarının WolframAlpha programı kullanılarak nümerik çözümünden $[H^+]$ = 7.14962x10^{-8} mol L^{-1} (pH = 7.1457) ve $[Co^{2+}]$ = 5.18994x10^{-5} mol L^{-1} olarak hesaplanmıştır. 298 K sıcaklıkta 1 L çözelti oluşturmak üzere 0.10 ve 0.01 mol $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ saf H_2O'da çözündürüldüğünde Bağıntı T4.2.4-b kullanılarak çözünürlükler sırasıyla molce % 0.0518994 ve % 0.518994 olarak hesaplanmıştır.

4.2.4.2. $H_2C_2O_4$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ İçeren Çözeltilerde $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ı Çöktürme İşleminin Kobaltın Biokzalato Bileşenlerinin Dikkate Alındığı Durumda Termodinamik Modellenmesi

$C_{Co(NO_3)_2}$ konsantrasyonunda $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $C_{H_2C_2O_4}$ konsantrasyonunda $H_2C_2O_4$ içeren 298 K sıcaklığındaki 1 L çözeltide denge reaksiyonları oluşmaktadır. Kobaltın asidik çözeltilerde çözünmüş halde biokzalato bileşenleri ($Co(HC_2O_4)^+$ ve $Co(HC_2O_4)_2$) söz konusudur. $Co(HC_2O_4)^+$ ve $Co(HC_2O_4)_2$ bileşenlerinin asosiyasyon sabitleri (denge sabitleri) Toth-Szeles ve diğ. [77] ve Armitage ve diğ. [74]'nin çalışmalarından alınmıştır.

Kütle etkisi kuralına göre Bağıntı T4.2.4-f ve T4.2.4-g türetilmiştir.

$$\frac{[Co(HC_2O_4)^+]}{[Co^{2+}][HC_2O_4^-]}=40.74 \qquad \text{(T4.2.4-f)}$$

$$\frac{[Co(HC_2O_4)_2]}{[Co^{2+}][HC_2O_4^-]^2}=776.25 \qquad \text{(T4.2.4-g)}$$

"Kobalt - okzalat - su" sisteminde CoC_2O_4 çökeltisinin oluşum koşullarının ve çökelti oluşumunun ne oranda gerçekleştiğinin bir termodinamik model ile belirlenmesi gerekmektedir. Termodinamik model, birlikte gerçekleşen reaksiyonlar ve bu reaksiyonlara ait denge sabitleri, bileşenlerin kütle denkliği bağıntıları ve çözeltide çözünmüş halde bulunan bileşenlerin elektrik nötralitesi için türetilen bağıntı dikkate alınarak türetilmiştir.

Kobalt içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alındığında; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'ın başlangıç konsantrasyonu $C_{Co(NO_3)_2}$ şeklindedir. Çöktürme işlemi tamamlandığında kobaltın büyük bölümü CoC_2O_4 çökeltisinde bulunmaktadır. Oluşan çökeltinin miktarı n_{Cokz} (mol) ve çözelti hacmi V_s (1 L) olarak alındığında CoC_2O_4 çökeltisinin çözeltideki konsantrasyonunu

veren bağıntı $\gamma_{Cokz} = \frac{n_{Cokz}}{V_s}$ şeklindedir. Çöktürme işlemi tamamlandığında kobaltın diğer bölümü çözeltide iyonik halde çözünmüş Co^{2+} ile $Co(HC_2O_4)^+$ ve moleküler halde çözünmüş $Co(HC_2O_4)_2$ şeklinde bulunmaktadır. Çözeltide çözünmüş halde bulunan Co içeren bileşenlerin toplam konsantrasyonu $[Co]_T$ şeklinde tanımlanmış ve Bağıntı T4.2.4-h, T4.2.4-i ve T4.2.4-j şeklinde kobalt kütle denklik bağıntıları türetilmiştir.

$$[Co]_T=\left[Co^{2+}\right]+[Co(HC_2O_4)^+]+[Co(HC_2O_4)_2] \quad \text{(T4.2.4-h)}$$

$$C_{Co(NO_{3)2}} = [Co]_T+ \gamma_{Cokz} \quad \text{(T4.2.4-i)}$$

$$C_{Co(NO_{3)2}} =\left[Co^{2+}\right]+ [Co(HC_2O_4)^+]+[Co(HC_2O_4)_2]+ \gamma_{Cokz} \quad \text{(T4.2.4-j)}$$

Bağıntılara yapılan gerekli yerleştirmeler ve bağıntıların düzenlenmesi sonucu Bağıntı T4.2.4-k elde edilmiş olup $[H^+]$, $[Co^{2+}]$ ve γ_{Cokz} değişkenlerini içeren ve bilgisayarda sayısal olarak çözülmesi gereken birinci non-lineer bağıntıdır.

$$C_{Co(NO_{3)2}} -\gamma_{Cokz} -\left[Co^{2+}\right]-2.022x10^{-3}[H^+]-1.912087x10^{-6}\frac{[H^+]^2}{[Co^{2+}]} = 0 \quad \text{(T4.2.4-k)}$$

Azot - oksijen (N - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alındığında $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'nun suda çözünmesinden oluşan çözeltideki N-O içeren bileşenin (NO_3^- iyonu) konsantrasyonu Bağıntı T4.2.4-l şeklindedir.

$$[N\text{-}O] = [NO_3^-] = 2\, C_{Co(NO_{3)2}} \quad \text{(T4.2.4-l)}$$

Karbon - oksijen (C - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alındığında; CoC_2O_4'ı çöktürmek için reaktan olarak kullanılan $H_2C_2O_4$'in çözeltideki başlangıç konsantrasyonu $C_{H_2C_2O_4}$ şeklindedir. Çöktürme işlemi tamamlandığında C-O içeren bileşenlerin bir bölümü $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, $H_2C_2O_4$, $Co(HC_2O_4)^+$ ve $Co(HC_2O_4)_2$ şeklinde çözeltide çözünmüş halde ve diğer bölümü CoC_2O_4 çökeltisinde bulunmaktadır. Çökelti oluşumu tamamlandığında $[C\text{-}O]_T$ çözeltide çözünmüş halde bulunan hem sadece C-O içeren bileşenlerin ve hem de kobalt biokzalato içeren bileşenlerinin toplam konsantrasyonunu ve [C-O] çözeltide çözünmüş halde bulunan sadece C-O içeren bileşenlerin konsantrasyonları toplamını göstermektedir. Reaksiyonların ilerleme sayıları dikkate alınarak kütle denklik bağıntıları türetilmiş ve düzenlemeler yapılarak Bağıntı T4.2.4-m elde edilmiştir.

$$C_{H_2C_2O_4} - \gamma_{CoC_2O_4} - \frac{2.69x10^{-9}}{[Co^{2+}]} - \frac{4.9631x10^{-5}\,[H^+]}{[Co^{2+}]} - \frac{9.280542x10^{-4}\,[H^+]^2}{[Co^{2+}]} - 2.022x10^{-3}[H^+] = 0 \quad \text{(T4.2.4-m)}$$

Bağıntı T4.2.4-m $[H^+]$, $[Co^{2+}]$ ve γ_{Cokz} değişkenlerini içeren ve bilgisayarda sayısal olarak çözülmesi gereken ikinci non-lineer bağıntıdır.

Çözeltideki çözünmüş iyonik bileşenlerin elektrik nötralite bağıntısı ele alındığında; CoC_2O_4'ı çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltide pozitif yüklü iyonlar olarak Co^{2+}, $Co(HC_2O_4)^+$ ve H^+ katyonları ve negatif yüklü iyonlar olarak $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, NO_3^- ve OH^- anyonları bulunmaktadır. Çözeltide oluşan elektrik nötralite Bağıntısı T4.2.4-n şeklinde düzenlenip türetilmiştir. Bağıntı T4.2.4-n $[H^+]$ ve $[Co^{2+}]$ değişkenlerini içeren ve bilgisayarda sayısal olarak çözülmesi gereken üçüncü non-lineer bağıntıdır.

$$2\,[Co^{2+}] + 1.002022\,[H^+] - 2\,C_{Co(NO_{3)2}} - \frac{1.0x10^{-14}}{[H^+]} - \frac{5.38x10^{-9}}{[Co^{2+}]} - \frac{4.9631x10^{-5}\,[H^+]}{[Co^{2+}]} = 0 \qquad \text{(T4.2.4-n)}$$

Bağıntı T4.2.4-k, T4.2.4-m ve T4.2.4-n şeklindeki 3 non-lineer bağıntı WolframAlpha bilgisayar programında, $C_{Co(NO)_3} : C_{H_2C_2O_4}$ = 0.10 : 0.10, 0.10 : 0.15 ve 0.01 : 0.024 başlangıç molar konsantrasyon oranları kullanılarak çözülmüş ve çözeltideki tüm bileşenlerin konsantrasyon değerleri hesaplanarak Tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Çöktürme işlemi tamamlandığında stokiometrik reaktan karışımı kullanılan çözeltinin pH değeri 0.7256, stokiometrik karışımdan % 50 fazla ve % 140 fazla $H_2C_2O_4$'in kullanıldığı $Sr(NO_3)_2$'ın birinci ve ikinci denemeye göre düşük konsantrasyonunun kullanılması durumu) sırasıyla 0.6818 ve 1.5398 olarak hesaplanmıştır. Çöktürme reaksiyonunda tüketilen $H_2C_2O_4$'in mol miktarının 2 kat mol miktarında kuvvetli bir asit olan HNO_3 oluştuğu için çöktürme reaksiyonu sonrası çözeltinin pH değeri daha da düşmektedir.

Stokiometrik orandan fazla miktarda $H_2C_2O_4$'in kullanıldığı çözeltilerde $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$ ve $H_2C_2O_4$ konsantrasyonları artmaktadır. $C_2O_4^{2-}$ konsantrasyonu attığı için ortak iyon etkisi nedeni ile Co^{2+}'nın çözünürlüğü azalmakta dolayısıyla CoC_2O_4 çökeltisinin oluşma veriminin molce % 93.12'den 98.51'e artmasına neden olmaktadır. $Co(HC_2O_4)^+$'ın oluşarak çözeltiye geçmesinin çökelti oluşma verimi üzerine yaklaşık binde dört kadar olumsuz etkisi olmaktadır. $Co(HC_2O_4)_2$'ın oluşarak çözeltiye geçmesinin çökelti oluşma verimi üzerine etkisinin stokiometrik oranının % 50 fazlasının kullanıldığı çözeltilerde artış gösterdiği ancak

yine de etkisinin çok az olduğu görülmektedir. Dolayısıyla CoC_2O_4 çökeltisinin oluşma verimi daha çok asidik ortamda CoC_2O_4 çökeltisinin çözünerek Co^{2+} oluşturmasından olumsuz etkilenmektedir. CoC_2O_4 çökelti oluşma verimi seyreltik durumda % 140 $H_2C_2O_4$'in kullanıldığı çözeltilerde % 97.76 iken stokiometrik ortamda kullanılan çözeltide % 93.13 ve % 50 fazlasının kullanıldığı çözeltilerde % 98.51 olmaktadır.

Çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltideki bileşenlerin konsantrasyonları kütle denkliğini sağlamaktadır. Çözeltideki katyonların artı yüklerinin toplamı ile anyonların eksi yüklerinin toplamının birbirine eşit olması elektrik nötralitesinin de sağlandığını göstermektedir.

Çöktürme işlemi tamamlandığında pH metre ile ölçülen sırasıyla 1.20, 1.30 ve 1.80 pH değerleri, hesaplanan 0.7256, 0.6818 ve 1.5398 pH değerleri ile uyum içindedir.

Tablo 4.5: $C_{Co(NO)_3} : C_{H_2C_2O_4}$ = 0.10 : 0.10, 0.10 : 0.15 ve 0.01 : 0.024 başlangıç molar konsantrasyon oranları kullanılarak gerçekleştirilen CoC_2O_4 çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltinin pH değeri ve çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları (mol L^{-1})

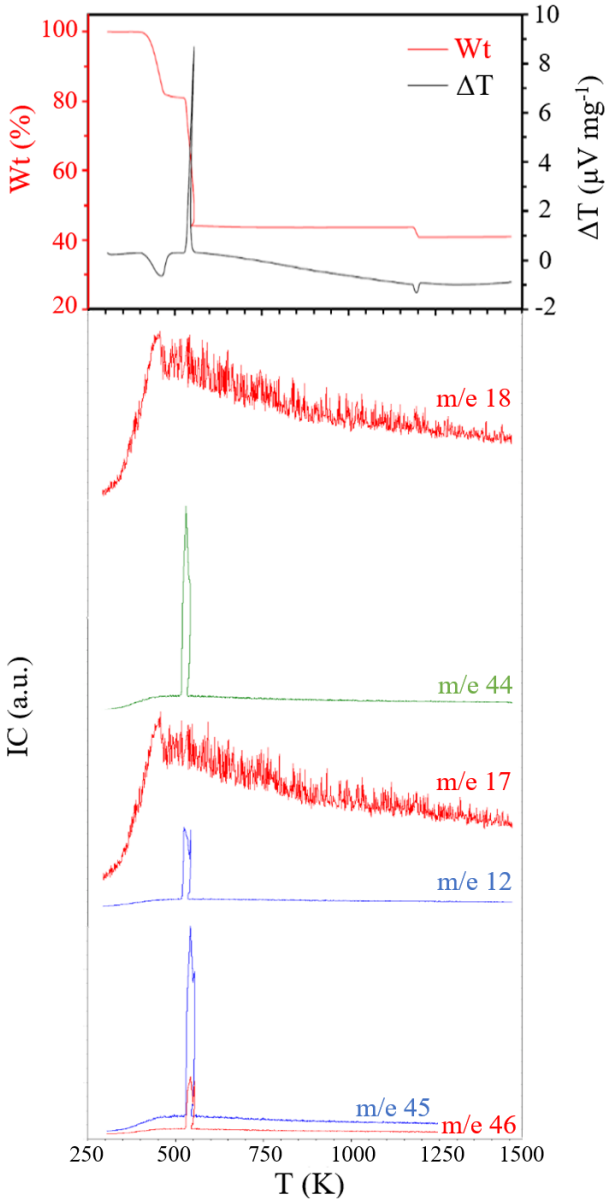
(mol L^{-1})	$C_{Co(NO)_3}$: $C_{H_2C_2O_4}$ (mol $^{-1}$: mol L^{-1})		
	0.10 : 0.10	0.10 : 0.15	0.010 : 0.024
pH	0.7256	0.6818	1.5398
$[H^+]$	0.18808200	0.20805000	0.02885470
$[OH^-]$	$5.3168x10^{-14}$	$4.8065x10^{-14}$	$3.466x10^{-13}$
$[C_2O_4^{2-}]$	$4.1458x10^{-7}$	$2.7205x10^{-6}$	$1.7263x10^{-5}$
$[HC_2O_4^-]$	0.00143867	0.01044296	0.00919018
$[H_2C_2O_4]$	0.00503888	0.04045919	0.00493817
$[NO_3^-]$	0.20	0.20	0.020
$[Co(HC_2O_4)^+]$	0.00038030	0.00042068	0.00005834
$[Co(HC_2O_4)_2]$	0.00001042	0.00008370	0.00001022
$[Co^{2+}]$	0.00648842	0.00098877	0.00015583
γ_{Cokz}	0.09312080	0.09850680	0.00977561

4.2.5. $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın Karakterizasyonu ve Dinamik Kuru Hava Ortamında Termal Analizi

$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezi Bölüm 3.2.5'te açıklanmıştır ve Cokz olarak kodlandırılmıştır. Cokz'ın TG/DTA-MS, XRD ve FT-IR ve diyagramları sırasıyla Şekil 4.14, 4.12-b ve 4.13-b'de gösterilmiştir.

Cokz'ın TG diyagramı dört belirgin yatay gidiş içermektedir (Şekil 4.14). Cokz, 408 K'e kadar kararlılığını korumaktadır. 408 K'den itibaren birinci ağırlık azalması başlamakta ve 476 K'e kadar hızlı bir şekilde devam etmektedir. DTA diyagramı (Şekil 4.14) endotermik pik ve MS diyagramı (Şekil 4.14) sadece H_2O çıkışı göstermektedir. 408 - 476 K aralığında Cokz dehidrate olmaktadır (Reaksiyon 4.21). Madde 476 - 529 K aralığında yavaş bir şekilde bozunmasını sürdürmektedir.

$$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrows CoC_2O_4 + 2\ H_2O \qquad (4.21)$$



Şekil 4.14: Cokz'ın TG/DTA-MS diyagramları (Numune: 21.486 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

Madde 529 - 549 K dar sıcaklık aralığında hızlı bir şekilde ikinci bozunmaya uğramaktadır. DTA diyagramı bu sıcaklık aralığında ekzotermik pik ve MS diyagramı sadece CO_2 çıkışı göstermektedir. MS diyagramında H_2O için elde edilen diyagram oldukça gürültü içermektedir. Bölüm 4.3'te açıklanacağı üzere $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ çözeltisi kullanılarak elde edilen $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'nın MS diyagramı, içerdiği H_2O'nun çok az bölümünü CoC_2O_4'ın bozunması sırasında kaybettiğini teyit etmektedir. CoC_2O_4'ın bozunmasının endotermik olması gerekmektedir. Ancak CoC_2O_4'ın bozunması sırasında oluşan Co (Reaksiyon 4.22) hava ortamında çalışıldığı için oksitlenerek Co_3O_4'e dönüşmektedir (Reaksiyon 4.23). Reaksiyon 4.23 şiddetli ekzotermik bir reaksiyon olduğu için Reaksiyon 4.22'nin endotermik ısısına nazaran çok dominant olduğundan DTA diyagramında ekzotermik pikin oluşmasına neden olmaktadır. Hatta oluşan aşırı ısı nedeni ile pikin tepe noktası pik oluşumunun sağına kaymaktadır ve DTA diyagramlarında aşırı ekzotermik reaksiyonlar sırasında görülen anormal pik tipinin oluşumuna neden olmaktadır. Numune sıcaklığı fırın sıcaklığını aştığı için ve oksitlenme reaksiyonları tamamlandığında numune sıcaklığı fırın sıcaklığına geri gelmeye çalıştığı için DTA diyagramında geriye dönüş şeklinde ekzotermik pikin oluşumu söz konusu olmaktadır. Oluşan Co_3O_4, 549 - 1187 K'lik geniş sıcaklık aralığında kararlı halini korumaktadır.

$$CoC_2O_4 \rightarrow Co + 2\ CO_2 \qquad (4.22)$$

$$3\ Co + 2\ O_2 \rightarrow Co_3O_4 \qquad (4.23)$$

1187 - 1203 K'lik oldukça dar sıcaklık aralığında üçüncü bozunma kademesi gerçekleşmekte ve bu kademede Co_3O_4 bozunarak CoO'e dönüşmektedir (Reaksiyon 4.2). DTA diyagramı zayıf endotermik pik gösterirken MS diyagramı hava ortamında çalışıldığı için O_2 oluşumunu göstermemektedir. CoO deney sonu sıcaklığı olan 1468 K'e kadar kararlılığını korumaktadır.

$$2\ Co_3O_4 \leftrightarrows 6\ CoO + O_2 \qquad (4.2)$$

Nihai ürün olarak CoO oluştuğu dikkate alınarak yapılan stokiometrik hesaplama sonucu termal analize tabi tutulan numunenin $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ kimyasal formülünde olduğu belirlenmiştir. Cokz, birinci bozunma kademesinde tamamen dehidrate olduğunda teorik olarak % 18.69 ağırlık azalmasına uğramaktadır. Bu değer TG diyagramında birinci ağırlık azalmasının tamamlandığı 507 K'de % 18.86 deneysel değeri ile uyum içindedir. Numune

tamamen Co_3O_4'e dönüştüğünde teorik ağırlık azalması % 56.13 olmaktadır ve termal analiz sırasında 893 K'de elde edilen % 56.33 değeri ile iyi bir uyum içindedir. Numune tamamen CoO'e dönüştüğünde % 59.05 olarak hesaplanan teorik ağırlık azalması değeri TG diyagramından 1468 K'de deneysel olarak elde edilen % 59.03 değeri ile çok iyi bir uyum içindedir. XRD diyagramındaki pikler, $CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$ için verilen ICDD 001-0296 nolu karttaki piklerle uyum içindedir. FT-IR spektrumu, Prananto ve diğ.[78]'nin kobalt okzalat için önerdikleri piklerle uyum içindedir.

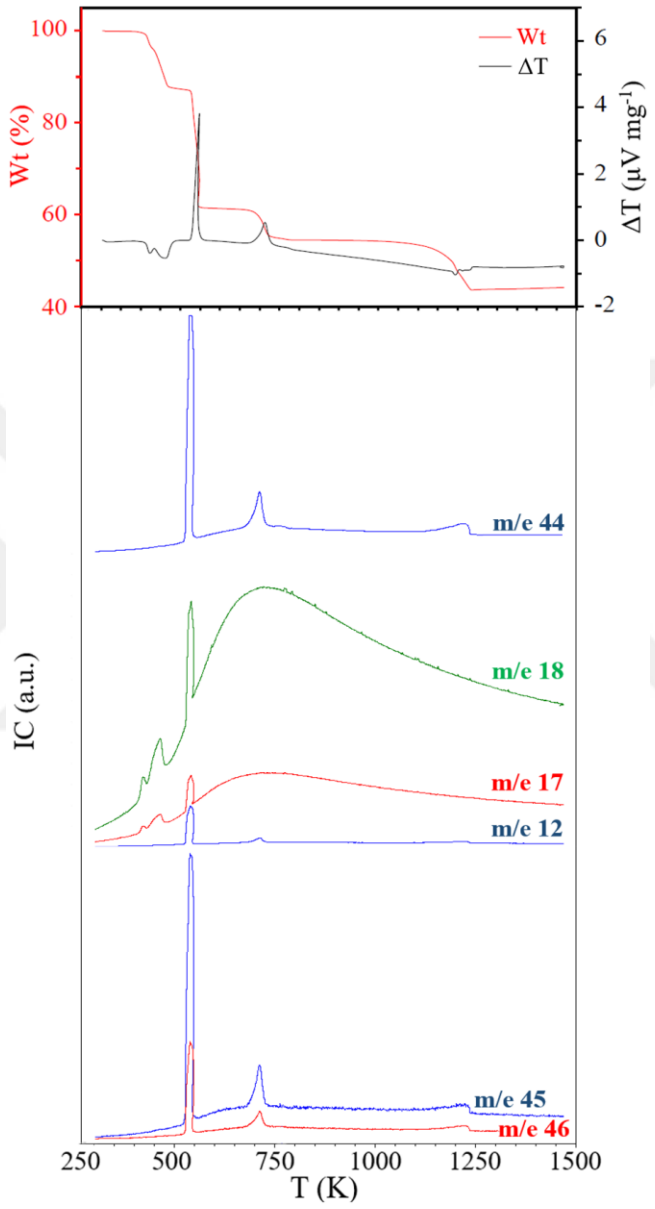
Cokz'ın kimyasal formülünü kantitatif kimyasal analiz yöntemi ile belirlemek amacı ile $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyon (volumetrik analiz) yönteminden yararlanılmıştır. Volumetrik analiz Cokz'ın kimyasal bileşiminin $CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$ şeklinde olduğunu desteklemiştir.

4.2.6. Dinamik Hava Ortamında Termal Analiz Sırasında $Sr(HC_2O_4)_{0.9326}{\cdot}(C_2O_4)_{0.5}{\cdot}H_2O$ ve $CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$ Çökeltilerini İçeren Karışımdan Stronsiyum Kobaltit Oluşum Mekanizmasının Belirlenmesi

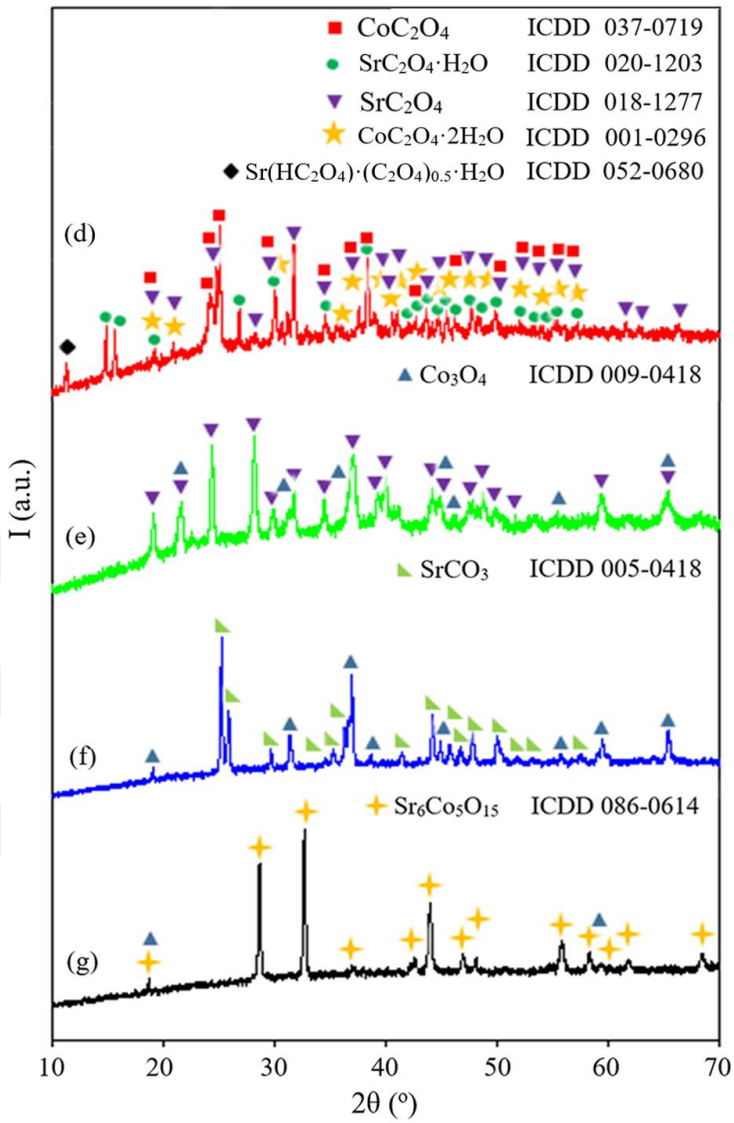
Ekimolar oranda Sacokz ve Cokz'ı katı durumda homojen bir şekilde karıştırıp ısıtmakla ekimolar oranda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltit elde etmek mümkündür. Molce n_{Sacokz} : n_{Cokz} = 1 : 1 olacak şekilde Sacokz ve Cokz başlangıç maddeleri Bölüm 3.2.6'da açıklandığı şekilde agat havanda karıştırılmış, öğütülerek homojenize edilmiş ve havandaki tüm madde alümina krozeye aktarılarak karıştırma oranının bozulmamasına özen gösterilmiştir. Karıştırma oranının bozulmadığının teyit edilmesi ve maddelerin içerdikleri $C_2O_4^{2-}$ iyonu miktarlarının kantitatif olarak belirlenmesi amacı ile detayları Bölüm 3.5.4.4'te verilen $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyon (volumetrik analiz) uygulanmıştır. Maddeler, ağ. % 5'lik H_2SO_4 çözeltisinde çözündürüldükten sonra 328 - 333 K'e ısıtılarak ayarlı 0.1 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre edilmiştir. Volumetrik analiz ile Sacokz ve Cokz karışımındaki molce Sr, Co, C_2O_4 oranları n_{Sr} : n_{Co} : n_{C2O4} = 1 : 1 : 2.4663 olarak belirlenmiş ve agat havandaki karıştırmanın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği teyit edilmiştir.

Molce n_{Sacokz} : n_{Cokz} = 1 : 1 içeren başlangıç karışımının $((Sacokz\text{-}Cokz)_e)$ TG/DTA-MS ile XRD diyagramları ve FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.15, 4.12-c ve 4.13-c'de gösterilmiştir. Termal analiz sırasında oluşan ara ürünleri ve son ürünü belirlemek amacı ile TG diyagramından 488, 593, 923 ve 1373 K kritik sıcaklıkları belirlenmiştir. $(Sacokz\text{-}Cokz)_e$ başlangıç karışımından hava ortamında dikey fırında kritik sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin

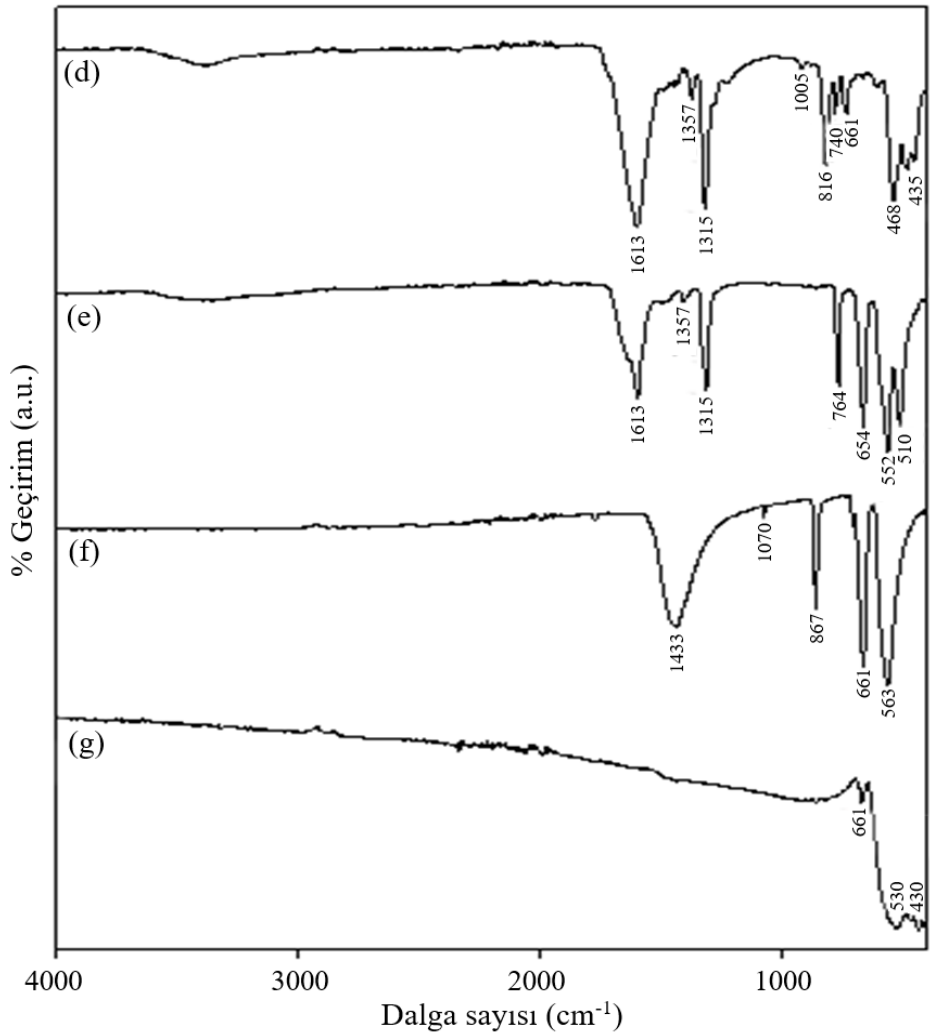
oda sıcaklığındaki XRD diyagramları ve FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.16 ve 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.15: (Sacokz - Cokz)$_e$ ekimolar karışımının TG/DTA-MS diyagramları ((Sacokz - Cokz)$_e$: 38.495 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})



Şekil 4.16: (Sacokz - Cokz)$_e$ karışımından 488 K (d), 593 K (e), 923 K (f) sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerin ve 1373 K'de elde edilen son ürünün oda sıcaklığındaki XRD diyagramları (g)



Şekil 4.17: (Sacokz - Cokz)$_e$ karışımından 488 K (d), 593 K (e), 923 K (f) sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerin ve 1373 K'de elde edilen son ürünün FT-IR spektrumları (g)

TG diyagramı (Şekil 4.15) başlangıç karışımının 410 K'e kadar kararlılığını koruduğunu göstermektedir. 410 K'den itibaren karışım birbirini takip eden ağırlık azalmasına uğramakta ve ağırlık azalması 475 K'e kadar devam etmektedir. DTA diyagramı bu ağırlık azalmalarını birbirini takip eden iki endotermik pik ve MS diyagramları bu ağırlık azalmalarının sadece H_2O kaybından oluştuğunu birbirini takip eden iki pik vererek kanıtlamaktadır (Şekil 4.15). 488 K'de elde edilen karışımın XRD diyagramı ve FT-IR spektrumundan (Şekil 4.17) karışımın $Sr(HC_2O_4)_{0.9326}\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ (D'Antonio ve diğ. [76]'nin bulguları ile uyum içinde) ve CoC_2O_4'tan (Prananto ve diğ. [78]'nin bulguları ile uyum içinde) oluştuğu belirlenmiştir. TG diyagramında 488 K'de arta kalan madde miktarı % 87.47 olup teorik olarak hesaplanan % 87.09 ile uyum içindedir. Çünkü Cokz içerdiği H_2O'nun çok az bir bölümünü bir sonraki kademede kaybetmektedir. Bu sonuçlara göre önce Sacokz ve ardından

Cokz bünyelerindeki bağlı H_2O moleküllerini kaybetmektedirler (Reaksiyon 4.16 ve 4.21). 475 ile 525 K aralığında karışımın ağırlığında çok yavaş bir azalma olmaya devam etmektedir.

$$Sr(HC_2O_4)_{0.9326}\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O \leftrightarrows Sr(HC_2O_4)_{0.9326}\cdot (C_2O_4)_{0.5} + H_2O \quad (4.16)$$

$$CoC_2O_4\cdot 2H_2O \leftrightarrows CoC_2O_4 + 2\ H_2O \quad (4.21)$$

TG diyagramında 525 K'de başlayan ve 553 K'de tamamlanan çok hızlı bir ağırlık azalması görülmektedir. Bu ağırlık azalmasını DTA diyagramı çok şiddetli bir ekzotermik pik ve MS diyagramları H_2O ile birlikte CO_2 çıkışı olduğunu göstererek desteklemektedir (Şekil 4.15). 593 K'de elde edilen karışımın XRD diyagramı ve FT-IR spektrumundan karışımın SrC_2O_4 (D'Antonio ve diğ. [76]'nin bulguları ile uyum içinde) ve Co_3O_4'tan oluştuğu (Prananto ve diğ. [78]'nin bulguları ile uyum içinde) belirlenmiştir. TG diyagramında 593 K'de arta kalan madde miktarı % 61.37 olup teorik olarak hesaplanan % 61.13 ile uyum içindedir. Bu sonuçlara göre 525 - 553 K sıcaklık aralığında $Sr(HC_2O_4)_{0.9326}\cdot(C_2O_4)_{0.5}$ içerdiği 0.4663 mol $H_2C_2O_4$ moleküllerini H_2O, CO ve CO_2 olarak kaybetmektedir (Reaksiyon 4.17). Hava ortamında çalışıldığı için CO çıkışını belirlemek mümkün olmamaktadır. Aynı zamanda CoC_2O_4 bozunarak Co'e dönüşmekte (Reaksiyon 4.22) ve hava ortamında çalışıldığı için Co oksitlenerek Co_3O_4 oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.23). 525 - 553 K aralığında oluşan Reaksiyon 4.17 ve 4.22 bozunma reaksiyonları oldukları için endotermik ve Reaksiyon 4.23 ise oksitlenme reaksiyonu olduğu için ekzotermiktir. Reaksiyon 4.23'ün şiddetli ekzotermik etkisi baskın geldiği için DTA diyagramında baskın gelerek ekzotermik pik oluşmaktadır. Karışım 553 K ile 650 K arasında kararlı bir davranış göstermektedir.

$$Sr(HC_2O_4)_{0.9326}\cdot(C_2O_4)_{0.5} \rightarrow SrC_2O_4 + 0.4663\ H_2C_2O_4\ (H_2O + CO + CO_2) \quad (4.17)$$

$$CoC_2O_4 \rightarrow Co + 2\ CO_2 \quad (4.22)$$

$$3\ Co + 2\ O_2 \rightarrow Co_3O_4 \quad (4.23)$$

650 K'den itibaren önce yavaş sonra hızlı ve devamında yine yavaş olmak üzere 780 K'e kadar karışım ağırlık azalmasına uğramaktadır. Bu ağırlık azalmasını DTA diyagramı ekzotermik pik ve MS diyagramı sadece CO_2 oluştuğunu göstererek desteklemektedir. 923 K'de elde edilen karışımın XRD diyagramı ve FT-IR spektrumu karışımın $SrCO_3$ (Davar ve

diğ. [66]'nin bulguları ile uyum içinde) ve Co_3O_4'ten (Patel ve diğ. [67]'nin bulguları ile uyum içinde) oluştuğunu göstermektedir. TG diyagramında 923 K'de arta kalan madde miktarı % 54.41 olup teorik olarak hesaplanan % 54.44'e çok yakın bir değerdedir. 650 - 780 K sıcaklık aralığında SrC_2O_4 bozunarak $SrCO_3$ oluşturmakta (Reaksiyon 4.18) ve Reaksiyon 4.18 sırasında oluşan CO hava ortamında çalışıldığı için oksitlenmektedir (Reaksiyon 4.19). Reaksiyon 4.19'un ekzotermik ısısı Reaksiyon 4.19'un endotermik ısısına göre daha baskın geldiği için DTA diyagramında ekzotermik pikin oluşmasına neden olmaktadır. Co_3O_4 bu sıcaklık aralığında kararlılığını korumaktadır. 780 K ile 986 K arasında karışımın ağırlığında bir değişiklik olmamaktadır.

$$SrC_2O_4 \rightarrow SrCO_3 + CO \tag{4.18}$$

$$CO + 0.5\ O_2 \leftrightarrows CO_2 \tag{4.19}$$

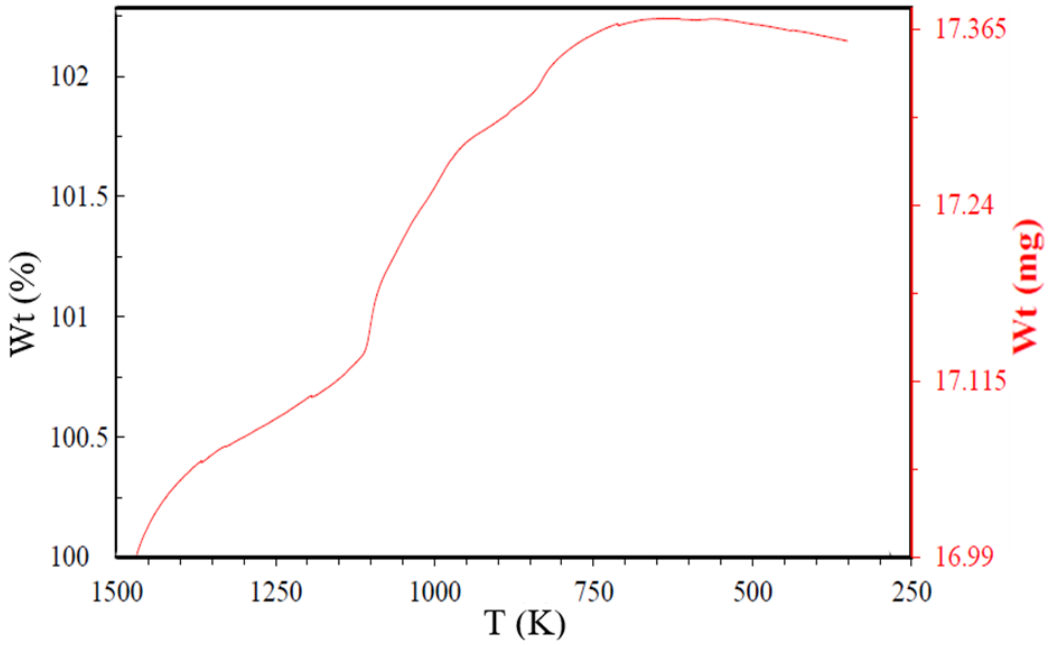
TG diyagramı 986 K'den itibaren oldukça yavaş fakat 1150 K'den itibaren oldukça hızlı gelişen ve 1235 K'de tamamlanan ağırlık azalması göstermektedir. Bu ağırlık azalması sırasında DTA diyagramı birbirini takip eden zayıf şiddette endotermik pikler içermektedir. MS diyagramı ise bu sıcaklık aralığında sadece CO_2 çıkışı olduğunu göstermektedir. 1373 K'de elde edilen nihai ürünün oda sıcaklığındaki XRD diyagramı ve FT-IR spektrumu maddenin $Sr_6Co_5O_{15}$ (Makhloufi ve diğ. [68]'nin bulguları ile uyum içinde) ve Co_3O_4'ten (Patel ve diğ. [67]'nin bulguları ile uyum içinde) oluştuğunu göstermektedir. 986 K'den itibaren $SrCO_3$ bozunmaya başlayarak SrO oluşturmakta (Reaksiyon 4.1), $SrCO_3$ allotropik dönüşüme uğramakta, SrO karışımdaki Co_3O_4 ile önce $Sr_6Co_5O_{15}$ ve ardından $SrCoO_{2.25}$ (Reaksiyon 4.24) oluşturmaktadır. Bu sıcaklık aralığında gelişen bu reaksiyonlar DTA diyagramında birbirini takip eden endotermik piklerin oluşumuna neden olmaktadır. TG diyagramı 1235 K'de arta kalan madde miktarını % 43.62 olarak göstermektedir. 1235 K'de oluşan stronsiyum kobaltitin kimyasal formülü, başlangıç maddesinin kimyasal bileşiminin ağırlığı referans noktası olarak alınarak $SrCoO_{2.25}$ şeklinde hesaplanmıştır. 1235 K'den deney sonuna kadar stronsiyum kobaltit havanın oksijeni ile reaksiyona girerek denge durumundaki oksijen değerine ulaşmak için oksitlenmekte (Reaksiyon 4.25) ve bunun sonucu olarak TG diyagramında ağırlık artışına neden olmaktadır. 1373 ve 1468 K'de stronsiyum kobaltitin sırasıyla % 43.93 ve % 44.14 ağırlık değerleri ve başlangıçtaki bileşimin kimyasal ağırlığının referans noktası olarak alınarak yapılan stokiometrik hesaplamalar sonucu kimyasal formüllerinin sırasıyla $SrCoO_{2.33}$ ve $SrCoO_{2.39}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. Termal analiz

sırasında maddenin sıcaklığının 1235 K'den 1468 K'e ısıtılması sırasında ağırlığında artış olması maddenin oksijen içeriğinin denge oksijen değerine erişmediğini dolayısıyla stronsiyum kobaltitin difüzyona dayalı kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için sürenin yeterli olmadığını göstermektedir. Yeterli süre verildiği takdirde stronsiyum kobaltitteki oksijen stokiometri değerinin artarak 2.39'dan biraz daha fazla değere ulaşacağı ortadadır.

$$SrO + 1/3\ Co_3O_4 \rightarrow SrCoO_{2.25} + 0.04\ O_2 \quad (4.24)$$

$$SrCoO_{2.25} + 0.045\ O_2 \leftrightarrows SrCoO_{2.39} \quad (4.25)$$

Termal analiz sırasında 1468 K'e ısıtılarak oluşan $SrCoO_{2.39}$, hava ortamında 5 K dakika^{-1} soğutma hızı ile 353 K'e soğutulmuştur (Şekil 4.18). Soğuma sırasında $SrCoO_{2.39}$ havadaki O_2 ile reaksiyona girerek % 2.15 ağırlık artışına uğramıştır. 353 K'deki ağırlık (% 45.09) ve referans noktası olarak başlangıç karışımının kimyasal bileşiminin ağırlığı dikkate alınarak stokiometrik hesaplamalar sonucu maddenin 353 K'de 1 mol $Sr_6Co_5O_{14.51}$ yanında 1/3 mol Co_3O_4 bileşiminde olduğu belirlenmiştir. $Sr_6Co_5O_{15}$'in non-stokiometrik yapısı olan $Sr_6Co_5O_{14.51}$ oluşmuştur. Bu sonuç, $SrCoO_{2.39}$'ın 1468 K'den 353 K'e soğutulması sırasında içermesi gereken oksijen denge değerine ulaşamadığını göstermektedir.

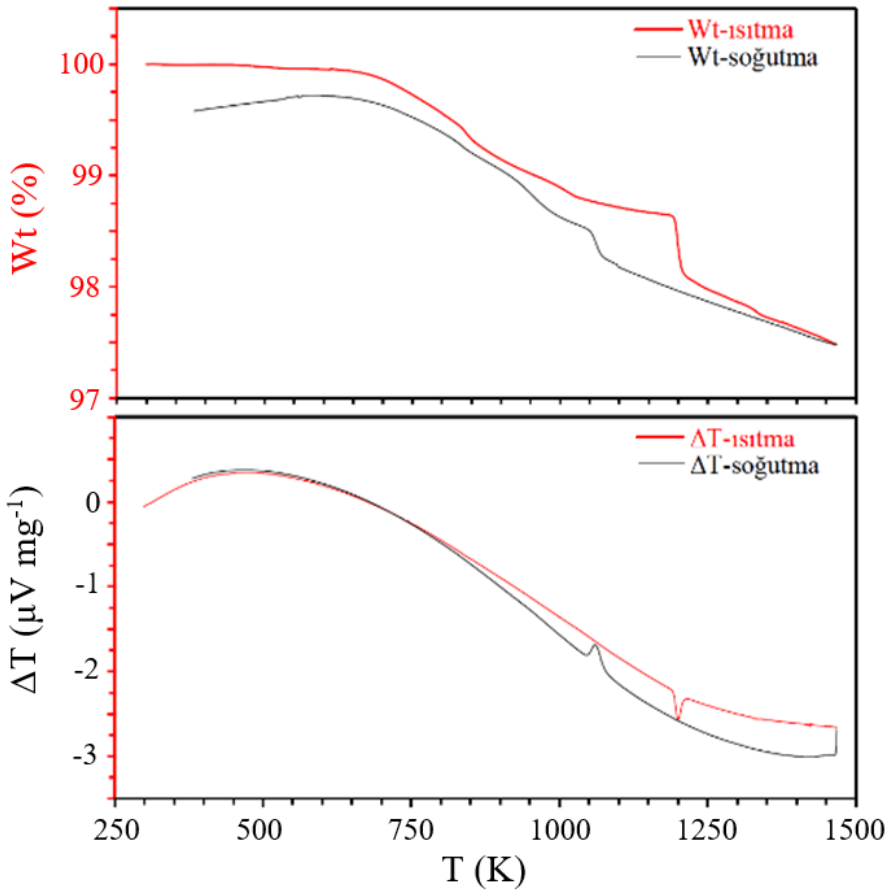


Şekil 4.18: $SrCoO_{2.39}$'ın soğuma sırasındaki TG diyagramı (soğutma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

1373 K'de $(Sacokz\text{-}Cokz)_e$'tan dikey fırında elde edilen ve oda sıcaklığına soğutulan son ürünün ($(Sacokz\text{-}Cokz)_{e\text{-}1373}$) XRD diyagramı (Şekil 4.16-g) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.17-g) maddenin $Sr_6Co_5O_{15}$ (Makhloufi ve diğ. [68]'nin bulguları ile uyum içinde) ve Co_3O_4'ten (Patel ve diğ. [67]'nin bulguları ile uyum içinde) oluştuğunu göstermektedir. $SrCoO_x$ soğuma sırasında $Sr_6Co_5O_{15}$ ile Co_3O_4'e bozunmaktadır (Reaksiyon 4.26).

$$6\ SrCoO_{2.5-\delta} + (2/3 + 3\delta)\ O_2 \leftrightarrows Sr_6Co_5O_{15} + 1/3\ Co_3O_4 \qquad (4.26)$$

$(Sacokz\text{-}Cokz)_{e\text{-}1373}$'in oda sıcaklığındaki oksijen stokiometrisi, detayları Bölüm 3.5.4.1'de verilen iyodometrik titrasyon (volumetrik analiz) ile yapılan kantitatif kimyasal analizi sonucu, $Sr_6Co_5O_{14.82}$ olarak belirlenmiştir. $(Sacokz\text{-}Cokz)_{e\text{-}1373}$'nin ısıtma sırasındaki oksijen kaybetme ve soğutma sırasındaki oksijen absorblama özelliğini belirlemek için gerçekleştirilen TG/DTA diyagramları Şekil 4.19'da gösterilmiştir.



Şekil 4.19: $(Sacokz\text{-}Cokz)_{e\text{-}1373}$'nin ısıtılması ve soğutulması sırasındaki TG/DTA diyagramları ($(Sacokz\text{-}Cokz)_{e\text{-}1373}$: 16.808 mg, ısıtma ve soğutma hızları: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

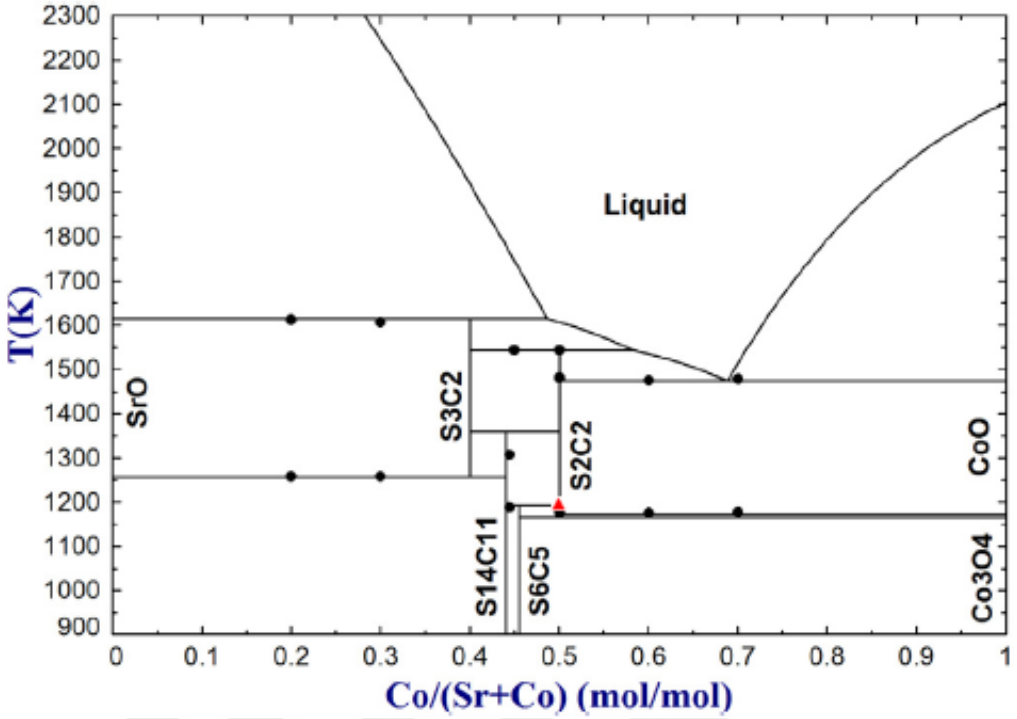
TG diyagramından görüleceği üzere ısıtma sırasında madde 650 K'den itibaren oksijen kaybetmeye başlamaktadır. Oksijen kaybı 1186 K'de ani anış artış göstermekte ve bu artış 1208 K'de son bulmaktadır. 1186 ve 1208 K'deki ağırlık değerleri ile referans noktası olarak oda sıcaklığındaki $Sr_6Co_5O_{14.82}$ + 1/3 Co_3O_4 bileşiminin ağırlığı referans noktası olarak alınarak yapılan hesaplamalar sonucu 1186 K'de $Sr_6Co_5O_{13.85}$ +1/3 Co_3O_4 ve 1208 K'de $SrCoO_{2.47}$ kararlı haldedir. Bu durumda 1186 - 1208 K dar sıcaklık aralığındaki O_2 kaybı ısıtma sırasında Reaksiyon 4.27 nedeni ile oluşmaktadır. Jankovsky ve diğ. [34], Reaksiyon 4.27'nin 1176 K'de oluştuğunu belirlemişlerdir. Bu çalışmada 1186 K olarak belirlenen bu sıcaklık değeri faz diyagramında ▲ şeklinde gösterilmiştir (Şekil 4.20-a).

$$Sr_6Co_5O_{13.85} + 1/3\ Co_3O_4 \leftrightarrows 6\ SrCoO_{2.47} + 0.1815\ O_2 \qquad (4.27)$$

1208 K'den itibaren madde O_2 kaybetmeye devam etmekte ve 1468 K'de arta kalan ağırlık % 97.48 değerine ulaşmaktadır. 1468 K'de maddenin oksijen stokiometrisi $SrCoO_{2.39}$ şeklinde olmaktadır.

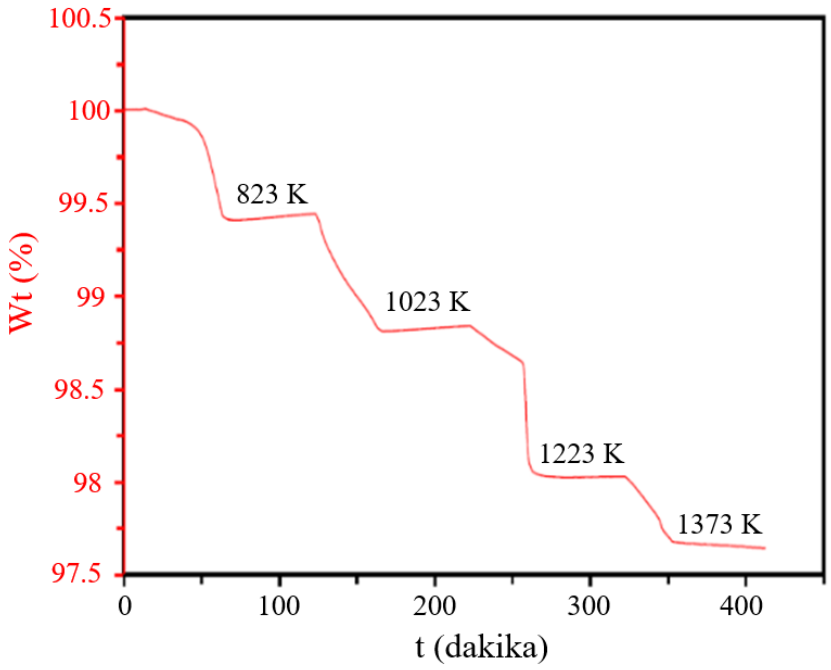
Maddenin soğutulması sırasında madde O_2 absorblamaya başlamakta ve Reaksiyon 4.28 gecikmeli olarak 1070 K'de başlamaktadır (histerezis). Histerezisin nedeni $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'ten ayrılan CoO'in soğuma sırasında havanın O_2'i ile gecikmeli olarak Co_3O_4'e oksitlenmesidir (Bu histerezis davranışı daha önce etraflı bir şekilde açıklanmıştır). Reaksiyon 4.4'ün tersi olan Reaksiyon 4.28 tamamlandıktan sonra maddenin O_2 absorblaması 650 K'e kadar devam etmektedir. 650 K'den itibaren soğuma sırasında maddenin az da olsa bir miktar O_2 kaybederek denge oksijen değerine ulaşmaya çalıştığı görülmektedir.

$$3\ Sr_2Co_2O_{5-\delta} + (2/3 + 3\delta/2 - \beta/2)\ O_2 \leftrightarrows Sr_6Co_5O_{15-\beta} + 1/3\ Co_3O_4 \qquad (4.28)$$



Şekil 4.20-a: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]

$(Sacokz\text{-}Cokz)_{e\text{-}1373}$'nin yüksek sıcaklıklardaki oksijen stokiometrisini belirlemek amacı ile 823, 1023, 1223 ve 1373 K sıcaklıklara ısıtılıp bu sıcaklıklarda 1 saat süre ile izotermal şartlarda bekletilerek denge oksijen basıncına ulaşması sağlanmıştır (Şekil 4.21).



Şekil 4.21: $(Sacokz - Cokz)_{e\text{-}1373}$'nin hava ortamında sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi ($(Sacokz - Cokz)_{e\text{-}1373}$: 22.790 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

Referans noktası olarak oda sıcaklığındaki $Sr_6Co_5O_{14.82}$ +1/3 Co_3O_4 başlangıç bileşiminin ağırlığı ve her bir izotermal sıcaklıktaki ağırlık değerleri dikkate alınarak 823, 1023, 1223 ve 1373 K sıcaklıklardaki stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisi sırasıyla $Sr_6Co_5O_{14.41}$, $Sr_6Co_5O_{13.99}$, $SrCoO_{2.46}$ ve $SrCoO_{2.42}$ şeklinde belirlenmiştir.

4.2.7. $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'ı $H_2C_2O_4$ ile Kimyasal Birlikte Çöktürme İşleminin Stronsiyumun Okzalato Bileşiklerinin Dikkate Alındığı Durumda Termodinamik Modellenmesi

$Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ içeren çözeltilerden $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'ın $H_2C_2O_4$ içeren çözelti kullanarak kimyasal birlikte çöktürülmesinde $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O} : C_{H2C2O4}$ = 0.10 : 0.10 : 0.25, 0.10 : 0.10 : 0.375 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 molar konsantrasyon oranları kullanılmıştır. Üç çözeltide de $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ reaktanları ekimolar oranda olup çöktürme reaksiyonlarında limitlenen maddelerdir. İkinci ve üçüncü çözeltilerde $H_2C_2O_4$'in gerekli stokiometrik orandan fazlası kullanılmıştır.

Önceki bölümlerde çökelti oluşma verimini stronsiyumun hidroksi ve okzalato bileşenlerinin az, kobaltınkilerin ise pek etkilemedikleri belirlenmiştir. Bu bulguya dayanarak $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'ın kimyasal birlikte çöktürülmesinde sadece stronsiyumun biokzalato bileşenleri dikkate alınarak termodinamik modelleme gerçekleştirilmiştir. Termodinamik modellemede, gerçekleşen reaksiyonlar ve bu reaksiyonlara ait denge sabitleri, kütle etki kuralı uygulanarak elde edilen bağıntılar, çözeltideki bileşenlerin kütle denklik bağıntıları ile çözeltide çözünmüş halde bulunan iyonların elektrik nötralite bağıntıları dikkate alınmıştır.

"Stronsiyum - kobalt - okzalat - su" sisteminde $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'ın kimyasal birlikte çöktürme ile çökelti oluşum koşulları ve oluşan çökelti karışımındaki her bir maddenin oranı termodinamik model uygulaması ile türetilen bağıntılar ve bu bağıntıların çözümünden elde edilen sonuçlar irdelenerek belirlenmiştir.

Kobalt içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alındığında; çözeltideki $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$'ın başlangıç konsantrasyonu $C_{Co(NO_3)_2}$ şeklindedir. Çöktürme işlemi tamamlandığında kobaltın büyük bölümü CoC_2O_4 çökeltisinde ve küçük bölümü çözeltide iyonik halde çözünmüş Co^{2+} şeklinde bulunmaktadır. Bu bileşenlerin konsantrasyonları γ_{Cokz}

ve $[Co^{2+}]$ (mol L^{-1}) şeklindedir. Çözeltide çözünmüş halde bulunan Co içeren bileşenlerin toplam konsantrasyonu $[Co]_T$ şeklinde tanımlanmıştır. Reaksiyonların ilerleme sayılarından Bağıntı T4.2.4-o ve T4.2.4-p şeklinde kobalt kütle denklik bağıntıları türetilmiştir.

$$C_{Co(NO_{3)2}} = [Co]_T + \gamma_{Cokz} = \left[Co^{2+}\right] + \gamma_{Cokz} \qquad \text{(T4.2.4-o)}$$

$$\gamma_{Cokz} = C_{Co(NO_{3)2}} - [Co^{2+}] = C_{Co(NO_{3)2}} - \frac{4.9631x10^{-5}\,[H^{+}]}{[HC_2O_4^{-}]} \qquad \text{(T4.2.4-p)}$$

Stronsiyum içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alındığında; çözeltideki $Sr(NO_3)_2$'ın başlangıç konsantrasyonu $C_{Sr(NO_{3)2}}$ şeklindedir. Çöktürme işlemi tamamlandığında stronsiyumun büyük bölümü $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ çökeltisinde, küçük bölümü çözeltide iyonik halde çözünmüş Sr^{2+}, $Sr(HC_2O_4)^+$ ve $Sr(HC_2O_4)_2$ şeklinde bulunmaktadır. Bu bileşenlerin konsantrasyonları sırası ile γ_{Sacokz}, $[Sr^{2+}]$, $[Sr(HC_2O_4)^+]$ ve $[Sr(HC_2O_4)_2]$ (mol L^{-1}) şeklindedir. Reaksiyonların ilerleme sayılarından yararlanılarak stronsiyum kütle denklik bağıntıları türetilmiştir.

$$C_{Sr(NO_{3)2}} = [Sr]_T + \gamma_{Sacokz} = \left[Sr^{2+}\right] + [Sr\left(HC_2O_4\right)^{+}] + [Sr\left(HC_2O_4\right)_2] + \gamma_{Sacokz} \qquad \text{(T4.2.4-r)}$$

Gerekli düzenleme yapılarak Bağıntı T4.2.4-s türetilmiştir.

$$C_{Sr(NO_{3)2}} - \gamma_{Sacokz} - \left[Sr^{2+}\right]\left\{1 + 12.88\,[HC_2O_4^{-}] + 50.12\,[HC_2O_4^{-}]^2\right\} = 0 \qquad \text{(T4.2.4-s)}$$

Bağıntı T4.2.4-s $\left[Sr^{2+}\right]$, γ_{Sacokz} ve $[HC_2O_4^{-}]$ değişkenlerini içermektedir ve WolframAlpha programı kullanılarak çözülmesi gereken birinci non-lineer bağıntıdır.

Azot - oksijen (N - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alındığında; $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ ekimolar karışımının suda çözünmesinden oluşan çözeltideki N - O içeren bileşenin konsantrasyonu NO_3^- iyonunun toplam konsantrasyonuna eşittir ve Bağıntı T4.2.4-t şeklindedir.

$$[N\text{-}O] = [NO_3^-] = 2\,C_{Sr(NO_{3)2}} + 2\,C_{Co(NO_{3)2}} \qquad \text{(T4.2.4-t)}$$

Karbon - oksijen (C - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alındığında; $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve CoC_2O_4'ı kimyasal olarak birlikte çöktürmek için reaktan olarak

kullanılan $H_2C_2O_4$'in çözeltideki başlangıç konsantrasyonu ($[C\text{-}O]_o$), $C_{H_2C_2O_4}$ şeklinde tanımlanmıştır. Çöktürme işlemi tamamlandığında C-O içeren bileşenlerin küçük bir bölümü $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, $H_2C_2O_4$, $Sr(HC_2O_4)^+$ ve $Sr(HC_2O_4)_2$ şeklinde çözeltide çözünmüş halde ve büyük bölümü $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve CoC_2O_4 çökelti karışımında bulunmaktadır. Çökelti oluşumu tamamlandığında $[C\text{-}O]_T$, çözeltide çözünmüş halde bulunan hem C-O içeren bileşenlerin ve hem de biokzalato içeren bileşenlerin konsantrasyon toplamını, [C-O] ise çözeltide çözünmüş halde bulunan sadece C-O içeren bileşenlerin toplam konsantrasyonunu göstermektedir.

$$[C\text{-}O]_T = [C_2O_4^{2-}]+ [HC_2O_4^-]+[H_2C_2O_4]+ [Sr(HC_2O_4)^+]+2\,[Sr(HC_2O_4)_2] \qquad \text{(T4.2.4-u)}$$

$$[C\text{-}O]= [C_2O_4^{2-}]+ [HC_2O_4^-]+[H_2C_2O_4]=C_{H_2C_2O_4} - [Sr(HC_2O_4)^+]-2\,[Sr(HC_2O_4)_2]-1.5\,\gamma_{Sacokz}-\gamma_{Cokz} \qquad \text{(T4.2.4-v)}$$

Bu iki bağıntının düzenlenmesiyle türetilen Bağıntı T4.2.4-y $[H^+]$, $[Sr^{2+}]$, γ_{Sacokz} ve $[HC_2O_4^-]$ değişkenlerini içermektedir ve WolframAlpha programı kullanılarak çözülmesi gereken ikinci non-lineer bağıntıdır.

$$C_{H_2C_2O_4} - 1.5\,\gamma_{Sacokz} - C_{Co(NO_3)2} + \frac{4.9631x10^{-5}\,[H^+]}{[HC_2O_4^-]} - \frac{5.42x10^{-5}\,[HC_2O_4^-]}{[H^+]} - [HC_2O_4^-] - \frac{[H^+]}{5.37x10^{-2}}\,[HC_2O_4^-] - 12.88\,[Sr^{2+}][HC_2O_4^-] - 100.24\,[Sr^{2+}][HC_2O_4^-]^2 = 0 \qquad \text{(T4.2.4-y)}$$

Çözeltideki çözünmüş iyonik bileşenlerin elektrik nötralite (şarj denkliği) bağıntısı ele alındığında; kimyasal birlikte çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltide pozitif yüklü iyonlar olarak Sr^{2+}, Co^{2+}, $[Sr(HC_2O_4)^+]$ ve H^+ katyonları ve negatif yüklü iyonlar olarak $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, NO_3^- ve OH^- anyonları bulunmaktadır (Bağıntı T4.2.4-z).

$$2\,[Sr^{2+}]+2\,[Co^{2+}]+ [Sr(HC_2O_4)^+]+[H^+]=2\,[C_2O_4^{2-}]+[HC_2O_4^-]+[NO_3^-]+[OH^-] \qquad \text{(T4.2.4-z)}$$

Bağıntı T4.2.4-z'nin düzenlenip, ilgili değerlerin bağıntıda yerleştirilmesiyle Bağıntı T4.2.5-a üretilmiştir. Bağıntı T4.2.5-a $[H^+]$, $[Sr^{2+}]$ ve $[HC_2O_4^-]$ değişkenlerini içermektedir ve WolframAlpha programı kullanılarak çözülmesi gereken üçüncü non-lineer bağıntıdır.

$$2\left[Sr^{2+}\right]+\frac{9.9262x10^{-5}\,[H^{+}]}{[HC_2O_4^{-}]}+12.88\,[Sr^{2+}][HC_2O_4^{-}]+[H^{+}]-\frac{1.084x10^{-4}\,[HC_2O_4^{-}]}{[H^{+}]}-[HC_2O_4^{-}]-2$$

$$C_{Sr(NO_3)2}-2\,C_{Co(NO_3)2}-\frac{1.0x10^{-14}}{[H^{+}]}=0 \qquad \text{(T4.2.5-a)}$$

Buraya kadar türetilen üç adet non-lineer bağıntı dört adet değişken içerdiği için bir adet daha non-lineer bağıntının türetilmesi gerekmektedir. Dördüncü non-lineer bağıntının türetilmesi için $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın çözünürlük çarpımı bağıntısından yararlanılmıştır ve türetilen Bağıntı T4.2.5-b WolframAlpha programı kullanılarak çözülmesi gereken dördüncü non-lineer bağıntı olmuştur.

$$[Sr^{2+}]^2\,[HC_2O_4^{-}]^3-1.97643x10^{-10}\,[H^{+}]=0 \qquad \text{(T4.2.5-b)}$$

Bağıntılar T4.2.4-s, T4.2.4-y, T4.2.5-a ve T4.2.5-b, WolframAlpha bilgisayar programı ve $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O} : C_{H2C2O4}$ = 0.10 : 0.10 : 0.25, 0.10 : 0.10 : 0.375 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 başlangıç molar konsantrasyon oranları kullanılarak çözülmüştür. Bağıntıların çözümünden kimyasal birlikte çöktürme işlemi tamamlandığında $[H^{+}]$, $[Sr^{2+}]$, γ_{Sacokz} ve $[HC_2O_4^{-}]$ hesaplanmıştır ve Tablo 4.6'da gösterilmiştir.

Tablo 4.6: $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O} : C_{H2C2O4}$ = 0.10 : 0.10 : 0.25, 0.10 : 0.10 : 0.375 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 başlangıç molar konsantrasyon oranları kullanılarak gerçekleştirilen $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve CoC_2O_4'ı kimyasal birlikte çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltilerin pH değerleri, çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları (mol L^{-1}) ve okzalat çökeltilerinin oranları

(mol $L^{-1)}$	$C_{Sr(NO_3)_2} : C_{Co(NO_3)_2} : C_{H_2C_2O_4}$ (mol L^{-1} : mol L^{-1} : mol L^{-1})		
	Birinci Çözelti 0.10 : 0.10 : 0.25	İkinci Çözelti 0.10 : 0.10: 0.375	Üçüncü Çözelti 0.01 : 0.01: 0.06
pH	0.4546	0.3945	1.2584
$[H^{+}]$	0.35104200	0.40315000	0.05515740
$[OH^{-}]$	$2.849x10^{-14}$	$2.480x10^{-14}$	$1.813x10^{-13}$
$[C_2O_4^{2-}]$	$7.8757x10^{-7}$	$2.1099x10^{-6}$	$1.8063x10^{-5}$
$[HC_2O_4^{-}]$	0.00510094	0.01569380	0.01838240
$[H_2C_2O_4]$	0.03334533	0.11782040	0.01888129
$[NO_3^{-}]$	0.40	0.40	0.04
γ_{Cokz}	0.09658444	0.09872505	0.00985108
$[Co^{2+}]$	0.00341556	0.00127491	0.00014892
$[Sr(HC_2O_4)^{+}]$	0.00150214	0.00091774	0.00031366
$[Sr(HC_2O_4)_2]$	0.00002982	0.00005604	0.00002244
γ_{Sacokz}	0.07560450	0.09448590	0.00833913
$[Sr^{2+}]$	0.02286360	0.00454020	0.00132477
$\frac{\gamma_{Cokz}}{\gamma_{Sacokz}+\gamma_{Cokz}}$	0.56092	0.51097	0.54156

Üç çözeltinin pH değerleri sırası ile 0.4546, 0.3945 ve 1.2584 olarak hesaplanmıştır. Çöktürme reaksiyonları tamamlandığında çöktürme reaksiyonları sırasında oluşan ve kuvvetli asit olan HNO_3'in disosiye olması nedeni ile asitlik artmakta ve çöktürme reaksiyonları başlangıcındaki çözeltilerin pH değerleri düşmektedir. İkinci ve üçüncü çözeltilerde çöktürme için gerekli $H_2C_2O_4$'in stokiometrik oranından fazlası kullanıldığı için bu çözeltilerde reaksiyona girmeden arta kalan okzalik asit miktarı nedeniyle çözeltinin pH değeri daha düşük olmaktadır.

Stokiometrik oranda $H_2C_2O_4$'in kullanıldığı birinci çözeltide $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ çökeltisinin % 75.60 verimle oluşmasının nedeni oldukça asidik olan çözeltide % 22.86 kadarının Sr^{2+} iyonları ve % 1.50 kadarının $[Sr(HC_2O_4)^{+}]$ oluşturarak çözeltiye geçmesinden kaynaklanmaktadır. CoC_2O_4 çökeltisinin % 96.58 verimle oluşmasının nedeni ise stronsiyuma nazaran çözünürlüğünün daha az olması ve % 3.41 kadarının Co^{2+} iyonları halinde çözünerek çözeltiye geçmesidir.

Çöktürmede stokiometrik orandan fazla miktarda $H_2C_2O_4$'in kullanıldığı ikinci çözeltide reaksiyona girmeden arta kalan okzalatın ve biokzalatın ortak iyon etkisi nedeni ile $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın oluşma verimi % 75.60'tan % 94.48'e, CoC_2O_4'ın oluşma verimi ise okzalat iyonunun ortak etkisi nedeni ile % 96.58'den % 98.72'ye yükselmektedir.

Çöktürmede stokiometrik orandan fazla miktarda $H_2C_2O_4$'in kullanıldığı üçüncü çözeltide $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ çökeltisinin oluşma verimi ikinci çözeltiye göre % 98.48'ten % 83.39'a düşmektedir. Bu azalma, başlangıçta ekimolar oranda kullanılan $Sr(NO_3)_2$ reaktanının miktarının ikinci çözeltiye göre onda biri kadar olmasından ve $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın çözünürlüğünün fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

$Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve CoC_2O_4 çökeltilerinin ekimolar orana en çok yaklaştığı ve çözeltiye geçen stronsiyum miktarının en az olduğu deneme ikinci çözelti durumudur. Ekimolar oranda ($Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve CoC_2O_4 çökeltilerini içeren karışım elde etmek için başlangıç karışımındaki $Sr(NO_3)_2$ oranını $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$'a nazaran % 4.49 mol oranında daha fazla miktarda almak ve çökeltiyi sadece süzmek ve devamında durulamamak gerekmektedir. Toprak ve diğ. [55], $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ ve $FeCl_2\cdot 4H_2O$ reaktan karışımını okzalik asit ve amonyak çözeltisi ile çözeltinin pH değerini 3-4 aralığına ayarlayarak kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile çöktürmüşlerdir. Ba - Sr - Co - Fe okzalat

karışımında istedikleri mol bileşimini Medusa bilgisayar programını uygulayarak belirlemeye çalışmışlardır. Ba, Sr ve Co'ın okzalatları halinde kantitatif ancak Fe'in % 80 çökelti oluşturma verimi ile çöktüğünü belirlemişlerdir. Bu bulguya dayanarak okzalat çökelti karışımında istedikleri mol oranını sağlamak için gerekli $FeCl_2 \cdot 4H_2O$'in molce % 20 fazlasını kullanmışlardır.

Çöktürme işlemi tamamlandığında sırasıyla 0.4546, 0.3945 ve 1.2584 olarak hesaplanan pH değerleri (Tablo 4.6), pH metre ile sırasıyla 0.88, 0.93 ve 1.61 olarak ölçülen değerler ile uyum içindedir.

4.2.8. Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Çöktürülen $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5} \cdot H_2O$ (Sacokz) ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Cokz) Karışımından Stronsiyum Kobaltit Oluşum Mekanizmasının Dinamik Hava Ortamında Termal Analiz ile Belirlenmesi

$H_2C_2O_4$ çözeltisine ekimolar miktarda $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'ın birlikte çözündürülmesi ile oluşan çözelti ekleyerek $Sr(HC_2O_4) \cdot (C_2O_4)_{0.5} \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'tan oluşan karışımın kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile çöktürülmesi Bölüm 3.2.7'de açıklanmıştır.

Çökelti oluşum reaksiyonları moleküler olarak Reaksiyon 4.29 ve 4.30 şeklinde oluşmaktadır. Bu çökelti oluşum reaksiyonları tamamlandığında orta şiddette bir asit olan $H_2C_2O_4$'in kuvvetli bir asit olan HNO_3 ile yer değiştirdiği görülmektedir. Bu nedenle de çöktürme işlemi sonrası çözeltilerin asitliği daha da artmaktadır.

$$Sr(NO_3)_2 + 1.5\ H_2C_2O_4 + H_2O \rightarrow Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5} \cdot H_2O + 2\ HNO_3 \quad (4.29)$$

$$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + H_2C_2O_4 \rightarrow CoC_2O_4 \cdot 2H_2O + 4\ H_2O + 2\ HNO_3 \quad (4.30)$$

$Sr(HC_2O_4) \cdot (C_2O_4)_{0.5} \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın kimyasal birlikte çöktürülmesinde üç adet molar konsantrasyon oranı uygulanarak üç deneme gerçekleştirilmiştir: $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2 \cdot 6H2O}$: C_{H2C2O4} = 0.1 : 0.1 : 0.25; 0.1 : 0.1 : 0.375 ve 0.01 : 0.01 : 0.06. Üç denemede elde edilen çökeltilerin içerdiği Sr ve Co elementlerinin kantitatif analizleri ICP-OES spektrometrik analiz tekniği uygulanarak belirlenmiştir. Sr ve Co elementlerine bağlı $C_2O_4^{2-}$ iyonlarının miktarı $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyon (volumetrik analiz yöntemi) ile belirlenmiştir (Reaksiyon 4.31). Titrasyon sırasında kobalt tamamen çözünerek çözeltiye

geçerken stronsiyum beyaz renkli $SrSO_4$ çökeltisi oluşturmaktadır. $SrSO_4$ çökelti oluşumunun titrasyon üzerine olumsuz etkisi olmamaktadır. Titrasyon sonu renk dönüşümünden net olarak belirlendiği için kantitatif sonuçların elde edilmesini sağlamaktadır.

$$5\ C_2O_4^{2-} + 2\ MnO_4^{-} + 16\ H^{+} \rightarrow 10\ CO_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O \qquad (4.31)$$

$C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O}$: C_{H2C2O4} = 0.1 : 0.1 : 0.25; 0.1 : 0.1 : 0.375 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 molar konsantrasyon oranları kullanılarak elde edilen çökeltilerin ICP-OES analizi sonucu n_{Co} / (n_{Co} + n_{Sr}) mol oranları sırasıyla 0.6791, 0.6242 ve 0.6927 şeklinde belirlenmiştir. Termodinamik irdeleme ile mol oranları ise sırası ile 0.56092, 0.51097 ve 0.54156 olarak hesaplanmıştır. Termodinamik hesaplama ve kantitatif analiz sonuçlarındaki farklılığın nedenlerinden biri, $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın çözünürlük çarpımı değerinin etraflı bir analitik çalışma sonucu kesin olarak bugüne kadar belirlenmemiş olması ve dolayısı ile hesapların yaklaşık bir çözünürlük çarpımı değerine göre yapılmış olmasıdır. İkinci ve daha önemli neden ise $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın sudaki çözünürlüğünün asit karakterinden dolayı 1 L durulama suyu için 0.00185 mol gibi yüksek bir değere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle üçüncü denemede $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın oluşması gereken 0.01 mol gibi az miktarı söz konusu olduğu için çözünen miktardan çok etkilenmekte ve bu nedenle durulama sonrası arta kalan miktarı oldukça azalmaktadır. CoC_2O_4 ise 1 L durulama suyunda $5.19x10^{-5}$ mol kadar çözündüğü için durulama suyu miktarından çok az etkilenmektedir. Termodinamik verilerle deneme sonuçlarının birbirine yakın değerler olarak belirlenebilmesi için çökelme işlemi tamamlandıktan sonra sadece süzme işleminin yapılması gerekmektedir. Bu tez çalışmasının önemli amaçlarından biri Sr - Co - O faz diyagramındaki farklı Sr : Co mol oranları için faz sınır çizgisi verilerini elde etmek olduğundan çökelti oluşumu tamamlandıktan sonra çökelti karışımı bol saf su kullanılarak tekrar tekrar durulanmış ve çökeltilerin kontamine olması önlenmiştir. Ekimolar oranda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltit ise, kimyasal bileşimleri kesin olarak bilinen $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'ın ekimolar miktarlarının mekanik karıştırılması sonucu elde edilen başlangıç maddelerinden sentezlenmiştir.

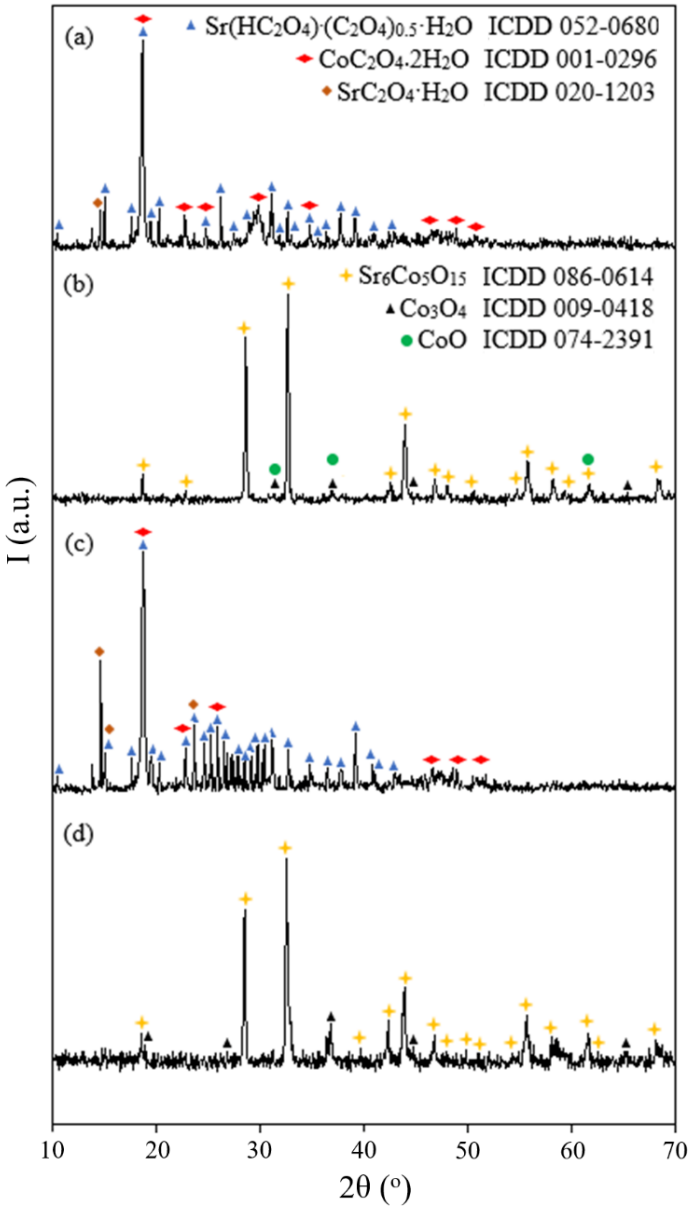
Kantitatif analizlerle belirlenen n_{Co} : (n_{Co} + n_{Sr}) oranlarının 0.50'den büyük olması $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ karışımının ekimolar oranda Sr ve Co içermediğini, karışımdaki Co miktarının Sr miktarından fazla olduğunu, durulama sırasında $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın daha fazla çözündüğünü göstermiştir. Kantitatif analiz sonuçları,

elde edilen çökeltilerin ısıl işleme tabi tutulması ile ekimolar oranda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltit elde edilemeyeceğini ve yüksek sıcaklıklarda elde edilen karışımların oda sıcaklığına soğutulması sonucu 1 mol $Sr_6Co_5O_{15}$ yanında 1/3 mol Co_3O_4'ten daha fazla miktarda Co_3O_4 bulunacağını da ortaya koymuştur.

Ekimolar oranda $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ içermeyen karışımların ısıl işleme tabi tutulması ile stronsiyum kobaltit oluşum mekanizmasını TGA/DTA-MS diyagramlarının değerlendirilmesi ile belirlemek mümkündür. Ayrıca, ekimolar oranda $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ içermeyen başlangıç karışımının yüksek sıcaklıklara ısıtılıp oda sıcaklığına yavaş soğutulması ile elde edilen $Sr_6Co_5O_{15}$ ve Co_3O_4'tan oluşan karışımın TG/DTA diyagramlarından Jankovsky ve diğ.[34] 'nin oluşturduğu Sr-Co-O faz diyagramında $(n_{Co} : (n_{Co} + n_{Sr})) \geq 0.5$ oranları için faz sınır çizgisi verilerini teyit edici bilgileri elde etmek de mümkündür. Jankovsky ve diğ. [34]'nin Sr-Co-O faz diyagramındaki faz sınır çizgisi verileri için önerdikleri veriler dışında başka bir veriye literatürde rastlanmamıştır.

4.2.8.1. $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O}$: C_{H2C2O4} = 0.1 : 0.1 : 0.25 Molar Konsantrasyon Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ Karışımı ($(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.25}$)

$(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.25}$'in XRD analizi, maddenin $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ karışımından ibaret olduğunu ve çökelme sırasında katı çözeltiler oluşturmadığını göstermiştir (Şekil 4.22-a). $(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.25}$'in XRD diyagramında görülen pikler $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$'ın sırasıyla ICDD 052-0680 ve ICDD 001-0296 numaralı kartlarda verilen piklerle uyum içindedir.

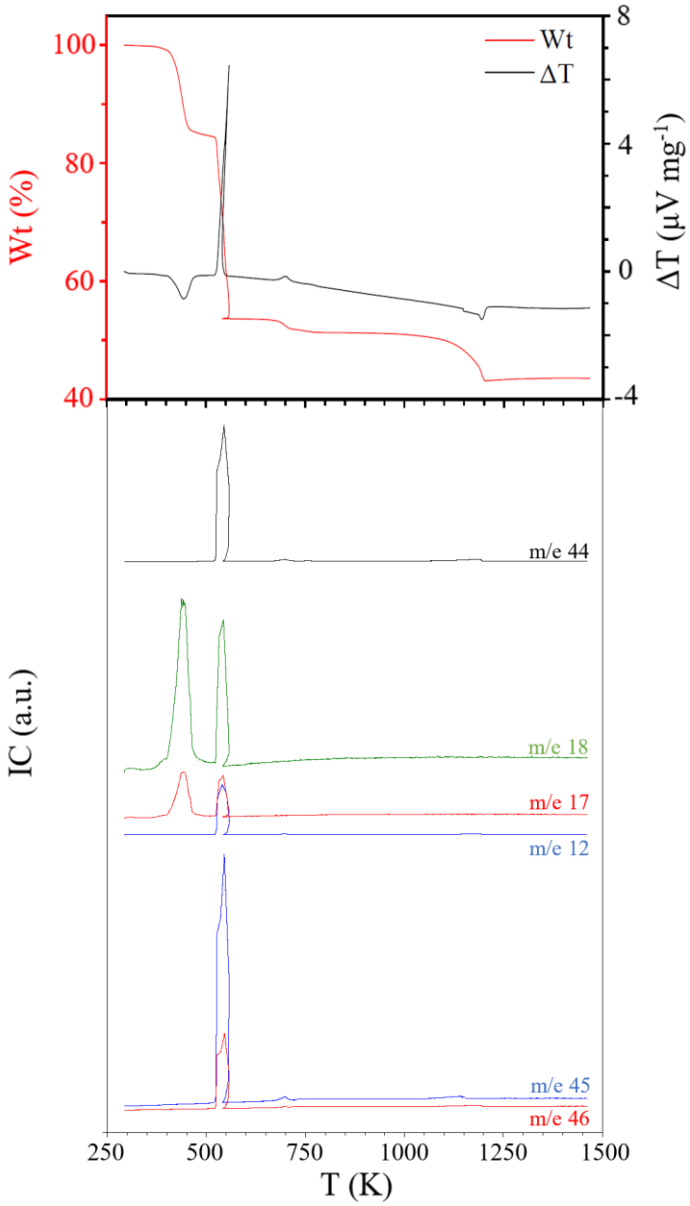


Şekil 4.22: (Sacokz-Cokz)$_{0.25}$ (a), (Sacokz-Cokz)$_{0.25\text{-}1473}$ (b), (Sacokz-Cokz)$_{0.375}$ (c) ve (Sacokz-Cokz)$_{0.375\text{-}1473}$ (d)'ün XRD diyagramları

(Sacokz-Cokz)$_{0.25}$'in kimyasal bileşimi ICP-OES spektroskopik analiz tekniği ile molce % 32.09 $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ (Sacokz) ve % 67.91 $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ (Cokz) şeklinde belirlenmiştir. Bu kimyasal bileşim $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyon analizi ile de teyit edilmiştir.

(Sacokz-Cokz)$_{0.25}$'in TG/DTA-MS diyagramları Şekil 4.23'te gösterilmiştir. (Sacokz-Cokz)$_{0.25}$'in ısıl işlem sırasında Bölüm 4.2.3'te açıklandığı üzere çökelti oluşumu sırasında katı çözelti oluşturmadığı için (Sacokz-Cokz)$_e$ karışımı gibi davranacağı açıkça ortadadır.

Sacokz sırasıyla $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}$, SrC_2O_4 ve $SrCO_3$ oluştururken Cokz da sırasıyla CoC_2O_4, Co ve Co_3O_4 oluşturmaktadır. Bu adımlardan sonra $SrCO_3$ ve Co_3O_4 reaksiyona girerek önce $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve devamında $SrCoO_{2.5-\delta}$ ($Sr_2Co_2O_{5-\delta}$) oluşturmaktadır.



Şekil 4.23: $(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.25}$'in TG/DTA-MS diyagramları ($(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.25}$: 35.689 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

TG diyagramı (Şekil 4.23), $(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.25}$'in 387 K'e kadar kararlı halini koruduğunu göstermektedir. $(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.25}$, 387 K'den 460 K'e kadar hızlı ve 460 K'den 523 K'e kadar yavaş bir şekilde kristal suyunu (Reaksiyon 4.32 ve 4.21) kaybetmektedir. 523 K'de TG diyagramında arta kalan madde miktarı % 84.33 ağırlık değerine ulaşmaktadır. Madde

tamamen dehidrate olduğunda hesaplanan teorik ağırlık değeri % 84.94'tür. TG diyagramı bu değere 489 K'de erişmektedir. Bu sonuç maddenin 523 K'de tamamen dehidrate olduğunu göstermektedir. DTA diyagramı ve MS spektrumu sırasıyla endotermik pik ve maddenin sadece H_2O kaybettiğini göstererek dehidratasyonu desteklemektedir (Şekil 4.24).

$$Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O \leftrightarrows Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5} + H_2O \quad (4.32)$$

$$CoC_2O_4\cdot 2H_2O \leftrightarrows CoC_2O_4 + 2\ H_2O \quad (4.21)$$

523 K'den itibaren $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}$ bünyesinden çok hızlı bir şekilde H_2O, CO ve CO_2 şeklinde $H_2C_2O_4$ kaybetmeye başlamakta (Reaksiyon 4.33), aynı zamanda CoC_2O_4 da CO_2 vererek Co'a bozunmaktadır (Reaksiyon 4.22). Reaksiyon 4.33 ve 4.22 oluşurken aynı zamanda Reaksiyon 4.22 sonucu oluşan Co havadaki O_2 ile Co_3O_4'e oksitlenmektedir (Reaksiyon 4.23). Reaksiyon 4.33 ve 4.22 bozunma reaksiyonları olduğu için endotermik; Reaksiyon 4.19 oksitlenme reaksiyonu olduğu için ekzotermiktir ve ekzotermik ısı endotermik ısılara baskın gelmektedir. MS spektrumları bu sıcaklıkta CO_2 ve H_2O çıkışı göstermektedir. Reaksiyon 4.33, 4.22 ve 4.23'un tamamlandığı 542 K'de TG diyagramı % 53.66 ağırlık değerine ulaşmaktadır. Başlangıç karışımının tamamen SrC_2O_4 ve Co_3O_4'e dönüştüğünde teorik olarak oluşması gereken değer % 55.20 olmaktadır. Bu sonuç açığa çıkan aşırı ekzotermik ısı nedeniyle SrC_2O_4'ın bir bölümünün $SrCO_3$'a (Reaksiyon 4.18) bozunduğunu göstermektedir.

$$Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5} \rightarrow SrC_2O_4 + 0.5\ H_2C_2O_4\ (H_2O + CO + CO_2) \quad (4.33)$$

$$CoC_2O_4 \rightarrow Co + 2\ CO_2 \quad (4.22)$$

$$3\ Co + 2\ O_2 \rightarrow Co_3O_4 \quad (4.23)$$

$$SrC_2O_4 \rightarrow SrCO_3 + CO \quad (4.18)$$

666 K'den itibaren Reaksiyon 4.18 hızlanmakta, TG diyagramı sıcaklık 788 K'e geldiğinde % 51.30 ağırlık değerine ulaşmaktadır. $SrCO_3$ ve Co_3O_4 oluştuğunda karışımın başlangıç maddesinin ağırlığı referans noktası olarak alınarak hesaplanan teorik ağırlık değeri % 50.73 olmaktadır. DTA diyagramı endotermik olan Reaksiyon 4.18'ün devamında oluşan ve ekzotermik etkisi nedeniyle baskın gelen Reaksiyon 4.19 nedeni ile ekzotermik pik içermektedir. MS spektrumu CO_2 oluşumunu desteklemektedir.

$$CO + 0.5\ O_2 \leftrightarrows CO_2 \quad (4.19)$$

1001 K'den itibaren seramik yöntemle stronsiyum kobaltit sentezlenmesi için açıklanan mekanizma ile stronsiyum kobaltit oluşumu söz konusudur. Diğer bir ifade ile kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile elde edilen başlangıç maddeleri ısıtma sonrası seramik yöntemle stronsiyum kobaltit üretiminde kullanılan başlangıç maddelerine ($SrCO_3$ ve Co_3O_4) dönüşmektedir. $SrCO_3$'ın bozunması ile oluşan SrO (Reaksiyon 4.1) ortamda mevcut Co_3O_4 ile reaksiyona girerek önce $Sr_6Co_5O_{15}$ (Reaksiyon 4.3) ve hemen Co_3O_4 ile reaksiyona girerek $SrCoO_{2.47}$'ye (Reaksiyon 4.34) dönüşmektedir. 1204 K'de ağırlık % 43.10'e ulaştığında $SrCoO_{2.47}$ ve CoO birlikte bulunmaktadır. 1204 K'de CoO ile birlikte bulunan $SrCoO_{2.5-\delta}$'in oksijen stokiometrisi teorik hesaplamalarla başlangıç maddesi bileşimini referans noktası olarak alınarak 2.47 ($SrCoO_{2.47}$) şeklinde hesaplanmıştır.

