

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANOTANELERDEN SİLİKALİT-1 SENTEZİNİN
MEKANİZMASININ ARAŞTIRILMASI**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Begüm TOKAY**

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

NİSAN 2007

**NANOTANELERDEN SİLİKALİT-1 SENTEZİNİN
MEKANİZMASININ ARAŞTIRILMASI**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Begüm TOKAY
(506002108)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Şubat 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Nisan 2007**

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ayşe ERDEM ŞENATALAR
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Salih DİNÇER (Y.T.Ü.)
Prof.Dr. Birgül TANTEKİN ERSOLMAZ (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ersan KALAFATOĞLU (M.Ü.)
Doç.Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU (İ.T.Ü.)

NİSAN 2007

ÖNSÖZ

Bu çalışmada kolloidal boyutta silikalit-1 sentezi ve senteze etki eden parametreler detaylı olarak incelenmiş, tane büyüme mekanizmasının anlaşılmasına çalışılmıştır.

Çalışmalarım sırasında bilgi birikimini, tecrübelerini ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Ayşe ERDEM-ŞENATALAR'a teşekkürlerimi sunarım. Deneylerim sırasında fikirlerini benimle paylaşan, beni kendi öğrencilerinden ayırmayan ve tez izleme komitemde de bulunan değerli hocam Prof. Dr. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ'a teşekkür ederim. Tez izleme komitemde bulunarak çalışmalarımı takip eden değerli hocam Prof. Dr. Salih DİNÇER'e teşekkürlerimi sunarım.

Koç Üniversitesi'ndeki laboratuvarını açarak, bana, tane boyutu ölçümlerini yapma olanağı veren ve tezimin en kritik dönemini atlatmamı sağlayan Prof. Dr. Mehmet SOMER'e teşekkürlerimi sunarım. Deneylerimin bir kısmını laboratuvarında yaptığım Prof. Dr. A. Nusret BULUTÇU'ya, birlikte çalışmalar yaptığımız Doç. Dr. Hale GÜRBÜZ'e teşekkür ederim. Yoğunluk ölçümleri için laboratuvarında çalışmama izin veren Doç. Dr. Gültekin GÖLLER'e, AFM çalışmalarına olanak sağlayan Prof. Dr. Fatma TEPEHAN ve ölçümleri yapan Yük. Müh. Esat PEHLİVAN'a; TEM çalışmalarının gerçekleşmesini sağlayan Max Planck Enstitüsü müdürü Prof. Ferdi Schüth'e teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında güler yüzüyle moral bulmamı sağlayan değerli hocam Doç. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU'na, yararlı sohbetler yaptığım değerli hocam Prof. Dr. Seniha GÜNER'e, desteğini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Dr. Sibel BAŞAKÇILARDAN-KABAKÇI'ya ve Dr. Çiğdem ATALAY-ORAL'a, her zaman yardıma koşan, azot adsorpsiyonu deneylerimi de yapan arkadaşım Yük. Müh. Oğuz KARVAN'a, birlikte verimli bilimsel tartışmalar yaptığımız çalışma arkadaşlarım Kimya Yük. Müh. Özlem ANDAÇ'a Kimya Yük. Müh. Işık AĞIL'a ve Kimya Müh. Burak İLGÜN'e, yardımlarını, desteğini esirgemeyen, beni dinleyen sevgili arkadaşım Metalurji ve Malzeme Müh. Serkan BURSALI'ya ve burada adlarını sayamadığım tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bütün eğitim hayatım boyunca bana her konuda yardım edip aldığım tüm kararları destekleyen, tez çalışmam boyunca sıkıntılı zamanlarımda bana moral veren, önerileri ve fikirleri ile yolumu bulmamı sağlayan sevgili anneme, babama ve ablama sonsuz teşekkür ederim.

Ocak 2007

Begüm TOKAY

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş	1
1.2. Çalışmanın Amacı	2
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	4
2.1. Zeolitler	4
2.1.1. Silikalit-1	5
2.2. Kolloidal Zeolit Sentezi	6
2.2.1. Silikalit-1 sentezi	7
2.2.2. Diğer kolloidal zeolit sentezi çalışmaları	11
2.3. Zeolitlerin Çekirdeklenme ve Büyüme Mekanizmaları	13
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
3.1. Silikalit-1 Sentezi	26
3.2. Karakterizasyon Yöntemleri	28
3.2.1. Boyut analizi	28
3.2.2. Zeta potansiyeli ve pH ölçümü	31
3.2.3. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)	34
3.2.4. X-ışını kırınım analizi (XRD)	35
3.2.5. Termogravimetrik analiz (TGA)	36
3.2.6. Yoğunluk tayini	36
3.2.7. Azot adsorpsiyonu	37
3.2.8. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)	38
3.2.9. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)	39
3.2.10. Tanecik boyutu dağılımı analizleri	39
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	43
4.1. Tane Boyutu Analizleri	43
4.2. Kristalinite Analizleri (XRD, FTIR)	48
4.2.1 X-ışını kırınım analizi sonuçları	48
4.2.2 Fourier transform infrared spektroskopisi sonuçları	51

