

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BERGAMA ALTIN MADENİ ATIĞINDAN MEZOGÖZENEKLİ SİLİKA ÜRETİMİ
VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ**

İLAYDA ACAROĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SABRİYE PİŞKİN**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BERGAMA ALTIN MADENİ ATIĞINDAN MEZOGÖZENEKLİ SİLİKA ÜRETİMİ
VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ**

İlayda ACAROĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 31/01/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Öncelikle, bana kendisi ile birlikte çalışma fırsatı sunarak beni onurlandıran, tez çalışmalarım süresince engin bilgisi, deneyimi ve yaratıcı düşünceleriyle bana yol gösteren, desteğini her zaman yanımda hissettiğim, hayatım boyunca şükranla anımsayacağım kıymetli hocam Prof.Dr. Sabriye PİŞKİN'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında emeği geçen, sabır ve hoşgörüsü ile beni her zaman destekleyen ve yardımını benden esirgemeyen değerli hocam Arş.Gör. Müge SARI YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Ayrıca deneysel çalışmalarımın analiz aşamasında benden yardımını esirgemeyen Arş.Gör. Özgül DERE ÖZDEMİR'e çok teşekkür ederim.

ERASMUS programı ile gitmiş olduğum Eindhoven Teknik Üniversitesi'nde katılmış olduğum araştırma projesi sırasında bana yol gösteren ve tez çalışmam için gerekli analizleri gerçekleştirmeme olanak sağlayan Uygulamalı Fizik ve Kimya Mühendisliği&Kimya Bölümü Başkanı Sayın Prof.Dr. René JANSSEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince yardım ve desteğini benden esirgemeyen Tekniker Cem ÇAKMAK'a teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren, yaşamım boyunca sabır ve hoşgörü ile yaklaşarak beni destekleyen, bana her zaman güvenerek inanan, hayatımın sonuna kadar yanımda olacaklarını bildiğim ve her şeyden çok sevdiğim canım kardeşim Alara Acaroğlu, canım annem Rengin Acaroğlu ve babam Engin Acaroğlu'na çok teşekkür ederim. Sevgi ve desteklerini her zaman hissettiren ve sürekli yanımda olan çok sevdiğim değerli arkadaşlarıma da ayrıca çok teşekkür ederim.

Ocak, 2013

İlayda Acaroğlu

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	5
NANOMALZEMELER.....	5
2.1 Nanoteknoloji ve Nanomalzeme	5
2.2 Nanomalzemelerin Tarihçesi	7
2.3 Nanomalzemelerin Çeşitleri.....	8
2.4 Nanomalzemelerin Özellikleri.....	12
2.4.1 Özgül yüzey alanı	13
2.4.2 Manyetik özellikler	14
2.4.3 Optik Özellikler	15
2.4.4 Termal özellikler	15
2.4.5 Elektriksel özellikler	16
2.4.6 Mekanik Özellikler	17
2.4.7 Kimyasal özellikler	18
2.4.8 Diğer Özellikler	19
2.5 Nanomalzemelerin Uygulama Alanları	20
2.6 Nanomalzemelerin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	22

BÖLÜM 3	25
GÖZENEKLİ MALZEMELER.....	25
3.1 Mikrogözenekli Malzemeler	28
3.2 Makrogözenekli Malzemeler	30
3.3 Mezogözenekli Malzemeler	32
BÖLÜM 4.....	38
M41S MEZOGÖZENEKLİ AİLESİ	38
4.1 MCM-48.....	41
4.2 MCM-50.....	42
4.3 MCM-41.....	42
4.3.1 MCM-41'in sentez mekanizması	45
4.3.2 MCM-41'in Yapısını Etkileyen Faktörler	49
4.3.3 MCM-41'in Karakterizasyonu	51
4.3.3.1 XRD analizleri	51
4.3.3.2 TEM analizleri.....	52
4.3.3.3 Adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri	53
4.3.4 MCM-41'in Modifikasyonu.....	54
4.3.5 MCM-41'in endüstriyel uygulamaları.....	55
4.3.6 MCM-41 ile ilgili yapılan çalışmalar	61
BÖLÜM 5.....	65
MCM-41 MEZOGÖZENEKLİ MALZEMESİNİN TERMAL ANALİZİ	65
5.1 Termal Analiz Yöntemleri.....	65
5.1.1 Termogravimetri/ diferansiyel termogravimetrik analiz (TGA/DTG) .	66
5.1.2 Diferansiyel termal analiz (DTA).....	67
5.2 Kinetik Parametrelerinin Hesaplanması	67
5.2.1 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) kinetik modeli.....	69
5.2.2 Friedman (FR) kinetik methodu.....	70
BÖLÜM 6.....	71
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	71
6.1 DeneySEL Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar, DeneySEL Sistem, Kimyasal Maddeler ve Hammaddeler	71
6.1.1 DeneySEL çalışmalarda kullanılan cihazlar	71
6.1.1.1 X-ışını floresans spektrometresi (XRF)	71
6.1.1.2 İndüktif eşleşmiş plazmalı optik emisyon spektrometresi (ICP/OES)	72
6.1.1.3 X-ışınları difraktometresi (XRD).....	72
6.1.1.4 Fourier transform infrared spektrometresi (FT-IR).....	73
6.1.1.5 Diferansiyel termal analiz/termogravimetri cihazı (DTA/TG)	74
6.1.1.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	74
6.1.1.7 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	75

6.1.1.8 Geçişli elektron mikroskobu cihazı (TEM).....	75
6.1.2 Deneyisel sistem.....	76
6.1.3 Kül fırını.....	76
6.1.4 Çalkalayıcı	76
6.1.5 Ultrasonik su banyosu	77
6.1.6 Etüv.....	77
6.1.7 pH-metre	78
6.1.8 Deneyisel çalışmalarda kullanılan hammaddeler ve kimyasal malzemeler	78
6.2 Altın madeni atığından Silisyum Çözeltilisinin Elde Edilmesi.....	79
6.2.1 Ultrasonik yöntem	79
6.2.2 Füzyon yöntemi	79
6.3 Altın Madeni Altın Madeni Atığından MCM-41'in Sentezi	80
6.4 Saf Silikadan Referans MCM-41'in Sentezi	82
BÖLÜM 7.....	83
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	83
7.1 Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Atığın Karakterizasyonu.....	83
7.2 Elde Edilen Silisyum Çözeltililerinin Kimyasal Analizleri	84
7.2.1 ICP/OES analizi.....	84
7.2.2 FT-IR analizi.....	85
7.3 MCM-41'in Karakterizasyonu	86
7.3.1 Reaksiyon süresinin etkisi.....	86
7.3.1.1 XRD analizi.....	87
7.3.1.2 FT-IR analizi	88
7.3.2 Sıcaklığın etkisi.....	89
7.3.2.1 XRD analizi.....	89
7.3.2.2 FT-IR analizi	91
7.3.3 pH parametresinin MCM-41'in üretimi üzerindeki etkisi.....	92
7.3.3.1 XRD analizi.....	92
7.3.3.2 FT-IR analizi	95
7.4 MCM-41'in karakterizasyonu.....	97
7.4.1 XRD analizi	97
7.4.2 FT-IR Analizi	98
7.4.3 SEM analizi.....	99
7.4.4 TG/DTG analizi	99
7.5 M_A 'nın karakterizasyonu	101
7.5.1 XRD Analizi.....	101
7.5.2 FT-IR analizi.....	103
7.5.3 XPS analizi	103
7.5.4 TEM analizi.....	104
7.5.5 SEM analizi.....	105
7.5.6 TG/DTG analizi	106
7.6 M_A ve M_{SS} 'in Kinetik Analizleri.....	107
7.6.1 KAS serbest kinetik modeli	108
7.6.2 FR kinetik modeli	111

BÖLÜM 8	114
SONUÇ VE ÖNERİLER	114
KAYNAKLAR.....	117
ÖZGEÇMİŞ.....	131

a	Miselin etkin yüzey alanı
a_0	Hekzagonal birim hücre parametresi
E	Aktivasyon enerjisi
g	Paketleme parametresi
l	Eğrilik elastik enerjisi
V	Hacim
V_a	Boşluk hacmi
V_k	Katı hacmi
β	Isıtma hızı
ε	Geçirgenlik

KISALTMA LİSTESİ

APS	American Physical Society (Amerikan Fizik Topluluğu)
BET	Brunauer Emmett ve Teller Teorisi
CTMABr	Setrimetil Amonyum Bromür
DTA	Karşılaştırılmalı Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
FR	Friedman Kinetik Yöntemi
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi)
HMS	Hekzagonal Mezogözenekli Silikatlar
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (Yüksek Çözünürlüklü Geçişli Elektron Mikroskobu)
ICP/OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi)
IUPAC	Uluslar Arası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KAS	Kissenger-Akahire-Sunose Kinetik Yöntemi
LTC	Sıvı-Kristal Şablon Yöntemi
M _A	Altın Madeni Atığından Üretilen MCM-41
MCM	Mobil Composition Of Matter
M _{SS}	Saf Silika Kaynağından Üretilen MCM-41
MSU	Michigan Eyalet Üniversitesi Malzemeleri
SBA	Santa Barbara Malzemeleri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçişli Elektron Mikroskobu
TEOS	Tetraetil Orto Silikat
TG	Termogravimetrik Analiz
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi)
XRD	X-Ray Diffraction (X-Işını Difraktometresi)
XRF	X-Ray Fluorescence (X-Işınları Floresans Spektrometresi)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Karbon nanotüp	9
Şekil 2. 2 İnorganik nano tüpler	10
Şekil 2. 3 Nanoteller	10
Şekil 2. 4 Fullerenlar (karbon 60)	11
Şekil 2. 5 Dendrimerler	12
Şekil 2. 6 Nanoparçacıkların en fazla yararlanılabilen özellikleri	12
Şekil 2. 7 Fiber optik serbest uzay çoklaması için yüzey mikro-işlenmiş dönebilen ayna	22
Şekil 2. 8 Ksenon atomuyla hecelenmiş olan IBM logosu, 1989.....	22
Şekil 3. 1 Gözenekli malzemeler	25
Şekil 3. 2 a) Mezogözenekli malzeme, b) Mikrogözenekli malzeme, c) Makrogözenekli malzeme	28
Şekil 3. 3 Mikrogözenekli yapısıyla zeolit molekülü	29
Şekil 3. 4 Makroyapı'nın SEM görüntüleri a)poli kollodial kristali b) ters opal yapıdaki makrogözenekli silika	31
Şekil 3. 5 Mezogözenekli malzemelerin temsili gözenek yapıları, sol baştan sırasıyla, 2D altıgen silindirik gözenekler, 3D sürekli kübik gözenekler ve 3D kübük kafes tipi gözenekler	32
Şekil 3. 6 Mezogözenekli çubuklar ve küreler.....	33
Şekil 3. 7 SBA-15 malzemesinin farklı morfolojide SEM görünüşleri sırasıyla; küresel, fiber ve çubuk yapı	35
Şekil 3. 8 Silika aerojel ürünlerin uygulama alanları	37
Şekil 4. 1 Yüzey aktif madde-su ikili sisteminin faz sırası	39
Şekil 4. 2 a) Kübik yapı MCM-48'in SEM gösterimi , b) MCM-48'in şematik gösterimi	41
Şekil 4. 3 MCM-50'nin şematik gösterimi	42
Şekil 4. 4 MCM 41'in yapı modelleri, A) Silindirik yapı, B) Altıgen yapı	43
Şekil 4. 5 MCM-41'in molekül yapısı	44
Şekil 4. 6 Altıgen yapıya sahip MCM-41.....	44
Şekil 4. 7 Farklı zincir yapısına sahip yüzey aktif maddelerin kullanımıyla gözenekli malzeme oluşumu a) kısa alkil zincirli kuaterner yüzey aktif madde kullanımıyla mikrogözenekli molekül oluşumu b) uzun zincirli kuaterner yüzey aktif madde kullanımıyla mezogözenekli molekül oluşumu	46

Şekil 4. 8 MCM-41 malzemelerinin sentezi.....	47
Şekil 4. 9 MCM-41'in sıvı-kristalin şablonlama (LCT) mekanizması ile iki olası oluşum mekanizması: 1) sıvı-kristalle, 2) silika ile başlatılan	48
Şekil 4. 10 Paketleme parametre değerlerinin şematik gösterimi	50
Şekil 4. 11 MCM-41'in XRD patterni ve ilgili d-aralıkları, (100)= 3,90 nm, (110)=2,26 nm, (200)=1,95 nm, (210)=1,48 nm	52
Şekil 4. 12 Düzenli hekzagonal yapıda 4 nm gözenek çapına sahip MCM- 41'in TEM görüntüsü	52
Şekil 4. 13 MCM-41'in a) azot (N ₂) b) argon (Ar) c) oksijen (O ₂) gazı ile yapılan adsorpsiyon-desorpsiyon analizinden elde edilen izotermeler	53
Şekil 4. 14 Tekstil ipliğinin mezogözenekli mikrosilika küre ile işlevselleştirilmesi	56
Şekil 4. 15 Mezoyapılı silika nanoparçacıkların biyomedikal uygulamaları	61
Şekil 6. 1 XRF cihazı	71
Şekil 6. 2 ICP/OES cihazı	72
Şekil 6. 3 XRD cihazı.....	73
Şekil 6. 4 FT-IR Cihazı.....	73
Şekil 6. 5 DTA-TG cihazı	74
Şekil 6. 6 SEM Cihazı.....	74
Şekil 6. 7 XPS cihazı	75
Şekil 6. 8 TEM cihazı	75
Şekil 6. 9 Kül fırını.....	76
Şekil 6. 10 İnkubatör çalkalayıcı	76
Şekil 6. 11 Ultrasonik Banyo.....	77
Şekil 6. 12 Etüv	77
Şekil 6. 13 pH-metre.....	78
Şekil 6. 14 Deneyisel çalışmalarda kullanılan Bergama altın madeni atığı	79
Şekil 6. 15 Füzyon yöntemi ile elde edilen Si çözeltisi	80
Şekil 6. 16 a) pH ayarlanmadan önceki numune, b) pH ayarlı numune.....	81
Şekil 6. 17 a) Kalsinasyon öncesi ürün b) kalsinasyon sonrası ürün	81
Şekil 7. 1 Bergama altın madeni atığının XRD diyagramı	84
Şekil 7. 2 Farklı yöntemlerle elde edilen Si çözeltilerinin FT-IR spektrumu a) ultrasonik yöntem b) füzyon yöntemi	86
Şekil 7. 3 Farklı reaksiyon sürelerinde üretilen MCM-41 numunelerinin XRD diyagramları.....	87
Şekil 7. 4 Farklı reaksiyon sürelerinde üretilen MCM-41'lerin FT-IR spektrumları a) 15 dakika, b) 30 dakika, c) 60 dakika, d) 90 dakika, e) 180 dakika.....	88
Şekil 7. 5 Farklı reaksiyon sıcaklıklarında üretilen MCM-41 numunelerinin XRD diyagramları.....	90
Şekil 7. 6 Farklı sıcaklıklarda üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları a) 30 °C, b) 40 °C, c) 50 °C, d) 60 °C, e)70 °C.....	91
Şekil 7. 7 Farklı asidik pH'larda üretilen MCM-41 numunelerinin XRD diyagramları	93
Şekil 7. 8 Farklı bazik pH'larda üretilen MCM-41 numunelerinin XRD diyagramları	94
Şekil 7. 9 Asidik pH'larda üretilen MCM-41'lerin FT-IR spektrumları a) pH:1, b) pH:2, c) pH:3, d) pH:3,5, e) pH:4, f) pH:5, g) pH:6	96
Şekil 7. 10 Bazik pH'larda üretilen ürünleriMCM-41'lerin FT-IR spektrumları a) pH:7, b) pH:8.5, c) pH: 10, d) pH:11, e) pH:12, f) pH:13.....	96
Şekil 7. 11 M _{SS} 'in XRD diyagramları a) kalsinasyon sonrası b) kalsinasyon öncesi	97

Şekil 7. 12	M_{SS} 'in FT-IR analizi a) kalsinasyon sonrası, b) kalsinasyon öncesi.....	98
Şekil 7. 13	M_{SS} 'i farklı büyütmelelerdeki görüntüleri a)5000x, b) 10000x.....	99
Şekil 7. 14	M_{SS} 'in farklı ısıtma hızlarındaki termal analiz eğrileri a)TG b) DTG	100
Şekil 7. 15	M_A 'nın XRD diyagramları a) kalsinasyon sonrası, b) kalsinasyon öncesi	102
Şekil 7. 16	M_A 'nın FT-IR spektrumları a)kalsinasyon sonrası, b)kalsinasyon öncesi	103
Şekil 7. 17	M_A 'nın TEM görüntüleri	105
Şekil 7. 18	M_A 'nın farklı büyütmelelerdeki görüntüleri a) 5000x, b) 10000x	105
Şekil 7. 19	M_A 'nın farklı ısıtma hızlarındaki termal analiz eğrileri a) TG, b) DTG	106
Şekil 7. 20	M_{SS} 'nin farklı basamaklar için hesaplanan KAS eğrileri a) 2. basamak, b) 3. basamak	108
Şekil 7. 21	M_A 'nın farklı basamaklar için hesaplanan KAS eğrileri a) 2. basamak, b) 3. basamak	109
Şekil 7. 22	M_{SS} 'nin basamaklar için hesaplanan FR eğrileri a) 2. basamak, b) 3. basamak	111
Şekil 7. 23	M_A 'nın farklı basamaklar için hesaplanan FR eğrileri a) 2. basamak, b) 3. basamak	112

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 Makro ölçekli teknolojiler ile nano-ölçekli teknolojilerin kıyaslanması.....	13
Çizelge 2. 2 Nanoyapıtaşlarının güncel ve gelişmekte olan uygulamaları	19
Çizelge 3. 1 Mezogözenekli malzemelerin gözenek yapıları.....	35
Çizelge 3. 2 Mezogözenekli malzemelerin olası sentez yolları	36
Çizelge 4. 1 MCM-41'in dört yöntemle sentezi ve yapısındaki farklılıklar	49
Çizelge 4. 2 Bazı g değerlerine göre gözlenen mezofazlar	50
Çizelge 7. 1 Altın madeni atığının XRF sonuçları	83
Çizelge 7. 2 Elde edilen Si çözeltilerinin kimyasal analiz sonuçları	85
Çizelge 7. 3 Farklı sürelerde üretilen MCM-41'in d_{100} ve a_0 değerleri	88
Çizelge 7. 4 Farklı sıcaklıklarda üretilen MCM-41'in d_{100} ve a_0 değerleri	90
Çizelge 7. 5 Farklı pH'larda üretilen MCM-41'in d_{100} ve a_0 değerleri.....	95
Çizelge 7. 7 Kalsine M_{SS} 'in d_{100} ve a_0 değeri.....	98
Çizelge 7. 8 M_{SS} 'in farklı ısıtma hızlarında kütle kayıp miktarları.....	101
Çizelge 7. 9 Kalsine M_A 'nın d_{100} ve a_0 değeri.....	102
Çizelge 7. 10 M_A 'nın XPS analiz sonuçları	104
Çizelge 7. 11 M_A 'nın farklı ısıtma hızlarındaki kütle kayıp miktarları.....	107
Çizelge 7. 12 M_{SS} ve M_A için KAS yöntemi ile hesaplanan E_a değerleri.....	110
Çizelge 7. 13 M_{SS} ve M_A için FR yöntemi ile hesaplanan E_a değerleri	113

BERGAMA ALTIN MADENİ ATIĞINDAN MEZOGÖZENEK Lİ SİLİKA ÜRETİMİ VE ÜRETİM PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

İlayda ACAROĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Bu tez çalışmasında yüksek silisyum içeriğine sahip Bergama altın madeni atığından MCM-41 sentezi ve optimum sentez parametrelerini belirlemektir. Bunun için öncelikle altın madeni atığının XRD ve XRF analizleri gerçekleştirilerek; MCM-41'in sentezinde temel hammadde olarak kullanılan Si'yi yapısında yüksek oranda içerdiği kanıtlanmıştır. XRF analizi sonucunda altın madeni atığının %77,7 oranında SiO₂ içerdiği bunun yanında başka yapılarında (Al₂O₃, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, MoO₃ ve BaO) bulunduğu saptanmıştır. MCM-41 üretimi için gerekli olan SiO₂ yapısının altın madeni atığından ekstraksiyonu için ultrasonik ve füzyon yöntemi olmak üzere iki farklı yöntem denenmiştir. Farklı yöntemlerle elde edilen çözeltilerin ICP/OES analizleri gerçekleştirilmiş ultrasonik ve füzyon yönteminden elde edilen çözeltilerin sırasıyla 5470 mg/L ve 28030 mg/L Si içerdiği belirlenmiştir. Buna göre füzyon yönteminin daha etkili olduğu görülmüş ve MCM-41 üretimi için füzyon yöntemi ile elde edilen Si çözeltisi kullanılmıştır.

MCM-41'in üretimini etkileyen reaksiyon süresi, sıcaklığı ve pH parametrelerinin üretim mekanizması üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, üretim farklı sürelerde (15 dk., 30 dk., 60 dk., 90 dk. ve 180 dk.), farklı reaksiyon sıcaklıklarında (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C ve 70 °C) ve pH'ın etkisini incelemek amacıyla farklı asidik (pH: 1-6) ve bazik pH'larda (pH: 7-14) MCM-41 üretimi gerçekleştirilmiştir. XRD ve FT-IR analizleri sonucunda optimum reaksiyon koşulları 30 °C, 60 dakika ve pH 11 olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın devamında altın madeni atığından üretilen MCM-41'in (M_A) sentez mekanizması için optimum koşullar (30 °C, 60 dk. ve pH: 11) belirlendikten sonra, ürünün kimyasal özellikleri ile karşılaştırma yapmak amacıyla saf silika kaynağı olan tetra etil orto silikat'ta (TEOS) MCM-41 (M_{ss}) sentezi gerçekleştirilmiştir. M_{ss} 'in karakterizasyonu için; XRD, FT-IR, SEM ve TG/DTG analizleri ve M_A 'nın karakterizasyonu için; XRD, FT-IR, XPS, TEM, SEM ve TG/DTG analizleri gerçekleştirilmiştir. M_{ss} ve M_A 'nın XRD ve FT-IR analizleri hem kalsinasyon öncesi hem de kalsinasyon sonrası gerçekleştirilip kalsinasyonun ürünlerin üzerine etkisi incelenmiştir. XRD ve FT-IR analizleri incelendiğinde kalsinasyon işlemi sonucunda yüzey neminin, yüzey aktif madde ve silanol yapılarının yapıdan uzaklaşmasını sağladığı görülmüştür.

Buna ek olarak, kalsinasyon işlemi öncesi M_{ss} ve M_A 'nın termal analizleri gerçekleştirilerek yapıdaki yüzey aktif madenin bozunma kinetiği Kissenger-Akahire-Sunose (KAS) ve Friedman (FR) kinetik modelleri kullanılarak incelenmiştir. Bu kinetik modeller kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a) karşılaştırıldığında; bu iki kinetik yöntemin birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Mezogözenekli malzemeler, Atık, MCM-41, Termal analiz, bozunma kinetiği

**MESOPOROUS SILICA PRODUCTION FROM BERGAMA GOLD MINE
WASTE AND INVESTIGATIONS OF ITS PRODUCTION PARAMETERS**

İlayda ACAROĞLU

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Prof.Dr. Sabriye PİŞKİN

The aim of this study was the synthesis of MCM-41 from Bergama gold mine waste, which provided a high silicon source, and the investigation of the synthesis' parameters. The silicon contents of the gold mine waste were investigated with XRF analysis, which proved the waste contained silicon. The analysis indicated that the gold mine waste contained 77.7% silicon by weight and also has other components (Al_2O_3 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 , MoO_3 ve BaO .)

For the extraction of silicon from gold mine waste, two different methods were investigated, ultrasonic and fusion. The solutions obtained with these methods were examined using ICP/OES analysis, reporting silicon contents of 5470 mg/L and 28030 mg/L respectively. Accordingly, the fusion method is optimal for the synthesis of MCM-41; therefore, this method was used for experimental synthesis of MCM-41.

The reaction time, temperature, and pH adjustments are the parameters which have most influence on the synthesis' mechanism. For the purpose of examining these parameters, the synthesis was achieved at different reaction times (15 minutes, 30 minutes, 60 minutes, 90 minutes and 180 minutes), reaction temperatures (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C and 70 °C) and both alkaline pH adjustments (1-6 pH) and asidic pH adjustments (7-14 pH). According to the XRD and FT-IR analysis, the optimum conditions were discovered to be at 30 °C, 60 minutes and pH 11.

After the discovery of the optimum conditions for the MCM-41 synthesis, from gold mine waste (M_A), and for a comparison, a reference synthesis of MCM-41 (M_{SS}), from a pure silicon source (TEOS), was done. The properties of M_{SS} were examined by XRD, FT-IR, SEM and TG/DTG analysis. In addition, the properties of M_A were examined by XRD, FT-IR, XPS, TEM, SEM and TG/DTG analysis. The effect of calcinations to M_{SS} and M_A were studied with XRD and FT-IR analysis and the investigated calcinations assisted the evaporation of surface moisture, surfactant and silanol groups.

In addition the thermal analysis were done before calcination process and due to this analysis Kissenger-Akahire-Sunose (KAS) and Friedman (FR) kinetic methods were examined for M_{SS} and M_A structures. These two kinetic methods' results were proved to be nearly identical.

Keywords: Mesoporous materials, Waste, MCM-41, thermogravimetric analysis, decomposition kinetics

1.1 Literatür Özeti

Nanobilim ve nanoteknoloji; bilişim ve haberleşmeden, savunma sanayine, uzay ve uçak teknolojilerine ve hatta moleküler biyoloji ve gen mühendisliğine kadar uzanan çeşitli alanlarda günlük hayatımıza girmektedir [1]. 21. yüzyılda bilgi alma teknolojileri, malzeme bilimi, biyoteknoloji, çevre mühendisliği, kimya mühendisliği, elektrik mühendisliği, moleküler kimya gibi birçok farklı bilim dalındaki gelişmeler nanoölçekte ilerlemektedir [2]. Nanoteknolojinin gelişmesiyle beraber, çeşitli alanlarda yararlanmak üzere sentetik olarak yeni yapı ve işlevler kazandırılan nanomalzemeler üretilmektedir [3].

Nanoboyuttaki malzemeler, mikro ve makro boyuttaki malzemelerden yapısal boyutlarına özgü birtakım yapısal özelliklerle ayrılmaktadır. Malzemenin boyutu nanoölçek düzeyine yaklaştıkça atom yapının geometrisi ve hatta atom sayısı fiziksel özelliklerin (iletkenlik, elektronik, optik, manyetik özellikler gibi) belirlenmesinde etken olmaktadır. Örneğin, nanoparçacığın iletkenliği o yapıya tek bir atom eklense bile değişebilmektedir. Benzer şekilde, nanoölçeklerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmektedir. Mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektriksel iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir [3]. Malzemenin boyutları nanoölçek düzeyine yaklaştıkça ortaya çıkan yeni özellikler sayesinde, nanomalzemeler endüstride geniş kullanım alanı bulmakta ve geliştirilmiş ürünler hızla gündelik yaşamımıza girmektedir. Tekstil sektöründe giyim ürünlerinin yanı sıra teknik ürünlerde de nanomalzemeler kullanılmaktadır. Ziraii tekstiller, inşaat tekstilleri, spor tekstilleri,

endüstriyel tekstiller, tıbbi tekstiller gibi teknik tekstil ürünleri nanomalzemeler kullanılarak geliştirilmektedir [4]. Bunlara ek olarak gözenekli nanomalzemeler de günümüzde giderek önem kazanmaktadır.

Gözeneklilik kavramı, katı malzemelerin içerisinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklar olarak tanımlanmaktadır. Derinlikleri genişliklerinden daha büyük olan boşluk veya kanallar bulunduran katılar da gözenekli katılar olarak adlandırılmaktadır [5]. Gözenekli malzemeler, yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle, adsorbent, katalizör ve katalizör desteği olarak pek çok alanda kendine kullanım alanı bulmuştur [6]. Gözenekli nanomalzemeler ise günümüzde en çok dikkat çeken konular arasındadır. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) gözenekli malzemeleri gözenek çaplarını göz önünde bulundurarak üç grupta incelemektedir. Gözenek genişliği 20 Å'den küçük olan malzemeler mikrogözenekli, gözenek genişliği 20-500 Å aralığında olan malzemeler mezogözenekli, 500 Å'den büyük olanlar ise makrogözenekli malzemeler olarak adlandırılmaktadır [6, 7, 8, 9, 10, 11]. Mikrogözenekli malzemelerin gözenek yapıları oldukça küçük olduğundan kullanım alanları sınırlıdır. Bu duruma alternatif olarak orta gözenek boyutuna sahip mezogözenekli malzemeler üretilmiştir. Mezogözenekli malzemeler özellikle endüstriyel alanda da önem kazandıktan sonra, yeni tür mezogözenekli malzemelerin hazırlanışı ve fonksiyonelleştirilmesi konusunda bir takım çalışmalar yapılmıştır. Mezogözenekli yapıların bulunması ile şablon kullanımlı sentezlerde yeni bir çalışma alanı ortaya çıkmıştır [6].

1992 yılında Mobil araştırmacıları olan Kresge, Beck ve arkadaşları tarafından tarafından saf silika malzemesi olan M41S adında yeni bir mezogözenekli ailesi keşfedilmiştir. Bu malzemelerin sahip oldukları geniş yüzey alanları (20-100 Å) ve kontrol edilebilir dar gözenek boyutu dağılımları, 15 ile 100 Å arasında ayarlanabilen gözenek ölçüleri karakteristik özellikleridir [7, 12, 13, 14, 15]. M41S ailesinin üyeleri, ilk kez "Mobil Araştırma Grubu" tarafından sentezlendiği için MCM (Mobil Composition of Matter) olarak adlandırılmışlardır [6]. Kübik gözenek yapısına sahip olan MCM-48'i, hegzagonal gözenek yapısına sahip olan MCM-41'i ve kararsız katmanlı yapıya sahip olan MCM-50'yi kapsamaktadır ve her üyenin farklı özellikleri bulunmaktadır [6, 7, 14, 15, 16]. MCM-48 kısıtlı sayıda sentez yöntemin bulunması ve bu yöntemlerdeki çeşitli

zorluklarda dolayı MCM-41'e nazaran daha az çalışılan bir malzemedir [17]. MCM-50 ise karasız bir yapıya sahip olduğundan dolayı kalsinasyon sürecinde çökmeler meydana gelmekte ve düzgün bir mezogözenekli bileşik elde edilememektedir [15].

MCM-41, düzenli ve uniform olan 20-100 Å aralığındaki geniş gözenek çapında paralel hekzagonal bal peteği benzeri kanallardan meydana gelmiştir. Dar gözenek çapı dağılımı, yüksek BET yüzey alanı ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$), yüksek gözenek hacmi ($1 \text{ cm}^3/\text{g}$) ve yüksek termal ve hidrotermal kararlılık özellikleri ile M41S ailesinin en dikkat çekici üyesi olarak ortaya çıkmıştır [12, 15, 16, 18, 19]. Bu iyi tanımlanmış yapısal özellikleri MCM-41'i adsorpsiyon, kataliz, iyon değiştirme ve ayırma çalışmaları için uygun bir ortam haline getirmektedir [15]. MCM-41 temel olarak silisyum kaynağı, yapı yönetme ajanı ve bazik ya da asidik bir çözücüden meydana gelmektedir [12, 18]. Bununla birlikte MCM-41'in yapısı, üretim modelinin seçimi (yüzey aktif maddeler), organik kimyasalların eklenmesiyle ve reaksiyon parametrelerinin (sıcaklık, kompozisyon vb.) değiştirilmesiyle kontrol edilebilmektedir [16]. Literatürde MCM-41'in en çok kataliz ve adsorpsiyon uygulamalarında kullanıldığı ve bunların dışında gün geçtikçe yeni uygulama alanlarının yolunun açıldığı görülmektedir. Son yıllarda MCM-41'in ilaç sanayinde ilaç tutuklama şablonu olarak kullanıldığı da göze çarpmaktadır. Bunun dışında Kendinden daha küçük malzemelerin üretiminde kurban şablon olarak kullanıldığı çalışmalarda vardır. Mezogözenekli malzemelerin biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliği de literatürde araştırılmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, dumanlı silika, TEOS, TMOS, sodyum silikatlar gibi pahalı saf silika kaynaklarına alternatif olarak yüksek silisyum içeriğine sahip Bergama altın madeni atığından MCM-41'in sentezlenmesi ve üretim parametrelerinin incelenmesidir. Buna ek olarak MCM-41'in yapısında bulunan yüzey aktif maddenin bozunma kinetiğinin incelenmesidir.

1.3 Hipotez

Yapılan literatür taramalarında, MCM-41'in genelde pahalı silisyum kaynakları kullanılarak üretildiği görülmüştür. Bu duruma alternatif bir çözüm olarak, bu

Çalışmada MCM-41'in Bergama altın madeni atığından üretilebilirliği araştırılmış, aynı zamanda üretimi etkileyen parametreler incelenmiştir. Buna ek olarak saf silika kaynağı olan TEOS'tan da MCM-41 üretimi gerçekleştirilmiş ve referans ürün olarak kabul edilmiştir. Atıktan üretilen MCM-41 ile TEOS'ta üretilen MCM-41'in yapısal özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Aynı zamanda, bu ürünlerin termal bozunma kinetiği üzerinde de araştırmalar yapılmıştır. Bu alışma, MCM-41'in altın madeni atığından üretimini ve MCM-41'in yapısındaki yüzey aktif maddenin bozunma kinetiğini inceleyen özgün bir çalışmadır.

NANOMALZEMELER

2.1 Nanoteknoloji ve Nanomalzeme

Nano kelime anlamı olarak herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Nanoyapılar uzunluk olarak yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere (10^{-9} m) karşılık gelmektedirler. Bu boyutlarda sistemlerin fiziksel davranışlarında normal sistemlere kıyasla farklı özellikler görülmektedir. Bu oldukça küçük yapıların ticari bir amaca hizmet edebilecek şekilde düzenlenmesi ise nanoteknoloji olarak tanımlanmaktadır. Nanoteknoloji, malzeme bilimi, elektronik, kimya ve biyoloji gibi birçok alanı kapsayan bir bilim dalıdır [20].

1959 yılında APS (American Physical Society)'den Richard Feynman, nanoyapıların esas yapılardan daha farklı özellikler taşıdığını vurgulayarak bilim insanlarının dikkatini nanometre boyutlarına çekmesiyle birlikte 20. yüzyılın son çeyreğinde nanoteknolojiyle tanışılmış ve doğada bulunmayan yeni nanoyapıların atomsal düzeyde tasarlanarak sentezlenmesi dönemi başlamıştır [21].

21. yüzyılda bilgi alma teknolojileri, malzeme bilimi, biyoteknoloji, çevre mühendisliği, kimya mühendisliği, elektrik mühendisliği ve moleküler kimya gibi birçok farklı bilim dalındaki gelişmeler nano ölçekte ilerlemektedir [2]. Nano alan gelecekteki mühendislik ve bilim çalışmalarının temelini oluşturacak disiplinlerarası araştırmaların temeli olarak görülmektedir.

İngiliz Standartlar Kurumu (British Standards Institution) nanoteknoloji terimlerinde ortaya çıkan kargaşaya çözüm olarak 2005 yılında terimlerin tanımlamalarını yayınlamıştır. Genel olarak aşağıdaki ana tanımlar önerilmektedir.

Nanoparçacık, bir ya da daha fazla boyutu nano ölçekte olan parçacıklardır.

Nano ölçek, bir ya da daha fazla boyutu 100 nm ya da altında olan nesneleri ölçen orandır.

Nanobilim, maddelerin atom, moleküler ve makro moleküler ölçekte işlenmesiyle ortaya çıkan yeni özellikler üzerinde çalışan bilim dalıdır.

Nanoyapı, nano ölçekteki yapılardır.

Fullerenler, bir karbon allotropu ailesidir. Saf karbondan oluşan fullerene molekülü futbol topunu andıran bir yapıya sahiptir [2, 22].

Karbon nanotüpler, grafitin 1-10 nm çapında ve birkaç mikrometre uzunluğunda bir silindir oluşturacak şekilde yuvarlanmasıyla elde edilmiş yapılardır [2, 23]. Bir başka deyişle karbon nanotüpler, fullerenlerin silindir şeklindeki formlarıdır. Nanoelektronik ve nanomekanik devrelerde kullanılmak için elverişlilerdir [22].

Nanotozlar, büyüklüğü 1-100 nm arası değişen bileşiklerdir. Bunlar, metaller, metal oksitler, boritler, karpitler, nitritler, sülfidler ve metal olmayan malzemeler; karbon, kalay, silika ve silikon karpitler olarak sıralanabilir.

Nanomalzeme, bir ya da daha çok boyutu 1-100 nm olan ve nanoboyutta olmayan aynı malzemeye kıyasla birçok yeni özellikler kazanmış malzemelerdir. Nanomalzemeler boyutlarından dolayı, elektronik, fotonik, manyetik, reolojik, yapısal ve mekanik niteliklerinde olumlu yönde farklılık gösterirler. Bu farklılığın nedenleri ise, yüksek yüzey-hacim oranları, hacimsel davranışlar ortaya çıkmadan sınırlı sayıda atom ya da molekül arasındaki kooperatif fenomenler ve nanoboyutlu yapılarda ortaya çıkan kuantum etkileridir.

Nano ölçeğe yaklaştıkça birçok yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Şimdi maddeyi nanometre seviyesinde işleyerek ve ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak, yeni teknolojik nano ölçekte aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmuştur.

2.2 Nanomalzemelerin Tarihçesi

Nano-ölçeğin ilk kabul edilişi, Nobel ödüllü fizikçi Richard Feynman'ın 29 Aralık 1959'da, Amerikan Fizik Topluluğu'nun Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde gerçekleştirdiği "Temelde yeterince boş yer var (There is Plenty of Room at the Bottom)" başlıklı konuşmasına dayanmaktadır. Bu tarihsel konuşmasında Feynman, ilk kez malzemelerin nanometre aralığındaki özelliklerinin, gelecekte fırsatlara olanak tanıyacağından bahsetmiş ve örnek olarak Brittanica Ansiklopedisi'nin 24 cildinin tamamının bir kalem ucuna yazıp sığdırılabileceğini ileri sürmüştür [24, 25]. Feynman'ın gelecek vaad eden bu konuşmasına nazaran nano terimi ilk defa Norio Taniguchi (1974) adındaki bir Japon araştırmacı tarafından kullanılmıştır. 1974 yılında yayınladığı makelede Taniguchi nanoteknolojiyi, olarak malzemelerin atom-atom ya da molekül-molekül işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve bozulması olarak tanımlamıştır [24, 26].

Feynman'ın yanında bir başka fikir adamı ise K. Eric Drexler'dir [20]. Drexler, 1986'da yayınladığı "Yaratma Motorları: Nanoteknolojinin Yaklaşan Devri" ve "Nanosistemler: Moleküler Mekanizmalar, Üretim ve Hesaplama" kitaplarında istenen maddeyi atom-atom dizerek oluşturan nanorobotların var olabileceğini ispat etmeye ve bu teknolojinin etkilerini ortaya çıkarmaya çalışmıştır. Ayrıca, "Yaratma Motorları: Nanoteknolojinin Yaklaşan Devri" kitabı yayınlanan ilk nanoteknoloji kitabıdır [20, 24].

Nanoteknoloji alanındaki asıl gelişme, IBM'deki Gerd Binnig ve Heinrich Röhrer'in (1986 Nobel ödülü) 1981'de "taramalı tünelleme mikroskobunun (STM)"yi icat etmesidir. Bu buluş bilim insanlarına yapıları nano-ölçekte manipüle etme ve bunların görüntülerini alma olanağı sağlamıştır. Bu ölçekte yapıların gözlemlenmesini sağlayan cihazlara, "Tarayıcı iğne mikroskobu" (TİM), "atomik kuvvet mikroskobu" (AFM), "yakın alan mikroskopisi" ya da "taramalı elektron mikroskopisi" (TEM) örnek olarak verilebilmektedir [20, 24]. Bundan sonra, 1985'de "fullerenlerin" keşfi ve 1986'da da "atomik kuvvet mikroskobunun" icat edilmesi, nanobilimle nanoteknolojide asıl dönüm noktaları olmuş ve bunların, bilimle teknolojinin en fazla gelecek vadeden dallarını oluşturmak üzere evrimleşmelerinin önünü açmıştır. 1991'de ise, fullerenlerle ilgili çalışmaların sonucunda, temelde kenarları silindirik oluşturacak şekilde yuvarlanmış grafit tabakalardan oluşan ve olağanüstü özellikleri nedeniyle elektronik malzeme

mühendisliğinde muazzam uygulama potansiyeli olduğu öngörülen, karbon atomlarının tüpe benzer yapılarının keşfi gerçekleşmiştir.

1990'larda, örneğin ABD, Avrupa ve Japonya'daki federal hükümetler, nano-elektronik, nanomalzemeler gibi nanoteknolojinin çeşitli dalları ile ilgilenmeye başlamışlardır. 1990'ların sonlarına doğru bu alanın, çeşitli küçük çaplı bilim alanının dağıtılmasıyla değil, aynı bilimin, yani nanoteknolojinin farklı yönleriyle ele alınarak işleneceği anlayışı kabul edilmiştir. Farklı faaliyetleri, bir konuda odaklanmış girişimler (örneğin ABD'deki Ulusal Nanoteknoloji Adımı) olarak toparlamak ve nanoteknolojiyi, disiplinlerarası, "anahtar teknoloji" olarak ilerletmek amaçlanmıştır. Bu esnada, neredeyse tüm sanayileşmiş ülkelerde nanoteknoloji, devlete ait araştırma ve geliştirme programlarının özel bir alanı olarak kurulmuştur [24].

2000'de ABD'nin nanoteknolojiye yatırım yapması sonucu Dünya'nın birçok ülkesinde nanoteknoloji araştırmaları başlamıştır [20].

2.3 Nanomalzemelerin Çeşitleri

Nanomalzemelerin yapısal açıdan, tek veya çok fazlı polikristallerdir. Kristal boyutu, tek boyutta en az yaklaşık 1–100 nm arasındadır. Nanomalzemeler, nanoboyutları göz önüne alınarak; nanoparçacıklar, tabakalı veya lamelli yapılar, telsi yapılar ve kütsel nanoyapılı malzemeler şeklinde sınıflandırmak mümkündür. Nanoparçacıklar aslında atom salkımları halindedir ve doğada sıfır-boyutlu (0-D) nanoyapılı malzemeler olarak adlandırılır [20, 27].

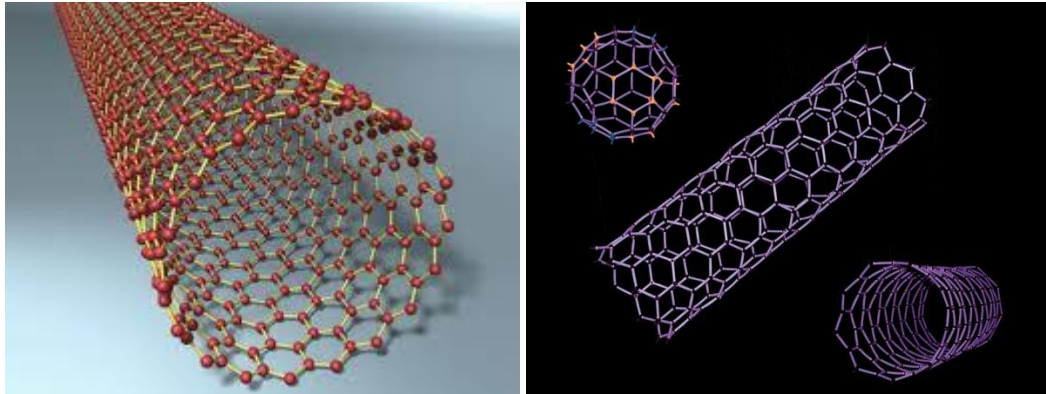
Tabakalı veya lamelli yapılar, uzunluk ve genişlikleri kalınlıklarından oldukça büyük olan tek boyutlu (1-D) nanoyapılı malzemelerdir [27]. Tek boyutlu nanomalzemeler, elektronik cihazların üretiminde, kimyada ve mühendislik alanında, güneş enerjisi uygulamalarında ve kendi kendini temizleyen yüzeylerde yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Buna ek olarak; işlenmiş yüzeyler ve uygun hale getirilmiş özellikler yakıt pilleri ve katalitik uygulamalarda kullanımına sıkça rastlanmaktadır [28].