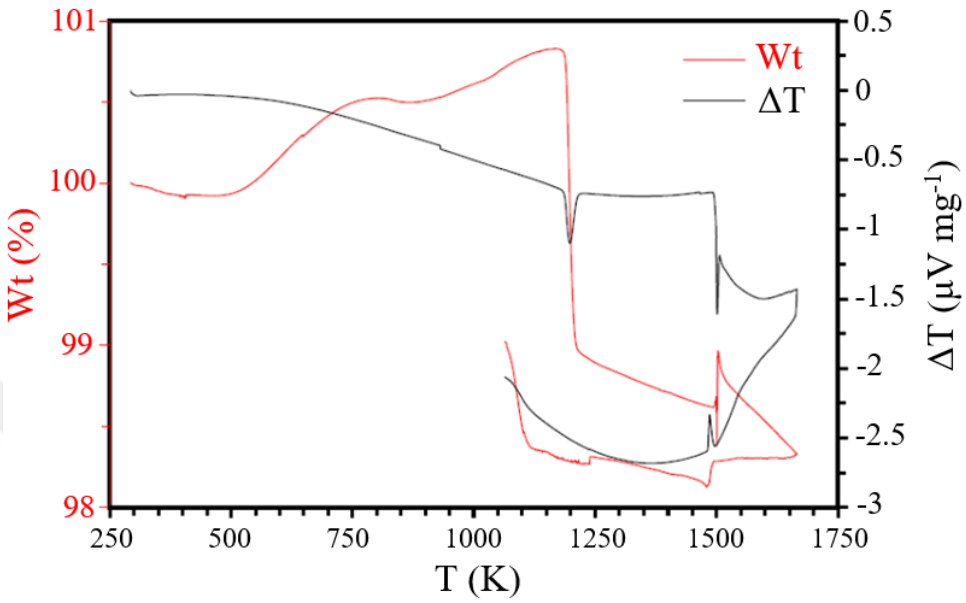
$$SrCO_3 \leftrightarrows SrO + CO_2 \quad (4.1)$$

$$6\ SrO + 5/3\ Co_3O_4 + 7/6\ O_2 \rightarrow Sr_6Co_5O_{15} \quad (4.3)$$

$$Sr_6Co_5O_{15} + 1/3\ Co_3O_4 \leftrightarrows 6\ SrCoO_{2.47} + 0.756\ O_2 \quad (4.34)$$

1204 K'de madde molce % 47.25 $SrCoO_{2.47}$ ve % 52.75 CoO karışımından ibarettir. 1204 K'den itibaren sıcaklığın arttırılması ile stronsiyum kobaltit hava ortamında oksitlenerek oksijen içeriği denge durumuna gelmeye çalışmaktadır. 1466 K'deki % 43.55 ağırlık değeri dikkate alınarak başlangıç maddeleri referans durumuna göre yapılan stokiometrik hesaplamalar sonucu stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisinin $SrCoO_{2.65}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. 1466 K'de CoO yanında oluşan stronsiyum kobaltitin 2.65 şeklinde belirlenen oksijen stokiometrisi değeri bu tez çalışmasındaki ve literatürdeki ekivalan oranda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltitlerdeki oksijen stokiometrisi değerlerinden 0.20-0.25 kadar daha büyüktür. Stronsiyum kobaltitlerdeki kesin oksijen stokiometrisini ya istenen sıcaklıkta karbonatlaştırma yöntemi veya oda sıcaklığında iyodometrik titrasyon yöntemi ile belirlemek gerekmektedir. $SrCoO_{2.65}$'in yanında molce % 52.75 oranda bulunan CoO'in stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisini etkileyip etkilemediğine dair bir bilgiye literatürde rastlanmamıştır.

(Sacokz-Cokz)$_{0.25}$'den 1473 K'de üretildikten sonra oda sıcaklığına soğutulan karışımın (Sacokz-Cokz)$_{0.25\text{-}1473}$) TG/DTA ve XRD diyagramları sırasıyla Şekil 4.24 ve 4.22-b'de gösterilmiştir.



Şekil 4.24: (Sacokz-Cokz)$_{0.25\text{-}1473}$'in TG/DTA diyagramları (Sacokz-Cokz)$_{0.25\text{-}1473}$: 44.889 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

Sacokz-Cokz)$_{0.25\text{-}1473}$'in XRD diyagramındaki pikler $Sr_6Co_5O_{15}$, Co_3O_4 ve CoO maddelerine ait sırası ile ICDD 086-0614, ICDD 009-0418 ve ICDD 074-2391 kartlarındaki piklerle uyum içindedir. TG diyagramından (Sacokz-Cokz)$_{0.25\text{-}1473}$'in 470 K'e kadar kararlılığını koruduğu ve bu sıcaklıktan itibaren 1176 K'e kadar ağırlığında % 0.80 artış olduğu görülmektedir. Bu ağırlık artışı ekimolar oranda Sr ve Co içeren karışımlarda ($Sr_6Co_5O_{15}$ + 1/3 Co_3O_4) görülmemektedir. Bu ağırlık artışının nedeni maddenin 1473 K gibi yüksek sıcaklıklarda çok sinterlenmiş olmasıdır. 1473 K sıcaklığı, Jankovsky ve diğ. [34]'nin faz diyagramında belirttikleri ve bu çalışmada 1495 K'de sıvı fazın oluştuğu Reaksiyon 4.35'in sadece 22 K altındaki bir sıcaklıktır. 1473 K'de elde edilen maddenin oda sıcaklığına soğutulduktan sonra gözle dahi açık bir şekilde çok sinterlenmiş olduğu görülmüştür. Çok sinterlenmiş maddenin öğütülmesi de çok zor olmuştur. 1473 K'de elde edilen karışımın soğuması sırasında belirli bir gecikme ile Reaksiyon 4.36 oluşmaktadır. Karışımda stronsiyum kobaltitin yanında bulunan CoO soğuma sırasında Reaksiyon 4.2'nin tersi bir reaksiyonla Co_3O_4'e dönüşmektedir.

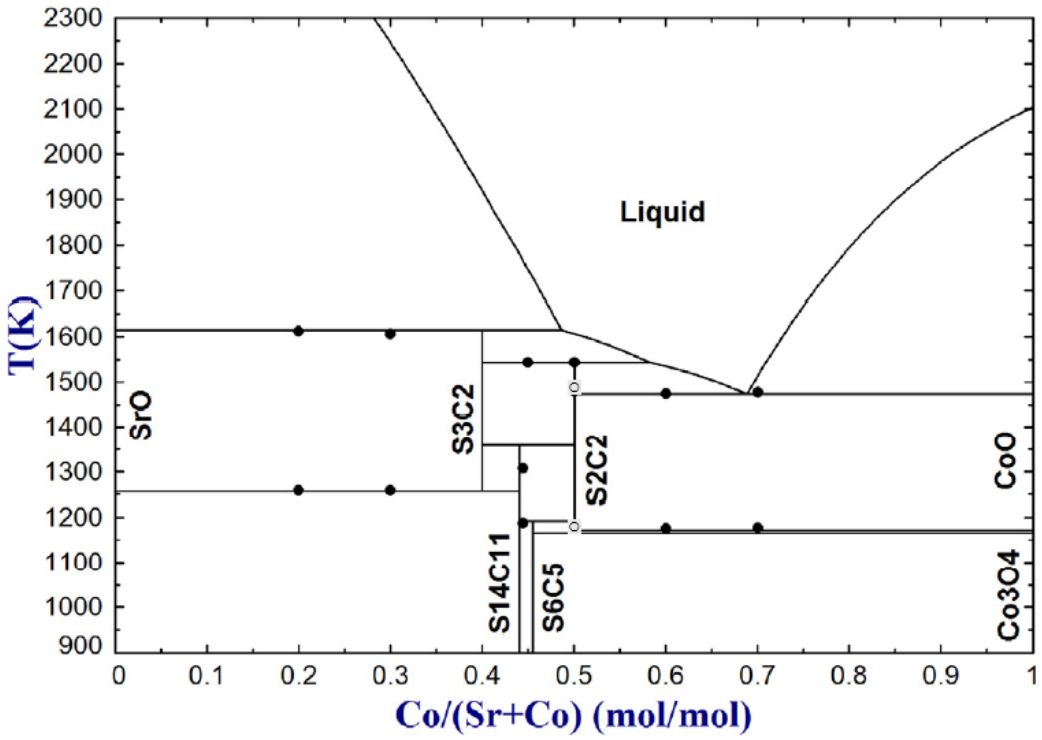
Şekil 4.24'te 1176 K'e kadar ısıtma sırasında görülen oksitlenme, soğutma sırasında CoO'nin karışımda arta kaldığını ve soğuma sırasında Co_3O_4'e dönüşümünün tam olmadığını göstermektedir. TG diyagramında ısıtma sırasında 1176 K'e kadar görülen oksitlenmenin nedeni sinterlenerek gözenek yapısı çok azalan karışımdaki taneler arasından O_2'nin difüzlenememesi ve CoO taneleri etrafında koruyucu tabaka özelliği gösteren Co_3O_4'ün O_2 geçişine izin vermemesi şeklinde yorumlanmıştır.

$$a\ Sr_2C_2O_5 + b\ CoO \leftrightarrows c\ Sıvı + d\ O_2 \quad (4.35)$$

$$Sr_2Co_2O_5 + 2/3\ O_2 \leftrightarrows Sr_6Co_5O_{15} + 1/3\ Co_3O_4 \quad (4.36)$$

$$2\ Co_3O_4 \leftrightarrows 6\ CoO + O_2 \quad (4.2)$$

TG diyagramından $(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.25\text{-}1473}$'in ısıtma sırasında 1176 K'de başlayan ve çok dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşen Reaksiyon 4.36'nın tersi nedeni ile ağırlık azalmasına uğradığı görülmektedir (Şekil 4.24). Aynı sıcaklıkta karışımda fazla miktarda bulunan Co_3O_4 de bozunmakta (Reaksiyon 4.2) ve O_2 çıkışı nedeni ile ağırlık azalmasına katkıda bulunmaktadır. DTA diyagramı Reaksiyon 4.36'nın tersini ve Reaksiyon 4.2'yi endotermik pik vererek desteklemektedir. Bu reaksiyonlar tamamlandıktan sonra madde ağırlık kaybetmeye devam etmekte ve sıcaklık 1495 K'e eriştiğinde Reaksiyon 4.35 nedeni ile erime olmakta ve madde aynı zamanda ani ağırlık azalmasına uğramaktadır. DTA diyagramı 1495 K'de erime şeklinde oluşan bu faz reaksiyonunu (ötektik reaksiyon) keskin bir endotermik pik vererek göstermektedir. DTA diyagramında elde edilen 1176 ve 1495 K sıcaklık değerleri Jankovsky ve diğ. [34]'nin faz diyagramında ○ şeklinde gösterilmiştir (Şekil 4.20-b). Bu değerler, Jankovsky ve diğ. [34] tarafından deneysel olarak 1176 ve 1478 K olarak belirlenmiştir. Madde 1495 K'den itibaren deney sıcaklığı sonu olan 1673 K'e ısıtılması sırasında O_2 vererek ağırlık kaybetmeye devam etmektedir.



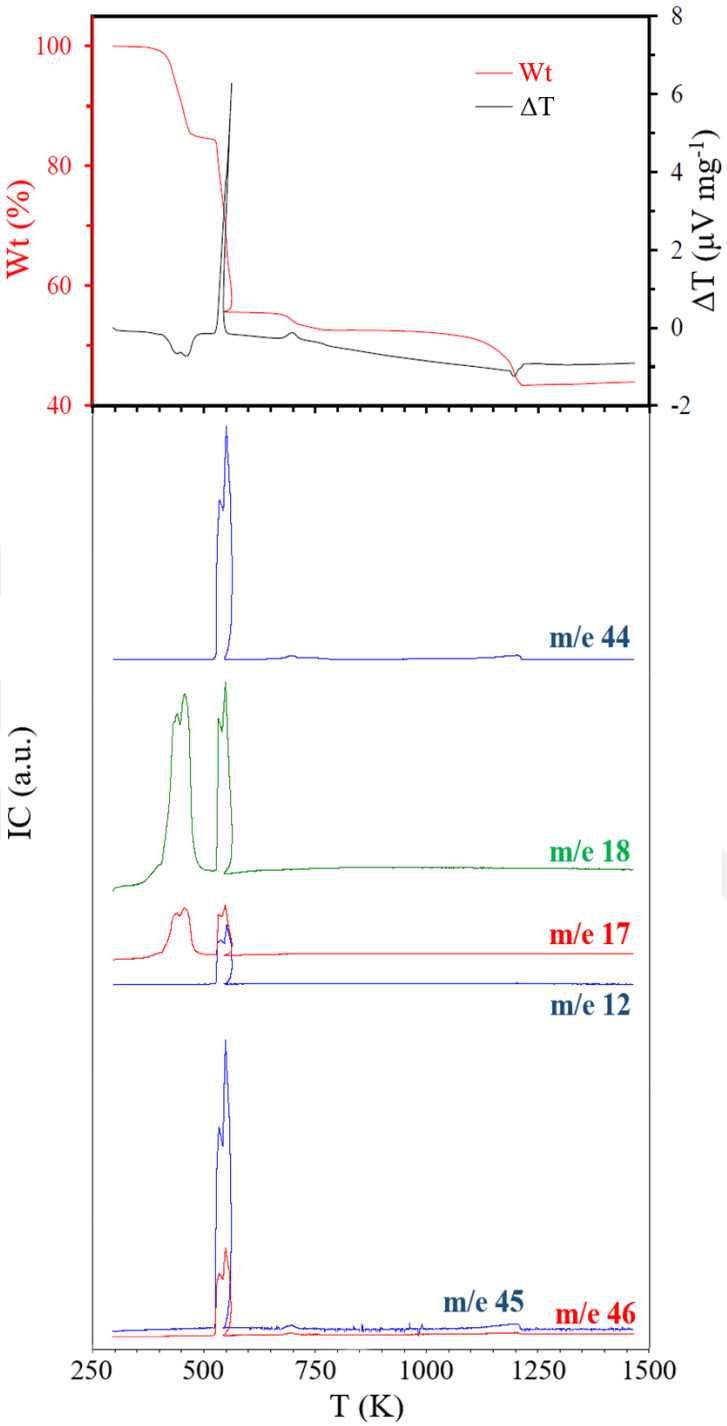
Şekil 4.20-b: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]

1666 K'e ısıtılan madde soğumaya bırakıldığında 1495 K'e kadar ağırlığında bir değişiklik olmamaktadır. Sıcaklık 1495 K'e geldiğinde madde Reaksiyon 4.35'nin ters yönde gerçekleşmesi sonucu katılaşmaktadır ve DTA diyagramı bu katılaşma şeklinde gerçekleşen faz reaksiyonunu ekzotermik pik vererek desteklemektedir. Katılaşma reaksiyonu sırasında bir miktar ağırlık azalması olmakta ve katılaşma tamamlandıktan sonra madde havadaki oksijenle reaksiyona girerek oksitlenme sonucu ağırlık artışı olmaktadır. Isıtma sırasında 1176 K'de meydana gelen reaksiyonun tersi olan Reaksiyon 4.36 soğutma sırasında belli bir gecikme (histerezis) ile sıcaklık 1102 K'e düştüğünde ağırlık artışı göstererek oluşmaktadır. Karışımda bulunan CoO de Reaksiyon 4.2'nin tersi şeklinde gerçekleşerek Co_3O_4 oluşturmaya başlamaktadır. Bölüm 4.1.2'de açıklandığı üzere soğuma sırasında CoO'in Co_3O_4'e oksitlenmesi Co_3O_4'in CoO'e deoksidasyonun oluştuğu sıcaklıktan 74 K gibi daha düşük sıcaklıkta belirli bir gecikme ile oluşmasından kaynaklanmaktadır.

4.2.8.2. $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2·6H2O}$: C_{H2C2O4} = 0.1 : 0.1 : 0.375 Molar Konsantrasyon Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi İle Hazırlanan $Sr(HC_2O_4)·(C_2O_4)_{0.5}·H_2O$ ve $CoC_2O_4·2H_2O$ Karışımı ($(Sacokz-Cokz)_{0.375}$)

$C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2·6H2O}$: C_{H2C2O4} = 0.1 : 0.1 : 0.375 molar konsantrasyon oranı kullanılarak kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile $(Sacokz-Cokz)_{0.375}$'in çöktürülmesi Bölüm 3.2.8'de açıklanmıştır. $(Sacokz-Cokz)_{0.375}$'in kimyasal bileşimi ICP-OES spektroskopik analiz ile molce % 37.58 $Sr(HC_2O_4)·(C_2O_4)_{0.5}·H_2O$ (Sacokz) ve % 62.42 $CoC_2O_4·2H_2O$ (Cokz) şeklinde belirlenmiştir. Bu kimyasal bileşim $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyon analizi ile teyit edilmiştir. $(Sacokz-Cokz)_{0.375}$'in TG/DTA diyagramları ve MS spektrumları Şekil 4.25'te ve XRD diyagramı Şekil 4.22-c'de gösterilmiştir.

$(Sacokz-Cokz)_{0.375}$'in termal analizi sırasında bir önceki bölümde açıklanan $(Sacokz-Cokz)_{0.25}$ maddesine benzer şekilde davranacağı açıkça ortadadır. Özetle; sıcaklık artışıyla beraber yapıda bulunan Sacokz sırasıyla $Sr(HC_2O_4)·(C_2O_4)_{0.5}$, SrC_2O_4 ve $SrCO_3$ bozunma ürünlerini oluştururken, Cokz da sırasıyla CoC_2O_4, Co ve Co_3O_4 bozunma ürünlerini oluşturmaktadır. $SrCO_3$'ın bozunması ile oluşan SrO, Co_3O_4 ile reaksiyona girerek önce $Sr_6Co_5O_{15}$ oluşturmakta, oluşan $Sr_6Co_5O_{15}$ ile Co_3O_4 arasındaki reaksiyon sonucu da ekimolar miktarda Sr ve Co içeren $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşmaktadır. Bu bölümde, daha önce anlatılan $(Sacokz-Cokz)_{0.25}$ maddesinin termal davranışına göre farklılık arz eden noktalar belirtilecektir.



Şekil 4.25: $(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.375}$'in TG/DTA-MS diyagramları ($(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.375}$: 39.564 mg, ısıtma hızı:5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

$(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.375}$'in TG diyagramı, bünyesindeki Sacokz ve Cokz'un kristal sularını birbirini takip eden iki adımda kaybettiğini göstermektedir. Dehidratasyon sonucu maddenin teorik ağırlığının % 85.65 olması gerekmektedir. TG diyagramı dehidratasyonun tamamlandığı 468 K'de bu teorik değere ulaşmaktadır.

468 K ile 524 K arasında ağırlık azalması çok yavaş bir şekilde devam etmektedir. 524 K'den itibaren $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}$ bünyesinden çok hızlı bir şekilde $H_2C_2O_4$ kaybetmeye başlamakta aynı zamanda CoC_2O_4 da CO_2 vererek Co'a bozunmaktadır ve hemen hava ile Co_3O_4'e oksitlenmektedir. SrC_2O_4 ve Co_3O_4 oluşması durumunda teorik ağırlık % 56.94 olmaktadır. TG diyagramında bu reaksiyonlar sonrası görülen yatay sıcaklık bölgesi başlangıcındaki 544 K'de deneysel ağırlık değeri % 55.65'tir. Bu farkın nedeni oluşan aşırı ısı nedeniyle SrC_2O_4'ın belirli bir bölümünün $SrCO_3$'a dönüşmesidir.

653 K'den itibaren arta kalan SrC_2O_4'ün $SrCO_3$'a bozunması devam etmekte ve 801 K'de tamamlanmaktadır. TG diyagramı 801 K'de % 52.58 değerine ulaşmaktadır. Teorik ağırlık değeri % 51.78'e ise yatay sıcaklık bölgesinin son bulmaya başladığı 1061 K'de ulaşmaktadır. 1061 K'den itibaren seramik yöntemle stronsiyum kobaltit üretilmesi durumunda anlatılan mekanizma ile stronsiyum kobaltit oluşumu söz konusudur. Sıcaklık 1214 K'e ulaştığında stronsiyum kobaltit ve CoO birlikte bulunmaktadır. TG diyagramında ağırlığın % 43.36 olduğu 1214 K'de stronsiyum kobaltit oluşumu tamamlanmaktadır. 1214 K'de CoO ile birlikte bulunan stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisi $SrCoO_{2.45}$ şeklinde hesaplanmıştır.

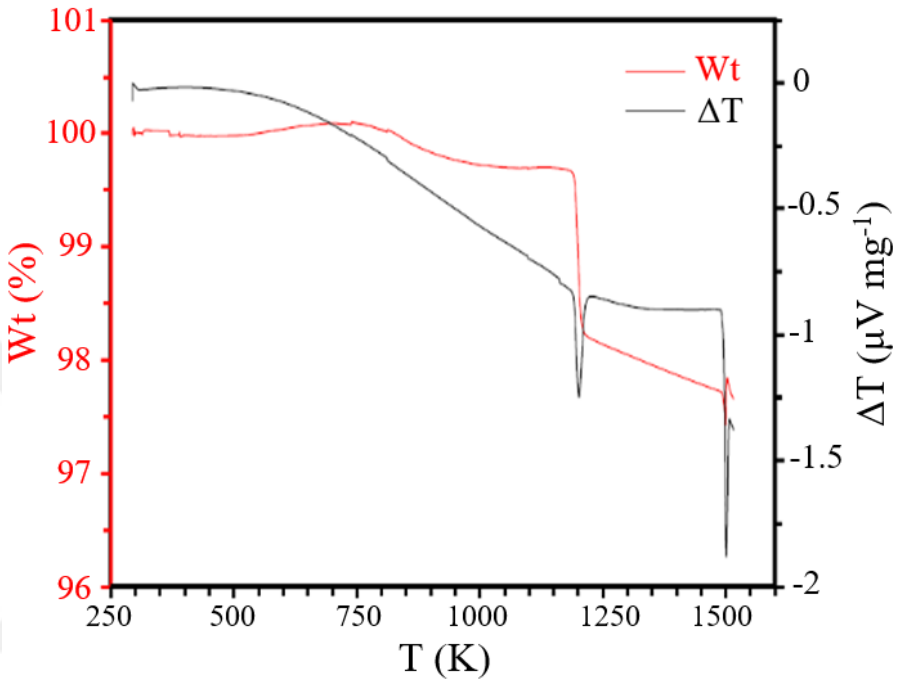
TG diyagramında ağırlığın % 43.92 değerine ulaştığı 1467 K'de stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisi $SrCoO_{2.64}$ şeklinde hesaplanmıştır. 1467 K'de karışımın bileşimi molce % 60.19 $SrCoO_{2.64}$ ve % 39.81 CoO şeklindedir.

$(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.375}$'in 1473 K'de 5 saat süre ile ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan ve $Sr_6Co_5O_{15}$ ve Co_3O_4'ten oluşan maddenin ($(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.375\text{-}1473}$) TG/DTA diyagramları Şekil 4.26'da ve XRD diyagramı Şekil 4.22-d'de gösterilmiştir. XRD diyagramı $Sr_6Co_5O_{15}$ ve Co_3O_4'in piklerini içermektedir. $(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.375\text{-}1473}$'in TG diyagramı maddenin 750 K'e kadar kararlılığını koruduğunu ve devamında çok az bir ağırlık azalmasına uğradığını göstermektedir. 1186 K'den itibaren Reaksiyon 4.36'nın tersi ve 4.2'nin birlikte gerçekleşmesi sonucu endotermik olarak ani oksijen çıkışı başlamakta ve 1213 K'de tamamlanmaktadır. 1213 K'den itibaren ağırlık azalması hızını azaltarak devam etmektedir. Sıcaklık 1491 K'e ulaştığında Reaksiyon 4.35 şeklindeki faz reaksiyonu nedeni ile şiddetli endotermik etki DTA diyagramında görülmektedir. Reaksiyon 4.36'nın tersi ve Reaksiyon 4.35 stronsiyum kobaltitlerin stokiometrik yapıda oldukları kabulüne dayandırılarak yazılmıştır.

$$3\ Sr_2Co_2O_5 + \ 2/3\ O_2 \leftrightarrows Sr_6Co_5O_{15} + 1/3\ Co_3O_4 \quad (4.36)$$

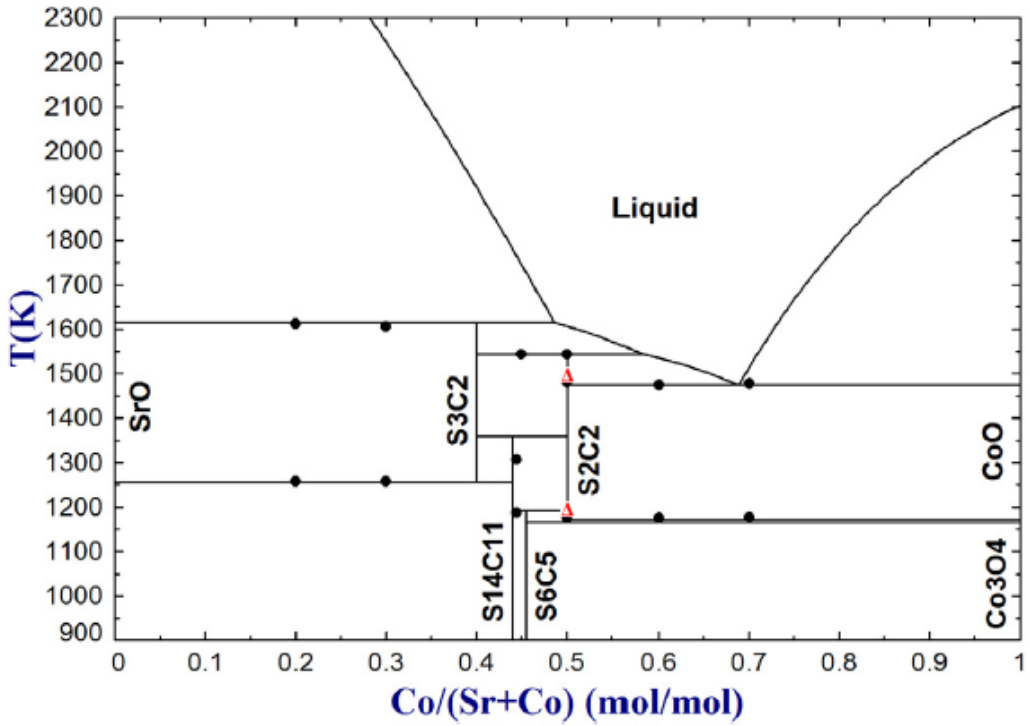
$$2\ Co_3O_4 \leftrightarrows 6\ CoO + O_2 \quad (4.2)$$

$$a\ Sr_2C_2O_5 + b\ CoO \leftrightarrows c\ Sı_{V1} + d\ O_2 \quad (4.35)$$



Şekil 4.26: (Sacokz-Cokz)$_{0.375\text{-}1473}$'in TG/DTA diyagramları ((Sacokz-Cokz)$_{0.375\text{-}1473}$: 43.176 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

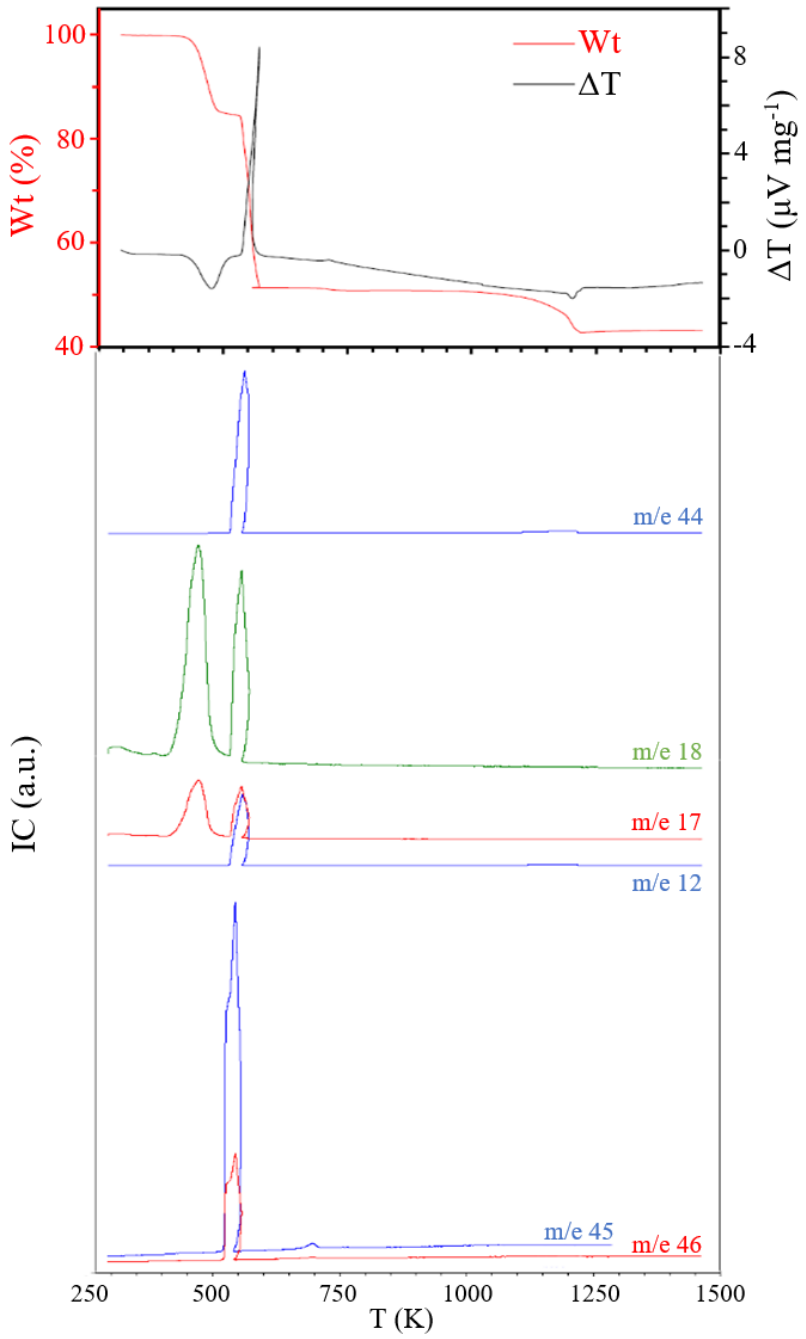
TG diyagramında elde edilen 1186 ve 1491 K değerleri Jankovsky ve diğ. [34]'nin önerdikleri faz diyagramında (Şekil 4.20-c) **Δ** olarak gösterilmiştir. Bu sıcaklıkların Sr-Co-O faz diyagramındaki 1176 ve 1478 K deneysel sıcaklıkları ile uyum içinde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20-c: Hava ortamında Sr-Co-O faz diyagramı [34]

4.2.8.3. $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2·6H2O}$: C_{H2C2O4} = 0.01 : 0.01 : 0.06 Molar Konsantrasyon Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi İle Hazırlanan $Sr(HC_2O_4)·(C_2O_4)_{0.5}·H_2O$ ve $CoC_2O_4·2H_2O$ Karışımı ($(Sacokz-Cokz)_{0.06}$)

$C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2·6H2O}$: C_{H2C2O4} = 0.01 : 0.01 : 0.06 molar konsantrasyon oranı kullanılarak kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile $(Sacokz-Cokz)_{0.06}$'nın çöktürülmesi Bölüm 3.2.8'de açıklanmıştır. $(Sacokz-Cokz)_{0.06}$'nın kimyasal bileşimi ICP-OES spektroskopik analiz ile molce % 30.73 $Sr(HC_2O_4)·(C_2O_4)_{0.5}·H_2O$ (Sacokz) ve % 69.27 $CoC_2O_4·2H_2O$ **(**Cokz) şeklinde belirlenmiştir. Bu kimyasal bileşim $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyon analizi ile teyit edilmiştir. Bu bölümde $(Sacokz-Cokz)_{0.06}$'nın sadece termal davranışı incelenmiştir. $(Sacokz-Cokz)_{0.06}$'nın termal davranışının $(Sacokz-Cokz)_{0.25}$ ve $(Sacokz-Cokz)_{0.375}$'e benzer şekilde olacağı ortadadır. Başlangıç bileşim farklılığından dolayı oluşan ara ürünler aynı ancak oranları farklı olacaktır. Bu nedenle farklılık arz eden bölümler açıklanacaktır. $(Sacokz-Cokz)_{0.06}$'nın TG/DTA diyagramları ve MS spektrumları Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



Şekil 4.27: $(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.06}$'nın TG/DTA-MS diyagramları ($(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.06}$: 31.713 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

$(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.06}$'nın TG diyagramı maddenin 419 K'e kadar kararlı olduğunu, 419 ile 489 K aralığında hızlı ve devamında 535 K'e kadar çok yavaş bir şekilde dehidrate olduğunu göstermektedir. 535 K'de ağırlık % 84.20 değerindedir. Deneysel olarak elde edilen bu değer, teorik olarak hesaplanan % 84.76 değeri ile karşılaştırıldığında maddenin 535 K'de tamamen dehidrate olduğu anlaşılmaktadır.

535 K'den 558 K'e kadar madde çok hızlı bir şekilde ağırlık azalmasına uğramakta ve bu dar sıcaklık aralığında $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}$ bünyesinden çok hızlı bir şekilde $H_2C_2O_4$ kaybetmektedir. Aynı sıcaklık aralığında CoC_2O_4 da önce Co'a ve devamında Co_3O_4'e oksitlenmektedir. Her iki bozunma reaksiyonunun dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşmesinin nedeni oksitlenme sırasında açığa çıkan ısının bozunma reaksiyonlarını hızlandırmasıdır. SrC_2O_4 ve Co_3O_4 oluşması durumunda teorik ağırlık azalması % 54.76 olmak durumundadır. TG diyagramında 558 K'de başlayan yatay sıcaklık bölgesinde deneysel ağırlık azalması % 51.41 olarak belirlenmiştir. Deneysel ve teorik değerler arasındaki fark, oluşan ısının bir sonraki kademede oluşması gereken SrC_2O_4'ın bir bölümünün $SrCO_3$'a dönüşmesine neden olmasından kaynaklanmaktadır. $(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.06}$ yüksek oranda (molce % 69.27) $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ içerdiği için oluşan ısı da o oranda yüksek olmakta ve SrC_2O_4'ın bir bölümünün bozunmasına neden olmaktadır.

673 K'den itibaren arta kalan SrC_2O_4'ün $SrCO_3$'a bozunması devam etmekte ve 835 K'de tamamlanmaktadır. TG diyagramı 835 K'de % 50.85 değerine ulaşmaktadır. $SrCO_3$ ve Co_3O_4 karışımı oluştuğunda teorik ağırlık değeri % 50.46'e ulaşmaktadır.

Oldukça uzun sıcaklık aralığında $SrCO_3$ ve Co_3O_4 kararlı durumlarını korumaktadır. 1010 K'den itibaren önce yavaş sonra hızlanan bir ağırlık azalması değişimi ile seramik yöntemle stronsiyum kobaltit üretilmesi durumunda anlatılan mekanizma ile stronsiyum kobaltit oluşumu başlamakta ve 1218 K'de tamamlanmaktadır. 1218 K'e kadar başlangıç karışımı ekimolar orandan daha fazla oranda Co içerdiği için oluşan stronsiyum kobaltit CoO ile birlikte bulunmaktadır. 1218 K'de TG diyagramından belirlenen % 42.79 ağırlık değerinden başlangıç bileşiminin ağırlığı referans noktası olarak alınarak hesaplanan stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisi $SrCoO_{2.38}$ şeklinde olmaktadır.

1218 K'den itibaren az da olsa bir ağırlık artışının görülmüş olması oluşan stronsiyum kobaltitin oksijen denge değerine ulaşarak kararlı duruma gelmeye çalıştığını göstermektedir. TG diyagramında 1464 K'de belirlenen % 43.18 ağırlık değerinden CoO ile birlikte bulunan stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisi $SrCoO_{2.54}$ şeklinde hesaplanmıştır. 1464 K'de karışımın bileşimi molce % 44.36 $SrCoO_{2.54}$ ve % 55.64 CoO şeklindedir.

Sonuç olarak $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O} : C_{H2C2O4}$ = 0.1 : 0.1 : 0.25, 0.1 : 0.1 :0.375 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 molar konsantrasyon oranları kullanılarak kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile

hazırlanan $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ karışımlarının ($(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.25}$, $(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.375}$ ve $(Sacokz\text{-}Cokz)_{0.06}$) termal analizi sırasında oluşturdukları stronsiyum kobaltitlerin bileşimlerini, oksijen stokiometrisi değerlerini ve Sr-Co-O faz diyagramı için faz sınır çizgilerini belirlemek mümkün olmaktadır. Jankovsky ve diğ. [34], stokiometrik yapıda CoO oluştuğunu dikkate alarak Sr-Co-O faz diyagramını oluşturmuşlardır. Bu tez çalışmasında da oluşan CoO'in stokiometrik yapıda olduğu dikkate alınmıştır. Choi ve Yo [79], CoO'in oldukça az miktarda oksijen fazlalığı (CoO_{1+y}) veya kobalt eksikliği ($Co_{1-y}O$) içeren IV tipinde nonstokiometrik yapıda bir oksit olduğunu belirtmişlerdir. Elektron boşluğunun pozitif yüklü olarak kabul edilmesi ve iletkenliğin elektron boşluğu sayesinde sağlanması nedeni ile, bileşik p-tipi yarı iletken olarak tanımlanmıştır.

Termal analiz sırasında erişilen son deneme sıcaklığında elde edilen stronsiyum kobaltitlerin oksijen stokiometri değerleri başlangıç karışımlarının bileşiminin ağırlığını referans noktası olarak alarak belirlenmiştir. Dolayısıyla başlangıç karışımlarının kimyasal bileşimleri belirlenirken ICP-OES analizleri için hazırlanan analiz numunesi ve standart numune çözeltilerinin hazırlanması sırasındaki çözelti seyreltme hataları ve cihazın değer okuma hassasiyetinden kaynaklanabilecek ufak hatalar hesaplanan stronsiyum kobaltitlerin oksijen stokiometrisi değerini etkilemektedir. Termal analiz ile elde edilen stronsiyum kobaltitlerin oksijen stokiometrisi belirlenebildiği gibi, başlangıç maddelerinden itibaren oluşan ara ürünlerin XRD ve FT-IR analiz bulguları da dikkate alınarak stokiometrinin belirlenmesi de mümkündür. ICP-OES sonuçlarının yanı sıra başlangıç karışımlarındaki okzalat miktarlarının kontrolü ayarlı $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyon analizi ile desteklenmiştir. Başlangıç karışımının kimyasal bileşiminin ağırlığının kesin olarak belirlendiği durumda (referans durumu) sıcaklık ve ağırlık kalibrasyonu üretici firma tarafından önerilen standart kalibrasyon yöntemlerine göre yapılmış analiz kabiliyeti yüksek termal analiz cihazlarında stronsiyum kobaltitlerin oksijen stokiometrisinin yüksek sıcaklıklarda belirlenmesi mümkün olmuştur.

Stronsiyum kobaltitlerin bulunduğu sıcaklıktaki oksijen stokiometrisini belirlemede karbonatlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem de aslında bir termal analiz yöntemidir. Deneme koşulları ayarlanarak stronsiyum kobaltitlerin yüksek sıcaklıklardaki oksijen stokiometrisinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Yüksek sıcaklıklardaki stronsiyum kobaltitlerin oksijen stokiometrisini bulundukları sıcaklıklarda belirlemek için numunenin çok hızlı bir şekilde sıvı azot içinde ani

soğutulmaları gerekmektedir. Bu durumda yüksek sıcaklıktaki stronsiyum kobaltitlerin kimyasal ve kristal yapısını soğukta da aynen koruduğu kabul edilmektedir.

Bu tez çalışmasında yüksek sıcaklıklarda elde edilen stronsiyum kobaltitlerin oda sıcaklığına yavaş soğutulmaları durumunda oluşan stronsiyum kobaltitlerin oksijen stokiometrisi değerleri iyodometrik titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Oda sıcaklığına yavaş soğutulan stronsiyum kobaltitlerin oda sıcaklığındaki oksijen stokiometrilerinin belirlenmesinde iyodometrik titrasyon yönteminin kullanılmasının nedeni titrasyon işleminin sonunun kesin olarak belirlenebilmesidir.

4.3. STRONSİYUM OKZALAT HİDRAT ($SrC_2O_4 \cdot xH_2O$) VE KOBALT OKZALAT DİHİDRATTAN ($CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$) STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİLMESİ

Stronsiyum kobaltit üretmek için başlangıç maddesi olarak kullanılan $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'i sentezlemek için $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltilerine çöktürücü reaktif olarak $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ çözeltisi eklenmiştir. $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ katı madde olup suda çözünmektedir. $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın sudaki çözünürlüğünün termodinamik irdelemesi aşağıda yapılmıştır.

4.3.1. $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'nın Suda Çözünmesi

Çöktürücü reaktif olarak kullanılan amonyum okzalat monohidrat ($(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$) 298 K'de saf suda çözündürülmüştür. Çözünme sırasında oluşan NH_4^+ ve $C_2O_4^{2-}$ iyonları Reaksiyon T4.3.1-a, T4.3.1-b ve T4.3-1c ve H_2O Reaksiyon T4.3.1-d'ye göre denge reaksiyonlarını oluşturmaktadır. Çözünme işlemi tamamlandığında bu reaksiyonlar denge durumuna erişmektedir. Reaksiyonlarda bileşenlerin yanlarında alt indis olarak gösterilen aq sembolü suda çözünmüş ve s sıvı anlamına gelmektedir. Kütlelerin etkisi kuralı, aktivite, aktivite katsayısı, iyonik kuvvet ve reaksiyonun ilerleme sayısı gibi kavramlar, Bölüm 4.4.2'de ekimolar oranda amonyum karbamat ve amonyum bikarbonat içeren karışımlarının (AC karışımının) suda çözündürülmesi ile oluşan çözelti durumunda etraflı bir şekilde açıklanacaktır.

$$NH_4^+{}_{(aq)} \leftrightarrows NH_{3(aq)} + H^+{}_{(aq)} \qquad K = 5.63 \times 10^{-10} \qquad \text{(T4.3.1-a)}$$

$$H_2C_2O_{4(aq} \leftrightarrows HC_2O_4^-{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq))} \qquad K = 5.37 \times 10^{-2} \qquad \text{(T4.3.1-b)}$$

$HC_2O_4^-{}_{(aq)} \leftrightarrows C_2O_4^{2-}{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)}$ $K = 5.42x10^{-5}$ (T4.3.1-c)

$H_2O_{(s)} \leftrightarrows H^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)}$ $K_{su} = 1x10^{-14}$ (T4.3.1-d)

Reaksiyon T4.3.1-a, T4.3.1-b, T4.3-1c ve T4.3.1-d'nin 298 K'deki denge sabitleri Cai ve diğ. [80], Clegg ve diğ. [81] ve Goldberg ve diğ. [70]'nin çalışmalarından alınmıştır ve reaksiyonların yanlarına yazılmıştır.

$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın suda çözünmesi ile çözeltide NH_4^+, $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, H^+, OH^- iyonları ve NH_3, $H_2C_2O_4$ molekülleri oluşmaktadır. $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın suda çözündürülmesi ile oluşturulan çözeltilerdeki bileşenlerin konsantrasyonlarının ve çözeltinin pH değerinin hesaplanmasında bileşenlerin kütle denklik bağıntıları ile çözeltide çözünmüş halde bulunan iyonik bileşenlerin elektrik nötralite (şarj denkliği) bağıntısından yararlanılmıştır.

Azot - hidrojen (N - H) ve karbon - oksijen (C - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntıları aşağıda türetilmiştir. Denklik bağıntılarının türetilmesinde reaksiyonların ilerleme sayılarından yararlanılmıştır.

4.3.1.1. Azot - Hidrojen (N - H) İçeren Bileşenlerin Kütle Denklik Bağıntısı

$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın çözünmesinden oluşan NH_4^+ iyonları Reaksiyon T4.3.1-a sonucu NH_3 ile birlikte bulunmaktadır. $[N\text{-}H]_o$, Reaksiyon T4.3.1-a oluşmadan önce çözeltide bulunan N-H içeren bileşenlerin başlangıç konsantrasyonudur. Çözeltideki N-H içeren bileşenlerinin başlangıç konsantrasyonu aynı zamanda çözeltide çözünmüş halde bulunan N-H bileşenlerinin konsantrasyonlarının toplamına ([N-H]) eşittir. Bu bilgiler ışığında Bağıntı 4.3.1-e türetilmiştir.

$$\left[NH_4^+\right] = \frac{[N\text{-}H]_o}{1 + \frac{5.63x10^{-10}}{[H^+]}} = \frac{2\,C_{(NH_4)_2C_2O_4}}{1 + \frac{5.63x10^{-10}}{[H^+]}} \qquad \text{(T4.3.1-e)}$$

4.3.1.2. Karbon - Oksijen (C - O) İçeren Bileşenlerin Kütle Denklik Bağıntısı

$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın çözünmesinden oluşan çözeltide $H_2C_2O_4$, $HC_2O_4^-$ ve $C_2O_4^{2-}$ şeklinde okzalat içeren bileşenler çözünmüş halde bulunmaktadır. $[C\text{-}O]_o$, denge reaksiyonları oluşmadan önce çözeltide bulunan C-O içeren bileşenin başlangıç konsantrasyonudur ($C_{[NH_4]_2C_2O_4}$). C - O bileşeninin başlangıç konsantrasyonu aynı zamanda denge reaksiyonları

tamamlandığında çözeltide bulunan C-O bileşenlerinin konsantrasyonlarının toplamına ([C-O]) eşittir. Bu bilgiler ışığında Bağıntı T4.3.1-f türetilmiştir ve $[H_2C_2O_4]$ ile $[H^+]$ değişkenlerini içeren birinci non-lineer bağıntıyı oluşturmaktadır.

$$\left\{[H^+]^2+5.37x10^{-2}\,[H^+]+ 2.91x10^{-6}\right\}[H_2C_2O_4]- [H^+]^2\, C_{[NH_4]_2C_2O_4} = 0 \qquad \text{(T4.3.1-f)}$$

Çözeltideki iyonik bileşenlerin elektrik nötralite (şarj denkliği) bağıntısı ele alınırken; $(NH_4)_2C_2O_4{\cdot}H_2O$'ın çözünmesinden oluşan çözeltide pozitif yüklü iyonlar (katyon) olarak H^+ ve NH_4^+ ve negatif yüklü iyonlar (anyon) olarak $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$ ve OH^- bulunmaktadır. Katyon ve anyonlara ait elektrik nötralite bağıntısı Bağıntı T4.3.1-g şeklinde türetilmiş ve $[H_2C_2O_4]$ ile $[H^+]$ değişkenlerini içeren ikinci non-lineer bağıntıyı oluşturmaktadır.

$$[H^+]^3\left(1+\frac{2\,C_{(NH_4]_2C_2O_4}}{[H^+]+\,5.63x10^{-10}}\right)- [H^+](1.0x10^{-14}+ 5.37x10^{-2}[H_2C_2O_4]) -5.82x10^{-6}[H_2C_2O_4] = 0 \qquad \text{(T4.3.1-g)}$$

Buraya kadar türetilen 2 adet non-lineer bağıntı sayısını 1'e düşürmek de mümkündür. Bunun için Bağıntı T4.3.1-f'te $[H_2C_2O_4]$'ü veren bağıntıyı oluşturup, T4.3.1-g'de yerine konarak Bağıntı T4.3.1-h türetilmiştir.

$$[H^+]^2\left(1+\frac{2\,C_{(NH_4]_2C_2O_4}}{[H^+]+\,5.63x10^{-10}}-\frac{5.37x10^{-2}\;C_{(NH_4]_2C_2O_4}}{[H^+]^2+5.37x10^{-2}\,[H^+]+2.91x10^{-6}}\right)-$$

$$[H^+]\left(\frac{5.82x10^{-6}\,C_{(NH_4]_2C_2O_4}}{[H^+]^2+5.37x10^{-2}\,[H^+]+2.91x10^{-6}}\right)- 1.0x10^{-14} = 0 \qquad \text{(T4.3.1-h)}$$

Bağıntı T4.3.1-h, $[H^+]$'in fonksiyonudur ve çözeltinin pH değerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Hesaplanan pH değeri ile çözeltinin pH metre ile ölçülen pH değerini karşılaştırmak mümkün olmuştur.

Bağıntı T4.3.1-f ve T4.3.1-g non-lineer bağıntılarının WolframAlpha bilgisayar programı ile çözülmesi sonucu $[H^+]$ ve $[H_2C_2O_4]$ değerleri hesaplanmıştır ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.7'de verilmiştir. Bağıntı T4.3.1-h'nin çözümü sonucunda da aynı $[H^+]$ değeri elde edilmiştir. Bağıntıların çözümünde $C_{(NH_4]_2C_2O_4}$ =0.1 mol L^{-1} olarak alınmıştır. İlgili bağıntılar kullanılarak 298 K sıcaklıkta 1 L çözeltide bulunan diğer bileşenlerin konsantrasyonları

hesaplanarak Tablo 4.7'de gösterilmiştir. 6.60 olarak hesaplanan çözeltinin pH değeri, 6.54 olarak ölçülmüştür ve bu iki pH değeri birbirleri ile uyum içindedir.

$C_{[NH4]2C2O4}$ = 0.1 mol L^{-1} olan 298 K sıcaklıktaki 1 L çözeltideki azot - hidrojen (N - H) içeren bileşenlerin konsantrasyon toplamının 0.2 mol L^{-1} ve C-O içeren bileşenlerin konsantrasyon toplamının 0.1 mol L^{-1} olduğu Tablo 4.7'den görülmektedir. Çözeltideki katyonların artı yüklerinin toplamının ve anyonların eksi yüklerinin toplamının birbirine eşit olması da çözeltide elektrik nötralite denkliğinin sağlandığını göstermektedir.

Sonuç olarak, çözeltinin pH değeri 6.607 olup başlıca NH_4^+ ve $C_2O_4^{2-}$ iyonlarından oluşmaktadır ve çözeltideki diğer bileşenlerin konsantrasyonları oldukça küçük değerlerdedir.

Zorağa ve diğ. [72], farklı miktarlarda $[NH_4]_2C_2O_4$'ın 1 L çözelti oluşturacak şekilde suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde çözünmüş halde bulunan tüm bileşenlerin konsantrasyonlarını farklı sıcaklıklar için hesaplamışlardır.

Tablo 4.7: 0.1 mol $[NH_4]_2C_2O_4$ 298 K sıcaklıkta 1 L çözelti oluşturmak üzere saf suda çözündürüldüğünde oluşan çözeltinin pH değeri ve çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları

Bileşen	mol L^{-1}
pH	6.607
$[H^+]$	$2.47x10^{-7}$
$[OH^-]$	$4.04x10^{-8}$
$[NH_4^+]$	0.1995456
$[NH_3]$	0.0004544
$[C_2O_4^{2-}]$	0.0995458
$[HC_2O_4^-]$	0.0004542
$[H_2C_2O_4]$	$2.09x10^{-9}$

4.3.2. Çözünmüş Halde $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ve $Sr(NO_3)_2$ İçeren Çözeltilerde $SrC_2O_4 \cdot H_2O$'ı (Sokz) Çöktürme Mekanizması

0.1 mol $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'nın 298 K sıcaklıkta 1 L çözelti oluşturmak üzere suda çözündürülmesi ile pH değeri 6.607 olan nötral çözeltiye yakın hafif asidik çözelti

oluşmaktadır. Bu çözeltiye Sr^{2+} iyonlarını içeren çözeltinin eklenmesi sırasında stronsiyum hidroksit ($(Sr(OH)_2$) çökeltisinin oluşma olasılığı bulunmamaktadır. Amonyum karbamat ve amonyum bikarbonat karışımının (AC karışımı) suda çözünmesi ile oluşan çözeltinin çöktürücü reaktif olarak kullanıldığı bölümde $Sr(OH)_2$'in pH değerine bağlı çözünürlüğünü veren bağıntı türetilmiş ve 0.1 mol Sr^{2+} iyonlarını içeren çözeltiye NaOH veya KOH çözeltisi ekleyerek pH değerinin arttırılması durumunda $Sr(OH)_2$'in pH > 12.753 değerinden itibaren çökmeye başladığı belirlenmiştir. Bu durumda 0.1 mol $Sr(NO_3)_2$ ve 0.1 mol $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın 298 K'de 1 L çözelti oluşturmak üzere karıştırıldığında sadece nötral stronsiyum okzalat hidrat ($SrC_2O_4 \cdot xH_2O$) çökeltisinin oluşması söz konusudur. $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$'ın çökmeye başlaması ile birlikte çözeltideki okzalat iyonları azalacağı için çözeltinin pH değeri de çökelti oluşumu ile birlikte azalmakta ve çökelme tamamlanınca minimum değerine ulaşmaktadır.

4.3.2.1. $SrC_2O_4 \cdot H_2O$'ın (Sokz) Hafif Asidik Çözeltilerde Çözünürlüğü

$SrC_2O_4 \cdot H_2O$'un (Sokz) çözünürlük reaksiyonuna ait çözünürlük çarpımı Qafoku ve Felmy [71] tarafından $K_{Sp,Sokz} = 1.20 \times 10^{-7}$ şeklinde belirlenmiştir (Reaksiyon T4.3.1-i).

$$SrC_2O_4 \cdot H_2O\,(k) \leftrightarrows Sr^{2+}_{(aq)} + C_2O_4^{2-}{}_{(aq)} + H_2O\,(s) \qquad K_{Sp,Sokz} = 1.20 \times 10^{-7} \qquad \text{(T4.3.1-i)}$$

$SrC_2O_4 \cdot H_2O$'ın Reaksiyon T4.3.1-i'ye göre suda çözünmesi sırasında disosiyasyon sonucu oluşan $C_2O_4^{2-}$ iyonları hidroliz olmaktadır. $C_2O_4^{2-}$ iyonlarının hidroliz reaksiyonları dikkate alınarak çözünürlük hesabı yapılması gerekmektedir. $C_2O_4^{2-}$ iyonunun hidroliz olduğu dikkate alınarak SrC_2O_4'ın çözünmesinden oluşan Sr^{2+} iyonunun çözünürlüğü (S), çözeltinin pH değerinin fonksiyonu olarak $H_2C_2O_4$'in birinci ve ikinci disosiyasyon reaksiyonlarının denge sabitleri dikkate alınarak Bağıntı T4.3.1-j şeklinde türetilmiştir. Bağıntı T4.3.1-j'nin irdelenmesinden $C_2O_4^{2-}$ iyonlarının hidrolizi dikkate alındığında çözünürlüğün $F = \sqrt{1 + 10^{4.27 - pH} + 10^{5.54 - 2\,pH}}$ çarpanı kadar arttığı görülmektedir.

$$S = C_{Sr^{2+}} = \left[Sr^{2+}\right] = \sqrt{1.20 \times 10^{-7}}\ \sqrt{1 + 10^{4.27 - pH} + 10^{5.54 - 2\,pH}} \qquad \text{(T4.3.1-j)}$$

Bağıntı T4.3.1-j'deki F çarpanı çözeltinin pH değerinin 7 ve daha yüksek olduğu durumlarda yaklaşık olarak 1'e eşit iken; $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ içeren sulu çözeltinin pH değerinin HCl çözeltisi eklenerek 7'den daha düşük değerlere düşürülmesi sırasında F çarpanı artan asit ilavesi ile

artmaktadır. 0.1 mol $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ içeren 1 L çözeltinin pH değeri çözeltiye HCl çözeltisi eklenip pH değeri 6.5, 6.0, 5.5 ve 5.0 olarak ayarlandığında 0.1 mol $SrC_2O_4 \cdot H_2O$'in sırası ile molce % 0.347, 0.350, 0.356 ve 0.377'i çözünmektedir. Çözeltinin pH değerinin 7 ile 5 arasında F çarpanının çözünürlük üzerinde etkisinin çok çok az olduğu görülmektedir.

$SrC_2O_4 \cdot H_2O$'ın 298 K'deki 1 L çözelti oluşturacak şekilde saf H_2O kullanılarak çözündürüldüğünde çözeltiye geçen Sr^{2+} konsantrasyonu ve çözeltinin pH değeri, teorik olarak türetilen bağıntıların nümerik çözümünden $[H^+] = 3.67877 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} (pH = 7.4343) ve $[Sr^{2+}] = 3.46527 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} olarak hesaplanmıştır. 298 K sıcaklıktaki 1 L çözelti oluşturmak üzere 0.10 ve 0.01 mol $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ saf H_2O'da çözündürüldüğünde çözünürlükler sırasıyla molce % 0.346 ve % 3.46 olarak hesaplanmıştır.

0.1 mol $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın 1 L çözelti oluşturacak şekilde çözündürülmesi ile NH_4^+ ve $C_2O_4^{2-}$ iyonlarının hidrolizi sonucu çözeltinin pH değeri 6.607 olmaktadır. 0.1 mol $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ içeren çözeltiye 0.1 mol $Sr(NO_3)_2$ çözeltisi eklenip çözelti hacmi 1 L yapıldığında $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ çökmektedir. Çökelti oluşumu sırasında çözeltinin pH değerini sadece NH_4^+ iyonlarının hidrolizi sonucu oluşan protonlar belirlemektedir. Çökelti oluşumu tamamlandığında çözeltinin pH değeri 6.607 değerinden bir miktar azalmaktadır ve bu pH değerinde $Sr(OH)_2$ çökeltisi oluşmamaktadır.

4.3.2.2. $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ve $Sr(NO_3)_2$ İçeren Çözeltilerde $SrC_2O_4 \cdot H_2O$'ı Çöktürme İşleminin Stronsiyumun Hidrokso ve Okzalato Bileşenlerinin Dikkate Alındığı Durumda Termodinamik Modellenmesi

0.1 mol $Sr(NO_3)_2$'ın 0.1 mol $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ karışımı ile 1 L çözelti oluşturacak şekilde su ile muamele edildiğinde aşağıdaki 8 adet denge reaksiyonu oluşmaktadır. Bunlardan Reaksiyon T4.3.1-a, T4.3.1-b, T4.3.1-c ve T4.3.1-d'nin denge sabitleri hakkında bilgi Bölüm 4.3.1'de verilmiştir. Stronsiyumun çözeltide çözünmüş halde $Sr(OH)^+$, SrC_2O_4 ve $Sr(C_2O_4)_2^{2-}$ bileşenleri söz konusudur. Marta ve diğ. [82] ile Armitage ve diğ. [74]'nin çözeltide çözünmüş halde bulunan $Sr(OH)^+$, SrC_2O_4 ve $Sr(C_2O_4)_2^{2-}$'ın asosiyasyon reaksiyonları için önerdikleri denge sabitleri Reaksiyon T4.3.1-k, T4.3.1-l ve T4.3.1-m'de gösterilmiştir.

$$Sr^{2+}_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \leftrightarrows Sr(OH)^+_{(aq)} \qquad K = 6.31 \qquad \text{(T4.3.1-k)}$$

$$Sr^{2+}_{(aq)} + C_2O_4^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrows SrC_2O_{4(aq)} \qquad K = 18.20 \qquad \text{(T4.3.1-l)}$$

$$Sr^{2+}_{(aq)} + 2\ C_2O_4^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrows Sr(C_2O_4)_2^{2-}{}_{(aq)} \qquad K = 79.43 \qquad \text{(T4.3.1-m)}$$

"Stronsiyum - amonyum - okzalat - su" sisteminin termodinamik modellemesi yapılarak $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ çökeltisinin oluşum koşullarının ve çökelti oluşumunun ne oranda gerçekleştiğinin bir termodinamik model ile belirlenmesi gerekmektedir. Termodinamik model, çöktürme sırasında birlikte gerçekleşen reaksiyonlara ait denge sabitleri, bileşenlerin kütle denkliği için türetilen bağıntılar ve çözeltide çözünmüş halde bulunan bileşenlerin elektrik nötralitesi için türetilen bağıntı dikkate alınarak türetilmiştir.

Bileşenlerin kütle denklik bağıntıları ele alınırken öncelikle stronsiyum içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı incelenmiştir. Limitlenen reaktan olarak kullanılan $Sr(NO_3)_2$'ın diğer reaktan $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ile $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ şeklinde çöktürme işlemi öncesi çözeltideki başlangıç konsantrasyonu $C_{Sr(NO3)2}$ şeklindedir. Çöktürme işlemi tamamlandığında stronsiyumun büyük bölümü $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ çökeltisinde bulunmaktadır. Oluşan çökeltinin miktarı mol olarak n_{Sokz} ve çözelti hacmi litre olarak V_s şeklinde tanımlandığında $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ çökeltisinin konsantrasyonu $\gamma_{Sokz} = \frac{n_{Sokz}}{V_s}$ şeklinde tanımlanmıştır. Çöktürme işlemi tamamlandığında stronsiyumun küçük bir bölümü çözeltide iyonik halde çözünmüş Sr^{2+}, $Sr(OH)^+$, $Sr(C_2O_4)_2^{2-}$ ve moleküler halde çözünmüş SrC_2O_4 şeklinde bulunmaktadır ve konsantrasyonları mol L^{-1} olarak $[Sr^{2+}]$, $[Sr(OH)^+]$, $[Sr(C_2O_4)_2^{2-}]$ ve $[SrC_2O_4]$ şeklindedir. Çözeltide çözünmüş halde bulunan Sr içeren bileşenlerin toplam konsantrasyonu $[Sr]_T$ şeklinde tanımlanmıştır. Bu bilgilere göre aşağıdaki stronsiyum kütle denklik bağıntıları türetilmiştir.

$$[Sr]_T = [Sr^{2+}] + [Sr(OH)^+] + [SrC_2O_4] + [Sr(C_2O_4)_2^{2-}] \qquad \text{(T4.3.1-n)}$$

$$C_{Sr(NO_3)_2} = [Sr]_T + \gamma_{Sokz} \qquad \text{(T4.3.1-o)}$$

$$C_{Sr(NO_3)_2} = [Sr^{2+}] + [Sr(OH)^+] + [SrC_2O_4] + [Sr(C_2O_4)_2^{2-}] + \gamma_{Sokz} \qquad \text{(T4.3.1-p)}$$

Bu bağıntılardaki terimler, ilgili bağıntılarda yerlerine yerleştirilerek Bağıntı T4.3.1-r türetilmiştir.

$$C_{Sr(NO_3)_2} - 2.184x10^{-6} - \gamma_{Sokz} - [Sr^{2+}] - \frac{6.31x10^{-14}}{[H^+]}[Sr^{2+}] - \frac{1.1438\ x10^{-12}}{[Sr^{2+}]} = 0 \qquad \text{(T4.3.1-r)}$$

Bağıntı T4.3.1-r $[H^+]$, $[Sr^{2+}]$ ve γ_{Sokz} değişkenlerini içeren non-lineer bir bağıntıdır ve bilgisayarda sayısal olarak çözülmesi gereken birinci bağıntıdır.

Azot - oksijen (N - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; $Sr(NO_3)_2$'ın suda çözünmesinden NO_3^- iyonları oluşmaktadır. NO_3^- iyonları çöktürme reaksiyonuna katılmamaktadır. Bu nedenle ve çözelti hacmi değişmediği için çöktürme işlemi tamamlandığında NO_3^- iyonlarının çözeltideki konsantrasyonu başlangıçtaki konsatrasyonunun aynısı olmaktadır. Ancak çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltide bulundukları için elektrik nötralite bağıntısında yer alması gerekmektedir. Çözeltideki N - O içeren bileşenin (NO_3^- iyonu) konsantrasyonu Bağıntı T4.3.1-s şeklinde türetilmiştir.

$$[NO_3^-]=2\ C_{Sr(NO_3)_2} \qquad \text{(T4.3.1-s)}$$

Azot - hidrojen (N - H) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ çözeltisindeki N - H bileşenleri için türetilen bağıntılar geçerlidir.

Karbon - oksijen (C - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; $SrC_2O_4 \cdot H_2O$'ı çöktürmek için reaktan olarak kullanılan $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın miktarı (mol) V_s (L) hacimli çözeltide çözündüğünde başlangıç konsantrasyonu ($[C\text{-}O]_o = C_{[NH_4]_2C_2O_4}$) oluşmaktadır. Çöktürme işlemi tamamlandığında C - O bileşenlerinin küçük bir bölümü $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, $H_2C_2O_4$, SrC_2O_4 ve $Sr(C_2O_4)_2^{2-}$ şeklinde çözeltide çözünmüş halde ve büyük bölümü çökeltide $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ şeklinde bulunmaktadır. $[C\text{-}O]_T$, ve $[C\text{-}O]$, birbirine eşit değildir. $[C\text{-}O]$, çökelti oluşumu tamamlandığında çözeltide çözünmüş halde bulunan sadece C-O içeren bileşenlerin konsantrasyonları toplamını gösterirken $[C\text{-}O]_T$, çözeltide çözünmüş halde bulunan hem C-O ve hem de Sr-C-O içeren bileşenlerin konsantrasyonları toplamını göstermektedir. Bağıntılar reaksiyonların ilerleme sayıları dikkate alınarak türetilmiştir ve türetilen en son bağıntı, Bağıntı T4.3.1-t şeklindedir. Bağıntı T4.3.1-t, $[H^+]$, $[Sr^{2+}]$ ve γ_{Sokz} değişkenlerini içeren non-lineer bir bağıntıdır ve bilgisayarda sayısal olarak çözülmesi gereken ikinci bağıntıdır.

$$C_{[NH_4]_2C_2O_4} - 2.184\text{x}10^{-6} - \gamma_{Sokz} - \frac{1.200022876\text{x}10^{-7}}{[Sr^{2+}]} - \frac{2.214\text{x}10^{-3}\,[H^+]}{[Sr^{2+}]} - \frac{4.123\text{x}10^{-2}\,[H^+]^2}{[Sr^{2+}]} = 0 \qquad \text{(T4.3.1-t)}$$

Çözeltide çözünmüş iyonik bileşenlerin elektrik nötralite bağıntısı ele alındığında; $SrC_2O_4 \cdot H_2O$'ı çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltide pozitif yüklü iyonlar olarak Sr^{2+},

$Sr(OH)^+$, H^+ ve NH_4^+ katyonları ve negatif yüklü iyonlar olarak $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, $Sr(C_2O_4)_2^{2-}$, NO_3^- ve OH^- anyonları bulunmaktadır. Çözeltide oluşan elektrik nötralite bağıntısı Bağıntı T4.3.1-u şeklindedir. Bağıntı T4.3.1-u, $[H^+]$ ve $[Sr^{2+}]$ değişkenlerini içeren non-lineer bir bağıntıdır ve bilgisayarda sayısal olarak çözülmesi gereken üçüncü bağıntıdır.

$$[Sr^{2+}]\left(2+\frac{6.31x10^{-14}}{[H^+]}\right)+[H^+]+\frac{2\,C_{[NH_4]_2C_2O_4}}{1+\frac{5.63x10^{-10}}{[H^+]}}-2\,C_{Sr(NO_3)2}-\frac{1.0x10^{-14}}{[H^+]}-\frac{2.400022876x10^{-7}}{[Sr^{2+}]}-\frac{2.214x10^{-3}\,[H^+]}{[Sr^{2+}]}=0 \qquad \text{(T4.3.1-u)}$$

Bağıntı T4.3.1-r, T4.3.1-t ve T4.3.1-u şeklindeki 3 non-lineer bağıntı WolframAlpha bilgisayar programında çözülmüştür. Bağıntıların çözümünde $C_{Sr(NO3)}$: $C_{[NH4]C2O4}$ = 0.10 : 0.10, 0.10 : 0.15 ve 0.01 : 0.03 başlangıç molar konsantrasyon oranları kullanılmıştır. Bağıntıların çözümünden $SrC_2O_4 \cdot H_2O$'ı çöktürme işlemi tamamlandığında $[H^+]$, $[Sr^{2+}]$ ve γ_{Sokz} ve çözeltideki tüm bileşenlerin konsantrasyon değerleri hesaplanmış ve Tablo 4.8'de gösterilmiştir.

Tablo 4.8: $C_{Sr(NO3)}$: $C_{[NH4]C2O4}$ = 0.10 : 0.10, 0.10 : 0.15 ve 0.01 : 0.03 başlangıç molar konsantrasyon oranları kullanılarak gerçekleştirilen $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltinin pH değeri ve çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları (mol L^{-1})

(mol L^{-1})	$C_{Sr(NO)_3}$: $C_{[NH_4]_2C_2O_4}$ (mol L^{-1} : mol L^{-1})		
	0.10 : 0.10	0.10 : 0.15	0.01 : 0.03
pH	5.403	6.377	6.532
$[H^+]$	$3.955x10^{-6}$	$4.197x10^{-7}$	$2.934x10^{-7}$
$[OH^-]$	$2.529x10^{-9}$	$2.382x10^{-8}$	$3.408x10^{-8}$
$[NH_4^+]$	0.19997153	0.29959816	0.05988511
$[NH_3]$	0.00002847	0.00040184	0.00011489
$[C_2O_4^{2-}]$	0.00033441	0.04961770	0.01989812
$[HC_2O_4^-]$	0.00002440	0.00038426	0.00010773
$[H_2C_2O_4]$	$1.797x10^{-9}$	$3.004x10^{-9}$	$5.929x10^{-10}$
$[NO_3^-]$	0.20	0.20	0.02
$\gamma_{SrC_2O_4}$	0.09963900	0.09999490	0.00999158
$[Sr^{2+}]$	0.00035886	0.00000242	0.00000603
$Sr(OH)^+$	$5.726x10^{-12}$	$3.636x10^{-13}$	$1.297x10^{-12}$
SrC_2O_4	$2.184x10^{-6}$	$2.184x10^{-6}$	$2.184x10^{-6}$
$Sr(C_2O_4)_2^{2-}$	$3.187x10^{-9}$	$4.730x10^{-7}$	$1.897x10^{-7}$

Çöktürme işlemi tamamlandığında stokiometrik reaktan karışımı kullanılan çözeltinin pH değeri 5.403, stokiometrik karışımdan % 50 fazla ve seyreltik durumda % 200 fazla $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın kullanıldığı çözeltilerde sırasıyla 6.377 ve 6.532 olarak hesaplanmıştır. Çöktürme reaksiyonu başlangıcında çözeltinin pH değeri 6.607'dir. Çöktürme reaksiyonu dar pH aralığında tamamlanmaktadır. Çöktürme işlemi tamamlandığında çözelti hafif asidik olmaktadır. Stokiometrik orandan fazla miktarda $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın kullanıldığı çözeltilerde çökelti oluşumu tamamlandığında reaksiyona girmeden arta kalan okzalat miktarı nedeniyle çözeltinin pH değeri artmaktadır.

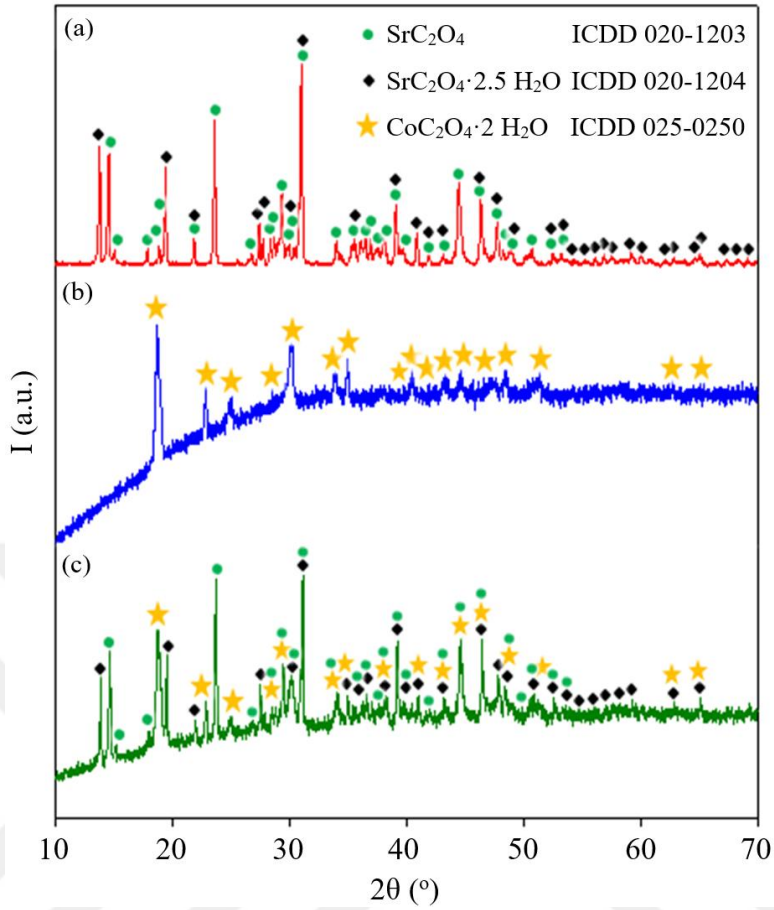
Her üç çözeltide de uygulanan deney koşullarında $Sr(OH)^+$, SrC_2O_4 ve $Sr(C_2O_4)_2^{2-}$ bileşenleri önemsenmeyecek miktarlarda oluşmaktadır. Bu nedenle $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ çökeltisinin oluşma verimi üzerindeki etkileri önemsenmeyecek boyuttadır. $C_{Sr(NO3)}$: $C_{[NH4]C2O4}$ = 0.10 : 0.10, 0.10 : 0.15 ve 0.01 : 0.03 başlangıç konsantrasyon molar oranlarının kullanıldığı çözeltiler için çökelti oluşma verimi sırası ile % 99.639, 99.995 ve 99.916'dır. $Sr(OH)^+$, SrC_2O_4 ve $Sr(C_2O_4)_2^{2-}$'ın önemsenmeyecek miktarlarda oluşması ve stokiometrik orandan fazla miktarda $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın kullanıldığı çözeltilerde ortak iyon etkisi sonucu çözünürlük azaldığı için çökelti oluşma veriminde az da olsa bir miktar artış olmaktadır.

Çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltinin pH metre ile sırasıyla 4.16, 6.39 ve 6.24 olarak ölçülen pH değerlerinin, sırasıyla 5.403, 6.377 ve 6.532 olarak hesaplanan pH değerleri ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

4.3.3. $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$'ın Karakterizasyonu ve Dinamik Hava Ortamında Termal Analizi

D'Antonio ve diğ. [76], stronsiyum okzalatın triklinik $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ ve tetragonal $SrC_2O_4 \cdot 2H_2O$ şeklinde iki hidrate kristal formunun olduğunu ve $SrC_2O_4 \cdot 2H_2O$'un kimyasal formülünün $SrC_2O_4 \cdot (2+x)H_2O$ ($x \leq 0.5$) şeklinde gösterilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

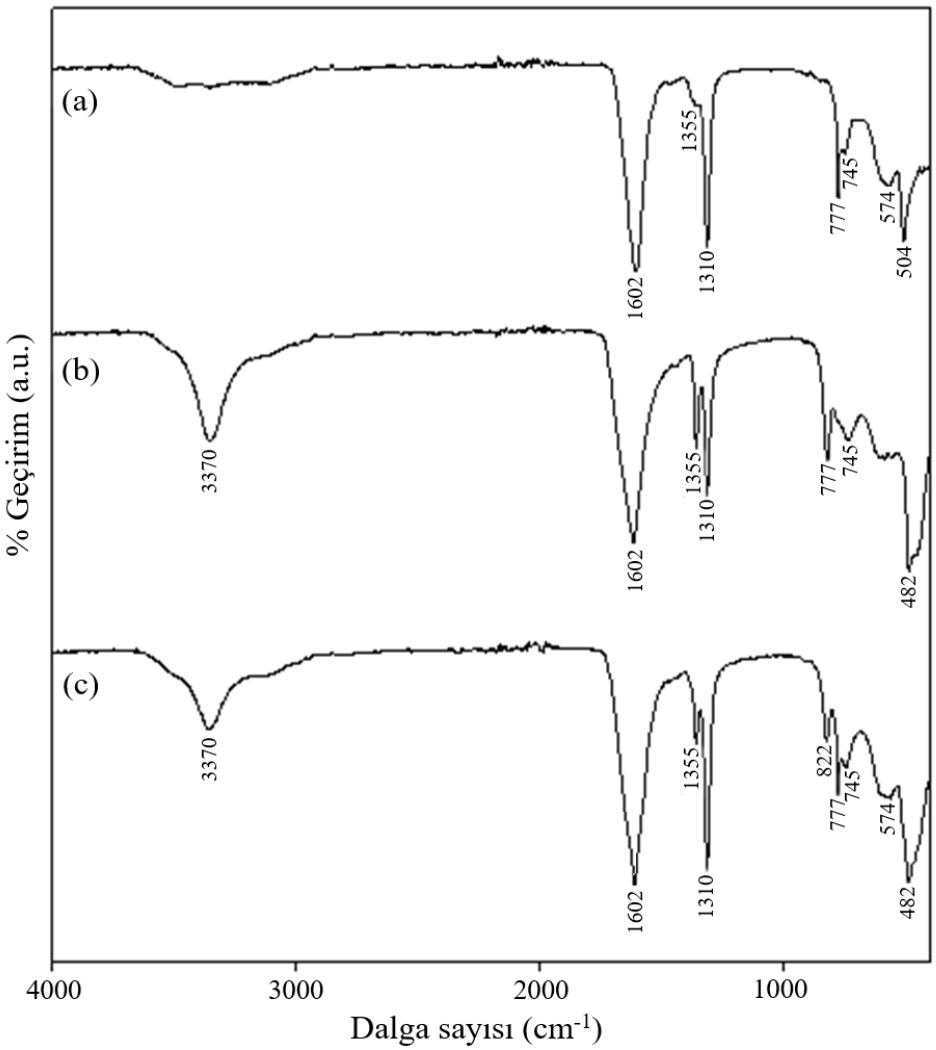
$Sr(NO_3)_2$ çözeltisinin çöktürücü olarak $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın suda çözündürülmesi ile oluşan çözeltiye eklenmesi ile $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ çökmektedir. Bölüm 3.3.1'de açıklandığı şekilde sentezlenen $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$'ın (x = 1.555 şeklinde belirlendiği aşağıda açıklanmıştır) XRD diyagramı ile FT-IR spektrumu sırasıyla Şekil 4.28-a ve 4.29-a'da gösterilmiştir.



Şekil 4.28: $SrC_2O_4 \cdot 1.555H_2O$ (a), $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (b) ve $(Sokz\text{-}Cokz)_e$ karışımının (c) XRD diyagramları

XRD diyagramından maddenin $SrC_2O_4 \cdot 2.5H_2O$ ve $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ karışımından oluştuğu ve $SrC_2O_4 \cdot 2.5H_2O$'a ait ICDD 020-1204 ve $SrC_2O_4 \cdot H_2O$'a ait ICDD 020-1203 kartlarındaki piklerle uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

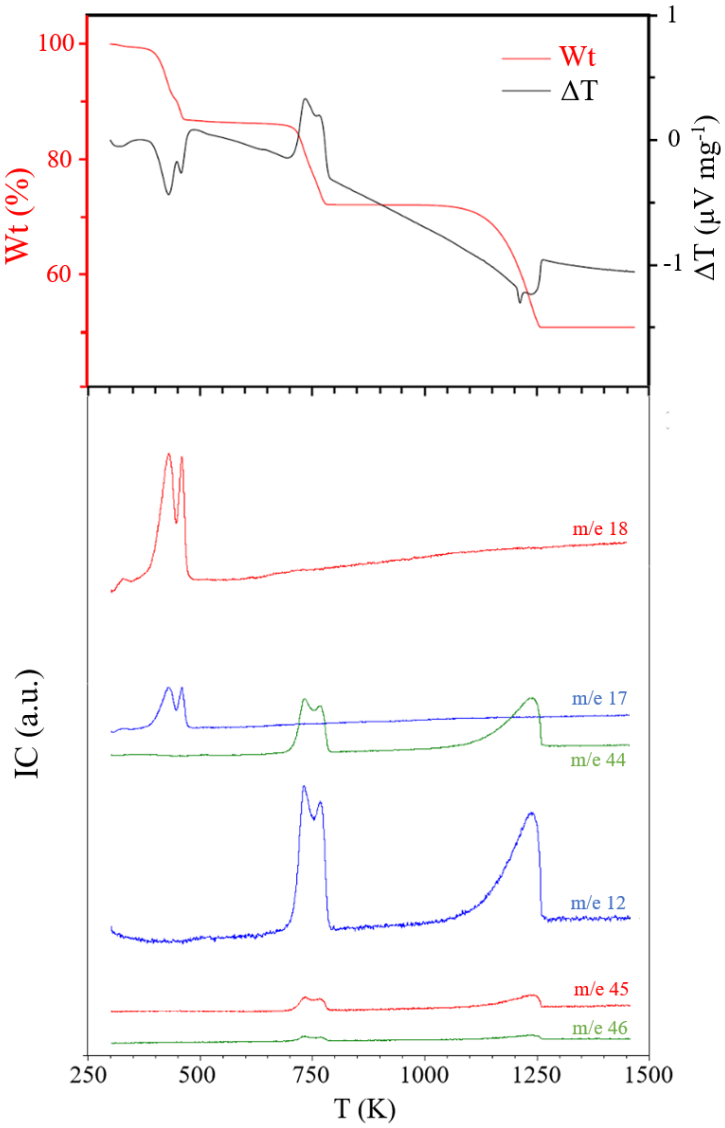
FT-IR spektrumunda 504 cm^{-1}'de $\delta(CO_2)$, 574 cm^{-1}'de $\rho(H_2O)$, 745 ve 777 cm^{-1}'de $\nu(CC) + \delta(CO_2)$, 1310 ve 1355 cm^{-1}'de $\nu_{sym}(CO)$, 1602 cm^{-1}'de $\nu_{asym}(CO_2)$ ve 2900 ile 3500 cm^{-1} arasında görülen $\nu(OH)$ titreşim bantlarını içermektedir. Bu bulgular D'Antonio ve diğ. [76]'nin FT-IR spektral analiz bulguları ile iyi bir uyum içindedir.



Şekil 4.29: $SrC_2O_4 \cdot 1.555H_2O$ (a), $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (b) ve $(Sokz\text{-}Cokz)_e$ karışımının (c) FT-IR spektrumları

Bölüm 3.3.1'de açıklandığı şekilde sentezlenen $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$'ın TG/DTA-MS diyagramları Şekil 4.30'da gösterilmiştir.

$SrC_2O_4 \cdot xH_2O$'ın artan sıcaklıkla birlikte bozunma kademelerini tamamlayarak son ürün olarak SrO'e dönüştüğü, TG diyagramında 1467 K'de oluşan ağırlık değeri, $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyon analiz yöntemi sonucu ve XRD ile FT-IR analiz teknikleri sonuçları dikkate alınarak yapılan stokiometrik hesaplamalar sonucu maddenin kimyasal bileşiminin $SrC_2O_4 \cdot 1.555H_2O$ şeklinde (molce % 37 $SrC_2O_4 \cdot 2.5H_2O$ ve % 63 $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ karışımı) olduğu belirlenmiştir. $SrC_2O_4 \cdot 1.555H_2O$ çok ince toz zerrecikleri şeklinde oldukça hacimli bir yapıya sahiptir.



Şekil 4.30: $SrC_2O_4 \cdot 1.555H_2O$'ın TG/DTA-MS diyagramları ($SrC_2O_4 \cdot 1.555H_2O$: 30.035 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

TG diyagramı (Şekil 4.30) $SrC_2O_4 \cdot 1.555H_2O$'nın 394 K'e kadar çok yavaş bir şekilde H_2O kaybederek ağırlık azalmasına uğradığını göstermektedir. 394 K'den itibaren ağırlık azalma hızı artmakta ve 443 K'de dönüm noktası içererek devam etmektedir. DTA diyagramı H_2O kaybına karşılık gelen ve birbirini takip eden iki adet endotermik pik içermektedir. 443 K'de görülen dönüm noktasında maddenin ağırlığı % 90.85 değerine erişmektedir. Stokiometrik hesaplamalar sonucu Sokz'un içerdiği suyunun % 66.49'unu kaybettiği ve $SrC_2O_4 \cdot 0.52H_2O$ bileşiminde olduğu belirlenmiştir (Reaksiyon 4.37). 443 K'de yavaşlayan H_2O kaybı hızı çok kısa bir sıcaklık aralığından sonra tekrar hızlanmakta ve 469 K'de % 86.87 ağırlık değerine erişerek içerdiği H_2O'nın tamamına yakınını kaybetmektedir. 469 K'den sonra çok yavaş

sayılabilecek bir ağırlık kaybı hızı ile SrC_2O_4 oluştuğunda oluşması gereken teorik ağırlık değeri olan % 86.24'e 632 K'de ulaşmaktadır (Reaksiyon 4.38). 632 K'den 699 K'e kadar ağırlık azalması çok yavaş bir şekilde devam etmekte ve % 85.77 değerine ulaşmaktadır. TG diyagramı 469 ile 699 K aralığında maddenin ağırlığının sadece % 1.1 kadar değiştiğini göstermektedir. MS diyagramları 394 - 469 K aralığında sadece H_2O çıkışı (m : e = 18 (H_2O^+) ve m : e = 17 (OH^+) olduğunu teyit etmektedir.

$$SrC_2O_4 \cdot 1.555H_2O \leftrightarrows SrC_2O_4 \cdot 0.52H_2O + 1.035\ H_2O \quad (4.37)$$

$$SrC_2O_4 \cdot 0.52H_2O \leftrightarrows SrC_2O_4 + 0.52\ H_2O \quad (4.38)$$

699 K'den sonra çok kısa bir sıcaklık aralığı için madde önce yavaş sonra oldukça hızlı bir şekilde ağırlık kaybına uğramakta ve ağırlık 784 K'de % 72.20 değerine ulaşarak TG diyagramı bu sıcaklıktan sonra yatay bir gidiş göstermeye başlamaktadır. DTA diyagramı 699 - 784 K sıcaklık aralığında birbirini takip eden iki adet ekzotermik pik içermektedir. MS diyagramları da bu sıcaklık aralığında CO_2 oluşumunu (m:e = 44, 45 ve 46 (CO_2^+) ve m:e = 12 (C^+)) teyit etmektedir. Bu sıcaklık aralığında oluşan Reaksiyon 4.18'in endotermik olması gerekmektedir. Ancak hava ortamında çalışıldığı için Reaksiyon 4.18'den oluşan CO oksitlenerek CO_2'e dönüşmekte (Reaksiyon 4.19) ve yanma reaksiyonu olduğu için ekzotermik ısısı Reaksiyon 4.18'in endotermik ısısına baskın gelerek ekzotermik pikin oluşmasına neden olmaktadır. Endotermik ve ekzotermik etkilerin bir arada oluşması ve bu etkilerin maddeye intikali sırasında oluşturabileceği zıt ısı etkileri oluşan pikin ikiye bölünmesine neden olabilmektedir. 784 K'de elde edilen % 72.20 ağırlık değeri başlangıç maddesinden $SrCO_3$ oluştuğundaki teorik ağırlık değeri olan % 72.49 değerinden küçük bir değerdir ve $SrCO_3$ oluşumunun tamamlandığını göstermektedir. 784 K'deki % 72.20 ağırlık değeri 1054 K'de % 71.84 ağırlık değerine değişmekte ve bu düşük değişim $SrCO_3$'ın bu sıcaklık aralığında oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla stronsiyum kobaltit üretiminde kullanılan katı hal reaksiyon tekniği (seramik üretim yöntemi) için $SrCO_3$ başlangıç maddesinin eldesi için saf olarak sentezlenen $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$'ın kullanılabileceğini de göstermektedir.

$$SrC_2O_4 \rightarrow SrCO_3 + CO \quad (4.18)$$

$$CO + 0.5\ O_2 \leftrightarrows CO_2 \quad (4.19)$$

1054 K'den itibaren önce yavaş devamında hızlı bir şekilde ağırlıkta azalma görülmekte, $SrCO_3$ bozunarak SrO'e dönüşmekte ve 1259 K'de reaksiyon tamamlanmaktadır (Reaksiyon 4.1). DTA diyagramı bu sıcaklık aralığında endotermik pik içermektedir. Endotermik pik oluşurken henüz bozunmasını tamamlamış $SrCO_3$'ın allotropik dönüşümünün 1206 K'de gerçekleştiği gözlenmektedir. MS diyagramı CO_2 çıkışını teyit etmektedir.

$$SrCO_3 \leftrightarrows SrO + CO_2 \quad (4.1)$$

1259 K'de ağırlık % 50.89 değerine ve deneyin tamamlandığı 1468 K'de % 50.88 değerine ulaşmaktadır. 1259 ile 1468 K sıcaklık aralığında SrO kararlılığını korumaktadır.

4.3.4. Çözünmüş Halde $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ İçeren Çözeltilerde $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ı Çöktürme Mekanizmasının Termodinamik İrdelenmesi

$Co(OH)_2$ çökeltisinin çözünürlüğünü veren bağıntı, çöktürücü olarak kullanılan amonyum karbamat ve amonyum bikarbonat karışımının (AC karışımı) kullanıldığı bölümde açıklanmıştır (Bölüm 4.4.2). Çözünürlük bağıntısına göre yapılan hesaplama 0.1 mol $Co(OH)_2$'nin tamamının çözünmesinin çözeltinin pH değerinin 7.20'ye düşürülmesi ile mümkün olduğunu göstermiştir. Bu nedenle pH değeri 6.607 olan ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın çökelme reaksiyonu sırasında asitliği daha da artacak olan $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ çözeltisine $Co(NO_3)_2$ çözeltisinin eklenmesi sırasında $Co(OH)_2$ çökeltisi oluşmamaktadır.

0.1 mol $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.1 mol $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 1 L çözelti oluşturmak üzere karıştırıldığında oluşan $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın çökmeye başlaması ile birlikte çözeltideki okzalat iyonları azalacağı için çözeltinin pH değeri de çökelti oluşumu ile birlikte azalmakta ve çökelme tamamlanınca minimum değerine düşmektedir.

4.3.4.1. $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın (Cokz) Hafif Asidik Çözeltilerde Çözünürlüğü

$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın (Cokz) çözünürlüğü Bölüm 4.2.4.1'de açıklanmıştır.

