



**SİLİKA MODİFİKASYONUNUN HETERO KİL YAPILARIN
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Dilan TÜZÜN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EKİM 2019

Dilan TÜZÜN tarafından hazırlanan “SİLİKA MODİFİKASYONUNUN HETERO KİL YAPILARIN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Fatma Suna BALCI

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Başkan: Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN

Kimya Ana Bilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Prof. Dr. Fatma TOMUL

Kimya Ana Bilim Dalı, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Doç. Dr. Dilek VARIŞLI

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Tez Savunma Tarihi: 04/10/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.



Dilan TÜZÜN

04/10/2019

SİLİKA MODİFİKASYONUNUN HETERO KİL YAPILARIN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Dilan TÜZÜN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2019

ÖZET

Silika sütunlu kil destek yapılar (SSK), MCM-41 ve sütunlu killerin olumlu özelliklerini bir araya getirmektedir. Şişme özelliğine sahip killerin katmanları arasında bulunan değişebilir iyonların büyük hacimli organik katyonlar ile yer değiştirmesi sonucunda elde edilen misel etrafında silika duvarların oluşturulması prensibine dayanmaktadır. SSK'ler yüksek yüzey alan, mikro ve mezo gözenek, düzenli gözenek yapısı, hidrotermal, mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip olan malzemelerdir. Literatürdeki çalışmalarda silikanın SSK destek yapıya amorf olarak yerleştiği ve kil ile etkileşimlerinin zayıf olduğu gözlenmiştir. Bu olumsuzluğun giderilmesi amacıyla silika yüzeylerin modifikasyonunda kullanılan çalışmalardan faydalanılarak yeni sentez reçeteleri oluşturulmuştur. Sentezlerde Standart Wyoming SWy-2 kil minerali kullanılmış ve organik şablon (CTAB) ile kil modifiye edilmiştir. Si/modifiye kil (Q^+ -MMT) molar oranı 50/1 sabit tutulmuştur. Yüzey modifikasyonu amacıyla silan birleştirme ajanı olan APTES kullanılarak silika kaynağı TEOS'un modifikasyonu yürütülmüştür. APTES/TEOS molar oranları 1/4 ve 1/14 olacak şekilde farklı işlem basamaklarının uygulanması ile silika modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Silika kaynağının modifikasyonu manyetik veya ultrasonik karıştırma altında farklı sürelerde (15, 60, 180 dakika) ve çözücü (yalnızca etanol, etanol ve su) ilavesi yapılarak veya yapılmadan yürütülmüştür. Silika modifikasyonundaki etanol miktarlarının ve heterokil yapıya amin ilavesinin etkileri de incelenmiştir. X ışını kırınım analizlerinde d_{001} değeri 6,40 nm'lere ulaşan destek yapılar elde edilmiştir. Düşük Bragg açısı bölgesindeki kırınım desenlerinde polikristal yapı oluşumu gözlenmiş ve kil katmanları arasında MCM-41 benzeri yapı oluşumunu kanıtlamıştır. S_{BET} değeri 980 m^2/g 'lara ulaşan SSK destek yapıların, TEM görüntülerinde amorf silika oluşumlarının sınırlandırıldığı ve silika ile kil arasındaki etkileşimlerin artırıldığı gözlenmiştir. S_{BJH} değeri 337,5 m^2/g 'lere ulaşarak literatürden oldukça yüksek sonuçlar elde edilir iken, misel yapının oluşumu TEM görüntüleri ile desteklenmiştir. Mezo gözenek aralıkları 3,65-3,83 nm aralığında dar dağılım gösterir iken, mikro gözenek açıklıkları 0,56 nm'lere ulaşmıştır. FTIR spektrumlarındaki silika bantlarında ve silanol bölgesinde artan APTES miktarları ile silika yüklemesinin arttığı gözlenmiştir. UV spektrumlarının 192-304 nm aralığında belirgin Si-O gerilim piklerinin şiddetinde artış ile silika yüklenmesi desteklenmiştir.

Bilim Kodu : 91213

Anahtar Kelimeler : Montmorillonit, silika sütunlu kil, silika modifikasyonları, karakterizasyon, gözenekli malzeme

Sayfa Adedi : 127

Danışman : Prof. Dr. Fatma Suna BALCI

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SILICA MODIFICATION ON THE PROPERTIES OF HETERO CLAY STRUCTURES

(M. Sc. Thesis)

Dilan TÜZÜN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2019

ABSTRACT

New generation mesoporous silica pillared clay structures (SPCs) combined the advantages of MCM-41 and pillared clays. It is based on the principle of forming silica walls around the template which was formed by the compensation of large organic frame between the layers of swelling clays. SPCs have high surface areas, micro and mesoporosity with regular pore sizes, hydrothermal, mechanical and chemical stability. In the literature, silica was placed in the amorphous phase and do not interact with clay structures. In order to prevent this situation, silica source (TEOS) was modified by using APTES. Standard Wyoming SWy-2 clay mineral was modified by using organic template (CTAB) before the pillaring process. Si/modified clay (Q^+ -MMT) molar ratio was kept constant as 50/1. APTES / TEOS molar ratios of 1/4 and 1/14 were applied with different process steps. The modification of silica sources done under magnetic or ultrasonic stirring at different duration (15, 60, 180 minutes). Some experiments done without the addition of solvent, while others used ethanol or ethanol and water as solvents. The effects of different amounts of ethanol used in the modification and the addition of amine to the heteroclay were also among the parameters studied. In X-ray diffraction basal distance values of structures were up to 3,30-6,40 nm. It was observed that the interactions between silica and clay were increased by silica modification. Decreasing the molar ratio of APTES/TEOS to prevent the formation of amorphous silica structure. S_{BET} surface area were 980 m²/g while the S_{BJH} values up to 337,5 m²/g. This result proved that MCM-41 like structure formed between the clay layers. In FTIR intensity of the peaks in the silica region increased with APTES amount. The loading of silica was supported by an increase in the intensity of the apparent Si-O peaks in the 192-304 nm range of the UV.

Science Code : 91213

Key Words : Montmorillonite, silica pillared clay, silica modification, characterization, porous material

Page Number : 127

Supervisor : Prof. Dr. Fatma Suna BALCI

TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum tez çalışmasında bu özgün konunun seçilmesinde, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında bilgisi ve deneyimi ile her zaman destek olan ve öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli danışmanım Prof. Dr. Fatma Suna BALCI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Azot adsorpsiyon desorpsiyon, XRD ve TEM analizlerinin yürütüldüğü ODTÜ Merkez Laboratuvarı'na, bu süreçte bilgilerinden faydalandığım Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Kimya Bölümünden Prof. Dr. Fatma TOMUL'a, Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümünden Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN'a, Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Arş. Gör. Dr. Filiz AKTI'ya, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Arş. Gör. Dr. Funda TURGUT BAŞOĞLU'na,

Laboratuvar arkadaşlarım Burcu YETER DİNÇER, Buse BOZAN BEYDAĞI, Gülce AÇIL, Gülce ÇAKMAN ve Zeynep ÖZAYDIN'a, her zaman beni destekleyen ders çalışma ortağım ve değerli arkadaşım Tuana Fulya ÖZMEN'e, moral ve motivasyon kaynağı canım arkadaşım Murat Yiğit PAKER'e, uzakta olmasına rağmen desteğini hissettiren değerli arkadaşım Orhun KAHRAMAN'a, derslerine severek katıldığım ve asistanı olma şansına eriştiğim değerli hocam Esin PEKPAK'a, yaklaşık bir sene boyunca beraber yoğun eğitimler aldığım değerli arkadaşlarım ve değerli hocam Muzaffer Elif ÖNEY'e teşekkür ederim.

Son olarak hayatımın her anında yanımda olan, beni destekleyen ve her isteğimi en güzel şekilde yerine getiren canım anneciğim Ayşe ARDIÇ'a, canım babam Mesut TÜZÜN'e, sevgili kardeşim Dilge TÜZÜN'e ve bu süreçte beni anlayışla, sevgiyle karşılayan bütün aile üyelerime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KATALİZÖRLER	5
2.1. Destekli Katalizörler	6
2.1.1. Kil ve kil destekli katalizörler	7
2.2. Kil Mineralleri.....	8
2.3. MCM-41 (Mobil Composition of Matter No: 41).....	11
2.4. Silika Sütunlu Kil (SSK)	13
2.4.1. Silika Sütunlu Kil Sentez Mekanizması.....	13
2.4.2. SSK'lerin sentezinde kullanılan parametreler.....	15
2.5. Silika Modifikasyonu	22
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI	29
3.1. SSK Sentezi ve Karakterizasyon Literatür Çalışmaları	29
3.2. Silika Nanoparçacık Modifikasyonu Çalışmaları	36
3.3. MMT Modifiye Edilen Çalışmalar.....	37
4. DENEYSEL YÖNTEM.....	41
4.1. Sentez Çalışmaları.....	41
4.1.1. Q ⁺ -MMT' in hazırlanması (Modifiye kil sentezi).....	41

	Sayfa
4.1.2. Silika kaynağının modifikasyonu aşaması	42
4.1.3. SSK sentezi	43
4.2. Karakterizasyon Çalışmaları	43
4.2.1. XRD (X-ışını kırınım desenleri)	45
4.2.2. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) ve enerji saçılım spektroskopisi (EDS)	45
4.2.3. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	45
4.2.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	46
4.2.5. UV-görünür bölge spektroskopisi	47
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	49
5.1. X- Işını Kırınım Desenleri	49
5.2. Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM)	58
5.3. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi	68
5.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	74
5.5. Piridin Adsorpsiyon/Desorpsiyon Spektrumları	83
5.6. Dr-UV-Vis Görünür Bölge Spektroskopisi.....	87
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	89
6.1. Sonuçlar.....	89
6.2. Öneriler	91
KAYNAKLAR	93
EK-1. Killerin yapısal formüllerin hesaplanması	102
EK-2. SSK destek yapı sentezinde kullanılan malzemelerin miktarları	104
EK-3. X-ışını kırınım desenleri ve dhkl değerlerinin tanımlanması.....	108
EK-4. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	111
EK-5. ATR Ünitesi ile Gerçekleştirilen FTIR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi .	122
EK-6. EDS Spektrumları ve Grafiklerinin Orjinal Halleri	125
ÖZGEÇMİŞ.....	127

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Silika Yüzeylerin Modifikasyonunda Kullanılan Silika Birleştirme Ajanları ve Formülleri	23
Çizelge 4.1. SSK destek yapı numunelerinin kodlamaları ve karakterizasyon çalışmaları.....	44
Çizelge 5.1. Numunelere ait bazal boşuk değerleri	51
Çizelge 5.2. SSK destek yapıların azot adsorpsiyon verilerinden elde edilen yüzey özellikleri	70

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Gözenekli malzemelerin gözenek çaplarına göre sınıflandırılması.....	7
Şekil 2.2. Montmorillonit tipi kil minerallerinin kristal yapısı	9
Şekil 2.3. Sütunlu Kil Sentez Mekanizması	10
Şekil 2.4. MCM-41 oluşum mekanizması	12
Şekil 2.5. Silika sütunlu killerin oluşum mekanizması	14
Şekil 2.6. Kil minerallerinin yönelme şekilleri	16
Şekil 2.7. Yüzey aktif madde değişimine karşılık faz sıralaması	17
Şekil 2.8. Organik fazlar (S, N) ve inorganik fazlar (I) arasındaki etkileşimler	18
Şekil 2.9. Farklı türlerdeki yüzey aktif madde ve silika ara yüzeyleri arasındaki etkileşimler	19
Şekil 2.10. Alkil amonyum iyonlarının smektit kil minerallerinin katmanları arasında sıralanması: (a) tek tabakalı, (b) iki tabakalı, (c)pseudo-üç moleküler tabakalı ve (d) parafin türü tabakalı	20
Şekil 2.11. Silika kaynağının reaksiyonları	21
Şekil 2.12. Silika yüzeylerin sulu sistemlerde gerçekleşen kimyasal modifikasyonunda silan birleştirme ajanının hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları	24
Şekil 2.13. MMT kilinin önce APTES ile yüzey fonksiyonelleştirilmesinin ardından CTAB ile modifiye edilmesi sonucu yapısında gözlenen “kilit etkisi”	27
Şekil 5.1. Düşük Bragg açısı değerlerinde a) APTES/TEOS molar oranı 1/4 olan numunelerin b) APTES/TEOS 1/14 olan numunelerin X-ışını kırınım desenleri	50
Şekil 5.2. X ışını kırınım desenlerinde SSK destek yapının yaptığı farklı yansımalar ..	52
Şekil 5.3. Geniş Bragg açısı değerlerinde SSK destek yapılara ait X ışını kırınım desenleri	55
Şekil 5.4. (a) U1/14-15-R (b) D1/14 _{17E} -R numunelerine ait EDS spektrumları	68
Şekil 5.5. SSK destek yapılara ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	69
Şekil 5.6. HK (adsorpsiyon)-metot ($P/P_0 < 0,30$) ve BJH (desorpsiyon)-metot ($0,30 < P/P_0 < 0,96$) ile belirlenen gözenek boyut dağılımı a) U1/4 _{30E} -180-F b) D1/4-R c) D1/14-R d) D1/14 _{17E} -R e) U1/14-15-R	74

Şekil	Sayfa
Şekil 5.7. SSK destek yapıların FTIR spektrumları.....	75
Şekil 5.8. a) Oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu b) 150 °C piridin desorpsiyonu c) 350 °C’de piridin desorpsiyonu spektrumları	84
Şekil 5.9. SSK destek yapı numunelerinin Uv-Vis spektrumları.....	87



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. D1/4-R numunesine ait TEM görüntüleri.....	60
Resim 5.2. D1/14-R numunesine ait TEM görüntüleri.....	62
Resim 5.3. D1/14 _{17E} -R numunesine ait TEM görüntüleri	64
Resim 5.4. U1/14-15-R numunesine ait TEM görüntüleri.....	66
Resim 5.5. (a) U1/14-15-R (b) D1/14-R numunelerine ait EDS spektrumları	67



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
d_{001}	Bazal boşluk değeri
D_{BJH}	BJH metodu ile ortalama mezo gözenek çapı
D_{HK}	HK metodu ile ortalama mikrogözenek çapı
hkl	Miller indisi
P/P_0	Kısmi basınç
S_{μ}	t-metotla belirlenen mikrogözenek yüzey alanı
S_{BET}	BET yüzey alanı
S_{BJH}	BJH (adsorpsiyon) metodu ile belirlenen yüzey alanı
$S_{dış}$	t-metotla belirlenen dış yüzey alanı
Si	Silisyum
Ti	Titanyum
V_{μ}	Mikro gözenek hacmi
V_{gaz}	Adsorplanan gaz hacmi
V_{mezo}	Mezo gözenek hacmi
$V_{sıvı}$	Adsorplanan sıvı hacmi
V_t	Toplam gözenek hacmi

Kısaltmalar	Açıklamalar
ATR	Azaltılmış Toplam Reflektans
Bknz	Bakınız
BET	Brunauer, Emmett ve Teller teorisi
BJH	Barrett-Joyner-Halenda metodu
CAS No.	Chemical Abstract Service Number
CTAB	Setil trimetil amonyum bromür
DRIFT	Diffüz Yansıtıcı Kızılötesi Fourier Dönüşümü
EDS	Elektron dağılım X-ışını spektroskopisi

Kısaltmalar**Açıklamalar**

FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
HK	Horvath-Kawazoe metodu
KDK	Katyon değişim kapasitesi
MCM-41	Mobil Composition of Matter No.41
MMT	Montmorillonit
OA	Oktilamin
Q⁺-MMT	Modifiye edilmiş montmorillonit
SK	Sütunlu Kil
SSK	Silika sütunlu kil
SWy-2	Standart Wyoming Montmorillonit
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
TEOS	Trietil ortosilikat
Uv-Vis	UV-Görünür Bölge Spektroskopisi
XRD	X-Işını kırınım desenleri

1. GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesi ile katı katalizörlere duyulan ihtiyacın artması sonucu doğal malzemelerin gözeneklerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Simektit kil mineralleri düşük maliyetleri, yüksek katyon yer değişim kapasiteleri, asidik yüzey özellikleri ve tekrar kullanılabilirlikleri sayesinde teknoloji uygulamalarında (endüstriyel ve tarım ürünlerinde, yağ ağartılması, atık suların temizlenmesi, katkı maddesi ve dolgu maddesi olarak) kullanılmaktadır [1-4]. Kil minerallerinin, sahip oldukları avantajlara rağmen yüksek miktarda safsızlık içermesi, düşük veya orta değerlerde yüzey alanına sahip olması, düzensiz gözeneklilik göstermesi, düşük termal dayanımı ve kütle transfer sınırlamaları nedeniyle katalizör ve katalizör desteği olarak kullanımlarında bazı kısıtlar vardır. Çeşitli modifikasyon tekniklerinin kullanımıyla yüksek saflıkta, düzenli gözenek boyutları ve dağılımına sahip, yüzey kimyası ve fiziksel-kimyasal özellikleri istenilen yönde iyileştirilmiş yeni kil ürünlerinin üretilmesi mümkündür. Kil minerallerinin safsızlıklarının giderilmesi amacıyla yapılan modifikasyonlardan asit baz liç işlemleri gözenek iyileşmesini sağlarken, kontrolsüz yürütülmeleri durumunda önemli kristal yapı bozulmalarına da yol açabilmektedir [4]. Modifikasyon yöntemleri arasında yer alan sütunlandırma işlemlerinde ise kil katmanlarının arasına iyon değişimi ile hacimli sütun elemanları yerleştirilir ve kalsinasyon aşamasıyla sabitlenerek sütunlu kil (SK) adı verilen yapılar elde edilmektedir [4, 5]. Sentezlerde sütun elemanı olarak kullanılan polioksi katyonlar sayesinde SK'lerin katalitik etkinliği artırılmaktadır. SK'ler düzenli gözenek yapısı (d_{001} :1-3 nm), orta değerde yüzey alanı ($\sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$), hidrotermal, mekanik ve kimyasal kararlılıkları ile kil minerallerinin olumsuz özelliklerini ortadan kaldırmışlardır. Sütunlu killerin en büyük dezavantajı sınırlı gözenek boyutları ve sütun elemanını oluşturan aktif bileşenin getirdiği hidrotermal sınırlamalardır [6-9].

M41S (Mobil Composition Matter) ailesinin bir üyesi olan MCM-41 silika yapılı, hegzagonal şekilli düzenli mezogözenekleri (d_{001} :1,5-10 nm) ile moleküler elek özelliğine ve amorf silika duvarı sayesinde yüksek yüzey alanına ($>900 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olan inert malzemelerdir [10-13]. MCM-41 yapısının oluşum mekanizması pozitif yüklü yüzey aktif madde ile negatif yüklü silikat türleri arasındaki elektrokstatik etkileşimlere dayanır. Yüzey aktif maddenin su içerisinde oluşturduğu miselli yapıya silika kaynağının ilave edilmesi sonucu kil katmanları arasında bulunan miselin etrafını kaplayan mikro gözenekli silika duvarlar oluşturulur ve şablon giderildikten sonra hegzagonal kanallı yapı elde edilir

[14]. MCM-41'in yapısındaki mezogözenekler sayesinde difüzyon sınırlandırılmaları giderilmesine rağmen destek yapının aktif olmaması ve düşük yüzey asitliği dezavantajlarının giderilmesi gerekmektedir. Bu dezavantajların giderilmesi için sentez esnasında metal yüklenmesi veya sentez sonrasında modifikasyon uygulanması ile ilgili çalışmalar mevcuttur [10, 13, 14].

Silika yapıları mezogözenekli MCM-41'lerin ve sütunlu killerin olumsuz özelliklerini ortadan kaldırarak, olumlu özelliklerini birleştiren yeni nesil katalizör/katalizör destekleri olarak bilinen Silika Sütunlu Kil (SSK) sentezi son zamanlarda ön plana çıkmıştır. SSK'ler yüksek yüzey alan ($200-1000 \text{ m}^2/\text{g}$), kontrol edilebilir gözenek dağılımı, yüksek termal dayanım ve kilin yapısında bulunan asit merkezlerinin sağladığı yüzey asiditesine sahiptir [15-18]. SSK sentezi, yüzey aktif maddenin su ile oluşturduğu miselin, kilin değişebilir katyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu açılan kil katmanları arasında, silika kaynağının hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonu sonucu silika duvarlarının oluşması temeline dayanır. Bu sayede hem MCM-41'in sağladığı mezogözeneklere hem de silika duvarların sağladığı mikro gözeneklere sahip yeni bir yapı elde edilmiş olur. SSK yapılarında kilin sağladığı aktif merkezlere ek olarak, yapıya metal yüklemesi ile katalitik aktif merkezler artırılabilir.

Literatürde gerek SSK destek yapıların gerek metal yüklenmiş SSK katalizörlerin X-ışını kırınım deseni görüntülerinde polikristal yapı oluşumu ve kısa dizilişli kırık kil tabakaları gözlenmiştir (Bknz. Bölüm 3.). XRD analizi sonuçlarıyla da desteklenen TEM görüntülerinde silikanın kil katmanları arasına homojen şekilde dağılmadığı ve kırık kil tabakaları arasında amorf SiO_2 kümelerinin bulunduğu raporlanmıştır [16- 22]. SSK'lerin yapısında bulunan organik ve inorganik bileşenler arasında etkileşimlerin iyileştirilerek, uyumlarının sağlanması amacıyla literatürde kil mineralleri ve MCM-41'lerin yüzey modifikasyonunda kullanılan çalışmalar incelenmiştir. Literatürde yapısında bulundurduğu amin grupları sayesinde hem silika yüzeylerin modifikasyonunda hem de silika nanoparçacık eldesinde kullanılan APTES (3-amino propil etoksi silan) kullanılarak silika kaynağının modifikasyonu için uygun reçetenin bulunması bu sayede silika ve kil etkileşimlerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir [23,25].

Ülkemizde zengin rezervlere sahip olan, montmorillonit içeriği yüksek bentonit kayalar da SSK ve SSK destekli katalizörlerin sentezinin önemini ortaya çıkarmaktadır. Yürütülen

bu çalışmada destek yapı olarak SWy-2 (Standart Wyoming Montmorillonit) kil minerali, silika kaynağı olarak TEOS (tetraetil ortosilikat) ve silika kaynağı modifikasyonu aşamasında APTES (3-amino propil etoksi silan) kullanılmıştır. Modifiye kil eldesinde (Q^+ -MMT) yüzey aktif madde olarak CTAB (setil trimetil amonyum bromür) kilin katyon değişim kapasitesinin 2 katı kadar kullanılmıştır. Silisyum/ Q^+ -MMT molar oranı 50 molde sabit tutulmuş ve silika kaynağı APTES/TEOS molar oranları 1/4 ve 1/14 olacak şekilde hazırlanmıştır. Silika kaynağının modifikasyonunda ultrasonik banyo ve manyetik karıştırıcı kullanımı, modifikasyon süresi, modifikasyonda kullanılan etanol ve sentez sonrasında kullanılan amonyağın SSK destek yapıya etkileri XRD, TEM, N_2 adsorpsiyon desorpsiyon, FTIR ve UV-Vis karakterizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.



2. KATALİZÖRLER

Katalizörler kimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek kimyasal reaksiyon hızının artmasını sağlayan, reaksiyon süresince aktif olarak reaksiyon vermeyen ve reaksiyon sonunda aynı şekilde çıkan kimyasal maddelerdir. Katalizörler, enerji gereksinimlerini azaltırken, ayarlanabilir özellikleri ile yüksek asidite, yüksek dönüşüm ve istenilen ürünün yüksek seçiciliğini de sağlamaktadır [18]. Katalizörler homojen ve heterojen olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Homojen katalizörler de kendi içinde asit baz katalizörleri ve geçiş metal bileşikleri içeren katalizörler olarak ikiye ayrılırlar. Homojen katalizörlerin her atomu reaksiyon ortamında katalitik olarak aktif olup, yüksek dönüşümler ile çoklu reaksiyon sistemlerinde yüksek seçicilikler vermesine rağmen, reaksiyon bileşenlerinden ayrılmasının zor olması sebebiyle distilasyon, ekstraksiyon vb. gibi ikinci ayırma sistemlerini gerektirmektedir. Homojen katalizörlerin diğer dezavantajları da organik bileşenli reaksiyonlarda getirdikleri sıcaklık sınırlandırmaları ve yüksek basınç altında ortadan kaldırılabilen faz değişim problemlerinin ekonomik açıdan olumsuzluklar yaratmasıdır [26].

Heterojen katalizörler reaksiyon sonrası ayrımının kolay olması (filtrasyon veya santrifüj vb., homojen katalizörlere kıyasla yüksek sıcaklıklarda kullanabilirliğe sahip olması gibi olumlu özelliklerine rağmen, yapıdaki aktif bileşenin tamamının kullanılamaması, düşük yüzey alan, küçük gözenek boyutları, difüzyon sınırlandırmaları gibi dezavantajlara da sahiptir [26]. Özellikle organik bileşikli reaksiyonlarda katı katalizör üzerinde yürütülen reaksiyonların üstünlükleri orta ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesinden dolayı heterojen katalizörler homojen katalizörlere göre tercih edilmektedir. Katalizör yüzeyinde gerçekleşen bu reaksiyonlarda sadece yüzey atomlarının aktifliği rol oynadığı için aktif bileşen miktarı reaksiyona uygun yüzey ile sınırlanmakta fakat yapılan çalışmalar ile yüzey özellikleri geliştirilebilmektedir [26, 27].

Heterojen katalizörler desteksiz (yığın) ve destekli katalizörler olarak ikiye ayrılırlar. Heterojen katalizörlerden desteksiz olanların hazırlanmasında çöktürme, destekli olanlar da ise hidrotermal ve sol jel sentez yöntemleri kullanılmaktadır. Çöktürme yöntemi birden fazla bileşene sahip katalizörlerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılan bir yöntem olup, genellikle bu yöntem desteksiz metal oksit katalizörler sentezlenmektedir. Katalizörler metal tuzu çözeltilerinin çöktürücü kullanılarak belirli pH'da çöktürülmesi ile elde

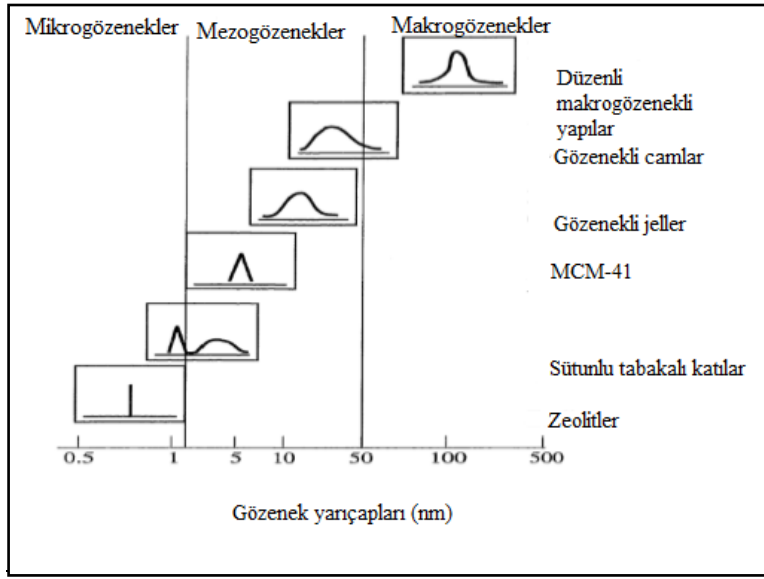
edilirler. Çökeltme işlemi aşırı doygunluğa ulaşma, çekirdeklenme ve büyüme basamaklarından oluşmaktadır [26,27]. Desteksiz katalizörler homojen olmaları ve yapısında bulundurdıkları yüksek aktif bileşen miktarına rağmen, düşük yüzey alanları ve gözenek boyutlarından dolayı kütle transfer limitasyonlarına sahip olmakta ve bu durum yüksek üretim maliyeti gibi dezavantajlara sebebiyet vermektedir [26]. Desteksiz katalizörlere örnek olarak metal oksitler, metal ve metal alaşımları, karbür ve nitrürler, karbonlar, metal-organik şablonlar ve metal tuzları örnek verilebilir [26]. Uygun destek seçimi ile desteksiz katalizörlerin düşük gözenek boyutlarının ve etkin yüzey alanlarının sebep olduğu kütle transfer sınırlamalarının getirdiği olumsuzluklar ortadan kaldırılabilmektedir [27].

Hidrotermal sentez yönteminde, katalizör aktif bileşeni, hazırlanan sentez çözeltisine doğrudan eklenir. Bu yöntemle üretilen katalizörler düzenli kristal yapı, yüksek yüzey alan ve yüksek gözenek hacmine sahiptir [26]. Tek aşama sentez avantajına rağmen hidrotermal sentezde yapıya ilave edilen metallerin aktif yüzeylerde tamamen bulunamaması ve ısı süreci gerekliliği gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Sol-jel destekli katalizör hazırlama yönteminin ilk aşamasında metal oluşumu sağlanırken, ikinci aşamada metal ve destek yapıların çökmesi sağlanır. Çökeltme aşamasında jelleşme olur ve oluşan jelin süzme, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemlerinden sonra nihai ürün elde edilir [26]. Sol-jel yönteminde hidrotermal yönteme göre aktif merkez dağılımı daha düzgün olmasına rağmen metal yüklemesi destek yapı üzerine olduğu için metal yüklemeleri destek içerisinde görülememektedir. Destekli katalizör üretiminde sentez sonrası modifikasyon yöntemleri arasında yer alan çözeltiden emdirmeye yöntemi ile gerçekleştirilen sentezlerde metal bileşiklerin yüzeye yerleşme başarısı yüksek olmasına rağmen iki kez kalsinasyona ihtiyaç duyulması, aktif bileşen dağılımının homojen olmaması, gözeneklerde tıkanıklık olması ve dolayısıyla yüzey alanının azalması gibi dezavantajları mevcut olup süzme aşamasında metal kaybının yanısıra atık problemlerine de sahiptir [28].

2.1. Destekli Katalizörler

Katalizör üretiminde destek malzeme kullanımı sayesinde reaksiyona elverişli etkin yüzey alan miktarı arttırılabilir. Destek yapıların kimyasal inert olma özelliği, yüksek mekanik ve termal dayanımlarının yanısıra, aktif yüzeylerin homojen dağılımı da etkin kullanım açısından önemli bir parametredir. Literatürde sıklıkla kullanılan destek malzemeler

alüminyum oksit, silika jel, MgO, TiO₂, ZrO₂, SiO₂, MCM-41, zeolit, kil mineralleri, aktif karbon vb. gibi malzemelerdir [26, 27]. Destekli malzemeler, kullanılan destek yapının gözenekliliğine bağlı olarak değişik yüzey alanlarına sahip olmaktadır. Gözenek boyutları Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne (IUPAC) göre mikro gözenekler için 2 nm'den küçük, mezogözenekler için 2 ile 50 nm arasında ve makro gözenekler için 50 nm'den yüksek olacak şekilde tanımlanmıştır [29]. Gözenekli malzemelerin farklı gözenek boyutlarına göre sınıflandırılması Şekil 2.1'de verilmektedir [29].



Şekil 2.1. Gözenekli malzemelerin gözenek çaplarına göre sınıflandırılması [29]

2.1.1. Kil ve kil destekli katalizörler

Kil mineralleri hem ülkemizde bulunan fazla rezervleri hem maliyetlerinin ucuz olmasından dolayı destek yapı olarak katalizör sentezlerinde sıklıkla tercih edilmektedir. Aynı zamanda yapılarında bulundurdıkları asit merkezlerinin sağladığı yüzey asitlikleri sayesinde asit katalizör olarak kullanılabilir. Kil minerallerinden elde edilen katalizörler, silika ve alümina barındıran yapıları sayesinde sentetik olarak elde edilen katalizörlere göre yüksek sıcaklıklarda daha fazla dayanıma sahip oldukları için kullanım ömürleri uzun olmaktadır. Sahip oldukları bu avantajlara rağmen safsızlık yüzdelерinin fazla olması, homojen olmayan ve küçük boyutlu gözenekli yapısı, düşük gözenek açıklığı ve yüzey alan değerleri nedeniyle kil minerallerinin kullanım alanlarında sınırlandırmalar bulunmaktadır [26].

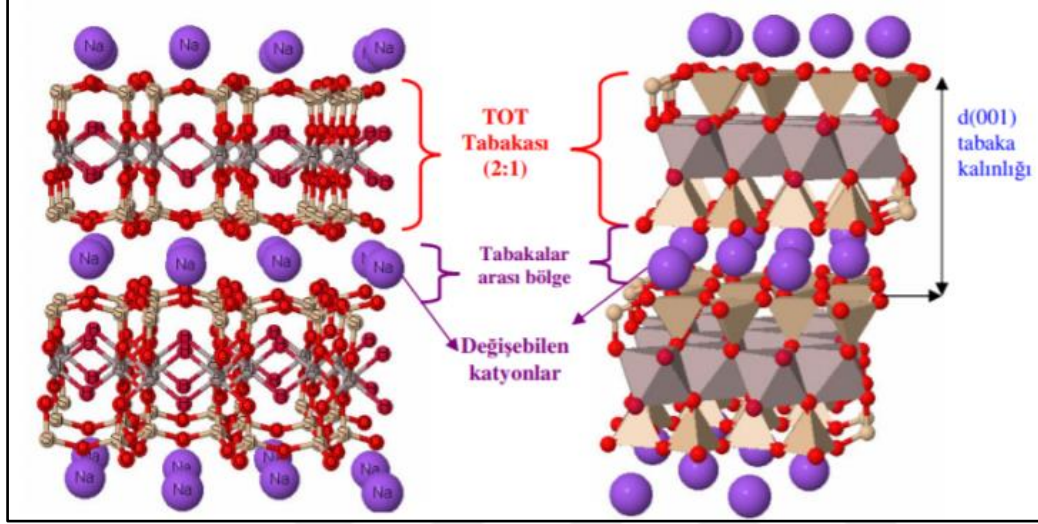
2.2. Kil Mineralleri

Kil mineralleri 0,02 nm'den küçük tane boyutlarında, su ile şişme özelliği olan, alümina ve silis grupları içeren inorganik katmanlı yapılara sahiptir [30]. Yapılarında bulundurdıkları asit merkezleri sayesinde asit katalizörü olarak da kullanılan killeri, yüksek sıcaklıklarda da dayanıklı olmaları nedeniyle dolayı diğer katalizörlere oranla daha çok tercih edilmektedir [26].

Kil mineralleri tetrahedral ve oktahedral tabakalardan oluşmaktadır. Kil mineralindeki tetrahedral yapı $(MO_4)^{-4}$ şeklinde bulunur ve M; Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} veya Mg^{+2} olacak şekilde merkezi oluştururken, köşelerde bulunan dört oksijen atomu, bitişikte bulunan tetrahedral yapıyla üç köşesini paylaşarak düzgün bir dörtyüzlü oluşturmaktadır. Tetrahedral yapıda bulunan silisyum iyonu oksijen atomlarıyla yükünü eşit paylaşarak etrafında bulunan atomların negatif yüklü olmasını sağlayarak SiO_4^{-4} anyonunu oluşturur. Oluşan anyon alkali ve toprak alkali iyonlarıyla etkileşim verebilir. Oktahedral tabakada (O) bulunan katyonlar; Al^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2} ve Fe^{+2} olup bu katyonların etrafında dört ya da altı oksijen atomu bulunmasıyla düzgün sekizyüzlü yapı oluşmaktadır [27]. Yapıda yer alan merkezi katyonlar da tabakalar arasında bulunan O ve OH^- iyonlarından kaynaklanan negatif yükleri nötrleştirmektedir. Tabaklardaki yük dengesini sağlamak için kil katmanları arasında Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi küçük değişebilir katyonlar bulunmaktadır [4]. Tabakalar arasında bulunan değişebilir katyonlar Na^+ olduğu zaman katmanlar arası 1,25 nm civarında bir değere sahip olarak bir tabaka su tutabilmektedir. Ca^{+2} değişebilir katyon olduğunda ise iki tabaka su tutar ve katmanlar arası mesafe 1,45 ile 1,55 nm arasında bir değer olur [31].

Kil mineralleri tabaka yapılarına göre sınıflandırılırlar. Tetrahedral ve oktahedral yapılarının düzenlenme biçimlerine göre dört gruba ayrılırlar. Bunlar: iki katlı tabakaya sahip olanlar, düzenli karışık katlı olanlar, zincir yapılı olanlar ve üç katlı yapıya sahip olanlardır. Kristal yapılı killeri ise iki katlı yapıya sahip olanlar (1:1, T-O) ve üç katlı yapıya sahip olanlar (2:1, T-O-T) olarak sınıflandırılmaktadır. Üç katlı üniteye sahip olan (2:1) killeri genişleyen ve genişlemeyen yapıda olan killeri olarak ikiye ayrılmaktadır. Şekil 2.2'de simektit kil mineralleri grubuna ait olan 2:1 (T-O-T) yapısına sahip montmorillonit kil minerallerinin kristal yapısı görülmektedir [31]. 2:1 katmanlı yapı tetrahedral ve oktahedral yapıların, içerisinde bulunan oksijenlerini paylaşarak zayıf oksijen köprüleri (O-

O) kurması sonucu oluşmuştur. Bu zayıf oksijen bağları, kristal katmanların arasına giren moleküller ile kopararak katmanların birbirinden uzaklaşmasına sebep olmaktadır. T-O-T yapılar arasında Van Der Walls, hidrojen bağları ve zayıf elektrostatik etkileşimler bulunmaktadır. Bu sayede simektit grubu kil mineralleri şişme özelliğine sahip olmaktadır.



Şekil 2.2. Montmorillonit tipi kil minerallerinin kristal yapısı [32]

Kil mineralleri Lewis, Bronsted asitliği ve Lewis bazlığına sahiptir. Tabakalarında bulunan oksijenler üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri Lewis bazlığına, kil tabakalarının yüzeylerinde ve uç bölgelerinde bulunan Al^{+3} iyonları da Lewis asitliğine sebep olmaktadır. Tabakalar arasında bulunan metal iyonları da Lewis asitliğine sebep olurken, aynı bölgede bulunan su iyonları da Lewis bazlığına sebep olmaktadır. Tabakalarda bulunan Bronsted asitliği de kilin iç tabakalarındaki metal iyonların hidrat sularının, metalin polarize etme etkisi ile ayrışması sonucu ortaya çıkan protonlardan kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı killerin asitliği tabakalar arasındaki su miktarından oldukça etkilenmektedir [17].

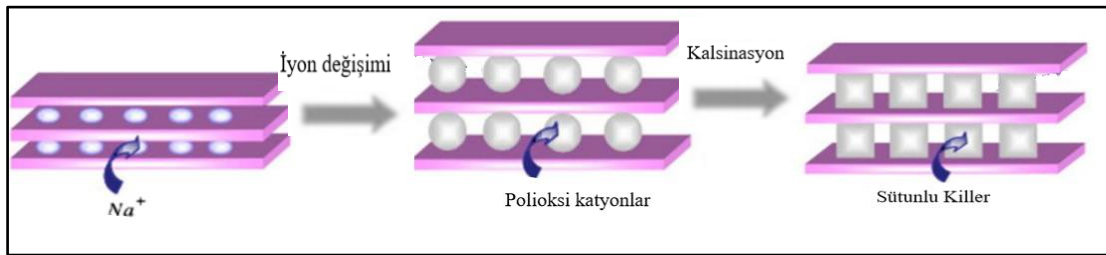
Kil mineralleri sahip oldukları avantajlara karşın sürekli gözenekliliğe sahip olmamaları, küçük gözenek boyutları, homojen olmayan gözenek dağılımları, yapısal ve termal kararlılıklarının olmaması (düşük pH ve sıcaklıklarda kararlı) ve katalitik özelliklerinin yüksek olmaması gibi dezavantajlara sahiptirler. Killerin sahip oldukları dezavantajların giderilmesi ve katalitik aktivitelerinin artırılması için farklı modifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Asit ile aktifleştirme, iyon yükleme ve sütunlandırma yöntemleri kullanılarak kil minerallerinin modifikasyonları yapılabilmektedir. Sütunlandırma işlemi

ile kil minerallerinin kristal yapısı ve kimyasal özellikleri korunak nihai ürüne taşınabildiği için diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilmektedir.

2.2.1. Sütunlu killer (SK)

Sütunlu killerin (SK) sentez mekanizması Şekil 2.3'te görüldüğü gibi kil katmanları arasında bulunan değişebilir katyonların (Na^+ ve Ca^{+2}) daha büyük hacimlere sahip inorganik metal polioksi katyonlar (oligomerik ve metal oksitlerin veya tuzların hidroliziyle elde edilen) ile yer değiştirmesi sonucu katmanlar arası mesafenin artırılması prensibine dayanmaktadır [4]. Kil minerali kilin şişirilme aşamasından sonra hazırlanan sütun elemanı çözeltisi ile muamele edilmekte, süzme ve yıkama işlemlerinden sonra kurutulup, termal olarak kararlı yapının elde edilmesi amacıyla kalsine edilmektedir. Sütunlandırma işleminde alkilamonyumlar, polioksi metal katyonları, organometalik kompleksler kullanılmaktadır. Al, Ni, Zr, Fe, Cr, Mg, Si, Bi, Be, B, Nb, Ta, Mo, Ti, Cu ve Ga gibi polioksi katyonlar sütunlandırma işlemlerinde tercih edilmektedir [4].

SK'ler sahip oldukları düzenli gözenek yapısı ve seçilen sütun elemanına bağlı olarak d_{001} : 1-3 nm aralığında bazal mesafe değerleri, yüksek yüzey alanı ($\sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$), yüksek yüzey asiditesi, sahip oldukları termal, mekanik ve kimyasal kararlılıkları ile kil minerallerinin olumsuz özelliklerini ortadan kaldırmışlardır [16-18, 33, 34].



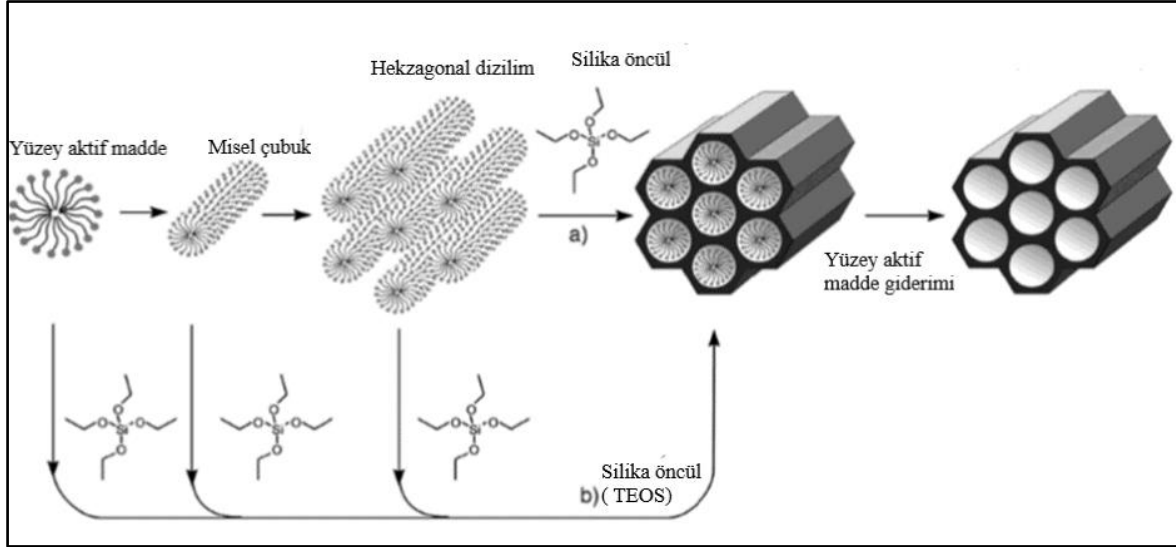
Şekil 2.3. Sütunlu Kil Sentez Mekanizması [35]

Sütunlandırma işlemi sayesinde kilin mikrogözenekliliğinden kaynaklanan uygulama sınırlamaları ortadan kaldırılmakla beraber tabakalar arası erişim kolaylaşır, yapısal kararlılık artar ve yapıya ilave edilen sütunlandırma elemanına bağlı olarak katalitik aktivitede de iyileşme gözlenir [4, 31]. SK'ler sahip oldukları avantajlara rağmen sınırlı gözenek boyutları ve sütun elemanını oluşturan metal katyonunun termal dayanımlarının sınırlı olmasına bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda termal kararsızlık sergilemektedir [6-9].

2.3. MCM-41 (Mobil Composition of Matter No: 41)

1992 yılında Mobil Araştırma ve Geliştirme Ortaklığı (Mobil Research and Development Corporation) araştırmacıları tarafından silika esaslı mezogözenekli malzeme ailesi M41S sentezlenmiştir. M41S ailesi temel olarak silikadan oluşan termal ve kimyasal kararlılığı olan, kontrollü gözenek boyutu, dar gözenek dağılımı ve yüksek yüzey alanı olan bir destek malzeme türüdür. M41S ailesinin başlıca üyeleri tek boyutlu hekzagonal kanallara sahip MCM-41; üç boyutlu düzenli kübik yapılı ve elde edilmesi zor olan MCM-48; kararsız lamellar yapılı ve termal olarak değişken özellikler sergileyen MCM-50'dir [17,18]. MCM-41 yapılar kontrol edilebilir gözenek yapıları, hidrotermal ve kimyasal kararlılığı, katalitik özelliklerinin istenilen yönde geliştirilebilmesinden dolayı M41S ailesinin diğer üyelerine göre tercih edilmektedir. Mezogözenekli yapıların sentezi yüzey aktif maddenin oluşturduğu şablon yapının üzerinde silika kondenzasyonu ile inorganik duvar oluşturması prensibine dayanmaktadır. MCM-41 yapısı pozitif yüklü yüzey aktif madde ile negatif yüklü silikat türü arasında olan elektrostatik etkileşimler sonucu oluşmakta ve mekanizması Şekil 2.4'te görülmektedir.

Sulu ortamda çözünen yüzey aktif maddeler sahip oldukları hidrofilik ve hidrofobik uçlardan dolayı farklı yönelme eğilimleri sergiler. Yüzey aktif maddeler suda çözündüklerinde hidrofilik (suyu seven) kısımlarının çözeltiden ayrılma ve hidrofobik (suyu sevmeyen) kısımlarının çözeltiye doğru yönelme eğilimleri vardır. Yüzey aktif maddenin çift yönlü eğilimi sayesinde misel oluşumu sağlanır. Sentezlerde, katyonik yükleri, yapısında bulunan azot atomundan kaynaklanan yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Sentezlerde kullanılan yüzey aktif maddenin karbon zincir uzunluğu artırıldıkça elde edilen yapının gözenek boyutları da 10 nm'lere ulaşan değerlere artmaktadır [35, 36].



Şekil 2.4. MCM-41 oluşum mekanizması [14]

Yüzey aktif maddenin suda çözülerek misel oluşturmalarının ardından silika kaynağı olarak tetraetil orto silikat (TEOS), tetrametil orto silikat (TMOS) ve tetrapropil orto silikat (TPOS) gibi inorganik öncü ilavesiyle miselin etrafını kaplayan mikro gözenekli bir silika duvarı oluşur ve kalsinasyon ile şablonun uzaklaştırılması sonucunda hekzagonal kanalları olan yapı elde edilir [14, 36]. MCM-41 yapı sentezinde, kullanılan silis kaynakları, yüzey aktif maddelerin zincir uzunlukları ve türleri, yardımcı bileşikler veya çözücü türü, reaktantların mol oranları, ortam koşullarının (sıcaklık, pH) ve yaşlandırma süresinin yapı üzerinde etkisi vardır. Bu değişiklikler malzemelerin termal, hidrotermal ve mekanik stabilitelerine etki etmektedir.

