

**T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DÜZENLİ MEZOGÖZENEKLİ KARBON NANOMALZEMELERİN  
SENTEZİ VE UYGULAMA ALANLARI**

**GÜLCE ÇAKMAN**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**SAMSUN  
2017**

**Her hakkı saklıdır.**

## TEZ ONAYI

Gülce ÇAKMAN tarafından hazırlanan “Düzenli Mezogözenekli Karbonların sentezi ve Uygulama Alanları” adlı tez çalışması 13/01/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** Doç. Dr. Feza GEYİKÇİ  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

### Jüri Üyeleri

**Başkan** Prof. Dr. Fatma Suna BALCI  
Gazi Üniversitesi  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Üye** Doç. Dr. Feza GEYİKÇİ  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Üye Yrd.** Doç. Dr. Berker FIÇICILAR  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../20..**

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK  
**Enstitü Müdürü**

## ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.



13/01/2017

Gülce ÇAKMAN

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### DÜZENLİ MEZOGÖZENEKLİ KARBON NANOMALZEMELERİN SENTEZİ VE UYGULAMA ALANLARI

Gülce ÇAKMAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Feza GEYİKÇİ

Karbonlar yüksek yüzey alanına, yüksek termal ve mekanik dayanıklılığa sahip olmasından dolayı katalizör destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda PEM yakıt pillerinde iyonik iletkenliği arttırmak ve kütle limitasyonlarını azaltmak için karbon katalizör kullanımı yaygınlaşmıştır. Bu çalışmada amaç PEM yakıt pillerinde kullanılmak üzere düzenli mezogözenekli karbon sentezlemektir. Karbon sentezinde kullanılacak şablon yapıyı oluşturmak için sentez koşulları değiştirilerek SBA-15 ve MCM-48 silika yapıları sentezlenmiştir. SBA-15 için sıcaklık 35°C-45°C arasında, yaşlandırma süresi 24-72 saat arasında, TEOS miktarı da literatür değeri ve 20% fazlası olarak seçilmiştir. MCM-48 için ise hidrotermal sentez, oda sıcaklığında sentez ve çift şablonlu sentez yöntemleri kullanılmıştır. Sentezlenen örneklerden hekzagonal yapıya ve yüksek yüzey alanına sahip SBA-15 ve kübik yapıya sahip MCM-48 numunelerinden CMK-3 ve CMK-1 yapılarına geçilmiştir. Son aşamada ise CMK-3 karbonuna mikrodalga yöntemi ile platin eklenerek katalizör sentezlenmiştir. Tüm numunelerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri incelenmiştir. SBA-15 ve MCM-48 numunelerinin BET yüzey alanları sırasıyla 562-753 m<sup>2</sup>/g ve 797-1103 m<sup>2</sup>/g arasında değişirken, BJH metoduyla hesaplanan gözenek boyutları sırasıyla 3,28-4,21 nm ve 1,53-1,91 nm arasındadır. Yüksek yüzey alanı ve düzgün gözenek boyut dağılımına sahip numunelerin XRD sonuçları incelenmiştir. SBA-15 ve CMK-3'ün hekzagonal yapıya, MCM-48 ve CMK-1'in ise kübik sisteme sahip olduğu görülmüştür. EDS ve TGA sonuçları incelendiğinde karbon desteğine 18,5% oranında platin katıldığı görülmüştür.

Ocak 2017, 94 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** SBA-15, MCM-48, CMK-3, CMK-1, Pt/C katalizörü



## ABSTRACT

Master's Thesis

### THE SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF ORDERED MESOPOROUS CARBON NANOMATERIALS

Gülce ÇAKMAN  
Ondokuz Mayıs University  
Graduate School of Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Feza GEYİKÇİ

Carbon is used as catalyst support material because of its high surface area, high thermal and mechanical strength. In recent years, the use of carbon catalysts has become widespread to increase ionic conductivity and reduce mass limitations in PEM fuel cells. The purpose of this work is to synthesize ordered mesoporous carbon for use in PEM fuel cells. SBA-15 and MCM-48 silica structures were synthesized by changing the synthesis conditions to form a template for use in carbon synthesis. For SBA-15, the temperature was between 35°C-45°C, the aging time was between 24-72 hours, the amount of TEOS was the literature value and 20% more. For MCM-48, hydrothermal synthesis, room temperature synthesis and co-template synthesis methods were used. From the synthesized samples, SBA-15 with hexagonal structure and MCM-48 with cubic structure and have the highest surface area were used as template for CMK-3 and CMK-1 structures. At the last stage, platinum was added to CMK-3 and CMK-1 carbons and the catalyst was synthesized by microwave method. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of all samples were investigated. The BET surface areas of the SBA-15 and MCM-48 samples range from 562-753 m<sup>2</sup>/g and 797-1103 m<sup>2</sup>/g, respectively. The pore sizes calculated by the BJH method are 3.28-4.21 nm and 1.53-1.91 nm respectively. XRD results of samples with high surface area were investigated. SBA-15 and CMK-3 are hexagonal, while MCM-48 and CMK-1 have a cubic system. When EDS and TGA results are examined, it was seen that 18.5% of platinum in carbon support.

January 2017, 94 pages

**Keywords:** SBA-15, MCM-48, CMK-3, CMK-1, Pt/C catalyst



## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca bana yol gösteren, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her türlü bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli Hocam Doç. Dr. Feza GEYİKÇİ'ye;

Çalışmalarım boyunca değerli katkılarıyla beni yönlendiren, iyi bir çalışma ortamı sağlayan ve değerli tecrübelerinden yararlandığım sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Berker FIÇICILAR'a;

Tez savunma jurim olan, değerleri fikirleri ile bana yol göstren sayın Hocam Prof. Dr. Suna BALCI'ya;

Yüksek lisansım boyunca her anımda yanımda olan, gerek deneylerimde gerekse zor zamanlarımda beni hep destekleyen, iş hayatımın eğlenceli olmasını sağlayan oda arkadaşım Nahide NARİN ÖĞEN'e;

Tez yazım sürecimde bana yardımcı olan ve beni motive eden arkadaşım Mukaddes Candan KARAEYVAZ'a ve desteklerini her zaman hissettiğim arkadaşlarım Buğçe ÖZOĞUL ve Handan AKÜLKER'e;

Uzakta olsalar da aslında her zaman yanımda olan ve beni her konuda cesaretlendiren Berfin KARAKEÇİLİ, Damla USER, Ece ÖZTÜRK, Ege TUNA, Nazlı ÜNAL ve Pınar BOZ'a;

Ve tüm yaşamım ve okul hayatım boyunca maddi manevi her konuda beni sonuna kadar destekleyen, hiçbir zaman yalnız bırakmayan, hayatımdaki her zorluğu yardımlarıyla aştığım başta Burhan OLGUNSOY, Gülseren OLGUNSOY ve annem Şafak OLGUNSOY ÇAKMAN olmak üzere sevgili aileme;

Sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, PYO.MUH.1904.15.019 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Ocak 2017, SAMSUN

Gülce Çakman



## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİ.....	3
2.1. Gözenekli Malzemeler.....	3
2.2. M41S ve SBA-n Malzemeleri.....	6
2.2.1. SBA-15 (Santa Barbara Amorphous No:15).....	10
2.2.2. MCM-48.....	11
2.3. Karbon Yapılar.....	12
2.3.1. CMK-1.....	15
2.3.2. CMK-3.....	16
2.4. Karbon Yapılı Malzemelerin Kullanım Alanları.....	17
2.4.1. Katalizör.....	17
2.4.2. Adsorpsiyon.....	18
2.4.3. Yakıt hücreleri.....	18
2.4.4. Hidrojen depolama.....	19
2.5. Gözenekli Malzemelerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler.....	20
2.5.1. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	20
2.5.2. X-ışını kırınım desenleri (XRD).....	22
2.5.3. SEM/EDS karakterizasyonu.....	23
2.5.4. TGA karakterizasyonu.....	24
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	25
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	29
4.1. Sentez Çalışmaları.....	29
4.1.1. SBA-15 sentezi.....	29
4.1.2. CMK-3 sentezi.....	32



4.1.3. MCM-48 sentezi .....	34
4.1.4. CMK-1 sentezi.....	39
4.1.5. Pt/C katalizör sentezi .....	41
4.2. Karakteriasyonda Kullanılan Cihazlar .....	42
4.2.1. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	42
4.2.2. X-ışını kırınım desenleri (XRD).....	42
4.2.3. SEM/EDS karakterizasyonu .....	43
4.2.4. TGA karakterizasyonu.....	43
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
5.1. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi.....	45
5.1.1. İzoterm Davranışları .....	45
5.1.2. Yüzey Alan Değerleri .....	51
5.1.3 Gözenek Hacim Değerleri .....	54
5.1.4. Gözenek Boyut Dağılımları.....	56
5.2. X-ışını Kırınım Desenleri (XRD).....	60
5.3. SEM/EDS Karakterizasyonu .....	65
5.4. TGA Karakterizasyonu.....	69
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	73
KAYNAKLAR .....	77
EKLER.....	81
Ek 1. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermiinin hesaplanması.....	83
Ek 2. Tüm numunelerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	85
Ek 3. Tüm numunelerin gözenek çap dağılım grafikleri.....	91
Ek 4. Numunelerin gözenek duvar kalınlığı, örgü parametresi, kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe ve gözeneklilik değerlerinin hesaplanması.....	92
Ek 5. Numunelerin XRD desenleri.....	93
Ek 6. Gözenek hacim değerleri hesaplaması.....	94



## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

### Simgeler

a	Örgü parametresi
d100	Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe
d211	Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe
P/Po	Kısmi basınç
S	Seçicilik
V <sub>gaz</sub>	Adsorplanan gaz hacmi
V <sub>mezo</sub>	Mikrogözenekleri de içeren mezogözenek hacmi
V <sub>mikro</sub>	Mikrogözenek hacmi
V <sub>sıvı</sub>	Adsorplanan sıvı hacmi
V <sub>toplam</sub>	Toplam gözenek hacmi
y	Mol oranı
X	Dönüşüm
δ	Gözenek duvar kalınlığı

### Kısaltmalar

BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BDDT	Brunauer, Deming, Deming, Teller
BET	Brunauer, Emmett ve Teller
CMK-n	Carbon Mesostructured by KAIST- n(1,2,.....)
CTMABr	Setil-trimetil Amonyum Bromür
EDS	Elektron Dağılım X-ışını Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
MCM	Mobil Composition of Matter
OMC	Düzenli mezogözenekli karbonlar
OMS	Düzenli mezogözenekli silika
P123	Poli(etilen oksit)-poli(propilen oksit)-poli(etilen oksit)
SBA	Santa Barbara Amorphous
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SF	Saito-Foley
TEOS	Tetraetil ortosilikat
TÖ	TEOS öncesi
TS	TEOS sonrası
XRD	X-ışını kırınım desenleri



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. M41S ve SBA-n sentezinde kullanılan bileşenler ve yapı özellikleri .....	7
Çizelge 2.2. Silika şablonlar ve karbon üretimi .....	15
Çizelge 4.1. SBA-15 malzemesinin sentezi için yapılan parametrik çalışmalar.....	31
Çizelge 4.2. MCM-48 malzemesinin sentezi için yapılan parametrik çalışmalar.....	38
Çizelge 5.1. Sentezlenen SBA-15 numunelerinin yüzey alanı ve gözenek çap değerleri.....	52
Çizelge 5.2. Sentezlenen MCM-48 numunelerinin yüzey alanı ve gözenek çap değerleri.....	53
Çizelge 5.3. Sentezlenen CMK-3, Pt/CMK-3 ve CMK-1 numunelerinin yüzey alanı ve gözenek çap değerleri.....	54
Çizelge 5.4. Sentezlenen SBA-15, CMK-3 ve Pt/CMK-3 numunelerinin gözenek hacim değerleri .....	55
Çizelge 5.5. Sentezlenen MCM-48 ve CMK-1 numunelerinin gözenek hacim değerleri.....	56
Çizelge 5.6. X-ışını kırınım desenlerinden belirlenen örgü düzlemleri arasındaki mesafe ( $d_{100}$ ), örgü parametresi ( $a$ ) ve gözenek duvar kalınlığı ( $\delta$ ) değerleri.....	64
Çizelge 5.7. SBA-15 ve MCM-48 numunelerinin EDS sonuçları .....	68
Çizelge 5.8. Pt/CMK-3 numunelerine ait EDS sonuçları .....	68



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Gözenek çeşitleri.....	3
Şekil 2.2. Gözenekli malzemelerin gözenek çaplarına göre sınıflandırılması.....	5
Şekil 2.3. Düzenli mezogözenekli silikalarda bulunan tipik gözenek ağı topolojisi ...	6
Şekil 2.4. Yüzey aktif madde ile yüklenen silika arasındaki etkileşim (Aktı, 2014)...	9
Şekil 2.5. M41S oluşum mekanizması.....	9
Şekil 2.6. SBA-15 sentez basamakları .....	11
Şekil 2.7. (a) MCM-48 yapısının 3D görünümü (b) MCM-48 yapısının şematik gösterimi (Lee vd, 2004).....	12
Şekil 2.8. Karbon Türleri .....	13
Şekil 2.9. Mezogözenekli karbon yapıların sentezinin şematik gösterimi: (a) MCM-48'den CMK-1 ve (b) SBA-15'den CMK-3 (Vinu, 2009).....	15
Şekil 2.10. CMK-1 karbonunun sentez mekanizması (Lee vd, 2004).....	16
Şekil 2.11. CMK-3 karbonunun sentez mekanizması.....	17
Şekil 2.12. IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermi (Inagaki vd, 2014).....	20
Şekil 2.13. Gözenek şekli ve adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi arasındaki ilişki ....	21
Şekil 2.14. XRD yöntemi şematik gösterimi (Niemantsverdriet, 2000).....	23
Şekil 2.15. TGA cihazının şematik görünümü.....	24
Şekil 4.1. SBA-15 üretiminin sentez basamakları .....	30
Şekil 4.2. CMK-3 üretiminin sentez basamakları .....	33
Şekil 4.3. Hidrotermal yöntem ile MCM-48 üretiminin sentez basamakları.....	36
Şekil 4.4. Oda sıcaklığında MCM-48 üretiminin sentez basamakları .....	37
Şekil 4.5. CMK-1 üretiminin sentez basamakları .....	40
Şekil 4.6. Pt/C katalizör sentez basamakları .....	41



Şekil 5.1. SBA-15-b numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	46
Şekil 5.2. MCM-48-b numunesine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	47
Şekil 5.3. MCM-48-d numunesine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	48
Şekil 5.4. CMK-3-b numunesine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	49
Şekil 5.5. Pt/CMK-3 numunesine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	50
Şekil 5.6. CMK-1 numunesine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi .....	51
Şekil 5.7. (a) SBA-15-a, (b) SBA-15-b, (c) SBA-15-c, (d) SBA-15-d, (e) SBA-15-e, (f) SBA-15-f, (g) SBA-15-g, (h) SBA-15-h numunelerinin BJH desorpsiyon ve SF metoduna göre gözenek dağılımı .....	58
Şekil 5.8. CMK-3-b numunesinin BJH desorpsiyon ve SF metoduna göre gözenek dağılımı.....	59
Şekil 5.9. Pt/CMK-3-b numunesinin BJH desorpsiyon ve SF metoduna göre gözenek dağılımı.....	59
Şekil 5.10. MCM-48-d numunesinin BJH desorpsiyon ve SF metoduna göre gözenek dağılımı.....	60
Şekil 5.11. Sentezlenen CMK-1'in BJH desorpsiyon ve SF metoduna göre gözenek dağılımı.....	60
Şekil 5.12. SBA-15-b numunesinin dar açı XRD desenleri.....	62
Şekil 5.13. CMK-3-b numunesinin dar açı XRD desenleri .....	62
Şekil 5.14. (a) SBA-15'in ve (b) CMK-3'ün d100 düzlemi .....	63
Şekil 5.15. MCM-48-d numunesinin dar açı XRD desenleri.....	63
Şekil 5.16. CMK-1 numunesinin dar açı XRD desenleri.....	64
Şekil 5.17. Pt/CMK-3 numunesinin geniş açı XRD desenleri.....	65
Şekil 5.18. (a) SBA-15-b ve (b) CMK-3-b numunelerine ait SEM görüntüleri .....	66
Şekil 5.19. Hidrotermal şartlarda sentezlenen MCM-48 numunesinin SEM görüntüsü .....	66
Şekil 5.20. (a) MCM-48-d ve (b) CMK-1 numunelerine ait SEM görüntüleri.....	67
Şekil 5.21. Pt/CMK-3 numunesine ait SEM görüntüleri .....	68
Şekil 5.22. Pt/CMK-3 numunesine ait mapping görüntüleri.....	69



Şekil 5.23. SBA-15 numunesinin kalsinasyon öncesi TGA grafiği.....	70
Şekil 5.24. CMK-3 numunesinin karbonizasyon öncesi TGA grafiği.....	70
Şekil 5.25. MCM-48 numunesinin kalsinasyon öncesi TGA grafiği.....	71
Şekil 5.26. CMK-1 numunesinin karbonizasyon öncesi TGA grafiği.....	71
Şekil 5.27. Pt/CMK-3 katalizörünün TGA grafiği.....	72





## 1. GİRİŞ

Katalizörler, kimyasal reaksiyonlarda oldukça önemli bir yere sahiptir. Yeni malzemelerin sentezlenmesi, verimliliğin artırılması, ham madde ve enerji tüketiminin azaltılması, atık oluşumunun en aza indirilmesi için katalizörlerin kullanılması gerekmektedir.

Yapılan literatür araştırması sonucunda, nanoyapılı, ileri katalizörlerin kontrol edilebilir gözenek boyutu ve dağılımı, yüksek yüzey alanları nedeniyle araştırmacıların ilgisini çektiği görülmüştür. Katalizörün yapısında bulunan mezogözenekler büyük moleküllerin kütle transferine imkan verirken, mikrogözenekler ise yüksek yüzey alanı sağlarlar. Bu sebeple, hem mikrogözenek hem de mezogözenek yapılarının birlikte bulunduğu malzemeler üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. 1992’de Mobil Araştırma ve Geliştirme Grubu tarafından M41S, 1998’de Santa Barbara Grubu tarafından SBA-n mezogözenekli malzemeler sentezlenmiştir. Bu malzemelerin bilinen en önemli üyeleri MCM-41 ve SBA-15’dir (Tian vd, 2009; Klabunde 2009).

Bu çalışmada, yüksek hidrotermal dayanıklılığa ve mezogözeneklerin yanısıra mikrogözeneklere de sahip olduğu için SBA-15 ve kübik yapıda üç boyutlu gözeneklere sahip olduğu için de MCM-48 malzemelerinin sentez koşulları incelenmiştir. Sentezlenen silika yapılardan şablon yöntemi kullanılarak düzenli mezogözenekli yapıya sahip CMK-1 ve CMK-3 karbonları elde edilmiştir. Sentezlenen karbon yapılar destek malzemesi olarak kullanılıp mikrodalga yöntem ile metal/karbon katalizör sentezlenmiştir. Karbon kaynağına yüklemek için seçilen metal platindir. Çünkü platinin gerek elektriksel iletkenliği gerekse katalizör özelliği oldukça yüksektir ve PEM yakıt pillerinde kullanılarak iyonik iletkenliği artırması düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında üretilen malzemelerin karakterizasyon çalışmalarında düzenli gözenek yapının belirlenmesinde XRD (X-ışını kırınım desenleri), yüzey morfolojisinin belirlenmesinde SEM (taramalı elektron mikroskobu) analiz teknikleri kullanılırken, gözenek ve yüzey alan değerlerinin belirlenmesinde azot

adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden, yapıya yerleşen metal miktarının belirlenmesinde TGA (termal gravimetrik analiz) ve EDS tekniklerinden yararlanılmıştır.

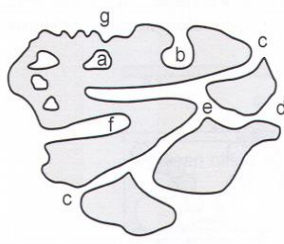


## 2. TEORİK BİLGİ

### 2.1. Gözenekli Malzemeler

Gözenekli malzemeler, kimyasal ayırma, heterojen katalizör ve biyoteknolojik uygulamalardaki ticari uygulanabilirliği sayesinde bilim adamlarının ilgisini çekmiştir (Tian vd, 2009). Basit bir anlatım olarak gözenekli bir malzeme, genişliğinden daha derin boşluklara ya da kanallara sahip bir katı olarak tanımlanabilir. Bu özellik, gözenekli malzemelerde çeşitliliğin fazla olduğunu gösterir. Bu malzemeler farklı gözenek boyutlarına, düzenli veya düzensiz gözenek sıralanışına ve farklı kimyasal bileşenlerine göre sınıflandırılabilirler (Anonim, 2016).

Gözenek boyutu genellikle gözenek genişliği ile tanımlanmaktadır. Bu tanım, katının iki karşılıklı duvarları arasındaki mesafe veya çaptır. Gözenekli malzemelerde gözenek çapına ek olarak, gözenek şekli ve yüzey özellikleri de oldukça önemli parametrelerdir. Örneğin gözenek şekli, şekil-seçici molekül eleme gibi bazı durumlarda belirleyici olabilir. Gözeneklilik, gözenek hacminin tanecik veya granülün toplam hacmine oranına karşılık gelen değer olarak tanımlanmıştır. Yüzey alanı ise adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm yöntemiyle belirlenen toplam yüzey alanına karşılık gelir. Yüzey alanı genellikle spesifik yüzey alanı olarak verilir. Yani, toplam yüzeyin örnek katının kütesine oranı şeklindedir (genellikle  $m^2/g$  olarak ifade edilmiştir) (Klabunde vd, 2009). Gözeneklerin farklı tipleri Şekil 2.1'de verilmiştir.



#### *Erişebilirlik*

- a: Kapalı gözenek
- b,c,d,e,f: Açık gözenek
- b,f: Kör gözenek
- e: Gözenek aralığı

#### *Şekil*

- c: Açık silindirik
- f: Kör silindirik
- d: Huni şekli
- g: Pürüzlü

Şekil 2.1. Gözenek çeşitleri

Gözenek boyut dağılımını, morfolojisini ve bileşimini ayarlamak; sıvı ve gazların hızlı transferi, filtreleme uygulamalarında yüksek seçicilik, ısı iletkenliğinin ayarlanması, yüksek mekanik dayanıklılık, yüksek reaksiyon alanı ve elektriksel olarak iletken ağların oluşumu gibi çeşitli yararlı özellikleri olan malzemelerin üretimine izin verir.

Nanomalzemelerin gözenekleri IUPAC tanımına göre genel olarak 3 grupta incelenebilir. Bunlar: mikro (<2 nm), mezo (2-50 nm) ve makro (> 50 nm) gözeneklerdir. Gözenek büyüklüğü, gözenekli malzeme özellikleri üzerinde birçok kritik etkilere sahip olabilir. Genel olarak küçük gözenekler yüksek yüzey alanlarına sahiptir. Bu da mikro gözenekli kompozitlerin mezogözenekli kompozitlere göre, mezogözenekli kompozitler ise makrogözenekli kompozitlere göre daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu anlamına gelmektedir. Yüzey alanını etkileyen bir diğer parametre ise kullanılan kimyasallar ve sentez koşullarıdır. En iyi olan durum malzemedan malzemeye ve uygulamadan uygulamaya değişir ancak genellikle yüksek yüzey alanına-reaksiyon için maksimum alan sağlamak ya da enerji yoğunluğunu arttırmak için- ve iyi kütle transferine- reaksiyon kinetiğini ve güç yoğunluğunu arttırmak için- sahip olması oldukça faydalıdır (Zhang vd, 2014).

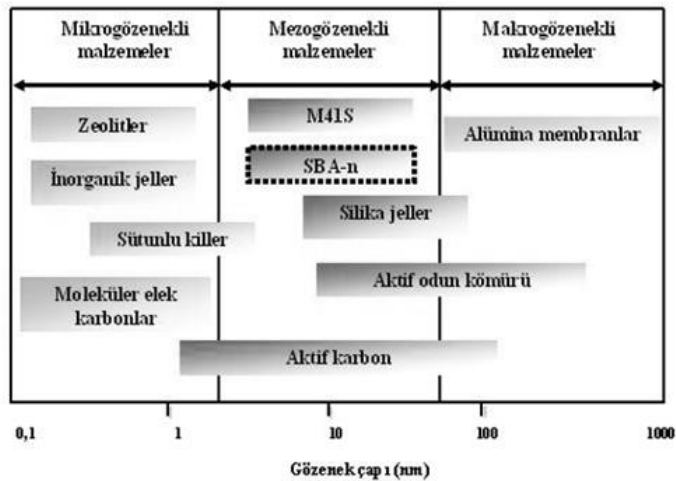
Bununla birlikte gözenekler sadece büyüklükleriyle değil aynı zamanda boyut olarak adlandırılan şekilleriyle de tanımlanırlar. Sıfır boyutlu (0D) gözenekler, tahmin edilebileceği gibi, nokta benzeri küresel gözenekler ya da boş kabuk yapıları olan malzemelerdir. Tek boyutlu (1D) gözenekler hat gibidir, içi boş nanotüpler halinde bulunabilirler. İki boyutlu (2D) gözenekler tabaka gibidir ve nanoşeritler ya da diğer benzer nanomateryallerin arasında oluşabilir. Son olarak, üç boyutlu (3D) gözenekler gözenekli ağlarla birbirine bağlıdır (Zhang vd, 2014).

Mikrogözenekli malzemelerin bilinen en iyi mikrogözenek sınıfı kristal alüminosilikat ağları ile yüksek adsorplama kapasitesi, geniş yüzey alanı ve dolayısıyla yüksek aktif yüzey alanı, moleküler elek özelliği ile zeolitlerdir. Ancak, dar gözenek açıklıkları nedeniyle büyük molekül içeren reaktantların değerli kimyasal ürünlere dönüşümünde kütle transfer sınırlamalarından dolayı uygulamaları sınırlıdır. Bu nedenle düzenli geniş gözenek yapısına, yüksek yüzey alanına, katalitik olarak çok sayıda aktif merkeze sahip mezogözenekli malzemeleri sentezleme yoluna gidilmiştir (Aktı, 2014).

Mezogözenekli malzemeler, IUPAC tarafından 20 Å ile 500 Å arasındaki bir gözenek çapına sahip olan malzemeler olarak tanımlanır. Bu malzemeler yapısal (gözeneklilik) ve kimyasal özellikler (asit/baz) açısından fonksiyonel çeşitlilik gösterebilir. Bu çeşitlilik molekül boyutu ve yapısını da içermektedir. Bugüne kadar farklı yapısal ve kimyasal özelliklere sahip gözenekli malzemelerin, kimyasal ve biyokimyasal uygulamaların kullanımına uygun çeşitli tasarımları yapılmıştır. Bu malzemeler kimyasal üretiminde, petrol ve yağ arıtma işlemlerinde, petrokimya ve organik sentezlerde katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Tian vd, 2009; Bruce vd, 2010).

Mezogözenekli malzemeler olarak M41S (Mobil composition of matter) ailesi, SBA(Santa Barbara amorphous) ailesi, KIT-6 gibi mezogözenekli silika yapılar geliştirilmiştir. CMK (Carbon Mesostructured by KAIST) ailesi gibi gözenekli karbon yapılar, oksit moleküler eleklerden farklı olarak kristal malzemeler değildir ve bu nedenle membranlar, monolitler ve elyafların işlenebilirlikleri açısından belirgin avantajlar sunmaktadır (Tian vd, 2009).

Son yıllarda M41S ve SBA-n mezogözenekli malzemeler öne çıkmaktadır. Bu malzemelerin birçok üyesi yapılarında mikrogözeneklerle mezogözenekleri bir arada bulduklarından dolayı katalizör destek malzemesi olarak tercih edilen malzemelerdir (Aktı, 2014). Tüm bu malzemelerin gözenek çaplarına göre sınıflandırılması Şekil 2.2’de verilmiştir.



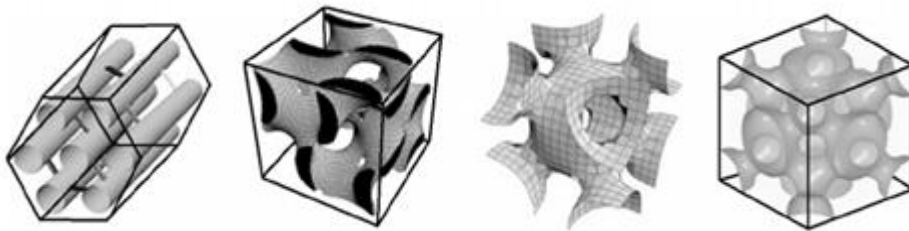
Şekil 2.2. Gözenekli malzemelerin gözenek çaplarına göre sınıflandırılması

## 2.2. M41S ve SBA-n Malzemeleri

M41S terimi, herhangi bir yüzey aktif madde ile alkali çözeltilerden hazırlanan mezogözenekli silikatlar için kullanılmaktadır. Mobil Araştırma ve Geliştirme Grubu tarafından 1992'de sentezlenen M41S ailesi mezogözenekli malzemeler MCM (Mobil Composition of Matter) olarak adlandırılmışlardır. Hepsi aynı malzemelerden sentezlenmesine rağmen farklı yapısal özelliklere sahiptir. Bu malzemeler MCM-41, MCM-48 ve MCM-50'dir ve genel olarak, sırasıyla iki boyutlu (2D) altıgen yapısından,  $Ia3d$  kübik yapısından ve katmanlı bir yapıdan oluşan alkali koşullar altında katyonik yüzey aktif maddeler kullanılarak sentezlenen malzemelerdir (Aktı 2014; Bruce vd, 2010; Ergün 2011). M41S ailesi ile ilgili ilgi başka bir genel özellik ise yapıya kararlılık sağlayan kalın gözenek duvarlarıdır (Llewellyn, 2014). Gözenek duvarları amorf olsa da, kanal içinde homojen yoğunlukta silanol grupları vardır. Bu özellikler sayesinde yeni katalizör/sorpsiyon malzemesi olarak ya da ilaç salınımında, su artımında, fiber optikte ve doku mühendisliği gibi alanlarda kullanılabilir (Ergün, 2011). Bu malzemelerin bileşenleri ve yapı özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Gözenekli silikatlar için bir başka yaygın olarak kullanılan malzemeler, asidik çözeltilerden sentezlenen SBA serisidir. Santa Barbara Araştırma Grubu tarafından 1998'de sentezlenen SBA-n grubu malzemeler düzenli mezogözenekler içeren MCM ailesine benzer malzemelerdir. Bu ailenin başlıca üyeleri SBA-1, SBA-2, SBA-3, SBA-11, SBA-12, SBA-14, SBA-15 ve SBA-16'dır (Aktı 2014; Bruce vd, 2010). Bu malzemelerin bileşenleri ve yapı özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Düzenli mezogözenekli silikalarda bulunan tipik gözenek ağı topolojisi Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Düzenli mezogözenekli silikalarda bulunan tipik gözenek ağı topolojisi

Çizelge 2.1. M41S ve SBA sentezinde kullanılan bileşenler ve yapı özellikleri (Aktı, 2014)

Mezogözenekli Malzeme Ailesi	Yüzey AKTİF Madde (S)	Silika Kaynağı (I)	pH	Etkileşim	Malzeme Adı	Yapı
M41S		TEOS			MCM-41	Hekzagonal
	CTMA	Ludox	>8,		MCM-48	Kübik
	Br	Sodyum metasilikat	bazik	(S <sup>+</sup> T)	MCM-50	Lamelar
	TDTM ABr				SBA-1	Kübik
SBA-n					SBA-2	Hekzagonal
	F127	TEOS			SBA-3	Hekzagonal
	L121	TMOS	<1,	(S <sup>+</sup> X <sup>-</sup> )	SBA-11	Kübik
	P123	Sodyum silikat	asidik	I <sup>+</sup> (X:Cl)	SBA-12	Hekzagonal
					SBA-14	Kübik
					SBA-15	Hekzagonal
				SBA-16	Kübik	

M41S ve SBA-n malzemelerinin sentezinde 4 ana bileşen; yapı belirleyici yüzey aktif madde, silika kaynağı, çözücü (deiyonize su ya da alkol) ve katalizör (asit ya da baz) kullanılır. Mobil araştırma grubu, M41S malzemeleri üzerine kendi öncü çalışmalarında, yüzey aktif madde olarak alkil trimetil amonyum halojenlerini ve silika kaynağı olarak sodyum silikat kombinasyonlarını kullanmışlardır. Sodyum hidroksit veya tetraetil amonyum hidroksit, sulu sentez çözeltisine bazik katkıları olarak kullanılmıştır (Ekinci, 2013).

Çeşitli prosedürler M41S ve SBA-n hazırlanması için önerilmiştir (Llewellyn, 2014). M41S malzemelerinin hazırlama yöntemleri zeolitlerin sentezine benzemektedir (Caruso, 1998), malzemeler arasındaki en önemli fark şablon (template) olarak yüzey aktif maddenin kullanılmasıdır. Bu katalizörlerin gözenekleri kristal yapıda olmakla birlikte gözenek duvarları amorf olduğu için hem gözenekleri hem de gözenek duvarları kristal yapıda olan zeolitlerden farklılık gösterirler. M41S malzemelerinin sentezi ılıman koşullar altında (genellikle 120°C'nin altında,

anyonik, katyonik, nötral yüzey aktif madde varlığında, hem bazik hem de asidik koşullar altında gerçekleşir (Zhao vd, 2001; Yargıç 2011).

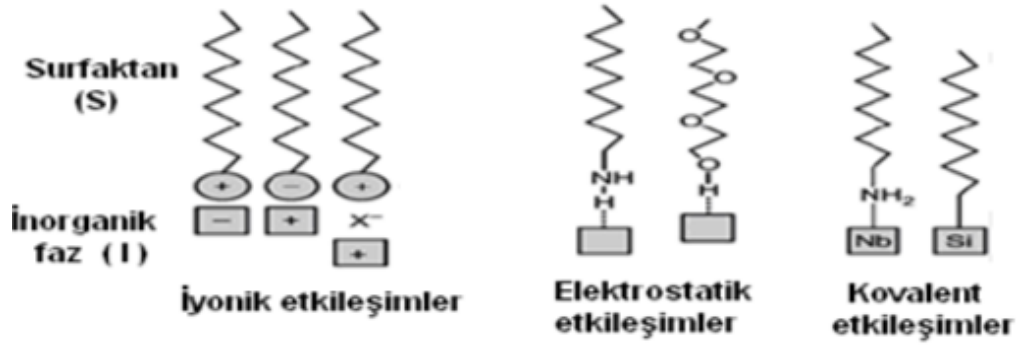
Silika kaynağı olarak sodyum silikat ( $\text{Na}_4\text{O}_4\text{Si}$ ), sodyum metasilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), tetraetil ortosilikat (TEOS) tetrametil ortosilikat (TMOS) ve silika kullanılmaktadır. TEOS (tetraetil ortosilikat) genellikle asidik şartlar altında sentezlenen SBA-15 sentezinde kullanılırken diğer silika kaynakları bazik şartlarda sentezlenen MCM-48 sentezinde kullanılmaktadır. Silika kaynağı gözenekli malzemenin duvar kalınlığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Silika kaynağı ile kullanılan yüzey aktif madde arasındaki etkileşim MCM-48'de elektrostatik çekimle gerçekleşirken ( $\text{pH}>8$ ) SBA-15'de ise tamamen iyonik çekimle gerçekleşir ( $\text{pH}<1$ ) (Aktı 2014; Meynen 2009).

Şablon (template) olarak çoğunlukla yüzey aktif maddeler kullanılır. Yüzey aktif maddenin yapısı ve doğası mezogözenekli moleküler eleklerin mezoyapısını, gözenek boyutunu ve yüzey alanını büyük ölçüde etkilemektedir. Katyonik yüzey aktif maddeler (setiltrimetil amonyum bromür, CTMABr) genellikle MCM-48 sentezi için etkilidir. SBA-15'in sentezinde kullanılan Pluronic 123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ) gibi iyonik olmayan yüzey aktif maddeler, farklı kimyasal yapıların geniş türlerine uygulanabilir (Linszen vd, 2003).