CoC_2O_4'ın çözünmesinden oluşan Co^{2+} iyonunun çözünürlüğü (S) çözeltinin pH değerinin fonksiyonu olarak Bağıntı T4.3.1-v şeklinde türetilmiştir. $C_2O_4^{2-}$ iyonlarının hidrolizi dikkate alındığında çözünürlük $F=\sqrt{1+ 10^{4.27 - pH}+10^{5.54 -2 pH}}$ çarpanı kadar artmaktadır.

$$S = C_{Co^{2+}} = [Co^{2+}] = \sqrt{2.69x10^{-9}}\ \sqrt{1+ 10^{4.27 - pH}+10^{5.54 -2\ pH}} \qquad (T4.3.1\text{-}v)$$

Kobaltın çözeltideki çözünürlüğünü etkileyen hidroksi ve okzalato bileşenleri dikkate alınmadığında, çözeltinin pH değeri 7.20'ye yükseldiğinde $Co(OH)_2$ çökmeye başlamakta ve artan pH değerlerinde $Co(OH)_2$ çökmeye devam ederken $C_2O_4^{2-}$ iyonları da çözeltiye geçmektedir.

CoC_2O_4 içeren çözeltinin pH değerinin HCl çözeltisi eklenerek 7'den daha düşük değerlere düşürülmesi sırasında F çarpanı artan asit ilavesi ile artmaktadır. 0.1 mol CoC_2O_4 içeren 1 L çözeltinin pH değerinin çözeltiye HCl çözeltisi eklenerek 6.5, 6.0, 5.5 ve 5.0 olarak ayarlandığında ve okzalato bileşenlerinin çözünürlüğe etkisi ihmal edildiğinde sırası ile % 0.0520, 0.0523, 0.0533 ve 0.0565'i çözünmektedir.

0.1 mol $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ içeren çözeltiye 0.1 mol $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi eklenip çözelti hacmi 1 L yapıldığında $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ çökmektedir. Çökelti oluşumu sırasında okzalat iyonları $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ şeklinde bağlanarak çözeltiyi terketmektedir. Bunun sonucu olarak çözeltinin pH değerini NO_3^- iyonları hidroliz olmadığı için sadece NH_4^+ iyonlarının hidrolizi sonucu oluşan protonlar belirlemektedir.

Bölüm 4.2.4.1'de türetilen bağıntıların çözümü ile $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın suda çözündüğünde oluşturduğu Co^{2+} iyonlarının konsantrasyonu $[Co^{2+}] = 5.18994x10^{-5}$ mol L^{-1} ve pH değeri pH = 7.1457 olarak hesaplanmıştır. 298 K sıcaklıkta 1 L çözelti oluşturmak üzere 0.10 ve 0.01 mol $CoC_2O_4 \cdot H_2O$ saf H_2O'da çözündürüldüğünde çözünürlükler sırasıyla molce % 0.0518994 ve % 0.518994 olarak hesaplanmıştır.

4.3.4.2. $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ İçeren Çözeltilerde $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ı Çöktürme İşleminin Kobaltın Hidroksi ve Okzalato Bileşenlerinin Dikkate Alındığı Durumda Termodinamik Modellenmesi

$C_{[NH4]2C2O4}$ konsantrasyonunda $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ve $C_{Co(NO3)2}$ konsantrasyonunda $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ içeren 298 K sıcaklıktaki 1 L çözeltide oluşan reaksiyonlardan, Reaksiyon T4.3.1-a, T4.3.1-b, T4.3.1-c ve T4.3.1-d'nin denge sabitleri hakkında bilgi Bölüm 4.3.1'de verilmiştir.

Kobaltın deneme koşullarında çözeltide çözünmüş halde hidroksi bileşenlerinden $Co(OH)^+$ ve okzalato bileşenlerinden CoC_2O_4 ve $Co(C_2O_4)_2^{2-}$ söz konusudur. $Co(OH)^+$ için asosiyasyon sabiti (denge sabiti) olarak Martell ve Smith [83] ve CoC_2O_4 ile $Co(C_2O_4)_2^{2-}$ için Qafoku ve Felmy [71]'nin de çalışmalarında kullandıkları asosiyasyon sabitleri kullanılmıştır.

$$Co^{2+}_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \leftrightarrows Co(OH)^+_{(aq)} \qquad K = 1.995x10^4 \qquad \text{(T4.3.1-y)}$$

$$Co^{2+}_{(aq)} + C_2O_4^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrows CoC_2O_{4(aq)} \qquad K = 7.943x10^4 \qquad \text{(T4.3.1-z)}$$

$$Co^{2+}_{(aq)} + 2\ C_2O_4^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrows Co(C_2O_4)_2^{2-}{}_{(aq)} \qquad K = 1.412x10^7 \qquad \text{(T4.3.2-a)}$$

"Kobalt - amonyum - okzalat - su" sisteminde CoC_2O_4 çökeltisinin oluşum koşullarının ve çökelti oluşumunun ne oranda gerçekleştiğinin bir termodinamik model ile belirlenmesi gerekmektedir. Termodinamik model birlikte gerçekleşen reaksiyonlara ait denge sabitleri, bileşenlerin kütle denkliği için türetilen bağıntılar ve çözeltide çözünmüş halde bulunan iyonların elektrik nötralitesi için türetilen bağıntı dikkate alınarak türetilmiştir.

Kobalt içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'ın başlangıç konsantrasyonu $C_{Co(NO3)2}$ şeklindedir. Çöktürme işlemi tamamlandığında kobaltın büyük bölümü CoC_2O_4 çökeltisinde bulunmaktadır. Oluşan çökeltinin miktarı n_{Cokz} (mol) ve çözelti hacmi V_s (L) olarak alındığında CoC_2O_4 çökeltisinin konsantrasyonunu veren bağıntı $\gamma_{Cokz} = \frac{n_{Cokz}}{V_s}$ şeklindedir. Çöktürme işlemi tamamlandığında kobaltın küçük bölümü çözeltide iyonik halde çözünmüş Co^{2+}, $Co(OH)^+$, $Co(C_2O_4)_2^{2-}$ ve moleküler halde çözünmüş CoC_2O_4 şeklinde bulunmaktadır ve konsantrasyonları mol L^{-1} olarak $[Co^{2+}]$, $[Co(OH)^+]$, $[Co(C_2O_4)_2^{2-}]$ ve $[CoC_2O_4]$ şeklindedir. Çözeltide çözünmüş halde bulunan Co içeren bileşenlerin toplam konsantrasyonu $[Co]_T$ şeklinde tanımlanmıştır. Reaksiyonların ilerleme sayılarına göre Bağıntı T4.3.2-b şeklinde kobalt kütle denklik bağıntıları türetilmiştir.

$$C_{Co(NO_3)_2} - 2.1367x10^{-4} - \gamma_{CoC_2O_4} - \left[Co^{2+}\right] - \frac{1.995x10^{-10}}{[H^+]}\left[Co^{2+}\right] - \frac{1.0217\ x10^{-10}}{[Co^{2+}]} = 0 \qquad \text{(T4.3.2-b)}$$

Bağıntı T4.3.2-b $[H^+]$, $\left[Co^{2+}\right]$ ve γ_{Cokz} değişkenlerini içeren ve bilgisayarda sayısal olarak çözülmesi gereken birinci non-lineer bağıntıdır.

Azot - oksijen (N - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'nun suda çözünmesinden oluşan çözeltideki N - O içeren bileşen olan NO_3^- iyonunun konsantrasyonu Bağıntı T4.3.2-c şeklindedir.

$$[N\text{-}O] = [NO_3^-] = 2\, C_{Co(NO_3)2} \qquad \text{(T4.3.2-c)}$$

Azot - hidrojen (N - H) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ çözeltisindeki N-H bileşenleri için türetilen bağıntılar geçerlidir.

Karbon - oksijen (C - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; CoC_2O_4'ı çöktürmek için reaktan olarak kullanılan $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın çözeltideki başlangıç konsantrasyonu $C_{[NH_4]_2C_2O_4}$ şeklindedir. Çöktürme işlemi tamamlandığında C-O içeren bileşenlerin küçük bir bölümü $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, $H_2C_2O_4$, $CoC_2O_{4(aq)}$ ve $Co(C_2O_4)_2^{2-}$ şeklinde çözeltide çözünmüş halde ve büyük bölümü CoC_2O_4 çökeltisinde bulunmaktadır. Çökelti oluşumu tamamlandığında $[C\text{-}O]_T$ çözeltide çözünmüş halde bulunan hem C - O ve hem de kobaltın okzalato bileşenlerinin konsantrasyonları toplamını ve [C-O] çözeltide çözünmüş halde bulunan sadece C-O içeren bileşenlerin konsantrasyonları toplamını göstermektedir. Burada verilen bilgiler ışığında ve yapılan işlemler sonunda Bağıntı T4.3.2-d elde edilmiştir.

$$C_{[NH_4]_2C_2O_4} - 2.1367\text{x}10^{-4} - \gamma_{Cokz} - \frac{2.89434\text{x}10^{-9}}{[Co^{2+}]} - \frac{4.9631\text{x}10^{-5}\,[H^+]}{[Co^{2+}]} - \frac{9.2423\text{x}10^{-4}\,[H^+]^2}{[Co^{2+}]} = 0 \qquad \text{(T4.3.2-d)}$$

Bağıntı T4.3.2-d $[H^+]$, $[Co^{2+}]$ ve γ_{Cokz} değişkenlerini içeren ve bilgisayarda sayısal olarak çözülmesi gereken ikinci non-lineer bağıntıdır.

Çözeltideki çözünmüş iyonik bileşenlerin elektrik nötralite bağıntısı ele alındığında; CoC_2O_4'ı çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltide pozitif yüklü iyonlar olarak Co^{2+}, $Co(OH)^+$, H^+ ve NH_4^+ katyonları ve negatif yüklü iyonlar olarak $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, $Co(C_2O_4)_2^{2-}$, NO_3^- ve OH^- anyonları bulunmaktadır. Çözeltide oluşan elektrik nötralitesi, Bağıntı T4.3.2-e şeklindedir.

$$[Co^{2+}]\left(2+\frac{1.995\text{x}10^{-10}}{[H^+]}\right) + [H^+] + \frac{2\, C_{(NH_4]_2C_2O_4}}{1+\frac{5.63\text{x}10^{-10}}{[H^+]}} - 2\, C_{Co(NO_3)2} - \frac{1.0\text{x}10^{-14}}{[H^+]} - \frac{5.58434\text{x}10^{-9}}{[Co^{2+}]} -$$

$$\frac{4.9631\text{x}10^{-5}\,[H^+]}{[Co^{2+}]} = 0 \qquad \text{(T4.3.2-e)}$$

Bağıntı T4.3.2-e $[H^+]$ ve $[Co^{2+}]$ değişkenlerini içeren ve bilgisayarda sayısal olarak çözülmesi gereken üçüncü non-lineer bağıntıdır.

Bağıntı T4.3.2-b, T4.3.2-d ve T4.3.2-e şeklindeki 3 non-lineer bağıntı, $C_{Co(NO3)}$: $C_{[NH4]C2O4}$ = 0.10 : 0.10, 0.10 : 0.15 ve 0.01 : 0.03 başlangıç konsantrasyon molar oranları kullanılarak WolframAlpha bilgisayar programında çözülmüştür. Bağıntıların çözümünden CoC_2O_4'ı çöktürme işlemi tamamlandığında $[H^+]$, $[Co^{2+}]$ ve γ_{Cokz} hesaplanmıştır. Ayrıca ilgili bağıntılar yardımı ile çözeltideki tüm bileşenlerin konsantrasyon değerleri hesaplanmış ve Tablo 4.9'da gösterilmiştir.

Tablo 4.9: $C_{Co(NO3)}$: $C_{[NH4]C2O4}$ = 0.10 : 0.10, 0.10 : 0.15 ve 0.01 : 0.03 başlangıç konsantrasyon molar oranları kullanılarak gerçekleştirilen CoC_2O_4 çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltinin pH değeri ve çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları (mol L^{-1})

(mol L^{-1})	$C_{Co(NO)_3}$: $C_{(NH_4)_2C_2O_4}$ (mol L^{-1} : mol L^{-1})		
	0.10 : 0.10	0.10 : 0.15	0.01 : 0.03
pH	5.111	6.359	6.511
$[H^+]$	$7.738x10^{-6}$	$4.371x10^{-7}$	$3.084x10^{-7}$
$[OH^-]$	$1.292x10^{-9}$	$2.288x10^{-8}$	$3.242x10^{-8}$
$[NH_4^+]$	0.19998545	0.29961409	0.05989067
$[NH_3]$	0.00001455	0.00038591	0.00010933
$[C_2O_4^{2-}]$	0.00004773	0.04779911	0.01916323
$[HC_2O_4^-]$	0.00000681	0.00038549	0.00010876
$[H_2C_2O_4]$	$9.819x10^{-10}$	$3.138x10^{-9}$	$6.263x10^{-10}$
$[NO_3^-]$	0.20	0.20	0.02
γ_{Cokz}	0.09972820	0.09797080	0.00905834
$[Co^{2+}]$	0.00005636	$5.6277x10^{-8}$	0.00000014
$Co(OH)^+$	$1.4531x10^{-9}$	$2.5685x10^{-11}$	$9.0798x10^{-11}$
CoC_2O_4	$2.1367x10^{-4}$	$2.1367x10^{-4}$	$2.1367x10^{-4}$
$Co(C_2O_4)_2^{2-}$	$1.8129x10^{-6}$	0.00181548	0.00072785

Çöktürme işlemi tamamlandığında stokiometrik reaktan karışımı kullanılan çözeltinin pH değeri 5.111, stokiometrik karışımdan % 50 fazla ve seyreltik durumda % 200 fazla $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın kullanıldığı çözeltilerde sırasıyla 6.359 ve 6.511 olarak hesaplanmıştır. Çöktürme reaksiyonu başlangıcında çözeltinin pH değeri 6.607'dir. Çöktürme reaksiyonu dar pH aralığında tamamlanmaktadır. Çöktürme işlemi tamamlandığında çözelti hafif asidik

olmaktadır. Stokiometrik orandan fazla miktarda $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın kullanıldığı çözeltilerde reaksiyona girmeden arta kalan okzalat miktarı nedeniyle çözeltinin pH değeri artmaktadır.

Her üç çözeltide de uygulanan deneme koşullarında $Co(OH)^+$ bileşeninin konsantrasyonu önemsenmeyecek miktarlarda oluşmaktadır. Bu nedenle CoC_2O_4 çökeltisinin oluşma verimi üzerindeki etkisi de önemsenmeyecek boyuttadır. Çözeltide çözünmüş haldeki CoC_2O_4 ve $Co(C_2O_4)_2^{2-}$ bileşenlerinin stokiometrik orandan daha fazla $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın kullanıldığı çözeltilerde ($C_{Co(NO3)}$: $C_{[NH4]C2O4}$ = 0.10 : 0.15 ve 0.01 : 0.03) çökelti oluşma verimi üzerindeki etkisi önemsenecek boyuttadır. Çözünmüş halde bulunan Co^{2+} iyonunun konsantrasyonunun düşük değerlerde olması ise çökelti oluşma verimi üzerinde önem arz eden bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Bu bulgu, her iki çözeltide de çözeltiye çözünerek geçen kobaltın CoC_2O_4 ve $Co(C_2O_4)_2^{2-}$ bileşenlerinin oluşmasından kaynaklandığını göstermektedir. Bu durum, stokiometrik orandan daha fazla okzalat içeren çözeltilerde CoC_2O_4 çökeltisinin çözünerek çözeltiye geçtiğini ortaya koymaktadır.

$C_{Co(NO3)}$: $C_{[NH4]C2O4}$ = 0.10 : 0.10, 0.10 : 0.15 ve 0.01 : 0.03 başlangıç konsantrasyon molar oranlarının kullanıldığı çözeltiler için çökelti oluşma verimi sırası ile molce % 99.728, 97.971 ve 90.583'tür. Yukarıda açıklandığı üzere stokiometrik orandan fazla miktarda $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın kullanıldığı çözeltilerde kobaltın okzalato bileşenlerinin oluşması nedeni ile çözünürlük arttığı için çökelti oluşma veriminde azalma meydana gelmektedir.

Çöktürme işlemi tamamlandığında pH metre ile sırasıyla 3.89, 5.67 ve 6.21 olarak ölçülen pH değerlerinin, sırasıyla 5.111, 6.359 ve 6.511 olarak hesaplanan pH değerleri ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

4.3.5. $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın Karakterizasyonu ve Dinamik Hava Ortamında Termal Analizi

Taskinen ve diğ. [84], kobalt okzalatın $CoC_2O_4 \cdot 4H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ şeklinde iki hidrate kristal formunun olduğunu, $CoC_2O_4 \cdot 4H_2O$'ın 280 K gibi düşük sıcaklıkta $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'a dehidrate olduğunu, $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın ortorombik kristal yapısındaki β-formunda kristallendiğini ve termodinamik bakımdan stabil olan monoklinik kristal yapısındaki α-formuna rekristalize olduğunu belirtmişlerdir.

Wisgerhof ve diğ. [85]'ne göre Co^{2+} ve $C_2O_4^{2-}$ çözeltilerinin karıştırılması sırasında $CoC_2O_4 \cdot 4H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ birlikte çökmekte, $CoC_2O_4 \cdot 4H_2O$ ısıtıldığında 333 K'e kadar bozunmasını tamamlayarak $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'a dönüşmekte ve çöktürme koşullarına bağlı olarak da çöktürme sırasında $CoC_2O_4 \cdot 4H_2O$, $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'a dönüşmektedir.

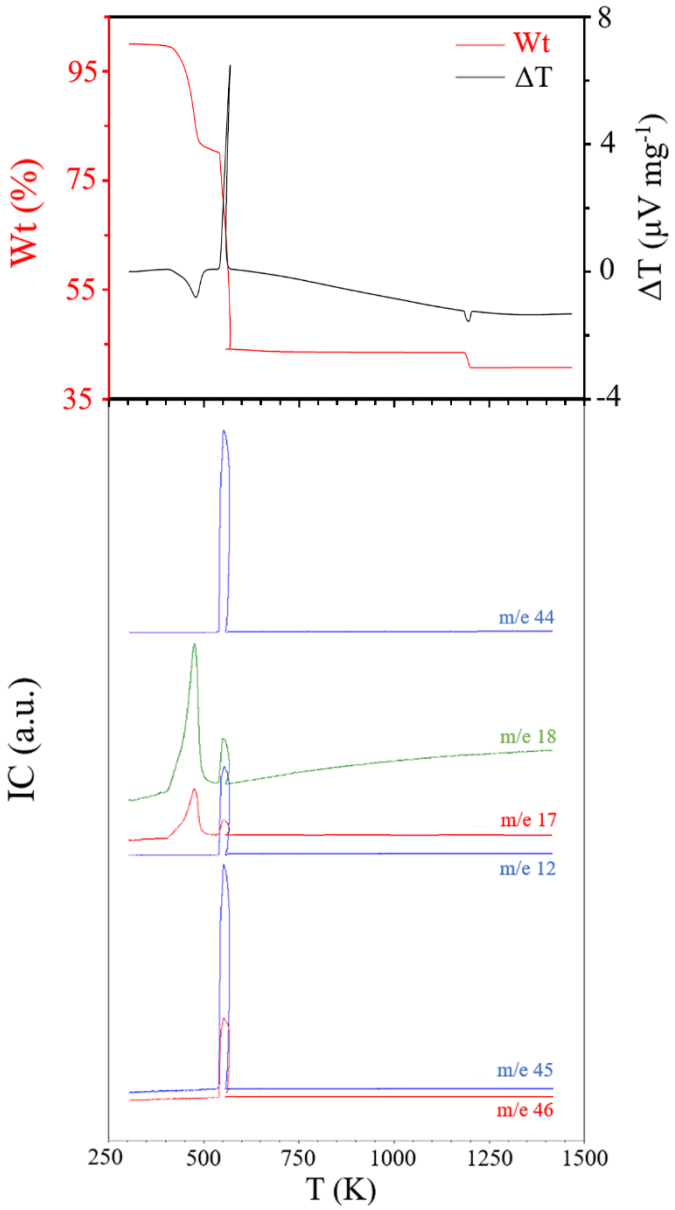
Garcia-Couceiro ve diğ. [86], $CoC_2O_4 \cdot 4H_2O$'nın bozunmasının 313 - 343 K arasında gerçekleştiğini vurgulamışlardır.

Toth-Szeles ve diğ. [77], ince sodyum okzalat tabakası içine kobalt nitrat çözeltisini pompalayarak elde ettikleri bileşiğin $CoC_2O_4 \cdot 4H_2O$ olduğunu ve ısıtıldığında 297 - 333 K aralığında $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'a dönüştüğünü belirlemişlerdir. Ayrıca, oda sıcaklığında iki gün bekletilen $CoC_2O_4 \cdot 4H_2O$'ın grimsi pembe renginin kararlı bileşik olan parlak pembe renkteki $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'a dönüştüğünü gözlemlemişlerdir.

Bu tez çalışmasında $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisinin çöktürücü olarak $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın suda çözündürülmesi ile oluşan yaklaşık nötral çözeltiye eklenmesi ile $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ çöktürülmüştür. Bölüm 3.3.2'de açıklandığı şekilde sentezlenen $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın XRD diyagramı ile FT-IR spektrumu sırası ile Şekil 4.28-b ve 4.29-b'de gösterilmiştir. XRD diyagramı $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ maddesine ait ICDD 025-0250 numaralı karttaki pikleri aynen içermektedir. FT-IR spektrumu, 482 cm^{-1}'de ν(Co-O), 504 cm^{-1}'de $\delta(CO_2)$, 574 cm^{-1}'de $\rho(H_2O)$, 745 ve 777 cm^{-1}'de ν(CC) + $\delta(CO_2)$, 1310 cm^{-1}'de ν_{sym}(CO), 1355 cm^{-1}'de ν_{asym}(CO), 1602 cm^{-1}'de ν(CO) ve 3370 cm^{-1}'de ν(OH)(H_2O) titreşim bantlarını içermektedir (Şekil 4.29-b). Elde edilen bulgular Prananto ve diğ. [78]'nin FT-IR spektral analiz bulguları ile iyi bir uyum içindedir.

$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın artan sıcaklıkla birlikte bozunma kademelerini tamamlayarak son ürün olarak CoO'e dönüştüğü, TG diyagramında 1466 K'de oluşan ağırlık değeri, $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyon sonucu ve XRD ile FT-IR analiz sonuçları dikkate alınarak yapılan stokiometrik hesaplamalar sonucu maddenin kimyasal bileşiminin $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ şeklinde olduğu ve % 0.49 kadar nem içerdiği belirlenmiştir (Cokz).

Bölüm 3.3.2'de açıklandığı şekilde sentezlenen Cokz'ın TG/DTA-MS diyagramları Şekil 4.31'de gösterilmiştir.



Şekil 4.31: Cokz'ın TG/DTA-MS diyagramları (Cokz: 30.182 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

TG diyagramı Cokz'ın 400 K'e kadar kayda değer bir ağırlık azalmasına uğramadığını göstermektedir. Cokz, 400 K'den itibaren önce yavaş ve ardından hızlı bir şekilde 486 K'e kadar ağırlık azalmasına uğramakta ve MS spektrumu bu sırada H_2O çıkışı göstermektedir (Reaksiyon 4.21). 486 K'de maddenin ağırlığı % 82.35 değerine erişmekte ve bu sıcaklıkta içerdiği suyun % 87.80'ni kaybetmektedir. Madde 486 ile 541 K aralığında yavaş bir şekilde ağırlık kaybetmeye devam etmektedir. Cokz tamamen dehidrate olduğunda teorik ağırlık değeri % 79.92'dir. 541 K'de deneysel ağırlık değeri % 79.98 değerine erişmektedir ve bu sıcaklıkta eğer sadece içerdiği su buharlaşıyorsa içerdiği suyun tamamına yakınını kaybettiği

anlaşılmaktadır. MS spektrumu 541 K'den sonra çok hızlı bir şekilde maddenin okzalat grubunun CO_2 (Reaksiyon 4.22) ve aynı zamanda beraberinde az miktarda H_2O çıkışı oluşturarak bozunduğunu göstermektedir.

Maciejewski ve diğ. [87], kobalt klörür ve okzalik asit çözeltilerinden kobalt okzalat sentezlemişler, elementel analiz ile kimyasal bileşimini belirlemişler ve sentezledikleri maddenin XRD analizini yaparak başlıca α-$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ve eser miktarda β-$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'tan oluştuğunu belirlemişlerdir. Maciejewski ve diğ. [87], sentezledikleri maddenin termal analizi sırasında oluşan gazların cinsini, bu tez çalışmasındakine benzer bir şekilde MS ile de belirleyen diğer araştırıcı grubu olmuşlardır. $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın dehidratasyonu sırasında arta kalan az miktardaki suyun inert gaz ve oksitleyici gaz (hava) ortamlarında okzalat grubunun bozunması sırasında tamamladığını belirlemişlerdir. $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın termal bozunmasını inceleyen diğer çalışmalarda bu dehidratasyon bilgisinden söz edilmemiştir. $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın dehidratasyonu ile ilgili bu bulgu, bu tez çalışmasında elde edilen aynı bulguyu desteklemektedir. Bu bulgu, maddenin 541 K'de henüz dehidratasyonunu tamamlamadığını dolayısıyla 541 K'den önceki bir sıcaklıktan itibaren okzalat grubunun da çok yavaş bir şekilde bozunmaya başladığını göstermektedir. Dolayısıyla 541 K'den itibaren 558 K'e kadar olan dar sıcaklık aralığında madddenin okzalat grubunun bozunması ile arta kalan az miktardaki H_2O'nın çıkışı da birlikte gerçekleşmektedir. Maddenin DTA diyagramı 541-558 K sıcaklık aralığında keskin ekzotermik pik göstermektedir. Reaksiyon 4.22 bozunma reaksiyonu olması itibari ile endotermiktir. Ancak, Reaksiyon 4.22 sonucu oluşan Co'ın hava ortamında çalışılması nedeni ile Co_3O_4'e oksitlenmesi (Reaksiyon 4.23) sırasında oluşan aşırı ekzotermik reaksiyon ısısının Reaksiyon 4.22'nin endotermik ısısına baskın gelmesi nedeni ile ekzotermik yönde keskin pik oluşmaktadır. Maciejewski ve diğ. [87] de CoC_2O_4'ın bozunmasından Co oluştuğunu, oluşan metalik Co'ın son derece aktif olduğunu ve hava ortamında çalışılıyorsa O_2 ile oksitlenerek Co_3O_4'e dönüştüğünü hatta inert gaz olarak kullanılan gazdaki eser miktarda bulunan O_2 ile de reaksiyona girerek yavaş bir şekilde CoO'e dönüştüğünü belirlemişlerdir. Ayrıca, $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın bozunmasını inert, oksitleyici ve H_2 içeren gaz karışımları ile incelemişler ve yeni sentezlenmiş metalik Co'ın katalitik etkisi ile gaz fazında oluşan değişik reaksiyonları açıklamışlar ve oluşan gazların cinsini belirlemişlerdir.

$$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrows CoC_2O_4 + 2\ H_2O \qquad (4.21)$$

$$CoC_2O_4 \rightarrow Co + 2\ CO_2 \quad (4.22)$$

$$3\ Co + 2\ O_2 \rightarrow Co_3O_4 \quad (4.23)$$

Maddenin ağırlığı 558 K'de % 44.15 ve 717 K'de % 43.65 değerlerine ulaşmaktadır. 558-717 K sıcaklık aralığında maddede az miktarda kalan CoC_2O_4 bozunarak hava ortamında Co_3O_4'e dönüşmektedir. % 43.65 değeri Cokz'ın tamamen Co_3O_4'e dönüştüğündeki teorik ağırlık değeridir. 558 - 1184 K sıcaklık aralığında maddenin ağırlığı pek değişmemektedir. Bu sonuç Co_3O_4'in geniş sıcaklık aralığında kararlılığını koruduğunu göstermektedir.

1184 K'deki % 43.52 ağırlık değeri 1202 K'de % 40.74 ağırlık değerine azalmaktadır. 18 K'lik bu dar sıcaklık aralığında Co_3O_4 bozunarak yüksek sıcaklıkta kobaltın kararlı oksidi olan CoO'e dönüşmektedir (Reaksiyon 4.2). CoO deney sonu sıcaklığı olan 1466 K'e kadar kararlılığını korumaktadır ve bu sıcaklıkta ağırlık % 40.75 değerine ulaşmaktadır.

$$2\ Co_3O_4 \leftrightarrows 6\ CoO + O_2 \quad (4.2)$$

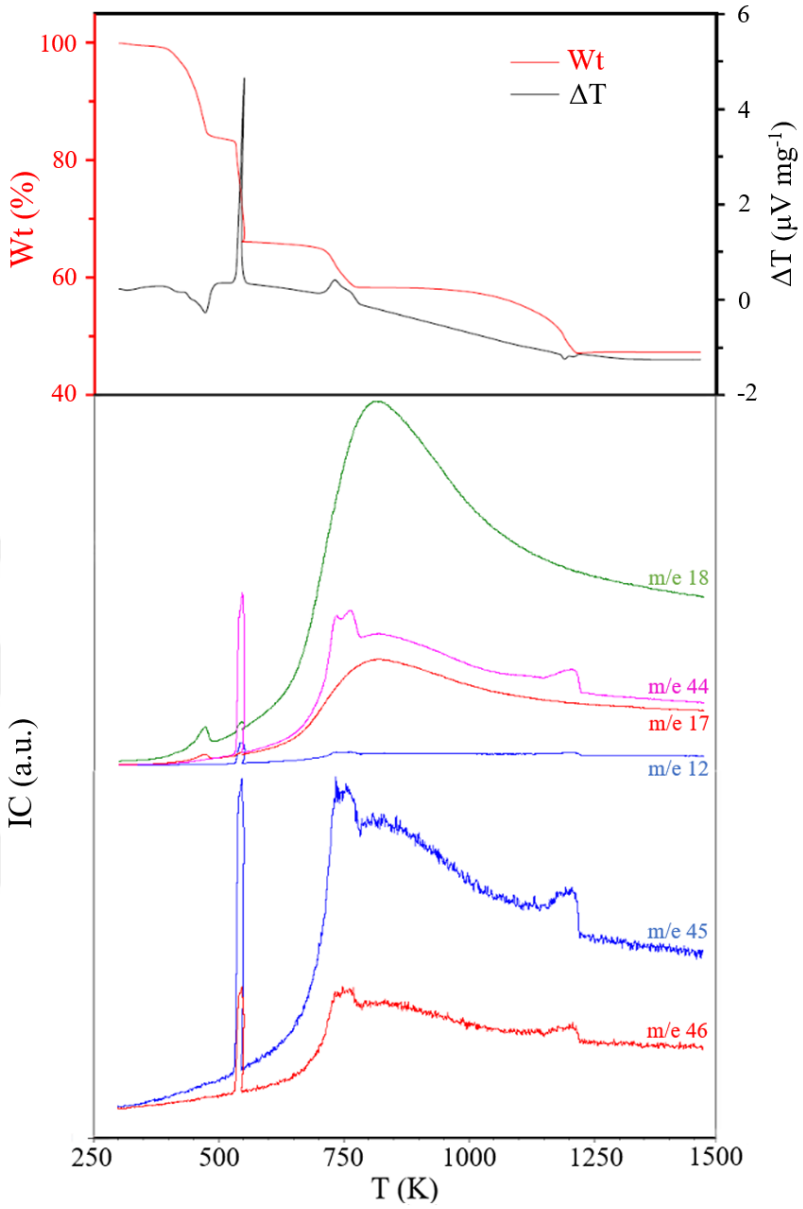
Bütün bu irdelemeler sonucu, sentezlenen Cokz'ın kimyasal bileşimi kesin olarak belirlendiği için stronsiyum kobaltit eldesinde başlangıç maddesi olarak kullanılabileceği anlaşılmaktadır. Ayrıca, Cokz'ın 717 K'de bozunması sonucu oluşan Co_3O_4'in de katı hal reaksiyon tekniği (seramik üretim yöntemi) ile stronsiyum kobaltit sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmak üzere Cokz'tan sentezlenebileceği görülmektedir.

4.3.6. Dinamik Hava Ortamında Termal Analiz Sırasında $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ Çökeltilerini Ekimolar Oranda İçeren Karışımdan Stronsiyum Kobaltit Oluşum Mekanizmasının Belirlenmesi

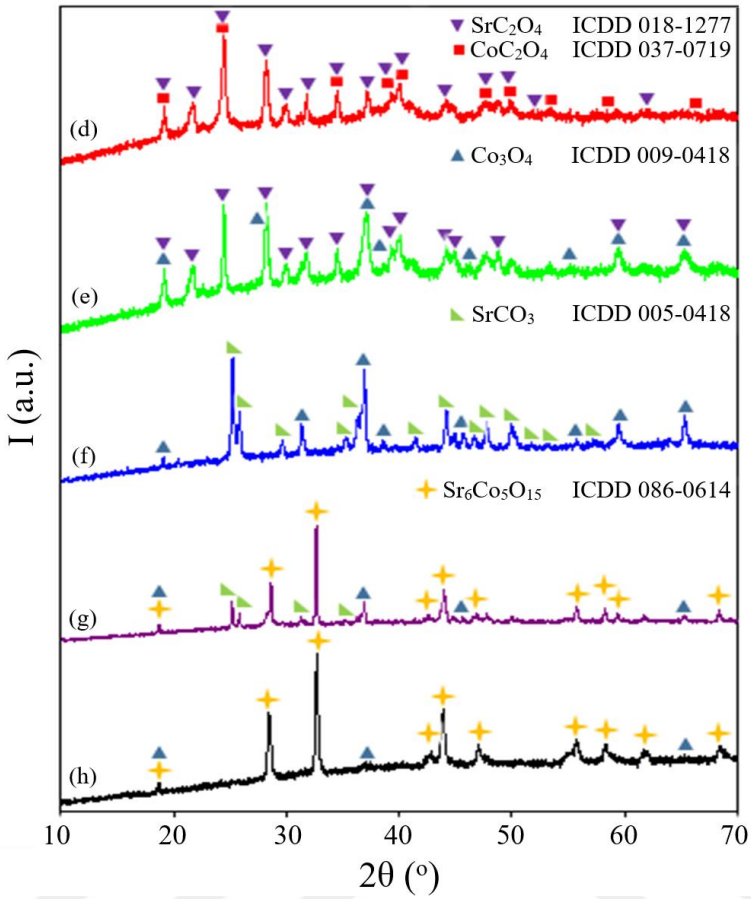
$SrC_2O_4 \cdot 1.555H_2O$ ve % 0.49 nem içeren $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'dan ekimolar oranda ($n_{Sokz} : n_{Cokz}$ = 1:1) karışım Bölüm 3.3.3'te açıklandığı şekilde hazırlanmıştır. $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyon sonucu ve molce $n_{Sokz} : n_{Cokz}$ = 1:1 olduğu dikkate alınarak karıştırma sırasında nötral stronsiyum okzalatın su içeriğinin $SrC_2O_4 \cdot 1.555H_2O$'dan $SrC_2O_4 \cdot 1.766H_2O$'a (Sokz) dönüştüğü belirlenmiştir. Bu bulgu agat havanda $SrC_2O_4 \cdot 1.555H_2O$'ın $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ile uzun süre öğütülerek karıştırılma işlemi sırasında ortamın neminden etkilendiğini ortaya koymaktadır. Termal analizde $SrC_2O_4 \cdot 1.766H_2O$ (Sokz) ve % 0.49 nem içeren $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Cokz) ekimolar karışımı $(Sokz\text{-}Cokz)_e$ kullanılmıştır.

$(Sokz\text{-}Cokz)_e$'ın TG/DTA-MS diyagramları Şekil 4.32 ve XRD diyagramı ile FT-IR spektrumu sırasıyla Şekil 4.28-c ve 4.29-c'de gösterilmiştir. XRD diyagramı $SrC_2O_4 \cdot 2.5H_2O$'a ait ICDD 020-1204, $SrC_2O_4 \cdot H_2O$'a ait ICDD 020-1203 ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'a ait ICDD 025-0250 nolu kartlardaki tüm pikleri içermektedir. FT-IR diyagramı (Şekil 4.29-c) Şekil 4.29-a'da açıklanan sırası ile $SrC_2O_4 \cdot 2.5H_2O$ ve $SrC_2O_4 \cdot H_2O$'a ve Şekil 4.29-b'de $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'a ait tüm absorbsiyon bantlarını içermektedir.

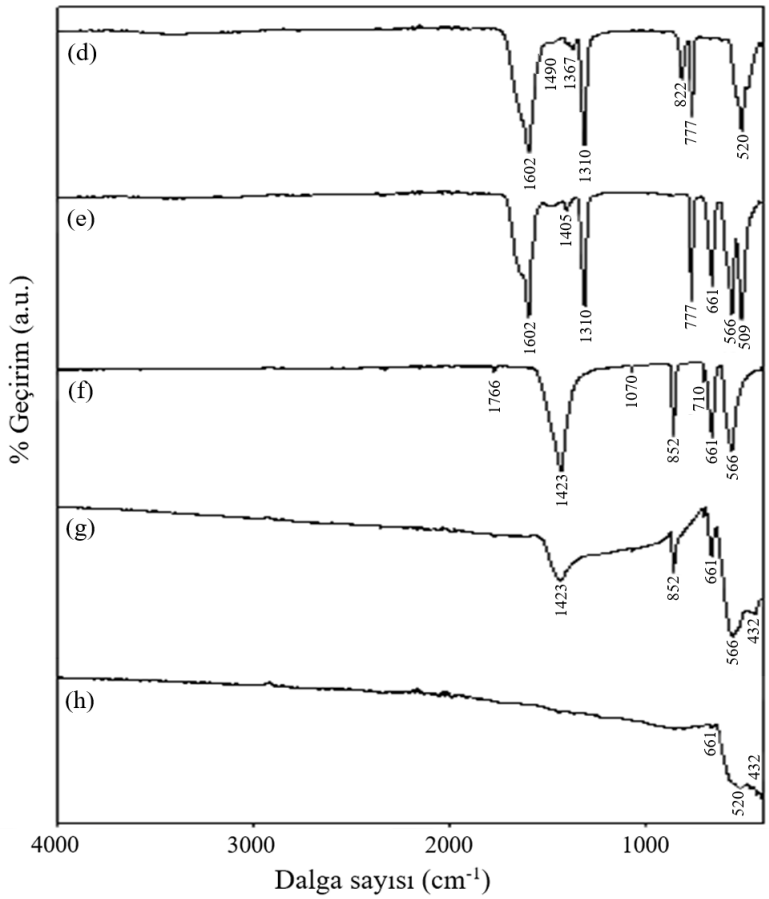
Stronsiyum kobaltit oluşumu sırasında oluşan ara ürünlerin ve son ürünün oluştuğu reaksiyon mekanizmalarına açıklık getirmek amacı ile $(Sokz\text{-}Cokz)_e$ karışımının TG/DTA-MS diyagramlarından önem arz eden 498, 623, 873, 1173 ve 1373 K izotermal sıcaklıklarında Bölüm 3.3.4'te açıklandığı şekilde ara ürünler ve son ürün sentezlenmiştir. Ara ürünlerin ve son ürünün XRD diyagramları Şekil 4.33 ve FT-IR spektrumları Şekil 4.34'te gösterilmiştir.



Şekil 4.32: $(Sokz\text{-}Cokz)_e$ karışımının TG/DTA-MS diyagramları ($(Sokz\text{-}Cokz)_e$: 28.692 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})



Şekil 4.33: $(Sokz\text{-}Cokz)_e$ karışımından hava ortamında farklı kritik sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerin ve son ürünün XRD diyagramları (d: 498 K, e: 623 K, f: 873 K, g: 1173 ve h: 1373 K)



Şekil 4.34: $(Sokz\text{-}Cokz)_e$ karışımından hava ortamında farklı kritik sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerin ve son ürünün FT-IR spektrumları (d: 498 K, e: 623 K, f: 873 K, g: 1173 ve h: 1373 K)

TG diyagramından $(Sokz\text{-}Cokz)_e$'nin ağırlığının oda sıcaklığından itibaren tedrici bir şekilde 391 K'e kadar % 99.15'e değiştiği görülmektedir. Madde 391 K'den itibaren önce yavaş ve devamında hızlı bir şekilde üç kademede 477 K'e kadar ağırlık kaybına uğramakta ve ağırlığı % 84.54 değerine ulaşmaktadır. Bu sıcaklık aralığında DTA diyagramı birbirini takip eden üç endotermik pik içermekte ve MS diyagramları H_2O çıkışı göstermektedir. 477 K'den itibaren sıcaklık artışı ile birlikte ağırlıkta yatay bir gidiş elde edilmemekte hatta 533 K'e kadar ağırlık azalması yavaş bir şekilde devam etmektedir (Reaksiyon 4.39 ve 4.21). 533 K'den itibaren ani ağırlık azalması görülmektedir. 533 K'de ağırlık % 82.80 değerine ulaşmaktadır. Karışımdaki Sokz ve Cokz maddeleri tamamen dehidrate olduğunda oluşması gereken teorik ağırlık azalması değeri % 82.43'tür. Bu sonuç, 533 K'de maddelerin tamamen dehidrate olmadığını az da olsa bir miktar kristal suyun kaldığı anlamına gelmektedir. Ancak 533 K'den sonraki hızlı bozunma kademesinde karışımın CO_2 kaybının yanı sıra az miktarda H_2O kaybına da uğradığı MS diyagramlarından görülmektedir. Bölüm 4.3.1 ve 4.3.2'deki açıklamalar ışığında

477 ile 533 K sıcaklık aralığında H_2O çıkışı yanında CoC_2O_4'ın çok yavaş bir şekilde bozunarak CO_2 oluşturduğu anlaşılmaktadır.

498 K'de izotermal şartlarda 1 saat süre ile üretilip oda sıcaklığına soğutulan maddenin XRD diyagramı (Şekil 4.33-d) her iki başlangıç maddesinin susuz formları olan SrC_2O_4'a ait ICDD 018-1277 ve CoC_2O_4'a ait ICDD 037-0719 kartlarındaki pikleri aynen içermektedir. FT-IR spektrumu (Şekil 4.34-d), Şekil 4.29-a'da $SrC_2O_4 \cdot 2.5H_2O$ ve $SrC_2O_4 \cdot H_2O$'nin ve Şekil 4.29-b'de $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'nin FT-IR spektrumlarında 2900-3500 cm^{-1} aralığında yer alan $\nu(OH)(H_2O)$ absorbsiyon piklerini içermemekte ve $\nu(OH)$ piklerinin dışında kalan absorbsiyon piklerini ise aynen içermektedir. XRD diyagramı ve FT-IR spektrumu 498 K'e kadar ısıtma ve 498 K'de 1 saat izotermal şartlarda bekletme sırasında karışımdaki her iki başlangıç maddesinin tamamen dehidrate olduğunu göstermektedir.

$$SrC_2O_4 \cdot 1.555H_2O \leftrightarrows SrC_2O_4 + 1.555\ H_2O \quad (4.39)$$

$$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrows CoC_2O_4 + 2\ H_2O \quad (4.21)$$

533 K'de % 82.80 ağırlık değerinden başlayan ve aşırı ekzotermik ısı yayımı nedeni ile 12 K'lik çok dar bir sıcaklık aralığında 545 K'de % 66.15 ağırlık değerine kadar devam eden karışımdaki CoC_2O_4'ın hızlı bir şekilde önce Co'e ve hemen hava ortamında çalışıldığı için Co_3O_4'e dönüşümü gerçekleşmektedir (Reaksiyon 4.22 ve 4.23). 545 K'den itibaren sıcaklık artışına rağmen ağırlıkta yaklaşık yatay bir gidiş görülmekte ve 678 K'e erişildiğinde karışımda Co_3O_4 ve SrC_2O_4'in bir arada oluştuğu dikkate alınarak hesaplanan teorik ağırlık değeri olan % 65.39'a ulaşılmaktadır. 698 K'de ağırlık % 65.11 olmaktadır. Deneysel ve teorik ağırlık değerleri birbiri ile uyum içindedir. Reaksiyon 4.23'ün ekzotermik ısısı Reaksiyon 4.22'nin endotermik ısısına baskın gelmekte ve bunun sonucu olarak DTA diyagramında keskin ekzotermik pik oluşmaktadır. MS diyagramı CO_2 çıkışı göstererek oluşan reaksiyonun belirlenmesinde yardımcı bilgi sunmaktadır.

623 K'e kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta 1 saat süre ile izotermal şartlarda tutulan maddenin oda sıcaklığındaki XRD diyagramı (Şekil 4.33-e), maddenin CoC_2O_4'a ait piklerini içermezken 498 K'de oluşan ve 623 K'e ısıtma sırasında da kararlılığını koruyan $Sr_2C_2O_4$'e ait ICDD 018-1277 nolu karttaki pikleri aynen içerirken, CoC_2O_4'ın bozunması ve oksitlenmesi nedeni ile oluşan Co_3O_4'e ait ICDD 009-0418 nolu karttaki pikleri de içermektedir. FT-IR spektrumu (Şekil 4.34-e) SrC_2O_4'e ait absorbsiyon piklerinin yanında CoC_2O_4'a ait absorbsiyon piklerini

içermezken bilakis CoC_2O_4'den oluşan Co_3O_4'e ait 566 ve 661 cm^{-1}'deki absorbsiyon piklerini belirgin bir şekilde içermektedir. XRD diyagramı ve FT-IR spektrumu 623 K'de maddenin SrC_2O_4 ve Co_3O_4 karışımından ibaret olduğunu teyit etmektedir. 623 K'e kadar başlangıç maddeleri reaksiyona girmemekte ve stronsiyum kobaltit oluşmamaktadır. Madde 678 ile 698 K sıcaklık aralığında % 0.28 gibi bir ağırlık azalmasına uğramakta ve dolayısıyla SrC_2O_4'ın çok yavaş bir şekilde $SrCO_3$'a bozunduğunu göstermektedir.

$$CoC_2O_4 \rightarrow Co + 2\ CO_2 \tag{4.22}$$

$$3\ Co + 2\ O_2 \rightarrow Co_3O_4 \tag{4.23}$$

698 K'den 775 K'e kadar karışımdaki SrC_2O_4 hızlı bir şekilde bozunarak $SrCO_3$ ve CO oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.18). Oluşan CO hava ortamında çalışıldığı için CO_2'e oksitlenmekte ve bu sırada oluşan ekzotermik ısı Reaksiyon 4.18'in endotermik ısısına baskın gelerek DTA diyagramında kademeli ekzotermik pikin oluşmasına neden olmaktadır. MS diyagramı da CO_2 oluşumunu göstermektedir. $(Sokz\text{-}Cokz)_e$'den Co_3O_4 ve $SrCO_3$'ın oluşması durumunda hesaplanan teorik ağırlık değeri olan % 58.24'e 896 K'de erişilmektedir ve Reaksiyon 4.18'in bu sıcaklıkta tamamlandığını göstermektedir. 896 K'e kadar stronsiyum kobaltit oluşumuna yönelik bir reaksiyon oluşmamaktadır.

Dikey fırında hava akımında 873 K'e kadar ısıtıp bu sıcaklıkta 1 saat süre ile izotermal şartlarda tutulan maddenin oda sıcaklığındaki XRD diyagramı (Şekil 4.33-f), 623 K'de elde edilen XRD diyagramında yer alan SrC_2O_4'e ait pikleri içermezken Co_3O_4'e ait ICDD 009-0418 nolu karttaki piklerin yanı sıra $SrCO_3$'a ait ICDD 005-0418 nolu karttaki pikleri içermektedir. FT-IR spektrumunda (Şekil 4.34-f) 623 K'deki spektrumda yer alan SrC_2O_4'e ait absorbsiyon pikleri yok olmaktadır. Bunun yerine Co_3O_4'e ait 566 ve 661 cm^{-1}'deki absorbsiyon piklerinin yanında $SrCO_3$'ın asimetrik gerilme titreşimine ait 1423 cm^{-1} ve bükülme titreşimine ait 852 cm^{-1}'deki absorbsiyon piklerini keskin; 710, 1070 ve 1766 cm^{-1}'deki absorbsiyon piklerini ise zayıf şiddette içermektedir. XRD diyagramı ve FT-IR spektrumu 873 K'de maddenin Co_3O_4 ve $SrCO_3$'tan ibaret olduğunu ve 873 K'e kadar stronsiyum kobaltit oluşumunun başlamadığını kanıtlamaktadır.

$$SrC_2O_4 \rightarrow SrCO_3 + CO \tag{4.18}$$

$$CO + 0.5\ O_2 \leftrightarrows CO_2 \tag{4.19}$$

914 K'den itibaren önce yavaş sonra hızlanan bir şekilde ağırlık azalması gerçekleşmekte ve MS diyagramları $SrCO_3$'ın bozunmasından oluşan CO_2 çıkışını göstermektedir (Reaksiyon 4.1). Ağırlık azalması 1219 K'e kadar devam etmektedir. TG diyagramı 1219 K'de % 47.16 ağırlık değerine ulaşmaktadır. 914 ile 1219 K sıcaklık aralığında, $SrCO_3$'ın bozunmasından oluşan SrO, ortamda mevcut Co_3O_4 ile önce $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturmak üzere reaksiyona girmekte (Reaksiyon 4.3) ve devamında Jankovsky ve diğ. [34]'nin 1176 K olarak belirledikleri sıcaklık aşıldığında $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'ın Co_3O_4 ile reaksiyonu sonucu $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.4). Ayrıca, bu sıcaklık aralığında, reaksiyona henüz girmemiş $SrCO_3$ arta kalmışsa allotropik dönüşüme uğramakta, reaksiyona henüz girmeyerek arta kalmış Co_3O_4 varsa bozunarak CoO'e dönüşmekte ve oluşan CoO de SrO ve havanın O_2'i ile reaksiyona girerek $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.5).

$$6\ SrO + 5\ CoO + (2 - \beta/2)\ O_2 \rightarrow Sr_6Co_5O_{15-\beta} \quad (4.5)$$

914 ile 1219 K sıcaklık aralığında yer alan 1173 K'de izotermal koşullarda 1 saat süre ile ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan maddenin XRD diyagramı (Şekil 4.33-g) henüz reaksiyona girmemiş Co_3O_4'e ait ICDD 009-0418 nolu karttaki ve $SrCO_3$'a ait ICDD 005-0418 nolu karttaki piklerin yanı sıra oluşmaya başlayan $Sr_6Co_5O_{15}$'e ait ICDD 086-0614 nolu karttaki pikleri içermektedir. FT-IR spektrumu (Şekil 4.34-g), Co_3O_4'e ait karakteristik pikler olan 566 ve 661 cm^{-1}'deki ve $SrCO_3$'a ait 852 ve 1423 cm^{-1}'deki pikleri 873 K'de elde edilen spektrumdaki piklere oranla daha zayıf şiddette içermektedir. Bu sonuç, $SrCO_3$ ve Co_3O_4'ın reaksiyona girerek karışım içindeki miktarlarının azaldığını göstermektedir. FT-IR spektrumu, 432 cm^{-1}'de bir önceki sıcaklıkta elde edilen spektrumda görülmeyen ve stronsiyum kobaltitteki metal - oksijen titreşimine ait olması itibari ile önem arz eden bir absorbsiyon piki içermektedir. Termal analiz, XRD ve FT-IR analiz sonuçları çok açık bir şekilde stronsiyum kobaltit oluşumunun 914 ile 1173 K sıcaklık aralığındaki bir sıcaklıkta $SrCO_3$'ın bozunması ile oluşan SrO'in kobalt oksitler ve havanın O_2'i ile reaksiyona girmesiyle başladığını göstermektedir.

$$SrCO_3 \leftrightarrows SrO + CO_2 \quad (4.1)$$

$$6\ SrO + 5/3\ Co_3O_4 + 1/2\ (7/3 - \beta)\ O_2 \rightarrow Sr_6Co_5O_{15-\beta} \quad (4.3)$$

$$Sr_6Co_5O_{15-\beta} + 1/3\ Co_3O_4 \leftrightarrows 3\ Sr_2Co_2O_{5-\delta} + 1/2\ (4/3 + 3\delta - \beta)\ O_2 \quad (4.4)$$

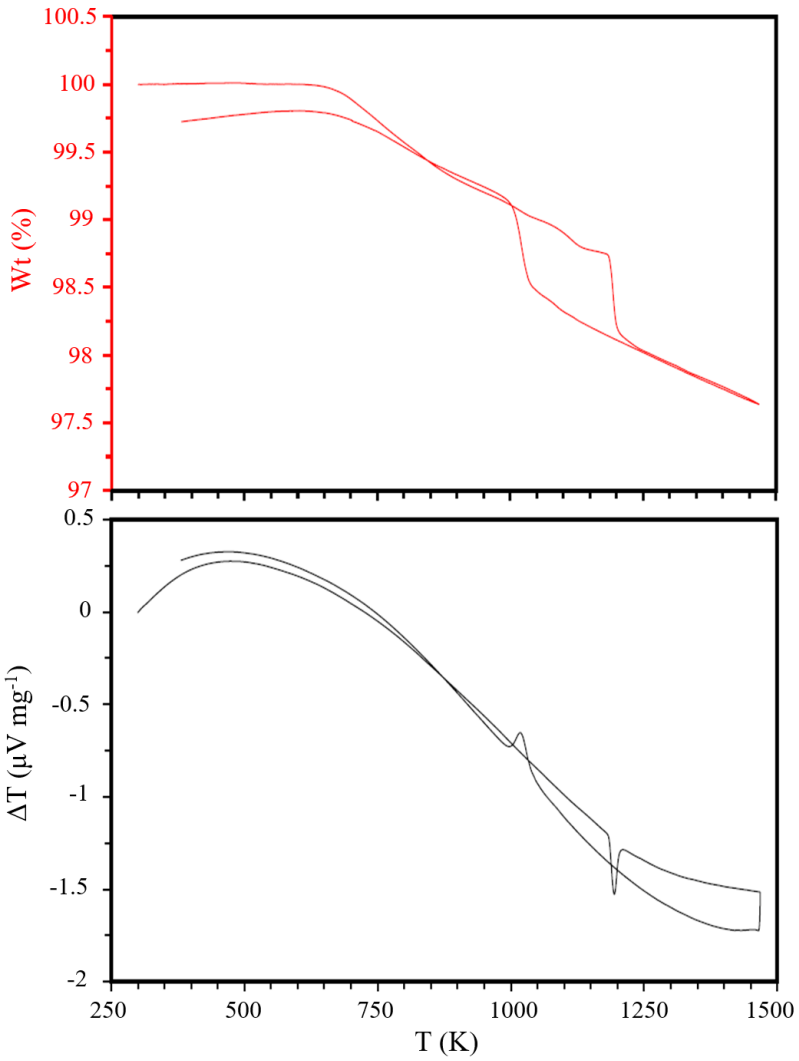
1219 K'deki % 47.16 ağırlık değeri ve başlangıç $(Sokz\text{-}Cokz)_e$ karışımının kimyasal bileşiminin ağırlığı referans noktası olarak dikkate alınarak yapılan stokiometrik hesaplamalar sonucu bu sıcaklıkta oluşan $SrCoO_{2.5-\delta}$'in oksijen stokiometrisi $SrCoO_{2.38}$ olarak hesaplanmıştır. 1219 K'de oluşan stronsiyum kobaltitin non-stokiometrik yapıda olduğu belirlenmiştir.

1219 K'den itibaren sıcaklık deney sonu sıcaklığı olan 1467 K'e eriştiğinde maddenin ağırlığı % 47.16'dan % 47.27'ye çok küçük bir artış göstermekte ve bunun sonucu olarak stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisinde de çok küçük bir artış olmaktadır ($SrCoO_{2.40}$). 1219 K'den itibaren sıcaklığın 1467 K'e ısıtılması sırasında maddenin ağırlığında çok az ağırlık artışı gözlenmesi oluşan stronsiyum kobaltitte oksijen stokiometrisinin denge oksijen değerine erişemediğini ancak oldukça yaklaştığını göstermektedir.

Bölüm 3.5.2'de açıklandığı şekilde başlangıç karışımından dikey fırında 1373 K'de 2 saat süre ile sentezlenip oda sıcaklığına soğutulan, öğütülen ve tekrar 1373 K'de 2 saat süre ile ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan stronsiyum kobaltitin XRD diyagramı ile FT-IR spektrumu sırasıyla Şekil 4.33-h ve 4.34-h'de gösterilmiştir. XRD diyagramının değerlendirilmesi ile maddenin $Sr_6Co_5O_{15}$ ve Co_3O_4'ten oluştuğu görülmektedir. XRD diyagramındaki pikler $Sr_6Co_5O_{15}$ için ICDD 086-0614 ve Co_3O_4 için ICDD 009-0418 nolu kartlardaki piklerle birebir uyum içindedir. FT-IR spektrumu Co_3O_4'e ait karakteristik pik olan 661 cm^{-1}'deki titreşim bandını çok zayıf ve stronsiyum kobaltite ait 432 ve 520 cm^{-1}'deki titreşim bandlarını orta şiddette pikler olarak içermektedir.

Stronsiyum kobaltitin iyodometrik titrasyon analizi ile kimyasal bileşiminin 1 mol $Sr_6Co_5O_{14.73}$ yanında 1/3 mol Co_3O_4'ten (ağ. % 92.94 $Sr_6Co_5O_{14.73}$ ve % 7.06 Co_3O_4) ibaret olduğu belirlenmiştir. $Sr_6Co_5O_{14.73}$ kimyasal formülü, stokiometrik yapıdaki $Sr_6Co_5O_{15}$'in non-stokiometrik yapıda olduğunu dolayısıyla 1373 K'den oda sıcaklığına soğutma hızının yeterince yavaş olmadığını göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda non-stokiometrik yapıda oluşan $SrCoO_{2.5-\delta}$'in soğuma sırasında havadaki oksijeni bünyesine bağlama reaksiyonu difüzyona dayalı mekanizmaya göre gerçekleştiği için uzun sürelere ihtiyaç duyulmaktadır. Soğuma sırasında yeterince yavaş soğuma sağlanmadığı takdirde difüzyona dayalı reaksiyonlar tamamlanamamakta ve non-stokiometrik yapıda stronsiyum kobaltit oluşumuna neden olmaktadır.

Stronsiyum kobaltitin ($(Sokz\text{-}Cokz)_{e\text{-}1373}$) ısınma sırasında bünyesinden oksijen kaybettiğini ve soğuma sırasında bünyesine oksijen bağladığını göstermek amacı ile elde edilen TG/DTA diyagramı Şekil 4.35'te gösterilmiştir.

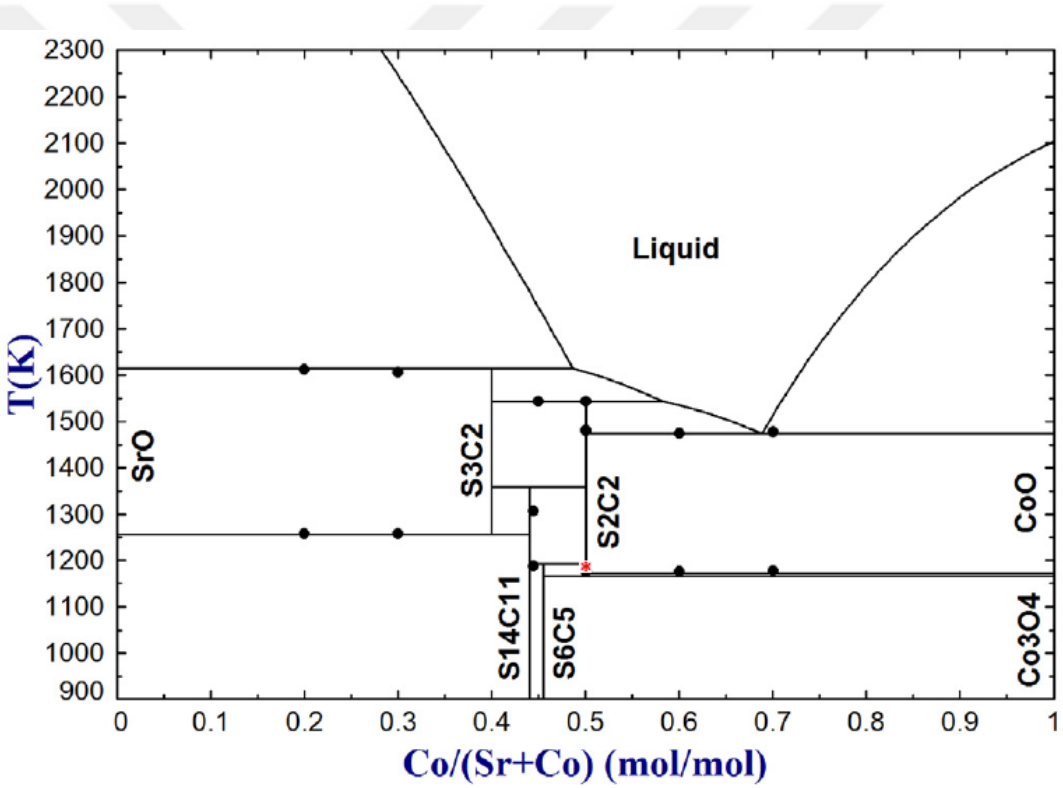


Şekil 4.35: $(Sokz\text{-}Cokz)_{e\text{-}1373}$'in ısıtılması ve soğutulması sırasındaki TG/DTA diyagramları ($(Sokz\text{-}Cokz)_{e\ 1373}$: 27.691 mg, ısıtma ve soğutma hızları: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

$(Sokz\text{-}Cokz)_{e\text{-}1373}$'in ısıtma sırasındaki TG diyagramı maddenin 650 K'den itibaren bünyesinden O_2 kaybetmeye başladığını göstermektedir. Ağırlık azalması 1185 K'e kadar yavaş yavaş devam etmekte ve 1185 K'de maddenin ağırlığı % 98.73 değerine azalmaktadır. 1185 K'de stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisinin 1 mol $Sr_6Co_5O_{13.83}$ yanında 1/3 mol Co_3O_4'ten ibaret olduğu oda sıcaklığında iyodometrik titrasyon sonucu belirlenen oksijen

stokiometrisi değerinden hesaplanmıştır. Oda sıcaklığından 1185 K'e kadar stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisi $Sr_6Co_5O_{14.73}$'ten $Sr_6Co_5O_{13.83}$'e değişmektedir.

1185 ile 1202 K dar sıcaklık aralığında madde ani ağırlık kaybına uğramakta ve 1202 K'de % 98.19 ağırlık değerine ulaşmaktadır. 1202 K'de stronsiyum kobaltit $SrCoO_{2.46}$ bileşiminde stokiometrik olmayan tek fazdan ibarettir. Jankovsky ve diğ. [34]'nin oluşturduğu Sr - Co - O faz diyagramına göre bu sıcaklıkta Reaksiyon 4.40 oluşmaktadır. DTA diyagramı bu faz reaksiyonunun oluşumunu endotermik pik vererek desteklemektedir. Jankovsky ve diğ. [34] bu faz reaksiyonunun 1176 K'de gerçekleştiğini belirlemişlerdir. 1185 K değeri Şekil 4.20-d'deki faz diyagramında * şeklinde gösterilmiştir.



Şekil 4.20-d: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]

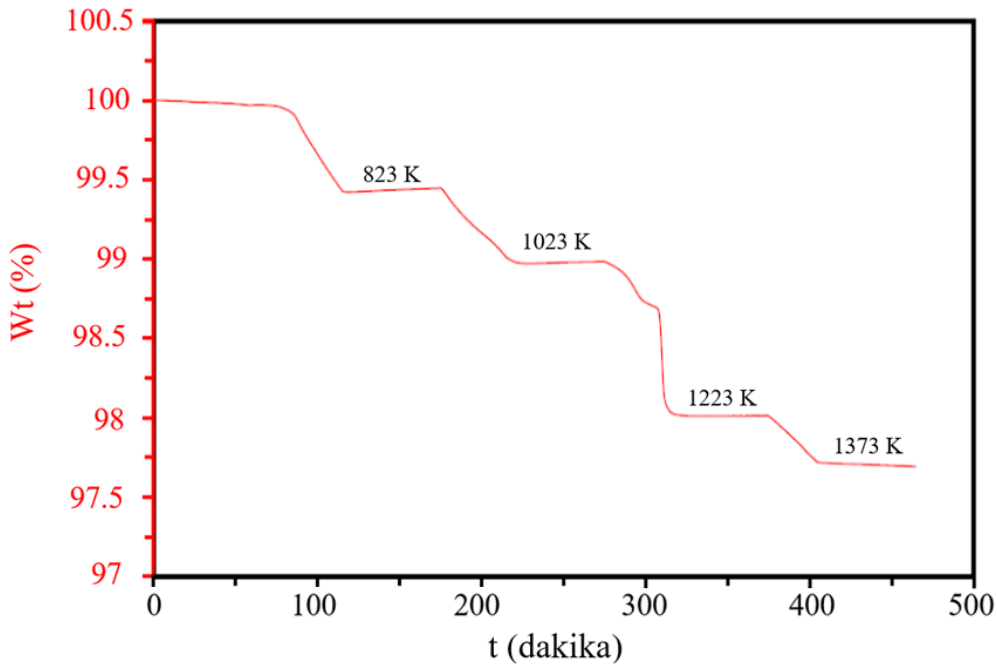
$$Sr_6Co_5O_{13.83} + 1/3\ Co_3O_4 \leftrightarrows 6\ SrCoO_{2.46} + 0.2\ O_2 \qquad (4.40)$$

Sıcaklığın 1202 K'den deney sonu sıcaklığı olan 1468 K'e artması ile madde O_2 kaybetmeye devam etmekte ve 1468 K'de ağırlığı % 97.64 değerine erişmektedir. 1468 K'de stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisi $SrCoO_{2.40}$ şeklindedir.

1468 K'den itibaren maddenin soğutulmaya başlaması ile maddenin havadan O_2 absorblayarak ağırlığında artma olduğu görülmektedir. Sıcaklığın 1202 K'e düşmesi ile

oluşması gereken Reaksiyon 4.40'ın tersi oluşmamaktadır. 1 mol $SrCoO_{2.5-\delta}$'in havanın O_2'i ile birleşerek 1 mol $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ yanında 1/3 mol Co_3O_4 oluşturması şeklindeki reaksiyonun sıcaklığın 1037 K'e düşmesiyle (histerezis durumu) hızlı bir şekilde oluşmaya başladığı ve 997 K'de tamamlandığı görülmektedir. Soğutma sırasında oluşan bu gecikme, $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'dan $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşurken yapıdan ayrılan CoO'in havanın O_2'i ile Co_3O_4 oluşturma reaksiyonunun gecikmeli olarak daha düşük sıcaklıkta oluşmasından kaynaklanmaktadır. DTA diyagramı bu faz reaksiyonunu ekzotermik pik vererek desteklemektedir. Madde 997 K'den itibaren soğumaya devam ettiğinde 650 K'e kadar yavaş bir şekilde havadaki O_2'i bünyesine katmaya devam etmektedir.

$(Sokz\text{-}Cokz)_{e\text{-}1373}$'in oda sıcaklığında iyodometrik titrasyon ile belirlenen kimyasal bileşiminden yararlanarak yüksek sıcaklıklarda ve içerdiği oksijen içeriğinin denge durumuna geldiği durumlardaki oksijen stokiometrisini belirlemek amacı ile madde 823, 1023, 1223 ve 1373 K sıcaklıklara ısıtılmış ve bu sıcaklıklarda 1 saat süre ile bekletilmiştir (Şekil 4.36). Hesaplamada her bir izotermal sıcaklıkta elde edilen ağırlık değerinden yararlanılmıştır. 823, 1023, 1223 ve 1373 K sıcaklıklarda oluşan stronsiyum kobaltitlerin oksijen stokiometrileri sırası ile $Sr_6Co_5O_{14.32}$ ($Sr_6Co_5O_{14.32}$ + 1/3 mol Co_3O_4), $Sr_6Co_5O_{14.00}$ ($Sr_6Co_5O_{14.00}$ + 1/3 mol Co_3O_4), $SrCoO_{2.44}$ ve $SrCoO_{2.41}$ şeklinde belirlenmiştir.



Şekil 4.36: $(Sokz\text{-}Cokz)_{e\text{-}1373}$'in hava ortamında sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi ($(Sokz\text{-}Cokz)_{e\text{-}1373}$: 35.217 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

4.3.7. $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ı $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ile Kimyasal Birlikte Çöktürme İşleminin Kobaltın Okzalato Bileşiklerinin Dikkate Alındığı Durumda Termodinamik Modellenmesi

Gao ve diğ. [88], kobalt nitrat ve metal (M: Mn, Fe, Mg ve Zn)) nitratların birlikte çözündürülmesi ile elde edilen çözeltileri okzalik asit çözeltileri ile otoklavda hidrotermal süreç uygulayarak kimyasal birlikte çöktürme işlemine tabi tutmuş ve $MCo_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ şeklinde spinel yapıda kompleks okzalat bileşiklerinin çöktüğünü belirlemişlerdir.

Toprak ve diğ. [55], katı oksit yakıt hücresi için katot malzemesi olarak $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_3$'ı kimyasal alaşımlama yöntemi ile sentezlemişlerdir. $Ba(NO_3)_2$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $Co(NO_{3)2} \cdot 6H_2O$ ve $Sr(NO_3)_2$'ın suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltiye $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'un suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözelti eklemişlerdir. Kobalt ve stronsiyum ayrı ayrı okzalatları olarak çökmüştür ve stronsiyum kobalt okzalat hidrat şeklinde kompleks okzalat (katı çözelti) oluşturmamıştır. Medusa bilgisayar programını kullanarak çizdikleri mol fraksiyonu - pH diyagramına göre çözeltinin asitliği pH < 1.5 ise kobaltın Co^{2+}, $Co(HC_2O_4)^+$ ve $Co(HC_2O_4)_2$ oluşturarak kısmen çözündüğünü, 1.5 < pH < 8 ise CoC_2O_4'ın kantitatif olarak çöktüğünü ve 8 < pH < 11 aralığında CoC_2O_4'ın pH= 10'a kadar $Co(C_2O_4)_2^{2-}$ oluşturarak önce yavaş sonra ani çözünme göstererek çözündüğünü ve pH= 11'e kadar tamamen $Co(OH)_2$'e dönüştüğünü saptamışlardır. Stronsiyum, pH < 2.5 ise Sr^{2+} oluşturarak kısmen çözünürlük göstermekte ve 2.5 < pH < 12 ise SrC_2O_4 kantitatif olarak çökmektedir. Bu bulgular ışığında sabit pH'da (pH= 3 - 4 aralığında) kimyasal birlikte çöktürme ile çözeltideki kobalt ve stronsiyumun kantitatif olarak okzalatları şeklinde çökeceğini ve bunun sonucu olarak da istenilen stokiometrik bileşimde başlangıç karışımının elde edileceğini belirtmişlerdir.

Toth-Szeles ve diğ. [77], kobalt okzalat sistemi ile ilgili kobalt okzalato ($Co(C_2O_4)$, $Co(C_2O_4)_2^{2-}$, $Co(HC_2O_4)^+$ ve $Co(HC_2O_4)_2$) ve kobalt hidrokso ($Co(OH)^+$, $Co(OH)_2$, $Co(OH)_3^-$, $Co(OH)_4^{2-}$ ve $Co_2(OH)^{3+}$) kompleks bileşiklerinin oluşum reaksiyon sabitlerini vermişlerdir. Molce c_{Co2+} : $c_{(C2O4)2-}$= 10 oranını kullanarak log(c) ile pH arasında çizdikleri diyagramda 0 < pH < 6.7 ise CoC_2O_4'ın kantitatif olarak çöktüğünü, 6.7 < pH < 10.5 ise CoC_2O_4 yanında çok az $Co(OH)_2$'in de birlikte çöktüğünü ve 9.5 < pH < 10.5 ise CoC_2O_4'ın tamamen $Co(C_2O_4)^{2-}$ şeklinde çözündüğünü ve pH > 10.5 ise kobaltın tamamen $Co(OH)_2$ şeklinde çöktüğünü belirlemişlerdir.

Marta ve diğ. [82], Cu, Ca, Sr, Ba, Bi, Y ve Pb'nin okzalatlarının birlikte çöktürülmeleri üzerine analitik çalışma gerçekleştirmişlerdir. Sözü edilen metal okzalatlarının birlikte çöktürülmelerine yönelik literatürde belirtilen pH değerlerinin Ba, Ca, Sr ve Cu'ın relatif çözünürlüklerinden dolayı çelişkili olduğunu belirtmişlerdir. Bu durumda üretilen bileşiğin stokiometrisini kontrol etmede bazı güçlüklerin oluştuğunu vurgulamışlardır.

Bölüm 4.3'te $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ çözeltileri kullanılarak saf olarak üretilen $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın mekanik karıştırma ile hazırlanan ekimolar karışımı kullanıldığı için ısıtma sırasında oluşan stronsiyum kobaltitin molce $n_{Co} : n_{sr} = 1:1$ oranı bozulmamış ve bu nedenle stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisi kesin olarak hesaplanmıştır.

Bu bölümde kimyasal birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak oluşacak katı okzalat hidrat karışımındaki $n_{Cokz} : n_{Sokz}$ mol oranının değişip değişmediğinin dolayısıyla kimyasal birlikte çöktürme yönteminin oluşacak stronsiyum kobaltitin $n_{Co}:n_{Sr}$ oranını ne oranda etkilendiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

$Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ içeren çözeltilerden $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ içeren çözelti kullanarak kimyasal birlikte çöktürülmesinde $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2 \cdot 6H2O} : C_{(NH4)2C2O4H2O}$ = 0.1 : 0.1 : 0.2; 0.1 : 0.1 : 0.3 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 molar konsantrasyon oranları kullanılmıştır. Üç çözeltide de $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ reaktanları ekimolar oranda olup çöktürme reaksiyonlarında limitlenen maddelerdir. İkinci ve üçüncü çözeltilerde $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın stokiometrik orandan fazlası kullanılmıştır.

Önceki bölümlerde stronsiyumun hidroksi ve okzalato bileşenlerinin ve kobaltın sadece hidroksi bileşenlerinin çökelti oluşma verimini etkileyecek konsantrasyonda çözeltide oluşmadıkları tespit edilmiştir. Bu bulguya dayanarak $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın kimyasal birlikte çöktürülmesinde sadece kobaltın okzalato bileşenleri dikkate alınarak termodinamik modelleme gerçekleştirilmiştir. Termodinamik modellemede gerçekleşen denge reaksiyonlara ait denge sabitleri (disosiyasyon sabitleri, asosiyasyon sabitleri, çözünürlük çarpımı değerleri), kütle etkimesi kuralı uygulanarak elde edilen bağıntılar, çözeltideki bileşenlerin kütle denklik bağıntıları ile çözeltide çözünmüş halde bulunan iyonların elektrik nötralite bağıntıları dikkate alınmıştır.

"Kobalt - stronsiyum - amonyum - okzalat - su" sisteminde $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın kimyasal birlikte çöktürme ile çökelti oluşum koşulları ve oluşan çökelti karışımındaki her bir

maddenin oranı termodinamik model uygulaması ile türetilen bağıntılar ve bu bağıntıların çözümünden elde edilen sonuçlar irdelenerek belirlenmiştir.

Kobalt içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; çözeltideki $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'ın başlangıç konsantrasyonu $C_{Co(NO_{3)2}}$ şeklindedir. Çöktürme işlemi tamamlandığında kobaltın büyük bölümü CoC_2O_4 çökeltisinde ve küçük bölümü çözeltide iyonik halde çözünmüş Co^{2+} ve $Co(C_2O_4)_2^{2-}$ ve moleküler halde çözünmüş CoC_2O_4 şeklinde bulunmaktadır. Bu bileşenlerin konsantrasyonları $[Co^{2+}]$, $[Co(C_2O_4)_2^{2-}]$ ve $[CoC_2O_4]$ (mol L^{-1}) şeklindedir. Çözeltide çözünmüş halde bulunan Co içeren bileşenlerin toplam konsantrasyonu $[Co]_T$ şeklinde tanımlanmıştır. Bu bilgilere göre türetilen Bağıntı T4.3.2-f $\left[Co^{2+}\right]$ ve γ_{Cokz} değişkenlerini içeren ve bilgisayarda sayısal olarak çözülmesi gereken birinci non-lineer bağıntıdır.

$$C_{Co(NO_{3)2}} - 2.1367x10^{-4} - \gamma_{Cokz} - \left[Co^{2+}\right] - \frac{1.0217\,x10^{-10}}{[Co^{2+}]} = 0 \qquad \text{(T4.3.2-f)}$$

Stronsiyum içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; çözeltideki $Sr(NO_3)_2$'ın başlangıç konsantrasyonu $C_{Sr(NO_{3)2}}$ şeklindedir. Çöktürme işlemi tamamlandığında stronsiyumun büyük bölümü SrC_2O_4 çökeltisinde, küçük bölümü çözeltide iyonik halde çözünmüş Sr^{2+} şeklinde bulunmaktadır ve konsantrasyonu $[Sr^{2+}]$ (mol L^{-1}) şeklindedir. Bu bilgilere göre Bağıntı T4.3.2-g şeklinde stronsiyum kütle denklik bağıntısı türetilmiştir.

$$\gamma_{Sokz} = C_{Sr(NO_{3)2}} - 44.609665\,[Co^{2+}] \qquad \text{(T4.3.2-g)}$$

Azot - oksijen (N - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ekimolar karışımının suda çözünmesinden oluşan çözeltideki NO_3^- iyonu toplam konsantrasyonu Bağıntı T4.3.2-h şeklindedir

$$[N\text{-}O] = [NO_3^-] = 2\,C_{Sr(NO_{3)2}} + 2\,C_{Co(NO_{3)2}} \qquad \text{(T4.3.2-h)}$$

Azot - hidrojen (N - H) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ çözeltisindeki N-H bileşenleri için türetilen bağıntılar geçerlidir.

Karbon - oksijen (C - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; SrC_2O_4 ve CoC_2O_4'ı kimyasal olarak birlikte çöktürmek için reaktan olarak kullanılan

$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın çözeltideki başlangıç konsantrasyonu $C_{[NH_4]_2C_2O_4}$ şeklindedir. Çöktürme işlemi tamamlandığında C-O içeren bileşenlerin küçük bir bölümü $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, $H_2C_2O_4$, $CoC_2O_{4(aq)}$ ve $Co(C_2O_4)_2^{2-}$ şeklinde çözeltide çözünmüş halde ve büyük bölümü SrC_2O_4 ile CoC_2O_4 çökeltilerinde bulunmaktadır. Çöktürme tamamlandığında $[C\text{-}O]_T$ hem C-O hem de kobaltın okzalato bileşenlerinin konsantrasyonları toplamını ve [C-O] ise çözeltide çözünmüş halde bulunan sadece C-O içeren bileşenlerin konsantrasyonları toplamını göstermektedir. Bahsedilen bağıntılar ve bilgiler ışığında türetilen Bağıntı T4.3.2-i $[H^+]$, $\left[Co^{2+}\right]$ ve γ_{Cokz} değişkenlerini içeren ve bilgisayarda sayısal olarak çözülmesi gereken ikinci non-lineer bağıntıdır.

$$C_{(NH_4)_2C_2O_4} - C_{Sr(NO_{3)2}} - 2.1367x10^{-4} - \gamma_{Cokz} + 44.609665[Co^{2+}] - \frac{2.89434x10^{-9}}{[Co^{2+}]} - \frac{4.9631x10^{-5}\,[H^+]}{[Co^{2+}]} - \frac{9.2423x10^{-4}\,[H^+]^2}{[Co^{2+}]} = 0 \qquad \text{(T4.3.2-i)}$$

Çözeltideki çözünmüş iyonik bileşenlerin elektrik nötralite bağıntısı ele alınırken; SrC_2O_4 ve CoC_2O_4'ı çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltide pozitif yüklü iyonlar olarak Sr^{2+}, Co^{2+}, H^+ ve NH_4^+ katyonları ve negatif yüklü iyonlar olarak $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$, $Co(C_2O_4)_2^{2-}$, NO_3^- ve OH^- anyonları bulunmaktadır. Çözeltide oluşan elektrik nötralitesinden türetilmiş bağıntı, Bağıntı T4.3.2-j şeklindedir ve $[H^+]$ ve $\left[Co^{2+}\right]$ değişkenlerini içeren ve bilgisayarda sayısal olarak çözülmesi gereken üçüncü non-lineer bağıntıdır.

$$91.21933\left[Co^{2+}\right] + [H^+] + \frac{2\,C_{(NH_4]_2C_2O_4}}{1+\frac{5.63x10^{-10}}{[H^+]}} - 2\,C_{Sr(NO_{3)2}} - 2\,C_{Co(NO_{3)2}} - \frac{1.0x10^{-14}}{[H^+]} - \frac{5.58434x10^{-9}}{[Co^{2+}]} - \frac{4.9631x10^{-5}\,[H^+]}{[Co^{2+}]} = 0 \qquad \text{(T4.3.2-j)}$$

Bağıntı T4.3.2-f, T4.3.2-i ve T4.3.2-j şeklindeki 3 non-lineer bağıntı WolframAlpha bilgisayar programında $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O} : C_{(NH4)2C2O4H2O}$ = 0.1 : 0.1 : 0.2; 0.1 : 0.1 : 0.3 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 başlangıç molar konsantrasyon oranları kullanılarak çözülmüştür. Belirlenen $[H^+]$, $[Co^{2+}]$ ve γ_{Cokz} ile çözeltideki tüm bileşenlerin konsantrasyon değerleri hesaplanmış ve Tablo 4.10'da gösterilmiştir.

Tablo 4.10: $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O}$: $C_{(NH4)2C2O4H2O}$ = 0.1 : 0.1 : 0.2; 0.1 : 0.1 : 0.3 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 başlangıç molar konsantrasyon oranları kullanılarak gerçekleştirilen SrC_2O_4 ve CoC_2O_4 kimyasal birlikte çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltilerin pH değerleri, çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları (mol L^{-1}) ve okzalat çökeltilerinin oranları

(mol L^{-1})	$C_{Sr(NO_3)_2}$: $C_{Co(NO_3)_2}$: $C_{(NH_4]_2C_2O_4}$ (mol L^{-1} : mol L^{-1} : mol L^{-1})		
	Birinci Çözelti 0.10 : 0.10 : 0.20	İkinci Çözelti 0.10 : 0.10: 0.30	Üçüncü Çözelti 0.01 : 0.01: 0.06
pH	5.2478	6.3593	6.5106
$[H^+]$	$5.6525x10^{-6}$	$4.3722x10^{-7}$	$3.0861x10^{-7}$
$[OH^-]$	$1.7691x10^{-9}$	$2.2872x10^{-8}$	$3.2404x10^{-8}$
$[NH_4^+]$	0.39996016	0.59922839	0.11978148
$[NH_3]$	0.00003984	0.00077161	0.00021852
$[C_2O_4^{2-}]$	0.00032773	0.09559924	0.03832919
$[HC_2O_4^-]$	0.00003417	0.00077118	0.00021824
$[H_2C_2O_4]$	$3.5977x10^{-9}$	$6.2790x10^{-9}$	$1.2542x10^{-9}$
$[NO_3^-]$	0.40	0.40	0.04
γ_{Cokz}	0.09976570	0.09615530	0.00833046
$[Co^{2+}]$	$8.2079x10^{-6}$	$2.8138x10^{-8}$	$7.0181x10^{-8}$
CoC_2O_4	0.00021367	0.00021367	0.00021367
$Co(C_2O_4)_2^{2-}$	0.00001245	0.00363099	0.00145580
γ_{Sokz}	0.09963385	0.09999874	0.00999687
$[Sr^{2+}]$	$3.6615x10^{-4}$	$1.2552x10^{-6}$	$3.1308x10^{-6}$
$\frac{\gamma_{Cokz}}{\gamma_{Sokz} + \gamma_{Cokz}}$	0.50033	0.49020	0.45454

Üç çözeltinin pH değerleri sırası ile 5.2478, 6.3593 ve 6.5106 olarak hesaplanmıştır. Çöktürme reaksiyonları başlangıcında çözeltinin pH değeri 6.607'dir. Çöktürme reaksiyonları dar pH aralığında tamamlanmaktadır. Çöktürme işlemi tamamlandığında çözelti hafif asidik olmaktadır. Çöktürmede stokiometrik orandan fazla miktarda $(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$'ın kullanıldığı ikinci ve üçüncü çözeltilerde reaksiyona girmeden arta kalan okzalat miktarı nedeniyle çözeltinin pH değeri daha yüksek olmaktadır.

Stokiometrik oranda $(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$'ın kullanıldığı birinci çözeltide SrC_2O_4 çökeltisinin % 99.63385 verimle oluşmasının nedeni geri kalan kısmının Sr^{2+} iyonları şeklinde bulunması, CoC_2O_4 çökeltisinin % 99.7657 verimle oluşmasının nedeni ise geri kalan kısmının başlıca CoC_2O_4 ve $Co(C_2O_4)_2^{2-}$ okzalato bileşenleri şeklinde çözeltide çözünmesi ve Co^{2+} iyonlarının çözeltideki miktarının ise ihmal edilebilecek düzeyde olmasıdır. Çöktürmede stokiometrik orandan fazla miktarda $(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$'ın kullanıldığı ikinci ve üçüncü çözeltilerde reaksiyona girmeden arta kalan okzalatın ortak iyon etkisi nedeni ile SrC_2O_4'ın oluşma verimi % 100'e yaklaşırken (% 99.998 ve 99.968) CoC_2O_4'ın oluşma verimi ise $CoC_2O_{4(aq)}$ ve

$Co(C_2O_4)_2^{2-}$ şeklindeki okzalato bileşenlerinin oluşması nedeni ile düşük değerlerde olmaktadır (% 96.155 ve 83.305). Üçüncü çözeltide CoC_2O_4 çökeltisinin oluşma veriminin oldukça düşmesi, başlangıçta kullanılan $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ miktarının ikinci çözeltiye göre onda biri kadar ve çözelti hacminin (V_s) aynı (1 L) olmasından kaynaklanmıştır.

CoC_2O_4 ve SrC_2O_4 çökeltileri birinci çözeltide ekimolar oranda iken ikinci çözeltide ekimolardan az ve üçüncü çözeltide oldukça sapma göstermektedir.

Çöktürme işlemi tamamlandığında pH metre ile sırasıyla 4.00, 5.64 ve 6.29 olarak ölçülen pH değerlerinin, sırasıyla 5.2478, 6.3593 ve 6.5106 olarak hesaplanan pH değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

4.3.8. Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Çöktürülen $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ Karışımından Stronsiyum Kobaltit Oluşum Mekanizmasının Dinamik Hava Ortamında Termal Analiz İle Belirlenmesi

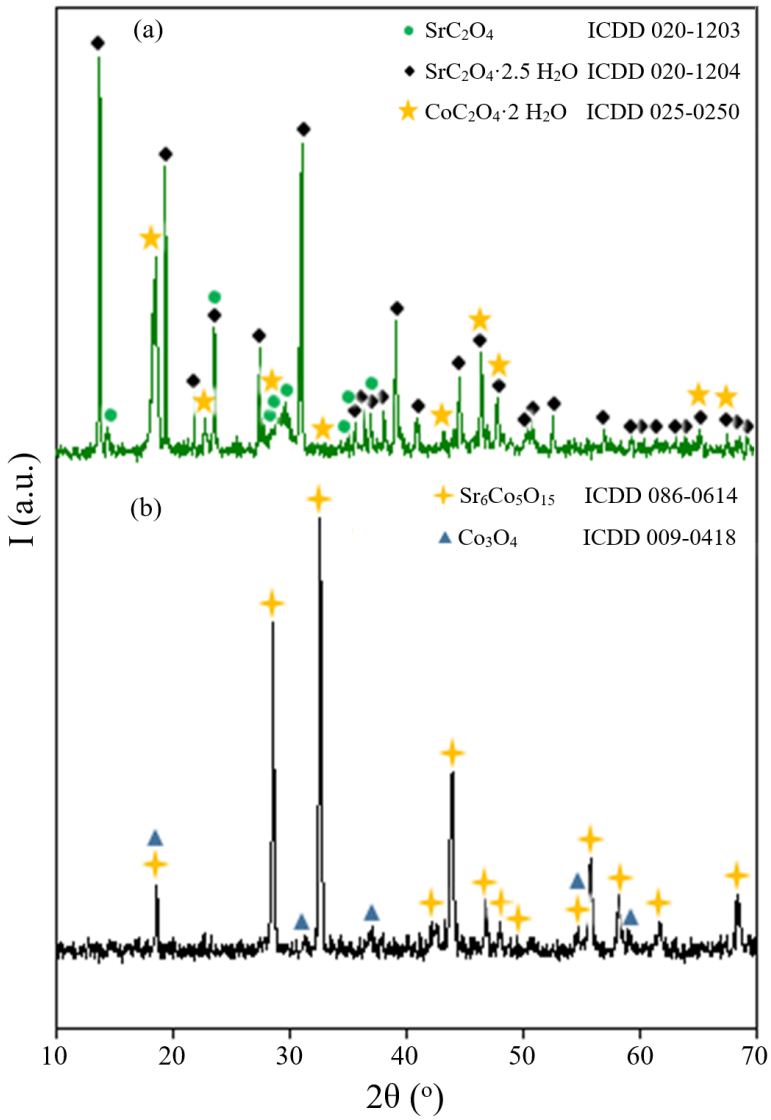
$SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ı ekimolar oranda içeren çökelti karışımını kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlamak amacı ile $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'ın ekimolar miktarları suda birlikte çözündürülmüştür. Çöktürücü olarak kullanılan $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'in çözeltideki molar konsantrasyonları $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2 \cdot 6H2O} : C_{(NH4)2C2O4 \cdot H2O}$ = 0.1 : 0.1 : 0.2; 0.1 : 0.1 : 0.3 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 olacak şekilde kullanılmıştır.

4.3.8.1. $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2 \cdot 6H2O} : C_{(NH4)2C2O4 \cdot H2O}$ = 0.1 : 0.1 : 0.2 Molar Konsantrasyon Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ Karışımı ($(Sokz-Cokz)_{0.2}$)

Bölüm 3.3.5'te açıklandığı şekilde $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2 \cdot 6H2O} : C_{(NH4)2C2O4H2O}$ = 0.1 : 0.1 : 0.2 şartlarında çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. 298 K'de 1 L çözeltide 0.1 mol $Sr(NO_3)_2$, 0.1 mol $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve 0.2 mol $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ olacak şekilde çözelti hazırlanmıştır. Bu miktarlar çöktürme reaksiyonlarının tamamlanması için gerekli stokiometrik miktarlardır. Reaksiyon başlangıcında çözeltinin pH değeri 6.607 olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon sonunda tüm stronsiyum ve kobalt stronsiyum okzalat hidrat ve kobalt okzalat hidrat halinde çöktüğü takdirde çözeltide sadece amonyum ve nitrat iyonları kalacaktır. Dolayısıyla çözeltinin pH değerini Reaksiyon T4.3.1-a'ya göre oluşan H^+ iyonları belirleyecektir. Eğer oda sıcaklığında çöktürme işlemi kantitatif olarak tamamlanmışsa çözeltinin pH değeri 5.2478

olmaktadır. Çözeltinin reaksiyon başlangıcından reaksiyon sonuna kadar pH değerinin 6.607'den 5.2478'e değişmesi söz konusudur. Toprak ve diğ. [55], bu pH değerinde kobalt okzalat ve stronsiyum okzalatın tamamen çöktüğünü belirlemişlerdir. Bu nedenle kantitatif çökelme için çözeltinin pH değerinin 4 civarında tutulmasına ihtiyaç yoktur. Nitekim çözeltinin pH değerini ayarlamak için ilave ettikleri HCl ve NH_4OH çözeltileri çözeltideki NH_4^+ ve NH_3 arasındaki denge reaksiyonunu (Reaksiyon T4.3.1-a) etkilediği gibi çözeltiye Cl^- iyonlarının katılmasına da neden olmaktadır. Çözeltinin pH değerinin sabit tutulması için HCl ve alkali hidroksit (NaOH veya KOH) çözeltileri kullanıldığında ise çözeltide çöktürme işlemi sonunda alkali iyonlarının bulunmasına neden olmaktadır. Bu durumda, alkali iyonlarla kontamine olmuş stronsiyum kobaltit elde etmemek için okzalat çökeltilerinin bol deiyonize su ile durulanması gerekmektedir.