MCM-41 yapılar iyi tanımlanmış gözenek şekli (hekzagonal/silindirik), yüksek yüzey alan ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$), yüksek gözeneklilik, ayarlanabilir gözenek boyutu, düzenli mezogözenek yapı (d_{001} : 3-4 nm) ve amorf gözenek duvarlarına sahip malzemelerdir [11-13]. Yüzey özelliklerinin kolaylıkla değiştirilmesi, termal, hidrotermal, kimyasal ve mekanik kararlılığının yüksek olması gibi avantajları vardır. MCM-41 sahip oldukları avantajların yanı sıra düşük yüzey asitlikleri ve yeterli katalitik etkin merkez içermemeleri gibi dezavantajları yüzünden modifiye çalışmalarına ihtiyaç duymaktadır. MCM-41'in yapısındaki saf silikanın doğal asit merkezleri tek başına zayıf özellik göstermektedir ve bu özelliklerin artırılması için metal yüklemesi yapılmaktadır. Bu amaçla yapıya metal (Al, Ni, Co, Fe, Ti, Mo) metal oksit, heteropoli ve sülfonik asitler gibi kimyasal aktif madde ilavesi gerekmektedir [11, 14].

2.4. Silika Sütunlu Kil (SSK)

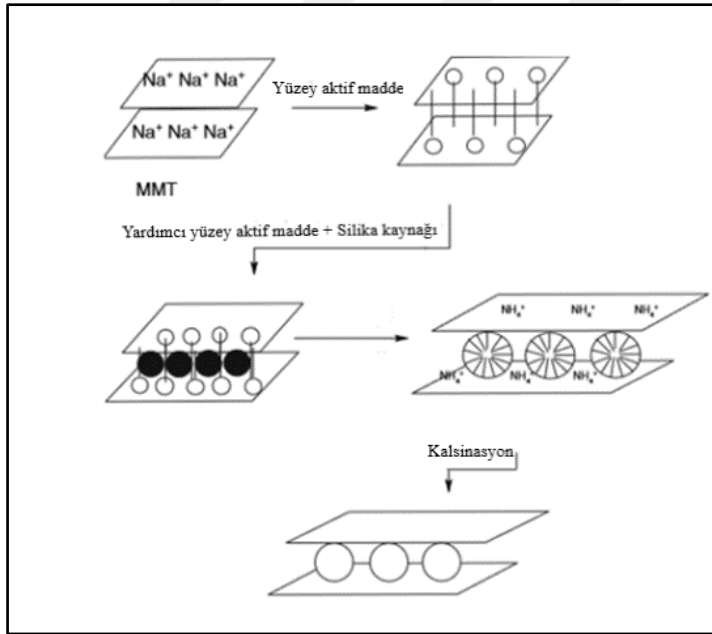
Sütunlu killerin sınırlı mikro gözenekliliğini giderip, düşük yüzey alanlarını artırmak ve yapıya mezo gözenek özellikleri katmak amacıyla farklı modifikasyon yöntemleri kullanılmıştır. Bu modifikasyon işlemlerinde mezo gözenekli destek yapılar kullanılmaktadır. Silika bazlı mezo gözenekli malzemeler (MCM-41) ve sütunlu killerin (SK) olumsuz özelliklerini ortadan kaldırıp, olumlu özelliklerini birleştiren yeni nesil Silika Sütunlu Kil (SSK) yapıların sentezi son yıllarda ön plana çıkmıştır. Killerin yapısında bulunan asit merkezlerinin sağladığı asidik özellikleri ile silika sütunların sağladığı silanol grupları katalitik özellikleri iyileştirirken, silika duvar içinde oluşan mikro gözenekler aktif bileşenlerin yerleşmesi için alan sağlayarak, sütunlu killerin olumsuzluklarını gidermiş ve bu sayede kullanım alanlarına alternatifler yaratmıştır. SSK yapılar sahip oldukları yüksek yüzey alanları ($700-1200 \text{ m}^2/\text{g}$), ayarlanabilir katman aralıkları (d_{001} : 3-7 nm) sayesinde elde edilen mezogözenek boyut dağılımları, MCM-41 yapının sağladığı yüksek mikro gözeneklilik ve killerin sağladığı yüksek termal ve mekanik dayanımları ve yüksek yüzey asitlikleri sayesinde katalizör, adsorbent, arıtma ve kapsülleme ajanları gibi geniş kullanım alanlarına sahiptir [16-18].

2.4.1. Silika Sütunlu Kil Sentez Mekanizması

Silika Sütunlu Kil (SSK) sentezi yüksek kation değişim kapasitesine sahip killerin tabakaları arasında bulunan kationların, kationik yüzey aktif maddelerle yer değiştirmesi sonucunda katmanlar arası mesafenin artması prensibine dayanmaktadır [16-18, 37- 40]. SSK'lerin oluşumu SK'lerdeki sütunlandırma mekanizmasına değil, şablon oluşum mekanizmasına dayanmakta ve MCM-41 sentez mekanizmasıyla benzer şekilde yürütülmektedir. SSK'lerin şablon mekanizmasıyla elde edilmesinin sebebi, gözenek boyutunu belirleyen misellerin (1,4 nm'den 4 nm'ye kadar ulaşan) maksimum değerlerinin yüzey aktif ve yardımcı yüzey aktif madde ile sağlanmasıdır. Sütunlandırma mekanizmasında kil ve silika arasındaki etkileşim önemliyken şablon mekanizmasında kil, amin ve silika arasındaki etkileşim önem kazanmaktadır [17, 18]. Dolayısı ile sentez mekanizmasında MCM-41 sentezinde etkili olan parametreler önem kazanmaktadır. Bu parametreler silika kaynağı, yüzey aktif ve yardımcı yüzey aktif madde çeşidi ve karbon uzunlukları ve oranları (kil/yüzey aktif madde/yardımcı yüzey aktif madde) olarak sıralanabilir. Literatürde SSK destek yapıların sentezi için dışarda sentez (ex-situ) ve

yerinde sentez (in-situ) olmak üzere iki yöntem bulunmaktadır. Dışarda sentez yöntemi kil katmanları arasına girmesi beklenen miselli yapının dışarda oluşturulması ile gerçekleştirilir iken, yerinde sentez yönteminde kil katmanları arası açıldıktan sonra misel yapının galerilerde oluşması ile gerçekleşmektedir. SSK destek yapıların yerinde sentez metodu ile elde edilme mekanizması Şekil 2.5'te görülmektedir.

İlk olarak kil tabakalarının arasının açılması için kil suda şişirilir ve uzun zincirli dörütlü amonyum katyonik yüzey aktif maddenin, kil katmanları arasında bulunan pozitif yüklü küçük katyonlarla iyon değişimi mekanizması sayesinde yer değiştirerek kil katmanlarının arasına yerleşerek Q^+ -MMT (modifiye kil) elde edilir [40, 41]. Literatürde modifiye kil eldesi için, kil minerallerinin içinde bulunan değişebilir katyonların, alkil gruplarının primer, sekonder ve kuaterner amonyum katyonlarından oluşan 6 ile 18 karbon atomu içeren yüzey aktif maddeler ile yer değiştirmesi sonucunda organokiller oluşmaktadır [41-43]. Organokillerin eldesinde kullanılan yüzey aktif maddeler kil minerallerinin tabakaları arasına yerleşerek hidrofilik yüzeyi hidrofobik hale getirmekle kalmayıp aynı zamanda bazal mesafelerin de artmasına yardımcı olmaktadır [41- 43].



Şekil 2.5. Silika sütunlu killerin oluşum mekanizması [40]

Organokillerin hazırlanma aşamasında kullanılan organik katyonların büyüklüğü ve moleküler diziliş şekline bağlı olarak organokillerin adsorplama özellikleri değişiklik göstermektedir [40]. Oluşan organokil yapıların yüzeyinde katyon bulunmadığı alanlar

hidrofilik (suyu seven), katyonlarla bağlanan kısımlar ise hidrofobik (suyu sevmeyen) özellikleri ile amfibiklik (hem hidrofobik hem hidrofilik) göstermektedir. Organokiller de sütunlu killer gibi termal olarak kararsız oldukları için sıcaklık sınırlamaları bulundurmaktadır [40-43]. Sahip oldukları sıcaklık sınırlandırmalarının yanında kalsinasyon işlemiyle elde edilen yapı kararlı hale getirilmediği için yapısındaki iyonların uzaklaşma ihtimali de vardır. Organokil yapılar bu çalışmanın devamında Q^+ -MMT olarak ifade edilmektedir. Q^+ -MMT elde edilmesi amacı ile filtrasyon ve su ile yıkama işlemleri gerçekleştirilmektedir.

Uzun karbon zincirli yapının yönlenmesini sağlayarak misel oluşturmaları ve silika kaynağının suda çözünürlüğünü sağlamak amacıyla yardımcı yüzey aktif madde kullanılmaktadır. Yardımcı yüzey aktif madde suda çözündükten sonra modifiye kile ilave edilmektedir. Hazırlanan süspansiyona silika kaynağının ilavesinden sonra şablon etrafında hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile silika duvarlar oluşmaktadır. Yapının sabitlenmesi ve yüzey aktif maddelerin oluşturduğu şablon yapının uzaklaştırılması amacıyla kalsinasyon işlemine uygulanmaktadır. Silika duvar içerisinde oluşan boşluklarla mezo gözenekli yapı elde edilirken, silika duvar üzerinde de mikro gözenekli yapılar elde edilmektedir [31 ,44].

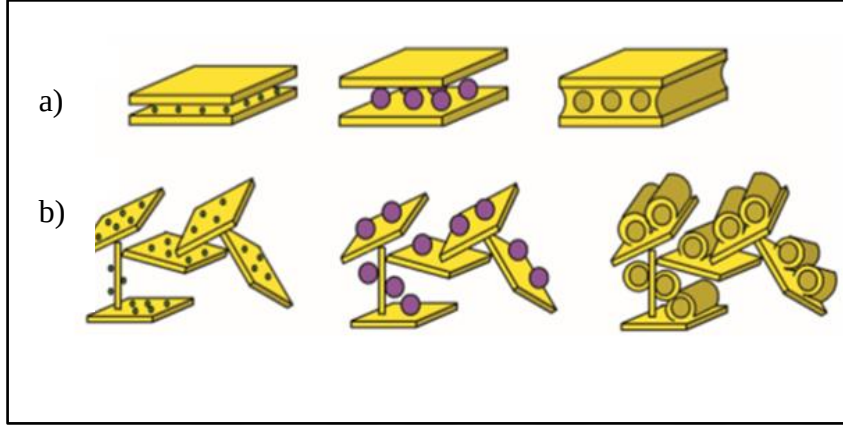
2.4.2. SSK'lerin sentezinde kullanılan parametreler

Sentezde kullanılan kil, yüzey aktif maddeler, sütunlandırma ajanı ve sentezde kullanılan oranları (kil/yüzey aktif madde/silika kaynağı/çözücü), kalsinasyon sıcaklığı oluşan ürünün etkileyen önemli parametreler olup aşağıda her birinin etkisi aşağıdaki başlıklarda açıklanmaktadır.

Kil

Sentezlerde kullanılan kilin türü ve kil boyutlarına bağlı olarak iki çeşit mekanizma gerçekleşmektedir. Ortalama büyüklükleri 1000 nm olan doğal killerde Şekil 2.6 (a)'da görüldüğü üzere kildeki değişebilir katyonların yüzey aktif maddelerin büyük hacimli katyonlarıyla yer değiştirmesi sonucunda kil katmanları arasında düzenli dizilime sahip paralel yapılar elde edildiği görülmüştür. Bu yapılar bir önceki bölüm başlığında anlatıldığı üzere organokiller denmektedir. Dolayısıyla kil katmanlarının yönelimleri

düzenli olan simektit kil minerallerinin kullanımı sayesinde 2 boyutlu dar gözenek dağılımlarına sahip organokiller elde edilebilir. Bu da SSK'lerin yönelimine etki ettiği için önemli bir parametre olmaktadır. Bu sebeple düzenli sıraya sahip simektit kil minerallerinin kullanımı olduğu için levhaların iyi istiflenmesini sağlamaktadır [16].



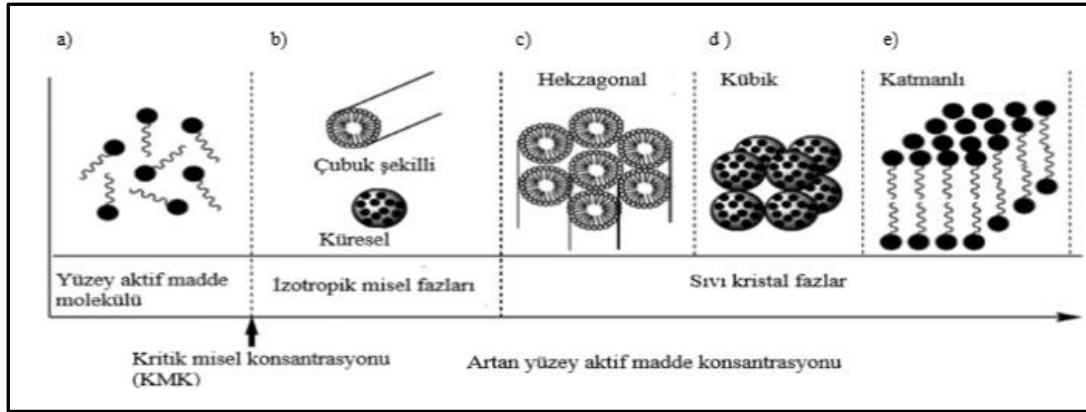
Şekil 2.6. Kil minerallerinin yönelme şekilleri [16]

Şekil 2.6 (b)'de düşük kristaliniteye sahip olan (tabaka ortalama değerleri 50 nm'ye kadar ulaşan) kil mineralleri kullanıldığında kil katmanlarının yönelmeleri düzenli olmadığı için elde edilen yapılarda kil katmanlarının yığın oluşturduğu gözlenmektedir. Bu durum sonucunda organokil elde edilmesi aşamasında gerçekleşen katyonik değişimler köşeden köşeye ve köşeden yüzeye olacak şekilde gerçekleşmektedir. Bu yapılara silika kaynağı ilave edildiğinde üç boyutlu yapıdaki silika ağının büyümesiyle bağlantılı olarak bir lamel yığını elde edilir [16]. Delamine olmuş bu yapılar iskambil kağıdından yapılmış eve benzeyen 3 boyutlu agregatların oluşmasına neden olur.

Yüzey aktif madde

SSK yapısını belirleyen bir diğer önemli faktör sentezlerde kullanılan yüzey aktif maddedir. Yüzey aktif madde, katmanlardaki negatif yükleri dengelemekten sorumluyken aynı zamanda, kil tabakalarının aralarının açılmasını sağlayarak, ara katman bölgesine ulaşımı ve mezo gözenekli silindirin katmanlar arasında oluşumunu sağlar [45]. SSK sentezinde, genellikle kilin katyon değişim kapasitesinden fazla miktarda yüzey aktif madde kullanılır [45]. MCM-41 sentezinde de olduğu gibi kullanılan yüzey aktif maddenin baş grubunun büyüklüğüne bağlı olarak misel boyutları belirlenir [16].

Yüzey aktif madde derişimleri kontrol edilerek, Şekil 2.7’de gösterildiği gibi killerin ara tabaka bölgesinde farklı misel oluşumu ve yapısal fazların gözlenmesine sebep olur [18]. Düşük derişimlerde, yüzey aktif maddeler monomoleküler şekilde bulunurken, derişimlerinin artması ile sistemin entropisini azaltmak için miseller oluşturacak şekilde bir araya toplanmaktadır [18].

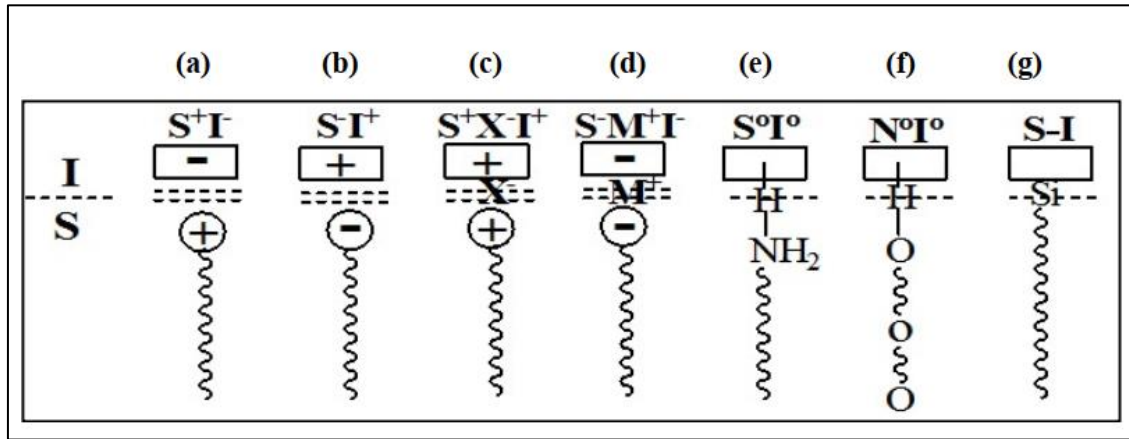


Şekil 2.7. Yüzey aktif madde derişimine karşılık faz sıralaması [18]

Düşük derişimlerde yüzey aktif madde enerjetiksel olarak monomoleküler oluşumlara sebep olur iken (Şekil 2.7 (a)), derişiminin artmasıyla birlikte yüzey aktif madde molekülleri bir araya toplanarak sistemin entropisini azaltmak için misel oluşumlarını sağlar (Şekil 2.7 (b)) [18]. Yüzey aktif maddelerin yüzey ve ara yüzey gerilimlerini azaltması doğrudan kritik misel konsantrasyonu (KMK) ile ilişkilidir. Konsantrasyon artmaya devam ettikçe, hekzagonal düzene sahip paketler oluşurken (Şekil 2.7 (c)), katmanlı faz oluşumu için karşılıklı olarak konumlanmış olan paralel silindirler birleşir ve iç içe geçmiş çubuk şeklinde ağlardan kübik fazlar (Şekil 2.7 (d)) ve sonrasında tabakalı fazlar oluşmaktadır (Şekil 2.7 (e)). SSK sentezlerinde kullanılan yüzey aktif maddenin karbon zincir uzunluğu arttıkça yüzey aktif madde ve su için KMK konsantrasyonu azalmaktadır.

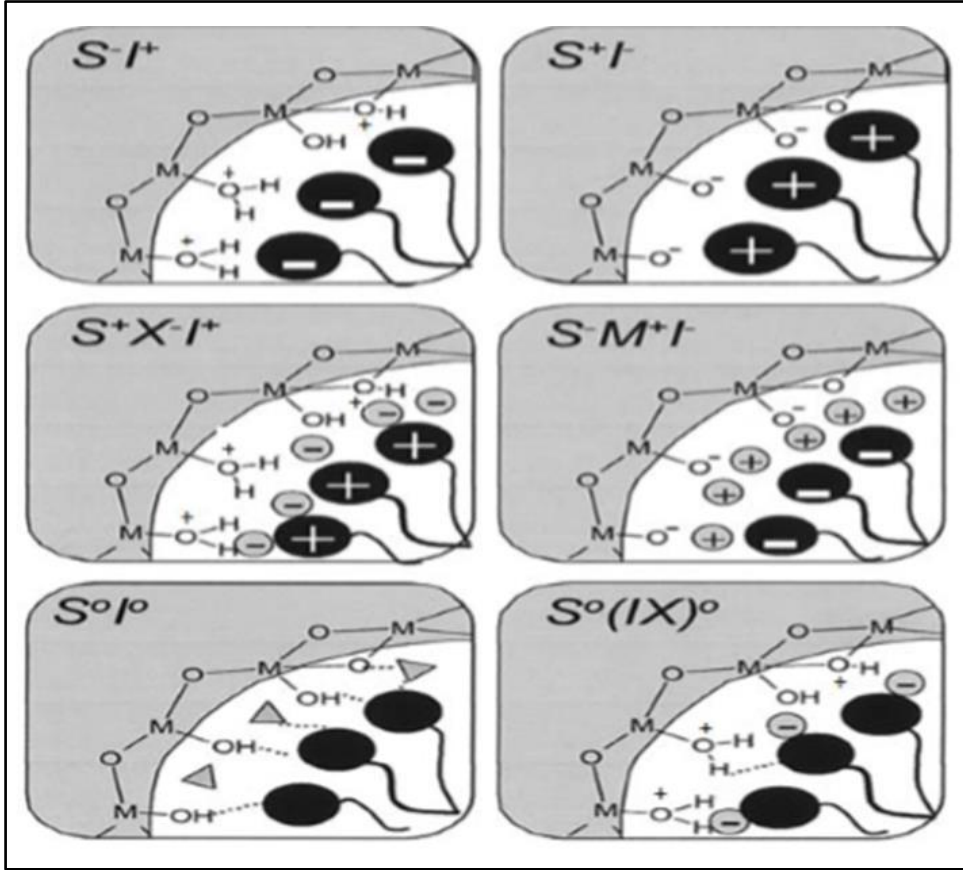
Yüzey aktif maddelerin yükleri (S), inorganik yükler (I), ortamda bulunan moleküllerin yükleri pozitif ise (M) negatif ise (X) ile ifade edilmiş ve Şekil 2.8’de farklı inorganik türler ile farklı yüklü yüzey aktif maddelerin olası etkileşimleri gösterilmektedir. Organik ve inorganik yapılar arasındaki etkileşimler yüzey aktif maddenin yüklerine (S^+ ve S^-), inorganik türlerin yüklerine (I^+ veya I^-) ve ortamda bulunan olası ara bulucu iyonların (metal iyonlarının (M^+) veya halojenlerin (X^-)) yüklerine bağlı olarak değişmektedir.

Oluşabilecek farklı etkileşimler artı ve eksi yüklerin etkileşimlerinden kaynaklanacak şekilde S^+I^- , S^-I^+ , $S^+X^-I^+$ veya $S^-M^+I^-$ olarak gerçekleşebilmektedir. Sonrasında bu etkileşimlerin yanısıra üç farklı etkileşim olasılığı daha keşfedilmiştir. Nötral (S_0) veya noniyonik (N_0) türler yüksüz inorganik türler ile hidrojen bağları yaparak S_0I_0 veya N_0I_0 etkileşimlerini sergileyebilmektedir [18]. Şekil 2.8 (a-d)'de iyonik etkileşimler, Şekil 2.8 (e) ve (f)'de hidrojen bağları, Şekil 2.8 (g)'de de kovalent bağlar olduğu gözlenmektedir [18].



Şekil 2.8. Organik fazlar (S, N) ve inorganik fazlar (I) arasındaki etkileşimler [18]

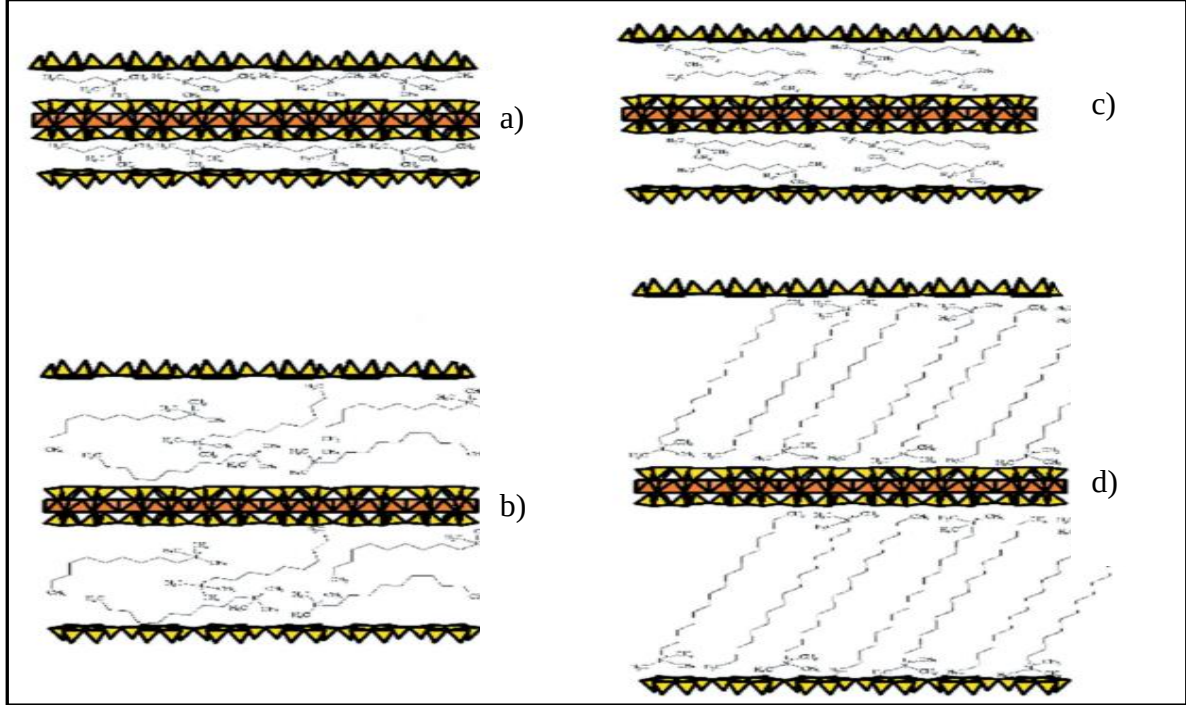
Yüzey aktif madde ve yardımcı yüzey aktif madde, elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağları ile silika ağların oluşumunu sağlamaktadır [18]. Hazırlanan çözeltiye yardımcı yüzey aktif madde eklendiğinde, misellerin hidrofobik bölgesinin içinde çözünen yardımcı yüzey aktif madde, misel yarıçapını artırarak nihai ürünün gözenek boyutlarının artmasını da sağlamış olmaktadır [18]. Şekil 2.9'da silika ve yüzey aktif maddeler arasındaki etkileşimler şematik olarak gösterilmektedir [18].



Şekil 2.9. Farklı türlerdeki yüzey aktif madde ve silika ara yüzeyleri arasındaki etkileşimler [18]

Simektit ve vermiküllit kil minerallerinin değişebilir katyonlarının organik ve organometalik katyonlar ile değiştirilmesi üzerine yürütülen çalışmalarda 2 ile 6 karbonlu kısa zincir uzunluğuna sahip alkil amonyumların tek tabakalı, 7 ile 13 karbonlu zincir uzunluğuna sahip alkil amonyum katyonlarının kullanımı ile silika tabakalarına paralel olan alkil zincir eksenine ile çift tabakalar oluştuğunu belirtmiştir [16]. 15 ile 20 karbon zincir uzunluğuna sahip olan alkil amonyum katyonlarda, bükülme oluşumlarından dolayı üç molekül bir düzene sahip pseudo moleküler sıralamanın sergilendiği Şekil 2.10.'da görülmektedir [16]. Yüzey aktif madde olarak 12 ile 20 karbonlu alkil amonyum bromür veya klorürler organokil yapı (Modifiye Kil, Q^+ -MMT kil) elde edilmesi amacıyla kullanılmakta ve literatürde genellikle 19 karbonlu CTAB (setil trimetil amonyum bromür) tercih edilmektedir. Yüzey aktif madde olarak fonksiyonel gruplar ile modifiye edilebilen $[R-N(CH_3)_3]^+$ kullanımı, $[R-NH_3]^+$ kullanımına kıyasla tercih edilmektedir, çünkü $[R-N(CH_3)_3]^+$ ile kil tabakası arasındaki etkileşimler $[R-NH_3]^+$ kıyasla daha zayıf olması sayesinde katyonun tabaka boyunca difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Şekil 2.10'da

görüldüğü gibi yüzey aktif maddenin misel oluşturması alkil amonyum uzunluğuna ve tabakaların yüzey yüklerine bağlıdır.

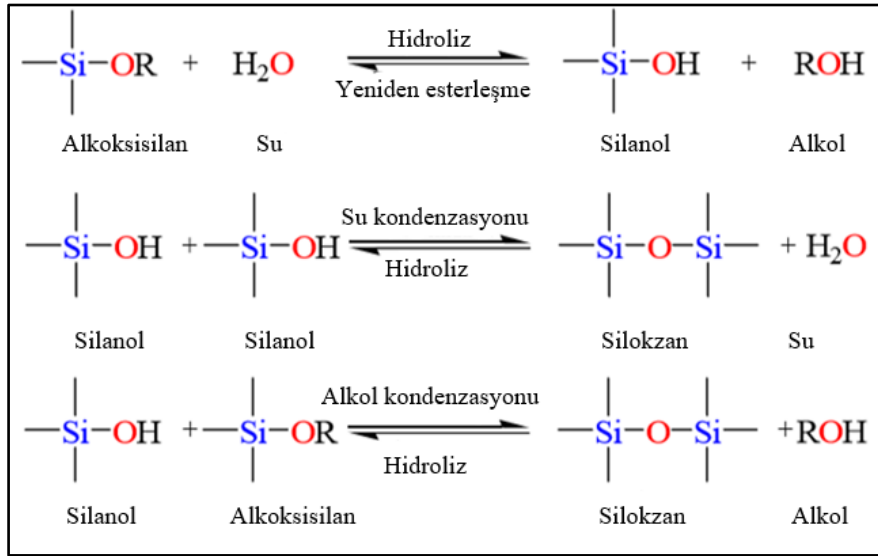


Şekil 2.10. Alkil amonyum iyonlarının smektit kil minerallerinin katmanları arasında sıralanması: (a) tek tabakalı, (b) iki tabakalı, (c) pseudo-üç moleküler tabakalı ve (d) parafin türü tabakalı [16]

Sütunlandırma ajanı (Silika kaynağı)

SSK'lerin sütunlandırılma basamağı için inorganik öncü olarak da bilinen silika kaynağı kullanılarak, gözenekli yapının oluşmasını sağlayan silika polimerizasyonu gerçekleştirilir [31, 46]. Silika kaynağının hidroliz reaksiyonlarında kullanılan inorganik öncüler alkoksilasilanlardan tetraetil orto silikat (TEOS) veya tetrametil orto silikat (TMOS) gibi kimyasallar örnek verilebilir. Silika galerilerinin oluşumu modifiye edilmiş kilin (Q^+ -MMT) bulunduğu sentez çözeltisine silika kaynağının ilave edilmesi ile ardışık ve eş zamanlı olarak yürütülen reaksiyonlar ile gerçekleştirilir (Şekil 2.11). Silika kaynağı olarak bilinen alkoksilasilanlar çözücü olarak sadece su kullanıldığında çözünmediklerinden dolayı nötr amin olarak da bilinen yardımcı yüzey aktif maddelerin (dodesil amin (DDA), oktilamin (OA) vb. gibi) kullanımı ile hidroliz reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmaktadır [16].

Silika kaynağına su ilavesi ile silanol gruplarının oluşmasını sağlayan hidroliz reaksiyonu gerçekleşmektedir. Silanol gruplarının oluşumunu sağlayan hidroliz reaksiyonunun hızı; ortamın bazikliğine (pH), su/alkoksit oranına ve kullanılıyor ise çözücü ve katalizöre bağlıdır. Oluşan silanol grubu başka bir silanol grubu ile veya alkoksisilan grubu ile kondenzasyon reaksiyonu vererek silokzan (Si-O-Si) gruplarını oluşturmaktadır. Si-O-Si köprülerinin sayısı arttıkça, silokzan partikülleri, çözelti içinde küçük silikat kümeleri halinde toplanabilir [17,18].



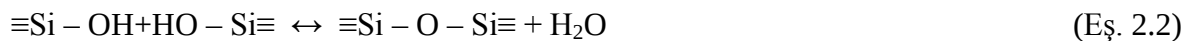
Şekil 2.11. Silika kaynağının reaksiyonları [18]

Aşağıdaki denklemlerde silika kaynağı olarak TEOS (tetra etil orto silikat) kullanıldığında gerçekleşen reaksiyonlar gösterilmiştir [17, 18].

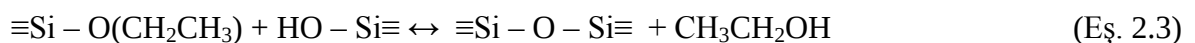
1)Hidroliz:



2) Alkoliz su kondenzasyonu :



3) Esterleşme ve alkolün kondenzasyonu reaksiyonu:



Hidroliz ve polimerleşme reaksiyonuna suyun etkisi

Eş 2.1’de görüldüğü üzere hidroliz reaksiyonunun gerçekleşmesi için su kullanılmaktadır. Kullanılan su miktarı reaksiyonların hızını etkilediği için önemli bir parametredir. Ekstra galerilerde bulunan su derişimi çok düşük olduğunda, silika kaynağının baz katalizörlüğünde gerçekleşmiş olan hidrolizi ara tabaka bölgesinde daha hızlı olmakta ve bu sayede ekstra galeri silika oluşumu en aza indirilmektedir [40]. Bu nedenle hidroliz, lamel içerisinde mevcut suyun kısmen uzaklaştırılması ile desteklenir [47]. Organokil elde edildikten sonra gerçekleştirilen kurutma işlemleri, kil katmanları arasındaki suyun tamamen uzaklaştırılmasını önlemek amacı ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmektedir. Su tamamen yapıdan uzaklaştırıldığında TEOS’un hidroliz reaksiyonu gerçekleşemez ve böyle bir durumda silika sütunların oluşumu gözlenmemektedir [16].

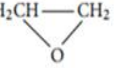
Hidroliz ve polimerleşme reaksiyonuna baz katalizör (NH₃) etkisi

Silika kaynağının hidrolizinde baz katalizör (NH₃) kullanımı sayesinde silika kaynağının hidroliz reaksiyonu hızlanmakta ve bu sayede katmanlar arasında bulunan silika kaynağının katmanlar dışına akması engellenmektedir. Bu avantajın yanısıra amonyak kullanılarak sentezi tamamlanan SSK destek yapılarda amonyum kullanımıyla yüzey aktif maddenin konsantrasyonunun artarak misel oluşumunu desteklediği de literatürde raporlanmıştır [22, 40, 47, 48].

2.5. Silika Modifikasyonu

SSK destek yapılarda silika ile kil arasındaki etkileşimlerin zayıf olduğu gözlenmiştir. Bu durum silika nanoparçacıkların kullanımlarını sınırlandıran ortamla uyumsuzlukları ve kümelenmeler oluşturma davranışlarından kaynaklanmaktadır. Silikanın kil ile olan etkileşimlerini iyileştirerek SSK destek yapılardaki amorf silika oluşumlarının sınırlanması amacı ile silan bağlama ajanlarının kullanımına karar verilmiştir. Fonksiyonelleştirme işlemi için R'-Si(OR)₃ türü R' 'nin fonksiyonel grupları temsil ettiği silan birleştirme ajanları kullanılmaktadır [49, 50]. Çizelge 2,1’de silika yüzeylerin modifikasyonunda kullanılan silan birleştirme ajanları formülleri ile verilmiştir [50].

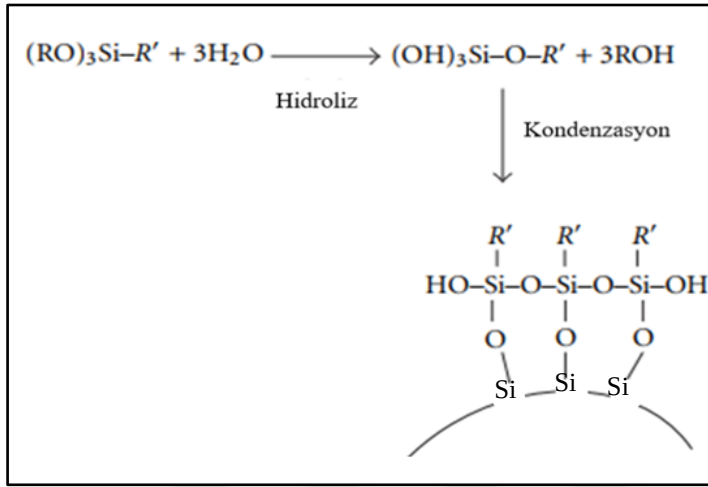
Çizelge 2.1. Silika Yüzeylerin Modifikasyonunda Kullanılan Silika Birleştirme Ajanları ve Formülleri [50]

Silika Birleştirme Ajanları	Kimyasal Formülleri
Vinil trietoksisilan (VTS)	$(C_2H_5O)_3Si-CH=CH_2$
Metakroloksi propil trietoksisilan (MPTS)	$(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2CH_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$
3-Glisidloksi propil trimetoksisilan (GPTS)	$(CH_3O)_3Si-CH_2CH_2CH_2-O-CH_2CH-CH_2$ 
3-Amino propil trietoksisilan (APTES)	$(CH_3O)_3Si-CH_2CH_2CH_2NH_2$
3-Merkapto propil trietoksisilan (McPTS)	$(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2CH_2SH$
Kloro propil trietoksisilan (CPTS)	$(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2CH_2Cl$

Silika parçacıkların oluşumu çekirdeklenme ve büyüme aşamalarından oluşmaktadır [50]. Monomer toplanma ve kontrollü aggregasyon silikanın büyüme mekanizmasını açıklamak amacıyla önerilen iki yöntemdir [51-53]. Monomer toplama modelinde çekirdeklenmenin başlamasından sonra, hidrolize olmuş monomerlerin eklenmesiyle birincil parçacık yüzeyinde parçacıklar büyümeye devam etmektedir. Kontrollü aggregasyon modelinde ise çekirdeklenme reaksiyonu sürekli devam ederken, reaksiyon sonucunda oluşan birincil parçacıklar bir araya toplanarak ikincil, üçüncül ve büyük ikincil parçacıkları oluşturmaktadır. İki farklı model sonucunda da reaksiyon şartlarına bağlı olarak küresel veya jel ağ oluşumları gözlenmektedir [53].

Genel olarak silika yüzeylerin modifikasyonu sulu ve susuz sistemlerde gerçekleşmekte ve susuz olanlar sonradan modifikasyon olarak da bilinmektedir. Susuz sistemlerin kullanılmasının temel sebebi hidroliz reaksiyonlarını önlemektir. Sonradan modifikasyon yönteminde sol jel, koloidal nanosilika parçacık olarak kullanılırken, aminoorgano fonksiyonel grubuna sahip alkoksisilan malzeme, modifiye edici olarak kullanılır. Bu yöntemde yapılan modifikasyon işlemi malzemenin yüzeyinde modifikasyon yapılmasını sağlamaktadır [51]. Modifiye edici malzemenin organik grubunun, modifiye ettiği gözenğin yüzeylerine ve duvarlarına bağlanması ile olan bu yöntem difüzyon yolu ile mezogözenekli yapının gözeneklerini bloke etmesine sebep olmakta ve gözenekliliği azaltmaktadır. Aynı zamanda çoklu reaksiyonların gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Bu dezavantajlarının yanısıra zaman ve enerji harcanmasına sebebiyet vermesi ve çözücü olarak tolüen gibi organik çözücülerin kullanılması yüzünden tercih edilmemektedir [52].

Sulu sistemlerde gerçekleşen kimyasal modifikasyonlarda hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları gerçekleşmektedir. Şekil 2.12’de görüldüğü üzere modifiye edici olarak kullanılan alkoksi moleküller (APTES vb.) su ile temasta hidrolize uğrar ve hidrolize olmuş olanlar arasında kondenzasyon reaksiyonları gerçekleşir ve silan molekülleri silika üzerinde biriktirilir. Silika kaynağının hidrolizi esnasında gerçekleşen mekanizmada (Şekil 2.12) silanol grupları elde edilmekte (Eş. 2.2) veya silanol grupları ve alkoksi grupları birleşerek siloksan gruplarını oluşturmaktadır (Eş. 2.3).



Şekil 2.12. Silika yüzeylerin sulu sistemlerde gerçekleşen kimyasal modifikasyonunda silan birleştirme ajanının hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları [52]

Sulu sistemler birleştirme modifikasyonu ve yerinde sentez modifikasyonu olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Birleştirme modifikasyonu köprü görevi gören organik grupların organosilika öncüler kullanımı ile doğrudan gözeneklere yerleştirildiği bir modifikasyon yöntemidir [50]. Yerinde sentez modifikasyon çalışmaları ise sonradan modifikasyonun getirdiği dezavantajları gidermek amacı ile yapılmaktadır [52]. Yerinde sentez yönteminde alkoksisisilan ve modifiye edici kullanılarak kolloidal nanosilikanın hazırlanması ile eş zamanlı olacak şekilde silikanın modifikasyonu da gerçekleştirilmektedir [52]. Bu modifikasyon yönteminde modifikasyonun mezo gözenekler içerisinde yapılması sağlanır [51]. Alkoksisisilan olarak TEOS kullanılır iken modifiye edici olarak APTES kullanımı ile modifikasyon gerçekleştirilir. Modifikasyona uğradıktan sonra eksi yüklü yüzeyler, reaktivitelerindeki ve enerji seviyelerindeki düşüş sebebiyle hidrofilik özelliklerini kaybederek hidrofobik özellik kazanır. Modifiye edilen yüzeyin yapısı değiştiği için reaktivite ve enerji seviyelerinde de azalmalar gözlenebilir. Bu nedenle yüzeyin modifikasyonu, birincil parçacıkların kümeleşme derecesini kontrol edebilir ve bu sayede

nanoparçacıktaki istenmeyen kümeleşme ve yığın oluşumlarının önüne geçilebilir. Hidroliz ajanı olarak saf su kullanıldığı gibi, ortosilikat ve su arasındaki düşük karışabilirlikten dolayı yardımcı çözücü olarak etanol de kullanılabilir [52].

Yerinde sentez modifikasyonu ile dar parçacık boyut dağılımlarına sahip silika parçacıkların elde edildiği literatürde raporlanmıştır [25]. TEM görüntülerinde elde edilen parçacıkların tekil dağılımlı düşük aggregasyonlara sahip neredeyse küresel parçacıklar gözlenmiştir. Gözlenen bu tamamlanmamış küresel şekillerin yüzey modifikasyonu sayesinde silika parçacık üzerinde bulunan organik gruplardan kaynaklandığı düşünülmüştür [25]. Üç boyutlu jel ağının oluşumundaki yapısal engel organik olarak değiştirilmiş trialkoksisilanların (APTES) tetraalkoksisilanlara (TEOS) karşı olduğundan dolayı jel ağı üzerindeki çapraz bağlanma yoğunluğunun düşmesine neden olmaktadır [25]. Diğer yandan, baz katalizli koşullar altında jel ağı ağırlıklı olarak $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 'dan (TEOS) oluşmaktadır. Bu durumun sebebi R-Si (OEt)₃ 'ten (APTES) daha hızlı tepki vermesi ve ağı üzerinde yoğunlaşmasıdır. Böylelikle baz katalizör kullanımında tamamlanmamış küresel yapının oluşumu önlenir.

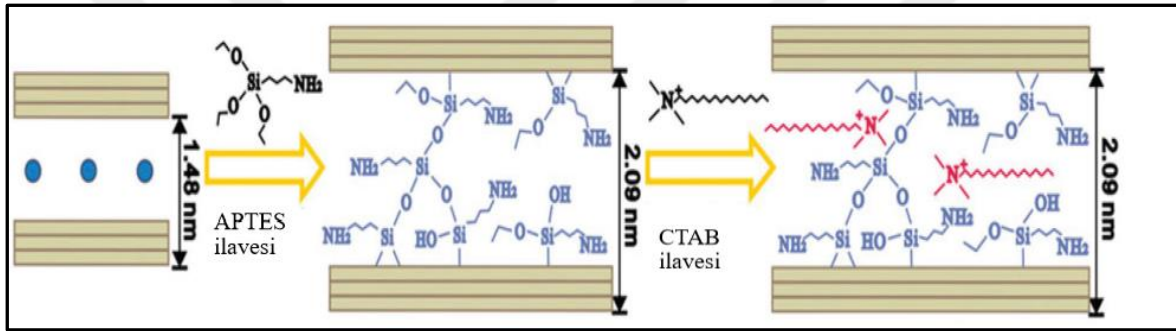
Modifikasyonda kullanılan APTES miktarının artmasıyla nanoparçacık boyutları artmaktadır. Bu durum APTES'de bulunan NH_2 gruplarının konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızının artmasıyla açıklanmaktadır [25]. Sonuç olarak fazla miktarda APTES kullanımı içindeki amin gruplarından dolayı reaksiyonu hızlandırarak daha büyük parçacık boyutlarının oluşmasını sağlar [25, 52-56]. Prensip olarak daha küçük parçacıkların elde edilmesi için kondenzasyon reaksiyon hızının azaltılması gerekmektedir.

Kurutma işlemlerinde kullanılan yöntemlerin de silika parçacığının morfolojisinde etkisi vardır. Kontrollü kurutma işlemlerinde agglomerasyon gözlenmez iken su varlığında yürütülen kurutma işlemleri yapıda agglomerasyon oluşumlarına sebep olmaktadır. Bu durumu engellemek amacı ile etanol kullanımı da önerilmektedir. Rahman ve arkadaşları alkol dehidrasyonunun düşük agglomerasyona ve iyi dağılımlara sahip silika nanoparçacık eldesi için kullanıldığını raporlamışlardır [54]. Etanol kullanımı yapıda oluşan agglomerasyonları azaltmasının yanısıra APTES gibi içerisinde amin grubu bulunduran silan modifiye ajanları kullanıldığında hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının kontrolünü kolaylaştırması açısından da modifikasyonlarda kullanımı tercih edilmektedir

[49]. Modifikasyon esnasında kullanılan çözücünün yüzey enerjisi arttığında daha fazla silan molekülü difüz eder ve yüksek yüzey enerjisine sahip olan çözücü kullanımlarında elde edilen malzemenin yüzey alanları artmaktadır [49]. Kullanılan çözücü türü de silika parçacıkların boyutlarına etki etmektedir. Parçacık boyutlarının hidroliz (çekirdeklenme) ve kondenzasyon (büyüme) reaksiyonlarına bağlı olması sebebiyle bu iki yarışan reaksiyonun kontrolünün sağlanarak elde edilen ürünün parçacık boyut ve dağılımının kontrol edilebildiği anlaşılmıştır [55]. Reaksiyon ortamının viskozitesi arttığında parçacıklar arasındaki çarpışmaların azalması sebebi ile reaksiyon hızı azalır ve bu durum küçük parçacık oluşumlarına sebep olur. Parçacık boyutlarının azalmasına bağlı olarak yüzeyde duran atom sayısı artmaktadır [54]. 5 nm'den küçük silika nanoparçacıklarda silisyum atomlarının yarısından fazlası silika yüzeyinde bulunmaktadır. Parçacık boyutlarının azalmasına bağlı olarak spesifik yüzey alanlar da azaldığı için silika yüzey üzerine aşıl原因 silanol gruplarının konsantrasyonu artmaktadır. Kimyasal modifikasyon derecesini belirleyen silanol gruplarının aşıl原因 silika gram başına bağlı olan silanol konsantrasyonuna bağlı olmaktadır [55, 56].

Yapılan bu modifikasyonlar literatürde silika yüzeylerde kullanıldığı gibi killerin yüzey zenginleştirilmesinde de kullanılmaktadır. 2:1 tabakalı kil minerallerinin modifikasyonu kilin kırık köşelerinde veya hidroksil gruplarının dış yüzeylerine silanların aşıl原因 ile gerçekleşmektedir [49]. Farklı boyutlardaki kristaller (0,1-0,01 μm), birincil parçacıklar (1-10 μm) ve agglomer olmuş parçacıklar (100-1000 μm) içeren 2:1 killerin ultrasonik banyoda modifiye edildiklerinde agglomer olmuş parçacıkların birincil parçacıklara veya kristallere dönüştüğü görülmüştür. Ultrasonik banyodaki MMT ve CTAB ile modifiye edilmiş MMT'lerde daha yüksek amin aşıl原因 olduğu ve gözenek blokajlarının azaldığı görülmüştür [56]. İnorganik MMT kil mineralinin inorganik-organik hibrid malzemeye dönüştürülmesi amacıyla da modifikasyon çalışmaları yapılmıştır. Kil minerallerinin modifikasyonunda hem CTAB, katmanlar arasına yerleştirilmek istenmiş hem de yüzeyin fonksiyonelleşmesi amaçlanmıştır [45]. Silanlanmış kil minerallerinin sahip oldukları şişme özellikleri hem katmanları arasına giren moleküllere izin vermesi hem de pullanmayı önleyici etkileri bakımından tercih edilmektedir [45]. Bu modifikasyon çalışmasında APTES 'in karışabilirliğini artırmak amaçlı kullanılan çözücüler etanol ve su beraber kullanıldığında silan molekülleri, kil mineralinin tabakaları arasına girmeden önce kendi aralarında hidroliz (Eř. 2.1) ve kondenzasyon (Eř. 2.2 ve Eř. 2.3) reaksiyonları vererek çeşitli boyutlarda polimerler oluşturmaktadır [45]. Bu durum sonucunda, oluşan

moleküllerden sadece boyutları ve konfigürasyonları uygun olanların kil katmanları arasına girebildiği görülmüştür [45, 49]. Tabakalar arasında bulunan su hem APTES'in yapısında bulunan silanların hem de polimerize olmuş çeşitli boyutlardaki silanların kondenzasyona uğramalarına sebep olmaktadır. Bu kondenzasyon reaksiyonlarının hem silanol grupları arasında hem de silanol grubu ve komşu kil tabaklar arasında olması mümkündür. Silan gruplarının komşu kil katmanları ile olan eş zamanlı kondenzasyonu kilin galeri mesafesini sabitleyerek sınırlandırmakta ve bu durum “kilit etkisi” olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.13). MMT kil mineralinin APTES ile modifiye edilmesi sonrasında başka moleküllerin katmanlar arasına girmesi kil katmanlarının mesafesine etki etmez aksine kilin şişme kapasitesi artık azalmış olur [45].