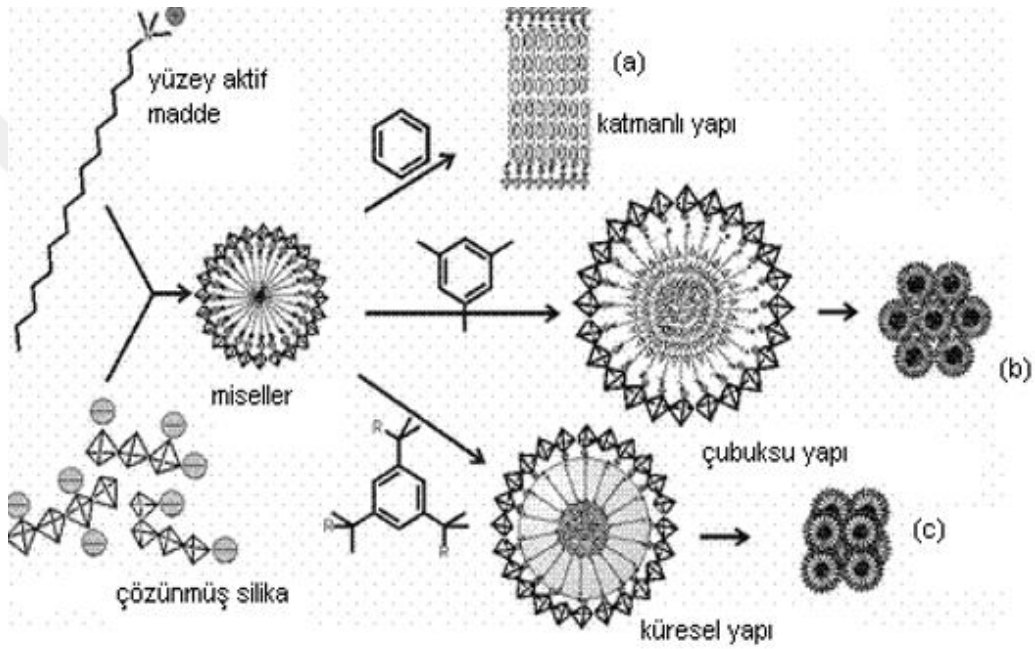
Çözücü olarak genellikle su kullanılmaktadır. Su yüzey aktif maddenin çözülerek uygun misel yapıların oluşmasını sağlamaktadır.

Asit/bazlar, değişik silika mezofazları oluşturmak için kullanılmaktadır. Bu amaçla çoğunlukla kullanılan bazlar sodyum hidroksit, tetrametilamonyum hidroksit ve tetraetilamonyum hidroksit, asitler ise hidroklorik asit, hidroflorik asit ve nitrik asittir. Asitin kuvveti, anyonun çapı ve yükü reaksiyon hızını büyük ölçüde etkilemektedir (Zhao vd, 1998).

M41S malzemelerinde yüzey aktif madde (S+) ile silika yapıdan gelen negatif yüklü kuvvetlerin (I-) meydana getirdiği (S+I-) elektrostatik çekimle  $\text{pH} > 8$  bazik şartlarda oluşurken, SBA-n malzemeleri (S+X-I+) (X:Cl) kuvvetli iyonik bağlarla  $\text{pH} < 1$  asidik şartlarda hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda oluşmaktadır (Şekil 2.4) (Aktı, 2014).



Şekil 2.4. Yüzey aktif madde ile yüklenen silika arasındaki etkileşim (Aktı, 2014)



Şekil 2.5. M41S oluşum mekanizması

Şekil 2.5'te görüldüğü üzere miseller küresel yapı dışında uzun tüplere dönüşebilir, genellikle çubuksu miseller olarak adlandırılır. Yüzey aktif madde konsantrasyonu artırılması bir araya toplanan bu misel kümelerinin MCM-41 yapısına benzer altıgen sıvı kristal yapıya dönüşmesiyle sonuçlanır (Şekil 2.5-b). Konsantrasyonun daha da artırılmasıyla öncelikle MCM-48 yapısına benzer kübik sıvı kristal yapıya (Şekil2.5-c) dönüşür. En yüksek konsantrasyonda ise MCM-50 yapısına benzer yapraksı sıvı kristal yapıya dönüşür ( Şekil 2.5-a) (Ekinci, 2013).

Silika yapıların gözenek büyüklüğü farklı boyutlarda blok kopolimerlerinin kullanımı ile değiştirilebilir. Bununla birlikte, sentez koşullarına (özellikle sıcaklık) bağlı olarak blok kopolimer zincirlerinden bir tanesi silika duvarlarını tıkayabilir. Bu

da silika şablonu uzaklaştırıldığı zaman ciddi derecede bir mikrogözeneklilik oluşturur. Kalsinasyon sıcaklığının değiştirilmesiyle mikro derecesini etkilemek mümkündür. Gözenek genişlikleri tahmin edilirken aynı numunede mikrogözeneklilik ve mezogözeneklilik varlığı bir sorun teşkil edebilir (Llewellyn, 2014).

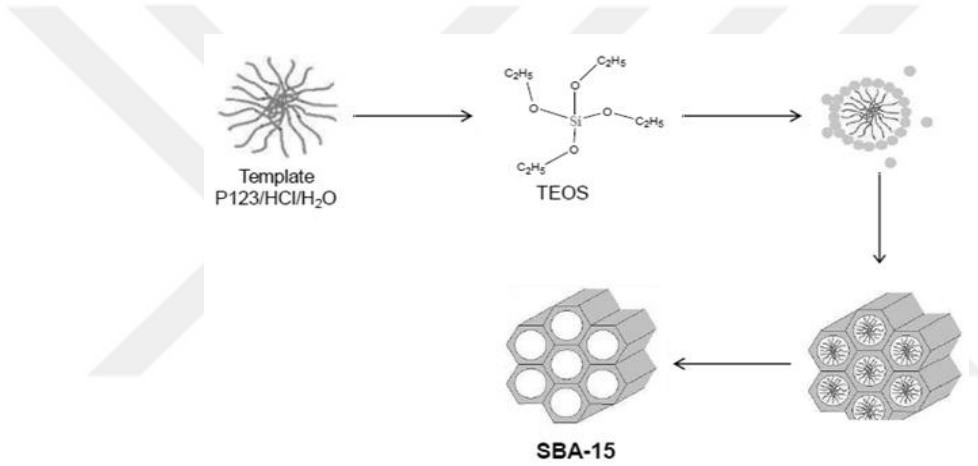
Kübik gözeneklere sahip olan MCM-48, MCM-41 ve MCM-50 ile karşılaştırıldığında, üç boyutlu gözenek sistemi büyük moleküllerin taşınması için uygun bir kütle transferi kinetiğini sağladığından katalitik uygulamalar için çok daha uygun olduğu düşünülmektedir. SBA-15 ise yüksek duvar kalınlıklarına sahiptir. Bu nedenle daha yüksek termal ve hidrotermal kararlılığa sahiptir. Ayrıca silika duvarı içerisinde yer alan mikrogözeneklere de sahiptir. Tüm bu özellikler göz önünde bulundurularak bu tez çalışmasında M41S ailesinden MCM-48, SBA-n ailesinden ise SBA-15 malzemesi seçilmiştir.

### **2.2.1. SBA-15 (Santa Barbara Amorphous No:15)**

SBA-15, düzenli iki boyutlu hegzagonal (p6mm) mezogözenek yapısına, geniş gözenek boyutuna (2–30 nm) ve kalın silika gözenek duvarına (3-9 nm) ve yüksek yüzey alanına (600-1000 m<sup>2</sup>/g) sahip, termal ve hidrotermal kararlı, mezogözeneklere bağlı mikrogözenekleri de yapısında bulunduran gözenekli malzemelerdir (Aktı, 2014). Bu düzenli mezogözenekli silika yapıların sentezi, 1998 yılında Zhao ve arkadaşları tarafından poli (etilen oksit) -poli (propilen oksit) -poli (etilen oksit) üçlü blok kopolimerleri kullanıp, geniş gözenekli 2D hegzagonal bir yapı elde ederek gerçekleştirilmiştir. Sentez basamakları Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Genellikle, triblok kopolimerlerinin kullanımı gözenek boyutları aralığını genişletir. Çapı 3 nm üzerinde, kalın duvarlara ve düzenli geniş gözeneklere sahip triblok kopolimeri ile elde edilen mezogözenekli silika yapılar, düşük molekül ağırlıklı yüzey aktif malzeme kullanılarak hazırlanan gözenekli silikalar ile karşılaştırıldığında yüksek termal kararlılık ve gelişmiş hidrotermal kararlılığa sahiptir. Düzenli altıgen yapılı SBA-15, reaktif oranlarına, pH değerine ve sentez sıcaklıklarına bağlı olarak, gözenek büyüklüğü ve duvar kalınlığı farklı olacak şekilde sentezlenebilir. Bu malzemeler genellikle 1,5 cm<sup>3</sup>/g'dan fazla gözenek hacmine sahiptir (Klabunde vd, 2009).

Bazı çalışmalar SBA-15'in gözenek büyüklük dağılımının çift durumlu (bimodal) olduğunu göstermiştir. Bu sayede, daha geniş düzenli mezogözenekli hekzagonal yapılar ile silika duvarları arasına yerleşen daha küçük gözenekler (mikrogözenekler) birbirlerine bağlanabilir (Klabunde vd, 2009).

Her mezogözenek etrafında korona adı verilen bir mikrogözenekli ağ tabakası bulunmaktadır. Bu ağ tabakası, mezogözenekler arasında bağlantıyı oluşturur ve SBA-15'in yüksek bir yüzey alanına sahip olmasını sağlar. Diğer malzemeler için bir şablon olarak SBA-15 kullanılırken korona önemli bir rol oynar. Şablonlar iki farklı yapı olarak sentezlenebilir. Bu yapılar boru şeklinde veya tüp şeklinde olabilir. Mikrogözeneklerin yapıyı doldurması sayesinde mezogözenek şablonu hekzagonal yapısını korur (Johansson, 2010).



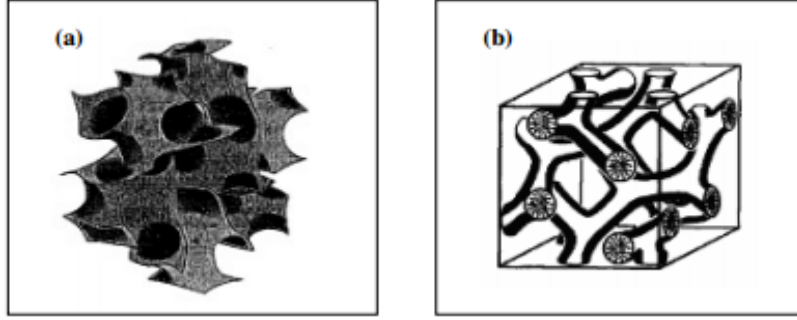
Şekil 2.6. SBA-15 sentez basamakları

### 2.2.2. MCM-48

MCM-48, SBA-15 yapısına göre çok daha karmaşıktır ve Şekil 2.7'de gösterilen 3D kübik bir yapıya sahip ilk mezogözenekli malzemedir. Bu kübik yapının içindeki gözenek duvarları birbirini takip eden minimal yüzeylerle düzenlenmiştir. MCM-48'i oluşturan bu minimal yüzeyler "gyroid" olarak tanımlanır. Bu yüzeyler küpü iki özdeş fakat ayrı bölmelere bölerek iki bağımsız 3D yapısını oluşturur. Bu özel gözenek yapısı sayesinde MCM-48 hem en uygun şablon olarak hem de birçok uygulama alanında diğer M41S üyelerine göre daha çok kullanılır (Aydoğdu 2013; Collart 2003).

MCM-48'in silika gözenek ağı son derece birbirine bağlı yapıdadır. MCM-48 silika malzemenin yapısı, ikili s/CTAB sistemi içeren la3d alanı grubuna aittir. Bu

ilginç yapı, iç içe geçmiş üç boyutlu ağ kanallarından oluşan kesintisiz sistem olarak görünür (Klabunde vd, 2009).



Şekil 2.7. (a) MCM-48 yapısının 3D görünümü (b) MCM-48 yapısının şematik gösterimi (Lee vd, 2004)

MCM-48 yüksek termal kararlılığa ek olarak,  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$  'a kadar çıkan yüksek bir spesifik yüzey alanı ve  $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$  'a çıkabilen gözenek hacmi gibi ilgi çekici özelliklere sahiptir (Vinu, 2009).

MCM-48, SBA-15 malzemesine benzer şekilde sentezlenir. Sentezinde en büyük fark ise ortam koşullarının asidik olması yerine bazik olmasıdır.

### 2.3. Karbon Yapılar

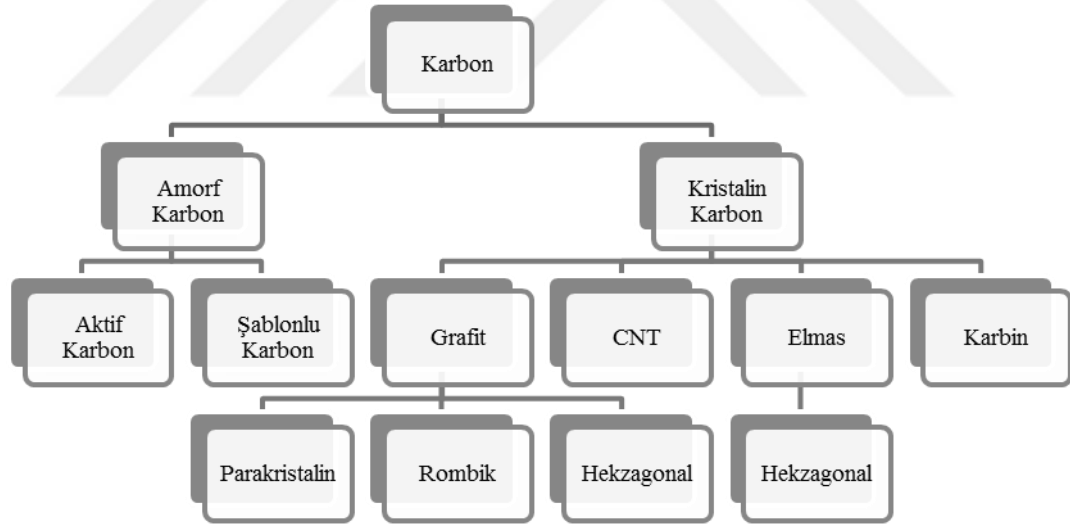
Karbonlar hidrofobik yüzey, yüksek yüzey alanı, geniş gözenek hacmi, iyi mekanik ve ısıl kararlılık sebebiyle genellikle endüstriyel adsorbanlar olarak kullanılırlar. Ayrıca yaygın olarak; gaz ayırma, su arıtımı, katalizör desteği, kromatografi sütunları, doğal gaz depolama ve elektrikli çift katmanlı kondansatörlerde elektrot kullanılır (Tian vd, 2009).

Elementel karbon farklı allotroplar şeklinde bulunmaktadır. Karbon yapılar iki farklı yapıda, amorf ve kristalin, bulunabilir. En iyi bilinen iki kristal polimorflar elmas ve grafitir. Elmas  $\text{sp}^3$ -bağlı karbon atomlu bir saf kübik kristalin formunda bulunur; doğal olarak en zor meydana gelen bir maddedir. Öte yandan grafit, oldukça yumuşak bir maddedir, bir altıgen sistemde kristalleşir ve her bir karbon atomu  $\text{sp}^2$  ile melezleştirilmiştir. Ayrıca son yıllarda karbonlar ve karbon nanotüpler (CNT) keşfedilmiştir (Nitz, 2009).

Amorf karbonlar ise aktif karbon ve şablon ile üretilen karbonlar olmak üzere ikiye ayrılır. Aktif karbonlar yüksek yüzey alanına ve gözenek hacmine sahiptir. Gözenek yapısı mikro, mezo ve makro boyutlarında olabilir. Karbon kaynaklı ham

maddeler kullanılarak fiziksel ve kimyasal yollarla elde edilmektedir. Şablon kullanılarak üretilen karbonlar ise son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Bu yöntemle karbon üretimi iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada inorganik yapıya karbon açısından zengin bir organik molekül eklenip karbonizasyon işlemi gerçekleştirilir. İkinci aşamada ise inorganik molekül elde edilen yapıdan uzaklaştırılır. Böylece benzersiz karbon yapılar sentezlenmiş olur (Nitz, 2009). Karbon yapının türleri Şekil 2.8’de verilmiştir.

Şablonlu karbonlar kendi içinde gözenek boyutuna göre -mikrogözenekli, mezogözenekli ve makrogözenekli- 3’e ayrılırlar. Mikrogözenekli yapılarda inorganik madde olarak genellikle zeolit yapılar tercih edilmektedir. Ancak zeolitleri kullanarak iyi bir karbon yapı elde etmek kolay değildir. Elde edilen karbon yapı yüksek yüzey alanına sahiptir ama birçok durumda rahat erişilemeyen mikrogözeneklilik vardır. Makrogözenekli karbonlar ise inorganik madde olarak silikalı opaller kullanılarak düzenli yapıya sahip şekilde başarıyla elde edilebilirler (Yang vd, 2011).



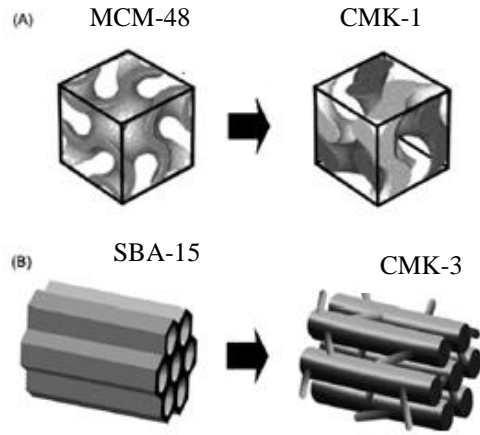
Şekil 2.8. Karbon Türleri

Düzenli mezogözenekli karbonlar (OMC) ilk olarak 1999 yılında Ryoo ve grubu tarafından keşfedilmiştir. 2-50 nm arasında değişen bir gözenek boyutuna sahiptirler. İlk düzenli mezogözenekli karbon sabit şablon yöntemi ile sentezlenmiştir. Günümüzde de bu yapılar sabit şablon (hard template) yaklaşımı kullanılarak elde edilirler. Ancak, sabit şablon yöntemlerinin dezavantajları vardır. Bunlar; hidroflorik asit ya da sodyum hidroksit çözeltisi ile çıkarılması, bir

inorganik şablonun kullanımını, üretiminin uzun zaman alması ve pahalı olmasıdır. Bu sorunların üstesinden gelmek için, hafif şablon (soft template) yaklaşımı da Zhang ve arkadaşları tarafından ileri sürülmüştür. Mezogözenek aralığındaki çok iyi düzenlenmiş bir gözenek yapısı, yüksek gözenek hacmi, yüksek spesifik yüzey alanı ve gözenek çaplarının ayarlanabilirliği sayesinde, OMC, bir katalizör desteği olarak çok dikkat çekmiştir (Fu vd, 2015).

Gözenekli inorganik silika şablonların kullanımı düzenli mezogözenekli karbon malzemelerin, örneğin CMK-n serisi, sentezinin hazırlanmasına izin vermektedir. Mezogözenekli karbonlar silika şablonun gözenek yapısına ve çaplarına bağlı olarak farklı gözenek şekline, iletkenliğine ve farklı gözenek duvar kalınlığına sahip olabilir. Buna ek olarak, karbon yapı seçilen silika şablonunun parçacıklarının şekil ve morfolojisine sahip olur. Ayrıca, karbon malzemenin bileşimi ve mikro yapısı kullanılan karbon kaynağı tarafından da etkilenir. Bu duruma göre, mezogözenekli silika yapılarla oluşturulan karbon yapılar karbon kaynağına ve piroliz koşullarına bağlı olarak çubuk tipi ya da tüp tipi yapılar şeklinde ayarlanabilir (Klabunde vd, 2009).

Bir nanodöküm (nanocasting) işlemi ile üretilen düzenli mezogözenekli karbon sentezi Şekil 2.9'da gösterilmiştir. İlk aşamada belirli bir gözenek topolojisine sahip düzenli mezogözenekli silika (OMS) şablonu seçilir. Karbon kaynağı olarak seçilen malzeme- örneğin sakkaroz, furfural alkol, fenol reçinesi, asetilen gazı, asenaften, akrilonitril gibi- OMS şablonun gözeneklerine yerleştirilir. Malzeme daha sonra oksitleyici olmayan bir atmosfer içinde (vakum ya da N<sub>2</sub> ortamında) polimerize ve piroliz edilir ve karbona dönüştürülerek silika-karbon kompozit malzeme elde edilir. Son aşamada, gözenekli karbondan silika şablonu kaldırmak için HF veya NaOH çözeltisi içinde işleminden geçirilir. Bu sentez şemasını takip ederek, karbon kaynağına ve sentez koşullarına bağlı olarak iki farklı tip karbon ürün (boru tipi ve çubuk tipi) olarak oluşturulabilir (Chang vd, 2007).



Şekil 2.9. Mezogözenekli karbon yapıların sentezinin şematik gösterimi: (a) MCM-48'den CMK-1 ve (b) SBA-15'den CMK-3 (Vinu, 2009)

MCM-48, MCM-41 ve SBA-15 de dahil olmak üzere mezogözenekli yapıya sahip silikalar, mezogözenekli karbonlar oluşturmak için kullanılır. Çizelge 2.2'de, şablon olarak kullanılan gözenekli silikalar ve elde edilen karbonlar verilmiştir (Nitz 2009; Inagaki vd, 2014).

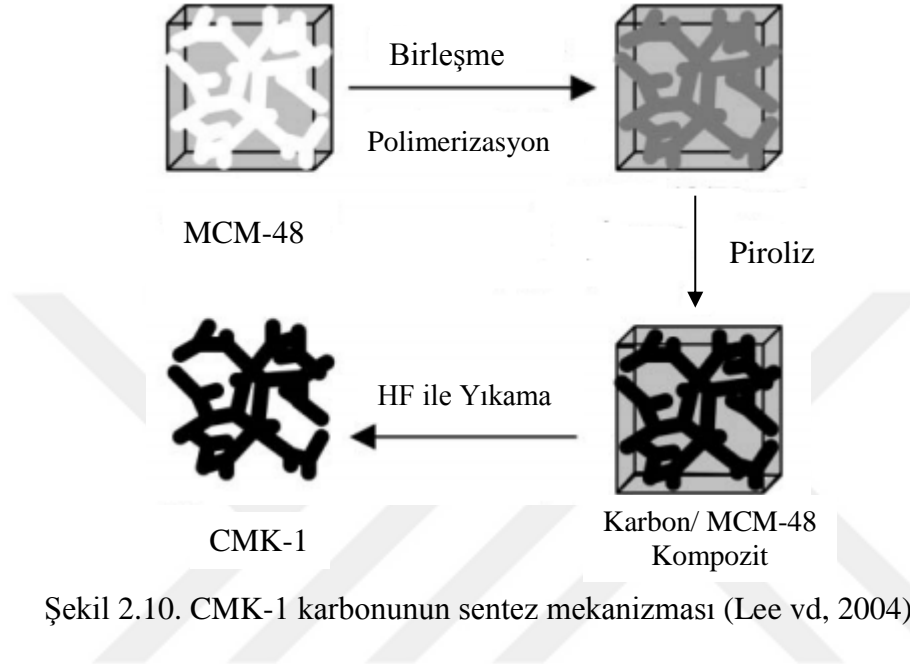
Çizelge 2.2. Silika şablonlar ve karbon üretimi

Silika Şablon		Sentezlenen Mezogözenekli Karbon	
Gösterimi	Simetrisi (XRD)	Gösterimi	Tüp/Çubuk Tipli
MCM-48	Ia3d	CMK-1	Çubuk
SBA-1	Pm3n	CMK-2	Çubuk
SBA-15	P6mm	CMK-3	Çubuk
MCM-48	Düzensiz	CMK-4	Çubuk
SBA-15	P6mm	CMK-5	Tüp
SBA-16	Im3m	CMK-6	Çubuk
SBA-16	Im3m	CMK-7	Tüp
KIT-6	Ia3d	CMK-8	Çubuk
KIT-6	Ia3d	CMK-9	Tüp

### 2.3.1. CMK-1

Joo ve arkadaşları (Joo vd, 2000) tarafından karbon kaynağı olarak sakkaroz, katalizör olarak sülfirik asit ve şablon olarak da MCM-48 kullanarak düzenli mezogözenekli karbon yapısına sahip CMK-1'in sentezini gerçekleştirilmiştir. Sakkaroz 1073-1373 K sıcaklığında vakum veya inert ortamda karbonizasyona uğrayarak karbona dönüştürülmüştür. Silika şablonu soyum hidroksit ve hidroflorik asit çözeltileri kullanılarak uzaklaştırılıp, CMK-1 yapısı elde edilmiştir.

CMK-1, homojen yaklaşık 2 nm mezogözeneklere ek olarak çapı 0,5-0,8 nm arasında olan mikrogözeneklere de sahiptir ve BET yüzey alanı yaklaşık olarak 1380 m<sup>2</sup>/g'dır. Mezogözenekli karbonların şekli karbon kaynağına bağlı değildir ancak karbonizasyonun sentez koşullarına bağlıdır (Tian vd, 2009). CMK-1 karbonunun sentez mekanizması Şekil 2.10'da verilmiştir.



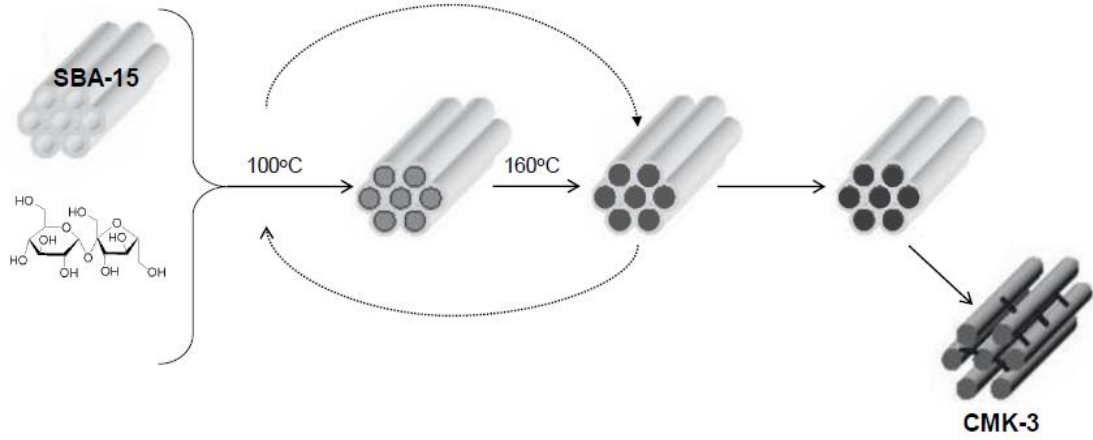
Şekil 2.10. CMK-1 karbonunun sentez mekanizması (Lee vd, 2004)

### 2.3.2. CMK-3

Jun ve arkadaşları tarafından MCM-48 yapısı yerine SBA-15 yapısı kullanılarak mezogözenekli yeni bir karbon türü, CMK-3, elde edilmiştir (Jun vd, 2000). Sakkaroz molekülü kolayca yapıya girip polimerizasyona uğradığı için, SBA-15 tipi malzemelerdeki gözenekli kanallarla mikrogözenekli yapılar birbirine bağlanır. Silika şablonu çıkarılmasına rağmen bu yapı korunarak CMK-3 yapısı elde edilir (Vinu, 2009).

CMK-3'ün gözenek boyutu CMK-1'e göre daha büyüktür. Çünkü SBA-15, MCM-48'e göre daha büyük gözenek boyutuna sahiptir. SBA-15'in altıgen yapısı karbon oluşumu sırasında korunmaktadır. Ancak CMK-3'ün çapı (~4,2 nm) SBA-15'in çapına (~9 nm) oranla daha küçüktür (Tian vd, 2009). BET yüzey alanı ise yaklaşık olarak 1520 m<sup>2</sup>/g'dır. SBA-15'in duvar kalınlığı yüzey aktif madde/TEOS oranları değiştirilerek 1,4 nm'den 2,2 nm'ye artırılınca karbondaki mezogözenek boyutu 2,2 nm'den 3,3 nm'ye yükselmiştir (Inagaki vd, 2014).

CMK-3'ün yapısı 2D altıgen şeklinde düzenlenmiş eşit boyutlu amorf karbon çubuklardan oluşur (Klabunde vd, 2009). CMK-3 karbonunun sentez mekanizması Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11. CMK-3 karbonunun sentez mekanizması

#### 2.4. Karbon Yapılı Malzemelerin Kullanım Alanları

Gözenekli karbon malzemeler, yüksek yüzey alanına, iyi termal ve mekanik dayanıklılığın ve ayarlanabilir dokusal ve morfolojik özelliklere sahiptir. Mezogözenekli karbon malzemeler, katalizör, çift katmanlı elektrik kapasitöründe elektrot, hidrojen depolama sistemlerinin geliştirilmesinde, gaz adsorpsiyonu ve depolanması, ayırma, elektronik ve yakıt hücreleri gibi çok geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir (Tian vd, 2009; Lachegurabi 2014). Bu bölümde, bu uygulamaların birkaç tanesi örnekleri ile birlikte açıklanmıştır.

##### 2.4.1. Katalizör

Petrokimyasal ve endüstriyel kimyasal üretim proseslerin birçoğunda, yüksek basınç ve sıcaklık, aşırı yüksek veya düşük pH gibi sert reaksiyon koşulları katalizörün aktif yaşam süresini kısaltabilir. Bu tür işlemlerde katalizör desteği için bir alternatif de genellikle sert reaksiyon koşullarından etkilenmeyen karbon kullanımıdır. Yüksek yüzey alanı ve eşsiz doku özelliklerine ek olarak, karbon yüzey kimyası kolayca farklı işlevsel gruplar ile değiştirilebilmektedir. Karbon yüzeyinin aktifleştirilmesi yüzey üzerinde değerli metal nanopartiküllerin dağılımını arttırmak için kullanılır. Karbon malzemeler gözenekli yapısı sayesinde, geleneksel emdirme yöntemiyle hazırlanan ve gömülü (embedded) katalizör olarak oldukça geniş kullanım alanına sahiptir (Lachegurabi, 2014).

Farklı reaksiyonlarda zeolitlerin yüksek dönüşüm oranlarına rağmen, değerli metalik inert katalizörler de gerekmektedir. Karbon inert katalizör desteği olarak kullanıldığından beri istenmeyen reaksiyonları ve kok oluşumları engellenmiştir.

İlk kez Walker ve arkadaşları, şekil seçici katalizör desteği olarak karbonu kullanmışlardır. Bu çalışmada, aktif karbon ile Pt/PFA karıştırılıp elde edilen katalizör gaz fazlı hidrojenasyon tepkimelerinde değerlendirilmiştir (Schmitt vd, 1971; Schmitt vd, 1972). Trimm ve Cooper tarafından mikrogözenekli karbon katalizörüne platin parçacıkları yükleyip düz veya dallı alkenler hidrojenasyonunda denenmiştir. Sentezlenen bu katalizörün istenen ürün seçiciliğini arttırdığı ve yüksek dönüşüm sağladığı bulunmuştur (Trimm vd, 1970). Bir başka katalizör desteği olarak karbon uygulanması da Foley ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Silikaalumina destekli karbon moleküler elek kullanılarak metilaminlerden metanol ve amonyanın üretim reaksiyonlarında denenmiştir (Schmitt vd, 1971). Platin yüklü nanogözenekli karbon membranlar da Strano ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Strano vd, 2001).

#### **2.4.2. Adsorpsiyon**

Su ve gaz fazındaki organik maddelerin adsorplanması çevresel olarak oldukça önemlidir. Karbon malzemelerin, fazla miktarlarda ve çeşitli boyutlarda gözenekleri olabilir. Karbon malzemeler bu gözenekleri sayesinde çeşitli gazlar ve sıvılar için adsorbent olarak önemli bir rol oynamıştır (Inagaki vd, 2014).

Mikrogözenek varlığı, küçük gaz moleküllerinin de adsorplanması için gereklidir. Ancak, adsorbatlar polimerler, boyalar veya vitaminler olduğunda büyük moleküllerin de adsorplanmasına neden olmaktadır. Mezogözenekli yapılar buna engel olmaktadır (Tian vd, 2009).

#### **2.4.3. Yakıt hücreleri**

Proton Değişim Membran (PEM) yakıt hücreleri, anotta hidrojen oksidasyonu ve katotta oksijenin indirgenmesi olan iki elektrokimyasal reaksiyona dayalı güç jeneratörleridir. Bu yakıt hücreleri düşük emisyon ve yüksek enerji yoğunluğu açısından kimyasal piller üzerinde önemli avantajlara sahiptir. Elektrolitin yüksek asitliği nedeniyle, Pt veya Pt alaşımları bugüne kadar kullanılmış önemli bir katalizör olmuştur. Platin hidrojen oksidasyonu için etkili bir katalizör olarak çalışır, ancak

oksijen indirgenmesi için düşük bir aktiviteye sahiptir. Bu yüzden katota yüksek oranlarda platin yüklemesi gerekmektedir. Bu da oldukça yüksek maliyete sebep olur. Sonuç olarak, bu alanda yapılan araştırmalar katottaki platin miktarını başka metaller kullanarak ya da katalizör performansını optimize etmek için farklı destek malzemeleri kullanarak azaltmaya odaklanmıştır (Monthieux, 2011).

PEM yakıt hücrelerinde birçok katalizör çeşitleri destek maddesi olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal korozyona dayanıklılık, yüksek elektronik iletkenlik, çekme dayanımı ve yüksek mezogözeneklilik özellikleri sebebiyle düzenli mezogözenekli karbon yapılar daha çok tercih edilmektedir.

Hem proton değişim membran (PEM) yakıt hücresinde hem de direk metanol (DM) yakıt hücresinde farklı karbonlar katalizör olarak kullanılmaktadır. Düzenli mezogözenekli karbonlardan en yaygın olanı CMK-3'tür. CMK-3'e Pt, Ru gibi metaller eklenerek verimlilik arttırılmıştır (Park vd, 2016).