Bölüm 3.3.5'te açıklandığı şekilde $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2\cdot6H2O} : C_{(NH4)2C2O4\cdot H2O} = 0.1 : 0.1 : 0.2$ molar konsantrasyon oranları uygulanarak elde edilen çökeltinin XRD diyagramı (Şekil 4.37-a), maddenin $SrC_2O_4\cdot2.5H_2O$, $SrC_2O_4\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot2H_2O$ karışımından $((Sokz\text{-}Cokz)_{0.2})$ ibaret olduğunu göstermektedir.



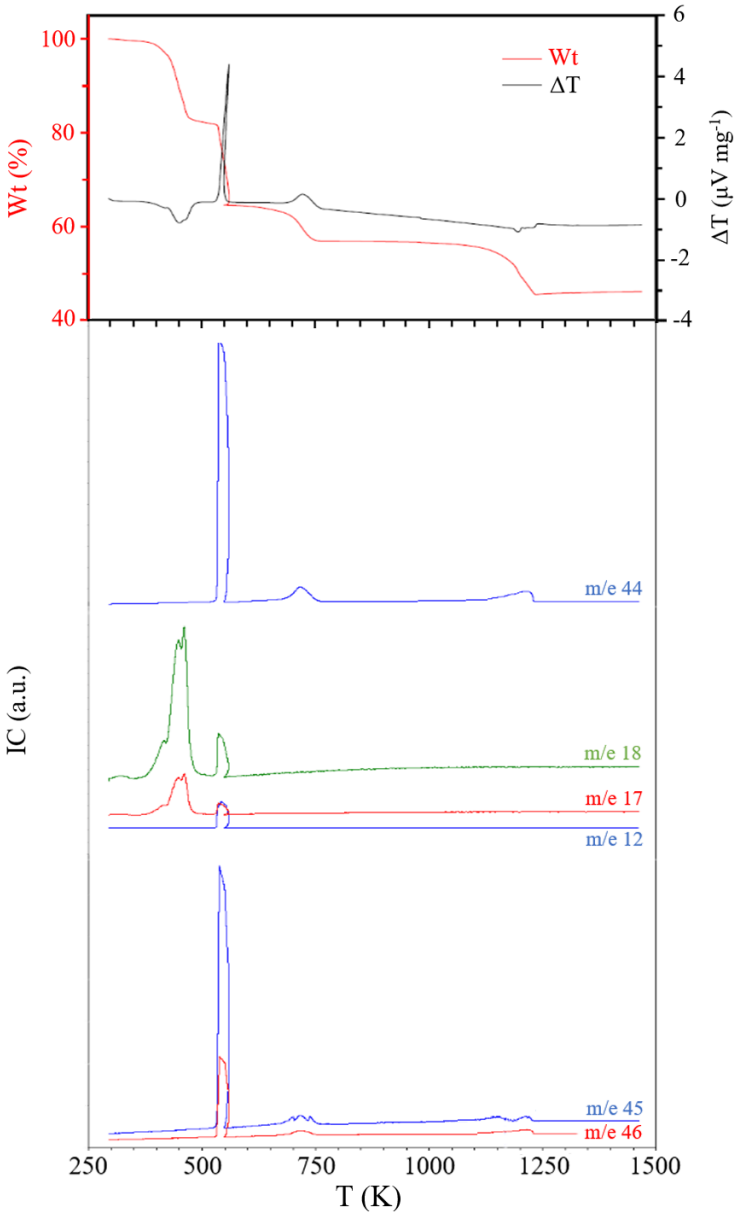
Şekil 4.37: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$ (a) ve $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2\text{-}1473}$ (b)'nin XRD diyagramları

$(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$ karışımının molce $n_{Cokz} : (n_{Cokz} + n_{Sokz})$ oranı $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyon, TG diyagramı ve XRD spektral analiz verileri değerlendirilerek 0.5366 şeklinde belirlenmiştir. ICP-OES kantitatif spektral analiz sonucu da bu bulguyu teyit etmiştir. Bu durumda $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$'nin oda sıcaklığında molce % 50 $CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$ ve % 50 $SrC_2O_4{\cdot}xH_2O$ yerine molce % 53.66 $CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$ ve % 46.34 $SrC_2O_4{\cdot}1.966H_2O$'dan oluştuğu belirlenmiştir.

$(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$'nin ekimolar oranda Sokz ve Cokz içermemesinin nedeni çöktürme işlemi sonunda Sokz ve Cokz çökeltilerinin su ile karıştırılıp birkaç kez dekante edilmesi ve Gooch krozesinden süzülmesi sırasında bol miktarda deiyonize su ile durulanmasıdır. Sokz'ın çözünürlüğü ($3.46x10^{-4}$ mol L^{-1}) Cokz'ın çözünürlüğünden ($5.19x10^{-5}$ mol L^{-1}) yaklaşık 6-7

misli fazla olduğu için daha fazla çözünmektedir. Çökelti oranının bozulmaması için çökelti oluşumu sonrası sadece süzme işleminin gerçekleştirilmesi dolayısıyla durulama işleminin yapılmaması gerekmektedir. Bu tez çalışmasında ayrıca termal analizle Sr - Co - O faz diyagramının faz sınır çizgileri verilerinin de elde edilmesi amaçlandığı için çökelti karışımında kontaminasyonların kalmaması gerekmektedir. Bu nedenle çökeltilerin defalarca durulanması sağlanmıştır. Ekimolar oranda Sokz ve Cokz içeren karışımların termal analizinde bu nedenle Sokz ve Cokz'ın mekanik karıştırma ile elde edilen karışımları kullanılmıştır.

$SrC_2O_4 \cdot 1.966H_2O$ şeklinde bir hidrate kristal yapı söz konusu değildir. Dolayısıyla XRD diyagramındaki bulgular ışığında $SrC_2O_4 \cdot 1.966H_2O$ molce % 64.40 $SrC_2O_4 \cdot 2.5H_2O$ ve % 35.60 $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ maddelerinin karışımından ibarettir. $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$'nin TG/DTA-MS diyagramları Şekil 4.38'de gösterilmiştir.



Şekil 4.38: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$'nin TG/DTA-MS diyagramları ($(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$: 38.962 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

$(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$'nin TG diyagramı (Şekil 4.38) oda sıcaklığından itibaren 387 K'e kadar yavaş bir şekilde H_2O kaybederek % 99.16 ağırlık değerine ulaşmaktadır. 387 - 469 K arasında H_2O kaybı hızlı bir şekilde devam ederek % 83.45 değerine erişmektedir. $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$'nin tamamen dehidrate olduğunda ağırlığı % 81.76 değerine düşmektedir. Bu durum maddenin 469 K'de tamamen dehidrate olmadığını göstermektedir. 469 ile 531 K arasında ağırlık kaybı hızı yavaş bir görünüm göstermekte ve 531 K'de % 81.78 değerine erişmektedir. Maddenin 531 K'de tamamen dehidrate olması gerektiği anlaşılmaktadır. Ancak 531 K'den sonra MS diyagramları az da olsa H_2O çıkışının olduğunu teyit etmektedir. Bu sonuca göre sıcaklığın

531 K'e gelirken az miktarda CoC_2O_4'ın de bozunduğunu göstermektedir. Bu yorum, saf $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$'un termal analizi sırasında elde edilen bulgulardan yararlanarak yapılmıştır. 387 ile 531 K arasında DTA diyagramı üç kademeli endotermik pik ve MS diyagramları H_2O çıkışı göstermektedir (Reaksiyon 4.41 ve 4.21).

$$SrC_2O_4 \cdot 1.966H_2O \leftrightarrows SrC_2O_4 + 1.966H_2O \quad (4.41)$$

$$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrows CoC_2O_4 + 2\ H_2O \quad (4.21)$$

531 K'den itibaren maddenin termal davranışı $(Sokz\text{-}Cokz)_e$ karışımı için açıklanan bilgilere paralel bir şekilde yürümektedir. Bu nedenle bu bölümde termal davranış açısından önem arz eden veriler açıklanacaktır. 531 ile 548 K dar sıcaklık aralığında karışımdaki CoC_2O_4 önce Co'a (Reaksiyon 4.22) ardından Co_3O_4'e dönüşmekte (Reaksiyon 4.23) ve maddenin ağırlığı % 64.66 olmaktadır. Co_3O_4 ve SrC_2O_4'ın bir arada bulunduğu kararlı faz karışımına 663 K'de erişilmektedir ve bu sıcaklıkta ağırlık teorik ağırlık değeri olan % 63.50 değerine gelmektedir. 753 K'e kadar karışımdaki SrC_2O_4'ın büyük bölümü bozunarak $SrCO_3$'a dönüşmektedir (Reaksiyon 4.18) ve oluşan CO havada CO_2'e oksitlenmektedir (Reaksiyon 4.19). 897 K'de ağırlık, teorik ağırlık değeri olan % 56.88'e geldiğinde Co_3O_4 ve $SrCO_3$ kararlı fazları bir arada bulunmaktadır. Bütün bu bulgular henüz stronsiyum kobaltit oluşumunun başlamadığını, reaktan maddeler arasında bir etkileşimin olmadığını ve reaktan maddelerin safken gösterdikleri bozunma kademelerini aynen oluşturduklarını göstermektedir.

$$CoC_2O_4 \rightarrow Co + 2\ CO_2 \quad (4.22)$$

$$3\ Co + 2\ O_2 \rightarrow Co_3O_4 \quad (4.23)$$

$$SrC_2O_4 \rightarrow SrCO_3 + CO \quad (4.18)$$

$$CO + 0.5\ O_2 \leftrightarrows CO_2 \quad (4.19)$$

1059 K'den itibaren ağırlık azalmasının sona erdiği 1234 K'e kadar $SrCO_3$'ın SrO'e bozunması (Reaksiyon 4.1), oluşan SrO ile Co_3O_4'in reaksiyona girerek $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ (Reaksiyon 4.3) ve $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'nın Co_3O_4 ile reaksiyonu sonucu $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşturması (Reaksiyon 4.4), henüz reaksiyona girmeyip arta kalan $SrCO_3$'ın allotropik dönüşüme uğraması, reaksiyona girmemiş Co_3O_4 arta kalmışsa CoO'e bozunması (Reaksiyon 4.2), oluşan CoO'in SrO ile $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturması (Reaksiyon 4.5) ve $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'in CoO ile

$Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşturması (Reaksiyon 4.6) söz konusudur. Stronsiyum kobaltit oluşumu 1234 K'de tamamlanmaktadır. Bu nedenle DTA diyagramı bu sıcaklık aralığında birbirini takip eden endotermik pikler içermektedir. MS diyagramları CO_2 oluşumunu desteklemektedir.

$$SrCO_3 \leftrightarrows SrO + CO_2 \quad (4.1)$$

$$6\ SrO + 5/3\ Co_3O_4 + 0.5\ (7/3-\beta)\ O_2 \rightarrow Sr_6Co_5O_{15-\beta} \quad (4.3)$$

$$2\ Co_3O_4 \leftrightarrows 6\ CoO + O_2 \quad (4.2)$$

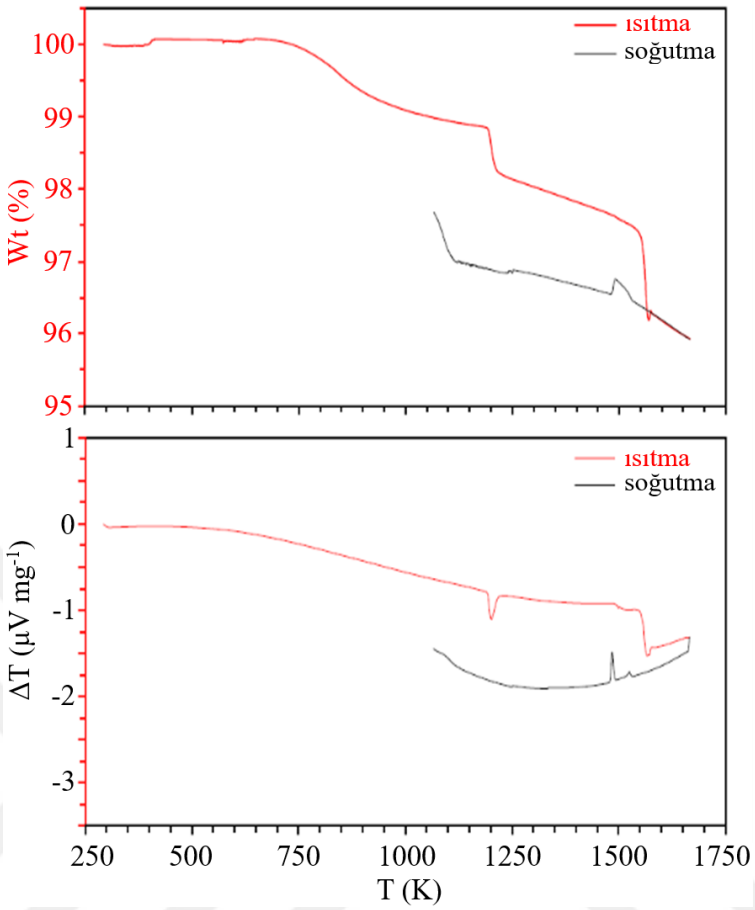
$$Sr_6Co_5O_{15-\beta} + 1/3\ Co_3O_4 \leftrightarrows 3\ Sr_2Co_2O_{5-\delta} + 0.5\ (4/3 + 3\ \delta - \beta)\ O_2 \quad (4.4)$$

$$6\ SrO + 5\ CoO + (2-\beta/2)\ O_2 \rightarrow Sr_2Co_2O_{5-\delta} + (1/2-3\delta/2-\beta/2)\ O_2 \quad (4.5)$$

$$Sr_6Co_5O_{15-\beta} + CoO \rightarrow Sr_2Co_2O_{5-\delta} \quad (4.6)$$

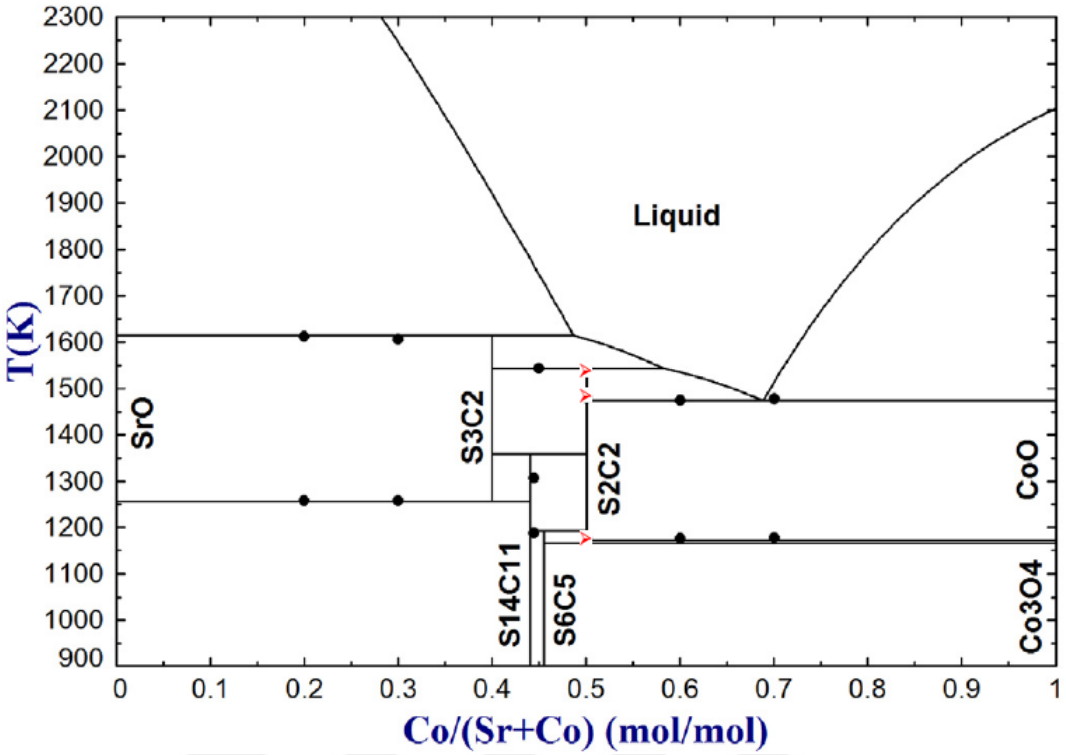
Maddenin ağırlığı 1234 K'de % 45.64 değerindedir ve Jankovsky ve diğ. [34]'nin faz diyagramına göre $Sr_2Co_2O_5$ ($SrCoO_{2.5}$) ve CoO ikili faz bölgesindedir. Başlangıç maddelerinin oda sıcaklığındaki bileşimi referans noktası ve TG diyagramında 1234 K'deki ağırlık değerinden maddenin molce % 86.34 $SrCoO_{2.17}$ ve % 13.66 CoO karışımından ibaret olduğu belirlenmiş ve $SrCoO_{2.17}$'in oksijen stokiometrisinin çok düşük değerde olduğu görülmüştür. Bu nedenle sıcaklığın 1234 K'den deney sonu sıcaklığı olan 1467 K'e kadar arttırılması sırasında maddenin ağırlığında artış olmakta ve 1467 K'de ağırlık değeri % 46.27'e erişmektedir. 1467 K'de maddenin bileşiminin başlangıç maddesi referans durumuna göre molce % 86.34 $SrCoO_{2.33}$ ve % 13.66 CoO şeklinde olduğu belirlenmiştir. $SrCoO_{2.33}$'in oksijen stokiometrisi değeri $(Sokz\text{-}Cokz)_e$ karışımının termal analizi sırasında elde edilen 2.40 değerinden 0.07 kadar daha küçüktür ve maddenin oksijen içeriğinin denge oksijen değerine gelmediği görülmektedir.

Bölüm 3.5.2'de açıklandığı şekilde $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$'den 1473 K'de iki kademede toplam 5 saat süre ile ısıtılan ve Jankovsky ve diğ. [34]'nin önerdiği faz diyagramına göre oda sıcaklığında $Sr_6Co_5O_{15}$ ve Co_3O_4'ten oluşan karışımın ($(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2\text{-}1473}$) 1666 K'e ısıtılması ve devamında soğutulması sırasında elde edilen TG/DTA diyagramları Şekil 4.39'da gösterilmiştir. Bu diyagramların değerlendirilmesindeki amaç Jankovsky ve diğ. [34] 'nin önerdikleri faz diyagramı için ek faz sınır çizgisi değerlerinin elde edilmesidir.



Şekil 4.39: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2\text{-}1473}$'ün TG/DTA diyagramları ($(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2\text{-}1473}$: 48.896 mg, ısıtma ve soğutma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

TG diyagramından $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2\text{-}1473}$'nin 654 K'den itibaren 1192 K'e kadar yavaş bir şekilde bünyesinden O_2 kaybederek ağırlık azalmasına uğradığı görülmektedir. 1192 K'de ani ağırlık azalması başlamakta ve 1213 K'e kadar devam etmektedir. Bu sıcaklık aralığında $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ ($SrCoO_{2.5-\delta}$) oluşturmakta ve aynı zamanda O_2 çıkışı olduğu için bu faz reaksiyonu sırasında ani ağırlık azalması görülmektedir (Reaksiyon 4.4). DTA diyagramı 1192 K'de başlayan endotermik pik vererek bu faz reaksiyonunun oluşumunu desteklemektedir. Jankovsky ve diğ. [34] bu faz reaksiyonunun 1176 K'de gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen 1192 K faz sınır çizgisi değeri Şekil 4.20-e'de ➢ olarak işaretlenmiştir.



Şekil 4.20-e: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]

$$Sr_6Co_5O_{15-\beta} + 1/3\ Co_3O_4 \leftrightarrows 3\ Sr_2Co_2O_{5-\delta} + 1/2\ (4/3 + 3\delta - \beta)\ O_2 \qquad (4.4)$$

Ağırlık azalması 1213 K'den itibaren 1489 K'e kadar yavaş ve bu sıcaklıktan itibaren 1546 K'de başlayan ani ağırlık azalmasına kadar artarak devam etmektedir. DTA diyagramı ise 1489 K ile 1546 K arasında zayıf endotermik pik oluşturmaktadır. 1489 K'de $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'ın bir kısmı CoO ile birleşerek sıvı faz oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.35). 1489 K'de başladığı belirlenen bu faz reaksiyonunun, Jankovsky ve diğ. [34] 1478 K'de oluştuğunu belirlemişlerdir. 1489 K olarak belirlenen faz sınır çizgisi değeri Şekil 4.20-e'de ➢ olarak işaretlenmiştir.

$$a\ Sr_2Co_2O_{5-\delta} + b\ CoO \leftrightarrows c\ Sıvı + d\ O_2 \qquad (4.35)$$

1546 K'de ani ağırlık azalması göstererek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ fazının $Sr_3Co_2O_{6.33-\gamma}$ ve sıvı faza ayrıştığı faz reaksiyonu oluşmaktadır (Reaksiyon 4.42). DTA diyagramı bu sırada keskin endotermik pik oluşturmaktadır. 1546 K'de gerçekleştiği belirlenen bu faz reaksiyonunu Jankovsky ve diğ. [34] 1542 K olarak belirlemişlerdir. 1546 K olarak belirlenen faz sınır çizgisi değeri Şekil 4.20-e'deki faz diyagramında ➢ olarak işaretlenmiştir.

$$a\ Sr_2Co_2O_{5-\delta} \leftrightarrows b\ Sr_3Co_2O_{6.33-\gamma} + c\ Sıvı + d\ O_2 \qquad (4.42)$$

Sıcaklığın deney sonu sıcaklığı olan 1666 K'e kadar ısıtılması sırasında madde yavaş bir şekilde ağırlık azalması göstermeye devam etmektedir.

Maddenin 1666 K'den itibaren soğuma sırasında son iki faz reaksiyonunu (Reaksiyon 4.42 ve 4.35) ters yönde 1533 ve 1493 K'de oluşturmaya başladığı ve bu sırada TG diyagramının önce hızlı ağırlık artışı devamında ani ağırlık azalması şeklinde değişim gösterdiği görülmektedir. DTA diyagramı soğuma sırasında meydana gelen bu faz reaksiyonlarından ilkini zayıf ikincisini daha şiddetli olmak üzere iki ekzotermik pik vererek desteklemektedir. Sıcaklığın düşmesi ile birlikte maddenin ağırlığında yavaş bir hızla artma olduğu ve ısıtma sırasında 1192 K'de oluşturduğu faz reaksiyonunu soğuma sırasında $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'nın havanın O_2'ni kullanarak $Sr_6Co_5O_{15-\delta}$ ve Co_3O_4'e bozunması (Reaksiyon 4.4'ün tersi) şeklinde oluşan faz reaksiyonunu belirli bir gecikme (histerezis) göstererek 1117 K'de oluşturmaya başladığı görülmektedir. Gecikmenin nedeni $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'dan $Sr_6Co_5O_{15-\delta}$ oluşumu sırasında yapıdan ayrılan CoO'in havadaki O_2 ile soğuma sırasında oluşması gereken sıcaklıktan daha düşük sıcaklıkta Co_3O_4'e oksitlenmesidir.

4.3.8.2. $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2·6H2O}$: $C_{(NH4)2C2O4·H2O}$ = 0.1 : 0.1 : 0.3 Molar Konsantrasyon Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan $SrC_2O_4·xH_2O$ ve $CoC_2O_4·2H_2O$ Karışımı ($(Sokz-Cokz)_{0.3}$)

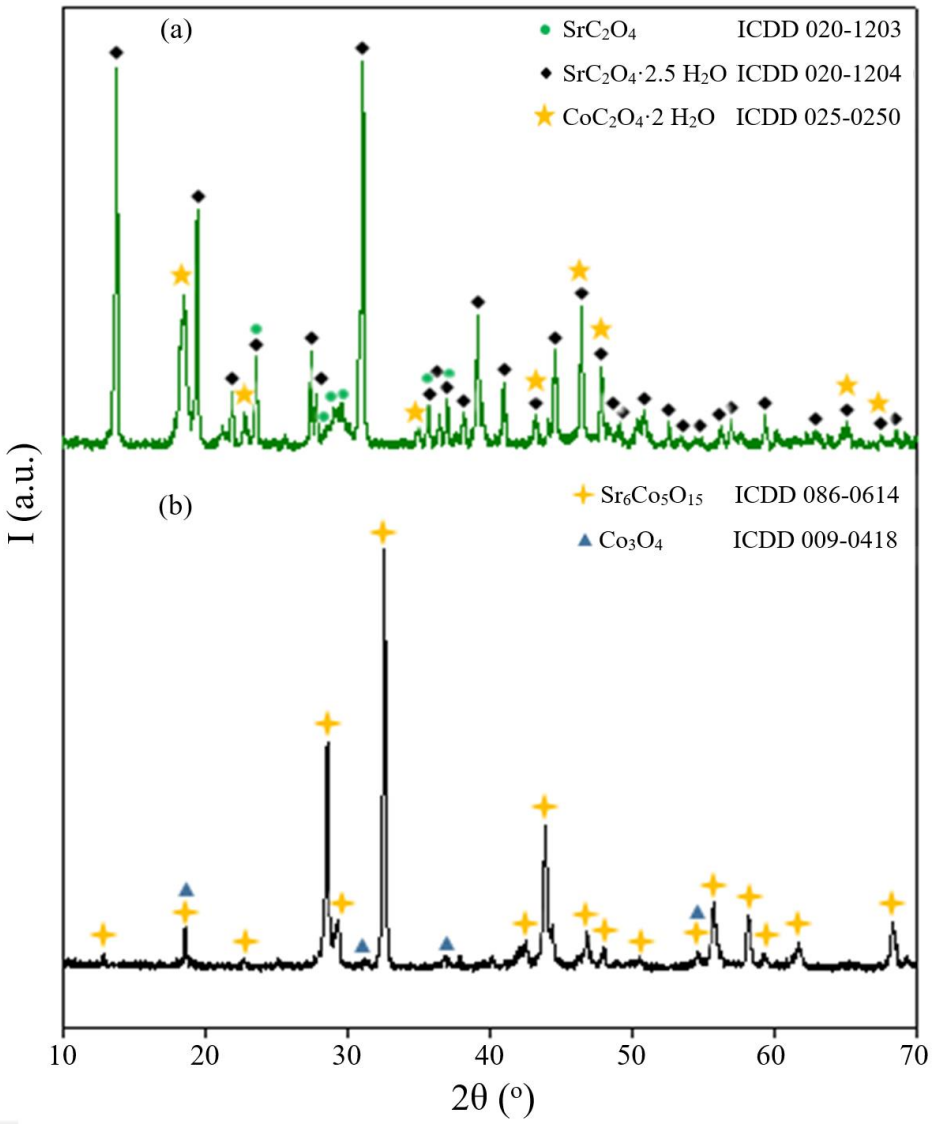
Bölüm 3.3.5'te açıklandığı şekilde $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2·6H2O}$: $C_{(NH4)2C2O4·H2O}$ = 0.1 : 0.1 : 0.3 molar konsantrasyon oranı kullanılarak elde edilen çökeltinin XRD diyagramı (Şekil 4.40) $SrC_2O_4·2.5H_2O$, $SrC_2O_4·H_2O$ ve $CoC_2O_4·2H_2O$ karışımından $(Sokz-Cokz)_{0.3}$ ibaret olduğunu göstermektedir. $(Sokz-Cokz)_{0.3}$ karışımının molce n_{Cokz} : (n_{Cokz} + n_{Sokz}) oranı $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyon, TG diyagramı ve XRD spektral analiz verileri değerlendirilerek 0.4736 şeklinde belirlenmiştir. ICP-OES kantitatif spektral analiz de bu bulguyu teyit etmiştir. $(Sokz-Cokz)_{0.3}$ karışımının molce n_{Cokz} : (n_{Cokz} + n_{Sokz}) oranı termodinamik irdeleme sonucu 0.49020 olarak bulunmuştur (Tablo 4.10). Bu farklılığın nedenleri aşağıda açıklanmıştır.

Çöktürücü olarak kullanılan $(NH_4)_2C_2O_4·H_2O$'ın miktarı, çözeltide çözünmüş halde bulunan Sr^{2+} ve Co^{2+} iyonlarını kimyasal birlikte tam çöktürmek için gerekli stokiometrik miktarın % 50 fazlasıdır. $(NH_4)_2C_2O_4·H_2O$'ın her bir bileşen için gerekli stokiometrik miktarının % 50 fazlasının kullanılması, çöktürme sırasında Sokz'ın ortak iyon etkisi ile çözünürlüğünün azalmasına Cokz'ın ise okzalato bileşenlerinin oluşması nedeni ile çözünürlüğünün artmasına

neden olmuştur. Diğer taraftan kontamine olmamış Sokz-Cokz karışımı elde etmek için dekantasyon ve durulama sırasında kullanılan saf suyun fazlalığı ise sudaki çözünürlüklerinden dolayı Sokz'ın Cokz'a nazaran daha fazla çözünmesine neden olmuştur. Bu iki zıt neden, Cokz'ın Sokz-Cokz çökelti karışımındaki molce oranının % 49.02'den % 47.36'a düşmesine yol açmıştır. Kobaltın okzalato bileşenlerinin asosiyasyon sabitlerinin farklı araştırıcılar tarafından aynı belirlenmemesinin de bu farklılığın oluşmasında rolü olmaktadır. Asosiyasyon sabitleri büyüdükçe Cokz'ın çözünürlüğü de artmaktadır. Ayrıca Sokz'ın değişik hidrate bileşiklerinin çözünürlük çarpımlarının farklılık göstermesinin de bu farklılığın oluşmasında rolü olmaktadır. Termodinamik irdeleme sonucu elde edilen molce % 49.02 oranının sağlanması için çökelti karışımının deneme sonunda durulanmadan sadece süzülmesi gerekmektedir.

$(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3}$ oda sıcaklığında molce % 47.36 $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ve % 52.64 $SrC_2O_4 \cdot 2.409H_2O$'tan oluşmaktadır ve dolayısı ile ekimolar oranda Sokz ve Cokz içermemektedir. $SrC_2O_4 \cdot 2.409H_2O$ şeklinde bir kristal yapı söz konusu değildir. Dolayısıyla $SrC_2O_4 \cdot 2.409H_2O$ molce % 93.93 $SrC_2O_4 \cdot 2.5H_2O$ ve % 6.07 $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ maddelerinin karışımından ibarettir.

$(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3}$'ün TG/DTA-MS diyagramları Şekil 4.41'de gösterilmiştir.

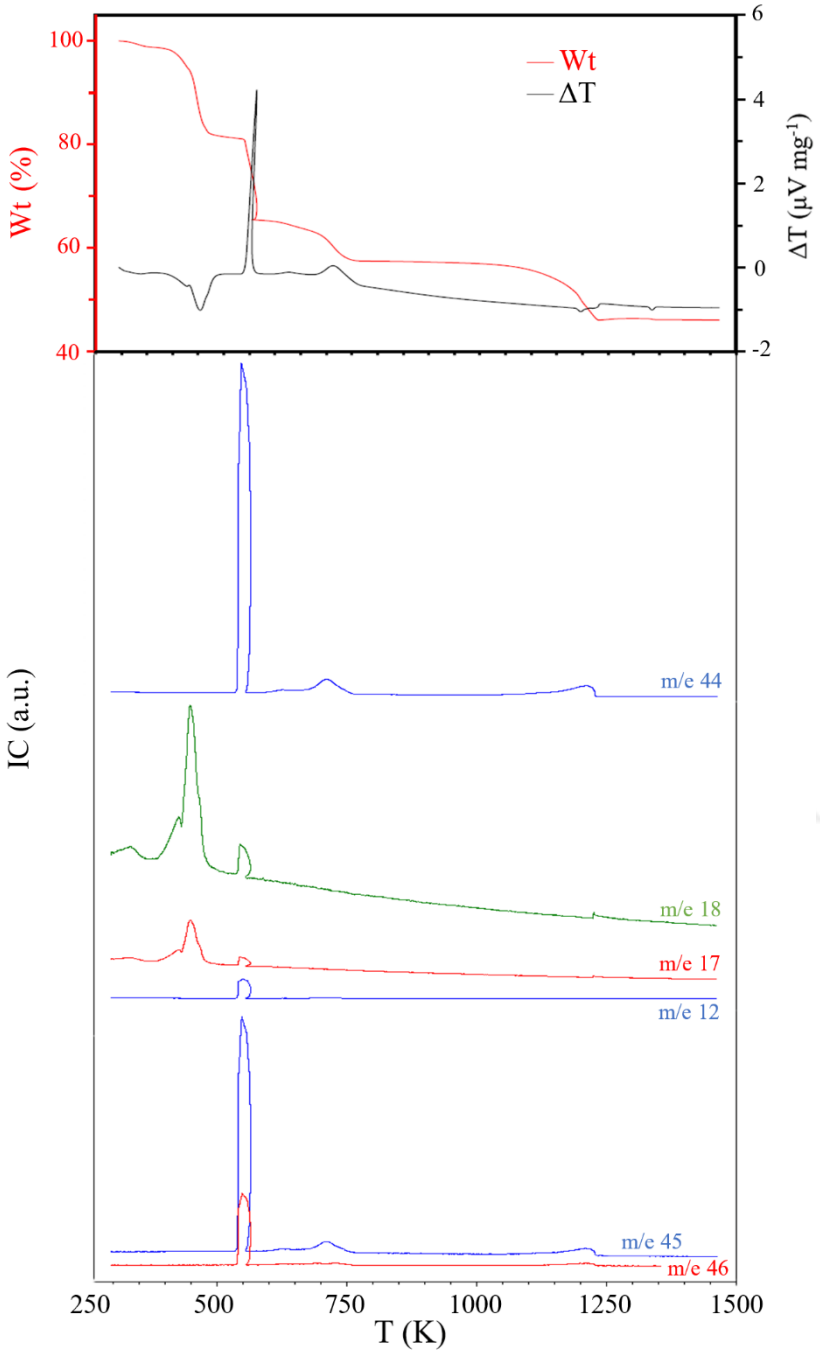


Şekil 4.40: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3}$ (a) ve $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3\text{-}1473}$ (b)'in XRD diyagramları

$(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3}$'ın TG diyagramı (Şekil 4.41) % 83.19 ağırlık değeri gösteren 464 K'e kadar birbirini takip eden üç adımda (Reaksiyon 4.43 ve 4.21) maddenin hızlı bir şekilde H_2O kaybettiğini ve H_2O kaybının 540 K'e kadar yavaş bir şekilde devam ettiğini göstermektedir. DTA diyagramı ve MS spektrumları üç endotermik pik ve H_2O çıkışı göstermektedir. Madde 540 K'de % 80.92 ağırlığına erişmektedir ve dehidratasyonun tamamlanması için gerekli teorik % 80.24 değerine erişilmediği için dehidratasyon reaksiyonlarının tamamlanmadığını göstermektedir. 540 K'den sonra CoC_2O_4'ın Co'a ve hemen Co_3O_4'e oksitlenmesi sırasında arta kalan az miktardaki H_2O da buharlaşmaktadır. Saf $CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$'ın MS diyagramları arta kalan az miktardaki H_2O çıkışını teyit etmektedir.

$$SrC_2O_4{\cdot}2.409H_2O \leftrightarrows SrC_2O_4 + 2.409\ H_2O \qquad (4.43)$$

$$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrows CoC_2O_4 + 2\ H_2O \qquad (4.21)$$



Şekil 4.41: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3}$'nin TG/DTA-MS diyagramları ($(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3}$: 40.377 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

Sıcaklık 540 K'de % 80.92 ağırlık değerine eriştikten sonra karışımda bulunan SrC_2O_4 ve CoC_2O_4'ın davranışı daha önce $(Sokz\text{-}Cokz)_e$ karışımı için etraflı bir şekilde açıklanan mekanizmaya benzer şekilde yürümektedir. Bu nedenle karışımdaki maddelerin sadece

reaksiyonları ve oluştukları sıcaklık aralıkları verilecektir. Karışımdaki CoC_2O_4, 540 - 555 K aralığında önce Co'a (Reaksiyon 4.22) ve hemen Co_3O_4'e dönüşmektedir (Reaksiyon 4.23).

$$CoC_2O_4 \rightarrow Co + 2\ CO_2 \quad (4.22)$$

$$3\ Co + 2\ O_2 \rightarrow Co_3O_4 \quad (4.23)$$

555 K'de maddenin ağırlığı % 65.48'dir. CoC_2O_4'ın tamamen Co_3O_4'e dönüştüğünde oluşması gereken teorik ağırlık değeri % 64.60'tır. Bu durumda 555 K'de CoC_2O_4'ın tamamen Co_3O_4'e dönüşmediği ortaya çıkmaktadır. TG diyagramı % 64.60 teorik ağırlık değerine 625 K'de erişmekte ve bu sıcaklıkta Co_3O_4 oluşumu tamamlanmaktadır. DTA diyagramı bu reaksiyona karşılık gelen zayıf şiddette ekzotermik pik göstermektedir. Zayıf ekzotermik pikin oluşumu kobaltın oksitlenme reaksiyon (Reaksiyon 4.23) ısısının kobalt okzalatın bozunma (Reaksiyon 4.22) sırasındaki endotermik ısısına baskın gelmesinden kaynaklanmaktadır.

625 - 760 K aralığında SrC_2O_4 önce yavaş devamında hızlı bir şekilde bozunarak $SrCO_3$'a dönüşmektedir (Reaksiyon 4.18) ve oluşan CO havada oksitlenmektedir (Reaksiyon 4.19). DTA diyagramı bu iki zıt reaksiyon ısılı reaksiyonları ekzotermik pik vererek desteklemektedir.

$$SrC_2O_4 \rightarrow SrCO_3 + CO \quad (4.18)$$

$$CO + 0.5\ O_2 \leftrightarrows CO_2 \quad (4.19)$$

Maddenin ağırlığı 760 K'de % 57.54 ve 897 K'de $SrCO_3$ ve Co_3O_4 oluştuğundaki teorik ağırlık değeri olan % 57.30 değerindedir.

975 - 1231 K sıcaklık aralığında $SrCO_3$'ın SrO'e bozunması (Reaksiyon 4.1), arta kalan $SrCO_3$'ın allotropik dönüşümü, SrO'in Co_3O_4 ile reaksiyona girerek $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturması (Reaksiyon 4.3), arta kalan Co_3O_4'ın CoO'e bozunması (Reaksiyon 4.2), CoO'in SrO ile hava ortamında $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturması ve artan sıcaklıkla beraber $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'ın $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ ve $Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha}$'e bozunması (Reaksiyon 4.44) söz konusudur. DTA diyagramı bu reaksiyonların oluşumunu birbirini takip eden zayıf şiddette endotermik pikler vererek teyit etmektedir. 1231 K'e kadar bütün bu reaksiyonlar devam etmekte ve ağırlık değeri % 46.08 değerine ulaşmaktadır.

$$SrCO_3 \leftrightarrows SrO + CO_2 \quad (4.1)$$

$$6\ SrO + 5/3\ Co_3O_4 + 0.5\ (7/3 - \beta)\ O_2 \rightarrow Sr_6Co_5O_{15-\beta} \quad (4.3)$$

$$2\ Co_3O_4 \leftrightarrows 6\ CoO + O_2 \quad (4.2)$$

$$Sr_6Co_5O_{15-\beta} + 1/3\ Co_3O_4 \leftrightarrows 3\ Sr_2Co_2O_{5-\delta} + 1/2\ (4/3 + 3\ \delta - \beta)\ O_2 \quad (4.4)$$

$$3\ Sr_6Co_5O_{15-\beta} \leftrightarrows 2\ Sr_2Co_2O_{5-\delta} + Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha} + 1/2\ (2 + \alpha + 2\ \delta - 3\ \beta)\ O_2 \quad (4.44)$$

Jankovsky ve diğ. [34]'nin önerdikleri faz diyagramına göre madde 1231 K'de $Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha}$ ve $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ ($SrCoO_{2.5-\delta}$) ikili faz bölgesindedir. Başlangıç maddelerinin kimyasal bileşiminin ağırlığı referans noktası ve 1231 K'deki ağırlık değeri dikkate alınarak yapılan stokiometrik hesaplamalar sonucu maddenin molce % 5.89 $Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha}$ ve % 94.11 $SrCoO_{2.5-\delta}$ karışımından oluştuğu belirlenmiştir. Jankovsky ve diğ. [34], 1231 K için $Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha}$'nin oksijen stokiometrisini $Sr_{14}Co_{11}O_{31.87}$ olarak önermiştir. Bu değer dikkate alınarak $SrCoO_{2.5-\delta}$'nin oksijen stokiometrisinin $SrCoO_{2.25}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir ve 1231 K'de stronsiyum kobaltit oluşum reaksiyonları yeni başladığı için maddenin oksijen içeriğinin denge oksijen değerine erişemediği anlaşılmaktadır.

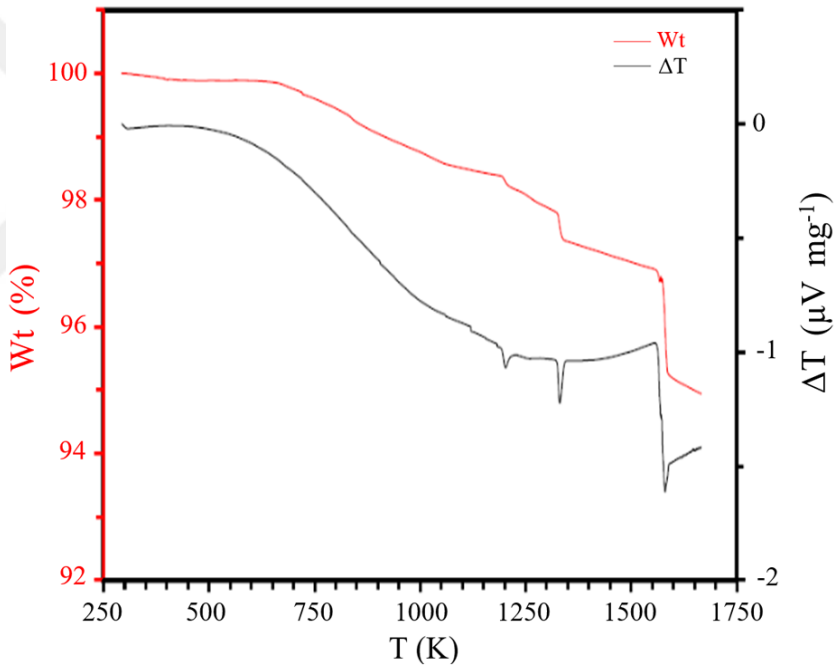
Sıcaklığın 1231 K'den itibaren artması sırasında 1327 K'de DTA diyagramında zayıf şiddette endotermik pik oluşmaktadır. Sıcaklığın 1327 K'e erişmesi ile beraber $S_{14}Co_{11}O_{33-\alpha}$ bozunarak $Sr_3Co_2O_{6.33-\gamma}$ ve $SrCoO_{2.5-\delta}$ ($Sr_2Co_2O_{5-\delta}$) oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.45). Jankovsky ve diğ. [34] Reaksiyon 4.45'in sıcaklığını deneysel 1308 ve teorik 1358 K olarak belirlemişlerdir. 1327 K'den itibaren deney sonu sıcaklığı olan 1467 K'e kadar madde Jankovsky ve diğ. [34]'nin önerdikleri faz diyagramına göre $Sr_3Co_2O_{6.33-\gamma}$ ve $SrCoO_{2.5-\delta}$ ($Sr_2Co_2O_{5-\delta}$) iki faz bölgesinde bulunmaktadır. Stronsiyum kobaltitler stokiometrik olmayan oksijen yapısına sahiptir.

$$2\ Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha} \leftrightarrows 10\ SrCoO_{2.5-\delta} + 6\ Sr_3Co_2O_{6.333-\gamma} + 1/2\ (3 + 10\ \delta + 6\ \gamma - 2\ \alpha)\ O_2 \quad (4.45)$$

1467 K'de maddenin molce bileşimi başlangıç maddelerinin kimyasal bileşiminin ağırlığı referans noktası ve bu sıcaklıktaki % 46.07 ağırlık değeri dikkate alınarak hesaplanmıştır. Jankovsky ve diğ. [34] $Sr_3Co_2O_{6.333-\gamma}$ için 1467 K'de oksijen stokiometrisini $Sr_3Co_2O_{5.92}$ şeklinde önermişlerdir. Stokiometrik hesaplamalar sonucu maddenin bileşiminin 1467 K'de molce % 12.52 $Sr_3Co_2O_{5.92}$ ve % 87.48 $SrCoO_{2.38}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın

1231 K'den 1467 K'e çıkması ile beraber $SrCoO_{2.5-\delta}$'in oksijen stokiometrisini $SrCoO_{2.25}$'ten $SrCoO_{2.38}$'e yükselttiği dolayısıyla $(Sokz\text{-}Cokz)_e$ ile elde edilen $SrCoO_{2.40}$ oksijen denge değerine çok yaklaştığı görülmektedir. $SrCoO_{2.5-\delta}$'in oksijen stokiometrisinin $SrCoO_{2.40}$ olduğu kabul edildiğinde $Sr_3Co_2O_{6.333-\gamma}$'in oksijen stokiometrisinin $Sr_3Co_2O_{5.80}$ şeklinde olduğu hesaplanmaktadır.

Bölüm 3.5.2'de açıklandığı şekilde $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3}$'ten kamara tipi fırında 1473 K'de iki kademede toplam 5 saat süre ile elde edilen ve Jankovsky ve diğ. [34]'nin önerdiği faz diyagramına göre oda sıcaklığında $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4'ten oluşan karışımın ($(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3\text{-}1473}$) 1666 K'e ısıtılması sırasında elde edilen TG/DTA diyagramları Şekil 4.42'de gösterilmiştir. $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3\text{-}1473}$, $n_{Co} : (n_{Co} + n_{Sr}) = 0.4736$ mol oranındadır.



Şekil 4.42: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3\text{-}1473}$'ün TG/DTA diyagramları ($(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3\text{-}1473}$: 43.853 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

($(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3\text{-}1473}$, 650 K'den itibaren 1191 K'e kadar yavaş bir şekilde oksijen kaybına uğrayarak ağırlık azalması göstermektedir. Jankovsky ve diğ. [34]'nin 1176 K'de $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'ın Co_3O_4 ile reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'in oluştuğunu belirttikleri faz reaksiyonunu (Reaksiyon 4.4) bu çalışmada Co_3O_4, $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'ın yanında az miktarda bulunduğu için belirlemek mümkün olmamıştır.

$$Sr_6Co_5O_{15-\beta} + 1/3\ Co_3O_4 \leftrightarrows 3\ Sr_2Co_2O_{5-\delta} + 0.5\ (4/3 + 3\ \delta - \beta)\ O_2 \qquad (4.4)$$

Madde 1191 - 1202 K aralığında ani ağırlık azalmasına uğramaktadır. 1191 K'den itibaren $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ bozunarak $Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha}$ ve $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ şeklindeki faz reaksiyonunu oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.44). Jankovsky ve diğ. [34] bu reaksiyonun oluşma sıcaklığını deneysel 1187 K ve teorik 1191 K olarak önermişlerdir. Bu tez çalışmasında 1191 K olarak belirlenen sıcaklık her iki sıcaklık değeri ile uyum içindedir.

$$3\ Sr_6Co_5O_{15-\beta} \leftrightarrows\ 2\ Sr_2Co_2O_{5-\delta} + Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha} + 1/2\ (2 + \alpha + 2\ \delta - 3\ \beta)\ O_2 \qquad (4.44)$$

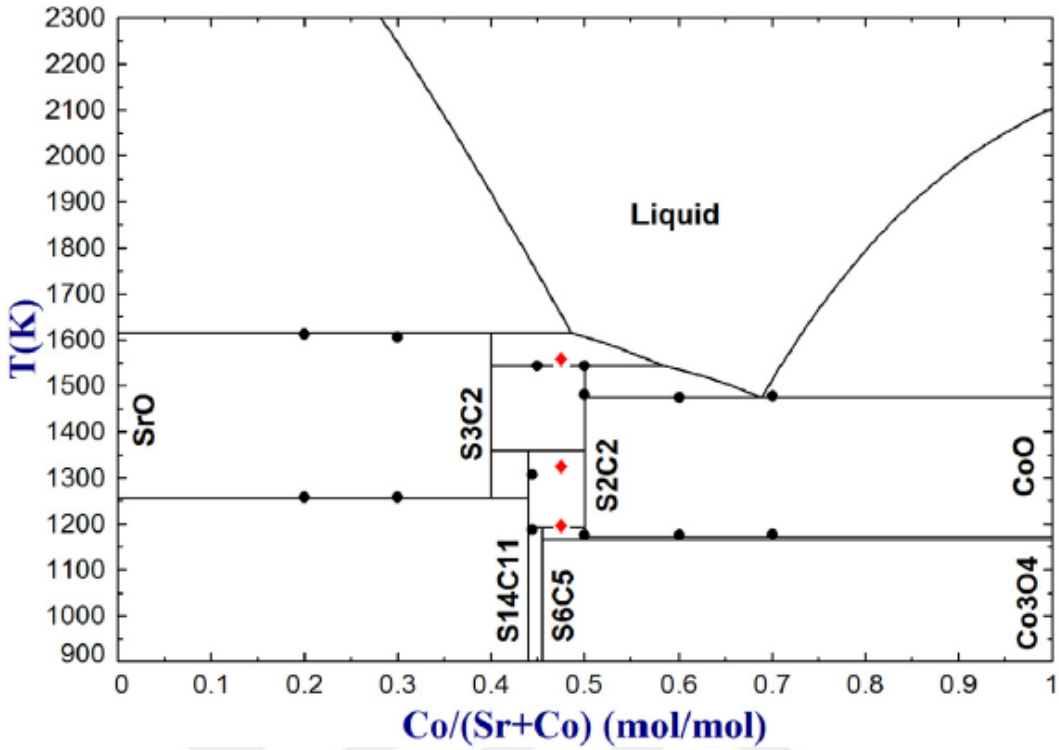
1202 - 1322 K sıcaklık aralığında madde yavaş bir şekilde O_2 kaybederek ağırlık azalması göstermektedir. 1322 K'de maddenin O_2 kaybetme hızı artarak 1337 K'e kadar devam etmektedir. 1322 K'den itibaren $Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha}$ bozunarak $Sr_3Co_2O_{6.33-\gamma}$ ve $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'ya dönüşmektedir (Reaksiyon 4.45). Jankovsky ve diğ. [34] bu sıcaklığı deneysel 1308 K ve teorik olarak 1358 K şeklinde belirlemişlerdir.

$$2\ Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha} \leftrightarrows\ 10\ SrCoO_{2.5-\delta} + 6\ Sr_3Co_2O_{6.333-\gamma} + 0.5\ (3 + 10\ \delta + 6\ \gamma - 2\ \alpha)\ O_2 \qquad (4.45)$$

1337 - 1559 K sıcaklık aralığında madde yavaş bir şekilde O_2 kaybetmeye devam etmekte ve 1559 K'de tekrar ani ağırlık azalması başlamaktadır. 1559 K'de $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ bozunarak $Sr_3Co_2O_{6.333-\gamma}$ ve sıvı fazı oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.42). Bu faz reaksiyonu Jankovsky ve diğ. [34]'ne göre deneysel ve teorik olarak belirledikleri 1542 K'de gerçekleşmektedir.

$$a\ Sr_2Co_2O_5 \leftrightarrows\ b\ Sr_3Co_2O_{6.333-\gamma} + c\ Sıvı + d\ O_2 \qquad (4.42)$$

$(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3\text{-}1473}$'ün ısıtılması sırasında oluşan faz dönüşüm reaksiyonlarının oluştuğu 1191, 1322 ve 1559 K olarak belirlenen sıcaklıklar Jankovsky ve diğ. [34]'nin faz diyagramında (Şekil 4.20-f) ♦ olarak işaretlenmiştir. Bu sıcaklıklar molce % 47.36 Co için faz sınır çizgilerini göstermektedir ve Jankovsky ve diğ. [34]'nin elde ettiği bulgular ile uyum içindedir.



Şekil 4.20-f: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]

4.3.8.3. $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2·6H2O}$: $C_{(NH4)2C2O4·H2O}$ = 0.01 : 0.01 : 0.06 Molar Konsantrasyon Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan $SrC_2O_4·xH_2O$ ve $CoC_2O_4·2H_2O$ Karışımı ($(Sokz-Cokz)_{0.06}$)

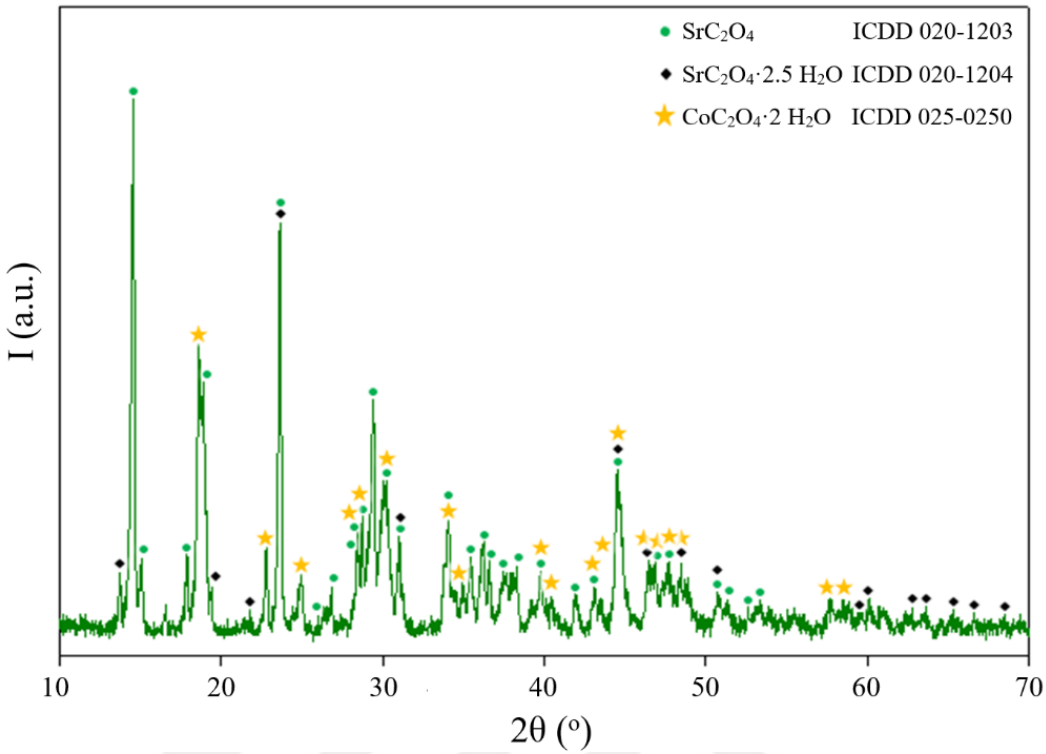
Bölüm 3.3.5'te açıklandığı şekilde $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2·6H2O}$: $C_{(NH4)2C2O4·H2O}$ = 0.01 : 0.01 : 0.06 molar konsantrasyon oranı kullanılarak elde edilen çökeltinin XRD diyagramı (Şekil 4.43) maddenin $SrC_2O_4·2.5H_2O$, $SrC_2O_4·H_2O$ ve $CoC_2O_4·2H_2O$ karışımından ($(Sokz-Cokz)_{0.06}$) ibaret olduğunu göstermektedir. $(Sokz-Cokz)_{0.06}$ karışımının molce n_{Cokz} : (n_{Cokz} + n_{Sokz}) oranı $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyon, TG diyagramı ve XRD spektral analiz verileri değerlendirilerek 0.4164 şeklinde belirlenmiştir. ICP-OES kantitatif spektral analiz de bu bulguyu teyit etmiştir. $(Sokz-Cokz)_{0.06}$ karışımının molce n_{Cokz} : (n_{Cokz} + n_{Sokz}) oranı termodinamik irdeleme sonucu 0.45454 olarak bulunmuştur (Tablo 4.10). Bu farklılığın nedenleri aşağıda açıklanmıştır.

Çöktürücü olarak kullanılan $(NH_4)_2C_2O_4·H_2O$'ın miktarı, çözeltide çözünmüş halde bulunan Sr^{2+} ve Co^{2+} iyonlarını kimyasal birlikte tam çöktürmek için gerekli stokiometrik miktarın % 200 fazlasıdır. $(NH_4)_2C_2O_4·H_2O$'ın her bir bileşen için gerekli stokiometrik miktarının % 200 fazla kullanılması, çöktürme sırasında Sokz'ın ortak iyon etkisi ile çözünürlüğünün

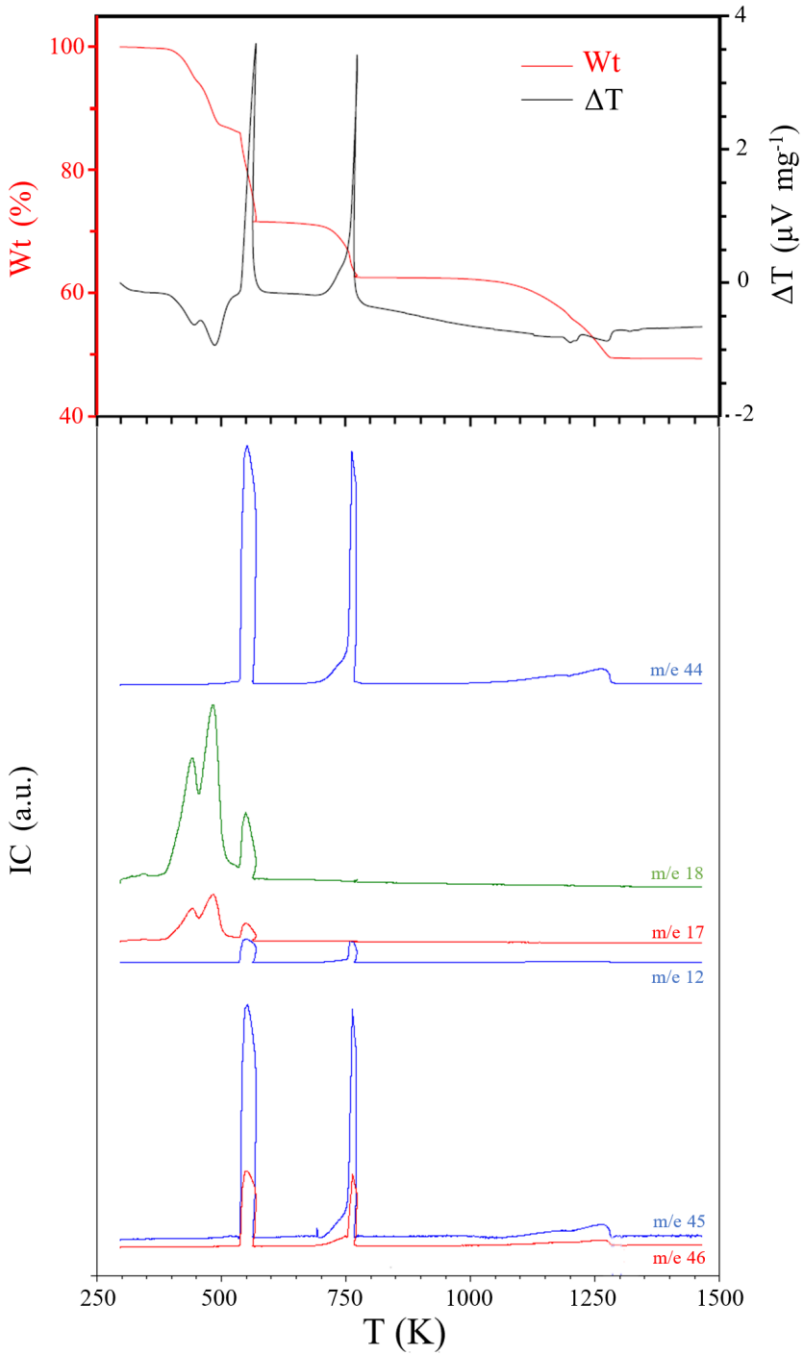
azalmasına Cokz'ın ise okzalato bileşenlerinin oluşması nedeni ile çözünürlüğünün artmasına neden olmaktadır. Üçüncü çözeltide birinci ve ikinci çözeltiye göre kullanılan $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$'ın onda biri kadar olması nedeni ile oluşan Sokz ve Cokz'ın miktarı da az olmaktadır. Stokiometrik miktardan fazla miktarda kullanılan $(NH_4)_2C_2O_4{\cdot}H_2O$'ın sağladığı okzalat iyonu fazlalığı nedeni ile kobaltın okzalato bileşenleri miktarı da artmakta, zaten karışımda az olan Cokz'ın miktarının daha da azalmasına neden olmaktadır. Diğer taraftan kontamine olmamış Sokz-Cokz karışımı elde etmek için dekantasyon ve durulama sırasında kullanılan saf suyun fazlalığı ise sudaki çözünürlüklerinden dolayı Sokz'ın Cokz'a nazaran daha fazla çözünmesine neden olmaktadır. Bu iki zıt neden, Cokz'ın Sokz-Cokz çökelti karışımındaki oranının molce % 41.64'e düşmesine yol açmaktadır. Kobaltın okzalato bileşenlerinin asosiyasyon sabitlerinin değişik araştırıcılar tarafından farklı olarak belirlenmesinin de bu farklılığın oluşmasında rolü olmaktadır. Asosiyasyon sabitleri büyüdükçe Cokz'ın çözünürlüğü de artmaktadır. Ayrıca Sokz'ın farklı hidrate bileşiklerinin çözünürlük çarpımlarının farklılık göstermesinin çözünürlüğü etkilemesinin bu farklılığın oluşmasında rolü olmaktadır. Termodinamik irdeleme sonucu elde edilen molce % 45.45 oranının elde edilmesi için çökelti karışımının deneme sonunda durulanmadan sadece süzülmesi gerekmektedir.

$(Sokz\text{-}Cokz)_{0.06}$, oda sıcaklığında molce % 41.64 $CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$ ve % 58.36 $SrC_2O_4{\cdot}1.203H_2O$'tan oluşmaktadır ve dolayısıyla ekimolar oranda Sokz ve Cokz içermemektedir. $SrC_2O_4{\cdot}1.203H_2O$ şeklinde bir kristal yapı söz konusu değildir. Dolayısıyla $SrC_2O_4{\cdot}1.203H_2O$ molce % 13.53 $SrC_2O_4{\cdot}2.5H_2O$ ve % 86.47 $SrC_2O_4{\cdot}H_2O$ maddelerinin karışımından ibarettir. Bu denemede az madde ile çalışıldığı için maddenin büyük yüzey oluşturmasından dolayı hava ortamında önceki denemelere göre daha fazla dehidrate olduğu görülmektedir.

$(Sokz\text{-}Cokz)_{0.06}$'nın TG/DTA-MS diyagramları Şekil 4.44'te gösterilmiştir.



Şekil 4.43: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.06}$'nın XRD diyagramı



Şekil 4.44: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.06}$'nın TG/DTA-MS diyagramları ($(Sokz\text{-}Cokz)_{0.06}$: 50.525 mg, ısıtma hızı: 10 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

$(Sokz\text{-}Cokz)_{0.06}$'nın TG diyagramı maddenin 381 K'e kadar % 0.25 ağırlık kaybına uğradığını göstermektedir. Maddenin ağırlığı 381 K'den itibaren hızlı bir şekilde iki kademeli H_2O kaybı nedeniyle 498 K'de % 87.34 değerine düşmektedir. Maddenin ağırlık kaybı 498 K'den itibaren 537 K'e kadar yavaş bir şekilde devam etmekte ve ağırlığı % 86.02 değerine erişmektedir. $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.06}$'nın tamamen dehidrate olduğunda (Reaksiyon 4.46 ve 4.21)

göstermesi gereken % 85.55 teorik ağırlık değerine 537 K'de erişememesi dehidratasyonun tamamlanmadığını göstermektedir. Bu dehidratasyon davranışının önceki bölümlerde açıklanan $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$ ve $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3}$ için geçerli olduğu gibi $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.06}$ için de aynen geçerli olduğu görülmektedir. Suyun arta kalan küçük bölümü devam eden kobalt okzalatın bozunma kademesinde oluşmaktadır. Dehidratasyon oluşumunu DTA ve MS diyagramları da desteklemektedir.

$$SrC_2O_4 \cdot 1.203H_2O \leftrightarrows SrC_2O_4 + 1.203H_2O \quad (4.46)$$

$$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrows CoC_2O_4 + 2\ H_2O \quad (4.21)$$

537 K'den 563 K'e kadar ani ekzotermik etki oluşumu ile gerçekleşen kademede karışımdaki CoC_2O_4 önce Co'e bozunmakta (Reaksiyon 4.22) ve hemen hava ortamında çalışıldığı için O_2 ile oksitlenerek Co_3O_4'e dönüşmektedir (Reaksiyon 4.23). Oksitlenme reaksiyonunun oldukça aşırı olan ekzotermik ısısı bozunma reaksiyonunun endotermik ısısına baskın geldiği için DTA diyagramında dar sıcaklık aralığında keskin ekzotermik pikin oluşumuna ve MS diyagramında CO_2 oluşumuna neden olmaktadır. 563 K'de ağırlık % 71.63 değerine erişmekte dolayısıyla Co_3O_4 ve SrC_2O_4 bir arada oluştuğunda oluşması gereken % 71.03 değerine henüz erişmediğini göstermektedir.

$$CoC_2O_4 \rightarrow Co + 2\ CO_2 \quad (4.22)$$

$$3\ Co + 2\ O_2 \rightarrow Co_3O_4 \quad (4.23)$$

563 K'den itibaren maddenin ağırlığı yataya çok yakın bir gidiş sergilemekte ve sıcaklık 691 K'e geldiğinde % 71.03 değerine ulaşmaktadır.

705 K'den itibaren maddenin ağırlığında SrC_2O_4'ın $SrCO_3$'a dönüşmesi (Reaksiyon 4.18) ve bu sırada oluşan CO'nin oksitlenmesi (Reaksiyon 4.19) nedeni ile 766 K'e kadar hızlı bir azalma görülmektedir. DTA diyagramı yine keskin ekzotermik pik ve MS diyagramları CO_2 çıkışını göstererek bu iki reaksiyonun oluşumunu desteklemektedir. 766 K'de maddenin ağırlığı % 62.68 değerine ulaşmaktadır. Madde 766 K'den itibaren yaklaşık yatay bir gidiş arz etmekte ve 897 K'de Co_3O_4 ve $SrCO_3$ oluştuğunda göstermesi gereken teorik ağırlık değeri olan % 62.49 değerine erişmektedir.

$$SrC_2O_4 \rightarrow SrCO_3 + CO \quad (4.18)$$

$$CO + 0.5\ O_2 \leftrightarrows CO_2 \quad (4.19)$$

Maddenin kararlılığı 897 K'den itibaren 1056 K'e kadar devam etmekte, devamında ağırlık azalması hızlanmakta ve hızlı ağırlık azalması 1281 K'de son bulmaktadır. 1056 ile 1281 K sıcaklık aralığında $SrCO_3$ bozunarak SrO oluşturmakta (Reaksiyon 4.1), SrO ortamda mevcut Co_3O_4 ile $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$ ve $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3}$'ten farklı olarak $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ yerine Jankovsky ve diğ. [34]'nin faz diyagramına göre $Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha}$ oluşturmakta (Reaksiyon 4.47), reaksiyona girmeden arta kalmış $SrCO_3$ allotropik dönüşüm sıcaklığına erişildiğinde allotropik dönüşüme uğramakta, Co_3O_4 bozunma sıcaklığına gelinceye kadar eğer tükenmemişse CoO'e bozunmakta Reaksiyon 4.2) ve oluşan CoO'nin SrO ile reaksiyonu sonucu $Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha}$ oluşmaktadır (Reaksiyon 4.48). Jankovsky ve diğ. [34], SrO'in daha önce oluşan $Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha}$'nin bir bölümü ile reaksiyona girmesi sonucu $Sr_3Co_2O_{6.333-\gamma}$'nin oluşma reaksiyonunun (Reaksiyon 4.49) 1257 K'de oluştuğunu belirlemişlerdir. Dolayısı ile sıcaklığın 1257 K'i aşıp 1281 K'e erişmesi ile beraber $Sr_3Co_2O_{6.333-\gamma}$ oluşmakta ve 1281 K'de $Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha}$ ile birlikte bulunmaktadır. Bu nedenle, 1056 ile 1281 K sıcaklık aralığında DTA diyagramı birbirini takip eden zayıf şiddette endotermik pikler içermekte ve MS diyagramları CO_2 çıkışı göstererek oluşan reaksiyonları desteklemektedir.

$$SrCO_3 \leftrightarrows SrO + CO_2 \quad (4.1)$$

$$42\ SrO + 11\ Co_3O_4 + 1/2\ (13 - 3\alpha)\ O_2 \rightarrow 3\ Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha} \quad (4.47)$$

$$2\ Co_3O_4 \leftrightarrows 6\ CoO + O_2 \quad (4.2)$$

$$42\ SrO + 33\ CoO + 1/2\ (24\text{-}3\alpha)\ O_2 \rightarrow 3\ Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha} \quad (4.48)$$

$$15\ SrO + 6\ Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha} \rightarrow 33\ Sr_3Co_2O_{6.333-\gamma} + 1/2\ (4+33\gamma-6\alpha)\ O_2 \quad (4.49)$$

1281 K'de ağırlık % 49.52 değerine ulaşmaktadır. 1281 K'deki ağırlık değeri ve başlangıç maddelerinin kimyasal bileşiminin ağırlığı referans noktası olarak dikkate alınarak yapılan stokiometrik hesaplamalar sonucu 1281 K'de maddenin molce % 12.25 $Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha}$ ve % 87.75 $Sr_3Co_2O_{6.333-\gamma}$ karışımından ibaret olduğu belirlenmiştir. Jankovsky ve diğ. [34] 1281 K'de oluşan stronsiyum kobaltitlerin oksijen stokiometrilerini teorik olarak hesaplayarak $Sr_{14}Co_{11}O_{31.63}$ ve $Sr_3Co_2O_{5.98}$ şeklinde önermişlerdir. Bu tez çalışmasında, Jankovsky ve diğ. [34]'nin önerdiği oksijen stokiometrilerinden biri olan $Sr_{14}Co_{11}O_{31.63}$ oksijen stokiometrisi

dikkate alınarak diğer $Sr_3Co_2O_{6.333-\gamma}$'nin oksijen stokiometrisi $Sr_3Co_2O_{5.71}$ şeklinde hesaplanmıştır. $Sr_3Co_2O_{5.71}$'in oksijen stokiometrisinin 5.71 şeklinde belirlenmesi, 1281 K'de stronsiyum kobaltitlerin başlangıç maddelerinden oluşumu yeni tamamlandığı için oksijen içeriğinin denge değerlerine henüz ulaşamadığı şeklinde yorumlanmıştır.

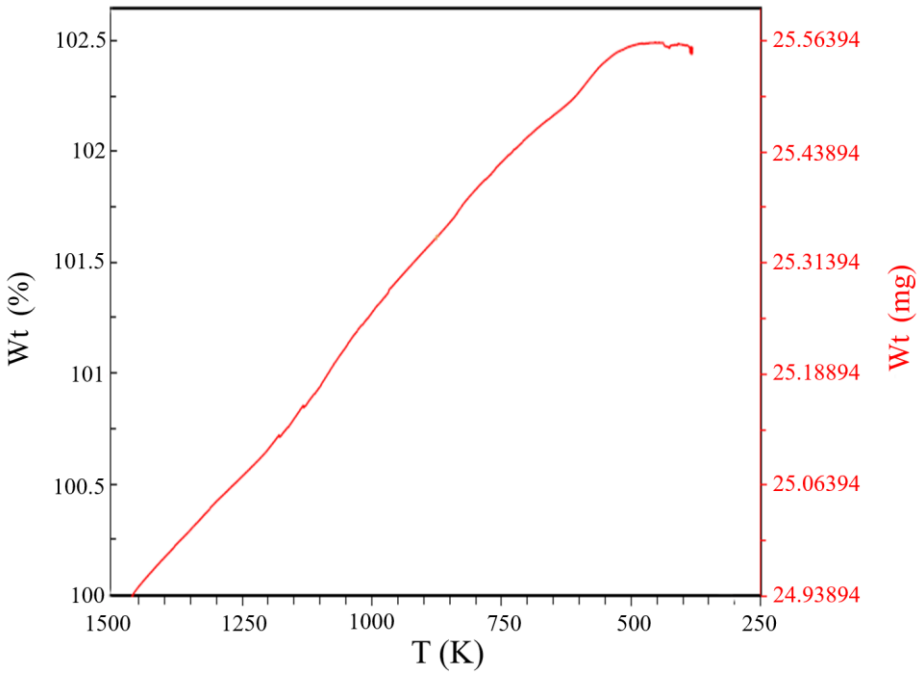
1281 K'den itibaren 1337 K'e kadar maddenin ağırlığı yavaş bir şekilde azalmakta ve % 49.37 değerine ulaşmaktadır. 1337 K'den itibaren 1464 K'e kadar oluşan stronsiyum kobaltitler hava ortamında oksijen denge değerlerine ulaştıkları için ağırlıkta pek bir değişme olmamakta ve 1464 K'de ağırlık % 49.36 değerine ulaşmaktadır. 1337 K'de Jankovsky ve diğ. [34]'nin önerdikleri faz diyagramına göre $Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha}$ tamamen $Sr_3Co_2O_{6.333-\gamma}$ ve $SrCoO_{2.5-\delta}$ fazlarına dönüşmektedir (Reaksiyon 4.50). Jankovsky ve diğ. [34] bu reaksiyonun oluşum sıcaklığını deneysel 1308 K ve teorik 1358 K olarak önermişlerdir. 1464 K'deki ağırlık değeri dikkate alınarak maddenin molce % 67.02 $Sr_3Co_2O_{6.333-\gamma}$ ve % 32.98 $SrCoO_{2.5-\delta}$ (ağırlıkça % 83.90 $Sr_3Co_2O_{6.333-\gamma}$ ve % 16.10 $SrCoO_{2.5-\delta}$) fazlarından oluştuğu belirlenmiştir.

$$2\ Sr_{14}Co_{11}O_{33-\alpha} \rightarrow 6\ Sr_3Co_2O_{6.333-\gamma} + 5\ Sr_2Co_2O_{5-\delta} + 0.5\ (3+6\gamma+5\delta-2\ \alpha)\ O_2 \qquad (4.50)$$

Jankovsky ve diğ. [34], 1464 K'de teorik hesaplamalar sonucu stronsiyum kobaltit için $Sr_3Co_2O_{5.92}$ oksijen stokiometrisini önermiştir. Bu çalışmada saf başlangıç maddeleri ile çalışma sırasında 1464 K'de oksijen stokiometrisinin $SrCoO_{2.40}$ şeklinde belirlendiği dikkate alınarak oksijen stokiometrisi $Sr_3Co_2O_{5.84}$ şeklinde belirlenmiştir. 5.84 olarak belirlenen oksijen stokiometrisi değerinin 5.92 değerine yakın bir değer olduğu ve aradaki farkın deneysel hatalar kapsamında kabul edilebilir büyüklükte olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

1464 K'de molce % 67.02 $Sr_3Co_2O_{6.333-\gamma}$ ve % 32.98 $SrCoO_{2.5-\delta}$ fazlarından oluşan maddenin 1464 K'den 381 K'e kadar soğutulması sırasında elde edilen TG diyagramı Şekil 4.45'te gösterilmiştir. Maddenin 1464 K'deki % 49.36 ve 381 K'deki % 50.58 ağırlık değerleri dikkate alınarak maddenin soğuma sırasında % 2.47 ağırlık artışı gösterdiği hesaplanmıştır. Maddenin soğuma sırasında havanın O_2'ini bünyesine bağlayarak 381 K'de molce % 41.42 $Sr_{14}Co_{11}O_{33.34}$ ve % 58.58 SrO'e dönüştüğü belirlenmiştir. $Sr_{14}Co_{11}O_{33.34}$'in kimyasal bileşiminin $Sr_{14}Co_{11}O_{33}$ şeklinde olması gerektiği dikkate alınarak bileşiğin kimyasal bileşiminde içerdiği oksijen atomundan kaynaklanan % 0.29 kadar değer farklılığı olduğu görülmektedir. Oldukça küçük olan bu farklılığın başlangıç maddeleri olarak kullanılan okzalat tuzlarının bileşiminin belirlenmesinde uygulanan kantitatif kimyasal analizlerdeki

küçük hatalardan ve dinamik gaz ortamında ölçüm yapan termal analiz cihazının hassasiyetinden dolayı oluşabilecek ufak farklılıklardan kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Dolayısıyla 381 K'de oluşan maddenin molce % 41.42 $Sr_{14}Co_{11}O_{33}$ ve % 58.58 SrO'den oluştuğu anlaşılmaktadır. Maddenin soğuması sırasında elde edilen TG ve DTA diyagramlarından soğuma sırasında oluşan faz dönüşüm reaksiyonlarının oluştukları sıcaklıklar hakkında bir bulgu elde edilememiştir.



Şekil 4.45: $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.6}$'tan 1464 K'de elde edilen stronsiyum kobaltit karışımının soğuması sırasında elde edilen TG/DTA diyagramları $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.06}$: 50.525 mg, soğutma hızı: 10 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

4.4. STRONSİYUM KARBONAT ($SrCO_3$) (SC) VE KOBALT HİDROKSİ KARBONAT HİDRATTAN ($Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$ (CHCH) VEYA $Co_2(OH)_2CO_3\cdot H_2O$ ($CHCH_2$)) STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİLMESİ

Stronsiyum kobaltit üretmek için başlangıç maddesi olarak kullanılan $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'i sentezlemek için $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ çözeltilerine çöktürücü reaktif olarak ticari amonyum karbonat çözeltisi eklenmiştir. Ticari amonyum karbonat katı madde olup suda çözünmektedir. Ticari amonyum karbonatın sudaki çözünürlüğünün termodinamik irdelemesi aşağıda yapılmıştır. Termodinamik irdelemeden önce CO_2 gazının sudaki çözünme davranışı açıklanmıştır.

4.4.1. CO_2 Gazının Suda Çözünmesi

CO_2 gazı suda reaktif çözünmektedir. Suda çözünmüş CO_2 ile H_2O arasında gerçekleşen Reaksiyon T4.4.1-a'ya göre suda moleküler halde çözünmüş H_2CO_3 oluşmaktadır. Reaksiyon T4.4.1-a'da $H_2CO_3^*$, suda çözünmüş halde bulunan CO_2'i ($CO_{2(aq)}$) göstermektedir. Bu nedenle Reaksiyon T4.4.1-a aşağıdaki iki şekilde de gösterilmiştir. C_{H2CO3}/C_{H2CO3*} konsantrasyon oranı $1.7x10^{-3}$ [89] mertebesinde olduğu için H_2CO_3'in konsantrasyonu $H_2CO_3^*$'ın konsantrasyonu yanında ihmal edilmektedir.

$$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrows H_2CO_{3(aq)} \qquad K = 1.70x10^{-3} \qquad \text{(T4.4.1-a)}$$

$$H_2CO_3^*{}_{(aq)} \leftrightarrows H_2CO_{3(aq)} \qquad K = 1.70x10^{-3} \qquad \text{(T4.4.1-a)}$$

Oluşan H_2CO_3 Reaksiyon T4.4.1-b'ye göre bozunmakta ve H^+ oluşumu nedeni ile çözelti asitlendirilirken, aynı zamanda oluşan HCO_3^- Reaksiyon T4.4.1-c'ye göre bozunmaktadır ve karbonik asidin ikinci bozunma adımını oluşturmaktadır.

$$H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrows H^+_{(aq)} + HCO_3^-{}_{(aq)} \qquad K = 2.62x10^{-4} \qquad \text{(T4.4.1-b)}$$

$$HCO_3^-{}_{(aq)} \leftrightarrows H^+_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \qquad K = 4.67x10^{-11} \qquad \text{(T4.4.1-c)}$$

Bu reaksiyonlar suda çözünmüş CO_2'in bir diprotik asit olduğunu göstermektedir.

4.4.2. Ticari Amonyum Karbonatın (AC Karışımı) Suda Çözünmesi

Bu tez çalışmasında çöktürücü reaktif olarak kullanılan ticari amonyum karbonat ($(NH_4)_2CO_3$) amonyum karbamat ($H_2NCOONH_4$) ve amonyum hidrojen karbonatın (NH_4HCO_3) ekimolar oranının toz karışımı (AC karışımı) şeklinde satılmaktadır. AC karışımı oda sıcaklığında saf su ile muamele edildiğinde $H_2NCOONH_4$ hidroliz olarak çözünürken NH_4HCO_3 doğrudan çözünmektedir. $H_2NCOONH_4$'tan hidroliz sırasında ekimolar oranda $(NH_4)_2CO_3$ oluşmaktadır (Reaksiyon T4.4.1-d)

$$H_2NCOONH_{4(aq)} + H_2O_{(s)} \rightarrow (NH_4)_2CO_{3(aq)} \qquad \text{(T4.4.1-d)}$$

Hidroliz ve çözündürme sırasında oluşan NH_4^+, CO_3^{2-} ve HCO_3^- iyonları Reaksiyon T4.4.1-e, T4.4.1-f ve T4.4.1-c şeklinde denge reaksiyonlarını ve H_2O T4.4.1-g şeklinde iyonlarına ayrışma denge reaksiyonunu oluşturmaktadır. NH_3 gazının suda çözünürlüğü oldukça yüksektir. Bu nedenle Reaksiyon T4.4.1-e sırasında oluşan NH_3 suda tamamen çözünmektedir

($NH_3{\cdot}H_2O$). AC karışımını çözündürme işlemi gaz şeklinde madde kayıplarını önlemek için ağzı kapalı balon jojede yapılmıştır.

$$NH_4^+{}_{(aq)} \leftrightarrows NH_{3(aq)} + H^+{}_{(aq)} \qquad K = 5.63x10^{-10} \qquad \text{(T4.4.1-e)}$$

$$H_2CO_3^*{}_{(aq)} \leftrightarrows HCO_3^-{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq))} \qquad K = 4.46x10^{-7} \qquad \text{(T4.4.1-f)}$$

$$HCO_3^-{}_{(aq)} \leftrightarrows CO_3^{2-}{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \qquad K = 4.67x10^{-11} \qquad \text{(T4.4.1-c)}$$

$$H_2O_{(s)} \leftrightarrows H^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} \qquad K_{su} = 1x10^{-14} \qquad \text{(T4.4.1-g)}$$

Çözeltide çözünmüş halde bulunan $H_2CO_3^*$'ın konsantrasyonu çözelti üzerinde bulunan gaz ortamındaki CO_2'in kısmi basıncı (P_{CO2}) ile denge durumundadır (Henry Kuralı) [90]. Henry Kuralına göre çözeltideki $H_2CO_3^*$'ın konsantrasyonu Bağıntı T4.1-h'den hesaplanmaktadır. Bağıntıda [ ] sembolü molar konsantrasyon (C_i) anlamına gelmektedir. K_{sg}, CO_2 için Henry sabitidir.

$$[H_2CO_3^*] = K_{sg}\, P_{CO2} \qquad K_{sg} = 0.0338 \text{ mol } L^{-1} \text{ atm}^{-1} \qquad \text{(T4.4.1-h)}$$

Reaksiyon T4.4.1-e, T4.4.1-f ve T4.4.1-c'nin 298 K'deki denge sabitleri Cai ve diğ. [80], Zorağa ve diğ. [91] ve Clegg ve diğ. [81]'nin çalışmalarından alınmıştır ve reaksiyonların yanlarına yazılmıştır. K_{sg}, Mostafa ve diğ. [92] tarafından 0.0338 mol L^{-1} atm^{-1} olarak önerilmiştir.

Termodinamikte kütle etkisi kuralına [90] göre denge reaksiyonlarında yer alan bileşenlerin aktivitelerine göre denge sabiti (K_a) tanımlanmaktadır. i bileşeninin aktivitesi (a_i) aktivite katsayısı (γ_i) ile konsantrasyonunun (C_i) çarpımı şeklinde tanımlanmaktadır ($a_i = \gamma_i\, C_i$). Seyreltik durumlarda Raoult Kuralı geçerli olmakta ve bileşenlerin aktiviteleri yerine konsantrasyonları kullanılmaktadır. Bu durumda reaksiyonlarda yer alan bileşenlerin konsantrasyonlarına göre yazılan denge sabiti (K) aynı zamanda bileşenlerin aktivitelerine göre yazılan denge sabitine (K_a) eşit olmaktadır. Bu çalışmada seyreltik durum söz konusu olduğu için bileşenlerin konsantrasyonlarına göre ifade edilen denge sabiti (K) kullanılmıştır.

0.1 mol AC karışımının 298 K'de 1 L çözelti oluşturacak şekilde çözünmesi ile çözeltide NH_4^+, CO_3^{2-}, HCO_3^-, H^+, OH^- iyonları ve NH_3, $H_2CO_3^*$ molekülleri oluşmaktadır (AC çözeltisi).

AC çözeltisinde çözünmüş halde bulunan bileşenlerin konsantrasyonlarını hesaplamada kütle denklik ve çözeltide çözünmüş halde bulunan iyonların elektrik nötralite (şarj denkliği) bağıntıları kullanılmıştır.

Bağıntılarda yer alan bileşenlerin molar konsantrasyonları, sabit hacim için tanımlanan "reaksiyonun ilerleme sayısını (λ_j)" içerecek şekilde Bağıntı T4.4.1-i'ye göre yazılmıştır [93]. C_i ve $C_{i,o}$, i-bileşeninin sırası ile reaksiyon tamamlandığında ve başlangıcındaki molar konsantrasyonlarını ve ν_{ij} i-bileşeninin j reaksiyonundaki stokiometrik katsayısını (bileşen ürün ise pozitif, reaktan ise negatif değer alır) göstermektedir.

$$[i]=C_i= C_{i,o} + \sum_{j=1}^{m} \nu_{ij} \lambda_j \qquad \text{(T4.4.1-i)}$$

AC çözeltisi azot - hidrojen (N - H) ve karbon - oksijen (C - O) bileşenlerini içermektedir. Bu nedenle N - H ve C - O içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntılarının türetilmesi gerekmektedir.

Azot - hidrojen (N - H) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; AC çözeltisinde çözünmüş halde NH_3 ve NH_4^+ şeklinde N-H bileşenleri bulunmaktadır. Bu bileşenler, AC karışımında bulunan $H_2NCOONH_4$'in hidroliz olarak oluşturduğu ekimolar miktardaki $(NH_4)_2CO_3$ ve AC karışımında bulunan NH_4HCO_3 ile birlikte çözünmesinden oluşturdukları NH_4^+ iyonlarının Reaksiyon T4.4.1-e'ye göre reaksiyonu sonucu oluşturdukları NH_3 ile birlikte bulunmaktadır. $[N\text{-}H]_o$, Reaksiyon T4.4.1-e oluşmadan önce çözeltide bulunan N - H içeren bileşenlerin başlangıç konsantrasyonudur ve N - H bileşenlerinin başlangıç konsantrasyonu aynı zamanda çözeltide çözünmüş halde bulunan N - H bileşenlerinin konsantrasyonlarının toplamına ([N - H]) eşittir (Bağıntı T4.4.1-j).

$$[N\text{-}H]_o = [N\text{-}H] = 2\, C_{(NH_4]_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3} = [NH_3] + [NH_4^+] \qquad \text{(T4.4.1-j)}$$

İlgili bağıntıların dönüştürülmesi ve düzenlenmesiyle Bağıntı T4.4.1-k elde edilmiştir. Bağıntı T4.4.1-k, NH_4^+ konsantrasyonunu çözeltinin $[H^+]$ değerine ve N-H içeren bileşenlerin bilinen başlangıç konsantrasyonuna göre ifade etmektedir.

$$\left[NH_4^+\right]=\frac{[N\text{-}H]_o}{1+\frac{5.63x10^{-10}}{[H^+]}}=\frac{2\, C_{(NH_4]_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3}}{1+\frac{5.63x10^{-10}}{[H^+]}}=\frac{([H^+])(2\, C_{(NH_4]_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3})}{[H^+]+5.63x10^{-10}} \qquad \text{(T4.4.1-k)}$$

Karbon - oksijen (C - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; AC çözeltisinde çözünmüş halde CO_3^{2-}, HCO_3^- ve $H_2CO_3^*$ şeklinde C-O içeren bileşenler bulunmaktadır. Bu bileşenler, AC karışımında bulunan $H_2NCOONH_4$'in önce hidroliz olarak oluşturduğu ekimolar miktardaki $(NH_4)_2CO_3$'taki CO_3^{2-} ve AC karışımında bulunan NH_4HCO_3'taki HCO_3^- iyonlarının Reaksiyon T4.4.1-c ve T4.4.1-f'ye göre etkileşerek oluşturduğu $H_2CO_3^*$ ile birlikte çözeltide bulunmaktadır. $[C\text{-}O]_o$, Reaksiyon T4.4.1-c ve T4.4.1-f oluşmadan önce çözeltide bulunan C-O içeren bileşenlerin başlangıç konsantrasyonudur. C-O bileşenlerinin başlangıç konsantrasyonu aynı zamanda çözeltide bulunan C-O bileşenlerinin konsantrasyonlarının toplamına ([C-O]) eşittir.

Bilgiler ve bağıntıların değerlendirilip türetilmesiyle elde edilen Bağıntı T4.4.1-l'nin düzenlenerek sıfıra eşitlenmiş durumu Bağıntı T4.4.1-m şeklinde gösterilmiştir.

$$[C\text{-}O]_o = C_{(NH_4)_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3} = \left(\frac{2.083\times10^{-17}}{[H^+]^2} + \frac{4.46\times10^{-7}}{[H^+]} + 1\right)[H_2CO_3^*] \qquad \text{(T4.4.1-l)}$$

$$\left([H^+]^2 + 4.46\times10^{-7}\,[H^+] + 2.083\times10^{-17}\right)[H_2CO_3^*] - \left(C_{(NH_4]_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3}\right)[H^+]^2 = 0 \qquad \text{(T4.4.1-m)}$$

Bağıntı T4.4.1-m'de C-O içeren bileşenlerin başlangıç konsantrasyon değeri olan $[C\text{-}O]_o = (C_{(NH_4)_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3})$ değeri bilinmektedir. Çözeltinin pH metre ile ölçülen pH değerinden $[H^+] = 10^{-pH}$ bağıntısı yardımı ile $[H^+]$'nın hesaplanması mümkündür. Belirlenen $[H^+]$'nın kullanılması ile $[H_2CO_3^*]$, $[HCO_3^-]$ ve $[CO_3^{2-}]$ hesaplanmaktadır. $[N\text{-}H]_o$ bilindiği için de $[NH_4^+]$ ve $[NH_3]$ hesaplanabilmektedir.

Yukarıdaki açıklamalardan anlaşılacağı üzere çözeltinin ölçülen pH değerinin $[H^+]$ olarak karşılığının Bağıntı T4.4.1-m'de yerine konması ile bağıntı tek bilinmeyenli bir bağıntı haline dönüşmektedir. Ancak çözelti oluşumu sonunda çözeltinin pH değerinin pH metre ile ölçülmesini gerektirdiği için önerilen termodinamik modelin uygunluğunu tartışmak mümkün olmamaktadır. Dolayısıyla sadece çözeltideki bileşenlerin kütle denklik bağıntılarını kullanarak hesaplanan pH değerini, ölçülen pH değeri ile karşılaştırmak mümkün olmamaktadır. Bu karşılaştırmayı yapabilmek için çözeltideki iyonik bileşenlerin elektrik nötralite (şarj denkliği) bağıntısından yararlanılmıştır.