İki boyutlu (2-D) nanoyapılı malzemelerin genişlikleri ve çaplarına oranla uzunlukları, çok daha büyüktür [20, 27]. Bu malzemeler telsi yapılar olarak da bilinmektedir. İki

boyutlu nanomalzemeler, elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı bilim dünyasında oldukça ilgi görmişlerdir. İki boyutlu nanomalzemeleri

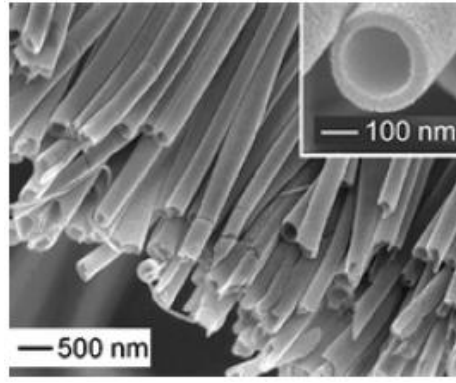
1. Karbon nano tüpler
2. İnorganik nano tüpler
3. Nano teller
4. Biyo polimerler olarak sınıflandırmak mümkündür.

Bu sınıf içerisinde ilgi çekici kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı en çok incelenen nanomalzeme olan karbon nano tüpler, Sumio Iijima tarafından 1991 yılında keşfedilmiştir. Çok yüksek mekanik dayanıma sahip olan bu malzemelerin elektrik iletkenliği de oldukça yüksektir. Bu özellikler karbon nanotüplere; kompozitler, algılayıcılar, nano elektronik uygulamalar ve görüntü cihazları alanlarında geniş bir uygulama alanı sağlamaktadır. Bu malzemelerin iki şekli tek duvarlı (tek tüp) ve çok duvarlı (ortak merkezli çok sayıda tüp) tüpler olmak üzere iki çeşidi bulunmaktadır (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2) [28].



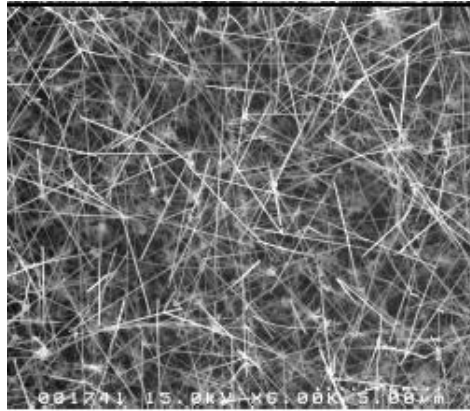
Şekil 2. 1 Karbon nanotüp

İnorganik nano tüpler, ani darbelere karşı dayanıklı olmaları ve yağlayıcı özelliklerinden dolayı hidrojen ve lityum depolanmasında yaygın olarak tercih edilmektedirler [28].



Şekil 2. 2 İnorganik nano tüpler [28]

Nanoteller kendiliğinden oluşmuş çok ince tellerdir ve özellikle silikondan, galyum nitritten ve indiyum fosfattan meydana gelen yarı iletken nanoteller çok iyi optik, elektronik ve manyetik özelliklere sahiptirler [28].



Şekil 2. 3 Nanoteller [28]

Biyopolimerlerin çeşitliliği ve DNA moleküllerinde olduğu gibi yer tanıma özelliği nanotelleri çok karmaşık uygulamalarda kullanıma uygun nanomalzemelerdir. Biyopolimer ve inorganik bileşik içeren tek ölçekte nanomalzemeler birçok bilimsel ve teknolojik alanda kullanılmaktadır [28].

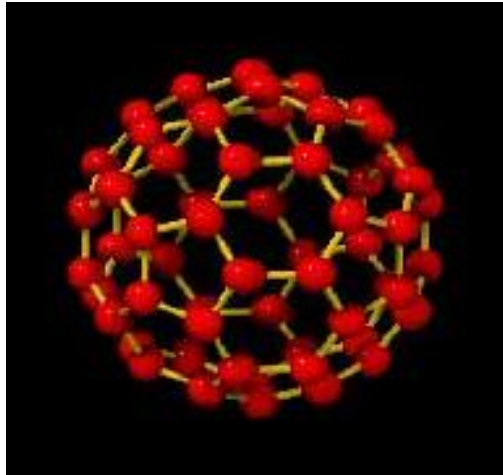
Üç boyutlu (3-D) nanomalzemeler ise nanokristaller olarak da adlandırılan kütleli nanoyapılı malzemelerdir. Bu tür malzemeler, kristal veya amorf fazlar içerebilir ve metalik, seramik, polimerik veya kompozit olabilir. Üç boyutlu nanomalzemeleri

1. Nanoparçacıklar
2. Fullerenler
3. Dendrimerler

4. Kuantum spotları olarak sınıflandırmak mümkündür.

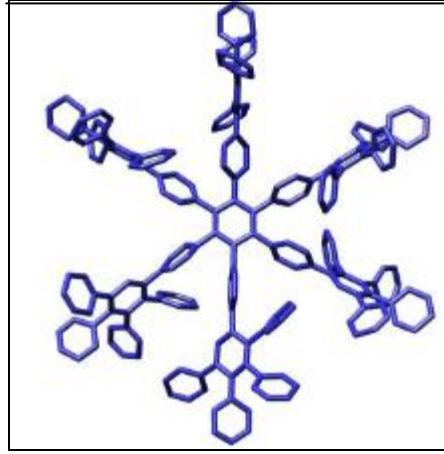
Nanoparçacıklar, fotokimyasal ve volkanik aktiviteler sonucunda bitki ve yosunlar tarafından üretilmektedirler. Buna ek olarak egzoz gazları da nanoparçacık olarak bilinmektedir. Nanoparçacıkların en dikkat çekici özelliği, aynı malzemenin daha büyük boyutlu olanına nazaran kimyasal reaktivlikleri ve optik özelliklerinin daha elverişli olmasıdır. Örneğin TiO_2 ve ZnO nanoboyutta şeffaf hale gelmekte ve UV ışınları emebilme ve yansıtabilme yeteneklerine sahip olabilmektedir. Nanoparçacıklar kozmetikte, tekstil ve boya endüstrisinde kullanım alanına sahiptirler. Buna ek olarak, ilacın vücutta istenen hedefe varınca kapsülünden çıkarak direk hedefe uygulanması gibi özel kullanım alanları da sahiptir.

Fullerenler, 1980'li yılların ortasında keşfedilmiştir ve 60 karbon atomu içermesinden dolayı karbon 60 olarak da bilinmektedir. Bu nanomalzeme yaklaşık 1 nm çapında ve 60 karbon atomu içeren 20 altıgen ve 12 beşgen şeklinde dizilmiş olan küresel moleküldür. Fullerenlerin, minyatür kendinden yağlamalı bilyeli yataklar, ilaç enjekte unsurları ve elektronik devreler gibi birçok uygulama alanı mevcuttur [28].



Şekil 2. 4 Fullerenler (karbon 60) [28]

Dendirimerler, kaplamalar ve mürekkep gibi ticari uygulamalarda kendisine kullanım alanı bulmuştur. Dendirimerler nanoboyutta molekül taşıyıcı olarak davranabilme özellikleri ile ilaç enjektesinde çok etkili olabilecekleri gibi metal iyonlarını tutmaları sebebi ile çevre temizliğinde kullanılabilirler [28].

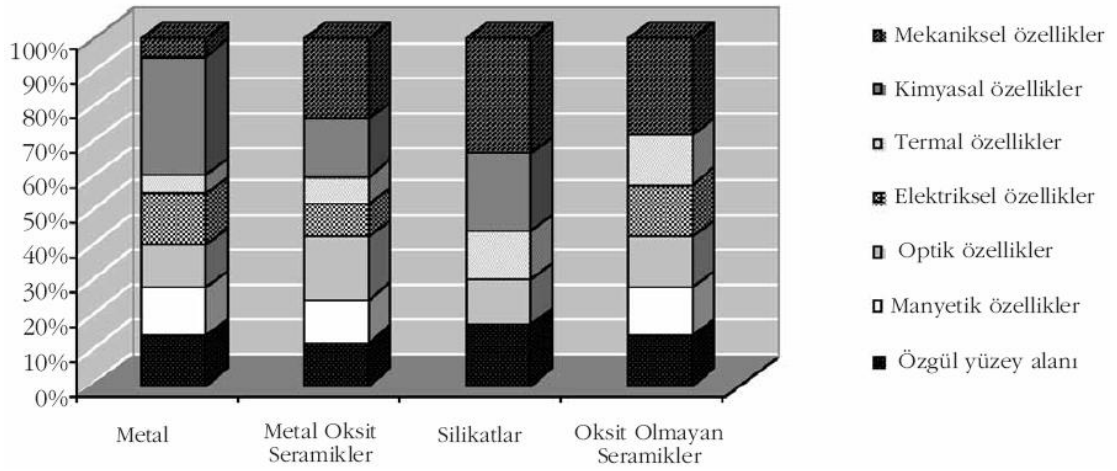


Şekil 2. 5 Dendrimerler [28]

Kuantum spotları, yarı iletken nanoparçacıklar olarak da tanımlanabilmektedir. 1980’lerde keşfedilen bu nanomalzemeler yeteri ölçüde küçük üretilbilirse, ışığın belli ölçüdeki dalga boylarını yayabilme ya da emebilme özelliklerine sahiptirler [28].

2.4 Nanomalzemelerin Özellikleri

Çok küçük tane boyutlarına sahip olan nanomalzemeler, konvansiyonel iri taneli polikristalli malzemelerle karşılaştırıldığında, daha iyi özellikler göstermektedirler [27].



Şekil 2. 6 Nanoparçacıkların en fazla yararlanılabilen özellikleri

Kütlesel malzemedeki daha büyük parçacıklarla karşılaştırıldığında, nanoparçacıklar tamamen yeni ya da gelişmiş, belirli özelliklere (boyut, dağılım, morfoloji, faz gibi) sahip olmaktadır. Nanomalzemelerin en fazla gelecek vadeden yararlanılabilir özellikleri Şekil 2.6’da gösterilmiştir[30].

Aşağıdaki çizelge, nanoteknolojiyle kıyaslandığında, geleneksel makro ölçekteki teknolojilerde meydana gelen değişiklikleri özetlemektedir [29].

Çizelge 2. 1 Makro ölçekli teknolojiler ile nano-ölçekli teknolojilerin kıyaslanması

Makro Ölçekli Teknolojiler	Nano Ölçekli Teknolojiler
Klasik sürekli fizik	Kuantum fiziği
Katı faz özellikleri	Bağlama özellikleri
Egemen kütleli özellikler	Egemen yüzeysel özellikler
Geleneksel malzemeler/karışımlar	Yeni bileşikler ve karışımlar
Klasik, yukardan-aşağıya yaklaşımı	Kendiliğinden düzenlenerek birleşme
İstatistikî topluluklar	Tek tek parçacıklar
Elverişli yüksek enerji aralıkları	Termal dalgalanmalı enerji aralıkları
Orta derecede alan kuvveti	Aşırı derecede yüksek alan kuvveti

2.4.1 Özgül yüzey alanı

Nanoparçacıkların boyutları azaldıkça, yüzeylerinin hacimlerine olan oranı artmaktadır. Özgül yüzey alanı, yüzey alanının stabilizasyonu, nanoparçacıkların topolojisi (pürüzsüzlük) ve destek malzemeyle ara yüzey gibi özelliklerle ilgili olduğu gibi, asıl olarak katalitik reaktivite ve diğer benzer özelliklerle de ilgilidir. Buna verilebilecek iyi örnekler, özellikle son teknoloji katalizörlerin aktivitesiyle karşılaştırma yapıldığında, büyük yüzey alanı ve büyük destek porozitenin, üstün katalitik aktiviteye neden olduğu soy metallere dayalı katalizörlerdir. Bu özellikten ayrıca metal oksit katalizörlerde de yararlanılmaktadır (otomotiv sektörü için seryum oksit katalizörleri gibi). Metal parçacıkların yüzey alanı arttıkça, belirli uygulamalardaki biyolojik aktiviteleri de yüzeydeki enerjinin artması sonucunda artabilir. Örneğin, gümüş nanoparçacıkları,

anti-mikrobiyel uygulamalar için kullanılmaktadır. Ayrıca, özgül yüzey alanındaki artış, metal nanoparçacıklarının sinterleme sıcaklığını da düşürmektedir.

Polimer dolgusu olarak kullanımda, büyük yüzey alanı, güçlü polimer/dolgu etkileşimine neden olur ve daha düşük yüklemelerde daha verimli güçlendirmeye olanak sağlamaktadır. Bu da, gelişmiş malzeme performansı sağlar ve daha az malzeme kullanımına olanak tanıyarak maliyetin düşmesine yardımcı olmaktadır. Ancak nanoparçacık üretiminin maliyeti, az malzeme kullanarak sağlanan bu kârı dengeleyebilir. Silikat nanoparçacıklarında, bunların tabaka halindeki yapılarına sahip olmaları ve polimerik malzemeye görece düşük miktarda silikat eklenmesine rağmen oldukça büyük özgül alan elde edilmesini sağlayabilmeleri, camlar için bariyer (düşük cam geçirgenliği) görevi gören fiziksel bir yapı oluşturabilir. Ayrıca, molekülün metale nüfuz etmesi için kat etmesi gereken ortalama yolu büyük miktarda uzatarak, düşük moleküler ağırlığı olan maddeler oluşturulmasına yarayabilirler. Bu özellik, otomatik yakıt sistemlerinde ve filmlerde, gıda ve kimyasal ambalajlama gibi çeşitli uygulamalar için kullanılabilir. Ayrıca, alev geciktirici uygulamalar için de uygundur. Nanoparçacıklar, nispeten küçük bir yüzey alanı için oldukça yüksek alev geciktiriciliğine sahiptirler, bu özellik de onları, halojene dayalı alev geciktiricilerin yerine geçmek için uygun adaylar haline getirir [30].

2.4.2 Manyetik özellikler

Parçacık boyutunun nano-boyuta düşmesi, sıklıkla manyetik davranışta gelişmeye neden olur. Örneğin, nanoboyuttaki yapı taşlarından oluşan mükemmel yumuşak kıvamlı manyetik malzemeler (transformatörler, çeşitli sensörler gibi uygulamalarda) bulunduğu gibi, sert manyetik malzemeler (değişken sıçrama mıknatısları) de bulunmaktadır. Yukarıdaki özelliklerden yararlanan iki ana uygulama, yüksek yoğunluklu medya depolanması ve medikal uygulamalardır. Nanomalzemeler, bir matriste ya da substratta düzenli dağıtılmışlarsa, veri depolama malzemeleri olarak kullanılabilirler. Metal nanoparçacıklar, bio-yakıtlar için pazar malzemeleri (ferro akışkanlar) olarak kullanılabilirler.

Tek başlarına metalik manyetik nanoparçacıklar (genellikle çekirdek/kabuk yapısında), süper-manyetik davranış sergileyebilir ve ilaç taşıyıcı sistemler (Ni_3 ve Fe_4), hipertermi ve MRI₅ kontrast reaktifleri gibi çeşitli medikal uygulamalarda kullanılabilirler. ZnO, TiO, CdS, CdSe, ZnSe ve PbSe₆ gibi nanoparçacıklar içeren polimer kompozitleri de medikal imajlaşmada ve genetik malzeme manipülasyonunda kullanılabilirler [30].

2.4.3 Optik Özellikler

Soğurma ya da emilim dalga boyu, boyut seçimiyle, ligandlar ve harici pertürbasyonla kontrol edilebilir. Örneğin, nanoparçacık boyutu ışığın kritik dalga boyundan daha küçükse, saydamlık elde edilebilir. Bu da nanomalzemeleri (örneğin metaller, silikatlar ya da metal oksit seramikler), saydamlık ve diğer özellikleri (UV, IR-soğurma, iletkenlik, mekaniksel güç vb.) birleştirerek, bariyer filmler ve kaplama uygulamaları için oldukça uygun hale getirmektedir. Ayrıca, ilginç optik (ışık soğurma/filtre etme) özellikler kozmetik uygulamalarda da kullanılabilmektedir.

Optik özellikler ayrıca özellikle yüzey plazmon rezonans için de uygundur. Metal nanoparçacıklar bir süredir yüksek hassaslıktaki sensörler ve biyolojik numunelerin gelişmiş imajlama mikroskopisi için kullanılmaktadırlar. Metal oksit seramik nanoparçacıkları, uygun yayıcılarla dop edilebilen, yüksek bant aralığına sahip malzemelerdir. Yayıcılarla dop edilmiş nadir toprak elementleri, matriksin optik özelliklerini dopantın optik özellikleriyle ayırtırmak amacıyla araştırılmaktadır. Bu perspektife göre, geniş aralık matrislerinin elde edilmesi, kovalent yarı iletkenlerin sağlayamadığı bir avantajdır. Optik uygulamalara verilebilecek diğer örnekler, dizin eşleme için kullanılan, çizilmeye dayanıklı, gelişmiş zirkonyum dioksit (ZrO_2) ya da transparan, aşınmaya ve UV'ye dayanıklı kaplamalar olarak kullanılan seryum dioksit (CeO_2) nanoparçacıklarıdır [30].

2.4.4 Termal özellikler

Homojen olarak yayıldıklarında, polimer sistemlere yönelik metal nanoparçacıkların termal özelliklerinde belirgin bir geliştirme sağlanarak, işleme süresi kısaltılabilir. Sinterleme ve erime sıcaklığı, azalan nanoparçacık boyutuyla küçülür. Örneğin,

100 nm'den küçük olan gümüş nanoparçacıkların sinterleme sıcaklığı 150 °C kadar düşük olabilir.

Bazı uygulamalar için yüksek termal iletkenlik gereklidir. Küçük parçacıklar temel matrikse daha verimli eklenebilir (matris kuvveti azaltılmadan) ve daha iyi termal iletkenlik sağlayabilirler.

Tabakalar halindeki silikatların, genellikle termoplastik bileşiklerin ısı deformasyon sıcaklığını (belirli boyutlardaki bir cismin, belirlenmiş bir yük altında deforme olmaya başladığı sıcaklık) geliştirdikleri iyi bilinmektedir. Bu özellik, düşük maliyetli termoplastiklerin, şimdiye kadar çok daha pahalı olan kopolimerlerin kullanıldığı alanlarda uygulanmalarını yaygınlaştırabilir. Örneğin, ucuz polipropilen bileşikler, araba motor kapağı altı uygulamaları için, daha pahalı olan poliamidlerin yerine geçebilir. Termal istikrarın (oksidatif istikrar) modifiye edilip edilemeyeceği tartışmalıdır. Çünkü yüksek oranda hızlandırılmış olan testlerin, matriste oluşan ayrışım ürünlerine silikatlar tarafından sağlanan bariyer etkisinden yararlanabildiği ve böylece de dengenin ayrışımından uzaklaştırıldığı açıktır. Ancak gerçekte silikatlar, çoğu durumda ayrışımı destekliyor görünmektedir.

Silikatlar polimerlerin, Cam Geçiş Sıcaklığını (T_g) ve Isı Altında Eğilme Sıcaklığını (HDT) artırarak yanabilirliklerini etkileyebilir. Bu tür özellikler ise inşaat ve maden endüstrisi için yararlı olabilir [30].

2.4.5 Elektriksel özellikler

Nanoparçacıkların tek tek özellikleri sayesinde taşımayı kontrol etmek mümkündür. Örneğin, kimyasal yapı ve boyut, iyonik potansiyeli ya da elektron afinitesini kontrol ederler. Kendiliğinden düzenlendiklerinde, iç parçacıklar yoluyla, ligandın doğası ve uzunluk birleştirilerek ya da mekanik basınç uygulanarak daha da fazla kontrol sağlanabilir. Bu da, elektronik ve donanım mantığı uygulamaları için elverişlidir. Metal nanoparçacıkları metal olmayanların tersine, daha ince bir tabakaya ve daha güvenilir bir elektriksel rotaya sahip olduklarından, tipik olarak daha fazla noktadan noktaya temasa da sahiptirler. Bu özellikten, iletken gümüş mürekkebinde ve diğer elektronik

uygulamalarda yararlanılmaktadır. Metal oksit seramik nanoparçacıklar, elektromanyetik dalgalara karşı özel tepki gösteren, özel aygıtlar elde etmek amacıyla kullanılabilir. Yüzeyin işlenmesiyle beraber, bu parçacıkların sahip olduğu oldukça yüksek yüzey alanı, yalıtım sistemlerinde alan ayrıştırma özellikleri ve kırılma gücü gibi performans özelliklerini çarpıcı bir biçimde geliştirebilir. Bu nanoparçacıklar sayesinde, elektronik gereçler için yeni ambalaj malzemeler üretilir [30].

2.4.6 Mekanik Özellikler

Kompozitlerde, nanoparçacığın kimyasına, en boy oranına, dağılma ve polimer matrisiyle fazlar arası etkileşimlere (yüzey kaplamayla ve polimer formülasyonuna eklenen uyumlaştırıcı maddelerle düzenlenen) bağlı olarak, nihai kompozitlerin mekanik özelliklerinde farklı güçlendirme oranları elde etmek mümkündür. Metal oksit seramik nanoparçacıkları, özel aşımelerde mekanik gücü artırabilir ve bu da ayrıca daha düşük ağırlıktaki malzemelerin elde edilmesine neden olur. Metal oksidin kimyasına bağlı olarak, morfolojisinde, matris malzemeyle arasındaki fazlararası etkileşimlerde, son kompozitin mekanik özelliklerinde farklı etkiler elde edilebilir (örneğin yüksek ya da düşük oranda katılık, güç, sertlik gibi). Bu nispeten düşük parçacık hacim oranlarında elde edilebilir.

Silika nanoparçacıkları, kompozitlerdeki mekanik gücü geliştirmek için kullanılırlar ve böylece daha düşük ağırlıklı ancak bunun yanında da hala güçlü olan malzemeler elde etmeye olanak sağlarlar. Silikatların mekanik özellikleri, daha büyük parçacıkların başaramayacağı biçimde artırdığı kanıtlanmıştır. Özellikle, güçlendirici parçacıklar kullanıldığında gerçekleşen etki gücündeki orantılı düşüşe neden olmadan büyük elastik modülü elde edilebilir. Sonuç olarak bu, düşük maliyetli termoplastiklerin, şimdiye kadar yalnızca çok daha pahalı olan polimerlerin kullanıldığı alanlardaki kullanımını genişletebilir. Böylece, tabakalı silikatlardan oluşan nanokompozitler, saf polimerlere göre daha gelişmiş mekanik özelliklere sahip olabilirler (modül, çekme direnci ve suya dayanıklılık gibi). Bu özellikler paketleme ya da enjeksiyon kalıplama parçaları için önemli olabilirler.

Metal nanoparçacıklar, seramik nanokompoziterinde mekanik güçlendirme (geliştirilmiş sertlik) amacıyla kullanılmaktadırlar. Oksit olmayan seramik nanoparçacıkları ise daha gelişmiş modül, kırılma sertliği ve tabakalar arası gücü sağlamaktadır. Tüm bu özelliklere rağmen, bazı uzmanların metal nanoparçacıklar ile bazı nano kompozitler kısa süreli bir altın çağ yaşayacak; ancak daha sonra bu malzemelerin yerini nanotüp kompozitler alacaktır [27, 30].

2.4.7 Kimyasal özellikler

Reaktivite, kataliz ve ilgili uygulamalar (sensörler gibi) için en önemli özellik olarak kabul edilmektedir. Reaktivite ve katalitik aktivitenin birleştirilmesiyle, yakıtlar ve yakıt katkı maddeleri, yakıt pilleri ve patlayıcılar gibi bazı mühim uygulama alanları için kritiktir. Kataliz, büyük yüzey alanı/hacim oranı ve olası homojen nanoparçacık dağılımıyla gelişmektedir. Bu da, genellikle kullanılmakta olan platin grubu, değerli metallerin (yakıt pilleri ve katalitik dönüştürücülerde fazlasıyla kullanılmaktadırlar) ihtiyaç duyulan miktarlarının azaltılmasında yardımcı olur ve yalnızca nanoparçacık halindeyken etkili katalizör olabilen altının ve bunun gibi daha az kullanılan diğer metallerin de kullanımının önünü açar.

Metal nanoparçacıkları biosit uygulamalarında kullanılabilir. Kararlı haldeki gümüş nanoparçacıkları, su bazlı biosit polimerik kaplamalar için uygun bir formda üretilirler. Ayrıca, banyo demirbaşlarına yönelik anti bakteriyel seramiklere ve sargı bezlerine de eklenmektedirler. Kaplamaların koruyucu özelliklerinde artış, ayrıca metal nanoparçacıklar (örneğin Zn, Pb ve Mn) eklenerek de elde edilebilir. Metal parçacıkları, nispeten kolaylıkla işlevselleştirilebilirler; bu da kendiliğinden düzenlenmeyi (organize olmuş malzemeler) tetiklemek için ya da substratlara bağlanmak için (örneğin biyo-sensörler) kullanılabilir.

Polimer kompozitleri kompleks oksit nano parçacıklarla yüklemek, güçlü agresif bir ortama maruz bırakıldıklarında yararlı özelliklerinin iyileştiği görülmüştür. Foto katalitik kendi kendini temizleyen camlarda, geçirgenlik sıklıkla zorunlu olan bir yardımcı unsurdur (hatta koruyucu güneş kremlerinde olduğu gibi, kendi başına anahtar bir özellik de olabilir). Bazı toprak oksitler, havadaki neme ve başka kirleticilere karşı

hassastırlar. Bu nedenle de kimyasal reaktivite, yüzey özelliklerini özellikle de yüzeydeki dopantların ışığı soğurması önemli miktarda etkilemektedir. Ayrıca, büyük yüzey/hacim oranı bu etkiyi daha da artırır ve nano ölçekten yararlanmayı zorunlu hale getirmektedir. Silika nanoparçacıkları, kolaylıkla iyon değişimine uğrayabilir ve bu özellik bu malzemelerin düşük maliyetle kompozit üretmek için birçok polimerle uyumlu olduklarını göstermektedir. Kimyasal direnç, inşaat endüstrisinde yararlanılabilecek bir özellik olamkla birlikte, sensör uygulamaları için uygun bir özelliktir [27, 30].

2.4.8 Diğer Özellikler

Nanoparçacıkların, yüksek yoğunluklu veri depolama kapasitesi gibi diğer özellikleri de bulunmaktadır. Ancak bu, bir özellikten çok (daha çok manyetik davranıştan kaynaklanan) bir uygulama alanı olarak düşünülebilir. Yüksek anizotropi manyetik nanoparçacıkların özel düzenlenmesinin kullanılmasıyla, veri depolama yoğunluğunu artırmak için büyük bir potansiyel mevcuttur. Burada, kendiliğinden düzenlenmiş nano yapılar kullanılabilir. Diğer özellikler, biyolojik özellikler/biyoaktiviteyi içermektedir. Yine, bu tek başına bir özellik olarak kabul edilmemektedir; daha çok nanoparçacıkların büyük özgül yüzey alanları ve kimyasal özelliklerinin bir bileşimi olarak düşünülmektedir [30]. Çizelge 2.2’de nanoparçacıkların farklı endüstriyel alandaki olası uygulamaları özetlenmektedir.

Çizelge 2. 2 Nanoyapıtaşlarının güncel ve gelişmekte olan uygulamaları [30]

Yüzey Özellikleri	Uygulama Örnekleri
Mekanik özellikler (örneğin triboloji, sertlik, çizilmeye dayanırlık)	Mekanizmaların ve ekipmanların yıpranmadan korunması, yumuşak malzemelerin (polimerler, ahşap, dokumalar vs.) mekanik korunması
Islanma özellikleri (örneğin antiyapışkan, hidrofobik, hidrofilik)	Üzerine yazılamaz, buruşmaz, Lotus-etkisi (kir tutmama), tekstil ve seramikler için

	kendi kendini temizleyen yüzeyler vs.
Termal ve kimyasal özellikler (örneğin ısı dayanıklılığı ve yalıtkanlık, paslanmaya dayanıklılık)	Mekanizmalar ve ekipmanlar için paslanma koruması, türbinler ve motorlar için ısı dayanıklılığı, termal yalıtıp ekipmanı ve inşaat malzemeleri vs.
Biyolojik özellikler (biyo uyumluluk, anti-infektif)	Biyo uyumlu implantlar, antibakteriyel tıbbi gereçler ve yara pansuman malzemeleri
Elektronik ve manyetik özellikler (örneğin manyetik dayanıklılık, dielektrik)	Transistorlar, manyetizmaya dayanıklı sensörler ve veri hafızası için olağanüstü ince yalıtkan maddeler
Optik özellikler (örneğin antiyansımaya, foto ve elektro kromatik)	Foto ve elektronik camlar, anti-yansıtıcı ekranlar ve güneş pilleri vs.

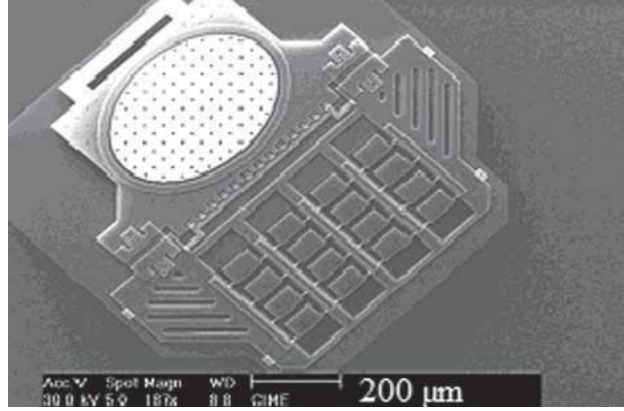
2.5 Nanomalzemelerin Uygulama Alanları

Nanomalzemeler oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptirler [31, 32]. Yüzey özellikleri, kuantum boyutu etkileri ve makro kuantum kanal etkileri sayesinde kimyasal ve fiziksel uygulamalarda en çok ilgi gören malzemeler arasındadırlar. Nanomalzemeler, yüksek termal kararlılık, yüksek verim sağlama, malzeme cinsine göre değişen yüksek sertlik, yumuşaklık ve esnek yapı gibi eşsiz karakteristik özellikleri sayesinde elektromanyetik, katalitik, farmo kinetik gibi alanlarda kendine yer edinmiştir. Bu karakteristik özellikleri nanomalzemeleri, ticari ve teknolojik uygulamalarda kullanmaya uygun hale getirmektedir [33, 34]. Tıp ve ilaç uygulamalarında biyosensör olarak, manyetik rezonans görüntüleme de, optik tanılamada, ilaç taşıma sistemlerinde ve daha bir çok uygulamada nanomalzemelerden sıkça yararlanılmaktadır [33, 35, 36]. Nanomalzemelerin kullanıldığı alanların sayısı günden güne hızla artmaktadır. 2009 yılında yaklaşık olarak, nanomalzeme içeren 1051

farklı ürün (güneş panelleri, diş fırçaları, diş kaplamaları, tekstil, plastik kaplar, su tutmaz havlular, susuz araba yıkama, korozyona direnç ekipmanları, buzdolapları, tenis racketleri, gitar teleri, güneş pilleri, katalizörler, cep telefonları) elektronik piyasada yerini almıştır. Bunların dışında, Gelişen Nanoteknoloji Projesi (The Project of Emerging Nanotechnologies), her hafta birkaç yeni nanoteknoloji tabanlı ürünü piyasaya sürmektedir. Bu proje ile nanomalzeme piyasasının günden güne giderek gelişmesi ve 2014 yılında bu piyasadaki kazancın ortalama 2,6 trilyon doları geçmesi beklenmektedir [32]. Buna ek olarak yakın gelecekte en fazla piyasa etkisine sahip olacağı düşünülen bazı nanomalzemeler; karbon nanotüpler, polimer nanokompozitler boyalar ve pigmentler, taramalı elektron mikroskobu, kimyasal buhar biriktirme nano-hard diskler, lazer diodlar, alan iletim ekranları, DNA çipleri, protein çipleri ve ilaç/madde taşınması olarak sıralanmaktadır [37].

Uzmanlara göre, şu anda en yüksek kazançların elde edilebildiği alanların önde gelenleri optoelektronik/manyetik uygulamalar, bunların ardından da biyoteknoloji/ilaç ve enerji (katalizörler/mekanik) gelmektedir. Sağlıkla ilgili belirli uygulamaların da, yeterince geliştirildikleri halde dikkate değer yararlar sağlamaları beklenmektedir. Mevcut ve potansiyel uygulamalara ilişkin örnekler daha önce verilmiştir. Ancak, büyük bir potansiyel etkisi olması nedeniyle ayrıca incelenmesi gereken bir uygulama bulunmaktadır. Bu alan “ilaç taşımadır”. Nanoparçacıklar ilaç ya da aşı taşımada ağız yoluyla ya da solunum yoluyla ve enjeksiyon ihtiyacını ortadan kaldırarak (üçüncü dünya ülkeleri için bu çok önemlidir), araçlar olarak kullanılabilirler. Ayrıca işbirliğindeki antikörlerin de kullanımıyla, ilaçlar yalnızca ihtiyaç duyulan bölgelere taşınabilirler ve böylece vücuttaki toplam yan etkiler azaltılabilir. Bu olanak daha önce toksisite nedeniyle denemelerde başarısız olmuş olan ilaçlar için yeniden kullanılma olasılığı yaratmaktadır. Ancak, uzun dönemde, belirli ilaç taşıma uygulamaları için dendrimerler nanoparçacıklardan daha iyi bir konumda olacak gibi gözükmektedir. Bunların büyük miktardaki eş yüzey grupları ve mükemmel kapsüllenme özellikleri ve büyük oranda kontrol edilebilir kimyaları nedeniyle, dendrimerler bu uygulama için oldukça uygundur.

Nanoteknoloji uygulamalarıyla ilgili örnekler teşkil eden birkaç şekil aşağıda verilmektedir [38].



Şekil 2. 7 Fiber optik serbest uzay çoklaması için yüzey mikro-işlenmiş dönebilen ayna



Şekil 2. 8 Ksenon atomuyla hecelenmiş olan IBM logosu, 1989

2.6 Nanomalzemelerin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Çevresel uygulamalarda birçok avantajları olmasına rağmen nanoteknoloji ciddi çevre sorunlarına sebep olabilmektedir. Nanomalzemelerin kullanımının artması sonucu bu malzemelerin çevreye salınımlarının artacağı düşünülmektedir. Bu malzemelerin alıcı ortamlarda ve insan sağlığı üzerindeki etkileri konusunda çalışmalara son yıllarda hız verilmesine rağmen hala cevaplandırılması gereken birçok soru ve literatürde eksik noktalar mevcuttur [39]. Birçok araştırmacı nanomalzemelerin toksikolojik etkileri, alıcı ortamlara salınımları, taşınımları karakterizasyonu, risk değerlendirilmesi konularında çalışmalar yapmış ve çalışmalar halen devam etmektedir [40, 41].

Güneş kremleri başta olmak üzere 300'den fazla nanomalzeme içeren ürünler marketlerde yer almaktadır. Bu ürünlerin kullanım alanlarının yaygınlaşması sonucu insanlar, diğer canlılar ve alıcı ortamlar doğrudan veya dolaylı olarak nanomalzemelere maruz kalmaktadır. Çevresel ortamlara salınan nanomalzemelerin çevresel ortamlardaki taşınımı, miktarları, bozunumu, dönüşümü ve son durumları tam olarak bilinmemektedir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, alıcı ortamlarda nanomalzemelerin biyolojik olarak bozunabilecekleri ve birikebilecekleri, diğer kirleticilerle birlikte taşınabilecekleri veya bünyelerine daha toksik kirleticileri bağlayarak onların taşınımını artırabilecekleri, diğer kirleticilerle kimyasal ya da fiziksel reaksiyona girebilecekleri belirtilmektedir. Nanomalzemelerin davranışlarının modellenmesinde doğal nanoparçacıkların davranışları temel alınmaktadır. Ancak, bu nanomalzemelerin su fazında çözünürlüğünün ve reaktivitesinin artırılması için yüzey kimyaları çeşitli modifikasyon teknikleri ile değiştirilmektedir. Uygulanan yüzey modifikasyonları aynı model yaklaşımlarının uygulanmasını güçlendirmekte ve hatalı sonuçlar verebilmektedir [42].

Nanoparçacıkların insan sağlığı üzerinde etkilerini belirlemek için toksikolojik çalışmalar yapılmıştır[42]. Nanomalzemelerin toksik özellikleri kimyasal kompozisyonu, miktarı, çözünürlüğü, şekli, yüzey alanı ve yüzey yükleri gibi parametrelere bağlıdır. Ayrıca nanoparçacıkların üretimi sırasında kaynaklanan safsızlıklar da toksisitesini etkilemektedir. Farklı canlı türleri ve bitkiler nano-malzemelere farklı hassasiyetler göstermektedir. Yüzey kaplamada ve güneş kremleri gibi kozmetik ürünlerde sıklıkla kullanılan TiO_2 'in hücresel absorpsiyonun toksik bir etkisi yoktur. Ancak bu parçacıkların sulu ortamlara karışmaları algler ve su pireleri üzerinde toksik etki yapmaktır [43]. Fulleren nanoparçacığının balıklarda beyin hasarına sebep olduğunu tespit edilmiştir [44].

Bakterilere karşı çok toksik olan fullerenin balık türleri için yapılan toksikolojik çalışmalarda çelişkili sonuçlar elde edilmiştir [44, 45]. Karbon nanotüplerin veya üretimi sonucu oluşan safsızlıkların solunumu veya ağız yoluyla alınımı deney hayvanlarında akciğer hasarlarına ve deri tarafından absorblandığında toksik etkiye sebep olduğu gözlenmiştir [46, 47]. Sonuç olarak, literatürde güvenilir ve yeterli sayıda

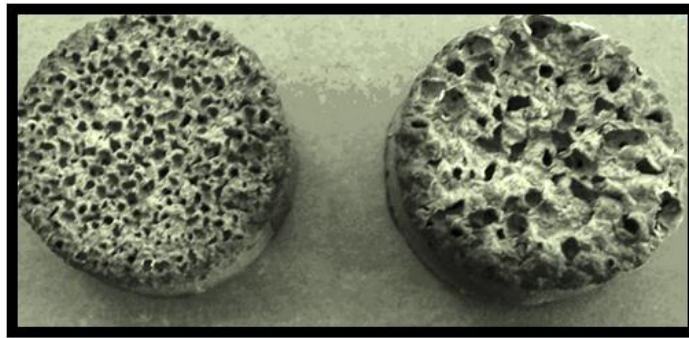
araştırma olmadığından nanoparçacıkların ekolojik yaşama etkileri konusunda daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir.

BÖLÜM 3

GÖZENEKLİ MALZEMELER

Gözenekli ortamlar günlük hayatta her sahada karşımıza çıkmaktadır [11]. Gözenek, katı malzemelerin içerisinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara olarak tanımlanabilmektedir. Derinlikleri genişliklerinden daha büyük olan boşluk veya kanallar bulunduran katılar da gözenekli katılar olarak adlandırılmaktadır [5]. Gözeneklilik kavramı ise toz veya tanecikte bulunan gözeneklerin toplam hacminin toz veya taneciğin görünen hacmine oranı olarak tanımlanabilmektedir (Şekil 3.1) [7, 8]. Günlük hayatta, teknolojiye ve doğada karşılaşılan bir malzemenin gözenekli ortam olarak adlandırılabilmesi için aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekmektedir [48]:

- Malzeme kendi boyutları ile karşılaştırıldığında içerisinde çok küçük ve birbiri ile irtibatlı boşluklar içermelidir. Boşluklar, hava, su gibi akışkanlar veya farklı akışkanlardan oluşan karışımlar bulundurmaktadır.
- Akışkan, katı malzemenin bir ucundan girip öbür ucundan çıkabilmelidir. Doğal bir gözenekli ortam içinde bulunan boşlukların büyüklüğü ve şekli düzensizdir.



Şekil 3. 1 Gözenekli malzemeler [49]

En önemli gözenek yapısı değişkenleri; gözeneklilik, geçirgenlik ve akış yatağı olarak sıralanabilmektedir. Gözeneklilik ve akış yatağı yapısı gözenekli ortama has özellikler olmasına nazaran, geçirgenlik gözenekli ortamın kütle geçiş özelliğini temsil etmektedir. Gözeneklilik aşağıdaki eşitlik (2.1) ile ifade edilebilmektedir.

$$\varepsilon = \frac{V_a}{V_a + V_k} \quad (2.1)$$

Burada V_a boşluk hacmi, V_k katı hacmini göstermektedir [11]. Gözenekli malzemenin bir özelliği olan geçirgenlik (ε) kavramı ise gözenekli ortamın akış iletkenliğinin bir ölçüsü olarak veya malzeme içinden akışkanın geçme kolaylığının bir ölçüsü olarak tanımlanabilmektedir [11].

Gözenekli ortamlardaki çalışmalar esas olarak Fransa'da Henry Darcy tarafından 1856 yılında bir hastaneye temiz su getirme projesi kapsamında yapılan çalışmaların daha sonra başka bilim adamları tarafından incelenip gözenekli ortamlarda akışı tanımlayan genel bir denkleme dönüştürülmesi ile başlar [11]. Buna ek olarak son yıllarda teknolojinin ilerlemesi ile birlikte malzeme biliminde de önemli gelişmeler yaşanmaktadır [50] ve gözenekli ortam konusunun çeşitli disiplinlerde uygulama alanı bulması nedeni ile çok sayıda makale yayınlanmıştır [11]. Bu konu hakkında gerçekleştirilen literatür çalışmaları incelendiğinde, zeolitlerin tasarımı, sentezi, karakterizasyonu ve özellikleriyle ilgili çalışmalara rastlanmaktadır. Aynı zamanda katalizörlerin moleküler gözenek yapılarının adsorpsiyon, ayırma işlemleri, çevre kirliliği kontrolü ve üretim yöntemleri ile ilgili çalışmalarda büyük bir artış meydana gelmiştir [51]. Bu gelişme, inorganik ve malzeme kimyası [52, 53], mineraloji ve kristalografi [54], petrokimya [55, 56], çevre bilimi [57, 58, 69] ve biyokimya [60] gibi farklı disiplinlerin bir araya gelip çalışması ile meydana gelmiştir. Malzeme bilimcileri geniş organik moleküler katmanlı killerin arasına koyarak gözenek genişliği kontrol edilebilen malzemeler üretmek üzerine çalışmışlardır [61]. Moleküler gözenek araştırmacıları ise bu gelişmeyi yeni inorganik malzeme üretiminde avantaja dönüştürerek, mezogözenekli M41S ailesini oluşturmuşlardır [62, 63].

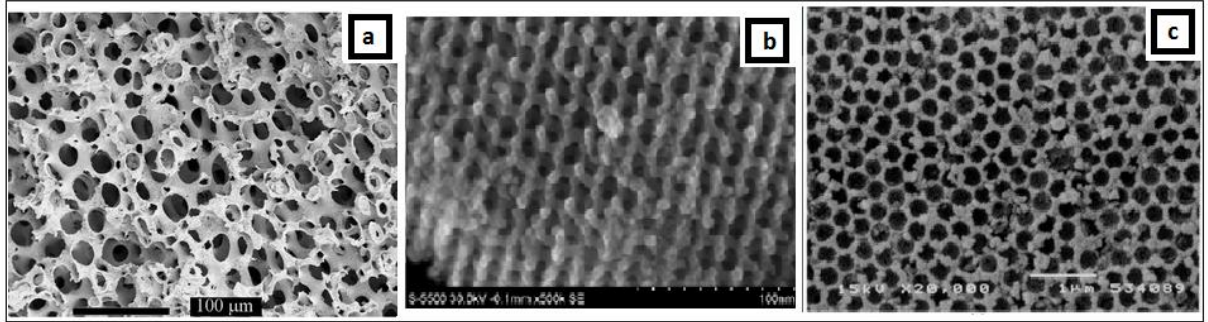
Gözenekli malzemeler, yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle, adsorbent, katalizör veya katalizör desteği olarak kullanılmaktadır [6]. Gözenekleri tek biçimli

düzenleme sergileyen malzemeler, hem katı yapının kimyasal özelliklerine hemde gözenek boyutu ve düzenlenmesine özgü özelliklerine dayanan çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler. Gözenekli inorganik malzemeler, ayırma işlemleri başta olmak üzere birçok endüstriyel uygulamalarda kendine yer edinmişlerdir. Katalizör olarak kullanılabilme özelliklerinden dolayı bu alanda gözenekli malzemelere olan talep gün geçtikçe artmıştır. Oldukça geniş yüzey alanlı mikroyapıya sahip bu malzemeler moleküllerin yüzeylerine bağlanmasına izin vererek, katalitik ve adsorplama aktivitelerini arttırmaktadırlar [11]. Gözenekli katıların en önemli özelliklerinden biri adsorplama güçlerinin yüksek olmasıdır [8]. Buna ek olarak gözenekli malzemeler yapılarının uygun olması sebebiyle, katalizör ve katalizör desteği olarak teknik uygulamalarda kullanımı üzerinde çalışılmıştır [9].