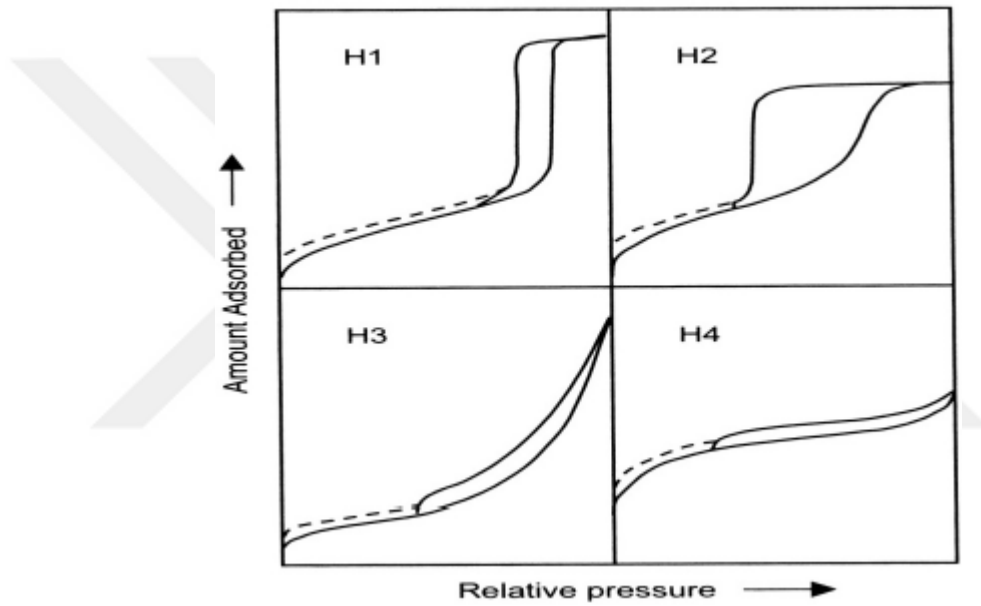
#### **2.4.4. Hidrojen depolama**

Esnek ve verimli enerji dönüşümüyle hidrojen bol ve temiz bir enerji kaynağıdır. Bu sayede birçok alanda kullanılabilir. Hidrojen enerjisinin, üretimi ve depolanmasındaki zorluklar gibi iki büyük dezavantajı vardır. Hidrojen, kömür veya doğalgaz gibi birincil bir kaynak olmadığından üretilmesi gerekmektedir. Ancak hidrojen fosil yakıtlar, nükleer enerji ve yenilenebilir enerji de dahil olmak üzere birincil enerji kaynaklarını kullanarak geniş bir teknolojik yelpazede çok farklı yollarla elde edilebilir. Mobil ve taşınabilir uygulamalardaki kullanımları göz önüne alındığında bir diğer sorun ise hidrojenin depolanmasıdır. Bu nedenle, hidrojen depolama, küresel enerji problemleri için önlem alınmasında önde gelen projelerden biridir. Farklı karbon malzemeler, mikro-mezo gözenekli aktif karbonlar, aktif karbon fiberler ve karbon nanotüpler, yüksek yüzey alanları ve düzgün gözenek boyutları sayesinde hidrojen depolama için incelenmiştir. Karbonun hidrojen depolaması için teorik hesaplamalar da çalışılmıştır, ancak sonuçların geniş bir aralık içinde değişebildiği görülmüştür (Inagaki vd, 2014; Gandia vd, 2013).

Hidrojenin bir yakıt olarak verimli kullanılması için uygun maliyetli ve güvenli bir depolama aracı gerektirdiğinin kabul edilmesi için uzun bir süreç gerektirmiştir. İlk çalışmaları takip eden aktiviteler karbon nanotüplerin yüksek hidrojen depolama kabiliyetlerinin olduğunu göstermiştir. Ancak daha sonraki araştırmalar saf karbon



IUPAC tarafından sınıflandırılan adsorpsiyon izotermi Şekil 2.12’de verilmiştir. Adsorbentlerin mikrogözenek (tip I), makrogözenek veya gözeneksiz (tip II, III, ve VI) ya da mezogözenek (tip IV ve V) olarak 6 tip karakteristik izotermi olabilir (Alothman, 2012). Mikrogözeneklerde adsorpsiyon ve desorpsiyon aynı mekanizma ile meydana gelirken, mezogözeneklerde adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizması farklı yolları takip etmektedir ve bu histerisis adı verilen bir açıklığa neden olmaktadır. Histerisis, mezogözenekli yapılarda, tek tabaka oluşumunun tamamlandığı bağıl basınç değerlerinde başlar. Histerisis davranışı gözenek şekilleriyle doğrudan ilişkilidir (Lachegurabi, 2014).



Şekil 2.13. Gözenek şekli ve adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi arasındaki ilişki

Şekil 2.13 IUPAC sınıflandırmasını göstermektedir ve IUPAC’a göre, tip H1 genellikle iyi tanımlanmış silindirik benzeri gözenekli kanalları ya da yaklaşık olarak aynı kürelerin topakları ile oluşan gözenekli malzemeler ile bağlantılıdır. Tip H2 genellikle gözenek büyüklüğü dağılımı ve şekli düzensiz olan malzemeleri temsil eder. H3 histerisisinin ortaya çıkmasına neden olan malzemeler yarık şeklindeki gözeneklere sahiptir. Diğer taraftan H4 histerisisi de genellikle dar bir yarık gözenekler ile ilişkilidir (Alothman, 2012).

Yüzey alan belirlenmesinde en çok kullanılan model izotermi Brunaur-Emmet-Teller (BET)’dir. BET eşitliğinde kayma değerinin sıfır olduğu varsayımı yapılarak  $P/P_0=0,30$  kısmi basınç değerinde adsorblanan gaz hacim değerini kullanarak tek

nokta BET yüzey alanı,  $0,05 < P/P_0 < 0,30$  kısmi basınç aralığındaki değerler kullanılarak da çok nokta BET yüzey alanı hesaplanır. Gözenek boyut dağılım grafikleri,  $0,35 < P/P_0 < 0,99$  kısmi basınç bölgesindeki desorpsiyon verisi kullanılarak mezogözenek bölgesini tanımlayan Barrett-Joyner-Halenda (BJH-desorpsiyon) metodu ile ve  $10^{-7} < P/P_0 < 0,30$  kısmi basınç bölgesindeki adsorpsiyon verisi kullanılarak mikrogözenek bölgesini tanımlayan Saito-Foley metodu (SF-metot) yöntemi ile oluşturulmuştur (Lachegurabi, 2014). “de-Boer “ve “carbon black” grafikleri yardımıyla spesifik yüzey alanı, dış yüzey alanı ve mikrogözenek yüzey alanı belirlenebilir.

### 2.5.2. X-ışını kırınım desenleri (XRD)

Malzemenin kristal yapısı ve parçacık boyutu hakkında bilgi alabilmek için en çok kullanılan analiz yöntemidir. X-ışını kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır ve Bragg Kanunu (Eşitlik 2.1) ile açıklanır. Her bir kristalin faz için kırınım profilleri o kristali tanımlar.

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (2.1.)$$

Burada;

n : yansıma derecesi

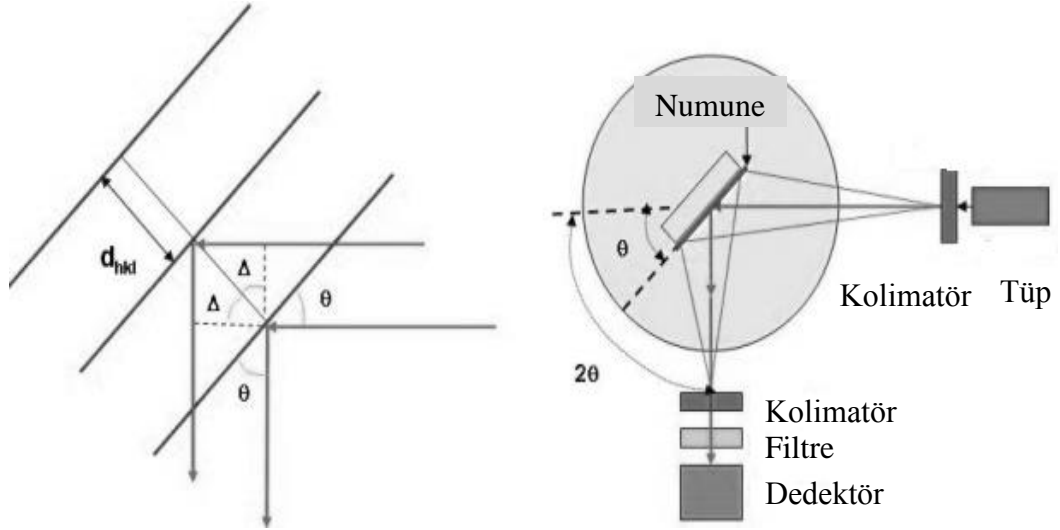
$\lambda$  : X-ışını dalga boyu

$\theta$  : X- ışının yansıma açısı

d : paralel tabakalar arasındaki mesafe

Gözenekli malzeme yapısını araştırmak için çok kullanılan bir tekniktir. XRD yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.14’te verilmiştir. Uygun tarama açısında yürütülen çalışmalar ile metal yükleme başarısı ve formu, metalin yapıdaki büyüklüğü hakkında da bilgi alınabilir (Özdoğan, 2007).

X-ışını difraksiyon metodu ile toz veya kristal yapı analizi yapılabilmektedir. Günümüzde kullanılan modern X-ışını (XRD) cihazları bilgisayar kontrollü olup, sonuçlar çok hassas bir şekilde tespit edilebilmektedir. Bir XRD analizinde sonuçlar şiddet-açı diyagramı şeklinde verilmektedir (Cullity, 1978).



Şekil 2.14. XRD yöntemi şematik gösterimi (Niemantsverdriet, 2000)

### 2.5.3. SEM/EDS karakterizasyonu

SEM analizi ile büyütme yapılarak; malzemelerin morfolojik yapıları, parçacık boyutu, yüzeyin kimyasal kompozisyonu ve dağılımı belirlenebilir. Taramalı elektron mikroskopisinde çok hassas bir elektron ışını ile yoğun olan örnek parça taramaktadır. Elektron ışını ve katı örnek arasındaki etkileşmeler uygun dedektör kullanılarak görüntü üretmek için kullanılmaktadır. Örnek parçadan çıkan ya da geri dağılan elektronlar eşzamanlı olarak tanınmakta ve tanımlanan akım öngörülen resim noktasının yoğunluk değerini belirlemektedir. Elektron mikroskopisi çalışmalarında katının yüzey yapısı ölçüm için gerekli koşullar olan vakum, elektron bombardımanı ve ısıtma altında değişebilmektedir. SEM incelemeleri için örneğin yüzeyi elektrik iletkenliği özelliğine sahip olmak zorundadır. Bu nedenle iletken olmayan katılar elektriksel iletken tabaka ile (vakumla altın kaplanması) kaplanmaktadır (Niemantsverdriet 2000; Brundle 1992).

Enerji dağılım X-Işını spektroskopisi (EDS ya da EDX) taramalı elektron mikroskopisi ile birlikte kullanılan kimyasal analiz tekniğidir. EDS tekniği analiz hacminin elementel bileşimini karakterize etmek için bir elektron bombası ile bombardıman esnasında örnekten yayılan X-ışınını saptar ve X-ışını enerjisi elementin karakteristik özelliğidir. EDS yönteminde örneğe gönderilen X-ray ışınları ile maddenin element bileşimi karakterize edilir. Bu yöntemle ancak 1 nm veya daha ince film tabakalarının analizi gerçekleştirilebilir. Yöntem malzeme içerisindeki metallerin yığın derişimlerini belirler. EDS analizi ile birlikte yapılan mapping

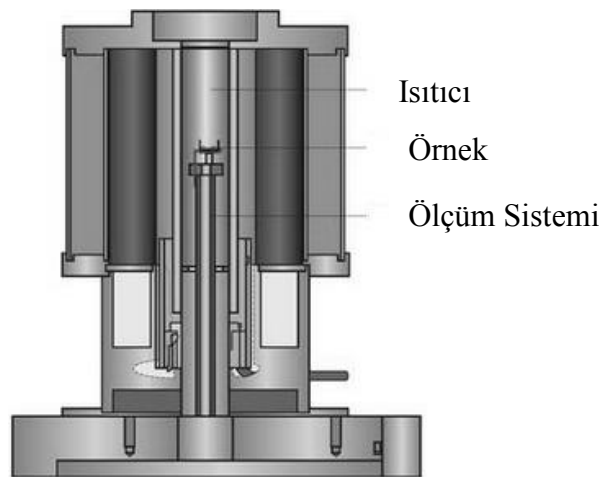
taraması metallerin destek içerisinde bölgesel olarak dağılımını göstermeye yardımcı olur (Niemantsverdriet 2000; Larry 2006).

#### 2.5.4. TGA karakterizasyonu

Numunenin sıcaklığı doğrusal bir hızla artırılıyorken, aynı zamanda numune sıcaklığı ve ağırlığının sürekli olarak kaydedildiği tekniktir. Ağırlığın sıcaklığa karşı çizildiği grafiğe termogravimetrik eğri denir.

Isıtmayla ayrışan bir maddenin uçucu ürünlerini kaybetmesi sonucu ağırlığında zamanla azalma meydana gelir. Uçucu reaksiyon ürünlerinin uzaklaşması sonucu meydana gelen numune ağırlığındaki azalma, bir maddedeki kimyasal değişikliklerin belirlenmesinde önemli bir değişken olarak kullanılmaktadır. Bir TGA eğrisi, farklı sıcaklık aralıklarında meydana gelen ve birbirini izleyen reaksiyonlarla oluşan uçucu ürünleri, bir seri ağırlık kaybı basamağı olarak gösterir.

Numune ısıtılırken etraftaki atmosferle etkileşmediği sürece ağırlığı aynı kalır veya azalır. Bazı durumlarda ağırlık artışı da gözlenebilir. Ağırlık artışı, yükseltgen bir atmosfer varsa meydana gelir. Ancak bu durum çok fazla karşılaşılan bir durum değildir. Bundan dolayı termogravimetrik eğriler, ağırlık kaybı eğrileri olarak bilinirler. Numune ağırlığındaki değişim, kalan ağırlık veya ağırlık kaybı olarak gram, miligram cinsinde verildiği gibi, yüzde veya fraksiyonel ağırlık kaybı olarak da ifade edilebilir. TGA cihazının şematik görünümü Şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2.15. TGA cihazının şematik görünümü

### 3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Son yıllarda nanoteknoloji alanındaki yoğun çalışmalardan dolayı, ileri katalizörler nanokristal ve nanogözenekli malzemeler formunda tasarlanmaktadır. Nanoyapılı katalizörlerin, kristal boyutu, gözenek boyutu ve dağılımı, yüzey alanları, bileşimsel esnekliği ve bileşik dağılımı gibi özellikleri kontrol edilebilir şekilde üretilmektedir. Bu bölümde literatürde yer alan bazı SBA-15, CMK-3 ve MCM-48, CMK-1 sentez ve karakterizasyon çalışmaları özetlenmektedir.

Zhao ve arkadaşları, polimerleşmiş silika yapının düzenlenmesini sağlayan amfifilik triblok kopolimer kullanarak, yaklaşık 300 angstrom homojen gözenek boyutuna sahip, hegzagonal mezogözenekli silika yapıdaki SBA-15 malzemesini hazırlamışlardır. SBA-15 malzemesinin düzenli iki boyutlu hegzagonal yapısını elde etmek için, sentezin asidik ortamda yapılması sağlanmıştır. pH değerinin 2-6 arasında olduğu durumlarda silika jel ya da çökeltme oluşumunun gerçekleşmediği görülmüştür. SBA-15 sentezi için organik yapı yönetici malzeme P123 mezo yapıyı düzenleyici özelliklerinden, düşük maliyetinden ve çevresel etkilerinin az olmasından dolayı yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. Blok kopolimerin reaksiyon karışımı içindeki miktarının ağırlıkça %0,5-6 arasında olması gerektiği yapılan çalışma sonucunda anlaşılmıştır. Polimerin sentez karışımındaki konsantrasyonunun %6' dan daha fazla olduğu durumda sadece silika jelin olduğu, %0,5'den daha az kullanılması halinde ise amorf silika oluşumu gözlemlenmiştir. Aynı şekilde, reaksiyon sıcaklığının oda sıcaklığı altında tutulması ile sadece amorf silika meydana gelmiştir. SBA-15'nin istenilen gözenek boyutu ve gözenek duvar kalınlığı 35-140 °C'de 11-72 saat hidrotermal işleme tabi tutulması sonucunda oluşmuştur. 31-64 Å arasında kalın gözenek duvarlarına sahip SBA-15'nin bu özelliğinden dolayı MCM- 41' den daha kararlı olduğu görülmüştür. Kalsine edilmiş SBA-15'nin 24 saat 100°C'deki su içinde tutulması sonucunda yapısal özelliklerinin değişmediği görülmüştür (Zhao vd, 1998).

Brodie-Linder ve arkadaşları, SBA-15 malzemesinin sentezi sırasında çökeltmeden önce ve sonraki termal işlemin etkisini incelemişlerdir. TEOS

polimerizasyonunun ilk on dakikası içinde 28-55°C arasında yapılan termal işlemin SBA-15 malzemesi içindeki mikrogözenekliliği etkilediği bulunmuştur. FTIR analizi sonuçlarına göre, başlangıç reaksiyon sıcaklığının 55°C' ye artırılması ile yüzey silanol gruplarının türünün dağılımında değişikliğe neden olduğu görülmüştür. Toplam gözenek hacminin sıcaklık ile azaldığı, böylece mikrogözenekliliği azalttığı bulunmuştur (Brodie-Linder vd, 2008).

Jun ve arkadaşları tarafından MCM-48 yapısı yerine SBA-15 yapısı kullanılarak mezogözenekli yeni bir karbon türü, CMK-3, elde edilmiştir. Karbon kaynağı olarak sakkaroz, asit kaynağı olarak ise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. 900°C'de inert ortamda karbonizasyon işlemi uygulanmıştır. TEM görüntüleri CMK-3'ün, SBA-15 şablonunun hekzagonal yapısı bozulmadan tam tersi bir görüntüye sahip olduğunu göstermiştir. XRD karakterizasyon sonuçları da (100), (110) ve (200) de pikler vererek 2D hekzagonal yapıyı doğrulamıştır. CMK-3'ün BET yüzey alanı sonuçları ise 1520 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. CMK-3 gibi nanoyapılı karbonlar ileri malzemelerin uygulamaları için birçok yeni fırsat sağlayacağı belirtilmiştir (Jun vd, 2000).

Song ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, karbon kaynağına gözenek genişleten madde olarak borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) ilave ederek gözenek boyutu kontrol edilen CMK-3 sentezlemiştir. Pt/CMK-3 katalizörünü sentezleyerek alkol elektrooksidasyonunda elektrokatalitik aktivitesini incelemiştir. Pt/CMK-3 katalizörü mikrodalga yöntemiyle hazırlanmıştır. XRD ile yapılan karakterizasyon çalışmasında, karbon yapının 2D hekzagonal yapısında olduğu ve Pt nanopartiküllerinin 1,9-2,4 nm partikül boyutlarında yapıya katıldığını kanıtlanmıştır. TEM görüntüleri de muntazam gözeneklerle düzenli bir yapının oluştuğunu göstermektedir. BET sonuçları ise, en yüksek BET yüzey alanına (1312,3 m<sup>2</sup>/g) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> katılmadan sentezlenen CMK-3'ün sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> içeriği arttıkça mezogözenek boyutunda sistematik bir artış meydana gelmiştir. Deney sonuçlarına göre, alkol elektrooksidasyonunda CMK-3'ün elektrik direncinin Pt etkinliğinde büyük rol oynayan gözenek genişliğine bağlı olarak önemli ölçüde arttığını bulmuşlardır (Song vd, 2013).

Barrera ve arkadaşları, farklı deneysel koşullar altında SBA-15'ten CMK-3 sentezi yapmışlardır. CMK-3'ün yapısal ve morfolojik özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu

(SEM) ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri kullanılarak karakterize edilmiştir. SBA-15 ve CMK-3 malzemelerinin SEM ve sonuçları incelendiğinde sentezlerin başarılı bir şekilde gerçekleştiği anlaşılmıştır. Elde edilen CMK-3 malzemesinin gözenek boyutunu hesaplamaları için QSDFT ve GCMC metodları kullanılmıştır. GCMC metoduyla elde edilen veriler QSDFT metoduyla hesaplanan verilerle karşılaştırılınca benzer özellik gösterdiği görülmüştür. Tüm sonuçlar incelendiğinde, QSDFT metoduna alternatif olarak sunulan GCMC metodu malzemelerin gözenekliliğini incelemede başarılı olmuştur (Barrera vd, 2013).

Meléndez-Ortiz ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, oda koşullarında MCM-41 ve MCM-48 sentezlemişlerdir. Sentezlenen silika yapıların yüzeyi 3-aminopropil trimetoksisilan (APS) ile modifiye edilmiştir. APS konsantrasyonunun gözenek hacmi, yüzey alanı ve yapının morfolojisine etkisi çalışılmıştır. Elde edilen modifiyeli silikalar XRD, FT-IR, TEM ve azot adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemleri ile karakterize edilmiştir. XRD sonuçları, silikaların yüzeyinin modifiye edilmesi düzenli yapının değişikliğe uğramadığını göstermiştir. TEM sonuçlarına göre morfolojik olarak hiçbir değişiklik olmazken, yüzey alanı ve gözenek hacminde düşüş meydana gelmiştir. Modifiyeli silikaların CO<sub>2</sub> adsorbant olarak kullanılabilmesi önerilmiştir (Meléndez-Ortiz vd, 2014).

Ryoo ve arkadaşları tarafından, karbon kaynağı olarak sakkaroz, katalizör olarak sülfirik asit ve şablon olarak da MCM-48 kullanarak ilk defa düzenli mezogözenekli karbon yapısına sahip CMK-1'in sentezi gerçekleştirildi. Karbon taneciklerinde alınan TEM görüntüsü, yapının karbon tortuları belirli yerlerde birikmeden düzgün bir gözenek dağılımı ile oluştuğunu göstermiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, yapının silika şablonun kristal morfolojisinin bozulmadan muhafaza edildiği anlaşılmıştır. XRD karakterizasyonunda gözükten (110), (210) ve (220)'deki pikler yapının kübik olduğunu kanıtlamıştır. CMK-1 yapısı 0,5-0,8 nm mikrogözenekli yapının yanı sıra 3,0 nm mezogözenekli yapıya da sahiptir. Bet yüzey alanı ise 1380 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Sakkaroz ve sülfirik asit kullanılarak karbonizasyon işlemi, organik polimer reçineleri ve hidrokarbon buharları ile karşılaştırıldığında çok daha kolay ve uygun olduğu anlaşılmıştır (Ryoo vd, 1999).



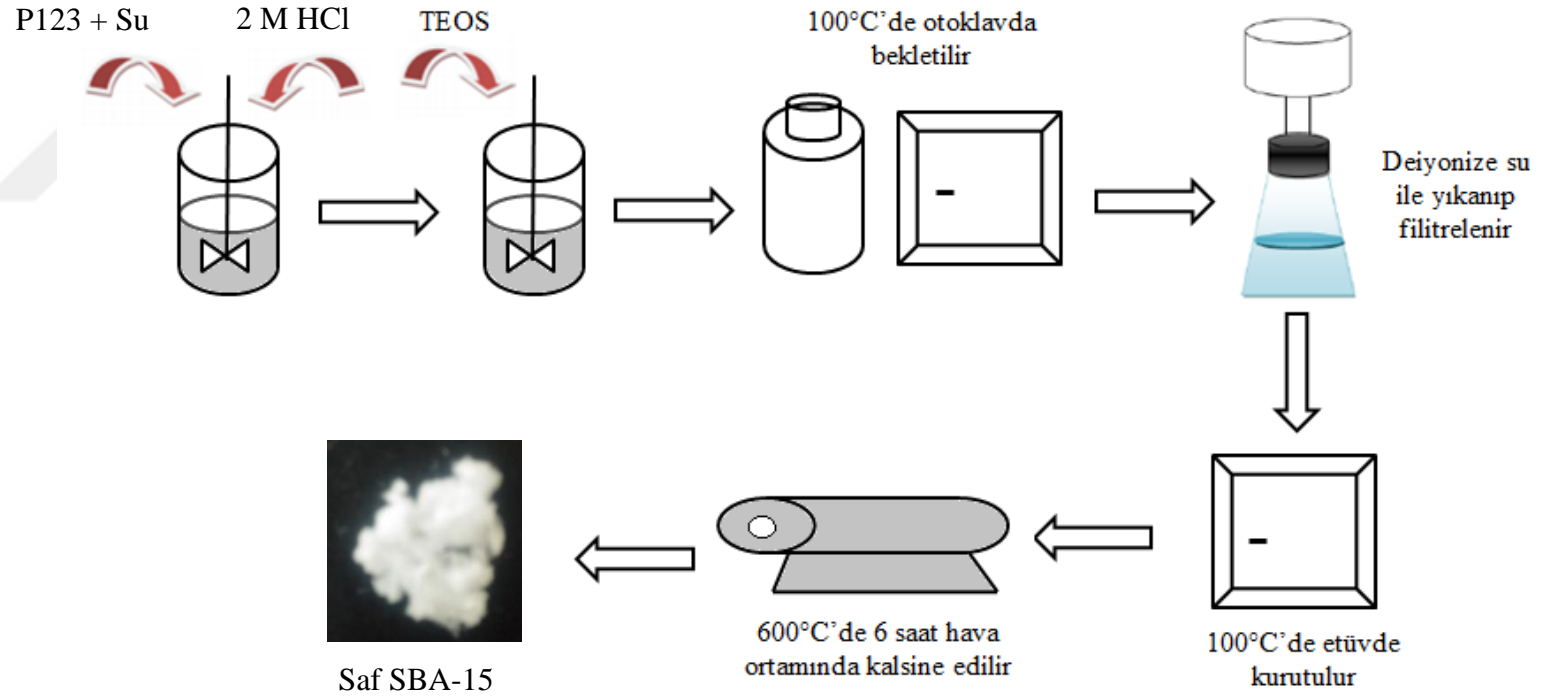
## **4. DENEYSEL ÇALIŞMA**

### **4.1. Sentez Çalışmaları**

#### **4.1.1. SBA-15 sentezi**

SBA-15 sentezinde Zhao ve arkadaşlarının (Zhao, 1998) çalışması temel alınmıştır. SBA-15 sentezinde yüzey aktif madde olarak triblok kopolimer P123, silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat (TEOS), çözücü olarak deiyonize su ve asit kaynağı olarak 2M'lık hidroklorik asit (HCl) çözeltisi kullanılmıştır. Sentez çözeltisinde P123:H<sub>2</sub>O:TEOS:HCl=2:15:4,25:60 kütleli oranlarda tutulmuştur. Sentez basamakları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

1. 2 g Pluronik 123 ve 15 g deiyonize su 35°C'de manyetik karıştırıcıda yüzey aktif madde çözünene kadar karıştırıldı.
2. Homojen çözelti elde edildikten sonra 60 g 2 M HCl ilave edilip sıcaklık 40°C'ye çıkarılarak 2 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi.
3. Çözeltiye 4,25 g TEOS çözeltisi damla damla ilave edildi ve 45°C'de 2 saat boyunca karıştırıldı.
4. Elde edilen çözelti otoklav içerisine alınarak 100°C de 24 saat etüvde bekletildi.
5. Otoklavdan alınan karışım deiyonize su ile yıkandıktan sonra filtre edildi ve 100°C'de etüvde kurutuldu.
6. Elde edilen malzeme kuru hava ortamında 5°C/dakika ısıtma hızında 600°C'de 6 saat süre ile kalsine edilip SBA-15 malzemesi elde edilmiştir.



Şekil 4.1. SBA-15 üretiminin sentez basamakları

Çizelge 4.1. SBA-15 malzemesinin sentezi için yapılan parametrik çalışmalar

	Numune Kodu	Hammadde Miktarı	İlave Ediliş Şekli	Karıştırma Sıcaklığı ve Süresi		Hidrotermal İşlem Sıcaklığı ve Süresi	Yıkama ve Süzme İşlemi	Kurutma Sıcaklığı ve Süresi
				TEOS'tan Önce	TEOS'tan Sonra			
SBA-15	SBA-15-a*	1,5 g P123; 22,5 g deiyonize su; 90 g 2M HCl; 6,375 gTEOS	Deiyonize su üzerine 2 M HCl ilave edilerek çözelti hazırlanır. P123 üzerine çözelti ilave edilir. 2 saat karıştırıldıktan sonra TEOS damla damla ilave edilir.	2 saat 400 rpm <b>35°C</b>	2 saat 400 rpm <b>40°C</b>	Etüvde, otoklav içinde <b>24 Saat</b> , 100°C	Deiyonize su ile pH: 6,5 olana kadar yıkandı.	24saat 100°C
	SBA-15-b*			2 saat 400 rpm <b>40°C</b>	2 saat 400 rpm <b>45°C</b>			
	SBA-15-c*			2 saat 400 rpm <b>35°C</b>	2 saat 400 rpm <b>40°C</b>	Etüvde, otoklav içinde <b>72 Saat</b> , 100°C		
	SBA-15-d*			2 saat 400 rpm <b>40°C</b>	2 saat 400 rpm <b>45°C</b>			
	SBA-15-e*	1,5 g P123; 22,5 g deiyonize su; 90 g2M HCl; <b>7,65 g</b> TEOS		2 saat 400 rpm <b>35°C</b>	2 saat 400 rpm <b>40°C</b>	Etüvde, otoklav içinde <b>24 Saat</b> , 100°C		
	SBA-15-f*			2 saat 400 rpm <b>40°C</b>	2 saat 400 rpm <b>45°C</b>			
	SBA-15-g*			2 saat 400 rpm <b>35°C</b>	2 saat 400 rpm <b>40°C</b>	Etüvde, otoklav içinde <b>72 Saat</b> , 100°C		
	SBA-15-h*			2 saat 400 rpm <b>40°C</b>	2 saat 400 rpm <b>45°C</b>			

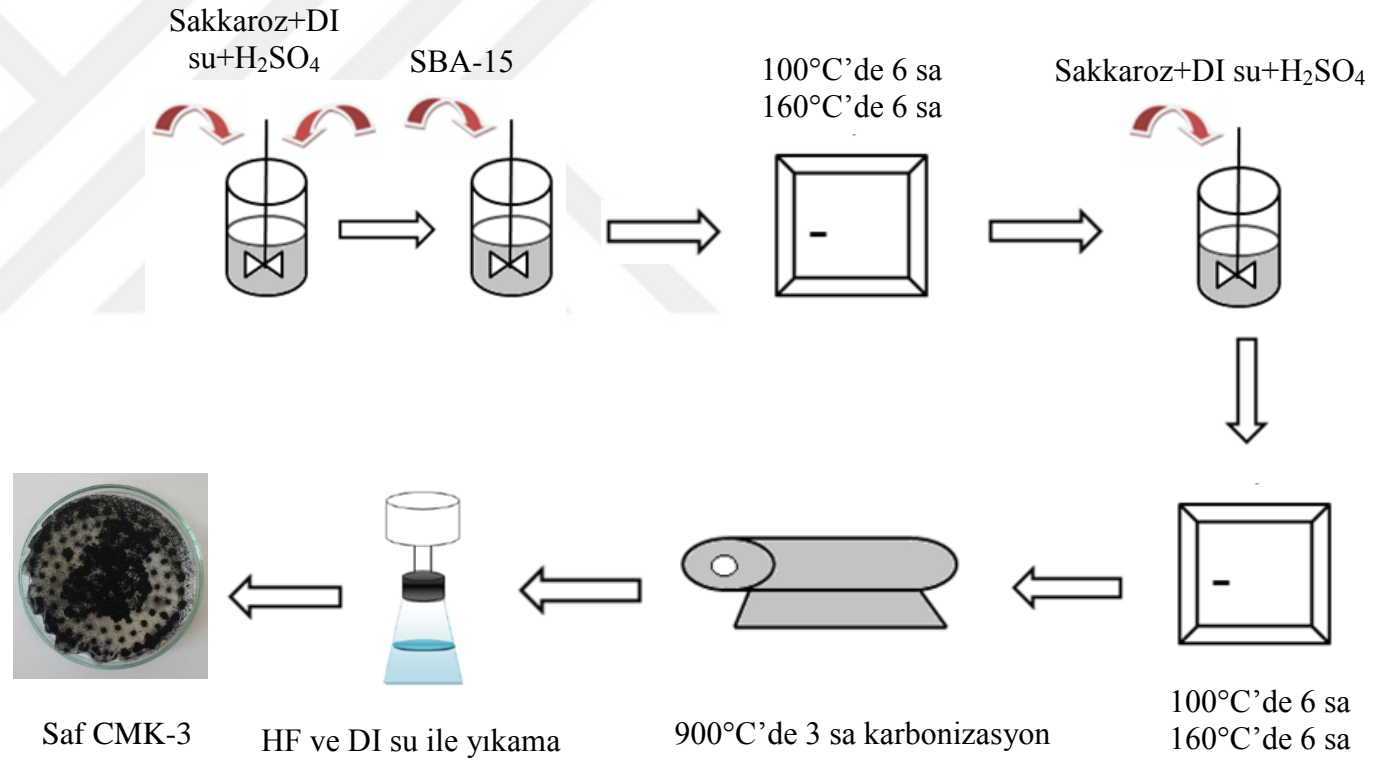
\*Tüplü fırında, kuru hava ile 600 °C' de 6 saat kalsine edilmiştir.

#### 4.1.2. CMK-3 sentezi

CMK-3 sentezinde karbon kaynağı olarak sakkaroz ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) çözücü olarak deiyonize su ve asit kaynağı olarak sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) çözeltisi kullanılmıştır (Jun vd, 2000). Sentez basamakları Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.

1. 1,25 g sakkaroz 5 g deiyonize su ve 0,14 g  $H_2SO_4$  homojen bir çözelti oluşana kadar karıştırıldı. Bu çözeltiye 1 g SBA-15 eklenip karıştırılmaya devam edildi.
2. Elde edilen çözelti  $100^{\circ}C$ 'de etüvde 6 saat  $160^{\circ}C$ 'de 6 saat bekletildi.
3. Bu çözeltiye tekrardan 0,8 g sakkaroz 0,08 g  $H_2SO_4$  ve 5 g deiyonize su eklenip aynı işlemlerden tekrar geçirildi.
4. Elde edilen malzeme öğütülüp inert ortamda  $5^{\circ}C/dakika$  ısıtma hızında  $900^{\circ}C$ 'de 3 saat süre ile karbonize edilmiştir.
5. Karbonizasyondan sonra çıkan malzeme HF ve deiyonize su ile yıkanıp CMK-3 malzemesi elde edilmiştir.

Yüzey alanları ve XRD sonuçları incelenip literatürle en çok uyumu gösteren üç SBA-15 numunesinden CMK-3 sentezlenmiştir. Sentezlenen CMK-3'ün numune kodu, kullanılan SBA-15 ile aynı verilmiştir. (Örnek olarak, SBA-15-b için CMK-3-b olarak kodlanmıştır.



Şekil 4.2. CMK-3 üretiminin sentez basamakları

### 4.1.3. MCM-48 sentezi

#### Geleneksel Sentez Yöntemi

MCM-48 sentezi Peng ve arkadaşlarının (Peng vd, 2016) kullandığı prosedüre göre yapılmıştır. Yüzey aktif madde olarak setiltrimetilamonyum bromür (CTMABr), silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat (TEOS), çözücü olarak etanol (EtOH) ve deiyonize su, pH ayarı için amonyak (NH<sub>3</sub>) çözeltisi kullanılmıştır. Sentez basamakları Şekil 4.3.'de gösterilmiştir.

1. 4,7 g CTMABr ve 22 g deiyonize su 35°C'de manyetik karıştırıcıda yüzey aktif madde çözünene kadar karıştırıldı. Çözelti homojen olunca 25 mL etanol eklendi.
2. Homojen çözelti elde edildikten sonra 6 mL NH<sub>3</sub> çözeltisi ilave edilip 2 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi.
3. Çözeltiye 4,17 g TEOS çözeltisi damla damla ilave edildi ve sıcaklık 40°C'ye çıkarılarak 2 saat boyunca karıştırıldı.
4. Elde edilen çözelti otoklav içerisine alınarak 100°C de 24 saat etüvde bekletildi.
5. Otoklavdan alınan karışım deiyonize su ile yıkandıktan sonra filtre edildi ve 80°C'de etüvde kurutuldu.
6. Elde edilen malzeme kuru hava ortamında 5°C/dakika ısıtma hızında 600°C'de 6 saat süre ile kalsine edilip MCM-48 malzemesi elde edilmiştir.