Çözeltideki iyonik bileşenlerin elektrik nötralite (şarj denkliği) bağıntısı ele alındığında; AC çözeltisinde pozitif yüklü iyonlar (katyon) olarak H^+ ve NH_4^+ ve negatif yüklü iyonlar (anyon) olarak CO_3^{2-}, HCO_3^- ve OH^- bulunmaktadır. Katyon ve anyonlara ait elektrik nötralitesi Bağıntı T4.4.1-n şeklindedir ve düzenlenerek Bağıntı T4.4.1-o türetilmiştir.

$$[H^+] + [NH_4^+] = 2\,[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] \qquad \text{(T4.4.1-n)}$$

$$[H^+]^3 \left(1+ \frac{2\,C_{(NH_4]_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3}}{[H^+] + 5.63x10^{-10}}\right) -$$

$$[H^+]\,(1.0x10^{-14} + 4.46x10^{-7}[H_2CO_3^*]) - 4.166x10^{-17}[H_2CO_3^*]=0 \qquad \text{(T4.4.1-o)}$$

Bağıntı T4.4.1-m çözeltideki bileşenlerin kütle denkliği bağıntılarından türetilen f($[H^+]$, $[H_2CO_3^*]$)=0 bağıntısıdır. Bağıntı T4.4.1-o ise kütle denkliği ve elektrik nötralite bağıntılarından türetilen g($[H^+]$, $[H_2CO_3^*]$) = 0 bağıntısıdır. 2 bağıntı da aynı değişkenleri içeren non-lineer bağıntılardır. Bu 2 non-lineer bağıntının WolframAlpha bilgisayar programı kullanılarak çözümünden $[H^+]$ ve $[H_2CO_3^*]$ hesaplanmıştır ve elde sonuçlar Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.11: 0.1 mol AC karışımı 298 K'de 1 L çözelti oluşturmak üzere saf suda çözündürüldüğünde çözeltinin pH değeri ve çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları (mol L^{-1})

(mol L^{-1})	C_{AC} (0.1 mol L^{-1})
pH	8.904
$[H^+]$	$1.25x10^{-9}$
$[OH^-]$	$8.02x10^{-6}$
$[NH_4^+]$	0.2066722
$[NH_3]$	0.0933278
$[CO_3^{2-}]$	0.0072016
$[HCO_{3-}]$	0.1922609
$[H_2CO_3*]$	0.0005374

2 adet bağıntı sayısını 1'e düşürmek de mümkündür. Bunun için Bağıntı T4.4.1-p türetilmiştir.

$$[H^+]^2\left(1+\frac{2\,C_{[NH_4]_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3}}{[H^+]+5.63\times10^{-10}}-\frac{4.46\times10^{-7}(C_{[NH_4]_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3})}{[H^+]^2+4.46\times10^{-7}[H^+]+2.083\times10^{-17}}\right)-[H^+]($$

$$\frac{4.166\times10^{-17}(C_{[NH_4]_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3})}{[H^+]^2+4.46\times10^{-7}[H^+]+2.083\times10^{-17}})-1.0\times10^{-14}=0 \qquad \text{(T4.4.1-p)}$$

Bağıntı T4.4.1-p sadece $[H^+]$'nın fonksiyonudur (h($[H^+]$=0)). Bu non-lineer bağıntının çözümünden hesaplanan $[H^+]$ ile çözeltinin pH metre ile ölçülen pH değerinden hesaplanan $[H^+]$ değerini karşılaştırmak dolayısı ile termodinamik modeli teyit etmek mümkündür.

0.1 mol AC karışımının 298 K'de 1 L çözelti oluşturacak şekilde çözünmesiyle oluşan çözeltideki bileşenlerin başlangıç konsantrasyonları $\left[C\text{-}O\right]_o=(C_{(NH_4)_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3})=0.2$ mol L^{-1} ve $\left[N\text{-}H\right]_o=(2\,C_{(NH_4)_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3})=0.3$ mol L^{-1} alınarak $[H^+]$ hesaplanmıştır. Hesaplanan 8.904 ve ölçülen 8.96 şeklindeki pH değerlerinin birbiri ile iyi bir uyum içinde olduğu görülmektedir.

0.1 mol AC karışımı 298 K'de 1 L çözelti oluşturacak şekilde çözündürüldüğünde çözeltide çözünmüş halde bulunan azot - hidrojen (N-H) içeren bileşenlerin konsantrasyon toplamının $[N\text{-}H] = [N\text{-}H]_o = C_{NH_4^+}+C_{NH_3}= 0.3$ mol L^{-1} ve C-O içeren bileşenlerin konsantrasyon toplamının $[C\text{-}O] = [C\text{-}O]_o = C_{CO_3^{2-}} + C_{HCO_3^-}+C_{H_2CO_3^*} = 0.2$ mol L^{-1} olduğu görülmektedir (Tablo 4.11). Çözeltideki katyonların artı yüklerinin toplamının ve anyonların eksi yüklerinin toplamının birbirine eşit olması çözeltide elektrik nötralitesinin de sağlandığını göstermektedir.

0.1 mol AC karışımının 298 K'de 1 L çözelti oluşturacak şekilde suda çözündürülmesi ile oluşan çözeltideki bileşenlerin konsantrasyon değerlerinin hesaplanması sırasında çözündürme işlemi için oluşturulan sistemin termodinamik anlamda kapalı bir sistem olduğu (sistemin çevresi ile madde alışverişinin olmadığı) kabul edilmiştir. Çözündürme işlemi 1 L hacimli balon jojede yapıldığı için çözelti seviye çizgisi ile balon joje kapağı arasında kalan gaz ortamının hacmi (V) yaklaşık olarak 0.02 L'dir. Çözündürme öncesi bu gaz hacminde 1 atm basınçta CO_2 içermeyen gaz (ig) bulunmaktadır. 0.2 mol C-O bileşenlerini içeren çözeltideki $H_2CO_3^*$'ın hesaplanan 0.000537 mol L^{-1} miktarı oldukça küçük bir değerdir. Bu değer, 1 L çözeltide başlangıçta kullanılan 0.2 mol karbonat ve bikarbonat karışım miktarının

yanında küçük olduğu için ihmal edilmiştir. Gaz ortamında CO_2 bulunmadığı kabul edilmiş ve H_2O ile NH_3'ın gaz fazındaki buhar basınçları da ihmal edilmiştir.

Tamamen çözelti ile dolu ve üzerinde bir film tabakası kalınlığında gaz ortamı içeren kapalı reaktörde AC karışımının çözündürme işleminin yapılması durumunda da gaz fazında CO_2 eser miktarda bulunmaktadır.

AC karışımının çözündürülmesi ve saklanması sırasında havada bulunan CO_2 ile temas etmemesine ve sıvı fazdan gaz çıkışlarının olmamasına özen gösterilmiştir. Bu nedenle AC çözeltisi sürekli balon joje içinde kapalı ortamda tutulmuştur.

Zorağa ve diğ. [72] farklı miktarlarda (0.1, …, 1 mol) AC karışımının 1 L çözelti oluşturacak şekilde 293, 303, 313 ve 323 K sabit sıcaklıklardaki suda çözündürülmesi ile hazırlanan çözeltilerde çözünmüş halde bulunan tüm bileşenlerin konsantrasyonlarını hesaplamıştır.

4.4.3. Çözünmüş Halde AC Karışımı ve $Sr(NO_3)_2$ İçeren Çözeltilerde $SrCO_3$'ı (SC) Çöktürme Mekanizması

0.1 mol AC karışımının 298 K sıcaklıkta 1 L çözelti oluşturmak üzere suda çözündürülmesi ile bazik karakterde AC çözeltisi (pH=8.904) oluşmaktadır. Bazik karakterdeki AC çözeltisinin Sr^{2+} iyonlarını içeren sulu çözelti ile muamelesi sırasında stronsiyum hidroksit ($Sr(OH)_2$) ve stronsiyum karbonat ($SrCO_3$) katı bileşiklerinin (çökeltilerinin) oluşması söz konusudur.

4.4.3.1. $Sr(OH)_2$'ın Çözünürlüğü

$Sr(OH)_2$'in $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$ ve $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ şeklinde iki farklı hidrate modifikasyonu bulunmaktadır [94]. $Sr(OH)_2$'ın çözünürlük çarpımı 298 K sıcaklıkta $K_{Sp,Sr(OH)_2} = 3.2x10^{-4}$ [95] şeklindedir (Reaksiyon T4.4.1-r). $Sr(OH)_2$'in suda çözünmesinden oluşan Sr^{2+}'nın çözünürlüğü (S) pH değerinin fonksiyonu olarak Bağıntı T4.4.1-s şeklinde türetilmiştir.

$$Sr(OH)_{2(k)} \leftrightarrows Sr^{2+}_{(aq)} + 2\ OH^-_{(aq)} \qquad K_{Sp,Sr(OH)_2} = 3.2x10^{-4} \qquad \text{(T4.4.1-r)}$$

$$S = C_{Sr^{2+}} = K_{Sp,Sr(OH)_2} \times 10^{28-2pH} \qquad \text{(T4.4.1-s)}$$

$K_{Sp,Sr(OH)_2}$ değerinden $Sr(OH)_2$'in suda çözündürülmesi ile oluşan doymuş çözeltide $4.3x10^{-2}$ mol L^{-1} Sr^{2+} iyonunun çözünmüş halde bulunduğu ve çözeltinin pH değerinin 12.93 olduğu hesaplanmıştır. Bu pH değerinde 0.1 mol $Sr(OH)_2$'in 298 K'de 1 L çözelti oluşacak şekilde suda çözündürülmesi ile molce % 43'ü çözeltiye geçmektedir. NaOH (veya KOH) çözeltisi eklenerek pH > 12.93 yapılması durumunda Le Chatelier Kuralı gereği çözeltide çözünmüş halde bulunan Sr^{2+} iyonu konsantrasyonu azalırken HCl çözeltisi eklenerek pH < 12.93 yapılması durumunda artmaktadır. Çözeltinin pH değeri 12.93 değerinden asitlendirilerek çok küçük bir pH farkı olan 12.73 değerine düşürüldüğünde 0.1 mol $Sr(OH)_2$'in tamamı çözeltide çözünmüş halde bulunmaktadır. 0.1 mol AC karışımının 298 K'de 1 L çözelti oluşturacak şekilde çözündürülmesi ile oluşan çözeltinin pH değerinin 8.904 olması nedeni ile çöktürme işlemi başlangıcında dahi 1 L çözeltide 0.1 mol Sr^{2+}'nın tamamı çözeltide çözünmüş halde bulunmakta diğer bir deyişle $Sr(OH)_2$ çökelti oluşturmamaktadır.

4.4.3.2. $SrCO_3$'ın (SC) Çözünürlüğü

$SrCO_3$'ın çözünmesi Reaksiyon T4.4.1-t şeklinde gerçekleşmektedir ve reaksiyonun yanına $SrCO_3$'ın 298 K'de çözünürlük çarpımı [96] yazılmıştır. Reaksiyon T4.4.1-t'ye göre oluşan CO_3^{2-} iyonlarının hidroliz olması sonucu diğer denge reaksiyonları da gerçekleşmektedir.

$$SrCO_{3(k)} \leftrightarrows Sr^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \qquad K_{Sp,\,SC} = 5.36x10^{-10} \qquad \text{(T4.4.1-t)}$$

Denge reaksiyonlarına ait reaksiyonun ilerleme sayıları dikkate alınarak çözeltideki bileşenlere ait kütle denklik bağıntıları türetilmiştir. 298 K'deki 1 L çözeltide çözünürleştirme işlemine tabi tutulan ve çözünürleştirme işlemi sonrasında çözeltide arta kalan $SrCO_3$'ın molar konsantrasyonları sırası ile Γ_{SC} ve γ_{SC} olarak tanımlanmıştır. Çözeltideki stronsiyum içeren bileşenlerin kütle denkliği Bağıntı T4.4.1-u şeklindedir.

$$\Gamma_{SC} = \gamma_{SC} + [Sr^{2+}] \qquad \text{(T4.4.1-u)}$$

Çözeltide çözünmüş halde bulunan C-O içeren bileşenlerin kütle denkliği Bağıntı T4.4.1-v şeklinde türetilmiştir. Bağıntı T4.4.1-v'nin düzenlenmesi ve değerlerin yerine konulması ile çözünürlüğü H^+ konsantrasyonunun (veya pH'ın) fonksiyonu olarak veren Bağıntı T4.4.1-y türetilmiştir.

$$[C\text{-}O]= [CO_3^{2-}]+ [HCO_3^{-}]+ [H_2CO_3^{*}]= [Sr^{2+}] \quad \text{(T4.4.1-v)}$$

$$S=C_{Sr^{2+}} = [Sr^{2+}]=\sqrt{5.36x10^{-10}}\sqrt{\frac{[H^+]^2+4.46x10^{-7}\,[H^+]+2.083x10^{-17}}{2.083x10^{-17}}} \quad \text{(T4.4.1-y)}$$

veya

$$S=C_{Sr^{2+}} = [Sr^{2+}]=\sqrt{5.36x10^{-10}}\,\sqrt{10^{16.68\,-2\,pH}+10^{10.33\,-\,pH}+1} \quad \text{(T4.4.1-y)}$$

Bağıntı T4.4.1-y, $SrCO_3$'ın HCl katılarak asidik yapılan çözeltide çözünmesinden oluşan Sr^{2+} iyonunun çözünürlüğünün $[CO_3^{2-}]$ iyonlarının hidrolizi dikkate alındığında $F=\sqrt{10^{16.68\,-2\,pH}+10^{10.33\,-\,pH}+1}$ çarpanı kadar arttığını göstermektedir.

Bağıntı T4.4.1-y'deki F çarpanı $SrCO_3$ çökeltisini içeren çözeltiye HCl çözeltisi eklenerek asitlendirildiğinde oldukça etkin olmakta ve artan asit ilavesi ile değeri artmaktadır. 0.1 mol $SrCO_3$ içeren 298 K'deki 1 L çözeltinin HCl çözeltisi eklenerek pH değeri 8.0, 7.0, 6.0, 5.0 ve 4.0 olarak ayarlandığında çözünürlük molce % 0.343, 1.18, 6.09, 51.77 ve 100 (tam çözünürlük) şeklinde sürekli artış göstermektedir.

$SrCO_3$'ın 298 K'deki 1 L çözelti oluşturacak şekilde saf H_2O kullanılarak çözündürülmesi sırasında çözeltiye geçen Sr^{2+} konsantrasyonunu ve çözeltinin pH değerini teorik olarak hesaplamak için çözeltide çözünmüş halde bulunan iyonların elektrik nötralite (şarj dengesi) bağıntısından yararlanılarak, Bağıntı T4.4.1-z türetilmiştir.

$$2\left[Sr^{2+}\right]+[H^+]= \frac{\left(4.166x10^{-17}+4.46x10^{-7}[H^+]\right)[Sr^{2+}]}{[H^+]^2+4.46x10^{-7}\,[H^+]+2.08282x10^{-17}}+\frac{1.0x10^{-14}}{[H^+]} \quad \text{(T4.4.1-z)}$$

Bağıntı T4.4.1-y ve T4.4.1-z değişken olarak $[Sr^{2+}]$ ve $[H^+]$ içermektedir. Bu iki non-lineer bağıntının WolframAlpha programı kullanılarak nümerik çözümünden $[H^+] = 2.18239x10^{-10}$ mol L^{-1} (pH = 9.6611) ve $[Sr^{2+}] = 5.5155x10^{-5}$ mol L^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu değer, $[CO_3^{2-}]$ iyonlarının hidrolizi dikkate alınmadan hesaplanan $2.3152x10^{-5}$ mol L^{-1} değerinden yaklaşık olarak 2.4 kat daha büyüktür. Hidroliz sonucu azalan CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonu nedeni ile $SrCO_3$'ın çözünürlüğü Le Chatelier Kuralı gereği artmaktadır. 298 K sıcaklıktaki 1 L çözelti oluşturmak üzere 0.10 ve 0.01 mol $SrCO_3$ saf H_2O'da çözündürüldüğünde Bağıntı T4.4.1-y kullanılarak çözünürlükler sırasıyla molce % 0.055 ve 0.551 olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, yukarıdaki açıklamalar ışığında 0.1 mol AC karışımının 298 K sıcaklığında 1 L çözelti oluşturulması ile elde edilen çözeltinin pH değerinin 8.904 olması ve çökelti oluşumunun başlaması ile birlikte çözeltinin pH değerinin azalması nedeniyle çöktürme işlemi sırasında $Sr(OH)_2$'in çökmeyeceği, çözeltideki Sr^{2+} iyonlarının sadece $SrCO_3$ şeklinde çökeceği anlaşılmaktadır.

4.4.4. $SrCO_3$ Çöktürme İşleminin Çözeltiden CO_2 Çıkışının Olmadığı, Stronsiyumun Hidroksi, Karbonat ve Bikarbonat Bileşenlerinin Dikkate Alınmadığı Durumda Termodinamik Modellenmesi

Stronsiyum, kobalttan farklı olarak NH_3 ile stronsiyum amin bileşikleri oluşturmamaktadır. Ancak stronsiyumun çözeltide çözünmüş halde bulunan $Sr(OH)^+$, $SrCO_{3(aq)}$ ve $SrHCO_3^+$ bileşenleri söz konusudur. Busenberg ve diğ. [96]'nin çözeltide çözünmüş halde bulunan $Sr(OH)^+$, $SrCO_{3(aq)}$ ve $SrHCO_3^+$'ın disosiyasyon reaksiyonları için önerdikleri denge sabitleri Reaksiyon T4.4.2-a, T4.4.2-b ve T4.4.2-c'de gösterilmiştir.

$$Sr(OH)^+_{(aq)} \leftrightarrows Sr^{2+}_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \qquad K = 0.1515 \qquad \text{(T4.4.2-a)}$$

$$SrCO_{3\,(aq)} \leftrightarrows Sr^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \qquad K = 1.57x10^{-3} \qquad \text{(T4.4.2-b)}$$

$$SrHCO_3^+{}_{(aq)} \leftrightarrows Sr^{2+}_{(aq)} + HCO_3^-{}_{(aq)} \qquad K = 6.57x10^{-2} \qquad \text{(T4.4.2-c)}$$

"Stronsiyum - amonyak - karbonat - su" sisteminin termodinamik modellemesi yapılarak $SrCO_3$ çökeltisinin oluşum koşullarının ve çökelti oluşumunun ne oranda gerçekleştiğinin bir termodinamik model ile belirlenmesi gerekmektedir. Termodinamik model, birlikte gerçekleşen toplam 9 adet reaksiyon ve bu reaksiyonlara ait denge sabitleri ve aşağıdaki açıklamalar dikkate alınarak türetilmiştir.

$SrCO_3$'ı çöktürme reaksiyonu sırasında AC çözeltisinin pH değerinin 8.904'ten daha küçük değerlere düşmesi ve bu nedenle yukarıda açıklandığı üzere çözeltinin pH değerinin 12.73'ten küçük olması nedeni ile $Sr(OH)_2$ çökeltisinin Reaksiyon T4.4.1-r'ye göre tamamen çözünerek iyonlaşması söz konusudur.

$SrCO_3$ çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltinin H^+ konsantrasyonunun 10^{-7}-10^{-8} mol L^{-1} ve $[Sr^{2+}]$ değerinin 10^{-6} mol L^{-1} mertebelerinde olması nedeni ile $Sr(OH)^+$ bileşeninin çözeltideki konsantrasyonu çok küçük olduğundan dolayı ihmal edilmiştir.

$SrCO_{3(aq)}$'ın çözeltideki konsantrasyonu $3.4x10^{-7}$ mol L^{-1} olup oldukça küçük bir değerdir. Bu nedenle $SrCO_{3(aq)}$ bileşeninin konsantrasyonunun diğer bileşenlerin konsantrasyonları yanında ihmal edilebileceği görülmektedir.

$[HCO_3^-]$'ı veren Bağıntı T4.4.2-d dikkate alınarak Bağıntı T4.4.2-e türetilmiştir.

$$\left[HCO_3^-\right]=\frac{[H^+]\,[CO_3^{2-}]}{4.67x10^{-11}} \qquad \text{(T4.4.2-d)}$$

$$\left[SrHCO_3^+\right]=\frac{[HCO_3^-][Sr^{2+}]}{6.57x10^{-2}}=\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{4.67x10^{-11}}\left(\frac{[Sr^{2+}]}{6.57x10^{-2}}\right)=\frac{[H^+]\,K_{Sp,SrCO_3}}{3.08x10^{-12}}=\frac{5.36x10^{-10}}{3.08x10^{-12}}[H^+]=$$

$$1.74x10^{2}[H^+] \qquad \text{(T4.4.2-e)}$$

$SrHCO_3^+$'ın konsantrasyonu çözeltideki $[H^+]$ iyonunun konsantrasyonunun çöktürme işlemi tamamlandığında 10^{-7}-10^{-8} mol L^{-1} mertebesinde olması nedeni ile 10^{-5} veya 10^{-6} mol L^{-1} mertebesindedir. $SrHCO_3^+$ bileşeninin konsantrasyonunun küçük olması nedeni ile hesaplama sırasında ihmal edilebileceği görülmektedir. $Sr(OH)^+$, $SrCO_{3(aq)}$ ve $SrHCO_3^+$'ın konsantrasyonlarının diğer bileşenlerin konsantrasyonları yanında ihmal edilebilecek büyüklükte olduğu kabulünden çıkarak H^+ iyonu konsantrasyonunun teorik hesaplanmasını ve ölçülen pH değeri ile karşılaştırılmasını mümkün kıldığı için bileşenlerin kütle denklik bağıntıları, çözeltide bulunan iyonların elektrik nötralite bağıntısı ve $SrCO_3$'ın çözünürlük çarpımı bağıntısından yararlanılmıştır.

Kütle denklik bağıntıları ele alınırken, öncelikle stronsiyum içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı incelenmiştir. $SrCO_3$ çöktürme işleminde reaktan olarak kullanılan $Sr(NO_3)_2$'ın çöktürme öncesi çözeltideki başlangıç konsantrasyonu $C_{Sr(NO_{3)2}}$ şeklindedir. Çöktürme işlemi tamamlandığında stronsiyumun büyük bölümü $SrCO_3$ çökeltisinde bulunmaktadır. Oluşan çökeltinin mol miktarının n_{SC} ve çözelti hacminin V_s olması durumunda oluşan $SrCO_3$ çökeltisinin konsantrasyonu γ_{SC} olmaktadır ($\gamma_{SC}=\frac{n_{SC}}{V_s}$). Çöktürme işlemi tamamlandığında stronsiyumun çok küçük bir bölümü çözeltide çözünmüş halde bulunmakta ve konsantrasyonu $[Sr^{2+}]$ olmaktadır. Reaksiyonların ilerleme sayılarını kullanarak Bağıntı T4.4.2-f türetilmiştir.

$$C_{Sr(NO_{3)2}} = [Sr^{2+}]+ \gamma_{SC} \qquad \text{(T4.4.2-f)}$$

Azot - oksijen (N - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; reaktan olarak kullanılan $Sr(NO_3)_2$'ın suda çözünmesiyle çözeltide çözünmüş halde N-O içeren bileşen olarak NO_3^- iyonları oluşmaktadır. NO_3^- iyonları reaksiyona katılmadıkları için çöktürme işlemi öncesi ve çöktürme işlemi tamamlandığında değişmeden kalmaktadır. Ancak çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltide bulundukları için elektrik nötralite bağıntısında yer alması gerekmektedir. Çözeltideki NO_3^- iyonu konsantrasyonu Bağıntı T4.4.2-g şeklindedir.

$$[N\text{-}O]=[NO_3^-]= 2\ C_{Sr(NO_3)2} \qquad \text{(T4.4.2-g)}$$

Azot - hidrojen (N - H) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; AC çözeltisindeki N - H bileşenleri için türetilen bağıntılar geçerlidir.

Karbon - oksijen (C - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; $SrCO_3$ çöktürmek için reaktan olarak kullanılan AC karışımındaki ekimolar oranda bulunan $H_2NCOONH_4$ (suda çözündüğünde ekimolar oranda $(NH_4)_2CO_3$ oluşturmaktadır) ve NH_4HCO_3'ın mol miktarı toplamının V_s hacimli çözeltide çözünmesiyle başlangıç konsantrasyonu oluşmaktadır. Çöktürme işlemi tamamlandığında C-O bileşenlerinin bir bölümü CO_3^{2-}, HCO_3^- ve $H_2CO_3^*$ şeklinde çözeltide çözünmüş halde diğer bölümü $SrCO_3$ (γ_{SC}) çökeltisinde bulunmaktadır. Çözeltide çözünmüş haldeki C-O bileşenlerinin konsantrasyon toplamı [C-O] şeklindedir ve kütle denklik bağıntısı olarak Bağıntı T4.4.2-h şeklinde türetilmiştir.

$$[C\text{-}O]= C_{(NH_4]_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3}- \gamma_{SC} \qquad \text{(T4.4.2-h)}$$

Çözeltideki iyonik bileşenlerin elektrik nötralite bağıntısı ele alınırken; $SrCO_3$ çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltide pozitif yüklü iyonlar olarak Sr^{2+}, H^+ ve NH_4^+ katyonları ve negatif yüklü iyonlar olarak CO_3^{2-}, HCO_3^-, NO_3^- ve OH^- anyonları bulunmaktadır. Çözeltinin elektrik nötralite bağıntısı, Bağıntı T4.4.2-i şeklinde türetilmiş ve üzerinden gerekli çıkarımlar ve türetmeler yapılarak Bağıntı T4.4.2-j elde edilmiştir.

$$\left(2\frac{2.083\text{x}10^{-17}}{[H^+]^2}+\frac{4.46\text{x}10^{-7}}{[H^+]}\right)[H_2CO_3^*] \quad - \quad \frac{2\ C_{(NH_4)_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3}}{1+\frac{5.63\text{x}10^{-10}}{[H^+]}} \quad + \quad \frac{1.0\text{x}10^{-14}}{[H^+]}- [H^+]+2\ \gamma_{SC}= 0$$

(T4.4.2-i)

$$(4.166x10^{-17}+4.46x10^{-7}[H^+])\left(\frac{\left(\left(C_{(NH_4)_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3}\right)-\gamma_{SC}\right)}{[H^+]^2+4.46x10^{-7}[H^+]+2.083x10^{-17}}\right) - \frac{2\,C_{(NH_4)_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3}}{1+\frac{5.63x^{-10}}{[H^+]}} + \frac{1.0x10^{-14}}{[H^+]} - [H^+]+2\,\gamma_{SC}=0 \qquad \text{(T4.4.2-j)}$$

Bağıntı T4.4.2-j, $[H^+]$ ve γ_{SC} değişkenlerini içerdiği için f ($[H^+]$ ve γ_{SC})=0 bağıntısı söz konusudur. $[H^+]$ ve γ_{SC} değişkenleri söz konusu olduğu için ikinci bağıntının türetilmesi gerekmektedir. $[H^+]$ ve γ_{SC} değişkenlerinin hesaplanabilmesi için $SrCO_3$'ın çözünürlük çarpımı bağıntısından yararlanılmıştır ve çözünürlük reaksiyonu için denklik bağıntısı yazılırken Bağıntı T4.4.2-k türetilmiştir.

$$\left(C_{Sr(NO_3)_2}-\gamma_{SrCO_3}\right)\frac{2.083x10^{-17}\left(\left(C_{(NH_4)_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3}\right)-\gamma_{SC}\right)}{[H^+]^2+4.46x10^{-7}[H^+]+2.083x10^{-17}}-5.36x10^{-10}=0 \qquad \text{(T4.4.2-k)}$$

Bağıntı T4.4.2-k, $[H^+]$ ve γ_{SC} değişkenlerini içermektedir ve Bağıntı T4.4.2-j gibi g($[H^+]$ ve γ_{SC})=0 şeklindedir. Bağıntı T4.4.2-j ve Bağıntı T4.4.2-k şeklindeki 2 non-lineer bağıntı, $C_{(NH_4)_2CO_3}=C_{NH_4HCO_3}$=0.1 mol L^{-1} ve $C_{Sr(NO)_3}$ =0.1 mol L^{-1} başlangıç konsantrasyon değerleri kullanılarak WolframAlpha bilgisayar programında çözülmüştür. Bağıntıların çözümünden $SrCO_3$ çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltinin $[H^+]$ değeri ve γ_{SC}, Sr^{2+}, CO_3^{2-}, NO_3^-, NH_4^+, NH_3, H_2CO_3*, HCO_3^- ve OH^- bileşenlerinin konsantrasyonları belirlenmiştir ve Tablo 4.12'de gösterilmiştir.

Çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltinin pH değeri 7.546 olarak hesaplanmıştır. Çöktürme reaksiyonu başlangıcında çözeltinin pH değeri 8.904 değerinden çöktürme reaksiyonu tamamlandığında 7.546 değerine düşmektedir. Çöktürme reaksiyonu 8.904 ile 7.546 pH aralığında tamamlanmakta dolayısıyla çöktürme işlemi tamamlandığında çözelti hafif bazik olmaktadır.

Çözeltideki katyonların artı yüklerinin toplamının ve anyonların eksi yüklerinin toplamının birbirine eşit olması çözeltide elektrik nötralite denkliğinin sağlandığını göstermektedir.

Reaksiyon T4.4.1-t'nin tersi şeklinde gerçekleşen $SrCO_3$ çöktürme reaksiyonu sırasında H_2O tüketimi söz konusu olmamaktadır. $SrCO_3$ çökelti oluşma verimi % 99.9965 gibi oldukça yüksek değerdedir ve çökelti oluşumunun kantitatif bir verimle gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 4.12: 0.1 mol AC ve 0.1 mol $Sr(NO_3)_2$'ın 298 K'deki 1 L çözeltide çözündürülmesi ile gerçekleştirilen $SrCO_3$ çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltinin pH değeri, çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları (mol L^{-1}) ve gaz fazındaki CO_2'in P_{CO_2} (atm), ν_{CO_2}(mol L^{-1}) ile V_{CO_2} (L) değerleri

	0.1 mol AC ve 0.1 mol $Sr(NO_3)_2$ İçeren 1 L Çözeltide $SrCO_3$ Çöktürme		
	Çözeltiden CO_2 çıkışı yok	Çözeltiden CO_2 çıkışı var	
		V_s = 1 L	
		V_{ig} = 0.1 L	V_{ig} = 0.5 L
pH	7.546	7.575	7.658
$[H^+]$	$2.84x10^{-8}$	$2.66x10^{-8}$	$2.20x10^{-8}$
$[OH^-]$	$3.52x10^{-7}$	$3.76x10^{-7}$	$4.55x10^{-7}$
$[NH_4^+]$	0.2941704	0.2937859	0.2925017
$[NH_3]$	0.0058296	0.0062141	0.0074983
$[CO_3^{2-}]$	0.0001544	0.0001637	0.0001956
$[HCO_{3-}]$	0.0938697	0.0933086	0.0919612
$[H_2CO_3*]$	0.0059794	0.0055686	0.0045284
$[NO_3^-]$	0.20	0.20	0.20
γ_{SC}	0.0999965	0.0999967	0.0999973
$[Sr^{2+}]$	0.0000035	0.0000033	0.0000027
P_{CO_2}	----------	0.164752	0.133976
ν_{CO_2}	----------	0.0008067	0.0031637
V_{CO_2}	----------	0.0197	0.0773

0.1 mol AC karışımı ile 0.1 mol $Sr(NO_3)_2$'ın karıştırılıp 298 K sıcaklıkta 1 L çözelti içinde $SrCO_3$'ın çöktürülmesi için oluşturulan sistemin termodinamik anlamda kapalı bir sistem olması (sistemin çevresi ile madde alışverişinin olmaması) gerekmektedir. Hesaplamada, çözündürme işleminin 1 L hacimli kapalı kap içinde yapıldığı, sıvının üzerinde film şeklinde gaz tabakasının bulunduğu, film tabakası içinde çözeltide çözünmüş $H_2CO_3^*$ ile Henry Kuralına göre dengede bulunan CO_2 kısmi basıncının oluştuğu ve gaz hacmi çok küçük olduğu için içerdiği CO_2'in mol sayısının ihmal edilebileceği kabulü dikkate alınmıştır. Böyle bir çöktürme sisteminin kullanılması ile çözeltide maksimum miktarda $H_2CO_3^*$ oluşumu söz konusu olduğu için çöktürme işlemi sırasında ulaşılabilecek minimum pH değeri elde edilmektedir. Dolayısıyla çöktürme işlemi tamamlandığında pH metre ile ölçülecek pH değerinin hesaplanan minimum değerin üzerinde bir değerde olması gerekmektedir.

Çöktürme işlemi tamamen kapalı ve çözeltiden CO_2 gaz çıkışının olmadığı kabulüne göre gerçekleştiğinde çözeltideki karbonik asidin maksimum konsantrasyonu $\left(C_{H_2CO_3^*}\right)$ 0.005979

mol L^{-1} olarak hesaplanmıştır. CO_2 gazının tüm kinetik dirençleri aşması için gerekli süre verildiği koşullarda çözeltiden desorbe olması durumunda Bağıntı T4.4.1-h kullanılarak 298 K'de çözelti üzerindeki gaz filmi hacminde bulunan CO_2'in kısmi basıncı (P_{CO2}) 0.177 atm olarak hesaplanmıştır. Gaz filmi hacmi çok küçük olduğu için gaz fazındaki CO_2 miktarı da ihmal edilecek miktardadır.

4.4.5. $SrCO_3$ Çöktürme İşleminin Çözeltiden CO_2 Çıkışının Olduğu, Stronsiyumun Hidroksi, Karbonat ve Bikarbonat Bileşenlerinin Dikkate Alınmadığı Durumda Termodinamik Modellenmesi

$SrCO_3$ çökelti oluşumunun termodinamik modellemesinde bileşenlerin kütle denklik bağıntıları, çözeltideki iyonların elektrik nötralite bağıntısı ve çözünürlük çarpımı bağıntısı kullanılmıştır. $SrCO_3$ çöktürme işleminin çözeltiden CO_2 çıkışının olmadığı, stronsiyumun hidrokso, karbonat ve bikarbonat bileşenlerinin dikkate alınmadığı durum için termodinamik modellenmesinde türetilen bağıntılarda değişiklik yoksa aynen, değişiklik olanlar ise gerekli açıklama yapılarak verilmiştir.

Kütle denklik bağıntıları ele alınırken; ilk olarak stronsiyum içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı incelenmiştir.

$$C_{Sr(NO_3)2} = [Sr^{2+}] + \gamma_{SC} \qquad \text{(T4.4.2-l)}$$

Azot - oksijen (N - O) ve (N - H) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntıları incelenirken daha önce bahsedilen bağıntılar aynen geçerlidir.

Karbon - oksijen (C - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı incelenirken; $SrCO_3$ çöktürme işlemi tamamlandığında başlangıçtaki C-O içeren bileşenlerin bir bölümü CO_3^{2-}, HCO_3^- ve $H_2CO_3^*$ şeklinde çözeltide çözünmüş halde, bir bölümü karbonat şeklinde $SrCO_3$ çökeltisinde ve bir bölümü de CO_2 şeklinde gaz fazında bulunmaktadır. C - O bileşenleri için reaksiyonların ilerleme sayıları kullanılarak aşağıdaki kütle denklik bağıntıları türetilmiştir. ν_{CO_2}, çözeltiyi terk eden gazın mol miktarının (n_{CO_2}) çözeltinin hacmine (V_s) oranıdır ($\nu_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{V_s}$). İzobar (sabit P dış basıncı) ve izoterm (sabit T sıcaklığı) çalışma durumunda gazın ideal davranış gösterdiği kabul edilerek ν_{CO_2} Bağıntı T4.4.2-m şeklinde türetilmiştir. R universal gaz sabiti, V_{ig} çöktürme işlemi başlangıcında çözelti üzerinde bulunan ve CO_2

içermeyen gazın hacmi ve P_{CO_2}, çöktürme sırasında çözeltiden çıkarak ig gazının yanında biriken CO_2'in oluşturduğu kısmi basınçtır. Bu yöntem Mostafa ve diğ. [92] tarafından $Co(NO_3)_2$ çözeltisine kademeli Na_2CO_3 çözeltisi ekleyerek kobalt hidroksi karbonat çöktürülmesi sırasında her bir ekleme sonrası çözeltinin pH değerinin termodinamik modele dayalı belirlenmesi ve pH metre ile ölçülen pH değeri ile karşılaştırması amacı ile kullanılmıştır.

$$v_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{V_s} = \frac{P}{RT}\left(\frac{V_{ig}}{V_s}\right)\frac{P_{CO_2}}{P\text{-}P_{CO_2}} \qquad \text{(T4.4.2-m)}$$

İlgili bağıntılar oluşturulup düzenlenerek Bağıntı T4.4.2-n türetilmiştir. CO_2 için K_{sg} değeri 298 K sıcaklığında 0.0338 mol L^{-1} atm^{-1} olarak alınmıştır [92].

$$\left(C_{(NH_4]_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3}\right) - \left(1 + \frac{4.46x10^{-7}}{[H^+]} + \frac{2.083x10^{-17}}{[H^+]^2}\right) 0.0338\, P_{CO_2} - \gamma_{SC} - \frac{P}{RT}\left(\frac{V_{ig}}{V_s}\right)\frac{P_{CO_2}}{P\text{-}P_{CO_2}} = 0$$

(T4.4.2-n)

Bağıntı T4.4.2-n, f ($[H^+]$, P_{CO_2}, γ_{SC}) = 0 şeklindedir ve nümerik olarak çözülmesi gereken birinci non-lineer bağıntıyı oluşturmaktadır.

Çözeltideki iyonik bileşenlerin elektrik nötralite bağıntısı ele alındığında; çözeltiden CO_2 çıkışı olmayan durum için türetilen Bağıntı T4.4.2-j'de $[H_2CO_3^*]$ yerine Bağıntı T4.4.1-h kullanılarak Bağıntı T4.4.2-o türetilmiştir.

$$\left(\frac{4.116x10^{-17}}{[H^+]^2} + \frac{4.46x10^{-7}}{[H^+]}\right) 0.0338\, P_{CO_2} - \frac{2\, C_{(NH_4)_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3}}{1 + \frac{5.63x10^{-10}}{[H^+]}} + 2\,\gamma_{SC} + \frac{1.0x10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] = 0$$

(T4.4.2-o)

Bağıntı T4.4.2-o, g ($[H^+]$, P_{CO_2}, γ_{SC}) = 0 şeklindedir ve nümerik olarak çözülmesi gereken ikinci non-lineer bağıntıyı oluşturmaktadır

Çözünürlük reaksiyonu için denklik bağıntısı ele alınırken; ilgili bağıntılar oluşturulup düzenlenerek Bağıntı T4.4.2-p elde edilmiştir.

$$7.04x10^{-19}\left(C_{Sr(NO_{3)2}} - \gamma_{SC}\right) P_{CO_2} - 5.36x10^{-10}[H^+]^2 = 0 \qquad \text{(T4.4.2-p)}$$

Bağıntı T4.4.2-p, h ($[H^+]$, P_{CO_2}, γ_{SC}) = 0 şeklindedir ve nümerik olarak çözülmesi gereken üçüncü non-lineer bağıntıyı oluşturmaktadır.

Non-lineer Bağıntılar T4.4.2-n, T4.4.2-o ve T4.4.2-p WolframAlpha programı kullanılarak çözülmüşlerdir.

Non-lineer bağıntılar çöktürme işleminin 1 L çözelti hacimli beherde yapıldığı duruma göre çözülmüştür. Beherdeki 1 L çözelti hacmi (V_s) üzerinde beherin yüzeyini kenarlarına sıkıca tutturularak örten ve çözelti yüzeyi ile bir miktar daha gazın birikmesine olanak sağlayan gevşek streç bant arasında yaklaşık 0.1 L hacim (V_{ig}) bulunmaktadır. Streç bandın gevşek örtülmesinin nedeni sabit dış basınç P'nin değişmeden bir miktar daha gazın birikmesine olanak sağlamasının istenmesidir.

Non-lineer bağıntılar çöktürme işleminin 1.5 L toplam hacimli reaktörde yapılması durumu için de çözülmüştür. Reaktördeki 1 litrelik çözelti hacmi (V_s) üzerinde çözelti yüzeyi ile reaktör yüzeyi arasında yaklaşık 0.5 L hacim (V_{ig}) bulunduğu ve reaktör yüzeyinin bir miktar daha gazın birikmesi için gevşek streç bant ile örtüldüğü durum dikkate alınmıştır.

Termodinamik bakımdan bir kimyasal reaksiyonun denge durumunda olması için Gibbs serbest enerji değişiminin (ΔG) sıfıra eşit olması gerekmektedir. Termodinamik, denge durumuna ulaşmak için gerçekleşen reaksiyonların hızı ile ilgilenmemektedir. Bu nedenle termodinamik hesaplamalar CO_2 gazının çözeltiden gaz fazına desorpsiyonu ve gaz fazından çözeltiye absorbsiyonu (reaktif çözünmesi) sırasında karşılaştığı tüm kinetik dirençleri aşması için gerekli sürenin sağlandığı kabulüne dayanmaktadır. Bu kabullere dayanarak beher ve reaktör kullanımına göre non-lineer bağıntılar WolframAlpha programı kullanılarak çözülmüştür. Hesaplanan veriler ve elde edilen bu verilerden ilgili türetilmiş bağıntılar kullanılarak tüm çözelti bileşenlerinin hesaplanan konsantrasyonları, $SrCO_3$ çöktürme verimi ve gaz fazındaki CO_2 ile ilgili veriler Tablo 4.12'de gösterilmiştir.

Çöktürme işlemi 1 L çözelti hacimli beherde yapılmış ve beherin üzeri gevşek streç naylon bandı ile sıkıca örtülmüştür. Bu şekilde beher içeriğinin hava ile temas etmemesi sağlanmıştır. Çözelti sıcaklığı 298 K'de sabit tutulmuştur (izoterm çalışma). Gaz karışımı içindeki CO_2'nin sabit dış basınçtaki (P = 1 atm) (izobar çalışma) mol miktarının 8.067×10^{-4} mol olduğu ve çöktürme işlemi tamamlanıp denge koşulları sağlandığında 0.0197 L gaz hacmi artışına neden

olduğu hesaplanmıştır (Tablo 4.12). Beherin üzerindeki kapalı gaz ortamında biriken CO_2'nin mol miktarı başlangıçta kullanılan 0.2 mol C-O bileşenlerinin miktarının % 0.4 kadarıdır.

Çöktürme işlemi 1 L çözelti hacimli reaktörde yapılacak olursa gaz karışımı içindeki CO_2'nin sabit dış basınçtaki (P = 1 atm) (izobar çalışma) mol miktarının $3.1637x10^{-3}$ mol olduğu ve çöktürme işlemi tamamlanıp denge durumuna erişildiğinde 0.0773 L gaz hacmi artışına neden olacağı hesaplanmıştır (Tablo 4.12). CO_2'nin mol miktarı başlangıçta kullanılan 0.2 mol C - O bileşenlerinin miktarının % 1.58 kadarıdır.

Tablo 4.12'de verilen çözeltinin pH değeri irdelenecek olursa çözeltiden CO_2 çıkışı arttıkça pH değerinin bir miktar arttığı görülmektedir. Bu sonuç, çözeltideki $H_2CO_3^*$'in konsantrasyonunun azalması nedeni ile çözeltinin asitliğinin bir miktar düştüğünü göstermektedir. Beherde gerçekleştirilen çöktürme işlemi sonunda çözeltinin 7.16 olarak ölçülen pH değerinin CO_2 kayıpları da dikkate alınırsa 7.575 hesaplanan değer ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

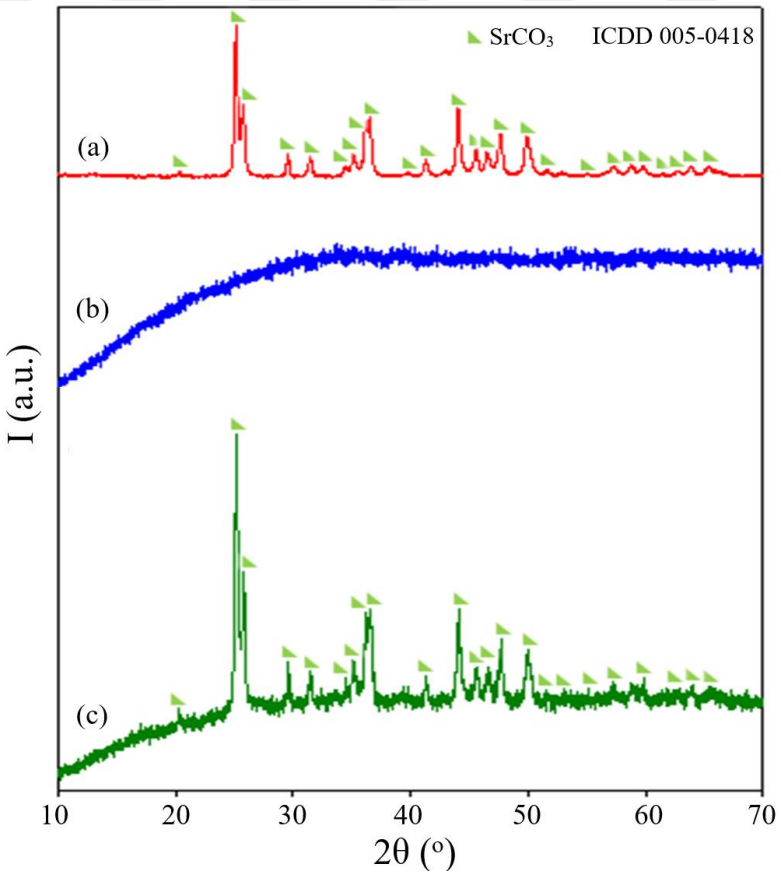
Çözeltiden CO_2 çıkışının olmadığı ve olduğu farklı çöktürme koşulları için 0.1 mol L^{-1} başlangıç Sr^{2+} konsantrasyonu dikkate alınarak hesaplanan γ_{SC} değerlerinin irdelenmesi sonucu $SrCO_3$'ın CO_2 çıkışının olmadığı durumda % 99.9967 oranında çöktüğü görülmektedir. Çözeltiden CO_2 çıkışının artması ile birlikte çözeltinin bazikliğinin az da olsa artması nedeni ile çökme oranının çok az bir artışla % 99.9967'den 99.9973'e değiştiği görülmektedir (Tablo 4.12).

4.4.6. $SrCO_3$'ın (SC) Karakterizasyonu ve Dinamik Hava Ortamında Termal Analizi

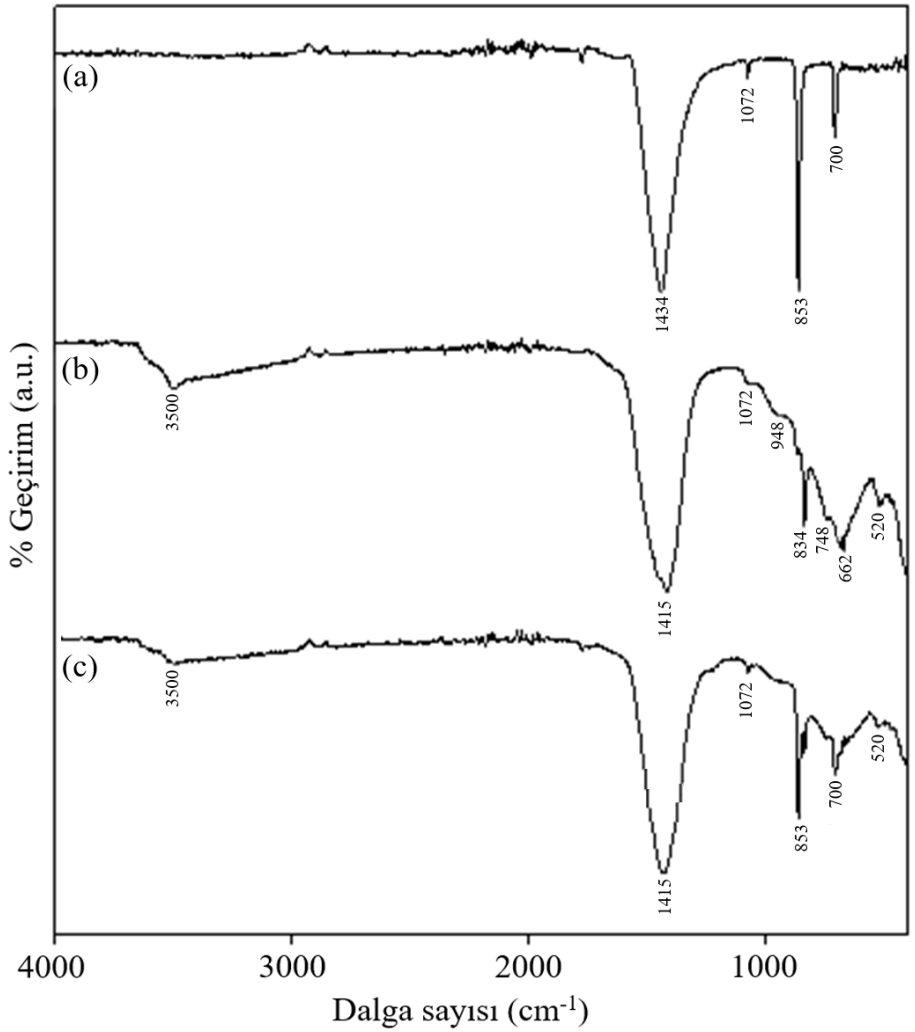
$SrCO_3$'ın amorf ve kristalin formları söz konusudur. Leukel ve diğ. [97], amorf $SrCO_3$'ı Cs_2CO_3'ın metanolde çözündürülmesi ile elde edilen Cs-metanolat çözeltilerinde sonikasyon uygulayarak elde etmişler ve asetonitrilde disperse etmişlerdir. Amorf $SrCO_3$'ın su ile temas eder etmez hızlı bir şekilde kristallendiğini belirlemişlerdir. Kristallenmenin kinetiğini incelemişler ve "çözünme-rekristalizasyon" modeline dayalı kinetik verileri değerlendirmişlerdir. Yüksek su konsantrasyonlarında amorf yapının çözünme hızının ve düşük su konsantrasyonlarında kristallenme hızının reaksiyon kinetiğini belirlediğini saptamışlardır.

Li ve diğ. [98], $Sr(OH)_2$'i metanol/su çözeltilerinde çözündürmüşler ve çözeltiden CO_2 geçirerek $SrCO_3$ elde etmişlerdir. Metanolde elde edilen $SrCO_3$'ın düşük kristalinitede olduğunu ve çözeltideki su oranı arttıkça oluşan $SrCO_3$'ın kristalinitesinin de artarak ortorombik yapıda kristallendiğini belirlemişlerdir. Herhangi bir katkı kullanmadan elips şeklinde ve çubuksu yapıda $SrCO_3$ sentezlemişlerdir. Metanol/su oranı ile sıcaklığın oluşan $SrCO_3$'ın morfolojisini çok etkilediğini ve $SrCO_3$'ın oldukça yüksek poroziteye sahip olduğunu vurgulamışlardır.

Bu tez çalışmasında $Sr(NO_3)_2$ çözeltisinin AC çözeltisine eklenmesi ile $SrCO_3$ (SC) çöktürülmüştür. Bölüm 3.4.1'de açıklandığı şekilde sentezlenen $SrCO_3$'ın XRD diyagramı ile FT-IR spektrumu sırasıyla Şekil 4.46-a ve 4.47-a'da gösterilmiştir. XRD diyagramı $SrCO_3$'a ait ICDD 005-0418 nolu karttaki pikler ile bire bir uyum içindedir. Çöktürme işlemi sulu çözeltide gerçekleştiği için $SrCO_3$ kristal yapıda çökmektedir. FT-IR spektrumu $SrCO_3$'ın asimetrik gerilme titreşimine ait 1434 cm^{-1}, bükülme titreşimine ait 853 cm^{-1}'deki absorbsiyon piklerini keskin ve 700 ve 1072 cm^{-1}'deki absorbsiyon piklerini zayıf şiddette içermektedir.

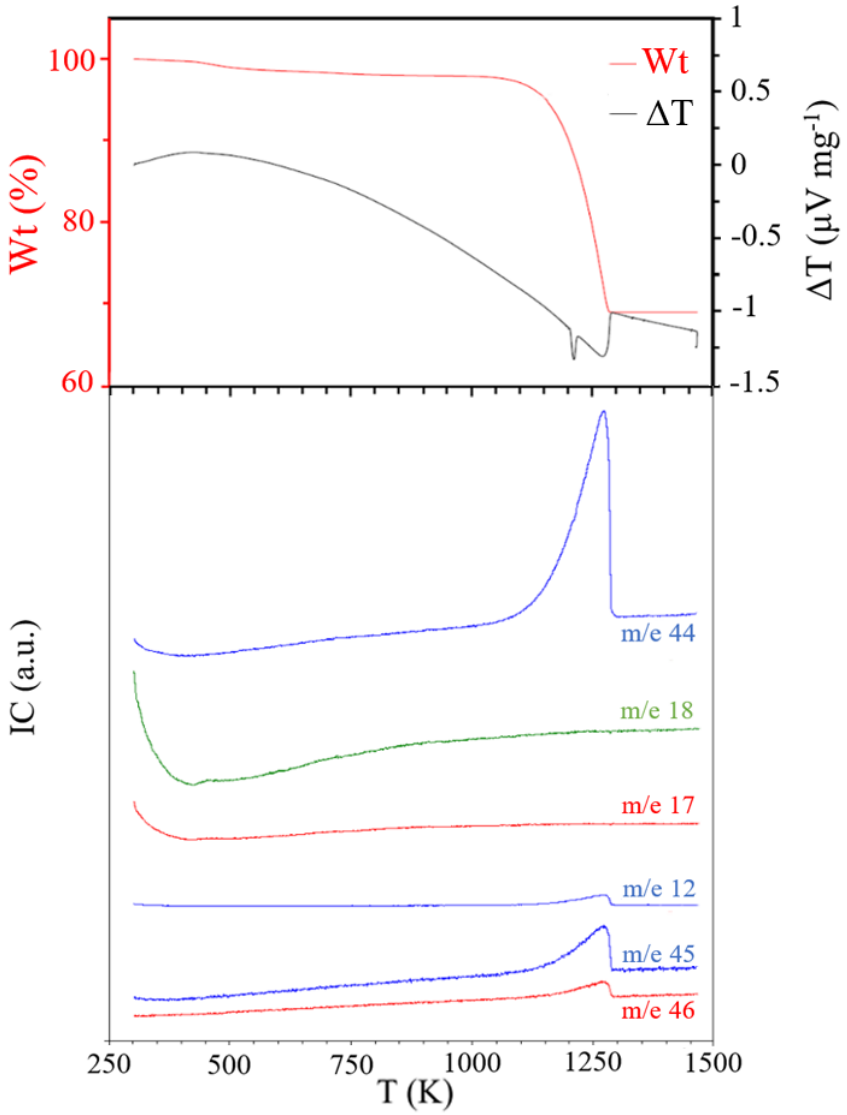


Şekil 4.46: $SrCO_3$ (SC) (a), $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ (CHCH) (b) ve $(SC\text{-}CHCH)_e$ karışımının (c) XRD diyagramları



Şekil 4.47: $SrCO_3$ (SC) (a), $Co(OH)(CO_3)_{0.5}{\cdot}nH_2O$ (CHCH) (b) ve $(SC\text{-}CHCH)_e$ karışımının (c) FT-IR spektrumları

Bölüm 3.4.1'de açıklandığı şekilde sentezlenen $SrCO_3$'ın TG/DTA-MS diyagramları Şekil 4.48'de gösterilmiştir.



Şekil 4.48: SC'ın TG/DTA-MS diyagramları (SC: 36.557 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

$SrCO_3$ (SC) oda sıcaklığından itibaren 420 K'e kadar çok yavaş, 420 ile 490 K arasında biraz hızlanarak ve 1080 K'e kadar çok yavaş bir şekilde ağırlık azalmasına uğramaktadır. Bu ağırlık azalması sırasında madde H_2O kaybetmektedir. Bu durum MS diyagramında 420 ile 490 K arasında H_2O iyon akım şiddetinde (m:e = 18 (H_2O^+) ve 17 (OH^+)) çok zayıf şiddette oluşan pikten anlaşılmaktadır. Geniş sıcaklık aralığında H_2O çıkışı söz konusu olduğu için MS diyagramında çok belirgin pik elde etmek mümkün olmamıştır.

Frost ve diğ. [99], $CaCO_3$, $BaCO_3$ ve $SrCO_3$ toprak alkali karbonatların TG/MS analizlerini yapmışlardır. $SrCO_3$'ın TG analizinin $CaCO_3$ ve $BaCO_3$'ın TG analizinden farklılık gösterdiğini belirlemişlerdir. $CaCO_3$ ve $BaCO_3$'ın sırasıyla CaO ve BaO oluşturmaya

başladığı sıcaklıklara kadar TG diyagramlarında yatay bir gidiş görülmekte dolayısıyla ağırlık kaybı söz konusu olmamaktadır. $SrCO_3$ ise oda sıcaklığından itibaren ağırlık kaybı göstermekte ve H_2O buharlaşması nedeni ile % 2.30 ağırlık azalmasına uğramaktadır. MS diyagramında oluşan H_2O piki de bu bulguyu destekler bilgi sunmaktadır. Ağırlık kaybını yüzeye adsorblanmış suyun buharlaşması şeklinde açıklamışlardır. Elde ettikleri TG diyagramı ile bu tez çalışmasında elde edilen TG diyagramı birbirine çok benzemektedir.

Bölüm 4.4.3.1 ve 4.4.3.2'deki termodinamik irdelemeler $Sr(OH)_2$'in $SrCO_3$ ile beraber çökmediğini göstermiştir. Dolayısı ile $SrCO_3$'ın ısıtılması sırasında oluşan ağırlık azalmasının $SrCO_3$'ın gözenekli yapısı ve hafif higroskopik özelliğe sahip olması nedeni ile tanelerin gözenekleri arasındaki yüzeye adsorbe olmuş H_2O'ın buharlaşması sonucu oluştuğu kesinlik kazanmaktadır.

1080 K'den itibaren $SrCO_3$ hızlı bir şekilde bozunmaya başlayarak SrO oluşturmakta (Reaksiyon 4.1) ve SrO oluşumu 1285 K'de tamamlanmaktadır. 1285 K'den deney sonu sıcaklığı olan 1467 K'e kadar SrO kararlı halini korumakta ve 1467 K'de ağırlığı % 68.88 değerine ulaşmaktadır. DTA diyagramı $SrCO_3$ bozunmasını oldukça şiddetli endotermik pik vererek desteklemektedir. Endotermik pikin oluşumu sırasında 1204 K'de görülen keskin endotermik pikin oluşumu ise $SrCO_3$'ın yüksek sıcaklıkta kararlı olan kristal yapı formuna dönüşümüne (ortorombik kristal yapıdan kekzagonal kristal yapıya allotropik dönüşüm) aittir.

$$SrCO_3 \leftrightarrows SrO + CO_2 \qquad (4.1)$$

Isıtma sırasında son ürün olarak SrO oluştuğu, TG diyagramında 1467 K'de elde edilen ağırlık değeri ve XRD ile FT-IR analiz sonuçları dikkate alınarak yapılan stokiometrik hesaplamalar sonucu maddenin $SrCO_3$'tan oluştuğu ve ağ. % 1.86 nem içerdiği belirlenmiştir. Bölüm 3.5.4.5'te açıklandığı şekilde maddenin gerekli miktarda ayarlı 0.1 N HCl çözeltisinde (Merck) çözündürülüp (Reaksiyon 4.51) asit fazlasının ayarlı 0.1 N KOH çözeltisi ile metiloranj indikatörlüğünde yapılan titrasyon (Reaksiyon 4.52) sonucu, belirlenen $SrCO_3$ miktarının TG analiz sonucu ile belirlenen miktarı ile iyi bir uyum içinde olduğu ve maddenin ağ. % 1.86 nem içeren $SrCO_3$'tan oluştuğu teyit edilmiştir.

$$SrCO_{3(k)} + 2H^+ \rightarrow Sr^{2+} + CO_2 + H_2O \qquad (4.51)$$

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \qquad (4.52)$$

4.4.7. Çözünmüş Halde AC Karışımı ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ İçeren Çözeltilerde $Co(OH)(CO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$'ı (CHCH) (veya $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$'ı ($CHCH_2$)) Çöktürme Mekanizması

Bazik AC çözeltisinin Co^{2+} iyonlarını içeren sulu çözelti ile muamelesi sırasında kobalt hidroksit ($Co(OH)_2$), kobalt karbonat ($CoCO_3$) ve kobalt hidroksi karbonat ($Co_2(OH)_2CO_3$) bileşiklerinin çökelti oluşturma olasılığı söz konusudur.

4.4.7.1. $Co(OH)_2$'in Çözünürlüğü

Kobalt iyonları, karbonat iyonu içermeyen sulu alkali çözeltilerde (NaOH, KOH vb.) kobalt hidroksit ($Co(OH)_2$) şeklinde çökmektedir. $Co(OH)_2$'nin 298 K'de çözünürlük reaksiyonu Reaksiyon T4.4.2-r şeklindedir [77]. $Co(OH)_2$'nin suda çözünmesinden oluşan Co^{2+}'nın çözünürlüğü (S) çözeltinin pH değerinin fonksiyonu olarak Bağıntı T4.4.2-s şeklinde türetilmiştir.

$$Co(OH)_{2(k)} \leftrightarrows Co^{2+}_{(aq)} + 2\ OH^-_{(aq)} \qquad K_{Sp,\ Co(OH)_2} = 2.51x10^{-15} \qquad \text{(T4.4.2-r)}$$

$$S = C_{Co^{2+}} = [Co^{2+}] = K_{Sp,\ Co(OH)_2} * 10^{28-2\ pH} \qquad \text{(T4.4.2-s)}$$

$Co(OH)_2$'nın doymuş çözeltisi oluşturulduğunda çözeltide bulunan iyonların konsantrasyonları $C_{Co^{2+}} = 8.56x10^{-6}$ mol L^{-1} ve $C_{OH^-} = 1.71x10^{-5}$ mol L^{-1} (pH = 9.23) şeklindedir. Bu çözünürlük değeri $Sr(OH)_2$'in çözünürlük değeri ($4.52x10^{-2}$ mol L^{-1}) ile karşılaştırılırsa $Co(OH)_2$'teki kobaltın $Sr(OH)_2$'teki stronsiyuma nazaran çözünürlüğünün çok az olduğu görülmektedir. Çözeltinin pH değeri 9.23'te sabit tutulursa 0.1 mol $Co(OH)_2$'in % 99.991'i katı halde bulunmaktadır. Çözelti HCl çözeltisi ile asitlendirilip çözeltinin pH değeri 9.23'den daha düşük değerlere düşürülürse $Co(OH)_2$'in çözünürlüğü artmaktadır. 0.1 mol Co^{2+} iyonunun tamamının çözünmesi için 298 K sıcaklığındaki çözeltinin pH değerinin HCl çözeltisi katılarak 7.20'a düşürülmesi gerekmektedir. Çözeltinin pH değeri asitlendirilerek 7.20'nin altına düşürülürse 0.1 mol Co^{2+}'nin tamamı çözünmüş durumdadır.

4.4.7.2. $CoCO_3$'ın (CC) Çözünürlüğü

$CoCO_3$'ın 298 K'de çözünürlük reaksiyonu Reaksiyon T4.4.2-t şeklinde verilmiştir [100]. $SrCO_3$'ın çözünürlüğü ile ilgili yapılan yorumlar $CoCO_3$ için de aynen geçerlidir. $CoCO_3$'ın

disosiyasyonundan oluşan CO_3^{2-} iyonlarının su ile hidroliz olduğu dikkate alınarak $CoCO_3$'ın disosiyasyonundan oluşan Co^{2+} iyonlarının çözünürlüğü (S) çözeltinin H^+ iyonu konsantrasyonunun veya pH değerinin fonksiyonu olarak Bağıntı T4.4.2-u şeklinde türetilmiştir.

$$CoCO_{3(k)} \leftrightarrows Co^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \qquad K_{Sp,\,CC} = 1.0x10^{-10} \qquad \text{(T4.4.2-t)}$$

$$S=C_{Co^{2+}} = [Co^{2+}]=\sqrt{1.0x10^{-10}}\sqrt{\frac{[H^+]^2+4.46x10^{-7}\,[H^+]+2.083x10^{-17}}{2.083x10^{-17}}} \qquad \text{(T4.4.2-u)}$$

$CoCO_3$'ın suda çözünmesi sırasında çözeltiye çözünerek geçen Co^{2+} iyonlarının konsantrasyonunun ve çözeltinin pH değerinin hesaplanması $SrCO_3$'ın çözünürlüğünün açıklandığı bölümdeki açıklamalara benzemektedir. Benzer bağıntıları $CoCO_3$'ın çözünürlüğü için de türetmek mümkündür. Sadece $SrCO_3$'ın çözünürlük çarpımı yerine $CoCO_3$'ın çözünürlük çarpımı değeri dikkate alınmalıdır.

4.4.7.3. $Co(OH)(CO_3)_{0.5}{\cdot}0.5H_2O$'un Çözünürlüğü

Co^{2+} iyonları, Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$, H_2NCONH_2, $H_2NCOONH_4$, … gibi maddelerin suda çözündürülmesi ile elde edilen karbonat içeren bazik çözeltilerde çöktürme koşullarına bağlı olarak kobalt bazik karbonat (kobalt hidroksi karbonat) çökeltilerini oluşturmaktadır. Kristalin kobalt hidroksi karbonat bileşikleri $Co(OH)_{2-x}(CO_3)_{x/2}$ kimyasal formülünde olup x değeri 1, 2/3 ve 1/2 değerlerini almaktadır.

Gonzalez-Lopez ve diğ. [101] amorf yapıdaki kobalt hidroksi karbonat hidratın ($Co_2(OH)_2CO_3{\cdot}H_2O$) ve monoklinik kristal yapısındaki kobalt hidroksi karbonatın ($Co_2(OH)_2CO_3$) çözünürlük çarpımı değerlerini sırası ile $K_{Sp,\,Co_2(OH)_2CO_3{\cdot}H_2O}=10^{-28.28}$ ($5.25x10^{-29}$) ve $K_{Sp,\,Co_2(OH)_2CO_3}= 10^{-30.27}$($5.37x10^{-31}$) olarak önermişlerdir. Amorf ve monoklinik yapılardaki kobalt hidroksi karbonatların kimyasal formülleri sırası ile $Co(OH)(CO_3)_{0.5}{\cdot}0.5H_2O$ (CHCH) ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}$ (CHC) şeklinde yazıldığında çözünürlük çarpımları sırası ile $K_{Sp,\,CHCH}=7.25x10^{-15}$ ve $K_{Sp,\,CHC}= 7.33x10^{-16}$ olmaktadır.

$Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ın çözünmesi Reaksiyon T4.4.2-v şeklinde gerçekleşmektedir. Reaksiyon T4.4.2-v'ye göre oluşan CO_3^{2-} iyonlarının hidroliz olması sonucu Reaksiyon T4.4.1-c, T4.4.1-f ve T4.4.1-g şeklindeki denge reaksiyonları da gerçekleşmektedir.

$$Co(OH)(CO_3)_{0.5(k)}\cdot 0.5H_2O \leftrightarrows Co^{2+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} + 0.5\ CO_3^{2-}{}_{(aq)} + 0.5\ H_2O$$

$$K_{Sp,\ CHCH} = 7.25x10^{-15} \qquad \text{(T4.4.2-v)}$$

Denge reaksiyonlarına ait reaksiyonun ilerleme sayıları dikkate alınarak çözeltideki bileşenlere ait kütle denklik bağıntıları türetilmiştir. 298 K'deki 1 L çözeltide çözünürleştirme işlemine tabi tutulan ve çözünürleştirme işlemi sonrasında çözeltide arta kalan $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ın molar konsantrasyonları sırası ile Γ_{CHCH} ve γ_{CHCH} olarak tanımlanmıştır. Çözeltideki kobalt içeren bileşenlerin kütle denkliği Bağıntı T4.4.2-y şeklindedir.

$$\Gamma_{CHCH} = \gamma_{CHCH} + [Co^{2+}] \qquad \text{(T4.4.2-y)}$$

Çözeltide çözünmüş halde bulunan C-O içeren bileşenlerin kütle denkliği Bağıntı T4.4.2-z şeklinde türetilmiştir.

$$[CO_3^{2-}] = \frac{2.083x10^{-17}\ ([C\text{-}O])}{[H^+]^2 + 4.46x10^{-7}\ [H^+] + 2.083x10^{-17}} = \frac{2.083x10^{-17}\ (0.5\ [Co^{2+}])}{[H^+]^2 + 4.46x10^{-7}\ [H^+] + 2.083x10^{-17}} \qquad \text{(T4.4.2-z)}$$

$Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5\ H_2O$'ın disosiyasyonundan oluşan CO_3^{2-} iyonlarının su ile hidroliz olduğu dikkate alınarak $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ın çözünürlüğünü (S) veren bağıntı türetilmiştir. Bağıntı T4.4.3-a şeklindeki çözünürlük bağıntısı çözeltinin pH değerinin fonksiyonu olarak türetilmiştir ve çözeltinin pH değerinin NaOH (veya KOH) çözeltisi eklenerek arttırılması veya HCl çözeltisi eklenerek düşürülmesi durumlarında oluşan pH değerlerinde çözünürlüğün hesaplanmasında kullanılmıştır.

$$S=[Co^{2+}]=\{\ 7.25x10^{-15} * 10^{14\text{-}pH}\ (2\ (\ 1+ 10^{10.33\text{-}p\,H} + 10^{16.68\ \text{-}2\ p\,H}\ ))^{\frac{1}{2}}\ \}^{\frac{2}{3}} \qquad \text{(T4.4.3-a)}$$

$Co(OH)_2$, $CoCO_3$, $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}$'in değişik pH değerlerindeki çözünürlükleri Bağıntı T4.4.2-s, T4.4.2-u ve T4.4.3-a kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 4.13'te gösterilmiştir.

Tablo 4.13: $Co(OH)_2$, $CoCO_3$, $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5\ H_2O$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}$'nin değişik pH değerlerindeki çözünürlükleri ($S = C_{Co^{2+}} = [Co^{2+}]$ (mol L^{-1}))

pH	$Co(OH)_2$	$CoCO_3$	$Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5\ H_2O$	$Co(OH)(CO_3)_{0.5}$
8.00	$2.51x10^{-3}$	$1.48x10^{-4}$	$2.85x10^{-5}$	$6.18x10^{-6}$
7.00	0.251	$5.12x10^{-4}$	$3.02x10^{-4}$	6.5510^{-5}
6.50	2.51	$1.08x10^{-3}$	$1.07x10^{-3}$	$2.32x10^{-4}$

Tablodaki değerler incelenecek olursa tabloda gösterilen pH değerinde en düşük çözünürlüğe monoklinik yapıdaki $Co(OH)(CO_3)_{0.5}$'in sahip olduğu görülmektedir. Çöktürme işlemi sırasında çözünürlüğü en düşük olan madde çökelti oluşturmaktadır. Dolayısıyla kobaltın hidroksi karbonat bileşiğinin çökeltisinin oluşması söz konusudur. Bu çalışmada elde edilen çökeltinin kristallenmeye başlayan ve kristallenmesini tamamlamamış az kristallenmiş amorf yapıda (Bölüm 4.4.14.3'te açıklanmıştır) olması bu bulguyu desteklemektedir. Bu nedenle bundan sonraki yorumlarda sadece amorf yapıdaki kobalt hidroksi karbonat (CHCH) dikkate alınmıştır.

0.1 mol $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$ içeren 298 K'deki 1 L çözeltinin HCl çözeltisi eklenerek pH değeri 8.0, 7.0, 6.0 ve 5.0 olarak ayarlandığında çözünürlük molce % 0.0285, 0.302, 4.17 ve 80.70 şeklinde sürekli artış göstermektedir.

$Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ın 298 K'de 1 L çözelti oluşturacak şekilde saf H_2O kullanılarak çözündürülmesi sırasında çözeltiye çözünerek geçen Co^{2+} konsantrasyonunu ve çözeltinin pH değerini teorik olarak hesaplamak için çözünürlük bağıntısından ve çözeltide çözünmüş halde bulunan iyonların elektrik nötralite (şarj dengesi) bağıntısından yararlanılmıştır ve Bağıntı T4.4.3-b türetilmiştir. Bağıntı T4.4.3-b $\left[Co^{2+}\right]$ ve $\left[H^{+}\right]$ değişkenlerini içermektedir ve çözülmesi gereken birinci non-lineer bağıntıdır.

$$[Co^{2+}]^3 - 5.046807x10^{16}\ \{\ [H^+]^4 + 4.46x10^{-7}\ [H^+]^3 + 2.083x10^{-17}[H^+]^2\ \} = 0 \quad \text{(T4.4.3-b)}$$

Çözeltideki iyonların elektrik nötralitesi Bağıntı T4.4.3-c şeklinde olup, gerekli türetmeler yapılarak Bağıntı T4.4.3-d elde edilmiştir. Bağıntı T4.4.3-d $\left[Co^{2+}\right]$ ve $\left[H^{+}\right]$ değişkenlerini içermektedir ve çözülmesi gereken ikinci non-lineer bağıntıdır.

$$2\left[Co^{2+}\right] + \left[H^{+}\right] = 2\left[CO_3^{2-}\right] + \left[HCO_3^{-}\right] + \left[OH^{-}\right] \quad \text{(T4.4.3-c)}$$

$$2\left[Co^{2+}\right]+\left[H^{+}\right]-\frac{(4.166x10^{-17}+4.46x10^{-7}\left[H^{+}\right])(0.5\left[Co^{2+}\right])}{\left[H^{+}\right]^{2}+4.46x10^{-7}\left[H^{+}\right]+2.083x10^{-17}}-\frac{1.0x10^{-14}}{\left[H^{+}\right]}=0 \qquad \text{(T4.4.3-d)}$$

T4.4.3-b ve T4.4.3-d non-lineer bağıntılarının WolframAlpha programı kullanılarak çözülmesinden CO_3^{2-} iyonlarının hidrolizi dikkate alınarak $\left[Co^{2+}\right]$=4.383x10^{-6} mol L^{-1} ve $\left[H^{+}\right]$=1.53534x10^{-9} mol L^{-1} (pH = 8.814) olarak belirlenmiştir. CHCH'nin suda çözündürülmesi ile oluşan doymuş çözeltide CO_3^{2-} iyonlarının hidrolizi dikkate alınmadan çözünürlük 2.536x10^{-6} mol L^{-1} ve çözeltinin pH değeri 8.404 olarak hesaplanmıştır. CO_3^{2-} iyonlarının H_2O ile hidrolizi sonucu oluşan OH^- iyonları nedeni ile çözeltinin pH değeri 8.404'den 8.814 değerine artarken Co^{2+} iyonu konsantrasyonunun 2.536x10^{-6} mol L^{-1}'den 4.383x10^{-6} mol L^{-1}'e (1.73 misli) arttığı görülmektedir. Hidroliz sırasında OH^- iyonu konsantrasyonu artışı ve CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonu azalışı söz konusudur. Aslında Le Chatelier Kuralına göre OH^- iyonu konsantrasyonundaki artış nedeni ile Co^{2+} iyonu konsantrasyonunda azalma olması gerekmektedir. Çözünürlükte belirlenen artış, hidroliz nedeni ile CO_3^{2-} iyonu konsantrasyon azalışının çözünürlükte daha baskın hale gelmesi ve çözünürlüğün artmasına neden olması ile açıklanmaktadır.

4.4.7.4. $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'un Suda Çözünen Karmaşık Kimyasal Yapıda Bileşenleri

Co^{2+} iyonları H_2O molekülleri ile solvate olarak $Co(H_2O)_6^{2+}$ kimyasal formülünde bileşikler oluşturmaktadır. Koordinasyon kimyasında kobalt iyonlarının H_2O molekülleri ile solvate olmamış şekli olan Co^{2+} iyonları şeklinde gösterilmesi benimsenmektedir. Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılan $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ bileşiği de aslında katı halde izole edilmiş H_2O molekülleri ile solvate olmuş kobalt nitrat bileşiğidir ve kimyasal formülünü $Co(H_2O)_6(NO_3)_2$ şeklinde yazmak da mümkündür.

Bu çalışmada bazik ortam sağlamak için NH_3 çözeltisi kullanılmamıştır. Ancak çöktürücü reaktif olarak kullanılan AC karışımında bulunan $H_2NCOONH_4$ suda hidroliz olduğunda NH_3 oluşturmakta ve oluşan NH_3 suda çözünmektedir.

Co^{2+} iyonları çözeltide çözünmüş halde bulunan NH_3 molekülleri ile 6 adet çözeltide çözünmüş halde bulunan kompleks kobalt amin bileşiği ($Co(NH_3)^{2+}$, $Co(NH_3)_2^{2+}$, $Co(NH_3)_3^{2+}$, $Co(NH_3)_4^{2+}$, $Co(NH_3)_5^{2+}$ ve $Co(NH_3)_6^{2+}$) oluşturmaktadır. Kompleks kobalt amin

bileşiklerinin oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir. Reaksiyonların yanlarına yazılmış olan denge sabitleri Zhan ve diğ. [102]'nin çalışmasından alınmıştır.

$Co^{2+}_{(aq)} + NH_{3(aq)} \leftrightarrows Co(NH_3)^{2+}_{(aq)}$ $K = 1.29x10^2$ (T4.4.3-e)

$Co^{2+}_{(aq)} + 2\ NH_{3(aq)} \leftrightarrows Co(NH_3)_2{}^{2+}_{(aq)}$ $K = 5.49x10^3$ (T4.4.3-f)

$Co^{2+}_{(aq)} + 3\ NH_{3(aq)} \leftrightarrows Co(NH_3)_3{}^{2+}_{(aq)}$ $K = 6.17x10^4$ (T4.4.3-g)

$Co^{2+}_{(aq)} + 4\ NH_{3(aq)} \leftrightarrows Co(NH_3)_4{}^{2+}_{(aq)}$ $K = 3.55x10^5$ (T4.4.3-h)

$Co^{2+}_{(aq)} + 5\ NH_{3(aq)} \leftrightarrows Co(NH_3)_5{}^{2+}_{(aq)}$ $K = 5.37x10^5$ (T4.4.3-i)

$Co^{2+}_{(aq)} + 6\ NH_{3(aq)} \leftrightarrows Co(NH_3)_6{}^{2+}_{(aq)}$ $K = 1.29x10^5$ (T4.4.3-j)

Co^{2+} iyonlarının bazik çözeltilerde çözünmüş halde bulunan $CoOH^+$, $Co(OH)_2$, $Co(OH)_3^-$ ve $Co(OH)_4^{2-}$ hidroksi monomer kompleks bileşikleri ve $Co_2(OH)^{3+}$ şeklinde hidroksi polimer kompleks bileşikleri oluşturdukları da bilinmektedir. Kobaltın kompleks hidroksi bileşiklerinin oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir. Reaksiyonların yanlarına yazılmış olan denge sabitleri Toth-Szeles ve diğ. [77]'nin çalışmasından alınmıştır.

$Co^{2+}_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \leftrightarrows Co(OH)^+_{(aq)}$ $K = 6.03x10^3$ (T4.4.3-k)

$Co^{2+}_{(aq)} + 2\ OH^-_{(aq)} \leftrightarrows Co(OH)_{2(aq)}$ $K = 2.09x10^8$ (T4.4.3-l)

$Co^{2+}_{(aq)} + 3\ OH^-_{(aq)} \leftrightarrows Co(OH)_3{}^-_{(aq)}$ $K = 4.57x10^9$ (T4.4.3-m)

$Co^{2+}_{(aq)} + 4\ OH^- \leftrightarrows Co(OH)_4{}^{2-}_{(aq)}$ $K = 3.47x10^9$ (T4.4.3-n)

$2\ Co^{2+}_{(aq)} + OH^- \leftrightarrows Co_2(OH)^{3+}_{(aq)}$ $K = 1.26x10^3$ (T4.4.3-o)

"Kobalt - amonyak - karbonat - su" sisteminin termodinamik modellenmesi amorf yapıda $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$ oluşumuna ilk önce yukarıda belirtilen kobaltın hidroksi ve amin bileşenlerinin etkisinin olmadığı dikkate alınarak yapılmıştır.

4.4.8. $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$ Çöktürme İşleminin Çözeltiden CO_2 Çıkışının Olmadığı, Kobaltın Hidroksi ve Amin Bileşiklerinin Dikkate Alınmadığı Durumda Termodinamik Modellenmesi

0.1 mol $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ ve 0.1 mol AC karışımı 298 K'de 1 L çözeltide çözündürülmüş ve amorf CHCH'ın çökmesi sağlanmıştır. Çöktürme işleminin termodinamik anlamda tamamen kapalı bir sistemde gerçekleştiği dolayısıyla çözeltiden gaz ortamına CO_2 çıkışının olmadığı kabul edilmiştir. CHCH'nın çökmesi sırasında $SrCO_3$'ın çökmesine benzer şekilde denge reaksiyonları gerçekleşmektedir (Reaksiyon T4.4.1-c, T4.4.1-e, T4.4.1-f, T4.4.1-g, T4.4.2-v). Çöktürme işlemi sırasında çözelti ortamından OH^- ve CO_3^{2-} iyonları CHCH oluşumu nedeni ile birlikte eksildiği ve çözeltinin asitliği arttığı için pH değeri denge reaksiyonları tamamlanıncaya kadar düşmektedir. $SrCO_3$ sadece karbonat grubu içerirken CHCH hem karbonat ve hem de hidroksil grupları içermektedir. Bu nedenle $SrCO_3$ ve CHCH çökeltilerinin oluşma mekanizmaları farklılık göstermektedir.

CHCH çökelti oluşumunun termodinamik modellemesinde bileşenlerin kütle denklik bağıntıları, çözeltideki iyonların elektrik nötralite bağıntısı ve çözünürlük çarpımı bağıntısından yararlanılmıştır. Modellemede Reaksiyon T4.4.1-c, T4.4.1-e, T4.4.1-f, T4.4.1-g ve T4.4.2-v'nin denge sabitleri kullanılmıştır.

Kütle denklik bağıntıları ele alınırken; ilk olarak kobalt içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı incelenmiştir. CHCH çöktürme işleminde reaktan olarak kullanılan $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$'ın çöktürme öncesi çözeltideki başlangıç konsantrasyonu $C_{Co(NO_3)_2}$ şeklindedir. Oluşan çökeltinin konsantrasyonu γ_{CHCH} olmaktadır ($\gamma_{CHCH}=\frac{n_{CHCH}}{V_s}$). Çöktürme işlemi tamamlandığında kobalt için reaksiyonların ilerleme sayıları dikkate alınarak türetilen kütle denklik bağıntısı Bağıntı T4.4.3-p olmuştur.

$$[Co^{2+}]= C_{Co(NO_3)_2} - \gamma_{CHCH} \qquad \text{(T4.4.3-p)}$$

Azot - oksijen (N - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; reaktan olarak kullanılan $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$'ın 1 molü suda çözündüğünde kendisinin 2 katı mol sayıda NO_3^- iyonu oluşturmaktadır. Çözeltide N-O içeren bileşenin (NO_3^- iyonu) kütle denklik bağıntısı Bağıntı T4.4.3-r şeklindedir.

$$[N\text{-}O]=[NO_3^-]=2\ C_{Co(NO_3)2} \qquad \text{(T4.4.3-r)}$$

Azot - hidrojen (N - H) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; daha önce verilmiş bağıntılar aynen geçerlidir.

Karbon - oksijen (C - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; CHCH çöktürmek için reaktan olarak kullanılan AC karışımının başlangıç konsantrasyonu Bağıntı T4.4.3-s şeklindedir. Çöktürme işlemi tamamlandığında C-O bileşenlerinin bir bölümü çözeltideki [C-O]'yi oluştururken, bir bölümü de CHCH şeklinde katı maddeyi oluşturmaktadır ve buna göre Bağıntı T4.4.3-t türetilmiştir.

$$[C\text{-}O]_o = C_{(NH_4]_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3} \qquad \text{(T4.4.3-s)}$$

$$[C\text{-}O]= C_{(NH_4]_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3}- 0.5\ \gamma_{CHCH} \qquad \text{(T4.4.3-t)}$$

Çözeltideki iyonik bileşenlerin elektrik nötralite bağıntısı ele alınırken; CHCH çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltide pozitif yüklü iyonlar olarak Co^{2+}, H^+ ve NH_4^+ katyonları ve negatif yüklü iyonlar olarak CO_3^{2-}, HCO_3^-, NO_3^- ve OH^- anyonları bulunmaktadır. Elektrik nötralitesi için oluşturulan Bağıntı T4.4.3-u türetilmiş ve gerekli düzenlemeler yapılarak Bağıntı T4.4.3-v elde edilmiştir

$$2\,[Co^{2+}] + [NH_4^+] + [H^+] = 2\,[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [NO_3^-] + [OH^-] \qquad \text{(T4.4.3-u)}$$

$$\frac{(4.166\text{x}10^{-17}+4.46\text{x}10^{-7}\,[H^+])\,(C_{(NH_4]_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3}-0.5\,\gamma_{CHCH})}{[H^+]^2+4.46\text{x}10^{-7}\,[H^+]+2.083\text{x}10^{-17}}+\frac{1.0\text{x}10^{-14}}{[H^+]}+2\,\gamma_{CHCH}-\frac{2\,C_{(NH_4)_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3}}{1+\frac{5.63\text{x}10^{-10}}{[H^+]}}-[H^+]=0 \qquad \text{(T4.4.3-v)}$$

Bağıntı T4.4.3-v $f([H^+], \gamma_{CHCH}) = 0$ şeklinde birinci non-lineer bağıntıdır.

Çözünürlük reaksiyonu için denklik bağıntısı ele alınırken; CHCH'ın çözünürlük çarpımını veren bağıntı düzenlenerek Bağıntı T4.4.3-y türetilmiştir. Bağıntı T4.4.3-y $g([H^+],\gamma_{CHCH})=0$ şeklinde ikinci non-lineer bağıntıdır.

$$\left(C_{Co(NO_3)_2} - \gamma_{CHCH}\right)^2 \left(C_{(NH_4]_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3} - 0.5 \right.$$
$$\left. \gamma_{CHCH} \right) - 2.5234x10^{16} \left([H^+]^4 + 4.46x10^{-7} [H^+]^3 + 2.083x10^{-17} [H^+]^2 \right) = 0 \qquad \text{(T4.4.3-y)}$$

Bağıntı T4.4.3-v ve T4.4.3-y şeklindeki 2 non-lineer bağıntıda bilinmeyen $[H^+]$ ve γ_{CHCH} WolframAlpha programı kullanılarak hesaplanmıştır. Bağıntıların çözümünde $C_{(NH_4)_2CO_3} = C_{NH_4HCO_3} = 0.1$ mol L^{-1} ve $C_{Co(NO_3)_2} = 0.1$ mol L^{-1} başlangıç konsantrasyon değerleri kullanılmıştır. Hesaplanan $[H^+]$ ve γ_{CHCH} değerlerinden türetilmiş ilgili bağıntılar kullanılarak Co^{2+}, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H_2CO_3, NH_4^+, NH_3, OH^- ve CHCH bileşenlerinin konsantrasyonları hesaplanmıştır ve Tablo 4.14'te gösterilmiştir.

Tablo 4.14: 0.1 mol AC ve 0.1 mol $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'nın 298 K'de 1 L çözeltide çözündürülmesi ile gerçekleştirilen $Co(OH)(CO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$ çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltinin pH değeri, çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları (mol L^{-1}) ve gaz fazındaki CO_2'in P_{CO_2} (atm), ν_{CO_2}(mol L^{-1}) ile V_{CO_2} (L) değerleri

	0.1 mol AC ve 0.1 mol $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ içeren 298 K sıcaklığında 1 L çözeltide $Co(OH)(CO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$ çöktürme		
	Çözeltiden CO_2 çıkışı yok	Çözeltiden CO_2 çıkışı var	
		V_s = 1 L	
		V_{ig} = 0.1 L	V_{ig} = 0.5 L
pH	6.643	6.888	7.031
$[H^+]$	$2.278x10^{-7}$	$1.294x10^{-7}$	$9.299x10^{-8}$
$[OH^-]$	$4.391x10^{-8}$	$7.728x10^{-8}$	$1.075x10^{-7}$
$[NH_4^+]$	0.2992602	0.2987005	0.2981946
$[NH_3]$	0.0007398	0.0012995	0.0018054
$[CO_3^{2-}]$	0.0000204	0.0000356	0.0000493
$[HCO_3^-]$	0.0992929	0.0986918	0.0981465
$[H_2CO_3^*]$	0.0507050	0.0286352	0.0204632
$[NO_3^-]$	0.20	0.20	0.20
γ_{CHCH}	0.0999634	0.0999843	0.0999904
$[Co^{2+}]$	0.0000366	0.0000157	0.0000096
P_{CO_2}	----------	0.8471960	0.6054190
ν_{CO_2}	----------	0.0226754	0.0313771
V_{CO_2}	----------	0.5544	0.7672

0.1 mol AC karışımı ile 0.1 mol $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'nın karıştırılıp 298 K sıcaklıkta 1 L çözelti içinde $Co(OH)(CO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$'nın çöktürülmesi için oluşturulan sistemin termodinamik anlamda kapalı bir sistem olması (sistemin çevresi ile madde alışverişinin olmaması) gerekmektedir. Hesaplamada çöktürme işleminin 1 L hacimli kapalı reaktör içinde yapıldığı

ve çözelti seviyesi ile reaktörün tavanı arasında film şeklinde gaz tabakasının bulunduğu kabul edilmiştir. Film tabakası içinde çözeltide çözünmüş halde bulunan $H_2CO_3^*$ ile Henry Kuralına göre dengede olan CO_2 bulunmaktadır. CO_2'nin gaz film tabakasında oluşturduğu kısmi basınç değeri, Henry Kuralına göre türetilen Bağıntı T4.4.1-h'den ve çözeltide bulunan $H_2CO_3^*$'ın 0.0507049 mol L^{-1} konsantrasyonundan yararlanılarak 1.50 atm olarak hesaplanmıştır. Gaz film tabakasının hacmi çok küçük olduğu için içerdiği CO_2'in mol sayısı ihmal edilebilecek boyuttadır.

0.1 mol AC ve 0.1 mol $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ içeren çözeltide $Co(OH)(CO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$'nın çöktürülmesi sırasında CO_2 çıkışı olmaktadır. Bu nedenle çözelti ile tamamen dolu kapalı reaktörlerde çalışılacaksa reaktör içinde gaz basıncının oluşacağı dikkate alınmalıdır. Buna yönelik tedbir olarak oluşacak CO_2 basıncına dayanaklı reaktörlerde çöktürme işleminin gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

Yukarıda açıklanan çöktürme sisteminin kullanılması durumunda çözeltide maksimum miktarda $H_2CO_3^*$ oluşumu söz konusu olduğu için çöktürme işlemi sırasında ulaşılabilecek minimum pH değeri elde edilmektedir. Dolayısıyla çöktürme işlemi tamamlandığında pH metre ile ölçülecek pH değerinin hesaplanan minimum değerin üzerinde bir değerde olması gerekmektedir.

Çöktürme reaksiyonu tamamlandığında çözeltinin pH değeri 6.643 olduğu için çözelti hafif asidik olmaktadır. Çözeltinin hafif asidik olmasının nedeni çözelti ortamında bulunan $H_2CO_3^*$'ın konsantrasyonunun 0.0507049 mol L^{-1} değerinde olmasından ve disosiye olarak çözeltiye asitlik veren H^+ iyonlarını oluşturmasından kaynaklanmaktadır. $H_2CO_3^*$ oluşmasının nedeni $SrCO_3$ çöktürme işleminden farklı olarak H_2O'un da reaktan olarak reaksiyona girerek tükenmesinden kaynaklanmaktadır. H_2O'un ayrışmasından oluşan OH^- iyonları $Co(OH)(CO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$ çökeltisini oluştururken arta kalan H^+ iyonları HCO_3^- iyonları ile birleşerek $H_2CO_3^*$ oluşturmaktadır.