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) gözenekli malzemeleri gözenek çaplarını göz önünde bulundurarak üç grupta incelemektedir. Gözenek genişliği 20 Å'den küçük olan malzemeler mikrogözenekli, gözenek boyutu ölçüsü 20-500 Å aralığında olan malzemeler mezogözenekli, 500 Å'den büyük olanlar ise makrogözenekli malzemeler olarak adlandırılmaktadır [6, 7, 8, 9, 10, 11]. Gözenekli malzemelere örnek olarak, kömürler, killer, zeolitler gibi adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal gözenekli katılar; yapay katıları ise aktif kömürler, yapay zeolitler (moleküler elekler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler gibi çeşitli metal filizleri verilebilmektedir [8].

Çoğu katılarda makro, mezo ve mikrogözenekler birlikte bulunmaktadır. Makrogözenekler yüksek basınçtan etkilenirken; mikro ve mezogözenekler kimyasal işlem ve ısı işlemlerden etkilenmektedirler. Bu üç yapıyıda içeren bir katıya belirli bir sıcaklıkta ısı işlem uygulandığında, katının içerisindeki parçacıklar kaynaşarak sinterleşir ve önce mikrogözenekler ve sonra mezogözenekler ortadan kalkmaktadır. Yeterli büyüklükte basınç uygulandığında ise parçacıklar arasındaki boşluklar ortadan kalkarak makrogözenekler, mezo ve mikrogözeneklere dönüşmektedir [64]. Son yıllarda, çeşitli amaçlarla mezogözenekli malzemelerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Mezogözenekli malzemeler katalizör, katalizör destekleri olarak petrokimya endüstrisinde, ilaç endüstrisinde enzim ve ilaç tutuklaması amacıyla, elektronik endüstrisinde nanomalzemelerin

sentezlenmesi sırasında kalıp olarak vb. alanlarda yaygın biçimde kullanılırlar. Dar dağılımlı gözenek genişliğine (1-30 nm) ve geniş yüzey alanına (500-1000 m²/g) sahip bu mezo gözenekli silika malzemelerinin yapıları ve kimyasal özellikleri hakkında geniş çaplı çalışmalar yapılmaktadır.



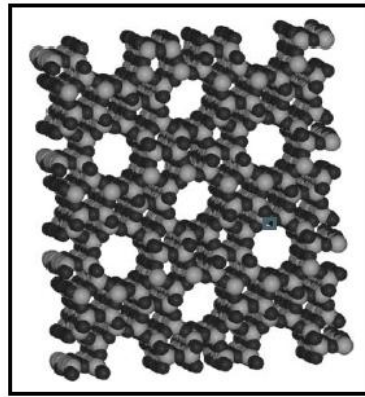
Şekil 3. 2 a) mezogözenekli malzeme, b) mikrogözenekli malzeme, c) makrogözenekli malzeme

3.1 Mikrogözenekli Malzemeler

Mikrogözenekli malzemeler, amorf silikalara, zeolitler gibi kristal malzemelerdeki inorganik jelleri (alüminosilika), alüminafosfatları, gallofosfatları ve ilgili malzemeleri kapsamaktadır. Bu malzemelere, özellikle zeolitlere, olan büyük ilgi bu malzemelerin petrol rafineleri, petrokimya ve kimyasal sentezi gibi endüstriyel alanlardaki geniş katalitik uygulamalarından kaynaklanmaktadır [7].

Doğal zeolitlerin mikrogözenekli kristal yapısından kaynaklanan olağanüstü özellikleri, bilim adamlarını, düzenli gözenekli malzemelerin sentetik olarak üretilmesi üzerinde çalışmaya teşvik etmiştir [65]. Zeolitler, IUPAC' a göre gözenek çapları 20 Å'ün altında olan yapılardır. Bu mikrogözenekli kristaller, kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen bulundurmaktadırlar. Kristaller üç boyutlu sonsuza uzanan ve ortak oksijen ile birbirine tetrahedral olarak bağlanmış alümina silikatlar (AlO₄ ve SiO₄) olarak tanımlanabilmektedir. Tetrahedral yapılar zeolitleri en önemli heterojen katalizörlerden biri yapan ve birçok çeşitli zeolitik benzeri yapıların oluşmasını sağlayan çeşitli yollarla meydana gelebilmektedirler [66, 67]. Yüksek sıcaklıklara kadar ısınma özelliği kendi adında anlam bulan zeolit, kaynayan taş anlamına gelmektedir ve 1756

yılında Cronstedt tarafından bulunmuştur. Bu mineral ısıtıldığında suyunu kaybettiği için kaynıyormuş görüntüsü vermektedir. Zeolitler üzerinde yapılan ilk termal çalışma 19. Yüzyılda gerçekleştirilmiştir. Bir alüminat zeolitik faz önce dehidrasyon edilip tekrar absorplama evresinde su dışına, polar molekül yapısına sahip gazları, buharları ve başka akışkanları da absorblayıp absorblayamadığı incelenmiştir [68]. Zeolitin, katalitik özelliğini sağlayan bu farklı molekülleri absorplama kapasitesine sahip olması en önemlilerinden biridir [68, 69]. Mikrogözenekli zeolitler, özgün gözenek yapılarından ve güçlü yapısal asidik dayanımlarından dolayı asidik katalizör olarak da önemli bir role sahiptirler [18, 70, 71].



Şekil 3. 3 Mikrogözenekli yapısıyla zeolit molekülü [72]

Genellikle zeolit benzeri malzemeler de ısıtma sırasında su ve/veya organik moleküllerini kaybetmektedir. Buna bağlı olarak, ısıtmanın meydana getirdiği yapısal modifikasyonların bilinmesi mikrogözenekli malzemeler için olağanüstü önem taşımaktadır. Bu malzemelerin davranışlarını ve uygulama alanlarındaki verimliliklerini etkileyen bu modifikasyonlar birçok parametreye bağlıdır [68]. Topoloji, yapısal kompozisyon, sentezleme koşulları, yapı yönetme ajanı, değişebilen katyonlar, değişik yöntemler, asitlerin yapı içerisindeki bağlanma noktaları ve daha birçok özellik sıralanabilmektedir [66, 68].

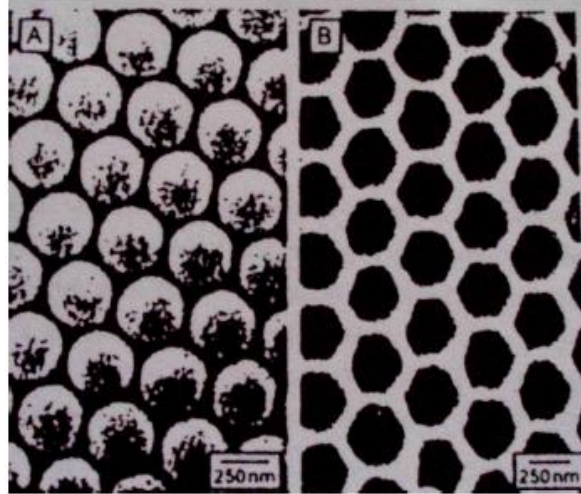
Yapıları ve gözenek boyutları iyi tanımlanmış düzenli gözenekli malzemelerin hazırlanması için laboratuvar tekniklerinin gelişimi, ticari açıdan önem taşıyan sentetik zeolitlerin ilk kez elde edilmesi ile 1950'lerde başlamış olup günümüze kadar devam etmiştir. Gözenekli malzemelerin hazırlanması için genel yöntem, etrafında katı bir duvar yapısı oluşturan kurban şablonlar, boşluk doldurucular veya yapı yönlendiricilerin

kullanılmasını kapsamaktadır. Şablonun kimyasal veya termal metodlarla uzaklaştırılması sonucunda gözenekli malzemeler üretilmektedir. Zeolitler için bu kurban madde genellikle alkilamin gibi tek moleküldür Zeolitlerin mikrogözenekleri, daha geniş moleküllu şablonlar kullanılarak yaklaşık olarak 2 nm maksimum gözenek boyutuna kadar arttırılabilmektedir [65, 70]. Mikrogözenekli malzemelerin en önemli özelliklerinden bir diğeri de termal davranışlarıdır. Bunlar kararlılık, faz değişimi, bozunma hızı ve sıcaklığı ve rehidrasyon özellikleri olarak sıralanabilmektedir. Bu parçacık özellikleri sayesinde endüstride kendine geniş uygulama alanı bulmuştur [68]. Zeolitler, küçük gözenek boyutları, açık iskelet yapıları, yüksek özgül yüzey alanları ve son derece iyi tanımlanmış yapılarıyla adsorplayıcı moleküler elek ve boyut veya biçim seçici katalizörler olarak ticari uygulama alanları bulmuşlardır. Ancak, zeolitler küçük moleküllu substratları kapsayan uygulamalarla sınırlıdır. Polimerler veya biyolojik bileşikler gibi daha geniş konuk molekülleri kapsayan kimyasal uygulamalar için geniş gözenekli malzemeler gereklidir [65]. Düzenli mikrogözenekli malzemelerin hazırlama metotları 50 yılı aşkın bir süredir biliniyorken, daha geniş düzenli malzemelerin üretim teknikleri yalnızca 1990'ların başından beri geliştirilmektedir [66]. Yeni mezogözenekli molekül aralığındaki malzemelerin üretimi düzenli mikrogözenekli zeolit benzeri yapıların genişletilmesi ile gerçekleştirilmektedir. M41S ailesinin asit dayanıklılığı ve kararlılığı, geleneksel zeolitlerle karşılaştırıldığında M41S ailesinin bu özelliklerinin amorf yapısından dolayı daha düşük olduğu görülmüştür [18, 70, 71]. Ancak mezogözenekli malzemeler, amorf yapılarına rağmen tamamen simetrik ve çok çeşitli yapılarının bulunmasından dolayı kristalin olarak adlandırılmaktadır [18, 66, 70, 71].

3.2 Makrogözenekli Malzemeler

Düzenli gözenek yapısına sahip malzemelerin son boyut sistemi makrogözenekli malzemeler sınıfıdır. Bu malzemeler mikrometre altı ile mikrometre boyutunda çapı olan polimer veya silika mikro kürelerin düzenli dizgelerinden oluşmuş kolloidal kristallerin şablon olarak kullanılmasıyla hazırlanmaktadır. Üç boyutlu düzenlenmiş makrogözenekli malzemeler, kolloidal kristallerin uygun yapı oluşturan öncüler ile birleşmesinin ardından termal veya kimyasal metotlarla, katı kompozitten koloidal kristal şablonun uzaklaştırılması ile üretilmektedir. Silika veya polimer kolloidler ile

Üretilen makrogözenekli malzemeler, opal fotonik davranışlar sergilemektedirler [72]. Bundan dolayı “ters opaller” olarak da adlandırılmaktadırlar. Ters opalin yapısı, daha önce opal şablonunda, tetrahedral veya oktahedral boşluk olan katı duvarlarla çevrelenmiş katı küre şablonun önceki yerlerinde bulurlar. Sonuç olarak üç boyutlu düzenli, aralıklı, birbirine bağlı makrogzeneklerden oluşan bir yapı ortaya çıkmaktadır.



şekil 3. 4 Makroyapı’nın SEM görüntüleri a)poli kollodial kristali b) ters opal yapıdaki makrogözenekli silika[65]

Makrogözenekli malzemelerin kimyasa işlevselliği olan gözenekli malzemelerin potansiyel uygulamalarının ötesinde, daha küçük gzenekeli benzer malzemelerden farklı olarak ortaya çıkan bir özelliğide fotonik kristaller olarak davranmalarıdır. Elektromagnetik radyasyonun dielektrik duvarların düzenli aralıklarından kırınımı, belirli yönlerde, belirli dalga boyu aralıklarındaki ışıkın ilerlemesinin kısmen engellenmiş olduğu fotonik engelleme bantlarının oluşumuna yol açmaktadır [72].

Makrogözenekli malzemelerin hazırlanması için birçok yöntem bulunmaktadır. Bunlardan bazıları:

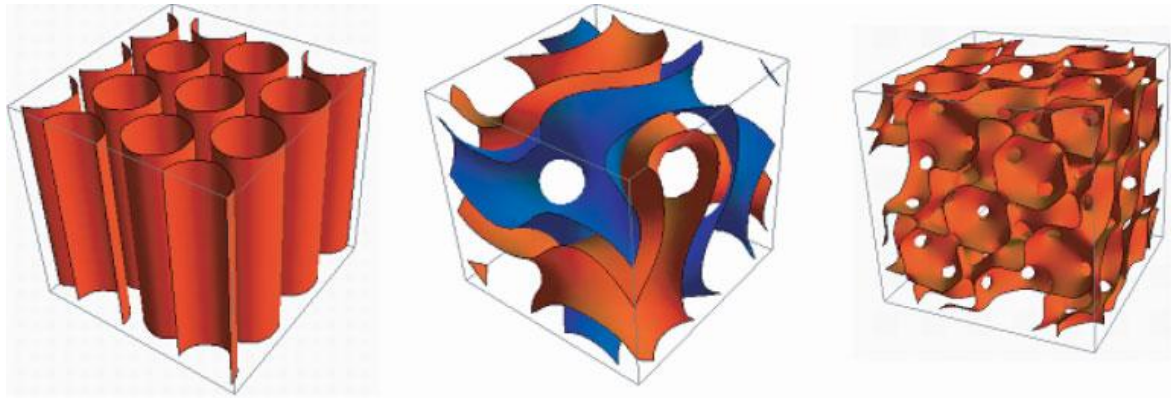
1. Kolloidal kristal şablonlar
2. Sol-jel yöntemi
3. Tuz çökelmesi ve kimyasal değişim
4. Oksit indirgenmesi
5. Nanoparçacık bütünleşmesi
6. Organik polimerleşme şeklinde sıralanabilmektedir.

Ancak makrogözenekli malzemelerin yaygın ve geçerli bir kullanım alanı olmamasından dolayı bu malzemeler üzerine çok fazla araştırma yapılmamıştır [65].

3.3 Mezogözenekli Malzemeler

Düşük yoğunluklu silika hakkındaki ilk bildiri Chiola ve arkadaşları tarafından 1971 yılında yayınlanmıştır. Bu yayında, düzenli yapıya sahip mezogözenekli malzeme sentezinin ilk kez 1969 yılında gerçekleştirilmiş olduğundan bahsedilmektedir [73]. Ancak analiz yöntemlerinin üzerinde çok fazla çalışma yapılmamış olması sebebiyle [74], 1988’de Yanagisawa ve arkadaşları dar gözenek boyutu dağılımına ve geniş yüzey alanına sahip düzenli mezogözenekli malzemelerin sentezini gerçekleştirene kadar, bu malzemenin önemli özelliklerinin farkına varılmamıştır [7, 61]. 1990’ların başında bu mezoölçekli silikat malzemelerin keşfinden sonra; katalizör, filtrasyon ve kromotomografiyi de kapsayan geniş potansiyel uygulama alanlarının varlığından dolayı büyük ilgi toplamışlardır [75].

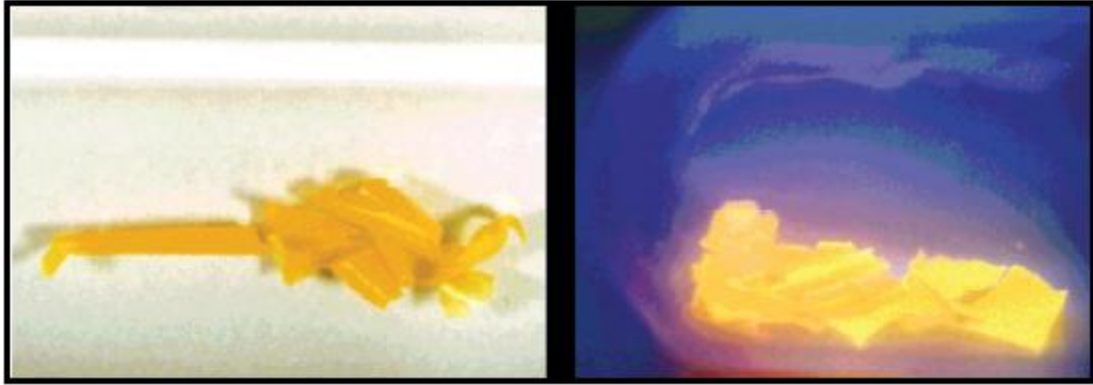
Mezogözenekli malzemeler, genellikle kimyacılar ve malzeme mühendisleri tarafından çalışılan orta boyutlu malzemelerin yeni bir üyesi olarak görülmektedir [11]. Şekil 3.5’de mezogözenekli malzemelerin temsili gözenek yapıları görülmektedir [76].



Şekil 3. 5 Mezogözenekli malzemelerin temsili gözenek yapıları, sol baştan sırasıyla, 2D altıgen silindirik gözenekler, 3D sürekli kübik gözenekler ve 3D kübük kafes tipi gözenekler

Mezogözenekli malzemelere örnek olarak bazı metal oksitleri, kil mineralleri ve bazı ince seramik tozları verebilmektedir [8]. 1992’de Mobil Araştırma ve Geliştirme Şirketi bir grup mezogözenekli malzemenin sentezini gerçekleştirmiş ve bunlara M41S ailesi

adını vermiştir. Bu malzemeler 15-100 Å arasında ayarlanabilir küçük gözenek boyutu dağılımına ve geniş yüzey alanına sahiptirler [7]. Değişik yapısal özelliklerine göre sınıflandırılan [15] bu ailenin üyeleri; 3 boyutlu kübik gözenek yapılı MCM-48, tek boyutlu, hekzagonal gözenek yapılı MCM-41, kararsız katman yapılı MCM-50 olarak sınıflandırılabilir [7]. 15-100 Å arasında iyi tanımlanmış gözenek boyutu özelliklerinden dolayı bu yeni malzeme ailesi için yapılacak atılımların geleceğinin parlak olduğu düşünülmektedir. Bu yeni malzemenin keşfi, mikro malzemenin boyutunu 15 Å'den küçük olanlar olarak sınırlandırılmıştır [10]. Bu malzemeler amorf yapıdaki gözenek duvarlarından dolayı temelde zeolitlerden farklıdır. Şekil 3.6'da yüzlerce nanometre büyüklüğünde mezogözenekli küreler ve çubuklar görülmektedir [78]. Her bir kürenin veya çubuğun içi 20-500 Å arasında kontrol edilebilen gözeneklerden oluşmaktadır. Bu özelliği sayesinde mezogözenekli malzemelerin dış yüzeyleri kullanılabildiği gibi iç yüzeyleri de kullanılabilmektedir [77].



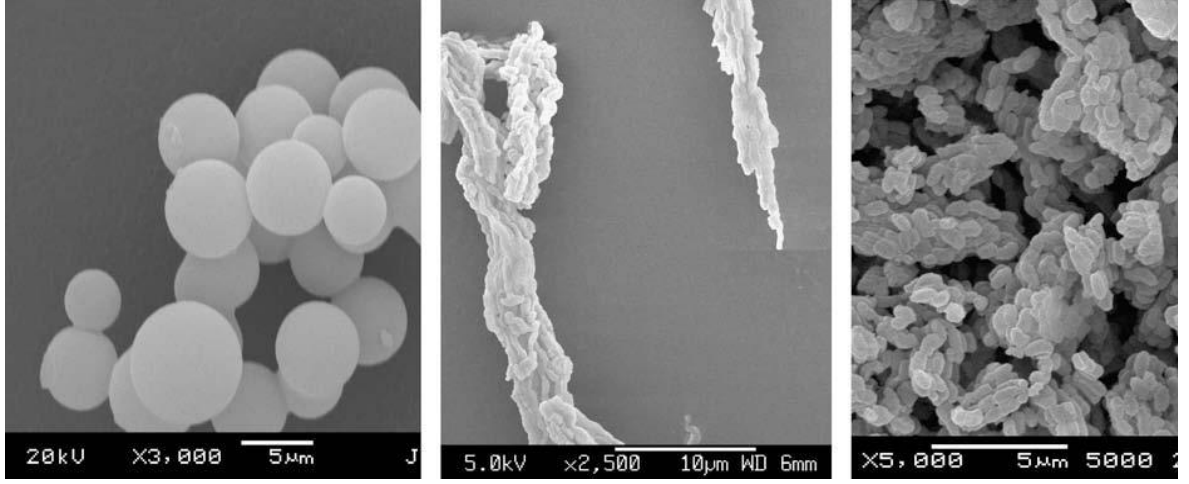
Şekil 3. 6 Mezogözenekli çubuklar ve küreler

Mezogözenekli malzemeler özellikle endüstriyel alanda da önem kazandıktan sonra, yeni tür mezogözenekli malzemelerin hazırlanışı ve fonksiyonelleştirilmesi konusunda bir takım çalışmalar yapılmıştır. Mezogözenekli malzemelerin sentez koşullarını değiştirerek M41S ailesine farklı özelliklere sahip yeni alt türler kazandırmak mümkündür [78]. Örneğin Ariga ve arkadaşları (2006), silika bulundurmeyen mezogözenekli türlerin sentezine ağırlık vermişlerdir. Çeşitli şablon elementler yardımıyla sentetik bor nitrür ve mezogözenekli sentetik bor karbon nitrürü başarıyla üretmişlerdir. Mezogözenekli malzemelerin gelişimi aynı zamanda bazı yüksek özellikli hibrid malzemelerin de gelişmesini tetiklemiştir. Bu tetiklenen gelişme ile proteinlerin mezogözeneklerde sabitlenmesi sistematik olarak araştırılmış ve peptid

melezleştirilmiş mezogözenekli silika sentezlenmiştir. Bu gelişmeler, mezogözenekli malzemelerin elektronikten fotonığa, çevreden medikal uygulamalara kadar geniş alanda potansiyel kullanım alanlarının oluşmasını sağlamaktadır [79].

Literatür araştırması yapıldığında, mezogözenekli malzemelerin M41S ailesinde dışında üyelerine de rastlanmaktadır. Pinnaviava ve arkadaşları (1994), mezogözenekli MCM-41'in değişik üretim mekanizmalarını incelerken iki farklı üretim yöntemi bulmuşlardır. Bunlar HMS (Hekzagonal Mezogözenekli Silikatlar) ve MSU (Michigan Eyalet Üniversitesi Malzemeleri)'dur. Bu gözenek sistemleri MCM-41'in aksine solucan benzeri düzensiz kanal yapılarına sahiptirler [80]. HMS ve MSU mezogözenekli malzemeleri, MCM-41 ile aynı gözenek hacmine ve yüzey alanına sahip olmalarına rağmen gözenek çapı dağılımları daha geniştir [9].

1998 yılında, Santa Barbara Malzemeleri olarak adlandırılmış olan SBA mezogözenekli malzemelerinin üretimi gerçekleştirilmiştir [81]. SBA malzemeleri değişik numaralar ile sınıflandırılmaktadırlar. Bunlar kübik yapıli SBA-1 ve SBA-11, hekzagonal yapıda SBA-12, lameler yapıda SBA-14, iki boyutlu hekzagonal yapıli SBA-15 (Şekil 3.7) ve kübik kafes yapıli SBA-16 olarak sıralanabilmektedir. MCM-41 dışındaki bu mezogözenekli malzemelerden, boyutulu hekzagonal mezogözenekli malzeme formunda duvar kalınlığı 3-7 nm arasında değişen ve gözenek çapları 6-15 nm değeri arasında olan SBA-15 en çok dikkat çeken malzemedir. Buna ek olarak, sahip olduğu özelliklerin termal ve hidrotermal özellikleri üzerindeki oldukça olumlu etkilerinden dolayı en çok çalışılan mezogözenekli malzemelerden biri konumundadır [9,78, 82, 83]. Çizelge 3.1'de mezogözenekli malzemelerin gözenek yapılarına ilişkin bilgiler verilmektedir.



Şekil 3. 7 SBA-15 malzemesinin farklı morfolojide SEM görünüşleri sırasıyla; küresel, fiber ve çubuk yapı [78]

Çizelge 3. 1 Mezogözenekli malzemelerin gözenek yapıları [84, 85]

Mezogözenekli katı	Gözenek Çapı(nm)	Yapısı
MCM-41	2-5	Altıgen
MCM-48	2-5	Kübik(3boyutlu)
SBA-15	5-10	Altıgen
SBA-16	En az (1-6), En çok (4-9)	Merkezi düzenleme kafes
SBA-1	2-4	Kübik (3boyutlu)
SBA-3	2-4	2 boyutlu altıgen
MSU	2-5	2 boyutlu altıgen
HMS	2-5	Altıgen

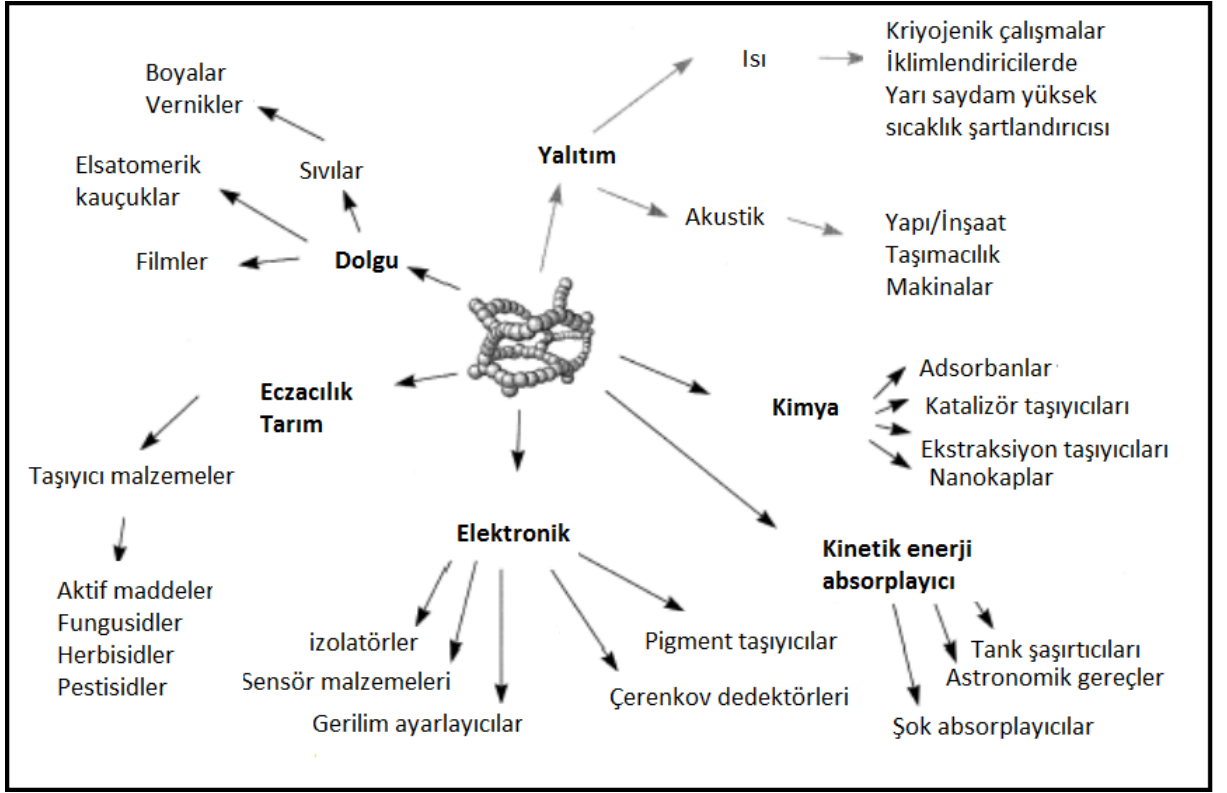
1988-1993 yılları arasında gerçekleşen mezogözenekli malzemelerin gelişimden sonra, mezogözenekli malzemeler ve üretimleri üzerindeki çalışmalar giderek artmıştır. Yüzey aktif madde ortamı stratejisi ile üretim yapmak, mezogözenekli malzemeler hakkında yeni bir araştırma alanı doğmasına neden olmuştur. 1996 yılında Inagaki, yüksek fonksiyonel özelliklere sahip olan FSM-16'ın üretimini gerçekleştirmiştir. Bu üretimde tek katmanlı silika kaynağı kullanılarak; düzenli katmanlardan meydana gelen ve iskelet yapısını organik silika hibritlerin meydana getirdiği FSM-16 mezogözenekli malzemesi elde edilmiştir. Bu hibritleşme sonucu meydana gelen mezogözenekli malzeme yüksek fonksiyonel özelliklere sahip olmasının yanında, kristalin gözenek duvarları sayesinde

eşsiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir [86]. İlgili çok fazla kaynak bulunmamakla birlikte TMS, CMK ve TCLT mezogözenekli malzemelerinin de literatürde mezogözenekli malzeme olarak adı geçmektedir [9]. Çizelge 3.2’de mezogözenekli malzemelerin olası sentez yolları gösterilmektedir.

Çizelge 3. 2 Mezogözenekli malzemelerin olası sentez yolları [9]

Şablon	Etkileşim	Sentez Koşulları	Örnek Malzemeler
İyonik yüzey aktif madde	I^+S^-	Bazik	MCM-41, MCM-48, MCM-50, FSM-16
	I^+S^-	Nötral-Bazik	Alüminyum, demir, kurşun oksitler
	$I^+X^-S^+$	Asidik	SBA-1;2;3, HMS, TCLT
	$I^-X^+S^-$	Bazik	Alüminyum-çinko oksitler
İyonik olmayan yüzey aktif madde	I^0S^0	Bazik	HMS
Ko-polimer	I^0N^0	Asidik	SBA-15
Merkezi atom yardımı	I-S	Asidik	TMS
Nanoüretim	-	-	CMK
S: yüzey aktif iyonları; I: anyonik inorganik türler; X: anyonik halojenler; N: nötr iyonlar			

Bunlara ek olarak; mezogözenekli malzemelerinde temel bileşeni olan silika (SiO_2); yeryüzündeki magmatik ve metamorfik kayaçların çoğunlukla ana bileşenidir. Günümüzde silikadan doğadaki agat veya opal oluşumuna benzer bir metot olan sol-jel teknolojisi ile mikro gözenekli malzeme üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu teknoloji ile üretilen aerogel endüstriyel alanda oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir (Şekil 3.8) [87].



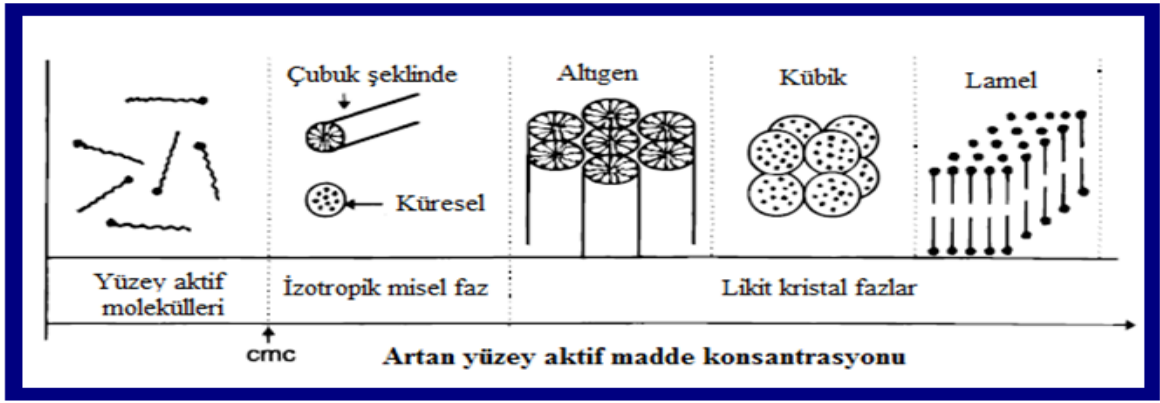
Şekil 3. 8 Silika aerojel ürünlerin uygulama alanları

BÖLÜM 4

M41S MEZOGÖZENEKLi AİLESİ

Son yüzyıl içerisinde mezogözenekli yapıların bulunması ile şablon kullanımlı sentezlerde yeni bir çalışma alanı ortaya çıkmıştır [6]. M41S, 1992 yılında Mobil araştırmacıları olan Kresge, Beck ve arkadaşları tarafından bulunmuş olup [18] yeni tip mezogözenekli yapılara verilen addır. Bu malzemelerin sahip oldukları geniş yüzey alanları (20-100 Å) ve kontrol edilebilir dar gözenek boyutu dağılımları, 15 ile 100 Å arasında ayarlanabilen gözenek ölçüleri karakteristik özellikleridir [1, 12, 13, 14, 15]. Bu ailenin üyeleri saf silika malzemelerdir. Bu malzemeler zeolitlerle karşılaştırıldığında ilk başarılı uygulamaları malzemenin iskelet yapısına alüminyumun eklenmesi olmuştur [15].

M41S ailesinin üyeleri, ilk kez “Mobil Araştırma Grubu” tarafından sentezlendiği için MCM (Mobil Composition of Matter) olarak adlandırılmışlardır [6]. Kübik gözenek yapısına sahip olan MCM-48’i, hekzagonal gözenek yapısına sahip olan MCM-41’i ve kararsız katmanlı yapıya sahip olan MCM-50’yi kapsamaktadır ve her üyenin farklı özellikleri bulunmaktadır [1, 6, 7, 14, 15, 16]. Malzemelere verilen numaralar, sentez çalışmaları sırasında verilen sentez numarasını belirtmektedir. Bu malzemeleri temelde zeolitlerden ayıran temel özellikler, daha büyük gözenek boyutlarına sahip olmaları ve gözenek duvarlarının amorf yapıda olmasıdır [1, 14, 15]. Yüzey aktif madde/silisyum oranı malzemelerin özelliklerinin birbirinden farklı olması üzerinde çok önemli etkiye sahiptir (Şekil 4.1) [15].



Şekil 4. 1 Yüzey aktif madde-su ikili sisteminin faz sırası [15]

Şekilde görüldüğü üzere düşük yüzey aktif madde konsantrasyonlarında, su-yüzey aktif madde ikilisi oluşarak monomoleküller olarak davranmaktadırlar. Yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça, yüzey aktif madde molekülleri bir araya gelerek miselleri oluşturmakta ve sistem entropisi düşmektedir. Konsantrasyon artmaya devam ettikçe hegzagonal sıralanmalar meydana gelmekte bu da hegzagonal fazı oluşturmaktadır [15].

Birçok amaç için kullanılan mezogözenekli malzemeler yeteri kadar asiditeye sahip olmadıkları için katalitik aktiviteleri düşüktür. Diğer elementler kullanılarak silis yapısını modifikasyonu ile katalitik aktiviteyi yükseltilebilir. Modifikasyon için kullanılan birinci metot farklı metal kaynaklarının doğrudan sentez çözeltisine katılmasıdır. Böylece modifiye edici element yapıya bağlanmaktadır. Diğer olası bir metot istenilen maddenin sentezinden sonra modifikasyonudur. Landmesser ve arkadaşları MCM-41 ve MCM-48'in hidroksil gruplarını araştırmış ve silikon atomlarının %26-30'unun hidroksil grupları ile etkileşimde olduğunu bulmuşlardır. Bu da elementel tuzların bağlanabilmesi ve tek tabaka aktif bölgenin oluşumu için oldukça önemli bölgelerin olduğunu ortaya koymuştur. Üçüncü metot ise literatürde çok bilinen ve kullanılan emdirme yöntemi ile metallerin yapıya depolanmasıdır [16]. Yapılan bu işlemlerin yanı sıra farklı stratejiler kullanılarak MCM-41 tipi mezogözenekli malzemelerin gözenek boyutu 20 Å ile 100 Å arasında değiştirilebilir. Bu stratejilerden ilki farklı karbon zincir uzunluklarına sahip yüzey aktif madde kullanılarak gözenek çapının 15 Å ile 45 Å arasında kontrol edilebilmesidir [88].

M41S malzemelerinin sentezinde dört ana madde kullanılmaktadır. Bunlar yüzey aktif madde, silika kaynağı, çözücü ve katalizör olarak kullanılan asit veya bazlardır. Mobil araştırma grubu yaptıkları çalışmalarda alkil trimetil amonyum tuzları yüzey aktif madde olarak, sodyum silikat, tetraetil ortosilikat (TEOS), dumanlı silika ve Ludox gibi maddeleri de silika kaynağı olarak kullanmışlardır. Soydum hidroksit veya tetra etil amonyum hidroksit sentez çözeltisine baz olarak eklenmiştir. Elde edilen sentez çözeltisi 100-150 °C sıcaklık aralığında 24 ile 144 saat muhafaza edilmiştir. Son olarak da elde edilen katı maddeler azot veya kuru hava koşulları altında yaklaşık 540 °C sıcaklıkta kalsine edilerek gözenekli malzeme elde edilmiştir [14, 16].

M41S ve modifiye edilmiş M41S malzemelerinin sentezi dışında bu malzemelerin potansiyel uygulamalarına ait bilgiler aşağıda verilmiştir.

Asit katalizörü olarak kullanımı: M41S malzemelerinin uygulamalarından biri büyük moleküllerin katalitik parçalanmasıdır. Asidik MCM-41 ve MCM-48 malzemeleri kimyasalların üretiminde ve organik sentez alanında büyük bir potansiyele sahiptir. Field-Crafts alkilasyonu, asetilizasyon gibi reaksiyonlar geliştirilen bazı reaksiyonlar arasındadır. Bu reaksiyonlarda genel olarak reaksiyona giren moleküllerin boyutları arttıkça MCM-41 katalizörlerinin aktivitesi de artmaktadır [14, 16].

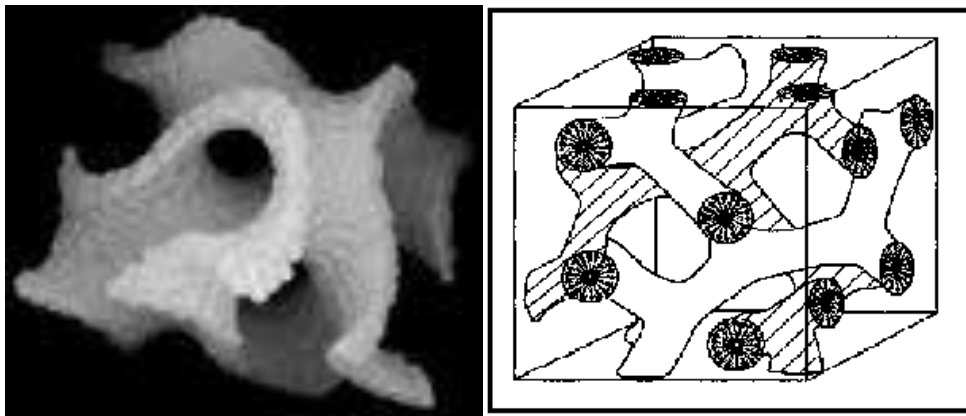
Redoks Katalizörü olarak kullanımı: Olefinlerin, alkollerin ve parafinlerin seçici oksidasyon reaksiyonları bu katalizörlerin kullanımıyla başarılı bir şekilde gerçekleşmektedir. Mezogözenekli redoks katalizörlerinin hazırlanmasında, malzemenin duvar yapısına geçiş metalinin bağlanmasına ihtiyaç duyulur. Mezogözenekli yapıya geçiş metallerinin bağlanmasıyla hazırlanan katalizörlerin aktivitesi daha yüksektir. Yapısında geçiş metali bulunan katalizörlerin en büyük problemi, metal içeriğinin artmasıyla aktivitesinin ciddi bir oranda azalmasıdır. Diğer bir engel ise kalsinasyon veya yenilenme sırasında metallerin oksidasyon basamaklarının değişimidir. Bu değişimin gerçekleşmesi uygulama sırasında istenmeyen sonuçlara neden olabilmektedir [14, 16].

Destek Olarak Kullanımı: M41S malzemelerinin yüzey alanlarının yüksek olması aktif fazlar için destek olarak kullanımını arttırmaktadır. Bu yüzden de mezogözenekli yapılar

asitler, bazlar, metal ve metal oksitler için destek malzemesi olarak kullanılmaktadır [14, 16].

4.1 MCM-48

M41S ailesinin bir üyesi olan MCM-48 kübik yapısından dolayı katalitik uygulamalara iyi bir aday olarak görülmektedir [89, 90]. MCM-48'in ilginç fiziksel özellikleri, $1600 \text{ cm}^2/\text{g}$ a kadar çıkabilen geniş yüzey alanı, $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ a kadar çıkabilen gözenek hacmi ve yüksek termal kararlılığıdır. Katalitik özellikleri farklı metallerin birleşmesinde uygulanabilir [91]. MCM-48 kübik ve BET yüzey alanı ve gözenek genişliği bakımından M41S ailesinin diğer bir üyesi olan MCM-41'e benzemektedir. Ancak MCM-48'in gözenek duvarlarının ince olmasından dolayı, kimyasal ve hidrotermal incelemelerde MCM-41 tercih edilmektedir [78].



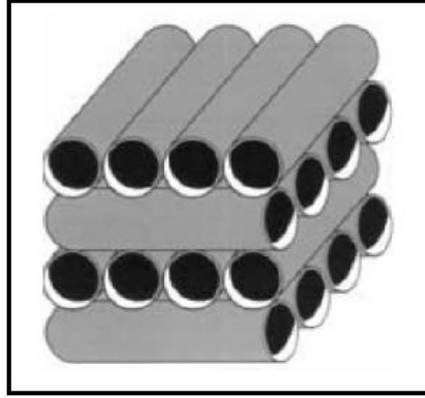
Şekil 4. 2 a) Kübik yapı MCM-48'in SEM gösterimi [92], b) MCM-48'in şematik gösterimi [93]

MCM-48 çok ilgi çekici gözenek yapısına sahip olmasına rağmen, fazla miktarlarda sentezlenmesinde birtakım zorluklar bulunmaktadır. MCM-48 sadece yüzey aktif madde/silika oranı 1'den büyük olan durumlarda sentezlenebilmektedir [78]. Huo ve arkadaşları (1996), alkoksit bazlı organik silisyum kaynağı TEOS veya homologlarını kullanarak MCM-48 üretmiştir. Ancak bu reaktiflerde kaynaklanan yüksek toksisite, neme duyarlılık gibi önemli işleme sorunlarıyla karşılaşmıştır. Büyük ölçekli kristalin MCM-48 üretiminin maliyetinin oldukça yüksek ve bu prosedür ile üretiminin kullanışlı

olmadığını bildirmişlerdir [94]. Bunlara ek olarak MCM-48 kısıtlı sayıda sentez yönteminin bulunması ve bu yöntemlerdeki çeşitli zorluklarından dolayı MCM-41'e göre daha az çalışılan bir malzemedir [17].

4.2 MCM-50

Diğer M41S ailesi üyelerinin aksine, MCM-50 düzenli kanallar şeklinde bir araya gelen yüzey aktif madde ve silika kaynağı tabakalarından meydana gelmektedir (Şekil 4.2). Ancak MCM-50'nin yapısı oldukça karasız olduğundan dolayı kalsinasyon sürecinde çökmeler meydana gelmekte ve düzgün bir mezogözenekli bileşik elde edilmektedir. MCM-50 malzemelerinin katalizör veya adsorpsiyon uygulamalarında aktif metaller için destek maddesi olarak kullanımı araştırılmaktadır [15].