#### Oda Sıcaklığında Sentez Yöntemi

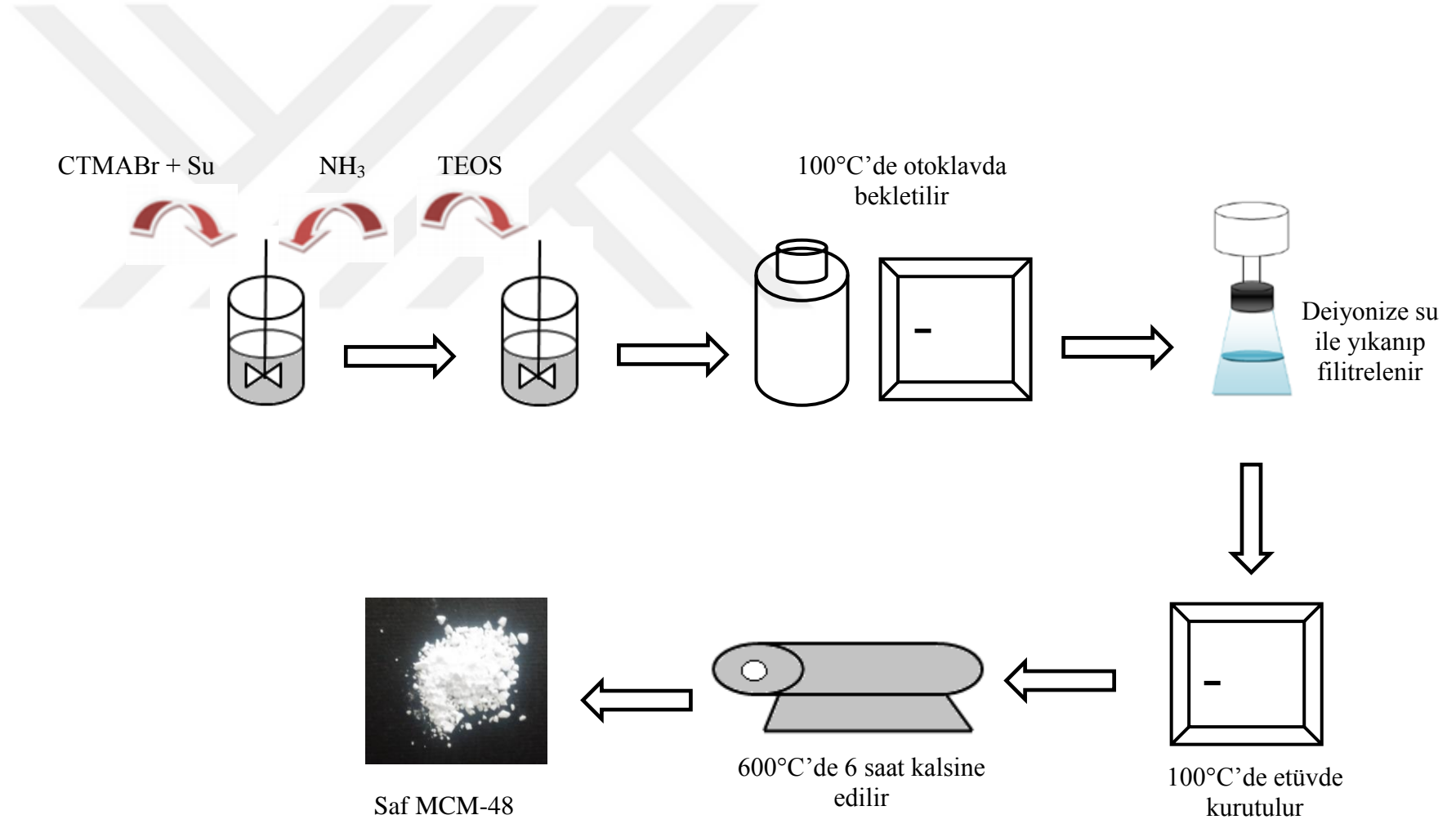
MCM-48'in oda sıcaklığında sentezinde Kibombo ve arkadaşlarının (Kibombo vd, 2014) sentez yöntemi temel alınmıştır. Sentez çözeltisinde CTMABr:NH<sub>3</sub>:TEOS:Etanol:H<sub>2</sub>O 0,41: 11: 1,0: 53: 344 kütleli oranlarda tutulmuştur. Sentez basamakları Şekil 4.4.'de gösterilmiştir.

1. 1,2 g CTMABr ve 50 mL deiyonize su homojen bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılır.
2. 25 mL etanol, 6 mL amonyak ve 1,8 mL TEOS bu karışıma eklenerek 4 saat boyunca karıştırılır.
3. Çözeltinin pH'ı deiyonize suyun pH'ına eşit olana kadar yıkanıp filtrelendir.
4. Oda sıcaklığında kurutulur.
5. 600°C'de kuru hava ile 6 saat süreyle kalsine edilir.

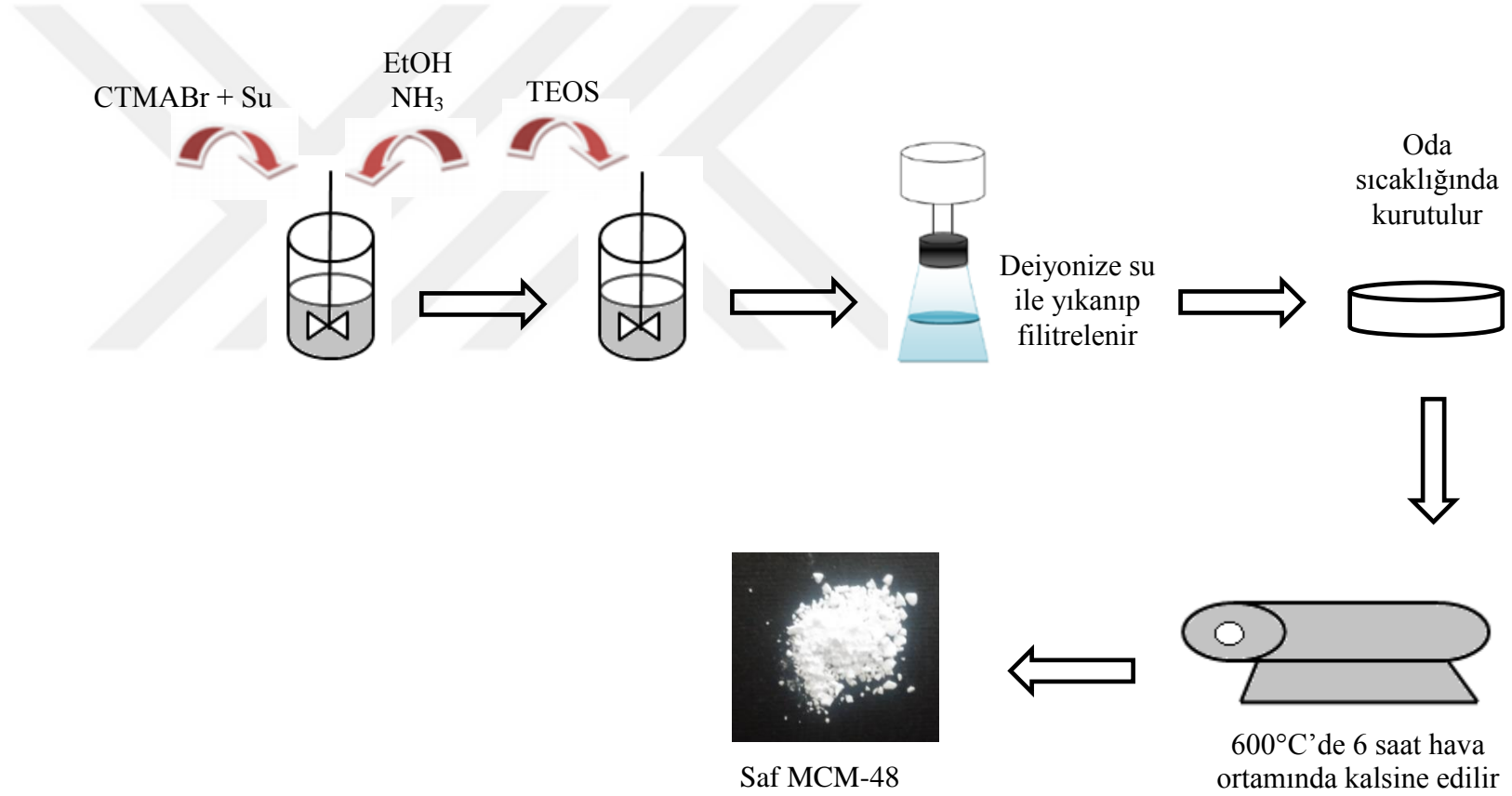
### İkili Şablon Kullanarak Sentez

MCM-48 sentezinde yüzey aktif madde olarak setiltrimetilamonyum bromür (CTMABr) ve triblok kopolimer PEO-PPO-PEO (P123) kullanılmıştır. Çözeltinin pH'ını ayarlamak için sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Bu reçete Wu ve arkadaşlarının çalışmasına göre yapılmıştır (Wu vd, 2014).

1. 2,3 g CTMABr ve 3,6 g P123 45 mL deiyonize su içerisinde 40°C'de karıştırılır.
2. Karışan bu çözeltiye 1 gr NaOH 10 mL deiyonize suda çözüp eklenir.
3. Çözelti homojen olduktan sonra 11.2 mL TEOS yavaş yavaş eklenip 3 saat boyunca karıştırılır.
4. 120°C'de 24 saat boyunca hidrotermal işlem uygulanır.
5. Otoklavdan alınan karışım deiyonize su ile yıkandıktan sonra filtre edildi ve 80°C'de etüvde kurutuldu.
6. Elde edilen malzeme kuru hava ortamında 5°C/dakika ısıtma hızında 600°C'de 6 saat süre ile kalsine edilip MCM-48 malzemesi elde edilmiştir



Şekil 4.3. Hidrotermal yöntem ile MCM-48 üretiminin sentez basamakları



Şekil 4.4. Oda sıcaklığında MCM-48 üretiminin sentez basamakları

Çizelge 4.2. MCM-48 malzemesinin sentezi için yapılan parametrik çalışmalar

	Numune Kodu	Hammadde Miktarı	Karıştırma Sıcaklığı ve Süresi		Hidrotermal İşlem Sıcaklığı ve Süresi	Yıkama ve Süzme İşlemi	Kurutma Sıcaklığı ve Süresi
			TEOS'tan Önce	TEOS'tan Sonra			
MCM-48	MCM-48-a*	4,7 g CTMABr; 22 g deiyonize su; 0,56 g KOH çöz.; 4,17 g TEOS	2 saat 400 rpm 35°C	2 saat 400 rpm 40°C	Etüvde, otoklav içinde 24 Saat, 120°C	Deiyonize su ile pH: 6,5 olana kadar yıkandı.	24 saat 80°C
	MCM-48-b*	2,3 g CTMABr; 3,6 g P123; 45 mL deiyonize su; NaOH; 11,2 mL TEOS	3 saat 400 rpm 40°C				
	MCM-48-c*	1,2 g CTMABr; 50 mL deiyonize su; 25 mL EtOH; 6 mL NH <sub>3</sub> ; 1,8 mL TEOS	4 saat 400 rpm <b>oda sıcaklığında</b>		-		24 saat Oda sıcaklığında
	MCM-48-d*	1,2 g CTMABr; 50 mL deiyonize su; 25 mL EtOH; 6 mL NH <sub>3</sub> ; <b>2,2 mL TEOS</b>	4 saat 400 rpm <b>oda sıcaklığında</b>				

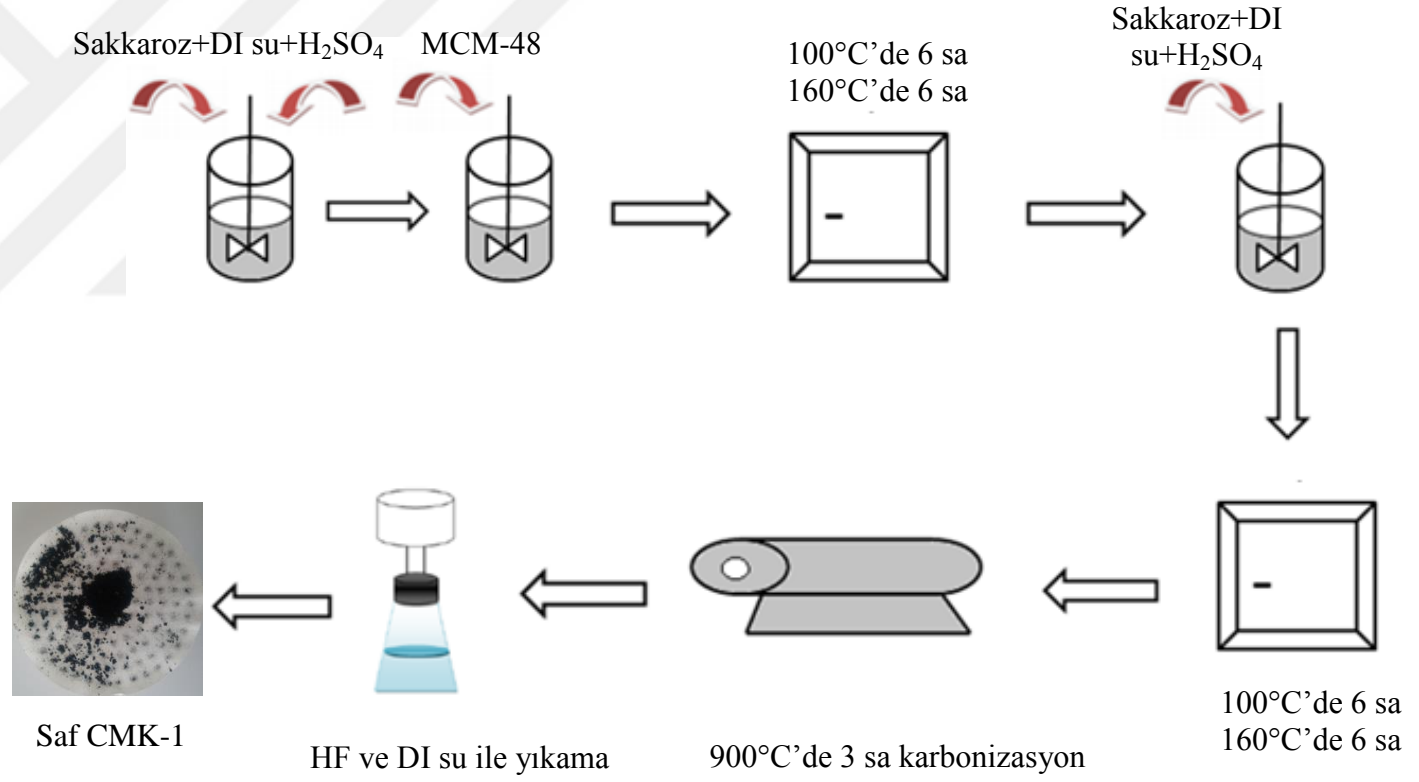
\*Tüp fırında, kuru hava ile 600 °C' de 6 saat kalsine edilmiştir.

#### 4.1.4. CMK-1 sentezi

CMK-1 sentezinde karbon kaynağı olarak sakkaroz ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) çözücü olarak deiyonize su ve asit kaynağı olarak sülfirik asit ( $H_2SO_4$ ) çözeltisi kullanılmıştır. Sentez basamakları Şekil 4.5.'de gösterilmiştir.

1. 1,25 g sakkaroz 5 g deiyonize su ve 0,14 g  $H_2SO_4$  homojen bir çözelti oluşana kadar karıştırıldı. Bu çözeltiliye 1 g MCM-48 eklenip karıştırılmaya devam edildi.
2. Elde edilen çözelti  $100^\circ C$ 'de etüvde 12 saat  $160^\circ C$ 'de 12 saat bekletildi.
3. Bu çözeltiliye tekrardan 0,8 g sakkaroz 0,08 g  $H_2SO_4$  ve 5 g deiyonize su eklenip aynı işlemlerden tekrar geçirildi.
4. Elde edilen malzeme öğütülüp inert ortamda  $5^\circ C/dakika$  ısıtma hızında  $900^\circ C$ 'de 3 saat süre ile karbonize edilmiştir.
5. Karbonizasyondan sonra çıkan malzeme HF ile yıkanıp CMK-1 malzemesi elde edilmiştir.

Yüzey alanları ve XRD sonuçları incelenip literatürle en çok uyumu gösteren MCM-48 numunesinden CMK-1 sentezlenmiştir.

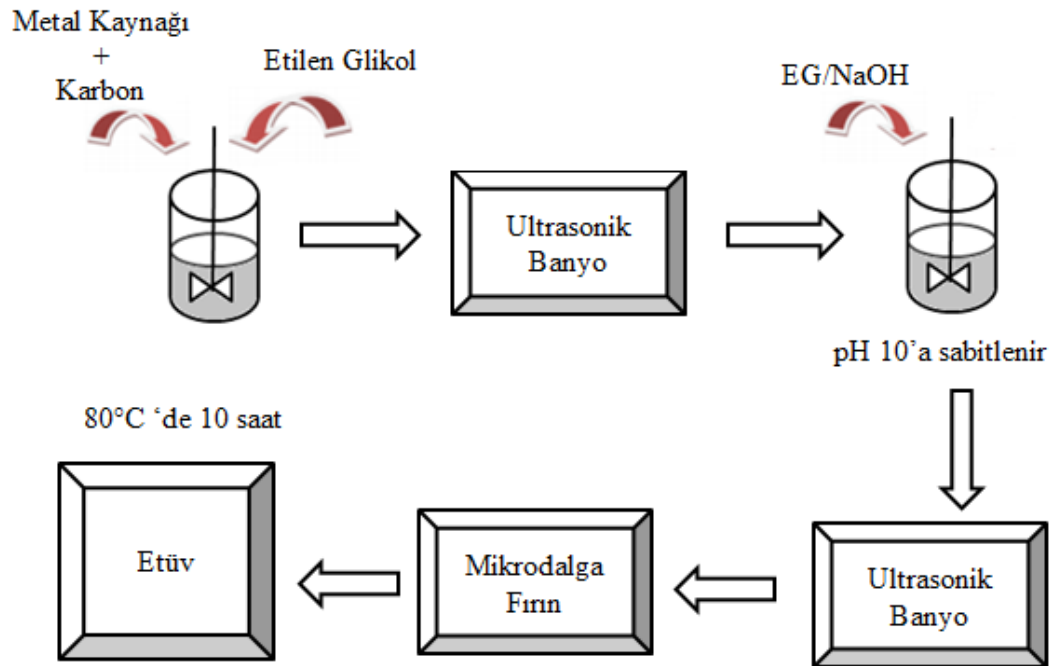


Şekil 4.5. CMK-1 üretiminin sentez basamakları

#### 4.1.5. Pt/C katalizör sentezi

20 (kütlece) % Pt/C katalizörü mikrodalga yöntemiyle hazırlanmıştır. Sentez basamakları Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.

1. Kloroplatinik asit ( $H_2PtCl_6$ ) ve etilen glikol (EG) ile ultrasonik banyoda 5 dakika boyunca karıştırıldı.
2. Bu karışıma üretilen karbon (CMK-3) eklendi.
3. pH ayarı için 1 M NaOH karışımı damla damla eklenerek pH 10'a sabitlendi.
4. Bu karışım yarım saat boyunca ultrasonik karıştırıcıda tutularak homojenlik sağlandı.
5. Elde edilen karışım mikrodalga fırına konarak 700 W'a ayarlandı. 1 dk boyunca bekletildi.
6. Bu karışımın pH'ı deiyonize su ile aynı olana kadar yıkandı.
7. Elde edilen örnek yıkayıp etüvde  $80^{\circ}C$ 'de 10 saat boyunca kurutuldu.



Şekil 4.6. Pt/C katalizör sentez basamakları

## **4.2. Karakteriasyonda Kullanılan Cihazlar**

Kalsinasyon ve karbonizasyon sıcaklıklarına TGA karakterizasyonu ile karar verilmiştir. Sentezlenen malzemelerin sıralı gözenek yapı tayini XRD (X-ışını kırınım desenleri), gözenek yapısı ve yüzey alanı azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile belirlenmiştir. Yapıya yerleştirilen metal miktarı SEM/EDS (Taramalı Elektron Mikroskopisi)/(Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi) ve TGA, metalin yapıdaki formu XRD teknikleri kullanılarak belirlenmiştir.

### **4.2.1. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi**

Sentezlenen numunelerin yüzey alan değerleri, gözenek boyut ve gözenek boyut dağılımları ile gözenek hacim değerleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi üzerinden faydalanılarak belirlenmiştir. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ‘Quantchrome Autosorb IQ 2’ fiziksel adsorpsiyon cihazı ile belirlenmiştir. Ölçüm öncesi numuneler  $10^{-7}$  vakum basıncında yaklaşık 3 saat  $300^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktaki degas ünitesinde bekletildikten sonra  $10^{-7} < P/P_0 < 0,99$  kısmi basınç aralığında analiz edilmiştir. Numunelere ait çok noktalı BET yüzey alan değeri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi  $0,05 < P/P_0 < 0,35$  aralığında adsorplanan hacim değerinden belirlenmiştir. Mikro ve mezogözenek hacimleri ve boyut dağılımları  $P/P_0$  aralığındaki adsorpsiyon verisi kullanılarak  $10^{-7} < P/P_0 < 0,30$  kısmi basınç bölgesinde SF ve  $0,35 < P/P_0 < 0,99$  kısmi basınç bölgesinde desorpsiyon verisi kullanılarak BJH yöntemleri ile belirlenmiştir. Dış yüzey alan değeri, spesifik yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi SBA-15 ve MCM-48 için “de-Boer” denkleminde CMK-3 ve CMK-1 için ise “carbon black” yöntemi ile belirlenen sıvı kalınlığı kullanılarak V-t grafiklerinden belirlenmiştir.

### **4.2.2. X-ışını kırınım desenleri (XRD)**

Hazırlanan silika ve karbon yapılar, Rigaku Smart Lab model X-ışını kırınım cihazı kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenen numunelerin X-ışını kırınım desenleri, 0,02 adım aralığında ve 0,025 ( $2\theta/s$ ) tarama hızında dalga boyu ( $\lambda$ ) 0,15406 nm olan  $\text{CuK}\alpha$  ışın kaynaklı Philips PW 3040 difraktometre ile elde edilmiştir. Silika ve karbon yapıların karakteristik piklerinin (sıralı gözenek dizilimi) belirlenmesi için numunelerin  $2\theta$ 'da  $1^{\circ}$ - $10^{\circ}$  arasında difraksiyonları alınırken metal piklerinin belirlenmesi için ise  $10^{\circ}$ - $90^{\circ}$  arasında difraksiyonları alınmıştır.

SBA-15, CMK-3 numunelerinin örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d100), örgüparametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri belirlenmesinde aşağıdaki formüller kullanılmıştır. Örnek hesaplama Ek 4’de verilmiştir.

$$d(100) = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (4.1.)$$

$$a = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} \quad (4.2.)$$

$$\delta = a - 0,955 \times dp \quad (4.3.)$$

MCM-48, CMK-1 numunelerinin örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d100), örgüparametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) değerleri belirlenmesinde aşağıdaki formüller kullanılmıştır.  $X_0$  ve  $\rho$  değerleri sabittir ve MCM-48 için 3,02 ve 2,2 g/cm<sup>3</sup> olarak alınmıştır.  $V_t$  değeri ise gözenek hacmidir (Machowski vd, 2015).

$$d(211) = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (4.4.)$$

$$a = d(211) \times \sqrt{6} \quad (4.5.)$$

$$\delta = \frac{a}{x_0} \times \left[ 1 - \left( \frac{V_t \times \rho}{1 + V_t \times \rho} \right) \right] \quad (4.6.)$$

Pt/CMK-3 katalizöründeki platin parçacık boyutu denklem 4.7’de verilen Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (Anbia vd, 2012).  $\beta(2\theta)$  değeri d(111) düzlemindeki açının radyan değeridir.

$$\beta(2\theta) = \frac{0,94 \times \lambda}{d \cos\theta} \quad (4.7.)$$

#### 4.2.3. SEM/EDS karakterizasyonu

Numunelerin yapısal görüntüsünü görebilmek amacıyla SEM karakterizasyon tekniği kullanılmıştır. Ayrıca numunelerde yapıya yerleştirilen metallerin miktarı ve yapı içerisindeki dağılımını belirlemek amacıyla SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM fotoğrafları çekilirken 15 kV’da 5000-10000 kat büyütme yapılmıştır. SEM/EDS analizleri JSM-7001FTTSL LV kullanılarak yapılmıştır. EDS ölçümlerinden önce silika yapıların iletkenliğinin artırılması için vakum altında (0,8 mbar) 12 mA’de Au/Pd kaplanmıştır.

#### 4.2.4. TGA karakterizasyonu

Numunelerin kalsinasyon ve karbonizasyon sıcaklıklarının belirlenmesinde ve numunelerde yapıya yerleştirilen metalin miktarının belirlenmesinde TGA yöntemi

kullanılmıştır. Kalsinasyon için O<sub>2</sub> atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında 30-800°C sıcaklıkları aralığında, karbonizasyon için ise N<sub>2</sub> atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında 30-1000°C sıcaklıkları aralığında ve metal miktarı belirlenmesinde ise O<sub>2</sub> atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında 30-1000°C sıcaklıkları aralığında TA marka SDTQ600 TG/DTA model termal analiz cihazı ile çalışılmıştır.



## 5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi

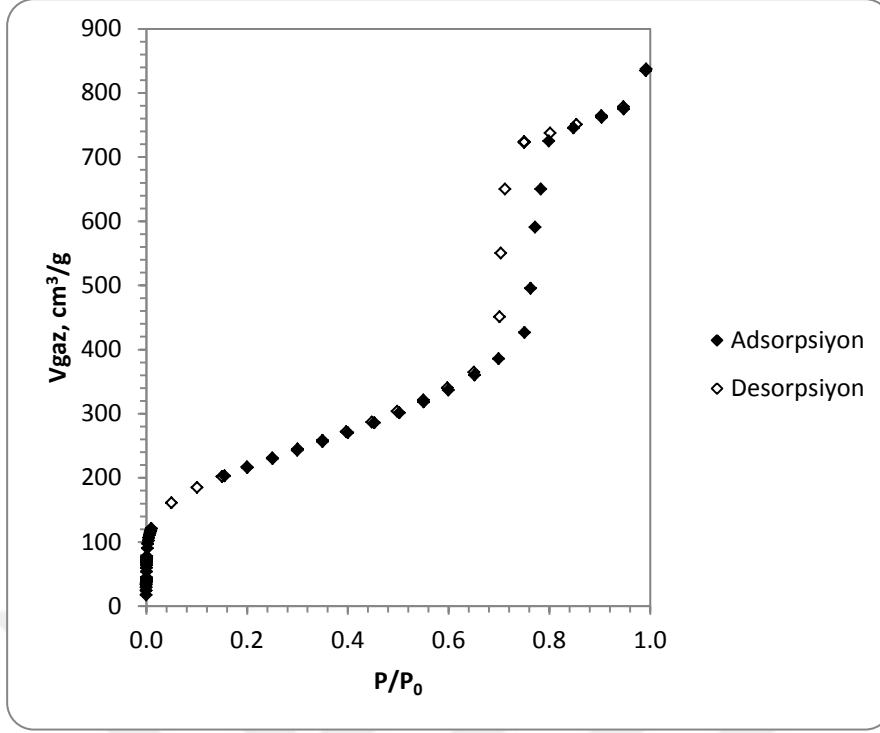
Sentezlenen numunelerin 77 K'de sıvı azot kullanılarak yüzey alan değerleri, gözenek boyut ve gözenek boyut dağılımları ile gözenek hacim değerleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden faydalanılarak belirlenmiştir.

#### 5.1.1. İzoterm Davranışları

Sentezlenen numunelere ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 5.1 - Şekil 5.4'de verilmiştir. Sentezlenen SBA-15'in literatürde olduğu gibi (Tang vd, 2017; Araújo vd, 2016) BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırması içerisinde Tip IV izoterm davranışı sergilediği görülmüştür. Şekil 5.1'e göre sentezlenen SBA-15 numunesinin mezogözenek yapısına sahip olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca, yapıda mezogözenekliliğin yanısıra mikrogözenekliliğin de olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden SBA-15 numunesi için histerisis açıklığı  $P/P_0$ 'ın 0,65-0,80 olduğu aralıktaki kısmi basınç değerlerinde gözlenmiştir. Bu histerisis tipi, yapının silindirik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

SBA-15-b numunesine ait adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 5.1'de verilmiştir. Bu izoterm incelendiği zaman mezogözenek bölgesinde ( $P/P_0=0,96$ ) adsorblanan gaz hacminin  $774 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve mikrogözenek bölgesinde ( $P/P_0= 0,02$ ) ise adsorblanan gaz hacmi  $121 \text{ cm}^3/\text{g}$  olduğu görülmektedir. Bu durumda SBA-15 numunesinde mezogözeneklerle birlikte mikro gözeneklerinde varlığı kanıtlanmıştır. Mikrogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmi mezogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacminin yaklaşık %16'sına denk gelmektedir.

SBA-15 Çizelge 5.1.'de verildiği gibi farklı koşullarda sentezlenmiştir. Sentez silindirik yapılar elde edilmiştir. Mezogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmi  $843-563 \text{ cm}^3/\text{g}$  arasında değişkenlik gösterirken, mikrogözenek bölgesindeki adsorplanan gaz hacmi ise  $121-85 \text{ cm}^3/\text{g}$  arasında değişmektedir. Tüm numunelerin adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Ek 2'de verilmiştir.

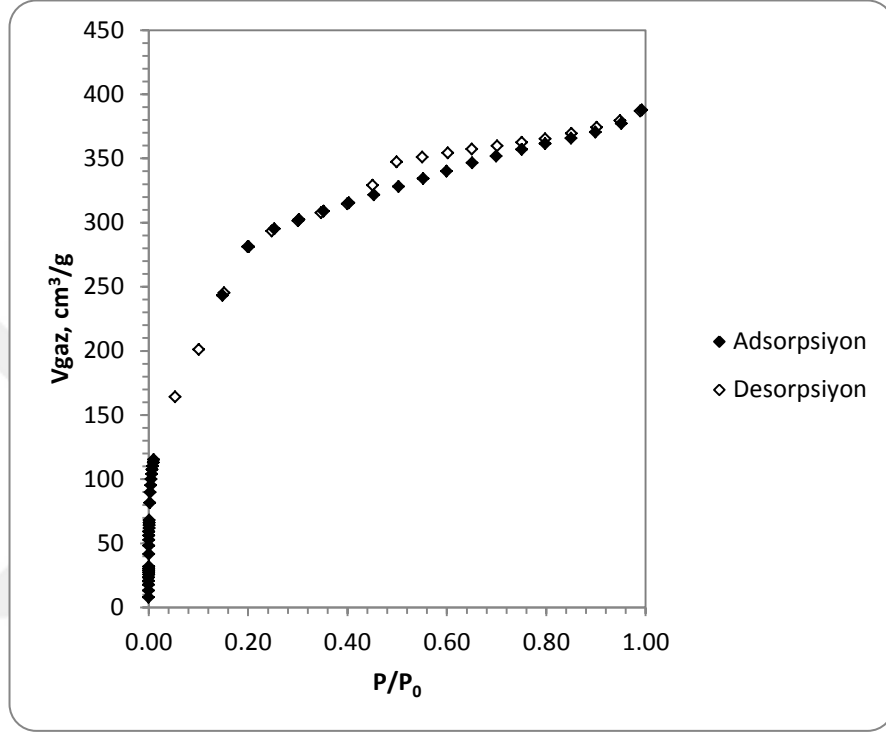


Şekil 5.1.SBA-15-b numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

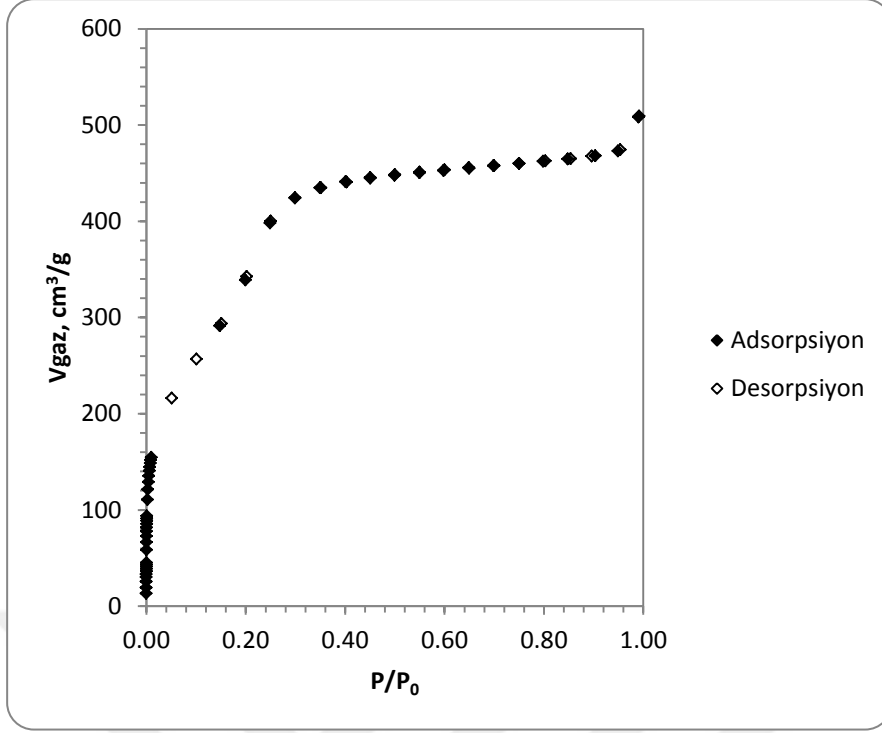
MCM-48, Çizelge 4.2’de verildiği gibi farklı koşullarda sentezlenmiştir. Sentez koşulları izoterm davranışlarını etkilemiştir. Çift şablon ile sentezlenen MCM-48 dışındaki numunelerin izotermelerinde histerisis oluşmamıştır. Oda sıcaklığında sentezlenen MCM-48-d numunesinin izotermi Şekil 5.3’de verilmiştir. Sentezlenen MCM-48’in izotermi incelendiğinde yapının daha çok mikrogözenek izotermine (Tip I) daha uygun olduğu görülmüştür. Yapıdaki mikrogözenekliliğin yüksek olduğu, gözenek boyut dağılımı grafikleri ile de desteklenmiştir. MCM-48 numuneleri mikro-mezo gözenekli yapıdadır. Adsorbsiyon/desorpsiyon izotermi incelendiği zaman, mezogözenek bölgesinde ( $P/P_0=0,96$ ) adsorblanan gaz hacminin  $472 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve mikrogözenek bölgesinde ( $P/P_0= 0,02$ ) ise adsorblanan gaz hacmi  $154 \text{ cm}^3/\text{g}$  olduğu görülmektedir.

Sentezlenen çift şablonlu MCM-48’in azot/desorpsiyon izotermi Şekil 5.2.’de verilmiştir. MCM-48’in literatürde olduğu gibi, BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırması içerisinde Tip IV izoterm davranışı sergilediği görülmüştür. Bağlı basıncın  $0,45 < P/P_0 < 0,75$  aralığında hafif bir histerisis olduğu gözlenmiştir. Adsorbsiyon/desorpsiyon izotermi incelendiği zaman ise mezogözenek bölgesinde ( $P/P_0=0,96$ ) adsorblanan gaz hacminin  $379 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve mikrogözenek bölgesinde ( $P/P_0= 0,02$ ) ise adsorblanan gaz hacmi  $115 \text{ cm}^3/\text{g}$  olduğu görülmektedir. Bu

durumda MCM-48 numunesinde mezogözeneklerle birlikte mikro gözeneklerinde varlığı kanıtlanmıştır. Mikrogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmi değeri mezogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmi değerinin yaklaşık %30'una denk gelmektedir. Tüm numunelerin adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Ek 2'de verilmiştir.