Şekil 2.13. MMT kilinin önce APTES ile yüzey fonksiyonelleştirilmesinin ardından CTAB ile modifiye edilmesi sonucu yapısında gözlenen “kilit etkisi” [45]

Yürütülecek olan SSK sentezi çalışmasında da hem kilin CTAB kullanılarak yapılan yüzey modifikasyonu hem de silika kaynağı TEOS'un APTES kullanılarak yapılan silika modifikasyonun gerçekleştirilmesinin sentezlenecek yapıda çok yönlü faydaları olacağını ifade etmektedir. Bu sayede hem silisyum içeren kil minerallerinin hem de SSK sentezinde kullanılan silika kaynağının modifikasyonu yapılmış olması hedeflenmiştir.



3. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

SSK destek yapı sentezi literatürde sınırlı sayıda bulunmaktadır. Yapılmış olan çalışmalarda yerinde sentez yöntemi kullanılmış ve SSK destek yapı elde edilmeden önce silikanın kil katmanları arasında homojen dağılımının sağlanması amacıyla silika kaynağı modifikasyonu yapılmıştır. Silika nanoparçacıklarının eldesinde ve silika yüzeylerin modifikasyonunda kullanılan farklı modifikasyon reçetelerinin iyileştirilmesi ve SSK sentezine uygulanması ile SSK destek yapı sentezi literatürde bir ilk olarak yürütülmüştür.

3.1. SSK Sentezi ve Karakterizasyon Literatür Çalışmaları

Guo ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada mezogözenekli SSK'lerin sentezlenmiş ve amonyak ilavesinin yapı oluşumuna etkisi incelenmiştir. Silika kaynağı, yüzey aktif madde ve yardımcı yüzey aktif madde olarak sırasıyla TEOS (tetraetil ortosilikat), CTAB (setil trimetil amonyum bromür; $C_{19}H_{42}BrN$) ve OA (oktilamin; $C_8H_{19}N$) kullanılmıştır. Q^+ -MMT/OA/TEOS molar oranları 1/20/150 olacak şekilde saflaştırılmış MMT kiline CTAB ilavesi sonucunda bazal aralığının 1,5 nm den 2,1 nm'ye, OA ilavesiyle 2,6 nm'ye kadar genişlediği ara ürünler elde edilmiştir. Amonyak ilave edilen SSK yapılarda 3,1 nm'ye ulaşan bazal mesafelerin olduğu gözlenmiş ve eklenen amonyak iyonunun yapının bazal mesafelerin artmasında rol oynadığı gözlenmiştir. Azot adsorpsiyon analizi sonuçlarından SSK yapılara amonyak ilavesi ile mikro gözenekliliğin belirgin bir artış gösterdiği, BET yüzey alanı sonuçlarının $589 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek hacimlerinin de $0,70 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerlerine ulaştığı görülmüştür. Amonyak ilave edilmeden SSK destek yapı sentezi tamamlanan örneklerde 001 hkl düzlemini temsil eden pik gözlenirken, amonyak ilave edilerek sentezi tamamlanan SSK destek yapılarda bu pik gözlenememiştir. Bu durumun destek yapılarda amonyak kullanımının uzun sıralı kil katmanlarının oluşmasını engellediği ifade edilmiştir. Elde edilen sonuçlar TEM görüntüleriyle de desteklenmiştir [40].

Chmielarz ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada doğal MMT kili kullanılarak titanyum ilave edilmiş SSK'lerin sentezlenmesi ve geçiş metalleri modifikasyonları sonrasında $DeNO_x$ proseslerinde katalizör olarak kullanımlarının etkileri çalışılmıştır. Na iyonuna doyurulan MMT kiline yüzey aktif madde, yardımcı yüzey aktif madde, silika kaynağı ve titanyum kaynağı olarak sırasıyla HDTMA (heksadesiltrimetil amonyum bromür; $C_{19}H_{42}BrN$), HDA (heksadesilamin; $C_{16}H_{38}NH_2$), TIP (titanyum isopropoksit) ve TEOS

kullanılmıştır. HDTMA/HDA/TEOS/TIP molar oranları 1/20/150/0; 1/20/148,5/1,5 1/20/142,5/7,5; 1/20/135/15 olacak şekilde sentez işlemleri yürütülmüştür. Geçiş metalleri Cu ve Fe sentezlenmiş olan SSK yapının süspansiyonuna ilave edilmiştir. SEM görüntülerinde titanyumun küçük parçacıkları SSK destek yapıda gözlenmiş ve titanyum kullanımıyla SSK yapıların morfolojisinin iyileştiği görülmüştür. Piridin adsorbe edilmiş numunelerin FTIR sonuçlarına göre SSK destek yapıya titanyum ilavesinin Lewis ve Bronsted asit bölgelerini geliştirerek SSK yapının yüzey asitliğini artırdığını görmüşlerdir. Yapıya eklenen titanyum miktarı 1,5 molden 15 mole çıktığında, BET yüzey alanının 587 m²/g ‘dan 390 m²/g’a ve gözenek hacimlerinin 0,45 cm³/g ‘dan 0,29 cm³/g değerlerine düştüğü görülmüştür. XRD sonuçlarına baktıklarında bazal mesafe değerlerinin SSK’de 3,75 nm iken 7,5 mol Ti ilavesi sonrasında 3,82 nm’ye ulaştığı görülmüştür. XRD sonuçlarına bakıldığında kalsine edilen numunelerde bazal pikin yerinin nerdeyse aynı kaldığı fakat d₀₀₁ piklerinin şiddetlerinin görünür derecede değiştiği gözlenmiş ve bu durumun kil tabakalarının delaminasyonu ile ilişkili olduğu açıklanmıştır. DeNO_x reaksiyonuna katalizörün etkisi incelendiğinde geçiş metalleri ilave edilmiş SSK’lerin katalitik aktivitelerinin metal ilave edilmemiş SSK’lere kıyasla daha aktif olduğu görülmüştür [58].

Cecilia ve arkadaşları zirkonyumun SSK’nın yapısı ve asitliği üzerine etkilerini incelemek amacıyla sentez çalışmaları yapmışlardır. Sentezlerde destek yapı, silika kaynağı, yüzey aktif madde, yardımcı yüzey aktif madde ve çözücü olarak sırasıyla Na⁺-MMT, TEOS, CTAB, HDTMA ve n-propanol kullanılmıştır. Metal kaynağı olarak zirkonyum propoksit, Si/Zr molar oranı 1,2,5,10,15 olacak şekilde TEOS eklenirken çözeltiye ilave edilmiştir. FTIR analizinde Zr kullanımı sonucunda SSK numunelerin yüzey asitliğinde artışlar gözlenmiştir. XRD analizi sonuçlarında Si/Zr molar oranı 1 olan numunede d₀₀₁ pikleri gözlenememiş ve yapıdaki delaminasyonların iskambil kartları şeklinde yapılar oluşturarak mezogözenekliliği ve yapıların düzensizliğini artırdığı gözlenmiştir. Bazal mesafe değerleri 4,5 nm’lere ulaşan numuneler sentezlenmiştir. SEM görüntülerinde MMT kristallerinin sütunlandırma işleminden etkilendiği ve katmanlı yapılarının korunduğu gözlenmiştir. Zr parçacıklarının agregasyon oluşturdıkları gözlenmiştir. Azot adsorpsiyon desorpsiyon analizlerinde Zr yüklemesine bağlı olarak yapının mikrogözenek ve mezogözenekliliğinde düşüşler gözlenmiştir. BET alanları 724 m²/g değerlerine ulaşmıştır [38].

Pradhan, Varadwaj ve Parida tarafından organik boyaların kolay giderimi için kullanılan ve geleneksel yöntemle sentezlenen demir modifiyeli alüminyum oksit nanoparçacıklara sahip sütunlu MMT nanokompozitlerin elde edilmesi çalışılmıştır. SSK yapı sentezinde yardımcı yüzey aktif madde OA ve alümina kaynağı olarak izopropoksit (TIP) kullanılmıştır. Q^+ -MMT/OA/ TIP molar oranları 1/20/150 olacak şekilde çalışılmıştır. Kütlece %5, 10, 15 ve 20 Fe içeren Demir (III) sülfat çözeltileri kullanılarak ıslak emdirme yöntemi ile SSK yapıya demir yüklenmiştir. Azot adsorpsiyon desorpsiyon analiz sonuçlarında SSK yapısına yerleştirilen Al_2O_3 sayesinde yüzey alanı değerlerinin metal kaynağının mol oranı arttıkça $320 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $95 \text{ m}^2/\text{g}$ değerlerine ve gözenek çaplarının da 9 nm'den 7 nm'ye düştüğünü hesaplamışlardır. TEM görüntülerine baktıklarında, demir yüklenmesi sonucu elde edilen SSK yapılarda kil tabakalarının kümeleşmelerin oluştuğunu gözlemlemişlerdir [58].

Wang ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada farklı katyon değişim kapasitelerine sahip olan kil kullanımının misel oluşturulmadan sentezlenen SSK destek yapı oluşumuna etkisi çalışılmıştır. KDK'leri 110,5 mmol/100 g; 88,8 mmol/g; 72,4 mmol/g olan MMT kileriyle deneyler yürütülmüştür. Yüzey aktif madde ve yardımcı yüzey aktif madde olarak sırasıyla CTAB ve DDA (Dodesilamin; $CH_3(CH_2)_{11}NH_2$) kullanılmış ve Q^+ -MMT/DDA/TEOS kütlece oranları 1/1/120 olacak şekilde çalışmışlardır. BET yüzey alan değerleri $669 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek hacimleri de $0,256 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerlerine ulaşan SSK yapılar sentezlenmiştir. XRD sonuçlarında tüm SSK numunelerinde 20° 'de bant olduğu gözlenmiş ve tabakalı yapının kalsinasyon ve sütunlanma reaksiyonlarından sonra da bozulmadığı çıkarımı yapılmıştır. TEM görüntülerinde SSK kil destek yapılar olmasına rağmen amorf silika oluşumları da gözlenmiştir. Killerin katyon değişim kapasitelerinin azalmasıyla mezo gözeneklerin mikro gözenek boyutlarına düştüğü ve yapının içerisinde bulunan mikro gözeneklerin de kapandığı gözlenmiştir [59].

Soriano ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada hidrojen sülfürün elementel sülfüre kısmi oksidasyon reaksiyonu için kullanılan vanadyum oksit destekli SSK sentezi çalışılmıştır. Na^+ -MMT kili, yüzey aktif madde, yardımcı yüzey aktif madde, çözücü ve silika kaynağı olarak sırasıyla CTAB, HDA (hekzadesilamin), n-propanol (C_3H_8O) ve TEOS kullanılmıştır. Elde edilen SSK'lere kütlece %2, 4, 6, 8, 12, 16 oranlarında amonyum metavanadat ıslak emdirme yöntemiyle emdirilmiştir. XRD analizi sonuçlarında vanadyum ilave edilmeden sentezlenen SSK yapının BET yüzey alanları $643 \text{ m}^2/\text{g}$ değerlerine

ulaşırken, yapıya yüklenen vanadyum miktarı arttıkça (kütlece %2, 4, 6, 8, 12, 16) BET yüzey alanı değerlerinin 147 m²/g değerlerine düştüğü ve gözenek boyutlarının da 5,5 nm'den 12,8 nm'lere ulaştığı hesaplanmıştır. SSK destek yapılara yüklenen vanadyum miktarının artmasıyla reaksiyondaki elementel sülfürün seçiciliğin arttığı gözlenmiştir. Bu olumlu özelliğine rağmen SSK destek yapıya yüksek miktarda vanadyum yüklenmesi sonucunda spesifik yüzey alan değerlerinin ve gözenek hacimlerinin azaldığı gözlenmiştir. [60].

Garea ve diğerleri tarafında yapılan çalışmada farklı hidrofilik-lipofilik dengelere sahip yeni yardımcı yüzey aktif maddelerin yardımcı yüzey aktif madde DDA (dodesilamin), moleküler ağırlığı 1000 g/mol olan B100 (polieteramin) ve moleküler ağırlığı 2000 g/mol olan B200 (polieteramin) aminlerinin kullanımının SSK destek yapısı üzerine etkisi çalışılmıştır. Na⁺-MMT kili, yüzey aktif madde olarak kullanılan HDTMA (hekzadesiltrimetil amonyum bromür) ile modifiye edilerek organofilik kil (MMT-HDTMA) elde edilmiş ve MMT-HDTMA/Nötral amin/TEOS molar oranları 1/20/120 olarak çalışılmıştır. XRD analiz sonuçlarında saf MMT-Na⁺ kili, modifiye edildiğinde elde edilen MMT-HDTMA yapısında kil tabaklarının bazal mesafe 1,25 nm'den 3,98 nm'ye arttığı görülmüştür. SSK-DDA, SSK-B100 bazal mesafeleri sırasıyla 4,14 ve 3,49 nm olarak bulunmuştur. SSK-B200 numunesinin XRD sonuçlarında ise bazal mesafe pikini gözlenmemesinden dolayı oluşan yapının yapraksı olduğu çıkarımı yapılmıştır. TEM görüntülerinde B100 ve B200 kullanılarak sentezlenen SSK'lerde pulsu yapıların olduğu, SSK-DDA yapısında ise taktoid yapıda paralel olarak sıralanmış yığınların olduğunu gözlemlemişlerdir. Azot adsorpsiyon desorpsiyon analizi sonuçlarına baktıklarında DDA, B100 ve B200 ile sentezlenen SSK numunelerinin sırasıyla BET yüzey alanı sonuçları 655; 420; 512 m²/g ve gözenek hacimlerinin de 0,85; 1,01; 0,59 cm³/g olduğunu hesaplamışlardır. Farklı hidrofilik-lifofilik dengelere sahip ve farklı molekül ağırlıklarında olan DDA, B100 ve B200 numunelerinin modifiye kilin şişme kapasitesini etkilediği ve farklı mekanizmalarla modifiye kilin arasına girdikleri çıkarımı yapılmıştır. SSK-DDA yapısının diğer numunelere göre reaktivitesinin daha yüksek olduğunu ve daha belirgin hidrofobik karaktere sahip olduğunu görmüşlerdir. B100 ve B200 polieteraminlerinin amin grubunun yakınında bulunan yapısal engellerinden dolayı daha düşük aktivasyon sergiledikleri görülmüştür. B200 amininin molekül ağırlığının artmasının sonucu olarak da yapı oluşumunun zorlaştığı görülmüştür. Sonuç olarak B100 ve B200 amin grupları kendi aralarında kıyaslandıklarında B100 yüksek hidrofobik karakteri ve düşük molekül ağırlığı

sayesinde yüzey aktif madde HDTMA'nın oluşturduğu hidrofobik merkeze dahil olmuş ve misel çapını en çok artıran yardımcı yüzey aktif madde olduğunu gözlemlemişlerdir [19].

Aynı çalışma grubunda aynı reçete kullanılarak (Mihai ve arkadaşları) tarafından yapılan çalışmada silan birleştirme ajanları kullanılarak SSK'lerin fonksiyonelleştirilmesi amacıyla sentezler yürütülmüştür. Na^+ -MMT kili, yüzey aktif madde olarak kullanılan HDTMA (hekzadesiltrimetil amonyum bromür) ile modifiye edilerek organokil (MMT-HDTMA) elde edilmiştir. Nötral amin olarak DDA (dodesil amin) kullanılmış ve MMT-HDTMA/DDA/ TEOS molar oranları 1/20/120 olacak şekilde SSK sentezi çalışmaları yürütülmüştür. SSK'lerin modifikasyonu APTES ve GPMTS (3-glisidoksipropil trimetoksi silan) silan birleştirme ajanları kullanılarak post modifikasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen 1,6 gram SSK yapı modifikasyon işlemi için tolüen içerisinde çözünen APTES/GPMTS kullanılarak 11 saat boyunca sıcaklık altında (120°C) altında etkileşime bırakılmıştır. Modifiye SSK destek yapı santrifüj edildikten sonra diklorometan ile yıkanarak 120°C 'de 26 saat kurutulmuştur. FTIR analizi sonuçlarında APTES kullanılan modifikasyonlarda 2927 cm^{-1} 'de, GPMTS kullanılanlarda 2951 cm^{-1} 'de silan birleştirme ajanlarının CH_2 gruplarına ait olan C-H gerilim titreşimini ifade eden yeni pikler sergilendiği raporlanmıştır. TGA analizinde modifiye edilmemiş kile göre daha fazla kütle kaybı gözlenmiş ve SSK yapının organik gruplar ile modifiye edildiği desteklenmiştir. XRD sonuçlarında amin grupları bulunduran APTES kullanıldığında modifiye yapının pulsu olmasından kaynaklanarak d_{001} piklerinin gözlenemediği belirtilmiştir. Epoksi grupları barındıran GPMTS kullanıldığında ise d_{001} piki gözlenmiş fakat bazal mesafe değerinde azalma gözlenmiştir. Azot adsorpsiyon desorpsiyon analizi sonuçlarında modifiye edilmemiş SSK destek yapıların BET yüzey alan ve gözenek hacim değerleri sırasıyla $628\text{ m}^2/\text{g}$ ve $0,8\text{ cm}^3/\text{g}$ değerlerine ulaşırken, modifiye edilmiş numunelerde bu değerlerin $381\text{ m}^2/\text{g}$ ve $0,3\text{ cm}^3/\text{g}$ 'lara düştüğü raporlanmıştır. Sonuç olarak silan birleştirme ajanlarının SSK destek yapıların gözeneklerinin içinde ve yüzeyinde bulunduğu ifade edilmiştir [37].

Lyu, Mao, Zhu, Kong ve Kobayashi tarafından yapılan çalışmada seçici siklohekzan oksidasyonu için kullanılan vanadyum içerikli SSK yapılar eklenen ODA miktarının etkileri ve VOx bileşeninin etkisi ve dağılımı incelenmiştir. Sentez çalışmalarında yüzey aktif madde olarak DDAB (dodesil dimetil benzil amonyum bromür; $\text{C}_{12}\text{DMBAB}$), yardımcı yüzey aktif madde olarak kullanılan oktadesilamin (ODA; $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$)

kullanılmıştır. XRD sonuçlarına bakıldığında eklenen ODA miktarının artışıyla 2,06 nm'den 3 g ODA ilave edilen SSK destek yapıda 3,85 nm'ye ulaştığı ve kullanılan ODA miktarıyla bazal mesafeleri artış olduğunu gözlemlemişlerdir. XRD sonuçlarında vanadyumun karakteristik piklerinin neredeyse gözlenmemesinin nedeni olarak VO_x'in SSK yapısı içerisinde düzenli olarak dağıldığı yorumunu yapmışlardır. BET yüzey alanı değerleri 522 m²/g'lara ulaşan gözenek hacimleri de 0,71 cm³/g olan yapılar elde edildiği görülmüştür. SSK destek yapıya yüklenen vanadyum yüzdesi arttıkça BET yüzey alanı değerlerinde (269 m²/g) azalma gözlenmiştir. SSK sentezlerinde yardımcı yüzey aktif madde ODA kullanılmadığında katmanlar arasına girmesi beklenen yapının, tam olarak katmanlar arasına yerleşmediği ve bu numunelerde silika parçacıklarının MMT tabakalarında gözlemlendiği SEM görüntülerinden kanıtlanmıştır. MMT tabakaları her ne kadar pulsu yapıya sahip olsalar da VO_x yüklenmesinin artmasıyla MMT tabakalarının yüzeylerinde ve köşelerinde silisyum oksit parçacıklarının arttığı SEM görüntülerinden gözlemlenmiştir. SSK destek yapılara yüklenen vanadyum miktarı arttıkça SSK yapılarda sikloheksan oksidasyonu için yüksek katalitik aktiviteler gözlenmiştir [3].

Sanchis ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada çevresel katalizör üretimi için sentezlenen SSK demir oksit destekli katalizörler tolüen giderimi ve H₂S'in elementel sülfüre seçici oksidasyonu amacıyla kullanılmıştır. Azot adsorpsiyon desorpsiyon analizi sonuçlarına bakıldığında Fe oranları kütlece %4,4; 8,5; 15,6 olan demir (II) nitrat çözeltileri kullanılarak elde edilen numunelerde BET yüzey alanları sırasıyla 474; 434; 394 m²/g olarak, SiO₂ parçacıkları üzerine aynı Fe oranları yüklenerek elde edilen katalizörlerin yüzey alanları ise 169;171;150 m²/g olarak hesaplanmıştır. Demir türlerinin karakteristik özelliklerini incelemek amacıyla UV-Vis spektrumlarına bakıldığında SiO₂ parçacıklarından elde edilen piklerin SSK piklerine göre daha belirgin olduğu görülmüş, bu durumu geleneksel yöntemle elde edilen FeSi yapısındaki kümeleşmelerin daha belirgin olmasına bağlamışlardır. SSK destekli katalizörlerde Si destekli katalizörlere göre SSK yüzeyinde daha fazla dağılabilirlik sağlamasından dolayı fazla miktarda Fe türü olduğu çıkarımı yapılmıştır. TEM görüntülerinde 8,5FeSi katalizörü ve 8,5FeSSK katalizörleri kıyaslanmış ve 8,5FeSSK numunesinde demir oksitlerin SSK yapı üzerine dağıldığı ve 3 nm'den küçük olan hematit kristallerinin varlığı da gözlenmiştir. Bu küçük kristalitelerin gözlemlenmesi, XRD analizi sonuçlarının da desteklediği gibi büyük hematit demir oksit bölgelerinin eksikliği ile uyumludur ve ayrıca UV-Vis analiz sonuçları tarafından da desteklenmektedir. Literatüre kıyasla daha verimli reaksiyon sonuçları elde edildiği

görülmüş ve bunun sebebi olarak SSK yapıda bulunan iyi dağılmış demir oksitlerin katalitik aktivitenin artırmasına böylelikle daha aktif demir sitelerinin sebep olduğu anlaşılmıştır [62].

Literatürdeki SSK destek çalışmalarında su oranı bulunmamasına rağmen SK ve MCM-41 sentezlerinde su oranını 1000 mol olduğunda iyi sonuçlar elde edilmesinden yola çıkılarak sentez çalışmalarında su oranı 1000 mol olarak sabit tutulmuştur. Çalışma grubundan Yeter Dinçer (2019) tarafından yapılan çalışmada Guo'nun sentez reçetesinden faydalanılarak elde edilen reçeteye SWy-2 kili kullanılarak Si/Q⁺-MMT molar oranı 20, 50 ve 150 olacak şekilde destek SSK yapıların ve metal/Si molar oranları 0,03-0,15 arasında değişen demir ve titanyum içeren M-SSK katalizörlerin hidrotermal sentezi yerinde sentez yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Silika kaynağı, yüzey aktif madde ve yardımcı yüzey aktif madde olarak sırasıyla TEOS, CTAB ve OA kullanılmıştır. XRD sonuçlarına bakıldığında bazal mesafe değerleri 3,83 nm'ye ulaşan polikristal yapıların elde edildiği görülmüştür. Azot adsorpsiyon desorpsiyon analizi sonuçlarında yüzey alan değeri Si/Q⁺-MMT molar oranları 50 olan numunelerde 1874 m²/g'lara ulaştığı ve sırasıyla mikro ve mezo gözenek hacim değerlerinin 0,78 ve 0,31 cm³/g ulaşmış olduğu destek yapıların ve 3,81-3,84 nm mezo gözenek aralığında bu dağılımın homojen olduğu gözlenmiştir. FTIR spektrumlarına bakıldığında SSK sentezinde kullanılan silika miktarının artışıyla katmanların dışında amorf silika oluşumlarının görüldüğü X-ışını kırınım desenleri ve TEM görüntüleri ile tespit edildiği raporlanmıştır. TEM görüntülerine bakıldığında SSK sentezinde kullanılan Si miktarı arttıkça SSK yapısındaki silika ve kilin birbirini iterek ters misel oluşturdıkları gözlenmiştir. UV spektrumlarındaki silika yüklenmesi ile Si-O gerilim piklerinin şiddetinde artış gözlenmesi FTIR spektrumlarıyla tutarlı sonuçlar vermiştir. SSK sentezlerindeki yüzey alan ve gözenek boyutu sonuçlarının iyi olmasına rağmen silika ve kilin etkileşimlerinin beklenen şekilde olmadığı görülmüştür [22].

SSK destek yapıların yerinde sentez yöntemiyle yapılan çalışmalarda kil minerali kil katmanları olarak şişme özelliğine sahip olan SWy-2 (Na⁺-MMT) kil minerali tercih edilmiştir. Kil minerallerinin modifikasyonu amacıyla literatürde kullanılan yüzey aktif maddeler genellikle CTAB, HDTMA, DDAB olurken; yardımcı yüzey aktif maddeler OA, ODA, DDA, HDA olarak tercih edilmiştir. Bu yüzey aktif maddelerden literatürde en yaygın şekilde kullanılan CTAB ve yardımcı yüzey aktif maddde olarak da OA tercih

edilerek sentez çalışmalarının yürütülmesine karar verilmiştir. Silika kaynağı olarak TEOS tercih edilmiştir.

3.2. Silika Nanoparçacık Modifikasyonu Çalışmaları

Silika yüzeylerin modifikasyonlarının yürütülmesi amacıyla Bölüm “2.4 Silika Modifikasyonu” başlığında da literatürdeki diğer çalışma gruplarının makalelerine de atıflar yapılarak detaylı şekilde anlatılmış ve bu bölümde öne çıkan çalışma grubunun yaptığı çalışmalar özetlenmiştir.

Rahman ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada organo modifiye nanosilika parçacıkların APTES kullanılarak yerinde sentez yöntemiyle modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Silika nanoparçacık eldesinde APTES ve TEOS hacimce 1/4 olarak kullanılmış ve etanolde çözünerek 10 dakika boyunca düşük frekanslı ultrasonik banyoda etkileşime bırakılmıştır. TEOS’un hidroliz reaksiyonunun tamamlanması amacıyla 0,2 mL/dak hızla saf su beslenerek ultrasonik banyoda 3 saat daha etkileşime bırakılmıştır. Elde edilen jel yapı santrifüjlendikten sonra saf suyla ve etanol ile yıkanmıştır. Kuruma prosedürü için derin vakum şartları altında dondurulmuş ve sonrasında donduruculu kurutucuda bir gece boyunca bekletilmiştir. Elde edilen heterokil yapı 200 °C ‘de 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. TEM sonuçlarında ortalama parçacık boyutların 63 nm olduğu ve APTES miktarının artmasıyla parçacık boyutlarının arttığı gözlemlenmiştir. Tekli dağılımlara sahip neredeyse küresel yapıda ve kümelenme az olan parçacık oluşumları görülmüştür. Modifikasyonda kullanılan APTES miktarı arttıkça jelleşme sürelerinin azaldığı gözlemlenmiştir. APTES ‘in amonyak ilavesi olmadan da kataliz görevi gördüğünü ve APTES’ in süspansiyon içerisindeki hacimce yüzdesi arttıkça jelleşme süresinin azaldığı görülmüştür [25].

Jafarzahed ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada silika polipropil nanokompozit kullanılarak APTES ile yerinde sentez modifikasyonu yöntemi üzerinde çalışılmıştır. Öncesinde silika parçacıklar hazırlanmış ve ardından yerinde sentez metoduyla silika parçacığın modifiyesi, silika nanoparçacıkların polar ortamlardaki sonradan modifikasyonu ve polar olmayan ortamdaki sonradan modifikasyonu çalışılmıştır. Yerinde sentez yöntemiyle silika nanoparçacıkların sentezlenmesi amacıyla Rahman ve arkadaşları tarafından kullanılan sentez reçetesi kullanılmıştır. TEM sonuçlarına bakıldığında silika

nanoparçacıktan elde edilen polipropil ile APTES ile modifiye edilmiş silika nanoparçacıktan sentezlenen polipropilin parçacık boyutları arasında 7-10 nm'lere ulaşan farklar olduğu gözlenmiştir. Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında aşılınmış organosilanların yerinde sentez yöntemiyle sonradan modifikasyon yöntemine göre yapıya daha çok yerleştiği görülmüş aynı zamanda bu durum yapıdaki iletkenlik miktarında da artışı sağlamıştır. Polimerik nanokompozitlerin hazırlanmasında en zorlayıcı kısım organik ve inorganik fazların karışmaması sorununu çözmek için yapılan bu çalışma sonucunda, modifiye silika yüzeyinde amino gruplarının varlığıyla modifiye silika ve poliprol arasındaki etkileşimlerin artırılarak çözülebileceğini göstermiştir [49].

Talevera Pech ve arkadaşları tarafından farklı miktarda APTES kullanımının MCM-41 yapıların fizikokimyasal ve yapısal özelliklerine etkileri incelenmesi amacıyla sentez çalışmaları sonradan modifikasyon yöntemi kullanılarak yürütülmüştür. Silika kaynağı olarak TEOS ve yüzey aktif madde olarak da CTAB'nin kullanıldığı MCM-41 sentez çalışmalarında modifikasyon esnasında TEOS'un molce %5, 10 ve 15'i kadar APTES tolüen çözeltisinde 6 saat reflux edilmiştir. SEM görüntülerinde sonradan modifikasyon basamaklarının orjinal nanoparçacıkların şekillerini etkilemediği gözlenmiş ve yarıçapları 120 nm'lere ulaşan örnekler elde edilmiştir. TEM görüntülerinde TEOS'un molce %5 ve 10'u kadar APTES kullanıldığında paralel kanallı hekzagonal gözenekler elde edildiği, APTES miktarının artışı ile yapıda düzensizlikler gözlemlendiği raporlanmıştır. Bu sonuçlar sonradan modifikasyon yönteminde fazla miktarda APTES kullanıldığında APTES 'de bulunan amin gruplarının yapının yüzeyinde ve gözeneklerinin içerisinde bulunmasının sebep olduğunu göstermiştir. Azot adsorpsiyon desorpsiyon sonuçlarında da yüzey alan değerleri 1013 m²/g ve gözenek hacimleri de 0,71 cm³/g'lara ulaşan yapılar elde edilmiştir [24].

3.3. MMT Modifiye Edilen Çalışmalar

Liu ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada MMT in farklı APTES miktarlarıyla modifiye edilmesindeki mekanizması ve elde edilen MMT in Sr(II) deki adsorpsiyon başarısına olan etkisi incelenmiştir. Kalsiyuma doyurulmuş modifiye MMT kili siklohekzan çözeltisinde ultrasonik banyoda karıştırılmaya bırakılmış ve ardından APTES 'in sırasıyla 1,2,3,4 katı KDK 'lerinde MMT kiline APTES yükleme yapılmış ve elde edilen ürünler etüvde kurutulduktan sonra boyutları küçültülmüştür. XRD sonuçlarına

bakıldığında MMT kiline yapılan artan APTES miktarı ile bazal boşluk mesafesinin 1,59 nm'lerden APTES'in 3 katı kadar KDK 'ne karşılık gelen APTES ile modifiye edilmiş MMT kilinde maksimum 2 nm değerlerine ulaşıldığı hesaplanılmıştır. XRD sonuçlarından görüldüğü üzere modifikasyonda kullanılan APTES miktarı ile 001 pikinin şiddetinde düşüş gözlenmiş, bu durumun kil tabakalarının kümelenmesi sonucu olarak düzensiz sütunlanma yapısına sebep olduğu yorumu yapılmıştır. BET yüzey alanı sonuçlarına bakıldığında APTES miktarı arttıkça yüzey alanı değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Kilin katyon değişim kapasitesinin 3 katına kadar yapılan APTES yüklemesi oluşan yapının bazal mesafesini artırmayı sağlarken 4 katı olan katyon değişim kapasitesinde fazla miktardaki APTES 'in yüzeydeki gözenekleri tıkadığı gözlenmiştir. APTES miktarına bağlı olarak kil tabakalarının köşelerine aşılarmış hareketsiz organik ligandların artması sonucu, APTES 'in bazı yapısal kanalların girişlerini kapattığı yorumu yapılmış ve XRF sonuçlarıyla bu yorum doğrulanmıştır. XRF sonuçlarına bakıldığında K ve Ca içeriğindeki küçük azalmalarında APTES 'in MMT katmanları arasına iyon değişimi ile başarıyla yerleştirildiği ve modifikasyondan sonraki Si içeriğine bakıldığında da APTES 'in MMT yüzeyine aşılandığı kanıtlanmıştır. Kullanılan APTES miktarı arttıkça yapının pH değerleri artmış ve bu durumun açıklaması olarak da yüzeydeki proton konsantrasyonun modifikasyonu ile arttığı gözlenmiştir. APTES miktarındaki artışın adsorpsiyonun artışına olan etkisinin 3 katı katyon değişim kapasitesine kadar olduğunu ve en iyi sonuçların APTES 'in 3 katı KDK kapasitesinde kullanılan örnekte 73 mg/g değerlerinde olduğu görülmektedir ve bu durum APTES miktarının artmasının adsorpsiyon üzerine olan etkisinin 3 katı KDK' ye kadar arttığını kanıtlamaktadır [63].

Li ve diğerleri tarafından anisotropik nanaopartiküller olarak kullanabilen APTES ile modifiye edilmiş manyetik MMT'ler üzerine bir çalışma yapılmıştır. Yüzey modifikasyonu sayesinde yapının manyetik MMT ile etkileşiminin artırılması beklenmiş ve demir kaynağı olarak Fe_3O_4 kullanılmıştır. XRD sonuçlarından görüldüğü üzere 1,01 nm olan bazal mesafe aralıklarının modifikasyon yapılmış olan örnekte 1,60 nm'lere ulaştığı görülmüş ve bu durum APTES 'in MMT tabakaları arasına yerleştiğinin kanıtı olarak yorumlanmıştır. SEM sonuçlarına bakıldığında modifikasyon esnasında ultrasonik banyo kullanımı sayesinde Fe_3O_4 nanopartiküllerin modifiye edilen MMT yüzeylere dağılımlarının homojen olduğu ve yüzeyle olan etkileşimlerinin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarından da anlaşılabacağı üzere APTES'in Fe_3O_4

parçacıklarının kümeleşmesini önlediği, daha küçük parçacık boyutlarına sahip olmasına rağmen daha iyi bir Fe_3O_4 dağılımı sergilediği görülmüştür [64].

Yeter Dinçer tarafından yapılan çalışmada Standart Wyoming (SWy-2) kil minerali kullanılarak Q^+ -MMT/Si/OA molar oranı 1/20/20, 1/50/20 ve 1/150/20 olacak şekilde sentezlenmiş olan destek yapılarda en yüksek yüzey alan değerlerinin elde edildiği 1/50/20 destek yapısında (d_{001} : 3,34 nm ve S_{BET} : 1874 m^2/g) elde edildiği görülmüştür [22]. Bu çalışmada ve literatür özetlerinde de detaylı şekilde açıklandığı üzere silika ve kil etkileşimlerinin zayıf olduğu TEM görüntülerinde gözlenmiştir. Silika ve kil arasındaki zayıf etkileşimlerin giderilmesi ve kilin sahip olduğu yüzey asit merkezlerinden en yüksek verimin sağlanması amacıyla yüzey modifikasyonu yapılmasına karar verilmiştir. Bunun için silika nanoparçacık eldesinde, silika yüzeylerin ve kil minerallerinin modifikasyonunda kullanılan reçetelerden faydalanılarak yeni bir silika modifikasyonu yöntemi belirlenmesi hedeflenmiştir. Silika kaynağı olarak kullanılan TEOS'un modifikasyonu aşamasında literatürde silika yüzeylerin modifikasyonunda tercih edilen malzemelerden APTES kullanımına karar verilmiştir. APTES/TEOS molar oranı 1/4 ve 1/14 olacak şekilde silika kaynağının modifikasyon çalışmaları yürütülmüştür. Silika kaynağı modifikasyon yönteminin, modifikasyon süresinin, kurutucu yönteminin, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarında hem etanol kullanımının, hem de etanol ve su kullanımının ve TEOS'un hidroliz aşamasında da amonyak ilavesinin etkileri incelenmiştir.



4. DENEYSEL YÖNTEM

Silikanın kil katmanları arasında homojen dağılımının sağlanması amacıyla, silika nanoparçacık sentezinde kullanılan farklı silika modifikasyon reçetelerinin iyileştirilmesi ile SSK destek yapı sentezi literatürde bir ilk olarak bu çalışmada yürütülmüştür

Sentez çalışmalarında destek yapı olarak SWy-2 kil minerali kullanılmıştır. Tetra etil ortosilikat (TEOS, Merck $\geq 99,0\%$, CAS No.: 8.00658.1000) silika kaynağı olarak kullanılırken, silika modifikasyonu 3- aminopropil trietoksisilan (APTES, Merck $\geq 98,0\%$, CAS No.:8.2169.0500) ile yürütülmüştür. Yüzey aktif madde ve yardımcı yüzey aktif madde olarak, sırasıyla setil trimetil amonyum bromür (CTAB, Merck, CAS No.:1.02342.0100) ve oktilamin (OA, Merck $\geq 98,0\%$, CAS No.: 8.06917.0250) kullanılmıştır. Silika kaynağının modifikasyonu aşamasında bazı sentez çalışmalarında etanol (Sigma Aldrich, $\geq 99,8\%$, CAS No.: 1.1727.2500) ve silika sütun elemanlarının yerleştirildiği ara üründe silika hidrolizinin tamamlanması amacıyla baz kaynağı olarak amonyak çözeltisi (Merck, $\geq 25,0\%$, CAS No.: 1.05432.2500) kullanılmıştır. Katalizörlerin sentez miktarlarında kullanılan kimyasalların madde miktarlarının hesaplanması EK-2’de verilmiştir.

4.1. Sentez Çalışmaları

4.1.1. Q⁺-MMT’ in hazırlanması (Modifiye kil sentezi)

1 gram SWy-2 kili 100 mL saf su (kütlece %1’lik) ile süspanse edilerek bir gece boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 550 rpm karıştırma hızında tutulmuştur. Kilin kation yer değişimi kapasitesinin iki katı CTAB (SWy-2 kil/CTAB: 1/1,16 molar oranı) kil süspansiyonuna ilave edilmiş ve 8 saat manyetik karıştırıcıda 30 °C’de karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti süzülüp, brom iyonları giderilene kadar saf su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulup 100 °C etüvde 24 saat bekletilerek modifiye kil (Q⁺-MMT) elde edilmiştir. Brom iyonlarının giderilmesi AgNO₃ (gümüş nitrat) testi yapılarak kontrol edilmiştir. Yapılan bu teste göre kil çözeltisine birkaç damla 0,1 M AgNO₃ çözeltisi (karanlık ortamda saklanmalı) damlatılmış ve çözeltinin rengi açık sarı renge dönüşmediyse brom iyonlarından arındırılmış olduğu sonucuna varılmıştır [65].

4.1.2. Silika kaynağının modifikasyonu aşaması

APTES/TEOS molar oranı 1/4 ve 1/14 olarak alınmış çalışmalarda manyetik karıştırıcı veya ultrasonik banyo kullanımının etkileri, modifikasyon aşamasında çözücü ortam (hem etanol hem de etanol ve su) kullanımı ve ultrasonik karıştırmada bekletme sürelerinin etkileri incelenmiştir.

Yöntem 1: APTES/TEOS molar oranı 1/4 alınarak üç farklı modifikasyon yöntemi ile yürütülen çalışmalarda Rahman ve arkadaşlarının APTES kullanarak yerinde sentez modifikasyon yöntemi ile nanosilika parçacık sentezledikleri çalışma reçetesi modifiye edilerek kullanılmıştır [25].

- a) Bu yöntemde Rahman ve arkadaşlarının reçetesinde çözücü (etanol ve su miktarı) değiştirilerek silika karışımı elde edilmiştir. TEOS ve APTES, APTES'in hacimce 30 katı etanol (113,7 mL) içerisinde çözünüp ultrasonik banyoda 10 dakika bekletildikten sonra APTES'in mol miktarı kadar saf su 0,2 mol/dk hızla çözeltiye ilave edilmiştir. 180 dakika ultrasonik banyoda etkileşime bırakılmıştır [25].
- b) Çözücü kullanılmadan elde edilen TEOS ve APTES karışımı ultrasonik banyoda 60 dakika etkileşime bırakılır.
- c) Yöntem “a” da belirtilen kimyasal miktarlarının kullanımı ile Rahman ve arkadaşlarının amacı olan nano silika parçacıklarının oluşumu sınırlandırılarak yeni bir modifikasyon metodu geliştirilmiştir. Karıştırma yöntemi ve süre etkisinin incelenmesi TEOS ve APTES, APTES'in hacimce 30 katı etanol (113,7 mL) içerisinde manyetik karıştırma altında kısa sürede bekletilerek silika karışımı çözeltisi elde edilmiştir.
- d) “c” metodu olarak geliştirilen yöntemde çözücü kullanılmadan silika karışımı elde edilmiştir.

Yöntem 2: APTES/TEOS molar oranı 1/14 alınarak dört farklı modifikasyon yöntemi kullanılmıştır.

- a) TEOS ve APTES süspansiyonu ultrasonik banyoda 15 dakika etkileşime bırakılmıştır.
- b) “a” metodu olarak geliştirilen çalışmada kritik misel konsantrasyonu (yüzey aktif madde, su ve etanol arasındaki) kritik misel konsantrasyonu (APTES'in hacimce 17 katı) sağlanacak şekilde etanol ilave edilmiştir.

- c) TEOS ve APTES süspansiyonu manyetik karıştırıcıda homojen olacak şekilde karıştırılmıştır.
- d) “c” metodunda gerçekleştirilen çalışma kritik misel konsantrasyonu (APTES’in hacimce 17 katı) sağlanacak şekilde etanol ilave edilerek yürütülmüştür.

4.1.3. SSK sentezi

SSK sentezi, farklı yöntemler ile modifikasyonu gerçekleştirilen silika kaynağı kullanılarak Q^+ -MMT/Si/OA:1/50/20 molar oranı sabit tutulacak şekilde yürütülmüştür. OA, saf suyla homojen olacak şekilde karıştırıldıktan sonra Bölüm 4.1.1’de belirtildiği gibi hazırlanmış olan 1 gram kuru Q^+ -MMT’e ilave edilip 10 dakika manyetik karıştırıcıda 550 rpm hızında karıştırılmıştır. Bölüm 4.1.2’de belirtilen farklı yöntemlere göre hazırlanan silika kaynağı karışımı, bu kil süspansiyonuna ilave edilip 8 saat manyetik karıştırıcıda (550 rpm) oda sıcaklığında karıştırılıp, süzildükten sonra oda sıcaklığında (24 saat) veya -107 °C’deki donduruculu kurutucuda (1 saat) kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen heterokil yapının doğrudan veya aşağıda belirtilen amonyak işlemine tabii tutulduktan sonra 550 °C’de 1 °C/dak ısıtma hızıyla 6 saat 60 cc/dak hava akışı altında yatay tüp fırında kalsine edilmiş ve SSK destek yapılar elde edilmiştir.

Amonyaklama işlemi için Q^+ -MMT/ NH_3 molar oranı 0,03 olacak şekilde %25’lik 1M amonyak çözeltisi heterokil yapıya ilave edilerek 38 °C’de 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda (550 rpm) üzeri kapalı bir şekilde karışmaya bırakılıp, süzildükten sonra oda sıcaklığında (24 saat) kurumaya bırakılmıştır. Kuruduktan sonra 100 °C ‘de 24 saat etüvde bekletildikten sonra kalsinasyon işlemi yürütülmüştür.

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Farklı yöntemlerle silika kaynağı modifikasyonları yürütülerek sentezlenen SSK destek yapıların yüzey ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi için yapılan karakterizasyon çalışmaları aşağıda anlatılmıştır. Sentezlenen SSK destek yapıların kodları ve yürütülen karakterizasyon çalışma yöntemleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Numune kodlamalarında APTES/TEOS molar oranı 1/4 veya 1/14 ile ifade edilirken, “U” ultrasonik banyoda “D” manyetik karıştırıcıda silika kaynağı modifikasyonu yöntemlerini ifade etmektedir.

Çizelge 4.1. SSK destek yapı numunelerinin kodlamaları ve karakterizasyon çalışmaları

Numune Kodu	APTES/TEOS molar oran	Silika kaynağı modifikasyon yöntemi	Amonyak Kullanımı	Etanol Kullanımı	Kurutma Methodu	Karakterizasyon					
						XRD	TEM	EDS	N2 ADS. DES.	FTIR	UV
U1/4_{30E}-180-F	1/4	Ultrasonik banyoda 180 dakika bekletilmiş. (APTES mol miktarı kadar su da etanol ilave edilirken ilave edilmiştir.)	X	✓	Dondurucu kuru	✓	✓		✓	✓	
U1/4-60-R_{NH3}	1/4	Ultrasonik banyoda 60 dakika bekletilmiş	✓	X	Oda T					✓	
D1/4_{30E}-F	1/4	Manyetik karıştırıcıda homojen oluncaya kadar karıştırılmış	X	✓	Dondurucu kuru					✓	
D1/4-R_{NH3}	1/4	Manyetik karıştırıcıda homojen oluncaya kadar karıştırılmış	✓	X	Oda T	✓				✓	
D1/4-R	1/4	Manyetik karıştırıcıda homojen oluncaya kadar karıştırılmış	X	X	Oda T	✓	✓			✓	
U1/4-15-R	1/14	Ultrasonik banyoda 15 dakika bekletilmiş	X	X	Oda T	✓	✓	✓	✓	✓	✓
U1/4_{7E}-15-R	1/14	Ultrasonik banyoda 15 dakika bekletilmiş	X	✓	Oda T					✓	✓
D1/4-R	1/14	Manyetik karıştırıcıda homojen oluncaya kadar karıştırılmış	X	X	Oda T	✓	✓		✓	✓	✓
D1/4_{7E}-R	1/14	Manyetik karıştırıcıda homojen oluncaya kadar karıştırılmış	X	✓	Oda T	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Sentezde kullanılan etanol miktarını ifade etmek amacıyla APTES miktarının hacimce 30 katı ve APTES miktarının 17 katına denk gelen (kritik misel konsantrasyonuna karşılık gelen) etanol için sırasıyla “30E” ve “17E” alt indis olarak kullanılmıştır. Silika kaynağı modifikasyon süreleri 180, 60 ve 15 dakika anlamına gelen sayılarla ifade edilmiştir. Donduruculu kurutucu kullanılan numuneler “F” ile kodlanırken, oda sıcaklığında kurutulan numuneler “R” ile kodlanmıştır. Amonyakla işleme tabii tutulan numuneler için NH_3 kodlaması kullanılmıştır.