Hesaplanan γ_{CHCH} ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'ın 0.1 mol L^{-1} konsantrasyon değerlerinden çökelti oluşumun % 99.9634 verimle gerçekleştiği görülmektedir.

4.4.9. $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$ Çöktürme İşleminin Çözeltiden CO_2 Çıkışının Olduğu, Kobaltın Hidroksi ve Amin Bileşikleri Dikkate Alınmadığı Durumda Termodinamik Modellenmesi

CHCH çökelti oluşumunun termodinamik modellemesinde bileşenlerin kütle denklik bağıntıları, çözeltideki iyonların elektrik nötralite bağıntısı ve çözünürlük çarpımı bağıntısı kullanılmış ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$ çöktürme işleminin sistemden CO_2 çıkışının olmadığı, kobaltın hidroksi ve amin bileşikleri dikkate alınmadığı durumda termodinamik modellenmesinde türetilen bağıntılarda değişiklik yoksa aynen, değişiklik olanlar ise gerekli açıklama yapılarak verilmiştir.

Kobalt içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısında, Bağıntı T4.4.3-z, azot - oksijen (N - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı için Bağıntı T4.4.4-a, azot - hidrojen (N - H) İçeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısında N - H bileşenleri için türetilen önceki bağıntılar aynen geçerlidir.

$$C_{Co(NO_{3)2}} = [Co^{2+}] + \gamma_{CHCH} \qquad \text{(T4.4.3-z)}$$

$$[NO_3^-] = 2\, C_{Co(NO_{3)2}} \qquad \text{(T4.4.4-a)}$$

Karbon - oksijen (C - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; CHCH çöktürme işlemi tamamlandığında başlangıçtaki C - O içeren bileşenlerin bir bölümü çözeltide çözünmüş halde, bir bölümü CHCH çökeltisinde ve bir bölümü de CO_2 olarak gaz ortamında bulunmaktadır. C - O bileşenleri için kütle denklik bağıntısı Bağıntı T4.4.4-b şeklinde türetilmiştir. v_{CO_2}, Mostafa ve diğ. [92] tarafından izoterm (sabit T sıcaklığı) ve izobar (sabit P dış basıncı) durumu için Bağıntı T4.4.4-c şeklinde türetilmiştir. R universal gaz sabiti, V_{ig} çözelti seviyesi ile streç bant arasında kalan gazın hacmi, V_s çözelti hacmi ve P_{CO_2} çözelti üzerindeki ig ve CO_2'ten oluşan gaz karışımındaki CO_2'in kısmi basıncıdır.

$$[C\text{-}O]_o = C_{(NH_4)_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3} = [C\text{-}O] + 0.5\,\gamma_{CHCH} + v_{CO_2} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + \left[H_2CO_3^*\right] + 0.5\,\gamma_{CHCH} + v_{CO_2} \qquad \text{(T4.4.4-b)}$$

Bağıntı T4.4.4-b'nin düzenlenmesi ve Bağıntı T4.4.4-c'den yararlanarak Bağıntı T4.4.4-d türetilmiştir. Mostafa ve diğ. [92] tarafından CO_2 için K_{sg} değeri 298 K sıcaklığında 0.0338 mol L^{-1} atm^{-1} olarak önerilmiştir.

$$v_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{V_s} = \frac{P}{RT}\left(\frac{V_{ig}}{V_s}\right)\frac{P_{CO_2}}{P\text{-}P_{CO_2}} \qquad \text{(T4.4.4-c)}$$

$$\left(C_{(NH_4]_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3}\right) - \left(1 + \frac{4.46\text{x}10^{-7}}{[H^+]} + \frac{2.083\text{x}10^{-17}}{[H^+]^2}\right) 0.0338\, P_{CO_2} - 0.5\, \gamma_{CHCH} - \frac{P}{RT}$$
$$\left(\frac{V_{ig}}{V_s}\right)\frac{P_{CO_2}}{P\text{-}P_{CO_2}} = 0 \qquad \text{(T4.4.4-d)}$$

Bağıntı T4.4.4-d değişken olarak $[H^+]$, P_{CO_2} ve γ_{CHCH} içermektedir ve $f([H^+], P_{CO_2}, \gamma_{CHCH}) = 0$ olup çözülmesi gereken birinci non-lineer bağıntıyı oluşturmaktadır.

Çözeltideki iyonik bileşenlerin elektrik nötralite denklik bağıntısı için Bağıntı T4.4.4-e türetilmiştir.

$$2\,[Co^{2+}] + [NH_4^+] + [H^+] = 2\,[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [NO_3^-] + [OH^-] \qquad \text{(T4.4.4-e)}$$

Bağıntı T4.4.4-d üzerindeki gerekli düzenlemelerden sonra Bağıntı T4.4.4-f türetilmiştir.

$$\left(\frac{4.46\text{x}10^{-7}}{[H^+]} + \frac{4.166\text{x}10^{-17}}{[H^+]^2}\right) 0.0338\, P_{CO_2} + \frac{1.0\text{x}10^{-14}}{[H^+]} - \frac{2\, C_{(NH_4)_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3}}{1 + \frac{5.63\text{x}10^{-10}}{[H^+]}} + 2\, \gamma_{CHCH} - [H^+] = 0$$

(T4.4.4-f)

Bağıntı T4.4.4-f, $[H^+]$, P_{CO_2} ve γ_{CHCH} değişkenlerini içermekte olup $g([H^+], P_{CO_2}, \gamma_{CHCH})=0$ bağıntısıdır ve çözülmesi gereken ikinci non-lineer bağıntıdır.

Çözünürlük reaksiyonu için denklik bağıntısı ele alınırken; Bağıntı T4.4.4-g türetilmiştir.

$$\left(C_{Co(NO_{3)2}} - \gamma_{CHCH}\right)^2 P_{CO_2} - 7.466\text{x}10^{17}[H^+]^4 = 0 \qquad \text{(T4.4.4-g)}$$

Bağıntı T4.4.4-g, $[H^+]$, P_{CO_2} ve γ_{CHCH} değişkenlerini içermekte olup $h([H^+], P_{CO_2}, \gamma_{CHCH})=0$ bağıntısıdır ve çözülmesi gereken üçüncü non-lineer bağıntıdır.

Bağıntı T4.4.4-d, T4.4.4-f ve T4.4.4-g şeklindeki 3 non-lineer bağıntıdaki $[H^+]$, P_{CO_2} ve γ_{CHCH} WolframAlpha programı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu değerlerden türetilen

ilgili bağıntılar kullanılarak Co^{2+}, HCO_3^-, CO_3^{2-}, $H_2CO_3^*$, NH_4^+, NH_3, OH^-, γ_{CHCH} ve v_{CO_2} bileşenlerinin konsantrasyonları hesaplanmıştır ve Tablo 4.14'te gösterilmiştir.

Non-lineer bağıntıların türetilmesi sırasında kabul edilen deneme koşulları kapalı gaz ortamına CO_2 gaz çıkışının olduğu kabulüne dayandırılarak gerçekleştirilen $SrCO_3$ çöktürülmesi bölümünde açıklandığı gibidir (Bölüm 4.4.5). Bu nedenle burada tekrarlanmamış sadece elde edilen sonuçlar aşağıda yorumlanmıştır.

Çöktürme işlemi 1 L çözelti hacimli beherde yapılmış ve beherin üzeri gevşek streç naylon bandı ile sıkıca örtülmüştür. Gaz karışımı içindeki CO_2'nin sabit dış basınçtaki (P=1 atm) (izobar çalışma) miktarının 0.0226754 mol olduğu ve çöktürme işlemi tamamlanıp denge koşulları sağlandığında 0.5544 L gaz hacmi artışına neden olduğu hesaplanmıştır. Beherin üzerindeki kapalı gaz ortamında biriken CO_2'nin mol miktarı başlangıçta kullanılan 0.2 mol C-O bileşenlerinin miktarının % 11.34'ü kadardır.

Çöktürme işlemi 1 L çözelti hacimli reaktörde yapılacak olursa gaz karışımı içindeki CO_2'nin sabit dış basınçtaki (P=1 atm) (izobar çalışma) miktarının 0.0313771 mol olduğu ve çöktürme işlemi tamamlanıp denge durumuna erişildiğinde 0.7672 L gaz hacmi artışına neden olacağı hesaplanmıştır. CO_2'nin mol miktarı başlangıçta kullanılan 0.2 mol C-O bileşenlerinin miktarının % 15.69'u kadardır.

Tablo 4.14'te verilen çözeltilerin pH değerleri irdelenecek olursa çözeltiden CO_2 çıkışı arttıkça pH değerinin bir miktar arttığı görülmektedir. Bu sonuç, çözeltideki $H_2CO_3^*$'ın konsantrasyonunun azalması nedeni ile çözeltinin asitliğinin bir miktar düştüğünü göstermektedir. Beherde gerçekleştirilen çöktürme işlemi sonunda çözeltinin 7.32 olarak ölçülen pH değerinin hesaplanan 6.888 değeri ile uyum içinde olduğu görülmektedir. $SrCO_3$'ın çöktürülmesi ile aynı koşullarda çöktürülen $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ın çöktürülmesi sırasında oluşan CO_2 gazının miktarının oldukça fazla olduğu görülmektedir. Bunun nedeni suyun ayrışmasından oluşan OH^- iyonlarının çökeltide yer alması ve arta kalan H^+ iyonlarının çözeltideki HCO_3^- ile birleşerek fazla miktarda $H_2CO_3^*$ oluşturmasıdır. Fazla miktarda oluşan $H_2CO_3^*$ bozunarak gaz ortamına CO_2 geçişine neden olmaktadır. $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ın çöktürülmesi sırasında $SrCO_3$ çöktürülmesinden farklı olarak H_2O'un da reaktan olarak davranarak tüketime uğradığı anlaşılmaktadır.

Çözeltiden CO_2 çıkışının olmadığı ve olduğu farklı çöktürme koşulları için hesaplanan γ_{CHCH} değerlerinin irdelenmesi sonucu $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ın CO_2 çıkışının olmadığı durumda 0.1 mol L^{-1} başlangıç Co^{2+} konsantrasyon değeri dikkate alınarak % 99.9634 oranında çöktüğü görülmektedir. Çözeltiden CO_2 çıkışının artması ile birlikte çözeltinin bazikliğinin az da olsa artması nedeni ile çökme oranının çok az bir artışla V_{ig}=0.1 L için % 99.9843'e ve V_{ig} =0.5 L için % 99.9904'e değiştiği görülmektedir.

4.4.10. $Co(OH)(CO_3)_{0.5}$ Çöktürme İşleminin Çözeltiden CO_2 Çıkışının Olmadığı, Kobaltın Hidroksi ve Amin Bileşiklerinin Dikkate Alındığı Durumda Termodinamik Modellenmesi

Mostafa ve diğ. [92] $Co(NO_3)_2$-Na_2CO_3-H_2O sisteminde kobalt hidroksi karbonat çöktürme işleminde kimyasal olayların simüle edilmesi için termodinamik model önermişlerdir. H_2O'nun disosiyasyonundan oluşan OH^- iyonları ile kobaltın bazik ortamda kompleks hidroksi bileşikleri oluşturduğunu ve bu durumun modellemeyi güçleştirdiğini belirtmişlerdir. Modellemede ayrıca bileşenlerin aktivite katsayılarındaki belirsizliğin, oluşan çökeltinin amorf yapıda olması nedeni ile çökeltinin kesin kimyasal bileşiminin belirlenmesindeki güçlüğün ve gaz ortamındaki CO_2'nin çözeltide çözünmüş halde bulunan C-O içeren $H_2CO_3^*$, HCO_3^- ve CO_3^{2-} bileşenleriyle nasıl bir denge oluşturduğundaki belirsizliğin diğer zorluklar olduğundan söz etmişlerdir. Termodinamik modeli CO_2'in çözeltideki tüm çözünmüş C-O içeren bileşenlerin konsantrasyon toplamı ([C-O]) ile denge durumunda olduğu kabulüne dayandırmışlardır. Ayrıca modellemede kobaltın hidroksi bileşiklerinden sadece $Co(OH)^+$'in konsantrasyon etkisini dikkate almışlardır. $Co(NO_3)_2$ çözeltilerine Na_2CO_3 çözeltisi kattıklarında çökelti oluşma prosesi sırasında oluşan CO_2 gazını da dikkate alarak izobar ve izoterm deney koşullarında çözeltinin pH değerini ölçmüşler ve ölçülen pH değerlerini model bağıntıların çözümünden hesapladıkları pH değerleri ile karşılaştırmışlardır.

Z. Liu ve diğ. [103], NH_3'lı çözeltilerde kobalt amin bileşiklerinin çözeltinin pH değerine bağlı olarak konsantrasyon dağılım grafiklerini mol L^{-1} olarak $[Co]_T$: $[NH_3]_T$ oranlarının 0.2:0.4 ve 0.2:1.2 olduğu durumlar için belirlemişlerdir. Çalışmalarındaki diyagramlar incelendiğinde, bu tez çalışmasında bazik hidroksi karbonat çökeltisinin oluştuğu pH aralığında kobaltın mono-amin ($Co(NH_3)^{2+}$) ve di-amin ($Co(NH_3)_2^{2+}$) bileşenlerinin konsantrasyonlarının etkili olabileceği görülmüştür.

Bu tez çalışmasında termodinamik model analizinde 8 adet denge reaksiyonu dikkate alınmıştır. Çözeltiden CO_2 çıkışının olmadığı kapalı sistemde çöktürme işleminin gerçekleştirildiği, hidroksi bileşenlerinden sadece $Co(OH)^{+}$'nin ve amin bileşenlerinden sadece $Co(NH_3)^{2+}$ ve $Co(NH_3)_2{}^{2+}$'nin konsantrasyonlarının dikkate alındığı termodinamik modelle ilgili non-lineer bağıntılar türetilmiştir.

CHCH çökelti oluşumunun termodinamik modellemesinde oluşturulan bileşenlerin kütle denklik bağıntılarından, çözeltideki iyonik bileşenlerin elektrik nötralite bağıntısından ve çözünürlük çarpımı bağıntısından yararlanılmıştır. Bağıntıların türetilmesinde reaksiyonların ilerleme sayılarından yararlanılmıştır.

Kütle denklik bağıntıları ele alınırken; ilk olarak kobalt içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı incelenmiştir. CHCH çöktürme işleminde reaktan olarak kullanılan $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'ın çöktürme öncesi çözeltideki başlangıç konsantrasyonu $C_{Co(NO_3)_2}$ şeklinde gösterilmiştir. Çöktürme işlemi tamamlandığında kobalt çözeltide Co^{2+}, $Co(OH)^{+}$, $Co(NH_3)^{2+}$ve $Co(NH_3)_2{}^{2+}$ iyonları şeklinde çözünmüş halde ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$ çökeltisinde katı halde bulunmaktadır. Çöktürme işlemi tamamlandığında kobalt için türetilen kütle denklik bağıntıları T4.4.4-h ve T4.4.4-i şeklindedir. $[Co]_T$, çözeltide çözünmüş halde bulunan Co içeren bileşenlerin konsantrasyonları toplamını göstermektedir.

$$[Co]_T=[Co^{2+}]+[Co(OH)^{+}]+[Co(NH_3)^{2+}]+[Co(NH_3)_2^{2+}] \qquad \text{(T4.4.4-h)}$$

$$C_{Co(NO_3)_2}=[Co]_T+\gamma_{CHCH} \qquad \text{(T4.4.4-i)}$$

Bu bağıntıların düzenlenmesiyle Bağıntı T4.4.4-j elde edilmiştir.

$$\left(C_{Co(NO_3)_2}-\gamma_{CHCH}\right)-[Co^{2+}]\left\{1+\frac{6.03\text{x}10^{-11}}{[H^{+}]}+1.29\text{x}10^{2}\,[NH_3]+5.49\text{x}10^{3}\,[NH_3]^{2}\right\}=0 \qquad \text{(T4.4.4-j)}$$

Bağıntı T4.4.4-j, $[H^{+}]$, $[NH_3]$, γ_{CHCH} ve $[Co^{2+}]$ değişkenlerini içermekte olup f($[H^{+}]$, $[NH_3]$, γ_{CHCH}, $[Co^{2+}]$)=0 şeklinde çözülmesi gereken birinci non-lineer bağıntıdır.

Azot - oksijen (N - O) içeren bileşenlerin (NO_3^{-} iyonu) kütle denklik bağıntısı, Bağıntı T4.4.4-k şeklindedir.

$$[NO_3^-] = 2\ C_{Co(NO_{3)2}} \qquad \text{(T4.4.4-k)}$$

Azot - hidrojen (N - H) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; CHCH çöktürme işleminde reaktan olarak kullanılan AC karışımındaki N-H içeren bileşenlerin çöktürme reaksiyonu öncesi çözeltideki başlangıç konsantrasyonu aynı zamanda çöktürme tamamlandığında N-H içeren bileşenlerin konsantrasyonları toplamına eşittir. Çöktürme reaksiyonu sonrası çözeltide N-H içeren bileşenler olarak çözünmüş halde NH_3, NH_4^+ ve kobalt amin bileşenleri olarak $Co(NH_3)^{2+}$ ve $Co(NH_3)_2{}^{2+}$ bulunmaktadır. Bu durumda N-H bileşenlerinin kütle denklik bağıntısı T4.4.4-l şeklindedir ve türetilerek Bağıntı T4.4.4-m elde edilmiştir.

$$[N\text{-}H]_o = [N\text{-}H]_T = 2\ C_{(NH_4)CO_3} + C_{NH_4HCO_3} = [NH_3] + \left[NH_4^+\right] + \left[Co\left(NH_3\right)^{2+}\right] + 2\ \left[Co\left(NH_3\right)_2^{2+}\right] = 2\ C_{(NH_4]_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3} \qquad \text{(T4.4.4-l)}$$

$$(2\ C_{(NH_4]_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3}) - [NH_3]\left(1 + \frac{[H^+]}{5.63x10^{-10}}\right) - [Co^{2+}]$$
$$\left\{1.29x10^2\ [NH_3] + 1.098x10^4\ [NH_3]^2\right\} = 0 \qquad \text{(T4.4.4-m)}$$

Bağıntı T4.4.4-m, $[H^+]$, $[NH_3]$ ve $[Co^{2+}]$ değişkenlerini içermekte olup $g([H^+], [NH_3], [Co^{2+}])=0$ şeklinde çözülmesi gereken ikinci non-lineer bağıntıdır.

Karbon - oksijen (C - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntıları ele alınırken; C-O bileşenleri için Bağıntı T4.4.4-n şeklinde kütle denklik bağıntısı türetilmiştir.

$$\left[HCO_3^-\right] = \frac{4.46x10^{-7}([H^+])\left\{(C_{(NH_4]_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3}) - 0.5\ \gamma_{CHCH}\right\}}{[H^+]^2 + 4.46x10^{-7}\ [H^+] + 2.083x10^{-17}} \qquad \text{(T4.4.4-n)}$$

Çözeltideki iyonik bileşenlerinin elektrik nötralite (şarj denkliği) bağıntısı ele alınırken; çözeltinin elektrik nötralitesi için Bağıntı T4.4.4-o türetilip düzenlenerek Bağıntı T4.4.4-p elde edilmiştir.

$$2[Co^{2+}] + [Co(OH)]^+ + 2[Co(NH_3)^{2+}] + 2[Co(NH_3)_2{}^{2+}] + [NH_4^+] + [H^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [NO_3^-] + [OH^-] \qquad \text{(T4.4.4-o)}$$

$$\left(4.166x10^{-17}+4.46x10^{-7}[H^+]\right)\frac{C_{(NH_4)_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3}-0.5\,\gamma_{CHCH}}{[H^+]^2+4.46x10^{-7}[H^+]+2.083x10^{-17}}+2\,C_{Co(NO_3)2}+\frac{1.0x10^{-14}}{[H^+]}-$$

$$[H^+]\left(1+\frac{[NH_3]}{5.63x10^{-10}}\right)-[Co^{2+}]\left\{2+\frac{6.03x10^{-11}}{[H^+]}+2.58x10^2\,[NH_3]+1.098x10^4\,[NH_3]^2\right\}=0$$

(T4.4.4-p)

Bağıntı T4.4.4-p $[H^+]$, $[NH_3]$, γ_{CHCH} ve $[Co^{2+}]$ değişkenlerini içermekte olup g($[H^+]$, $[NH_3]$, γ_{CHCH} ve $[Co^{2+}]$)=0 bağıntısıdır ve çözülmesi gereken üçüncü non-lineer bağıntıdır.

Çözünürlük reaksiyonu için denklik bağıntısı ele alınırken; CHCH'nin çözünürlük çarpımını veren bağıntıdan Bağıntı T4.4.4-r türetilmiştir.

$$([Co^{2+}])\left(\frac{1.0x10^{-14}}{[H^+]}\right)\left(\sqrt{\frac{2.083x10^{-17}\left\{(C_{(NH_4]_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3})-0.5\,\gamma_{CHCH}\right\}}{[H^+]^2+4.46x10^{-7}[H^+]+2.083x10^{-17}}}\right)-7.25x10^{-15}=0 \quad \text{(T4.4.4-r)}$$

Bağıntı T4.4.4-r, $[H^+]$, γ_{CHCH} ve $[Co^{2+}]$ değişkenlerini içermekte olup φ ($[H^+]$, γ_{CHCH}, $[Co^{2+}]$) = 0 şeklinde çözülmesi gereken dördüncü non-lineer bağıntıdır.

Bağıntı T4.4.4-j, T4.4.4-m, T4.4.4-p ve T4.4.4-r non-lineer bağıntılarının çözümünde WolframAlpha programı kullanılmıştır. Programın bilgisayar ortamında bağıntıları çözmesi için tanınan süre aşıldığı için sonuç alınamamıştır. Bunun üzerine birinci, ikinci ve dördüncü bağıntılar sabit pH değerleri için çözülmüştür. Çözeltiden CO_2 çıkışının olduğu ve olmadığı durumlara göre belirlenen pH değerlerinden (Tablo 4.14) yararlanılmıştır. Çözeltilerin H^+ iyonu konsantrasyonları $1.0x10^{-7}$ ve $1.0x10^{-8}$ mol L^{-1} olarak alınmıştır. $C_{Co(NO3)2}$: C_{AC} = 0.1 : 0.1 , 0.1 : 0.2 ve 0.01 : 0.05 molar konsantrasyon oranları türetilen bağıntılarda kullanılarak $[NH_3]$, γ_{CHCH} ve $[Co^{2+}]$ değişkenleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.15'te gösterilmiştir.

Çözeltiye HCl veya KOH çözeltileri katılarak pH ayarlaması yapılmamıştır. Reaktanları içeren çözeltilerin karıştırılması sonucu çökelti oluşumu gerçekleşmiş ve çözeltide bulunan H^+ iyonları konsantrasyonu çözeltinin pH değerini belirlemiştir.

Tablo 4.15: $C_{Co(NO3)2}$: C_{AC} = 0.1 : 0.1 , 0.1 : 0.2 ve 0.01 : 0.05 molar konsantrasyon oranları kullanılarak pH değeri 7 olarak ayarlanan 298 K'de 1 L çözeltide gerçekleştirilen $Co(OH)(CO_3)_{0.5}{\cdot}0.5H_2O$ çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltide bulunan bileşenlerin konsantrasyonları (mol L^{-1})

mol L^{-1}	$C_{Co(NO3)2}$: C_{AC} (mol L^{-1} : mol L^{-1})					
	0.10 : 0.10	0.10 : 0.20	0.01 : 0.05	0.10 : 0.10	0.10 : 0.20	0.01 : 0.05
	pH = 7			pH = 8		
$[NH_4^+]$	0.2983179	0.5966376	0.1491616	0.2840089	0.5680177	0.1420046
$[NH_3]$	0.0016795	0.0033591	0.0008398	0.0159897	0.0319794	0.0079948
$[CO_3^{2-}]$	0.0000572	0.0001335	0.0000362	0.0006821	0.0015915	0.0004320
$[HCO_{3-}]$	0.1224856	0.2857922	0.0775766	0.1460440	0.3407690	0.0924946
$[H_2CO_3*]$	0.0274631	0.0640790	0.0173938	0.0032745	0.0076406	0.0020739
$[Co(OH)^+]$	$5.780x10^{-9}$	$3.784x10^{-9}$	$7.263x10^{-9}$	$1.674x10^{-9}$	$1.096x10^{-9}$	$2.103x10^{-9}$
$[Co(NH_3)^{2+}]$	$2.077x10^{-6}$	$2.719x10^{-6}$	$1.305x10^{-6}$	$5.726x10^{-7}$	$7.497x10^{-7}$	$3.597x10^{-7}$
$[Co(NH_3)_2^{2+}]$	$1.484x10^{-7}$	$3.887x10^{-7}$	$4.654x10^{-7}$	$3.896x10^{-7}$	$1.020x10^{-6}$	$1.224x10^{-7}$
$[Co^{2+}]$	$9.586x10^{-6}$	$6.275x10^{-6}$	$1.204x10^{-5}$	$2.776x10^{-6}$	$1.817x10^{-7}$	$3.488x10^{-7}$
γ_{CHCH}	0.0999882	0.0999906	0.0099866	0.0999988	0.0999980	0.0099992

Tablo 4.14 incelenecek olursa molar konsantrasyon oranı $C_{Co(NO3)2}$: C_{AC} = 0.1 : 0.1 kullanılarak gerçekleştirilen denemede çökelti oluşumu sonrası çözeltinin pH değerinin yaklaşık olarak 7 civarında olduğu görülmektedir. Tablo 4.15'te aynı molar konsantrasyonun kullanıldığı denemede pH=7 olarak sabitlendiğinde çözeltide NH_3 konsantrasyonu 0.0016795 mol L^{-1} olmaktadır. Bu deneme için hesaplanan $Co(OH)^+$, $Co(NH_3)^{2+}$ ve $Co(NH_3)_2^{2+}$ konsantrasyon değerleri oldukça küçük değerlerdir ve çökelti oluşum verimi üzerinde etkileri ihmal edilecek boyuttadır. $C_{Co(NO3)2}$: C_{AC} = 0.1 : 0.2 kullanılan denemede çözeltideki NH_3 konsantrasyonu 2 misli artmakta ancak $Co(OH)^+$, $Co(NH_3)^{2+}$ ve $Co(NH_3)_2^{2+}$ konsantrasyonları yine oldukça küçük değerlerde kalmaktadır. Yukarıdaki molar konsantrasyonlar ve pH = 8 çözeltisi kullanıldığında NH_3 konsantrasyonları 9.52 kat artış göstermesine rağmen $Co(OH)^+$, $Co(NH_3)^{2+}$ ve $Co(NH_3)_2^{2+}$ konsantrasyonlarının oldukça küçük değerlerde kaldığını ve çökelti oluşum verimi üzerindeki etkisinin ihmal edilebilecek boyutta olduğunu göstermektedir.

Çözeltilerin pH değerinin artması ile $Co(OH)^+$ ve $Co(NH_3)^{2+}$ konsantrasyonları azalmakta $Co(NH_3)_2^{2+}$ konsantrasyonu ise artmaktadır.

Tablodaki γ_{CHCH} değerleri değerlendirilecek olursa çökelti oluşum veriminin tüm denemelerde % 100'e çok yaklaştığı görülmektedir.

4.4.11. $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'nın (CHCH) Karakterizasyonu ve Dinamik Hava Ortamında Termal Analizi

Kobalt hidroksikarbonatın amorf ve kristalin yapıları söz konusudur. Gonzalez-Lopez ve diğ. [101,104], $CoCl_2$ çözeltisini Na_2CO_3 çözeltisi ile muamele ederek ani çökelme ile amorf yapıda $Co_2(OH)_2CO_3\cdot H_2O$ elde etmişlerdir. Karışımı reaktör içinde oda sıcaklığı ile 318 ve 338 K sıcaklıklarda uzun süre bekletmişlerdir. Çökeltinin yapısını 5 dakika ile 60 günlük süre aralıklarında XRD, FT-IR, TG, Termo-XRD ve SEM analiz teknikleri ile incelemişlerdir. Başlangıçta oluşan madde amorf yapıdadır ve 1 hafta sonunda amorf yapı kristal yapıya dönüşmeye başlamaktadır. Amorf yapı kimyasal bağlı su içermektedir ($Co_2(OH)_2CO_3\cdot H_2O$). Amorf yapıda $n_{Co(OH)2} : n_{CoCO3} : n_{H2O}$ mol oranı 1 : 1 : 1 şeklindedir. Kristalin yapının çevre koşullarında doğrudan çökelmemesinin nedeni Co^{2+}'nın ($[Co(H_2O)_n]^{2+}$) şeklinde su içeren komplekslerinin oluşmasıdır. Artan süre ile birlikte yapı önce kimyasal bağlı H_2O moleküllerini kaybetmekte ve devamında iç yapı reorganizasyonu sonucu monoklinik yapıda kristalin hale dönüşmektedir ($Co_2(OH)_2CO_3$). Kristalin (monoklinik) yapıdaki bazik kobalt karbonatta $n_{Co(OH)2} : n_{CoCO3} : n_{H2O}$ mol oranı 1 : 1 : 0 şeklindedir. Amorf yapı kimyasal bağlı suyunu kaybederek monoklinik yapıda kristallenmektedir. Çevre koşullarında kristallenmenin tamamlanması 60 gün sürmektedir. $Co_2(OH)_2CO_3$ malahit-rozazit mineral grubuna dahildir ve bu grup $Me_2(OH)_2CO_3$ (Me = Co, Cu, Mg, Ni veya Zn ve bunların değişik oranlarda birlikte bulunması) genel formülü ile gösterilmektedir. Amorf yapıdaki $Co_2(OH)_2CO_3\cdot H_2O$, 553 K'e kadar yavaş bir şekilde içerdiği hidrate suyunu kaybetmektedir. 553 ile 598 K arasındaki dar sıcaklık aralığında ise hızlı bir şekilde hidroksil gruplarından oluşan H_2O'u ve karbonatın bozunmasından oluşan CO_2'i birlikte kaybetmektedir. Kristalin $Co_2(OH)_2CO_3$'in ısıtılması sırasında ise 553 K'e kadar ağırlığında bir değişiklik olmamakta ve 553 K'den itibaren hidroksil ve karbonat gruplarının birlikte bozunması ile H_2O ve CO_2 çıkışı söz konusu olmaktadır.

Ramesh [105], kristalin tabakamsı hidroksi tuzlarını $M(OH)_{2-x}[A^{n-}]_{x/n}$ {(M (metal): Co, Ni, Cu, Zn), (A (anyon): NO_3^-, CO_3^{2-}, CH_3COO^-), (x: stokiometrik katsayı) ve (n: anyonun değerliği)} genel formülü ile göstermiştir. Metal hidroksi tuzlarının x'in 0.5 ve 0.67 değerlerini alması durumunda brusit ve 1 değerini alması durumunda monoklinik kristal yapıda olduğunu belirtmiştir.

Xu ve Zang [106], kobalt hidroksi karbonatların 7 - 9 pH aralığında çöktüğünü belirtmişlerdir. Gerçekleştirdikleri birinci seri deneylerde $CoCl_2$ ve NaOH + Na_2CO_3 ve ikinci seri deneylerde ise üre çözeltileri kullanarak yönlü ve morfolojik kontrollü $Co(OH)_{2-x}(CO_3)_{0.5x}\cdot nH_2O$'leri ortorombik yapıda sentezlemişler ve n değerini küçük bir değer olarak belirlemişlerdir. Morfoloji üzerine başlangıç maddelerindeki anyonların, sıcaklığın, yaşlandırma süresinin ve başlangıç maddelerinin oranının etkileri belirlenmiştir. Karakterizasyonda XRD, FT-IR, CHN, TG/DrTG, TEM/EDS analiz tekniklerinden yararlanmışlardır. Kobalt hidroksikarbonatlardan 573 K'den daha yüksek sıcaklıklarda Co_3O_4 elde etmişlerdir.

Li ve diğ. [107], düşük sıcaklıkta çöktürme yöntemi ile 263 K ve oda sıcaklığında $Co(CH_3COO)_2$, etilen glikol ve Na_2CO_3 karışımını kullanarak orta gözeneklilikte, büyük yüzey alanlı ve yüksek gözenek hacimli amorf yapıda $Co_2(OH)_2CO_3\cdot H_2O$ elde etmişler ve suyun ayrıştırılmasında katalizör olarak kullanmışlardır.

Li ve diğ. [108], uniform üç yönlü dantel ve gül benzeri yapıları ortorombik ($Co(OH)_{x-2}(CO_3)_{0.5x}\cdot 0.11\ H_2O$) veya monoklinik ($Co_2(OH)_2CO_3$) yapıda seçimli kontrollü hidrotermal yöntemle 373, 413 ve 453 K sıcaklıklarda 10 saat süre ile reaksiyon sonucu elde etmişlerdir. Bu morfolojideki kobalt hidroksi karbonatları ısıtarak aynı morfolojide Co_3O_4 elde etmişlerdir.

Wang ve diğ. [109], polivinil pirrolidin varlığında $CoCl_2\cdot 6H_2O$ ve üreden hidrotermal yöntemle 433 K'de nanoçubuk ve nanolevhalar şeklinde kobalt hidroksikarbonatlar sentezlemişlerdir. 1.5 saat reaksiyon süresinde nanoçubuklar ($Co(OH)_{2-x}(CO_3)_{0.5x}\cdot 0.29\ H_2O$) ve 12 saat reaksiyon süresinde nanolevhalar ($Co_2(OH)_2CO_3$) oluşmaktadır.

Wang ve diğ. [110], hidrotermal yöntemle malahitle aynı kristal yapıda olan monoklinik yapıda $Co_2(OH)_2CO_3$ sentezlemişler ve kristal yapısını incelemişlerdir.

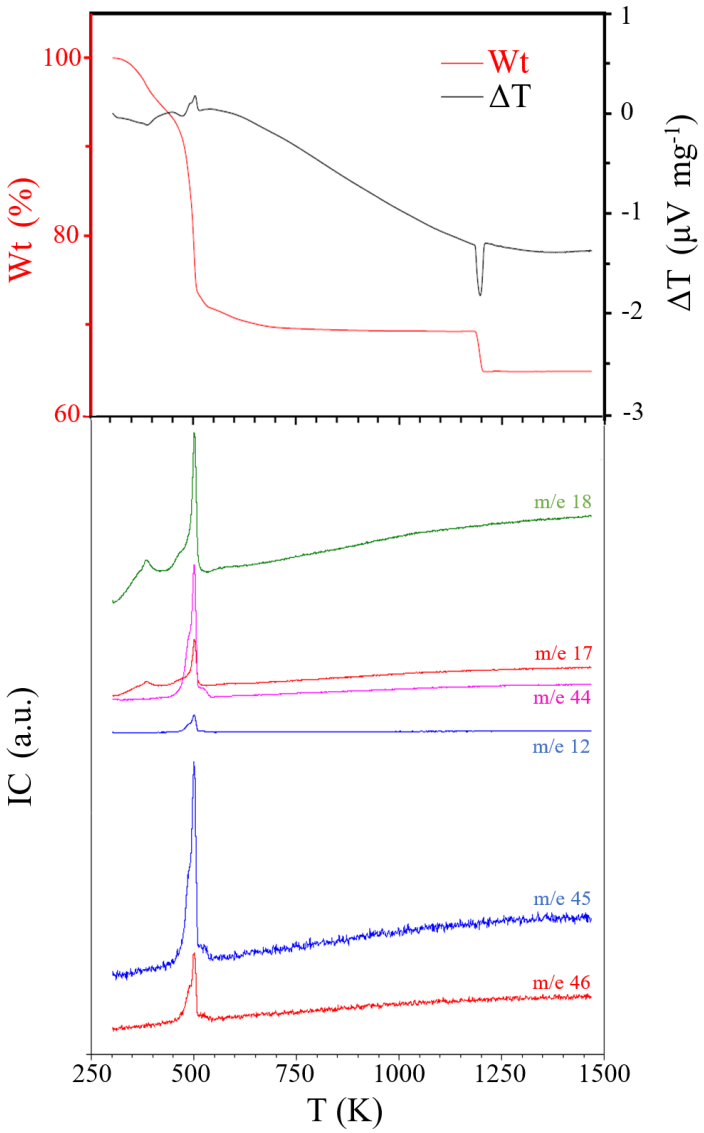
Zhou ve diğ. [111], $Co(NO_3)_2$ ve üre karışımını 453 K'de otoklavda 3 saat süre ile ısıtarak monoklinik yapıda nanolevha şeklinde $Co_2(OH)_2CO_3$ sentezlemişler ve Ar atmosferinde ısıtarak nanolevha şeklinde kübik CoO'e dönüştürmüşlerdir. $Co_2(OH)_2CO_3$ nanolevhalarının ve yüksek gözenekliliğe sahip CoO nanoağlarının yüksek performanslı lityum iyon bataryaları için anot malzemeleri olarak ilgi odağı olabileceklerini belirtmişlerdir.

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'ın çözündürülmesi ile elde edilen çözeltinin AC çözeltisine eklenmesi ile $Co(OH)(CO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$ çöktürülmüştür (CHCH). Bölüm 3.4.2'de açıklandığı şekilde sentezlenen CHCH'nin XRD diyagramı ile FT-IR spektrumu sırasıyla Şekil 4.46-b ve 4.47-b'de gösterilmiştir. XRD diyagramı CHCH'nin amorf yapıda olduğunu göstermektedir. FT-IR spektrumu ise belirgin absorbsiyon bandları içerdiği için yapı hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. FT-IR spektrumu, hidroksil grubuna ait absorbsiyon bandını 2920 ile 3636 cm^{-1}'de yayvan pik (3500 cm^{-1}'de minimum) ve karbonat grubuna ait absorbsiyon pikini 1290 ile 1590 cm^{-1}'de yine yayvan pik (3500 cm^{-1}'de minimum) olarak içermektedir. Bu yayvan piklerin FT-IR spektrumunda yer almasını Gonzalez-Lopez ve diğ. [104], CHCH'ın amorf yapıda olmasının bir göstergesi olduğu şeklinde yorumlamışlardır. FT-IR diyagramı ayrıca 1072 cm^{-1}'de ν(C = O), 834 cm^{-1}'de δ(CO_3) 662 cm^{-1}'de ρ(OCO) ve 948 cm^{-1}'de δ(Co-OH) ve 748 cm^{-1}'de ρw(Co-OH) absorbsiyon bandlarını içermektedir ve bu bulgular Zhou ve diğ. [111] ile Wang ve diğ. [109]'nin FT-IR bulguları ile iyi bir uyum içindedir.

Bölüm 3.4.2'de açıklandığı şekilde sentezlenen $Co(OH)(CO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$ (CHCH)'ın TG/DTA-MS diyagramları Şekil 4.49'da gösterilmiştir.

CHCH'nin ısıtılması sırasında son ürün olarak CoO oluştuğu, TG diyagramında 1468 K'de elde edilen ağırlık değeri ve XRD ile FT-IR analiz sonuçları dikkate alınarak yapılan stokiometrik hesaplamalar sonucu $CHCH_2$'nin amorf yapıda $Co_2(OH)_2CO_3 \cdot 1.092\ H_2O$'dan oluştuğu belirlenmiştir. Gonzalez-Lopez ve diğ. [101,104]'nin amorf yapıdaki $CHCH_2$'da $n_{Co(OH)2} : n_{CoCO3} : n_{H2O}$ mol oranının 1 : 1 : 1 şeklinde olduğu ve bir hafta ile iki ay arası sürelerde bekletilen çözeltiden rozazit yapısında kristalin yapıya (monoklinik) dönüştüğü şeklindeki bulguları amorf yapıda çöken kobalt bazik karbonatın kimyasal yapısının aydınlatılmasında önemli bir bulgudur. ICP-OES analizi yapıda bulunan Co elementinin kantitatif miktarını vermiştir. Bölüm 3.5.4.5'de açıklandığı şekilde $CHCH_2$'ın içerdiği CO_3^{2-} ve OH^- iyonlarının birlikte nötralizasyonu için gerekli 0.1 N HCl çözeltisinde çözündürülmesi (Reaksiyon 4.53) ve devamında asit fazlasının ayarlı 0.1 N KOH çözeltisi ile metiloranj indikatörlüğünde titrasyonu (Reaksiyon 4.52) ile bazik kobalt karbonatın içerdiği $Co(OH)_2$ ve $CoCO_3$ mol miktarlarının toplamını belirlemek mümkün olmuştur.

$$Co_2(OH)_2CO_3 \cdot H_2O_{(k)} + 4H^+ \rightarrow 2\ Co^{2+} + CO_2 + 2\ H_2O \qquad (4.53)$$



Şekil 4.49: CHCH'nin TG/DTA-MS diyagramları (CHCH: 26.234 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

Maddede bulunan $CoCO_3$'ın 1 molü ile $Co(OH)_2$'in 1 molü aynı miktarda asit tüketmektedir. Gonzalez-Lopez ve diğ. [101,104]'nin bulguları dikkate alınarak maddeyi HCl çözeltisinde çözüp KOH çözeltisi ile titre etmekle maddenin ekimolar oranda içerdiği $Co(OH)_2$ ve $CoCO_3$'ın miktarlarını belirlemek ve analize tabi tutulan madde miktarını dikkate alarak maddenin içerdiği bağlı H_2O miktarını hesaplamak mümkün olmuştur. Genelde organik maddelerin kimyasal analizinde kullanılan CHN Analiz Tekniği ile bazik kobalt karbonatın içerdiği C ve H elementlerini belirlemek de mümkündür. Bunun için maddenin tamamen bozunarak CO_2 ve H_2O oluşturması için gerekli sıcaklığın analiz sisteminde sağlanması gerekmektedir. Bu tez çalışmasında, amorf yapıdaki kobalt bazik karbonatta $n_{Co(OH)2}$: n_{CoCO3} :

n_{H2O} mol oranının 1 : 1 : 1 şeklinde olduğu ileride açıklanacak olan (Bölüm 4.4.14) ekimolar oranda $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ın kimyasal birlikte çöktürülmesi sırasında elde edilen çökeltinin XRD diyagramının (Şekil 4.58) düşük kristalinitede monoklinik yapıda rozazitin piklerini aynen oluşturmaya başlamasından anlaşılmaktadır. Uygulanan tüm kantitatif analiz bulguları ile TG analizi sonucu 1 mol $Co_2(OH)_2(CO_3)\cdot H_2O$'nin 0.092 mol (ağ. % 0.72) nem içeren amorf $Co_2(OH)_2(CO_3)\cdot H_2O$ kimyasal bileşiminde olduğu belirlenmiştir.

TG diyagramına göre (Şekil 4.49) $CHCH_2$ oda sıcaklığından itibaren ağırlık kaybetmekte ve 468 K'de ağırlığı içerdiği nemi ve kimyasal bağlı suyu kaybettiğinde oluşması gereken teorik ağırlık değeri olan % 91.50'a erişmektedir. MS diyagramı bu sıcaklık aralığında H_2O çıkışı olduğunu teyit etmektedir (Reaksiyon 4.54). DTA diyagramı endotermik pik vererek H_2O oluşumunu desteklemektedir. Maddenin bu davranışı maddenin başlangıçta hidrate su içerdiğini ve dolayısıyla amorf yapıda olduğunu teyit etmektedir.

$$Co_2(OH)_2CO_3\cdot 1.092H_2O \leftrightarrows Co_2(OH)_2CO_3 + 1.092\ H_2O \qquad (4.54)$$

$Co_2(OH)_2CO_3$ (CHC_2) 468 K'den itibaren hızlı bir şekilde 509 K'e kadar ağırlık kaybına uğramakta ve MS diyagramı H_2O (m:e = 18 (H_2O^+, 17 (OH^+)) ve CO_2 (m:e = 44, 45 ve 46 (CO_2^+), 12 (C^+)) çıkışının birlikte gerçekleştiğini göstermektedir. 509 K'de TG diyagramı dönüm noktası içermekte ve ağırlık kaybı hızı oldukça yavaşlamaktadır. 468 ile 509 K arasında CHC_2 yapısında bulunan hidroksil ve karbonat gruplarının bozunması nedeni ile kararlılığını yitirmektedir.

Aslan ve diğ. [35], $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$'ın ekimolar oranının ısıtılması ile stronsiyum kobaltit oluşumu sırasında oluşan ara bileşiklerden birinin $Co_2O_3\cdot H_2O$ (CoOOH) olduğunu ve bu bileşiğin ısıtma sırasında önce dehidrate olarak Co_2O_3'e ve devamında kısmi deoksidasyonla Co_3O_4'e dönüştüğünü, dehidratasyonun 811 K'de tamamlandığını ve sıcaklığın 1200 K'e gelmesi ile Co_3O_4'ın tamamen CoO'e dönüştüğünü belirlemişlerdir.

Tang ve diğ. [112], $CoO_2\cdot H_2O$ bileşiğinin önce CoOOH ve devamında Co_3O_4 ara bileşikleri üzerinden CoO'e dönüştüğünü ve CoOOH'ın dehidratasyonunun 723 K'de tamamlandığını belirlemişlerdir.

Gonzalez-Lopez ve diğ. [104]'ne göre $Co_2(OH)_2CO_3$'ın bozunması Reaksiyon 4.55 şeklinde gerçekleşmektedir. Dolayısıyla Co_3O_4 oluşumu sırasında havanın O_2'ni kullanılmamaktadır. Otooksidasyon oluşmakta ve oksitlenmeyi bozunma sonucu oluşan CO_2'lerin üçte ikisi sağlamaktadır.

$$3\ Co_2(OH)_2CO_3 \rightarrow 2\ Co_3O_4 + CO_2 + 2\ CO + 3\ H_2O \quad (4.55)$$

Bu tez çalışmasında elde edilen TG/DTA, XRD, FT-IR analiz sonuçları dikkate alınarak $CHCH_2$'ın bozunmasına yönelik aşağıdaki mekanizma önerilmiştir. Amorf yapıdaki $CHCH_2$ oda sıcaklığından itibaren dehidrate olmaya başlamakta ve $Co(OH)_2CO_3$ (CHC) oluşmaktadır (Reaksiyon 4.56). Artan sıcaklıkla CHC havanın O_2 ile oksitleyici bozunma sonucu $Co_2O_3{\cdot}H_2O$ (2 CoOOH) oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.57). $Co_2O_3{\cdot}H_2O$ artan sıcaklıkla birlikte Reaksiyon 4.58'ye göre Co_2O_3'e, Co_2O_3 Reaksiyon 4.59'a göre Co_3O_4'e ve Co_3O_4 Reaksiyon 4.60'a göre CoO'e dönüşmektedir. Reaksiyon 4.57 ve 4.58 çok dar sıcaklık aralığında oluşmaktadır. Oksitlenme reaksiyonun ekzotermik ısısının bozunma reaksiyonunun endotermik ısısına baskın gelmesi, DTA diyagramında dar sıcaklık aralığında endotermik yönde gelişmeye başlayan pikin ekzotermik pike dönüşmesine neden olmaktadır.

$$Co_2(OH)_2CO_3{\cdot}H_2O \leftrightarrows Co_2(OH)_2CO_3 + H_2O \quad (4.56)$$

$$Co_2(OH)_2CO_3 + 1/4\ O_2 \rightarrow Co_2O_3{\cdot}H_2O\ (2\ CoOOH) + CO_2 \quad (4.57)$$

$$Co_2O_3{\cdot}H_2O\ (2\ CoOOH) \rightarrow Co_2O_3 + H_2O \quad (4.58)$$

$$Co_2O_3 \rightarrow 2/3\ Co_3O_4 + 1/6\ O_2 \quad (4.59)$$

$$2/3\ Co_3O_4 \leftrightarrows 2\ CoO + 1/3\ O_2 \quad (4.60)$$

TG diyagramı 509 K'de (% 73.61) dönüm noktası içermektedir. 509 K'deki ağırlık ve başlangıç maddesinin kimyasal bileşiminin ağırlığını referans noktası olarak dikkate alarak 1 mol $CHCH_2$'den 0.745 mol Co_2O_3 ve 0.255 mol $Co_2O_3{\cdot}H_2O$'nin bir arada oluştuğu hesaplanmıştır.

509 K'den itibaren $Co_2O_3{\cdot}H_2O$ dehidrate olurken (Reaksiyon 4.58) oluşan Co_2O_3 de Co_3O_4'e (Reaksiyon 4.59) dönüşmektedir. $Co_2O_3{\cdot}H_2O$'ın geniş sıcaklık aralığında dehidratasyonu sonucu oluşan az miktardaki H_2O'nun ve hava ortamında çalışıldığı için Co_2O_3'ın

deoksidasyonundan oluşan O_2'nin MS ile belirlenmesi mümkün olmamıştır. Sıcaklık 723, 811, 891 ve 1185 K'e ulaştığında maddenin ağırlığı sırasıyla % 69.60, 69.44, 69.33 ve 69.22 değerlerine ulaşmaktadır. Bu değerler 723 ile 1185 K geniş sıcaklık aralığında maddenin çok az ağırlık kaybına uğradığını göstermektedir. 891 K'deki % 69.33 değeri madde tamamen Co_3O_4'e dönüştüğünde erişilmesi gereken teorik ağırlık değeridir.

1185 K'den itibaren 1204 K'e (% 64.72) kadar olan 19 K'lik çok küçük sıcaklık aralığında Co_3O_4 bozunarak CoO oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.60). 1204 K'den itibaren madde kararlılığını deney sonu sıcaklığı olan 1468 K'e kadar korumakta ve ağırlığında bir değişme söz konusu olmamaktadır.

4.4.12. Dinamik Hava Ortamında Termal Analiz Sırasında $SrCO_3$ (ağ. % 1.86 nemli) (SC) ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ı (ağ. % 0.72 nemli) (CHCH) Ekimolar Oranda İçeren Karışımdan Stronsiyum Kobaltit Oluşum Mekanizmasının Belirlenmesi

Molce $n_{SrCO3} : n_{CHCH} = 1 : 1$ olan karışım Bölüm 3.4.3'te açıklandığı şekilde ağ. % 1.86 nem içeren $SrCO_3$ (SC) ve ağ. % 0.72 nem içeren $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'dan (CHCH) agat havanda mekanik olarak tam homojenizasyon sağlanıncaya kadar karıştırılarak hazırlanmıştır. Karışımın molce $n_{SC} : n_{CHCH} = 1:1$ oranı kantitatif kimyasal analizler (ICP-OES spektroskopik ve volumetrik analizler) ile teyit edilmiştir. Termal analizde kullanılan bu karışım $(SC\text{-}CHCH)_e$ şeklinde kodlanmıştır.

$(SC\text{-}CHCH)_e$'nın TG/DTA-MS diyagramları Şekil 4.50 ve XRD diyagramı ile FT-IR spektrumu sırasıyla Şekil 4.46-c ve 4.47-c'de gösterilmiştir. XRD diyagramı CHCH amorf yapıda olduğu için sadece SC'a ait ICDD 005-0418 nolu karttaki pikleri aynen içermektedir. FT-IR spektrumu $SrCO_3$'ın asimetrik gerilme titreşimine ait 1415 cm^{-1}, bükülme titreşimine ait 853 cm^{-1}'deki absorbsiyon piklerini keskin ve 1072 cm^{-1}'deki absorbsiyon pikini zayıf şiddette içermektedir. FT-IR spektrumu ayrıca CHCH'ın hidroksil grubuna ait absorbsiyon bandını 2920 ile 3636 cm^{-1} arasında yayvan pik (3500 cm^{-1}'de minimum), karbonat grubuna ait absorbsiyon pikini 1290 ile 1590 cm^{-1} arasında yayvan pik (3500 cm^{-1}'de minimum) olarak ve ayrıca 1072 cm^{-1}'de $\nu(C=O)$, 853 cm^{-1}'de $\delta(CO_3)$ ve 700 cm^{-1}'de $\rho(OCO)$ absorbsiyon piklerini içermektedir.

Stronsiyum kobaltit oluşumu sırasında oluşan ara ürünlerin ve son ürünün oluştuğu reaksiyon mekanizmalarına açıklık getirmek amacı ile $(SC\text{-}CHCH)_e$'nın TG/DTA-MS diyagramlarından

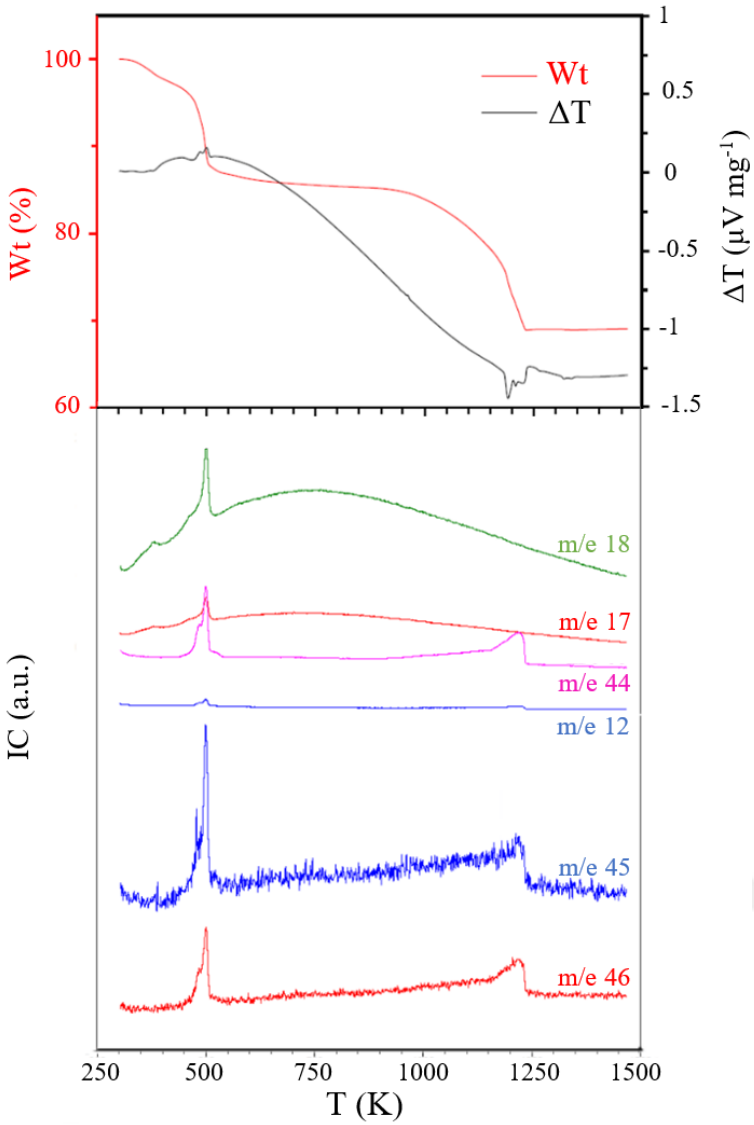
önem arz eden 423, 548, 773, 1118 ve 1373 K kritik sıcaklıkları belirlenmiştir. Bu sıcaklıklarda izotermal koşullarda Bölüm 3.3.4'te açıklandığı şekilde ara ürünler ve son ürün sentezlenmiştir. Ara ürünlerin ve son ürünün XRD diyagramları Şekil 4.51 ve FT-IR spektrumları Şekil 4.52'de gösterilmiştir.

TG diyagramı $(SC\text{-}CHCH)_e$'nin oda sıcaklığından itibaren iki kademede ağırlık kaybetmeye başladığını ve ağırlık kaybının 473 K'de % 95.25 değerine eriştiğini göstermektedir. DTA diyagramı birbirini takip eden endotermik pikler içermektedir. MS diyagramı sadece H_2O (m:e = 18 (H_2O^+), 17 $(OH)^+$) çıkışı olduğunu teyit etmektedir. % 95.25 ağırlık değeri $(SC\text{-}CHCH)_e$'nin tamamen dehidrate olduğunda erişmesi gereken teorik ağırlık değeridir. 473 K'e kadar SC içerdiği nemi ve CHCH içerdiği nem ve kimyasal bağlı sularının tamamını kaybetmektedir (Reaksiyon 4.61). $(SC\text{-}CHCH)_e$'den 423 K izotermal sıcaklıkta 1 saat süre ile bekletilmesi sırasında elde edilen ara ürünün XRD diyagramı (Şekil 4.51-d) sadece $SrCO_3$'a ait pikleri (ICDD 005-0418) içermektedir. Dolayısı ile oda sıcaklığından itibaren CHCH dehidrate olup CHC'a dönüşürken karışımdaki $SrCO_3$ kararlılığını korumaktadır.

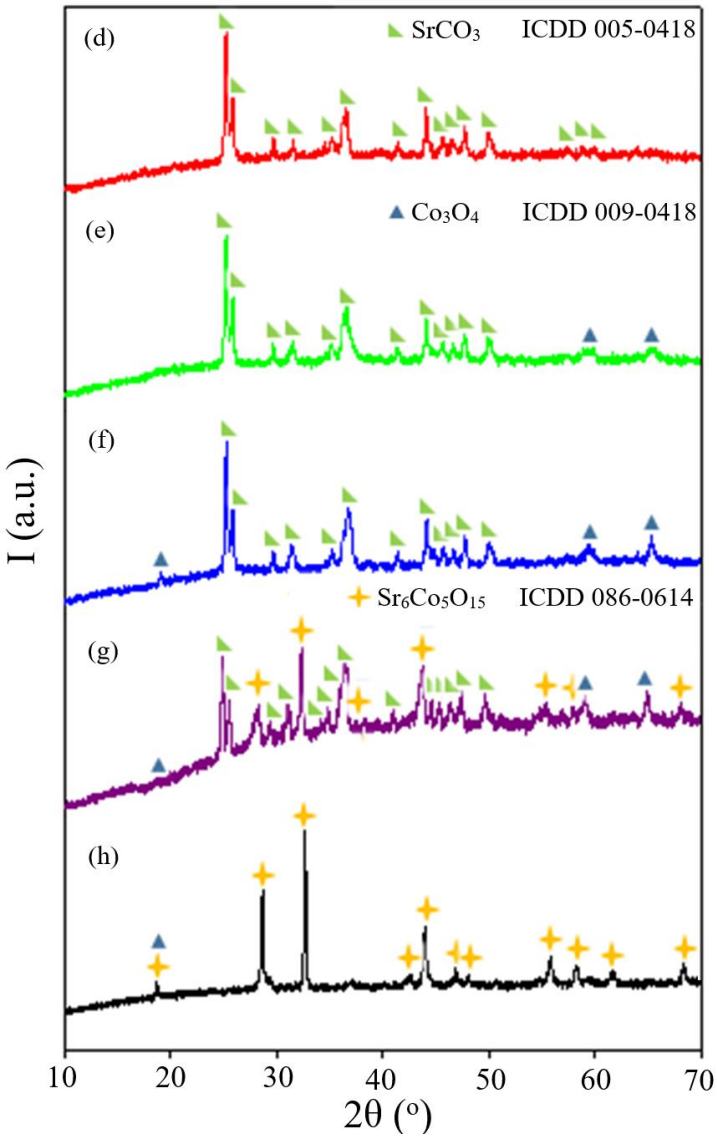
$$Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.546H_2O \leftrightarrows Co(OH)(CO_3)_{0.5} + 0.546\ H_2O \qquad (4.61)$$

473 K'den itibaren ağırlık kaybı hızlanmakta ve 505 K'de (% 88.11) TG diyagramı dönüm noktası göstererek ağırlık kaybı hızı yavaşlamaktadır. 473 ile 505 K arasında MS diyagramı H_2O (m:e = 18 (H_2O^+), 17 $(OH)^+$) ve CO_2 (m:e = 44, 45 ve 46 (CO_2^+), 12 (C^+)) çıkışının birlikte gerçekleştiğini göstermektedir. H_2O ve CO_2 çıkışının birlikte olması CHC'ın yapısının bozulduğu ve içerdiği hidroksil ve karbonat gruplarının kararlılığını kaybettiği anlamına gelmektedir.

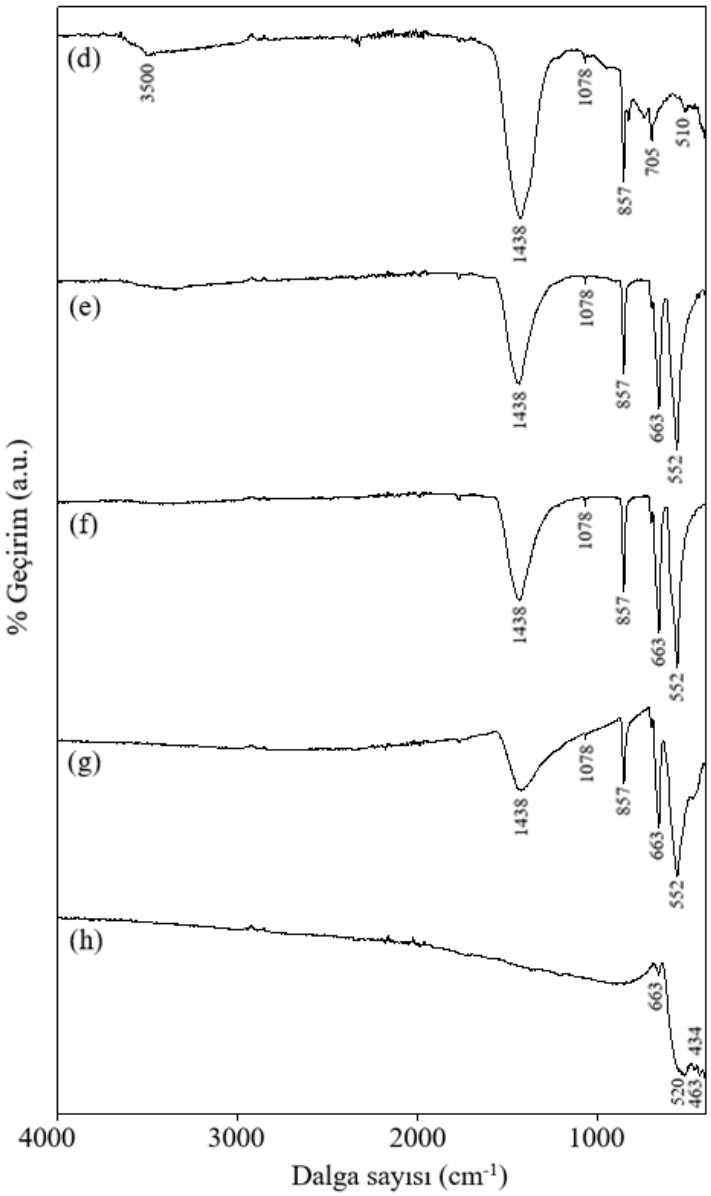
CHC'ın bozunması ile ilgili mekanizma bir önceki bölümde etraflı bir şekilde açıklanmıştır. Bu mekanizma (Reaksiyon 4.57-4.60) $SrCO_3$ yanında oluşan CHC'nin bozunması için de geçerlidir. Oksitlenme reaksiyonunun ekzotermik ısısının bozunma reaksiyonunun endotermik ısısına baskın gelmesi, DTA diyagramında endotermik yönde gelişmeye başlayan pikin ekzotermik pike dönüşmesine neden olmaktadır. 505 K'deki ağırlık değerinden stokiometrik hesaplamalarla 1 mol $SrCO_3$ yanında 0.278 mol Co_2O_3 ve 0.222 mol $Co_2O_3\cdot H_2O$ oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 4.50: $(SC\text{-}CHCH)_e$'nin TG/DTA-MS diyagramları ($(SC\text{-}CHCH)_e$: 31.339 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})



Şekil 4.51: $(SC\text{-}CHCH)_e$ karışımından hava ortamında farklı kritik sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerin ve son ürünün XRD diyagramları (d:423 K, e:548 K, f:773 K, g:1118 K ve h:1373 K)



Şekil 4.52: $(SC\text{-}CHCH)_e$ karışımından hava ortamında farklı kritik sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerin ve son ürünün FT-IR spektrumları (d: 423 K, e: 548 K, f: 773 K, g: 1118 K ve h: 1373 K)

505 K'den itibaren sıcaklık artışı sırasında meydana gelen ağırlık azalması, $Co_2O_3 \cdot H_2O$'ın dehidratasyonundan (Reaksiyon 4.58) oluşan H_2O ve Co_2O_3'nın Co_3O_4'e deoksidasyonundan (Reaksiyon 4.59) oluşan O_2 çıkışlarından kaynaklanmaktadır.

İzotermal şartlarda başlangıç $(SC\text{-}CHCH)_e$ maddesinden 548 K izotermal sıcaklıkta 1 saat süre ile bekletilmesi sırasında elde edilen ara ürünün XRD diyagramı (Şekil 4.51-e) $SrCO_3$'a ait ICDD 005-0418 nolu karttaki ve Co_3O_4'e ait ICDD 009-0418 nolu karttaki piklerle uyum içindedir. 548 K izotermal sıcaklıkta elde edilen ara ürünün oda sıcaklığında çekilen FT-IR

spektrumu (Şekil 4.52-e), $SrCO_3$'ın asimetrik gerilme titreşimine ait 1438 cm^{-1}, bükülme titreşimine ait 857 cm^{-1}'deki absorbsiyon piklerini keskin ve 1078 cm^{-1}'deki absorbsiyon pikini zayıf şiddette ve Co_3O_4'e ait 552 ve 663 cm^{-1}'deki absorbsiyon piklerini içermektedir. TG ve XRD ile FT-IR analiz sonuçları, 548 K'de 1 saat reaksiyon süresi boyunca Co_2O_3'in bozunarak Co_3O_4'e dönüştüğünü (Reaksiyon 4.59) ve $SrCO_3$'ın bozunmadan arta kaldığını açıklamaktadır.

TG analizi sırasında sıcaklık 732 K'e ulaştığında maddenin ağırlığı, Co_3O_4 oluştuğunda erişilmesi gereken teorik ağırlık değeri olan % 85.61 değerine ulaşmaktadır. Buraya kadar elde edilen bulgulardan 732 K'e kadar stronsiyum kobaltit oluşumunun söz konusu olmadığı kesinlik kazanmaktadır. 732 K'den itibaren madde kararlılığını $SrCO_3$'ın bozunmaya başladığı 910 K'e kadar korumaktadır.

773 K'de izotermal sıcaklıkta elde edilen ara ürünün XRD diyagramı (Şekil 4.51-f) ile FT-IR spektrumu (Şekil 4.52-f) 548 K'de elde edilen XRD diyagramı ve FT-IR spektrumundan elde edilen bulguları aynen içermekte ve maddenin 773 K'de $SrCO_3$ ve Co_3O_4'ten oluştuğunu kanıtlamaktadır.

TG analizi, maddenin 910 K'den itibaren 1180 K'e kadar yavaş, 1180 K'den itibaren 1236 K'e kadar hızlanarak ağırlık kaybına uğradığını ve bu sırada MS diyagramları da $SrCO_3$'ın bozunmasından oluşan CO_2 çıkışını (m:e = 44, 45 ve 46 (CO_2^+), 12 (C^+)) göstermektedir (Reaksiyon 4.1).

1118 K'de izotermal sıcaklıkta 1 saat süre ile bekletilip oda sıcaklığına soğutulan maddenin XRD diyagramı (Şekil 4.51-g) henüz reaksiyona girmemiş Co_3O_4'e ait ICDD 009-0418 nolu karttaki ve $SrCO_3$'a ait ICDD 005-0418 nolu karttaki piklerin yanı sıra oluşmaya başlayan $Sr_6Co_5O_{15}$'e ait ICDD 086-0614 nolu karttaki pikleri içermektedir. FT-IR spektrumu (Şekil 4.52-g) Co_3O_4'e ait karakteristik pikler olan 552 ve 663 cm^{-1}'de ve $SrCO_3$'a ait 857 ve 1438 cm^{-1}'deki pikleri içermektedir. FT-IR spektrumu (Şekil 4.52-g) 434 cm^{-1}'de bir önceki sıcaklıkta elde edilen spektrumda görülmeyen ve stronsiyum kobaltitteki metal-oksijen titreşimine ait olması itibari ile önem arz eden bir absorbsiyon piki içermektedir. Termal analiz, XRD ve FT-IR analiz sonuçları açık bir şekilde stronsiyum kobaltit oluşumunun 910 ile 1180 K sıcaklık aralığındaki bir sıcaklıkta $SrCO_3$'ın bozunması ile oluşan SrO'in Co_3O_4 ile reaksiyona girmesiyle başladığını göstermektedir.

TG diyagramı 1236 K'de % 68.92 ağırlık değerine ulaşmaktadır. TG, XRD ve FT-IR bulguları dikkate alınarak 910 ile 1236 K sıcaklık aralığında, $SrCO_3$'ın bozunmasından oluşan SrO (Reaksiyon 4.1) ortamda mevcut Co_3O_4 ile önce $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturmak üzere reaksiyona girmekte (Reaksiyon 4.3) ve devamında Jankovsky ve diğ. [34]'nin 1176 K olarak belirledikleri sıcaklık aşıldığında $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'ın Co_3O_4 ile reaksiyonu sonucu $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşmaktadır (Reaksiyon 4.4). Ayrıca, bu sıcaklık aralığında reaksiyona girmemiş $SrCO_3$ allotropik dönüşüme uğramaktadır.

$$SrCO_3 \leftrightarrows SrO + CO_2 \quad (4.1)$$

$$2\ Co_3O_4 \leftrightarrows 6\ CoO + O_2 \quad (4.2)$$

$$6\ SrO + 5/3\ Co_3O_4 + 1/2\ (7/3 - \beta)\ O_2 \rightarrow Sr_6Co_5O_{15-\beta} \quad (4.3)$$

$$Sr_6Co_5O_{15-\beta} + 1/3\ Co_3O_4 \leftrightarrows 3\ Sr_2Co_2O_{5-\delta} + 1/2\ (4/3 + 3\delta - \beta)\ O_2 \quad (4.4)$$

1236 K'deki % 68.92 ağırlık değeri ve başlangıç $(SC\text{-}CHCH)_e$ karışımının kimyasal bileşim ağırlığı referans noktası olarak dikkate alınarak yapılan stokiometrik hesaplamalar sonucu bu sıcaklıkta oluşan $SrCoO_{2.5-\beta}$'in oksijen stokiometrisi $SrCoO_{2.31}$ (δ=0.19) şeklinde hesaplanmıştır. 1236 K'de oluşan stronsiyum kobaltit non-stokiometrik yapıdadır.

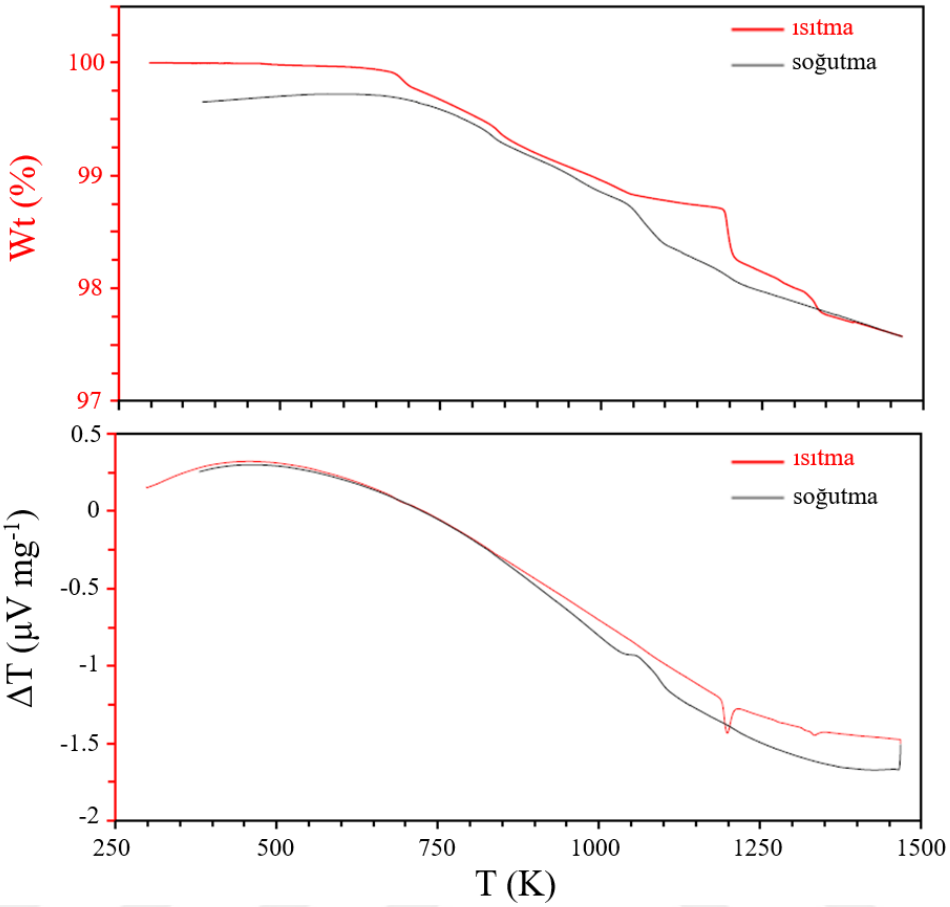
1236 K'den itibaren sıcaklık deney sonu sıcaklığı olan 1467 K'e eriştiğinde maddenin ağırlığı % 68.92'den % 69.07'ye küçük bir artış göstermekte ve bunun sonucu olarak stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisinde de çok küçük bir artış olmaktadır ($SrCoO_{2.33}$). Aslında sıcaklık artışı sırasında maddenin oksijen kaybetmesi ve dolayısıyla ağırlığında azalma olması gerekmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte ağırlık artışının da meydana gelmesi, oluşan stronsiyum kobaltitin oksijen içeriğinin denge oksijen konsantrasyonuna erişmediğini göstermektedir. Maddenin hava ortamında 1467 K'de bekletilmesi durumunda oksijen stokiometrisinin 2.33'den büyük değerler alarak denge oksijen değerine erişeceği ortadadır.

Bölüm 3.5.2'de açıklandığı şekilde başlangıç karışımından dikey fırında 1373 K'de 2 saat süre ile sentezlenip oda sıcaklığına soğutulan, öğütülen ve tekrar 1373 K'de 2 saat süre ile ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan stronsiyum kobaltitin ($(SC\text{-}CHCH)_{e\text{-}1373}$) XRD diyagramı ile FT-IR spektrumu sırasıyla Şekil 4.51-h ve 4.52-h'de gösterilmiştir. XRD diyagramının değerlendirilmesi ile maddenin $Sr_6Co_5O_{15}$'ten oluştuğu görülmektedir. XRD

diyagramındaki pikler $Sr_6Co_5O_{15}$ için ICDD 086-0614 pikleriyle birebir uyum içindedir. XRD diyagramından 1 mol $Sr_6Co_5O_{15}$ yanında 1/3 mol Co_3O_4 olarak bulunması gereken Co_3O_4 piklerinin zayıf şiddette olması nedeni ile belirlenmesi mümkün olmamıştır. FT-IR spektrumu ise Co_3O_4'e ait karakteristik pik olan 663 cm^{-1}'deki titreşim bandını çok zayıf ve stronsiyum kobaltite ait 434, 465 ve 520 cm^{-1}'deki titreşim bandlarını orta şiddette pikler olarak içermektedir.

$(SC\text{-}CHCH)_{e\text{-}1373}$'in iyodometrik titrasyon analizi ile oda sıcaklığındaki kimyasal bileşiminin 1 mol $Sr_6Co_5O_{14.62}$ yanında 1/3 mol Co_3O_4'ten ibaret olduğu belirlenmiştir. $Sr_6Co_5O_{14.62}$ kimyasal formülü stokiometrik yapıdaki $Sr_6Co_5O_{15}$'in non-stokiometrik yapıda olduğunu dolayısıyla 1373 K'den oda sıcaklığına soğutulma hızının yeterince yavaş olmadığını göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda non-stokiometrik yapıda oluşan $SrCoO_{2.5-\delta}$'nın soğuma sırasında havadaki oksijeni bünyesine bağlama reaksiyonu difüzyona dayalı mekanizmaya göre gerçekleştiği için oldukça uzun sürelere ihtiyaç duymaktadır. Soğuma sırasında yeterince yavaş soğuma sağlanamaması, difüzyona dayalı reaksiyonlar tamamlanamadığı için non-stokiometrik yapıda stronsiyum kobaltit oluşumuna neden olmaktadır.

$(SC\text{-}CHCH_2)_{e\text{-}1373}$'nın ısınma sırasında bünyesinden oksijen kaybettiğini ve soğuma sırasında bünyesine oksijen bağladığını belirlemek amacı ile elde edilen TG/DTA diyagramı Şekil 4.53'te gösterilmiştir.



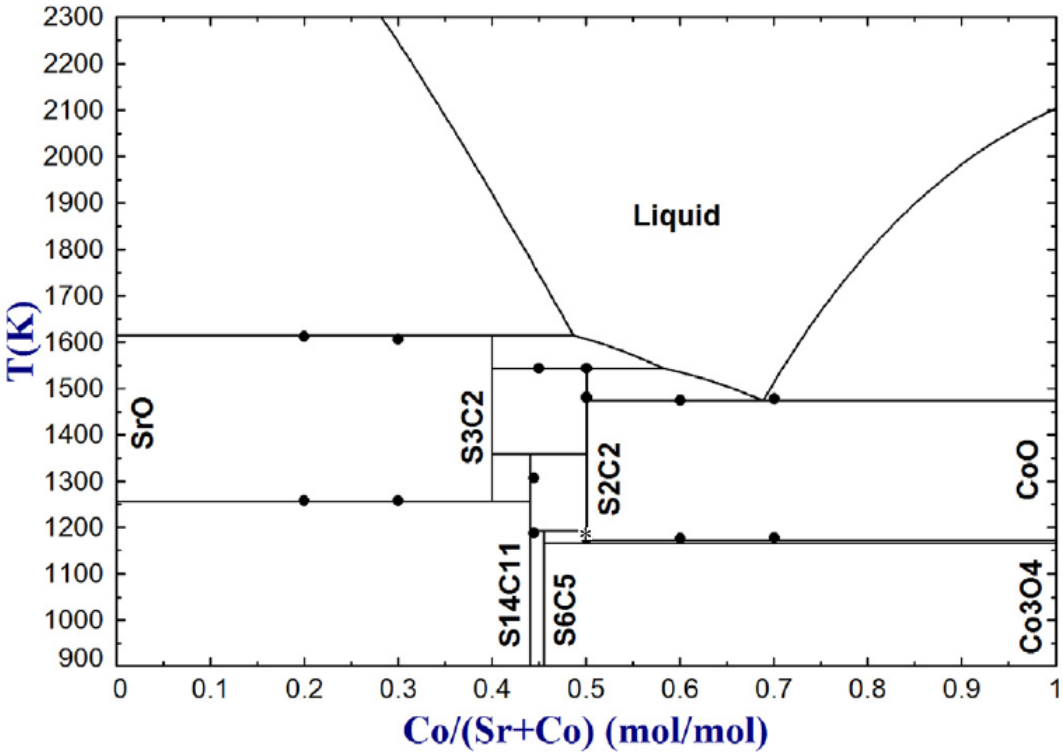
Şekil 4.53: $(SC\text{-}CHCH_2)_{e\text{-}1373}$'in ısıtılması ve soğutulması sırasındaki TG/DTA diyagramları ($(SC\text{-}CHCH_2)_{e\text{-}1373}$: 28.793 mg, ısıtma ve soğutma hızları: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

($SC\text{-}CHCH_2)_{e\text{-}1373}$'nin ağırlığında 650 K'e kadar kayda değer bir değişme olmamaktadır. 650 K'den itibaren ağırlık azalması görülmekte ve 1190 K'e kadar kısa sıcaklık aralığında hızlanan ve daha geniş sıcaklık aralığında yavaşlayan üç kademede ağırlıkta azalma devam etmektedir. 1190 K'de ağırlık değeri % 98.70 değerine erişmektedir. **(**$SC\text{-}CHCH_2)_{e\text{-}1373}$'in oda sıcaklığında iyodometrik titrasyon sonucu belirlenen oksijen stokiometrisi değeri dikkate alınarak 1190 K'de stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisinin 1 mol $Sr_6Co_5O_{13.69}$ yanında 1/3 mol Co_3O_4'ten ibaret olduğu hesaplanmıştır. Oda sıcaklığından 1190 K'e kadar stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisi $Sr_6Co_5O_{14.62}$'den $Sr_6Co_5O_{13.69}$'e değişmektedir.

Madde 1190 K'den itibaren 1206 K'e kadar olan dar sıcaklık aralığında ani ağırlık kaybına uğramakta ve 1206 K'de ağırlık % 98.28 değerine ulaşmaktadır. Sıcaklık 1206 K'e eriştiğinde stronsiyum kobaltit $SrCoO_{2.45}$ kimyasal bileşiminde stokiometrik olmayan tek fazdan ibarettir. Jankovsky ve diğ. [34]'nin oluşturduğu Sr-Co-O faz diyagramına göre bu sıcaklıkta Reaksiyon 4.61 oluşmaktadır. DTA diyagramı bu faz reaksiyonunun oluşumunu keskin zayıf

şiddette endotermik pik vererek desteklemektedir. Jankovsky ve diğ. [34], bu faz reaksiyonunun 1176 K'de gerçekleştiğini belirlemişlerdir. 1190 K değeri Şekil 4.20-g'deki faz diyagramında * şeklinde gösterilmiştir.

$$Sr_6Co_5O_{13.69} + 1/3\ Co_3O_4 \leftrightarrows 6\ SrCoO_{2.45} + 0.161O_2 \quad (4.61)$$



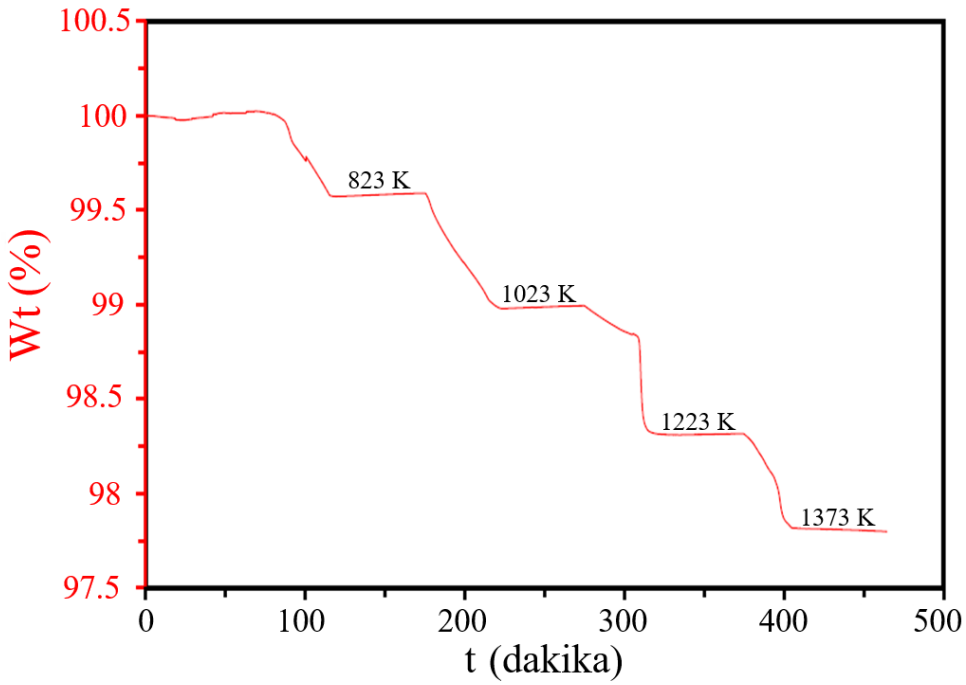
Şekil 4.20-g: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]

Sıcaklığın 1206 K'den deney sonu sıcaklığı olan 1468 K'e artması ile madde O_2 kaybetmeye devam etmekte ve 1468 K'de ağırlığı % 97.5 değerine erişmektedir. 1468 K'de stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisi $SrCoO_{2.37}$ şeklindedir.

Madde 1468 K'den itibaren soğutulmaya başlandığında hava ortamındaki O_2 ile reaksiyona girerek ağırlığında artış olmaktadır. Soğuma sırasında sıcaklığın 1190 K'e düşmesi ile ters yönde oluşması gereken Reaksiyon 4.61 oluşmamaktadır. 1 mol $SrCoO_{2.5-\delta}$'in havanın O_2'i ile birleşerek 1 mol $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ yanında 1/3 mol Co_3O_4 oluşturması şeklinde gerçekleşmesi gereken reaksiyon ancak sıcaklığın 1098 K'e düşmesiyle (histerezis durumu) başlamakta ve 1037 K'de tamamlanmaktadır. DTA diyagramı bu faz reaksiyonunu soğuma sırasında 1098 K'den itibaren zayıf şiddette ekzotermik pik vererek desteklemektedir. Soğuma sırasında histerezis (gecikme) oluşmasının nedeni $SrCoO_{2.5-\delta}$'ten Reaksiyon 4.5'e göre $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ yanında önce CoO oluşması ve CoO'in soğuma sırasında Co_3O_4'e oksitlenmesinin gecikmeli

olarak ısıtma sırasında oluşan bozunma reaksiyonundan daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesidir. Madde 1037 K'den itibaren soğumaya devam ettiğinde 650 K'e kadar tedrici olarak yapısına O_2 bağlamaya devam etmektedir.

$(SC\text{-}CHCH_2)_{e\text{-}1373}$'in yüksek sıcaklıklarda içerdiği denge oksijen içeriğini belirlemek amacı ile 823, 1023, 1223 ve 1373 K sıcaklıklara ısıtılmış ve bu sıcaklıklarda 1 saat süre ile bekletilmiştir (Şekil 4.54). Hesaplamada referans noktası olarak oda sıcaklığında iyodometrik titrasyon ile belirlenen kimyasal bileşimden ve her bir izotermal sıcaklıkta elde edilen ağırlık değerinden yararlanılmıştır. 823, 1023, 1223 ve 1373 K izotermal sıcaklıklarda oluşan stronsiyum kobaltitlerin oksijen stokiometrileri sırası ile $Sr_6Co_5O_{14.32}$ ($Sr_6Co_5O_{14.32}$ + 1/3 mol Co_3O_4), $Sr_6Co_5O_{13.90}$ ($Sr_6Co_5O_{13.90}$ + 1/3 mol Co_3O_4), $SrCoO_{2.46}$ ve $SrCoO_{2.40}$ şeklinde belirlenmiştir.



Şekil 4.54: $(SC\text{-}CHCH_2)_{e\text{-}1373}$'in hava ortamında sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi **(**$(SC\text{-}CHCH_2)_{e\text{-}1373}$: 24.828 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

4.4.13. $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ı Kimyasal Birlikte Çöktürme İşleminin Çözeltiden CO_2 Çıkışının Olmadığı, Stronsiyumun Hidroksi ve Karbonat Bileşikleri ile Kobaltın Hidroksi ve Amin Bileşiklerinin Dikkate Alınmadığı Durumda Termodinamik Modellenmesi

Katsikopoulos ve diğ. [113], Co(II) iyonlarının kalsit ($CaCO_3$) ile birlikte kristalleşmesini incelemişlerdir. Çöktürme ve silika jel içinde kristallendirme proseslerini uygulayarak $CaCO_3$-$CoCO_3$ katı çözeltisinin kristallenme davranışını araştırmışlardır. Çökelme davranışının oldukça karmaşık olduğunu ve kobalt içeren kalsit, kobalt içeren aragonit ve kobaltça zengin düşük kristalinitede fazın ($CoCO_3\cdot nH_2O$) mevcudiyetinden söz etmişlerdir. $Co_2(OH)_2CO_3\cdot nH_2O$'nın oluşmadığını FT-IR diyagramında 768 ve 799 cm^{-1}'de absorbsiyon bandı oluşturmamasına dayandırmışlardır. $Co_2(OH)_2CO_3\cdot nH_2O$ yerine $CoCO_3\cdot nH_2O$ oluştuğunu belirtmişlerdir.

Gonzalez-Lopez ve diğ. [114], yoğunluk - fonksiyonel teorisini uygulayarak kalsitin ($CaCO_3$) ve sferokobaltitin ($CoCO_3$) birbiri içinde çözünürlüğü hakkında elde ettikleri bilgisayar simülasyon çalışma sonuçlarını rapor etmişlerdir. Saf $CoCO_3$'ın mevcut olduğunu ancak ekstrem hidrotermal koşullarda oluştuğunu belirtmişlerdir. $Co_xCa_{1-x}CO_3$ şeklinde molce % 2.7 Co, $CaCO_3$ içinde katı çözelti oluştururken, molce % 7 Ca, $CoCO_3$ içinde katı çözelti oluşturmaktadır.

Agilandeswari ve Kumar [31], $Sr(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ ve susuz Na_2CO_3'ı suda çözündürmüşler ve çözeltinin pH değerini 8.5 olarak ayarlayarak birlikte çöken Sr-Co-karbonattan ($Sr_2Co_2(CO_3)_4$) 1073 K'de ısıtma ile $Sr_2CO_2O_5$ sentezlediklerini belirtmişlerdir. Sr-Co-karbonatın yalıtkan, oluşan $Sr_2Co_2O_5$'in yarı iletken yapıda olduğunu belirlemişlerdir. Yaş kimyasal çöktürme yöntemlerinin başlangıç maddelerinin iyi karışmasını sağladığını ve final ürünün mükemmel kimyasal homojenliğe sahip olduğunu vurgulamışlardır. Başlangıç maddesi karbonat katı çözeltisidir. $SrCO_3$'ın çökmesi sırasında kobaltın yapıya girdiğini belirtmişlerdir. Katı çözeltinin $Sr_2Co_2(CO_3)_4$ kimyasal bileşiminde olduğunu ve bu çalışmalarının bu konuda yapılmış ilk çalışma olduğunu belirtmişlerdir. 357 K'e kadar başlangıç maddesinin yüzeyine adsorblanmış suyun buharlaştığını, 523 - 623 K aralığında $Sr_2Co_2(CO_3)_4$'ın bozunarak yapıdan 2 mol CO_2 ayrılarak $Sr_2Co_2O_2(CO_3)_2$'ın oluştuğunu ve 1073 K'de $Sr_2Co_2O_2(CO_3)_2$'ın hava ortamında $Sr_2Co_2O_5$'e dönüştüğünü belirtmişlerdir.

Agilandeswari ve Kumar [31]'ın çalışmasından başka bir çalışmada Sr ve Co'ı katı çözelti halinde birlikte içeren karbonat bileşiği oluştuğuna dair bilgiye literatürde rastlanmamıştır. Bölüm 4.4.10'da açıklandığı üzere karbonat içeren bazik çözeltilerde Gonzalez-Lopez ve diğ. [101,104] tarafından $Me_2(OH)_2CO_3$ (Me = Co, Cu, Mg, Ni, ve Zn) kimyasal bileşiminde bazik hidroksi karbonatların veya bunların katı çözeltilerinin oluştuğu vurgulanmıştır. Ramesh [105] de benzer yorumda bulunmuştur. Her iki çalışmada da Me grubu içinde toprak alkali metal grubuna ait Mg'a yer verilirken Sr'a yer verilmediği görülmektedir.

Bu tez çalışmasında gerek termodinamik irdeleme gerekse XRD, FT-IR ve TG/DTA-MS analiz sonuçları AC çözeltilerinde kimyasal birlikte çöktürülen $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'nın $(Co,Sr)CO_3$ ve $(Co,Sr)(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ şeklinde katı çözeltiler oluşturmadıkları bilakis ayrı kararlı fazlar olarak birlikte çöktükleri belirlenmiştir.