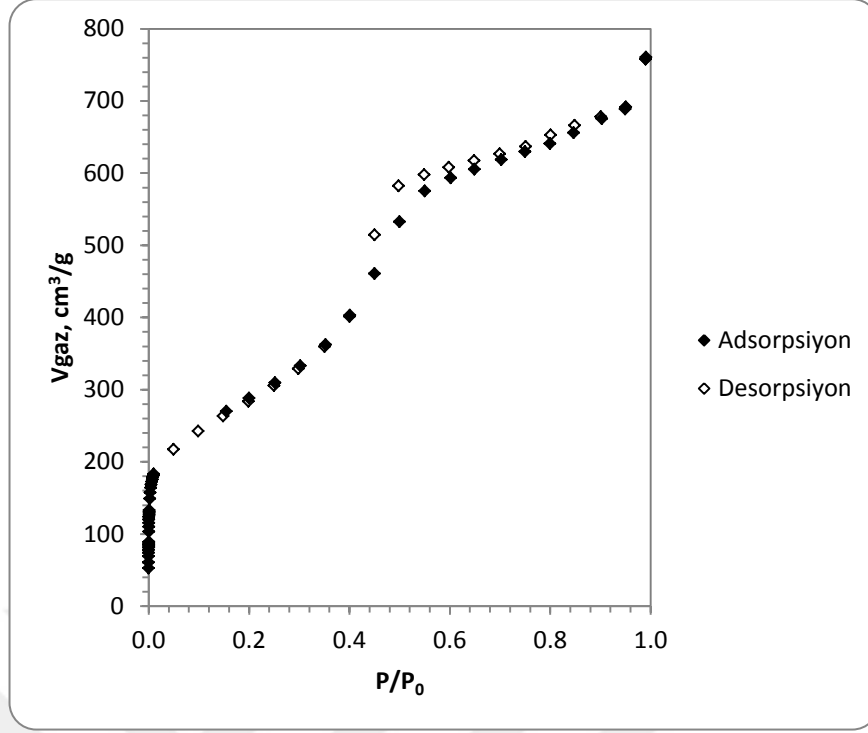


Şekil 5.2. MCM-48-b numunesine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



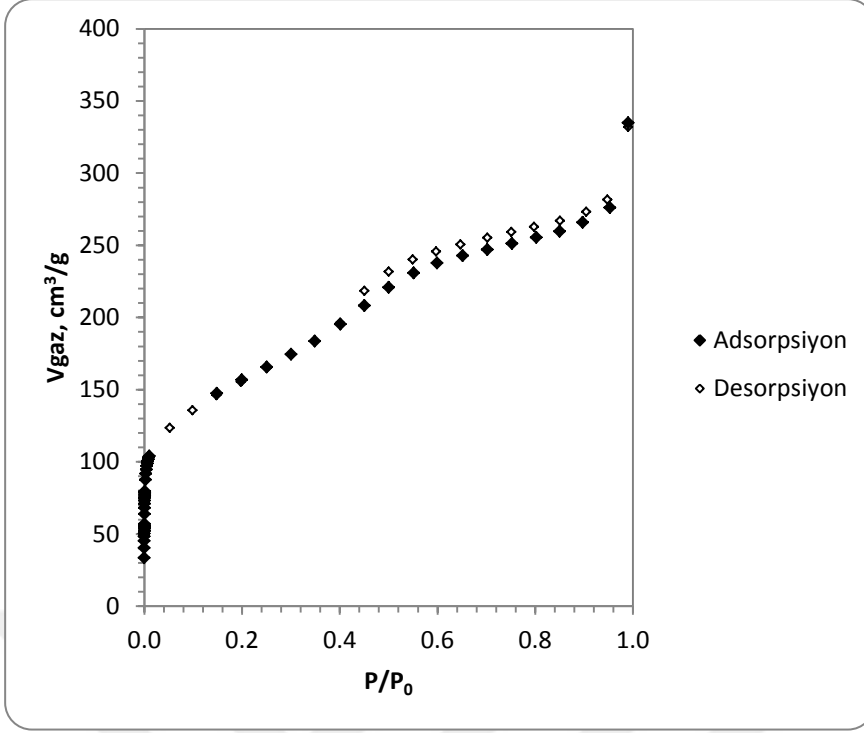
Şekil 5.3. MCM-48-d numunesine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Sentezlenen CMK-3-b numunesinin adsorpsiyon/desorpsiyon grafiği Şekil 5.4'de verilmiştir. Histerisis açıklığı 0,45-0,6 kısmi basınç aralığında gerçekleşmiştir. SBA-15-b numunesine göre histerisis açıklığı daha düşük bir değere kaymıştır. Ayrıca histerisisin olduğu basınç aralığı da azalmıştır. Bu da yapıdaki mezogözenek boyutunun daha küçük değerlere sahip olduğunu ve miktarının azaldığını göstermektedir. CMK-3-b numunesine ait adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi incelendiğinde mezogözenek bölgesinde ( $P/P_0=0,96$ ) adsorblanan gaz hacminin  $688 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve mikrogözenek bölgesinde ( $P/P_0= 0,02$ ) ise adsorblanan gaz hacmi  $183 \text{ cm}^3/\text{g}$  olduğu görülmektedir. Mikrogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmi değeri mezogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmi değerinin yaklaşık %26,5'ine denk gelmektedir. SBA-15-b numunesi ile karşılaştırıldığında mezogözenek ve mikrogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacminin azaldığı görülmüştür.



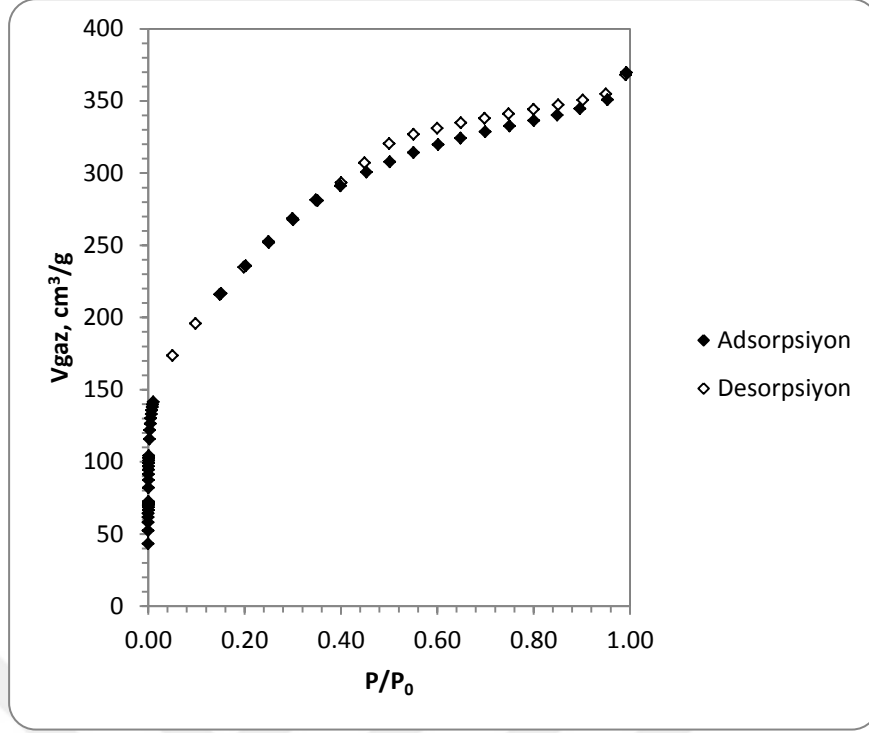
Şekil 5.4. CMK-3-b numunesine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin

Mikrodalga yöntemiyle sentezlenen Pt/CMK-3 numunesinin adsorpsiyon/desorpsiyon grafiği Şekil 5.5'te verilmiştir. Histerisis açıklığı 0,45-0,75 kısmi basınç aralığında gerçekleşmiştir. CMK-3-b numunesine göre histerisisin oluştuğu basınç aralığı artmıştır. Pt/CMK-3 numunesine ait adsorpsiyon/desorpsiyon izotermini incelendiğinde mezogözenek bölgesinde ( $P/P_0=0,96$ ) adsorblanan gaz hacminin  $281 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve mikrogözenek bölgesinde ( $P/P_0=0,02$ ) ise adsorblanan gaz hacmi  $141 \text{ cm}^3/\text{g}$  olduğu görülmektedir. Mikrogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmi değeri mezogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmi değerinin yaklaşık %50,2'sine denk gelmektedir. CMK-3-b numunesi ile karşılaştırıldığında mezogözenek ve mikrogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacminin azaldığı görülmüştür.



Şekil 5.5. Pt/CMK-3 numunesine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermini

Sentezlenen CMK-1 numunesinin adsorpsiyon/desorpsiyon grafiği Şekil 5.6'da verilmiştir. Histerisis açıklığı 0,5-0,8 kısmi basınç aralığında gerçekleşmiştir. CMK-1 numunesine ait adsorpsiyon/desorpsiyon izotermini incelendiğinde mezogözenek bölgesinde ( $P/P_0=0,96$ ) adsorblanan gaz hacminin  $350 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve mikrogözenek bölgesinde ( $P/P_0= 0,02$ ) ise adsorblanan gaz hacmi  $141 \text{ cm}^3/\text{g}$  olduğu görülmektedir. Mikrogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmi değeri mezogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacmi değerinin yaklaşık %40,3'üne denk gelmektedir. MCM-48-d numunesi ile karşılaştırıldığında mezogözenek ve mikrogözenek bölgesinde adsorplanan gaz hacminin azaldığı görülmüştür.



Şekil 5.6. CMK-1 numunesine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

### 5.1.2. Yüzey Alan Değerleri

SBA-15, MCM-48, CMK-1, CMK-3 ve Pt/CMK-3 numunelerinin yüzey alan değerleri çok nokta BET analiz yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 5.1’de sentezlenen tüm SBA-15 numunelerine ait yüzey alanları ve gözenek çap değerleri verilmiştir. En yüksek yüzey alanına sahip olan SBA-15-b numunesinin tek nokta BET yüzey alanı, çok nokta BET yüzey alanı, spesifik yüzey alanı, dış yüzey alanı ve mikro gözenek yüzey alanları sırasıyla 740 m<sup>2</sup>/g, 753 m<sup>2</sup>/g, 700 m<sup>2</sup>/g, 167 m<sup>2</sup>/g ve 532 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir.

SBA-15 numunelerinin yüzey alan değerleri 753,7-562,9 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir. Sentez koşullarına bakıldığında en yüksek yüzey alanına sahip SBA-15 numunesi 40°C sıcaklıkta sentezlenmiş ve 24 saat süre boyunca hidrotermal işlem uygulanmıştır. Tek başına TEOS miktarının artması yüzey alan değerlerini düşürürken, hidrotermal işlem süresinin artışıyla birlikte incelendiği zaman yüzey alan değerleri artmıştır.

Çizelge 5.1. Sentezlenen SBA-15 numunelerinin yüzey alanı ve gözenek çap değerleri

Numune	Yüzey alan değerleri (m <sup>2</sup> /g)					Ortalama gözenek çap değerleri, (nm)	
	Tek Nokta BET <sup>(1)</sup>	Çok nokta BET <sup>(2)</sup>	Spesifik yüzey alanı <sup>(3)</sup>	Dış yüzey alanı <sup>(4)</sup>	Mikro gözenek yüzey alanı <sup>(5)</sup>	BJH metot	SF metot
SBA-15-a	716,5	719,7	717,3	183,4	533,9	3,29	0,47
SBA-15-b	740,7	753,7	700,0	167,6	532,4	3,9	0,47
SBA-15-c	722,8	726,4	704,0	203,7	500,4	3,91	0,47
SBA-15-d	584,7	568,2	604,7	391,9	212,7	4,21	0,47
SBA-15-e	559,2	562,9	548,9	128,6	420,3	3,29	0,47
SBA-15-f	606,3	617,7	589,4	135,2	454,2	3,28	0,48
SBA-15-g	698,4	700,9	617,7	121,8	549,9	3,29	0,48
SBA-15-h	663,2	666,6	647,3	110,4	536,9	3,89	0,47

(1) P/P<sub>0</sub>=0,3 noktasında tek nokta BET yüzey alanı

(3) t-metotla belirlenen spesifik yüzey alanı

(5) t-metotla hesaplanan mikrogözenek yüzey alanı

(2) BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı (0,05 < P/P<sub>0</sub> < 0,30)

(4) t-metot ile hesaplanan dış yüzey alanı

En yüksek yüzey alanına sahip olan MCM-48-d numunesinin tek nokta BET yüzey alanı, çok nokta BET yüzey alanı, spesifik yüzey alanı, dış yüzey alanı ve mikro gözenek yüzey alanları sırasıyla 1292 m<sup>2</sup>/g, 1103 m<sup>2</sup>/g, 1086,8 m<sup>2</sup>/g, 68,8 m<sup>2</sup>/g ve 1017,0 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Sentezlenen tüm MCM-48 numunelerine ait yüzey alanı ve gözenek çap değerleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

MCM-48 numunelerinin yüzey alan değerleri 797,2-1103 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir. En yüksek yüzey alanına sahip MCM-48 numunesi oda sıcaklığında ve 20% TEOS fazlasıyla sentezlenmiştir.

Çizelge 5.2. Sentezlenen MCM-48 numunelerinin yüzey alanı ve gözenek çap değerleri

Numune Kodu	Yüzey alan değerleri (m <sup>2</sup> /g)					Ortalama gözenek çap değerleri (nm)	
	Tek Nokta BET	Çok nokta BET	Spesifik yüzey alanı	Dış yüzey alanı	Mikro gözenek yüzey alanı	BJH metot	SF metot
MCM-48-a	1233,2	1049,5	1039,2	48,1	991,1	1,70	0,48
MCM-48-b	917,3	797,2	718,0	139,3	578,7	1,91	0,51
MCM-48-c	1242,5	1066,8	1107,0	59,4	1047,6	1,53	0,49
MCM-48-d	1292,5	1103,0	1086,8	68,8	1017,0	2,1	0,51

Elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip 3 tane SBA-15 numunesinden (SBA-15-b, SBA-15-a ve SBA-15-c) CMK-3 sentezlenmiştir. Sentezlenen numunelerin yüzey alanları ve gözenek çap değerleri Çizelge 5.3’te verilmiştir. En yüksek yüzey alanına sahip CMK-3-b numunesinin tek nokta BET yüzey alanı, çok nokta BET yüzey alanı, spesifik yüzey alanı, dış yüzey alanı ve mikro gözenek yüzey alanları sırasıyla 1348 m<sup>2</sup>/g, 1360 m<sup>2</sup>/g, 1447 m<sup>2</sup>/g, 658 m<sup>2</sup>/g ve 789 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. CMK-3-b numunesine mikrodalga yöntemiyle platin eklenmiştir. Pt/CMK-3 katalizörünün tek nokta BET alanı, çok nokta BET yüzey alanı, spesifik yüzey alanı, dış yüzey alanı ve mikro gözenek yüzey alanları sırasıyla 531 m<sup>2</sup>/g, 503 m<sup>2</sup>/g, 537 m<sup>2</sup>/g, 200 m<sup>2</sup>/g ve 337 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Sentezlenen Pt/CMK-3 numunesinin CMK-3-b numunesine göre yüzey alanı değerinde ciddi bir düşüş

gözenmiştir. Platin parçacıkları yüzeyde toplanıp CMK-3'ün sahip olduğu gözenekleri kapatarak yüzey alanının daha düşük çıkmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

Oda sıcaklığında TEOS fazlasıyla elde edilen MCM-48-d numunesinden sentezlenen CMK-1 numunesine ait yüzey alanı ve gözenek çap değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir. CMK-1 numunesinin tek nokta BET yüzey alanı, çok nokta BET yüzey alanı, spesifik yüzey alanı, dış yüzey alanı ve mikro gözenek yüzey alanları sırasıyla 818 m<sup>2</sup>/g, 733 m<sup>2</sup>/g, 806 m<sup>2</sup>/g, 129 m<sup>2</sup>/g ve 676 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.3. Sentezlenen CMK-3, Pt/CMK-3 ve CMK-1 numunelerinin yüzey alanı ve gözenek çap değerleri

Numune	Yüzey alan değerleri (m <sup>2</sup> /g)					Ortalama gözenek çap değerleri, (nm)	
	Tek nokta BET	Çok nokta BET	Spesifik yüzey alanı	Dış yüzey alanı	Mikro gözenek yüzey alanı	BJH metot	SF metot
CMK-3-a	1011	1030	1067	615	451	2,01	0,47
CMK-3-b	1348	1360	1447	658	789	2,03	0,46
CMK-3-c	874	945	965	596	369	2,03	0,47
Pt/CMK-3	531	503	537	200	337	1,7	0,47
CMK-1	818	733	806	129	676	1,7	0,47

### 5.1.3 Gözenek Hacim Değerleri

Sentezlenen SBA-15 ve CMK-3 numunelerinin mezogözenek ve mikrogözenek hacim değerleri Çizelge 5.4'te verilmiştir. Gözenek hacim değerleri hesaplamasında numunenin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Numunelerin toplam gözenek hacmi hesaplanırken P/P<sub>0</sub> değeri 0,99, mikrogözeneklerin hacim değerleri hesaplanırken P/P<sub>0</sub> değeri 0,02 ve mezogözenek-mikrogözenek toplam hacim değerleri hesaplanırken P/P<sub>0</sub> değeri 0,96 olarak alınmıştır. Bu oranlardaki basınç değerlerine karşılık gelen gaz hacimlerinden sıvı hacimlerine geçiş yapılmıştır. Örnek hesaplama Ek 6'da verilmiştir.

Çizelge 5.4. Sentezlenen SBA-15, CMK-3 ve Pt/CMK-3 numunelerinin gözenek hacim değerleri

Numune Kodu	$V_{\text{toplam}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{mikro+mezo}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{mikro}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{mezo}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	% mikro gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	% mezo gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{mikro}}$ (cm <sup>3</sup> /g) (t-met.)*
SBA-15-a	1,247	1,172	0,179	0,993	14,4	79,6	0,926
SBA-15-b	1,285	1,193	0,186	1,007	14,5	78,4	0,925
SBA-15-c	1,375	1,299	0,183	1,115	13,3	81,1	0,989
SBA-15-d	1,472	1,248	0,114	1,134	7,8	77,0	0,702
SBA-15-e	0,937	0,867	0,132	0,735	14,1	78,4	0,688
SBA-15-f	1,009	0,927	0,150	0,778	14,8	77,1	0,736
SBA-15-g	1,219	1,159	0,180	0,978	14,8	80,2	0,983
SBA-15-h	1,273	1,164	0,160	1,004	12,6	78,9	0,966
CMK-3-a	1,466	1,315	0,376	0,939	25,6	64,1	0,451
CMK-3-b	1,167	1,060	0,282	0,779	24,1	66,7	0,652
CMK-3-c	1,089	0,971	0,226	0,745	20,8	68,4	0,370
Pt/CMK-3	0,511	0,425	0,160	0,265	31,3	51,8	0,221

\* t-metotla hesaplanan mikrogözenek hacmi

Sentezlenen SBA-15-b numunesinin mikrogözeneklilik bölgesinde (P/P<sub>0</sub>=0,02) hacim değeri 0,186 cm<sup>3</sup>/g, mikrogözenek+mezogözenek bölgesinde (P/P<sub>0</sub> =0,96) ise 1,193 cm<sup>3</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Numunenin mikro gözenekliliği 14,5% olarak bulunmuştur. Sentez şartlarının değiştirilmesi mezogözenek hacmini fazla etkilememiştir. Mezogözenek hacim değerleri 77,0-81,1% arasında değişkenlik göstermiştir. En yüksek mezogözenek hacmine sahip olan numune düşük sıcaklıkta (35-40°C) ve 72 saat hidrotermal işlem uygulanarak sentezlenmiştir. Yüksek sıcaklıktaki (40-45°C) sentezler numunenin mezogözenek yüzdesini düşürmüştür.

CMK-3-b numunesinin mikrogözeneklilik bölgesinde (P/P<sub>0</sub>=0,02) hacim değeri 0,282 cm<sup>3</sup>/g, mikrogözenek+mezogözenek bölgesinde (P/P<sub>0</sub> =0,96) ise 1,060 cm<sup>3</sup>/g olarak hesaplanmıştır. Numunenin mikro gözenekliliği 24,1% olarak belirlenmiştir. Pt/CMK-3 numunesinin mikrogözeneklilik bölgesinde (P/P<sub>0</sub>=0,02)

hacim değeri  $0,160 \text{ cm}^3/\text{g}$ , mikrogözenek+mezogözenek bölgesinde ( $P/P_0 = 0,96$ ) ise  $0,425 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak hesaplanmıştır.

Sentezlenen MCM-48 ve CMK-1 numunelerinin mezogözenek ve mikrogözenek hacim değerleri Çizelge 5.5'te verilmiştir. MCM-48-d numunesinin mikrogözeneklilik bölgesinde ( $P/P_0=0,02$ ) hacim değeri  $0,238 \text{ cm}^3/\text{g}$ , mezogözenek+mikrogözenek bölgesinde ( $P/P_0=0,96$ ) ise  $0,581 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak hesaplanmıştır. Numunenin mikro gözenekliliği  $29,7\%$  olarak belirlenmiştir.

CMK-1 numunesinin mikrogözeneklilik bölgesinde ( $P/P_0=0,02$ ) hacim değeri  $0,218 \text{ cm}^3/\text{g}$ , mezogözenek+mikrogözenek bölgesinde ( $P/P_0 = 0,96$ ) ise  $0,540 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak hesaplanmıştır. Numunenin mikro gözenekliliği  $38,3\%$  olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.5. Sentezlenen MCM-48 ve CMK-1 numunelerinin gözenek hacim değerleri

Numune Kodu	$V_{\text{toplam}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mikro+mezo}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mikro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mezo}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	% mikro gözenek hacmi ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	% mezo gözenek hacmi ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mikro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) (t-met.)*
<b>MCM-48-a</b>	0,730	0,695	0,231	0,464	31,63	63,51	0,62
<b>MCM-48-b</b>	0,597	0,581	0,177	0,403	29,73	67,54	0,41
<b>MCM-48-c</b>	0,704	0,703	0,171	0,532	24,35	75,49	0,63
<b>MCM-48-d</b>	0,783	0,730	0,238	0,492	30,41	62,92	0,64
<b>CMK-1</b>	0,568	0,540	0,218	0,323	38,3	56,8	0,39

\* t-metotla hesaplanan mikrogözenek hacmi

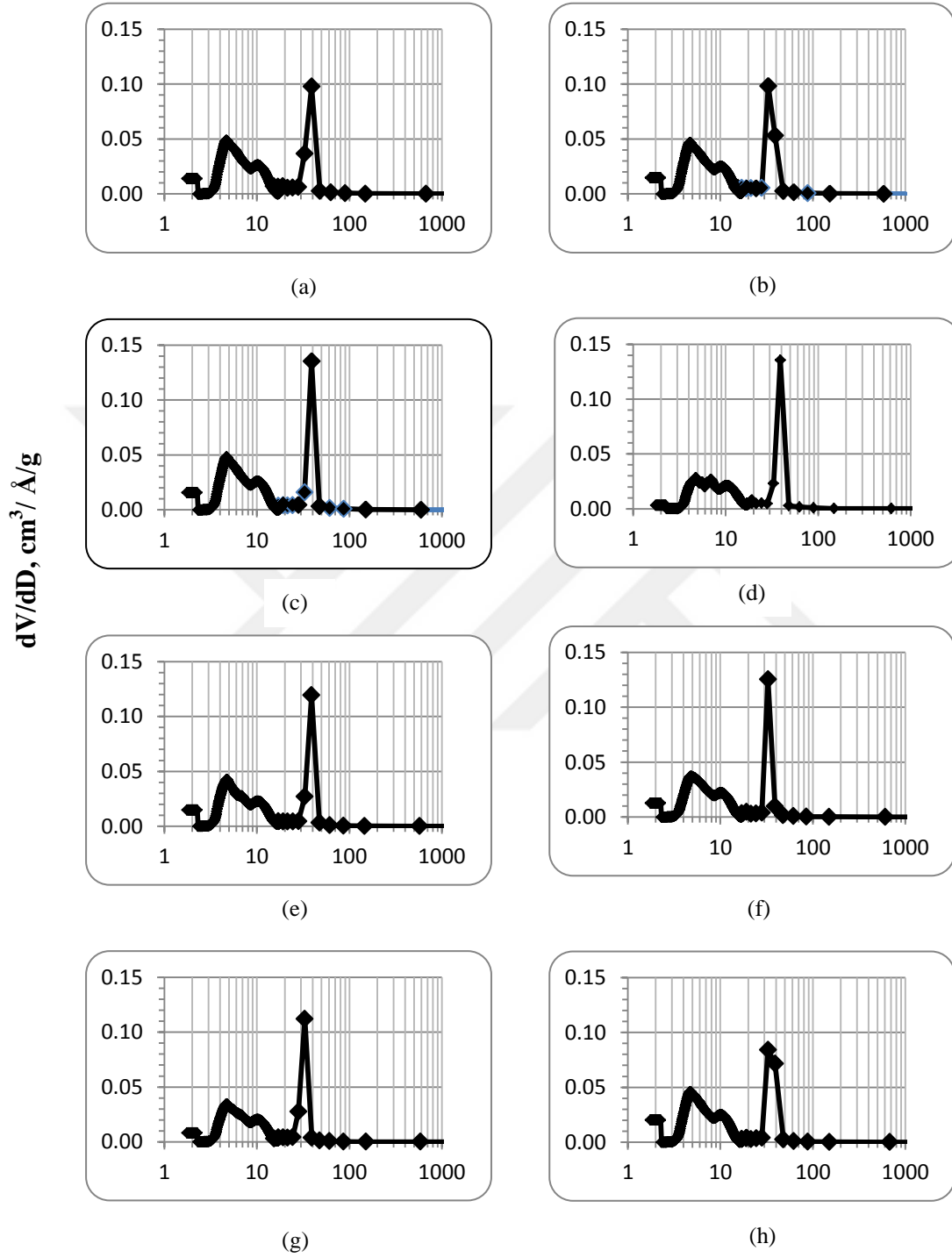
#### 5.1.4. Gözenek Boyut Dağılımları

Sentezlenen numunelerin gözenek boyut dağılımları  $0,35 < P/P_0 < 0,99$  kısmi basınç bölgesindeki izotermlerin azot desorbsiyon verisi kullanılarak BJH metodu ile oluşturulmuştur. MCM-48, SBA-15, CMK-1 ve CMK-3 numunelerinin ortalama gözenek çapını veren gözenek boyut dağılımları Şekil 5.7-Şekil 5.10'da ve ortalama gözenek çap değerleri ise Çizelge 5.1-Çizelge 5.3'te verilmiştir.

SBA-15 numunelerinin BJH metoduyla hesaplanan gözenek çap değerleri  $3,29-4,2 \text{ nm}$  arasında değişmektedir.  $4,2 \text{ nm}$  gözenek çapına sahip olan SBA-15  $40^\circ\text{C}$ 'de sentezlenmiş ve 72 saat boyunca hidrotermal işlem uygulanmıştır. Çizelge 5.1.'de verilen sonuçlara bakıldığında hidrotermal işlem süresinin artışı gözenek

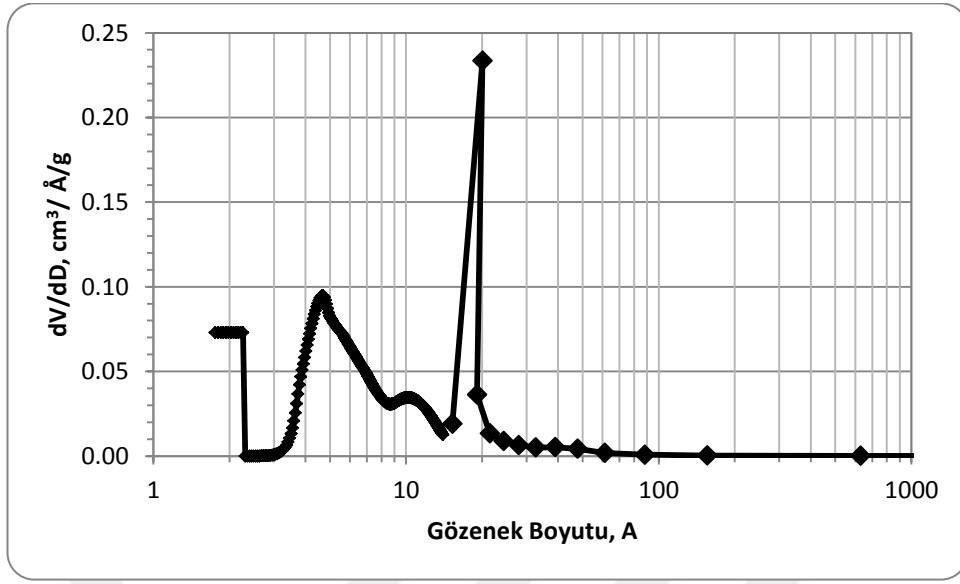
aplarının artmasına sebep olmuştur. Mikrogözenek bölgesi için SF metodu kullanılarak hesaplanan gözenek çapları ise 0,47-0,48 nm arasındadır. Mikrogözenek bölgesindeki gözenek boyut dağılımı daha geniş iken mezogözenek bölgesindeki dağılım daha keskindir. Bu dar ve keskin mezogözenek dağılımı, azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermelerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri arasındaki artış ile de desteklenmiştir. Sentez şartlarının değiştirilmesi mikrogözenek boyutunda çok fazla bir değişikliğe neden olmamıştır.

CMK-3 numunelerinin BJH metoduyla hesaplanan gözenek çap değerleri 2,01-2,03 nm arasında değişmiştir. CMK-3 numuneleri şablon olarak kullanılan SBA-15'e göre daha düşük gözenek çapına sahiptir. CMK-3-b numunesine ait gözenek boyut dağılım grafiği Şekil 5.8'de verilmiştir. Sentezlenen Pt/CMK-3 numunesinin gözenek boyut dağılım grafiği Şekil 5.9.'da verilmiştir. Numunenin BJH desorpsiyon metodu kullanılarak hesaplanan gözenek boyutu 1,7 nm'dir. CMK-3 numunesine göre daha düşük bir gözenek boyutuna sahiptir. SF metodu ile hesaplanan mikrogözenek boyutunda ise bir değişiklik olmamıştır. Diğer numunelere ait grafikler ise Ek 3'te verilmiştir.

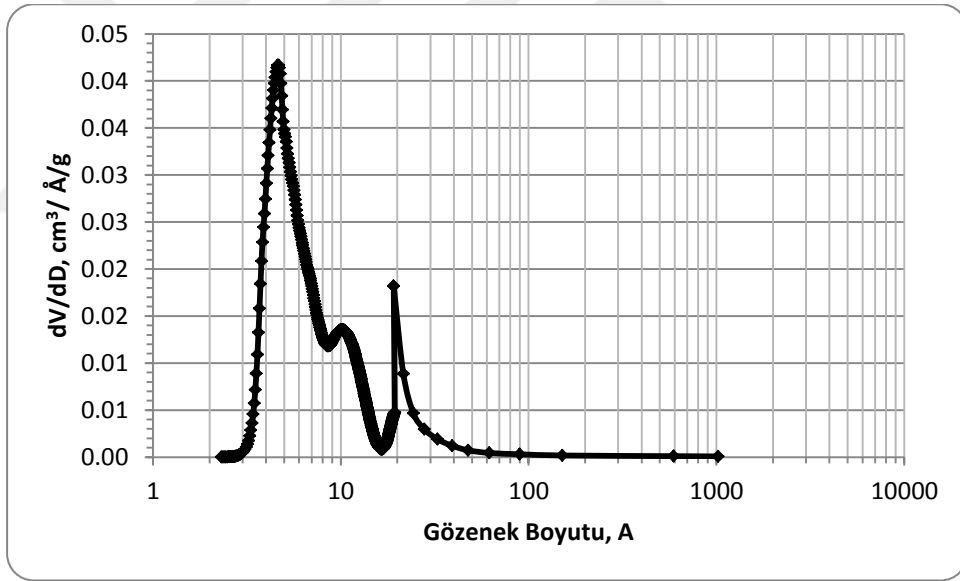


### Gözenek Boyutu, Å

Şekil 5.7. (a) SBA-15-a, (b) SBA-15-b, (c) SBA-15-c, (d) SBA-15-d, (e) SBA-15-e, (f) SBA-15-f, (g) SBA-15-g, (h) SBA-15-h numunelerinin BJH desorpsiyon ve SF metoduna göre gözenek dağılımı



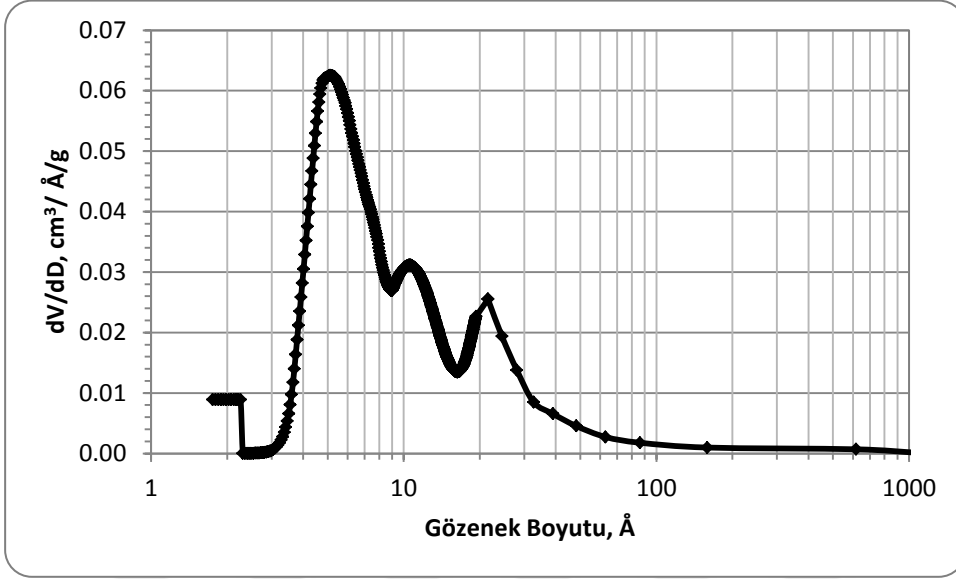
Şekil 5.8. CMK-3-b numunesinin BJH desorpsiyon ve SF metoduna göre gözenek dağılımı



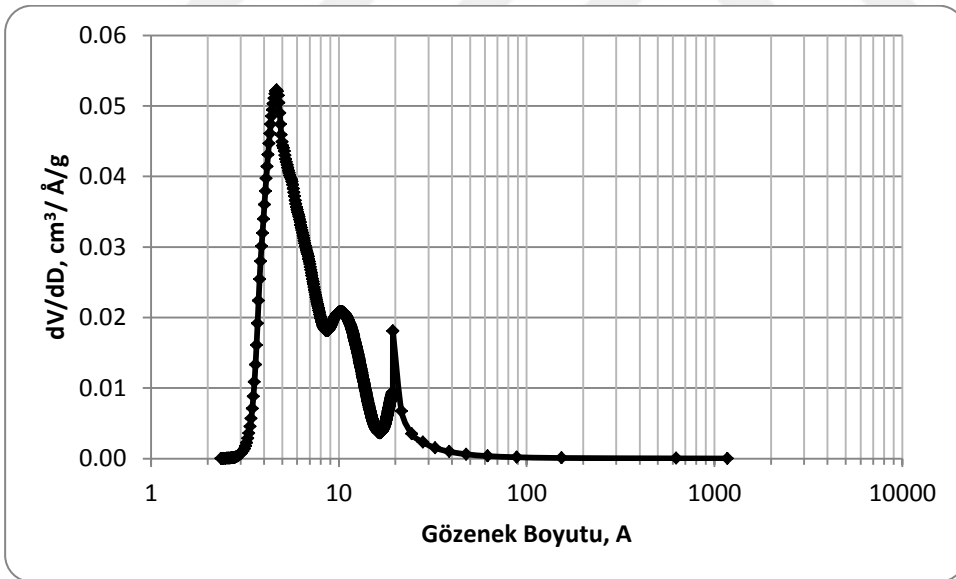
Şekil 5.9. Pt/CMK-3-b numunesinin BJH desorpsiyon ve SF metoduna göre gözenek dağılımı

Sentezlenen MCM-48'in gözenek boyutları gözenek dağılım grafiğinden 1,53-1,91 nm arasında elde edilmiştir. MCM-48-d numunesine ait BJH ve SF metoduyla hesaplanan gözenek dağılım grafiği Şekil 5.10'da verilmiştir. MCM-48-d'nin gözenek boyutu 1,71 nm olarak bulunmuştur. Bu değer literatür değerlerine yakındır (Wu vd, 2014; Peng vd, 2016). Mikrogözenek alanında çift dağılım görülmüştür.