4.2.1. XRD (X-ışını kırınım desenleri)

Sentezlenen ürünlerin kristal yapılarının ve katmanlar arası mesafelerinin belirlenmesi amacıyla X-ışını kırınım desenlerinden yararlanılmıştır. X-ışını kırınım desenleri, dalga boyu 0,15418 nm olan “CuK α ışın kaynaklı Rigaku marka D/MAX 2200 cihazı kullanılarak 1°/dk tarama hızında ve 2 θ açısı 0,5° ile 70° arasında olacak şekilde kırınım desenleri alınmıştır. Numunelerin 001, 002 ve 003 hkl düzlemindeki bazal boşluk değerleri (d_{001} , d_{002} , d_{003}) Bragg yasası kullanılarak hesaplanmış ve katmanlar arası mesafe belirlenmiştir (EK-1).

4.2.2. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) ve enerji saçılım spektroskopisi (EDS)

JEOL JEM marka 2100F 80-200kV aralığındaki hızlandırıcı voltaj altında çalışan RTEM cihazı TEM görüntülerinin elde edilmesinde kullanılmıştır. Kilin katmanlı yapısı ve silika ile kil arasındaki etkileşimlerinin incelenmesi amacıyla TEM görüntüleri kullanılırken, analitik karakterizasyon yapılması amacıyla da Enerji Saçılım Spektroskopisi (EDS) cihazı kullanılmıştır.

4.2.3. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri

Sentezlenen ürünlerin yüzey alanları, gözenek boyut dağılımları hakkında bilgi azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden yararlanılarak elde edilmiştir. Analizler “Quantochrome Autosorp 1C Cihazı” kullanılarak yürütülmüştür. Etüvde 100 °C’de 1 gece boyunca bekletilen numunelere analiz öncesi 10^{-6} basınçta ve 300 °C’de (12 saat) ile degaz işlemine tabii tutulduktan sonra, sıvı azot sıcaklığında $10^{-6} < P/P_0 < 0,97$ kısmı basınç

aralığında analiz gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler sonucunda malzemelerin izoterm grafikleri, yüzey alan hesaplamaları, gözenek- hacim hesaplamaları ve gözenek boyutu dağılım bilgileri elde edilmiştir. Yüzey alanı hesaplamalarında adsorpsiyon izotermindeki veriler kullanılarak BET ($0,05 < P/P_0 < 0,3$ aralığında) ve adsorplanan gaz hacmine (V) karşılık tabaka kalınlığı (t) grafiği çizilerek (V-t metot) ile hesaplanmıştır. Tek nokta BET yüzey alanı hesaplamalarında $P/P_0 = 0,30$ kısmı basınç değerindeki adsorplanan gaz hacmi kayma değerinin sıfır olduğu varsayımı kullanılarak hesaplanmıştır. Numunelerin toplam yüzey alanı, dış ve mikrogözenek yüzey alanı, mikro gözenek hacmi $0,35 < P/P_0 < 0,97$ aralığında Carbon Black metodu kullanılarak bulunmuştur. Gözenek hacimleri belirlenmesi için azot adsorpsiyon desorpsiyon izoterm verilerinin farklı kısmi basınç değerlerindeki (0,30; 0,96 ve 0,97) gaz hacimleri sıvı hacim değerlerine dönüştürülerek hesaplanmıştır. Mikro gözeneklerin gözenek- çap dağılımlarının belirlenmesi için $10^{-7} < P/P_0 < 0,30$ kısmi basınç bölgesinde HK (Horváth-Kawazoe), mezo gözenek dağılımlarının belirlenmesi için $0,35 < P/P_0 < 0,97$ bölgesinde BJH (Barrett-Joyner Halenda) metodu kullanılmıştır. Uygulanan yöntemlere ait hesaplamalar EK-4'te yer almaktadır.

4.2.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Sentezlenen ürünlerin geçirgenlik pikleri “Bruker Vertex 70/70v FT-IR Spektrofotometre Cihazı” ile $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları arasında hem saf numune ile ATR (Attenuated Total Reflectance, Azaltılmış Toplam Reflektans) hem de 1 mg numune/100 mg KBr olarak hazırlanan örnek DRIFT (Diffuse Reflectance İnfrared Fourier Transform) ile geçirgenlik pikleri alınmıştır. ATR ve DRIFT cihazı olarak sırasıyla Pike marka “GladiATR” ve “DiffusIR” aparatları kullanılmıştır. Ürünler, ölçüm öncesi neminin giderilmesi için $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 gece etüvde bekletilmiştir. Bronsted ve Lewis asit merkezlerinin belirlenmesi amacıyla piridin adsorpsiyonu/desorpsiyonu sonrası alınan spektrumlar kullanılmıştır. Üzerine piridin damlatılmış numuneler $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 10 dakika bekletilerek fazla piridinin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Piridini uzaklaştırılmış numuneler oda sıcaklığında, 150°C ve $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de desorpsiyonu gerçekleştirilerek spektrumları alınmıştır. Karşılaştırmak amacıyla kullanılan SWy-2 orjinal kil minerali de numunelerin sentezindeki kalsinasyon sıcaklığında ($550 \text{ }^{\circ}\text{C}$) kalsine edildikten sonra FTIR spektrumu elde edilmiştir.

4.2.5. UV-görünür bölge spektroskopisi

Perkin Elmer marka “Lambda 35 uV-Vis Spektrofotometresine” monte edilmiş dağınık yansıma (Diffuse Reflectance) kullanılarak SSK destek yapıların içinde bulunan elementlerdeki karakteristik bantlara ait yük geçişleri $180\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ dalga aralıklarında incelenmiştir. Ürün 1 mg numune/100 mg KBr oranında karıştırılarak hazırlanan pelletler ile ölçümler yürütülmüştür.



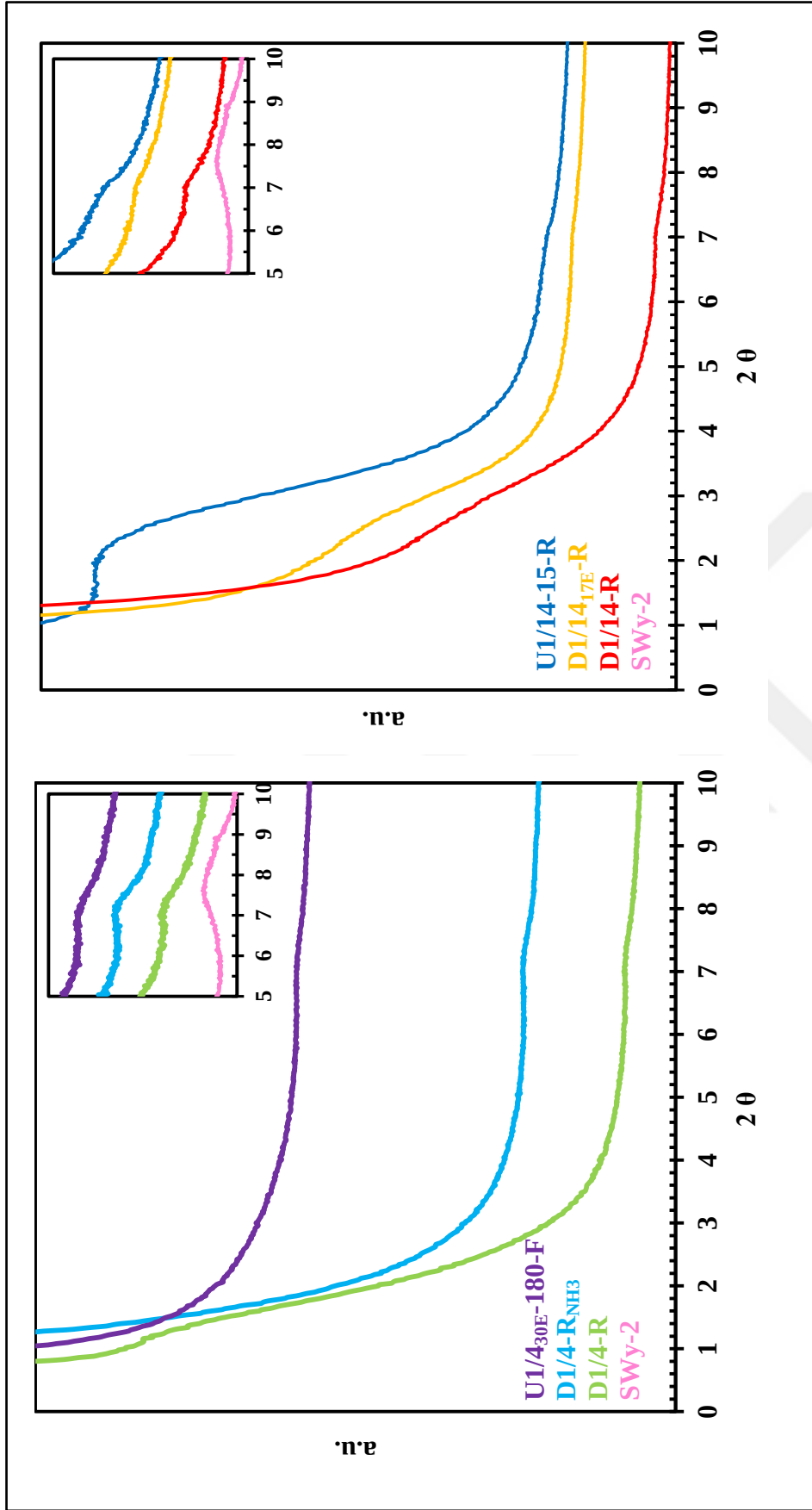


5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

SSK destek yapı sentezi, organik yüzey aktif şablon ile montmorillonit tipi kil mineralinin yapısında bulunan küçük katyonların yer değiştirerek kil katmanları arasına girmesi ve takiben etrafında silika duvarlar oluşturularak sütunlu yapının elde edilmesi prensibine dayanmaktadır. Şablon yapının giderilmesi ve SSK destek yapının sabitlenmesi amacı ile kalsinasyon işlemi uygulanmaktadır. Standart SWy-2 kil mineralinin CTAB ile modifiye edilmiş hali (Q^+ -MMT) kullanılarak, Q^+ -MMT/Si/OA molar oranı 1/50/20 sabit tutulacak şekilde sentezler yürütülmüştür. Literatür çalışmalarında gözlenen, silika ve kil arasındaki zayıf etkileşimlerin giderilmesi için kullanım öncesinde silikanın modifikasyon çalışması yürütülmesine karar verilmiştir. Modifikasyon işlemi ile yüzey fonksiyonelleşmesi sağlanan silikanın, kil ile etkileşiminin yanısıra CTAB ile etkileşimin de kuvvetlendirilmesi sonucu sütun elemanlarının kil katmanları arasına yerleştirilmesi hedeflenmiştir. Silika modifikasyonun yürütülmesi için silika nano parçacıkların sentezi ve yüzeylerin modifikasyonunda kullanılan APTES'in kullanımı planlanmıştır. Mevcut parametrelerin değiştirilmesi ile SSK sentezinde hedefe ulaşılmasını sağlayacak silika modifikasyon yöntemi belirlenmesi için sentez çalışmaları yürütülmüştür. APTES/TEOS molar oranı olarak 1/4 ve 1/14 kullanılarak, silika modifikasyonu manyetik veya ultrasonik karıştırma altında farklı sürelerde ve çözücü (yalnızca etanol, etanol ve su) ilavesi yapılarak veya yapılmadan gerçekleştirilmiştir. Elde edilen heterokil yapının amin ilave edilmeden veya amin varlığında silika hidrolizini takip eden 550 °C sıcaklıkta kalsinasyonu ile destek SSK yapılar elde edilmiştir. Sentez parametrelerinin kristal yapı, gözenek yapısı ve yüzey özelliklerine etkileri çeşitli karakterizasyon yöntemlerinin uygulanması ile incelenmiştir.

5.1. X- Işını Kırınım Desenleri

APTES/TEOS mol oranı 1/4 ve 1/14 tutularak sentezlenen SSK destek yapıların dar açı bölgesindeki X-ışını kırınım desenleri, orijinal SWy-2 kil minerali [22] ile Şekil 5.1'de ve bazal aralık değerleri Bragg açıları ile Çizelge 5.1'de verilmiştir.



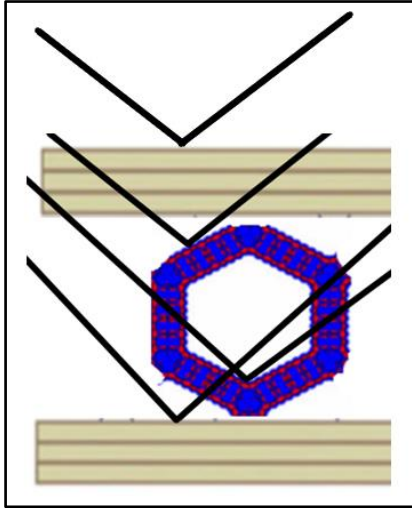
Şekil 5.1. Düşük Bragg açı değerlerinde a) APTES/TEOS molar oranı 1/4 olan numunelerin b) APTES/TEOS 1/14 olan numunelerin X-ışını kırınım

Sentezlenen SSK destek yapıların geniş Bragg açısı değerlerinde X-ışını desenleri Şekil 5.3'te verilmiştir. Sentez çalışmalarında kullanılan SWy-2 kil mineralinin fizikokimyasal özellikleri ve yapısında yer alan safsızlıklar EK-1'de verilmiştir [22]. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 3,33 değerine yakın olması ile T-O-T kristal yapıya sahip olduğu belirlenen SWy-2 kil mineralinin yapısında kayda değer miktarda Na^+ bulundurması (%1,74) ve sahip olduğu bazal boşluk (1,16 nm) değerinden dolayı Na^+ -MMT kili olduğu görülmektedir [66].

Çizelge 5.1. Numunelere ait bazal boşluk değerleri

Numune Kodları	2 θ ($^\circ$)	Bazal boşluk değerleri (d_{001})
SWy-2 [22]	7,67	1,16
U1/4 _{30E} -180-F	-	-
D1/4-R _{NH3}	-	-
D1/4-R	1,38	6,39
U1/14-15-R	1,96	5,00
D1/14 _{17E} -R	2,86	3,43
D1/14- R	3,00	3,27

Kil katmanlarının arasının açıldığını ifade eden yansıma piklerinin SWy-2 orjinal kil mineralinde 7° civarında gözlenen 001 hkl düzlemine ait pikin, kil katmanlarının arasının açılması ile daha düşük Bragg açılara kayması gerekmektedir. MCM-41 yapıların X ışını kırınım desenlerinde de 2° civarındaki gözlenen yüksek şiddetli 100 hkl düzlemine ait pik gözlenmektedir. $3-5^\circ$ Bragg açıları arasında da MCM-41'in 110 ve 200 hkl düzlemlerine ait pikler çok düşük şiddetli pikler verdiği bilinmektedir [14, 24]. Yapılan sentez çalışmalarında MCM-41 benzeri yapıların kil katmanları arasına yerleştirilmesi sonucunda MCM-41'e ait piklerin gözlenmesi beklenmektedir. Şekil 5.2'de SSK destek yapıya ait farklı yansıma desenlerinin nasıl olduğu gözlenmektedir. MCM-41'e ait olan yüksek şiddetli 3° açısında gözlenen 100 hkl düzlemine ait pikin, SWy-2 kil mineralinin katmanlarının arasının açıldığını ifade eden pik ile aynı bölgelerde yansıma vermesinden kaynaklı olarak, ayrı ayrı gözlenmesi beklenen pikler yüksek şiddetli yayvan tek bir pik olarak gözlenmiştir. Bu pik, kil katmanlarının arasının açıldığını ve MCM-41 benzeri yapının da bu katmanlar arasına yerleştiğini ifade etmektedir. Polikristal yapıyı ifade eden pikin şiddetinin yüksek olmasından dolayı da MCM-41'e ait olan küçük şiddetli piklerin gözlenmesi sınırlanmıştır.



Şekil 5.2. X ışını kırınım desenlerinde SSK destek yapının yaptığı farklı yansımalar

APTES/TEOS molar oranı 1/4 olan numunelerde, SWy-2 orijinal kil mineralinde Bragg açısı $7,67^\circ$ 'de gözlenen (001 hkl düzlemine ait) pik, şiddetinde belirgin azalma ve yayvanlaşma ile $7,00^\circ$ civarına küçük bir kayma yaparak varlığını korumuştur (Şekil 5.1 (a)). Bu yayvanlaşma, silika modifikasyonu ultrasonik banyoda etanol ve su aynı anda ilave edildikten sonra 180 dakika etkileşime bırakılması ile gerçekleşen numunede (U1/4_{30E}-180-F), manyetik karıştırıcıda modifiye edilen numunelere göre nispeten belirgin şekilde gözlenmiştir. Silika nanoparçacık sentezindeki reçete [25] kullanılarak yürütülen bu SSK sentezinde silika nanoparçacık oluşumlarının tamamlandığı deney esnasında da gözlenmiştir. Sütunlu kil yapının oluşumunu temsil eden 001 yansımasının daha küçük Bragg açılarında pik vermesi bu örnekte gözlenmemiştir. Bu durum oluşan silika nanoparçacıkların kilin kristal yapısının gözlenmesini sınırlamasından da kaynaklanmış olabilir. Elde edilen silika nanoparçacıkların CTAB ve kil ile iyon etkileşimini sınırlandırması, kil katmanları arasına girmesini engelleyerek sütunlu yapının oluşmasına izin vermemiştir. Silika modifikasyonu sentez reçetelerinde modifikasyonda kullanılan su, hidroliz ajanı olarak ilave edilmekte ve suyun yanında yardımcı çözücü olarak etanol kullanılmaktadır [23]. Modifikasyon esnasında silanol gruplarında gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonlarının hem su hem etanol kullanımında reaksiyon hızının arttığı Bölüm 2.4.'te anlatıldığı gibi literatürde raporlanmıştır [50,51]. Çözücü varlığında yürütülen bu numunede kondenzasyon reaksiyonlarının hızının artması parçacık boyutlarını büyütmeye sebep olup, oluşan silika parçacıkların kil katmanları arasına girmesini engellediği şeklinde yorumlanabilir. TEOS'un çözücü varlığında uzun süre (180 dakika) APTES ile etkileşimi sonucunda silikanın CTAB ve kil ile iyonik etkileşiminin

azalmasını önlemek için silika nanoparçacıkların oluşumunun sınırlanması hedeflenmiştir. Bu doğrultuda TEOS, APTES ile kısa sürede manyetik karıştırmaya tabii tutularak modifikasyonu yürütülmüş ve sentezlenen numunede (D1/4-R) 001 hkl düzlemine ait pikin düşük Bragg açısı değerine ($1,38^\circ$) kayarak polikristal yapıyı temsil eden yayvan bir yansıma verdiği gözlenmiştir (Şekil 5.1 (a); Çizelge 5.1). D1/4-R numunesinde hedeflenen polikristal yapı oluşumu gözlenmiştir. Bu durumun MCM-41 yapının varlığını kanıtlanmasının yanısıra yapıda oluşan delaminasyonlardan da kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Kalsinasyon öncesinde elde edilen heterokilin amonyak ile etkileşim basamağında, amonyağın kataliz görevi görerek silikanın hidrolizini (Eş 2.1) hızlandırdığı SSK'e ait literatürde raporlanmıştır [1-3, 40]. SSK destek yapı sentezi heterokilin amonyak ile etkileşimi yürütülerek gerçekleştirilmiş numunenin (D1/4-R_{NH3}) kırınım desenlerinde 001 düzlemine ait pikin düşük Bragg açılarda yansıması gözlenmemiştir. APTES'in yapısında bulunan amin gruplarının APTES miktarının fazla olmasından dolayı silika kaynağı modifikasyonu esnasında gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonlarının hızını artırarak parçacık boyutlarını büyüttüğü literatürde raporlanmıştır [52, 55]. Modifiye edilmiş TEOS'un APTES'den kaynaklı olarak yapısında bulundurduğu amin gruplarından dolayı, heterokil yapı oluşumuna kadar tamamlanması gereken kondenzasyon reaksiyonlarının bu aşamada da devam etmesi hidroliz reaksiyonlarını sınırlandırarak TEOS'un katmanların dışına akmasına sebep olmuş olabilir. Bu nedenle ilerleyen sentez çalışmalarında amonyak ilave edilmeden sadece kalsinasyon ile SSK destek yapı elde edilmiştir.

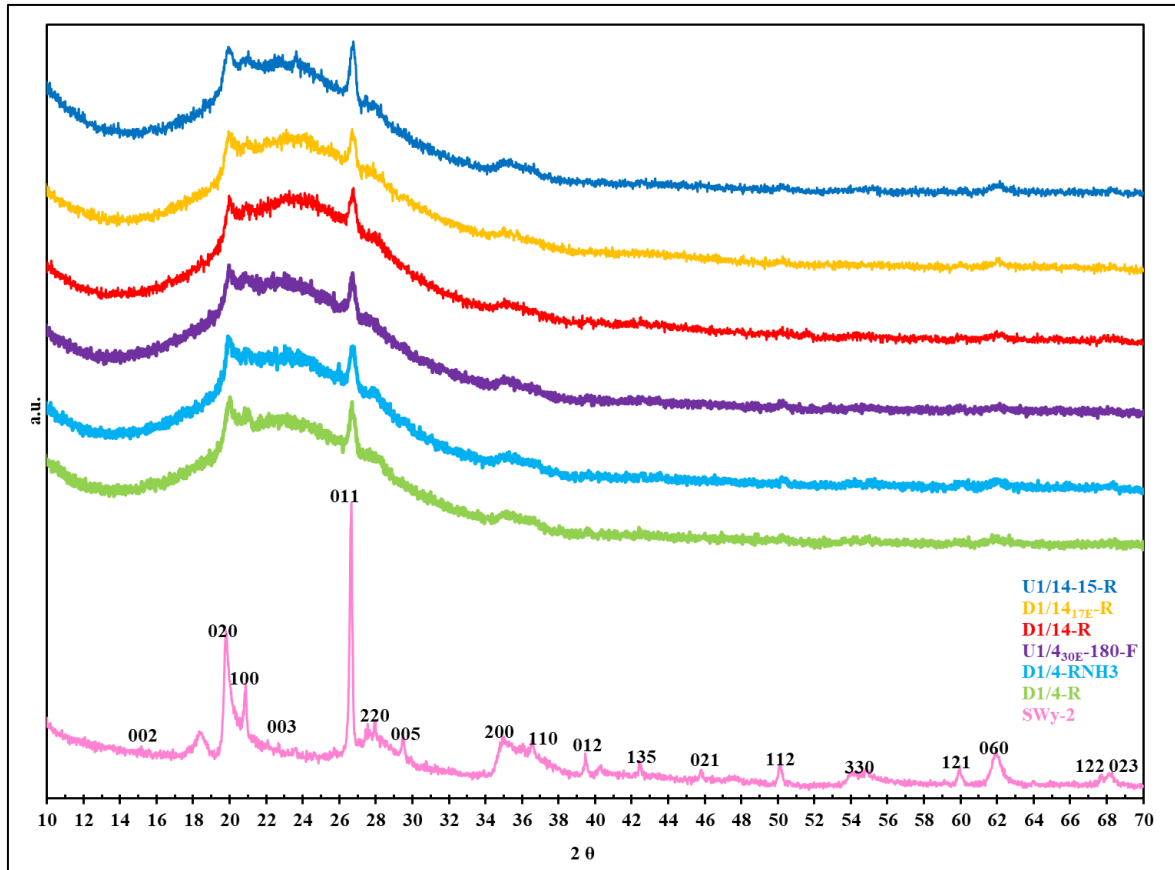
APTES/TEOS molar oranı 1/4 olan sentez çalışmaları incelendiğinde oluşan silika nanoparçacık ile kil etkileşimlerinde sınırlandırmalar olduğu hem X-ışını kırınım desenleri hem de TEM görüntülerinden desteklenmiştir (Bknz. Bölüm 5.2). Silika modifikasyonu reçetelerinde fazla miktarda APTES kullanımının, APTES'in içinde bulunan amin gruplarından dolayı kondenzasyon reaksiyonlarını (Eş. 2.2 ve Eş. 2.3) hızlandırarak daha büyük parçacıkların oluşmasına sebep olduğu literatürden de bilinmekte [50, 55, 64] ve oluşan büyük boyutlu silika nanoparçacığın kil katmanlarının arasına girmesinin sınırlandığı da X-ışını kırınım analizlerinden gözlenmektedir. Silika nanoparçacık sentezinde kullanılan reçetede APTES miktarı azaltıldığında, nanoparçacık oluşumu yerine TEOS'un yüzeyini modifiye ettiği bilgisinden faydalanılarak [55, 68], modifikasyon esnasında kullanılan APTES miktarının azaltılmasına karar verilmiş ve sonraki çalışmalara

APTES/TEOS mol oranı 1/14 olarak devam edilmiştir. Dondurucu kurutmanın kristal yapı üzerinde iyileştirme etkisi görülmediği için sentezlenen örnekler oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Uzun süre silika modifikasyonuna tabii tutulan silika nanoparçacığın boyutlarının büyüdüğü literatürde raporlanmıştır [25, 55]. Modifikasyon esnasında silika nanoparçacık boyutlarını sınırlandırmak amacıyla ultrasonik banyoda gerçekleşen etkileşim süresinin azaltılmasına karar verilmiş, 180 yerine 15 dakika etkileşim yapılmıştır. Su ve etanol varlığında kondenzasyon reaksiyonlarının arttığı ve bu durumun büyük silika parçacıkların elde edilmesine sebep olduğu da literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir [23,68]. Modifikasyon çalışmalarında oluşan silika nanoparçacık boyutlarını sınırlandırmak amacıyla çözücü olarak etanol ve su kullanılmamıştır. Bu şartlarda sentezlenen U1/14-15-R numunesinde d_{001} piki belirgin şekilde $1,96^\circ$ Bragg açısına kaydığı gözlenmiştir. Ultrasonik banyoda kısa süre tutularak yürütülen silika kaynağı modifikasyonu sayesinde yapının kristalitesinin korunduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 5.1 (b)).

Yapılan ilk sentez çalışmalarında CTAB-su-etanol etkileşiminde kritik misel konsantrasyonu hesaba katılmadan etanol kullanımı silika modifikasyonu reçetesine göre düzenlenmiş ve bunun kritik misel konsantrasyonunu sağlayan miktardan fazla olduğu görülmüştür. Silika modifikasyonu reçetesinde kullanılan etanol, APTES'in mol miktarının 30 katı iken; CTAB, su ve etanol arasında kritik misel oluşması için kullanılması gereken etanol miktarı 17 katına karşılık geldiği için APTES ve TEOS'un manyetik karıştırıcıda kısa sürede etkileşime bırakıldığı bir sentezde bu oranın kristal yapı üzerine etkisi incelenmiştir (Bknz. EK-2). Silika modifikasyonu esnasında su, hidroliz ajanı olarak ilave edilmekte ve suyun yanında yardımcı çözücü olarak etanol kullanılmaktadır. Modifikasyon esnasında su ve etanolün aynı anda ilavesinin kondenzasyon reaksiyonlarının hızını arttırdığı ve bu durumun büyük silika parçacıkların elde edilmesine sebep olduğu raporlanmıştır [55, 69]. Daha sonraki etanol kullanılan modifikasyon reçetesinde modifikasyon sırasında oluşan silika nanoparçacık boyutlarını sınırlandırmak amacıyla su silika modifikasyonundan sonra Q^+ -MMT ile OA'nin süspansiyonunun hazırlandığı aşamada eklenmiştir. Etanolün kristal yapı üzerine etkisini incelemek amacıyla etanol ilave edilmeden de modifikasyon çalışmaları yürütülmüştür. Manyetik karıştırıcı altında silika modifikasyonu yürütülen bu sentezlerde 001 yansımasının küçük Bragg açısı değerlerine kaydığı ve aynı APTES/TEOS molar oranında modifikasyonu ultrasonik banyoda yapılan

örneğe göre kristal yapı deformasyonunun olduğu gözlenmiştir. Etanol varlığında elde edilen destek yapının (D1/14_{17E}-R), etanol kullanılmadan modifikasyonu yürütülen numunesine (D1/14-R) göre bazal mesafesinin biraz fazla olduğu ve kristal yapı deformasyonunun nispeten azaldığı görülmüş ve TEM görüntüleri ile desteklenmiştir (Bknz. Bölüm 5.2).



Şekil 5.3. Geniş Bragg açısı değerlerinde SSK destek yapılara ait X ışını kırınım desenleri

Numunelerin geniş Bragg açısı bölgesinde SWy-2 kil mineralinde bulunan 002, 003 hkl düzlemlerinden hesaplanan bazal aralık değerleri ile düşük Bragg açısı değerlerinde gözlenen 001 hkl düzleminde elde edilen değer ile aynı sonucu vermiştir (EK-3). SWy-2 orjinal kil mineralinde gözlenen en yüksek pik şiddeti ($I/I_0=100$) 011 hkl düzlemine ait olup kuvars safsızlığını temsil etmektedir. En yüksek ikinci pik şiddetine ($I/I_0=49,25$) sahip olan 020 hkl düzlemi kristobalit safsızlığını temsil etmektedir. Üçüncü en yüksek pik şiddetine ($I/I_0=18,95$) sahip olan 100 hkl düzlemi hem MMT kilini hem de yapıda bulunan kuvars safsızlıklarını ifade etmektedir. 100, 005, 110 ve 300 hkl düzlemleri MMT kiline ait pikleri temsil etmektedir [14, 37]. SWy-2 orjinal kil mineralinde gözlenen safsızlıklar

kristobalit 020, kuvars 100; 011; 110; 012; 021; 112; 121; 023, muskovit 135; 060 ve feldspat 005 hkl düzleminde görülmüştür (EK-3).

Amorf silikaların varlığını temsil eden pikler ve 15-35° arasındaki geniş açı bölgesi MCM-41'in silika bölgesinde bulunan amorf silika duvarını ifade etmektedir [68-70]. Elde edilen X-ışını kırınım desenleri bu bölgede pik şiddetlerinde SWy-2 orjinal kil mineraline kıyasla belirgin artışlar gözlenmiş ve bu artışların literatürden fazla olduğu görülmüştür [22, 40, 63]. Bu artış yapıya silika sütun elemanlarının yerleştiğini göstermektedir. Silika bölgesindeki X-ışını kırınım desenlerinde APTES/TEOS molar oranı 1/4 olan numunelerde amorf silika oluşumlarının arttığı gözlenmekte ve TEM görüntüleri ile tutarlı bulunmaktadır (Bknz. Bölüm 5.2). Bu bölgede gözlenen pikler hem bağımsız silika oluşumlarını hem de MCM-41 benzeri yapıya ait olan silika duvarlarını temsil etmektedir. APTES/TEOS molar oranı yüksek olan numunelerde bu bölgedeki silika yüklemesinin daha az olduğu görülmesine rağmen amorf silika oluşumlarının daha fazla olduğu gözlenmektedir. Bu durum TEM sonuçlarından da beklenildiği gibi bağımsız silika fazlarının oluşumunun fazla olması ve silika parçacık boyutlarının da artması anlamına gelmektedir. Bu sonuç APTES miktarı azaldığında yapıya daha fazla silika yüklenmesinin olduğunu ve amorf silika oluşumlarının sınırlandığını ifade etmektedir. APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan sentez çalışmalarında silika bölgesinde amorf silika oluşumları azalırken, bu bölgedeki yayvanlığın artmasından dolayı yapıya yüklenen silika miktarının arttığı gözlenmiş ve TEM sonuçlarından elde edilen görüntüler ile desteklenmiştir.

APTES/TEOS molar oranı 1/4 olan numunelerden ultrasonik banyoda modifikasyonu gerçekleştirilen U1/4_{30E}-180-F numunesinde, manyetik karıştırıcıda silika modifikasyonu yürütülen numunelere kıyasla yapıya daha az silika yüklendiği görülmüştür. Ultrasonik banyoda silika modifikasyonu süresinin artmasına bağlı olarak oluşan silika nanoparçacık boyutlarının arttığı literatürde raporlanmış ve bu durumun silika nanoparçacıkların kil ve CTAB ile olan etkileşimlerini sınırladığı düşünülmüştür [23, 25]. APTES/TEOS molar oranları 1/4 olan ve manyetik karıştırıcıda silika kaynağı modifikasyonu gerçekleştirilen D1/4-R_{NH3} ve D1/4-R numuneleri kıyaslandığında amonyak ilave edilmeyen numunede silika yüklemesinin nispeten daha fazla olduğu gözlenmiştir. Düşük Bragg açılarında gözlenen davranış ile uyumlu olarak APTES'in yapısında bulunan amin gruplarının fazla olmasının kondenzasyon reaksiyonlarının hızını artırarak parçacık boyutlarının büyümesine sebep olduğu ve bu nedenle yapıdaki amorf silika oluşumlarının arttığı

düşünülmüştür. Amonyak ilave edilen numunede (D1/4-R) hem MMT kiline hem de kuvars safsızlığına ait 100 piki diğer numunelere göre belirgin şekilde gözlenirken, D1/4- R_{NH_3} numunesinde gözlenmemesinin sebebi de artan amorf silika oluşumlarının bu piki örtelemesinden kaynaklanmış olabilir. TEM görüntüleri de geniş Bragg açılarında gözlenen bu davranışı desteklemektedir (Bknz. Bölüm 5.2).

APTES/TEOS molar oranı azaltılarak modifikasyonu gerçekleştirilen numunelerde amorf silika oluşumlarının azaldığı ve silika yüklemesinin APTES miktarı fazla olan numunelere göre nispeten daha başarılı olduğu gözlenmektedir. APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan ve manyetik karıştırıcıda silika kaynağı modifikasyonları yürütülen D1/14-R ve D1/14_{17E}-R kıyaslandığında, etanol ilave edilen numunede amorf yapı oluşumlarının azaldığı gözlenmekte ve küçük Bragg açı kırınım desenlerindeki nedenler ile tutarlı olarak elde edilen sonuçlar TEM görüntüleriyle de desteklenmektedir (Bknz. Bölüm 5.2). Ultrasonik banyoda 15 dakika etkileşime bırakılarak silika kaynağı modifikasyonu gerçekleştirilen U1/14-15-R numunesinde sentezlenen tüm numunelere göre daha fazla silikanın yapıya yüklendiği görülmektedir. Kuvars safsızlığını temsil eden 011 hkl düzlemine ait pik bütün numunelerde oluşan amorf silikalardan dolayı örtelenerek gözlenmemiş olmasına rağmen, bu numunede amorf silika oluşumlarının sınırlanmasından dolayı net bir şekilde gözlenebilmiştir. Hem APTES/TEOS molar oranının 1/14 olması sayesinde silika nanoparçacık boyutlarının sınırlandırılması hem de ultrasonik banyodaki silika kaynağı modifikasyon süresinin kısa tutulmasıyla SSK destek yapı başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

SWy-2 orjinal kil mineralinde 002 ve 003 hkl düzlemleri gözlenirken, 002 düzlem pikinin sütunlandırma sonrasında gözlenemediği görülmüştür. 003 düzlem yansımasının gözlenmemesi bu düzlemin deformasyonu veya amorf silika varlığında gözlenmemesinden kaynaklanmış olabilir. 020 ve 011 düzlem piklerinin düşük şiddette gözlenmesi amorf silika oluşumu ile bu Bragg açıları arasındaki pik yükselmesinden kaynaklandığı gibi bu düzlemlerin bozulmasından da kaynaklanmış olabilir. Bu sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur [14, 22, 63]. 020 ve 011 hkl düzlem pikleri arasında bulunan yansıma açıları amorf silikanın yapıya başarıyla yüklendiğini göstermiştir. Sentezlenen SSK destek yapılarında silika bölgesinde bulunan 011 hkl düzlemindeki pik şiddeti amorf silikanın örtelemesinden dolayı bütün numunelerde düşük şiddette gözlenmiştir. Yapıya silika ilavesinin ardından 200, 110, 112, 121 ve 060 hkl düzlemleri SWy-2 orjinal kil minerali ile

aynı Bragg açısı değerinde yansıma vermekle birlikte şiddetlerinde belirgin azalmalar ile gözlenmiştir. Bu davranış literatür ile uyumlu olup [14, 22, 63], amorf silika varlığında örtelenmesinden kaynaklanmış olabilir.

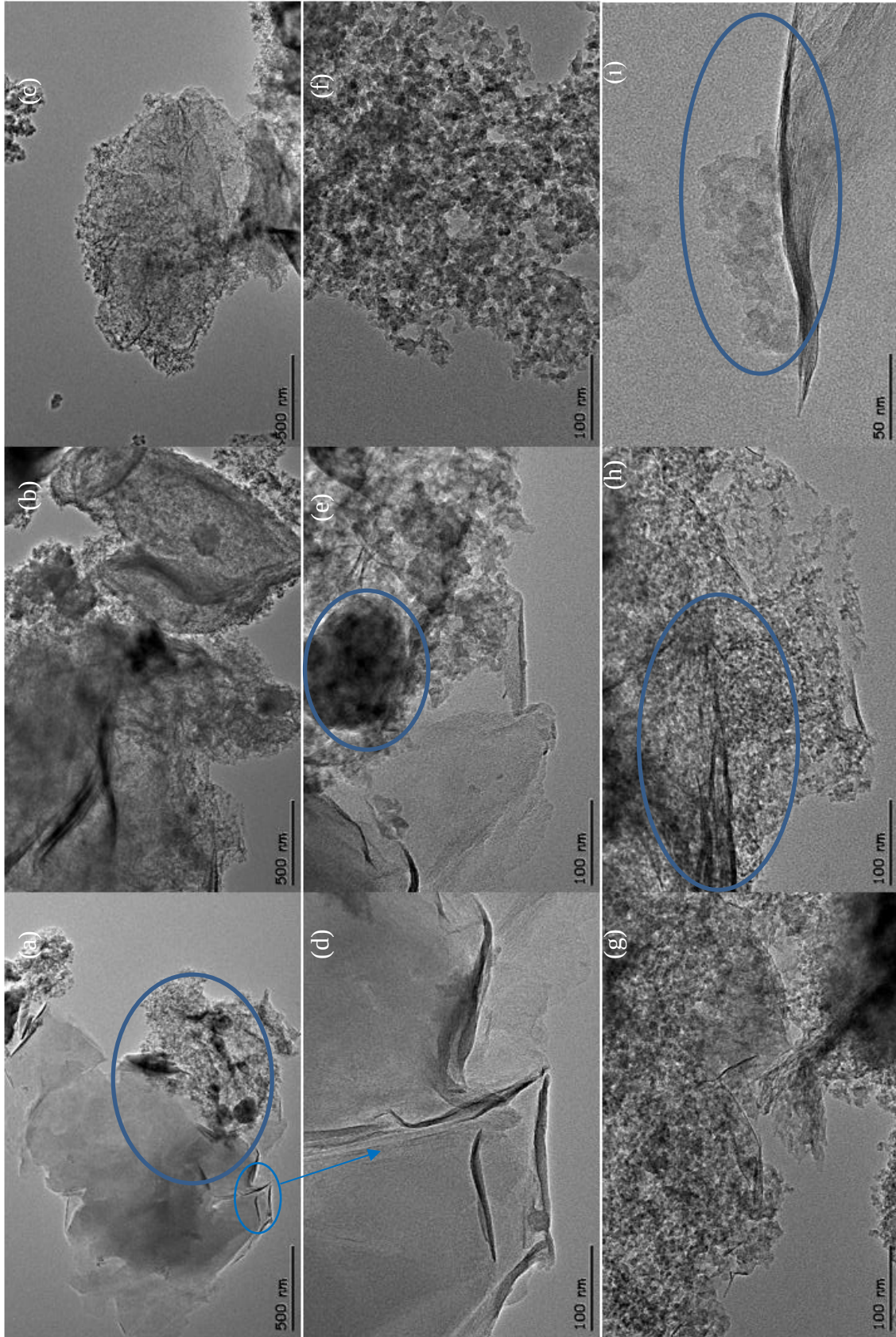
5.2. Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM)

SSK destek yapıların X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen katman açılımlarına ve amorf silika oluşumlarına dair elde edilen bulguların desteklenmesi ve silika ile kil etkileşimlerinin gözlenmesi amacıyla TEM görüntülerinden faydalanılmıştır. APTES/TEOS molar oranı 1/4 olan ve manyetik karıştırıcıda modifikasyonu gerçekleştirilen D1/4-R (Resim 5.1), APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan ve modifikasyonu manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilerek sentezlenen D1/14-R (Resim 5.2), etanol ilavesiyle modifikasyonu sağlanan D1/14_{17E}-R (Resim 5.3) ve ultrasonik banyoda 15 dakika etkileşime bırakılarak modifikasyonu gerçekleştirilen U1/14-15-R numunesinin farklı 50, 100 ve 500 nm büyütme oranlarında TEM görüntüleri alınmıştır. U1/14-15-R ve D1/14_{17E}-R numunelerinin EDS spektrumlarından faydalanılarak bileşim analizleri yapılmıştır.

TEM görüntülerinde gözlenen kil katmanları koyu renkli çizgiler olarak gözlenmektedir [70- 75]. Silika nanoparçacıklar ise bazı numunelerde öbekleşmiş olarak gözlenmektedir. Bütün numunelerde genel olarak silika ve kil etkileşimlerinin arttığı, kil katmanlarının üzerinin silika yapılarla örtüldüğü ve bu nedenle yer yer kil katmanlarının gözlenmediği tespit edilmiştir. Sentezler sonucunda kil katmanları arasında MCM-41 benzeri yapıların oluştuğu XRD analizlerinde gözlenen polikristal yapı ve silika bölgesindeki pik şiddetlerinin artmasıyla açıklanmıştır. TEM görüntülerinde de bu polikristal yapı oluşumları gözlenmekte ve MCM-41 benzeri yapının kil katmanları arasına girerek sütun oluşturduğunu kanıtlamaktadır. Bunun yanı sıra yapıda amorf silikaların varlığı silika bölgesindeki pik şiddetlerinin artışı ile gözlenmiştir. Amorf silikalar hem bağımsız silikalardan hem de MCM-41 benzeri yapının silika duvarlarından kaynaklanmaktadır. Kil katmanları arasında MCM-41 benzeri yapıların oluşmasına rağmen kilden bağımsız silika bölgelerinde bu durumun olması beklenmemektedir. TEM görüntülerinde de MCM-41'e ait hegzagonal kanal açıklıklarının gözlenmemesi bu sonucu desteklemektedir [14, 24, 29, 69]. MCM-41 yapıların bağımsız silika bölgelerinde gözlenmemesinin sebebi de modifiye kil (Q⁺-MMT) eldesinde kullanılan yüzey aktif madde CTAB'nin kil katmanlarının arasına

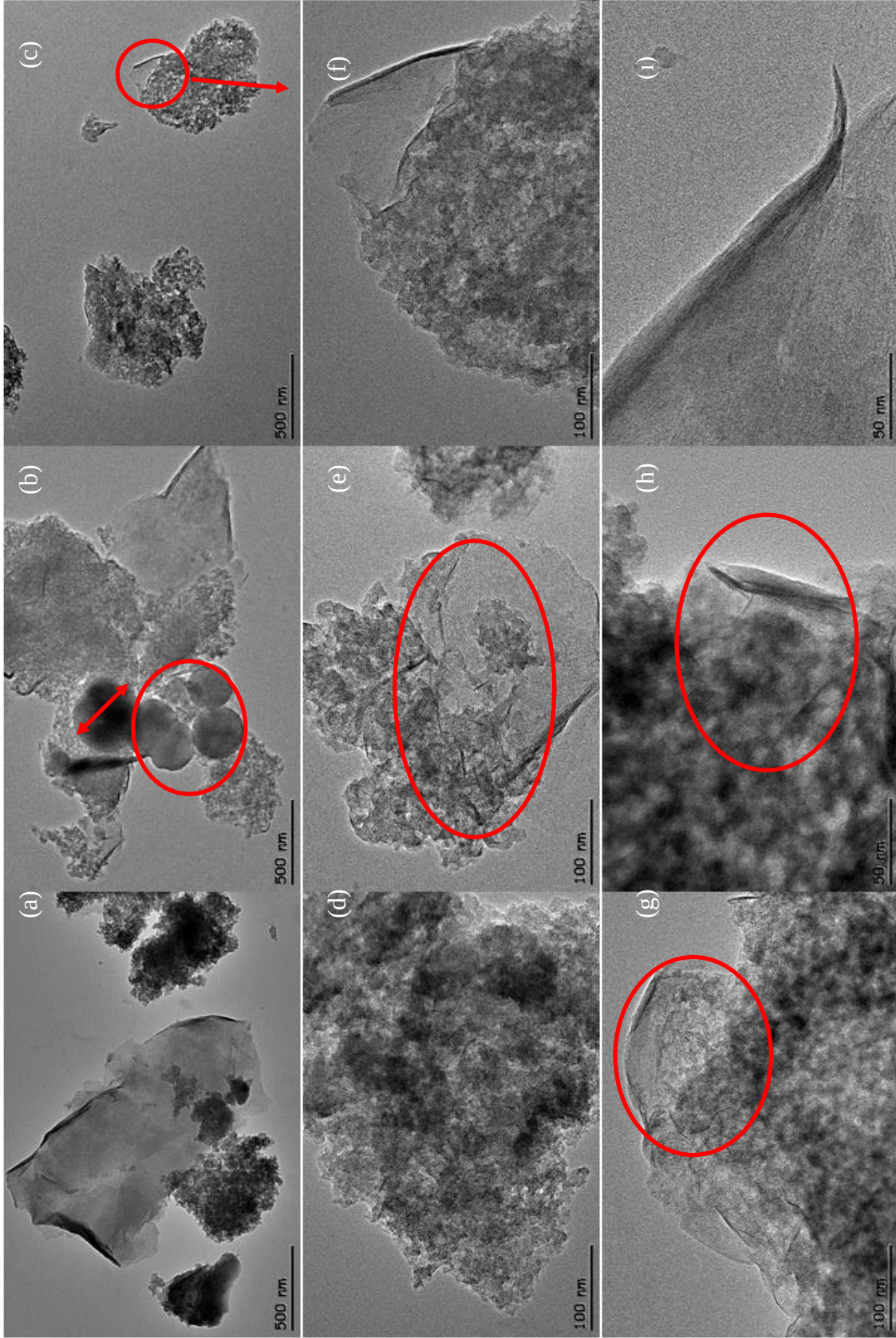
girerek iyon dengesini sağlamış olmasından dolayı bağımsız MCM-41 oluşumlarının engellenmesidir.

D1/4-R numunesinin TEM analizlerinde X ışını kırınım desenlerinin düşük Bragg açısı bölgesindeki sonuçlar ile tutarlı olarak parçacık boyutlarının büyük olmasından dolayı kil ile olan etkileşimlerinin sınırlandığı ve amorf yapı olarak farklı bir faz oluşturduğu Resim 5.1 (a)'da görülmektedir. XRD analizindeki sonuçlar ile tutarlı olarak polikristal yapı oluşumları, kilin farklı bölgelerinden alınan TEM görüntüleri ile desteklenmektedir. Resim 5.2 (b)'de de aynı büyütmeye görüntüler elde edilmesine rağmen, silikanın hem kil üzerinde iri nanaoparçacıklar halinde olduğu hem de kilin öbeklerine girdiği gözlenmiştir. Destek yapının farklı bölgelerinden alınan TEM görüntülerinde Resim 5.1(b) ve (c)' de olduğu gibi silika ile kilin nispeten etkileştiği bölgeler olduğu gibi yer yer serbest silikalar oluşumları da gözlenmiştir. Resim 5.1 (d)'de belirgin şekilde kıvrılmalar ile kil katmanları gözlenmekte ve silikanın kil öbekleri arasına yerleştiği görülmektedir. Aynı zamanda bu resimdeki kil katmanlarının farklı şekilde yönelmeler göstermesi X-ışını kırınım desenlerinin düşük Bragg açısı bölgesindeki d_{001} pikinin yayvan olması ile tutarlı olacak şekilde yapıdaki delaminasyonları ifade etmektedir. Resim 5.1 (e)'de hem kilden bağımsız hem de kil ile etkileşmiş silika nanoparçacıkları gözlenmiştir. Resim 5.1 (f)'de gözlenen koyu renkli öbek ise yapıdaki amorf silika oluşumunu temsil etmektedir. Resim 5.1 (g)-(h)' de görüldüğü üzere oluşan silikaların kil ile farklı şekilde yönelmeler göstererek etkileştiği görülmektedir. Resim 5.1 (ı)'da ise polikristal yapı oluşumu hem kilden bağımsız olarak oluşan silika nanoparçacık varlığıyla hem de kil katmanları içerisine yerleşmiş silikaların varlığıyla gözlenmiştir. Hem kilin yüzeyinde oluşan silika nanoparçacıklar hem de kil ile etkileşmeden yapıda bulunan silika nanoparçacık boyutlarının büyük olması literatür ile uyumlu sonuçlar vermektedir [23, 25, 64].