$SrCO_3$ (SC) ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ı (CHCH) birlikte çöktürmek için çöktürme reaksiyonlarında $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ limitlenen maddeler olarak seçilmişler ve AC karışımının (içerdiği $H_2NCOONH_4$'a göre) stokiometrik oranı ve stokiometrik oranın fazlası kullanılmıştır. Bu amaçla 298 K'de 1 L çözelti oluşturmak üzere molar konsantrasyon oranları $C_{Sr(NO3]_2} : C_{Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O} : C_{AC}$ = 0.1 : 0.1 : 0.2 (stokiometrik oranda), 0.1 : 0.1 : 0.3 (stokiometrik oranın 1.5 katı) ve 0.01 : 0.01 : 0.06 (önceki karışımlara göre seyreltik durum, stokiometrik oranın 3 katı) içerecek şekilde reaktanlar çözündürülerek oluşturulan çözeltilerde kimyasal birlikte çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir.

$SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ın kimyasal birlikte çöktürme işleminin termodinamik modellemesinde çözeltiden gaz ortamına CO_2 çıkışının olmadığı termodinamik anlamda tamamen kapalı bir sistemde gerçekleştiği kabul edilmiştir. Ayrıca, yukarıdaki bölümlerde çökelti oluşumu sırasında çözeltide çözünmüş halde oluşan stronsiyumun hidroksi ve karbonat bileşikleri ile kobaltın hidroksi ve amin bileşiklerinin konsantrasyonlarının SC ve CHCH çökeltilerinin oluşum verimi üzerine etkilerinin ihmal edilebilecek boyutta olduğu dikkate alınarak yapılmıştır.

$SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$ çökelti oluşumunun termodinamik modellemesinde; kimyasal birlikte çökelti oluşturmaları sırasında gerçekleşen denge reaksiyonları, bileşenlerin kütle denklik bağıntıları, çözeltideki iyonların elektrik nötralite bağıntısı ve $SrCO_3$ ile

$Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'nın çözünürlük çarpımları bağıntılarından yararlanılmıştır. Modellemede yukarıda bahsedilen denge reaksiyonlarına ait denge sabitleri kullanılmıştır.

Kütle denklik bağıntıları ele alınırken; ilk olarak stronsiyum ve kobalt içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntıları incelenmiştir. Çöktürme işlemi tamamlandığında stronsiyum ve kobalt için reaksiyonların ilerleme sayıları dikkate alınarak türetilen kütle denklik bağıntıları sırası ile Bağıntı T4.4.4-s ve T4.4.4-t şeklinde verilmektedir.

$$\gamma_{SC} = C_{Sr(NO_3)_2} - [Sr^{2+}] \qquad \text{(T4.4.4-s)}$$

$$\gamma_{CHCH} = C_{Co(NO_3)_2} - [Co^{2+}] \qquad \text{(T4.4.4-t)}$$

Azot - oksijen (N - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; reaktan olarak kullanılan $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$'ın 298 K'de 1 L çözeltide oluşturdukları toplam NO_3^- iyonu konsantrasyonu kullanılan mol miktarlarının 2 katının toplamından oluşmaktadır. Bu nedenle N-O içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı Bağıntı T4.4.4-u şeklindedir.

$$[NO_3^-] = 2\left(C_{Sr(NO_3)_2} + C_{Co(NO_3)_2}\right) \qquad \text{(T4.4.4-u)}$$

Azot - hidrojen (N - H) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntıları ele alınırken; çöktürme tamamlandığında çözeltide N-H içeren bileşenler olarak NH_3 ve NH_4^+ bulunmaktadır. N-H içeren bileşenlere ait kütle denklik bağıntılarından Bağıntı T4.4.4-v türetilmiştir.

$$\left[NH_4^+\right] = \frac{2\,C_{(NH_4)_2CO_3} + C_{NH_4HCO_3}}{1 + \frac{5.63\times10^{-10}}{[H^+]}} \qquad \text{(T4.4.4-v)}$$

Karbon - oksijen (C - O) içeren bileşenlerin kütle denklik bağıntısı ele alınırken; $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ın çöktürülmesi için kullanılan AC karışımının çözündürülmesi ile çözeltide oluşan C-O bileşenlerinin bir bölümü çözeltide çözünmüş halde [C-O] şeklinde bulunurken diğer bölümü de $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$ katı madde karışımında bulunmaktadır. Bu durumda C-O bileşenleri için Bağıntı T4.4.4-y ve T4.4.4-z şeklinde kütle denklik bağıntıları türetilmiştir.

$$\left[CO_3^{2-}\right]=\frac{2.083x10^{-17}\ ([C\text{-}O])}{[H^+]^2+4.46x10^{-7}\ [H^+]+2.083x10^{-17}}=\frac{2.083x10^{-17}\left\{\left(C_{(NH_4]_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3}\right)-\gamma_{SC}-0.5\,\gamma_{CHCH}\right\}}{[H^+]^2+4.46x10^{-7}\ [H^+]+2.083x10^{-17}}$$

(T4.4.4-y)

$$\left[HCO_3^-\right]=\frac{4.46x10^{-7}\ [H^+]\ ([C\text{-}O])}{[H^+]^2+4.46x10^{-7}\ [H^+]+2.083x10^{-17}}=\frac{4.46x10^{-7}\ [H^+]\left\{\left(C_{(NH_4]_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3}\right)-\gamma_{SC}-0.5\,\gamma_{CHCH}\right\}}{[H^+]^2+4.46x10^{-7}\ [H^+]+2.083x10^{-17}}$$

(T4.4.4-z)

Çözeltideki iyonik bileşenlerin elektrik nötralite bağıntısı ele alınırken; $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$ kimyasal birlikte çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltide pozitif yüklü iyonlar olarak Sr^{2+}, Co^{2+}, NH_4^+ ve H^+ katyonları ve negatif yüklü iyonlar olarak CO_3^{2-}, HCO_3^-, NO_3^- ve OH^- anyonları bulunmaktadır. Çözeltinin elektrik nötralitesi için Bağıntı T4.4.5-a türetilmiştir.

$$\left(4.46x10^{-7}[H^+]+4.166x10^{-17}\right)\frac{\left\{\left(C_{(NH_4]_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3}\right)-\gamma_{SC}-0.5\,\gamma_{CHCH}\right\}}{[H^+]^2+4.46x10^{-7}\ [H^+]+2.083x10^{-17}}+2\,\gamma_{SC}+2\,\gamma_{CHCH}$$
$$+\frac{1.0x10^{-14}}{[H^+]}-\frac{2\,C_{(NH_4)_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3}}{1+\frac{5.63x10^{-10}}{[H^+]}}-[H^+]=0 \qquad \text{(T4.4.5-a)}$$

Bağıntı T4.4.5-a, $[H^+]$, γ_{SC} ve γ_{CHCH} değişkenlerini içermektedir. Dolayısıyla $f([H^+], \gamma_{SC}, \gamma_{CHCH})=0$ olan birinci non-lineer bağıntısı söz konusudur. Üç değişken söz konusu olduğu için aynı değişkenleri içeren iki bağıntının daha türetilmesi gerekmektedir. Bu amaçla $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ın çözünürlük reaksiyonları olan Reaksiyon T4.4.1-t ve T4.4.2-v'nin çözünürlük çarpımlarını veren bağıntılardan yararlanılmıştır.

Çözünürlük reaksiyonları için denklik bağıntıları ele alınırken; $SrCO_3$'ın çözünürlük çarpımı bağıntısı türetilerek Bağıntı T4.4.5-b elde edilmiştir.

$$\left(C_{Sr(NO_3)_2}-\gamma_{SC}\right)\left\{\frac{2.083x10^{-17}\left\{\left(C_{(NH_4]_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3}\right)-\gamma_{SC}-0.5\,\gamma_{CHCH}\right\}}{[H^+]^2+4.46x10^{-7}\ [H^+]+2.083x10^{-17}}\right\}-5.36x10^{-10}=0 \quad \text{(T4.4.5-b)}$$

Bağıntı T4.4.5-b, $[H^+]$, γ_{SC} ve γ_{CHCH} değişkenlerini içermektedir. Dolayısıyla $f([H^+], \gamma_{SC}, \gamma_{CHCH}) = 0$ olan ikinci non-lineer bağıntısı söz konusudur.

$Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$'ın çözünürlük reaksiyonunun çözünürlük çarpımı bağıntısının türetilmesiyle Bağıntı T4.4.5-c türetilmiştir.

$$(C_{Co(NO_{3)2}} - \gamma_{CHCH})$$

$$\left(\frac{1.0x10^{-14}}{[H^+]}\right)\left(\sqrt{\frac{2.083x10^{-17}\left\{\left(C_{(NH_4]_2CO_3}+C_{NH_4HCO_3}\right)-\gamma_{SC}-0.5\,\gamma_{CHCH}\right\}}{[H^+]^2+4.46x10^{-7}\,[H^+]+2.083x10^{-17}}}\right) - 7.25x10^{-15} = 0 \qquad \text{(T4.4.5-c)}$$

Bağıntı T4.4.5-c, $[H^+]$, γ_{SC} ve γ_{CHCH} içermektedir. Dolayısıyla $f([H^+], \gamma_{SC}, \gamma_{CHCH})=0$ olan üçüncü non-lineer bağıntısı söz konusudur.

Bağıntı T4.4.5-a, T4.4.5-b ve T4.4.5-c non-lineer bağıntılarının WolframAlpha programında çözülmesi ile $[H^+]$, $[Sr^{2+}]$ ve $[Co^{2+}]$ değişkenleri hesaplanmıştır. Non-lineer bağıntıların çözümünde $C_{Sr(NO3]_2} : C_{Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} : C_{AC} = 0.1 : 0.1 : 0.2$; 0.1 : 0.1 : 0.3 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 molar konsantrasyon değerleri kullanılmıştır. Hesaplanan $[H^+]$, $[Sr^{2+}]$ ve $[Co^{2+}]$ değerleri daha önce türetilmiş ilgili bağıntılarda kullanılarak tüm bileşenlerin konsantrasyon değerleri hesaplanmış ve karşılaştırma yapabilmek için Tablo 4.16'da toplu halde gösterilmiştir.

$SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$'nın birlikte kimyasal çöktürülmesi için oluşturulan sistemin termodinamik anlamda kapalı bir sistem olduğu (sistemin çevresi ile madde alışverişinin olmadığı) dolayısıyla film tabakası şeklindeki gaz fazındaki CO_2 miktarının ihmal edilebilecek boyutta olduğu kabul edilmiştir. Birinci, ikinci ve üçüncü karışımlar şeklinde hazırlanan çözeltilerde bulunan $H_2CO_3^*$ miktarları sırası ile 0.0528665, 0.0083644 ve 0.0005635 mol L^{-1}'dir. CO_2'nin gaz film tabakasında oluşturduğu kısmi basınç değerleri sırası ile 1.5641, 0.2475 ve 0.0017 atm olarak hesaplanmıştır. İkinci karışımdaki $H_2CO_3^*$ konsantrasyonunun birinci karışımdakinden daha az olması stokiometrik oranın % 50 fazlası olarak kullanılan AC'nin hidrolizinden oluşan ve çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltide arta kalan NH_3'ın $H_2CO_3^*$'ın önemli bir bölümünü nötralleştirmesinden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşim üçüncü karışımda AC'nin % 200 fazlası kullanıldığı için daha açık bir şekilde görülmektedir.

Tablo 4.16: Molar konsantrasyon oranları $C_{Sr(NO3]_2}$: $C_{Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$: C_{AC} = 0.1 : 0.1 : 0.2, 0.1 : 0.1 : 0.3 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 olan çözeltilerde gerçekleştirilen $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$'ın kimyasal birlikte çöktürme işlemi tamamlandığında çözeltilerin pH değerleri ve çözeltilerdeki bileşenlerin konsantrasyonları (mol L^{-1})

	$C_{Sr(NO3]_2}$: $C_{Co(NO_3)_2.6H_2O}$: C_{AC} (mol L^{-1} : mol L^{-1} : mol L^{-1})		
	Birinci Çözelti 0.10 : 0.10: 0.20	İkinci Çözelti 0.10 : 0.10: 0.30	Üçüncü Çözelti 0.01 : 0.01: 0.06
pH	6.922	8.071	8.610
$[H^+]$	$1.196x10^{-7}$	$8.493x10^{-9}$	$2.452x10^{-9}$
$[OH^-]$	$8.358x10^{-8}$	$1.177x10^{-6}$	$4.078x10^{-6}$
$[NH_4^+]$	0.5971898	0.8440515	0.1463920
$[NH_3]$	0.0028102	0.0559485	0.0336080
$[CO_3^{2-}]$	0.0000769	0.0024152	0.0019518
$[HCO_{3-}]$	0.1970734	0.4392496	0.1024854
$[H_2CO_3*]$	0.0528665	0.0083644	0.0005635
$[NO_3^-]$	0.40	0.40	0.04
$[Sr^{2+}]$	0.00000697	0.00000022	0.00000027
γ_{SC}	0.09999303	0.09999978	0.00999972
$[Co^{2+}]$	0.00000989	0.00000012	0.00000004
γ_{CHCH}	0.09999011	0.09999987	0.00999996
$\gamma_{CHCH} : \gamma_{SC}$	0.99997180	1.00000090	1.00002400

Çözeltilerin pH değerleri karışımdaki AC'nin miktarı stokiometrik miktardan fazlalaştıkça artmaktadır. Çözeltinin bazikliğinin artması sonucu ikinci çözeltideki CO_3^{2-} iyonu konsantrasyonu birinci çözeltidekine göre artmaktadır. Buna paralel olarak da çözeltilerdeki Sr^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının konsantrasyonları azalmakta dolayısıyla katı maddelerin (çökeltilerin) konsantrasyonları az da olsa artmaktadır.

Hesaplanan γ_{SC} ve γ_{CHCH} ile $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'nın başlangıç konsantrasyon değerlerinden her üç çözelti için $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$ çökeltilerinin yaklaşık olarak % 100 verimle oluştuğu ve $\gamma_{CHCH} : \gamma_{SC}$ oranlarının 1'e çok yakın değerler (ekimolar) olduğu görülmektedir.

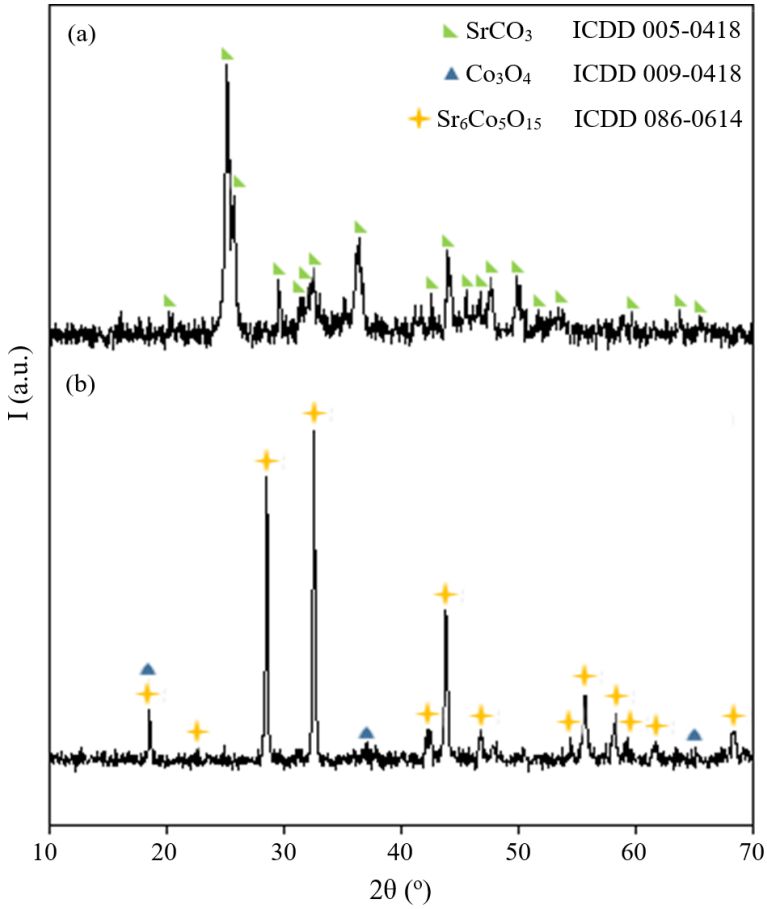
4.4.14. Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi İle Çöktürülen $SrCO_3$ (SC) ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'ın (CHCH) Ekimolar Karışımından Stronsiyum Kobaltit Oluşum Mekanizmasının Dinamik Hava Ortamında Termal Analiz İle Belirlenmesi

$SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'ı ekimolar oranda içeren karışımı kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlamak amacı ile $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$'ın ekimolar miktarları suda birlikte çözündürülmüştür. Çöktürücü olarak kullanılan AC karışımının çözeltideki molar konsantrasyonları $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O} : C_{AC}$ = 0.1 : 0.1 : 0.2; 0.1 : 0.1 : 0.3 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 olacak şekilde kullanılmıştır.

4.4.14.1. Molce $n_{Sr(NO3)2} : n_{Co(NO3)2\cdot 6H2O} : n_{AC}$ = 0.1 : 0.1 : 0.2 Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ Karışımı ($(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$)

Bölüm 3.4.5'de açıklandığı şekilde 298 K'de 1 L çözeltide $C_{Sr(NO3)2} : C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O} : C_{AC}$ molar konsantrasyon oranı 0.1 : 0.1 : 0.2 olacak şekilde hazırlanan çözeltide çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu molar konsantrasyonlar çöktürme reaksiyonlarının tamamlanması için gerekli stokiometrik miktarlardır. Reaksiyon başlangıcında çözeltinin pH değeri 8.904'tür. $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ çökelti oluşumu tamamlandığında çözeltinin pH değeri 6.922 olmaktadır (Tablo 4.16). Uygulanan deneme koşullarında çökelti oluşumları kantitatif (Tablo 4.16) olduğu için çözeltinin pH değerinin ayrıca ayarlanmasına gerek yoktur. İlave HCl ve alkali hidroksit (NaOH veya KOH) çözeltileri kullanılmadığı için çökeltilerin klorür anyonu ve sodyum veya potasyum alkali metal katyonu ile kontamine olması söz konusu değildir.

Oda sıcaklığında kurutulan çökeltinin ($(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$) XRD diyagramı (Şekil 4.55) sadece $SrCO_3$'ın piklerini (ICDD 005-0418) içermektedir. Amorf yapıda olduğu için karışımda bulunan $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'ı XRD ile belirlemek mümkün olmamıştır.



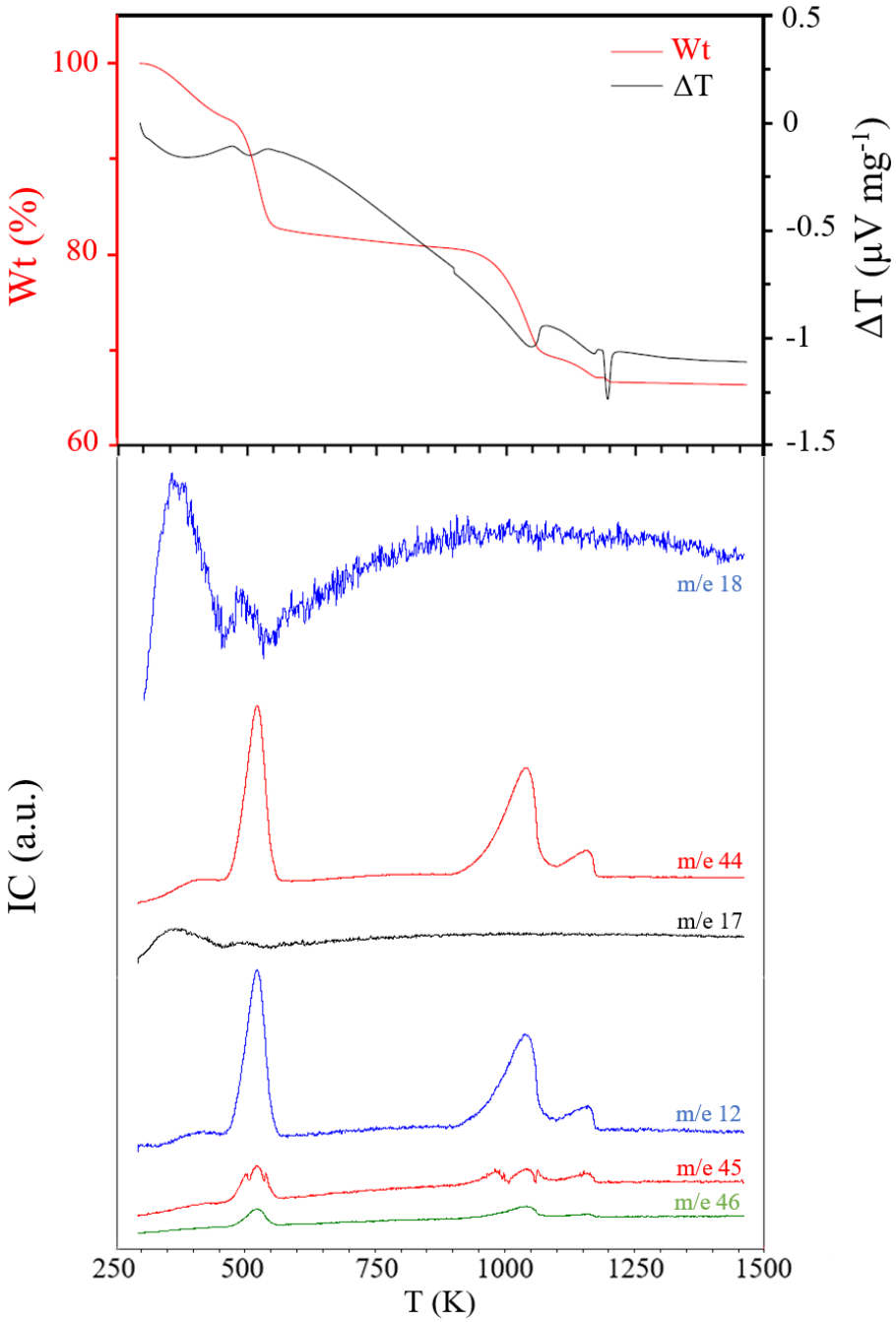
Şekil 4.55: $(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$ (a) ve $(SC\text{-}CHCH)_{0.2\text{-}1473}$ (b)'nin XRD diyagramları

$(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$ karışımının $n_{CHCH} : (n_{CHCH} + n_{SC})$ mol oranı ICP-OES analizi sonucu 0.5062 şeklinde belirlenmiştir. Termal analiz sonucu ve karışımı HCl çözeltisinde çözüp asit fazlasının KOH çözeltisi ile volumetrik analiz sonucu da bu bulguyu teyit etmiştir. Kantitatif analiz sonuçları çökeltinin ekimolar oranda $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'dan oluştuğunu göstermiştir. $n_{CHCH} : (n_{CHCH} + n_{SC})$ mol oranının 0.50 yerine 0.5062 olarak belirlenmesinin nedeni, kantitatif analizler için çözeltileri hazırlamak için yapılan seyreltme hataları, ticari olarak temin edilen başlangıç maddelerinin % 100'lük olmaması (nem veya ambalajında belirtilenden az da olsa farklı mol sayıda kimyasal bağlı su içermeleri), ICP-OES ve termal analiz cihazlarının değer okuma sırasındaki hassasiyetleri gibi faktörlerdir. ICP-OES ile yapılan kantitatif analiz ile karışımın ekimolar oranda $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ kimyasal bileşiminde ve n değerinin 1.550 olduğu belirlenmiştir. n değeri hem $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'daki kimyasal bağlı H_2O mol miktarını hem de karışımın içerdiği nemin mol miktarını içermektedir. Karışımın termal analizi sırasında oluşan gazların cinsini ve oluştukları sıcaklık aralıklarını belirlemek amacı ile MS de çekilmiştir. MS cihazının dengeye gelmesi için yaklaşık 1 saat süre ile madde dinamik hava ortamında kaldığı için

içerdiği nemin bir miktarı bu sırada maddeyi terketmiştir. XRD sonuçları ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}{\cdot}nH_2O$'ın TG diyagramının değerlendirilmesinden elde edilen bilgiler ışığında $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}{\cdot}nH_2O$'yı ekimolar oranda içeren karışımın TG diyagramından (Şekil 4.56) karışımın 781 K'de 1 mol $SrCO_3$ yanında 1/3 mol Co_3O_4'den ibaret olduğu belirlenmiştir. TG diyagramında karışım 781 K'de % 81.21 ağırlık değerine erişmektedir. 781 K'deki bileşim referans noktası olarak alınarak maddenin başlangıç bileşiminin ekimolar oranda $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}{\cdot}1.502H_2O$'dan oluştuğu belirlenmiştir. MS sisteminin dengeye gelmesi için geçen süre içinde dinamik kuru hava ortamında çalışıldığı için n değeri 1.550'den 1.502 değerine azalmıştır.

$SrCO_3$'ın ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}{\cdot}0.5H_2O$'ın sudaki çözünürlükleri termodinamik irdeleme ile sırasıyla $5.52x10^{-5}$ ve $4.38x10^{-6}$ mol L^{-1} olarak hesaplanmıştır. Karışımdaki maddelerin çok düşük çözünürlüklerinden dolayı çökeltinin süzülüp saf su ile durulanması sırasında karışımın mol oranının değişmesi söz konusu değildir. Termodinamik irdeleme sonucu ile kantitatif analiz sonuçları uyum içindedir ve $(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$ karışımının molce % 50 $SrCO_3$ ve % 50 $Co(OH)(CO_3)_{0.5}{\cdot}nH_2O$'dan oluştuğunu desteklemektedir. Karışım ekimolar oranda $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}{\cdot}nH_2O$ içerdiği için $(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$ ayrıca $(SC\text{-}CHCH)_e$ şeklinde de ifade edilebilir.

$(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$'nin TG/DTA-MS diyagramları Şekil 4.56'da gösterilmiştir.



Şekil 4.56: $(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$'nin TG/DTA-MS diyagramları ($(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$: 38.8530 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı:100 mL dakika^{-1})

TG diyagramı $(SC\text{-}CHCH_2)_{0.2}$'nin deneme başlangıcından itibaren ağırlık kaybetmeye başladığını göstermektedir. Çok miktarda sentezlenen maddenin seramik tabak içinde kalın tabaka oluşturması nedeni ile laboratuvar şartlarında oda sıcaklığında kurutulması sırasında içerdiği nemden tamamen arınmadığı anlaşılmaktadır. MS diyagramları deneme başlangıcından itibaren H_2O çıkışı olduğunu (m:e=18 (H_2O^+), 17 (OH^+)) teyit etmektedir. DTA diyagramında su çıkışı olduğu elde edilen yayvan endotermik pikten anlaşılmaktadır.

Maddenin içerdiği nem buharlaştığında teorik ağırlık değeri % 93.57 olmaktadır. TG diyagramı bu ağırlık değerine 481 K'de erişmektedir. DTA diyagramındaki yayvan endotermik pik yaklaşık bu sıcaklıkta oluşumunu tamamlamaktadır. Sıcaklık 481 K'e geldiğinde TG diyagramı dönüm noktası içermektedir. 481 K'e kadar maddeden sadece içerdiği nem buharlaşmaktadır (Reaksiyon 4.62).

$$Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 1.502\ H_2O \leftrightarrows Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O + 1.002\ H_2O \qquad (4.62)$$

481 K'den itibaren dar bir sıcaklık aralığında 548 K'deki (% 83.28) dönüm noktasına kadar hem yapısal H_2O (Reaksiyon 4.63), hem hidroksil gruplarının bozunmasından oluşan H_2O ve hem de karbonat gruplarının bozunmasından oluşan CO_2 birlikte maddeyi terk etmektedir. Oksitlenme sonucu 548 K'e kadar $SrCO_3$ bozunmadan kararlı halini korurken bazik kobalt karbonattan $Co_2O_3\cdot H_2O$ ve devamında Co_2O_3 oluşmaktadır (Reaksiyon 4.57 ve 4.58). 548 K'de madde 1 mol $SrCO_3$ yanında 0.326 mol Co_2O_3 ve 0.174 mol $Co_2O_3\cdot H_2O$'den oluşmaktadır. 481 - 548 K aralığında maddeden birlikte H_2O (m:e = 18 (H_2O^+) ve CO_2 (m:e = 44 (CO_2^+) çıkışı olduğunu MS diyagramları teyit etmektedir.

$$Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O \leftrightarrows Co(OH)(CO_3)_{0.5} + 0.5\ H_2O \qquad (4.63)$$

548 K'den 781 K'e (% 81.21) kadar $Co_2O_3\cdot H_2O$'den H_2O kaybı ile Co_2O_3 (Reaksiyon 4.52) ve Co_2O_3'ten O_2 kaybı ile Co_3O_4 oluşmaktadır (Reaksiyon 4.59). $SrCO_3$ kararlı halini korumaktadır. Endotermik bozunma reaksiyonlarının yanı sıra kobaltın 2+ değerlikten 3+ değerliğe oksitlenmesi söz konusu olduğu için ekzotermik reaksiyon da oluşmaktadır. DTA diyagramında elde edilen küçük ekzotermik pik ekzotermik reaksiyon ısısının endotermik reaksiyonun ısısına baskın geldiğini göstermektedir.

781 K'den 906 K'e (% 80.57) kadar karışım çok düşük bir ağırlık azalma hızı ile bozunmaya devam etmektedir.

Karışım 906 K'den itibaren 1063 K'deki (% 70.24) dönüm noktasına kadar hızlı, 1063 K'den itibaren 1177 K'e (% 67.15) kadar yavaş ağırlık kaybına uğramakta ve bu durumu MS diyagramlarında oluşan farklı büyüklükteki pikler hızlı bozunma sıcaklık aralığında fazla ve yavaş bozunma sıcaklık aralığında az CO_2'in oluştuğunu göstermektedir (m:e = 44 (CO_2^+), 12 (C^+). CO_2, $SrCO_3$'ın bozunmasından oluşmaktadır (Reaksiyon 4.1).

TG diyagramı 1177 K ile 1192 K (% 67.10) dar sıcaklık aralığında yaklaşık yatay gidiş ve 1192 ile 1205 K (% 66.68) sıcaklık aralığında çok düşük bir ağırlık azalması göstermektedir. DTA diyagramı 1192 ile 1205 K aralığında keskin endotermik pik oluşturmaktadır. 1205 K'den sonra DTA diyagramı herhangi bir pik içermemektedir.

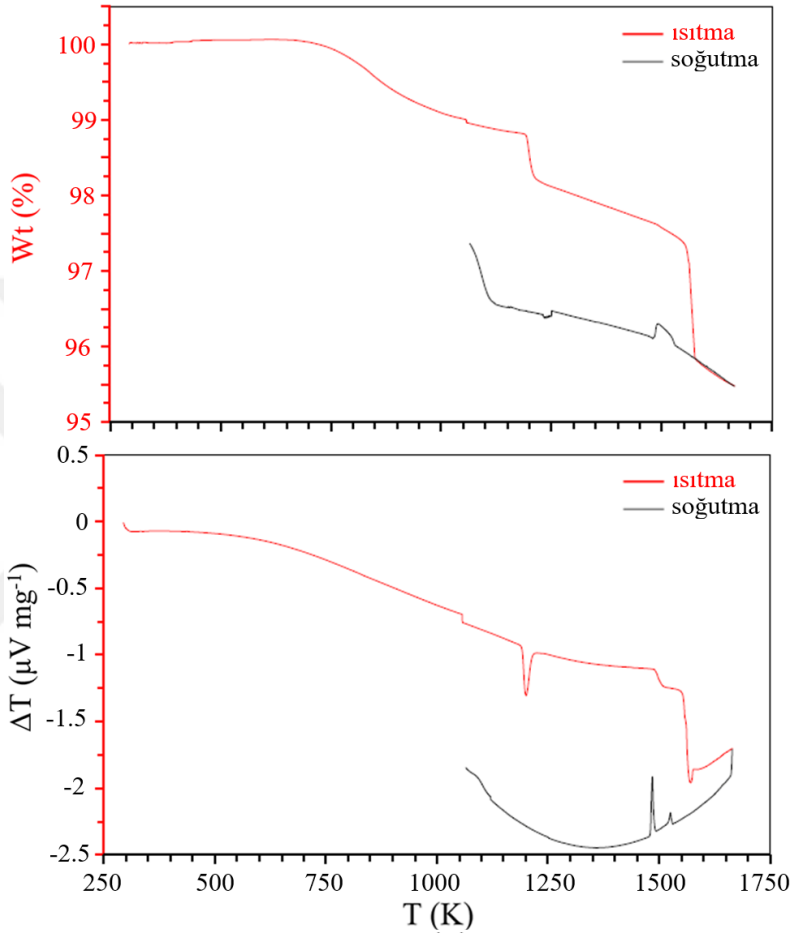
Bölüm 4.4.12'de açıklanan XRD ve FT-IR bulguları da dikkate alınarak 906 K'den itibaren $SrCO_3$'ın bozunması ile birlikte oluşan SrO (Reaksiyon 4.1) karışımda bulunan Co_3O_4 ile reaksiyona girerek non-stokiometrik yapıda $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.3). Devamında Jankovsky ve diğ. [34]'nin 1176 K olarak belirledikleri sıcaklıkta $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'ın Co_3O_4 ile reaksiyonu sonucu $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşmaktadır (Reaksiyon 4.4). Yatışkın durum sağlanmamışsa ve reaksiyona girmemiş az miktarda Co_3O_4 arta kalmışsa bozunarak CoO oluşturmakta (Reaksiyon 4.2) ve önce SrO ile reaksiyona girerek $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturmakta (Reaksiyon 4.5) sonra $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ile reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.6). Ayrıca, bu sıcaklıkta henüz reaksiyona girmeyerek arta kalan az miktardaki $SrCO_3$ allotropik dönüşüme uğramaktadır.

1205 K'deki % 66.68 ağırlık değeri ve başlangıç $(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$ karışımının kimyasal bileşimi dikkate alınarak yapılan stokiometrik hesaplamalar sonucu bu sıcaklıkta oluşan $Sr_2Co_2O_x$'in oksijen stokiometrisi $Sr_2Co_2O_{5.072}$ ($SrCoO_{2.536}$) olarak hesaplanmıştır.

Maddenin 1205 K'den deneme sonu sıcaklığı olan 1467 K'e (% 66.39) kadar ısıtılması sırasında madde bir miktar daha O_2 kaybetmeye devam etmektedir. 1467 K'deki % 66.39 ağırlık değeri ve başlangıç $(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$ karışımının kimyasal bileşiminin ağırlığı dikkate alınarak yapılan stokiometrik hesaplamalar sonucu bu sıcaklıkta oluşan $Sr_2Co_2O_x$'in oksijen stokiometrisi $Sr_2Co_2O_{4.970}$ ($SrCoO_{2.485}$) olarak hesaplanmıştır. Maddenin 1205 K'den 1467 K'e ısıtılması sırasında ağırlığında azalma göstermesi oluşan stronsiyum kobaltitin içerdiği oksijenin denge oksijen değerine eriştiğini göstermektedir.

Bölüm 3.5.2'de açıklandığı şekilde $(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$'in 1473 K'de iki kademede toplam 5 saat süre ile ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan maddenin $(SC\text{-}CHCH)_{0.2\text{-}1473}$) XRD diyagramı (Şekil 4.55) başlıca $Sr_6Co_5O_{15}$ (ICDD 086-0614) ve çok zayıf şiddette Co_3O_4'in (ICDD 009-0418) piklerini içermektedir. Ekimolar oranda Sr ve Co içeren maddenin $n_{Sr6Co5O15}$: n_{Co3O4} mol oranının 1 : 1/3 şeklinde olması gerekmektedir. Jankovsky ve diğ. [34]'nin önerdiği faz diyagramına göre oda sıcaklığında $Sr_6Co_5O_{15}$ ve Co_3O_4 kararlı olan fazlardır. XRD diyagramı

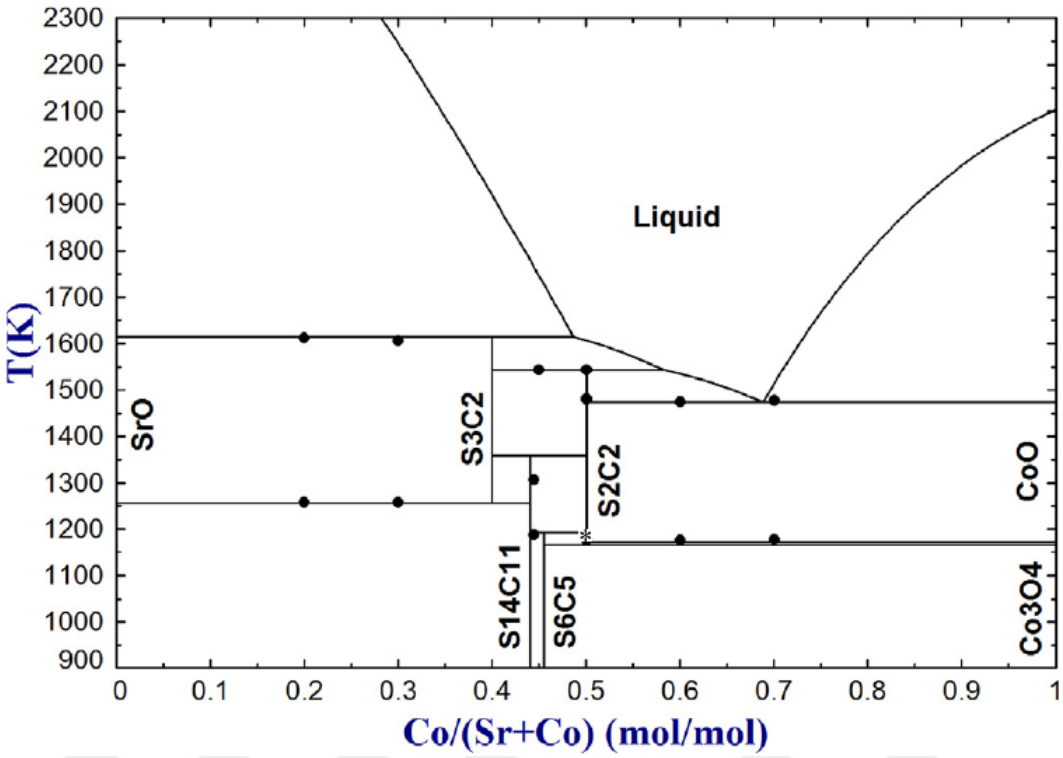
ile faz diyagramı uyum içindedir. $(SC\text{-}CHCH)_{0.2\text{-}1473}$'in 1665 K'e ısıtılıp soğutulması sırasında elde edilen TG/DTA diyagramları Şekil 4.57'de gösterilmiştir. Bu diyagramların değerlendirilmesindeki amaç Jankovsky ve diğ. [34]'nin önerdikleri faz diyagramı için ek faz sınır çizgisi değerlerinin elde edilmesidir.



Şekil 4.57: $(SC\text{-}CHCH)_{0.2\text{-}1473}$'ün TG/DTA diyagramları ($(SC\text{-}CHCH)_{0.2\text{-}1473}$: 42.782 mg, ısıtma ve soğutma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

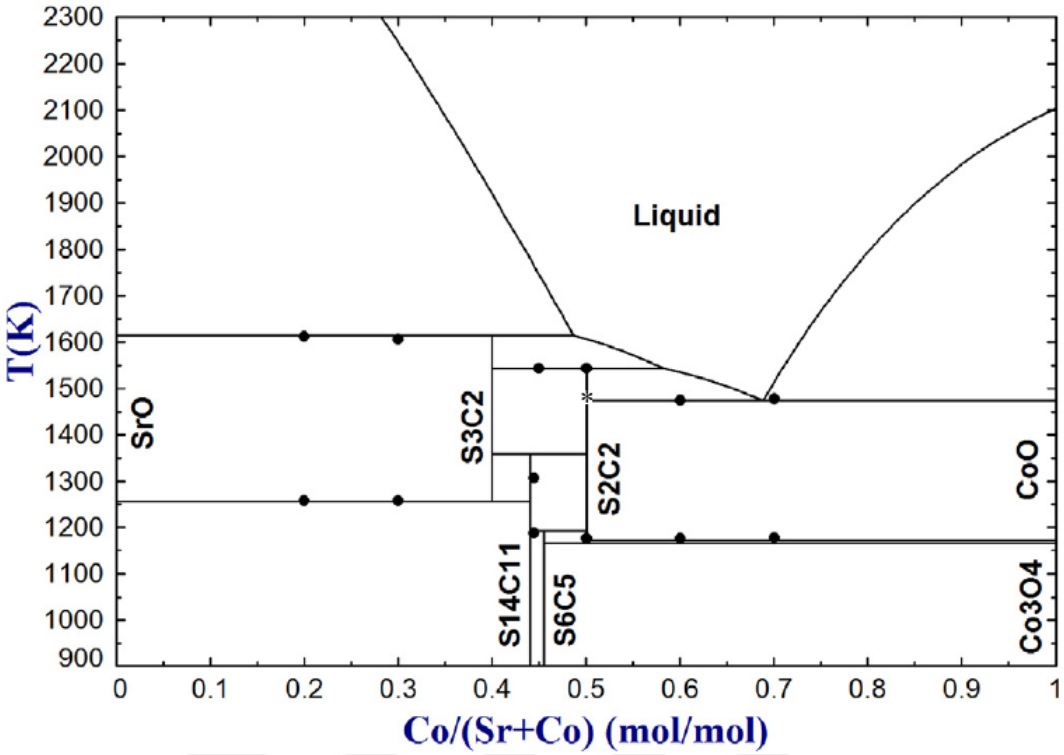
TG diyagramından $(SC\text{-}CHCH)_{0.2\text{-}1473}$'nin 650 K'e kadar ısıtılması sırasında kararlılığını koruduğu ve 650 K'den itibaren 1191 K'e kadar yavaş bir şekilde bünyesinden O_2 kaybederek ağırlık azalmasına uğradığı görülmektedir. 1191 K'de (% 98.80) ani ağırlık azalması başlamakta ve 1208 K'e (% 98.29) kadar devam etmektedir. Bu sıcaklık aralığında $Sr_6Co_5O_{15\text{-}\beta}$ ve Co_3O_4 reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_{5\text{-}\delta}$ ($SrCoO_{2.5\text{-}\delta}$) oluşturmakta ve aynı zamanda O_2 çıkışı olduğu için bu faz reaksiyonu sırasında ani ağırlık azalması görülmektedir (Reaksiyon 4.4). DTA diyagramı 1191 K'de başlayan keskin endotermik pik vererek bu faz reaksiyonunun oluşumunu desteklemektedir. Jankovsky ve diğ. [34], bu faz reaksiyonunun

1176 K'de gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen 1192 K faz sınır çizgisi değeri Şekil 4.20-h'de * olarak işaretlenmiştir.



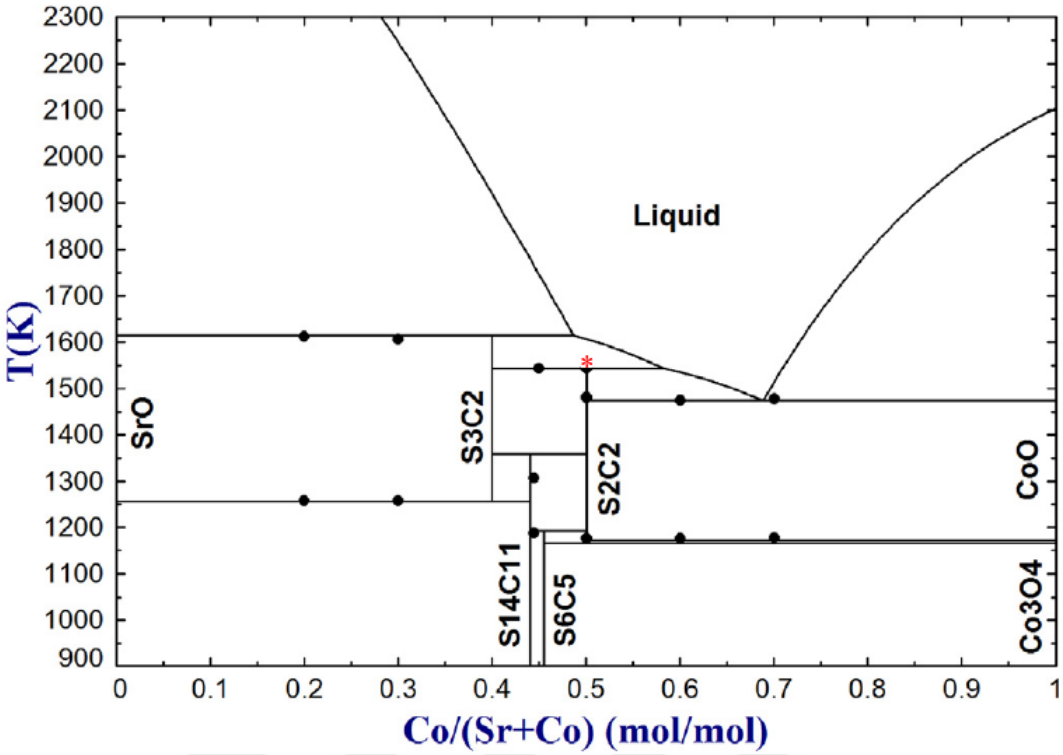
Şekil 4.20-h: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]

Ağırlık azalması 1208 K'den itibaren 1490 K'e (% 97.61) kadar oldukça yavaş ve bu sıcaklıktan itibaren 1553 K'de (% 97.34) başlayan ani ağırlık azalmasına kadar artarak devam etmektedir. DTA diyagramı 1490 K ile 1553 K arasında zayıf endotermik pik oluşturmaktadır. 1490 K'de $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'ın bir kısmı CoO ile birleşerek sıvı faz oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.35). Bu çalışmada 1490 K'de başladığı belirlenen faz reaksiyonunun Jankovsky ve diğ. [34], 1478 K'de oluştuğunu belirlemişlerdir. 1490 K olarak belirlenen faz sınır çizgisi değeri Şekil 4.20-i'de * olarak işaretlenmiştir. Aslında bu faz reaksiyonunun ekimolar oranda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltitlerin ısıtılması sırasında diyagramdan belirlenmemesi gerekmektedir. Ancak Jankovsky ve diğ. [34] de ekimolar Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltit için bu faz reaksiyonunu belirlemişler ve elde ettikleri faz sınır bileşimini ve sıcaklığını önerdikleri faz diyagramında göstermişlerdir. Bu faz sınır noktası Reaksiyon 4.35'nin oluştuğu yatay çizginin sol sınır noktası olmaktadır.



Şekil 4.20-i: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]

1553 K'de ani ağırlık azalması göstererek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ fazının $Sr_3Co_2O_{6.33-\gamma}$ ve sıvı faza ayrıştığı faz reaksiyonu oluşmakta (Reaksiyon 4.42) ve 1575 K'e (% 95.85) kadar devam etmektedir. DTA diyagramı bu sırada keskin endotermik pik oluşturmaktadır. 1575 K'den itibaren deneme sonu sıcaklığı olan 1665 K'e (% 95.48) kadar ağırlık azalması devam etmektedir. Bu çalışmada 1553 K'de gerçekleştiği belirlenen faz reaksiyonunu Jankovsky ve diğ.[34] 1542 K olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada 1553 K olarak belirlenen faz sınır çizgisi değeri Şekil 4.20-j'deki faz diyagramında * olarak işaretlenmiştir.



Şekil 4.20-j: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]

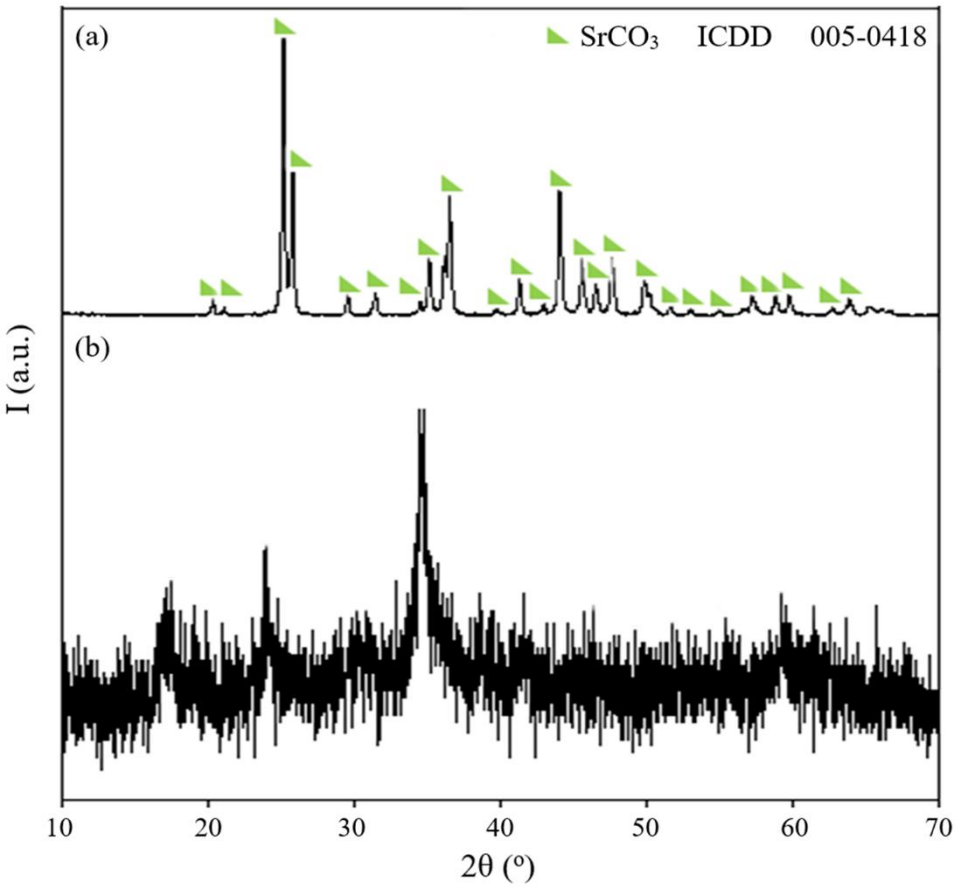
Maddenin 1665 K'den itibaren soğuma sırasında son iki faz reaksiyonunu (Reaksiyon 4.42 ve 4.35) ters yönde 1530 (% 96.02) ve 1493 K'de (% 96.30) oluşturmaya başladığı ve bu sırada TG diyagramının önce hızlı ağırlık artışı devamında ani ağırlık azalması şeklinde değişim gösterdiği görülmektedir. DTA diyagramı soğuma sırasında meydana gelen bu faz reaksiyonlarından ilkini zayıf ikincisini daha şiddetli olmak üzere iki ekzotermik pik vererek desteklemektedir. Sıcaklığın düşmesi ile birlikte maddenin ağırlığında yavaş bir hızla artma olduğu ve ısıtma sırasında 1192 K'de oluşturduğu faz reaksiyonunu soğuma sırasında $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'in havanın O_2'ni kullanarak $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4'e bozunması (Reaksiyon 4.4'ün tersi) şeklinde oluşan faz reaksiyonunu belirli bir gecikme (histerezis) göstererek 1108 K'de oluşturmaya başladığı görülmektedir. Bu gecikme $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'ten $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşurken ayrılan CoO'nin havanın O_2'si ile Co_3O_4'i gecikmeli olarak daha düşük sıcaklıklarda oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

TG diyagramına göre madde oda sıcaklığından itibaren sıvı fazın oluşmaya başladığı 1490 K'e kadar ısıtıldığında bünyesinden O_2 kaybetmekte ve % 2.39 ağırlık azalmasına uğramaktadır.

Bütün bu termal analiz bulgularından maddenin ısıtma sırasında yaklaşık 650 K'den itibaren bünyesinden O_2 kaybettiği ve soğuma sırasında ise havadaki O_2'i bünyesine bağladığı görülmektedir. Isıtma sırasında endotermik olarak oluşan faz dönüşüm reaksiyonları soğutma sırasında ekzotermik olarak oluşmaktadır.

4.4.14.2. Molce $n_{Sr(NO3)2}$: $n_{Co(NO3)2\cdot6H2O}$: n_{AC} = 0.1 : 0.1 : 0.3 Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ Karışımı ($(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$)

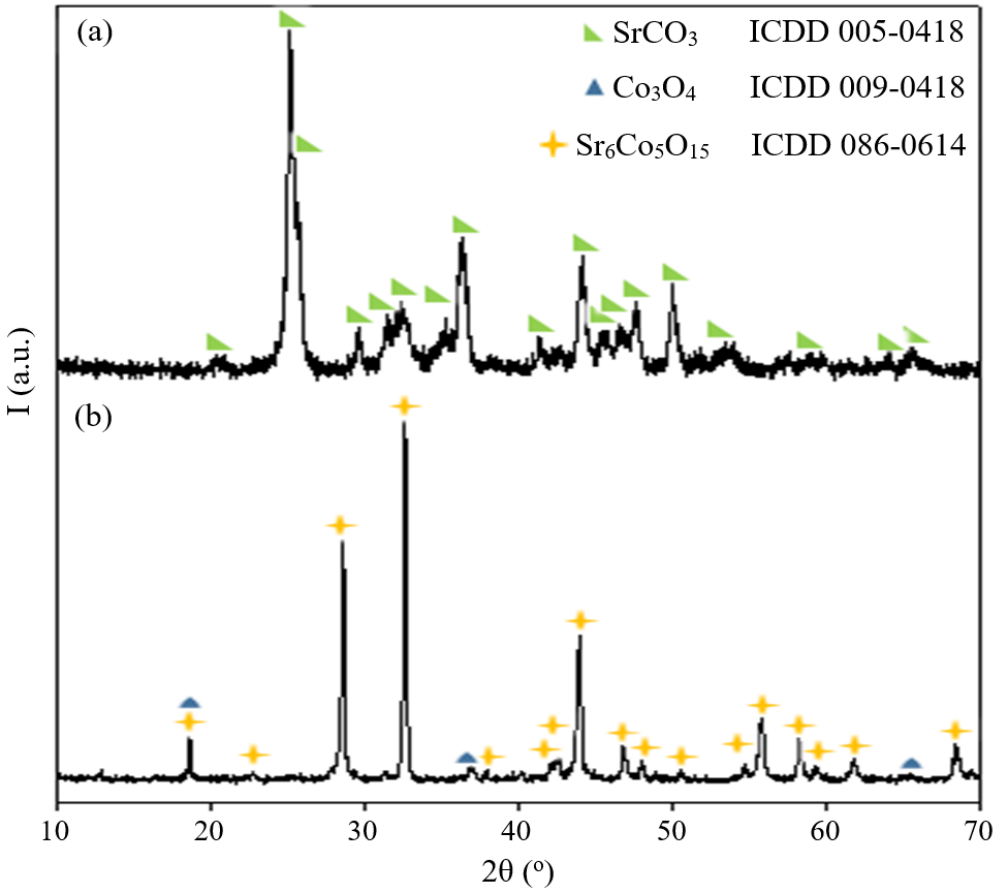
$Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'ın kimyasal bileşimi hakkında önemli bilgi sunması bakımından Bölüm 3.4.1'de açıklandığı şekilde $C_{Sr(NO3)2}$: C_{AC} = 0.1 : 0.3 molar konsantrasyon oranı kullanılarak sentezlenen $SrCO_3$'ın ve Bölüm 3.4.2'de açıklandığı şekilde $C_{Co(NO3)2\cdot6H2O}$: C_{AC} = 0.1 : 0.3 molar konsantrasyon oranı kullanılarak sentezlenen $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'ın XRD diyagramları Şekil 4.58'de gösterilmiştir. $SrCO_3$'ın XRD diyagramı maddenin kristallenerek çöktüğünü ve $SrCO_3$'a ait ICDD 005-0418 kartındaki tüm piklerle uyum içinde olduğunu göstermektedir. $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'ın XRD diyagramı maddenin tamamen amorf yapıda olmadığını bilakis monoklinik kristal yapısındaki rozazit mineralinin ($(Cu,Zn)_2(OH)_2CO_3$) kristal yapısı ile aynı kristal yapıda kristallenmeye başladığını göstermektedir. $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'ın XRD diyagramı rozazite ait XRD diyagramındaki (ICDD 036-1475) şiddetli pikleri (maksimum şiddetteki pik 2θ = 34.5 A^o) oluşturmaya başladığını göstermektedir. Dolayısı ile sentezlenen $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$ düşük kristalinitededir. Ayrıca, maddenin XRD diyagramında bulunan piklerin, rozazite ait hidroksi ve karbonat grubuna ait piklerle de iyi bir uyum içinde olduğu görülmektedir. Gonzalez-Lopez ve diğ. [101,104] amorf yapıdaki kobalt bazik karbonatın ($n_{Co(OH)2}$: n_{CoCO3} : n_{H2O} molar oranı 1 : 1 : 1) çözelti içinde günlerce bekletilmesi sırasında bünyesindeki kimyasal bağlı H_2O moleküllerini bırakarak rozazit kristal yapısı ile aynı $Co_2(OH)_2CO_3$ kimyasal formülünde monoklinik kristal yapıya ($n_{Co(OH)2}$: n_{CoCO3} molar oranı 1 : 1) dönüştüğünü belirlemişlerdir.



Şekil 4.58: $SrCO_3$ (a) ve kristallenmeye başlayan amorf $Co(OH)(CO_3)_{0.5}{\cdot}0.5H_2O$ (b) 'ın XRD diyagramları

Bölüm 3.4.5'te açıklandığı şekilde 298 K'de 1 L çözeltide $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2{\cdot}6H2O}$: C_{AC} = 0.1 : 0.1 : 0.3 molar konsantrasyon oranları kullanılarak çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. AC miktarı çöktürme reaksiyonlarının tamamlanması için gerekli stokiometrik miktarın % 50 fazlasıdır. Reaksiyon başlangıcında çözeltinin pH değeri 8.904'dir. $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}{\cdot}0.5H_2O$ çökelti oluşumu tamamlandığında çözeltinin pH değeri 8.071 olmaktadır (Tablo 4.16).

Oda sıcaklığında kurutulan çökeltinin ($(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$) XRD diyagramı (Şekil 4.59) sadece $SrCO_3$'ın (ICDD 005-0418) piklerini içermektedir. Amorf yapıda olduğu için karışımda bulunan $Co(OH)(CO_3)_{0.5}{\cdot}0.5H_2O$'ı XRD ile belirlemek mümkün olmamıştır.



Şekil 4.59: $(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$ (a) ve $(SC\text{-}CHCH)_{0.3\text{-}1473}$ (b)'in XRD diyagramları

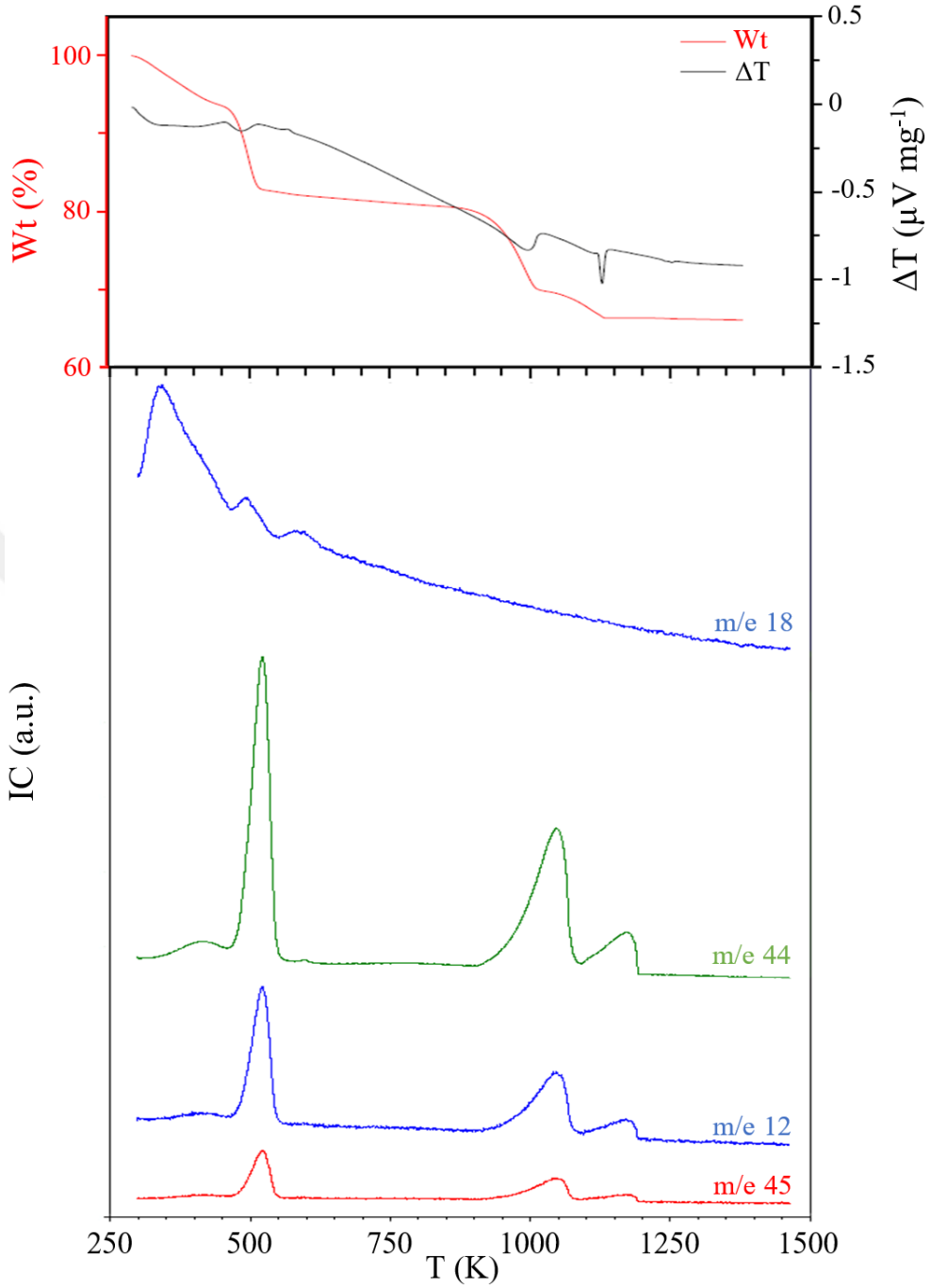
$(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$ karışımının n_{CHCH} : $(n_{CHCH} + n_{SC})$ mol oranı ICP-OES analizi sonucu 0.4985 şeklinde belirlenmiştir ve olması gereken 0.50 değerine çok yakın bir değerdir. Kantitatif analiz sonuçları çökeltinin ekimolar oranda $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'dan oluştuğunu göstermiştir. ICP-OES ile yapılan kantitatif analiz ile karışımın ekimolar oranda $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ kimyasal bileşiminde ve n değerinin 1.775 olduğu belirlenmiştir. n değeri hem $Co(OH)(CO_3)_{0.5}$'a bağlı yapısal H_2O'nun mol miktarını hem de karışımın tane yüzeylerinde fiziksel olarak adsorbe olan nemin mol miktarını içermektedir.

Madde tartımı alındıktan sonra MS cihazının dengeye gelmesi için yaklaşık 1 saat süre ile dinamik hava ortamında kaldığı için içerdiği nemin bir miktarı maddeyi terketmiştir. XRD sonuçları ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'ın TG diyagramının değerlendirilmesinden (Bölüm 4.4.11) elde edilen bilgiler ışığında $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'yı ekimolar oranda içeren karışımın TG diyagramından (Şekil 4.60) karışımın 807 K'de 1 mol $SrCO_3$ yanında 1/3 mol Co_3O_4'den ibaret olduğu belirlenmiştir. TG diyagramında karışım 807 K'de % 81.05 ağırlık değerine erişmektedir. 807 K'deki bileşim referans noktası olarak alınarak maddenin

başlangıç bileşiminin ekimolar oranda $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 1.532H_2O$'den oluştuğu belirlenmiştir. MS sisteminin dengeye gelmesi için geçen süre içinde dinamik kuru hava ortamında çalışıldığı için n değeri 1.775'den 1.532 değerine azalmıştır.

Karışımdaki maddelerin çok düşük çözünürlüklerinden dolayı çökeltinin süzülüp saf su ile durulanması sırasında karışımın mol oranının değişmesi söz konusu değildir. Termodinamik irdeleme sonucu ile kantitatif analiz sonuçları uyum içindedir ve $(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$ karışımının molce % 50 $SrCO_3$ ve % 50 $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'dan oluştuğunu desteklemektedir. Karışım ekimolar oranda $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ içerdiği için $(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$ ayrıca $(SC\text{-}CHCH)_e$ şeklinde de ifade edilebilir.

$(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$'nin TG/DTA-MS diyagramları Şekil 4.60'da gösterilmiştir.



Şekil 4.60: $(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$'nin TG/DTA-MS diyagramları ($(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$: 40.383 mg, ısıtma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

TG diyagramı $(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$'nin oda sıcaklığından itibaren ağırlık kaybetmeye başladığını göstermektedir. Bu davranış maddenin nemli olduğunu göstermektedir. Çok miktarda sentezlenen maddenin seramik tabak içinde kalın tabaka oluşturması nedeni ile laboratuvar şartlarında oda sıcaklığında kurutulması sırasında içerdiği nemden tamamen arınmadığı anlaşılmaktadır. MS diyagramları oda sıcaklığından itibaren H_2O çıkışı olduğunu (m:e = 18 (H_2O^+)) teyit etmektedir. DTA diyagramında su çıkışı olduğu elde edilen yayvan endotermik

pikten anlaşılmaktadır. Sıcaklık 476 K'e geldiğinde TG diyagramı % 93.39 ağırlık değerine erişmektedir. % 93.39 ağırlık değeri maddenin nemini kaybettiğinde oluşması gereken teorik ağırlık değeridir. 476 K'e kadar maddeden içerdiği nem buharlaşmaktadır (Reaksiyon 4.64).

$$Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 1.532\ H_2O \leftrightarrows Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O + 1.032\ H_2O \qquad (4.64)$$

Maddeden nem ve kimyasal bağlı su buharlaştığında teorik ağırlık değeri % 90.18 olmaktadır. TG diyagramı bu ağırlık değerine 507 K'de ulaşmaktadır. Ancak bu ağırlık değerinin oluşması sırasında maddenin hidroksil ve karbonat gruplarından H_2O ve CO_2 kaybı başlamaktadır. Bu durum 476 K'den itibaren 546 K'de TG diyagramında elde edilen dönüm noktası sıcaklığına kadar maddenin kimyasal bağlı H_2O'u, hidroksil gruplarından oluşan H_2O'u ve CO_2'i birlikte kaybettiğini göstermektedir. Dehidratasyon sırasındaki oksitlenme sonucu 546 K'e kadar $Co_2O_3{\cdot}H_2O$ ve devamında Co_2O_3 oluşmaktadır (Reaksiyon 4.56, 4.57 ve 4.58). 546 K'de karışım 1 mol $SrCO_3$ yanında 0.366 mol Co_2O_3 ve 0.134 mol $Co_2O_3\cdot H_2O$'dan oluşmaktadır. 476 - 546 K aralığında birlikte H_2O (m:e = 18 (H_2O^+)) ve CO_2 (m:e = 44 (CO_2^+)) çıkışı olduğunu MS diyagramları teyit etmektedir. Endotermik bozunma reaksiyonlarının yanı sıra kobaltın 2+ değerlikten 3+ değerliğe oksitlenmesi söz konusu olduğu için ekzotermik reaksiyon da oluşmaktadır. 476 - 546 K aralığında DTA diyagramında endotermik olarak başlayan pikin devamında ekzotermiğe ve sonra tekrar endotermiğe dönüşmesi birlikte oluşan endotermik ve ekzotermik reaksiyonların neticesinde oluşmaktadır.

546 K'den (% 82.86) 807 K'e (% 81.05) kadar $Co_2O_3\cdot H_2O$'dan Co_2O_3 ve Co_2O_3'den O_2 kaybı ile Co_3O_4 oluşmaktadır (Reaksiyon 4.58 ve 4.59). Geniş sıcaklık aralığında oluşan H_2O ve O_2 miktarı az olduğu için MS ile belirlenmeleri mümkün olmamıştır. 807 K'e gelindiğinde karışım $SrCO_3$ ve Co_3O_4'den oluşmaktadır.

807 K'deki % 81.05 ağırlık değerinden 900 K'deki % 80.62 ağırlık değerine kadar karışım düşük ağırlık kaybı hızı ile bozunmaya devam etmektedir.

Karışım 900 K'den itibaren 1071 K'deki (% 70.25) dönüm noktasına kadar hızlı, 1071 K'den itibaren 1205 K'e (% 66.35) kadar yavaş ağırlık kaybına uğramaktadır. MS diyagramlarında oluşan farklı büyüklükteki pikler hızlı bozunma sıcaklık aralığında fazla ve yavaş bozunma sıcaklık aralığında az miktarda olmak üzere CO_2 oluştuğunu göstermektedir (m:e = 44 (CO_2^+), 12 (C^+)). CO_2, $SrCO_3$'ın bozunmasından oluşmaktadır (Reaksiyon 4.1). DTA diyagramı 1190 K'de keskin endotermik pik oluşturmaktadır.

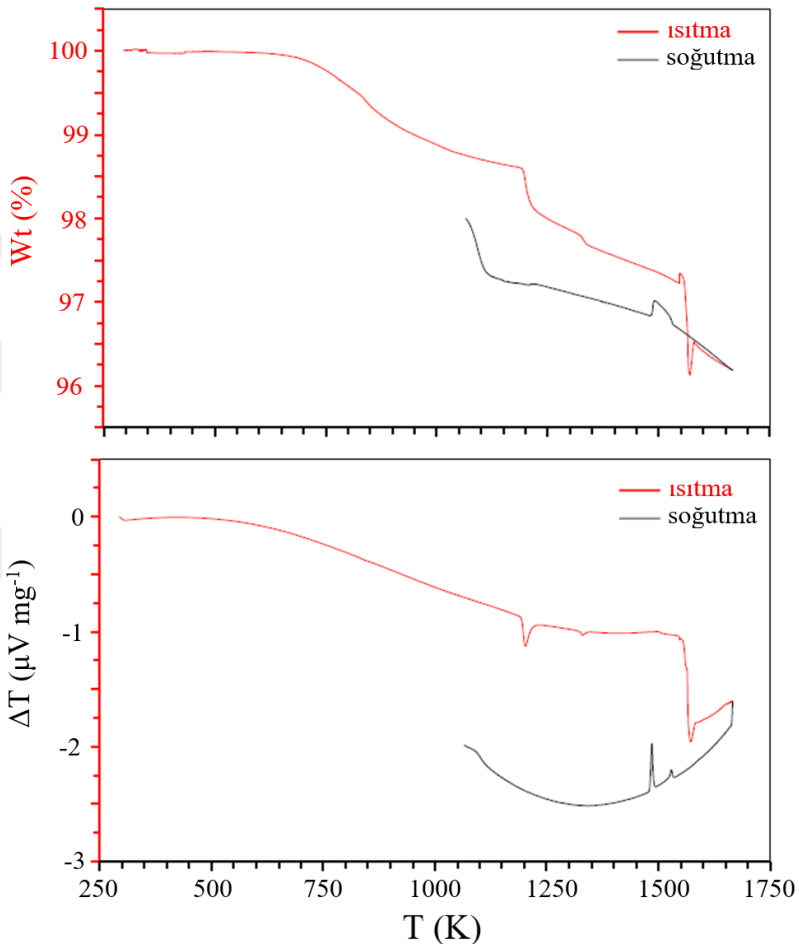
Bölüm 4.4.11'de açıklanan XRD ve FT-IR bulguları da dikkate alınarak 900 K'den itibaren $SrCO_3$'ın bozunması ile birlikte oluşan SrO (Reaksiyon 4.1) karışımda bulunan Co_3O_4 ile reaksiyona girerek non-stokiometrik yapıda $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.3). Devamında Jankovsky ve diğ. [34]'nin 1176 K olarak belirledikleri sıcaklıkta $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'nın Co_3O_4 ile reaksiyonu sonucu $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşmaktadır (Reaksiyon 4.4). Yatışkın durum sağlanmamışsa ve reaksiyona girmemiş az miktarda Co_3O_4 arta kalmışsa bozunarak CoO oluşturmakta (Reaksiyon 4.2) ve önce SrO ile reaksiyona girerek $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ (Reaksiyon 4.5) sonra $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ile reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ (Reaksiyon 4.6) oluşturmaktadır. Ayrıca, reaksiyona girmemiş $SrCO_3$ allotropik dönüşüme uğramaktadır.

1205 K'deki % 66.35 ağırlık değeri ve başlangıç $(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$ karışımının kimyasal bileşim ağırlığı dikkate alınarak yapılan stokiometrik hesaplamalar sonucu bu sıcaklıkta oluşan stronsiyum kobaltitin $Sr_2Co_2O_5$ ($SrCoO_{2.5}$) kimyasal bileşiminde olduğu hesaplanmıştır. Sıcaklığın 1205 K'den deneme sonu sıcaklığı olan 1468 K'e (% 66.08) kadar ısıtılması sırasında madde az da olsa O_2 kaybetmeye devam etmekte ve stronsiyum kobaltitin kimyasal bileşimi $Sr_2Co_2O_{4.906}$ ($SrCoO_{2.453}$) olmaktadır. Sıcaklığın 1205 K'den 1468 K'e artması sırasında stronsiyum kobaltitin O_2 kaybetmesi bünyesindeki oksijen içeriğinin denge oksijen değerine eriştiğini göstermektedir.

Oluşan stronsiyum kobaltitteki oksijen stokiometrisi değeri nem içeren başlangıç maddesinin bileşiminin ağırlığı referans noktası olarak alınarak hesaplanmıştır. Maddenin nem miktarı deneme başlangıcında MS sisteminin dengeye gelmesi sırasında etkilenmektedir. Stronsiyum kobaltitteki oksijen stokiometrisinin yüksek sıcaklıklarda karbonatlaştırma yöntemi ve oda sıcaklığında volumetrik analiz (iyodometrik titrasyon) ile belirlenmesi sırasında böyle bir durum söz konusu değildir. Stronsiyum kobaltit Sr, Co ve O atomlarından oluştuğu için analize tabi tutulacak numunenin oksijen stokiometrisini bu yöntemlerle daha kesin olarak belirlemek mümkündür.

Bölüm 3.5.2'de açıklandığı şekilde $(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$'in 1473 K'de iki kademede toplam 5 saat süre ile ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan maddenin $(SC\text{-}CHCH)_{0.3\text{-}1473}$) XRD diyagramı (Şekil 4.59) başlıca $Sr_6Co_5O_{15}$ (ICDD 086-0614) ve çok zayıf şiddette Co_3O_4'in (ICDD 009-0418) piklerini içermektedir. Ekimolar oranda Sr ve Co içeren maddenin $n_{Sr6Co5O15}$: n_{Co3O4} mol oranı 1 : 1/3 şeklindedir. Jankovsky ve diğ. [34]'nin önerdiği faz diyagramına göre oda sıcaklığında $Sr_6Co_5O_{15}$ ve Co_3O_4 kararlı olan fazlardır. XRD diyagramı ile faz diyagramı uyum içindedir.

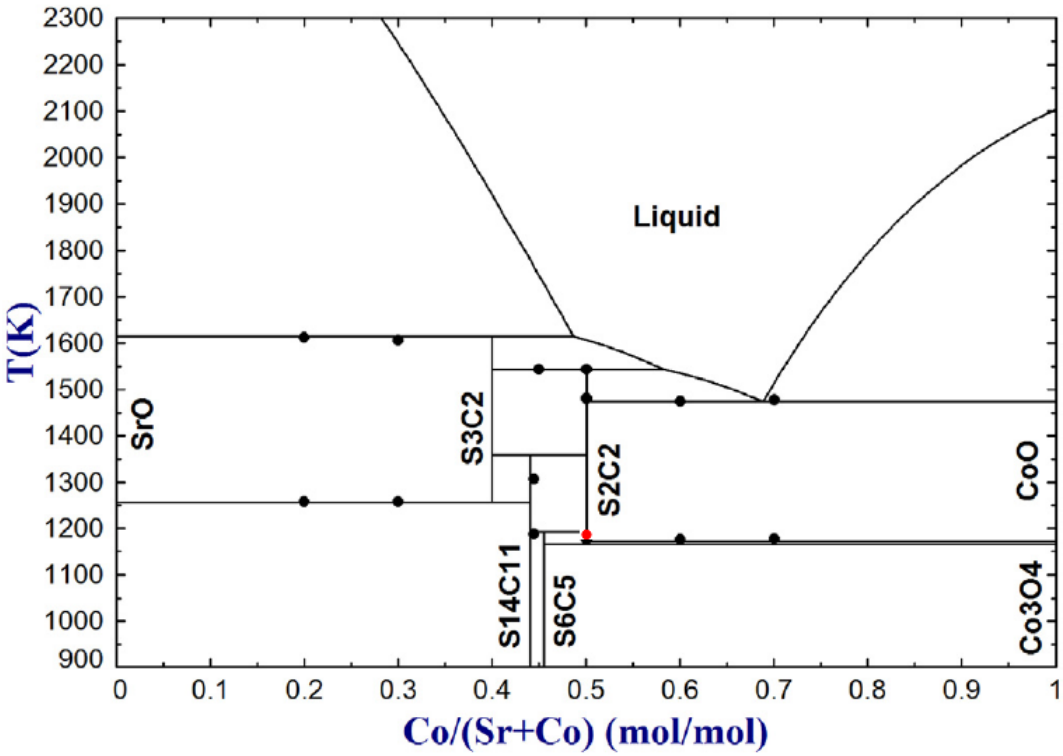
$(SC\text{-}CHCH)_{0.3\text{-}1473}$'in 1665 K'e ısıtılıp soğutulması sırasında elde edilen TG/DTA diyagramları Şekil 4.61'de gösterilmiştir. Bu diyagramların değerlendirilmesindeki amaç ekimolar oranda $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve farklı molar konsantrasyon oranlarında AC karışımı kullanılarak gerçekleştirilen deneme sonuçlarının karşılaştırılması ve Jankovsky ve diğ. [34]'nin önerdikleri faz diyagramı için ek faz sınır çizgisi değerlerinin elde edilmesidir.



Şekil 4.61: $(SC\text{-}CHCH)_{0.3\text{-}1473}$'ün TG/DTA diyagramları ($(SC\text{-}CHCH)_{0.3\text{-}1473}$: 39.776 mg, ısıtma ve soğutma hızı: 5 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

TG diyagramından $(SC\text{-}CHCH)_{0.3\text{-}1473}$'nin 650 K'e kadar ısıtılması sırasında kararlılığını koruduğu ve 650 K'den itibaren 1191 K'e kadar yavaş bir şekilde bünyesinden O_2 kaybederek ağırlık azalmasına uğradığı görülmektedir. 1191 K'de (% 98.59) ani ağırlık azalması başlamakta ve 1215 K'e (% 98.15) kadar dar sıcaklık aralığında devam etmektedir. Bu sıcaklık aralığında $Sr_6Co_5O_{15\text{-}\beta}$ ve Co_3O_4 reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_{5\text{-}\delta}$ ($SrCoO_{2.5\text{-}\delta}$) oluşturmakta ve aynı zamanda O_2 çıkışı olduğu için bu faz reaksiyonu sırasında hızlı ağırlık azalması görülmektedir (Reaksiyon 4.4). DTA diyagramı 1191 K'de başlayan keskin

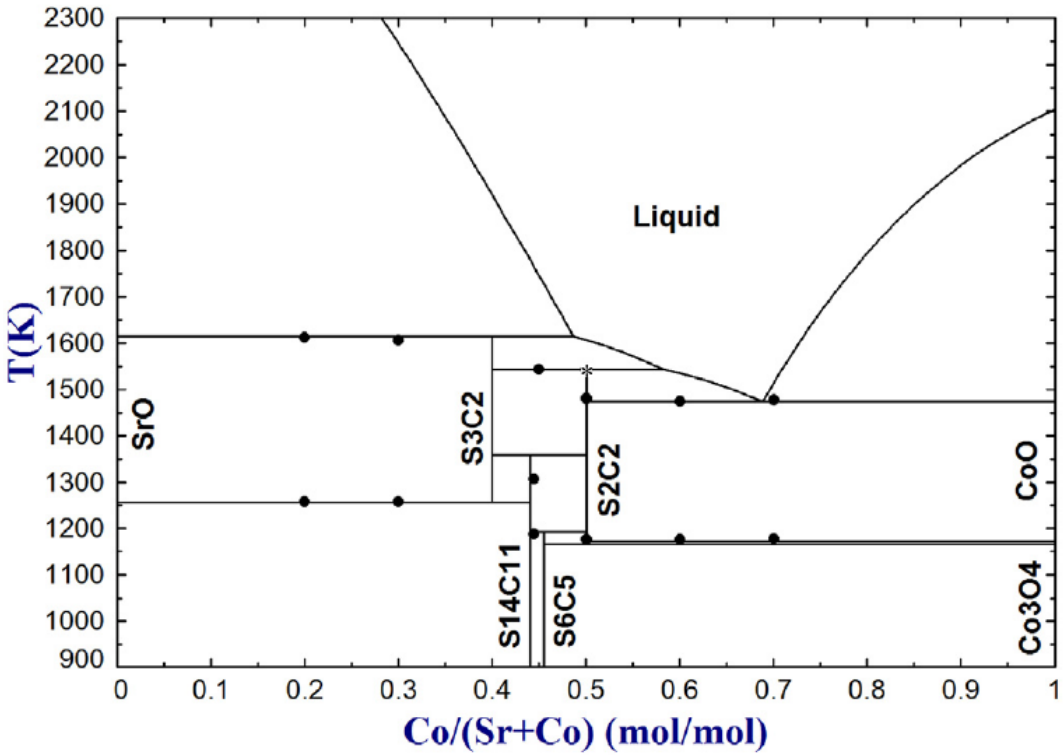
endotermik pik vererek bu faz reaksiyonunun oluşumunu desteklemektedir. Jankovsky ve diğ. [34], bu faz reaksiyonunun 1176 K'de gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen 1191 K faz sınır çizgisi değeri Şekil 4.20-k'da ● olarak işaretlenmiştir.



Şekil 4.20-k: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]

Ağırlık azalması 1215 K'den itibaren 1325 K'e (% 97.78) kadar oldukça yavaş ve bu sıcaklıktan itibaren 1336 K'e (% 97.70) kadar az bir ağırlık azalması göstermektedir. DTA diyagramı bu ağırlık azalmasını çok küçük endotermik pik vererek desteklemektedir. Gözlenmemesi gereken bu durumun maddenin dengeli ısıtılmaması sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Madde 1336 K'den itibaren ağırlık kaybetmeye devam etmekte ve 1502 K'de DTA diyagramı zayıf şiddette yayvan pik oluşturmaya başlamaktadır. Bu sıcaklıkta $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ ve CoO'den sıvı faz oluşmaktadır (Reaksiyon 4.35). Bu faz reaksiyonu da dengesiz ısıtmanın bir sonucu olarak oluşmaktadır. Oluşan ağırlık değişiminin çok az olması ve DTA diyagramındaki çok zayıf pik bu faz reaksiyonunun çok az miktarda oluştuğunu göstermektedir. Madde 1546 (% 97.22) ile 1570 K (% 96.13) aralığında önce çok az artan devamında ani azalan ve devamında tekrar az artan değişken ağırlık değişimi göstermektedir. DTA diyagramı bu aralıkta kuvvetli endotermik pik vermektedir. 1546 K'de ani ağırlık azalması göstererek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ fazının $Sr_3Co_2O_{6.33-\gamma}$ ve sıvı faza ayrıştığı faz reaksiyonu oluşmakta (Reaksiyon 4.42) ve 1570 K'e (% 96.13) kadar devam etmektedir. 1570 K'den

(% 96.13) itibaren 1579 K'e (% 96.53) kadar önce az bir artış olmakta ve devamında deneme sonu sıcaklığı olan 1666 K'e (% 96.19) kadar ağırlık azalması devam etmektedir. Bu çalışmada 1546 K'de gerçekleştiği belirlenen faz reaksiyonunu Jankovsky ve diğ. [34] 1542 K olarak belirlemişlerdir. Bu tez çalışmasında 1546 K olarak belirlenen faz sınır çizgisi değeri Şekil 4.20-l'deki faz diyagramında * olarak işaretlenmiştir.



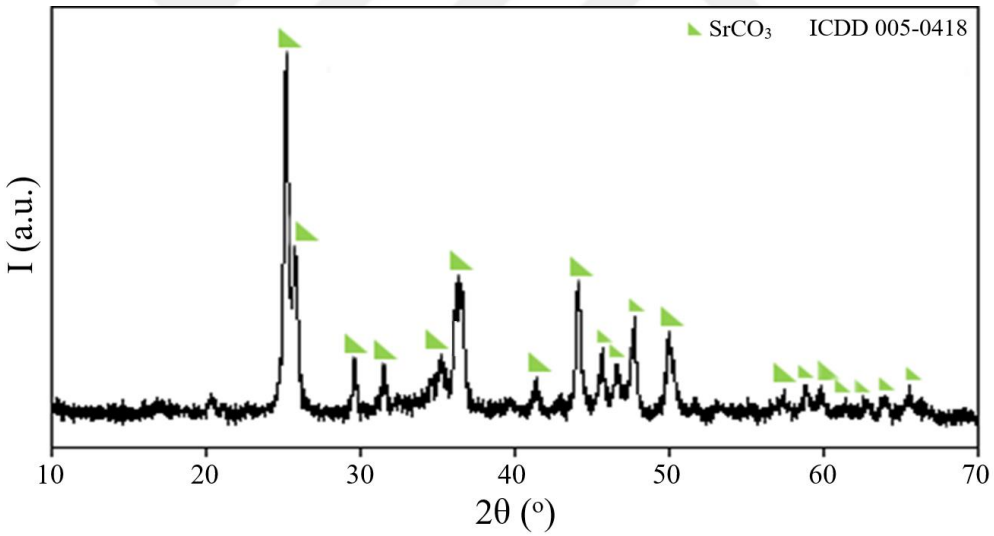
Şekil 4.20-l: Hava ortamında Sr - Co - O faz diyagramı [34]

Maddenin 1666 K'den itibaren soğuma sırasında son iki faz reaksiyonunu (Reaksiyon 4.4 ve 4.35) ters yönde 1532 K (% 96.73) ve 1491 K'de (% 97.02) oluşturmaya başladığı ve bu sırada TG diyagramının önce hızlı ağırlık artışı devamında ani ağırlık azalması şeklinde değişim gösterdiği görülmektedir. DTA diyagramı soğuma sırasında meydana gelen bu faz reaksiyonlarından ilkini zayıf ikincisini daha şiddetli olmak üzere iki ekzotermik pik vererek desteklemektedir. Sıcaklığın düşmesi ile birlikte maddenin ağırlığında yavaş bir hızla artma olduğu ve ısıtma sırasında 1191 K'de oluşturduğu faz reaksiyonunu soğuma sırasında $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'nın havanın O_2'ni kullanarak $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4'e bozunması (Reaksiyon 4.4'ün tersi) şeklinde oluşan faz reaksiyonunu belirli bir gecikme (histerezis) göstererek 1110 K'de oluşturmaya başladığı görülmektedir. Histerezis oluşma nedeni Bölüm 4.4.14.2'de açıklanmıştır.

4.4.14.3. Molce $n_{Sr(NO3)2}$: $n_{Co(NO3)2\cdot6H2O}$: n_{AC} = 0.01 : 0.01 : 0.06 Oranı Kullanılarak Kimyasal Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ Karışımı ($(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$)

Bölüm 3.4.5'de açıklandığı şekilde 298 K'de 1 L çözeltide $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2\cdot6H2O}$: C_{AC} = 0.01 : 0.01 : 0.06 molar konsantrasyon oranları kullanılarak çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. AC miktarı çöktürme reaksiyonlarının tamamlanması için gerekli stokiometrik miktarın % 200 fazlasıdır. Reaksiyon başlangıcında çözeltinin pH değeri 8.904'dir. $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot0.5H_2O$ çökelti oluşumu tamamlandığında çözeltinin pH değeri 8.610 olmaktadır (Tablo 4.16).

Oda sıcaklığında kurutulan çökeltinin ($(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$) XRD diyagramı (Şekil 4.62) sadece $SrCO_3$'ın (ICDD 005-0418) piklerini içermektedir. Amorf yapıda olduğu için karışımda bulunan $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot0.5H_2O$'ı XRD ile belirlemek mümkün olmamıştır.



Şekil 4.62: $(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$'nın XRD diyagramı

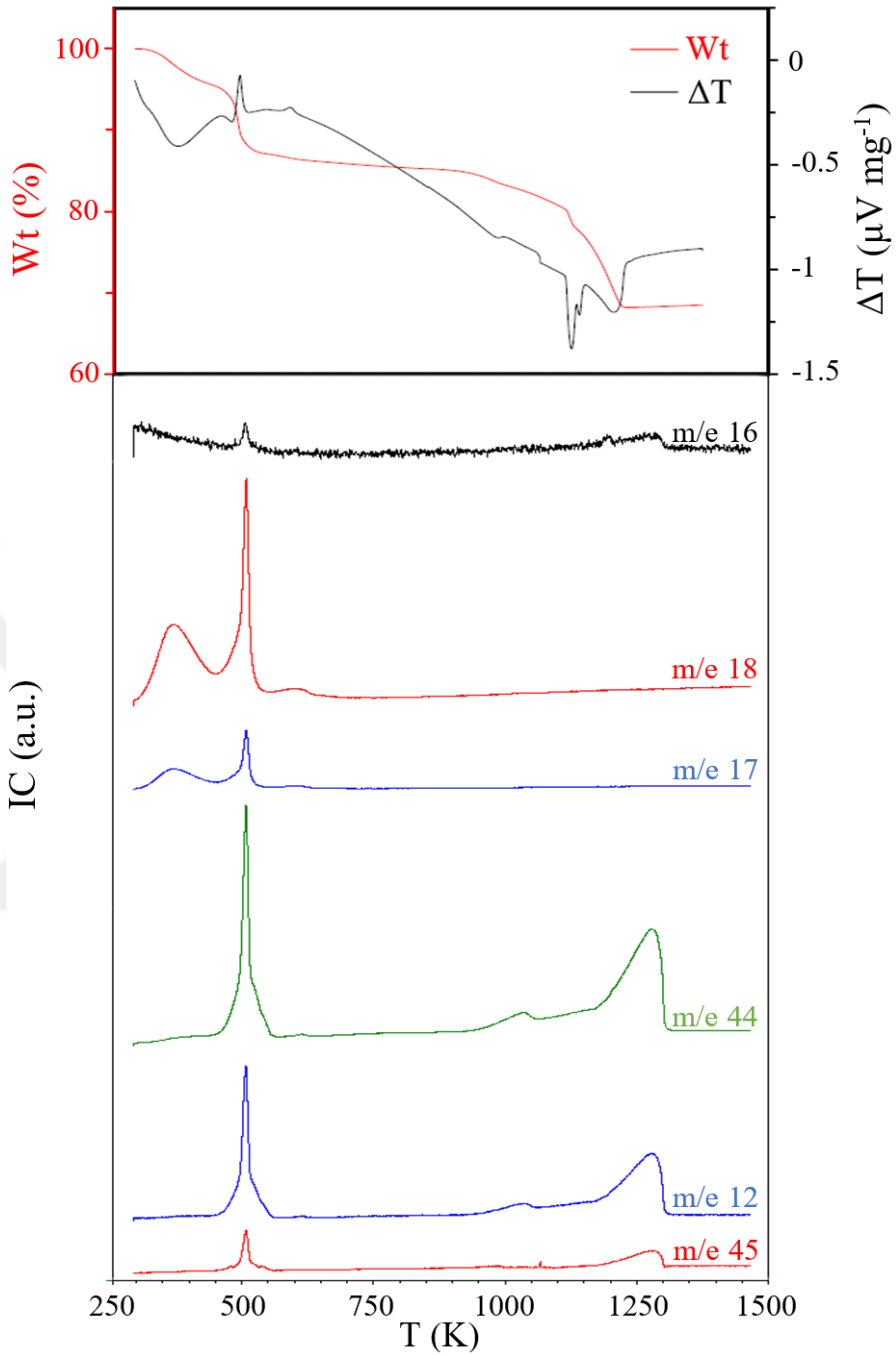
$(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$ karışımının n_{CHCH} : (n_{CHCH} + n_{SC}) mol oranı ICP-OES analizi sonucu 0.5005 şeklinde belirlenmiştir ve olması gereken 0.50 değerine çok yakın bir değerdir. ICP-OES ile yapılan kantitatif analiz ile karışımın ekimolar oranda $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ kimyasal bileşiminde ve n değerinin 0.810 olduğu belirlenmiştir. n değeri hem $Co(OH)(CO_3)_{0.5}$'a bağlı yapısal H_2O'nun mol miktarını hem de karışımın içerdiği nemin mol miktarını içermektedir. $(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$'in içerdiği nem $(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$ ve $(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$'e nazaran onda bir miktarında sentezlendiği için seramik tabak içinde laboratuar şartlarında oda sıcaklığında kurutulması sırasında daha fazla buharlaşmıştır. Termal analiz denemesi

başlamadan önce maddede 1 mol $SrCO_3$ ve 1 mol $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$ yanında 0.310 mol nem bulunmaktadır.