CMK-1 numunesinin BJH metodu kullanılarak hesaplanan gözenek boyutu 1,7 nm'dir. CMK-1 numunesinin gözenek dağılım grafiği Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.10. MCM-48-d numunesinin BJH desorpsiyon ve SF metoduna göre gözenek dağılımı



Şekil 5.11. Sentezlenen CMK-1'in BJH desorpsiyon ve SF metoduna göre gözenek dağılımı

## 5.2. X-Işını Kırınım Desenleri (XRD)

XRD kırınım desenleri gözenekli malzeme sentezinde kullanılan temel karakterizasyon tekniklerinden biridir. Sentezlenen numunelerin gözenek duvar

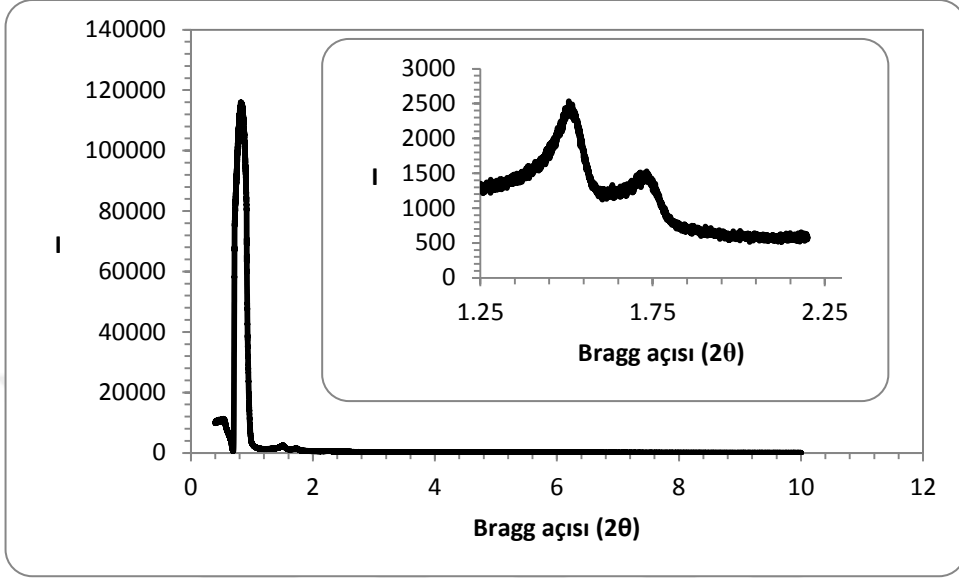
kalınlıkları, gözenek dizilimi, düzlemler arası mesafe ve örgü parametreleri hakkındaki bilgiler X-ışını kırınım desenlerinden faydalanılarak belirlenmiştir.

Zhao ve arkadaşları tarafından sentezlenen SBA-15 malzemesinin karakteristik pikleri (100), (110) ve (200) düzlemlerinde tespit edilmiştir (Zhao vd, 1998). Barrera ve arkadaşlarının sentezlediği CMK-3 malzemesi de SBA-15 malzemesinin hegzagonal karakteristik piki ile uyumlu olup (100) düzleminde tespit edilmiştir (Barrera vd, 2013). Joo ve arkadaşları tarafından sentezlenen MCM-48 ve CMK-1 malzemelerinin karakteristik pikleri sırasıyla (110), (210), (220) ve (110), (210) düzlemlerinde gözlenmiştir (Joo vd, 2000a).

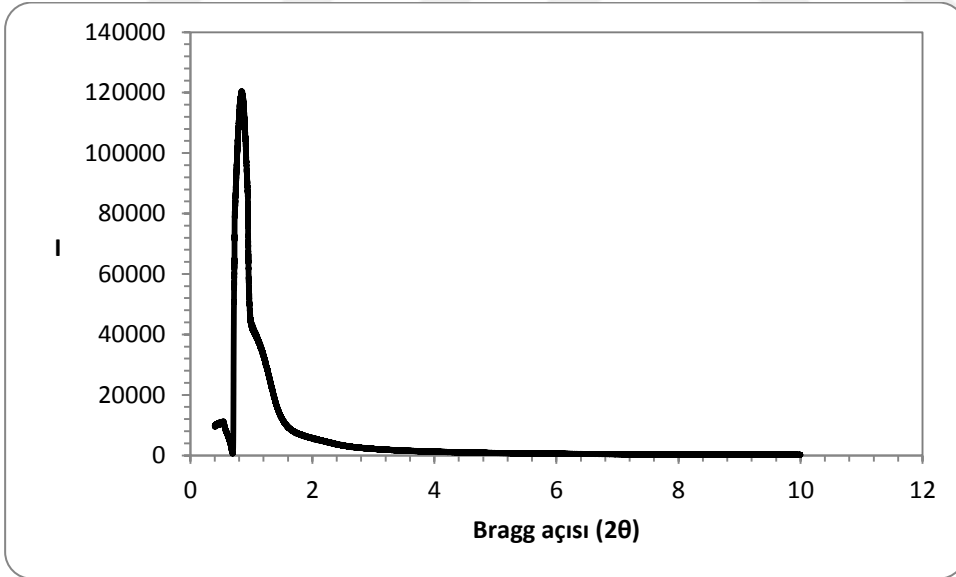
SBA-15-b'in X-ışını kırınım desenleri mezogözenekli ve hegzagonal olduğundan dolayı  $0,5-2^\circ$   $2\theta$  açısı aralığında bulunmuştur. SBA-15 malzemesinin hegzagonal simetriyi tanımlayan karakteristik üç piki de görülmüştür. Bu çalışmada sentezlenen SBA-15-b numunesinin karakteristik pikleri ise  $0,81^\circ$ ,  $1,51^\circ$  ve  $1,73^\circ$  Bragg açılarında gözlenerek Zhao ve arkadaşlarının (Zhao, 1998) çalışması ile uyumluluk göstermiştir. CMK-3-b numunesinin karakteristik piki ise  $0,83^\circ$  Bragg açısında gözlenerek Barrera ve arkadaşlarının (Barrera vd, 2013) çalışması ile uyumluluk göstermiştir. SBA-15 malzemesinde gözlenen iki pik CMK-3 malzemesinde gözlenmemiştir. Şekil 5.12.'de SBA-15 ve Şekil 5.13'de CMK-3 malzemelerine ait düşük açı XRD desenleri verilmiştir.

SBA-15 ve CMK-3 malzemelerinin X-ışını kırınım desenlerinden d(100) düzlemindeki yansımanın dar olması ve yüksek pik şiddeti göstererek hegzagonal gözenek yapısındaki homojenliğin yüksek olduğunu desteklemektedir (Şekil 5.12.). SBA-15-b malzemesinin duvar kalınlığı (Çizelge 5.1.'de verilen azot adsorpsiyon/desorpsiyon verilerine ait gözenek boyutu değerleri kullanılmıştır) 8,91 nm olarak hesaplanmış ve bu değer literatürde belirtilen gözenek duvar kalınlığı (3-9 nm) ile uyumlu olduğu görülmüştür (Zhao vd, 1998; Meynen vd, 2009). SBA-15-b numunesinin sentez sıcaklığı ve hidrotermal işlem süresi sabit tutularak, içerdiği TEOS miktarı artırılıp SBA-15-f numunesi sentezlenmiştir. SBA-15-f numunesinin XRD deseni incelendiğinde karakteristik 3 pikin de bulunduğu görülmüştür. SBA-15'deki silika miktarının artması beklenildiği gibi yapının duvar kalınlığının (9,78 nm) artmasına sebep olmuştur. Duvar kalınlığı arttıkça yapıdaki mikrogözeneklilik de artış göstermiştir. Çizelge 5.4.'te verilen değerler incelendiğinde mikrogözeneklilik yüzdesinin silika miktarının artmasıyla 14,5%'ten 14,8%'e çıktığı

belirlenmiştir. SBA-15-f numunesinin XRD deseni Ek 5’de verilmiştir. CMK-3-b malzemesinin de duvar kalınlığı 10,38 nm olarak hesaplanmıştır. SBA-15-b, SBA-15-f ve CMK-3-b malzemelerinin örgü düzlemleri arasındaki mesafe ( $d_{100}$ ), örgü parametresi ( $a$ ) ve gözenek duvar kalınlığı ( $\delta$ ) değerleri Çizelge 5.5’te verilmiştir.

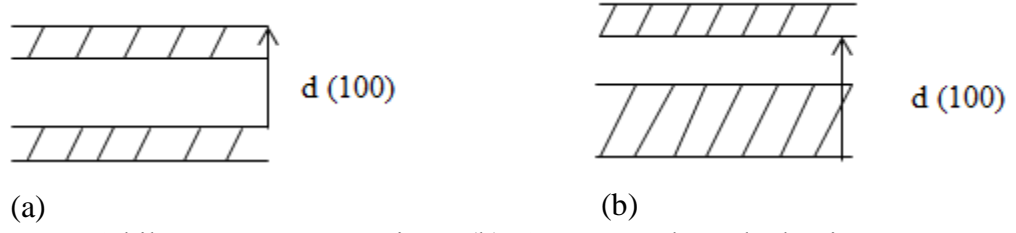


Şekil 5.12. SBA-15-b numunesinin dar açı XRD desenleri



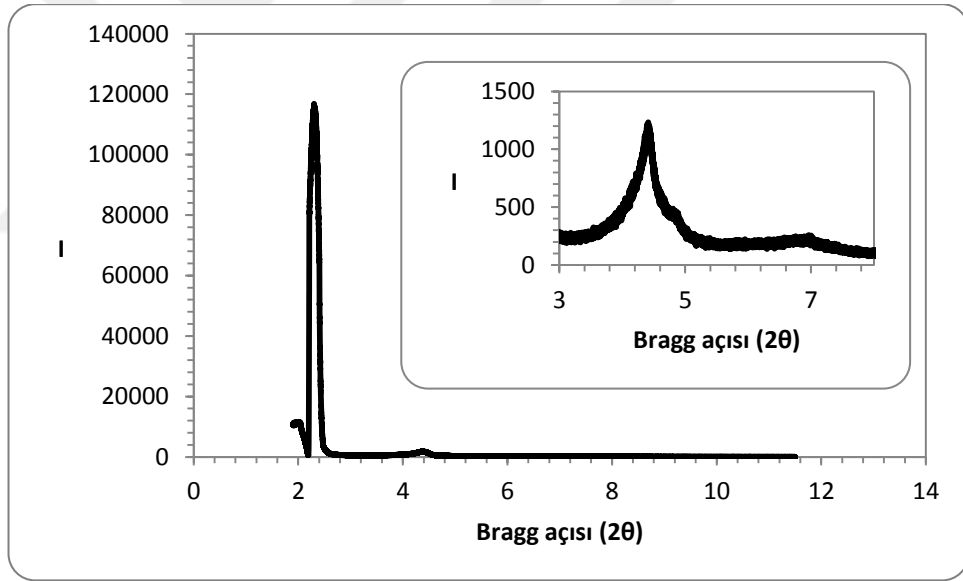
Şekil 5.13. CMK-3-b numunesinin dar açı XRD desenleri

SBA-15 ve CMK-3 malzemelerinin XRD desenlerinden de anlaşılacağı üzere iki numunenin de  $d_{100}$  düzlemleri, SBA-15 numunesi CMK-3 sentezinde şablon olarak kullanıldığı için aynı Bragg açısındadır. Bu durumun şematik gösterimi Şekil 5.14’te verilmiştir.

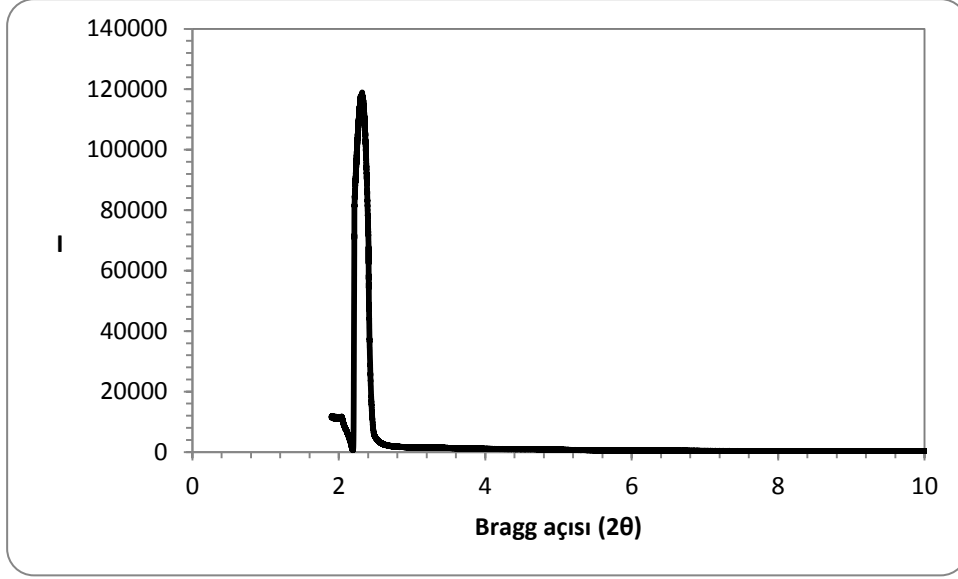


Şekil 5.14. (a) SBA-15'in ve (b) CMK-3'ün d100 düzlemi

MCM-48 numunesinin karakteristik pikleri ise  $2,31^\circ$  ve  $4,38^\circ$  Bragg açılarında gözlenerek literatürdeki çalışmalar ile uyumluluk göstermiştir (Wu vd, 2014; Basumatary vd, 2016). CMK-1 numunesinin karakteristik pikleri ise  $2,32^\circ$  Bragg açısında gözlenmiştir. Şekil 5.15.'te MCM-48 ve Şekil 5.16'da CMK-1 malzemelerine ait düşük açı XRD desenleri verilmiştir.



Şekil 5.15. MCM-48-d numunesinin dar açı XRD desenleri



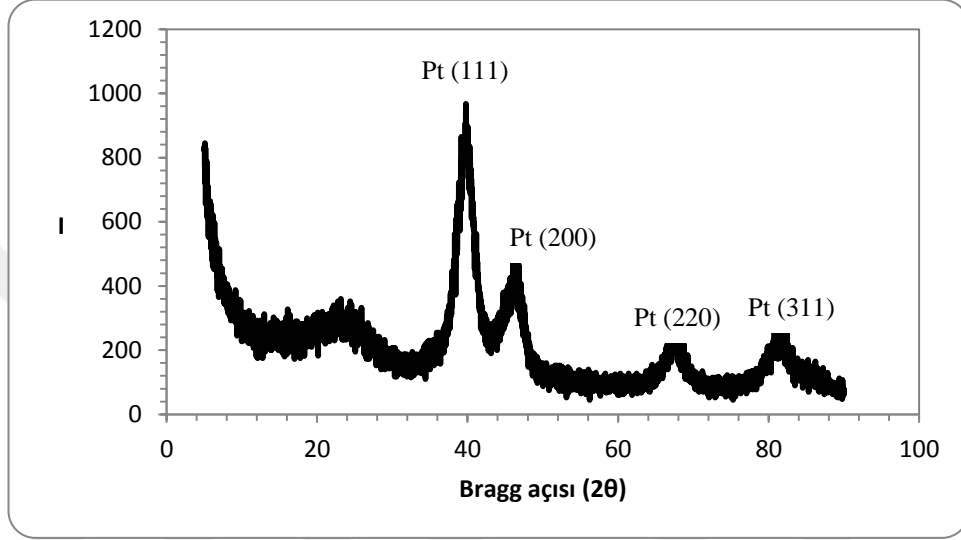
Şekil 5.16. CMK-1 numunesinin dar açı XRD desenleri

MCM-48 malzemesinin X-ışını kırınım desenlerinden d(211) düzlemindeki yansıma dar ve yüksek pik şiddeti göstermiştir.  $2,31^\circ$  Bragg açısında gözlenen bu pikin keskin ve şiddetli olması yapının homojenliğini kanıtlamıştır. Yansıma piklerinden ise sadece d(400) piki görülmektedir. Duvar kalınlığı (Çizelge 5.2’de verilen azot adsorpsiyon/desorpsiyon verilerine ait gözenek boyutu değerleri kullanılmıştır) 1,96 nm olarak hesaplanmıştır. CMK-1 malzemesinin de duvar kalınlığı 1,72 nm olarak hesaplanmıştır. MCM-48-b ve CMK-1-b malzemelerinin örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d100), örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı ( $\delta$ ) değerleri Çizelge 5.6’da verilmiştir.

Çizelge 5.6. X-ışını kırınım desenlerinden belirlenen örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d100), örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı ( $\delta$ ) değerleri

Numune	d(nm)	a(nm)	$\delta$ (nm)	Gözenek Boyutu BJH (nm)
SBA-15-b	10,63	12,61	8,91	3,9
SBA-15-f	11,17	12,90	9,78	3,28
CMK-3-b	10,64	12,28	10,38	2,03
MCM-48-d	3,82	9,36	1,96	1,71
CMK-1	3,81	9,33	1,72	1,7

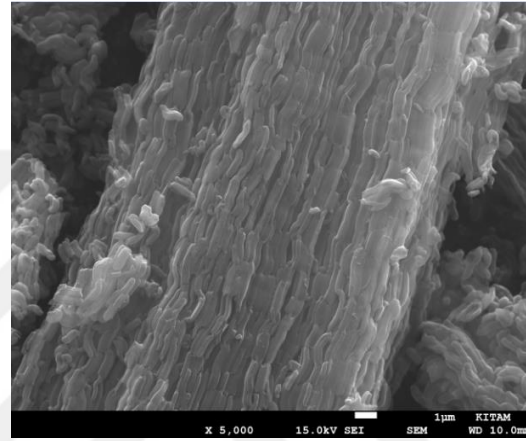
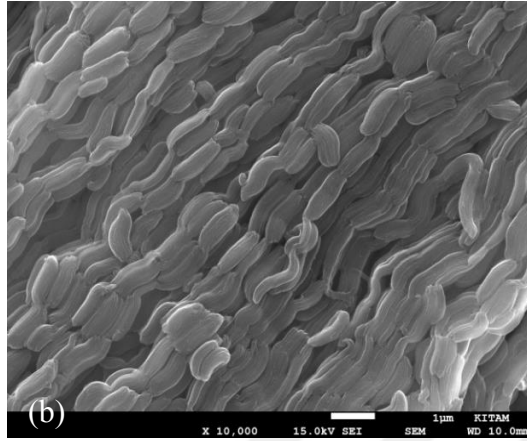
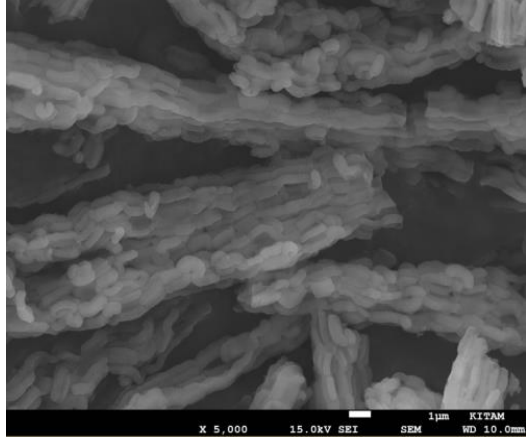
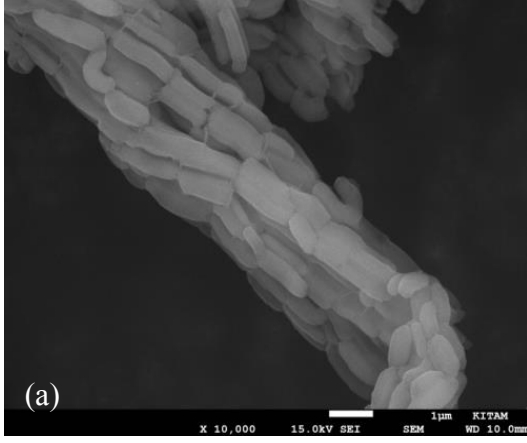
Şekil 5.17’de Pt/CMK-3 katalizörüne ait geniş açı XRD desenleri verilmiştir. Metalik platinin dört karakteristik piki  $39,78^\circ$ ,  $46,06^\circ$ ,  $67,86^\circ$  ve  $81,28^\circ$  Bragg açılarında gözlenmiştir. d(111) piki için Scherrer denklemi (Eşitlik 4.7.) kullanılarak CMK-3’deki platinin parçacık boyutu 2,2 nm olarak hesaplanmıştır. CMK-3’ün gözenek boyutu 2,03 nm olarak bulunmuştur (Çizelge 5.3.). Platinin parçacık boyutunun daha yüksek çıkması, bu parçacıkların karbonun gözeneklerinin yanı sıra yapının yüzeyine de yerleştiği düşünülmektedir.



Şekil 5.17. Pt/CMK-3 numunesinin geniş açı XRD desenleri

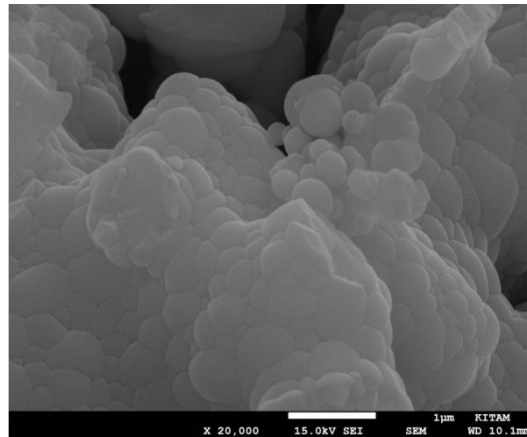
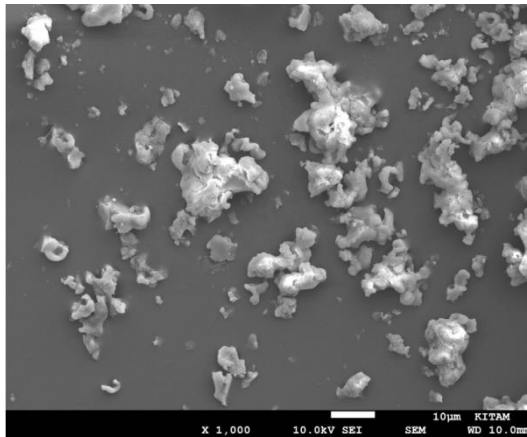
### 5.3. SEM/EDS Karakterizasyonu

Sentezlenen SBA-15 ve CMK-3 malzemelerinin SEM görüntüleri Şekil 5.18’de verilmiştir. SBA-15 yapıları homojen olarak oluşmuştur. SEM görüntüleri SBA-15’in yüzey morfolojisinin bozulmadan CMK-3 sentezlendiğini kanıtlamıştır. SBA-15 ve CMK-3 yapılarının çubuk tipi (rod-type) morfolojiye sahip olduğu görülmüştür.



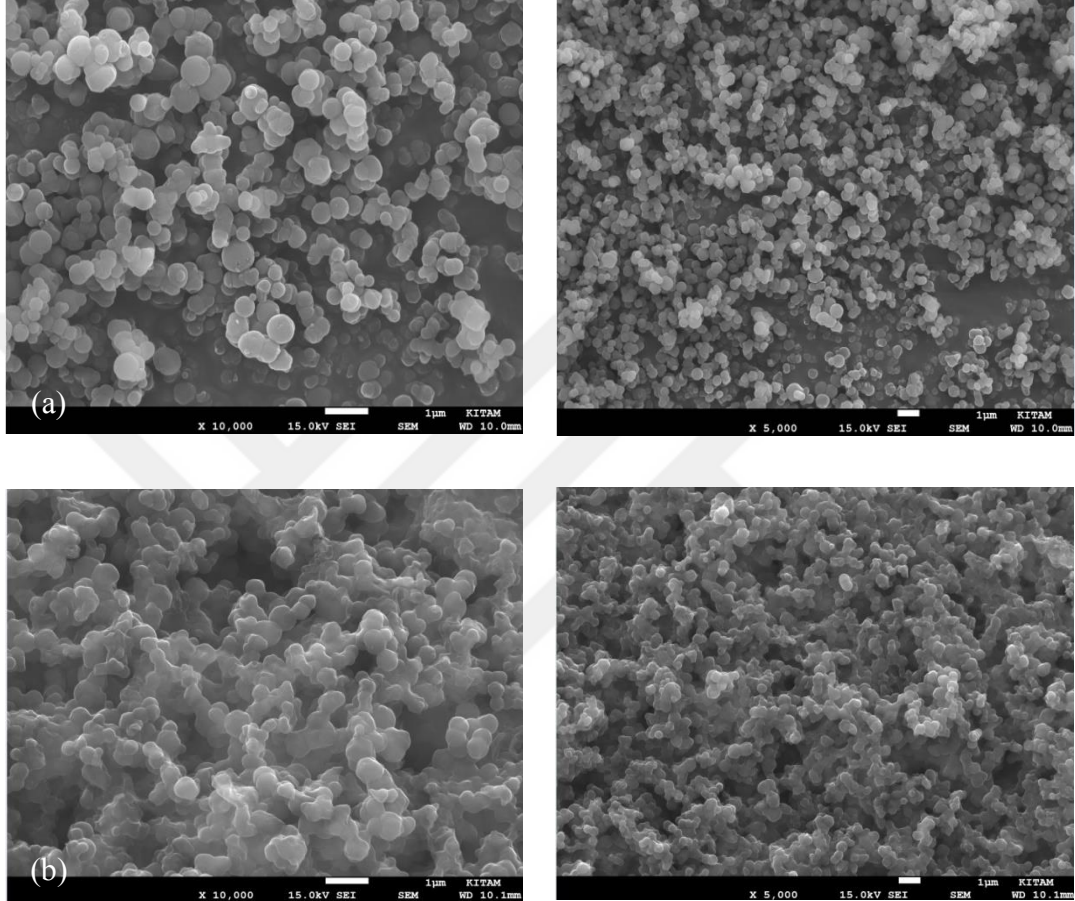
Şekil 5.18. (a) SBA-15-b ve (b) CMK-3-b numunelerine ait SEM görüntüleri

Hidrotermal şartlarda sentezlenen (M-3) MCM-48'in SEM görüntüleri Şekil 5.19.'da verilmiştir. Sentezlenen numune homojen olmayan tabakalı bir yapıya sahiptir ve fazlaca topaklanmalar görülmüştür. Buna rağmen bazı bölgelerde istenilen parçacıkların oluştuğu görülmüştür.



Şekil 5.19. Hidrotermal şartlarda sentezlenen MCM-48 numunesinin SEM görüntüsü

Oda sıcaklığında sentezlenen MCM-48 ve CMK-1 malzemelerinin SEM görüntüleri Şekil 5.20.'de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi yapılar homojen olarak oluşmuştur. Ara ara topaklanmalar görülse de hidrotermal senteze göre daha homojen bir yapı elde edilmiştir. SEM görüntüleri MCM-48'in morfolojik yapısının bozulmadan CMK-1 sentezlendiğini kanıtlamıştır.



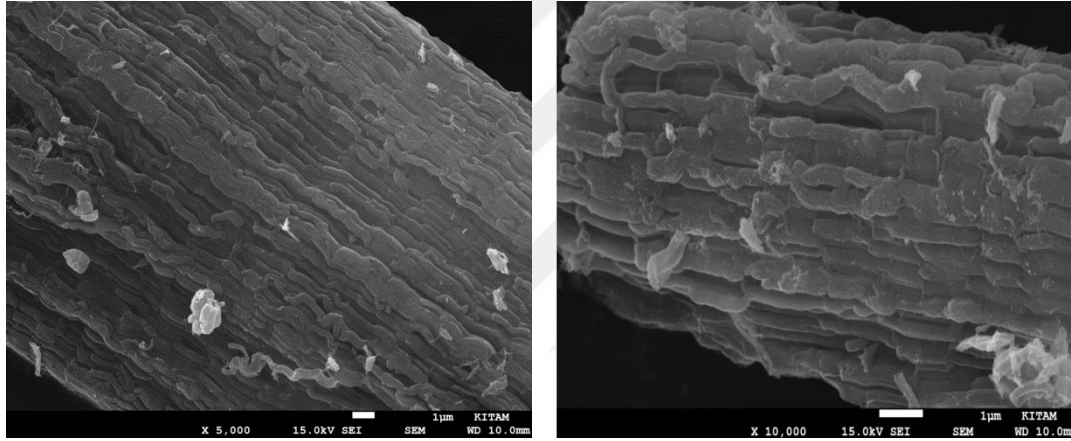
Şekil 5.20. (a) MCM-48-d ve (b) CMK-1 numunelerine ait SEM görüntüleri

Sentezlenen SBA-15 ve MCM-48 malzemelerindeki silika/oksijen oranlarının belirlenmesi için EDS ölçümleri yapılmıştır. EDS sonuçları Çizelge 5.7.'de verilmiştir. Hem SBA-15 hem de MCM-48 numunelerindeki oksijen oranı beklenen değer (66,7%) üstünde çıkmıştır. Bu artışın sebebinin gözenekli yapıların nem tutma özelliklerinin yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.7. SBA-15 ve MCM-48 numunelerinin EDS sonuçları

Numuneler	Oksijen Miktarı (% molar)	Silisyum Miktarı (% molar)
SBA-15	75,8	24,2
MCM-48	72,7	27,3

Mikrodalga yöntemiyle sentezlenen Pt/CMK-3 katalizörünün yüzey morfolojisinin incelenmesi için SEM görüntüleri Şekil 5.21’de verilmiştir. Platinin, CMK-3’ün çubuk şeklindeki kümeleşmiş parçacıklarını bozmadan yapısına eklendiği görülmüştür.

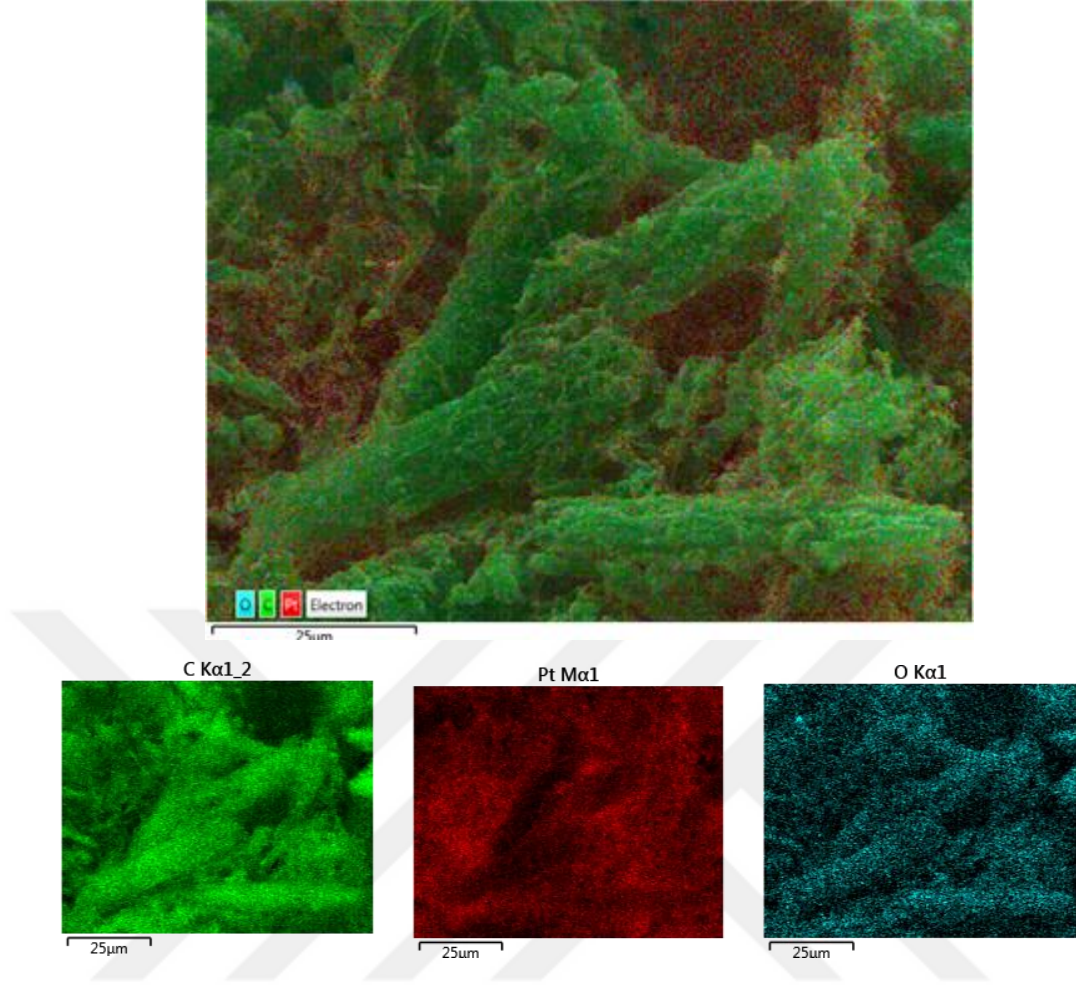


Şekil 5.21. Pt/CMK-3 numunesine ait SEM görüntüleri

Pt/CMK-3 numunesinin metal miktarının belirlenmesi için EDS tekniğinden yararlanılmıştır. Bunun için haritalama (mapping) yapılmıştır. Pt/CMK-3 için yapılan haritalama görüntüleri Şekil 5.22.’de verilmiştir. Pt/CMK-3’ün yapısında karbon, platin ve oksijen bulunmuştur. Bu elementlerin yüzdeleri Çizelge 5.8.’de verilmiştir. CMK-3’e kütlece 20% Pt katılması planlanmış ancak EDS sonuçlarına bakıldığında bu oranın 18,5% olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.8. Pt/CMK-3 numunelerine ait EDS sonuçları

Numuneler	Sentezlenen numunedeki istenen ağırlıkça metal yüzdesi	Sentezlenen numunedeki ağırlıkça element yüzdesi		
		C	O	Pt
Pt/CMK-3	0,2	75,3	6,2	18,5

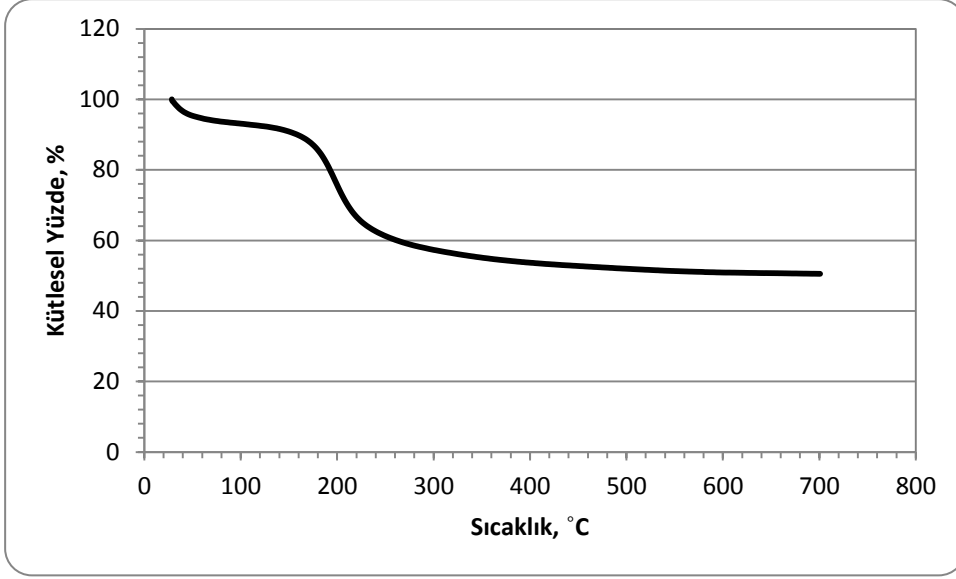


Şekil 5.22. Pt/CMK-3 numunesine ait mapping görüntüleri

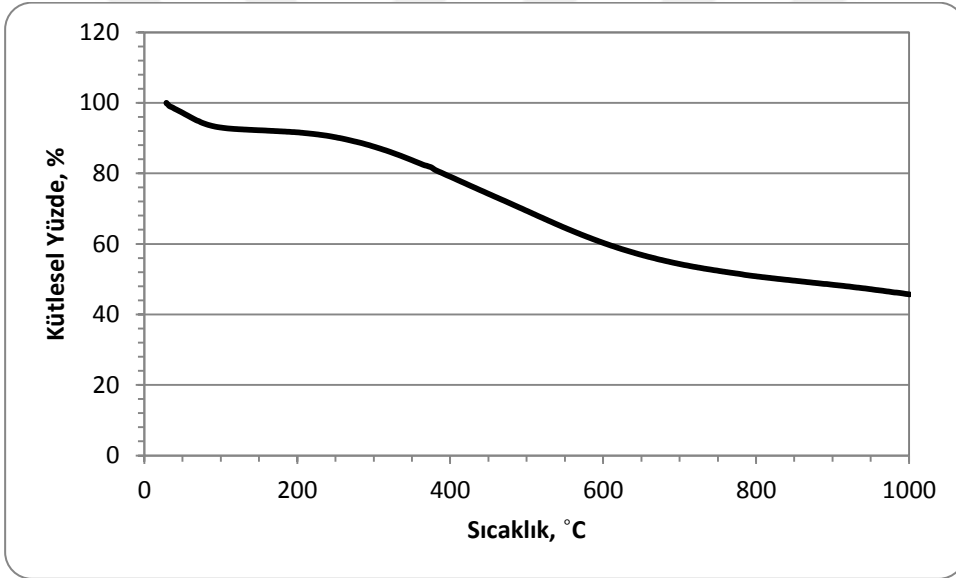
#### 5.4. TGA Karakterizasyonu

Numunelerin kalsinasyon ve karbonizasyon sıcaklıklarının belirlenmesinde TGA karakterizasyon tekniği kullanılmıştır. SBA-15, MCM-48, CMK-3 ve CMK-1 numuneleri için çekilen TGA grafikleri Şekil 5.23- Şekil 5.27’de verilmiştir.