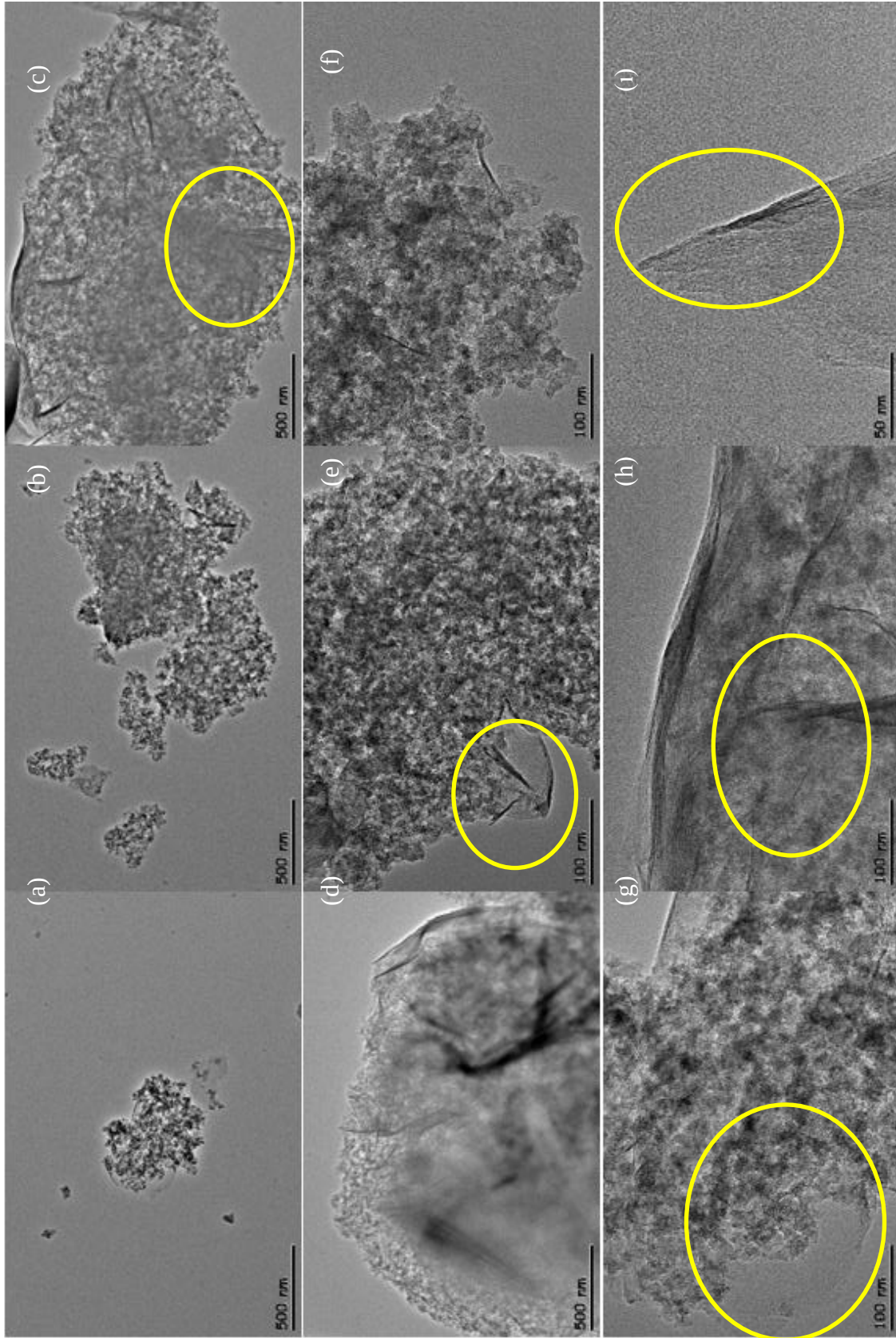
Resim 5.1. D1/4-R numunesine ait TEM görüntüleri desenleri

APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan D1/14-R numunesinin farklı bölgelerinden alınan TEM görüntülerinde XRD’de gözlenen polikristal yapının varlığı desteklenmektedir. Resim 5.2 (a)’da hem kil katmanları üzerinde nanoparçacıklar şeklinde oluşan silika yapıların olduğu hem de ince amorf silika tabakanın altında kil katmanlarının korunduğu görülmektedir. Resim 5.2 (b)’de siyah öbekler şeklinde yaklaşık 230 nm’ye varan silika nanoparçacık ve kil ile etkileşmiş amorf silika oluşumları da görülmüştür. Resim 5.2 (c)’de oluşan silika nanoparçacıklar kil katmanlarını örtelediği için kil katmanları gözlenememiş ve benzer görüntü yakınlştırılmış olan Resim 5.2 (d) ile desteklenmiştir. Resim 5.2 (e)’de silika ve kilin etkileşiminin kendi içinde gruplaşan killer ve silika nanoparçacıklar ile oluştuğu görülmüştür. Bu resimde silika ile hafif baskılanmış kilin orjinal katmanlı yapısını koruduğu gözlenmiştir. Resim 5.2(c)’nin yakınlştırılmış hali olan Resim 5.2 (f)’de kil katmanlarının üstünü örten silika oluşumlar net şekilde gözlenmektedir. Resim 5.2.(g)’de kilin farklı şekilde yönlenirken bile silika olan etkileşimlerinin devam ettiği gözlenmektedir. Resim 5.2 (h)’de siyah çizgi şeklinde belirgin gözlenen kil katmanı ve belirgin gözlenen kil katmanlarının arasında silika ile etkileşimleri gözlenmektedir. Resim 5.2(i)’da da Resim 5.2 (g) ile uyumlu olarak kilin kıvrılmaya başladığı gözlenmiş ve bu durum azalan APTES miktarına bağlanmıştır.



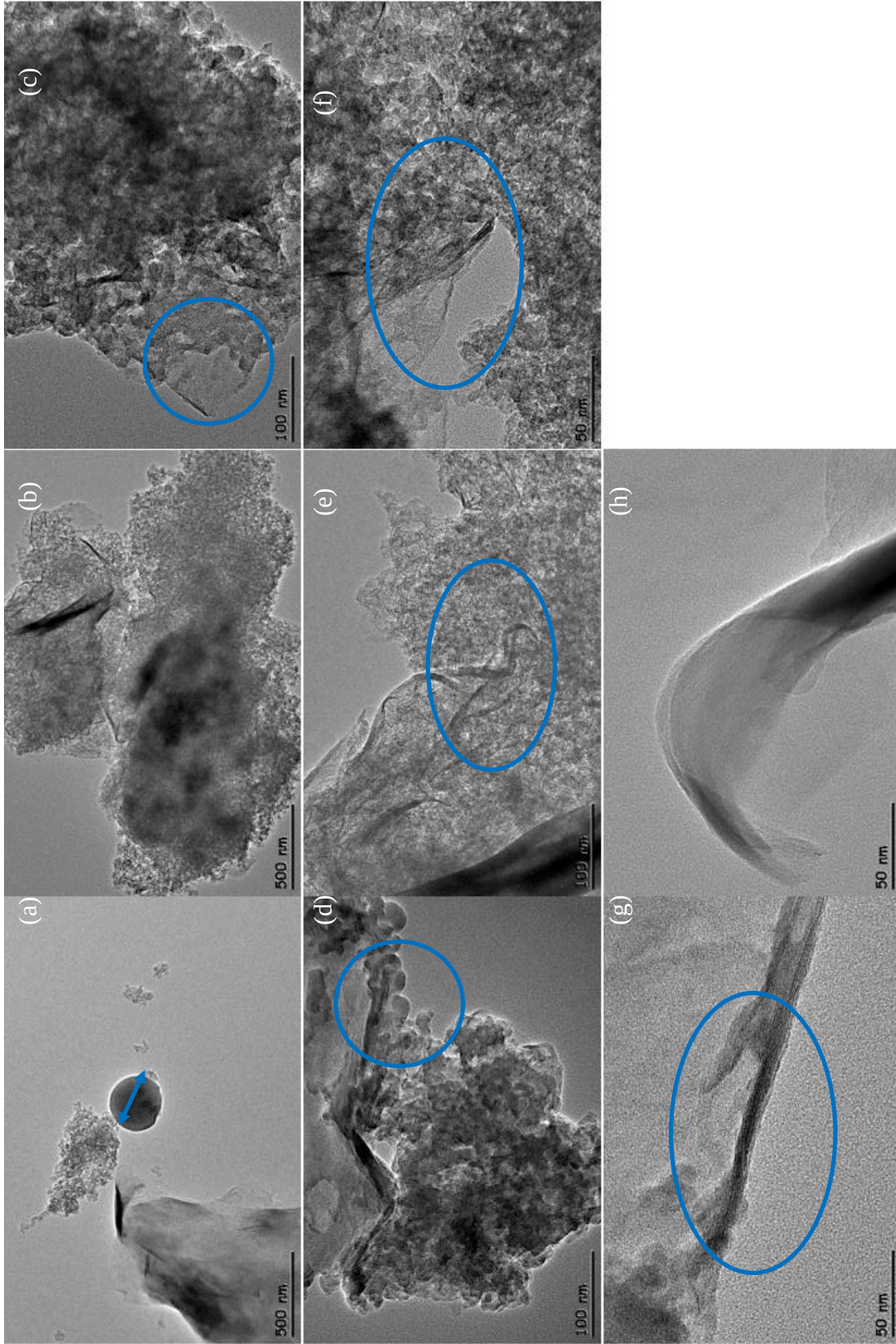
Resim 5.2. D1/14-R numunesine ait TEM görüntüleri

Manyetik karıştırıcıda etanol kullanımının yapıya olan etkisinin incelenmesi amacıyla D1/14_{17E}-R numunesinin TEM analizi yapılmıştır. Resim 5.3 (a)'da kil katmanlarının üzerini örten silika oluşumları belirgin şekilde gözlemiştir. Farklı bölgelerden alınan görüntülerden Resim 5.3 (b)'de de kil katmanlarının üzerindeki silika oluşumları gözlenmekte, açık renkli beyaz olarak gözlenen bölgeler ise silika ile etkileşmiş kil bölgelerini temsil etmektedir. Resim 5.3 (c)'de kilin farklı yönlenmeler göstermesine rağmen kil ile etkileşiminin olduğu görülmektedir. Bu yönlenmelerin Resim 5.2 (h)'de etanol ilave edilmeyen numunede gözlenen yönlenmelere göre daha düzenli olduğu görülmüştür. Aynı zamanda daha önceki numunelerin 500 nm'deki görüntülerinde gözlenemeyen bu oluşumlar, silika ve kil etkileşimlerinin bu numunede nispeten daha başarılı olduğunu ifade etmektedir. D1/14-R numunesine göre nispeten azalan delaminasyonlar düşük Bragg açısı bölgesindeki X-ışını kırınım desenlerindeki sonuç ile tutarlı olacak şekilde TEM görüntüleri ile kanıtlanmıştır. Resim 5.3 (d)'de silika ile etkileşmiş kil katmanlarının yer yer birikerek siyah çizgiler oluşturduğu gözlenmiştir. Resim 5.3 (e)'de oluşan silika yapıların kil katmanlarının üzerini kapladığını kanıtlayan bir kil tabakası gözlenmiştir. Resim 5.3 (a)'da gözlenen bölgenin yakınlştırıldığı TEM görüntülerinde (Resim 5.3 (g)) kil katmanlarının üzerini kaplayan silika oluşumları görülmüştür. Resim 5.3 (h)'de ise yer yer yönlenmeler gösteren kil katmanlarının silika ile etkileşimlerine devam ettiği ve yapısını koruduğu gözlenmiştir. Resim 5.3 (ı)'da önceki numunelerde gözlenen kil katmanlarına göre az yönlenmeler sergileyen kil katmanlar gözlenmiştir. Etanol ilave edilen bu numunede bütün numunelerde belirgin şekilde gözlenen silika nanoparçacık yapılar gözlenmemiştir. Literatürdeki silika nanoparçacık sentezi reçetelerinde etanol kullanımının silika nanoparçacığın dispersiyonunu artırdığı ve yapının agglomerasyon özelliklerinin azalttığı bilgisinden ile tutarlı sonuçlar gözlenmiştir [25, 55].



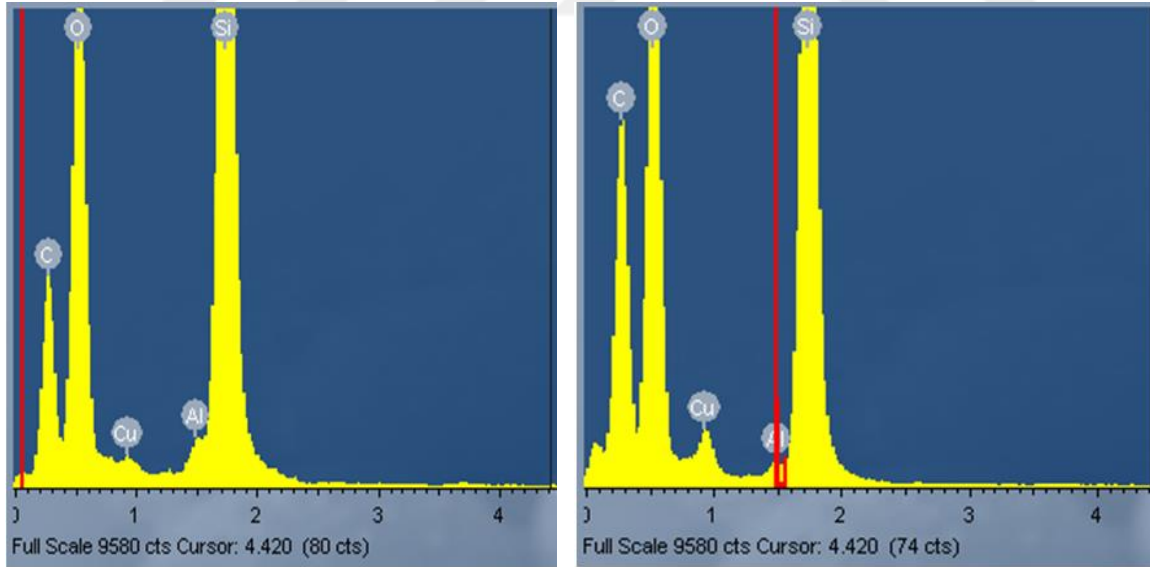
Resim 5.3. D1/14_{17E}-R numunesine ait TEM görüntüleri

APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan ve ultrasonik banyoda 15 dakika etkileşime bırakılarak modifikasyonu gerçekleştirilen U1/14-15-R numunesinde Resim 5.4 (a)'da siyah öbek şeklinde silika nanoparçacık oluşumu gözlenmiş ve diğer numunelerde grup halinde silika nanoparçacık oluşumu gözlenirken bu numunede 325 nm'lere ulaşan tek başına silika nanoparçacık olduğu gözlenmiştir. Bu resimde silika nanoparçacık oluşumunun hemen yanında kilin üzerini kaplamış silika varlığı da gözlenmesine rağmen ayrı bir bölgede silika ile etkileşmiş kilin bulunması diğer numunelere göre nispeten azalan delaminasyonu açıklamaktadır. Düşük Bragg açısı bölgesindeki X ışını kırınım desenlerinde gözlenen şiddeti yüksek ve diğer numunelere göre nispeten polikristalliği az olan kırınım deseni ile tutarlı sonuçlar elde edilmiştir. Resim 5.4 (b)'de belirgin şekilde gözlenen siyah çizgiler kil katmanlarını temsil ettiği ve farklı yönelmeler sergileyerek silika ile olan etkileşimlerinin diğer numunelere kıyasla arttığı gözlenmiştir. Resim 5.4 (c)'de silika yapıların kil katmanların üzerini kapladığı gözlenmiştir. Resim 5.4 (d)'de kilin üzerini kaplayan farklı boyutlardaki silika nanoparçacıklar gözlenmiştir. Resim 5.4 (e)'de belirgin siyah çizgiler olarak gözlenen yapılar kil katmanlarını ifade etmektedir. Resim 5.4 (f)'de farklı yönelmeler sergilemesine rağmen silika ile olan etkileşimleri devam eden kil katmanları gözlenmiştir. Resim 5.4 (h)'de kil katmanları siyah çizgiler şeklinde belirgin olarak gözlenmekte ve silika etkileşimleri devam etmektedir. Resim 5.4 (ı)'da ise silikanın kilden tamamen bağımsız olduğu ve kilin de silikadan uzaklaşmak için kıvrıldığı gözlenmiştir. Ultrasonik banyonun kullanımına bağlı olarak oluşan silika nanoparçacıkların kil katmanları içerisine yayıldığı ve silika ile kilin etkileşimlerinin iyileştirildiği Resim 5.4. (b), (e) ve (g)'de görülmektedir.

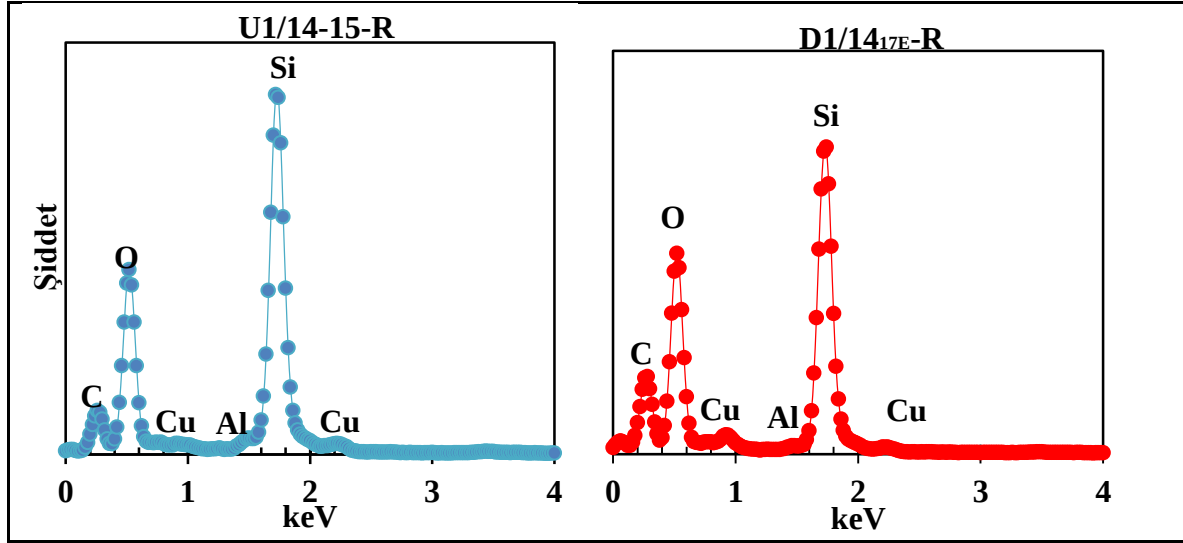


Resim 5.4. U1/14-15-R numunesine ait TEM görüntüleri

U1/14-15-R ve D1/14_{17E}-R numuneleri için EDS (Enerji Dağılımlı Spektrometre) analizinden faydalanılarak kimyasal bileşim analizleri yapılmıştır. Her iki numunede de C, O, Cu, Al, Si elementleri gözlenmiştir. Cu ve C numunelerin hazırlandığı karbon gridin varlığını ifade ederken, Al ve Si MMT kilinin alümina tabaklarını ifade etmektedir [62]. Orjinal SWy-2 kil mineralinde Si/Al oranı 3,33 iken, EDS analizlerinden elde edilen spektrumlara bakıldığında bu orana nispeten oldukça yüksek Si/Al oranları gözlenmiştir. Bu durum sentez sonucunda yapıya yüklenen silika miktarının arttığını göstermektedir. Çizilen grafiklerin altında kalan alanları kıyaslandığında U1/14-15-R numunesinin yapısındaki Si miktarının daha fazla olduğu gözlenmekte ve yapıya daha çok Si yüklemesi yapıldığı sonucu çıkarılmaktadır. Karbon elementi için grafiğin altında kalan alanlar kıyaslandığında etanol kullanılan numunede yaklaşık iki katı daha fazla miktarda karbon elementi bulunduğu gözlenmiştir. Oksijen elementi grafik alanlarında da etanol kullanımına bağlı olarak nispeten daha fazla oksijen varlığı gözlenmiştir. Bu durum kullanılan etanole bağlı olarak yapının karbon ve oksijen elementlerini daha fazla ihtiva etmesine sebep olması ile açıklanmıştır. EDS spektrumları ve grafiklerinin orjinal halleri EK-6'da yer almaktadır.



Resim 5.5. (a) U1/14-15-R (b) D1/14-R numunelerine ait EDS spektrumları

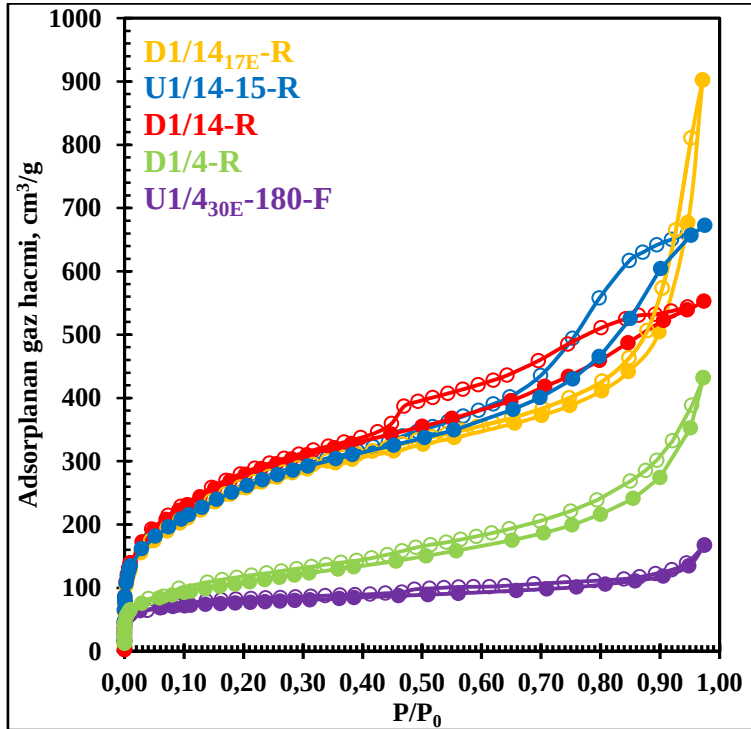


Şekil 5.4. (a) U1/14-15-R (b) D1/14_{17E}-R numunelerine ait EDS spektrumları

5.3. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermeleri

Sentezlenen U1/4_{30E}-180-F, D1/4-R, D1/14-R, D1/14_{17E}- ve U1/14-15-R numunelerinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermeleri Şekil 5.5'te verilirken, izoterm verilerinden belirlenen yapısal özellikleri Çizelge 5.2'de bulunmaktadır. APTES/TEOS molar oranı 1/4 olan modifikasyonu ultrasonik banyoda gerçekleştirilen numunenin (U1/4_{30E}-180-F) submikro bölgesinde ($P/P_0 < 0,02$ olduğu kısmi basınç değerlerinde) 58 cm³/g adsorplanan gaz hacmi ile bu numunede tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleşmiş ve histerisis açıklıkları belli belirsiz olarak gözlenmiştir. Aynı molar oranda manyetik karıştırıcı (D1/4-R) etkisi submikro gözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacminde çok az artışa neden olurken (65 cm³/g), numunelerin tüm mikro gözenek bölgesinde yaklaşık 1,5 kat artışa neden olarak 130 cm³/g değerlerine kadar yükselmiştir. Mezogözenek bölgesinde de D1/4-R numunesinde artan kısmi basınca bağlı olarak adsorplanan gaz hacminin arttığı ve makro gözenek bölgesinde (P/P_0 kısmi basıncı 0,96 olduğunda) gaz hacmindeki artışın devam ettiği ve U1/4_{30E}-180-F numunesindeki değer yaklaşık 2,6 katına çıkarak 431 cm³/g değerlerine ulaştığı gözlenmiştir. D1/4-R numunesinde mikro ve mezogözeneklilik davranışı gösteren adsorplanan gaz hacmi artışa devam ederek makro gözeneklilik özellikleri de sergilemektedir. APTES oranı azaltılarak silika modifikasyonu yürütülmüş olan tüm numunelerde (APTES/TEOS molar oranı 1/14) sub mikro bölgesinde adsorplanan gaz hacmi 1/4'teki numunelere göre yaklaşık iki katı artmış ve bu artış diğer bölgelerde de sürekli olarak devam etmiştir. APTES oranı az olan tüm numunelerde

0,45'ten yüksek kısmi basınçlarda histerisis aralığı açılmış olup, manyetik karıştırıcıda modifikasyonu yürütülen (D1/14-R) ve ultrasonik banyoda 15 dakika etkileşime bırakılan (U1/14-15-R) numunelerde tip IV izotermi belirgin şekilde gözlenmiştir. Manyetik karıştırıcıda etanol varlığında modifikasyonu yürütülen D1/14_{17E}-R numunesinde ise kısmi basınç 0,96'dan yüksek olduğunda, ani artış ile yapıda makro gözeneklilik gözlenmiştir. D1/14-R numunesinde paralel tabakalara sahip tek tip gözenekler, U1/14-15-R numunesinde artan kısmi basınçla beraber histerisis aralıklarında azalmalar gözlenerek mürekkep şişesi şekli gözenekler ve en az histerisis açıklıklarına sahip olan D1/14_{17E}-R 'de de tek tip kürelerden oluşan gözeneklerin varlığı gözlenmektedir [83]. Bu numunelerin sub mikro (U1/14-15-R, D1/14-R ve D1/14_{17E}-R: 134; 139; 129 cm³/g) ve mikro bölgesinde adsorplanan gaz hacimleri (U1/14-15-R, D1/14-R ve D1/14_{17E}-R: 292; 311; 295 cm³/g) yaklaşık iki kat artarak hemen hemen aynı değerlerde gözlenirken, makro gözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacimlerinde (U1/14-15-R, D1/14-R ve D1/14_{17E}-R: 672, 552, 902 cm³/g) farklılaşmalar gözlenmiştir. Özellikle etanol kullanılarak modifikasyonu yürütülen D1/14_{17E}-R numunesinde makro gözeneklilik ani artışla gözlenmiştir. TEM görüntülerinde de etanol kullanımına bağlı olarak silika nanoparçacıkların arasındaki boşluklardan dolayı makro gözenekler oluştuğu görülmektedir (Resim 5.3. (e)).



Şekil 5.5. SSK destek yapılarına ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Çizelge 5.2. SSK destek yapıların azot adsorpsiyon verilerinden elde edilen yüzey özellikleri

Numune kodu	d_{001} (nm)	Yüzey alanı (m ² /g)					Gözenek hacmi (cm ³ /g)			Ortalama gözenek boyutu (nm)	
		S_{BET} (1)	S_{BET} (2)	S_{μ} (3)	$S_{Dış}$ (4)	S_{BJH} (5)	V_t (6)	V_{mezo} (7)	V_{mikro} (8)	D_{BJH} (9)	D_{HK} (10)
U1/4 _{30E} -180-F	-	243,1	252,0	244,0	92,0	48,0	0,25	0,08	0,13	3,83	0,50
D1/4-R	6,39	370,0	379,0	350,0	304,0	190,0	0,34	0,67	0,20	3,84	0,50
U1/14-15-R	5,00	880,0	923,0	904,0	562,0	337,5	1,04	0,56	0,45	3,75	0,56
D1/14-R	3,47	936,0	980,0	976,0	578,0	294,0	0,85	0,35	0,48	3,68	0,50
D1/14 _{17E} -R	3,71	867,5	915,0	834,0	542,0	250,5	1,40	0,60	0,44	3,07	0,43
Si/Q ⁺ MMT molar oranı 50 olan SSK destek yapı [22]	3,34	1549,0	1874,0	1415,0	152,0	130,6	1,02	0,19	0,78	3,83	0,43

- (1) Tek nokta BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı ($P/P_0=0,30$)
- (2) BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı ($0,05 < P/P_0 < 0,30$)
- (3) t-metotla hesaplanan mikro gözenek yüzey alanı, ($0,35 < P/P_0 < 0,96$)
- (4) t-metot ile hesaplanan dış yüzey alanı ($0,35 < P/P_0 < 0,96$)
- (5) BJH (adsorpsiyon) metodu ile belirlenen yüzey alanı ($0,35 < P/P_0$)
- (6) Azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterminde $P/P_0=0,97$ 'deki sıvı hacmi
- (7) Toplam mezo gözenek hacmi= V_{mezo} (Azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterminde $P/P_0=0,95$ 'teki sıvı hacmi (mikro gözenekleri de içeren))- V_{mikro} (8)
- (8) Azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterminde $P/P_0=0,30$ 'daki sıvı hacmi
- (9) BJH (desorpsiyon) metodu ile belirlenen ortalama mezo gözenek çapı
- (10) HK-metot ile belirlenen ortalama mikro gözenek çapı

APTES/TEOS molar oranı 1/4 olan numunelerde gözlenen BET yüzey alanı değerler ve BJH değerleri APTES miktarı azaltılan numunelerde belirgin artış gözlenmiştir. Silika modifikasyonu ultrasonik banyoda etanol ve su varlığında 180 dakika etkileşime bırakılarak gerçekleştirilen U1/4_{30E}-180-F numunesinin hem bazal mesafe değerinin X ışını kırınım desenlerinden tespit edilememesi hem de yüzey alanı ve gözenek hacim değerlerinin oldukça düşük olması istenilen yapının oluşmadığını ifade etmektedir. Silika modifikasyonunda artan APTES miktarına bağlı olarak büyük boyutlu silika nanoparçacıkların elde edildiği literatürde raporlanmıştır [25]. Geniş Bragg açısı bölgesinde amorf silika oluşumlarının APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan numunelere göre nispeten fazla olması da bu sonucu desteklemektedir. Yüzey alan değerlerinde artış gözlenmemesi amorf silika oluşumlarının fazla olmasının silika ve kil etkileşimlerini sınırlandırmasından kaynaklanmış olabilir. Aynı molar oranda manyetik karıştırıcıda silika modifikasyonu gerçekleştirilen D1/4-R numunesindeki BET ve BJH yüzey alan değerleri U1/4_{30E}-180-F'den nispeten fazla olmasına rağmen APTES miktarı az olan numunelere göre düşük değerlere sahiptir. Bu durum da APTES/TEOS molar oranının diğer numunelere göre fazla olmasından kaynaklandığı kadar, manyetik karıştırıcıdaki modifikasyon süresinin kısa

olmasıyla da açıklanabilir. Numunelerin gözenek boyutlarının APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan numunelere göre fazla olması da artan silika nanoparçacık boyutlarının varlığını desteklemektedir. TEM görüntülerinde de gözlenen büyük boyutlu silika nanoparçacıklar da bu sonucu desteklemiştir (Bknz. Resim 5.1.(e)).

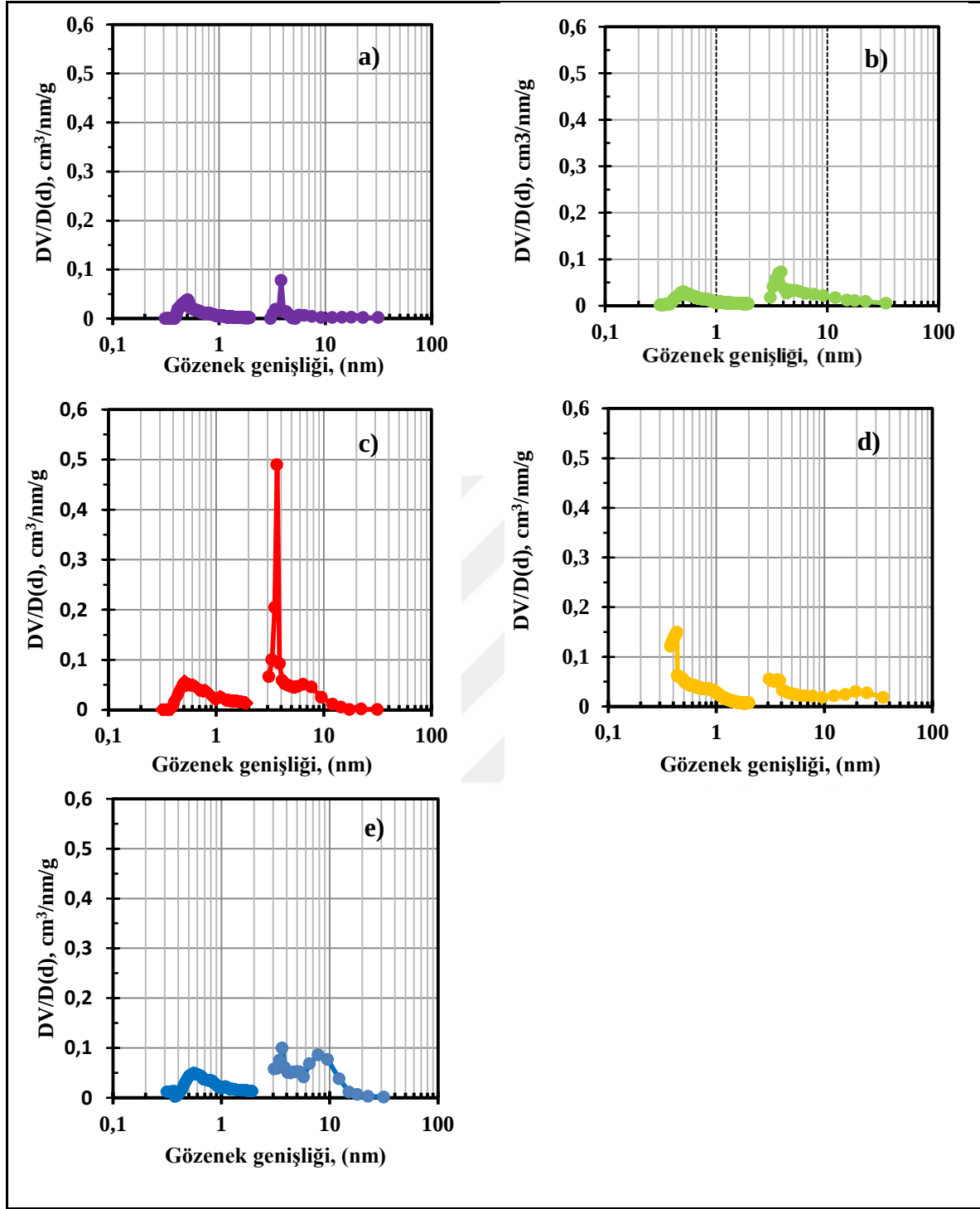
APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan numunelerin 1/4 molar orana sahip olan numunelere göre yüzey alan ve gözenek hacim değerlerinin oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Modifikasyonu manyetik karıştırıcıda yürütülen D1/14-R ve D1/14_{17E}-R numunesi kıyaslandığında etanol ilave edilen numunenin (D1/14_{17E}-R) BET yüzey alan değerlerinde azalma gözlenmiştir. Silika modifikasyonuna ait literatür çalışmalarında etanol kullanımında kondenzasyon reaksiyonlarının hızını artırdığı raporlanmıştır [25, 55]. Dış yüzey alan ve BJH değerinde de etanol kullanımının kondenzasyon reaksiyonlarını artırarak parçacık boyutlarını büyüttüğü yorumu ile tutarlı olarak düşük değerler gözlenmiştir. Gözenek hacimlerinde etanol kullanımı sayesinde mezo gözenek hacminde yaklaşık 2 kat artış gözlenmesi de bu sonuçları desteklemektedir. Aynı molar oranda ultrasonik banyoda modifikasyonu 15 dakika yürütülen numunede (U1/14-15-R) manyetik karıştırıcıda modifikasyonu yürütülen D1/14-R numunesine göre daha düşük BET yüzey alan değerleri gözlenmiştir. SSK destek yapıdaki mikro gözeneklilik hem silika duvarlarından hem de serbest silika oluşumlarından kaynaklanmaktadır. Bu değerdeki düşüş serbest silika oluşumlarının azalmasından kaynaklanmış olabilir. U1/14-15-R numunesinin hem TEM görüntüleri hem de XRD analizi sonuçları incelendiğinde, amorf silika oluşumlarının azaldığı ve silikanın kil ile etkileştiği yorumu desteklenmektedir (Bknz. Resim 5.4.). Sentezlenen bütün numuneler için t metot kullanılarak hesaplanan mikro gözenek yüzey alan değeri ile BET yüzey alan değerlerinin (yaklaşık 1,1 kat daha fazla) birbirine benzerlik gösterdiği gözlenmiştir.

Literatürde SSK destek yapı eldesinde benzer reçete kullanılarak (Si/Q⁺-MMT molar oranı 50/1) yürütülen sentez çalışmasının sonuçları (590 m²/g) ile kıyaslandığında silika ve kilin etkileşimlerini artırmak amacıyla yapılan modifikasyon sonucunda daha yüksek sonuçlar (980 m²/g) elde edildiği görülmüştür [40]. Çalışma grubumuzdan Yeter Dinçer (2019) tarafından yürütülen SSK destek yapı sentez reçetesinde Si/Q⁺-MMT molar oranı 50/1 olan SSK destek yapının BET yüzey alan değeri 1874 m²/g bulunmuştur [22]. Literatürdeki çalışmalardan yüksek değerler elde edilmesine rağmen, Yeter Dinçer (2019) çalışmasının BET yüzey alan değerlerinden iki katı kadar azalma gözlenmesi tek başına sentezin

başarısı hakkında bilgi vermemektedir. APTES/TEOS molar oranı azaltıldığında elde edilen BET ve BJH yüzey alanı değerlerinde artış gözlenmesi ve sebepleri yukarda detaylı olarak açıklanmıştır. APTES miktarı azaltılan modifikasyon çalışmaları ile elde edilen SSK destek yapıların dış ve BJH yüzey alan değerleri Yeter Dinçer'in (2019) çalışması ile kıyaslandığında modifikasyon sonucunda daha yüksek değerler elde edildiği gözlenmiştir (Çizelge 5.2.). Mikro gözenekleri ifade eden BET yüzey alanı değerleri hem SSK destek yapının ihtiva ettiği silika duvarları hem de kil ile etkileşmeyen serbest silika oluşumlarını ifade etmektedir. Modifikasyon sonucunda elde edilen yapıların BET yüzey alanı değerlerinin düşük olmasının aksine dış yüzey alan değerlerinde ve gözenek hacimlerinde gözlenen artış göz önüne alındığında yapıda bulunan serbest silikaların azaldığı ve silika ile kil etkileşimlerinin iyileştirildiği sonucu çıkarılmıştır. Bu sonuçlar TEM analizi ile elde edilen görüntüler ile tutarlı bulunmuştur (Bknz. Bölüm 5.2). Özellikle U1/14-15-R numunesindeki BJH değerlerinin Yeter Dinçer (2019) çalışmasına kıyasla yaklaşık 2,5 kat artarak $337,5 \text{ m}^2/\text{g}$ değerlerine ulaştığı gözlenmiştir. Bu değer yüksek olması sütun elemanlarının yapıya düzgün yerleşmesi sonucu sütunlu yapının elde edildiğini ifade etmektedir. U1/14-15-R numunesinin dış yüzey alanı değerinin modifiye edilmemiş SSK destek yapıdan 3,7 kat artarak $562 \text{ m}^2/\text{g}$ değerlerine ulaştığı gözlenmiştir. Bu durum Yeter Dinçer (2019) çalışmasındaki yüksek BET yüzey alanının yapıda bulunan etkileşmemiş amorf silika parçacıklardan kaynaklandığını ve APTES modifikasyonu yapıldığında silika ile kilin etkileşimlerinin artırılması sayesinde hem amorf silika oluşumlarının sınırlandırılmasından hem de silika ve sütun elemanı arasındaki etkileşimler ile silikanın kil katmanları arasına girmesi sonucu BET yüzey alanında azalma ve BJH değerinde artma gözlenerek yapı iyileştirilmiştir. Modifikasyon sayesinde mezo gözenek hacimlerinde yaklaşık 3 katı artış gözlenirken, mikro gözenek hacimlerinde yaklaşık 2 katı kadar azalma gözlenmiştir. Mikro gözeneklilik azalırken mezo gözeneklilikte gözlenen bu belirgin artış daha önce de ifade edildiği gibi serbest silikaların kil ile etkileştiğini ifade etmektedir. Literatürde elde edilen sonuçlara göre yaklaşık 2,6 katı yüksek BJH yüzey alan değerleri elde edilmiştir [22]. t metodu kullanılarak elde edilen dış yüzey alan değerleri BJH değerlerinden yaklaşık 2 kat fazladır.

$0,35 < P/P_0 < 0,96$ kısmi basınç bölgesindeki desorpsiyon verisi (mezo gözenek bölgesi) BJH (desorpsiyon)-metodu ve $10^{-6} < P/P_0 < 0,30$ kısmi basınç bölgesindeki adsorpsiyon verisi kullanılarak HK (mikro gözenek) metodu ile sentezlenen örnekler için gözenek dağılımları Şekil 5.6'da verilmiştir. Numunelere ait ortalama mikro gözenek boyutu belirlenirken çift

dağılım gösteren pikin 2 nm'den küçük olan bölgesinde gözlenen ilk pikin en yüksek noktasına karşılık gelen gözenek genişliği kullanılır. Mezo gözenek boyutları için 2 nm'den büyük bölgede gözlenen pikin en yüksek noktasına karşılık gelen gözenek genişliği ile kullanılmaktadır (Çizelge 5.2). APTES/TEOS molar oranı 1/4 olan numunelerin mikro gözenek bölgesinde geniş dağılımlı tek bir pik gözlenmiş ve ultrasonik banyoda 180 dakika etkileşime bırakılan numunede bu pikin şiddetinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Mezo gözenek bölgesinde U1/4_{30E}-180-F numunesine ait olan pikin dar dağılım gösterdiği gözlenirken, D1/4-R numunesinin bu bölgede daha geniş bir dağılım ile yayvan bir pik sergilediği görülmüştür. APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan numunelerin mikro ve mezo gözenek bölgelerinde farklı davranışlar sergilediği gözlenmektedir. D1/14-R numunesinin mikro gözenek bölgesinde belirgin tek bir pik gözlenirken, aynı şartlarda etanol ilavesi ile modifikasyonu yürütülen D1/14_{17E}-R numunesinde yanında yayvan bir pik ile çok yüksek şiddete sahip dar bir pik gözlenmiştir. D1/14-R numunesinin mezo gözenek bölgesinde ise dar dağılım gösteren yüksek şiddetli tek bir pikin yanında yayvan bir pik gözlenirken, D1/14_{17E}-R numunesinde belirgin bir ortalama gözenek çapı vermeden değişim göstermiştir. U1/14-15-R numunesinde ise mikro gözenek bölgesinde D1/14-R numunesine benzer olarak geniş dağılımlı bir pik gözlenmiştir. Aynı numunelerin mezo gözenek bölgelerine bakıldığında benzer davranışı sergiledikleri gözlenmiştir. D1/14-R numunesinde ikinci bir piki 7,66 nm civarında verdiği ve ultrasonik banyoda 15 dakika modifiye edilen numuneye göre düşük şiddette gözlendiği görülmekte ve bu durum TEM görüntülerinde ve XRD analizleri sonucunda silika parçacıklardan ve sütunların kil katmanları arasına yerleştiğini kanıtlamaktadır. Ultrasonik banyo kullanımı ile gözenek boyut dağılımlarının daha homojen olduğu yorumu yapılabilir.

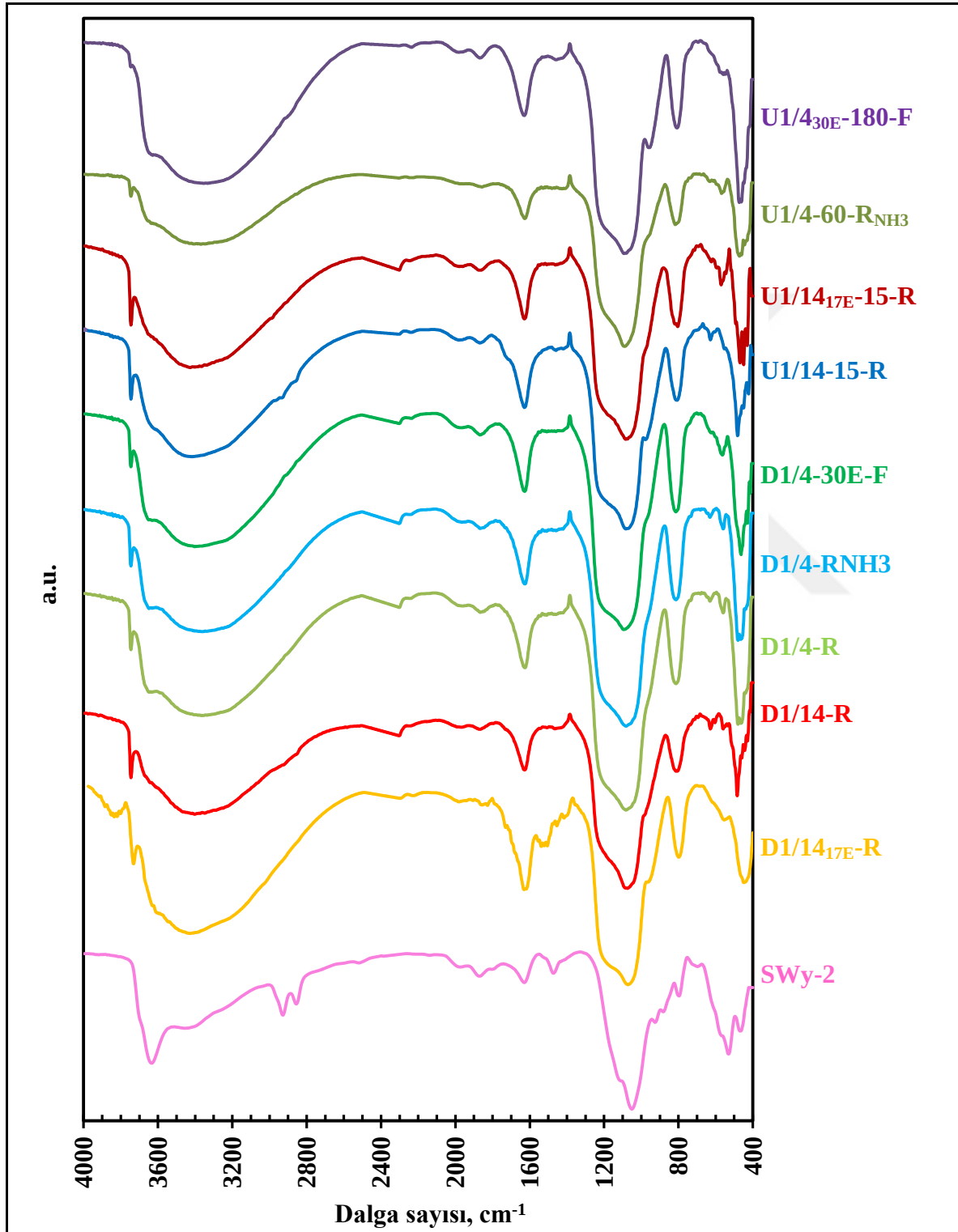


Şekil 5.6. HK (adsorpsiyon)-metot ($P/P_0 < 0,30$) ve BJH (desorpsiyon)-metot ($0,30 < P/P_0 < 0,96$) ile belirlenen gözenek boyut dağılımı a) U1/4_{30E}-180-F b) D1/4-R c) D1/14-R d) D1/14_{17E}-R e) U1/14-15-R

5.4. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Silika kaynağı modifikasyonu esnasında APTES/TEOS molar oran (1/4 ve 1/14), modifiye yöntemi ve süresi, modifikasyonda çözücü olarak etanol kullanımı hem aminleme işlemi

olmadan hem de amin varlığında silika hidrolizinin bağ şiddetlerine olan etkileri 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında verdikleri geçirgenlik pikleri (Şekil 5.7) DRIFT cihazı kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 5.7. SSK destek yapıların FTIR spektrumları

Orjinal SWy-2 kil mineralinde Si-O gerilimi 1060 cm^{-1} , tetrahedral ve amorf silikayı temsil eden Si-O-Si bantları $400\text{--}470\text{ cm}^{-1}$, adsorbe edilmiş su piki 1629 cm^{-1} , adsorbe edilmiş suyun varlığından kaynaklanan geniş bantlar $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları aralığında gözlenmektedir. Silanol grupları da $3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları arasında bulunan bantla ifade edilmektedir. 3740 cm^{-1} 'de modifiye edilmiş SSK destek yapılarında gözlenen yeni bant ise silika sütunların sahip olduğu izole Si-OH gruplarının titreşimlerini ifade etmektedir. Silanol gruplarının silika yüzey üzerindeki simetrik, asimetrik ve bükülme titreşimleri sırasıyla; 3450 , 1100 ve 950 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Siloksan gruplarına (Si-O-Si) ait asimetrik ve bükülme gerilimleri sırasıyla $1200\text{--}1100$ ve 467 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmektedir. $3500\text{--}3400$, 1637 and 800 cm^{-1} dalga sayıları da sırasıyla gerilim titreşimi, moleküller arasında kalan su (H-OH bükülmesi) ve nem (H-OH bükülmesi) olarak bütün numunelerde gözlenmektedir [40]. 3400 ve 1616 cm^{-1} civarlarında gözlenen gerilim ve bükülme titreşimleri de alifatik (N-H) gruplarını ifade etmektedir. 3400 cm^{-1} 'deki bant N-H bağının üst üste binmesini ve C-H'daki titreşim de siloksan ve silanol gruplarını temsil etmektedir. $2850\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik de modifiye silikadaki C-H gruplarının organik katyon ile olan yer değiştirmesini ifade etmektedir [40]. SSK destek yapıda ise silanol grupları $3500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve şablon kalıntıdan kaynaklanan C-H gerilimleri $2800\text{--}2970\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında gözlenmektedir [22, 40, 51, 63]. Organokil yapılarda yüzey aktif ve yardımcı yüzey aktif maddenin katmanlar arasına yerleşmesi sonucu asimetrik simetrik C-H gerilimlerini ifade eden $2800\text{--}2970\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları arasındaki bantta ve 1384 cm^{-1} 'deki dalga sayılarında (Si-CH₂ gerilme ve bükülme titreşimi) belirgin değişiklik gözlenmiştir.