Şekil 4. 3 MCM-50'nin şematik gösterimi [15]

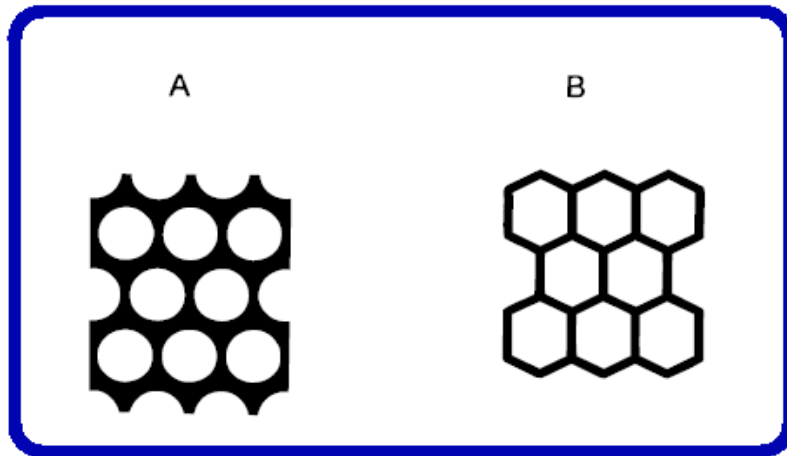
4.3 MCM-41

M41S ailesinin üyeleri gözden geçirildiğinde, düzenli ve uniform birbirine 20-100 Å aralığındaki geniş gözenek çapında paralel hekzagonal bal peteği benzeri kanallardan meydana gelmiş olan; dar gözenek çapı dağılımı, yüksek BET yüzey alanı ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$), yüksek gözenek hacmi ($1 \text{ cm}^3/\text{g}$) yüksek termal ve hidrotermal kararlılık özellikleri ile MCM-41 mezogözenekli malzemesi en dikkat çekici üyesi olarak ortaya çıkmıştır [12, 15, 16, 18, 19]. MCM-41 mezogözenekli malzemesinin neden en çok tercih edilen mezogözenekli malzeme olduğu sorusuna aşağıda belirtilen iyi tanımlanmış özellikleri bir cevap niteliği taşımaktadır:

- Yapısal basitliği
- Kimyasal ve fiziksel olarak kolay modifiye edilebilmesi

- İyi tanımlanmış gözenek şekli (hekzagonal/silindirik),
- Dar ve oldukça düzenli gözenek dağılımına sahip olması,
- Gözenek boyutunun ayarlanabilir olması (1,5-20 nm),
- Geniş gözenek hacmi ($0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$) ve buna bağlı olarak yüksek adsorplama kapasitesi,
- Yüksek yüzey alanı ($700\text{-}1500 \text{ m}^2/\text{g}$),
- Yüzey reaktivitesinin iyi olması,
- Yüzey özelliklerinin kolaylıkla değiştirilebilmesi,
- İstenilen reaksiyona bağlı olarak katalitik özelliklerinin geliştirilebilmesi,

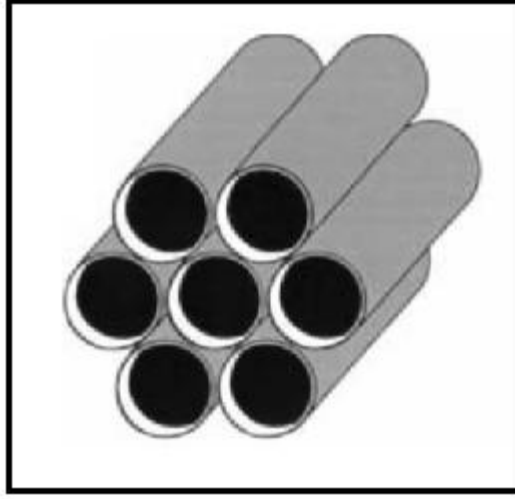
Yüksek termal, hidrotermal ve mekanik kararlılığı ile en iyi bilinen ve en çok kullanılan malzemedir (Şekil 4.4) [85].



Şekil 4. 4 MCM 41'in yapı modelleri, A) Silindirik yapı, B) Altıgen yapı [51]

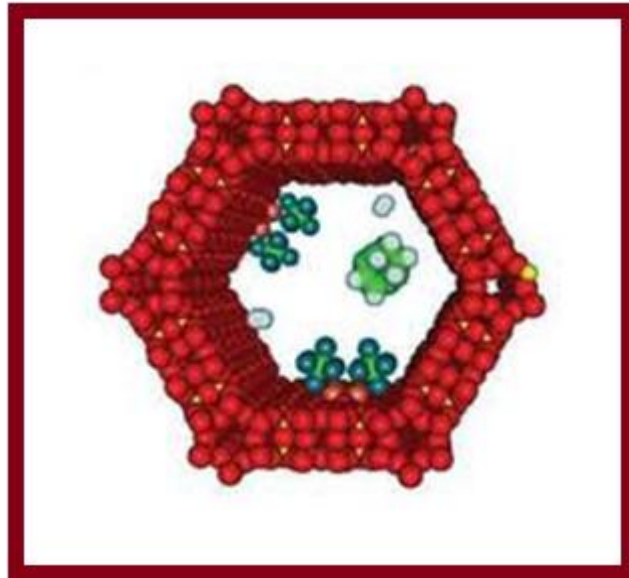
Bu iyi tanımlanmış yapısal özellikleri MCM-41'i adsorpsiyon, kataliz, iyon değiştirme ve ayırma çalışmaları için uygun bir ortam haline getirmektedir [15].

MCM-41 temel olarak silisyum kaynağı, yapı yönetme ajanı ve bazik ya da asidik bir çözücünden meydana gelmektedir [12, 18]. Bununla birlikte MCM-41'in yapısı, üretim modelinin seçimi (yüzey aktif maddeler), organik kimyasalların eklenmesiyle ve reaksiyon parametrelerinin (sıcaklık, kompozisyon vb.) değiştirilmesiyle kontrol edilebilmektedir [16].



Şekil 4. 5 MCM-41'in molekül yapısı [14]

MCM-41 türü katalizörlerin gözenekleri iki boyutlu altıgen yapıdadır (Şekil 4.5). Bu katalizörlerin gözenekleri kristal yapıda olmakla birlikte gözenek duvarları amorfudur; bu nedenle, hem gözenekleri hem de gözenek duvarları kristal yapıda olan zeolitlerden farklılık gösterirler. Mezogözenekli ve amorf MCM-41 veya SBA-15 gibi malzemeler, kristal yapıya sahip olan zeolitlerden çok daha yüksek yüzey alanına ve daha geniş kanal açıklıklarına sahiptirler. Bu nedenle, bu malzemelerin taşıyıcı olarak kullanılmaları, sorbentlerin özelliklerini önemli ölçüde iyileştirebilmektedir. Bu tip malzemelerin olumsuz tarafı ise zeolitlere nazaran hidrotermal kararlılıklarının zayıf olmasıdır [95].



Şekil 4. 6 Altıgen yapıya sahip MCM-41 [95]

Klasik MCM-41'de gözenek çapı $d_p=1,5-20$ nm aralığında ölçülmüştür. En geniş gözenekler şişme ajanlarının eklenmesiyle elde edilmektedir. Gözenek duvarları 1-1,5 nm kalınlığında olup oldukça incedir. Bu ince gözenek duvarlarının varlığı kimyasal ve hidrotermal kararlılığın azalmasına neden olmaktadır. Bu malzemelerin kararlılığını arttırmak için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [85]. Yöntemlerden bazılarında in-situ (yerinde) tekniği kullanılıp, çeşitli tuzlar eklenmiştir [96, 97]. Diğer yöntemler ise iyon değişimi, asitle muamele gibi post-modifikasyon yöntemleridir [98, 99, 100]. Bu çalışmalar MCM-41'in gözenek duvarlarındaki yoğunlaşma ve kristalizasyon derecesini arttırmak için hidrotermal teknikle zeolitlerin varlığında yeniden kristalleştirme işleminde zeolit fonksiyonelliği ile karşılaşılmaktadır. M41S malzemelerinin sentezinde inorganik kaynak in-situ (yerinde) moleküler zeolit şablonlar veya öncü zeolit parçacıklar eklenmektedir [101, 102].

MCM-41 mezogözenekli malzemesinin 1992 yılında Mobil araştırmacıları tarafından sentezinden sonra bu malzeme üzerine olan çalışmalar beş temel başlık altında incelenmeye başlamışlardır:

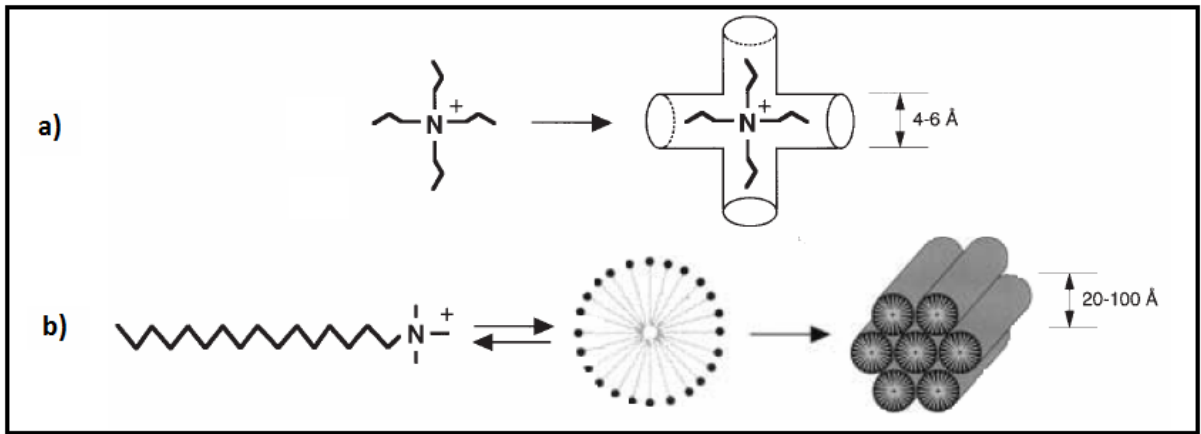
- Sentez mekanizması
- Karakterizasyonu
- Morfoloji kontrolü
- MCM-41 benzeri yeni malzemelerin sentezi
- Bu malzemelerin endüstriyel uygulamalarıdır [16].

4.3.1 MCM-41'in sentez mekanizması

M41S malzemeleri bazik ortamdaki, iyonik negatif yüklü moleküler bazlı organize sistem yüzey aktif maddeleri ve pozitif yüklü silika kaynağı arasındaki $S^{+}I^{-}$ elektrostatik etkileşimleri ile meydana gelmektedir. M41S malzemelerinin sentez uygulamalarında üç farklı mekanizma görülmektedir. Bunlar; sıvı-kristalin şablon yöntemi, doğrudan sentez ve kooperatif sentezdir [78].

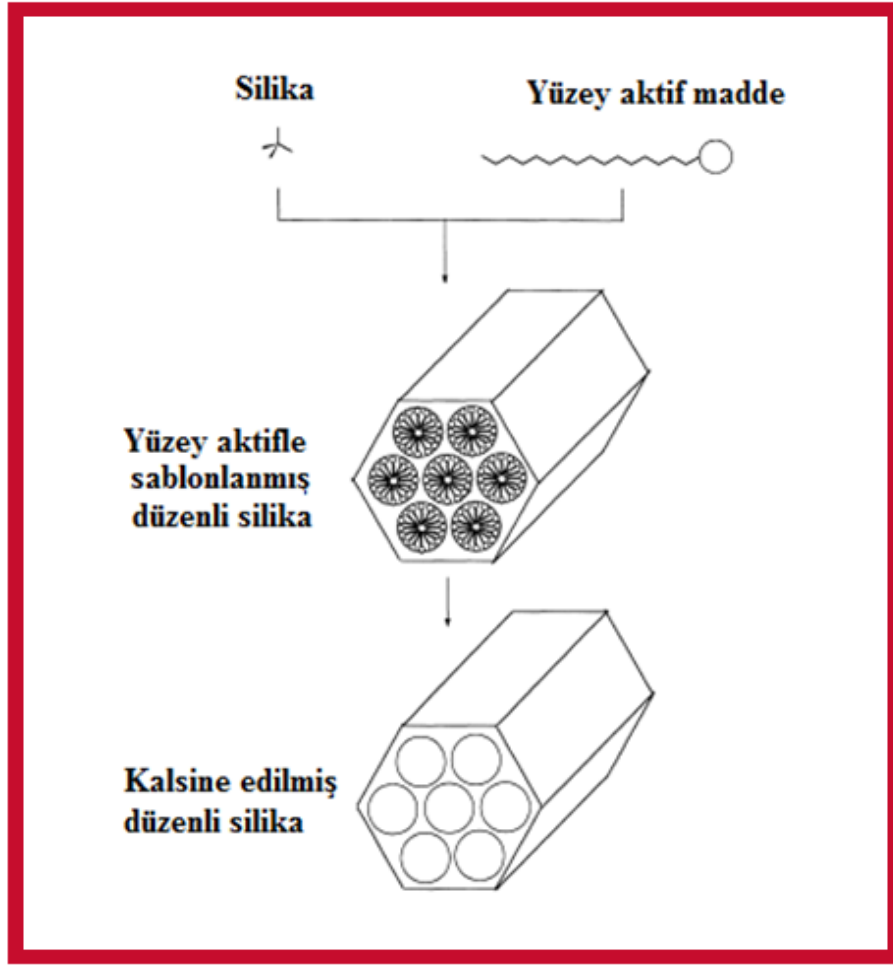
Klasik MCM-41 sentezi alkali koşullar altında ve su içerisinde gerçekleştirilmektedir. Zeolitlerin sentezine benzer olarak; düzenli organik-inorganik bileşiklerinin oluşmasında organik moleküller-yüzey aktif maddeler şablon görevi almaktadır [103]. MCM-41 sentezinin, katyonik yüzey aktif maddenin bazik sulu bir çözeltide altıgen

paketler halinde düzenlenmektedir. Daha sonra kalsinasyon ve/veya ekstraksiyon yöntemi ile organik moleküller uzaklaştırılarak düzenli mezogözenekli malzeme elde edilmektedir [16, 104]. Zeolitlerin tersine bu tür malzemelerin sentezinde kullanılan kalıplar kısa alkil zincirine sahip kuaterner yapıdaki yüzey aktif maddeler değildir [16]. Kısa ve uzun alkil zincirli kuaterner yüzey aktif madde kullanılarak elde edilen mikro ve mezogözenekli moleküllerin oluşumuna ait şematik gösterim Şekil 4.6'da verilmiştir [14].



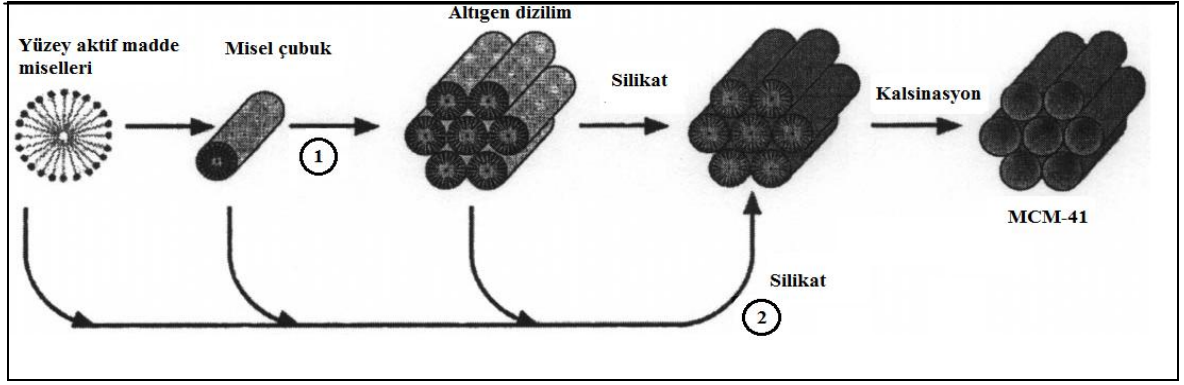
Şekil 4. 7 Farklı zincir yapısına sahip yüzey aktif maddelerin kullanımıyla gözenekli malzeme oluşumu a) kısa alkil zincirli kuaterner yüzey aktif madde kullanımıyla mikrogözenekli molekül oluşumu b) uzun zincirli kuaterner yüzey aktif madde kullanımıyla mezogözenekli molekül oluşumu [14]

Bunun dışında, zeolitlerden farklı olarak şablonlar sadece organik moleküller değildirler. Bu moleküller aynı zamanda sıvı-kristalin kendiliğinden meydana gelen yüzey aktif maddelerdir. Şekil 4.8 MCM-41 malzemelerinin sentezine ait şematik gösterim verilmektedir [104]. İlk MCM-41 sentezi raporundan [18, 62] beri sentez koşulları, sentez mekanizmasının tanımlanması ile ilgili birçok patent [105] ve yayın hazırlanmıştır [51].



Şekil 4. 8 MCM-41 malzemelerinin sentezi

İnorganik-organik bileşiklerin oluşumu, pozitif yüklü yüzey aktif maddelerin negatif yüklü silika türleri arasındaki elektrostatik çekime bağlıdır. Birçok çalışmada MCM-41'in oluşum mekanizması araştırılmış ve farklı mekanizmalar öngörülmüştür. Yapılan bazı çalışmalarda MCM-41'in sentez mekanizmasının başlangıçta tutarsızlıklar gösterdiği görülmüştür. Bununla birlikte Beck ve arkadaşları (1992), M41S ailesinin sentezini açıklamak için sıvı-kristalin şablon yöntemini (LTC) önermişlerdir. Bu yöntem bütün bu oluşum mekanizması tutarsızlıklarını içeren bir yöntem olmakla birlikte detayları yapılan yayında belirtilmemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda MCM-41' in oluşumu sırasında iki ana yolun olduğunu görülmüştür [12] . Şekil 4.9'da MCM-41'in sıvı-kristalin şablonlama (LCT) mekanizması ile iki olası oluşum mekanizması gösterilmektedir [16].



Şekil 4. 9 MCM-41'in sıvı-kristalin şablonlama (LCT) mekanizması ile iki olası oluşum mekanizması: 1) sıvı-kristalle, 2) silika ile başlatılan

Şekil 4.9'da birinci ana yolda; ortamda silika yokken sıvı kristalle başlayan oluşum mekanizmasında yüzey aktif maddelerin önce altıgen çubuklar halinde bir araya geldiği ve ikinci ana yolda ise silikaların eklenmesi ile birlikte yüzey aktif maddelerin altıgen çubuk formunda toplandığı görülmektedir. Şekil 4.9'da açıkça görülen, bu farklı yollarda farklı reaksiyonların gerçekleşmesi; yüzey aktif madde özelliklerine, su içerisindeki konsantrasyonuna ve iyonların varlığına bağlıdır [16]. Bütün bu açıklamalar ışığında; sıvı-kristalin şablon yöntemi (LCT) kısaca sıvı kristal mezofazlar veya misellerin tek bir molekül veya iyon olarak değil de şablon olarak görev almaları şeklinde tanımlanabilmektedir. Buna göre son ürün silikat iskeleti mezofazlara benzeyen boşluklar içermektedir. LCT prosesi iki olası şekilde incelenebilmektedir:

1. Likit kristal mezofaz silikat eklenmeden önce oluşabilir.
2. Silikat türleri reaksiyon karışımına eklenerek düzenli altıgen faz oluşur.

Bu nedenlerle mezogözenek oluşumu yapısal ve morfolojik olarak ortamda bulunan sıvı kristal miseller ve/veya mezofazlar tarafından yönetilmektedir [51].

Yüzey aktif maddeler; düşük ve orta molekül ağırlıklı organik moleküllerdir. İçlerinde; yağda çözünen fakat suda çözünmeyen bir hidrofobik gruplar ve suda çözünen fakat yağda çözünmeyen bir hidrofilik gruplar (polar grup) içermektedirler. Bu polar gruplar; anyonik, katyonik, non-iyonik veya amfoterik olabilmektedir [106]. Mezogözenekli malzeme sentezinde kullanılan yüzey aktif maddelerin genel formülü $(C_nH_{2n+1})(CH_3)_3N^+X^-$ olarak ifade edilebilmektedir ve burada n genellikle 10'dan büyük olup X ise Cl, Br veya OH olmaktadır [104]. Yüzey aktif maddenin en önemli özelliklerinden biri, sahip olduğu zincir uzunluğunun (n değeri) üretilen mezogözenekli

malzemenin gözenek boyutunu ve dallanmasını etkilemesidir [107]. Hekzadesiltrimetilamonyumbromit MCM-41 ve MCM-48 sentezinde en çok kullanılan maddedir. Doğrudan yöntemde 80-120 °C aralığında ve pH değerleri asidik-nötr-bazik olarak farklı farklı uygulamalar yapılmıştır [108, 109, 110]. Bunlara ek olarak daha yüksek sıcaklıklarda ve oda sıcaklığında gerçekleşen bazı çalışmalarda rapor edilmiştir [104].

Sentez koşulları genişletilerek incelenecek olursa MCM-41'in hazırlanması yüzey aktif maddelere ve sentez parametrelerine (sıcaklık, pH, reaksiyon süresi) bağlı olarak geniş bir aralıkta incelenebilmektedir [89, 107, 108]. Çizelge 4.1'de MCM-41'in dört yöntemle sentezi ve yapısındaki farklılıklar verilmektedir [51].

Çizelge 4. 1 MCM-41'in dört yöntemle sentezi ve yapısındaki farklılıklar

Yöntem	Tipik örnek	pH	Oluşan faz
I (S^+I^-)	CTA + silikat türler	<7 veya 10-13	Altıgen, kübik ve lamel
II (S^+I^-)	$C_{16}H_{33}SO_3^-$ + kurşun oksit $C_{12}H_{25}PO_4^{2-}$ + iyon oksit	1-5	Altıgen Lamel
III ($S^+H^-I^+$)	CTABr + silikat türler CTABr + çinkofosfat	<2 <3	Altıgen Lamel
IV (S^+I^-)	$C_{12}H_{25}NH_2 + (C_2H_5O)_4Si$	<7	Altıgen
S: yüzey aktif iyonları; I: anyonik inorganik türler; H: anyonik halojenler			

MCM-41 üretiminde çok fazla sayıda değişik yöntem olması sayesinde çeşitli kompozisyon ve karakteristikte mezogözenekli yapılar sentezlenebilmektedir. Bu tür malzemeler birçok endüstriyel uygulamalarda kendine kullanım alanı bulmuştur.

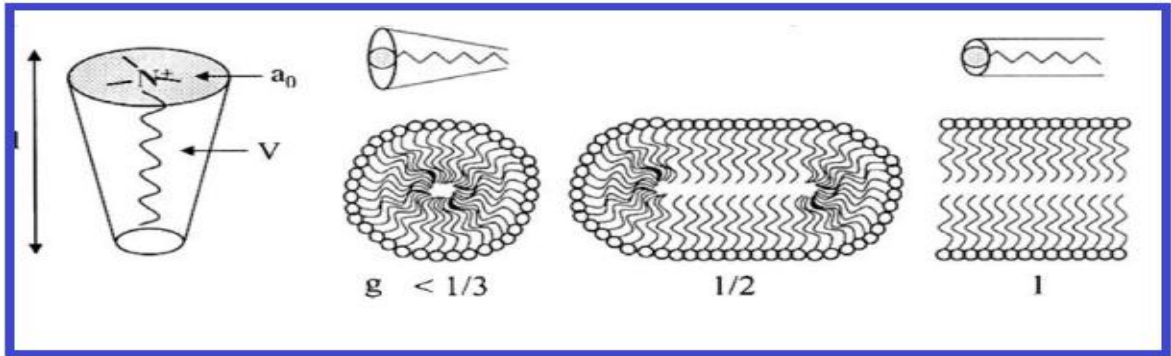
4.3.2 MCM-41'in Yapısını Etkileyen Faktörler

M41S malzemelerinin sentezinde anahtar parametreler; hidrojel bileşimi, yüzey aktif madde zincir uzunluğu, alkalite, sıcaklık, pH ve sentez süresidir.

Yüzey aktif madde kimyası, mezogözenekli malzemelerin oluşum mekanizmasında büyük öneme sahiptir. Yüzey aktif maddenin doğası gereği gözenek genişliği, duvar kalınlığı, malzemenin fazını ve simetrisini yönetmektedir. Yüzey aktif maddeler hidrofilik polar başlı grup ve hidrofobik apolar hidrokarbon zincirinden oluşmaktadır. Amfifilik doğası gereğince, sulu çözeltilerde aktif davranarak dış ve iç yüzeylerde yüksek etkinlik göstermektedirler. Yüzey aktifin polar başlıklı grupları, anyonik, katyonik, hibrit iyonik ve iyonik olmayan yüzey olarak sınıflandırılır. Yüzey aktifin şekli ve konsantrasyonu g paketleme parametresiyle belirtilmektedir [112].

$$g = V/a.l \quad (4.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte a miselin etkin yüzey alanı, V hacim ve l eğrilik elastik enerjisini ifade etmektedir. Şekil 4.10'da paketleme parametre değerlerinin şematik gösterimi verilmektedir [78].



Şekil 4. 10 Paketleme parametre değerlerinin şematik gösterimi

Klasik misel kimyasında g değeri kritik değerine çıktıkça, mezofaz oluşumu gerçekleşmektedir. Çizelge 4.2 bazı g değerlerine göre gözlenen mezofazlar verilmektedir.

Çizelge 4. 2 Bazı g değerlerine göre gözlenen mezofazlar [16, 113]

Paketleme Faktörü (g)	1/3	1/2	1/2–2/3	1
Mezofaz	Kübik	Altıgen	Kübik	Lamel

pH; mezogözenekli malzemenin sentezini etkileyen önemli bir parametredir. İnorganik öncü maddeleri, yüzey aktif maddeleri ve bu maddelerin karşılıklı etkileşimlerini ortamın pH'ı etkilemektedir [112]. MCM-41'in sentez mekanizması incelendiğinde, mezogözenekli yapı oluşumunun pH ayarlaması sırasında olduğu görülmektedir [104]. M41S ailesinin üyeleri bazik pH ortamında CTAB kullanılarak sentezlenirken, SBA malzemeleri asidik ortamda sentezlenmektedir. pH değerlerindeki değişiklikler, bazik ve asidik ortamdaki oluşum mekanizması birbirinden tamamen farklı olmasından dolayı lamel yapıdan altıgen yapıya geçiş gibi faz formasyonunda değişikliklere neden olmaktadır [112].

Kullanılan silika türü, mezogözenekli malzemelerin biçimlenmesini yönetmektedir. Mezogözenekli yapılar silikon alkoksit (TEOS, TMOS vb.), sodyum silikat, ludox, dumanlı silika, su camı gibi çeşitli silika kaynakları kullanılarak sentezlenebilmektedirler [112].

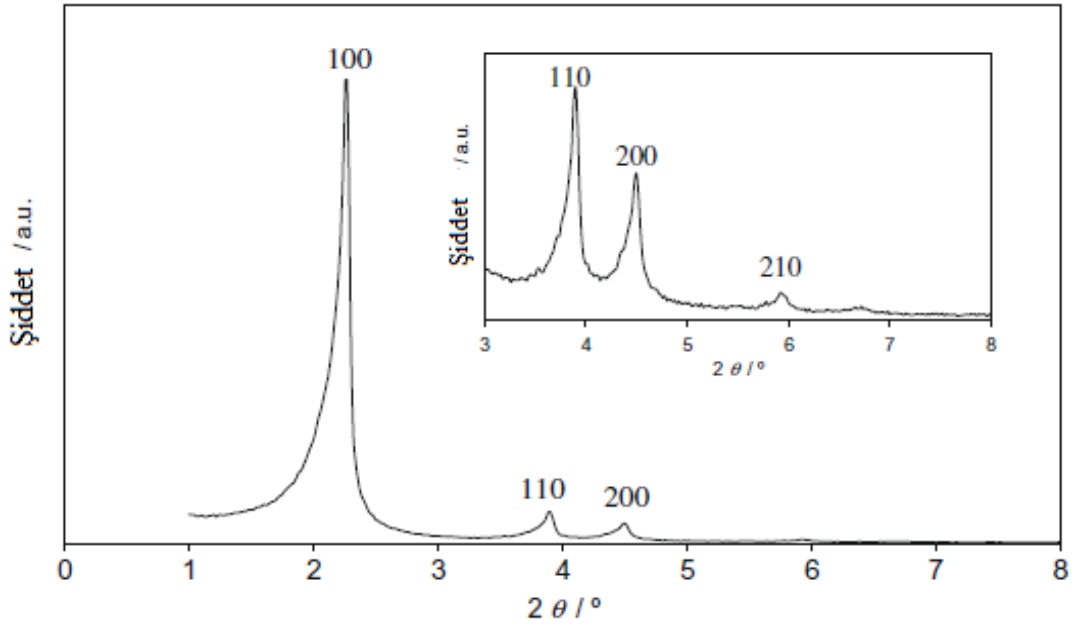
4.3.3 MCM-41'in Karakterizasyonu

MCM-41 mezogözenekli malzemesinin bal peteği yapısına sahip olan gözenek yapısının karakteristik özellikleri kullanım amaçlarına göre pekçok şekilde incelenmektedir [16, 78]. Başlıca karakterizasyon yöntemleri; Brunauer Emmett ve Teller teorisi (BET) [51], taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu, nükleer manyetik rezonans (NMR), elemental analiz ve FT-Raman spektroskopisi olmakla birlikte [81], literatürde en çok rastlanan 3 temel yöntem:

1. X-ışınları kırınım desenleri (XRD),
2. Geçişli elektron mikroskobu (TEM),
3. Adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm, analizleridir [16].

4.3.3.1 XRD analizleri

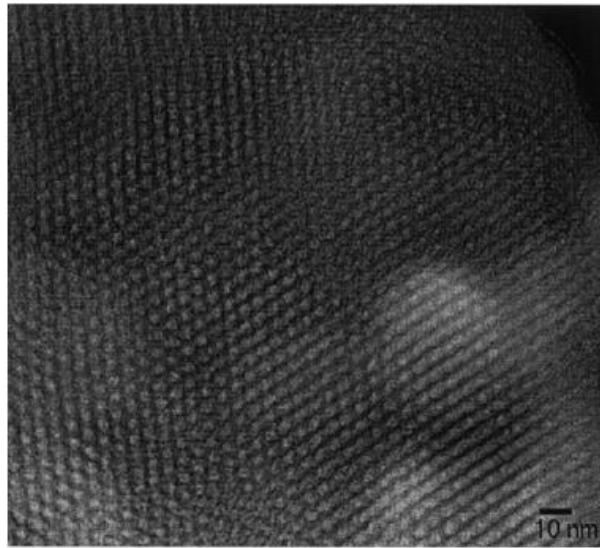
XRD diyagramlarında Bragg açısı $2\theta = 2^\circ$ ve 5° arasında MCM-41'e ait 3 veya 5 tipik pik gözlemlenmektedir. Bu pikler paralel uzanan altıgen silika tüplerin düzenli yapısından dolayı oluşmaktadır ve altıgen birim hücre göz önüne alınarak, (100), (110), (200) ve (210) indeks numaraları ile gösterilmektedirler (Şekil 4.11). Malzeme atomik düzeyde kristalize olmadığı için yüksek açılarda pik gözlenmemektedir [16].



Şekil 4. 11 MCM-41'in XRD patterni ve ilgili d-aralıkları, (100)= 3,90 nm, (110)=2,26 nm, (200)=1,95 nm, (210)=1,48 nm [78].

4.3.3.2 TEM analizleri

Literatür incelendiğinde, MCM-41'in sahip olduğu düzenli altıgen yapının incelenmesi için TEM elektron mikroskobu ile analiz yönteminin çoğunlukla kullanıldığı görülmektedir. Şekil 4.12 de tipik bir MCM-41 yapısının altıgen düzenli gözenek yapısı görülmektedir [16].

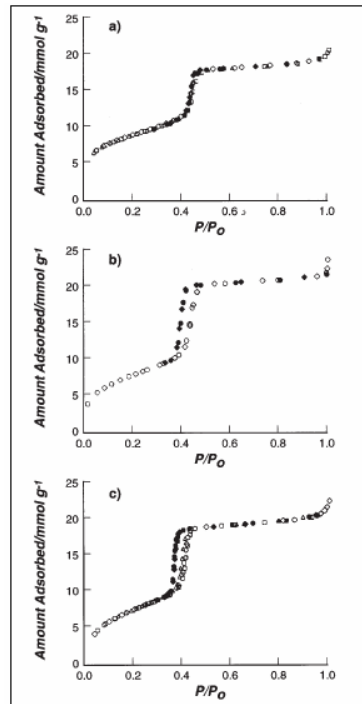


Şekil 4. 12 Düzenli hekzagonal yapıda 4 nm gözenek çapına sahip MCM- 41'in TEM görüntüsü

Ancak bu yöntem kullanıldığında gözenek boyutu ve duvarı kalınlığının kesin olarak belirlenmesinde bazı odaklanma sorunları ortaya çıkabilmektedir. Buna ek olarak tüm MCM-41 yapıları sadece düzenli bölgeler göstermemektedir. Bazıları tabakalı ve parmak izi yapıları gibi düzensiz bölgeleri de içermektedirler [16].

4.3.3.3 Adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri

MCM-41'in yapısını araştırabilmek için N_2 , O_2 ve Ar gibi gazların fiziksel adsorpsiyonu incelenmiş ve bu moleküllerin adsorpsiyonu ile yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı ve gözeneklilik gibi özellikler belirlenmiştir [16]. Şekil 4.13'de MCM-41 numunesine ait azot, oksijen, argon gazları kullanılarak elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi görülmektedir. Bu izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre IV. tip izotermi uymaktadır ve iki belirgin özellik sergilemektedir. Bunlar, 0,4 bağıl basınçta keskin kapiler yoğuşmanın olması ve azot ile yapılan analizde adsorpsiyon-desorpsiyon bölgeleri arasında histerisiz dar olmasıdır.



Şekil 4. 13 MCM-41'in a) azot (N_2) b) argon (Ar) c) oksijen (O_2) gazı ile yapılan adsorpsiyon-desorpsiyon analizinden elde edilen izotermi [14]

Silindirik yapıya sahip gözeneklerin gözenek boyutu dağılımını belirleyebilmek için geometrik, termodinamik ya da istatistiksel termodinamik yaklaşımlar kullanılmıştır.

Geleneksel olarak mezogözenek sınırlar içerisindeki gözenek boyutu dağılımı, termodinamik bir temele sahip Barret-Joyner-Halenda (BJH) metodu ile incelenmektedir [16].

4.3.4 MCM-41'in Modifikasyonu

MCM-41 malzemesinin modifikasyonu (metal yükleme) için sentezleme sırasında veya sonrasında uygulanan pek çok yöntem bulunmaktadır. Genel olarak modifikasyon yöntemleri Şu şekilde sıralanabilmektedir;

1. Aşılama (grafting)
2. İyon değişimi
3. İmmobilizasyon
4. Yüzey kaplaması
5. Silanasyon
6. Nanoparçacık depozisyonu

Metal iyonlarının yapıya doğrudan sentezleme sırasında veya sentez sonrasında katılması ile ortaya çıkan yapılar arasında farklar görülmektedir. Sentezleme sırasında eklenen metal iyonları yapıya katıldıktan sonra ortaya çıkan yapı çok daha fazla homojen olurken diğer yöntemde metal iyonları yüzeyde birikmektedir. Ayrıca katılan metal iyonunun başlangıçtaki formu elde edilen ürünün özelliklerini de etkileyebilmektedir. Diğer bir yöntem ise mezogözenek malzemenin yüzeyinin organik ve inorganik türlerle kaplanmasıdır. Bu yöntemle mezogözeneklerin mikro iç yapısını çok farklı bir hale getirebilir ve gözenek büyüklüğü ilgili yapının büyüklüğüne göre ayarlanabilmektedir.

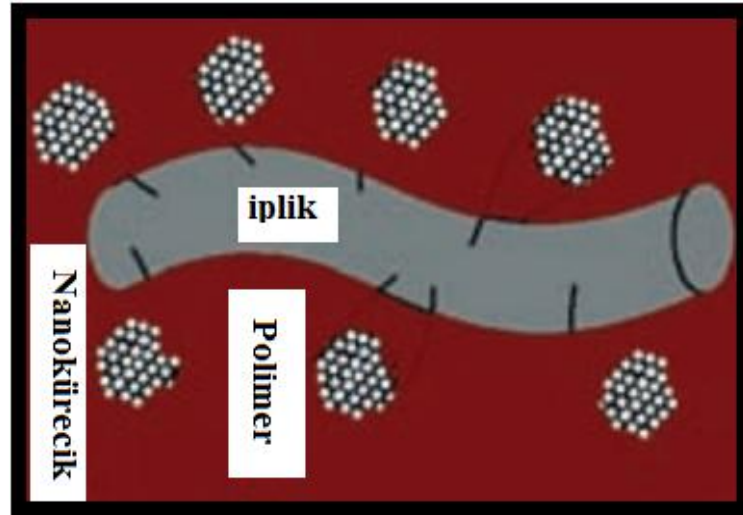
Bir başka modifikasyon yöntemi mezogözenekli yapıyı zeolitleştirmedir. Bu iki şekilde yapılabilir, mezogözenek yapıya dönüşmüş malzeme zeolite dönüştürülebilir ya da mezogözenek silika zeolitik yapısal elemanlar içeren çözeltilerden sentezlenerek yapılabilir. Modifikasyon aşamalarının pekçok basamağında silanol gruplarını içeren bileşikler kullanılmaktadır. Bu silan grupları, silika yapı üzerine tutunmayı kolaylaştırmaktadırlar [9].

4.3.5 MCM-41'in endüstriyel uygulamaları

MCM-41 malzemesi, sahip olduğu yüksek termal, hidrotermal ve mekanik kararlılık özellikleri ile katalitik kraking, adsorbsiyon, ayırma işlemleri, oksidasyon, polimerizasyon ve ilaç uygulamalarını kapsayan birçok endüstriyel alanda çokça tercih edilmektedir [15, 85, 114]. Silika temelli mezogözenekli malzemeler, geniş gözenek hacmi ve yüksek sorpsiyon kapasitesi sayesinde birçok katalitik reaksiyonda etkin olarak kullanılmışlardır [114].

Kimya ve malzeme biliminin önemli konuları arasında yer alan mezogözenekli malzemeler, yapısal olarak 1-2 nm kalınlığında, 3-50 nm çapında gözeneklere sahiptirler ve bu gözenekler birer deney tüpü olarak düşünülebilmektedir. Bu iç yüzeyler işlevselleştirerek, çok yüksek miktarlarda aktif maddelerin saklanabilmesinde ve kontrollü salınımlarının gerçekleşmesinde önemli rol oynamaktadırlar. Örneğin, iç yüzeylere anti-mikrobiyal ajanları saklayarak bakterilerin geliştiği yerlerde bakterilerle karşı kullanılabilmekte; oldukça pahalı bir parfümü yine uygun desenleme ile yüzeylere bağlayarak kontrollü salınımı sağlanabilmektedir. Hapsedilmiş madde, bir ilaç veya biyolojik bir malzeme olabilmektedir. Bu malzemeler tekstil, boya ve çeşitli polimerik kaplamaların uygulamalarında kullanılabilmektedirler. Önemli olan, işlevselleştirilmiş yüksek yüzeyli malzemelerin tekstil, boya veya katkılındığı polimerle uyumlu hale getirilmesi ve zaman içerisinde bu ortamlardan uzaklaşmasının engellenmesidir. Şekil 4.14'te, tekstil ipliği yüzeyine tutturulmuş antimikrobiyal işlevli silika nanokürecikleri gösterilmektedir. Nanoküreciklerle tekstil malzemesini uyumlu hale getirerek, parçacığın sürekli orada kalması ve tekstile kazandırılmış işlevin sürekli olması sağlanabileceği düşünülmektedir [77].

Corma (1997), MCM-41 gözenekli malzemesinin sentezinden kısa bir süre sonra bu malzemenin katalitik özelliklerini incelememiş ve birçok kimyasal reaksiyon için yüksek verimli bir katalizör olduğunu rapor etmiştir [115]. Büyük boşlukları ve düzenli gözenek yapıları zeolitlere ve moleküler eleklerle birçok ilginç karakteristik özellik sağlamaktadır. Örneğin, moleküler fabrikaya benzetilen deney tüpü görevi gören boşlukların içinde quantum boyutlu parçacıklar içerisinde üretilebilir [54, 116, 117].



Şekil 4. 14 Tekstil ipliğinin mezogözenekli mikrosilika küre ile işlevselleştirilmesi [80]

Onida ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada mezoyapılı silika ve zeolit malzemelerin optik cihazlarda kimyasal sensör olarak kullanılma potansiyelini incelemişlerdir. Kongo kırmızı ve kurkumin, pH indikatörleri olarak, MCM-41 ile birleştirilip XRD, UV ve FTIR analizleri ile karakterize etmişlerdir. Boyalar silika yüzey aktifin misel fazında yer almış ve spektroskopik özellikler göstermiştir ki burada çözünmüş halde bulunmuşlardır. Silika ve yüzey aktif madde duvarı burada çözücü durumundadır. Boyalar pH indikatörlüğü özelliklerini korumuşlar ve HCl ve NH_3 gibi gazlara erişilebilir olmuşlardır [118]. Buna ek olarak Scott ve arkadaşları, mezogözenekli ve mezoyapılı malzemelerin optik uygulamaları hakkında çalışma yapmışlardır. Mezogözenekli malzemelerin optik özelliklerinde ilerleme polimerlere boya doplanması ile gerçekleşmiştir. Mezoyapılı malzemeleri (inorganik/yüzey aktif kompozitler) tek basamaklı sentez prosedürü ile inorganik/yüzey aktif /optik olarak aktif türlerin bir araya gelmesi ile eşsiz yapıda yüzey aktif hazırlamışlardır. Sol-jel yöntemi ile yüzey aktif/kopolimer blok polimeri ile sentezlenen mezogözenekli ve mezoyapılı malzemeler lazer, optik sensörü fotokromik malzemeler ve kuantum hapsetme özellikleri ile ilgi çekmişlerdir. Kalsine mezogözenekli malzemelerin gözeneklilikleri yeni optik sensörlerin araştırılmasına olanak vermiştir [119].

MCM-41'in asit katalizi olarak 2,4-di-tert-bütilfenolün Friedel-Crafts alkilasyonunda kullanıldığını Kloetstra ile Van Bekkum (1995), alkol ve fenolün tetrahidroprenilasyonu işleminde MCM-41'in avantajlarını rapor etmişlerdir [120, 121]. MCM-41'in asit katalizi

olmasının yanı sıra, bir başka uygulamada Na-MCM-41 ve Cs-MCM-41 katalizleri baz katalizi olarak memnun edici performans sergilediğini rapor etmişlerdir [120].

Çevre katalizörü uygulamalarında moleküler elekler son yıllarda ilgi çekmiştir [122, 123]. Özellikle nitrojen oksitlerin dekompozisyonu [59, 123] çevre katalizörü uygulamasına en büyük örnektir. Bu uygulamada NO seçici katalitik indirgeme işleminde Ti,V/MCM-41 katalizörü Ti,V/SiO₂ ve ticari kataliz olan V,W/TiO₂ ile kıyaslamışlardır [12]. Ti,V/MCM-41 katalizinin NO_x dönüşümünde silika bazlı katalizden daha etkili fakat ticari katalizden daha az etkili olduğu saptamışlardır. Bu durum MCM-41'in geniş yüzey alanı sebebiyle aktif bileşenleri desteklemesine rağmen, düşük redüksiyon potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir [51].

İdris ve arkadaşları, sulu çözeltilerden kurşun uzaklaştırma çalışmasında adsorban olarak oda sıcaklığı yöntemiyle, istenilen geniş gözenek boyutlarında ve gözenekli hacimde MCM-41 önermiştir. Malzemenin kapasitesi, ekstraksiyona pH etkisi, ekstraksiyon sıcaklığı, absorbanın rejenerasyonu ve çevresel uygulamalarda kullanılabilirliğini değerlendirmişlerdir. Oda sıcaklığında hidroliz ve yoğunlaşma koşullarında mikrodalga ve nitrik asit/hidrojen peroksit özümleme yöntemiyle geniş silano grup kullanılabilirliği ve geniş gözenek dağılımlı MCM-41 üretmişlerdir. Bu beklenen karakteristik özellikler BET ve FT-IR analizleriyle desteklemişlerdir. Silis ürün yüksek kapasiteli absorban olarak, sıralı hegzagonal mezoyapı, geniş gözenek hacmi (0,99 cm³/g 'a kadar) ve geniş gözenek büyüklüğü (6,74 nm'ye kadar) sergilemiştir. DETA-MCM-41 sorbanını incelemek gerektiği halde fonksiyonelleştirilmiş MCM-41'in karakterizasyonu ve ekstraksiyon etkinliği bize bu malzemenin yüksek potansiyelde Pb'yi sulu çözeltilerden ekstrakte ederek endüstriyel ve çevresel temizleme işlemlerinde kullanılabilirliğini belirlemişlerdir [131].

Juang ve arkadaşları, MCM-41 üzerine temel boyaların adsorpsiyonu ile atık sulardan boya uzaklaştırma işlemini incelemişlerdir. BG5 ve BG10 boya ve MCM-41'in adsorbsiyon seçiciliğini incelemek amacıyla adsorbantın gözenek yapısı ve adsorbatların moleküler şekli göz önüne alınarak seçmişlerdir. Adsorpsiyon deneyleri için, 0,1 g MCM-41, istenen konsantrasyondaki 100 ml boya-su karışımına eklenmiştir. Adsorbsiyon kinetiği deneylerinde adsorpsiyon miktarları çözeltinin belirli zaman aralıklarında analizi ile belirlenmiştir. Bu çalışma geniş gözenek yapıya sahip olan MCM-

41 ve boya molekülleri arasındaki olası etkileşimin etkilerini incelemek amacıyla yapmışlardır. MCM-41 üzerine BV5 ve BV10 boyalarının adsorpsiyon kapasitesi, proses süresince MCM-41'in yüzeyindeki karakteristik değişimler ve gözenek yapısı incelenerek, azot izotermi, XRD örnekleri ve FTIR spektrumlarına bakarak analiz etmişlerdir. Moleküler boyutları çok benzer olmasına rağmen iki boya türünün adsorpsiyon kapasitesi birbirinden oldukça farklı olarak bulunmuştur. Azot izotermi analizleri boyaların adsorpsiyonu ile MCM-41'in birim yüzey alanında, gözenek hacminde ve gözenek boyutunda belirgin azalma olabileceğini göstermektedir. BV10 adsorblamasıyla kristalize olma özelliğinde azalma, adsorpsiyon prosesine bağlı doğal bir bozukluk olarak adlandırılırken, BV5 adsorplamasıyla kristalize özelliğinde azalma gözenek yapısındaki yığılmaya bağlı olarak adlandırılmıştır. MCM-41'in temel boyaların çevre uygulamalarında uzaklaştırılması proseslerinde iyi adsorban olduğu, fakat daha etkin boyalar ve yüzey hidroksil grupları ile olan ilişkisi ve adsorplanma özelliğinde belirgin düşüş gerçekleşmesi nedeniyle MCM-41'in yüzey yapısı açısından tekrar düşünülmesi gerektiğini rapor etmişlerdir [125].