SBA-15 numunesinde, Şekil 5.23’deki grafikten de görüleceği gibi 350°C’de kütle sabitlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı kütle sabitlendiği sıcaklığın daha üstünde olmalıdır. Bu sebeple kalsinasyon sıcaklığı 600°C olarak belirlenmiştir. CMK-3 numunesinin karbonizasyon sıcaklığı ise 900°C’de numunenin kütlelerinin sabitlenmesi ile belirlenmiştir (Şekil 5.24).

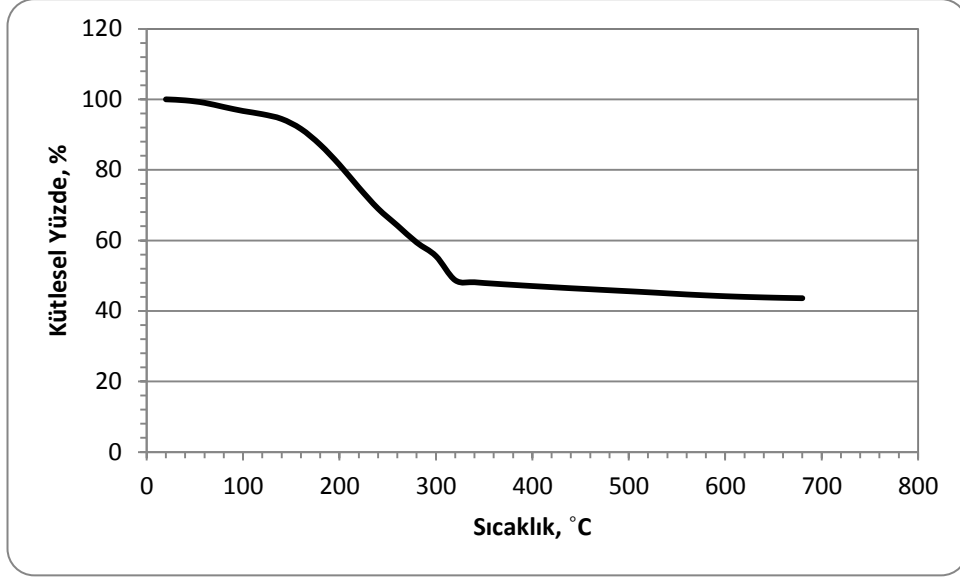


Şekil 5.23. SBA-15 numunesinin kalsinasyon öncesi TGA grafiği

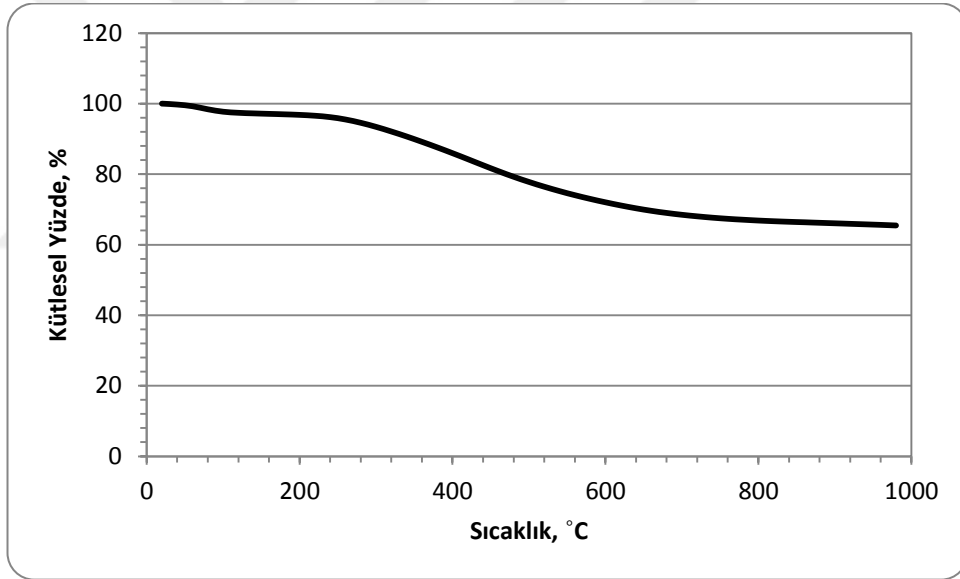


Şekil 5.24. CMK-3 numunesinin karbonizasyon öncesi TGA grafiği

MCM-48 numunesinin kütlesinin sabit kaldığı sıcaklık Şekil 5.25.'teki grafikten 400°C olarak bulunmuştur. Kalsinasyon sıcaklığı ise 600°C olarak seçilmiştir. CMK-1 numunesinin karbonizasyon sıcaklığı ise 900°C'de numunenin kütlesinin sabitlenmesi ile belirlenmiştir (Şekil 5.26.).

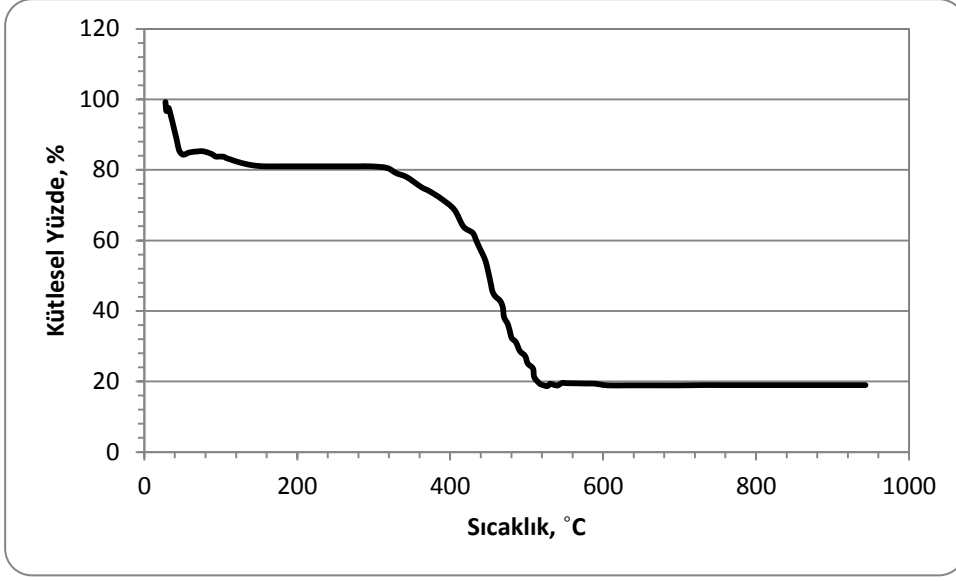


Şekil 5.25. MCM-48 numunesinin kalsinasyon öncesi TGA grafiği



Şekil 5.26. CMK-1 numunesinin karbonizasyon öncesi TGA grafiği

CMK-3 karbon desteğine mikrodalga yöntemiyle 20% platin eklenmesi yapılmıştır. CMK-3-b numunesine yüklenen metal miktarını belirlemek için de TGA karakterizasyon yöntemi kullanılmıştır. Pt/CMK-3 TGA grafiği Şekil 5.27'de verilmiştir. Hava ortamında yapılan analizde CMK-3 numunesine 18,9% oranında platin eklendiği görülmüştür. Bu sonuç EDS sonucunu doğrulamıştır.



Şekil 5.27. Pt/CMK-3 katalizörünün TGA grafiği

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında SBA-15 ve MCM-48 mezogözenekli destek malzemeleri farklı sentez koşullarında sentezlenmiştir. SBA-15'in sentez sıcaklığı, TEOS miktarı ve yaşlandırma süresi değiştirilmiştir. MCM-48 ise hidrotermal sentez, oda sıcaklığında sentez ve çift şablonlu olmak üzere farklı metotla sentezlenmiştir. Elde edilen silika yapılardan karbon yapılarına (CMK-3 ve CMK-1) geçilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise sentezlenen CMK-3 malzemesine mikrodalga yöntemiyle platin katılmıştır. Numuneler, fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için BET, XRD, TGA, SEM ve EDS metotları ile karakterize edilmiştir. Aşağıda karakterizasyon sonuçları özetlenmiştir.

Silika bazlı SBA-15 numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi incelendiğinde, tip IV izotermine uygun olduğu görülmektedir. Bu da yapının mezogözenekli olduğunu kanıtlamıştır. Ayrıca oluşan histerisis yapısına bakılınca malzemenin silindirik yapıda olduğu görülmektedir. Sentez şartlarındaki değişiklik adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm şeklini çok fazla etkilememiştir. Ancak yapıdaki mezogözeneklilik yüzdesini değiştirmiştir. Yaşlandırma süresi arttıkça yapıdaki mezogözeneklilik yüzdesi de artış göstermiştir. Gözenek boyut dağılımının düzenli olduğu çizilen BJH desorpsiyon grafiğinden anlaşılmıştır. Mikrogözeneklilik içinse SF methodu uygulanmıştır. Mikrogözeneklilik bölgesinde daha yayvan bir pik gözlenirken, mezogözeneklilik bölgesinde dar ve keskin bir pik gözlenmiştir. Bu dar ve keskin pik azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermindeki adsorpsiyon desorpsiyon izotermi arasındaki artış ile de desteklenmiştir. Numunelerin gözenek boyutu 3,28-4,21 nm arasında değişmiştir. SBA-15 malzemesi şablon olarak kullanılarak elde edilen CMK-3'ün azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi incelendiği zaman tip IV izotermine benzer olduğu görülmektedir. Ancak oluşan histerisisin daha düşük basınç oranlarında ve daha az bir aralıkta meydana geldiği görülmüştür. Oluşan mezogözenek yüzdesi ise SBA-15'e kıyasla daha düşüktür. Buna rağmen CMK-3 yapısının da mezogözenekli ve silindirik bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. SBA-15'in BET yüzey alanları sentez şartlarından etkilenmiş ve 562-753 m<sup>2</sup>/g arasında

değişkenlik göstermiştir. En yüksek yüzey alanına 40°C sıcaklıkta ve 24 saat süre boyunca hidrotermal işlem şartlarında ulaşılmıştır. CMK-3'ün BET yüzey alanları ise 945-1360 m<sup>2</sup>/g arasında değişmiştir. Buradaki değişkenlik, karbon yapının yıkama işlemi sırasında şablonun tam olarak uzaklaştırılamamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. CMK-3 numunelerinin gözenek boyutu BJH desorpsiyon verileri kullanılarak 2,01-2,03 nm arasında hesaplanmıştır. Pt/CMK-3 katalizörünün azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi incelendiğinde tip IV izotermine uygun olduğu görülmüştür. BET yüzey alan değeri ise 503 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur.

Sentezlenen MCM-48 numunelerinde sentez şartları azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerini değiştirmiştir. Çift yüzey aktif madde kullanılarak sentezlenen MCM-48-b numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine bakıldığında tip IV izotermine uygun olduğu görülmüştür. Yapının mezogözenekli olduğu anlaşılmıştır. Ancak diğer sentez şartlarında MCM-48 numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi tip I yani mikrogözenek izotermine daha yakın olduğu görülmüştür. MCM-48'in hem mikro hem mezo gözeneklere sahip olduğu görülmüştür. Gözenek boyut dağılımı mezogözenek bölgesi için BJH metodu ile 1,53-1,91 nm, mikrogözeneklilik bölgesi için ise SF metodu ile 0,48-0,51 nm olarak bulunmuştur. MCM-48-b numunesindeki mikrogözenek bölgesinde çift dağılım görülmüştür. Bu çift dağılımın iki ayrı yüzey aktif madde kullanılmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. MCM-48'in BET yüzey alan değerleri ise 797-1103 m<sup>2</sup>/g arasında değişmiştir. MCM-48'in şablon olarak kullanıldığında elde edilen karbon yapının, CMK-1, BET yüzey alanı 733 m<sup>2</sup>/g, gözenek boyutu ise BJH metodu ile 1,7 nm ve SF metodu ile 0,47 nm olarak bulunmuştur.

Sentezlenen SBA-15 numunelerinin XRD sonuçlarına bakıldığında yapının d(100), d(110) ve d(200) düzlemlerinde karakteristik pikler verdiği görülmüştür. Bu pikler yapının hekzagonal olduğunu kanıtlamış, azot adsorpsiyon/desorpsiyon sonuçlarıyla uyumluluk göstermiştir. d(100) düzlemindeki pikin keskin ve şiddetli olması hekzagonal gözenek yapısının homojen olduğunu kanıtlamıştır. d(100) düzlemindeki pik değeri kullanılarak SBA-15'in duvar kalınlığı 8,91 nm olarak hesaplanmıştır. 20% TEOS fazlası kullanılarak sentezlenen SBA-15-f numunesinin XRD deseni incelendiğinde d(100) düzlemindeki pikin daha düşük Bragg açısında

(0,700°) oluştuğu görülmüştür. Bu da beklenildiği gibi duvar kalınlığının artmasına sebep olmuştur. Duvar kalınlığındaki artış mikrogözenekliliği de arttırmıştır. CMK-3 numunesinde d(100) düzleminde dar ve şiddetli bir pik gözlemlenirken, d(110) ve d(210) düzlemlerinde ikincil pikler gözlenmemiştir. Mikrodalga yöntemiyle elde edilen Pt/CMK-3 katalizörünün XRD deseni incelendiğinde platin metalinden kaynaklı karakteristik piklerin hepsi oluşmuştur. d(111) pikin Bragg açısı değeri kullanılarak karbon yapısındaki platinin parçacık boyutu 2,2 nm olarak hesaplanmıştır. CMK-3 numunesinin ise gözenek boyutu 2,03 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre platin parçacıkları karbonun gözeneklerine değil yapının yüzeyine yerleştiği düşünülmüştür. Ayrıca BJH ve SF metodlarıyla hesaplanan gözenek boyutlarında da ciddi bir değişim gözlenmemiştir. Platin parçacıklarının karbon yapının gözeneklerine yerleşmemesinin, mikrodalga işleminde tercih edilen sürenin uzun olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Platin parçacıklarının karbon yapının yüzeyinde toplanarak yüzey alan değerini de düşürdüğü gözlenmiştir.

MCM-48 yapısında ana pik olan d(211) ve yansıma piki olan d(400) düzlemlerinde pikler gözlenmiştir. d(211) düzleminde oluşan pik yapının düzenli kübik sisteme sahip olduğunu göstermiştir. Bu pikin keskin olması yapının homojen olduğunu kanıtlamıştır. Aynı şekilde CMK-1'in XRD desenleri incelendiğinde d(211) düzleminde pik gözlenmiştir.

SBA-15'in morfolojik yapısının incelenmesi için SEM karakterizasyonu yapılmıştır. SEM sonuçlarından yapının düzenli çubuk tipinde olduğu görülmüştür. Şablon olarak kullanılan SBA-15'in yapısında bozulma meydana gelmeden CMK-3 sentezlenmiştir. Her iki yapıda da toplanma meydana gelmemiştir. MCM-48 sentezinde hidrotermal yöntem kullanıldığında yapının istenen şekilde oluşmadığı ve toplanmaların meydana geldiği görülmüştür. Oda sıcaklığında hazırlanan MCM-48'in ise hidrotermal yöntemle göre daha düzenli olduğu görülmüştür. SEM görüntülerine bakıldığında MCM-48'in morfolojik yapısı bozulmadan CMK-1'in sentezlendiği kanıtlanmıştır. SBA-15 ve MCM-48 numunelerinin EDS sonuçlarından O<sub>2</sub> oranının yüzdesi beklenen değerden (%66,7) daha yüksek bulunmuştur. Bu yüksek değer numunelerin nem çekme özelliğinin oldukça yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Mikrodalga yöntemiyle platin yüklenen CMK-3'ün EDS sonuçları incelendiğinde 18,5% platin yüklemesinin yapıldığı görülmüştür.

SBA-15 ve MCM-48'in kalsinasyon sıcaklığı (600°C) ve CMK-3 ve CMK-1'in karbonizasyon sıcaklığı (900°C) TGA karakterizasyonu yardımıyla belirlenmiştir. Ayrıca TGA karakterizasyonu ile Pt/CMK-3 katalizöründeki platin yüzdesi 18,9% olarak bulunmuştur. Bu sonuç EDS sonucunu doğrulamaktadır.

Sentezlenen katalizörün yapısal özellikleri katalitik aktivitesini etkilemektedir. Yapılan XRD, azot adsorpsiyon/desorpsiyon, SEM/EDS ve TGA karakterizasyonları ile yapısal özellikler belirlenmiştir. Bu karakterizasyonların yanında TEM analizi ile malzemenin yapısının doğrulanması ve yapıya yüklenen metal boyutunun hesaplanması ile daha net sonuçlar elde edilmesi sağlanabilir. Piridin kullanılarak çekilen FT-IR analizi ile Lewis-Bronsted asit bölgeleri incelenebilir. XPS karakterizasyon tekniğinden yararlanılarak numunelerin yüzey yapıları hakkında daha fazla bilgi alınabilir. Ayrıca sentezlenen katalizör PEM yakıt pillerinde kullanılarak ticari katalizörler ile karşılaştırılabilir.

## KAYNAKLAR

- Anonymous (2016). Research Nanocharacterization.  
<http://nanoscience.skku.edu/index.php?cont=research&subcont=characterization>, (Erişim Trahi: 18.05.2016)
- Anonymous (2016). Porous Materials.  
[http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/16KJM5100\\_2006\\_porous\\_e.pdf](http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/16KJM5100_2006_porous_e.pdf), (Ziyaret Tarihi: 23.06.2016)
- Aktı F.,2014. Bakır Ve Kalay İçerikli SBA-15 Katalizörlerin Sentezi Ve Etanolün Seçici Oksidasyonunda Reaksiyon Testi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 352582.
- Alothman, Z., A., 2012. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials, *Materials*, 5, 2874-2902.
- Anbia, M. & Mandegarzar, S., 2012. Enhanced hydrogen sorption on modified MIL-101 with Pt/CMK-3 by hydrogen spillover effect. *Journal of Alloys and Compounds*, 532:61–67, DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.03.055.
- Araújo, M.,M., Silva, L., K., R., Sczancoski, J., C., Orlandi, M., O., Longo, E., Santos, A., G., D., Sáa, J., L., S., Santos, J., L., S., Luz Jr., G., E. & Cavalcante, L., S., 2016. Anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals anchored at inside of SBA-15 mesopores and their optical behavior, *Applied Surface Science* 389:1137–1147, DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.08.018 0169-4332.
- Aydoğdu, B., 2013. Comparison Of Sorption Capacities of Hydrocarbons On Different Samples Of MCM-41, Yüksek lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 338382.
- Barrera, D., Dávila, M., Cornette, V., Alexandre de Oliveira, J.,C., López, R., H. & Sapag, K., 2013. Pore size distribution of ordered nanostructured carbon CMK-3 by means of experimental techniques and Monte Carlo simulations, *Microporous and Mesoporous Materials* 180 71–78, DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.06.028.
- Basumatary, A., K., Ghoshal, A., K. & Pugazhenti, G., 2016. Performance assessment of MCM-48 ceramic composite membrane by separation of AlCl<sub>3</sub> from aqueous solution, *Ecotoxicology and Environmental Safety*,134:398–402, DOI:10.1016/j.ecoenv.2015.10.010.
- Brodie-Linder, N., Dosseh, G., Alba-Simonesco, C., Audonnet, F. & ImperorClerc, M., 2008. SBA-15 synthesis: Are there lasting effects of temperature change within the first 10 min of TEOS polymerization, *Materials Chemistry and Physics*, 108: 73-81.
- Bruce, D., W., Walton, R. & O'Hare, D., 2010.*Porous Materials*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA.
- Brundle, R., Evans, C.A. & Wilson, S., 1992. *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butxetworch-Heinemann.

- Caruso, R., A., Giersig, M., Willig, F. & Antonietti, M., 1998. Porous “Coral-like” TiO<sub>2</sub> Structures Produced by Templating Polymer Gels, *The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 14, 6333-6336.
- Chang, H., Joo, S., H. & Pak C., 2007. Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications, *Journal of Materials Chemistry*, DOI: 10.1039/b700389g.
- Collart, O., 2003. Nanodesign of an (alumino) silicate framework into a mesoporous MCM-48 architecture, Universiteit Antwerpen, Faculteit Wetenschappen, Departement Scheikunde.
- Cullity, B.D., 1978. Elements of X-Ray Diffraction, *Addison-Wesley Publis. Comp.*, London, 287-310.
- Ekinci, E., 2013. Gliserin Esterifikasyon Reaksiyonu İçin Katalizör Sentezi, Karakterizasyonu Ve Performanslarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 343743.
- Ergün, A., 2011. Microwave Assisted Synthesis of MCM-41 Type Mesoporous Materials And Diffusion of Organic Vapors in Porous Media: MCM-41 And Carbon Nanotubes, Doktora Tezi, Sabancı Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 309440.
- Fu, T. & Li, Z., 2015. Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer–Tropsch synthesis, *Chemical Engineering Science*, DOI: 10.1016/j.ces.2015.03.007i.
- Gandia, L., M., Arzamendi, G. & Dieguez, P., M., 2013. *Renewable Hydrogen Technologies Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, Elsevier.
- Inagaki, M., Kang, F., Toyoda, M. & Konno, H., 2014. *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*, Elsevier, 1<sup>st</sup> Ed., London.
- Johansson E., M., 2010. Controlling The Pore Size And Morphology of Mesoporous Silica, Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM) Linköpings Universitet, Sweden.
- Joo, S., H., Jun, S. & Ryoo, R., 2000. Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon Molecular Sieve CMK-1, *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45, 153-158.
- Jun, S., Joo, S., H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., Ohsuna, T. & Terasaki, O., 2000. Synthesis of New Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure, *Journal of American. Chemical Society*, DOI: 10.1021/ja002261e.
- Kibombo, H., S., Balasanthiran, V. & Wu, C., Peng, R., Koodali, R., T., 2014. Exploration of room temperature synthesis of palladium containing cubic MCM-48 mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 198:1–8, DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.07.012.
- Klabunde, K., J. & Richards, R., 2009. *Nanoscale Materials in Chemistry*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, NJ, USA.
- Lachegurabi, M., P., 2014. The Design Of A Shape Selective Platinum-Carbon Catalyst With High Effectiveness, Doktora Tezi, The Pennsylvania State University, Pennsylvania.
- Larry, D.H., 2006. *Hanbook Of Analytical Methods or Materials*, Materials Evaluation And Engineering, Inc.

- Lee, J., Han, S. & Hyeon, T., 2004. Synthesis of new nanoporous carbon materials using nanostructured silica materials as templates, *Journal of Materials Chemistry*, 14, 478–486.
- Linssen, T., Cassiers, K., Cool, P. & Vansant, E.F., 2003. Mesoporous Template Silicates: An Overview of Their Synthesis, Catalytic Activation and Evaluation of The Stability, *Adv. in Coll. And Inter. Sci.*, 103, 121-147.
- Llewellyn, P., 2014. Adsorption by Ordered Mesoporous Materials, Elsevier, DOI: 10.1016/B978-0-08-097035-6.00013-9.
- Machowski, K., Kustrowski, P., Dudek, B. & Michalik, M., 2015. Elimination of ketone vapors by adsorption on spherical MCM-41 and MCM-48 silicas decorated with thermally activated poly(furfuryl alcohol), *Materials Chemistry and Physics* 165:253-260, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.09.026.
- Meléndez-Ortiz, H., I., Perera-Mercado, Y., Mercado-Silva, J., A., Olivares-Maldonado, Y., Castruita, G. & García-Cerda, L., A., 2014. Functionalization with amine-containing organosilane of mesoporous silica MCM-41 and MCM-48 obtained at room temperature, *Ceramics International*, 40, 9701–9707.
- Meynen, V., Cool, P. & Vansant, E.F., 2009. “Verified Syntheses of Mesoporous Materials”, *Microporous And Mesoporous Materials*, 125:170–223.
- Monthieux, M., 2011. *Carbon Meta-Nanotubes : Synthesis, Properties and Applications*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons.
- Niemantsverdriet, J.W., 2000. *Spectroscopy in Catalysis*, 2nd Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Nitz, J., 2009. Synthesis and Functionalization of Ordered Mesoporous Carbons for Catalytic Applications, Doktora Tezi, Ruhr Üniversitesi, Bochum.
- Özdoğan, E., 2007. Steam Reforming of Ethanol for Hydrogen Production Using Cu-MCM41 And Ni-MCM41 Type Mesoporous Catalytic Materials, Yüksek lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Natural And Applied Sciences, Ankara, 201681.
- Park, K.,W., Yang, H.,N., Lee, W.,H., Choi, B.,S. & Kim, W.,J., 2016. Effect of hybridization of Pt supported mesoporous-CMK-3 into Pt-CB as cathode catalyst on cell performance and durability in proton exchange membrane fuel cell, *Microporous and Mesoporous Materials*, 220, 282-289.
- Peng, R., Wu, C., Baltrusaitis, J., Dimitrijevic, N., M., Rajh, T. & Koodali, R., T., 2016. Solar hydrogen generation over CdS incorporated in Ti-MCM-48 mesoporous materials under visible light illumination, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41:4106-4119, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.040.
- Romero, A., Nieto-Márquez, A., Alonso, E., 2017. Bimetallic Ru:Ni/MCM-48 catalysts for the effective hydrogenation of d-glucose into sorbitol, *Applied Catalysis A: General*, 529: 49–59, DOI:10.1016/j.apcata.2016.10.018.
- Ryoo, R., Joo, S., H. & Jun, S., 1999. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation, *The Journal of Physical Chemistry B*, Volume 103, Number 37, DOI: 10.1021/jp991673a.
- Schmitt, J., L. & Walker, P., L., 1971. Carbon molecular sieve supports for metal catalysts. 1. Preparation of system Platinum-supported on Polyfurfuryl alcohol carbon, *Carbon*, Volume 9, Number 6.
- Schmitt, J., L. & Walker, P., L., 1972. Carbon molecular sieve supports for metal catalysts. 2. Selective hydrogenation of hydrocarbon of Platinum-supported on Polyfurfuryl alcohol carbon, *Carbon*, Volume 10, Number 1.

- Song, S., Wang, K., Liu, Y., He, C., Liang, Y., Fu, R., Wu, D. & Wang, Y., 2013. Highly ordered mesoporous carbons as the support for Pt catalysts towards alcohol electrooxidation: The combined effect of pore size and electrical conductivity, *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 1405 -1412.
- Strano, M., S. & Foley, H., C., 2001. Synthesis and characterization of catalytic nanoporous carbon membranes, *AIChE Journal*, 47(1):66-78.
- Tang, W., Deng, Y. & Chen, Y., 2017. Promoting effect of acid treatment on Pd-Ni/SBA-15 catalyst for complete oxidation of gaseous benzene, *Catalysis Communications* 89: 86–90, DOI: 10.1016/j.catcom.2016.10.032 1566-7367.
- Tian, K., S. & Shu, H., 2009. *Progress in Porous Media Research*, Hauppauge, NY, USA: Nova Science Publishers, Inc.
- Trimm D., L. & Cooper, B., J., 1970. The preparation of selective carbon molecular sieve catalysts, *Journal of chemical society D: Chemical Communications*, 8:477-478.
- Vinu, A., 2009. Mesoporous Non-Siliceous Materials and Their Functions, *Advances in Nanoporous Materials*, DOI : 10.1016/S1878-7959(09)00103-0.
- Wu, H., Zhang, X., Chen, X., Chen, Y. & Zheng, X., 2014. Preparation, characterization and catalytic properties of MCM-48 supported tungstophosphoric acid mesoporous materials for green synthesis of benzoic acid, *Journal of Solid State Chemistry*, 211:51–57, DOI: 10.1016/j.jssc.2013.12.004.
- Xia, K., Gao, Q., Wu, C., Song, S. & Ruan, M., 2007. Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3, *Carbon*, 1989–1996.
- Yang, Y., Chiang, K. & Burke, N., 2011. Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review, *Catalysis Today*, 178 : 197– 205, DOI: 10.1016/j.cattod.2011.08.028.
- Yargıç, A., Ş., 2011. Heteropoli Asit İçerikli MCM-41 Ve MCM-48 Türü Katalizörler, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 295575.
- Zhang, Q. & Wei, F., 2014. *Advanced Hierarchical Nanostructured Materials*, John Wiley & Sons Somerset, NJ, USA, Incorporated.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F. & Stucky, G.D., 1998. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, 279, 548-552.
- Zhao, W., Luo, Y., Deng, P. & Li, Q., 2001. Synthesis of Fe-MCM-48 and its catalytic performance in phenol hydroxylation, *Catal. Lett.*, 73, 199-202.

## **EKLER**

**Ek 1 Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerinin hesaplanması**

**Ek 2 Tüm numunelerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri**

**Ek 3 Tüm numunelerin gözenek çap dağılım grafikleri**

**Ek 4 Numunelerin gözenek duvar kalınlığı, örgü parametresi, kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe ve gözeneklilik değerlerinin hesaplanması**

**Ek 5 Numunelerin XRD desenleri**

**Ek 6 Gözenek hacim değerleri hesaplaması**



### Ek 1. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinin hesaplanması

#### BET Yüzey Alanı Hesapları

$$\frac{1}{W \times \left( \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{W_m \times C} + \frac{C-1}{W_m \times C} \times \frac{P}{P_0}$$

(1.1)

W: P/P<sub>0</sub> kısmi basıncında tutulan gazın ağırlığı

W<sub>m</sub>: tek sütun tutunma için gerekli gaz ağırlığı

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

P: tutulan gazın kısmi basıncı

P<sub>0</sub>: Sıvı azot sıcaklığında tutulan gazın doymuş buhar denge basıncı

#### Numunenin Toplam Yüzey Alanı

$$St = \frac{W_m \times N \times A_{cs}}{M} \quad (1.2)$$

N: Avagadro Sayısı

W<sub>m</sub>: tek sütun tutunma için gerekli gaz ağırlığı

A<sub>cs</sub>: tutulan gaz molekülünün kesit alanı (azot için 16,2x10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>)

M: tutulan gaz molekülünün ağırlığı

#### Ortalama Gözenek Çapının Belirlenmesi

Ortalama gözenek çaplarının hesabı için Kelvin denklemi kullanılmaktadır.

$$r_K = \frac{-2 \times \gamma \times V_m}{R \times T \times \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)} \quad (1.3)$$

r<sub>k</sub> : gözenek Kelvin yarıçapı

γ: kaynama noktasındaki yüzey gerilimi; 8,85 erg/cm<sup>2</sup>, -195,8°C

V<sub>m</sub>: sıvı azotün molar hacmi, 34,7 cm<sup>3</sup>

R: gaz sabiti, 8,314x10<sup>7</sup> erg/(°C mol)r

T: sıvı azot sıcaklığı, (77 K)

P/P<sub>0</sub>: Azotün kısmi basıncı

**Ek 1. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (devam)**

**Kelvin denklemi düzenlenirse;**

$$r_K(A) = \frac{4,15}{\log(P_0/P)} \quad (1.4)$$

$$r_p = r_K + t$$

$r_p$ : gerçek gözenek yarıçapı, Å

$r_K$  : Kelvin yarıçapı, Å

$t$ : adsorplanmış tabaka kalınlığı

Adsorplanmış tabaka kalınlığı ( $t$  değerleri) “de Boer” denklemi kullanılarak hesaplanır.

$$t(A) = \left[ \frac{13,99}{\log(P_0/P) + 0,034} \right]^{0,5} \quad (1.5)$$

*t-Metot ile mikrogözenek hacim hesapları*

Gözeneklerde tutulan gaz azot hacmini, gözeneklerde bulunan sıvı azot hacmine dönüştürmek için,

$$V_{sıvı} = \frac{P \times V_{ads} \times V_m}{R \times T}$$

P: ortam basıncı

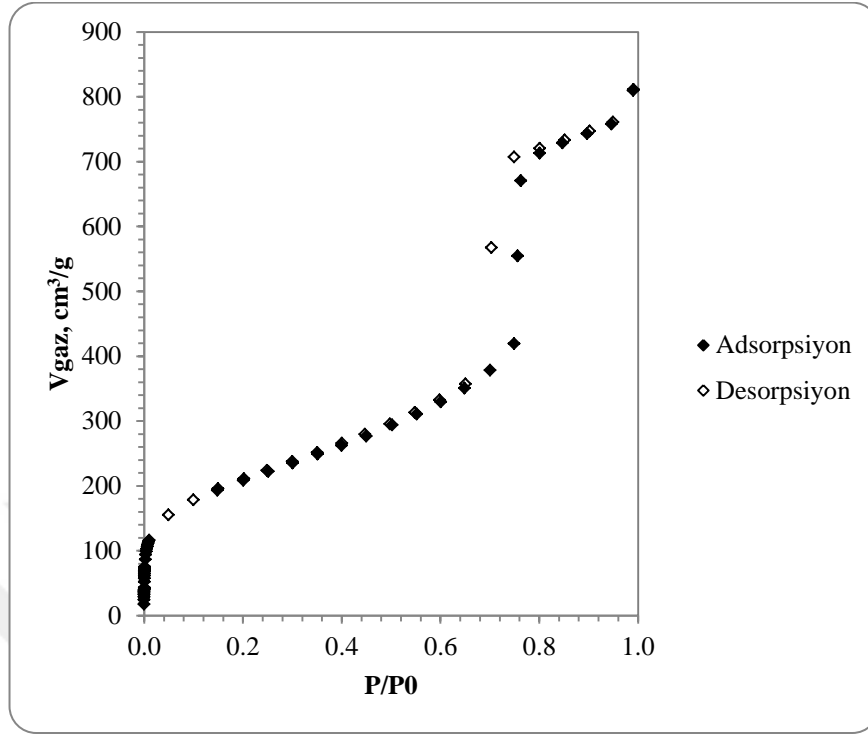
R: gaz sabiti; 82,1 ml atm mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>

T: ortam sıcaklığı, K

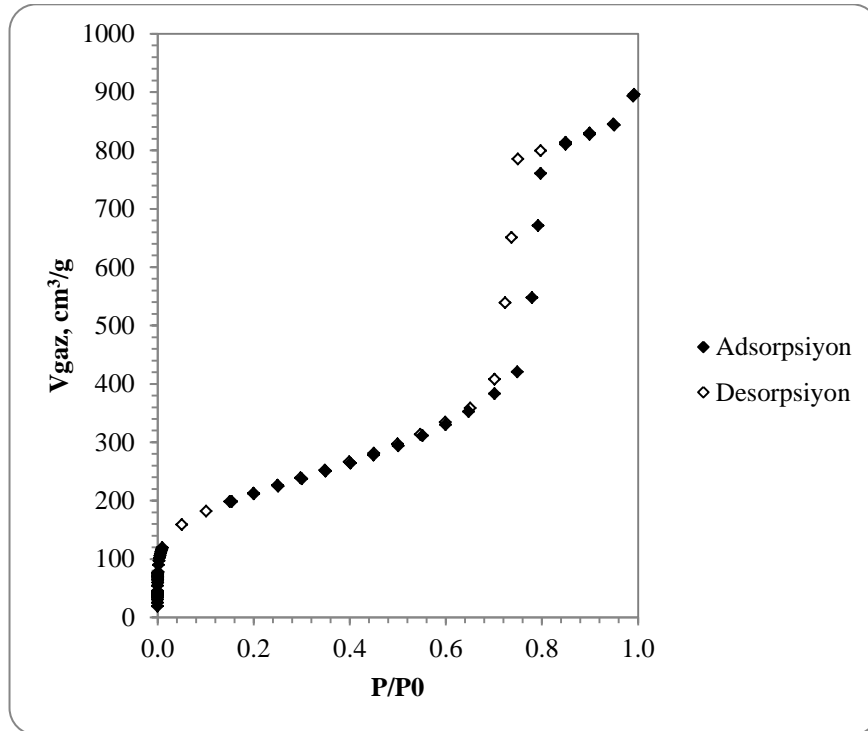
$V_m$ : sıvı adsorbatın molar hacmi; azot için 34,7cm<sup>3</sup>

$V_{sıvı}$ : numunenin bütün yüzey alanı içindeki gözeneklerin içindeki hacimdir.