Orjinal kil mineralinde Si-O gerilimi 1060 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir, SSK destek yapıların hepsinde silika ilavesi ile pik şiddetlerinde belirgin artışlar ile görülmüştür [19, 22, 31]. APTES/TEOS molar oranları $1/14$ ve $1/4$ olan numuneler kıyaslandığında (D1/14-R, D1/4-R) APTES miktarı fazla olan için D1/4-R numunesinin pik şiddetinin daha fazla olduğu görülmüş ve yapıdaki Si-O bağlarının şiddetinin APTES miktarı arttıkça arttığı gözlenmiştir [52, 64]. Si-O bağlarının şiddetinin D1/14-R numunesine göre fazla olması, TEM görüntülerinde gözlenen nispeten fazla miktardaki amorf silika oluşumlarını açıklamaktadır (Bknz. Resim 5.2.). Manyetik karıştırıcıda APTES'in hacimce 30 katı etanolün çözücü olarak kullanıldığı ve sentez sonrasında donduruculu kurutucuda kurutulan D1/4_{30E}-F ve aynı şartlarda manyetik karıştırıcıda 3 saat boyunca etkileşime bırakılan U1/4_{30E}-180-F numuneleri kıyaslandığında D1/4_{30E}-F'nin pik şiddetinin daha

fazla olduğu gözlenmiş ve bu durumun manyetik karıştırıcıdaki modifikasyon süresinin kısa tutulmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu durum ultrasonik banyoda modifikasyonu yürütülen numunede $400-470\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan bölgedeki Si-O-Si bağlarının daha çok aşağıya çekmesinden kaynaklanmış olabilir. APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan manyetik karıştırıcıda silika kaynağı modifikasyonu gerçekleştirilen D1/14-R ve kritik misel konsantrasyonu elde edilecek şekilde etanol ilave edilen D1/14_{17E}-R numunesi kıyaslandığında etanol kullanımıyla oluşan pik şiddetinde üçte bire yakın artış gözlenmiştir. Bu durum kritik misel konsantrasyonunda etanol kullanımıyla modifikasyonun daha başarılı olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde ultrasonik banyoda silika kaynağı etanol kullanılarak modifiye edilen (U1/14_{17E}-R) etanol kullanılmayan numuneye göre (U1/14-15-R) artış gözlenmiştir. Etanol kullanımına bağlı olarak Si-O bağlarının şiddetindeki artış TEOS'un hidroliz reaksiyonun hızlanmasından kaynaklanabilir. Ultrasonik banyodaki pik şiddetlerinin manyetik karıştırıcıda elde edilen pik şiddetlerinden daha düşük olduğu gözlenmiştir ve her iki numunede de etanol kritik misel konsantrasyonu sağlayacak miktarda kullanılmasına rağmen manyetik karıştırıcıda kısa sürede silika modifikasyonu yürütüldüğünde daha iyi sonuçlar elde edildiğini öne çıkarmıştır. Bu durum Si-O bağlarının şiddetinin fazla olmasının manyetik karıştırıcıdan kaynaklanmış olabileceği gibi ultrasonik banyoda APTES, TEOS ve etanolün 15 dakika etkileşime bırakılmasından da kaynaklanabilir. D1/4-R_{NH3} ve D1/4-R numuneleri kıyaslandığında amonyak kullanımı ile bu pik şiddetlerinde nispeten artma gözlenmiştir. SSK destek yapıların sentezinde amonyak ilavesiyle TEOS'un hidroliz reaksiyonunu hızlandırarak kil katmanları arasından akması engellenir [40]. Bu sentezde kullanılan amonyak ilavesi TEOS'un hidroliz reaksiyonlarını hızlandırarak oluşan parçacığın boyutlarının büyümesine sebep olduğu Si-O pik şiddetinin fazla olması ile desteklenmiş ve X ışını kırınım desenlerinde yapılan yorumlarla tutarlı olmuştur (Bknz. Şekil 5.1).

Tetrahedral ve amorf silikayı temsil eden Si-O-Si bantları $400-470\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yer almaktadır. SWy-2 kilinde 460 cm^{-1} pik şiddetlerinde gözlenen Si-O-Si bağları en belirgin olarak APTES/TEOS molar oranı 1/4 olan ve silika kaynağı modifikasyonu manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilen D1/4-R numunesinde 468 cm^{-1} pik şiddetinde gözlenmektedir. APTES/TEOS molar oranı sırasıyla 1/14 ve 1/4 olan D1/14-R ve D1/4-R numuneleri kıyaslandığında, D1/4-R'deki pik şiddetlerinin daha fazla olduğu görülmüş ve APTES miktarı arttıkça Si-O bağlarındaki davranışla da uyumlu olduğu gibi Si-O-Si bağlarını temsil eden piklerde de artış gözlenmiştir. APTES miktarının artması ile

oluşan amorf silika yapıların artması hem TEM görüntülerinden hem de X ışını kırınım desenlerinden desteklenmiş ve FTIR sonuçları ile tutarlı bulunmuştur. Manyetik karıştırıcıda APTES'in hacimce 30 katı etanolün çözücü olarak kullanıldığı ve sentez sonrasında donduruculu kurutucuda kurutulan D1/4_{30E}-F ve aynı şartlarda ultrasonik banyoda 3 saat boyunca etkileşime bırakılan U1/4_{30E}-180-F numuneleri kıyaslandığında U1/4_{30E}-180-F'deki pik şiddetinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Si-O bağlarında gözlenen davranışın aksine ultrasonik banyoda yapılan silika modifikasyonunda daha şiddetli Si-O-Si bağları gözlenmesi ultrasonik banyo kullanımının yapının bu bağlarının oluşumuna olumlu etki ettiğini kanıtlamaktadır. Ultrasonik banyoda modifikasyon süresinin uzun olmasının da amorf silika oluşumlarını artırıcı etkisinin olduğu düşünülmüş ve literatür ile uyumlu bulunmuştur [73,75,76]. APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan, silika kaynağı modifikasyonu manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilen D1/14-R ve etanol varlığında modifiye edilen D1/14_{17E}-R numuneleri kıyaslandığında etanol kullanımı ile Si-O bağında gözlenen davranış ile tutarlı olarak artış gözlenmiştir. U1/14_{17E}-15-R ve U1/14-15-R numunelerine bakıldığında da etanol kullanımıyla bu pik şiddetinde artış gözlenmiş ve Si-O bağlarındaki davranış ile uyumlu bulunmuştur. Ultrasonik banyodaki pik şiddetleri manyetik karıştırıcıda elde edilen pik şiddetlerinden düşük olduğu gözlenmiş ve bunun Si-O bağlarını temsil eden piklerdeki davranışla uyumlu olduğu belirlenmiştir. Manyetik karıştırıcıdaki ve ultrasonik banyodaki etanol kullanımı kıyaslandığında, ultrasonik banyodaki numunedeki şiddetlerin daha yüksek gözlenmesi hem ultrasonik banyo kullanımından hem de modifikasyon süresinin 15 dakika olmasından kaynaklanmış olabilir. D1/4-R_{NH3} ve D1/4-R numuneleri kıyaslandığında amonyak kullanımıyla bu pik şiddetlerinde hafif artış görülmüş hem XRD analizlerinden elde edilen sonuçlarla hem de Si-O bağlarının pik şiddetlerindeki davranışlarıyla uyumlu bulunmuştur. Aminleme işlemi sayesinde TEOS'un hidrolizinin hızlanmasıyla katmanlar arasından TEOS'un akmasının engellendiği kanıtlanmıştır.

Orjinal SWy-2 kilinde 530-580 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki Al-O-Si deformasyonunu temsil eden pik en yüksek şiddetle en çok APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan ultrasonik banyoda 15 dakika boyunca etkileşime bırakılan U1/14_{17E}-15-R numunesinde en belirgin pik gözlenmiştir [73-75]. APTES/TEOS molar oranları sırasıyla 1/14 ve 1/4 olan D1/14-R ile D1/4-R numuneleri kıyaslandığında D1/4-R numunesindeki pik şiddetlerinin modifikasyonda kullanılan APTES miktarının artmasıyla arttığı görülmüş ve kilin tetrahedral yapısını temsil eden alüminyumun etkileşimlerinin APTES miktarının

artmasıyla iyileşmesinden kaynaklanmış olabilir. Ultrasonik banyoda APTES'in hacimce 30 katı etanolün çözücü olarak kullanıldığı ve sentez sonrasında donduruculu kurutucuda kurutulan D1/4_{30E}-F ve aynı şartlarda ultrasonik banyoda 3 saat boyunca etkileşime bırakılan U1/4_{30E}-180-F numuneleri kıyaslandığında, D1/4_{30E}-F numunesindeki pik şiddetinin daha yüksek olduğu gözlenmiş ve her iki numunede de 534 cm⁻¹ dalga sayılarında omuz oluşumu gözlenmiştir. U1/4_{30E}-180-F numunesinin uzun süre ultrasonik banyoda etkileşime bırakılması oluşan silika nanoparçacığının içindeki Al-O-Si bağlarının oluşumuna olumsuz etki yapmasına sebep olmuş olabilir. APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan manyetik karıştırıcıda silika kaynağı modifikasyonu gerçekleştirilen D1/14-R ve APTES, TEOS karışımına kritik misel konsantrasyonu elde edilecek şekilde etanol ilave edilen D1/14_{17E}-R numunesi kıyaslandığında etanol kullanımıyla oluşan pik şiddeti belirginleşmiş ve sola kayarak 570 cm⁻¹ dalga sayısına ulaştığı görülmüş ve bu durum kritik misel konsantrasyonunda etanol kullanımıyla APTES ve TEOS arasındaki etkileşimlerin tıpkı Si-O ve Si-O-Si bağlarından elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğunu göstermiştir. Etanol kullanılarak ultrasonik banyoda silika kaynağı modifikasyonu yürütülen U1/14_{17E}-15-R ve U1/14-15-R numunelerine bakıldığında da etanol kullanımıyla bu pik şiddetinde artış gözlenmiş ve fakat manyetik karıştırıcıda gözlenen pikten daha yayvan olduğu görülmüştür. Bu durum ultrasonik banyo kullanımından kaynaklandığı gibi modifikasyon süresinden de kaynaklanmış olabilir. D1/4-R_{NH3} ve D1/4-R numuneleri kıyaslandığında amonyak kullanımıyla bu pik şiddetinde çok farklılık gözlenmemiştir.

Orjinal kilin kristobalitten kaynaklanan safsızlığını temsil eden 798 cm⁻¹ dalga sayısındaki Si-O gerilim pikinin şiddeti bütün numunelerde silika ilavesiyle artmıştır. APTES/TEOS molar oranları 1/14 ve 1/4 olan sırasıyla D1/14-R ve D1/4-R numuneleri kıyaslandığında D1/4-R pik şiddetlerinin daha fazla olduğu görülmüş ve bu durum APTES miktarının artmasıyla alakalı olarak diğer Si-O, Si-O-Si bağlarında gözlenen durumla uyumlu bulunmuştur. Manyetik karıştırıcıda APTES'in hacimce 30 katı etanolün çözücü olarak kullanıldığı ve sentez sonrasında donduruculu kurutucuda kurutulan D1/4_{30E}-F ve aynı şartlarda ultrasonik banyoda 3 saat boyunca etkileşime bırakılan U1/4_{30E}-180-F numuneleri kıyaslandığında, D1/4_{30E}-F numunesindeki pikin daha şiddetli olduğu görülmüş ve manyetik karıştırıcının kristobolit safsızlık oluşumlarını artırdığı gözlenmiştir. APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan manyetik karıştırıcıda silika kaynağı modifikasyonu gerçekleştirilen D1/14-R ve APTES, TEOS karışımına kritik misel konsantrasyonu elde edilecek şekilde etanol ilave edilen D1/14_{17E}-R numunesi kıyaslandığında etanol

kullanımıyla oluşan pik şiddetinde belirgin artış gözlenmiş ve bu durum diğer Si-O gerilimleriyle uyumlu bulunmuştur. U1/14_{17E}-15-R ve U1/14-15-R numunelerine bakıldığında da etanol kullanımıyla bu pik şiddetinde artış gözlenmiştir. Manyetik karıştırıcıdaki etanol kullanımı sonucunda modifikasyon süresinin kısa olmasından dolayı pik şiddetleri ultrasonik banyoda etanol kullanımlarına göre daha düşük gözlenmiştir. D1/14-R_{NH3} ve D1/14-R numuneleri kıyaslandığında amonyak kullanımıyla bu pik şiddetinde belirgin değişiklikler gözlenmemiştir [4, 50].

1629 cm⁻¹ dalga sayısında adsorbe edilmiş moleküler suyun O-H bükülme titreşimi gözlenmiş olup SWy-2 kiline göre bütün numunelerde arttığı gözlenmiştir [76, 77]. Yapıdaki APTES miktarının pik şiddetine olan etkisine bakıldığında D1/14-R ile D1/4-R kıyaslandığında, APTES miktarının artmasıyla D1/4-R pik şiddetlerinin daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun sebebi TEOS'un su kondenzasyonu sırasında ortaya çıkan su miktarlarının kullanılan APTES ile artması olabilir [49, 55]. Manyetik karıştırıcıda APTES'in hacimce 30 katı etanolün çözücü olarak kullanıldığı ve sentez sonrasında donduruculu kurutucuda kurutulan D1/4_{30E}-F ve aynı şartlarda ultrasonik banyoda 3 saat boyunca etkileşime bırakılan U1/4_{30E}-180-F numunesindeki pik şiddetinin daha fazla olduğu gözlenmiş ve hem uzun sürelerde ultrasonik banyoda modifikasyondan hem de etanol ilavesi esnasında eş zamanlı olarak su ilavesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan manyetik karıştırıcıda silika kaynağı modifikasyonu gerçekleştirilen D1/14-R ve APTES, TEOS karışımına kritik misel konsantrasyonu elde edilecek şekilde etanol ilave edilen D1/14_{17E}-R numunesi kıyaslandığında etanol kullanımıyla pik şiddetinde yarısı artış gözlenmiş fakat aynı miktarda etanol kullanılarak silika kaynağı modifikasyonu ultrasonik banyoda gerçekleştirilen numunede (U1/14_{17E}-15-R) bu şekilde yüksek bir artış gözlenmemiştir. Bunun sebebi de ultrasonik banyo kullanımından kaynaklandığı gibi modifikasyon süresinin daha uzun tutulmasından da kaynaklanmış olabilir. D1/4-R_{NH3} ve D1/4-R numuneleri kıyaslandığında amonyak kullanımı sonucunda pik şiddetlerinde belirgin değişiklikler gözlenmemiştir.

SWy-2 orjinal kil mineralinde adsorbe edilmiş suyun varlığından kaynaklanan geniş bant 3600-3200 cm⁻¹ dalga sayıları arasında gözlenmektedir. SWy-2 kil mineralinde 3400 cm⁻¹'de bulunan simetrik OH gerilimi H bağlı OH'lardan kaynaklanmakta olup omuz olarak gözlenmektedir. APTES/TEOS molar oranı 1/14 ve 1/4 olan (D1/14-R ve D1/4-R) numunelerden APTES miktarı fazla olan D1/4-R numunesinin pik şiddetinin fazla olduğu

gözlenmiş ve bu durum artan APTES miktarıyla birlikte yapının adsorbe ettiği su miktarının artmasına bağlanmıştır [78-80]. Manyetik karıştırıcıda APTES'in hacimce 30 katı etanolün çözücü olarak kullanıldığı ve sentez sonrasında donduruculu kurutucuda kurutulan D1/4_{30E}-F ve aynı şartlarda ultrasonik banyoda 3 saat boyunca etkileşime bırakılan U1/4_{30E}-180-F numunesi kıyaslandığında, U1/4_{30E}-180-F'in adsorbe edilmiş suya karşılık gelen bölgesinin manyetik karıştırıcıda yapılan numuneye göre aşağıya çektiği görülmüştür. Bu durum hem ultrasonik banyoda yapılan silika kaynağı modifikasyonunda APTES miktarı kadar su ilavesinin yapıdaki suyu artırmasından hem de modifikasyonun ultrasonik banyoda daha uzun süre gerçekleşmesinden kaynaklanabilir. APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan manyetik karıştırıcıda silika kaynağı modifikasyonu gerçekleştirilen D1/14-R ve APTES, TEOS karışımına kritik misel konsantrasyonu elde edilecek şekilde etanol ilave edilen D1/14_{17E}-R numunesi kıyaslandığında etanol kullanımıyla oluşan pik şiddetinde oldukça belirgin artış gözlenmiş fakat aynı çalışmanın ultrasonik banyoda 15 dakika bekletilmesiyle elde edilen numunede (U1/14_{17E}-15-R) bu kadar belirgin olmadığı görülmüştür. Etanol kullanımı bağ şiddetlerini manyetik karıştırıcıda kullanıldığında belirgin göstermiştir bunun sebebi de ultrasonik banyoda etanol ilave edilirken APTES miktarı kadar suyun yapıya ilave edilmemesinden kaynaklanmış olabilir. D1/4-R_{NH3} ve D1/4-R numuneleri kıyaslandığında amonyak kullanımıyla bu bölgede amonyaksız numuneye kıyasla nispeten küçük bir artış gözlenmiştir.

Yüzeyde bulunan silanol grupları (Si-OH) arasındaki etkileşiminden kaynaklanan yapısal OH gerilim titreşimi 3500-3700 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında bulunmaktadır [94, 95]. APTES ile modifikasyonu yürütülmüş olan bütün numunelerde, SSK destek yapı ile ilgili çalışmalarda gözlenmeyen 3740 cm⁻¹'de belirgin bir pik oluşumu gözlenmiştir. 3740 cm⁻¹'de modifiye edilmiş SSK destek yapılarda gözlenen yeni bant ise silika sütunların sahip olduğu izole Si-OH gruplarının titreşimlerini ifade etmektedir [63]. Yapıdaki APTES miktarının pik şiddetine olan etkisine bakıldığında D1/14-R ile D1/4-R kıyaslandığında, APTES miktarının artmasıyla D1/4-R pik şiddetlerinin daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun sebebi TEOS'un su kondenzasyonu sırasında ortaya çıkan su miktarlarının kullanılan APTES ile artması olabilir [49, 55]. Manyetik karıştırıcıda APTES'in hacimce 30 katı etanolün çözücü olarak kullanıldığı ve sentez sonrasında donduruculu kurutucuda kurutulan D1/4_{30E}-F ve aynı şartlarda ultrasonik banyoda 3 saat boyunca etkileşime bırakılan U1/4_{30E}-180-F numunesindeki pik şiddetinin daha fazla olduğu gözlenmiş ve hem uzun sürelerde ultrasonik banyoda modifikasyondan hem de etanol ilavesi esnasında eş

zamanlı olarak su ilavesinden kaynaklandığı düşünülmüştür APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan manyetik karıştırıcıda silika kaynağı modifikasyonu gerçekleştirilen D1/14-R ve APTES, TEOS karışımına kritik misel konsantrasyonu elde edilecek şekilde etanol ilave edilen D1/14_{17E}-R numunesi kıyaslandığında etanol kullanımıyla pik şiddetinde belirgin artış gözlenmiş fakat aynı miktarda etanol kullanılarak silika kaynağı modifikasyonu ultrasonik banyoda gerçekleştirilen numunede (U1/14_{17E}-15-R) azalma gözlenmiştir. Bunun sebebi de ultrasonik banyo kullanımından kaynaklandığı gibi modifikasyon süresinin daha uzun tutulmasından da kaynaklanmış olabilir. D1/4-R_{NH3} ve D1/4-R numuneleri kıyaslandığında amonyak kullanımı sonucunda pik şiddetlerinde belirgin değişiklikler gözlenmemiştir. Son olarak Si-O bantlarının yüksek dalga sayılarına kaymış olması sütunlar arasına amorf silika yapıların yerleştiğini kanıtlamaktadır [50].

3400 ve 1616 cm⁻¹ civarlarında gözlenen gerilim ve bükülme titreşimleri de alifatik (N-H) gruplarını ifade etmektedir. 3400 cm⁻¹'deki bant N-H bağının üst üste binmesini ve C-H'daki titreşim de siloksan ve silanol gruplarını temsil etmekte ve bütün numunelerde belirgin şekilde aşağıya çekerek gözlenmiştir [50].

Orjinal SWy-2 kilinin yapısında bulunan 1890 ve 1950 cm⁻¹ dalga sayılarındaki pik şiddetleri C-O gerilimini temsil ettiği gibi, şablon yapıdan kaynaklanan oksidatif karbon türlerini de temsil edebilir [64]. APTES/TEOS molar oranları 1/14 ve 1/4 olan D1/14-R ve D1/4-R numunelerine bakıldığında D1/4-R numunesinde bu pikin nispeten daha belirgin olduğu görülmüş ve APTES miktarının artmasına bağlı olarak C-O bağlarının pik şiddetinin de etkilendiği görülmektedir. Ultrasonik banyoda APTES'in hacimce 30 katı etanolün çözücü olarak kullanıldığı ve sentez sonrasında donduruculu kurutucuda kurutulan D1/4_{30E}-F ve aynı şartlarda manyetik karıştırıcıda 3 saat boyunca etkileşime bırakılan U1/4_{30E}-180-F kıyaslandığında ultrasonik banyoda etkileşime bırakılan numunede bu piklerin daha belirgin olduğu görülmüştür. APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan manyetik karıştırıcıda silika kaynağı modifikasyonu gerçekleştirilen D1/14-R ve APTES, TEOS karışımına kritik misel konsantrasyonu elde edilecek şekilde etanol ilave edilen D1/14_{17E}-R numunesi kıyaslandığında etanol kullanımıyla oluşan pik şiddeti nispeten daha belirgin gözlenmiş ve ultrasonik banyodaki numunelerde (U1/14_{17E}-15-R ve U1/14-15-R) de bu sonuçla tutarlı olarak etanol kullanımıyla pik belirginleşmiştir. D1/14-R_{NH3} ve D1/14-R numuneleri kıyaslandığında amonyak kullanımıyla bu pik şiddetlerinde belirgin değişiklikler gözlenmemiştir.

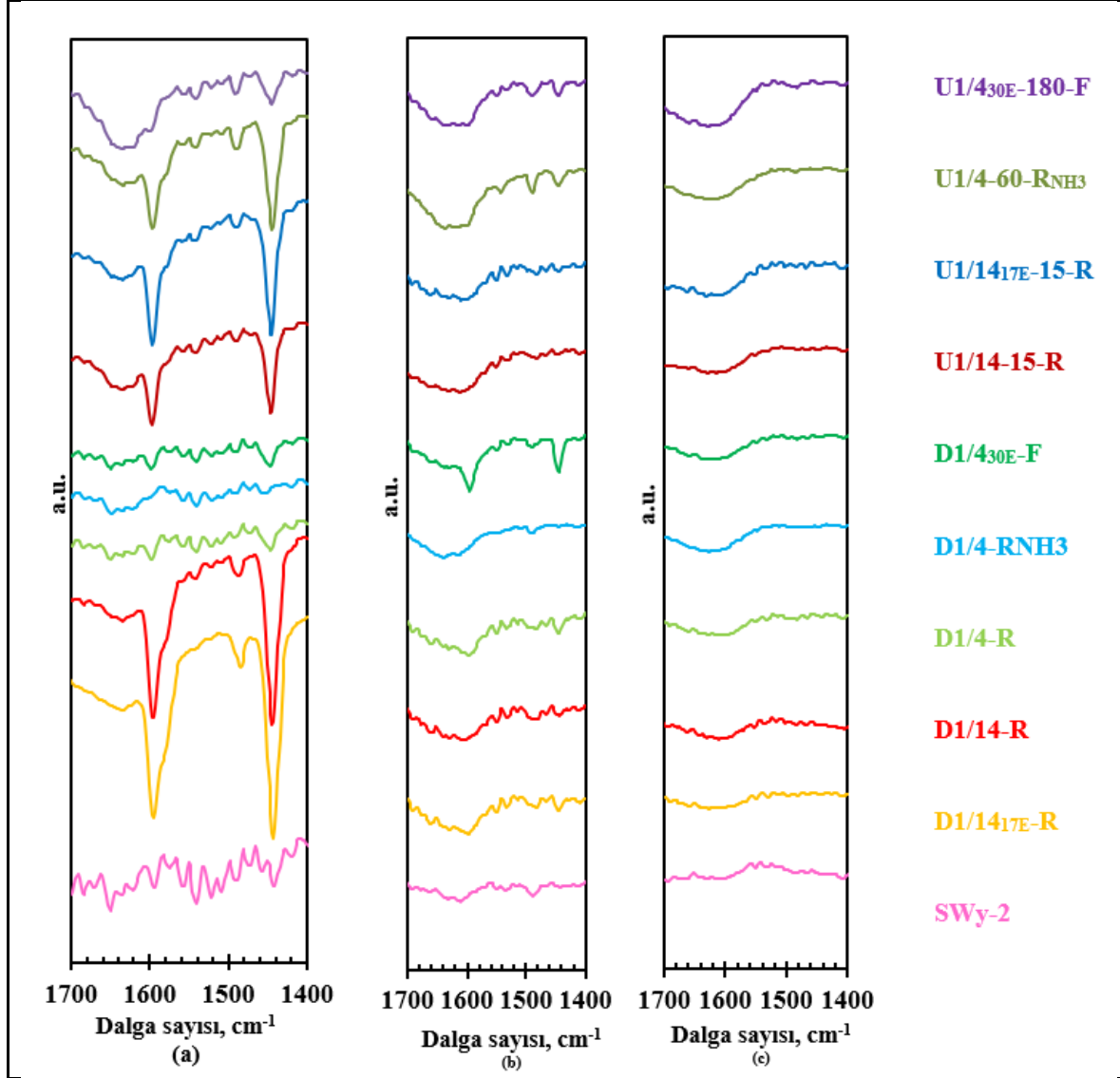
Kil katmanları arasına yüzey aktif madde ve yardımcı yüzey aktif maddenin girmesiyle birlikte organokillerde $2800-2970\text{ cm}^{-1}$ 'de değişimin asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerini temsil etmektedir [22]. Bu bölgelerde gözlenmeyen pikler kalsinasyon sonucunda şablon kalıntılarının tamamen giderildiğini ifade etmektedir [77]. $1450-1520\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede gözlenen titreşimler de $\text{CH}_3\text{-N-}$ ve $\text{CH}_2\text{-C-}$ bükülme titreşimlerini ifade etmektedir. Kalsinasyon işlemi sonrasında şablon yapıların giderilmesinden kaynaklı olarak $2800-2970\text{ cm}^{-1}$ ve $1450-1520\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki bantların yok olduğu görülmekte ve literatür ile tutarlı bulunmaktadır [22].

Organokil örneklerinde C-H bükülme titreşimi $1350-1480\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında görülmesi beklenmektedir [31, 81]. C-H titreşimleri orjinal SWy-2 kilinde 1467 cm^{-1} 'de gözlenirken silika kaynağı modifikasyonu sonrasında elde edilen bütün numunelerde bu pikin şiddeti SWy-2 kiline göre nispeten daha az gözlenmiş ve bu durum yüzey aktif madde ve yardımcı yüzey aktif maddenin kalsinasyon sonucunda kaybolması ile açıklanmıştır [31]. Kalsinasyon sonucunda şablon yapının kaybolması ile literatürle uyumlu sonuçlar elde edildiği gibi ve iyileştirilmesi hedeflenen Yeter Dinçer (2019) tarafından yapılan çalışmadaki SSK numunelerinde gözlenen bu piklerin, silika kaynağı modifikasyonu ile elde edilen SSK destek yapılarında gözlenmemesi hedeflenen iyileştirilmenin yapıldığı olarak yorumlanabilir [16, 31, 82].

5.5. Piridin Adsorpsiyon/Desorpsiyon Spektrumları

Sentezlenmiş olan ürünlerin yüzey asitliklerinin değerlendirilmesi için piridin adsorpsiyonu uygulanarak oda sıcaklığında, 150°C , 350°C sıcaklıklarında desorpsiyonu sonrası $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında DRIFT hücresi kullanılarak FTIR analizleri yapılmıştır (Şekil 5.8). Sütunlar boyunca gerçekleşen proton salınımı Bronsted asitliği 1595 cm^{-1} - 1640 cm^{-1} piklerinde gözlenirken, Lewis asiditesi yapıda bulunan metal oksit sütunları ile ilişkilendirilir ve 1444 cm^{-1} piklerinde ve 1491 cm^{-1} de hem Lewis hem de Bronsted asitlerinden kaynaklanan piridin piklerinin görüldüğü belirtilmektedir [83, 84]. Cecilia ve arkadaşlarının yaptığı son çalışmaya göre asidite değerlerinin doğrudan SSK'nın yapısal özelliklerine bağlı olduğu ortaya çıkmıştır [28]. SSK yapılarının asiditesi, BET yüzey alanı ve mikrogözenek değeri veya sütunlarda bulunan yüksek oranlardaki silika oranının varlığı gibi faktörlere bağlıdır. Bronsted asit merkezlerinin MMT kristalinin

köşelerinde bulunduğu, Lewis asitliğinin de oktahedral tabakalarda bulunan Al^{+3} veya Fe^{+3} , Ti^{+4} gibi geçiş metallerinden kaynaklandığı literatürde raporlanmıştır.



Şekil 5.8. a) Oda sıcaklığında piridin adsorpsiyonu b) 150 °C piridin desorpsiyonu c) 350 °C’de piridin desorpsiyonu spektrumları

Oda sıcaklığında yapılan piridin adsorpsiyonu sonrasında SWy-2 destek kil mineraline göre Lewis asitliğinde (1444 cm^{-1}) APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan ve manyetik karıştırıcıda modifikasyonu gerçekleştirilen D1/14-R numunesinde pik şiddeti en fazla iken APTES/TEOS molar oranı 1/4 olan D1/4-R numunesinde pik şiddetinin neredeyse yok olduğu gözlenmiştir [85, 86]. Manyetik karıştırıcıda APTES’in hacimce 30 katı etanolün çözücü olarak kullanıldığı ve sentez sonrasında donduruculu kurutucuda kurutulan D1/430E-F ve aynı şartlarda ultrasonik banyoda 3 saat boyunca etkileşime

bırakılan U1/4_{30E}-180-F numuneleri kıyaslandığında ultrasonik banyoda etkileşime bırakılan numunede Lewis asitliğinin daha belirgin olduğu ve hem ultrasonik banyo hem de modifikasyon süresinin uzun olmasından dolayı amin ve silanol gruplarının oluşumunun arttığı düşünülmektedir. APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan manyetik karıştırıcıda silika kaynağı modifikasyonu gerçekleştirilen D1/14-R ve APTES, TEOS karışımına kritik misel konsantrasyonu elde edilecek şekilde etanol ilave edilen D1/14_{17E}-R numunesi kıyaslandığında etanol kullanımıyla oluşan pik şiddeti bütün numuneler arasında en yüksek Lewis asiditesine sahip olmaktadır. Ultrasonik banyodaki etanol ilave edilmiş numunede (U1/14_{17E}-15-R) ve U1/14-15-R numunesinden daha yüksek şiddette pik elde edildiği görülmüştür. D1/14-R_{NH3} ve D1/14-R numuneleri kıyaslandığında amonyak kullanımıyla bu pik şiddetinde düşüş gözlenmiş ve bu durum amonyak kullanımıyla yapıda amin ve silanol grup oluşumlarının azalması ile açıklanmıştır. 1444 cm⁻¹ pik şiddeti 150 °C sıcaklık altında piridin uygulanarak gerçekleştirilen FTIR analizlerine bakıldığında diğer numunelere göre varlığını belirgin şekilde gösteren D1/4_{30E}-F numunesinde piridinin asit merkezlerinde hala adsorplandığını ifade etmekte ve aynı zamanda D1/4_{30E}-F numunesi oda sıcaklığında sergilediği piklerde bu kadar kararlı olmamasına rağmen 150 °C 'de piklerini şiddetlendiren tek örnek olmuştur. 350 °C'deki pik şiddetlerine bakıldığında sentezlenen bütün numunelerde oda sıcaklığında görülen piklerin yok olduğu gözlenmektedir.

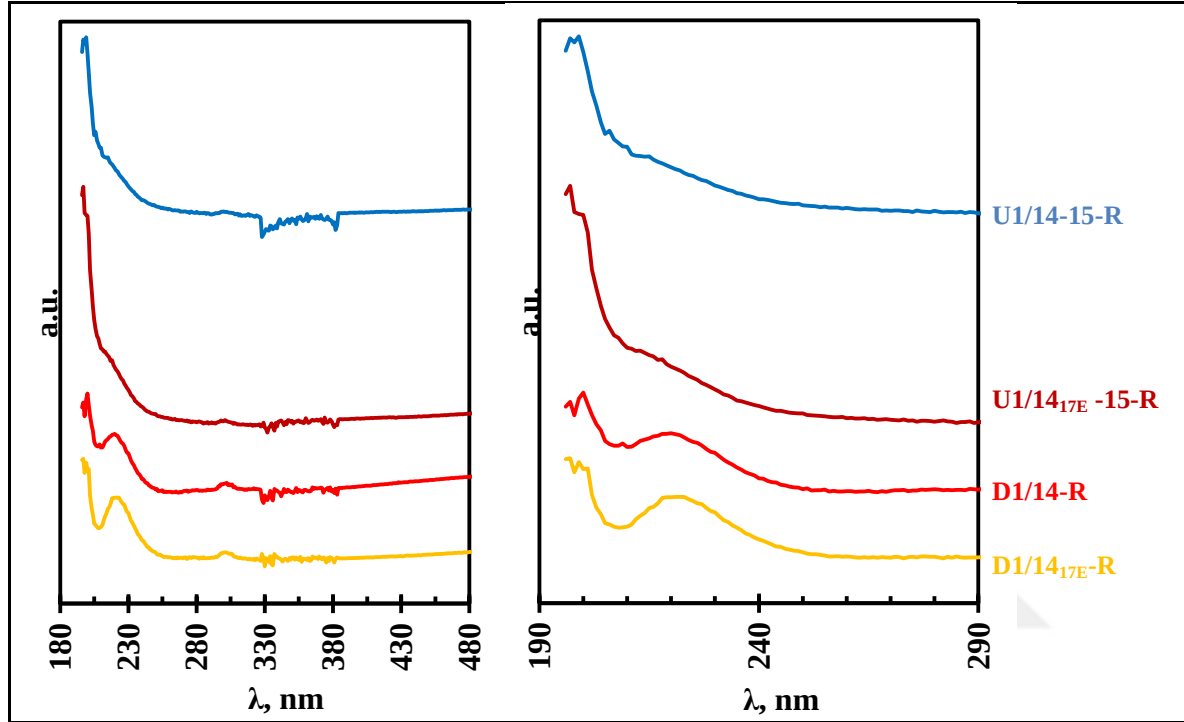
Sentezlenen yapıların Bronsted asitliğine bakıldığında 1595 ve 1640 cm⁻¹ pik değerleri göz önüne alınmıştır. SWy-2 kilinde Lewis asitliğinde olan durumla uyumlu olarak SWy-2 kilinde net şekilde gözlenmeyen Bronsted asitliğini ifade eden pikler sentezlenen numunelerde görülmektedir. APTES/TEOS mol oranları 1/14 ve 1/4 olan D1/14-R ve D1/4-R numunelerine bakıldığında APTES miktarı az olan D1/14-R numunesindeki Bronsted piklerinin şiddetlerinin daha yüksek olduğu görülmüş ve Lewis asitliğiyle tutarlı sonuçlar elde edilmiştir. Ultrasonik banyoda APTES'in hacimce 30 katı etanolün çözücü olarak kullanıldığı ve sentez sonrasında donduruculu kurutucuda kurutulan D1/4_{30E}-F ve aynı şartlarda manyetik karıştırıcıda 3 saat boyunca etkileşime bırakılan U1/4_{30E}-180-F numuneleri kıyaslandığında ultrasonik banyoda etkileşime bırakılan numunede Bronsted asitliğinin daha belirgin olduğu ve bu artışın hem ultrasonik banyo kullanımından hem de 15 dakika boyunca etkileşime bırakılmasından kaynaklı olabileceği düşünülmüştür. Bu artış aynı numunede Lewis asitliğinde gözlenen davranışla uyumlu bulunmuştur. APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan manyetik karıştırıcıda silika kaynağı modifikasyonu

gerçekleştirilen D1/14-R ve APTES, TEOS karışımına kritik misel konsantrasyonu elde edilecek şekilde etanol ilave edilen D1/14_{17E}-R numunesi kıyaslandığında etanol kullanımıyla oluşan pik şiddeti bütün numuneler arasında en yüksek Bronsted asiditesine sahip olan numune olup Lewis asitliğinde sergilediği davranışla uyumlu bulunmuştur. Ultrasonik banyodaki etanol ilave edilmiş numunede U1/14_{17E}-15-R ve U1/14-15-R numunesinden daha düşük şiddette pik elde edildiği görülmüştür. D1/4-R_{NH3} ve D1/4-R numuneleri kıyaslandığında amonyak kullanımıyla bu pik şiddetinde düşüş gözlenmiş ve amonyak kullanımıyla yapıdaki amin ve silanol gruplarının azalmasından kaynaklandığı çıkarımı yapılmıştır. 350 °C 'deki pik şiddetlerine bakıldığında U1/4_{30E}-180-F numunesinin pik şiddeti 150 °C 'deki pik şiddetinden düşük olmasına rağmen sentezlenen diğer numunelerden farklı olarak belirgin şekilde gözlenmektedir.

Hem Lewis hem Bronsted ve Lewis asitliği 1491 cm⁻¹ pikiinde görülmektedir. APTES/TEOS mol oranları 1/14 ve 1/4 olan D1/14-R ve D1/4-R numunelerine bakıldığında APTES miktarı az olan D1/14-R numunesindeki pik şiddetini daha yüksek olduğu görülmüş ve Bronsted ve Lewis asitliklerinden elde edilen sonuçlar ile tutarlı bulunmuştur. Ultrasonik banyoda APTES'in hacimce 30 katı etanolün çözücü olarak kullanıldığı ve sentez sonrasında donduruculu kurutucuda kurutulan D1/4_{30E}-F ve aynı şartlarda manyetik karıştırıcıda 3 saat boyunca etkileşime bırakılan U1/4_{30E}-180-F numuneleri kıyaslandığında ultrasonik banyoda etkileşime bırakılan numunede daha belirgin pik şiddetleri gözlenmiş ve artışın hem ultrasonik banyo kullanımından hem de 15 dakika boyunca etkileşime bırakılmasından kaynaklı olabileceği düşünülmüş ve Bronsted ve Lewis asitliğinde gözlenen davranış ile uyumlu bulunmuştur. APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan manyetik karıştırıcıda silika kaynağı modifikasyonu gerçekleştirilen D1/14-R ve APTES, TEOS karışımına kritik misel konsantrasyonu elde edilecek şekilde etanol ilave edilen D1/14_{17E}-R numunesi kıyaslandığında etanol kullanımıyla oluşan pik şiddeti bütün numuneler arasında bu pikin en yüksek değerine sahip olan numune olup diğer davranışlarıyla uyumlu bulunmuştur. Ultrasonik banyodaki etanol ilave edilmiş numunede U1/14_{17E}-15-R ve U1/14-15-R numunesinden daha düşük şiddette pik elde edildiği görülmüştür. D1/14-R_{NH3} ve D1/14-R numuneleri kıyaslandığında amonyak kullanımıyla bu pik şiddetinde düşüş gözlenmiştir. 150 °C'deki pikine bakıldığında D1/4_{30E}-F numunesinde bu pikin belirgin olduğu gözlenmiş ve 1595 cm⁻¹ dalga sayısındaki davranışla uyumlu bulunmuştur. 350 °C'de sentezlenen numunelerde bu pik artan sıcaklıklara bağlı olarak gözlenmemektedir.

5.6. Dr-UV-Vis Görünür Bölge Spektroskopisi

Modifiye edilmiş SSK numunelerinden U1/4_{30E}-180-F, U1/14-15-R, U1/14_{17E}-15-R, D1/14-R ve D1/14_{17E}-R numuneleri dalga boylarına (λ , nm) karşılık %R (Yansıma) spektrumları Şekil 5.9'da görülmektedir.



Şekil 5.9. SSK destek yapı numunelerinin Uv-Vis spektrumları

SSK destek yapılardan UV-Vis spektrumlarında 200-220 nm civarlarında iki pik ve 300-310 nm civarlarında bir pik olmak üzere belirgin pikler gözlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarda SWy-2 kil mineralinin yansıma piklerine bakıldığında 241-243 nm aralığında bulunan Fe^{+3} , O^{-2} , OH ya da OH_2 karakteristik pikleri ve aynı zamanda MMT kilinde bulunan oktahedral katmanlardaki yapısal demirin yük transfer geçişlerini tanımladığı literatürde raporlanmış ve sentezlenen numunelerde bu pikler gözlenmemiştir [87, 88].

Literatürde 217- 225 nm aralığında görülen piklerin silikadan kaynaklı olduğu ve SWy-2 kil mineralinde ve SSK destek yapılarda bulunduğu ve 198-199 nm aralıklarında da ikinci bir geçiş gösterdikleri ifade edilmektedir [22, 87]. APTES/TEOS molar oranları 1/14 olan, silika kaynağı modifikasyonları manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilen D1/14-R ve U1/14-15-R numuneleri kıyaslandığında D1/14-R numunesinde belirgin bir pik görülmesine

rağmen ultrasonik banyoda 15 dakika bekletilen numunede bu pikin belirgin gözlenmemesi silika etkileşimlerinin D1/14-R numunesinde daha iyi olduğunu ifade etmekte ve XRD analizi ile FTIR'den elde edilen sonuçlar da bu durumu desteklemektedir. Gözlenen bu piklerin şiddeti manyetik karıştırıcıda silika modifikasyonları yürütülen numuneler kadar şiddetli olmadığı için silika bağları üzerinde manyetik karıştırıcının daha olumlu etkisi olduğu söylenmiştir. D1/14-R ve kritik misel konsantrasyonunda kullanılması gereken miktarda etanol ilave edilerek silika kaynağı modifikasyonu yürütülen D1/14_{17E}-R numunesine bakıldığında etanol ilavesiyle pik şiddetinin arttığı gözlenmiş ve yapıdaki silika etkileşimleri daha belirgin hale gelmiştir. Aynı davranış eş miktarda etanol ilave edilen ultrasonik banyodaki numunede de gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar XRD ve FTIR analizlerinde de APTES'in 17 katı etanol ilave edildiğindeki sonuçlarla tutarlı olarak gözlenmiştir. Literatürde elde edilen sonuçlara bakıldığında Q⁺-MMT/OA/TEOS molar oranlarının 1/20/50 olduğu silika kaynağı modifikasyonu gerçekleştirilmeden elde edilen SSK destek yapısında 225 nm civarında küçük bir pik şeklinde gözlenen bu pik şiddeti aynı mol sayısında silika yapıya ilave edilmesine rağmen silika kaynağı modifikasyonu ile artış göstermiştir. Bu durum yapılan çalışmanın silika modifikasyonları ile silikanın etkisinin artırıldığını ifade etmiştir. APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan süspansiyonun etanolde çözülerek ve silika kaynağı modifikasyonu ultrasonik banyoda 15 dakika bekletilerek gerçekleştirilen U1/14_{17E}-15-R numunesinde 219 nm'de çok küçük bir pik gözlenirken, etanol ilave edilmeden yürütülen U1/14-15-R numunesinde 215 nm' de bir pik gözlenmiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada $\text{Si/Q}^+\text{-MMT /OA}$ molar oranı 50/1/20 sabit tutulacak şekilde hidrotermal yöntemle sentezler yürütülmüştür. APTES/TEOS molar oranı 1/4 ve 1/14 alınarak silika kaynağı modifikasyonu hem ultrasonik banyoda hem de manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Farklı modifikasyon sürelerinin (15, 60, 180 dakika), modifikasyon esnasında kullanılan farklı etanol miktarlarının (APTES miktarının hacimce 30 katı ve APTES miktarının hacimce 17 katı (kritik misel konsantrasyonuna karşılık gelen)) ve amin varlığında hidroliz reaksiyonunun SSK destek yapıya olan etkileri incelenen parametreler arasında bulunmaktadır. Sentez çalışmalarından elde edilen sonuçlar ve öneriler Bölüm 6.1 ve Bölüm 6.2’de bulunmaktadır.

6.1. Sonuçlar

APTES/TEOS molar oranı arttığında hedeflenen SSK destek yapının oluşmasının sınırlandığı XRD ve TEM görüntülerinde gözlenmiştir. Fazla miktarda APTES kullanımı nano silika parçacıklar şeklinde ayrı silika faz oluşumlarına yol açmıştır. FTIR analizlerinde APTES/TEOS molar oranı yüksek olan numunelerin hepsinde bulunan silisyum bantlarının şiddetlerinde artışlar gözlenmesinin yanı sıra, amorf silika varlığını ifade eden piklerin şiddetlerinde de artışlar gözlenmiştir. APTES miktarı azaltıldığında amorf silika oluşumlarının sınırlandırıldığı ve silika yüklemelerinin yapıda belirgin şekilde arttığı gözlenmiş ve bu sonuçlar TEM görüntülerinden de desteklenmiştir. FTIR analizlerinde de amorf silika oluşumlarını ifade eden pik şiddetlerinin nispeten düşük olarak gözlenmesi sonuçların birbiri içerisinde tutarlı olduğunu ifade etmiştir.