Bir diğer uygulamada ise; madeni yağlara katkı maddesi üretmek için yapılan oligomerizasyon işleminde Cr emdirilmiş MCM-41'in iyi katalitik aktivite gösterdiği bir ABD patenti tarafından iddia edilmiştir [126]. Akma noktaları ve viskozite indeksleri karşılaştırıldığında Cr-MCM-41'in, daha önce kullanılmakta olan Cr-SiO₂ katalizine göre gelişmiş özelliklere sahip olduğu bu patentte iddia edilmiştir. Corma ve arkadaşları (1995), bu bilgiyi desteklemek için (MCM-41, alümina-silika ve USY) katalitik aktivite etkisini hidrodesülfürizasyon (HDS), hidrodenitojenasyon (HDN) ve hafif hidrokraking (MHC) prosesleriyle incelemişlerdir. Ni, Mo-MCM-41 katalizinde yüksek aktivite gözlemlenmiş ve bunun geniş yüzey alanına ve buna bağlı aktif moleküllerin rahat dağılımı ve büyük yüzey alanına sahip moleküllerin rahat erişebilmesine bağlı olduğu saptamışlardır [127].

Kaftan ve arkadaşları, yeni bir sorbant olan MCM-41'in sentezi, karakterizasyonu ve sulardan bor madenini uzaklaştırma uygulaması ile ilgili çalışma yapmışlardır. Ve bu çalışmada MCM-41, inorganik destek malzemesinin N-metilglukamin ile fonksiyonelleştirilmesi ile hazırlanarak sulu çözeltiye borun alınması işlemi indüktif eşleşmiş plazmada optik emisyon spektrometresi yardımıyla (ICP/OES)

tanımlamışlardır. Yeni sorbantın bor için sorbsiyon davranışı da Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine uyarak incelemişlerdir. Sorbant tarafından adsorblanan maksimum bor miktarı (H_3BO_3 olarak) D-R izotermelerinden hesaplanmış ve 0,8 mmol bor g^{-1} hesaplanmıştır. Yeni sorbantın sulu örneklerden bor uzaklaştırma veya yeniden derişiklendirme işlemlerine uygulanabilirliği kesikli yöntem ile incelenmiş ve kantitatif adsorbsiyonun 30 dakika olmasına rağmen, sorbantın 5 dakika içerisinde ortamdaki borun %85'ini içine aldığını tespit etmişlerdir. Kinetik çalışmalar göstermiştir ki, sorbant çözeltiden 5 dakikada borun %85'ini çekmektedir. Gerekli olan sorbsiyon süresi ise 30 dakikadır. Etkin sorbsiyon pH 6'dan yüksek değerlerde oluşmuş ve adsorblanan borun desorbsiyonunu 1 M HNO_3 ile yapmışlardır. Uygulanan deneyler sonucunda yeni sorbantın ticari reçinelere göre daha yüksek sorbsiyon etkinliğine sahip olduğunu rapor etmişlerdir [128].

Özaydın, mezogözenekli Cu-MCM-41 ile yüksek sıcaklık proses gazı desülfürizasyonunu inceleyen çalışmasında MCM-41'i hidrotermal Cu emdirme yöntemiyle sentezleyerek karakterizasyonlarını yapmış ve bakır içerikli sorbentleri dolgu kolon reaktör sisteminde 500 °C ve 100 cm^3/dak toplam akış hızındaki proseste H_2S uzaklaştırma deneylerinde kullanmıştır. Desülfürizasyon sonrasında bakır içerikli MCM-41 destekli sorbentlerin yüzey alanlarında düşüş, XRD analizlerinde bakır oksit piklerinin kaybolduğunu rapor etmiştir. Sorbentlerin kükürt tutma kapasiteleri reaktör etrafında yapılan kükürt dengliği ile belirlemiştir [6].

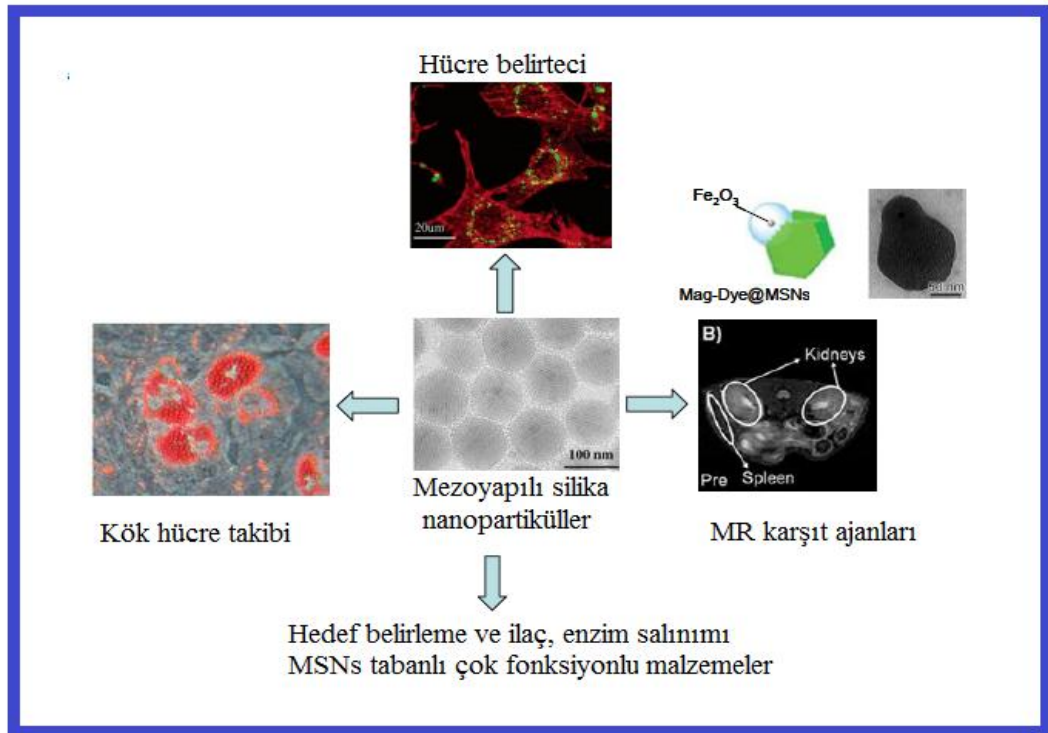
Melde ve arkadaşları mezogözenekli silika malzemelerinin sensör olarak kullanımını inceleyen bir çalışma yapmışlardır. Mezogözenekli malzemeleri relatif nem, pH, metal katyonları, endüstriyel toksik bileşikler, uçucu organik bileşikler, nitroenerjik bileşikler, küçük molekül ve iyonlar ve biyolojik moleküllerdeki değişiklikleri algılamada sensör olarak kullanmışlardır. Silika geniş pH aralığı, relatif inertliği ve stabilitesi, UV spektrumunda şeffaflığı ile birçok çevre ve sensör uygulamaları için oldukça yararlı bir malzemedir. Mezogözenekli malzemeler belirli bir sensör sisteminde algılanabilir konsantrasyonlara ulaşmak için adsorpsiyon ve analitlerin ön derişiklendirilmesinde kullanılmaktadır. Buna alternatif olarak bu malzemeler koruyucu katalitik filtre olarak parazit oluşumunu engellemede kullanılmaktadır. Elektrotların, dalga rehberlerinin veya quartz kristal mikro dengeleyicilerin özel kaplamayla içlerine konulmasıyla sensör

uygulaması geliştirilmektedir. Mezogözenekli malzemenin hidroksillenmiş yüzeyi atmosferik nemden ıslanmakta olup, bu durum bu malzemelerin relatif nemi algılamasında ve sensör olarak kullanımına olanak sağlamaktadır. Düşük iletkenliğe sahip silika ortam nemini, neme bağlı olarak iletkenliğinde meydana gelen değişimi ölçerek gözlemlemeye yardımcı olmaktadır. Krom (Cr) ve altın (Au) elektrotları en kararlı durumu, titanyum (Ti) ve alüminyum (Al) uzatılan operasyon süresiyle birlikte azalan sonuçlar göstermişlerdir [129].

Northcott ve arkadaşları, iki değerlikli metal katyonlarının MCM-41 üzerine adsorpsiyonunu inceleyen bir çalışma yapmışlardır. MCM-41 metal iyonlarının adsorpsiyonunu arttırmak için, metal iyon şelat ajanı asetilaseton eklemiş ve sulu çözeltiler içerisinde üç tane iki değerli metal katyonları için adsorban kapasitesi Cu (II), Ni (II) ve Co (II) belirlemişlerdir. Bu metal iyonları için adsorpsiyon izotermi adsorpsiyonun yanında pH'a göre seçiciliğiyle birlikte sunulmuştur. Bir ligand (bileşik) ile sentetik mezogözenekli silikata dayalı yeni adsorban, karmaşık iki değerli geçiş metal katyonları için özel olarak eklenen fiziksel yapısı açısından ve yükselten bakır, nikel ve geniş bir pH aralığında kobalt iyonları potansiyeli karakterize edilmiştir. Ni(II) için en iyisi doğrusal izoterm iken, açıklanan deneysel koşullar altında, kesikli çalışmalardan elde edilen, Cu (II), Co (II) ve Ni (II) için adsorpsiyon verileri en iyi, en uygun Langmuir modeli olmuştur. Sonuçlar belirlenen pH aralıkları için, yükseltgenmesi yüksek ve çözücü olarak benzen ile eşdeğer sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemi ile karşılaştırılabilir olduğunu göstermektedir. Ayrıca, literatürde belirtilen diğer adsorbanlar ile karşılaştırılabilmektedir. Maksimum adsorpsiyondaki pH adsorbana, benzen sistemine göre farklı proses koşullarında adsorbente dayalı bir prosese fırsat vererek orta gözenekli silikat içine kaydırılmaktadır [130].

Literatür araştırması yapıldığında MCM-41'in en çok kataliz ve adsorpsiyon uygulamalarında kullanıldığı bunların dışında gün geçtikçe yeni uygulama alanlarının yolunun açıldığı görülmektedir. Son yıllarda MCM-41'in ilaç sanayinde ilaç tutuklama şablonu olarak kullanıldığı da göze çarpmaktadır. Bunun dışında Kendinden daha küçük malzemelerin üretiminde kurban şablon olarak kullanıldığı çalışmalarda vardır. Mezogözenekli malzemelerin biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliği de literatürde araştırılmıştır. İyi dağılımlı mezogözenekli nanoparçacıklar TEOS içeren

amonyum çözeltisinde ve düşük yüzey aktif konsantrasyonunda sentezlenmiştir. Kondenzasyon prosesiyle yüksek verimde sentezlenen 30-300nm boyutlarındaki parçacıklar hücre belirteci olarak normal, kanserli ve kök hücrelerde uygulaması yapılmıştır. Fonksiyonelleştirilmiş MSNs karşıt ajan olarak hücreleri izlemek için kullanılmıştır. Bu nanoparçacıklar kök hücrelerin dağılımını izlemeye de kullanılmıştır [131]. Şekil 4.15'te mezoyapılı silika nanoparçacıklarının biyomedikal uygulamaları görülmektedir [131].



Şekil 4. 15 Mezoyapılı silika nanoparçacıklarının biyomedikal uygulamaları

4.3.6 MCM-41 ile ilgili yapılan çalışmalar

Literatürde M41S ailesinin üyesi olan MCM-41 ile ilgili inceleme yapıldığında oldukça fazla çalışma karşımıza çıkmaktadır. MCM-41 önemli özelliklerinden dolayı 1992 yılından günümüze kadar birçok araştırma ve çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu tez MCM-41'in sentezlenmesi ve sentez parametrelerinin incelenmesi amacıyla yapıldığından, aşağıdaki örneklerde MCM-41'in çeşitli sentez çalışmalarından örnekler üzerinde durulmuştur.

MCM-41 sentezi ve karakterizasyonu için literatürde yapılan çalışmalar Kresge ve arkadaşları (1992), MCM-41 katalizörlerini hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlamışlardır. Hidrotermal sentez 150 °C'de ve 48 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Sentezledikleri MCM-41'in 2θ'da alınan düşük açılı X ışını kırınım (XRD) deseninde MCM-41'e ait 4 karakteristik pik (2θ: 2.22°, 3.86°, 4.86°, 5.93°) gözlemlemişlerdir [137].

Ryoo vd., (1995) düzenli yapıdaki MCM-41'i sentezinde reaksiyon sistemine asetik asit ekleyerek reaktanlar ve mezofazlar arasındaki dengeyi istenilen yönde değiştirmiştir. Reaksiyon karışımına asit eklenmesi hidroksili nötralize ederek dengenin pozitif yönde değişmesine yol açtığını savunmuşlardır [132].

Jaroniec ve arkadaşları (2000), CTMABr ve iki çeşit silika (düzenli silika jel ve kolloidal dumanlı silika) kullanarak MCM-41'i sentezlemişlerdir. Sentezi hidrotermal koşullarda 108 °C pH 10'a ayarlayarak gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra kalsine edilen MCM-41'in gözenek genişliği dağılımını azot adsorpsiyon izotermi ve yüzey alanını BET analizi ile hesaplamışlardır [133].

Solsona ve arkadaşları (2001), mezogözenekli MCM-41 destekli vanadyum oksit katalizörlerini ıslak emdirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Katalizörün karakterizasyonunda X-ışını kırınımı (XRD), nükleer manyetik rezonans (NMR), dağılmış yansıma (diffuse reflectance) ve hidrojenle sıcaklık programlı indirgeme (TPR-H₂) tekniklerini kullanmışlardır. Silika kaynağı olarak Aerosil-200, yüzey aktif madde olarak setiltrimetil amonyum bromür ve tetrametilamonyum hidroksit kullanmışlardır. XRD paterninde katalizör yapısına yüklenen vanadyum miktarı arttıkça MCM-41'i gösteren piklerin şiddetlerinin azaldığını gözlemlemişlerdir [134].

Kilos ve arkadaşları (2004), doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle vanadyum (V), niyobyum (Nb) ve molibden (Mo) MCM-41 katalizörlerini sentezlemişlerdir. Sentezde silika kaynağı olarak sodyum silikat, yüzey aktif madde olarak ise heksadesiltrimetil amonyum klorür kullanmışlardır. Hidrotermal sentezin gerçekleştirilmesi için numuneyi 100 °C'de 48 saat bekletmişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonunda yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM), N₂ adsorpsiyon izotermi ve

X-ışını kırınımı (XRD) yöntemlerini kullanmışlardır. HRTEM fotoğraflarıyla MCM-41 ve Nb/MCM-41 katalizörlerin hekzagonal (bal peteği) yapıda olduğunu gözlemlemişlerdir [135].

Run ve arkadaşları (2004), MCM-41'in ultrasonik koşullar altında katyonik yüzey aktif madde ve organik silika kaynağının asidik çözelti kullanılarak üretilbildiğini göstermişlerdir. 0-250 W titreşim gücü aralığında 20 dakika gibi kısa bir sentez süresi ve 5 saatlik bekleme süresi sonucunda BET yüzey alanı oldukça geniş MCM-41 üretmişlerdir [136].

Güçbilmez ve ark. (2005), doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle vanadyum esaslı MCM-41 katalizörlerini hazırlamışlardır. Silika kaynağı olarak sodyum silikat, yüzey aktif madde olarak setilmetil amonyum bromür (CTMABr) kullanmışlardır. Vanadil sülfat hidrat ($\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ve amonyum vanadat'ı (NH_4VO_3) vanadyum kaynağı olarak kullanmışlardır. Katalizörlerin karakterizasyonunda XRD, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), atomik kuvvet mikroskobu (atomic force microscope, AFM) , X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), BET, atomik absorpsiyon spektroskopisi ve helyum piknometri yöntemlerini kullanmışlardır. XPS ve EDS analizleriyle, vanadyum kaynağı olarak vanadil sülfat hidrat kullanıldığında vanadyumun MCM-41 yapısına başarılı bir şekilde yerleştirilebildiğini, amonyum vanadat kullanıldığında ise vanadyumun MCM-41 yapısına vanadil sülfat hidrat kadar başarılı bir şekilde yerleştirilemediğini belirlemişlerdir [137].

Gaydhankar ve arkadaşları (2005), farklı silika kaynakları kullanarak silika kaynağının MCM-41 ve MCM-48'in yapısına olan etkisini araştırmışlardır. Katalizörlerin karakterizasyonunda XRD, SEM ve azot adsorpsiyon analiz yöntemlerini kullanmışlardır. Silika kaynağının MCM-41 morfolojisine etkisini SEM analizleriyle belirlemişlerdir. Silika sol ve toz silika kaynaklarıyla üretilen MCM-41 solucan şeklinde bir morfoloji gösterirken, etil silikatla üretilen MCM-41 topaklanmış parçacıklar görünümünde olduğunu belirtmişlerdir [138].

Amama ve arkadaşları (2005), farklı oranlarda koloidal ve çözünür (tetrametil amonyum silikat, TMA SiO_2) silikanın MCM-41'in fizikokimyasal özelliklerine (yüzey alanı, gözeneklilik, termal kararlılığı, bağımsız silanol gruplarının yoğunluğu) etkisini

incelemişlerdir. Hidrotermal olarak sentezlenen MCM-41 malzemelerinin karakterizasyonunda XRD, N₂ fizisorpsiyon ve kızılötesi (IR) spektroskopisi yöntemlerini kullanmışlardır. Sodyum silikat hariç, koloidal silikaların (Cab-O-Sil ve HiSil-915) çözünür silikaya (TMA₄SiO₂) oranı arttıkça MCM-41'in yapısal bütünlüğünün arttığını ve daha istikrarlı mezogözenekli yapıda gözeneklerin elde edildiğini gözlemlemişlerdir. %80 Cab-O-Sil veya HiSil-915 ve %20 TMA₄SiO₂ ile hazırlanan MCM-41'in geleneksel oranlarda ($\approx 70:30$) hazırlanan MCM-41'e göre daha yüksek bir yapısal bütünlük (yapısal düzen derecesi, düzenli mezogözeneklilik, 2-3 nm) gösterdiğini belirlemişlerdir. Farklı oranlarda sodyum silikat ve TMA₄SiO₂ kullanılmasıyla hazırlanan MCM-41'in yapısı ise, tamamen sodyum silikat kullanılmasıyla elde edilen MCM-41'e göre daha kötü bir yapısal düzen gösterdiğini belirlemişlerdir [1395].

Hui ve Chao (2006), çevrenin korunmasına MCM-41 malzemesinin etkisini araştırmak adına, çevrenin kirlenmesine sebep olan uçucu külleri silika kaynağı olarak kullanmış ve oda sıcaklığında 24 saat süren reaksiyon sonucu MCM-41'i üretmişlerdir. Üretime ek olarak pH'ın MCM-41'in üretimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirmiş ve kullandıkları yöntemin uçucu küllerin geri dönüşümünde etkin olarak kullanabileceğini belirtmişlerdir [140].

MCM-41 MEZOGÖZENEKLİ MALZEMESİNİN TERMAL ANALİZİ

5.1 Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz, maddelerin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kontrollü sıcaklık programları ile incelenmesi olarak tanımlanabilmektedir [141]. Kütle değişiminin sıcaklığa karşı çizilen grafikleri; orijinal numunenin, ara maddenin ve kalan maddenin bileşimi ve kararlılığı hakkında bilgi vermektedir. Bu grafikler “termogram” veya “termal ayrışma eğrisi” olarak adlandırılmaktadırlar.

Termal yöntemler, bir maddenin veya o maddenin reaksiyon ürünlerinin, belirli bir sıcaklık programı kontrolünde, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup teknik olarak tanımlanabilmektedir. Bu yöntemler, hem kalite kontrol hem de sanayi ürünleri olan polimerler, ilaçlar, mineraller, metaller ve alaşımlarının araştırma uygulamalarında geniş bir kullanım alanına sahiptirler [142].

Termal analiz gerçekleştirilirken numuneler istenilen tanecik boyutu aralığına getirilmek üzere kırılarak ve/veya öğütülerek genellikle toz halinde hazırlanmaktadır. Numunenin tanecik boyut aralığı, deney sırasında oluşan piklerin şeklini, büyüklüğünü, eğrinin oluştuğu sıcaklık aralığını ve elde edilen pik sayısını etkileyen bir parametredir. Bununla birlikte bazı numunelerin yapılarına göre analiz sırasında oluşan bileşenler patlayabilmektedir. Bu durumda numunelerin analiz kabından taşmasını ve cihaz içerisindeki kirliliği engelleyebilmek amacıyla analiz kabına koyulan numune miktarında oldukça önemlidir.

Termal analizi etkileyen bir diğ er parametre ise ısıtma hızıdır. Analiz için ısıtma hızının belirlenmesindeki en önemli ve dikkat edilmesi gereken durum analiz edilecek  rneğ in i eriğ indeki bileşenlerin reaksiyon karakteristikleridir. Yüksek ısıtma hızları kullanıldığında, bozunmanın gerçekleşme süresi kısalarak bazı bileşenlerin reaksiyona girmek için yeterli süresi olmamaktadır. Buna ek olarak yüksek ısıtma hızlarında kaydedilen reaksiyon derecesi artmakta, oldukça net pikler oluşmakta ancak bu piklerin birbirinden ayırt edilmesi zorla maktadır. Düşük ısıtma hızlarında ise tüm bileşenler reaksiyona girmekte ve sıcaklık pikleri oluşmaktadır. Ancak oldukça düşük ısıtma hızlarında gerçekleşen analiz piklerinin tanımlanması zorla maktadır.

Termal analiz yöntemlerinde kullanılan gazın cinside, analizi etkileyen bir diğ er parametredir. Kullanılan gaz inert olmalı, numune ile reaksiyona girmemelidir. Kullanılan gazların inert olması aynı zamanda analiz cihazını korozyona karşı korumak içinde önemlidir [141].

5.1.1 Termogravimetri/ diferansiyel termogravimetrik analiz (TGA/DTG)

Termogravimetri (TG) analiz yöntemi maddelerin termal kararlılığını belirlemede kullanılan bir yöntemdir. Değ i en sıcaklıklara karşı kütle değ i imi incelenmektedir. Bu analiz genellikle, hava veya inert bir gaz (helyum, argon) ortamında gerçekleştirilmektedir. Bu analizler sırasında ayr ı madan veya bileşenlerin u masından kaynaklanan kütle kaybı; oksitlenmeden dolayı meydana gelen kütle artı ı görülmektedir. TG analizini etkileyen parametreler enstrümental faktörler ve numune özellikleri olarak iki ana başlık altında incelenmektedir. Enstrümental faktörler, ısıtma hızı, kullanılan gaz ortamı, numune-kroze etkileşimleri ve krozenin şekline büyüklüğü olarak; numune özellikleri ise numune miktarı, parçacık boyutu, reaksiyon ısı ve numunen karakteristik özellikleri olarak sıralabilmektedir [143].

TG analizi yapılacak olan numunenin kütle kaybı sıcaklığ a bağlı olarak ölçülmektedir. Bu yöntem yapılarından uçucu bileşen bulunan maddeler için uygun bir yöntemdir. Bundan dolayı kütle değ i iminin incelendiğ i bu analizlerde, ölçümler sıcaklığın doğrusal olarak artık g sterdiğ i bir sıcaklık programı kullanılarak gerçekleştirilmektedir [141].

Diferansiyel termogravimetrik (DTG) analiz eğrileri, TG eğrilerinin diferansiyeli alınarak belirlenmektedir. DTG analizi ile kütle değişimlerin gerçekleştiği reaksiyonlar ve bu reaksiyonların sıcaklık aralıkları belirlenebilmektedir [143].

5.1.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemi uluslararası mineraloji laboratuvarlarında, sıcaklık değişimi ile maddelerdeki değişimin incelendiği hızlı ve kullanışlı bir yöntem olarak kabul görmüştür. Sıcaklık değişimi ile maddelerde meydana gelen değişimler doğrusal sıcaklığa karşı kaydedilmektedir. Bu yöntemi ile maddenin reaksiyonları incelendiğinde, negatif sapmalarda endotermik ve pozitif sapmalarda ekzotermik olduğu belirlenmektedir [144]. Endotermik reaksiyonlar, faz geçişleri, dehidrasyon tepkimeleri, indirgenme ve bazı bozunma tepkimeleri olarak; ekzotermik reaksiyonlar ise kristalizasyon, oksidasyon kristal faz değişimleri ve bazı bozunma tepkimeleri olarak sıralanabilmektedir.

DTA yöntemi ile analiz edilecek örneğin sıcaklığı, termal olarak inert bir referans madde ile karşılaştırılmalı olarak, numune ısıtılırken veya soğutulurken gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem ile sıcaklığın değişimine karşı numunenin enerjisindeki değişimin hesaplanabildiği analiz grafikleri elde edilmektedir [141].

5.2 Kinetik Parametrelerinin Hesaplanması

Katı maddelerin termal değişimi; ısı ve kütle transferi, adsorpsiyon, desorpsiyon, fiziksel veya kimyasal dönüşüm gibi birçok termodinamik olayı içermektedir. Bu termodinamik olaylar da ısıtma hızı, kullanılan gaz ortamı, numune miktarı parçacık boyutu ve termal iletkenlik gibi parametrelerden etkilenmektedir. Bundan dolayı termal değişim oldukça karmaşık bir olaydır ve bu değişimi ifade eden fiziksel veya kimyasal bir eşitlik tanımlamak ve olay mekanizmasını aydınlatmak oldukça zordur [145].

Sıvı, çözelti veya gaz gibi homojen fazda oluşan

A → Ürünler

(5.1)

Genel denklemi ile tanımlanan bir reaksiyon için hız ifadesi aşağıdaki (5.2) bağıntısı ile tanımlanmaktadır.

$$\partial x / \partial t = k. (a-x)^n \quad (5.2)$$

Bağıntıda yer alan k; reaksiyon hız sabitini, n; reaksiyon derecesini, a; tepkimeye giren maddenin başlangıç konsantrasyonunu, x ise seçilen t zamanında reaksiyona giren reaktif konsantrasyonunu göstermektedir.

Benzer yaklaşım ile katı madde termal tepkimesi için hız ifadesi için aşağıdaki (5.3) bağıntısı yazılabilmektedir.

$$\partial x / \partial t = k.f(\alpha) \quad (5.3)$$

Bağıntıda yer alan α ; dönüşüm kütle kesiri olup, w_i ; olay başlangıcında, w_t ; olayın t anında, w_s ise olay sonundaki örnek madde kütlesi olmak üzere aşağıdaki bağıntı ile tanımlamaktadır.

$$\alpha = (w_i - w_t) / (w_i - w_s) \quad (5.4)$$

Sıcaklığın fonksiyonu olan termal tepkime hız sabiti k, (5.5)'deki Arrhenius eşitliği ile tanımlanmaktadır.

$$k = k_0.e^{-E/RT} \quad (5.5)$$

Bağıntıda yer alan k_0 ; frekans faktörü, E; tepkimeyi başlatacak aktivasyon enerjisi, T; mutlak sıcaklık, R; gaz sabitidir.

Sıcaklıktan bağımsız olan $f(\alpha)$ ise (5.6) ile tanımlamaktadır.

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (5.6)$$

(5.5) ve (5.6) eşitlikleri (5.3) de yerine konulması ile aşağıdaki (5.7) nolu eşitlik elde edilmektedir.

$$\partial x / \partial t = k_0.e^{-E/RT} . (1-\alpha)^n \quad (5.7)$$

Termal analiz yapılan örnekte lineer sıcaklık artışı sağlamak için programlanan ısıtma hızı (5.8) bağıntısı ile tanımlanmaktadır.

$$\beta = \partial x / \partial t \quad (5.8)$$

(5.8) bağıntısının düzenlenmesi ile elde edilen $\partial t = [\partial T / \beta]$ bağıntısı (5.7)'de yerine yazılması sonucu, (5.9) temel bağıntısı elde edilmektedir.

$$\partial \alpha / \partial T. \beta = k_0 . e^{-E/RT} . (1 - \alpha)^n \quad (5.9)$$

Elde edilen (5.9) nolu temel bağıntıdan çıkılarak kinetik parametrelerin belirlenmesinde pek çok yöntem geliştirilmiştir [145].

Bu tez çalışmasında kinetik parametrelerin hesaplanmasında Kissinger-Akahira-Sunose kinetik modeli ve Friedman kinetik modeli olmak üzere iki farklı kinetik model kullanılmıştır.

5.2.1 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) kinetik modeli

KAS kinetik yönteminde TG eğrilerinin türevinin alınması sonucu elde edilen DTG eğrileri kullanılmaktadır. KAS yöntemine ait bağıntı Coast-Redfern yaklaşımı kullanılarak belirlenmektedir[146].

Coast-Redfern methodunun n=1 mertebesindeki bağıntısı eşitlik (5.11)'de gösterilmektedir [151].

$$\ln \frac{[-\ln(1-\alpha)]}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left[1 - 2 \frac{RT}{E} \right] - \frac{E}{RT} \right] \quad (5.11)$$

(5.5) Arrhenius bağıntısı integre edilerek elde edilmiş KAS yönteminin temel bağıntısı aşağıda (5.12) eşitliğinde ile gösterilmektedir.

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{\beta} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} p\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (5.12)$$

(5.12) bağıntısı $x=0$ ve $T=T_0$ koşullarındaki integrasyon sonucu elde edilmiştir. Coast-Redfern yaklaşımına ait olan (5.11) bağıntısı kullanılarak aşağıdaki (5.13) eşitliğinde gösterilen temel KAS eşitliği elde edilmektedir [147].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_x^2}\right) = \ln\left(\frac{A_x}{E_{a,x}g(x)}\right) - \frac{E_x}{RT_x} \quad (5.13)$$

Bu bağıntıdaki $\ln\beta/T^2$ değerine karşı $1/T$ grafiği çizilerek, eğrinin eğiminden reaksiyonun aktivasyon enerjisi olan E elde edilmektedir [153].

5.2.2 Friedman (FR) kinetik methodu

FR kinetik yöntemide KAS kinetik yöntemi gibi TG eğrilerinin türevinin alınması sonucu elde edilen DTG eğrileri kullanılmaktadır. Diferansiyel termogravimetriyi temel alan bu yöntemde göre $(1-\alpha)^n = f(\alpha)$ fonksiyonu temel alınarak (5.7) denklemi aşağıdaki logaritmik bağıntı şeklinde düzenlenmektedir.

$$\ln\partial\alpha/\partial t = \ln A.f(\alpha) - E/RT \quad (5.14)$$

Bu bağıntıya göre termal dönüşüm tepkimesinin β ısıtma hızı için türev termogramı hazırlanır, mikroişlemci yardımıyla α dönüşüm kesrinin gerçekleştiği T tepkime sıcaklığı $[\partial\alpha/\partial t]$ değişim değerleri hesaplanır ve $1/T$ değişim değerlerine karşı $\ln[\partial\alpha/\partial t]$ değişim grafiği hazırlanır. Regrasyon analizine uygun olan değişim grafiğinin eğiminden E tepkime aktivasyon enerjisi ve ordinatı kesim değeri $[\ln A.f(\alpha)]$ hesaplanır. Hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi, seçilen α dönüşüm kesrinin gerçekleştiği T tepkime sıcaklığı ve $[\partial\alpha/\partial t]$ değişim değeri kullanılarak (5.14) bağıntısından $[\ln A.f(\alpha)]$ değeri hesaplanır.

$$\ln[A.f(\alpha)] = \ln A + n.\ln(1-\alpha) \quad (5.15)$$

Seçilen ve hesaplanan değerler kullanılarak $\ln(1-\alpha)$ değişim değerlerine karşı $\ln[A.f(\alpha)]$ değişim grafiği hazırlanır ve regresyon analiz sonucu dikkate alınarak n tepkime mertebesi ve $\ln A$ hesaplanır [145].

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar, Deneyisel Sistem, Kimyasal Maddeler ve Hammaddeler

6.1.1 Deneyisel çalışmalarda kullanılan cihazlar

6.1.1.1 X-ışını floresans spektrometresi (XRF)

Bergama altın madeni arıtma tesisinden çıkan altın madeni atığının içerdiği iz elementler kalitatif ve kantitatif olarak PANalytical minipal 4 marka spektrometre cihazıyla incelenmiştir.



Şekil 6. 1 XRF cihazı

6.1.1.2 İndüktif eşleşmiş plazmalı optik emisyon spektrometresi (ICP/OES)

Bergama altın madeni arıtma tesisinden çıkan altın madeni atığından elde edilen çözeltilerin kimyasal analizleri Optima 2100 DV marka ICP/OES spektrometresi ile incelenmiştir (Şekil 6.2).



Şekil 6. 2 ICP/OES cihazı

6.1.1.3 X-ışınları difraktometresi (XRD)

Bergama altın madeni arıtma tesisinden çıkan altın madeni atığının ve deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ürünlerin kristalografik özellikleri ve minerolojik yapıları Philips Panalytical X'Pert-Pro marka X-ışınları difraktometresi (XRD) cihazı ile incelenmiştir (Şekil 6.3). Numuneler önce öğütülüp toz haline getirildikten sonra XRD cihazına yerleştirilerek oda sıcaklığında analiz edilmişlerdir. Altın madeni atığının ve üretilen ürünlerin XRD diyagramı CuK α radyasyonu ($\lambda=0,15406$ nm) kullanılarak $0,6-8^\circ$ arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir.



Şekil 6. 3 XRD cihazı

6.1.1.4 Fourier transform infrared spektrometresi (FT-IR)

Deneyisel çalışmalar sonucu elde edilen ürünlerin fonksiyonel bağ grup özellikleri KBr pellet yöntemi kullanılarak, Perkin Elmer Spectrum One marka FT-IR spektrofotometresinde $4000-450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında cihazında incelenmiştir (Şekil 6.4). Örnekler 1/100 oranında KBr ile karıştırılarak hidrolik preste 3 dakika boyunca 10 ton basınç uygulanarak pellet haline getirilmiştir.



Şekil 6. 4 FT-IR Cihazı

6.1.1.5 Diferansiyel termal analiz/termogravimetri cihazı (DTA/TG)

Altın madeni atığından optimum koşullarda üretilen MCM-41 numunesinin ve saf silika kaynağından (TEOS) üretilen referans MCM-41'in termal özellikleri Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG termogravimetri cihazında azot atmosferi altında incelenmiştir (Şekil 6.5). Numuneler iyice öğütülerek toz hale getirilmiş ve analizler platin kroze içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. 5 DTA-TG cihazı

6.1.1.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Altın madeni atığından optimum koşullarda üretilen MCM-41 numunesinin ve saf silika kaynağından (TEOS) üretilen referans MCM-41'in mikroyapısal özellikleri CamScan Apollo 300 SEM cihazında incelenmiştir (Şekil 6.6).



Şekil 6. 6 SEM Cihazı

6.1.1.7 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Altın madeni atığından optimum koşullarda üretilen MCM-41 numunesinin XPS analizi Thermo Scientific K-Alpha markalı, 128-kanal taramalı, monokromatik X-ışını kaynağına ve 180° double focusing hemispherical analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.7). Spektrum, 72 W gücünde ve 400 µm boyutunda bir alüminyum anot anode (Al K α = 1486,6 eV) kullanılarak elde edilmiştir. Genel taramalar 200 eV ve bölgesel taramalar 50 eV sabit geçiş enerjisi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. 7 XPS cihazı

6.1.1.8 Geçişli elektron mikroskobu cihazı (TEM)

Altın madeni atığından optimum koşullarda üretilen MCM-41 numunesinin TEM analizi Tecnai G2 Sphera markalı cihazda (Şekil 6.8) gerçekleştirilmiştir (200 kV). Numuneler etanol içerisinde fiziksel olarak çözündürülmüş ve Agar Scientific marka karbon kaplı bakır TEM ızgarası üzerine damlatılarak hazırlanmıştır.



Şekil 6. 8 TEM cihazı

6.1.2 Deneysel sistem

6.1.3 Kül fırını

Füzyon yönteminin ilk adımı olarak; Bergama altın madeni arıtma tesisinden çıkan altın madeni atığı, belirli oranlarda NaOH ile karıştırılarak 550 °C'de 1 saat Protherm marka kül fırınına konulmuştur (Şekil 6.9). Aynı zamanda üretilen ürünlerin kalsinasyon işlemleri de (550 °C, 6 saat) aynı kül fırını kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. 9 Kül fırını

6.1.4 Çalkalayıcı

Füzyon işlemine uğramış olan numunelerin üzerine belirli miktarda su eklenerek Zhicheng ZHWY-200B marka inkubatör çalkalayıcıda oda sıcaklığında 150 rpm hız ile 24 saat boyunca çalkalamaya bırakılmıştır.



Şekil 6. 10 İnkubatör çalkalayıcı

6.1.5 Ultrasonik su banyosu

Bergama altın madeni arıtma tesisinden çıkan atıktan ve saf silika kaynağından MCM-41 üretimi Bandelin Sonorex Super RK 255H marka ultrasonik su banyosu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. 11 Ultrasonik Banyo

6.1.6 Etüv

Üretilen MCM-41'in ve referans MCM-41'in nemini uzaklaştırmak için Binder marka etüv kullanılmıştır.



Şekil 6. 12 Etüv

6.1.7 pH-metre

MCM-41 üretimi sırasında elde edilen çözeltilerin optimum pH'larının ayarlanmasında 620 Lab marka pH-metre kullanılmıştır.



Şekil 6. 13 pH-metre

6.1.8 Deneyisel çalışmalarda kullanılan hammaddeler ve kimyasal malzemeler

Altın madeni atığından MCM-41 ve referans MCM-41 üretimi için kullanılan hammaddeler ve kimyasallar aşağıda sıralanmıştır.

1. Altın madeni atığından üretimde silika kaynağı olarak; Bergama altın madeni arıtma tesisinden çıkan Altın madeni atığı (Şekil 6.14),
2. Referans MCM-41'in üretiminde silika kaynağı olarak; Merck marka %99 saflıkta tetraetilortosilikat (TEOS) $C_8H_{20}O_4Si$,
3. Füzyon yönteminde sodyum kaynağı olarak; Merck marka Sodyum hidroksit (NaOH),
4. Yapıyı düzenleyen yüzey aktif madde olarak; Merck marka % 99 saflıkta Hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) bromür $[C_{H3}(C_{H2})_{15}N(C_{H3})_3Br]$,
5. pH ayarlama işlemlerinde asit kaynağı olarak; Merck marka sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmıştır.



Şekil 6. 14 Deneysel çalışmalarda kullanılan Bergama altın madeni atığı

6.2 Altın madeni atığından Silisyum Çözeltisinin Elde Edilmesi

Bergama altın madeni arıtma tesisinden çıkan atık çamur içerisindeki Si'yi almak için ultrasonik ve füzyon yöntemi olarak iki farklı metot kullanılmıştır.

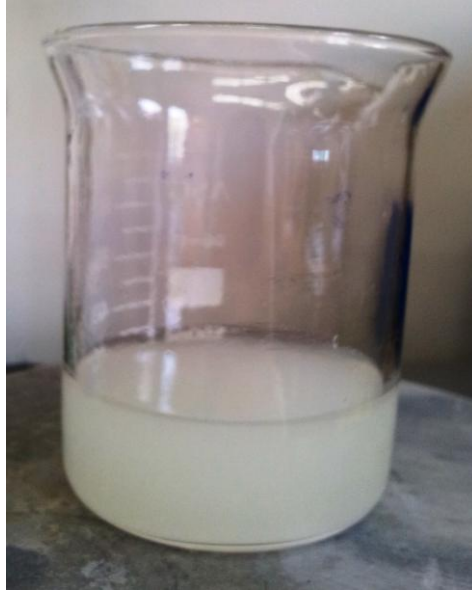
6.2.1 Ultrasonik yöntem

Altın madeni atığından Si elde etmek için Hui ve Chao'nun yapmış olduğu çalışma (2006) temel alınarak bazı modifiyelerle gerçekleştirilmiştir [140]. Buna göre; belirli miktardaki altın madeni atığı, 2 M NaOH çözeltisi ile bir kapta 80 °C'de 4,5 saat ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Süre sonunda oluşan çözelti, mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzülerek ICP/OES ve FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir.

6.2.2 Füzyon yöntemi

Atık çamur içerisindeki Si'nin çözünerek alınması için diğer bir yöntem olan füzyon işlemine başvurulmuştur. Füzyon işlemi Shigemoto ve arkadaşlarının (1993) yaptığı yöneme göre gerçekleştirilmiştir [148]. Buna göre farklı NaOH/atık ağırlık oranındaki (0.5, 1, 1.2, 1.8) karışımlar hazırlanmıştır. Elde edilen her bir karışım nikel kroze içerisinde, 550°C'ye ısıtılmış fırına konularak 1 saat bekletilmiştir. Süre sonunda elde edilen numuneler soğutulularak üzerlerine uygun miktarda ultra saf su eklenmiştir. Daha sonra bir çalkalayıcıya aktararak oda sıcaklığında 1 gün karıştırılmıştır. Süre bitiminde

elde edilen çözeltiler filtre edilerek, filtrat katı kısmından ayrılmış (Şekil 6.15) ve bu filtratlar ICP/OES cihazında Si içeriklerini belirlemek amacıyla analiz edilmişlerdir.



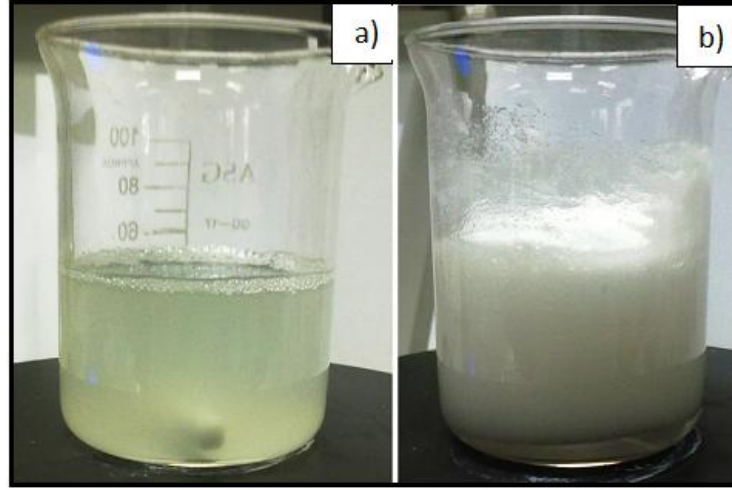
Şekil 6. 15 Füzyon yöntemi ile elde edilen Si çözeltisi

6.3 Altın Madeni Altın Madeni Atığından MCM-41'in Sentezi

Deneyisel çalışmalarda ilk olarak ultrasonik yöntemle elde edilen Si çözeltisi MCM-41 üretiminde kullanılmıştır. Uygun miktarda HDTMA-bromür yüzey aktif maddesi belirli miktardaki ultra saf su içerisinde ultrasonik banyoda 30 °C'de çözündürülmüştür. Daha sonra karışım üzerine uygun miktarda Si çözeltisi eklenerek bir süre daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Elde edilen çözeltinin pH'ı ayarlanarak, oda sıcaklığında 24 saat beklemeye bırakılmıştır. Süre sonunda çözeltide çökelti oluşumu çok az gözlenmiştir. Bu nedenle XRD ve FT-IR analizleri gerçekleştirilememiştir. Bundan sonra deneyisel çalışmalara füzyon yöntemi ile elde edilen Si çözeltisi kullanılarak devam edilmiştir.