Madde tartımı alındıktan sonra MS cihazının dengeye gelmesi için yaklaşık 1 saat süre ile dinamik kuru hava ortamında kaldığı için içerdiği nemin bir miktarı maddeyi terketmiştir. XRD sonuçları ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'ın TG diyagramının değerlendirilmesinden (Bölüm 4.4.11) elde edilen bilgiler ışığında $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'yı ekimolar oranda içeren karışımın TG diyagramından (Şekil 4.63) karışımın 801 K'de 1 mol $SrCO_3$ yanında 1/3 mol Co_3O_4'den oluştuğu belirlenmiştir. TG diyagramında karışım 801 K'de % 85.55 ağırlık değerine erişmektedir. 801 K'deki bileşimin ağırlığı referans noktası olarak alınarak maddenin başlangıç bileşiminin 1 mol $SrCO_3$ ve 1 mol $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5$ yanında 0.211 mol nemden oluştuğu belirlenmiştir. MS sisteminin dengeye gelmesi için geçen süre içinde dinamik kuru hava ortamında çalışıldığı için n değeri 0.810'dan 0.711'e azalmıştır.

Karışımdaki maddelerin çok düşük çözünürlüklerinden dolayı çökeltinin süzülüp saf su ile durulanması sırasında karışımın mol oranının değişmesi söz konusu değildir. Termodinamik irdeleme sonucu ile kantitatif analiz sonuçları uyum içindedir ve $(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$ karışımının molce % 50 $SrCO_3$ ve % 50 $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'dan oluştuğunu desteklemektedir. Karışım ekimolar oranda $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ içerdiği için $(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$ ayrıca $(SC\text{-}CHCH)_e$ şeklinde de ifade edilebilir.

$(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$'nın TG/DTA-MS diyagramları Şekil 4.63'te gösterilmiştir. $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O}$: C_{AC} = 0.1 : 0.1 : 0.2 ve 0.1 : 0.1 : 0.3 molar konsantrasyon oranları kullanılarak sentezlenen çökeltilerin termal analizinde kullanılan 5 K dakika^{-1} ısıtma hızı yerine 0.01 : 0.01 : 0.06 molar konsantrasyon oranının kullanılarak sentezlenen çökeltinin termal analizi sırasında iki katı ısıtma hızı olan 10 K dakika^{-1} ısıtma hızı kullanılmıştır.



Şekil 4.63: $(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$'nın TG/DTA-MS diyagramları ($(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$: 49.561 mg, ısıtma hızı: 10 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

Termal analiz denemesi MS sisteminde denge durumu oluştuktan sonra başladığında TG diyagramında ağırlık azalması ve MS diyagramlarından sadece H_2O çıkışı (m:e = 18 (H_2O^+), 17 (OH^+)) olduğu görülmektedir. Su çıkışını DTA diyagramı yayvan endotermik pik vererek desteklemektedir. Stokiometrik hesaplamalar ile maddenin sadece nem kaybettiğinde ağırlığının % 98.57 olacağı hesaplanmıştır. TG diyagramı bu ağırlık değerine 362 K'de

erişmektedir. Maddeden ısıtma sırasında hem nem ve hem de kimyasal bağlı H_2O buharlaştığında teorik ağırlık değeri % 95.19 olmaktadır. TG diyagramı bu ağırlık değerine 468 K'de erişmektedir ve dönüm noktası oluşturmaktadır (Reaksiyon 4.65).

$$Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.711\ H_2O \leftrightarrows Co(OH)(CO_3)_{0.5} + 0.711\ H_2O \quad (4.65)$$

468 K'den itibaren 543 K'e (% 87.40) kadar olan sıcaklık aralığında hem hidroksil gruplarının bozunmasından oluşan H_2O ve hem de karbonat gruplarının bozunmasından oluşan CO_2 birlikte maddeyi terketmektedir. 543 K'e kadar 1 mol $SrCO_3$ yanında 0.375 mol Co_2O_3 ve 0.125 mol $Co_2O_3\cdot H_2O$ oluşmaktadır (Reaksiyon 4.57 ve 4.58). 468 - 543 K aralığında birlikte H_2O (m:e = 18 (H_2O^+) ve 17 (OH^+)) ve CO_2 (m:e = 44 (CO_2^+)) çıkışı olduğunu MS diyagramları teyit etmektedir. Endotermik bozunma reaksiyonlarının yanı sıra kobaltın 2+ değerlikten 3+ değerliğe oksitlenmesi söz konusu olduğu için ekzotermik reaksiyon da oluşmaktadır. DTA diyagramında ekzotermik etkinin endotermik etkiye çok baskın geldiği, elde edilen keskin ekzotermik pikten anlaşılmaktadır.

543 ile 801 K arasında $Co_2O_3\cdot H_2O$'den Co_2O_3 ve Co_2O_3'den O_2 kaybı ile Co_3O_4 oluşmaktadır (Reaksiyon 4.58 ve 4.59). 801 K'e gelindiğinde karışımın kimyasal bileşimi 1 mol $SrCO_3$ yanında 1/3 mol Co_3O_4 şeklindedir.

801 K'deki % 85.55 ağırlık değerinden 932 K'deki % 85.12 ağırlık değerine kadar karışım çok düşük bir ağırlık kaybı hızı ile bozunmaya devam etmektedir.

Karışımın ağırlığında, 932 K'den itibaren 1184 K'deki (% 80.16) keskin dönüm noktasına kadar yavaş bir azalma olmaktadır. DTA diyagramında yayvan endotermik pik oluşurken MS diyagramı CO_2 (m : e = 44 (CO_2^+), C (12^+)) piki oluşumunu göstermektedir (Reaksiyon 4.1). 1184 K'de ani ağırlık azalması başlamakta ve karışım 1199 K'de (% 78.17) dönüm noktası göstererek hızlı bir şekilde ağırlık kaybetmeye devam etmektedir. DTA diyagramı yayvan endotermik pik içinde ilki 1194 K'de minimum gösteren oldukça şiddetli ve ikincisi 1211 K'de minimum gösteren zayıf şiddette keskin endotermik pikler oluşturmaktadır. İkisi de dar sıcaklık aralığında oluşan bu piklerden biri stronsiyum kobaltit oluşturmadan arta kalan $SrCO_3$'ın allotropik dönüşümüne diğeri Co_3O_4'ten CoO oluşumuna aittir. $SrCO_3$'ın bozunması sonucu oluşan SrO, Co_3O_4 ve onun bozunma ürünü olan CoO ile reaksiyona girerek önce $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve devamında $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşturmaktadır.

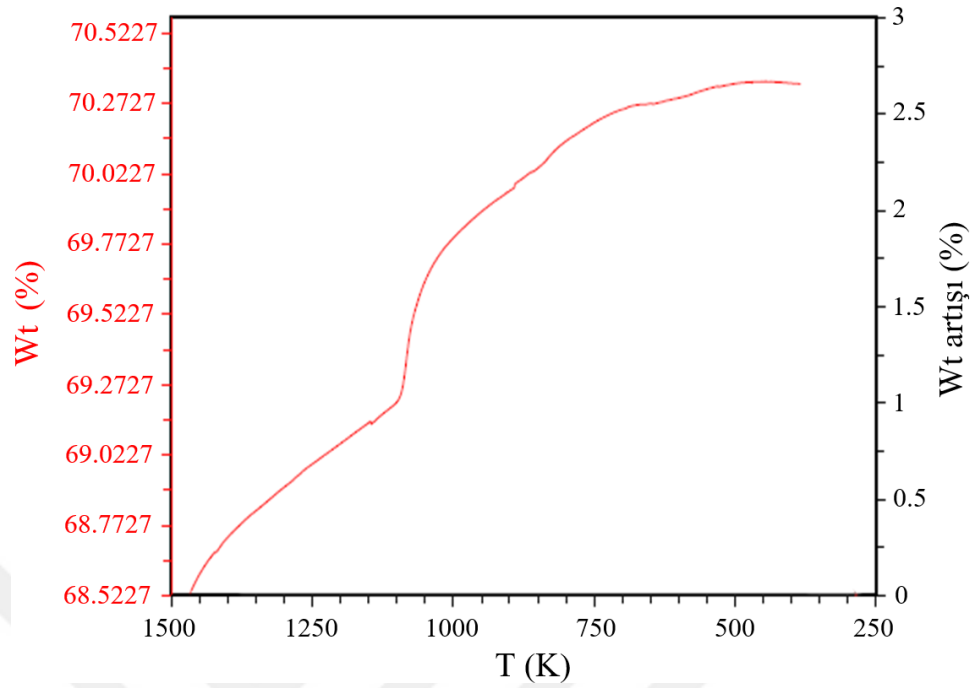
1304 K'de ağırlık azalması durmakta ve $SrCO_3$'tan CO_2 oluşumuna ait yayvan endotermik pikin oluşumu son bulmaktadır. Önceki $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2\cdot6H2O}$: C_{AC} = 0.1 : 0.1 : 0.2 ve 0.1 : 0.1 : 0.3 molar konsantrasyon oranları kullanılarak sentezlenen maddelerin termal analizlerinde TG diyagramlarında yaklaşık yatay gidişe 1205 K'de erişilirken 0.01 : 0.01 : 0.6 molar konsantrasyon oranı kullanılarak sentezlenen maddenin TG diyagramında yaklaşık yatay gidişe 100 K'lik daha yüksek sıcaklık değerinde erişilmiş olmaktadır. Bunun başlıca nedeni bu termal analizde önceki termal analizlere göre iki misli ısıtma hızının (10 K dakika^{-1}) kullanılmış olmasıdır. Yüksek ısıtma hızı, $SrCO_3$'ın endotermik olan bozunma reaksiyonunun gerçekleşmesi için gereken ısıyı geç aldığından gecikmeli olarak daha yüksek sıcaklıklarda bozunmasına neden olmuştur.

TG diyagramı 1304 K'de % 68.23 ağırlık değeri göstermektedir. Stokiometrik hesaplamalar, bu sıcaklıkta oluşan bileşiğin $SrCoO_{2.20}$ ($Sr_2Co_2O_{4.40}$) kimyasal formülünde olduğunu göstermektedir. TG diyagramı 1304 K'den (% 68.23) deneme sonu sıcaklığı olan 1465 K'e (% 68.52) kadar ağırlık artışı göstermektedir. Aslında maddenin artan sıcaklıkla birlikte ağırlık azalması göstermesi gerekmektedir. Bu anormal davranışın nedeni hızlı ısıtmadan dolayı SrO, Co_3O_4 ve CoO arasında havanın O_2'inin de katılımıyla stronsiyum kobaltit oluşumu için gerekli sürenin verilmemiş olmasıdır. Stronsiyum kobaltit oluşumu difüzyona dayalı reaksiyon sonucu oluştuğu için kütle aktarımı için uzun sürelere ihtiyaç vardır. Madde, termal analiz denemesi tamamlanıp oda sıcaklığına soğutulduğunda termal analizde kullanılan alümina krozenin şeklinde ancak oldukça küçük boyutlarda son derece sert madde oluşturmaktadır. Madde ısıtılma sırasında sinterlenerek çok yoğun hale gelmekte ve öğütülmesi oldukça zorlaşmaktadır. Gözenek içermeyen bu yapıya O_2'nin difüzlenmesi ancak katı hal difüzyonu ile mümkün olmaktadır. Katı hal difüzyonu ise uzun sürelere ihtiyaç göstermektedir. Bu nedenle fazla miktarda stronsiyum kobaltit sentezlemek için arada bir defa öğütülerek dikey fırında 1473 K'de toplam 5 saat süre ile maddeye ısıl işlem uygulanması gerekmiştir.

Madde 1465 K'de $SrCoO_{2.248}$ ($Sr_2Co_2O_{4.496}$) kimyasal bileşimine erişmektedir. Bu denemede elde edilen stronsiyum kobaltitteki oksijen stokiometrisinin molce $n_{Sr(NO3)2}$: $n_{Co(NO3)2\cdot6H2O}$: n_{AC} = 0.1 : 0.1 : 0.2 ve 0.1 : 0.1 : 0.3 oranları kullanılarak elde edilen çökeltilerin termal analizleri sırasında oluşan stronsiyum kobaltitteki oksijen stokiometrisinden küçük olduğu görülmektedir. Hızlı ısıtmadan dolayı SrO, Co_3O_4, CoO ve havanın O_2'i arasındaki katı hal

difüzyonuna dayalı stronsiyum kobaltit oluşum reaksiyonunun gerçekleşmesi için gerekli süre verilmediği için stronsiyum kobaltitteki olması gerekli oksijen denge değerine ulaşılamamıştır. Bu nedenle maddenin 1304 K'den 1465 K'e termal analiz sisteminde ısıtılması sırasında havanın O_2'i ile reaksiyona girmeye devam ettiği için ağırlığında artış gözlenmektedir. Maddenin 1304 K'den 1465 K'e ısıtılması sırasında ağırlığında azalma olması gerekirken artış meydana gelmesi, stronsiyum kobaltitteki oksijenin denge oksijen değerine erişmediğini göstermektedir.

$(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$'ın termal analiz sırasında 1465 K'e ısıtılıp devamında 382 K'e (% 70.34) soğutulması ile elde edilen TG diyagramı (Şekil 4.64) maddenin ağırlığının 650 K'e kadar sürekli arttığı görülmektedir. 1084 K'de başlayan ve 1057 K'de sona eren hızlı ağırlık artışı $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'ın havanın O_2'i ile birleşerek $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ile Co_3O_4'ı oluşturduğu ekzotermik reaksiyon sırasındaki ağırlık artışını göstermektedir. Isıtma sırasında ters yönde oluşan bu reaksiyon, soğutma sırasında yaklaşık 100 K kadar daha düşük sıcaklıkta gecikmeli olarak (histerezis) oluşmaktadır. Bu gecikme, $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'ten $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşurken ayrılan CoO'nin havanın O_2'i ile Co_3O_4'i gecikmeli olarak daha düşük sıcaklıklarda oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Oda sıcaklığındaki başlangıç bileşiminin ağırlığı referans noktası olarak alınarak stokiometrik hesaplamalar sonucu maddenin 382 K'deki kimyasal bileşimi 1 mol $Sr_6Co_5O_{13.973}$ yanında 1/3 mol Co_3O_4 şeklinde hesaplanmıştır. Stronsiyum kobaltitteki oksijen stokiometrisinin 15 yerine 13.973 olması 1465 K'de oluşan stronsiyum kobaltitteki oksijen eksikliğinden kaynaklanmıştır. Stronsiyum kobaltitin 1465 K'den 382 K'e soğutulması sırasında havadaki O_2 ile reaksiyona girmesi nedeni ile ağırlığında % 2.656 artış olmuştur.



Şekil 4.64: $(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$'ın 1465 K'e ısıtılıp devamında 382 K'e soğutulması sırasında elde edilen TG diyagramı ($(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$: 49.561 mg, soğutma hızı: 10 K dakika^{-1}, hava akış hızı: 100 mL dakika^{-1})

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. SERAMİK ÜRETİM TEKNİĞİ İLE BAŞLANGIÇ MADDELERİ STRONSİYUM KARBONAT VE KOBALT OKSİTTEN STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİMİ

5.1.1. Stronsiyum Kobaltit Üretiminde Başlangıç Maddesi Olarak Kullanılan $SrCO_3$ ve Co_3O_4 Maddelerinin Hava Ortamında Termal Analizleri

*) $SrCO_3$'ın dinamik kuru hava ortamında bozunması 1025 K'de başlamakta ve 1320 K'de tamamlanmaktadır. $SrCO_3$'ın termal bozunmasından nihai ürün olarak SrO oluşmaktadır.

*) Co_3O_4'ün dinamik kuru hava ortamında bozunması 1185 - 1220 K sıcaklık aralığında gerçekleşmekte olup, bozunma ürünü olarak CoO oluşmaktadır.

5.1.2. Eşit Mol Sayıda Sr ve Co İçeren $SrCO_3$ ve Co_3O_4 Karışımının (SC-CO) Hava Ortamında Termal Analizleri

*) $n_{SrCO3} : n_{Co3O4} = 1 : 0.333$ mol oranında hazırlanan ve agat havanda uzun süre öğütülerek homojen hale gelen SC-CO karışımı, 952 K'de ağırlık azalması göstermeye başlamaktadır. $SrCO_3$'ın bozunmaya başlaması ile birlikte oluşan SrO, önce Co_3O_4 ve havadaki O_2 ile reaksiyona girerek $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturmakta, daha sonra oluşan $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$, 1176 K'den yüksek sıcaklıklarda Co_3O_4 ile reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşturmaktadır. 1235 K'de ağırlık azalması tamamlanmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra, sıcaklık arttıkça maddenin ağırlığında ufak da olsa bir artışın gözlenmesinin nedeni oksijen denge koşullarının oluşmamış olmasıdır.

5.1.3. Eşit Mol Sayıda Sr ve Co İçeren Karışımın (SC-CO) Hava Ortamında İzotermal Koşullarda Isıtılması ile Elde Edilen Ara ve Son Ürünlerin Karakterizasyonu

*) Eşit mol sayıda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltitlerin üretilmesinde kullanılan $SrCO_3$ ve Co_3O_4 başlangıç maddelerinin XRD ve FT-IR analiz sonuçları maddelerin analitik saflıkta olduğunu göstermiştir. Karakterizasyon sonuçları ile termal analiz sonuçlarının birbiri ile

uyum içinde olduğu görülmüştür. Karışım maddesinin (SC-CO) termal analiz sonuçlarından belirlenen kritik sıcaklıklar olan 1103, 1153, 1253 K'de ara numuneler ve 1373 K'de ise nihai ürün olan stronsiyum kobaltit hazırlanmıştır.

*) 1103 K'de elde edilen ara ürünün karakterizasyonu, ortamdaki $SrCO_3$ ve Co_3O_4 maddelerinin azalmaya başladığını ve $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'ın oluşmaya başladığını teyit etmektedir.

*) 1153 K'de elde edilen ara ürün, $SrCO_3$, Co_3O_4 ve $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ maddelerinden ibaret olmakla birlikte, XRD ve FT-IR analiz bulguları, $SrCO_3$ ve Co_3O_4'in reaksiyona girerek $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturmaya devam ettiğini ve bu yüzden bu iki maddenin miktarlarının gittikçe azalırken $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ miktarının arttığını göstermektedir.

*) 1253 K'de elde edilen ara ürün, $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımından oluşmaktadır. 1176 K'in üzerindeki sıcaklıklarda $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4'in reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşturması ve sadece bu maddenin elde edilmesi beklenirken analizlerin oda sıcaklığına soğutulmuş ara ürünlere uygulanması ve maddenin oda sıcaklığına soğuma sırasında $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşum reaksiyonunu ters yönde göstermesi ile $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4'in yeniden oluşması sonucu yapıda $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımı gözlenmektedir.

*) 1373 K'de elde edilen nihai ürün, yine $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımından oluşmaktadır. Daha önce ifade edildiği gibi, analizlerin numune oda sıcaklığına yavaş bir şekilde soğutulduktan sonra uygulanması dolayısıyla, ısıtma sırasında 1176 K'in üzerindeki sıcaklıklarda elde edilmesi beklenen $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ yerine $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımı elde edilmiştir.

5.1.4. Başlangıç Karışımının ve Stronsiyum Kobaltitlerin Hava Ortamında Isıtılması Sırasında Yapılarından Oksijen Kaybetmesi ve Soğutulması Sırasında Yapılarına Oksijen Bağlaması

*) SC-CO başlangıç karışımının termal analiz sırasında 5 K dakika^{-1} ısıtma hızı ile ısıtıldığında TG diyagramındaki ağırlık değerleri dikkate alınarak, 1468 K'de maddenin kimyasal bileşimi $SrCoO_{2.463}$ olarak hesaplanmıştır. Madde bu sıcaklıkta hiç bekletilmeden aynı soğutma hızı ile oda sıcaklığına soğutulduğunda, hava ortamında çalışıldığı için yapısına O_2 bağladığı ve % 2.22'lik bir ağırlık artışı gösterdiği gözlenmiştir. Soğuma sırasında $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'in $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımına ayrışması ve başlangıç karışımının kimyasal

bileşimi dikkate alındığında oda sıcaklığındaki stronsiyum kobaltitin kimyasal bileşimi $Sr_6Co_5O_{14.992}$ olarak hesaplanmıştır.

*) 1373 K'de dikey fırın içerisinde elde edilen stronsiyum kobaltitin kademeli bir şekilde ısıtılıp izotermal şartlarda bekletildiği 823, 1023, 1223 ve 1373 K sıcaklıklarındaki ağırlık değerlerinin TG diyagramından ve referans noktası olarak başlangıç karışımının kimyasal bileşiminin alınması ile bu sıcaklıklarda oluşan maddelerin kimyasal bileşimleri sırası ile $Sr_6Co_5O_{14.438}$ + 1/3 mol Co_3O_4 ve $Sr_6Co_5O_{14.161}$ + 1/3 mol Co_3O_4, 1223 ve 1373 K için ise $SrCoO_{2.482}$ ve $SrCoO_{2.450}$ şeklinde hesaplanmıştır.

*) İyodometrik titrasyon yöntemiyle, 1373 K'de dikey fırın içinde üretilen stronsiyum kobaltitin oda sıcaklığına yavaş soğutulması ile elde edilen numunenin oda sıcaklığındaki bileşimi $Sr_6Co_5O_{14.887}$ + 1/3 mol Co_3O_4 şeklinde belirlenmiştir.

5.2. OKZALİK ASİT ÇÖZELTİSİ EŞLİĞİNDE ÇÖKTÜRÜLEN BAŞLANGIÇ MADDELERİ ASİDİK STRONSİYUM OKZALAT MONOHİDRAT VE KOBALT OKZALAT DİHİDRATTAN STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİMİ

5.2.1 Stronsiyum Kobaltit Üretiminde Başlangıç Maddesi Olarak Kullanılan $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ Maddelerinin Hava Ortamında Termal Analizleri

*) $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ (Sacokz)'ın dinamik hava ortamında bozunması 385 K'de başlamaktadır. Önce dehidrate olan madde kademeli olarak SrC_2O_4, $SrCO_3$ ve nihai ürün olarak 1253 K'de SrO oluşturmaktadır.

*) $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ (Cokz)'ın dinamik hava ortamında bozunması 408 K'de başlamaktadır. Önce dehidrate olan madde kademeli olarak CoC_2O_4, Co, Co_3O_4 ve nihai ürün olarak 1187-1203 K sıcaklık aralığında CoO oluşturmaktadır.

5.2.2. Eşit Mol Sayıda Stronsiyum ve Kobalt İçeren $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ Karışımının $((Sacokz\text{-}Cokz)_e)$ Hava Ortamında Termal Analizleri

*) Molce $n_{Sacokz} : n_{Cokz} = 1 : 1$ mol oranında hazırlanan ve agat havanda uzun süre öğütülerek homojen hale gelen $(Sacokz\text{-}Cokz)_e$, 410 K'den sonra su çıkışı ile beraber ağırlık azalması göstermeye başlamaktadır. 525 - 553 K aralığında CoC_2O_4 önce Co'a daha sonra da

oksitlenerek Co_3O_4'e dönüşmektedir. Bu aralıkta $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ise SrC_2O_4'e dönüşmektedir. Bozunma ürünleri olarak SrO ve Co_3O_4 oluştuktan sonra bu iki madde reaksiyona girerek stronsiyum kobaltit oluşturmaktadır. 650 - 780 K aralığında ise SrC_2O_4, $SrCO_3$'a dönüşmektedir. 986 K'den itibaren $SrCO_3$ bozunmaya başlayarak SrO oluşturmakta $SrCO_3$ allotropik dönüşüme uğramakta, SrO karışımdaki Co_3O_4 ile önce $Sr_6Co_5O_{15}$ ve ardından $SrCoO_{2.25}$ oluşturmaktadır. 1235 K'de oluşan stronsiyum kobaltitin kimyasal formülü başlangıç maddesinin kimyasal bileşiminin ağırlığı referans noktası olarak alınarak $SrCoO_{2.25}$ şeklinde hesaplanmıştır. Bu sıcaklıktan sonra maddenin ağırlığında ufak da olsa bir artışın gözlenmesinin nedeni oksijen denge koşullarının oluşmamış olmasıdır. 1373 ve 1468 K'de stronsiyum kobaltitin ağırlık değerleri ve başlangıçtaki bileşimin kimyasal ağırlığının referans noktası olarak alınarak yapılan stokiometrik hesaplamalar sonucu stronsiyum kobaltitin 1373 ve 1468 K'deki kimyasal formülünün sırasıyla $SrCoO_{2.33}$ ve $SrCoO_{2.39}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir.

5.2.3. Eşit Mol Sayıda Stronsiyum ve Kobalt İçeren Karışımın ((Sacokz-Cokz)$_e$) Hava Ortamında İzotermal Koşullarda Isıtılması ile Elde Edilen Ara ve Son Ürünlerin Karakterizasyonu

*) Eşit mol sayıda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltitlerin üretilmesinde kullanılan $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ başlangıç maddelerinin XRD ve FT-IR analiz sonuçları maddelerin analitik saflıkta olduğunu göstermiştir. Karakterizasyon sonuçları ile termal analiz sonuçlarının birbiri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Karışım maddesinin (Sacokz-Cokz)$_e$ termal analiz sonuçlarından belirlenen kritik sıcaklıklar olan 488, 593, 923 K'de ara numuneler ve 1373 K'de ise nihai ürün olan stronsiyum kobaltit hazırlanmıştır.

*) 488 K'de elde edilen ara ürünün karakterizasyonu, karışımın $Sr(HC_2O_4)_{0.9326}\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve CoC_2O_4'tan oluştuğunu göstermiştir.

*) 593 K'de elde edilen ara ürünün karakterizasyonu, karışımın SrC_2O_4 ve Co_3O_4'tan oluştuğunu göstermiştir.

*) 923 K'de elde edilen ara ürünün karakterizasyonu, karışımın $SrCO_3$ ve Co_3O_4'ten oluştuğunu göstermektedir.

*) 1373 K'de elde edilen nihai ürün, $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımından oluşmaktadır. 1176 K'in üzerindeki sıcaklıklarda $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4'in reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşturması ve sadece bu maddenin elde edilmesi beklenirken analizlerin oda sıcaklığına soğutulmuş ara ürünlere uygulanması sonucu yapıda $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımı gözlenmektedir.

5.2.4. Başlangıç Karışımının ve Stronsiyum Kobaltitlerin Hava Ortamında Isıtılması Sırasında Yapısından Oksijen Kaybetmesi ve Soğutulması Sırasında Yapısına Oksijen Bağlaması

*) $(Sacokz\text{-}Cokz)_e$ başlangıç karışımının termal analiz sırasında 5 K dakika^{-1} ısıtma hızı ile ısıtıldığında TG diyagramındaki ağırlık değerleri dikkate alınarak, 1468 K'de maddenin kimyasal bileşimi $SrCoO_{2.39}$ olarak hesaplanmıştır. Madde bu sıcaklıkta hiç bekletilmeden aynı soğutma hızı ile oda sıcaklığına soğutulduğunda, hava ortamında çalışıldığı için yapısına O_2 bağladığı ve % 2.15'lik bir ağırlık artışı göstererek başlangıçtaki ağırlığına dönme eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. Soğuma sırasında $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$'in $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımına ayrışması ve başlangıç karışımının kimyasal bileşimi dikkate alındığında oda sıcaklığındaki stronsiyum kobaltitin kimyasal bileşimi $Sr_6Co_5O_{14.51}$ + 1/3 mol Co_3O_4 olarak hesaplanmıştır.

*) 1373 K'de dikey fırın içerisinde elde edilen stronsiyum kobaltitin kademeli bir şekilde ısıtılıp izotermal şartlarda bekletildiği 823, 1023, 1223 ve 1373 K sıcaklıklarındaki ağırlık değerlerinin TG diyagramından okunması ve referans noktası olarak başlangıç karışımının kimyasal bileşiminin alınması ile bu sıcaklıklarda oluşan maddelerin kimyasal bileşimleri sırası ile $Sr_6Co_5O_{14.41}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $Sr_6Co_5O_{13.99}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $SrCoO_{2.46}$ ve $SrCoO_{2.42}$ şeklinde hesaplanmıştır.

*) İyodometrik titrasyon yöntemiyle, 1373 K'de dikey fırın içinde üretilen stronsiyum kobaltitin oda sıcaklığına yavaş soğutulması ile elde edilen numunenin oda sıcaklığındaki bileşimi $Sr_6Co_5O_{14.82}$ + 1/3 mol Co_3O_4 şeklinde belirlenmiştir.

5.3. AMONYUM OKZALAT ÇÖZELTİSİ EŞLİĞİNDE ÇÖKTÜRÜLEN BAŞLANGIÇ MADDELERİ STRONSİYUM OKZALAT HİDRAT VE KOBALT OKZALAT DİHİDRATTAN STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİLMESİ

5.3.1. Stronsiyum Kobaltit Üretiminde Başlangıç Maddesi Olarak Kullanılan ($SrC_2O_4 \cdot xH_2O$) ve ($CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$) Maddelerinin Hava Ortamında Termal Analizleri

*) $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ (Sokz) maddesinin artan sıcaklıkla beraber bozunma kademelerini tamamlayarak SrO'e dönüştüğü ve deney sonu TG diyagramından okunan ağırlık değeri dikkate alınarak maddenin $SrC_2O_4 \cdot 1.555H_2O$ kimyasal formülüne sahip olduğu belirlenmiştir. Madde 394 K'den itibaren artan hızda ağırlık kaybederek, 469 K'de içerdiği suyun tamamına yakınını kaybetmektedir. 699 - 784 K aralığındaki ağırlık azalması ile SrC_2O_4'ün önce $SrCO_3$'a dönüştüğü belirlenmektedir. $SrCO_3$, 1054 K'den itibaren ağırlık azalması göstermekte ve 1259 K'de SrO'e dönüşümünü tamamlamaktadır.

*) $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Cokz), 408 K'den itibaren ağırlık azalması göstermeye başlayarak 541 K'de içerdiği suyun tamamını kaybedip, dehidrate olmaktadır. 541 - 558 K dar sıcaklık aralığında madde önce metalik Co'a, sonra havadaki O_2 ile reaksiyona girerek Co_3O_4'e dönüşmektedir. 558 - 1184 K aralığında Co_3O_4 kararlılığını korurken, 1184 - 1202 K sıcaklık aralığında madde son bozunma ürünü olan CoO oluşturmaktadır.

5.3.2. Eşit Mol Sayıda Stronsiyum ve Kobalt İçeren ($SrC_2O_4 \cdot xH_2O$) ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ Karışımının ($(Sokz\text{-}Cokz)_e$) Hava Ortamında Termal Analizleri

*) Molce $n_{Sokz} : n_{Cokz} = 1 : 1$ mol oranında hazırlanan ve agat havanda uzun süre öğütülerek homojen hale gelen $(Sokz\text{-}Cokz)_e$, 391 - 477 K aralığında 3 kademeli hızlı bir ağırlık kaybı gösterirken, ağırlık kaybı 533 K'e kadar yavaş bir şekilde devam etmektedir. Bu esnada gerçekleşen kristal su kaybına rağmen, maddelerin yapısındaki kristal suların çok küçük bir bölümünün yapıda kaldığı anlaşılmaktadır. 533 - 545 K aralığında karışımdaki Cokz, önce metalik Co'a, sonra havadaki O_2 ile reaksiyona girerek Co_3O_4'e dönüşmektedir. Bu sıcaklık aralığında $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ ise SrC_2O_4'e dönüşmektedir. 678 K'e kadar Co_3O_4 ve SrC_2O_4 kararlılıklarını korumaktadır. 678 K'de yavaş bir şekilde başlayan SrC_2O_4'ın $SrCO_3$'a bozunması 698 K'de hızlanıp, 896 K'de tamamlanmaktadır. 896 K'de sadece $SrCO_3$ ve Co_3O_4 ortamda mevcut olmaktadır ve bu sıcaklığa kadar stronsiyum kobaltit oluşumuna dair

herhangi bir reaksiyon söz konusu olmamaktadır. 941 K'den itibaren $SrCO_3$, SrO'a bozunmakta ve oluşan SrO, ortamda mevcut Co_3O_4 ile $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ oluşturmak üzere reaksiyona girmekte ve 1185 K olarak belirlenen sıcaklık aşıldığında oluşan $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$, Co_3O_4 ile reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşturmaktadır. 1219 K'de oluşan stronsiyum kobaltitin kimyasal formülü başlangıç maddesinin kimyasal bileşiminin ağırlığı referans noktası olarak alınarak $SrCoO_{2.38}$ şeklinde hesaplanmıştır. Bu sıcaklıktan sonra maddenin ağırlığında ufak da olsa bir artışın gözlenmesinin nedeni oksijen denge koşullarının oluşmamış olmasıdır. 1467 K'de stronsiyum kobaltitin ağırlık değeri ve başlangıçtaki bileşimin kimyasal ağırlığının referans noktası olarak alınarak yapılan stokiometrik hesaplamalar sonucu stronsiyum kobaltitin 1467 K'deki kimyasal formülünün $SrCoO_{2.40}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir.

5.3.3. Eşit Mol Sayıda Stronsiyum ve Kobalt İçeren Karışımın $((Sokz\text{-}Cokz)_e)$ Hava Ortamında İzotermal Koşullarda Isıtılması ile Elde Edilen Ara ve Son Ürünlerin Karakterizasyonu

*) Eşit mol sayıda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltitlerin üretilmesinde kullanılan $SrC_2O_4 \cdot xH_2O$ (Sokz) ve $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Cokz) başlangıç maddelerinin XRD ve FT-IR analiz sonuçları maddelerin analitik saflıkta olduğunu göstermiştir. Karakterizasyon sonuçları ile termal analiz sonuçlarının birbiri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Karışım maddesinin $(Sacokz\text{-}Cokz)_e$ termal analiz sonuçlarından belirlenen kritik sıcaklıklar olan 498, 623, 873 ve 1173 K'de ara numuneler ve 1373 K'de ise nihai ürün olan stronsiyum kobaltit hazırlanmıştır.

*) 498 K'de elde edilen ara ürünün karakterizasyonu, karışımın SrC_2O_4 ve CoC_2O_4'tan oluştuğunu göstermiştir.

*) 623 K'de elde edilen ara ürünün karakterizasyonu, karışımın SrC_2O_4 ve Co_3O_4'tan oluştuğunu göstermiştir.

*) 873 K'de elde edilen ara ürünün karakterizasyonu, karışımın $SrCO_3$ ve Co_3O_4'tan oluştuğunu göstermiştir.

*) 1173 K'de elde edilen ara ürünün karakterizasyonu, karışımın $SrCO_3$, Co_3O_4 ve $Sr_6Co_5O_{15}$'ten oluştuğunu göstermektedir.

*) 1373 K'de elde edilen nihai ürün, $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımından oluşmaktadır. 1176 K'in üzerindeki sıcaklıklarda $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4'in reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşturması ve sadece bu maddenin elde edilmesi beklenirken analizlerin oda sıcaklığına soğutulmuş ara ürünlere uygulanması sonucu yapıda $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımı gözlenmektedir.

5.3.4. Stronsiyum Kobaltitlerin Hava Ortamında Isıtılması Sırasında Yapısından Oksijen Kaybetmesi ve Soğutulması Sırasında Yapısına Oksijen Bağlaması

*) $(Sokz\text{-}Cokz)_e$ başlangıç karışımından 1373 K'de dikey fırın içerisinde elde edilen stronsiyum kobaltitin 5 K dakika^{-1} ısıtma hızı ile gerçekleştirilen termal analizinde, TG diyagramındaki ağırlık değerleri dikkate alınarak, 1468 K'de maddenin kimyasal bileşimi $SrCoO_{2.40}$ olarak hesaplanmıştır. Madde, ısıtma sırasında oksijen kaybederek ağırlık azalması gösterirken, oda sıcaklığına soğutma esnasında havanın O_2'ini bünyesine katarak başlangıç ağırlığına ulaştığı gözlenmektedir.

*) 1373 K'de dikey fırın içerisinde elde edilen stronsiyum kobaltitin kademeli bir şekilde ısıtılıp izotermal şartlarda bekletildiği 823, 1023, 1223 ve 1373 K sıcaklıklarındaki ağırlık değerlerinin TG diyagramından okunması ve referans noktası olarak başlangıç karışımının kimyasal bileşiminin alınması ile bu sıcaklıklarda oluşan maddelerin kimyasal bileşimleri sırası ile $Sr_6Co_5O_{14.32}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $Sr_6Co_5O_{14.00}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $SrCoO_{2.44}$ ve $SrCoO_{2.41}$ şeklinde hesaplanmıştır.

*) İyodometrik titrasyon yöntemiyle, 1373 K'de dikey fırın içinde üretilen stronsiyum kobaltitin oda sıcaklığına yavaş soğutulması ile elde edilen numunenin oda sıcaklığındaki bileşimi $Sr_6Co_5O_{14.73}$ + 1/3 mol Co_3O_4 şeklinde belirlenmiştir.

5.4. AC ÇÖZELTİSİ EŞLİĞİNDE ÇÖKTÜRÜLEN BAŞLANGIÇ MADDELERİ STRONSİYUM KARBONAT VE KOBALT HİDROKSİ KARBONAT HİDRATTAN STRONSİYUM KOBALTİT ÜRETİMİ

5.4.1. Stronsiyum Kobaltit Üretiminde Başlangıç Maddesi Olarak Kullanılan $SrCO_3$ (SC) ve $Co(OH)_2(CO_3)_{0.5}\cdot H_2O$ (CHCH) Maddelerinin Hava Ortamında Termal Analizleri

*) $SrCO_3$ (SC), 1080 K'den itibaren hızlı bir şekilde bozunmaya başlayarak SrO oluşturmakta ve SrO oluşumu 1285 K'de tamamlanmaktadır. Bu sıcaklıktan deney sonu sıcaklığı olan 1467 K'e kadar SrO kararlı halini korumaktadır. TG diyagramından okunan son ağırlık değeri maddenin % 1.86 nem içerdiğini ortaya koymaktadır.

*) $Co(OH)_2(CO_3)_{0.5}\cdot H_2O$ (CHCH) bileşiğinin nötralleşme titrasyonu sonucunda $Co_2(OH)_2CO_3\cdot 1.092H_2O$ kimyasal formülüne sahip olduğu anlaşılmıştır. Termal analiz sırasında, 468 K'e gelindiğinde yapı içerdiği suyun tamamını kaybetmektedir. $Co_2(OH)_2CO_3$, 468 - 509 K aralığında yapısında bulunan hidroksil ve karbonat gruplarının bozunmasıyla kararlılığını yitirmektedir. Artan sıcaklık ve havanın O_2'inin de reaksiyonlara katılması sonucu sırasıyla $Co_2O_3\cdot H_2O$, Co_2O_3, Co_3O_4 ve 1185 - 1204 K aralığında da nihai bozunma ürünü olan CoO oluşmaktadır.

5.4.2. Eşit Mol Sayıda Stronsiyum ve Kobalt İçeren $SrCO_3$ (SC) ve $Co(OH)_2(CO_3)_{0.5}\cdot H_2O$ (CHCH) Karışımının $(SC\text{-}CHCH)_e$ Hava Ortamında Termal Analizleri

*) Molce $n_{SC} : n_{CHCH} = 1 : 1$ mol oranında hazırlanan ve agat havanda uzun süre öğütülerek homojen hale getirilen $(SC\text{-}CHCH)_e$, 473 K'de tamamen hidrate olduğunda ulaşması gereken teorik ağırlık değerine ulaşmaktadır. 473 - 505 K aralığında yapısındaki karbonat ve hidroksil gruplarının bozunması sonucu bileşik kararlılığını kaybetmektedir. 505 K'de, yapıda $SrCO_3$'ın yanında Co_2O_3 ve $Co_2O_3\cdot H_2O$ bulunduğu belirlenmiştir. Artan sıcaklık ile Co_3O_4 oluşmakta ve 732 K'de yapı tamamen $SrCO_3$ ve Co_3O_4'ten oluşmaktadır. 910 K'e kadar kararlılığını koruyan madde, 910 K'den itibaren ağırlık kaybı göstererek 1236 K'de SrO oluşturmaktadır. Termal analiz, XRD ve FT-IR sonuçları, açık bir şekilde stronsiyum kobaltit oluşumunun 910 ile 1180 K sıcaklık aralığındaki bir sıcaklıkta başladığını göstermektedir. Bu aralıkta $SrCO_3$'ın bozunması ile oluşan SrO, ortamda mevcut Co_3O_4 ile önce $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$

oluşturmak üzere reaksiyona girmekte ve devamında 1190 K olarak belirlenen sıcaklık aşıldığında $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$'ın Co_3O_4 ile reaksiyonu sonucu $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşmaktadır. Stokiometrik hesaplamalar, 1236 K'de $SrCoO_{2.5-\beta}$'in oksijen stokiometrisinin $SrCoO_{2.31}$ olduğunu ve non-stokiometrik yapıda olduğunu göstermektedir. Deney sonu sıcaklığı olan 1467 K'e kadar ağırlıkta ufak bir artış gözlenmekte ve stronsiyum kobaltitin oksijen stokiometrisinde de çok küçük bir artış olmaktadır ($SrCoO_{2.33}$).

5.4.3. Eşit Mol Sayıda Stronsiyum ve Kobalt İçeren Karışımın $(SC\text{-}CHCH)_e$ Hava Ortamında İzotermal Koşullarda Isıtılması ile Elde Edilen Ara ve Son Ürünlerin Karakterizasyonu

*) Eşit mol sayıda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltitlerin üretilmesinde kullanılan $SrCO_3$ (SC) ve $Co(OH)_2(CO_3)_{0.5}\cdot H_2O$ (CHCH) başlangıç maddelerinin XRD ve FT-IR analiz sonuçları maddelerin analitik saflıkta olduğunu göstermiştir. Karakterizasyon sonuçları ile termal analiz sonuçlarının birbiri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Karışım maddesinin $(SC\text{-}CHCH)_e$ termal analiz sonuçlarından belirlenen kritik sıcaklıklar olan 423, 548, 773 ve 1118 K'de ara numuneler ve 1373 K'de ise nihai ürün olan stronsiyum kobaltit hazırlanmıştır.

*) 423 K'de elde edilen ara ürünün karakterizasyonu, karışımın $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}$'tan oluştuğunu göstermiştir.

*) 548 K'de elde edilen ara ürünün karakterizasyonu, karışımın $SrCO_3$ ve Co_3O_4'ten oluştuğunu göstermiştir.

*) 773 K'de elde edilen ara ürünün karakterizasyonu, karışımın $SrCO_3$ ve Co_3O_4'ten oluştuğunu göstermiştir.

*) 1118 K'de elde edilen ara ürünün karakterizasyonu, karışımın $SrCO_3$, Co_3O_4 ve $Sr_6Co_5O_{15}$'ten oluştuğunu göstermiştir.

*) 1373 K'de elde edilen nihai ürün, $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımından oluşmaktadır. 1176 K'in üzerindeki sıcaklıklarda $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4'in reaksiyona girerek $Sr_2Co_2O_{5-\delta}$ oluşturması ve sadece bu maddenin elde edilmesi beklenirken analizlerin oda sıcaklığına soğutulmuş ara ürünlere uygulanması sonucu yapıda $Sr_6Co_5O_{15-\beta}$ ve Co_3O_4 karışımı gözlenmektedir.

5.4.4. Stronsiyum Kobaltitlerin Hava Ortamında Isıtılması Sırasında Yapısından Oksijen Kaybetmesi ve Soğutulması Sırasında Yapısına Oksijen Bağlaması

*) $(SC\text{-}CHCH)_e$ başlangıç karışımından 1373 K'de dikey fırın içerisinde elde edilen stronsiyum kobaltitin 5 K dakika^{-1} ısıtma hızı ile gerçekleştirilen termal analizinde, TG diyagramındaki ağırlık değerleri dikkate alınarak, 1468 K'de maddenin kimyasal bileşimi $SrCoO_{2.37}$ olarak hesaplanmıştır. Madde, ısıtma sırasında oksijen kaybederek ağırlık azalması gösterirken, oda sıcaklığına soğutma esnasında havanın O_2'ini bünyesine katarak başlangıç ağırlığına ulaştığı gözlenmektedir.

*) 1373 K'de dikey fırın içerisinde elde edilen stronsiyum kobaltitin kademeli bir şekilde ısıtılıp izotermal şartlarda bekletildiği 823, 1023, 1223 ve 1373 K sıcaklıklarındaki ağırlık değerlerinin TG diyagramından okunması ve referans noktası olarak başlangıç karışımının kimyasal bileşiminin alınması ile bu sıcaklıklarda oluşan maddelerin kimyasal bileşimleri sırası ile $Sr_6Co_5O_{14.32}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $Sr_6Co_5O_{13.90}$ + 1/3 mol Co_3O_4, $SrCoO_{2.46}$ ve $SrCoO_{2.40}$ şeklinde hesaplanmıştır.

*) İyodometrik titrasyon yöntemiyle, 1373 K'de dikey fırın içinde üretilen stronsiyum kobaltitin oda sıcaklığına yavaş soğutulması ile elde edilen numunenin oda sıcaklığındaki bileşimi $Sr_6Co_5O_{14.62}$ + 1/3 mol Co_3O_4 şeklinde belirlenmiştir.

5.5. EŞİT MOL SAYIDA Sr VE Co İÇEREN ÇÖZELTİLERİN KİMYASAL BİRLİKTE ÇÖKTÜRME TEKNİĞİYLE OKZALİK ASİT, AMONYUM OKZALAT VE AC ÇÖZELTİLERİ EŞLİĞİNDE ÇÖKTÜRÜLMESİ

5.5.1. $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ Karışımının Kimyasal Birlikte Çöktürme Tekniğiyle Okzalik Asit Çözeltisi Eşliğinde Çöktürülmesi ve Karışımdan Stronsiyum Kobaltit Eldesi

Eşit mol sayıda Sr ve Co içeren $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ karışımı suda çözündürülerek homojen bir çözelti elde edilmiştir. Daha sonra bu çözelti, okzalik asit çözeltisi eşliğinde çöktürülmüştür. Çöktürme gerçekleştirilirken kullanılan maddeler $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2\cdot6H2O}$: C_{H2C2O4} = 0.10 : 0.10 : 0.25, 0.10 : 0.10 : 0.375 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 molar konsantrasyon oranlarında kullanılmıştır.

Çöktürme için stokiometrik oranda $H_2C_2O_4$'in kullanıldığı birinci çözeltide $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ çökeltisi % 75.60 verimle oluşmaktadır. Bunun nedeni oldukça asidik olan çözeltide $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın % 22.86 kadarının Sr^{2+} iyonları ve % 1.50 kadarının $[Sr(HC_2O_4)^+]$ oluşturarak çözeltiye geçmesinden kaynaklanmaktadır. CoC_2O_4 çökeltisinin % 96.58 verimle oluşmasının nedeni ise stronsiyuma nazaran çözünürlüğünün daha az olması nedeni ile CoC_2O_4'ın % 3.41 kadarının Co^{2+} iyonları halinde çözünerek çözeltiye geçmesinden kaynaklanmaktadır.

$Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve CoC_2O_4 çökeltilerinin ekimolar orana en çok yaklaştığı ve çözeltiye geçen stronsiyum miktarının en az olduğu deneme ikinci çözelti durumudur. Ekimolar oranda $Sr(HC_2O_4)(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve CoC_2O_4 çökeltilerini içeren karışım elde etmek için başlangıç karışımındaki $Sr(NO_3)_2$ oranını $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$'a nazaran % 4.49 mol oranında daha fazla miktarda almak ve çökeltiyi sadece süzmek ve devamında durulamamak gerekmektedir.

$C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O}$: C_{H2C2O4} = 0.1 : 0.1 : 0.25; 0.1 : 0.1 : 0.375 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 molar konsantrasyon oranları kullanılarak elde edilen çökeltilerin ICP-OES analizi sonucu $n_{Co} / (n_{Co} + n_{Sr})$ mol oranları sırasıyla 0.6791, 0.6242 ve 0.6927 şeklinde belirlenmiştir. Termodinamik irdeleme sonucu hesaplanan mol oranları ise sırası ile 0.56092, 0.51097 ve 0.54156 olarak belirlenmiştir. Termodinamik hesaplama ve kantitatif analiz sonuçlarındaki farklılığın nedenlerinden biri $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın çözünürlük çarpımı değerinin etraflı bir analitik çalışma sonucu kesin olarak bugüne kadar belirlenmemiş olması ve hesaplamaların yaklaşık bir çözünürlük çarpımı değerine göre yapılmış olmasıdır. İkinci ve daha önemli neden ise $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın sudaki çözünürlüğünün 1 L durulama suyu için 0.00185 mol gibi yüksek bir değere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle üçüncü denemede $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın oluşması gereken 0.01 mol gibi az miktarı söz konusu olduğu için çözünen miktardan çok etkilenmekte ve bu nedenle durulama sonrası arta kalan miktarı oldukça azalmaktadır. CoC_2O_4 ise durulama suyu miktarından çok az etkilenmektedir. Termodinamik verilerle deneme sonuçlarının birbirine yakın değerler olarak belirlenebilmesi için çökelme işlemi tamamlandıktan sonra sadece süzme işleminin yapılması gerekmektedir. Bu tez çalışmasının önemli amaçlarından biri Sr-Co-O faz diyagramındaki farklı Sr : Co mol oranları için faz sınır çizgisi verilerini elde etmek olduğu için çökelti

oluşumu tamamlandıktan sonra çökelti karışımı bol saf su kullanılarak tekrar tekrar durulanmış ve çökeltilerin kontamine olması önlenmiştir.

Sonuç olarak; kantitatif analizlerle belirlenen n_{Co} : (n_{Co} + n_{Sr}) oranlarının 0.50'den büyük olması, kimyasal birlikte çöktürme tekniğiyle elde edilen $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$ ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ karışımının ekimolar oranda Sr ve Co içermediğini, karışımdaki Co miktarının Sr miktarından fazla olduğunu, durulama sırasında $Sr(HC_2O_4)\cdot(C_2O_4)_{0.5}\cdot H_2O$'ın daha fazla çözündüğünü göstermiştir. Kantitatif analiz sonuçları, elde edilen çökeltilerin ısıl işleme tabi tutulması ile ekimolar oranda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltit elde edilemeyeceğini ve yüksek sıcaklıklarda elde edilen karışımların oda sıcaklığına soğutulması sonucu 1 mol $Sr_6Co_5O_{15}$ yanında 1/3 mol Co_3O_4'ten daha fazla miktarda Co_3O_4 bulunacağını da ortaya koymuştur.

5.5.2. $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ Karışımının Kimyasal Birlikte Çöktürme Tekniğiyle Amonyum Okzalat Çözeltisi Eşliğinde Çöktürülmesi ve Karışımdan Stronsiyum Kobaltit Eldesi

Eşit mol sayıda Sr ve Co içeren $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ karışımı suda çözündürülerek homojen bir çözelti elde edilmiştir. Daha sonra bu çözelti, amonyum okzalat monohidrat çözeltisi eşliğinde çöktürülmüştür. Çöktürme gerçekleştirilirken kullanılan maddeler $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O}$: $C_{(NH4)2C2O4\cdot H2O}$ = 0.1 : 0.1 : 0.2 $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$; 0.1 : 0.1 : 0.3 $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3}$ ve 0.01 : 0.01 : 0.06 $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.6}$ molar konsantrasyon oranlarında kullanılmıştır. Elde edilen çökeltiler, $SrC_2O_4\cdot 2.5H_2O$ - $SrC_2O_4\cdot H_2O$ (Sokz) ve $CoC_2O_4\cdot 2H_2O$ (Cokz) karışımlarından ibarettir.

$C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2\cdot 6H2O}$: $C_{(NH4)2C2O4H2O}$ = 0.1 : 0.1 : 0.2; 0.1 : 0.1 : 0.3 ve 0.01 : 0.01 : 0.06 molar konsantrasyon oranları kullanılarak elde edilen çökeltilerin $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyon, TG diyagramı ve XRD spektral analiz verileri değerlendirilerek n_{Co} / (n_{Co} + n_{Sr}) mol oranları sırasıyla 0.5366, 0.4736 ve 0.4164 şeklinde belirlenmiştir.

İlk çökelti olan $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$ hazırlanırken, çöktürücü olarak kullanılan $(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$'ın miktarı, çöktürme reaksiyonlarının tamamlanması için gerekli stokiometrik miktarlardır. Ekimolar oranda Sokz ve Cokz içermemesinin nedeni çöktürme işlemi sonunda Sokz ve Cokz çökeltilerinin su ile karıştırılıp birkaç kez dekante edilmesi ve Gooch krozesinden süzülmesi sırasında bol miktarda deiyonize su ile durulanmasıdır. Bu durumun nedeni, Sokz'ın

çözünürlüğünün ($3.46x10^{-4}$ mol L^{-1}) Cokz'ın çözünürlüğünden ($5.19x10^{-5}$ mol L^{-1}) yaklaşık 6-7 misli daha fazla olması ve bu nedenle daha fazla çözünmesidir. Çökelti oranının bozulmaması için çökelti oluşumu sonrası sadece süzme işleminin gerçekleştirilmesi dolayısıyla durulama işleminin yapılmaması gerekmektedir. Ayrıca, bu tez çalışmasında termal analizle Sr-Co-O faz diyagramının faz sınır çizgileri verilerinin de elde edilmesi amaçlandığı için çökelti karışımında kontaminasyonların kalmaması gerekmektedir. Bu nedenle çökeltilerin defalarca durulanması sağlanmıştır.

İkinci çökelti olan $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3}$ hazırlanırken, çöktürücü olarak kullanılan $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın miktarı, çözeltide çözünmüş halde bulunan Sr^{2+} ve Co^{2+} iyonlarını kimyasal birlikte tam çöktürmek için gerekli stokiometrik miktarın % 50 fazlasıdır. $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın her bir bileşen için gerekli stokiometrik miktarının % 50 fazla kullanılması ile çöktürme sırasında Sokz'ın ortak iyon etkisi ile çözünürlüğünün azalmasına Cokz'ın ise okzalato bileşenlerinin oluşması nedeni ile çözünürlüğünün artmasına neden olmuştur. Diğer taraftan kontamine olmamış Sokz-Cokz karışımı elde etmek için dekantasyon ve durulama sırasında kullanılan saf suyun fazlalığı ise sudaki çözünürlüklerinden dolayı Sokz'ın Cokz'a nazaran daha fazla çözünmesine neden olmuştur. Bu iki zıt nedenden dolayı Cokz'ın Sokz-Cokz çökelti karışımındaki molce oranının % 47.36'a düşmesine neden olmuştur. Bu farklılığın oluşmasında, kobaltın okzalato bileşenlerinin asosiyasyon sabitlerinin araştırıcılar tarafından birbirlerinden farklı belirlenmesi rol oynamaktadır. Asosiyasyon sabitleri büyüdükçe Cokz'ın çözünürlüğü de artmaktadır. Ayrıca Sokz'ın farklı hidrate bileşiklerinin çözünürlük çarpımlarının farklılık göstermesinin de bu farklılığın oluşmasında rolü olmaktadır.

Üçüncü çökelti olan $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.06}$ hazırlanırken, çöktürücü olarak kullanılan $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın miktarı, çözeltide çözünmüş halde bulunan Sr^{2+} ve Co^{2+} iyonlarını kimyasal birlikte tam çöktürmek için gerekli stokiometrik miktarın % 200 fazlasıdır. $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın her bir bileşen için gerekli stokiometrik miktarının % 200 fazla kullanılması ile çöktürme sırasında Sokz'ın ortak iyon etkisi ile çözünürlüğünün azalmasına Cokz'ın ise okzalato bileşenlerinin oluşması nedeni ile çözünürlüğünün artmasına neden olmaktadır. Birinci ve ikinci çözeltiye göre kullanılan $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$'ın onda biri kadar olması nedeni ile oluşan Sokz ve Cokz'ın miktarı da az olmaktadır. Stokiometrik miktardan fazla miktarda kullanılan $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$'ın sağladığı okzalat iyonu fazlalığı

nedeni ile kobaltın okzalato bileşenleri miktarı da artmakta zaten karışımda az olan Cokz'ın miktarının daha da azalmasına neden olmaktadır. Diğer taraftan kontamine olmamış Sokz-Cokz karışımı elde etmek için dekantasyon ve durulama sırasında kullanılan saf suyun fazlalığı ise sudaki çözünürlüklerinden dolayı Sokz'ın Cokz'a nazaran daha fazla çözünmesine neden olmaktadır. Bu iki zıt durum, Cokz'ın Sokz-Cokz çökelti karışımındaki oranının molce % 41.64'e düşmesine neden olmuştur. Kobaltın okzalato bileşenlerinin asosiyasyon sabitlerinin değişik araştırıcılar tarafından farklı olarak belirlenmesinin de bu farklılığın oluşmasında rolü olmaktadır.

Sonuç olarak; kantitatif analizlerle belirlenen n_{Co} : (n_{Co} + n_{Sr}) oranlarının, $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.2}$ için Co miktarının Sr miktarından fazla, $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.3}$ ve $(Sokz\text{-}Cokz)_{0.06}$ için ise düşük olduğu yani 0.50'den farklı olması nedeni ile kimyasal birlikte çöktürme tekniğiyle elde edilen karışımın ekimolar oranda Sr ve Co içermediği anlaşılmaktadır. Kantitatif analiz sonuçları, elde edilen çökeltilerin ısıl işleme tabi tutulması ile ekimolar oranda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltit elde edilemeyeceğini ve yüksek sıcaklıklarda elde edilen karışımların oda sıcaklığına soğutulması sonucu 1 mol $Sr_6Co_5O_{15}$ yanında 1/3 mol Co_3O_4'ten farklı miktarda Co_3O_4 bulunacağını da ortaya koymuştur.

5.5.3. $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ Karışımının Kimyasal Birlikte Çöktürme Tekniğiyle AC Çözeltisi Eşliğinde Çöktürülmesi ve Karışımdan Stronsiyum Kobaltit Eldesi

Eşit mol sayıda Sr ve Co içeren $Sr(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ karışımı suda çözündürülerek homojen bir çözelti elde edilmiştir. Daha sonra bu çözelti, AC çözeltisi eşliğinde çöktürülmüştür. Çöktürme gerçekleştirilirken kullanılan maddeler $C_{Sr(NO3)2}$: $C_{Co(NO3)2\cdot6H2O}$: C_{AC} = 0.1 : 0.1 : 0.2 ($(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$); 0.1 : 0.1 : 0.3 ($(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$) ve 0.01 : 0.01 : 0.06 ($(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$) molar konsantrasyon oranlarında kullanılmıştır. Elde edilen çökeltiler, $SrCO_3$ (SC) ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}{\cdot}nH_2O$ (CHCH) karışımlarından ibarettir.

İlk çökelti olan AC miktarı, çöktürme reaksiyonlarının tamamlanması için gerekli stokiometrik miktardır. $(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$ karışımındaki n_{CHCH} : (n_{CHCH} + n_{SC}) mol oranı ICP-OES analizi sonucu 0.5062 şeklinde belirlenmiştir ve olması gereken 0.50 değerine çok yakın bir değerdir. Termal analiz ve karışımı HCl çözeltisinde çözüp asit fazlasının KOH çözeltisi

ile volumetrik analiz sonucu da bu bulguyu teyit etmiştir. Kantitatif analiz sonuçları çökeltinin ekimolar oranda $SrCO_3$ ve $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$'dan oluştuğunu göstermiştir.

İkinci çökelti olan ($(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$) karışımı hazırlanırken, AC miktarı çöktürme reaksiyonlarının tamamlanması için gerekli stokiometrik miktarın % 50 fazlasıdır. $(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$ karışımındaki n_{CHCH} : (n_{CHCH} + n_{SC}) mol oranı ICP-OES analizi sonucu 0.4985 şeklinde belirlenmiştir ve olması gereken 0.50 değerine çok yakın bir değerdir. Karışımın XRD diyagramı, $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot nH_2O$ bileşiğinin tamamen amorf yapıda olmadığını bilakis monoklinik kristal yapısındaki rozazit mineralinin ($(Cu,Zn)_2(OH)_2CO_3$) kristal yapısı ile aynı kristal yapıda kristallenmeye başladığını göstermektedir. Dolayısı ile sentezlenen $Co(OH)(CO_3)_{0.5}\cdot 0.5H_2O$ düşük kristalinitededir.

Üçüncü çökelti olan ($(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$) karışımı hazırlanırken, AC miktarı çöktürme reaksiyonlarının tamamlanması için gerekli stokiometrik miktarın % 200 fazlasıdır. $(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$ karışımındaki n_{CHCH} : (n_{CHCH} + n_{SC}) mol oranı ICP-OES analizi sonucu 0.505 şeklinde belirlenmiştir ve olması gereken 0.50 değerine çok yakın bir değerdir.

Sonuç olarak; AC eşliğinde çöktürülen ve 3 farklı molar konsantrasyon oranlarına sahip karışımlar için ($(SC\text{-}CHCH)_{0.2}$), ($(SC\text{-}CHCH)_{0.3}$) ve ($(SC\text{-}CHCH)_{0.06}$) kantitatif analizlerle belirlenen n_{Co} : (n_{Co} + n_{Sr}) oranlarının 0.5 olması, kimyasal birlikte çöktürme tekniğiyle elde edilen karışımın ekimolar oranda Sr ve Co içerdiğini ortaya koymaktadır. Kantitatif analiz sonuçları, elde edilen çökeltilerin ısıl işleme tabi tutulması ile ekimolar oranda Sr ve Co içeren stronsiyum kobaltit elde edilebileceğini ve yüksek sıcaklıklarda elde edilen karışımların oda sıcaklığına soğutulması sonucu 1 mol $Sr_6Co_5O_{15}$ yanında 1/3 mol Co_3O_4'ten oluşacağını göstermektedir.

KAYNAKLAR

[1] Vashook, V. v., Zinkevich, M. v., Ullmann, H., Paulsen, J., Trofimenko, N., Teske, K., 1997, Oxygen non-stoichiometry and electrical conductivity of the binary strontium cobalt oxide $SrCoO_x$, *Solid state ionics*, 99, 23-32.

[2] Vashook, V. v., Zinkevich, M. v., Zonov, Y.G., 1999, Phase relations in oxygen-deficient $SrCoO_{2.5-\delta}$, *Solid state ionics*, 116, 129-138.

[3] Stemmer, S., Sane, A., Browning, N.D., Mazanec, T.J., 2000, Characterization of oxygen-deficient $SrCoO_{3-\delta}$ by electron energy-loss spectroscopy and Z-contrast imaging, *Solid state ionics*, 130, 71-80.

[4] Kusaba, H., Sakai, G., Shimanoe, K., Miura, N., Yamazoe, N., 2002, Oxygen-sorptive and -desorptive properties of perovskite-related oxides under temperature-swing conditions for oxygen enrichment, *Solid state ionics*, 152-153, 689-694.

[5] Chen, W., Nijmeijer, A., Winnubst, L., 2012, Oxygen non-stoichiometry determination of perovskite materials by a carbonation process, *Solid state ionics*, 229, 54-58.

[6] Peña, M.A., Fierro, J.L.G., 2001, Chemical structures and performance of perovskite oxides, *Chemical reviews*, 101, 1981-2017.

[7] Nikonov, A. v., Kuterbekov, K.A., Bekmyrza, K.Z., Pavzderin, N.B., 2018, A brief review of conductivity and thermal expansion of perovskite-related oxides for SOFC cathode, *Eurasian journal of physics and functional materials*, 2, 274–292.

[8] Grenier, J.C., Ghodbane, S., Demazeau, G., Pouchard, M., Hagenmuller, P., 1979, Le cobaltite de strontium $Sr_2Co_2O_5$: Caracterisation et proprietes magnetiques, *Materials research bulletin*, 14, 831-839.

[9] Takeda, Y., Kanno, R., Takada, T., Yamamoto, O., Takano, M., Bando, Y., 1986, Phase relation and oxygen-non-stoichiometry of perovskite-like compound $SrCoO_x$ ($2.29 < x > 2.80$), *ZAAC - Journal of inorganic and general chemistry*, 540/541, 259-270.

[10] Rodríguez, J., González-Calbet, J.M., 1986, Rhombohedral $Sr_2Co_2O_5$: A new $A_2M_2O_5$ phase, *Materials research bulletin*, 21, 429-439.

[11] Rodriguez, J., Gonzalez-Calbet, J.M., Grenier, J.C., Pannetier, J., Anne, M., 1987, Phase transitions in $Sr_2Co_2O_5$: A neutron thermodiffractometry study, *Solid state communications*, 62, 231-234.

[12] Harrison, W.T.A., Hegwood, S.L., Jacobson, A.J., 1995, A powder neutron diffraction determination of the structure of $Sr_6Co_5O_{15}$ formerly described as the low-temperature hexagonal form of $SrCoO_3$, *Journal of the chemical society, chemical communications*, 1953-1954.

[13] Gourdon, O., Petricek, V., Dusek, M., Bezdicka, P., Durovic, S., Gyepesova, D., Evain, M., 1999, Determination of the modulated structure of $Sr_{14/11}CoO_3$ through a (3 + 1)-dimensional space description and using non-harmonic ADPs, *Acta crystallographica section b: structural science*, 55, 841-848.

[14] Ito, Y., Klie, R.F., Browning, N.D., Mazanec, T.J., 2002, Atomic resolution analysis of the defect chemistry and microdomain structure of brownmillerite-type strontium cobaltite, *Journal of the american ceramic society*, 85, 969-976.

[15] de la Calle, C., Aguadero, A., Alonso, J.A., Fernández-Díaz, M.T., 2008, Correlation between reconstructive phase transitions and transport properties from $SrCoO_{2.5}$ brownmillerite: A neutron diffraction study, *Solid state sciences*, 10, 1924-1935.

[16] Muñoz, A., Calle, C. de la, Alonso, J.A., Botta, P.M., Pardo, V., Baldomir, D., Rivas, J., 2008, Crystallographic and magnetic structure of $SrCoO_{2.5}$ brownmillerite: neutron study coupled with band-structure calculations, *Physical review b*, 78, 054404.

[17] Sullivan, E., Hadermann, J., Greaves, C., 2011, Crystallographic and magnetic characterisation of the brownmillerite $Sr_2Co_2O_5$, *Journal of solid state chemistry*, 184, 649-654.

[18] Karvonen, L., Yoon, S., Hug, P., Yamauchi, H., Weidenkaff, A., Karppinen, M., 2011, The n=3 member of the $SrCoO_{(3n-1)/n}$ series of layered oxygen-defect perovskites, *Materials research bulletin*, 46, 1340-1345.

[19] Gupta, K., Singh, S., Rao, M.S.R., 2013, Synthesis and microstructural investigation of $Sr_2Co_2O_5$ as cathode and gadolinia doped ceria as electrolyte material for SOFC application, *Journal of nanoscience letters*, 3, 12.

[20] Taguchi, H., Shimada, M., Koizumi, M., 1979, The effect of oxygen vacancy on the magnetic properties in the system $SrCoO_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$), *Journal of solid state chemistry*, 29, 221-225.

[21] Taguchi, H., Shimada, M., Koizumi, M., 1980, The electrical properties of ferromagnetic $SrCoO_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$), *Materials research bulletin*, 15, 165-169.

[22] Grenier, J.C., Fournès, L., Pouchard, M., Hagenmuller, P., 1986, A mössbauer resonance investigation of 57Fe doped $Sr_2Co_2O_5$, *Materials research bulletin*, 21, 441-449.

[23] Iwasaki, K., Shimada, M., Yamane, H., Takahashi, J., Kubota, S., Nagasaki, T., Arita, Y., Yuhara, J., Nishi, Y., Matsui, T., 2004, Electrical resistivity and Seebeck coefficient of $Sr_6Co_5O_{15}$, *Journal of alloys and compounds*, 377, 272-276.

[24] Xiao, F., Zhang, X., Hu, F., Zhang, J., 2005, Preparation and electrochemical capacitance of brown-millerite $SrCoO_{2.5}$ as electrode materials for supercapacitor, *Materials chemistry and physics*, 94, 221-225.

[25] Deng, Z.Q., Yang, W.S., Liu, W., Chen, C.S., 2006, Relationship between transport properties and phase transformations in mixed-conducting oxides, *Journal of solid state chemistry*, 179, 362-369.

[26] Wu, H.P., Deng, K.M., Hu, F.L., Tan, W.S., Tang, C.M., Li, Q.X., 2009, Geometric and electronic properties of $SrCoO_{2.5}$: An LSDA+U study, *Chinese physics letters*, 26, 017105.

[27] Tapilin, V.M., Cholach, A.R., Bulgakov, N.N., 2010, Electronic structures of mixed ionic-electronic conductors $SrCoO_x$, *Journal of physics and chemistry of solids*, 71, 1581-1586.

[28] Jaiswal, S.K., Kumar, J., 2011, On the sol-gel synthesis and structure, optical, magnetic and impedance behaviour of strontium cobaltite powder, *Journal of alloys and compounds*, 509, 3859-3865.

[29] Long, Y., Kaneko, Y., Ishiwata, S., Taguchi, Y., Tokura, Y., 2011, Synthesis of cubic $SrCoO_3$ single crystal and its anisotropic magnetic and transport properties, *Journal of physics: condensed matter*, 23, 245601.

[30] Rueckert, F.J., 2013, *Magnetic phase separation and ordering in $SrCoO_x$*, Thesis (PhD), University of Connecticut Graduate School.

[31] Agilandeswari, K., Ruban Kumar, A., 2014, Synthesis, characterization, microstructure, optical and magnetic properties of strontium cobalt carbonate precursor and $Sr_2Co_2O_5$ oxide material, *Superlattices and cicrostructures*, 68, 27-37.

[32] Hao, L., Zhang, Z.F., Xie, X.N., Wang, H.R., Yu, Q.X., Zhu, H., 2015, Preparation of $SrCoO_x$ thin films on $LaAlO_3$ substrate and their reversible redox process at moderate temperatures, *Journal of crystal growth*, 427, 36-41.

[33] Jankovský, O., Sedmidubský, D., Sofer, Z., Leitner, J., Růžička, K., Svoboda, P., 2014, Heat capacity, enthalpy and entropy of $Sr_{14}Co_{11}O_{33}$ and $Sr_6Co_5O_{15}$, *Thermochimica acta*, 575, 167-172.

[34] Jankovský, O., Sedmidubský, D., Vítek, J., Šimek, P., Sofer, Z., 2015, Phase diagram of the Sr-Co-O system, *Journal of the european ceramic society*, 35, 935-940.

[35] Aslan, C., Ilhan, S., Kalpakli, A.O., Kahruman, C., Yusufoglu, I., 2019, Reaction mechanism of strontium cobaltite synthesis from equimolar mixture of $Sr(NO_3)_2$ and $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ under air atmosphere, *Thermochimica acta*, 676, 52–63.

[36] Jeen, H., Choi, W.S., Biegalski, M.D., Folkman, C.M., Tung, I.-C., Fong, D.D., Freeland, J.W., Shin, D., Ohta, H., Chisholm, M.F., Lee, H.N., 2013, Reversible redox reactions in an epitaxially stabilized $SrCoO_x$ oxygen sponge, *Nature materials 2013 12:11*, 12, 1057-1063.

[37] Tambunan, O.T., Lee, M.Y., Kim, D.H., Parwanta, K.J., Jung, C.U., 2014, Phase transformation of the brownmillerite $SrCoO_{2.5}$ thin film through alkaline water electrolysis, *Journal of the korean physical society*, 64, 1845-1848.

[38] Chen, W., Nijmeijer, A., Winnubst, A.J.A., 2012, Oxygen non-stoichiometry determination of perovskite materials by a carbonation process, *Solid state ionics*, 229, 54-58.

[39] Taguchi, H., Shimada, M., Koizumi, M., 1978, Magnetic properties in the system $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ ($0.5 \leqq x \leqq 1.0$), *Materials research bulletin*, 13, 1225-1230.

[40] Taguchi, H., Shimada, M., Koizumi, M., 1980, The electrical properties of ferromagnetic $SrCoO_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$), *Materials research bulletin*, 15, 165-169.

[41] Petrov, A.N., Kononchuk, O.F., Andreev, A. v., Cherepanov, V.A., Kofstad, P., 1995, Crystal structure, electrical and magnetic properties of $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}$, *Solid state ionics*, 80, 189–199.

[42] Señarís-Rodríguez, M.A., Goodenough, J.B., 1995, Magnetic and transport properties of the system $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.50$), *Journal of solid state chemistry*, 118, 323-336.

[43] Kharton, V. v., Shuangbao, L., Kovalevsky, A. v., Viskup, A.P., Naumovich, E.N., Tonoyan, A.A., 1998, Oxygen permeability and thermal expansion of $SrCo(Ti)O_{3-\delta}$ perovskites, *Materials chemistry and physics*, 53, 6–12.

[44] Ezin, A.N., Kurumchin, E.K., Murygin, I. v., Tsidilkovski, V.I., Vdovin, G.K., 1998, The types of surface exchange and diffusion of oxygen in $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$, *Solid state ionics*, 112, 117-122.

[45] Mineshige, A., Kobune, M., Fujii, S., Ogumi, Z., Inaba, M., Yao, T., Kikuchi, K., 1999, Metal–insulator transition and crystal structure of $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ as functions of Sr-content, temperature, and oxygen partial pressure, *Journal of solid state chemistry*, 142, 374-381.

[46] Bucher, E., Sitte, W., Rom, I., Papst, I., Grogger, W., Hofer, F., 2002, Microstructure and ionic conductivity of strontium-substituted lanthanum cobaltites, *Solid state ionics*, 152-153, 417-421.

[47] Deng, Z.Q., Liu, W., Chen, C.S., Lu, H., Yang, W.S., 2004, Germanium and iron co-substituted $SrCoO_{2.5+\delta}$ as oxygen permeable membrane, *Solid state ionics*, 170, 187-190.

[48] James, M., Cassidy, D., Wilson, K.F., Horvat, J., Withers, R.L., 2004, Oxygen vacancy ordering and magnetism in the rare earth stabilised perovskite form of "$SrCoO_{3-\delta}$," *Solid state sciences*, 6, 655-662.

[49] Srdić, V. v., Omorjan, R.P., Seydel, J., 2005, Electrochemical performances of $(La,Sr)CoO_3$ cathode for zirconia-based solid oxide fuel cells, *Materials science and engineering b: solid-state materials for advanced technology*, 116, 119-124.

[50] Nagai, T., Ito, W., Sakon, T., 2007, Relationship between cation substitution and stability of perovskite structure in $SrCoO_{3-\delta}$-based mixed conductors, *Solid state ionics*, 177, 3433-3444.

[51] Zeng, P., Ran, R., Chen, Z., Zhou, W., Gu, H., Shao, Z., Liu, S., 2008, Efficient stabilization of cubic perovskite $SrCoO_{3-\delta}$ by b-site low concentration scandium doping combined with sol-gel synthesis, *Journal of alloys and compounds*, 455, 465-470.

[52] Baskar, D., Adler, S.B., 2008, High temperature magnetic properties of Sr-doped lanthanum cobalt oxide ($La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$), *Chemistry of materials*, 20, 2624-2628.

[53] Tao, Y., Shao, J., Wang, J., Wang, W.G., 2008, Synthesis and properties of $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ nanopowder, *Journal of power sources*, 185, 609-614.

[54] Xie, Q.Y., Wu, Z.P., Wu, X.S., Tan, W.S., 2009, Sr content on the structure and magnetic properties of $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, *Journal of alloys and compounds*, 474, 81-85.

[55] Toprak, M.S., Darab, M., Syvertsen, G.E., Muhammed, M., 2010, Synthesis of nanostructured BSCF by oxalate co-precipitation – as potential cathode material for solid oxide fuels cells, *International journal of hydrogen energy*, 35, 9448-9454.

[56] Acuña, L.M., Peña-Martínez, J., Marrero-López, D., Fuentes, R.O., Nuñez, P., Lamas, D.G., 2011, Electrochemical performance of nanostructured $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ and $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ cathodes for IT-SOFCs, *Journal of power sources*, 196, 9276-9283.

[57] Roy, B., Das, S., 2011, Magnetic and electrical transport properties of $La_{0.5}A_{0.5}CoO_3$ nanoparticles (A = Sr, Ca, and Ba), *Journal of alloys and compounds*, 509, 5537-5544.

[58] Liu, Y., Zhu, X., Yang, W., 2016, Stability of sulfate doped $SrCoO_{3-\delta}$ MIEC membrane, *Journal of membrane science*, 501, 53-59.

[59] Demirel, S., Oz, E., Altin, S., Bayri, A., Baglayan, O., Altin, E., Avci, S., 2017, Structural, magnetic, electrical and electrochemical properties of $SrCoO_{2.5}$, $Sr_9Co_2Mn_5O_{21}$ and $SrMnO_3$ compounds, *Ceramics international*, 43, 14818-14826.

[60] Bezdicka, P., Wattiaux, A., Grenier, J.C., Pouchard, M., Hagenmuller, P., 1993, Preparation and characterization of fully stoichiometric $SrCoO_3$ by electrochemical oxidation, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie*, 619, 7-12.

[61] Gaoke, Z., Ying, L., Xia, Y., Yanping, W., Shixi, O., Hangxing, L., 2006, Comparison of synthesis methods, crystal structure and characterization of strontium cobaltite powders, *Materials chemistry and physics*, 99, 88-95.

[62] Iwasaki, K., Ito, T., Matsui, T., Nagasaki, T., Ohta, S., Koumoto, K., 2006, Synthesis of an oxygen nonstoichiometric $Sr_6Co_5O_{15}$ phase, *Materials research bulletin*, 41, 732-739.

[63] Elving, P.J., 1962, Scott's Standard Methods: Standard Methods of Chemical Analysis. vol. 1, The Elements. N. Howell Furman, Ed. Van Nostrand, Princeton, N.J., ed. 6, 1962. xix + 1401 pp. Illus., *Science*, 137, 121-122.

[64] Al-Newaiser, F.A., Al-Thabaiti, S.A., Al-Youbi, A.O., Obaid, A.Y., Gabal, M.A., 2007, Thermal decomposition kinetics of strontium oxalate, *Chemical papers 2007 61:5*, 61, 370-375.

[65] Knacke, O., Kubaschewski, O., Hesselmann, O., 1991, *Thermochemical properties of inorganic substances*, 2nd ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong Barcelona Budapest, Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf, ISBN: 3540540148.

[66] Davar, F., Salavati-Niasari, M., Baskoutas, S., 2011, Temperature controlled synthesis of $SrCO_3$ nanorods via a facile solid-state decomposition rout starting from a novel inorganic precursor, *Applied surface science*, 257, 3872-3877.

[67] Patel, V.K., Saurav, J.R., Gangopadhyay, K., Gangopadhyay, S., Bhattacharya, S., 2015, Combustion characterization and modeling of novel nanoenergetic composites of Co_3O_4/nAl, *RSC advances*, 5, 21471-21479.

[68] Makhloufi, S., Omari, M., 2017, Thermal behavior and phase formation of the strontium cobalt oxides prepared via sol-gel method, *Modelling, measurement and control c*, 78, 116–124.

[69] Zorağa, M., Kahruman, C., Yusufoğlu, I., 2019, Kinetics of celestite conversion to acidic strontium oxalate hydrate in aqueous solution of oxalic acid, *Transactions of nonferrous metals society of china*, 29, 1332-1345.

[70] Goldberg, R.N., Kishore, N., Lennen, R.M., 2002, Thermodynamic quantities for the ionization reactions of buffers, *Journal of physical and chemical reference data*, 31, 231.

[71] Qafoku, O., Felmy, A.R., 2007, Development of accurate chemical equilibrium models for oxalate species to high ionic strength in the system: Na-Ba-Ca-Mn-Sr-Cl-NO_3-PO_4-SO_4-H2O at 25°C, *Journal of solution chemistry*, 36, 81-95.

[72] Zorağa, M., 2015, *Hidrometalurjik yöntem kullanılarak stronsiyum sülfatı stronsiyum karbonata ve stronsiyum okzalata dönüştürme kinetiği*, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[73] Vanhoyland, G., Bourée, F., van Bael, M.K., Mullens, J., van Poucke, L.C., 2001, Structure determination and refinement of acid strontium oxalate from X-ray and neutron powder diffraction, *Journal of solid state chemistry*, 157, 283-288.

[74] Armitage, G.M., Dunsmore, H.S., 1973, Stability of the hydrogen-oxalate complexes of calcium and strontium, *Journal of inorganic and nuclear chemistry*, 35, 817-822.

[75] Knaepen, E., Mullens, J., Yperman, J., van Poucke, L.C., 1996, Preparation and thermal decomposition of various forms of strontium oxalate, *Thermochimica acta*, 284, 213-227.

[76] D'Antonio, M.C., Torres, M.M., Palacios, D., González-Baró, A.C., Baran, E.J., 2015, Vibrational spectra of the two hydrates of strontium oxalate, *Spectrochimica acta-part a: molecular and biomolecular spectroscopy*, 137, 486-489.

[77] Tóth-Szeles, E., Schuszter, G., Tóth, Á., Kónya, Z., Horváth, D., 2016, Flow-driven morphology control in the cobalt–oxalate system, *CrystEngComm*, 18, 2057-2064.

[78] Prananto, Y.P., Khunur, M.M., Wahyuni, D.T., Shobirin, R.A., Nata, Y.R., Riskah, E., 2013, Study of gel growth cobalt (II) oxalate crystals as precursor of Co_3O_4 nano particles, *Bulletin of chemical reaction engineering & catalysis*, 7(3), 198-204.

[79] Choi, J.S., Yo, C.H., 2002, Nonstoichiometric compositions of cobaltous oxide, *Inorganic chemistry*, 13, 1720-1724.

[80] Cai, W.J., Wang, Y., 1998, The chemistry, fluxes, and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia, *Limnology and Oceanography*, 43, 657-668.

[81] Clegg, S.L., Whitfield, M., 1995, A chemical model of seawater including dissolved ammonia and the stoichiometric dissociation constant of ammonia in estuarine water and seawater from −2 to 40°C, *Geochimica et cosmochimica acta*, 59, 2403-2421.

[82] Marta, L., Horovitz, O., Zaharescu, M., 2003, Analytical Study of Oxalates Coprecipitation, *Leonardo journal of sciences*, 2, 72-82.

[83] Smith, R.M., Martell, A.E., 1976, *Critical Stability Constants*, Springer New York, NY, ISBN: 978-1-4757-5508-4.

[84] Taskinen, A., Taskinen, P., Tikkanen, M.H., 1977, Thermal decomposition of cobalt oxalate, *Reactivity of solids*, 617-624.

[85] Wisgerhof, E., Geus, J.W., 1983, The precipitation and characterization of cobalt (II) oxalate tetrahydrate, *Materials research bulletin*, 18, 993-1000.

[86] García-Couceiro, U., Castillo, O., Luque, A., Beobide, G., Román, P., 2004, A new hydrated phase of cobalt(II) oxalate: crystal structure, thermal behavior and magnetic properties of {[Co(μ-ox)(H_2O)$_2$]·2H_2O}n, *Inorganica chimica acta*, 357(1), 339-344.

[87] Maciejewski, M., Ingier-Stocka, E., Emmerich, W.D., Baiker, A., 2000, Monitoring of the gas phase composition: a prerequisite for unravelling the mechanism of decomposition of solids. thermal decomposition of cobalt oxalate dihydrate, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 60, 735-758.

[88] Gao, H., Li, Y., Zhao, H., Xiang, J., Cao, Y., 2018, A general fabrication approach on spinel MCo_2O_4 (M = Co, Mn, Fe, Mg and Zn) submicron prisms as advanced positive materials for supercapacitor, *Electrochimica acta*, 262, 241-251.

[89] Housecroft, C.E., Sharpe, A.G., 2005, *Inorganic chemistry*, Pearson Education Limited, 5th ed., United Kingdom, ISBN: 978-1292134147.

[90] Gaskell, D.R., Laughlin, D.E., 2018, *Introduction to the thermodynamics of materials*, Sixth edition., CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York, ISBN: 9781498757003

[91] Zorağa, M., Kahruman, C., 2014, Kinetics of conversion of celestite to strontium carbonate in solutions containing carbonate, bicarbonate and ammonium ions, and dissolved ammonia, *Journal of the serbian chemical society*, 79, 345-359.

[92] Mostafa, M.G., Matsumoto, A., Wase, K., Kishi, Y., 2000, Simulation of chemical phenomena in the $Co(NO_3)_2$-Na_2CO_3-H_2O system based on a thermodynamic model, *Hydrometallurgy*, 57, 97-108.

[93] Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A., 1987, *Chemische reaktionstechnik lehrbuch der technischen chemie-band 1*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, ISBN: 9783136875018

[94] Alavi, M.A., Morsali, A., 2010, Syntheses and characterization of $Sr(OH)_2$ and $SrCO_3$ nanostructures by ultrasonic method, *Ultrasonics sonochemistry*, 17, 132-138.

[95] Ciliberto, E., Condorelli, G.G., la Delfa, S., Viscuso, E., 2008, Nanoparticles of $Sr(OH)_2$: synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts, *Applied physics a*, 92, 137-141.

[96] Busenberg, E., Plummer, L.N., Parker, V.B., 1984, The solubility of strontianite ($SrCO_3$) in CO_2-H_2O solutions between 2 and 91°C, the association constants of $SrHCO^{+3}$(aq) and $SrCO_3^o$ (aq) between 5 and 80°C, and an evaluation of the thermodynamic properties of Sr^{2+}(aq) and $SrCO_3$(cr) at 25°C and 1 atm total pressure, *Geochimica et cosmochimica acta*, 48, 2021-2035.

[97] Leukel, S., Tremel, W., 2018, Water-Controlled Crystallization of $CaCO_3$, $SrCO_3$, and $MnCO_3$ from Amorphous Precursors, *Crystal Growth and Design*, 18, 4662-4670.

[98] Li, L., Lin, R., Tong, Z., Feng, Q., 2012, Facile synthesis of $SrCO_3$ nanostructures in methanol/water solution without additives, *Nanoscale research letters*, 7, 1-5.

[99] Frost, R.L., Hales, M.C., Martens, W.N., 2009, Thermogravimetric analysis of selected group (II) carbonate minerals - Implication for the geosequestration of greenhouse gases, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 95, 999-1005.

[100] *Solubility product constants - EniG. Periodic Table of the Elements*, https://www.periodni.com/solubility_product_constants.html, [Ziyaret tarihi: 10 Nisan 2022].

[101] González-López, J., Fernández-González, Á., Jiménez, A., 2018, Precipitation behaviour in the system Ca^{2+}-Co^{2+}-$CO3^{2-}$-H_2O at ambient conditions - amorphous phases and $CaCO_3$ polymorphs, *Chemical geology*, 482, 91-100.

[102] Zhan, J., He, Y.H., Zhou, D.F., Zhang, C.F., 2011, Thermodynamic analysis on synthesis of fibrous Ni-Co alloys precursor and Ni/Co ratio control, *Transactions of nonferrous metals society of china (english edition)*, 21, 1141-1148.

[103] Liu, Z., Liu, Z., Liu, Q., Yang, T., Zhang, D., 2011, Formation mechanism of fibrous cobalt oxalate precipitated from alkaline Co^{2+}-NH_3-$C_2O_4^{2-}$-H_2O system, *Materials chemistry and physics*, 131, 102-107.

[104] González-López, J., Fernández-González, Á., Jiménez, A., 2016, Crystallization of nanostructured cobalt hydroxide carbonate at ambient conditions: a key precursor of Co_3O_4, *Mineralogical magazine*, 80, 995-1011.

[105] Ramesh, T.N., 2011, Synthesis and thermal stability study of cobalt hydroxynitrate in different polytypic modifications, *Inorganic chemistry communications*, 2, 419-422.

[106] Xu, R., Zeng, H.C., 2003, Dimensional control of cobalt-hydroxide-carbonate nanorods and their thermal conversion to one-dimensional arrays of Co_3O_4 nanoparticles, *Journal of physical chemistry b*, 107, 12643-12649.

[107] Li, J., Li, X., Luo, Y., Cen, Q., Ye, Q., Xu, X., Wang, F., 2018, Cobalt carbonate hydroxide mesostructure with high surface area for enhanced electrocatalytic oxygen evolution, *International journal of hydrogen energy*, 43, 9635-9643.

[108] Li, B., Xie, Y., Wu, C., Li, Z., Zhang, J., 2006, Selective synthesis of cobalt hydroxide carbonate 3D architectures and their thermal conversion to cobalt spinel 3D superstructures, *Materials chemistry and physics*, 99, 479-486.

[109] Wang, S.L., Qian, L.Q., Xu, H., Lü, G.L., Dong, W.J., Tang, W.H., 2009, Synthesis and structural characterization of cobalt hydroxide carbonate nanorods and nanosheets, *Journal of alloys and compounds*, 476, 739-743.

[110] Wang, S., Lü, G., Tang, W., 2010, Synthesis and crystal structure of $Co_2(OH)_2CO_3$ by rietveld method, *Powder diffraction*, 25, S7–S10.

[111] Zhou, X., Zhong, Y., Yang, M., Zhang, Q., Wei, J., Zhou, Z., 2015, $Co_2(OH)_2CO_3$ nanosheets and CoO nanonets with tailored pore sizes as anodes for lithium ion batteries, *ACS applied materials and interfaces*, 7, 12022-12029.

[112] Tang, C.W., Wang, C. bin, Chien, S.H., 2008, Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochimica acta*, 473, 68-73.

[113] Katsikopoulos, D., Fernández-González, Á., Prieto, A.C., Prieto, M., 2008, Co-crystallization of Co(II) with calcite: implications for the mobility of cobalt in aqueous environments, *Chemical geology*, 1–2, 87-100.

[114] González-López, J., Ruiz-Hernández, S.E., Fernández-González, Á., Jiménez, A., de Leeuw, N.H., Grau-Crespo, R., 2014, Cobalt incorporation in calcite: thermochemistry of $(Ca,Co)CO_3$ solid solutions from density functional theory simulations, *Geochimica et cosmochimica acta*, 142, 205-216.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	
Doğum Yeri	
Doğum Tarihi	Tarih girmek için tıklayın veya dokunun.
Uyruğu	
Telefon	
E-Posta Adresi	
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	
Fakülte	
Bölümü	
Mezuniyet Yılı	

Yüksek Lisans	
Üniversite	
Enstitü Adı	
Anabilim Dalı	Anabilim Dalı Adı
Programı	

Makale ve Bildiriler