APTES ve TEOS’un hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları esnasında ortamda su bulunan çalışmalarda hidroliz ve kondenzasyon reaksiyon hızlarının artmasından dolayı büyük boyutlarda silika nanoparçacıklar oluştuğu ve oluşan parçacıkların kil katmanları arasına girmediği XRD analizlerinden gözlenmiştir. APTES miktarının fazla olması ve ortamda bulunan su sebebiyle hidroliz ve kondenzasyon reaksiyon hızlarının artması uzun zincirli yapıların oluşmasına sebep olmuş ve silika nanoparçacık oluşumlarının artmasından dolayı, modifiye edilmiş yapının kil katmanları ile olan etkileşimleri sınırlanmıştır.

Modifikasyonlar esnasında ultrasonik banyo kullanımı ile manyetik karıştırıcı kullanımlarında etkileşim süresinin de etkili bir parametre olduğu gözlenmiştir. Ultrasonik banyoda etkileşim sürelerinin artmasına bağlı olarak silika parçacık boyutlarında artış gözlenmiştir. Ultrasonik banyoda uzun sürede etkileşime bırakılan numunelerde ise amorf silika oluşumlarının arttığı gözlenmiştir. Manyetik karıştırıcıda APTES ve TEOS homojen oluncaya kadar karıştırılarak modifikasyonu gerçekleştirilen numunelerdeki silisyum bantlarının şiddetlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Sentez çalışmalarında kritik misel konsantrasyonunda etanol kullanıldığında silika nanoparçacık boyutlarında artışlar gözlenmiştir. Kritik misel konsantrasyonundan daha fazla miktarda etanol kullanılan sentezlerde tek etki eden parametre etanol miktarının fazla olması olmadığı için yorumlar net olarak yapılamamıştır. Kritik misel konsantrasyonundan fazla miktarda etanol kullanıldığında nihai hedeflenen yapının elde edilmediği gözlenmiştir. Artan etanol miktarı ile amorf silika oluşumlarının fazla olduğu gözlenmiştir. TEM görüntülerinde de etanol kullanımına bağlı olarak silikanın kil katmanları arasına daha çok dağılarak yapıdaki SSK destek yapıda gözlenen kümeleşmelerin azaldığı gözlenmiştir. Azot adsorpsiyon desorpsiyon analizlerinde de kritik misel konsantrasyonunda etanol kullanımı sayesinde histerisis açıklıklarının daraldığı ve yapıda makro gözenekliliğin de bulunduğu gözlenmiştir. FTIR analizlerinde etanol kullanımıyla silikanın yaptığı bağları ifade eden piklerin şiddetinde belirgin artışlar gözlenmiştir. UV görünür bölge spektroskopilerinden de etanol kullanımı sayesinde yapıya daha çok silika yüklendiği kanıtlanmıştır.

Kalsinasyon öncesinde amonyak ile TEOS'un hidroliz reaksiyonu gerçekleştirildiğinde SWy-2 kiline göre bazal mesafe değerinde artış gözlenmemiş ve bu durum büyük boyutlu silika nanoparçacıkların oluşmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. APTES kullanımına bağlı olarak sentezlenen örneklerde amonyak ilavesi olmadan da hidroliz ve kondenzasyon reaksiyon hızlarının artırıldığı gözlenmiştir. FTIR analizlerinde de silika bölgelerinde amonyak kullanımı sayesinde yapıya daha çok silika yüklendiği gözlenirken diğer bölgelerde amonyak ilavesi belirgin değişikliklere sebep olmamıştır.

6.2. Öneriler

SSK destek yapı çalışmalarında büyük önemi olan silika ve kilin etkileşimlerini sağlamak amacıyla Si/Q^+ -MMT molar oranı 50 molde sabit tutularak APTES ile modifiye edilerek hazırlanan silika kaynağı kullanımı ile sentez çalışmaları yürütülmüştür. SSK destek yapıların sentezinde kullanılan modifikasyon yöntemleri, çözücü, modifikasyon süresi parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

Sentez çalışmalarında kullanılan Standart Wyoming Montmorillonit orjinal kil mineralinin (SWy-2) X ışını kırınım deseninden de gözlendiği üzere yapısında fazla miktarda bulunan kuvars safsızlıkları bulundurduğu görülmektedir. Kil katmanları arasında bulunan değişebilir iyonlarının da Na^+ formunda olmasından dolayı oluşan büyük silika parçacıkların katmanlar arasına yerleşmesinde sınırlandırmalar oluşturabileceği göz önünde bulundurulmuştur. Bu nedenle ileride yürütülecek olan sentez çalışmalarında yapısında bulunan safsızlıkları az olan, katmanları arasında değişebilir katyon olarak kalsiyum ihtiva eden Ca^{+2} -MMT kil minerali olarak da bilinen Standart Teksas kil mineralinin (STx-1) kullanılmasına karar verilmiştir. STx-1 kil minerali, SWy-2 kil mineraline göre katmanları arasında iki tabaka su tutmasından dolayı da modifikasyonlar sonucunda oluşan büyük silika parçacıkların katmanlar arasına yerleşmesini de sağlamaktadır.

SSK destek yapıların iyileştirilmesi amacıyla eksik kalan analizlerin yapılması ilerleyen zamanlarda yapılacak çalışmalar için yol gösterecektir. SSK destek yapılarıdaki silisyumun hangi fazlarda bulunduğu hakkında bilgi edinmek amacıyla XPS analizi yapılması önerilmektedir. XPS analizlerinde derinlik profilinin elde edilmesi sayesinde yüzey ve modifiye yüzey karakterizasyonları, katalitik yüzeyler üzerindeki aktif uçların belirlenmesini sağlayabildikleri için tercih edilmektedir. SSK destek yapıların içerisinde bulunan elementlerin yüzdelерinin belirlenmesi amacıyla ICP-OES analizi yapılması önerilmektedir. TGA analizi yapılarak seçilen kalsinasyon sıcaklığından önce ve sonra gözlenen kütle kayıplarından yola çıkılarak kalsinasyon sıcaklığının doğruluğu test edilebilir. TEM cihazıyla yapılan analizlerin BET yüzey alanları yüksek çıkan numuneler için tamamlanması sayesinde nihai hedef olan silika ve kilin etkileşimlerine farklı yaklaşımlar yapılması açısından faydalı olacaktır. SEM analizleri yapılarak yapıların şekilleri, yüzeydeki partiküllerin diziliş ve partiküller arası boşluklar gözlemlenebilir.



KAYNAKLAR

1. Mao, H., Zhu, K., Li, B., Yao, C. and Kong, Y. (2014). Synthesis of titania modified silica-pillared clay (SPC) with highly ordered interlayered mesoporous structure for removing toxic metal ion Cr (VI) from aqueous state. *Applied Surface Science*, 292, 1009–1019.
2. Mao, H., Liu, X., Yang, J., Li, B., Chen, Q. and Zhong, J. (2014). Fabrication of magnetic silica-pillared clay (SPC) nanocomposites with ordered interlayer mesoporous structure for controlled drug release. *Microporous and Mesoporous Materials*, 184, 169–176.
3. Lyu, X., Mao, H., Zhu, K., Kong, Y. and Kobayashi, M. (2017). Selective cyclohexane oxidation over vanadium incorporated silica pillared clay catalysts: The effect of VO_x content and dispersion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 252, 1–9.
4. Bergaya, F., Aouad, A. and Mandalia, T. (2006). Pillared clays and clay minerals. In F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science Developments in Clay Science*, 1st Edition. Amsterdam: Elsevier, 393-421.
5. Gil, A., Korili, S.A., Trujillano, R. and Vicente, M.A. (2011). A review on characterization of pillared clays by specific techniques. *Applied Clay Science*, 53, 97-105.
6. Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.T., Badmaeva, S.V., Chuvilin, A.L., Burgina, E.B., Ayupov, A.B., Panchenko, V.N. and Kulikova, A.V. (2005). Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 59 (3-4), 243-248.
7. Tomul, F. (2012). Influence of synthesis conditions on the physicochemical properties and catalytic activity of Fe/Cr-pillared bentonites. *Journal of Nanomaterials*, 1-14.
8. Tomul, F. (2012). Adsorption and catalytic properties of Fe/Cr-pillared bentonites. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 380-390.
9. Zhou, S., Zhang, C., Hu, X., Wang, Y., Xu, R., Xia, C., Zhang, H. and Song, Z. (2014). Catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol over Al-Fe-, Al-Cu-, and Al Fe-Cu-pillared clays: Sensitivity, kinetics and mechanism, *Applied Clay Science*, 95, 275-283.
10. Roik, N. V, and Belyakova, L. A. (2013). Journal of Solid-State Chemistry Sol – gel synthesis of MCM-41 silicas and selective vapor-phase modification of their surface. *Journal of Solid State Chemistry*, 207, 194–202.
11. Biz, S. and Occelli, M.L. (1998). Synthesis and Characterization of Mesostructured Materials, *Catalysis Reviews*, 40(3), 329-407.

12. Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C. and Beck, J.S. (1992). Ordered mesoporous molecular synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359, 710-712.
13. Selvam, P., Bhatia, S. K. and Sonwane, C. G. (2001). Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(15), 3237–3261.
14. Gibson, L.T. (2014). Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5173-5182.
15. Mao, H., Zhu, K., Li, B., Yao, C. and Kong, Y. (2014). Applied Surface Science Synthesis of titania modified silica-pillared clay (SPC) with highly ordered interlayered mesoporous structure for removing toxic metal ion Cr (VI) from aqueous state. *Applied Surface Science*, 292, 1009–1019.
16. Cecilia, J. A., García-Sancho, C., Vilarrasa-García, E., Jiménez-Jiménez, J., & Rodríguez-Castellón, E. (2018). Synthesis, Characterization, Uses and Applications of Porous Clays Heterostructures: A Review. *The Chemical Record*, 18(7-8), 1085–1104.
17. Schwanke, A. J. and Pergher, S. B. C. (2013). Porous heterostructured clays - Recent advances and challenges - Revisão. *Ceramica*, 59(352), 576–587.
18. Alothman, Z. A. (2012). A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5(12), 2874–2902.
19. Gârea, S. A., Mihai, A. I., Vasile, E., Nistor, C., Sârbu, A. and Mitran, R. (2016). Synthesis of new porous clay heterostructures: The influence of co-surfactant type. *Materials Chemistry and Physics*, 179, 17–26.
20. Pradhan, A. C., Varadwaj, G. B. B., & Parida, K. M. (2013). Facile fabrication of mesoporous iron modified Al₂O₃ nanoparticles pillared montmorillonite nanocomposite: a smart photo-Fenton catalyst for quick removal of organic dyes. *Dalton Transactions*, 42(42), 15139.
21. Soriano, M. D., Cecilia, J. A., Natoli, A., Jiménez-jiménez, J., Nieto, J. M. L. and Rodríguez-castellón, E. (2015). Vanadium oxide supported on porous clay heterostructure for the partial oxidation of hydrogen sulphide to sulfur. *Catalysis Today*, 254, 36–42.
22. Yeter Dinçer, B., (2019). *Metal Yüklenmiş Mezogözenekli Silika Sütunlu Kil Yeni Nesil Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
23. Rahman, I. A., Vejayakumaran, P., Sipaut, C. S., Ismail, J., Bakar, M. A., Adnan, R. and Chee, C. K. (2007). An optimized sol–gel synthesis of stable primary equivalent silica particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 294(1-3), 102–110.

24. Talavera-Pech, W. A., Esparza-Ruiz, A., Quintana-Owen, P., Vilchis-Nestor, A. R., Carrera-Figueiras, C. and Ávila-Ortega, A. (2016). Effects of different amounts of APTES on physicochemical and structural properties of amino-functionalized MCM-41-MSNs. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 80(3), 697–708.
25. Rahman, I. A., Jafarzadeh, M., and Sipaut, C. S. (2009). Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Ceramics International*, 35(5), 1883–1888.
26. Hagen, J. (2006). Catalyst shapes and production of heterogeneous catalysts, *Industrial Catalysis*. (2). Wiley-VCH, Weinheim, 9-14.
27. Ross, J.R.H. (2018). *Contemporary Catalyst (First edition)*. Ireland: Elsevier, 91-113.
28. Perego, C., & Villa, P. (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, 34(3-4), 281–305.
29. Zhao, X. S., Lu, G. Q. (Max) and Millar, G. J. (1996). Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(7), 2075–2090.
30. Lu, G.Q. and Zhao, X.S. (Editors). (2004). *Nanoporous Materials Science and Engineering*. London: Imperial Collage Press, 1-13.
31. Newman, A.C.D. (Editor). (1987). *The Chemical Constitution of Clays*. New York: Mineralogical Society, 2-128.
32. Önal, M. (1997). *Reşadiye/Tokat Bentonitinden Elde Edilen Sodyum Montmorillonit ile Hazırlanan Organokillerin Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 55.
33. Butruille, J.-R., & Pinnavaia, T. J. (1992). Propene alkylation of biphenyl catalyzed by alumina pillared clays and related acidic oxides. *Catalysis Letters*, 12(1-3), 187–192.
34. Başoğlu, F. and Balcı, S. (2010). Micro-mesopore analysis of Cu^{2+} and Ag^{+} containing Alpillared bentonite. *Applied Clay Science*, 50, 73–80.
35. Lahoues-Chakour, N., Barama, S., Barama, A., Djellouli, B., Domingos, C., Anne Davidson Chaudhari, A., Bal, K., Srinivas, R., Chandwadkar, D. and Sivasanker, S. (2001). Redox behavior and selective oxidation properties of mesoporous titanoand zirconosilicate MCM-41 molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, 50(2-3), 209–218.
36. Mao, H., Li, B., Li, X., Liu, Z. and Ma, W. (2009). Synthesis of silica-pillared clay (SPC) with ordered mesoporous structure by one-step method without preswelling process. *Applied Surface Science*, 255(9), 4787–479.
37. Gârea, S. A., Mihai, A. I., Ghebaur, A., Nistor, C. and Sârbu, A. (2015). Porous clay heterostructures: A new inorganic host for 5-fluorouracil encapsulation. *International Journal of Pharmaceutics*, 491(1-2), 299–309.

38. Cecilia, J. A. and Franco, F. (2013). Microporous and Mesoporous Materials Montmorillonite based porous clay heterostructures: Influence of Zr in the structure and acidic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 176, 95–102.
39. Guo, Q., Zhang, Z., Zhang, X., Ling, F., Sun, W., Li, R. and Xie, K. (2009). Preparation and characterization of mesoporous silica-pillared montmorillonite. *Journal of Porous Materials*, 16(2), 209–213.
40. Anirudhan, T.S., Ramachandran, M., (2007), Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters, *Applied Clay Science*, 35(3-4), 276–281.
41. Richards, S., Bouazza, A., (2007), Phenol adsorption in organo-modified basaltic clay and bentonite, *Applied Clay Science*, 37(1-2), 133–142.
42. Gucbilmez, Y., Dogu, T., & Balci, S. (2009). Activity Comparison of MCM-41 and V-MCM-4 Catalysts for Ethanol Selective Oxidation and DRIFTS Analysis. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 7(1).
43. Bektaş N. (2009), *Modifiye Montmorillonitlerin hazırlanması ve adsorpsiyon kinetiklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
44. Lagaly, G., Ogawa, M. & Dékány, I. (2006). Clay mineral organic interactions. *Handbook of Clay Science*, 1(05), 309-420.
45. Varadwaj, G. B. B., Parida, K. & Nyamori, V. O. (2016). Transforming inorganic layered montmorillonite into inorganic–organic hybrid materials for various applications: a brief overview. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 3(9), 1100–1111.
46. Liu, Y., Dong, X. and Chen, P. (2012). Biological and chemical sensors based on graphene materials. *Chemical Society Review*, 41(6), 2283–2307.
47. Mao, H., Li, B., Yue, L., Wang, L., Yang, J. and Gao, X. (2011). Aluminated mesoporous silica-pillared montmorillonite as acidic catalyst for catalytic cracking. *Applied Clay Science*, 53(4), 676–683.
48. Vansant, E. F., Voort, P. V. D. and Vrancken, K. C., (1995). *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, New York: Elsevier Science, 3-30.
49. Jafarzadeh, M., Ab Rahman, I. and Sipaut, C. S. (2012). Synthesis of silica-polypyrrole core-shell nanocomposite using in situ γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES)-modified nanosilica. *Synthetic Metals*, 162(5–6), 466–476.
50. Naka, Y., Komori, Y. and Yoshitake, H. (2010). One-pot synthesis of organo-functionalized monodisperse silica particles in W/O microemulsion and the effect of functional groups on addition into polystyrene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 361(1-3), 162–168.

51. Rahman, I. A., Vejayakumaran, P., Sipaut, C. S., Ismail, J., Bakar, M. A., Adnan, R. and Chee, C. K. (2007). An optimized sol–gel synthesis of stable primary equivalent silica particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 294(1-3), 102–110.
52. Rahman, I. A. and Padavettan, V. (2012). Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites. A Review. *Journal of Nanomaterials*, 1–15.
53. Rahman, I. A., Vejayakumaran, P., Sipaut, C. S., Ismail, J. and Chee, C. K. (2008). Effect of the drying techniques on the morphology of silica nanoparticles synthesized via sol-gel process, *Ceramics International*, 34, 2059–2066.
54. Rahman, I. A., Vejayakumaran, P., Sipaut, C. S., Ismail, J., Bakar, M. A., Adnan, R. and Chee, C. K. (2007). An optimized sol–gel synthesis of stable primary equivalent silica particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 294(1-3), 102–110.
55. Rahman, I. A., Vejayakumaran, P., Sipaut, C. S., Ismail, J. and Chee, C. K. (2009). Size-dependent physicochemical and optical properties of silica nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 114(1), 328–332.
56. Su, L., Tao, Q., He, H., Zhu J. and Yuan, P. (2012). Locking effect: A novel insight in the silylation of montmorillonite surfaces. *Material Chemistry Physics*, 136(2), 292-295.
57. Chmielarz, L., Piwowska, Z., Kuśtrowski, P., Gil, B., Adamski, A., Dudek, B. and Michalik, M. (2009). Porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica-titania pillars and modified with transition metals as catalysts for the DeNOx process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(1-2), 449–459.
58. Pradhan, A. C., Varadwaj, G. B. B. and Parida, K. M. (2013). Amine functionalized K10 montmorillonite: a solid acid–base catalyst for the Knoevenagel condensation reaction. *Dalton Transactions*. 42(14), 5122-5129.
59. Wang, Y., Su, X., Lin, X., Zhang, P., Wen, K., Zhu, J., and He, H. (2015). Applied Clay Science The non-micellar template model for porous clay heterostructures: A perspective from the layer charge of base clay. *Applied Clay Science*, 116–117, 102–110.
60. Soriano, M. D., Cecilia, J. A., Natoli, A., Jiménez-Jiménez, J., López Nieto, J. M. and Rodríguez-Castellón, E. (2015). Vanadium oxide supported on porous clay heterostructure for the partial oxidation of hydrogen sulphide to sulfur. *Catalysis Today*, 254, 36–42.
61. Chicinaş, R., Bedelea, R., Stefan, A. and Maicaneanu, A. (2018). Ability of a montmorillonitic clay to interact with cationic and anionic dyes in aqueous solutions. *Journal of Molecular Structure*, 1154, 187-195.
62. Sanchis, R., Cecilia, J. A., Soriano, M. D., Vázquez, M. I., Dejoz, A. and Nieto, J. M. L. (2018). Porous clays heterostructures as supports of iron oxide for environmental catalysis. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1159–1168.

63. Liu, C., Liu, S., Wu, P., Dai, Y., Tran, L., Zhu, N. and Sohoo, I. (2016). Enhancing the adsorption behavior and mechanism of Sr(II) by functionalized montmorillonite with different 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) ratios. *RSC Advances*, 6(86), 83288–83295.
64. Li, Y., Chen, H., Wu, J., He, Q., Li, Y., Yang, W. and Zhou, Y. (2018). Preparation and characterization of APTES modified magnetic MMT capable of using as anisotropic nanoparticles. *Applied Surface Science*, 447, 393–400.
65. Turgut Başoğlu F., (2004). *Katalizör ve Katalizör Desteği Olarak Kullanılmak Üzere Al- sütunlandırılmış Kil Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
66. Tomul F. (2000). *Alüminyum-kromalüminyum-tabakalı kil üretimi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 53-55.
67. Kobler, J. and Bein, T. (2008). Porous Thin Films of Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles. *ACS Nano*, 2(11), 2324–2330.
68. Musyarofah, Soontaranon, S., Limphirat, W., Triwikantoro and Pratapa, S. (2019). *XRD, WAXS, FTIR, and XANES studies of silica-zirconia systems*. *Ceramics International*.45(12), 15660-15670.
69. Solmaz, A., Balcı, S., Doğu, T. (2011). Synthesis and characterization of V, Mo and Nb incorporated micro–mesoporous MCM-41 materials. *Materials Chemistry and Physics*, 125(1-2), 148–155.
70. Occelli, M., Biz, S. and Auroux, A. (1999). Effects of isomorphous substitution of Si with Ti and Zr in mesoporous silicates with the MCM-41 structure. *Applied Catalysis A: General*, 183(2), 231–239.
71. Cool, P. and Vansant, E.F. (1998). Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications. In: Synthesis. Molecular Sieves. *Science and Technology*,4(3), 265-286.
72. Yuan, M., Deng, W., Dong, S., Li, Q., Zhao, B. and Su, Y. (2018). Montmorillonite based porous clay heterostructures modified with Fe as catalysts for selective catalytic reduction of NO with propylene. *Chemical Engineering Journal*, 353(1), 839–848.
73. Saikia, B.J. and Parthasarathy, G. (2010). Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *Journal Modern Physical*, 1(4), 206-210.
74. Akti, F., Balci, S., and Dogu, T. (2019). Role of synthesis media on properties of tin and copper incorporated SBA-15 catalysts and their activity in selective oxidation of ethanol. *Materials Chemistry and Physics*, 223,249–259.

75. Demuth, P., Hurley, M., Wu, C., Galanie, S., Zachariah, M. R. and Deshong, P. (2011). Mesoscale porous silica as drug delivery vehicles: Synthesis, characterization, and pH-sensitive release profiles. *Microporous and Mesoporous Materials*, 141(1–3), 128–134.
76. Hozhabr Araghi, S., Entezari, M. H. and Chamsaz, M. (2015). Modification of mesoporous silica magnetite nanoparticles by 3-aminopropyltriethoxysilane for the removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 218, 101–111.
77. Brownson, J.R.S., Tejedor-Tejedor, M.I. and Anderson, M.A. (2005). Photoreactive anatase consolidation chracterized by FTIR spectroscopy, *Chemistry of Materials*, 17, 6304-6310.
78. Kolen'ko, Y. V., Garshev, A. V., Churagulov, B. R., Boujday, S., Portes, P. and Colbeau-Justin, C. (2005). Photocatalytic activity of sol–gel derived titania converted into nanocrystalline powders by supercritical drying. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172(1), 19–26.
79. Zhang, J.Y., Boyd, I.W., O'Sullivan, B.J., Hurley, P.K., Kelly, P.V. and Sénateur, J.-P. (2002). Nanocrystalline TiO₂ films studied by optical, XRD and FTIR spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 303(1), 134-138.
80. Silverstein, R.M., Bassler, G.C. and Morrill, T.C. (1981). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. (7). New York: John Wiley and Sons, 72-127.
81. Saha, N., Sarkar, G., Roy, I., Bhattacharyya, A., Rana, D., Dhanarajan, G., Banerjee, R., Sen R., Mishra, R., Chattopadhyay, D. (2016). Nanocomposite films based on cellulose acetate/polyethylene glycol/modified montmorillonite as nontoxic active packaging material, *RSC Advances*, 6(95), 92569-92578.
82. Lowell, S. and Shields, J. E. (2013). *Powder surface area and porosity* (Third edition). Netherlands: Springer Science & Business Media, 120-242.
83. Li, W., Zhang, M., Zhang, J. and Han, Y. (2006). Self-assembly of cetyl trimethylammonium bromide in ethanol-water mixtures. *Frontiers of Chemistry in China*, 1(4), 438–442.
84. Kooli, F., Sasaki, T., Mizukami, F., Watanabe, M., Martin, C. and Rives, V. (2001). Characterization and acidic properties of silica pillared titanates. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 841-845.
85. Akçay, M. (2004). FT-IR spectroscopic investigation of the adsorption pyridine on the raw sepiolite and Fe-pillared sepiolite from Anatolia. *Journal of Molecular Structure*, 694, 21–26.
86. Karickhoff, S.W., Bailey, G.W. (1973). Optical absorption spectra of clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, 21, 59-70.
87. Sposito, G., Prost, R. and Gaultier, J.-P. (1983). Infrared Spectroscopic Study of Adsorbed Water on Reduced-Charge Na/Li-Montmorillonites. *Clays Clay Minerology*, 31(1), 9-20.

88. Weaver, C.E., Pollard, L.D. (1973). *The Chemistry of Clay Minerals* (First edition). Amsterdam: Elsevier, 55-86.
89. Do, D.D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. (2). London: Imperial College Press, 701-795.
90. Rouquerol, J., Llewellyn, P. and Sing, K. (2014). *Adsorption by clays, pillared clays, zeolites and aluminophosphates* (Second edition). United Kingdom: Elsevier, 467-527.





EK-1. Killerin yapısal formüllerin hesaplanması

Smektit, illit killeri gibi $O_{10}(OH)_2$ uzantılarına sahip yapısal formüllü minerallerin hesapları, yapısında bulunan 11 oksijene göre hesaplanmaktadır. SWy-2 kil mineralinin fizikokimyasal özellikleri Çizelge 1.1’de verilmektedir. Simektit grubu SWy-2 killeri için yapısal formül hesaplamaları yapılmış ve Çizelge 1.2’de görülmektedir [89]. Çizelge 1.2.’de SWy-2 kilinin yapısal formül hesap

Çizelge 1.1. SWy-2 kil mineralinin fizikokimyasal özellikleri

Kütlece % oksitler													
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	KDK meq/100g	2 θ	d ₀₀₁ , d ₀₀₂ , d ₀₀₃ nm	S _{BET} , m ² /g
68,4	20,5	1,74	2,69	0,67	1,49	0,2	4,24	0,01	3,33	76	7,67 15,2 22,7	1,16 1,16 1,17	36,9

KDK, meq/100g kil: Katyon değişim kapasitesi [22]

d₀₀₁, nm: Bazal boşluk değerleri

S_{BET}, m²/g: Yüzey alanı değerleri [22]

Çizelge 1.2. SWy-2 kilinin yapısal formül hesaplaması [89]

Oksitler	% ağırlık (gr) [80]	Molekül ağırlığı (gr/mol)	Moleküler miktar* (mol)	Oksijen atom sayısı** (molx atom)	Element atomik miktar***	Katyon sayısı****
SiO ₂	68,44	60,08	1,0435	2,0871	7,5104	3,76 Si
Al ₂ O ₃	20,52	101,96	0,2379	0,7137	2,5682	1,71 Al
TiO ₂	0,20	79,87	0,0030	0,0059	0,0213	0,01 Ti
Fe ₂ O ₃	4,24	159,69	0,0314	0,0942	0,3388	0,23 Fe
CaO	1,49	56,08	0,0314	0,0314	0,1130	0,11 Ca
MgO	2,69	40,30	0,0789	0,0789	0,2839	0,28 Mg
Na ₂ O	1,74	61,98	0,0332	0,0332	0,1194	0,24 Na
K ₂ O	0,50	64,20	0,0123	0,0123	0,0444	0,09 K
MnO	0,01	70,94	0,0002	0,0002	0,0006	0,001 Mn
Toplam	100			~3,057		

* : Moleküler miktar = % ağırlık/molekül ağırlık (mol)

** : Oksijen atom sayısı = moleküler miktar x oksijen sayısı (mol.atom)

*** : Element atomik miktar = oksijen atomik miktarı x oksijen atom sayısı

**** : Katyon sayısı = element atomik miktar x (katyon sayısı/oksijen sayısı)

EK-1. (devam). Killerin yapısal formüllerin hesaplanması

Örnek: Kilin içerisinde bulunan silisyum katyon sayısına ait örnek hesaplamalar aşağıda verilmiş ve diğer metallere ait hesaplamalar da aynı hesaplama yöntemiyle elde edilmiştir.

Veriler:

Silisyum oksijen sayısı: 2

Silisyum katyon sayısı: 1

Toplam oksijen atom sayısı: 3,057

Birim-hücredeki bazal oksijen atom sayısı: 11

Moleküler miktar (Si) = % ağırlık (Si)/MW_{Si} = 68,44/60,08 = 1,4 mol Si

Oksijen atom sayısı (Si) = Moleküler miktar (Si) x Oksijen sayısı (Si) = 1,4 x 2 = 2,27 mol x atom

Birim oksijen atom sayısı = Birim hücrede bulunan bazal oksijen atom sayısı/toplam oksijen atom sayısı = 11/3,057 = 3,598

Element atomik miktar (Si) = Birim oksijen atom sayısı x Oksijen atomik miktarı (Si)
= 3,598 x 2,27 = ~ 8,19

Katyon sayısı (Si) = Element atomik miktar (Si) x (Katyon sayısı (Si)/ Oksijen sayısı (Si))
= 8,19 x (1/2) = 4,09 Si

Konumlarına göre elementel miktarların belirlenmesi:

Tetraeder = Katyon sayısı (Si) + Katyon sayısı (Al)

Tetraeder = 4,09 Si + 0,14 Al

Oktaeder = Katyon sayısı x (Al) + Katyon sayısı x (Fe) + Katyon sayısı x (Mg) + Katyon sayısı (Ti) + Katyon sayısı (Mn)

Oktaeder = 1,57 Al + 0,23 Fe + 0,28 Mg + 0,01 Ti + 0,001 Mn

Katmanlar arası = Katyon sayısı (Ca) + Katyon sayısı (Na) + Katyon sayısı (K)

Katmanlar arası = 0,11 Ca + 0,24 Na + 0,09 K

Tetraedrik/Oktaedrik/Katmanlar Arası Yük = Katyon sayısı x elementel yük

Tetraedrik yük = (3,76 x 4) + (0,14 x 3) = 15,46

16,00-15,46=0,54

EK-2. SSK destek yapı sentezinde kullanılan malzemelerin miktarları

$$\text{Oktaederik yük} = (1,57 \times 3) + (0,23 \times 3) + (0,28 \times 2) + (0,01 \times 4) + (0,001 \times 2)$$

$$= 6,00$$

$$6,00 - 6,00 = 0$$

$$\text{Toplam Katman Yüğü} = \text{Tetraederik yük} + \text{Oktahedral yük} = (16,00 - 15,97) + (6,00 - 6,00)$$

$$= 0,54$$

$$\text{Katmanlar arası yük} = (0,11 \times 2) + (0,24 \times 1) + (0,09 \times 1) = 0,55$$

$$\text{Toplam oktahedral katyon miktarı} = 2,09$$

$$\text{Katmanlar arası yük} = \text{Toplam yaprak yüğü}$$

Yani $0,55 \approx 0,54$ tür.

$$\text{Kimyasal Formül} = \text{Si}_{3,76} \text{Al}_{1,71} \text{Fe}_{0,23} \text{Mg}_{0,28} \text{Ti}_{0,01} \text{Mn}_{0,001} \text{Ca}_{0,11} \text{Na}_{0,24} \text{K}_{0,09} \text{O}_{12} \text{H}_2$$

$$\text{Oksit Formülü} = 3,76\text{SiO}_2 \cdot 1,71\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,23\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,28\text{MgO} \cdot 0,01\text{TiO}_2 \cdot 0,001\text{MnO} \cdot 0,11\text{CaO} \cdot 0,24\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,09\text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Yapısal Formül} = (\text{Si}_{3,76}\text{Al}_{0,14}(\text{Ca}_{0,11}\text{Na}_{0,24}\text{K}_{0,09}) (\text{Al}_{1,57} \text{Fe}_{0,23} \text{Mn}_{0,001} \text{Mg}_{0,28} \text{Ti}_{0,01}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2)_2$$

Örnek hesaplamalar SWy-2 kil minerali kullanılarak sentezlenmiş olan numuneler için yapılmış 1 mol destek kil temel alınarak deneysel yöntemde belirtilen molar oranlara göre sentez miktarları hesaplanmıştır.

Veriler:

$$\text{SWy-2}_{\text{KDK}} = 76,4 \text{ meq/100 g kil}$$

$$\text{MW}_{\text{SWy-2}} = 758,2 \text{ g/mol (Çizelge 5.2)}$$

$$\text{MW}_{\text{CTAB}} = 364,45 \text{ g/mol}$$

$$\text{MW}_{\text{OA}} = 129,25 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{\text{OA}} = 0,78 \text{ g/ml}$$

$$\text{MW}_{\text{TEOS}} = 208,33 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{\text{TEOS}} = 0,933 \text{ g/ml}$$

$$\text{MW}_{\text{NH}_3} = 17,03 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{\text{NH}_3} = 0,903 \text{ g/ml}$$

$$\text{MW}_{\text{su}} = 18,02 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{\text{su}} = 1 \text{ g/ml}$$

Örnek: SWY-2 kili için molar oranlar:

$$\text{Kil/CTAB} = 1/1,16$$

EK-2.(devam) SSK destek yapı sentezinde kullanılan malzemelerin miktarları

$$Q^+-MMT/OA/TEOS/ APTES= 1/20/46,6/3,33$$

Modifiye Kil üretiminde kullanılan madde miktarlarının belirlenmesi

1 g SWy-2 kilinin katyon değişim kapasitesinin (76,4 meq/100 g) “Y” katı kadar yüzey aktif madde (CTAB) kullanılarak iyon değişim prensibine göre modifiye kil (Q^+-MMT) elde edilmiştir. Katyon değişim kapasitesinde (meq/100g numune), elektriksel yüklerin toplam spesifik miktarı olan iyonların sayısı “meq” olarak ifade edilmektedir.

$$\text{meq/100 g kil} = \text{cmol}(+)/\text{kg} \quad (\text{Eş. 2.1})$$

$$1 \text{ cmol} = 0,01 \text{ mol}$$

$$76,4 \text{ meq/100 g kil} = 76,4 \text{ cmol}(+)/1000 \text{ g kil} \times 0,01 \text{ mol/1 cmol}(+) = 0,764 \text{ mol/1000 g kil}$$

$$1 \text{ gram kil için KDK} = 0,764 \times 10^{-3} \text{ mol ise;}$$

$$Y = 2;$$

$$m_{CTAB} = Z \times KDK \times MW_{CTAB}$$

$$= 0,764 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 364,45 \text{ g/mol} \times 2 = 0,557 \text{ g CTAB olarak hesaplanmıştır.}$$

$$n_{kil} = m_{kil} / MW_{kil}$$

$$1 \text{ g SWy-2} \times (1 \text{ mol/758,2 g}) = 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol SWy-2}$$

$$n_{CTAB} = m_{CTAB} / MW_{CTAB}$$

$$0,56 \text{ g CTAB} \times (1 \text{ mol/364,45 g CTAB}) = 1,53 \times 10^{-3} \text{ mol CTAB}$$

$$1 \text{ mol kile göre } n_{CTAB}^*:$$

$$n_{CTAB}^* = 1 \text{ mol kil} \times n_{CTAB} / n_{kil}$$

$$1 \text{ mol SWy-2} \times (1,53 \times 10^{-3} \text{ mol CTAB} / 1,32 \times 10^{-3} \text{ mol SWy-2}) = 1,16 \text{ mol CTAB}$$

SSK ve M-SSK sentezlerinde kullanılan madde miktarlarının belirlenmesi

1 mol Q^+-MMT temel alınmış ve OA, TEOS, CTAB için kullanılan mol miktarları hesaplanmıştır. Sentezlerin hepsinde kullanılan Si mol miktarı 50 molde sabit tutulmuş ve sentez çalışmalarında APTES/TEOS molar oranı toplam Si miktarı 50 mole karşılık gelecek şekilde değiştirilmiştir. Yardımcı yüzey aktif madde OA miktarı da 20 mol olarak sabit tutulmuştur.

EK-2.(devam) SSK destek yapı sentezinde kullanılan malzemelerin miktarları

1 mol Q⁺-MMT/20 mol oktilamin/ 46,67 mol TEOS/ 3,33 mol APTES oranları için sentezde kullanılacak madde miktarlarına göre hesaplamalar aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

Q⁺-MMT molekül kütlesi (teorik) = ((m_{CTAB}/(m_{CTAB}+m_{kil})) x MK_{CTAB}) + (m_{kil}/(m_{CTAB}+m_{kil})) x MK_{kil}

Q⁺-MMT molekül kütlesi (teorik) = ((0,56 g CTAB/1,56 g CTAB+kil) x 364,45 g CTAB) + ((1 g kil/1,56 g CTAB+kil) x 758,2 g kil) = 616,85 g/mol. Q⁺-MMT

1 g Q⁺-MMT temel alınır:

n_{Q⁺-MMT} = m_{Q⁺-MMT}/MK_{Q⁺-MMT} 1 g Q⁺-MMT x (1 mol/ 616,85 g Q⁺-MMT) = 1,62 x 10⁻³ mol Q⁺-MMT

V_{OA} = n_{Q⁺-MMT} x (n_{OA}/1 mol Q⁺-MMT) x MK_{OA} x (1/ρ_{OA})

1,62 x 10⁻³ mol Q⁺-MMT x (20 mol OA/1 mol Q⁺-MMT) x (129,25 g/1 mol OA) x (1 ml/ 0,78 g OA) = 5,37 mL OA

%97'lik OA kullanıldığında: (100/97) x 5,37 mL OA = 5,53 mL OA

V_{TEOS} = n_{Q⁺-MMT} x (n_{TEOS}/1 mol Q⁺-MMT) x MK_{TEOS} x (1/ρ_{TEOS})

APTES/TEOS molar oranı 1/14 tutulan sentez çalışmalarında:

1,62 x 10⁻³ mol Q⁺-MMT x (46,67 mol TEOS/1 mol Q⁺-MMT) x (208,33 g/1 mol TEOS) x (1 mL/0,933 g TEOS) = 16,88 mL TEOS belirlenmiştir.

1,62 x 10⁻³ mol Q⁺-MMT x (3,33 mol APTES/1 mol Q⁺-MMT) x (221,37 g/1 mol APTES) x (1 mL/0,946 g APTES) = 1,261 mL APTES olarak hesaplanmıştır.

1 g Q⁺-MMT için 50 mL 1M amonyak çözeltisi kullanılmaktadır. Buna göre amonyak miktarı hesapladığında:

(25/100) x (0,903 g/ml) x (1 mol/17 g NH₃) x V_x (mL) = 0,05 mol V_x = 3,77 mL %25'lik amonyak çözeltisinden alınarak 50 mL hacime distile su ile tamamlanır.

Sentezler esnasında kullanılan kritik misel konsantrasyonu eldesinde kullanılan etanol miktarının hesaplanması [84]. Çizelge 2.1'de farklı etanol/su oranlarına karşılık gelen kritik misel konsantrasyonları, Şekil 2.1'de de bu verilerden elde edilen grafik görülmektedir.

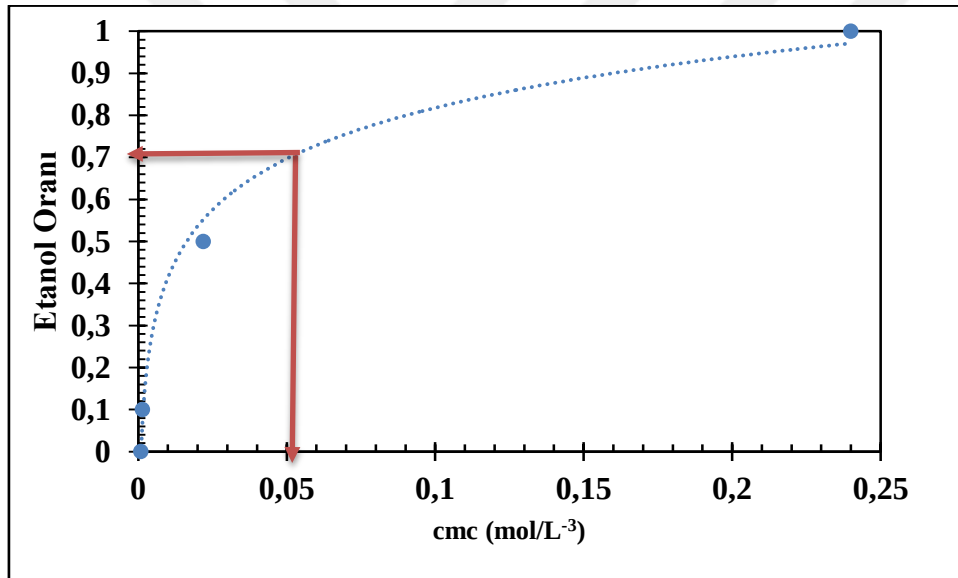
EK-2.(devam) SSK destek yapı sentezinde kullanılan malzemelerin miktarları

Çizelge 2.1. Farklı etanol/su oranlarında kritik misel konsantrasyonu

Etanol oranı	Kritik misel konsantrasyonu (mol/L ⁻³)
0	0.0009
0.1	0.0015
0.5	0.022
1.0	0.24

Toplamda kullanılan su miktarı=30 mL

KMK=1,53 x 10⁻³ mol CTAB/ 0,03 L= 0,051 mol/L olarak hesaplanır.



Şekil 2.1 Kritik misel konsantrasyonunun etanol miktarına göre değişimi

0,051 mol/L KMK karşılık gelen etanol oranı 0,7 değerine karşılık gelmektedir.

30 mL H₂O için x 0,7 mL =21 mL etanol olarak hesaplanmıştır.

EK-3. X-ışını kırınım desenleri ve dhkl değerlerinin tanımlanması

X-Işını difraktometresi ile kristal yapı üzerine X-ışınları düşürülmesiyle, ışınlar numunelerin yüzeyinden küçük geliş açılarıyla (θ) tam yansımaya uğrarlar ve aynı açıyı meydana getirerek yansılar (Şekil 3.1). X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanunun en basit şekli aşağıdaki formül ile verilir.

Yansıma açısı (θ) ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında

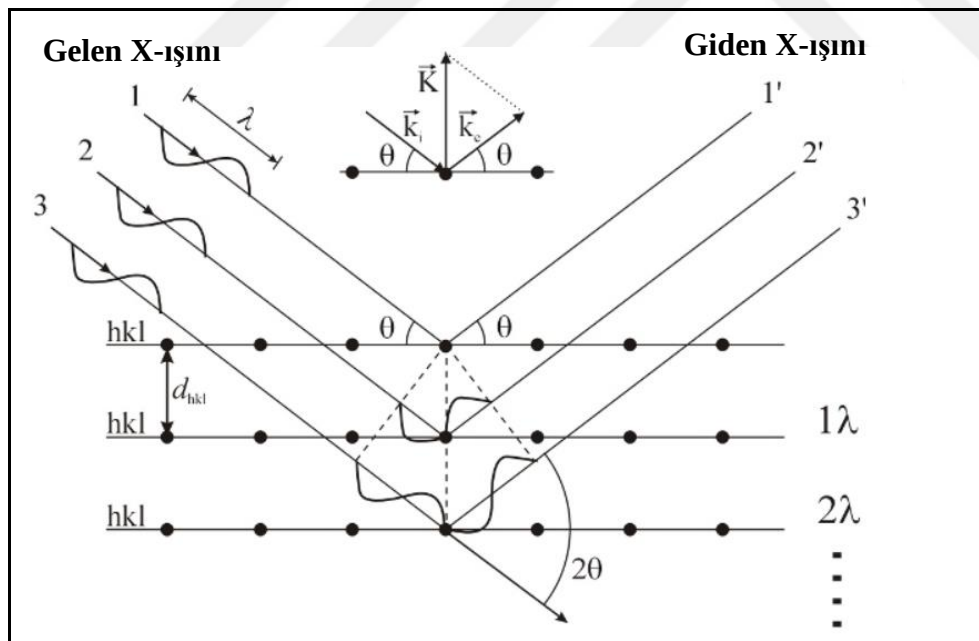
$n\lambda = 2d_{001}\sin \theta$ (Bragg eşitliği) Eş. 3.1 şeklinde ifade edilen bir bağıntı vardır.

θ = yansıma açısı

d_{001} = katmanlar arası uzaklık + tek katman kalınlığı (Å)

λ = kullanılan X-ışınının dalga boyu (Å) olarak ifade edilmektedir.

Bu eşitlikten yararlanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler (katmanlar arası) bulunur. Şekil 3.1’de X ışını kırınımı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.1. X-Işını kırınımının şematik gösterimi

Silika sütunlu kil destek yapısına ait örnek hesaplama:

$$2\theta = 1,96^\circ$$

$$n\lambda = 2d_{001}\sin \theta \text{ (Bragg eşitliği)}$$

$$d_{001} = (1 \times 0,15406) / (2 \times \sin 0,98) = 5,00 \text{ nm olarak bulunmuştur.}$$

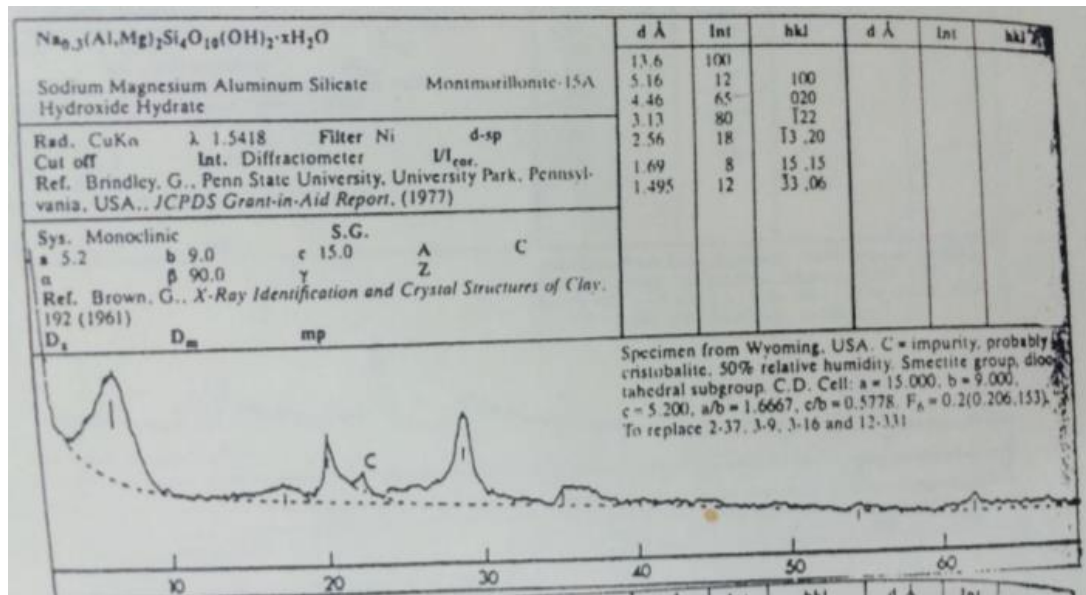
EK-3. (devam) X-ışını kırınım desenleri ve d_{hkl} değerlerinin tanımlanması

Kil minerallerinin yanında bulunan minerallere (safsızlıklar) ait hkl düzlemleri Çizelge 3.1’de, kuvars, kristobalit mineralleri ve montmorillonit kiline ait ASTM kartları yer almaktadır.