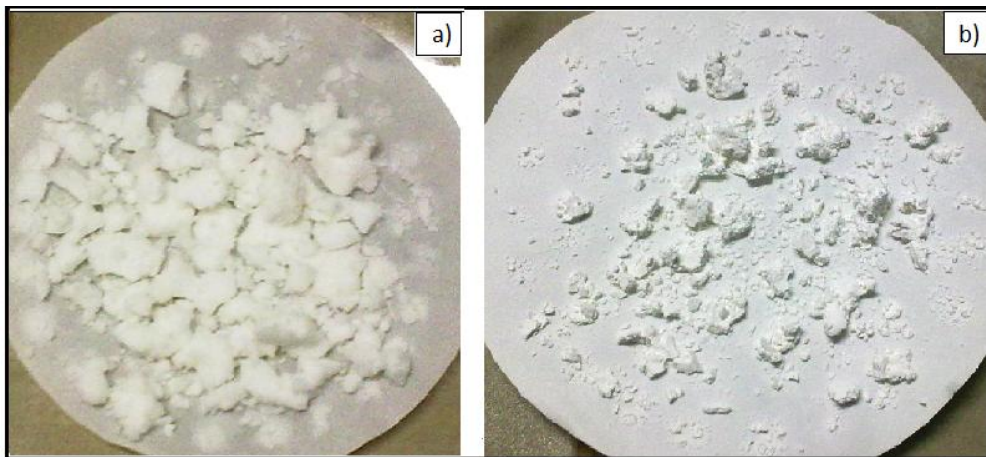
HDTMA-bromür yüzey aktif maddesi ile belirli miktardaki ultra saf su farklı sıcaklıklarda (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C ve 70 °C) ultrasonik banyoda bir reaksiyon kabı içerisinde çözelti berraklaşmaya kadar karıştırılarak üretim üzerinde sıcaklık parametresinin etkisi incelenmiştir. Homojen hale gelen çözeltiye, uygun miktarda füzyon yöntemi ile elde edilmiş Si çözeltisi damla damla eklenmiştir. Ayrıca, karıştırma işlemi farklı sürelerde (15, 30, 60, 90 ve 180 dakika) gerçekleştirilerek, sürenin üretim üzerindeki

etkisi incelenmiştir. Süre sonunda elde edilen bazik çözeltiler MCM-41'in sentezinin tamamlanması için sülfirik asit ile farklı pH'lara ayarlanarak üretim üzerinde pH parametresinin etkisi araştırılmıştır (pH:1-7, 10-14). Şekil 6.16'da pH ayarlamasından önce ve sonra elde edilen çözeltiler görülmektedir.



Şekil 6. 16 a) pH ayarlanmadan önceki numune, b) pH ayarlı numune

pH ayarlı çözeltiler 24 saat oda sıcaklığında durgun halde bekletilmişlerdir. Süre sonunda filtrasyon işleminden elde edilen ürünler öncelikle gün boyunca etüvde kurutulmuşlardır. Kurutulmuş ürün yapısında bulunan yüzey aktif maddenin yapıdan uzaklaştırılması amacıyla 550 °C'de 6 saat kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur. Şekil 6.17'de kalsinasyon öncesi ve kalsinasyon sonrası ürünler görülmektedir.



Şekil 6. 17 a) Kalsinasyon öncesi ürün b) kalsinasyon sonrası ürün

6.4 Saf Silikadan Referans MCM-41'in Sentezi

Altın madeni atığından elde edilen MCM-41'in yapısal özelliklerini karşılaştırmak amacıyla saf silika kaynağı olan TEOS kullanılarak referans MCM-41 üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunun için HDTMA-bromür belirli bir miktar su içerisinde eklenerek sabit tutularak ultrasonik banyoda 30 °C'de, reaksiyon kabı içerisinde çözelti tamamen berraklaşınca kadar karıştırılmıştır. Homojen hale gelen çözelti üzerine belirli bir miktar 1 M NaOH çözeltisi konmuştur. Çözelti üzerine çözeltiye pasteur pipeti yardımıyla damla damla uygun bir miktarda saf silika kaynağı olan TEOS eklenmiştir. Karıştırma işlemine belirli bir süre daha devam edilmiştir. Süre sonunda oluşan bazik çözeltinin pH'ı sülfirik asit ile pH 11'e ayarlanmıştır. pH ayarlı ürün çözeltileri 24 saat oda sıcaklığında durgun halde bekletilmiş ve süre sonunda oluşan çökelti filtre edilerek edilen ürünler öncelikle 100 °C'de gün boyunca etüvde kurutulup, ardından 550 °C'de 6 saat kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur. Saf silikadan elde edilen MCM-41 numunesi M_{ss} olarak isimlendirilmiştir.

BÖLÜM 7

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Atığın Karakterizasyonu

Deneyisel çalışmalarda silika kaynağı olarak kullanılan Bergama altın madeni arıtma tesisinden çıkan altın madeni atığı 100 °C’de kurutularak ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRF ve XRD analizleri gerçekleştirilmektedir.

7.1.1 XRF analizi

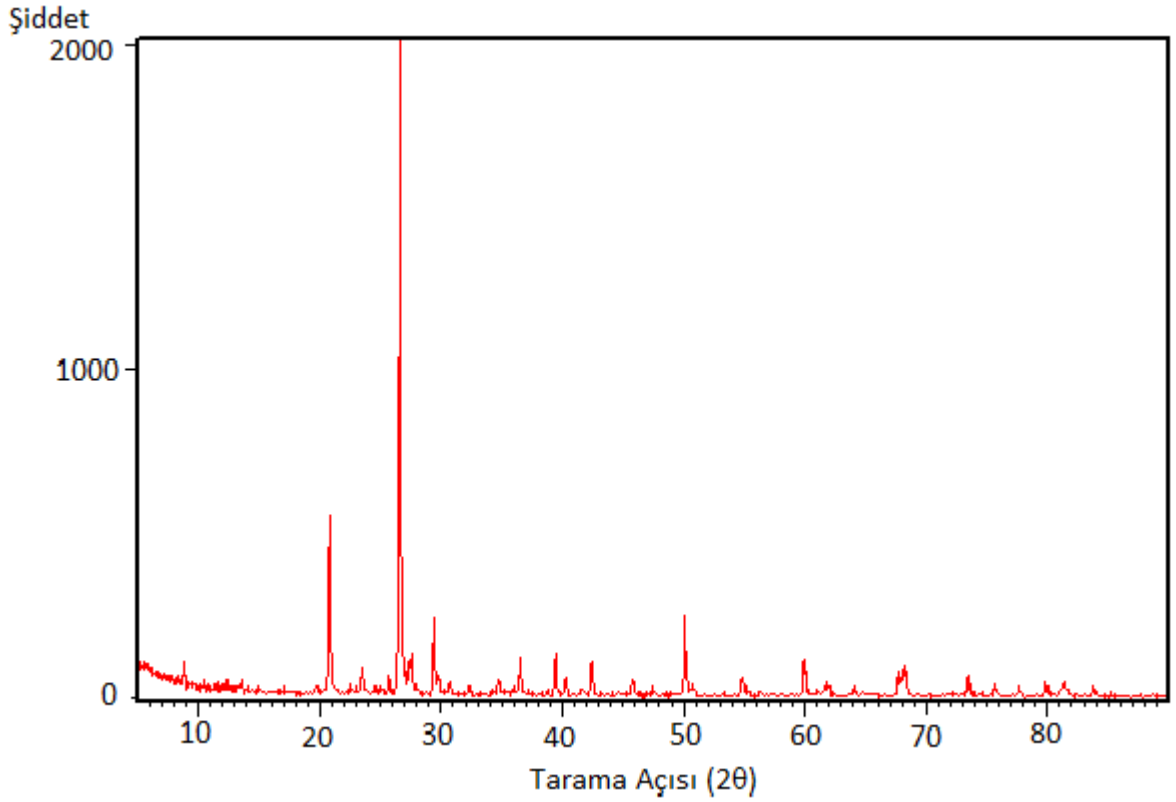
Altın madeni atığının elementel analizleri XRF cihazında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 7.1’de XRF sonuçları verilmektedir.

Çizelge 7. 1 Altın madeni atığının XRF sonuçları

Bileşenler	Konsantrasyon (%)
SiO ₂	77,70
Al ₂ O ₃	12,10
K ₂ O	3,05
CaO	3,32
TiO ₂	0,21
MnO	0,05
Fe ₂ O ₃	2,94
MoO ₃	0,55
BaO	0,10

7.1.2 XRD analizi

Altın madeni atığının kristalografik özellikleri oda sıcaklığında X-ışını analiziyle incelenmiştir. Şekil 7.1’de verilmekte olan XRD diyagramı incelendiğinde, atığın baskın kuvars (SiO_2 , PDF no: 01-087-2096) ve alüminyum oksit (Al_2O_3 , PDF no: 00-012-0539) yapılarını içerdiği gözlenmiştir. Çamurun %100’lük karakteristik pikinin yaklaşık olarak 26.61° difraksiyon açısında oluştuğu görülmektedir.



Şekil 7. 1 Bergama altın madeni atığının XRD diyagramı

7.2 Elde Edilen Silisyum Çözeltilerinin Kimyasal Analizleri

7.2.1 ICP/OES analizi

Ultrasonik ve füzyon yönteminden elde edilen Si çözeltilerinin elementel analizi ICP/OES cihazı ile gerçekleştirildiğinde Çizelge 7.2’de verilen sonuçlar elde edilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde açıkça görülmektedir ki, füzyon yöntemi ile elde edilen Si çözeltilerinin kimyasal içeriği diğer yöntemle elde edilene göre daha fazladır. Füzyon yöntemi ile hazırlanmış olan çözeltilerin analiz sonuçları incelendiğinde ise 1145 mg/L Al, 28030 mg/L Si ve 72800 mg/L Na miktarları ile ağırlıkça NaOH/Atık:1 oranında hazırlanan Si çözeltisinin MCM-41 üretimi için gerekli olan Si açısından en

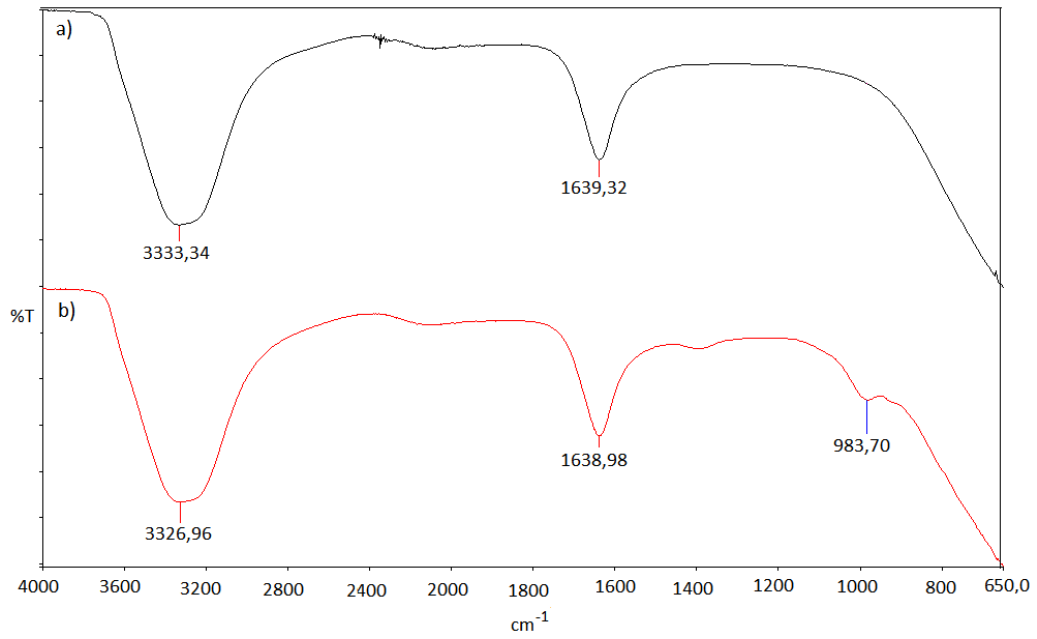
zengin olduğu görülmektedir (Çizelge 7.2). Bu nedenle deneysel çalışmaların devamında bu füzyon çözeltisi Si kaynağı olarak MCM-41 üretiminde kullanılmıştır.

Çizelge 7. 2 Elde edilen Si çözeltilerinin kimyasal analiz sonuçları

	Al (mg/L)	Si (mg/L)	Na (mg/L)
Ultrasonik Yöntem	518	5470	14900
Füzyon Yöntemi	Al (mg/L)	Si (mg/L)	Na (mg/L)
NaOH/Atık: 0,5	799	23660	69200
NaOH/Atık: 1	1145	28030	72800
NaOH/Atık: 1,2	966	25540	70780
NaOH/Atık: 1,8	821	20600	74030

7.2.2 FT-IR analizi

Altın madeni atığı kullanılarak ultrasonik ve füzyon yöntemi (NaOH/Atık:1) ile elde edilen Si çözeltilerinin fonksiyonel bağ grup yapısı $4000-650\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki FT-IR spektrometrik yöntemle incelenmiştir. Si çözeltilerine ait FT-IR spektrumları Şekil 7.2’de görülmektedir.



Şekil 7. 2 Farklı yöntemlerle elde edilen Si çözeltilerinin FT-IR spektrumu a)Ultrasonik yöntem b) Füzyon yöntemi

Şekil 7.2'deki FT-IR spektrumları incelendiğinde $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki yüzeye tutunan Si-OH ve adsorbe olmuş H-O-H bağlarından kaynaklanan titreşimlerin [140]; ultrasonik ve füzyon yöntemleri için sırasıyla $3333,34$ ve $3326,96\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında görülmektedir. $2349,40\text{ cm}^{-1}$ 'deki dalga boyundaki titreşim Si-H bağlarından meydana gelmektedir. $1620-1650\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki yüzeye tutunan H-O-H yapılarının bozunmasından kaynaklanan titreşimlerin; ultrasonik ve füzyon yöntemleri için sırasıyla $1639,32$ ve $1638,98\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında görülmektedir. $983,70\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda simetrik Si-O-Si köprülerinden kaynaklanan titreşim, yalnızca füzyon yöntemi ile üretilen Si çözeltisinin spektrumunda gözlemlenmektedir.

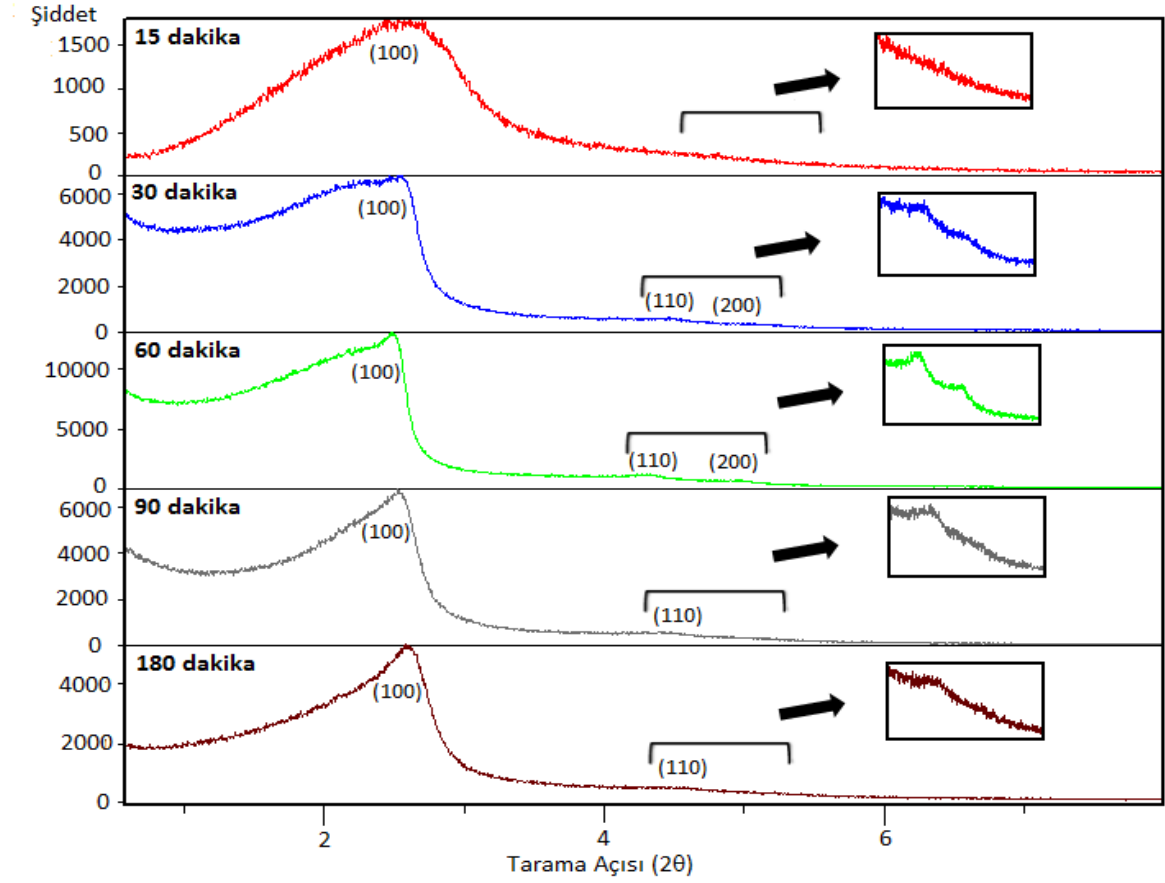
7.3 MCM-41'in Karakterizasyonu

7.3.1 Reaksiyon süresinin etkisi

MCM-41 mezogözenekli malzemesinin üretimine sürenin etkisini incelemek amacıyla $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de farklı sürelerde (15 dk., 30 dk., 60 dk., 90 dk. ve 180 dk.) üretim gerçekleştirilmiştir. Farklı sürelerde üretilen ürünlerin XRD ve yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla FT-IR analizleri yapılmıştır.

7.3.1.1 XRD analizi

Farklı reaksiyon sürelerinde üretilen MCM-41 numunelerinin XRD diyagramları CuK α radyasyonu ($\lambda=0,15406$ nm) kullanılarak 0,6-8° arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir.



Şekil 7. 3 Farklı reaksiyon sürelerinde üretilen MCM-41 numunelerinin XRD diyagramları

Şekil 7.3'te verilen XRD diyagramları incelendiğinde MCM-41 için düzenli altıgen gözenek yapısına işaret eden karakteristik (100), (110) ve (200) piklerinin en belirgin 60 dakikalık reaksiyon süresinde üretilen MCM-41 numunesine ait olduğu görülmektedir.

Run ve arkadaşlarının (2004) yapmış olduğu çalışmaya göre aşağıdaki (7.1) ifadesi ile hekzagonal birim hücre parametresi (a_0) hesaplanmıştır [136]. En yüksek a_0 sahip olan numunenin optimum numune olduğu bilinmektedir. Hesaplanan değerler Çizelge 7.3'de görülmektedir.

$$a_0 = 2 \cdot d_{hkl} / \sqrt{3} \quad (7.1)$$

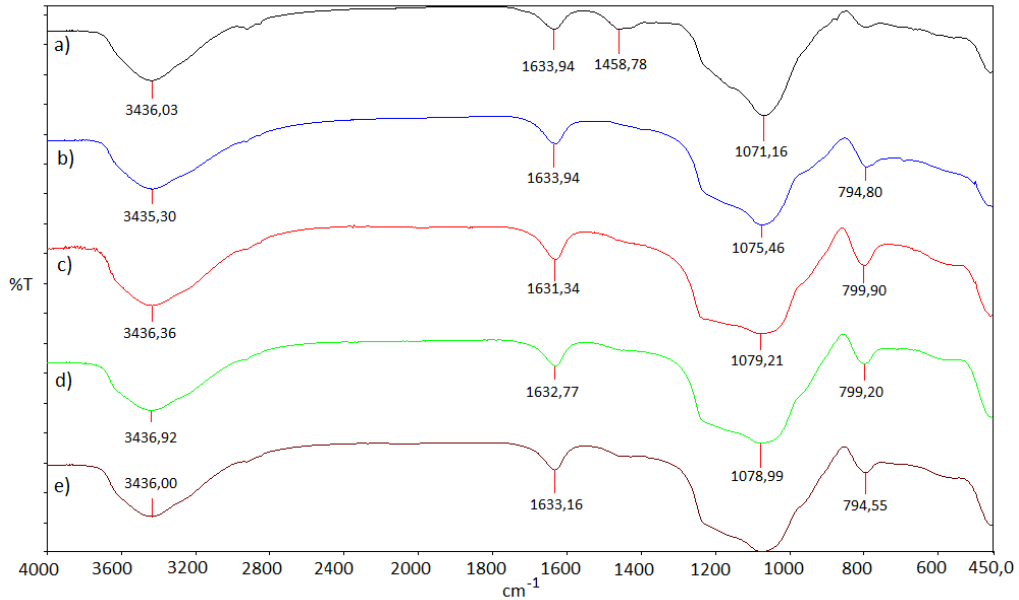
Çizelge 7.3'deki a_0 değerleri incelendiğinde en yüksek a_0 değerine sahip olan numunenin 60 dakikalık reaksiyon süresinde üretilmiş olduğu görülmektedir.

Çizelge 7. 3 Farklı sürelerde üretilen MCM-41'in d_{100} ve a_0 değerleri

Süre (dakika)	2θ (°)	d_{100}	a_0
15	2,6751	33,0273	38,1367
30	2,6010	33,9678	39,2226
60	2,5428	34,7449	40,1199
90	2,5446	34,7208	40,0921

7.3.1.2 FT-IR analizi

Sentezlenen MCM-41 numunelerinin fonksiyonel bağ yapısı $4000-450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki FT-IR spektrometresi cihazıyla incelenmiştir. Bu analizi gerçekleştirmek için 1/100 oranında KBr ile karıştırılıp pellet haline getirilen numunelerin farklı reaksiyon sürelerine ait FT-IR analizleri Şekil 7.4'te görülmektedir.



Şekil 7. 4 Farklı reaksiyon sürelerinde üretilen MCM-41'lerin FT-IR spektrumları
a) 15 dakika, b) 30 dakika, c) 60 dakika, d) 90 dakika, e) 180 dakika

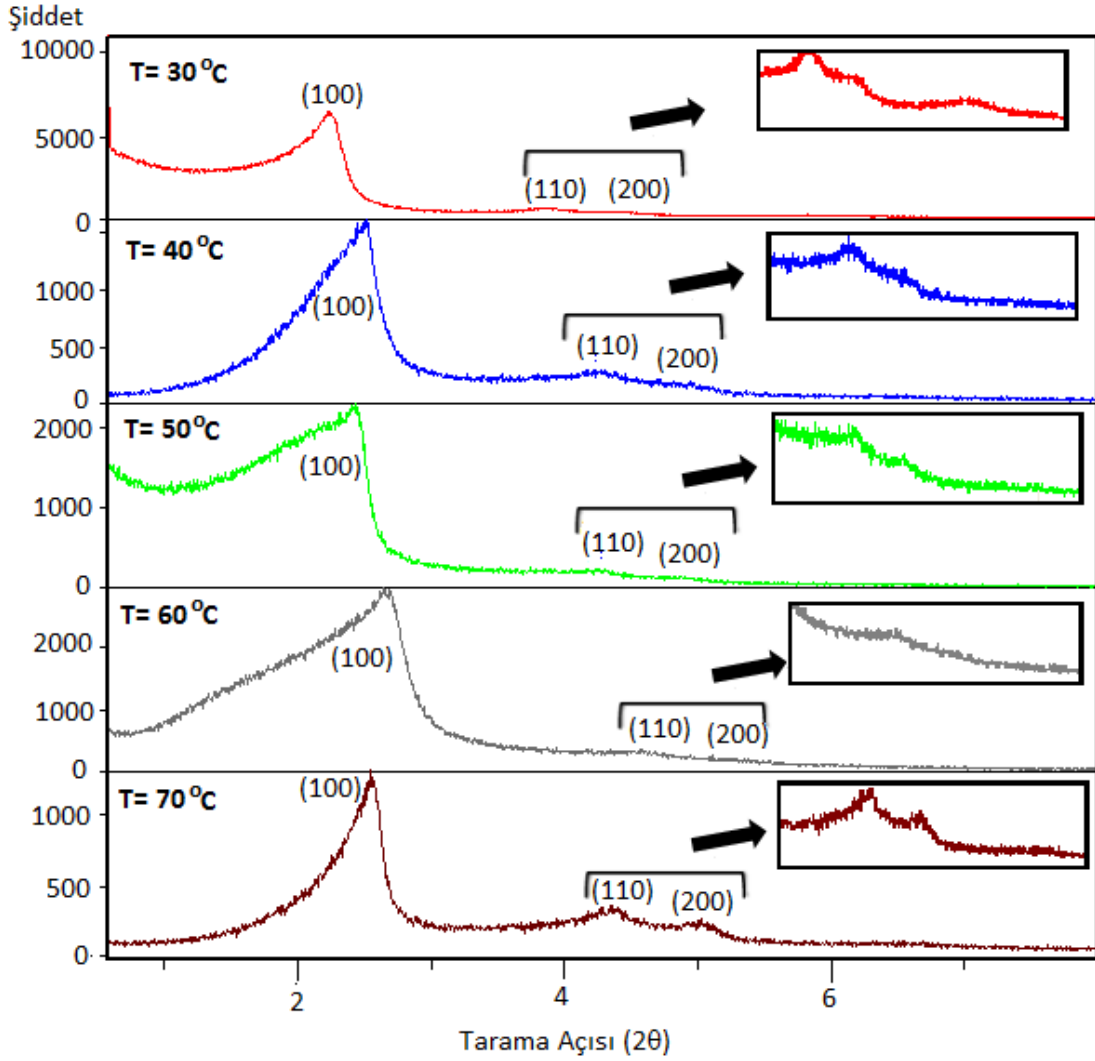
Şekil 7.4'teki FT-IR spektrumları incelendiğinde, titreşimlerin Hui ve Chao'nun (2006) yapmış oldukları çalışma göz önüne alındığında; 3435 cm^{-1} dalga boylarında yüzeye tutunan Si-OH ve adsorbe olmuş H-OH bağlarından kaynaklanan titreşimlerin tüm reaksiyon sürelerine ait spektrumlarda varolduğu görülmektedir. Aynı şekilde $1631\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki yüzeye tutunan H-O-H yapılarının bozunmasından kaynaklanan titreşimlerin varlığı görülmektedir. $1070\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki asimetrik Si-O-Si köprülerinden kaynaklanan titreşimlerin tüm reaksiyon sürelerine ait spektrumlarda varolduğu görülmektedir. $794\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki simetrik Si-O-Si köprülerinden kaynaklanan titreşim 15 dakika reaksiyon süresinde daha az belirgin olmak üzere tüm reaksiyon sürelerine ait olan spektrumlarda görülmektedir [140].

7.3.2 Sıcaklığın etkisi

MCM-41 mezogözenekli malzemesi üretimine sıcaklık parametresinin etkisini belirlemek amacıyla 60 dakikalık reaksiyon süresi ile farklı sıcaklıklarda ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) gerçekleştirilen deneysel çalışmaların XRD ve FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir.

7.3.2.1 XRD analizi

Farklı reaksiyon sıcaklıklarında üretilen MCM-41 numunelerinin XRD diyagramları $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ($\lambda=0,15406\text{ nm}$) kullanılarak $0,6\text{--}8^{\circ}$ arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir.



Şekil 7. 5 Farklı reaksiyon sıcaklıklarında üretilen MCM-41 numunelerinin XRD diyagramları

Şekil 7.5’de verilen XRD diyagramları incelendiğinde MCM-41 için düzenli altıgen gözenek yapısına işaret eden karakteristik (100), (110) ve (200) pikleri görülmektedir.

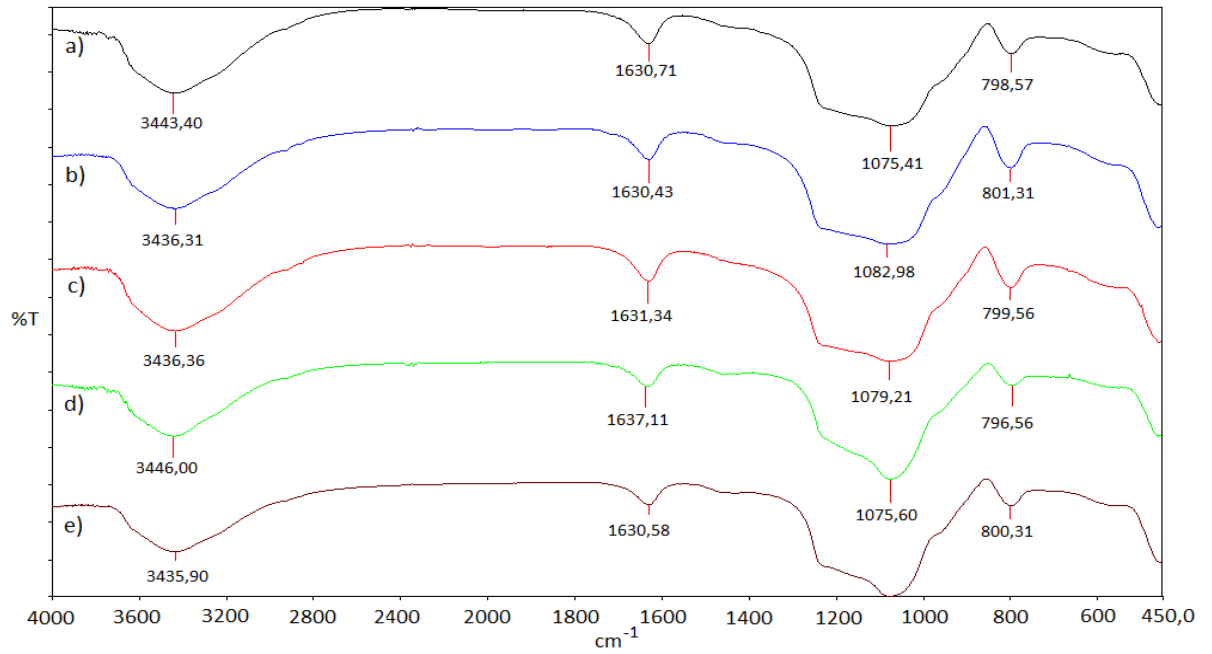
Run ve arkadaşlarının (2004) yapmış olduğu çalışmaya göre (7.1) bağıntısından a_0 değerleri hesaplanmıştır [136]. Hesaplanan a_0 değerleri Çizelge 7.4’de verilmektedir. Çizelge’de verilen a_0 değerleri incelendiğinde en yüksek a_0 dğerine sahip olan numunenin 30 °C reaksiyon sıcaklığında üretilmiş olan numune olduğu görülmektedir.

Çizelge 7. 4 Farklı sıcaklıklarda üretilen MCM-41’in MCM-41’in d_{100} ve a_0 değerleri

Sıcaklık (°)	2θ (°)	d100	a ₀
30	2,4787	35,6466	41,1611
40	2,5303	34,9168	40,3184
50	2,5428	34,7449	40,1199
60	2,7143	32,5504	37,5860
70	2,5597	34,5161	39,8557

7.3.2.2 FT-IR analizi

Sentezlenen MCM-41 numunelerinin fonksiyonel bağ grupları 4000-450 cm⁻¹ dalga boyları arasındaki FT-IR Spektrometresi ile incelenmiştir. Şekil 7.6’da farklı sıcaklıklarda üretilen MCM-41’lerin FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 7. 6 Farklı sıcaklıklarda üretilen ürünlerin FT-IR spektrumları a) 30 °C, b) 40 °C, c) 50 °C, d) 60 °C, e)70 °C

Şekil 7.6’daki FT-IR spektrumları incelendiğinde, titreşimlerin Hui ve Chao’nun (2006) yapmış oldukları çalışma göz önüne alındığında; 3435 cm⁻¹ dalga boylarında yüzeye

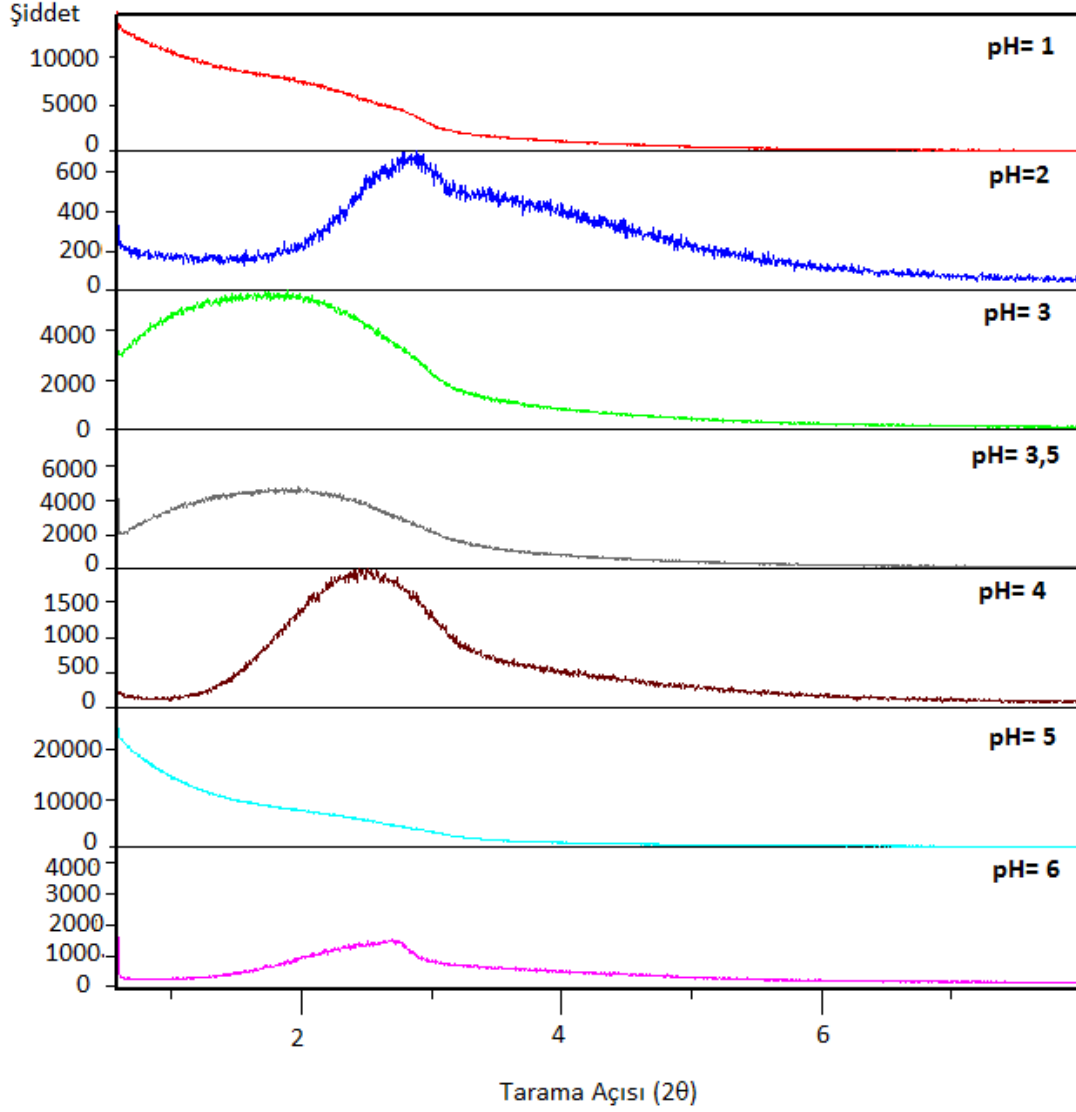
tutunan Si-OH ve adsorbe olmuş H-OH bağlarından kaynaklanan titreşimlerin tüm reaksiyon sürelerine ait spektrumlarda varolduğu görülmektedir. Aynı şekilde 1630 cm^{-1} dalga boylarında yüzeye tutunan H-O-H yapılarının bozunmasından kaynaklanan titreşimlerin varlığı görülmektedir. $1070\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki asimetrik Si-O-Si köprülerinden kaynaklanan titreşimlerin tüm reaksiyon sürelerine ait spektrumlarda varolduğu görülmektedir. $796\text{-}802\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki simetrik Si-O-Si köprülerinden kaynaklanan titreşimlerin varlığı görülmektedir [140].

7.3.3 pH parametresinin MCM-41'in üretimi üzerindeki etkisi

MCM-41 mezogözenekli malzemesinin üretimine pH parametresinin etkisini incelemek amacıyla $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 60 dakikalık reaksiyon süresiyle farklı asidik (pH:1-6) ve bazik (pH:7-14) pH'larda üretim gerçekleştirilmiştir. Farklı pH'larda üretilen ürünlerin XRD ve yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla FT-IR analizleri yapılmıştır. Ancak pH 14 ortamında gerçekleştirilen üretimden çok az miktarda numune elde edilmesi sebebiyle XRD ve FT-IR analizleri gerçekleştirilememiştir.

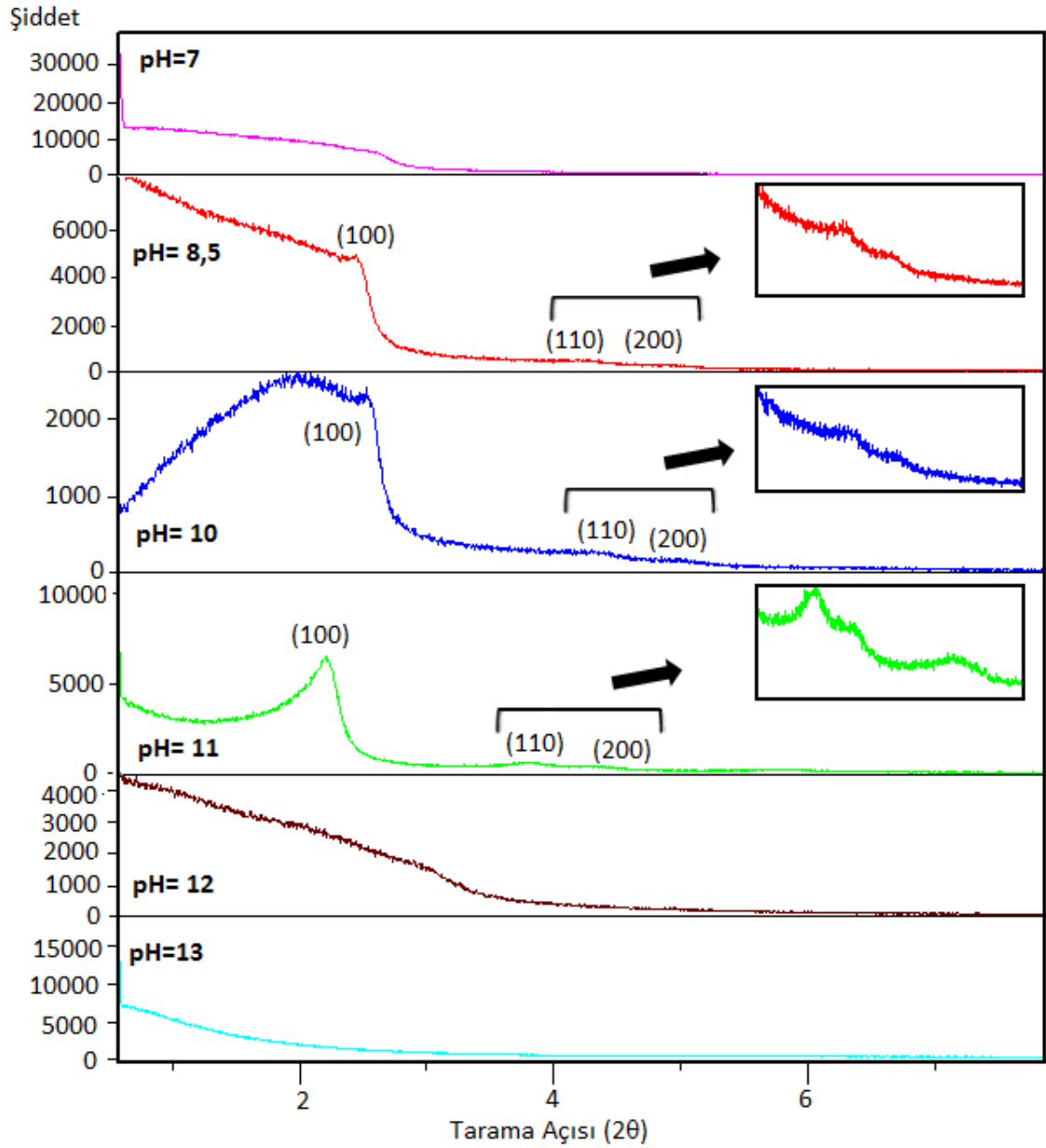
7.3.3.1 XRD analizi

Asidik ve bazik pH'larda üretilen MCM-41 numunelerinin XRD diyagramları $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ($\lambda=0,15406\text{ nm}$) kullanılarak $0,6\text{-}8^{\circ}$ arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir. Asidik ve bazik pH'larda üretilen numunelerin XRD diyagramları sırasıyla Şekil 7.7 ve Şekil 7.8'de verilmiştir.



Şekil 7. 7 Farklı asidik pH'larda üretilen MCM-41 numunelerinin XRD diyagramları

Şekil 7.7'deki asidik pH ortamında üretilen ürünlerin XRD diyagramları incelendiğinde MCM-41 için düzenli altıgen gözenek yapısına işaret eden karakteristik (100), (110) ve (200) piklerinin oluşmadığı açıkça görülmektedir. XRD analizi sonucunda altın madeni atığından MCM-41 üretiminin asidik pH'larda gerçekleşmediği belirlenmiştir.



Şekil 7. 8 Farklı bazik pH'larda üretilen MCM-41 numunelerinin XRD diyagramları

Şekil 7.8'de bazik pH ortamında üretilen MCM-41'lerin XRD diyagramları incelendiğinde MCM-41 için düzenli altıgen gözenek yapısına işaret eden karakteristik (100), (110) ve (200) pikleri, pH 8,5 pH 10 ve pH 11 ortamında üretilen numunelere ait XRD diyagramlarında görülmektedir.

Run ve arkadaşlarının (2004) yapmış olduğu çalışmaya göre (7.1) bağıntısından a_0 değerleri hesaplanmıştır [136]. Hesaplanan a_0 değerleri Çizelge 7.5'te görülmektedir. pH:1, 5, 7, 12 ve 13 için yapılan üretilerin XRD analizinde d_{100} değerleri saptanamadığı

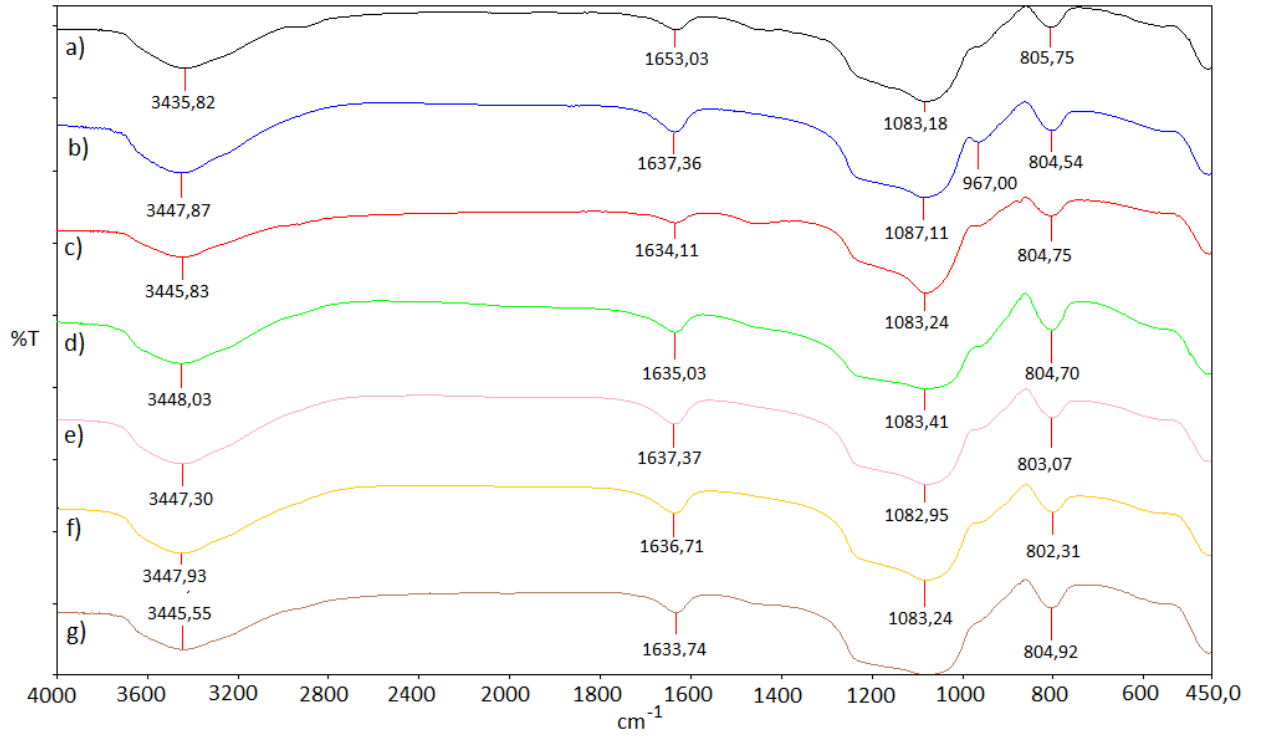
için a_0 değeri hesaplanamamıştır. Çizelge 7.5 'de incelendiğinde en yüksek a_0 değerine pH 11'de üretilen numunenin sahip olduğu görülmüş ve optimum pH değeri 11 olarak belirlenmiştir. Buna ek olarak çizelgedeki 2θ değerleri incelendiğinde pH 8,5 ve pH 10'da bu açının sola kaydığı görülmektedir.