**Ek 2.** Tüm numunelerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

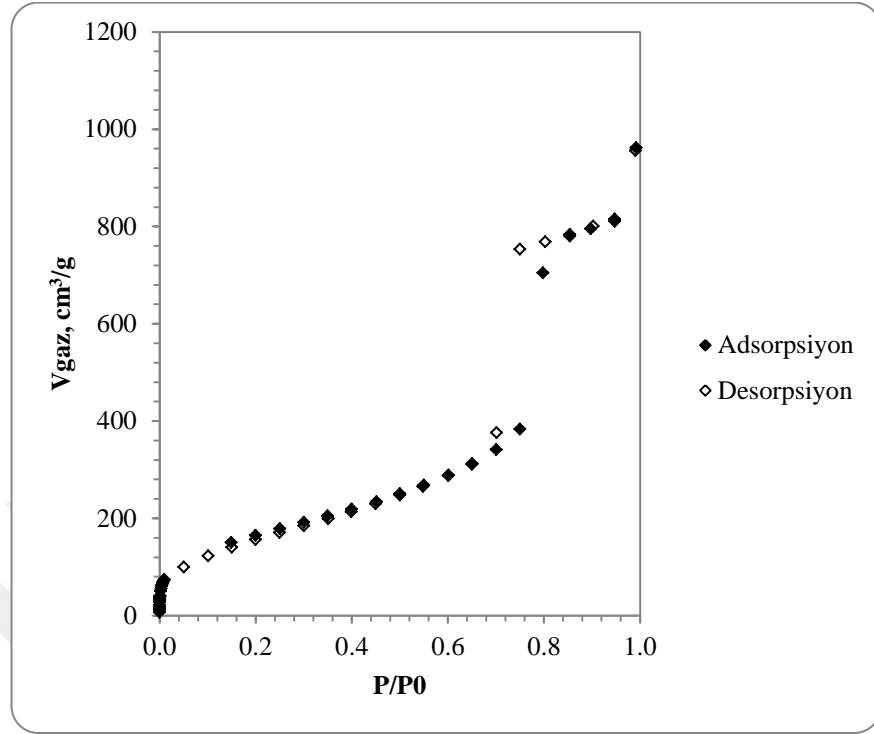


Şekil B. 1. SBA-15-a numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

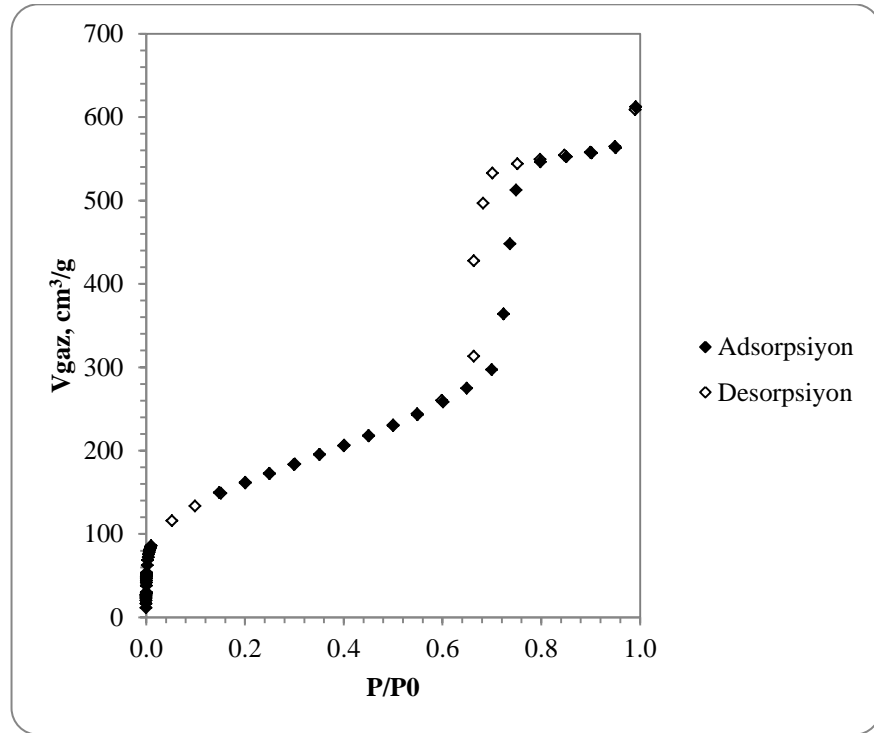


Şekil B. 2. SBA-15-c numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

**Ek 2.** Tüm numunelerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (devam)

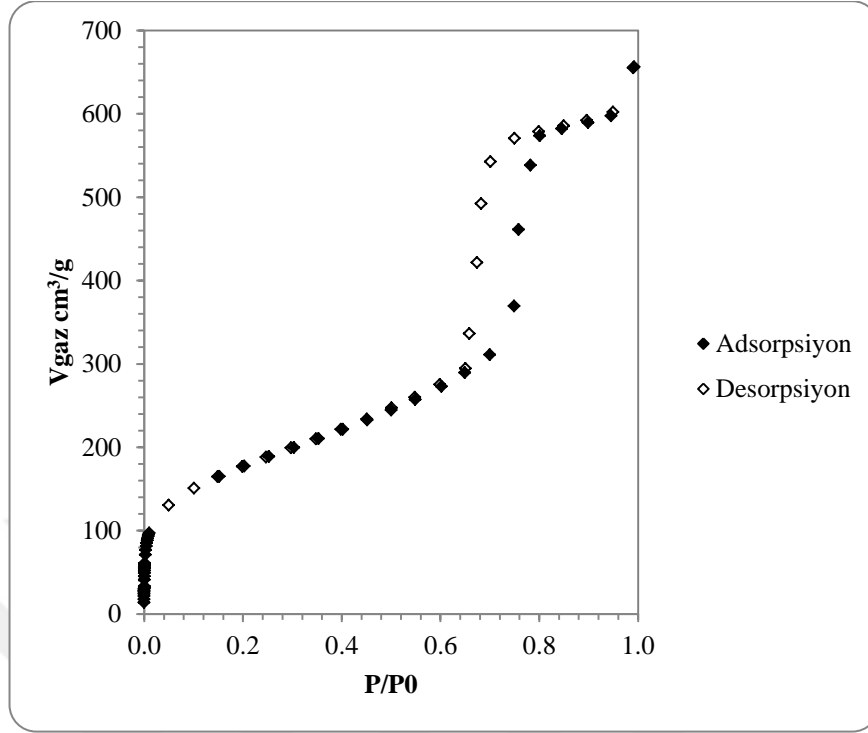


Şekil B. 3. SBA-15-d numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

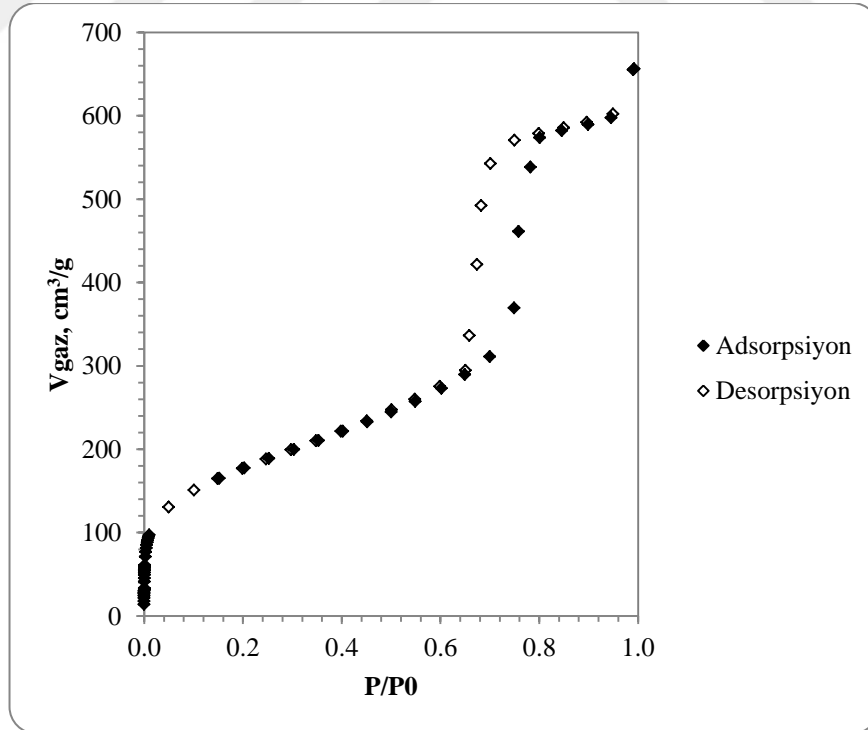


Şekil B.4. SBA-15-e numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

**Ek 2.** Tüm numunelerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (devam)

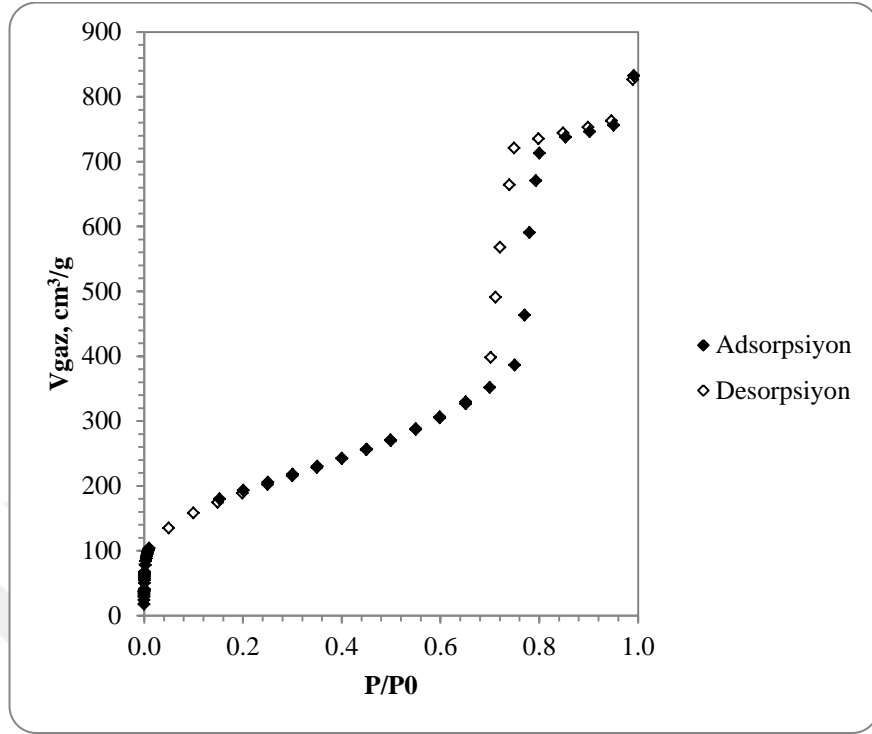


Şekil B. 5. SBA-15-f numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

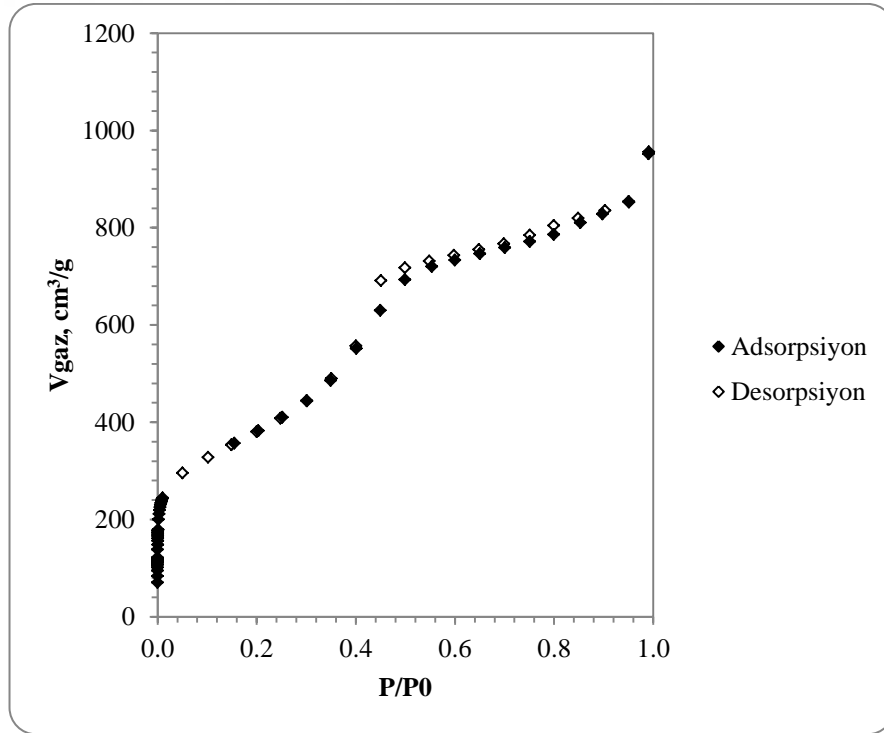


Şekil B. 6. SBA-15-g numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

**Ek 2.** Tüm numunelerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (devam)

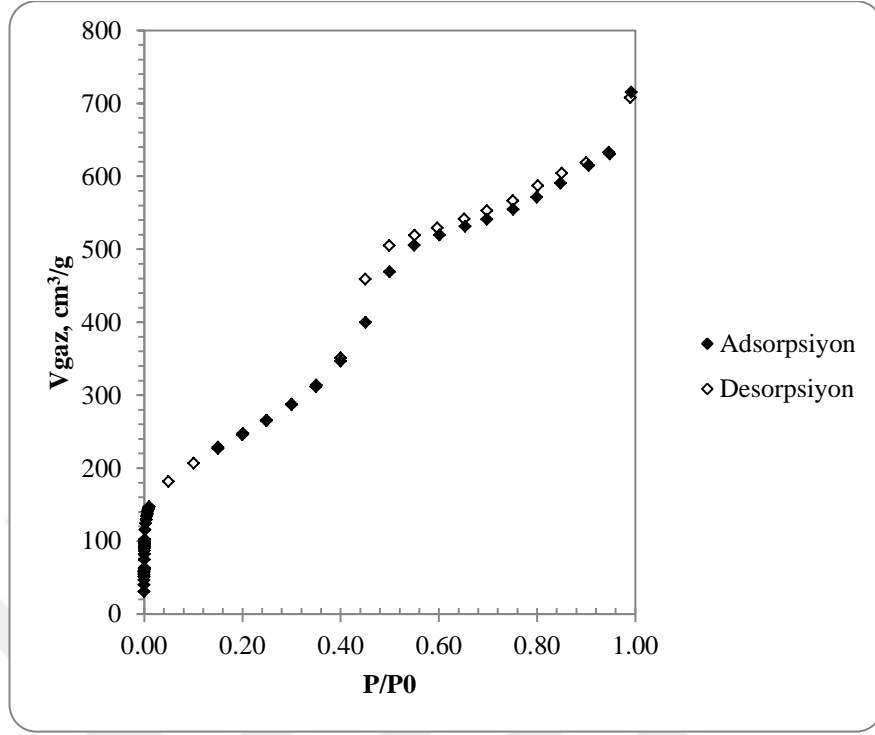


Şekil B. 7. SBA-15-h numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

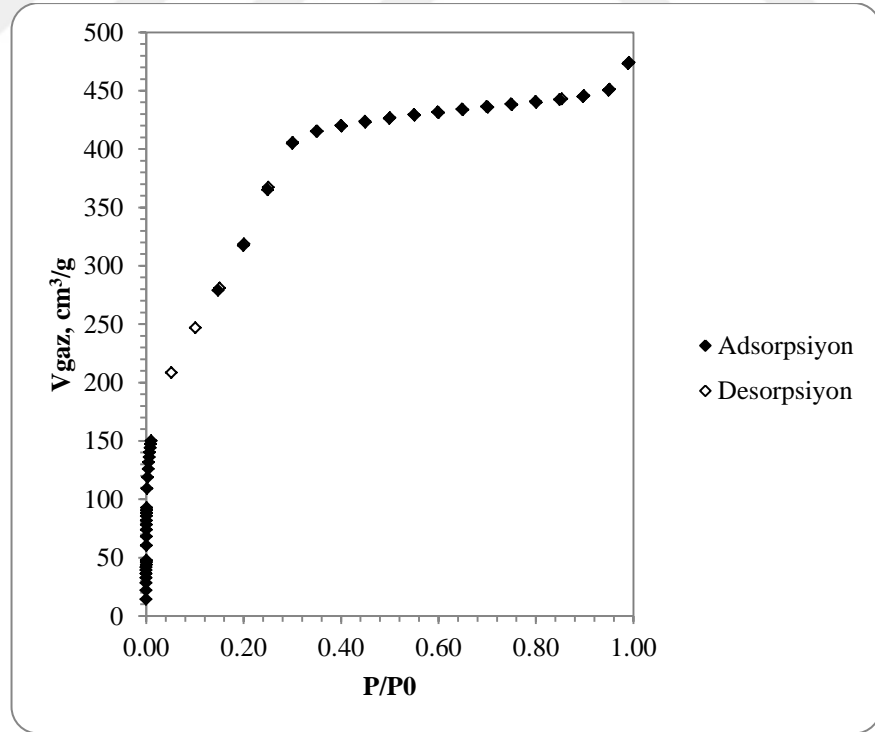


Şekil B. 8. CMK-3-b numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

**Ek 2.** Tüm numunelerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (devam)

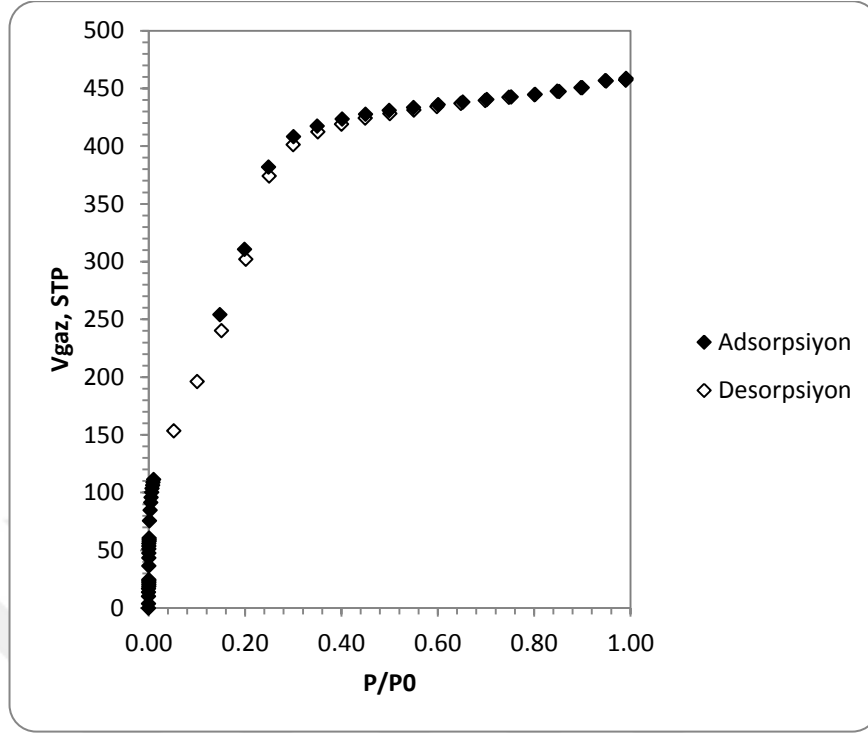


Şekil B. 9. CMK-3-c numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

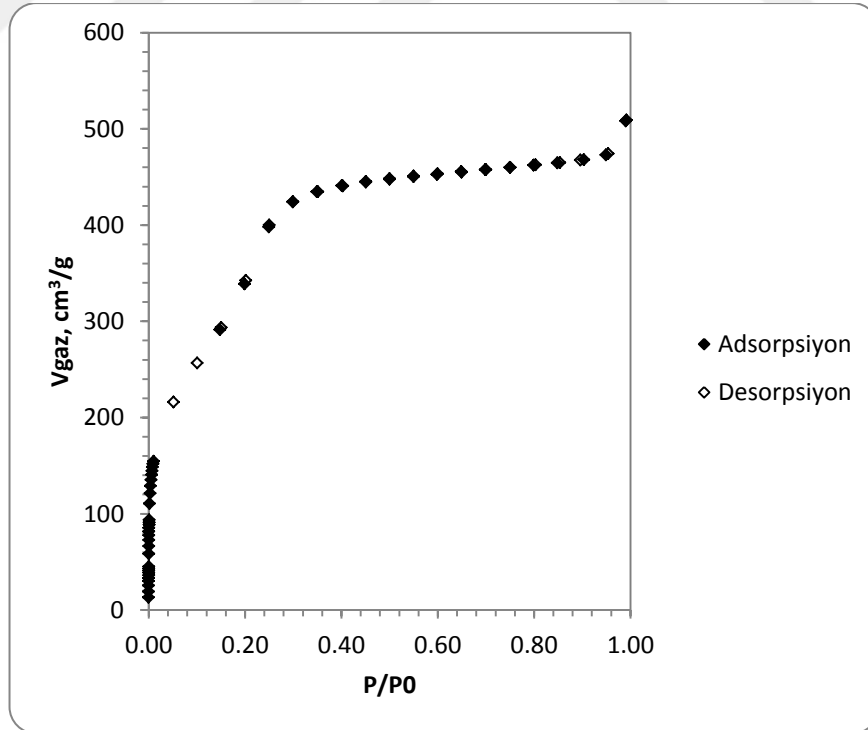


Şekil B. 10. MCM-48-a numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

**Ek 2.** Tüm numunelerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (devam)

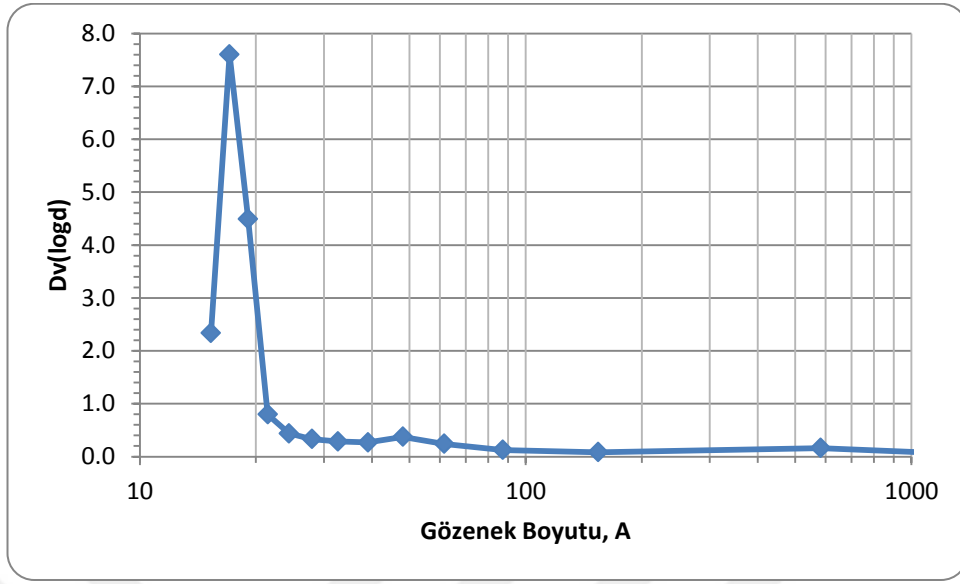


Şekil B. 11. MCM-48-c numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

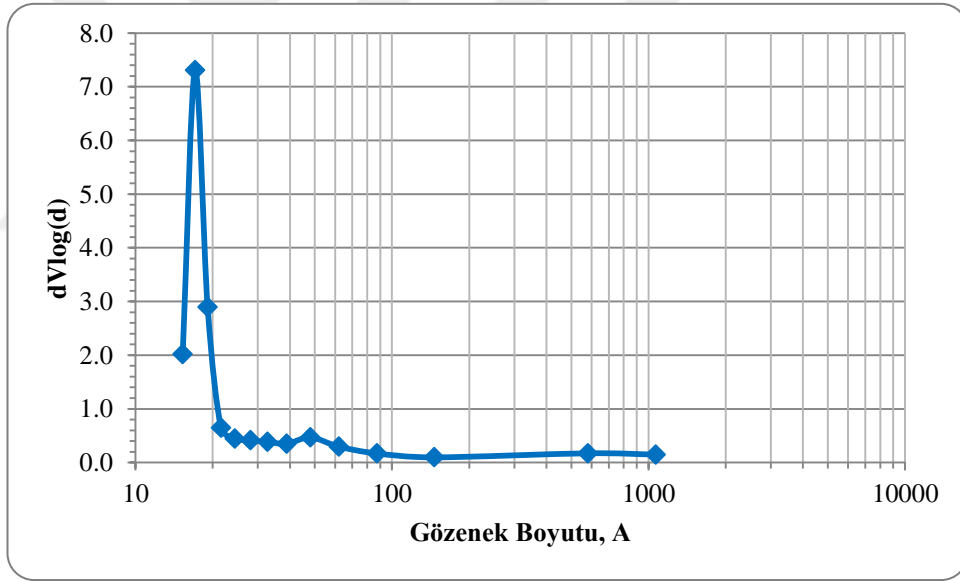


Şekil B. 12. MCM-48-d numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

**Ek 3.** Tüm numunelerin gözenek çap dağılım grafikleri



Şekil C.1. CMK-3-a numunesinin BJH desorpsiyon metoduna göre gözenek dağılımı



Şekil C.2. CMK-3-c numunesinin BJH desorpsiyon metoduna göre gözenek dağılımı

**Ek 4.** Numunelerin gözenek duvar kalınlığı, örgü parametresi, kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe ve gözeneklilik değerlerinin hesaplanması

SBA-15, MCM-48, CMK-3 ve CMK-1 numunelerinin kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe (d), örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı ( $\delta$ ) Bölüm 4.2.2'de verilen eşitliklere göre hesaplanmıştır. SBA-15 numunesine ait örnek hesaplama aşağıda verilmektedir.

*Örnek hesaplama:*

SBA-15 numunesine ait XRD grafiğinden ilk yansımanın gerçekleştiği  $2\theta$  açısı  $0,83^\circ$  olarak bulunmuştur. Işın kaynağının dalga boyu  $0,15406$  nm ve numunenin ortalama gözenek çapı  $3,9$  nm'dir (Çizelge5.1.).

$$n\lambda = 2d_{100}\sin\theta$$

$$d_{100}=(1*0,15406)/(2*\sin\theta)=10,64 \text{ nm}$$

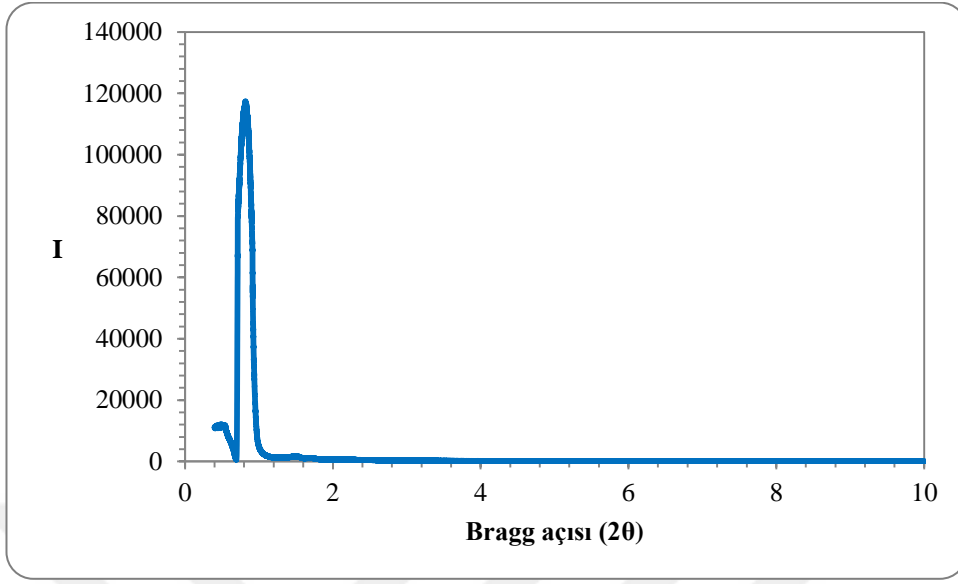
$$a=2d_{100}/\sqrt{3}$$

$$a=(2*10,64)/\sqrt{3}=12,28 \text{ nm}$$

$$\delta=a-0,95*dp$$

$$\delta=12,28-0,95*6,73=5,88 \text{ nm}$$

**Ek 5.** Numunelerin XRD desenleri



Şekil E.1. SBA-15-f numunesinin dar açı XRD deseni

## **Ek 6. Gözenek hacim değerleri hesaplaması**

Gözenek hacim değerleri hesaplamasında numunenin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Numunelerin toplam gözenek hacmi hesaplanırken  $P/P_0$  değeri 0,99, mikrogözeneklerin hacim değerleri hesaplanırken  $P/P_0$  değeri 0,02 ve mezogözenek-mikrogözenek toplam hacim değerleri hesaplanırken  $P/P_0$  değeri 0,96 olarak alınmıştır. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden okunan değerler sıvı hacmine aşağıdaki formül kullanılarak çevrilmiştir.

$$V_{\text{sıvı}} = V_{\text{gaz}} \times 1,54 \times 10^{-3}$$

$$V_{\text{sıvı,Mezo}} = V_{\text{sıvı,mikro+Mezo}} - V_{\text{sıvı,Mikro}}$$

$$\% V_{\text{sıvı,Mezo}} = (V_{\text{sıvı,Mezo}}) / (V_{\text{sıvı,toplam}}) \times 100$$

### Örnek Hesaplama

SBA-15-a numunesi için gözenek hacim değeri hesaplaması aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} V_{\text{sıvı,toplam}} &= 809,5 \times 1,54 \times 10^{-3} \\ &= 1,247 \text{ cm}^3/\text{g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{sıvı,mikro}} &= 116,3 \times 1,54 \times 10^{-3} \\ &= 0,179 \text{ cm}^3/\text{g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{sıvı,mikro+mezo}} &= 761 \times 1,54 \times 10^{-3} \\ &= 1,172 \text{ cm}^3/\text{g} \end{aligned}$$

$$V_{\text{sıvı,Mezo}} = 1,172 - 0,179 = 0,993 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\% V_{\text{sıvı,Mezo}} = (0,993) / (1,247) \times 100 = 79,6$$

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı ve Soyadı :** Gülce ÇAKMAN

**Doğum Yeri :** Altındağ

**Doğum Tarihi :** 21.04.1989

**Yabancı Dili :** İngilizce

**E-posta:** gulce.cakman@omu.edu.tr

### Eğitim Durumu

Lise : Ankara Anadolu Lisesi (2007)

Lisans :Gazi Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi-Kimya Mühendisliği (2012)

Yüksek Lisans:Gazi Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü-Kimya Mühendisliği (Eylül 2012-Aralık 2016)

### Mesleki Deneyim ve Ödüller :

02/2014-Halen: Ondokuz Mayıs Üniversitesi - Araştırma Görevlisi Kimya Mühendisliği Bölümü

International Porous Powder Materials Symposium and Exhibition- En iyi poster ödülü birinciliği 2015

### Bildiriler

1. **G. ÇAKMAN**, N. NARİN, N. DİLSİZ,“Biyobozunur Polimer Nanokompozit Malzeme Geliştirilmesi”, 11.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 9/2014 [Ulusal].
2. B. ŞENYER, **G. ÇAKMAN**, N. NARİN, B. FIÇICILAR, “Effect of Nano carbon Electrocatalyst Support on PEM Ionic Conductivity Measurement Performance”, Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-11), Ankara, Türkiye, 22-25 Haziran 2015, [Ulusal].
3. **G.ÇAKMAN**, F.GEYİKÇİ, “Effect Of Cu-Mmt On The Antibacterial And Thermal Properties Of PLA”, Porous Powder Materials (PPM 2015), İzmir, Türkiye, 15-19 Eylül 2015, [Uluslararası].
4. B.FIÇICILAR, **G.ÇAKMAN**, N.NARİN, F.GEYİKÇİ,“CMK-3 Carbon Based Electrocatalysts for Use in Regenerative Fuel Cells”, Porous Powder Materials (PPM 2015), İzmir, Türkiye, 15-19 Eylül 2015, [Uluslararası].

5. **G.ÇAKMAN**, N. NARİN, F.GEYİKÇİ, “Synthesis and Characterization of CMK-3 and Activated Carbon Based Catalysts”, National Catalyst Congress (NCC 2016), Bursa, Türkiye, 27-30 Nisan 2016, [Uluslararası].
6. N.Ö.UÇAR, A.ATALAY, **G.ÇAKMAN**, F.GEYİKÇİ, “Sepiyolit ve montmorillonit killlerinin polilaktik asit üzerindeki Etkilerinin incelenmesi”, 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir, Türkiye, 23-26 Ağustos 2016.