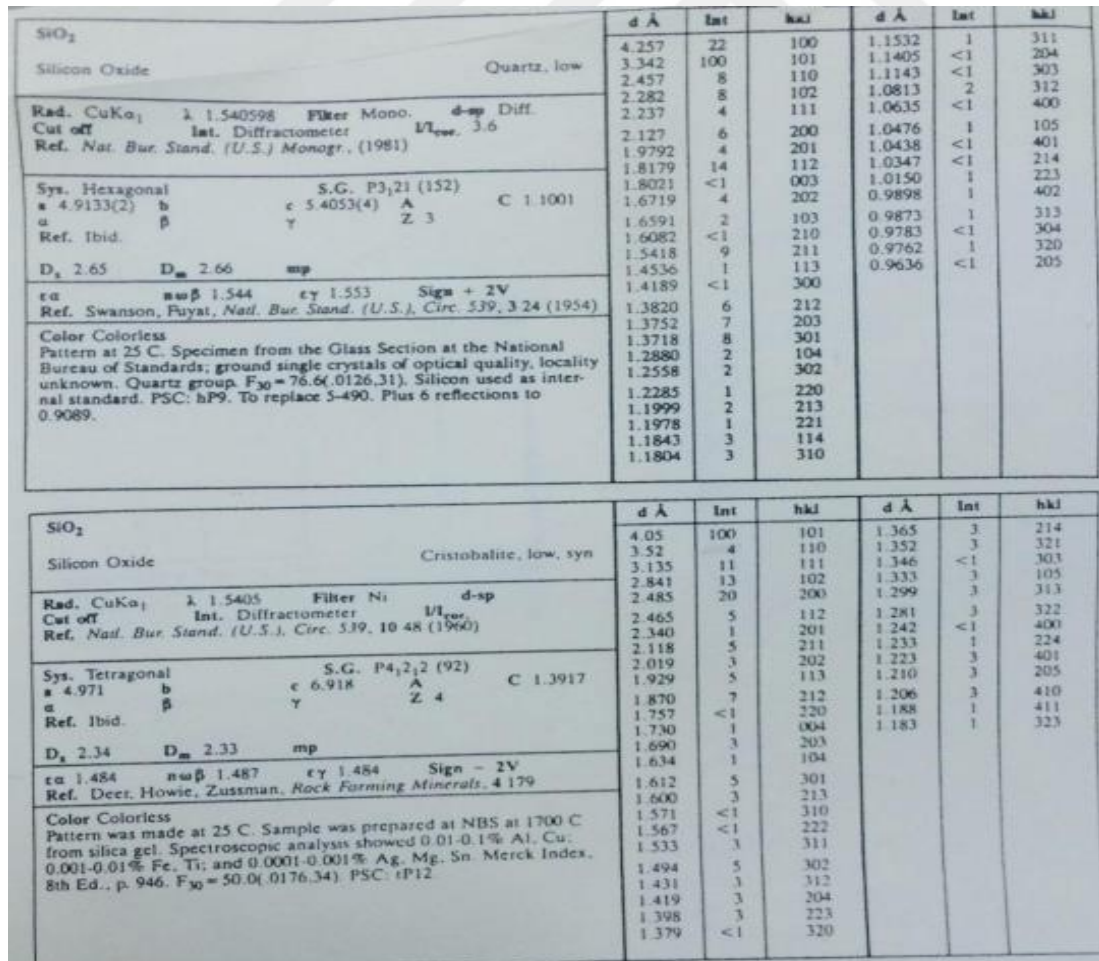
Çizelge 3.1. Kil Minerallerine ait X-Işını Kırınım Deseni Verileri [22]

Yapısı	hkl düzlemleri	SWy-2		
		2 θ	d_{001} , nm	%Pik şiddeti
Na ⁺	001	7,67	1,16	23,57
Muskovit		8,87	0,99	20,63
Albit (NaAlSi ₃ O ₈)	002	14,97	0,59	4,31
Ominelit (Fe ²⁺ _{0.9} Mg _{0.1} Al ₃ BSiO ₉)		18,41	0,48	10,36
Kristobalit (%46,74Si, %53,26O)	020	19,68	0,45	49,25
Kuvars (%46,7 Si, % 53,3 O)	100	20,84	0,42	18,95
Kuvars	011	26,63	0,33	100
Albit (NaAlSi ₃ O ₈)	014	27,98	0,32	7,04
Feldispat (Kalsit)	004	29,54	0,30	6,85
Kristobalit-(Dolomit)	102	31,45	0,28	3,17
Albite	200	35,00	0,26	15,04
Kuvars	110	36,51	0,25	6,15
Kuvars	012	39,47	0,23	8,97
Kuvars	111	40,26	0,20	4,20
Muskovite (KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) _{1.8} F _{0.2})	135	42,44	0,21	6,34
Kuvars	021	45,83	0,20	5,44
Kuvars	112	50,12	0,18	8,49
Kuvars	022	54,85	0,17	7,28
Kuvars	121	59,91	0,15	7,97
Muskovite	060	61,95	0,15	13,26
Kuvars	122	67,70	0,14	4,64
Kuvars	023	68,14	0,14	5,16

EK-3. (devam) X-ışını kırınım desenleri ve d_{hkl} değerlerinin tanımlanması



Şekil 3.1. Montmorillonit kili için hkl kartı



Şekil 3.2. SiO₂ (Kuars ve kristobalit) için hkl kartı

EK-4. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Numunelerin yüzey alan değerleri, gözenek hacimleri ve ortalama gözenek boyutlarının belirlenmesi sıvı azot sıcaklığında elde edilen azot adsorpsiyon/desorpsiyon verilerinin değerlendirilmesiyle bulunmuştur. Mikro gözenek yüzey alanlarının belirlenmesinde BET yöntemi ve t metot kullanılırken, mezo gözenek yüzey alanlarında BJH (desorpsiyon) metodu ($0,35 < P/P_0$) ve V-t metot kullanılmıştır. BET yönteminde tek nokta yüzey alanları $P/P_0=0,30$ değerindeki veri kullanılırken, çok nokta yüzey alanları için $0,05 < P/P_0 < 0,30$ aralığındaki veriler kullanılmıştır. V-t-metot ile dış yüzey alanı ve mikrogözenek yüzey alanı belirlenirken $0,35 < P/P_0 < 0,96$ aralığındaki veriler kullanılmıştır. İzoterm verileri kullanılarak mikro gözenek için $P/P_0=0,30$ 'daki sıvı hacmi, mezo gözenek için $P/P_0=0,96$ 'daki sıvı hacmi ve toplam gözenek hacmi için $P/P_0=0,97$ 'deki sıvı hacim değerleri hesaplanmıştır. Gözenek boyut dağılımları için mezogözenek bölgesinde BJH (desorpsiyon) metodu ile, mikrogözenek bölgesinde HK metodu kullanılarak çaplar belirlenmiştir.

BET (Brunauer, Emmett and Teller) Metodu

Katıların yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri olan bu metod Brauner, Emet ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemin fiziksel temeli katı yüzey üzerinde gaz adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Brunauer, Emet ve Teller tarafından geliştirilen izoterm çok tabakalı tutunma için BET denklemi olarak bilinir ve bu eşitlik 4.1'de verilmiştir [83, 91, 92]. Çok nokta BET yüzey alanını belirleyebilmek için, numune ağırlığı, kısmi basınç ve $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığındaki çeşitli kısmi basınçlardaki numune üzerinde adsorbe olmuş gazın ağırlığının, bilinmesi gerekmektedir [83, 91, 92].

$$\frac{1}{(m(P_0/P) - 1)} = \frac{(C - 1) P}{(m_m C) P_0} + \frac{1}{m_m C} \quad (\text{Eş. 4.1})$$

C = tutulan gaz-tutan katı arasındaki etkileşim enerjisinin fonksiyonu olan bir sabit

$m = P/P_0$ kısmi basıncında tutulan gazın ağırlığı

m_m = tek sütun tutunma için gerekli gaz ağırlığı

P = gaz karışımında bulunan tutulan gazın kısmi basıncı

EK-4. (devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

P_0 = soğutma banyosu (sıvı azot) sıcaklığında tutulan gazın doygun buhar denge basıncı

Çok nokta aralığı 0,05-0,35 kısmi basınç aralığında olacak şekilde $1/(m(P_0/P)-1)$ 'a karşı P/P_0 grafiğe geçirilir.

$$s = (C-1)/(m_m C) \quad (\text{Eş. 4.2})$$

$$i = 1/(m_m C) \quad (\text{Eş. 4.3})$$

$$m_m = 1/(s+i) \quad (\text{Eş. 4.4})$$

s =eğim

i =kayma

Numunenin toplam yüzey alanı (S_t) ve spesifik yüzey alanı (S) Eş. 4.4'ten bulunan m_m değeri kullanılarak Eş. 4.5 ve 4.6'da tanımladığı gibi hesaplanmaktadır.

$$S_t = \frac{m_m N A_{cs}}{M_a} \quad (\text{Eş. 4.5})$$

$S_t = m_m \times (3,483 \times 10^3)$, azot prob molekülü için denklem

A_{cs} = tutulan gaz molekülünün kesit alanı (azot için $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$)

M_a = tutulan gazın molekül ağırlığı

$$S = S_t / \text{numune ağırlığı} \quad (\text{Eş. 4.6})$$

m_m = tek tabaka halinde tüm yüzeyi kaplamak için gerekli gaz ağırlığı

N = Avagadro sayısı, $6,023 \times 10^{23}$

Çizelge 4.1'de D1/14-R numunesine ait çok nokta BET yüzey alanı verileri verilmiştir.

İzoterm verileri kullanılarak çizilen grafik Şekil 4.1'de yer almaktadır.

Verilere göre:

$P/P_0 = 0,0492$; $V_{gaz} = 191,43 \text{ cm}^3/\text{g}$

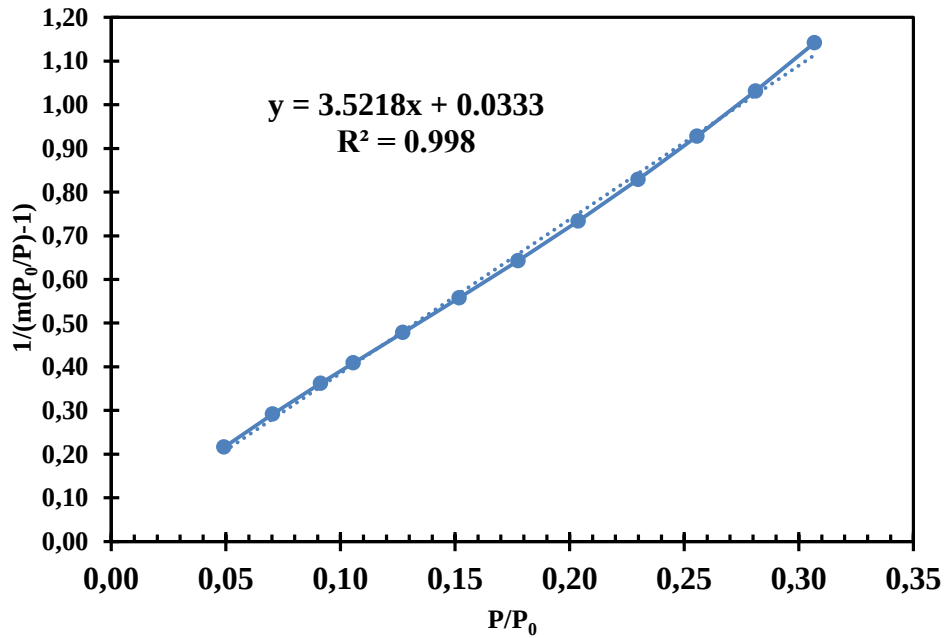
$$m = \frac{P_0 V_{ab} M}{R T_a} \quad (\text{Eş. 4.7})$$

EK-4. (devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

$$m = \frac{(1(atm) \times V_{ads} \left(\frac{cm^3}{g} \right) \times 28 \left(\frac{g}{mol} \right))}{82,1 \left(\frac{cm^3}{Kmol} \right) \times 273(K)} = 1,24 \times 10^{-3} \times 191,43 = 0,240 \text{ g}$$

Çizelge 4.1. D1/14-R numunesine ait BET yüzey alanı verileri

P/P ₀	Adsorplanan hacim (V _{gaz}) (cm ³ /g)	1/(m((P ₀ /P)-1))
4,92E-02	191,43	2,16E-01
7,04E-02	207,79	2,92E-01
9,14E-02	222,20	3,62E-01
1,06E-01	231,16	4,09E-01
1,27E-01	243,83	4,79E-01
1,52E-01	256,87	5,58E-01
1,78E-01	268,74	6,43E-01
2,04E-01	279,11	7,34E-01
2,30E-01	288,10	8,29E-01
2,56E-01	296,11	9,28E-01
2,81E-01	303,45	1,03E+00
3,07E-01	310,18	1,14E+00



Şekil 4.1.D1/14-R numunesine ait $1/(m(P_0/P)-1) - (P/P_0)$ grafiği

EK-4. (devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

$$\frac{1}{(m\left(\left(\frac{P_0}{P}\right) - 1\right))} = \frac{1}{(0,240\left(\left(\frac{1}{0,0492}\right) - 1\right))} = 0,215$$

D1/14-R numunesine ait çok nokta BET yüzey alanı değeri Eş. 4.2 ve Eş. 4.3'te yer alan formüller kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$m_m = 1/(s+i) = 1/(3,5218+0,0333) = 0,281$$

$$S_t = (m_m \times (3,48 \times 10^3)) = 0,281 \times 3480 = 977,88 \text{ m}^2/\text{g}$$

V-t Metot

Mikrogözenek hacimlerinin belirlenmesinde V'ye karşılık gelen t grafiğinin ilk eğimi çizilerek V-t metodu kullanılmaktadır. Bu method de-Boer, Halsey ve Carbon Black gibi çeşitli denklemler ile uygulanabilmektedir. Adsorbe edilen katmanı (Å) veya çoklu katman kalınlığının genişliğini temsil eden t statik ortalama kalınlığın (t) hesaplanma yöntemidir. Bu yöntemde, adsorbe edilmiş faz, katı yüzey üzerinde sıvı yapıştırılmış bir film olarak ele alınmaktadır. Bu model çok katmanlı bir adsorpsiyon için geçerlidir.

Mikro gözeneklere veya mezogözeneklere sahip olmayan adsorbanlar için adsorpsiyon izoterminin öncelikle normalleştirilmesi gerekmektedir. Adsorplanan miktara karşılık gelen kalınlık, t, aşağıdaki ilişkiyle hesaplanabilir [83, 90, 91]:

$$t = \frac{n_a}{N_m} d_0 \quad (\text{Eş. 4.8})$$

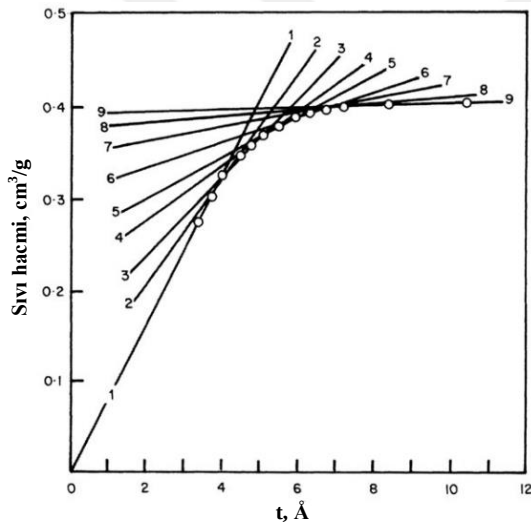
d_0 , tek tabakanın etkili kalınlığını simgelemektedir. Daha önce yapıldığı gibi, yüzey sıvı filminin eşit genişlik olarak kabul edildiğini varsayarak, t ve yoğun sıvı adsorbatıyla aynı yoğunlukta, ρ_L 'ye eşit olmaktadır.

$$d_0 = \frac{M}{\sigma N_A \rho_L} \quad (\text{Eş. 4.9})$$

EK-4. (devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

N_A ve σ sırasıyla Avogadro sayısı ve kesit alanıdır. Örneğin; 77 K'de N_2 için $\sigma(N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$, $MW(N_2) = 28,1 \text{ g/mol}$ ve $\rho_L(N_2) = 0,809 \text{ g/cm}^3$ alınarak $d_0 = 0,354 \text{ nm}$ elde edilir.

de Boer ve Lippens deneysel olarak, farklı gözenekli oksitlerin 77 K'de azotun t 'ye karşı ölçülmesi sonucunda elde ettikleri t -eğrisinin benzerliğinden dolayı bir "evrensel çok katmanlı kalınlık eğrisinin" varlığını göstermiş fakat pratikte, "evrensel çok katmanlı kalınlık eğrisi" kabul edilmemiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. V-t eğrisi [83]

Tersine, örneğin, t ve x^{-1} arasındaki aşağıdaki ilişkiler t -eğrisini oluşturmak için kullanılmaktadır.

$$X = \frac{P}{P_0} \quad (\text{Eş. 4.10})$$

$$t = 3,54 \left(\frac{5}{2,303 \log \left(\frac{P_0}{P} \right)} \right)^{1/3} \quad (\text{Eş. 4.11})$$

EK-4. (devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Halsey denklemi, 77 K'de N₂ için geçerlidir; ya da de Boer tarafından kullanılan denklem:

$$t = \left(\frac{13,99}{\log \frac{P}{P_0} + 0,034} \right)^{1/2} \quad (\text{Eş. 4.12})$$

Denklem genelleştirildiğinde:

$$t = a \left(\frac{1}{\ln \left(\frac{P}{P_0} \right)} \right)^{1/b} \quad (\text{Eş. 4.13})$$

Diğer adsorbe durumdaki maddeler ve/veya sıcaklıklar için geçerli olup, bu değerler, 77 K'de N₂ için a = 6,053 ve b = 3'tür. Tüm denklemlerde P, denge adsorpsiyon basıncıdır ve P₀, adsorpsiyon deneyinin T sıcaklığında adsorbe edilebilir maddenin buhar basıncıdır.

t method yönteminde mikro gözenek hacmi, ikincil gözenek alanı ve dış yüzey alanının hesaplanması için n_a' ya karşı t grafiğinin çizilmesi gerekmektedir. Mikro gözenekli hacim (W) ve dış yüzey alan (S) değerlerinin hesaplanması için de t method kullanılmaktadır. Doğrusal eğriye uymayan noktalar ortadan kaldırıldıktan sonra aşağıdaki denklem kullanılarak lineer regresyon gerçekleştirilir.

$$y = n_a = Rt + N_A = mx + b \quad (\text{Eş. 4.14})$$

Kayma (b = N_A) ve eğim (m = R) hesaplanır. Kayma değeri mikro gözenekli hacmi (W^{MP}) ile ilişkili olmakta ve Gurvisch kural aşağıdaki denklemde uygulanacak olursa:

$$W^{MP} = N_A V_L \quad (\text{Eş. 4.15})$$

Bu denklemde V_L, adsorpsiyon deneyinin T sıcaklığındaki sıvı fazda adsorbe edilebilir maddenin molar hacmidir ve mikro gözenek hacmi hesaplanır.

Dış yüzey alanı ise:

$$S = R \times V_L \quad (\text{Eş. 4.16})$$

$$n_a V_L = R V_L t + N_A V_L \quad (\text{Eş. 4.17})$$

EK-4. (devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

$$RV_L t = St \quad (\text{Eş. 4.18})$$

Bu terim, dış yüzeydeki adsorpsiyonun tüm adsorbe edilmiş fazın hacmine olan katkısına eşittir.

Gözenek şeklini belirleyebilmek için, adsorbsiyon ve desorbsiyon izotermlerinin oluşturduğu histeresis diagramını incelemek gerekmektedir. Adsorbsiyon düz bir yüzeyde olursa, adsorblanmış, tabakanın kalınlığı kısmi basıncın fonksiyonudur [83]. t-grafiğinin kullanımıyla ilgili örnek aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.2. D1/14-R numunesine ait de Boer denklemi ile belirlenmiş t-metot verileri

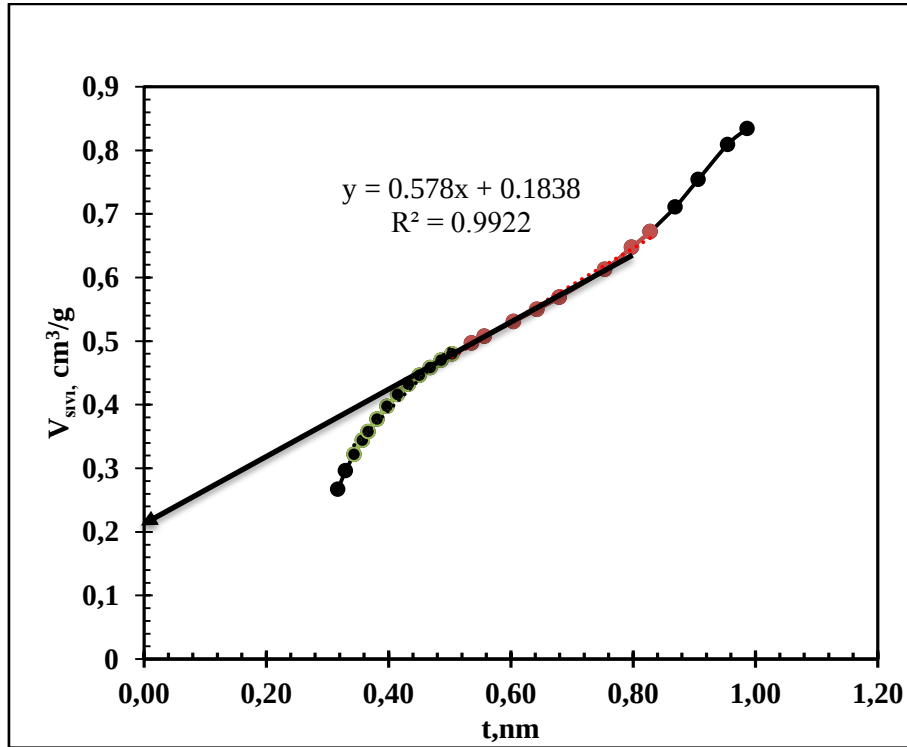
P/P ₀	t, nm	V _{gaz} , cm ³ /g	V _{sıvı} , cm ³ /g	P/P ₀	t, nm	V _{gaz} , cm ³ /g	V _{sıvı} , cm ³ /g
3.00E-02	3.00E-01	172.624	0.267254	3.52E-01	5.36E-01	321.232	0.497327
4.92E-02	3.23E-01	191.438	0.296382	3.82E-01	5.56E-01	327.934	0.507703
7.04E-02	3.43E-01	207.797	0.321709	4.48E-01	6.05E-01	342.871	0.530829
9.14E-02	3.61E-01	222.208	0.34402	5.01E-01	6.47E-01	355.149	0.549837
1.06E-01	3.72E-01	231.164	0.357885	5.50E-01	6.91E-01	367.487	0.568939
1.27E-01	3.88E-01	243.834	0.377501	6.49E-01	7.95E-01	395.726	0.612658
1.52E-01	4.05E-01	256.876	0.397692	7.07E-01	8.70E-01	418.283	0.647581
1.78E-01	4.22E-01	268.745	0.416068	7.46E-01	9.32E-01	434.225	0.672262
2.04E-01	4.39E-01	279.115	0.432122	7.99E-01	1.03E+00	459.339	0.711143
2.30E-01	4.56E-01	288.103	0.446038	8.46E-01	1.15E+00	487.211	0.754294
2.56E-01	4.73E-01	296.118	0.458446	9.06E-01	1.35E+00	522.691	0.809224
2.81E-01	4.89E-01	303.452	0.469801	9.46E-01	1.55E+00	539.059	0.834565
3.07E-01	5.06E-01	310.181	0.480218				

de Boer denklemi (Eş. 4.10) kullanılarak tabaka kalınlıkları hesaplanmış (Çizelge 4.2) ve P/P₀'ın 0,946 olduğu nokta için bu hesaplama ait bir örnek (adsorplanan sıvı hacmi 0,834 cm³/g) yapılmış ve aşağıda verilmiştir.

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right) + 0,034}} = 1,55 \text{ nm}$$

EK-4. (devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Şekil 4.2’de ise D1/14-R numunesine ait V-t grafiği çizilmiş ve eğim ve kesme noktaları denklemlerle verilmiştir. Bu doğrunun eğiminden dış yüzey alanı hesaplanırken, eğim değerinden mikrogözenek hacmi belirlenmektedir.



Şekil 4.2. D1/14-R numunesine ait V-t grafiği

Bu grafiğin eğiminden bulunan değer birim düzeltmek amacıyla 10^3 ile çarpıldığında, dış yüzey alan $578,0 \text{ m}^2/\text{g}$ (olarak bulunurken, grafiğin eğimi ($0,18 \text{ cm}^3$ sıvı/g) mikrogözenek hacmini vermektedir.

BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metodu

de Boer yaklaşımı (Eş. 4.12) ve Kelvin yarıçapı (Eş. 4.14) denklemleri kullanılarak sıvı azot kalınlığı (t), $0,05 < P/P_0 < 0,96$ aralığında yarıçapı ($r_p = t + r_k$) hesaplanmıştır [83].

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-2\gamma V_m \cos Q}{RT r_k} \quad (\text{Eş. 4.19})$$

EK-4. (devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

P = kanal ya da gözenek içinde adsorplanan gaz ile denge halindeki doymuş buhar basıncı

P_0 =adsorplanan gazın doymuş buhar basıncı

R = gaz sabiti, $8,314 \times 10^7$ erg/(°Cmol)

r_k = kanal ya da gözenekğin Kelvin yarıçapı

t = adsorplanmış tabaka kalınlığı

T = sıvı azot sıcaklığı, (77 K)

V_m = sıvı azotun molar hacmi, $34,7 \text{ cm}^3$

γ = kaynama noktasındaki yüzey gerilimi; $8,85 \text{ erg/cm}^2$, $-195,8^\circ\text{C}$

θ = azotun değme açısı, genellikle 0° olarak alınır, $\cos 0^\circ = 1$

Kelvin denklemi kelvin yarıçapını verecek şekilde düzenlenirse [90]

$$r_k = 4,146(\text{\AA}) / (\log(P_0/P)) \quad (\text{Eş. 4.20})$$

r_k yoğunlaşmanın olduğu kanal yarıçapını ifade etmektedir. Bu yarıçap değeri gerçek gözenek yarıçapını ifade etmemekte ve gözenekte yoğunlaşma başlamadan önce gözenek duvarlarında adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Başka bir deyişle, desorpsiyon süresince, buharlaşma başladığında gözenek duvarı üzerinde adsorplanmış tabaka bulunur.

Gözenek yarıçapı r_p :

$$r_p = r_k + t \quad (\text{Eş. 4.21})$$

r_p = gerçek gözenek yarıçapı, $\text{\AA}$

r_k = Kelvin yarıçapı, $\text{\AA}$

Horváth-Kawazoe (HK) metodu

Horváth-Kawazoe (HK) yöntemi yardımıyla azot adsorpsiyon izoterminin düşük kısmı basınç bölgesindeki veriler kullanılarak mikro gözeneklerin gözenek boyut dağılımı ile ilgili bilgi elde edilebilir. HK yaklaşımı karbon moleküler elekleri ve aktif karbon vb. gibi boş gözeneklere dolduran bir akışkanın istatistiksel analizine dayanmaktadır [83].

HK yöntemi, Everett ve Powl'in çalışmalarına dayanmaktadır. İki grafitli karbon tabaka düzlemleri arasında bulunan gözenekte absorbe olmuş gaz atomları için potansiyel enerji profillerini hesaplamışlardır.

EK-4. (devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

İki tabakanın çekirdeği arasında bulunan ayırım ℓ ile tanımlanmıştır. Adsorplanmış akışkan, adsorban-adsorbat etkileşimlerinin karakteristiği olan ortalama potansiyel alandan etkilenmiş yığın akışkan olarak kabul edilmektedir [90]. Ortalama alan terimi, güçlü uzamsal bağıllık sergileyebilen adsorbat ile adsorbent molekül arasındaki potansiyel etkileşimlerin ortalama düzenli potansiyel bir alanla değiştirildiğini gösterir. Horvath ve Kawazoe termodinamik argümanları kullanarak, bu ortalama potansiyel ile ilişkili olarak adsorpsiyonun serbest enerjisindeki değişimi ile doldurma basıncı ve etkili gözenek genişliği arasında bir ilişki bulmuştur. Bu ilişkideki d_a adsorban molekülün çapıdır.

$$d_p = \ell - d_a \quad (\text{Eş. 4.22})$$

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{N_A}{RT} x \frac{N_S A_S + N_A A_a}{\sigma^4 (1 - 2d_0)} x \left[\frac{\sigma^4}{3(1 - d_0)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(1 - d_0)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d_0)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d_0)^9} \right] \quad (\text{Eş. 4.23})$$

d_0 , σ , A_s ve A_a parametreleri aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanabilir:

$$d_0 = \frac{d_a + d_s}{2} \quad (\text{Eş. 4.24})$$

$$\sigma = \left(\frac{2}{5}\right)^{1/6} x d_0 \quad (\text{Eş. 4.25})$$

$$A_s = \frac{6m_e c^2 a_s a_a}{\frac{a_s}{x_s} + \frac{a_a}{x_a}} \quad (\text{Eş. 4.26})$$

$$A_s = \frac{3}{2} m_e c^2 a_a x_a \quad (\text{Eş. 4.27})$$

A_a = Kirkwood-Mueller adsorbe edici (adsorptive) sabiti

A_s = Kirkwood-Mueller adsorban sabiti

$d_0 = (d_s + d_a)/2$: adsorban ve adsorbe edici molekülleri arasındaki mesafe

d_a = bir adsorbe edici molekül mesafesi

N_a = adsorban birim alanına (m^2) karşı atomların sayısı

N_A = adsorban birim alanına (m^2) karşı adsorbe edici moleküllerinin sayısı

m = elektronun kütlesi

EK-4. (devam) Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

c = ışık hızı

α_s = adsorbanın polarizitesi

α_a = adsorbe edilmiş maddenin polarizitesi

σ = Sıfır etkileşim enerjisinde iki molekül arasındaki mesafe

X_s = Adsorbanın manyetik etkilenebilirliği

X_a = Adsorbe edicinin manyetik etkilenebilirliği

Eş. 4.7'e göre, belirli boyut ve şekildeki mikro gözeneklerin doldurulması, karakteristik belli bir kısmi basınçta gerçekleşmektedir. Bu karakteristik basınç doğrudan adsorban-adsorbe edicinin etkileşim enerjisi ile ilişkilidir. Saito ve Foley, zeolitlerin 87 K'de argon adsorpsiyon izotermelerinde etkili gözenek boyut dağılımlarının hesaplanması için HK yöntemini genişletmiştir.

EK-5. ATR Ünitesi ile Gerçekleştirilen FTIR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen örneklerde Si/kil oranlarının yüksek olması Si bağlarında gözlenen değişimin incelenmesi gereksinimini doğurmuştur. DRIFT hücresi kullanımı ile yapılan çekimlerde KBr seyrelmesi (numune/kil = $\sim 1/100$) geçirgenliği etkilediği için silika bağlarının sağlıklı değerlendirilmesi amacıyla ATR (Attenuated Total Reflectance) ünitesi kullanılarak FTIR analizleri de yürütülmüştür. ATR ünitesi, numunelerin doğal hallerinin de analiz edilebilmesi için kullanılmakta ve çok katmanlı, düzensiz şekilli, sert katıların bile analiz edilebilmesine olanak sağlamaktadır.

Numunelerin ATR ünitesi ile elde edilen FTIR spektrumları Şekil 5.1.'de verilmektedir. SSK destek yapıların FTIR analizlerinde en belirgin olarak gözlenen pik Si-O bölgesine ait $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenen piktir. APTES/TEOS molar oranı fazla olan numunelerde bu bölgedeki pik şiddetlerinde artış gözlenmiştir. En yüksek pik şiddeti APTES/TEOS molar oranı 1/4 olan ve silika kaynağı modifikasyonu manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiş olan D1/4-R numunesinde görülmektedir. APTES/TEOS molar oranları 1/14 ve 1/4 olan numuneler kıyaslandığında (D1/14-R, D1/4-R) APTES miktarı fazla olan için D1/4-R numunesinin pik şiddetinin daha fazla olduğu görülmüş ve yapıdaki Si-O bağlarının şiddetinin APTES miktarı arttıkça arttığı görülmüştür. Si-O bağlarının şiddetinin çok olmasının yanısıra bazal mesafe aralığının da D1/14-R numunesine göre fazla olması, silika kaynağı modifikasyonu sonucunda oluşan yapının kil katmanları arasına girdiğini kanıtlamıştır [61, 76]. APTES/TEOS molar oranı 1/14 olan manyetik karıştırıcıda silika kaynağı modifikasyonu gerçekleştirilen D1/14-R ve APTES, TEOS karışımına kritik misel konsantrasyonu elde edilecek şekilde etanol ilave edilen D1/14_{17E}-R numunesi kıyaslandığında etanol kullanımıyla oluşan pik şiddetinde üçte bire yakın artış gözlenmiştir. Bu durum kritik misel konsantrasyonunda etanol kullanımıyla APTES ve TEOS arasındaki etkileşimlerin artıp modifikasyonun daha başarılı olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde etanol kullanılarak ultrasonik banyoda silika kaynağı modifikasyonu yürütülen numunelerde de (U1/14_{17E}-15-R ve U1/14-15-R) etanol kullanımıyla bu pik şiddetinde artış gözlenmiştir. Si-O bağlarının şiddetindeki artış etanol kullanımına bağlı olarak TEOS'un hidroliz reaksiyonun hızlanmasından kaynaklanabilir. Ultrasonik banyodaki pik şiddetleri manyetik karıştırıcıda elde edilen pik şiddetlerinden düşük gözlenmiştir, her iki numunede de etanol kritik misel konsantrasyonunda kullanılmasına rağmen manyetik karıştırıcıda silika modifikasyonu yürütüldüğünde daha

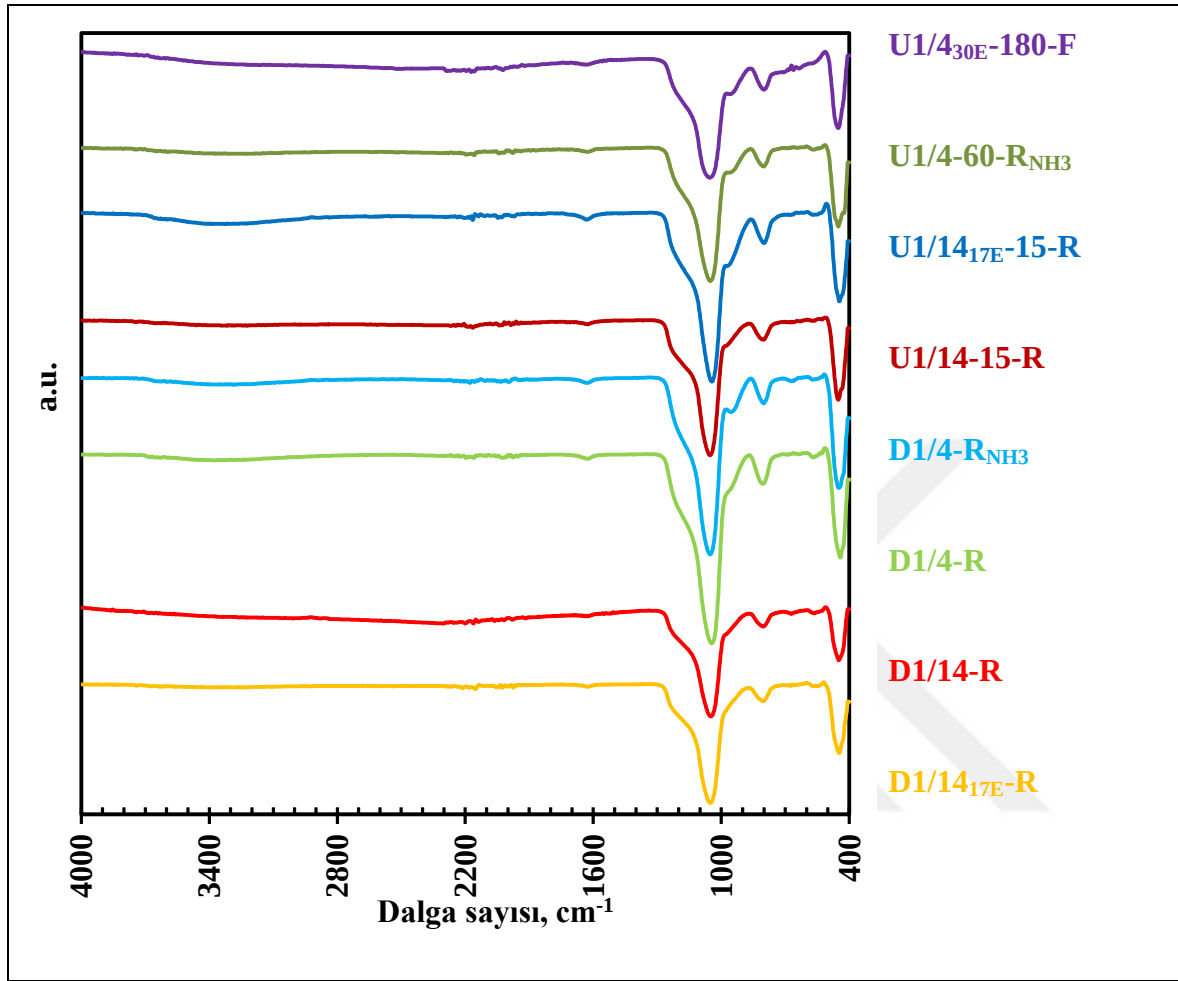
EK-5. (devam) ATR Ünitesi ile Gerçekleştirilen FTIR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

iyi sonuçlar elde edildiğini öne çıkarmıştır. Si-O bağlarının şiddetinin fazla olmasının sebebi kullanılan modifikasyon yöntemi olabileceği gibi ultrasonik banyoda APTES, TEOS ve etanolün 15 dakika etkileşime bırakılması olabilir. D1/4-R_{NH3} ve D1/4-R numuneleri kıyaslandığında amonyak kullanımıyla bu pik şiddetlerinde belirgin azalma gözlenmiş ve XRD analizlerinden elde edilen sonuçlarla uyumlu bulunmuştur. SSK destek yapıların sentezinde amonyak ilavesiyle TEOS'un hidrolizinin hızlandırılması sağlanır böylece kil katmanları arasından akması engellenir.

Bu sentezde kullanılan amonyak ilavesi yapıdaki hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarını hızlandırarak oluşan parçacığın boyutlarını büyütmesi beklenirken bu yapıda tersi bir etkiye sebep olduğu görülmüştür. Kilin yapısında bulunan kristobalitten kaynaklanan Si-O gerilimini temsil eden 796 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik şiddeti de 1000 cm⁻¹ civarındaki davranışla uyumlu olarak aynı şekilde artan APTES miktarıyla artış göstermiştir.

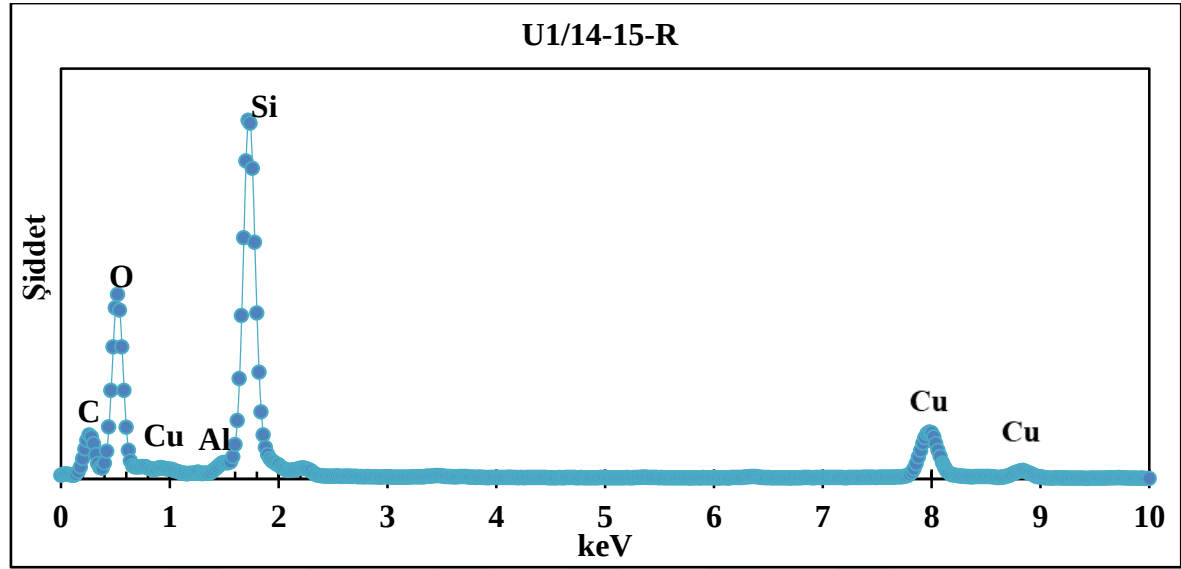
Adsorbe edilmiş moleküler suyun O-H bükülme titreşimi 1627 cm⁻¹ civarında çok belirgin olmasa da bütün numunelerde gözlenmiştir. Yüzeyde bulunan silanol gruplarının arasındaki etkileşimden kaynaklanan hidrojen bağlarını temsil eden 3200-3400 cm⁻¹ civarındaki pikler sentezlenen örneklerde gözlenememiştir [81, 90].

EK-5. (devam) ATR Ünitesi ile Gerçekleştirilen FTIR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

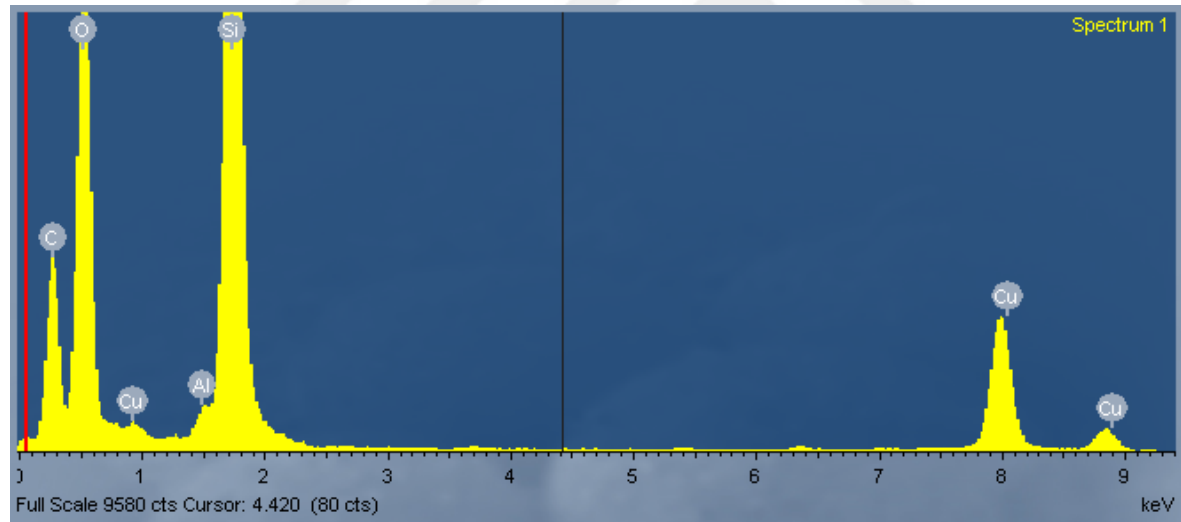


Şekil 5.1. SSKdestek yapıların FTIR spektrumları

EK-6. EDS Spektrumları ve Grafiklerinin Orjinal Halleri

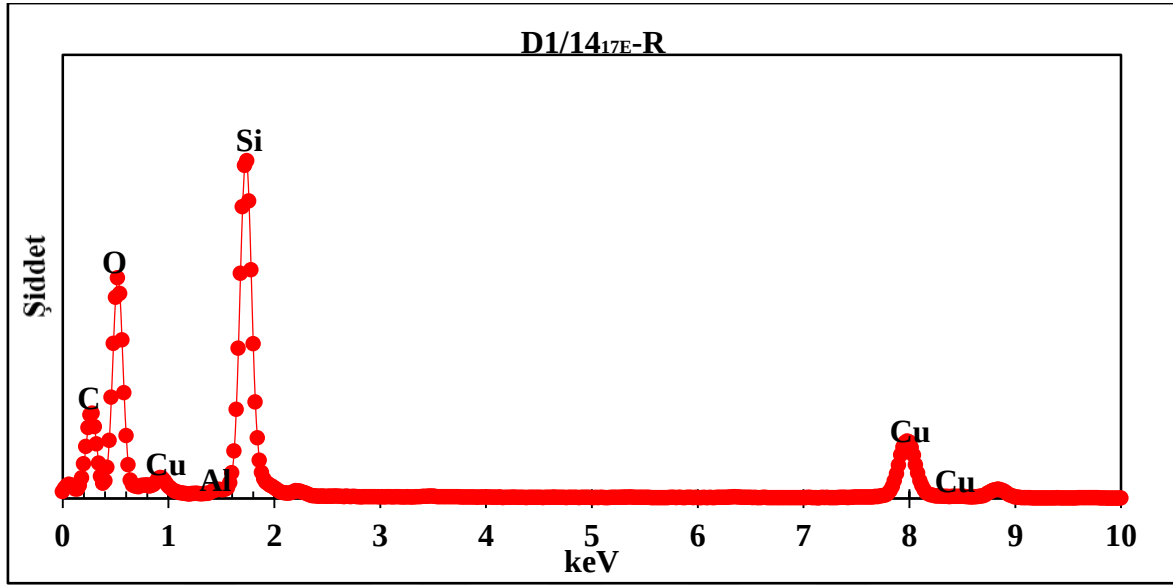


Şekil 6.1. U1/14-15-R numunesine ait EDS spektrumu grafiği

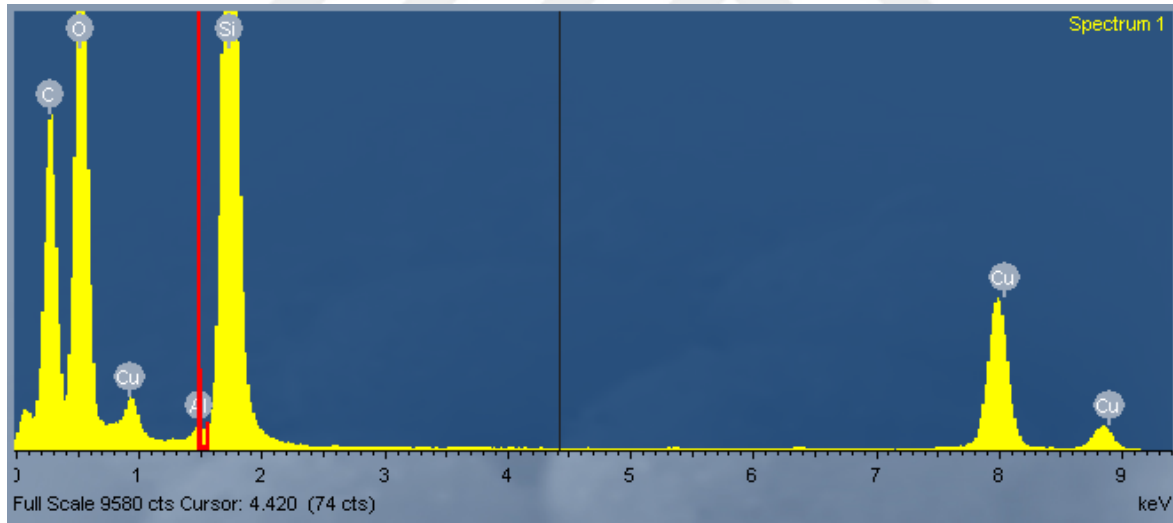


Resim 6.1. U1/14-15-R numunesine ait EDS spektrumu grafiği

EK-6. (devam) EDS Spektrumları ve Grafiklerinin Orjinal Halleri



Şekil 6.2. D1/14_{17E}-R numunesine ait EDS spektrumu grafiği



Resim 6.2. D1/14_{17E}-R numunesine ait EDS spektrumu grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TÜZÜN, Dilan
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 01.01.1994, Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 535 765 93 44
 e-mail : dlntzn@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	2016
Lise	Mustafa Azmi Doğan Anadolu Lisesi	2012

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
--	--	--

Yabancı Dil

İngilizce, Fransızca

Yayınlar

Tüzün, D. (2019, 28-29 June). *Silica modification of new types silica pillared clays*. Paper presented at the Second International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019), Ankara, Turkey.

Hobiler

Film izlemek, kitap okumak, farkındalık egzersizleri yapmak



GAZİ GELECEKTİR...