Çizelge 7. 5 Farklı pH'larda üretilen MCM-41'in d_{100} ve a_0 değerleri

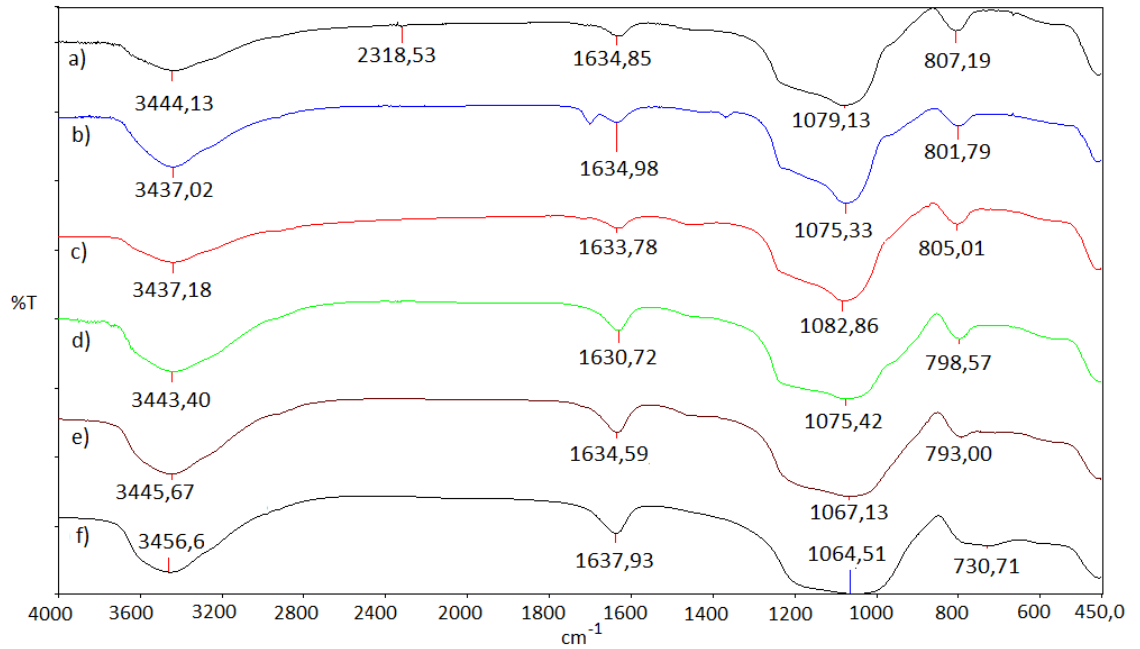
pH	2θ (°)	d_{100}	a_0
2	2,8982	30,4604	35,1726
3	2,1461	34,1327	39,4130
4	2,7126	32,5668	37,6049
6	2,7626	31,9550	36,8985
8,5	1,8669	35,3231	40,7876
10	1,9815	34,5855	39,9359
11	2,4787	35,6466	41,1611

7.3.3.2 FT-IR analizi

Sentezlenen MCM-41 numunelerinin fonksiyonel bağ yapısı $4000-450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki FT-IR Spektrometrik yöntemle incelenmiştir. Asidik ve bazik pH'larda üretilen MCM-41'lerin FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 7.9 ve Şekil 7.10'da verilmiştir.



Şekil 7. 9 Asidik pH'lerde üretilen MCM-41'lerin FT-IR spektrumları a) pH:1, b) pH:2, c) pH:3, d) pH:3,5, e) pH:4, f) pH:5, g) pH:6



Şekil 7. 10 Bazik pH'lerde üretilen ürünleriMCM-41'lerin FT-IR spektrumları a) pH:7, b) pH:8.5, c) pH: 10, d) pH:11, e) pH:12, f) pH:13

Şekillerde verilen FT-IR spektrumları incelendiğinde, $3435,66 \text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında yüzeye tutunan Si-OH ve adsorbe olmuş H-OH bağlarından kaynaklanan titreşimlerin

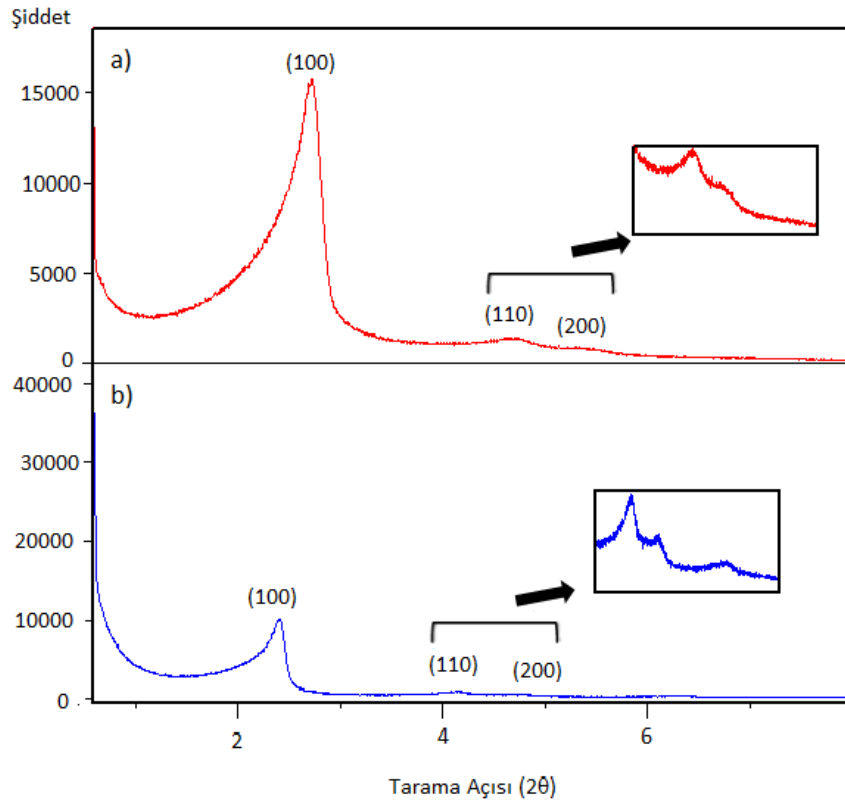
tüm reaksiyon sürelerine ait spektrumlarda varolduğu görülmektedir. $1064-1083\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki yüzeye tutunan H-O-H yapılarının bozunmasından kaynaklanan titreşimlerin varlığı görülmektedir. $730-802\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki simetrik Si-O-Si köprülerinden kaynaklanan titreşimlerin varlığı görülmektedir [140].

7.4 MCM-41'in karakterizasyonu

Saf silika kaynağı olan TEOS'tan üretilen referans MCM-41'in (M_{ss}) karakterizasyonu için, XRD, FT-IR, SEM ve TG/DTG analizleri gerçekleştirilmiştir.

7.4.1 XRD analizi

Kalsinasyon öncesi ve sonrası elde edilen M_{ss} 'in XRD diyagramları $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ($\lambda=0,15406\text{ nm}$) kullanılarak $0,6-8^\circ$ arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir (Şekil 7.11). XRD diyagramları incelendiğinde kalsinasyon sonrası pik şiddetinin arttığı görülmektedir.



Şekil 7. 11 M_{ss} 'in XRD diyagramları a) kalsinasyon sonrası b) kalsinasyon öncesi

Run ve arkadaşlarının (2004) yapmış olduğu çalışmaya göre (7.1) bağıntısından kalsinasyon öncesi ve sonrası elde edilen M_{ss} 'lerin a_0 değerleri hesaplanmıştır [136].

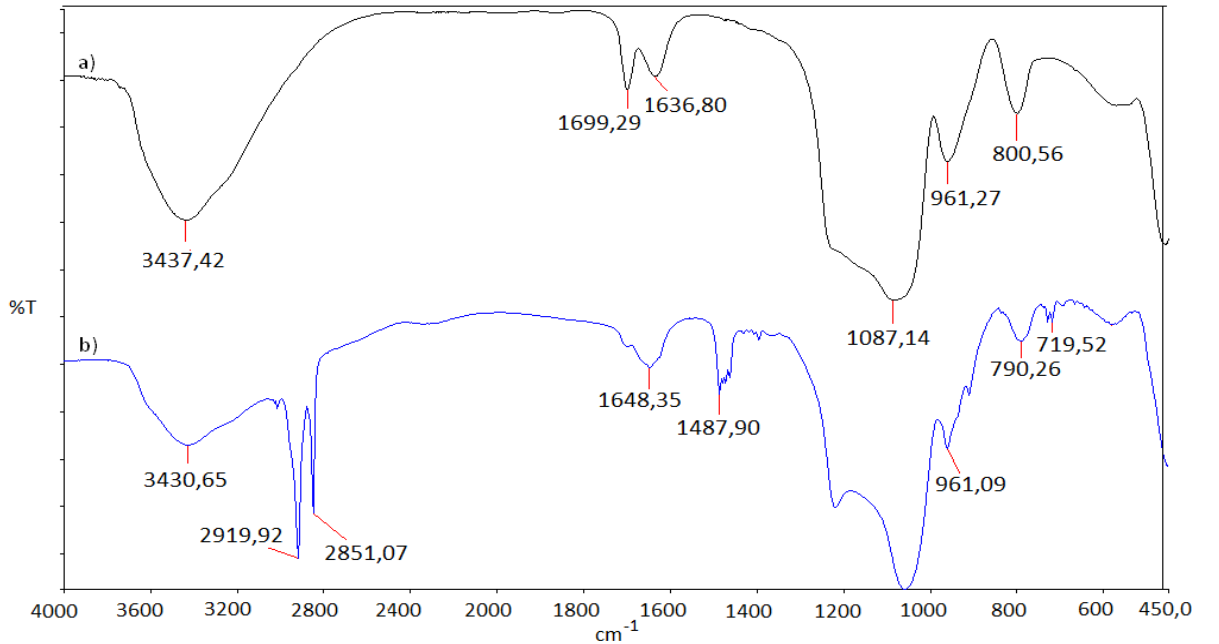
Çizelge 7.7 incelendiğinde kalsinasyon işlemi sonrası 2θ açısının sağa kaydığı görülmektedir.

Çizelge 7. 6 Kalsine M_{SS} 'in d_{100} ve a_0 değeri

M_{SS}	$2\theta (^{\circ})$	d_{100}	a_0
Kalsinasyon sonrası	2,7319	32,3404	37,3434
Kalsinasyon öncesi	2,4225	36,4706	42,1126

7.4.2 FT-IR Analizi

Kalsinasyon öncesi ve sonrası elde edilen M_{SS} 'lerin fonksiyonel bağ yapısı $4000-450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki FT-IR Spektrometresi ile incelenmiştir. Kalsinasyon öncesi ve sonrası elde edilen MCM-41'lerin FT-IR spektrumları Şekil 7.12'de verilmiştir.



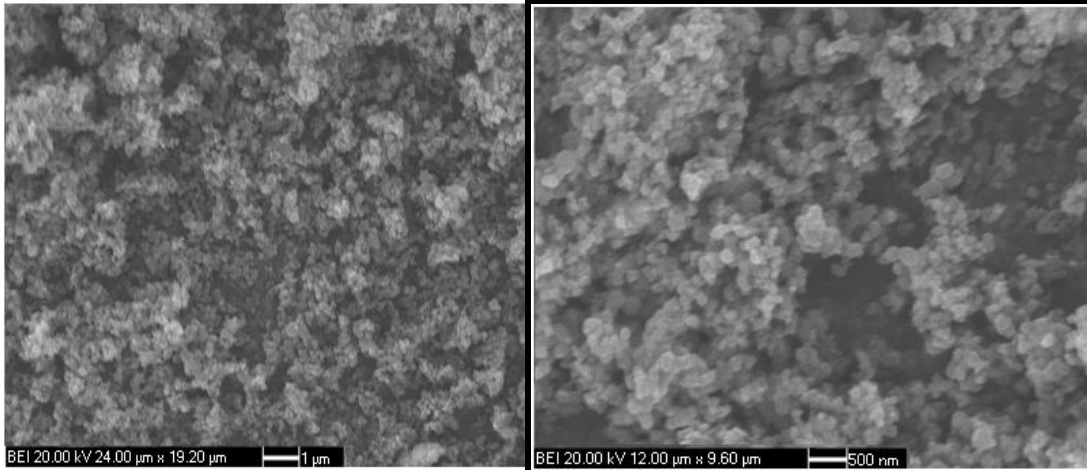
Şekil 7. 12 M_{SS} 'in FT-IR analizi a) kalsinasyon sonrası, b) kalsinasyon öncesi

Şekil 7.12'deki FT-IR spektrumları incelendiğinde, kalsinasyon öncesi numuneye ait spektrumda görülen $2919,92\text{ cm}^{-1}$, $1851,07\text{ cm}^{-1}$ ve $1487,90\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında yüzey aktif maddeden kaynaklanan C-H pikleri görülmektedir. Kalsinasyon işlemi

sonucunda yapıdaki yüzey aktif maddenin yapıdan tamamen uzaklaştığı görülmektedir [150].

7.4.3 SEM analizi

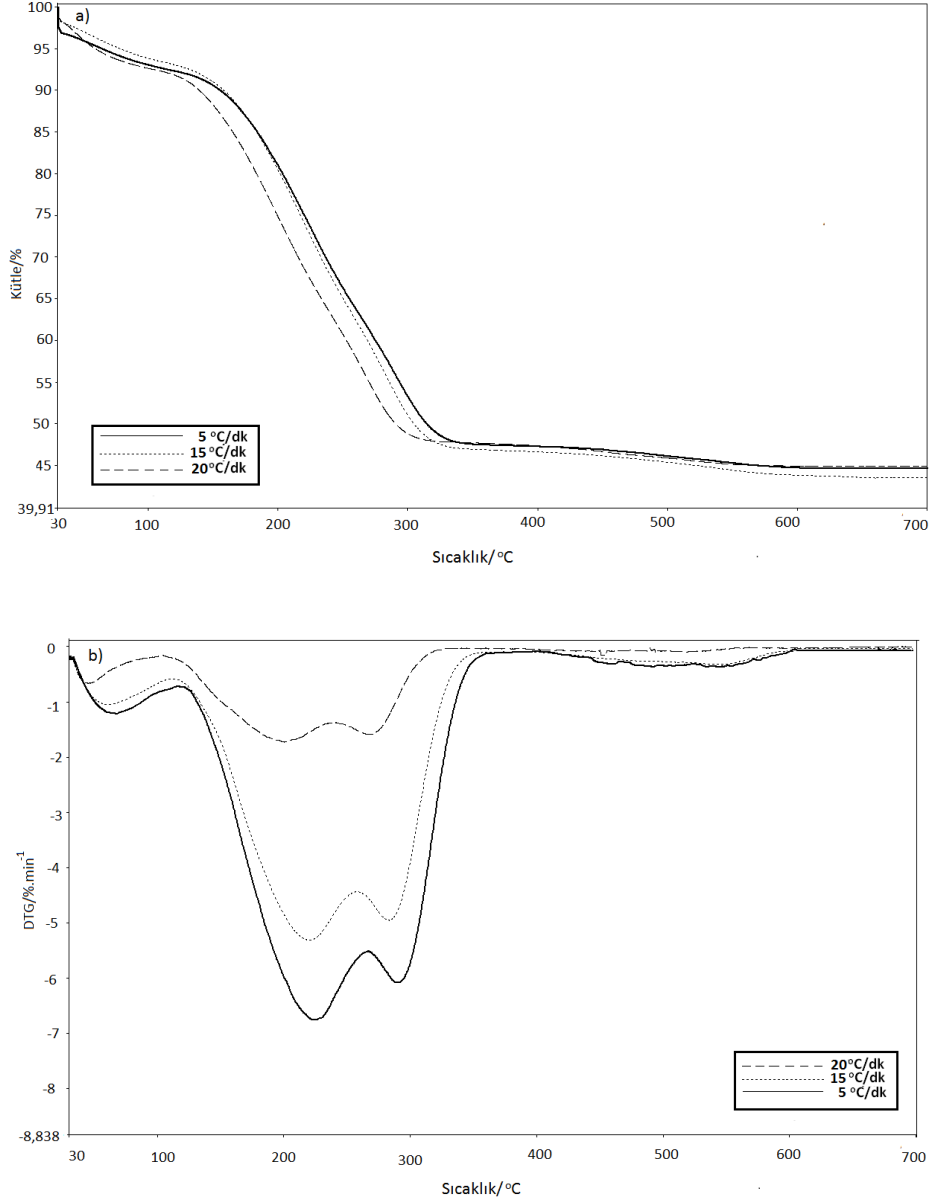
Şekil 7.13'te M_{SS} 'ye ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde hekzagonal yapılı parçacıkların topaklanmış olduğu görülmüştür. Topaklanmamış kısımdaki parçacık boyutları 0,15 ile 0,34 μm aralığında değişmektedir.



Şekil 7. 13 M_{SS} 'i farklı büyütmelerdeki görüntüleri a)5000x, b) 10000x

7.4.4 TG/DTG analizi

Kalsinasyon işlemi öncesinde elde edilen M_{SS} 'in termal özellikleri azot atmosferi altında 5, 15 ve 20 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'lık ısıtma hızlarında 30-700 $^{\circ}\text{C}$ aralığında gerçekleştirilmiştir. M_{SS} 'in bu ısıtma hızlarındaki TG ve DTG eğrileri sırasıyla Şekil 7.14 'te verilmektedir.



Şekil 7. 14 M_{ss} 'in farklı ısıtma hızlarındaki termal analiz eğrileri a)TG b) DTG

TG ve DTG eğrileri incelendiğinde M_{ss} 'nin ağırlık azalmasının üç basamakta gerçekleştiği belirlenmiştir. İlk basamakta $5\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ 'lık ısıtma hızı için $32,49\text{--}104,95\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları arasında yüzey neminin yapıdan ayrılmasından dolayı meydana gelen kütle kaybı, ikinci basamakta ise $104,95\text{--}241,63\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları arasında yüzey aktif maddenin ve silanol yapılarının bozulmasının ilk kademesine bağlı kütle kaybı; üçüncü basamakta ise $241,63\text{--}594,95\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları arasında ise geriye kalan yüzey aktif maddenin bozulmasından kaynaklanan kütle kaybı gözlenmiştir. Tüm ısıtma hızları için kütle kayıplarının gerçekleştiği basamakların başlangıç ve bitiş sıcaklıkları ile meydana gelen kütle kayıpları Çizelge 7.8'de gösterilmektedir.

Çizelge 7. 7 M_{SS}'in farklı ısıtma hızlarında kütle kayıp miktarları

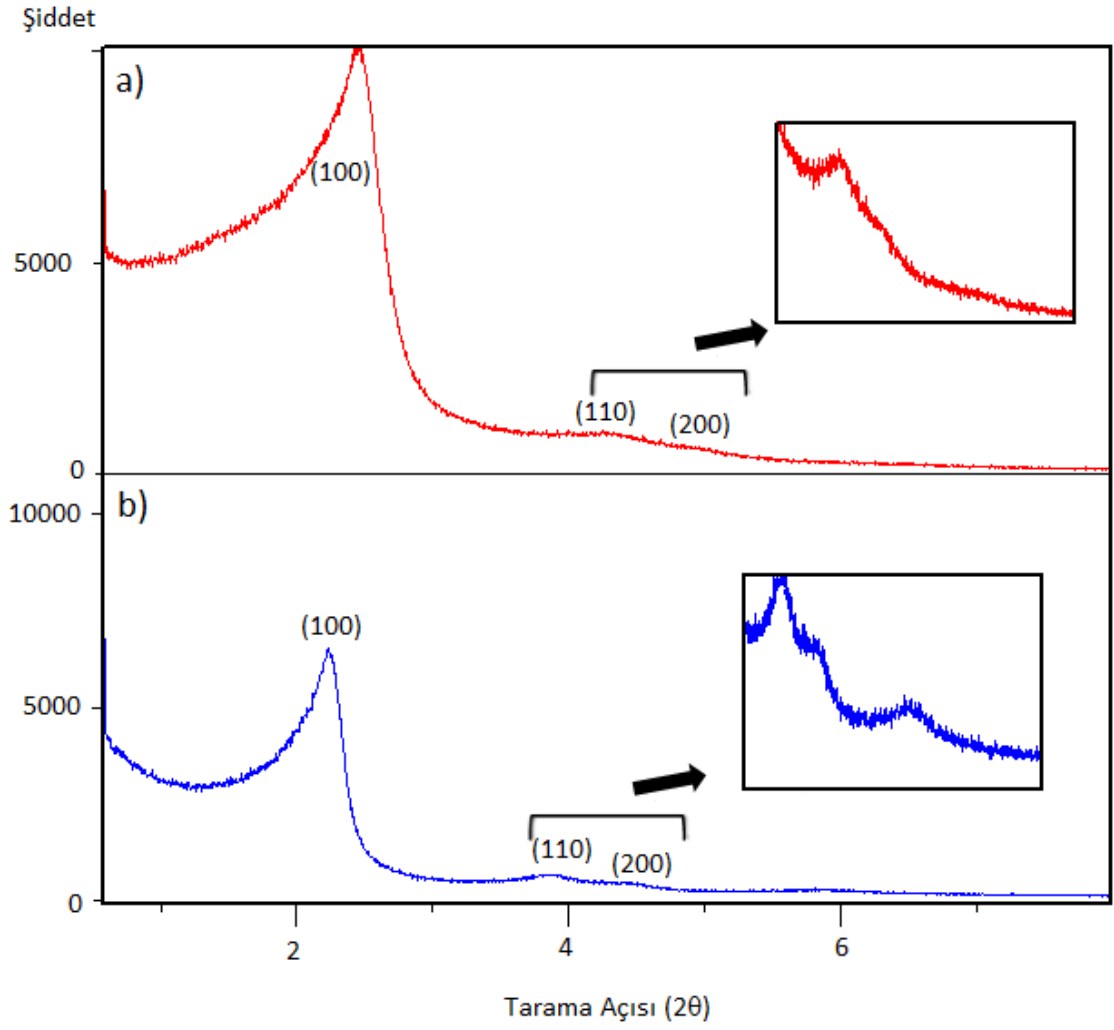
Isıtma Hızı		1. Basamak	2.Basamak	3.Basamak	Toplam ΔY (%)
5 °C/dk	T _i (°C)	32,49	104,95	241,63	
	T _s (°C)	104,95	241,63	594,95	
	ΔY (%)	5,94	29,56	17,91	53,41
15 °C/dk	T _i (°C)	33,62	113,44	258,26	
	T _s (°C)	113,44	258,26	629,57	
	ΔY (%)	4,83	30,44	19,98	55,25
20 °C/dk	T _i (°C)	34,25	119,27	267,25	
	T _s (°C)	119,27	267,25	640,37	
	ΔY (%)	4,49	30,31	17,94	52,74

7.5 M_A'nın karakterizasyonu

Süre, sıcaklık ve pH parametrelerinin MCM-41 üretimi üzerindeki etkisi incelendiğinde yukarıdaki analizlerden de açıkça görüldüğü gibi, M_A üretimi için optimum koşulları 60 dakika, 30 °C ve pH:11 olarak belirlenmiştir. M_A'nın karakterizasyonu için, XRD, FT-IR, XPS, TEM, SEM ve TG/DTG analizleri gerçekleştirilmiştir.

7.5.1 XRD Analizi

Kalsinasyon öncesi ve sonrası elde edilen M_A'nın XRD diyagramları CuKα radyasyonu (λ=0,15406 nm) kullanılarak 0,6-8° arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir (Şekil 7.11). XRD diyagramları incelendiğinde kalsinasyon sonrası pik şiddetinin arttığı görülmektedir.



Şekil 7. 15 M_A 'nın XRD diyagramları a) kalsinasyon sonrası, b) kalsinasyon öncesi

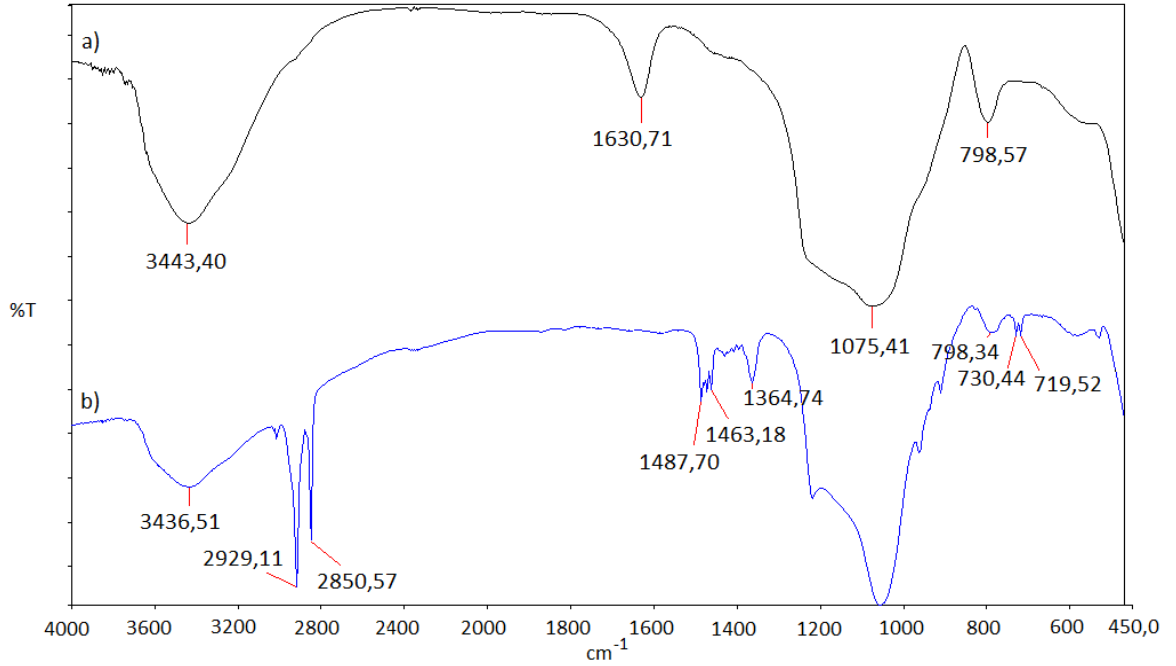
Run ve arkadaşlarının (2004) yapmış olduğu çalışmaya göre (7.1) bağıntısından kalsinasyon öncesi ve sonrası elde edilen M_A 'ların a_0 değerleri hesaplanmıştır [136]. Çizelge 7.9 incelendiğinde kalsinasyon işlemi sonrası 2θ açısının sağa kaydığı görülmektedir.

Çizelge 7. 8 Kalsine M_A 'nın d_{100} ve a_0 değeri

M_A	2θ (°)	d_{100}	a_0
Kalsinasyon sonrası	2,4787	35,6466	41,1611
Kalsinasyon öncesi	2,2800	38,7502	44,7449

7.5.2 FT-IR analizi

Kalsinasyon öncesi ve sonrası elde edilen M_A 'ların fonksiyonel bağ yapısı 4000-450 cm^{-1} dalga boyları arasındaki FT-IR Spektrometresi ile incelenmiştir. Kalsinasyon öncesi ve sonrası elde edilen MCM-41'lerin FT-IR spektrumları Şekil 7.16'da verilmiştir.



Şekil 7. 16 M_A 'nın FT-IR spektrumları a)kalsinasyon sonrası, b)kalsinasyon öncesi

Şekil 7.16'daki FT-IR spektrumları incelendiğinde, kalsinasyon öncesi numuneye ait spektrumda görülen 2919,11 cm^{-1} , 2850,57 cm^{-1} ve 1487, 70 cm^{-1} ve 1463,18 cm^{-1} dalga boylarında yüzey aktif maddeden kaynaklanan C-H pikleri görülmektedir. Kalsinasyon işlemi sonucunda yapıdaki yüzey aktif maddenin yapının tamamen uzaklaştığı görülmektedir [150].

7.5.3 XPS analizi

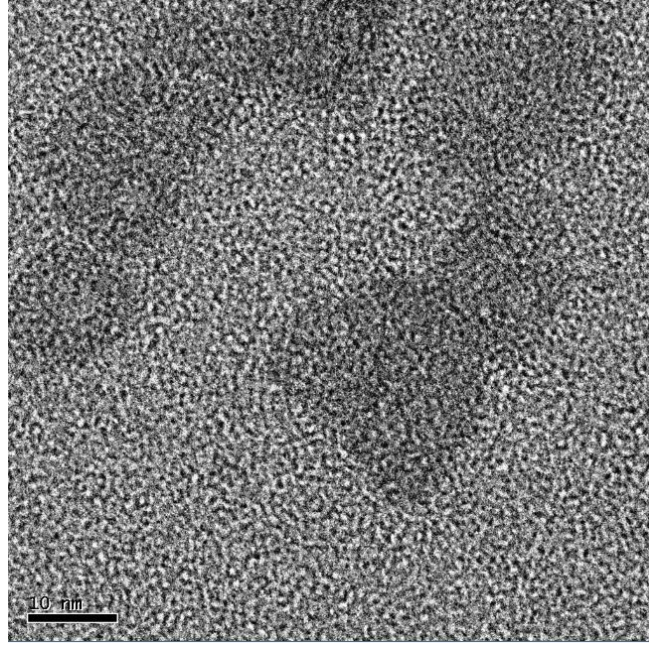
M_A 'nın elementel analizi XPS yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve yapıda bulunması beklenen silisyum, alüminyum ve oksijen pikleri görülmüştür. Ayrıca kalsinasyon sonucu yapıda kalan yüzey aktif maddeden kaynaklanan düşük atomik konsantrasyondaki C bağları görülmektedir. Çizelge 7.10'da yapı içerisindeki bağlar ve sahip oldukları bağ enerjileri gösterilmektedir.

Çizelge 7. 9 M_A'nın XPS analiz sonuçları

Bağlar	Pozisyon	h _ν (eV)	Atomik Konsantrasyon (%)
Al-O	74,5	941,84	1,18
C-C/C-H	284,35	1213,81	0,82
C-O	285,46	693,18	0,47
C=O	286,97	331,38	0,22
O-Si	532,63	2644,42	60,98
OH	534,69	9774,51	2,25
Si-O	103,3	39451,23	32,62
Si-OH	104,75	1753,2	1,45

7.5.4 TEM analizi

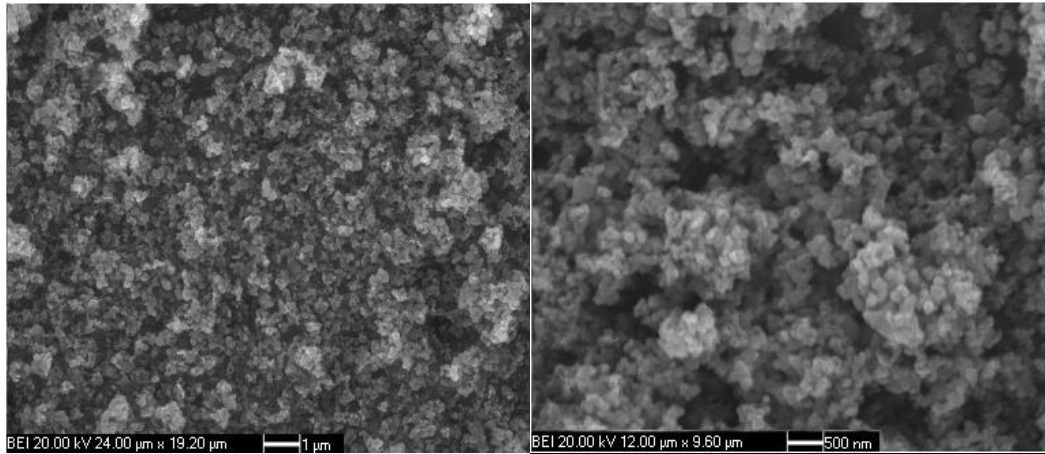
M_A'nın hekzagonal gözenek yapısını aydınlatmak amacıyla TEM analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.17). M_A'nın TEM analizi incelendiğinde hekzagonal yapılı parçacıkların topaklanmış olduğundan dolayı parçacıklar olduklarından büyük görülmektedir. Hekzagonal düzenli yapıların boyutları ise 3-4 nm arasında değişmektedir.



Şekil 7. 17 M_A' 'nin TEM görüntüleri

7.5.5 SEM analizi

Şekil 7.18'de M_A' 'ya ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde hekzagonal yapıli parçacıkların topaklanmış olduğu görülmüştür. Topaklanmamış kısımdaki parçacık boyutları 0,17 ile 0,35 μm aralığında değışmektedir. Buna ek olarak M_A' 'nin morfolojik yapısının M_{SS} 'ye benzediği görülmüştür.

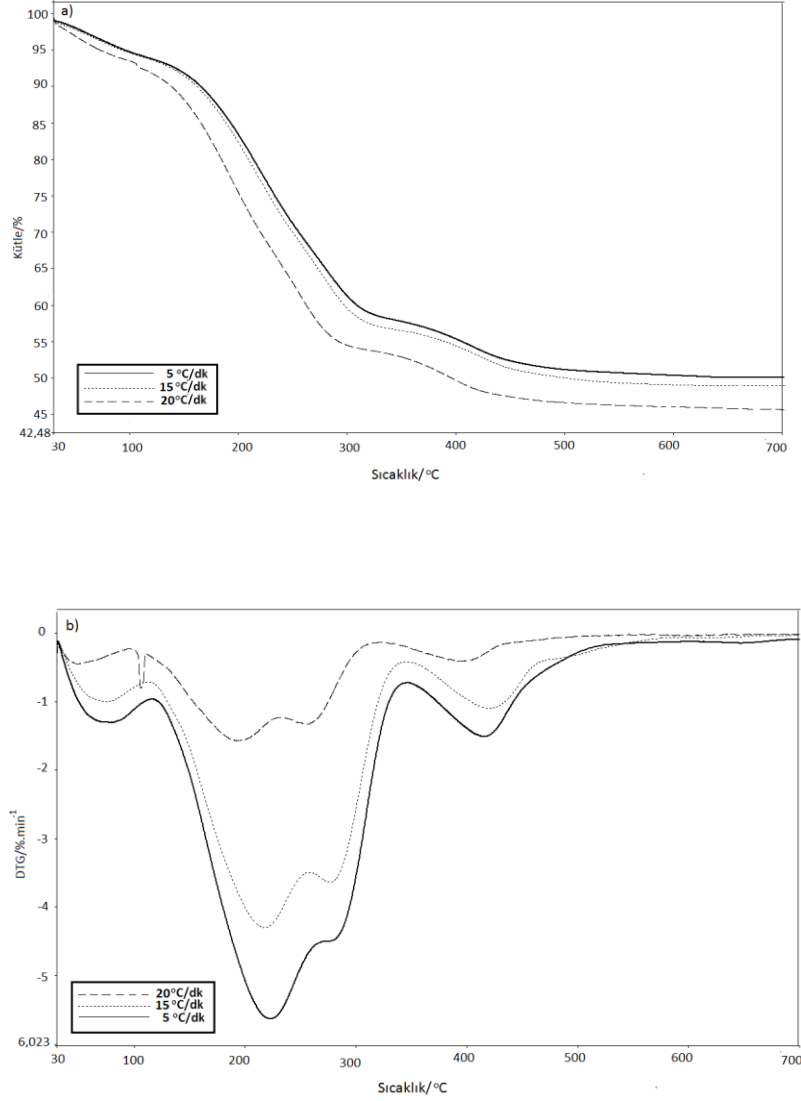


Şekil 7. 18 M_A' 'nin farklı büyütmelerdeki görüntüleri a) 5000x, b) 10000x

7.5.6 TG/DTG analizi

Kalsinasyon işlemi öncesinde elde edilen M_A 'nın termal özellikleri azot atmosferi altında 5, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında 30-700 °C aralığında gerçekleştirilmiştir.

M_A 'nın bu ısıtma hızlarındaki TG ve DTG eğrileri sırasıyla Şekil 7.18'de verilmektedir



Şekil 7. 19 M_A 'nın farklı ısıtma hızlarındaki termal analiz eğrileri a) TG, b) DTG

TG ve DTG eğrileri incelendiğinde M_A 'nın ağırlık azalmasının üç basamakta gerçekleştiği belirlenmiştir. İlk basamakta 5 °C/dk'lık ısıtma hızı için 32,83-97,04 °C sıcaklıkları arasında yüzey neminin yapıdan ayrılmasından dolayı meydana gelen kütle kaybı, ikinci basamakta ise 97,04-322,59°C sıcaklıkları arasında yüzey aktif maddenin bozulmasının ilk kademesine bağlı kütle kaybı; üçüncü basamakta ise 322,59-597,08 °C sıcaklıkları

arasında ise geriye kalan yüzey aktif maddenin ve silanol yapılarının bozulmasından kaynaklanan kütle kaybı gözlenmiştir. Tüm ısıtma hızları için kütle kayıplarının gerçekleştiği basamakların başlangıç ve bitiş sıcaklıkları ile meydana gelen kütle kayıpları Çizelge 7.11’de gösterilmektedir.

Çizelge 7. 10 M_A’nın farklı ısıtma hızlarındaki kütle kayıp miktarları

Isıtma Hızı		1. Basamak	2.Basamak	3.Basamak	Toplam ΔY (%)
5 °C/dk	T _i (°C)	32,83	97,04	322,59	
	T _s (°C)	97,04	322,59	597,08	
	ΔY (%)	4,81	39,90	7,76	52,47
15 °C/dk	T _i (°C)	33,85	114,38	345,31	
	T _s (°C)	114,38	345,31	635,74	
	ΔY (%)	4,72	37,30	7,72	49,74
20 °C/dk	T _i (°C)	34,04	116,81	346,25	
	T _s (°C)	116,81	346,25	648,36	
	ΔY (%)	4,94	36,06	7,83	48,84

7.6 M_A ve M_{SS}’in Kinetik Analizleri

Kalsine edilmemiş M_A ve M_{SS}’in yapılarında bulunan yüzey aktif maddenin (HDTMA-bromür) yapıdan uzaklaştırılmasının kinetikleri, TG ve DTG grafikleri kullanılarak Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ve Freidman (FR) modelleri ile incelenmiştir.

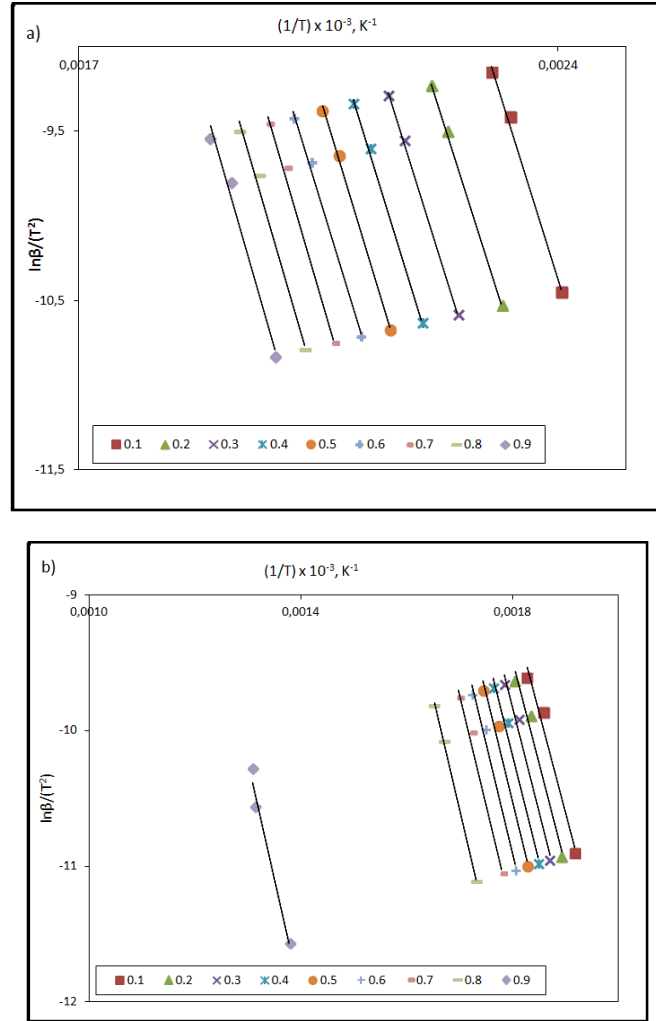
7.6.1 KAS serbest kinetik modeli

M_A ve M_{SS} 'in kinetik parametreleri KAS kinetik modeli kullanılarak hazırlanmıştır.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{Eg(x)} - \frac{E}{RT} \quad (7.2)$$

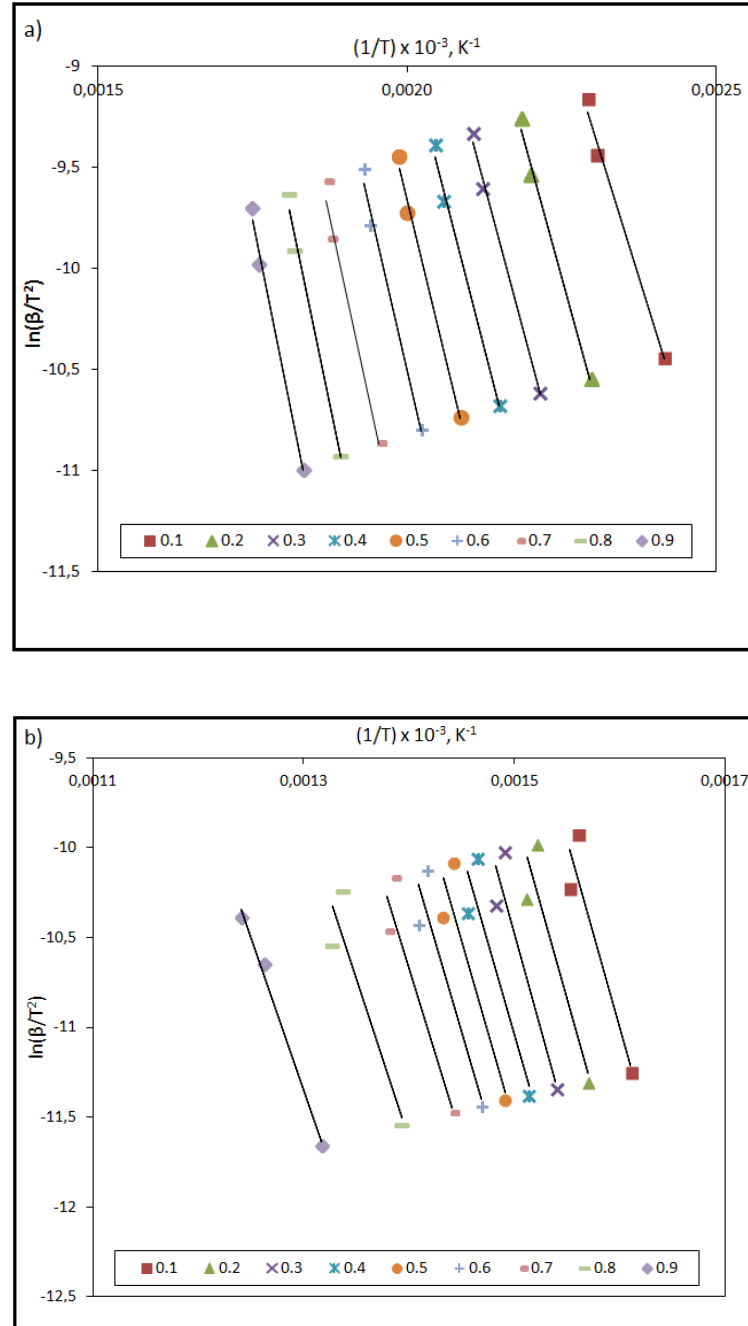
Kalsine edilmemiş M_A ve M_{SS} 'in yapılarında bulunan HDTMA-bromürün yapıdan uzaklaştırılmasının kinetik parametreleri izotermal olmayan koşullarda KAS serbest kinetik modeli kullanılarak hesaplanmıştır.

Kalsine edilmemiş M_{SS} 'in yapısında bulunan HDTMA-bromürün bozunma reaksiyonu için hesaplanan KAS eğrileri 2. ve 3. reaksiyon adımları için Şekil 7.20'de verilmektedir.



Şekil 7. 20 M_{SS} 'nin farklı basamaklar için hesaplanan KAS eğrileri a) 2. Basamak, b) 3. basamak

Kalsine edilmemiş M_A 'nın yapısında bulunan HDTMA-bromürün bozunma reaksiyonu için hesaplanan KAS eğrileri 2. ve 3. reaksiyon adımları için Şekil 7.21'de verilmektedir.



Şekil 7. 21 M_A 'nın farklı basamaklar için hesaplanan KAS eğrileri a) 2. Basamak, b) 3. Basamak

Farklı ısıtma hızlarındaki, HDTMA-bromürün bozunma reaksiyonları kinetik parametrelerinin belirlenmesinde aşağıdaki (7.3) eşitliği temel alınmıştır.

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2} \right) = \ln \left(\frac{A_{\alpha} E_{\alpha}}{Rg(\alpha_i)} \right) - \left(\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \right) \quad (7.3)$$

Bu yöntemle göre verilen herbir dönüşüm faktörü ($\alpha=0.1-0.9$) için eşitliğin sol tarafına karşılık $1/T$ grafiği çizilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi değeri hesaplanmıştır [150, 151].

Çizelge 7.10’da M_{SS} ve M_A 2. ve 3. reaksiyon basamaklarındaki herbir dönüşüm faktörü için KAS metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri verilmektedir.

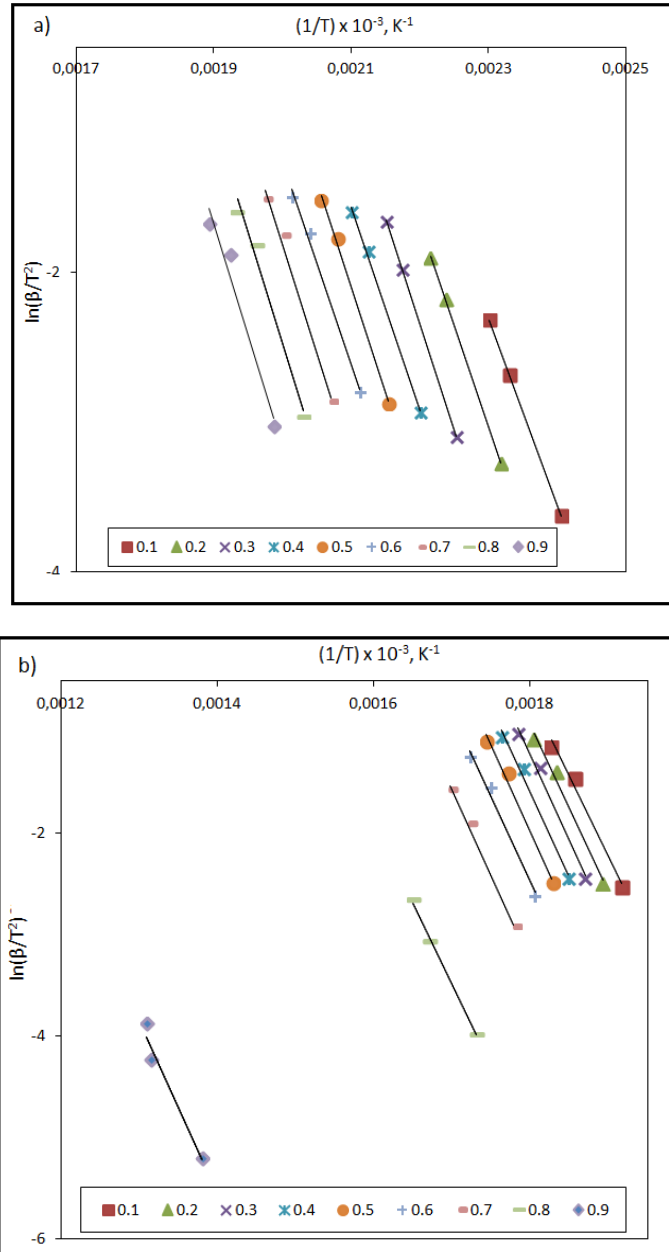
Çizelge 7. 11 M_{SS} ve M_A için KAS yöntemi ile hesaplanan E_a değerleri

α	M_{SS}		M_A	
	E_a (kJ/mol)		E_a (kJ/mol)	
	2. Basamak	3. Basamak	2. Basamak	3. Basamak
0,1	107,63	122,52	82,58	172,95
0,2	105,65	125,97	92,63	173,36
0,3	106,59	128,90	95,63	174,47
0,4	108,15	129,74	99,33	172,15
0,5	110,64	132,26	102,90	170,12
0,6	111,02	133,69	111,11	166,46
0,7	114,50	135,14	118,36	159,52
0,8	114,81	136,92	122,65	149,69
0,9	116,66	142,99	124,04	142,22
Ortalama E_a değerleri	110,63±3,96	132,01±6,11	105,47±14,47	164,26±11,64

7.6.2 FR kinetik modeli

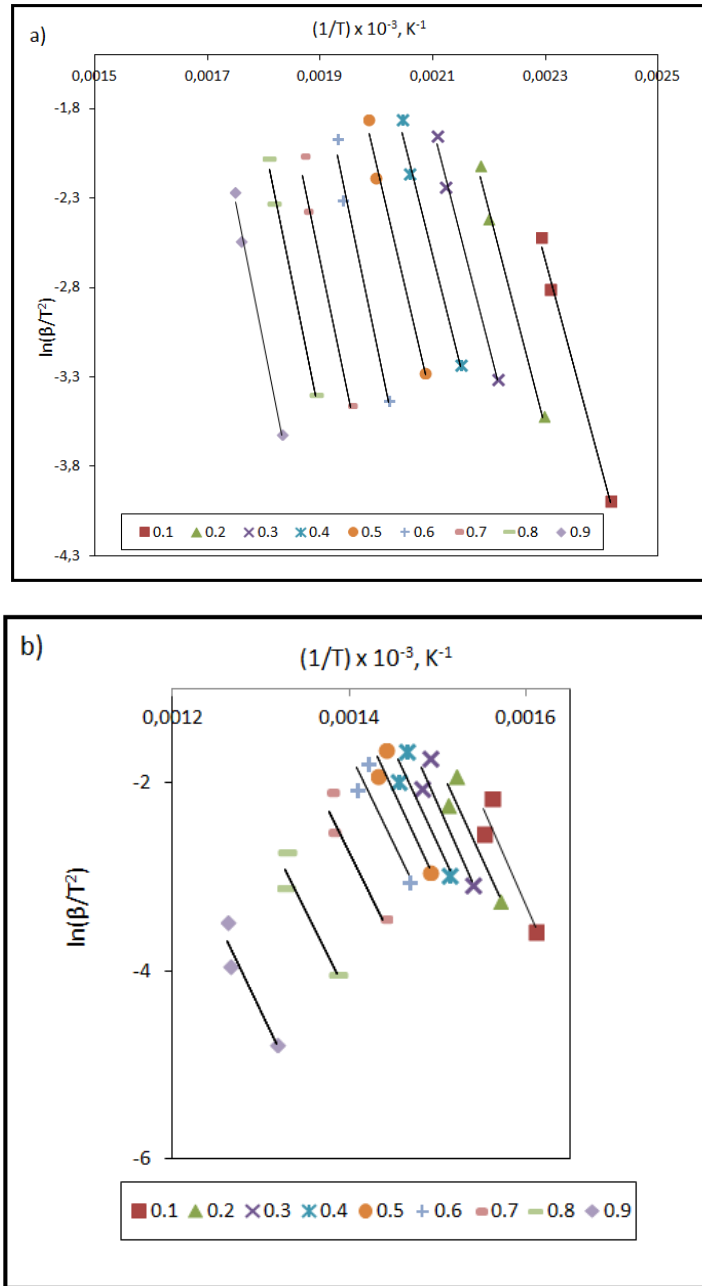
M_A ve M_{SS} 'in kinetik parametreleri FR kinetik modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Kalsine edilmemiş M_A ve M_{SS} 'in yapılarında bulunan HDTMA-bromürün yapıdan uzaklaştırılmasının kinetik parametreleri izotermal olmayan koşullarda FR kinetik modeli kullanılarak hesaplanmıştır.

Kalsine edilmemiş M_{SS} 'in yapısında bulunan HDTMA-bromürün bozunma reaksiyonu için hesaplanan FR eğrileri 2. ve 3. reaksiyon adımları için Şekil 7.22'de verilmektedir.



Şekil 7. 22 M_{SS} 'nin basamaklar için hesaplanan FR eğrileri a) 2. Basamak, b) 3. basamak

Kalsine edilmemiş M_A 'nın yapısında bulunan HDTMA-bromürün bozunma reaksiyonu için hesaplanan FR eğrileri 2. ve 3. reaksiyon adımları için Şekil 7.23'de verilmektedir



Şekil 7. 23 M_A 'nın farklı basamaklar için hesaplanan FR eğrileri a) 2. Basamak, b) 3. basamak

Farklı ısıtma hızlarındaki, HDTMA-bromürün bozunma reaksiyonları kinetik parametrelerinin belirlenmesinde aşağıdaki (7.4) eşitliği temel alınmıştır.

$$\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln (A_{\alpha} f(\alpha_i)) - \left(\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \right) \quad (7.4)$$

Bu yöntemle göre verilen herbir dönüşüm faktörü ($\alpha=0.1-0.9$) için eşitliğin sol tarafına karşılık $1/T$ grafiği çizilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi değeri hesaplanmıştır [152].

Çizelge 7.13'te M_{SS} ve M_A için FR yöntemi ile hesaplanan E_a değerleri verilmektedir.

Çizelge 7. 12 M_{SS} ve M_A için FR yöntemi ile hesaplanan E_a değerleri

α	M_{SS}		M_A	
	E_a (kJ/mol)		E_a (kJ/mol)	
	2. Basamak	3. Basamak	2. Basamak	3. Basamak
0,1	104,47	130,31	96,36	180,09
0,2	111,86	137,53	100,85	172,86
0,3	117,62	141,11	101,27	176,67
0,4	112,12	139,59	105,55	169,51
0,5	116,38	141,06	112,18	169,41
0,6	112,26	140,49	124,73	159,06
0,7	120,10	139,50	126,97	159,94
0,8	122,49	134,50	126,61	158,03
0,9	125,04	141,94	130,47	163,89
Ortalama E_a değerleri	115,82±6,35	138,45±3,80	113,89±13,39	167,72±7,98

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada şimdiye kadar MCM-41'in üretiminde Si kaynağı olarak kullanılmayan altın madeni atığı kullanılmıştır. Bergama altın madeni atığından MCM-41 sentezlenmiş ve deneysel parametreler incelenmiştir. Bunun için öncelikle altın madeni atığının XRF ve XRD enstrümental analizleri gerçekleştirilerek; MCM-41'in sentezinde temel hammadde olarak kullanılacak olan Si'yi yapısında yüksek miktarda içerdiği kanıtlanmıştır. XRF analizi sonucunda altın madeni atığının %77,7 oranında içerdiği bunun yanında başka yapılarında (Al_2O_3 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 , MoO_3 ve BaO) bulunduğu saptanmıştır. MCM-41 üretimi için gerekli olan Si yapısını altın madeni atığından ekstrakte etmek için ultrasonik ve füzyon yöntemi olmak üzere iki farklı yöntem denenmiştir. Ultrasonik ve füzyon yöntemlerinden elde edilen çözeltilerin ICP/OES analizleri gerçekleştirilmiş, çözeltilerin Si içerikleri sırasıyla 5470 mg/L, 28030 mg/L olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla füzyon yönteminin daha etkili olduğu görülmüş ve deneysel çalışmalarda füzyon yöntemi (NaOH/Atık:1) ile elde edilen Si çözeltisi kullanılmıştır.

Altın madeni atığından sentezlenen MCM-41'in üretimini etkileyen reaksiyon süresi, sıcaklık ve pH parametreleri incelenmiştir.

Reaksiyon süresinin etkisini incelemek amacıyla, üretim farklı sürelerde (15, 30, 60, 90 ve 180 dakika) gerçekleştirilmiş ve optimum sürenin belirlenmesi amacıyla XRD ve FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon parametresinin belirlenmesi için yapılan deneylerde sıcaklık 50 °C'de sabit tutulmuştur. Elde edilen XRD diyagramları göz önüne

alınarak, d_{100} parametresinden $a_0 = 2 \cdot d_{hkl} / \sqrt{3}$ eşitliği ile hekzagonal birim hücre parametresi (a_0) hesaplanmıştır. Literatür taramalarından en yüksek a_0 sahip olan numunenin optimum numune olduğu bilinmektedir. Farklı reaksiyon sürelerinde üretilen MCM-41'lerin XRD diyagramları incelendiğinde MCM-41'in düzenli altıgen gözenek yapısına işaret eden karakteristik (100), (110) ve (200) karakteristik piklerinin varlığı görülmüştür. Bu analiz ile elde edilen d_{100} parametreleri kullanılarak, en yüksek a_0 değeri 40,1199 olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla MCM-41 için optimum reaksiyon süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda FT-IR analizleri incelendiğinde, 15 dakika reaksiyon süresinde elde edilen ürün dışında diğer ürünlerin tamamen MCM-41'in karakteristik piklerine sahip olduğu görülmüştür.

Reaksiyon sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla, farklı reaksiyon sıcaklıklarında (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C ve 70 °C), reaksiyon süresi 60 dakikada sabit tutularak, üretilen MCM-41'lerin XRD diyagramları incelendiğinde MCM-41'e ait karakteristik (100), (110) ve (200) karakteristik piklerinin varlığı görülmüştür. Bu analiz ile elde edilen d_{100} parametreleri kullanılarak, en yüksek a_0 değeri 30 °C'de üretilen ürün için 41,1611 olarak hesaplanmıştır. Bundan dolayı MCM-41 için optimum sıcaklık 30 °C olarak belirlenmiştir. FT-IR analizleri incelendiğinde, farklı sıcaklıklarda üretilen tamamen MCM-41'in karakteristik piklerine sahip olduğu görülmüştür.

Üretim üzerine pH'nın etkisini incelemek amacıyla, reaksiyon süresi 60 dakikada, reaksiyon sıcaklığı 30 °C'de sabit tutularak, farklı asidik (pH: 1-6) ve bazik pH'larda (pH: 7-14) MCM-41 üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan ve XRD analizlerine göre MCM-41 üretiminin asidik pH'larda gerçekleşmediği görülmüştür. Bazik pH'larda üretilen MCM-41'lerin XRD diyagramları incelendiğinde ise MCM-41, pH 12 ve pH 13 dışındaki tüm pH ortamlarında MCM-41 yapısının olduğu görülmektedir. Buna ek olarak pH 14 gerçekleştirilen üretim sonucunda ürün elde edilememiştir. XRD analizi ile elde edilen d_{100} parametreleri kullanılarak, en yüksek a_0 değeri 41,1611 olarak hesaplanmış ve bu değer pH 11'de üretilen ürüne ait olduğu görülmüştür. FT-IR analizleri incelendiğinde, elde edilen ürünlerin karakteristik piklere sahip olduğu görülmüştür. Bu bilgiler ışığında optimum pH 11 olarak belirlenmiştir.

Altın madeni atığından üretilen MCM-41'in (M_A) sentez mekanizması için optimum koşullar (30 °C, 60 dakika ve pH 11) belirlendikten sonra, karşılaştırma yapmak

amacıyla saf silika kaynağı olan TEOS'tan MCM-41 (M_{SS}) sentezi gerçekleştirilmiştir. M_{SS} 'in karakterizasyonu için, XRD, FT-IR, SEM ve TG/DTG analizleri ve M_A 'nın karakterizasyonu için, XRD, FT-IR, XPS, TEM, SEM ve TG/DTG analizleri gerçekleştirilmiştir. M_{SS} ve M_A 'nın XRD ve FT-IR analizleri hem kalsinasyon öncesi hem de kalsinasyon sonrası gerçekleştirilip kalsinasyonun etkisi incelenmiştir. XRD ve FT-IR analizleri incelendiğinde kalsinasyonun yüzey neminin, yüzey aktif madde ve silanol yapılarının yapıdan uzaklaşmasını sağladığı görülmüştür.

M_{SS} ve M_A 'nın analizleri temel alınarak Kissenger-Akahire-Sunose (KAS) kinetik yöntemine ve Friedman (FR) kinetik yöntemine göre kinetikleri incelenmiştir. KAS yöntemine göre M_A 'nın 2.basamak ve 3.basamak için E_a değerleri sırasıyla $105,47 \pm 14,47$ ve $164,26 \pm 11,64$; M_{SS} 'in 2.basamak ve 3.basamak E_a değerleri sırasıyla $110,63 \pm 3,96$ ve $132,01 \pm 6,11$ olarak hesaplanmıştır. FR yöntemine göre M_A 'nın 2.basamak ve 3.basamak için E_a değerleri sırasıyla $113,89 \pm 13,39$ ve $167,72 \pm 7,98$; M_{SS} 'in 2.basamak ve 3.basamak E_a değerleri sırasıyla $115,82 \pm 6,35$ ve $138,45 \pm 3,80$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler sonucunda bu iki kinetik yöntemin birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, yapılan tez çalışmasıyla MCM-41'in dumanlı silika, sodyum silikatlar, TEOS, TMOS gibi pahalı silika kaynakları yerine Bergama altın madeni atığı kullanarak üretilebileceği görülmüştür. Böylece mezogözenekli malzemelerin üretiminde altın madeni atık kullanımı ile üretim maliyeti düşecektir. Ayrıca bu çalışma sayesinde her sene yüksek miktarda elde edilen atığın hammadde olarak kullanılmasıyla, bu atığa yeni bir kullanım alanı yaratılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Çıracı, S. (2005). "Nanoteknolojinin Doğuşu: Türkiye' de Nanoteknoloji", Bilim ve Teknik, 8.
- [2] Nowack, B. ve Bucheli, T.D. (2007). "Occurrence, Behavior and Effects of Nanoparticles in The Environment, Environmental Pollution", 150(1):5-22.
- [3] Goldman, L. ve Coussens, C. (2005). "Implications of Nanotechnology for Environmental Health Research", Environmental Health Sciences, Research and Medicine, 70:6-9.
- [4] Handy R.D., Owen, R. ve Valsami-Jones E. (2008). "The Ecotoxicology of Nanoparticles and Nanomaterials: Current Status", Knowledge Gaps, Challenges, and Future Needs, Ecotoxicology, 17:315-325.
- [5] Rouquerol F., Rouquerol, J. ve Sing, K. , (1999). "Adsorption by Powders and Porous Solid", Academic Press, Great Britian, 205.
- [6] Özeydin, Z., (2007), Mezogözenekli Cu-MCM-41 İle Yüksek Sıcaklıkta Proses Gazı Desülfürizasyonu, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [7] Oye, G., Sjöblom, J., ve Stöcker, M., (2001). Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range, Advances in Colloid and Interface Science, 89-90, 439-466.
- [8] Tosun N., (2005). Mezogözenekli Katıların Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

- [9] Taguchi, A., ve Schüth, F., (2004). "Ordered mesoporous materials in catalysis, Microporous and Mesoporous Materials", 77:1-45.
- [10] Akça B. (2006). Synthesis And Characterization of Co-Pb/SBA-15 Mesoporous Catalysts, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [11] Baytaş A.C., (2006). "Gözenekli Ortamlarda Taşınım Olayı", İTÜ Dergisi Fen Bilimleri, 4:3-13.
- [12] Beck, J.S., Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W.C. ve Vartuli, J.C., (1992). "Ordered mesoporous molecular sieves synthesis by a liquid-crystal template mechanism", Letters to Nature, 359: 710-712.
- [13] Chen C., Li H. ve Davis M., (1993). "Studies on Mesoporous Materials I. Synthesis and Characterization of MCM-41, Microporous Materials", 2: 17-26.
- [14] Solmaz A., (2007). Vanadyum, Molibden ve Niobyum ile Aktifleştirilmiş MCM-41 Katalizörlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [15] Ali B.A., (2010). Sorption of C₈ Aromatics on MCM-41, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [16] Ciesla, U. ve Schüth, F., (1999). "Ordered Mesoporous Materials, Microporous and Mesoporous Materials", 27: 131-149.
- [17] Vartuli, J.C., Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Chu, A.S., McCullen, S.B., Jhonson, I.D., ve Sheppard, E.W., (1994a). "Synthesis of Mesoporous Materials: Liquid-Crystal Templating versus Intercalation of Layered Silicates", Chem.Mater., 6, 2070-2077.
- [18] Kresge C.T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C. ve Beck J. S., (1992). "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism", Nature, 359, 710-712.
- [19] Güçbilmez,Y.,(2010). "MCM-41 Ve MCM-48 Türü Katalizörlerin Üretimi ve Karakterizasyonu", Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi Cilt: XXIII, Sayı:1.

- [20] Eroğlu Ş., (2011). Kimyasal Buhar Reaksiyon Yöntemi ile Nanokristal Malzemelerin Sentezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- [21] TÜBİTAK Nanoteknoloji Strateji Grubu (2004). “Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri Vizyon 2023 Projesi”, Ankara, Türkiye.
- [22] Ju-Nam, Y. ve Lead, J.R. (2008). “Manufactured Nanoparticles: An Overview of Their Chemistry”, Interactions and Potential Environmental Implications, Science of The Total Environment, 400:396-414.
- [23] O’Connell M.J. (2006). “Carbon Nanotubes Properties and Applications”, Boca Raton London New York USA, 18-31.
- [24] Sharifzadeh, M. (2006). Nanotechnology Sector Report, Cronus Capital Markets, 1st Quarter.
- [25] Demirel Ö.R., (2007). Askeri Malzemelerde Nanoteknoloji Kullanımı, İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [26] Zhang L. ve Webster T.J., (2009). “Nanotechnology and nanomaterials: Promises for Improved Tissue Regeneration”, Nano Today, 4:66-80.
- [27] Özkan İ., (2006). Nanoteknolojik Yöntemler ile Malzemenin Yüzey Özelliklerinin İyileştirilmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- [28] Okuyucu, H. (2010). Acta mater. Vol: 45, No: 11.
- [29] Luther, W., (2004). “International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology”, Mart 2004.
- [30] Willems and van der Willenberg (W & W), (2005). “NRM Nanoroadmap Project: Roadmap Report on Nanoparticles”, Ekim 2005.
- [31] Gwinn M.R., (2011). “Nanomaterials: Potential Ecological Uses and Effects”, Encyclopedia of Environmental Health, s:1-11.
- [32] Gajewicz A., Rasulev B., Dinadayalane T.C., Urbaszek P., Puzyn T., Leszczynska D. ve Leszczynski J., (2012). “Advancing risk assessment of engineered nanomaterials: Application of Computational Approaches”, Advanced Drug Delivery Reviews, 64:1963:1693.

- [33] Linkov I., Steevens J., Adlakha-Hutcheon G., Bennett E., Chappell M., Colvin V., Davis J.M., Davis T., Elder A., Hansen S.F., Hakkinen P.B., Hussain S.M., Karkan D., Korenstein R., Lynch I., Metcalfe C., Ramadan A.B. ve Satterstrom K., (2009). "Emerging methods and tools for environmental risk assessment, decision-making, and policy for nanomaterials: summary of NATO Advanced Research Workshop", J. Nanopart. Res., 11:513-527.
- [34] Puzyn T., Leszczynski J. ve Cronin T.D., (2010). Recet Advances in QSAR Studies Methods and Applications, Springer Dordrecht Heidelberg London, New York.
- [35] Agasti S. S., Rana S., Park M. H., Kim C. H., You C. C. ve Rotello V. M. (2010). "Nanoparticles for Detection and Diagnosis, Advanced Drug Delivery Reviews", 62:316–328.
- [36] Venkataraman S., Hedrick J.L., Ong Z.Y., Yang C., Ee P.L.R., Hammond P.T. ve Yang Y.Y., (2011). "The Effects of Polymeric Nanostructure Shape on Drug Delivery, Advanced Drug Delivery Reviews", 63:1228-1246.
- [37] TÜSiAD, (2008). "Uluslar arası Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye, TÜSAD Rekabet Stratejileri Dizisi-11", Kasım 2008, Yayın No. TÜSiAD-T/2008-11/474.
- [38] Holister P., (2002). Nanotech: The Tiny Revolution, CMP Cientifica.
- [39] Dreher, K.L. (2004). "Health and Environmental Impact of Nanotechnology: Toxicological Assessment of Manufactured Nanoparticles", Toxicological Sciences, 77(1):3-5.
- [40] Morgan, K. (2005). "Development of a Preliminary Framework for Informing the Risk Analysis and Risk Management of Nanoparticles, Risk Analysis", 25(6):1-15.
- [41] Thomas, K., Sayre, P. (2005). "Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials, Part I:Evaluating Human Health Implications for Exposure to Nanomaterials", Toxicological Sciences, 87(2):316-321.

- [42] US Environmental Protection Agency,
www.epa.gov/osa/pdfs/nanotech/epa-nanotechnologywhite-paper-final-february-2007.pdf. Wiesner. Ekim, 2012.
- [43] Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W. ve Cox, C. (2004a). "Translocation Of Inhaled Ultrafine Particles To The Brain", *Inhalation Toxicology*, 16(6):437-445.
- [44] Oberdörster, E. (2004b). "Manufactured Nanomaterial (Fullerenes, C60) Induce Oxidative Stress in The Brain of Juvenile Largemouth Bass", *Environmental Health Perspectives*, 12(10):1058-1062.
- [45] Colvin, V. (2003). "The Potential Environmental Impact of Engineered Nanoparticles", *Nature Biotechnology*, 21(10):1166-1170.
- [46] Lam, C.W., James, J.T., McCluskey, R. ve Hunter, R.L. (2004). "Pulmonary Toxicity of Single Walled Carbon Nanotubes in Mice 7 and 90 Days After Intratracheal Instillation", *Toxicological Sciences*, 77(1):126-134.
- [47] Donaldson, K., Aitken, R., Tran, L., Stone, R., Duffin, R., Forrest, G. ve Alexander, A. (2006). "Carbon Nanotubes: A review of Their Properties in Relation to Pulmonary Toxicology and Workplace Safety", *Toxicological Sciences*, 92(1):5-22.
- [48] Dullien, F.A.L., (1992). *Porous Media, Fluid Transpor and Pore Structure*, Academic Press, San Diego.
- [49] Wikipedia, Mesoporous materials,
http://en.wikipedia.org/wiki/Mesoporous_material, 20 Eylül 2012.
- [50] Dahil L., Başpınar S. ve Abdurrahman Karabulut A., (2011). "Gözenekli Malzemelerin Sönümlmeye Etkisi" Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Bölümü: 015701 (1-7).
- [51] Zhao, X.S., Lu G.Q. ve Millar G.J., (1996). "Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 35, No. 7.
- [52] Davis, M. E. ve Lobo, R. F., (1992). "Zeolite and Molecular Sieve Synthesis", *Chem. Mater.* 4, 756-768.
- [53] Ozin, G. A., (1992). "Nanotechnology: Synthesis in Diminishing Dimensions", *Adv. Mater.*, 10:612.

- [54] Smith, J.V.,(1988). "Topochemistry of Zeolite and Related Materials", 1. Topology and Geometry. Chem. Rev.88, 149-182.
- [55] Chen N. Y., Garwood W. E. ve Dwyer, F. G., (1989). Shape Selective Catalysis in Industrial Applications; Marcel Dekker: New York.
- [56] Corma, A., Navarro, M.T. ve Pariente, J.P., (1994a). "Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons", J. Chem. Soc., Chem. Commun. , 147-148.
- [57] Armor, J. N.,(1992). Environmental Catalysis. Appl. Catal, B1, 221-256.
- [58] Abe, T., Tachibana, Y., Uematsu, T. ve Iwamoto, M.,(1995). "Preparation and Characterisation of Fe₂O₃ Nanoparticles in Mesoporous Silicate", J. Chem. Soc., Chem. Commun, 1617-1618.
- [59] Tabata, T., Kokisu, M. ve Okada, O.,(1994). "Study on Patent Literature of Catalysts for a New NO_x Removal Process", Catal. Today,22, 147-169.
- [60] Mann, S.,(1993). "Molecular Tectonics in Biomineralization and Biomimetic Materials", Chemistry. Nature, 365, 499-505.
- [61] Yanagisawa, T., Schimizu, T., Kiroda, K. ve Kato, C.,(1990). "The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and their Conversion to Mesoporous Materials", Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 988-992.
- [62] Beck, J. S., Vartuli, C., Roth, W. J.,Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T-W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B. ve Schlenker, J. L., (1992a). "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates", J. Am. Chem. Soc., 114, 10834-10843.
- [63] Beck, J. S., Socha, R. F., Shihabi, D. S. ve Vartuli, J. C., (1992b). Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitrogen Oxides. U.S. Patent, 5:143-707.
- [64] Yüksel E.M., (2004). Mikrogözenekli Katıların İncelenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

- [65] Erkuş B., (2008). Üç Boyutlu Düzenlenmiş Makrogözenekli Malzemeler, Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü, Lisans Bitirme Tezi, Ankara.
- [66] Diaz I. ve Mayoral A., (2011). "TEM studies of zeolites and ordered mesoporous materials", *Micron* 42:512-527.
- [67] Gülen J., Zorbay F. Ve Arslan S., (2012). "Zeolitler ve Kullanım Alanları" *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2:63-68.
- [68] Alberti A. ve Martucci A., (2011). "Reconstructive phase transitions in microporous materials: Rules and factors affecting them" *Microporous and Mesoporous Materials* 141:192-198.
- [69] Sivasankar N. ve Vasudevan S., (2010). "Alkylation of toluene by methanol over alkali exchanged zeolite-X: side chain versus ring alkylation", *Journal of the Indian Institute of Science*, 90:231-243.
- [70] Zhang C., Liu Q., Xu Z.ve Wan K., (2003). "Synthesis and characterization of composite molecular sieves with mesoporous and microporous structure from ZSM-5 zeolites by heat treatment", *Microporous and Mesoporous Materials* 62:157-163.
- [71] Wan K., Liu Q. ve Zhang C., (2003). "Thermal stability of Si-MCM-41 in gaseous atmosphere", *Materials Letters*, 57:3839-3842.
- [72] Braun P.V. ve Wiltzius P., (2002), Macroporous materials-electrochemically grown photonic crystals *Current Opinion in Colloid&Interface Science*, 7:116-123.
- [73] Chiola, V., Ritsko, J. E. ve Vanderpool, C. D., (1971). Process for Producing Low-Bulk Density Silica, Application No. US 3556725D A filed on 26-Feb-1969; Publication No. US 3556725.
- [74] Di renzo F., Cambon H. ve Dutartre R., (1997). "A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica", *Microporous Materials* 10: 283.
- [75] Andersson J., Rosenholm J. ve Lindén M., (2008). "Mesoporous Silica:An Alternative Diffusion Controlled Drug Delivery System", *Topics in Multifunctional Biomaterials and Devices*, 6:1-19.

- [76] Stromme, M., Brohede,U., Atluri,R. ve Garcia-Bennett, A.E., (2008). "Mesoporous silica-based nanomaterials for drug delivery: evaluation of structural properties associated with release rate", John Wiley & Sons, Inc. Wiley Interdiscipl. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol., 140–148.
- [77] Dağ, Ö., (2006). "Çok Fonksiyonlu Nanomalzemeler", Bilim ve Teknik Dergisi (Aralık sayısı).
- [78] Meynen, V., Cool, P. ve Vansant, E.F., (2009). "Verified syntheses of mesoporous materials", Microporous and Mesoporous Materials, 125:170-223.
- [79] Ariga,K.,Vinu, A.ve Mori,T.,(2006). "New families of mesoporous materials, Science and Technology of Advanced Materials", 7:753–771.
- [80] Bagshaw S.A. ve Pinnavaia T.J, (1994). "Mesoporous Alumina Molecular Sieves", Angewandte Chemie International Edition in English, 35:1102-1105.
- [81] Alexandridis, P. ve Hatton, T.A.,(1995). Colloid Surf. A-96.
- [82] Bennadja, Y., Beaunier,P., Margolese,D. ve Davidson, A., (2001). Micropor. Mesopor. Mater. 44–45, 147.
- [83] Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C.H. ve Ryoo, R.,(2000). Chem. Mater. 12,1961.
- [84] Liu C.C. ve Teng H., (2005). "Cu/MCM-41 for selective catalytic NO reduction with NH₃-comparison of different Cu-loading methods", Applied Catalysis, 58:69-77
- [85] Selvam, P., Bhatia, S. K., Sonwane, C. G., "Recent advances in processingand characterization of periodic mesoporous MCM-41 Silicate molecular sieves", Ind. Eng. Chem. Res., 40: 3237-3261 (2001).
- [86] Inagaki M., Kobayashi S., Kojin F., Tanaka N., Morishita T. Ve Tryba B. (2004). "Pore structure of carbons coated on ceramic particles", Carbon, 42:3153-3158.
- [87] Ötekaya B., Yılmaz B., Uçar A., Işık İ. Ve Aydın A., (2009). "The Production of the Micro Silica Monolithic Material", Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi 18:71-82.

- [88] Yang, T.R., (2003). Adsorbents: Fundamentals and applications, John Wiley and Sons, Inc., Publication, USA, 139-146.
- [89] Monnier, A., Schuth, F., Huo, Q., Kumar, D., Margolese, D., Maxwell, R. S., Stucky, G. D., Krishnamurthy, M., Petroff, P., Firouzi, A., Janicke, M. ve Chmelka, B. F., (1993). "Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate Mesostructures, Science", 261:1299-1303.
- [90] Anderson, M.W., (1997). "Simplified description of MCM-48 Zeolites", 19:220-227.
- [91] Schumacher, K., Grun, M. ve Unger, K. K., (1999). "Novel synthesis of spherical MCM-48", Microporous Mesoporous Mater., 27:201-206.
- [92] Visualization - Nanoscale Interdisciplinary Research Team
<http://nirt.engr.uky.edu/visualization.html>, 30 Ekim 2012.
- [93] Jiao J., Sun X. ve Pinnavaia T.J., (2009). "Mesostructured silica for the Reinforcement and Toughening of Rubbery and Glassy Epoxy Polymers", Polymer, 50:983-989.
- [94] Huo Q., Margolese D.I. ve Stucky G.D., (1996). "Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials", Chem. Mater., 8: 1147-1160.
- [95] Karvan, O. ve Atakül H.,(2008). "Mezogözenekli MCM-41'in sıcak gazlardan kükürt giderme sorbentlerinde inert taşıyıcı olarak kullanılması", itüdergisi/d Mühendislik 7(6): 69-79.
- [96] Kim, J.M. , Jun, S. ve Ryoo, R. J., (1999). Phys. Chem. B 103:6200.
- [97] Ryoo, R., ve Jun, S., (1997). J. Phys. Chem. 101:317.
- [98] Kim, J.M. , Jun, S. ve Ryoo, R. J., (1995). Phys. Chem. B 99:16742.
- [99] Edler, K.J. ve White, J.W., (1999). J. Mater. Chem. 9:2611.
- [100] On, D.T., Zaidi, S.M.J., ve Kaliaguine, S., (1998). Micropor. Mesopor. Mater. 22:211.
- [101] Meynen V., Cool P. ve Vansant E.F., (2007). Micropor. Mesopor. Mater. 104:26.
- [102] Trong-On, D. ve Kaliaguine, S., (2001). Angew. Chem., Int. Ed. 40:3248.

- [103] Behrens G. ve Stucky G.D., (1993). "Order Molecular Arrays as Templates a New Approach to Synthesis Mesoporous Materials", *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 105:729.
- [104] Araujo, A.S. and Jaroniec, M. (2000). "Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis", *Thermochimica Acta* 363:175-180.
- [105] Casci J.L., (1994). *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85:329.
- [106] Rosen M.J., (2004). "Surfactants and Interfacial Phenomenon", John Wiley and Sons, NY, 3:35.
- [107] Tanev, P.T., Chibwe, M. ve Pinnavaia, T.J., (1994). "Titanium-Containing Mesoporous Molecular Sieves for Catalytic Oxidation of Aromatic Compounds", *Nature*, 368:321-323.
- [108] Huo Q., Margolese D.L. ve Ciesla U., (1994). "Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials", *Nature*, 368:317-321.
- [109] Tanev P.T. ve Pinnavaia, T.J., (1995). "A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves", *Science* 267:865-867.
- [110] Edler, K.J. ve White, J.W., (1999). *J. Mater. Chem.* 9:2611.
- [111] Huo, Q., Margolese, D.I. ve Stucky, G.D., (1996). "Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials", *Chem. Mater.*, 8:1147.
- [112] Naik, B. ve Ghosh, N.N., (2009). "A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials", *Recent Patents on Nanotechnology* 3:213-224.
- [113] Stucky, G.D., Zhao, D., Yang, P., Lukens, W., Melosh, N., Chmelka, B.F., Bonnevot, L., Beland, F., Danumah, C., Giasson, S. ve Kaliaguine, S., (1998). "Mesoporous Molecular Sieves, Studies in Surface Science and Catalysis", Elsevier, Amsterdam, 7:1.
- [114] Lai W.F., Kay R. Ve McCarthy S., (2010). "Method of Making M41S Family Molecular Sieve", United States Patent Application Publication, No: US 2010/0280290 A1, Nov. 4 2010, United States.

- [115] Corma A., (1997). "Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis", Chem. Rev., 97:2373.
- [116] Dağ Ö., Verma A., Ozin G.A. ve Kresge C.T., (1999). "Salted Mesostructures: Salt-Liquid Crystal Templating of Lithium Triflate-Oligo (ethylene oxide) surfactant-Mesoporous Silica Nanocomposite Films and Monoliths", J.Materials Chemistry, 9:1475-1482.
- [117] Israelochvili J.N, Mitchell D.J. ve Ninham, B.W., (1976). J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 72:1525.
- [118] Onida,B., Bonelli,B., Lucco-Borleral,M., Floral, L., Otero Arian C., ve Garrone E.,(2007). "Spectroscopic properties of dye-loaded mesoporous silicas of the structural type MCM-41", Studies in surface Science and Catalysis,volume 135:364.
- [119] Scott, B.J., Wirnsberger, G. ve Stucky, G.D., (2001). "Mesoporous and Mesostructured Materials for Optical Applications", Chem. Mater., 13:3140-3150.
- [120] Kloetstra, R. K. Ve Van Bekkum, H.,(1995b). "Base and Acid Catalysis by the Alkali Containing MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves", J. Chem. Soc., Chem. Commun.,1005-1006.
- [121] Armengol, E., Cano, M. L., Corma, A., Garcí'a, H. ve Navarro, M. T., (1995). "Mesoporous Aluminosilicate MCM-41 as A Convenient Acid Catalyst for Friedel-Crafts Alkylation of a Bulky Aromatic Compound with Cinnamyl Alcohol", J. Chem. Soc., Chem. Commun., 519-520.
- [122] Dartt C.B. ve Davis M.E., (1994). Ind. Eng. Chem. Res. 33:2887.
- [123] Iwamoto S., Shimizu S. Ve Inui T., (1994). "Contribution of acidic properties of metallosilicate catalysts to NO decomposition reaction", Stuies in Surface Science and Catalysis, 84:1523:1530.
- [124] Idris, S.A., Davidson, C.M., McManamon, C. ve Morris, M.A., (2011). "Large pore diameter MCM-41 and its application for lead removal from aqueous media", Journal of Hazardous Materials, 185:898-904.
- [125] Juang, L.C., Wang, C.C., ve Lee C.K.,(2006). "Adsorption of basic dyes onto MCM-41", Chemosphere 64, 1920-1928.

- [126] Pelrine B.P., Schmitt K.D. ve Vartuli J.C.. (1992). "Production of Olefin Oligomer", U S Patent, 5, 105:51.
- [127] Corma, A. ve Martinez, A.,(1995a). "Zeolites and Zeotypes as Catalysts", *Adv. Mater.*, 137-144.
- [128] Kaftan, Ö., Açikel,M., Eroğlu, A.E., Shahwan,T., Artok, L. ve Ni C., (2005). "Synthesis, characterization and application of a novel sorbent, glucamine-modified MCM-41", for the removal/preconcentration of boron from waters, *Analytica Chimica Acta*, 547:31-41.
- [129] Melde B.J., Jhonson B.J. ve Charles P.T., (2008). "Mesoporous Silicate Materials in Sensing", *Sensors*, 8:5202-5228.
- [130] Northcott, K. A., Miyakawa, K., Oshima, S., Komatsu, Y., Perera, J.M., ve Stevens, G.W., (2010). "The adsorption of divalent metal cations on mesoporous silicate MCM-41", *Chemical Engineering Journal*, 157:25-28.
- [131] Mesoporous silica nanoparticles (MSNs) for biomedical applications, <http://www.ch.ntu.edu.tw/~cymou/doc/Mesoporous.pdf>, 15 Ekim 2012.
- [132] Ryoo R. ve Kim J.M., (1995). "Structural order in MCM- 41 Controlled by Shifting Silicate Polymerization Equilibrium", *J Chem. Soc, Chem. Commun*, s: 711-712.
- [133] Jaroniec, M., Kruk, M. ve Sayari, A., (1997). "Adsorption Study of Surface and Structural Properties of MCM-41 Materials of Different Pore Sizes", *J. Phys. Chem. B*, 101:583-589.
- [134] Solsona B., Blasco T., Lopez Nieto J.M., Pena M L., Rey F. ve Vidal-Moya A., (2001). "Vanadium Oxide Supported on Mesoporous MCM-41 as Selective Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Alkanes", *Journal of Catalysis*, 203:443-452.
- [135] Kilos B., Aouine M., Nowak I., Ziolek M. ve Volta J.C., (2004). "The role of niobium in the gas and liquid-phase oxidation on metallosilicate MCM-41-type materials", *Journal of Catalysis*, 224:314–325.

- [136] Run M., Wu s. Ve Wu G., (2004). "Ultrasonic Synthesis of Mesoporous Moleculer Sieve", Microporous and Mesoporous Materials, 74:37-47.
- [137] Güçbilmez, Y., Doğu, T. ve Balcı, S., (2005). "Vanadium Incorporated High Surface Area MCM-41 Catalysts" Catalysis Today,100: 473-477.
- [138] Gaydhankar T.R., Taralkar U.S., Jha R.K., Joshi P.N. ve Kumar R., (2005). "Textural/structural, Stability and Morphological Properties of Mesostructured Silicas (MCM-41 and MCM-48) Prepared Using Different Silica Sources", Catalysis Communications, 6:361-366.
- [139] Amama P.B., Lim S., Ciuparu D., Pfefferle L. ve Haller G.L., (2005). "Hydrothermal synthesis of MCM-41 using different ratios of colloidal and soluble silica", Microporous and Mesoporous Materials, 81:191-200.
- [140] Hui K.S. ve Chao C.Y.H., (2006). "Synthesis of MCM-41 from Coal Fly Ash by a Green Approach: Influence of Synthesis pH", Journal of Hazardous Materials, B137:1135-1148.
- [141] Değirmenci L., (2002), Polistiren, Bitümlü Şist ve Karışımlarının Termal Parçalanma Kinetiklerinin Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [142] Durak Y., (2007). Bazı Polimerler, Alternatif Yakıt Kaynakları ve İkili Karışımlarının Yanma Kinetiklerinin Termogravimetrik Analiz Yöntemiyle İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [143] Pişkin S., (2010), Termal Analiz Ders notları.
- [144] Kissinger H.E., (1957). "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", Anal. Chem., 29(11):1702-1706.
- [145] Çılgı G.K., (2004). Bazı Mermerlerin Termal Bozunma Kinetiği, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Yüksek Lisans Tezi, Denizli.

- [146] Joraid A.A., Abu-Sehly A.A., Alamri S.N., (2009). "Isoconversional Kinetic Analysis of the Crystallization Phases of Amorphous Selenium Thin Films", *Thin Solid Films* 517:6137-6141.
- [147] Aboulkas A., El-Harfi K., (2008). "Study of the Kinetics and Mechanisms of Thermal Decomposition of Moroccan Tarfaya Oil Shale and Its Kerogen", *Oil Shale*, 25(4):426-443.
- [148] Shigemoto N., Hayashi H. ve Miyaura K., (1993). "Selective Formation of Na-X Zeolite from Coal Fly Ash by Fusion with Sodium Hydroxide Prior to Hydrothermal Reaction", *Journal of Materials Science*, 28(17):4781-4786.
- [149] Tekin G., (2004). "Perlit ve Sepiyolit'in Amonyumheptamolibdat ile Modifikasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri", *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*, 6(2):35-49.
- [150] Braga M.R., Barros J.M.F., Melo D.M.A., Melo M.A.F., Aquino F.M., Freitas J.C.O. ve Satiago R.C., (2012). "Kinetic Study of Template Removal of MCM-41 Derived from Rice Husk Ash", *J. Therm. Calorim.*, Budapest.
- [151] Akahira T. ve Sunose T., (1971). "Joint Convention of Four Electrical Institutes.", *Res Rep Chiba Inst Technol.*, 16:22-31.
- [152] Friedman H.L., (1964). "Kinetics of Thermal Degradation of Char-forming Plastics from Thermogravimetry:Application to a Phenolic Plastic", *J Polym Sci Part C.*, 6:183-195.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İlayda ACAROĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 07.01.1988/Fatih
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ilaydacaroglu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Nişantaşı Nuri Akın Lisesi	2006

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012	Eindhoven University of Technology	Proje Asistanı
2010	Yıldız Teknik Üniversitesi	Asistan Öğrenci
2009	TÜPRAŞ	Stajyer
2008	LTS Özel Gıda Laboratuvarı	Stajyer