4.3. pH- Zeta Potansiyeli Sonuçları	53
4.4. Verim Analizi-Yoğunluk Ölçümleri	61
4.5. TGA Sonuçları	63
4.6. Azot Adsorpsiyonu Sonuçları	70
4.7. TEM-AFM Görüntüleri	81
4.8. Tane Boyutu Dağılımı Analizleri	88
4.9 Büyüme Mekanizması Önerisi	98
5. VARGILAR ve ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR	105
EKLER	111
ÖZGEÇMİŞ	124

KISALTMALAR

DLS	: Dinamik Işıık Saçılımı
PCS	: Foton Korelasyon Spektroskopisi
DLVO Teorisi	: Derjaguin-Landau ve Verwey-Overbeek Teorisi
XRD	: X-ışını Kırınım Analizi
SAXS	: Küçük Açılı X-ışını Saçılımı
WAXS	: Geniş Açılı X-ışını Saçılımı
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
SANS	: Küçük Açılı Nötron Saçılımı
XRS	: X-ışını Saçılımı
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopisi
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskopisi
PI	: Polidispersite İndeksi
S	: Sıçrama Noktası
KDN	: Kristalinite Artışının Durduğu Nokta
BDN	: Büyümenin Durduğu Nokta
TPAOH	: Tetra Propil Amonyum Hidroksit
TMAOH	: Tetra Metil Amonyum Hidroksit
TEAOH	: Tetra Etil Amonyum Hidroksit
TAA	: Tetra Alkil Amonyum
TEOS	: Tetra Etil Orto Siloksan
DFT	: Density Functional Theory
BET Alanı	: Brunauer Emmett Teller Alanı
MA	: Mikrogözenek Alanı
ESA	: Dış Yüzey Alanı

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1 Sentez bileşimleri.....	26
Tablo 4.1 Tane boyutu ölçümlerinin toplu sonuçları.....	47
Tablo 4.2 Tanelerin kristalinitelerinin % 100'e ulaştığı ve tane büyümesinin durduğu süreler ile bu sürelerde elde edilen tane boyutlarının karşılaştırılması.....	50
Tablo 4.3 Bileşimlere ait son örneklerin kusurlu merkezlerindeki TPA sayısı.....	68
Tablo 4.4 Örneklerin g SiO ₂ başına içerikleri.....	69
Tablo 4.5 DFT ve t-plot yöntemi ile hesaplanan mikrogözenek alanlarının karşılaştırılması.....	81
Tablo 4.6 Sıçrama anından birleşmiş tanelerin sayısı.....	86
Tablo 4.7 Bileşimlerin birinci ve ikinci popülasyonlarının ortalama boyutları.....	93
Tablo 4.8 Bileşimlerin sayıca dağılımlarının genişliklerinin değişmeden ötelendiği saatler.....	94
Tablo A.1 100Ti titanyum rotorun özellikleri.....	112
Tablo A.2 Farklı tane yoğunlukları için hesaplanan sedimentasyon katsayıları ve santrifüjleme süreleri.....	113
Tablo A.3 J25.50 rotorun özellikleri.....	113
Tablo A.4 Farklı yoğunluktaki taneler için hesaplanan santrifüjleme süreleri.....	114
Tablo B.1 Sıçrama noktasında ve öncesinde toplanan tanelerin santrifüjlenme süreleri.....	117

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Silikalitin 3 boyutlu kristal yapısı.....	6
Şekil 2.2 : Zeolit A için önerilen büyüme mekanizması (Mintova v.ç.a, 1999).....	12
Şekil 2.3 : Silikalit-1 sentezinde TPA ⁺ katyonunun yapı yönlendirme rolü (Burkett ve Davis, 1995).....	15
Şekil 2.4 : Dokter v.ç.a'nın önerdiği çekirdeklenme ve büyüme mekanizması (1995).....	16
Şekil 2.5 : De Moor v.ç.a'nın çekirdeklenme ve büyüme mekanizması yaklaşımı (1995).....	17
Şekil 2.6 : TPAOH-TEOS sisteminde oluşan silisyumlu türler: (a) bisiklik pentamer; (b) pentasiklik oktamer; (c) tetrasiklik andekamer; (d) trimer; (e) nano dilim (Kirschhock v.ç.a., 1999a).....	18
Şekil 2.7 : Leuven grubunun “nano plaka” hipotezi: (a) bir TPA katyonu içeren başlangıç ünitesi ve (b) başlangıç ünitelerinin agregasyon ile nano dilimleri oluşturmaları (Kirschhock v.ç.a.,1999b).....	19
Şekil 2.8 : Yang v.ç.a.'na göre tanecik büyüme mekanizması: A: küçük tanelerin büyüyen kristallere tutunması; B1: tanelerin ve kristallerin, çözeltiye yük salınımı olmadan, hizalanmaları ve birleşmeleri; B2: tanelerin ve kristallerin, çözeltiye yük salınımı olarak, hizalanmaları ve birleşmeleri; B3: taneciklerin hem birbirlerine hem de büyüyen kristallere birleşme olmadan tutunmaları (2004).....	20
Şekil 2.9 : Leuven grubunun önerisine göre nano plakaların agregasyonu ile silikalit-1 kristallerinin oluşumu (Kirschhock v.ç.a., 1999c)	22
Şekil 2.10 : Schoeman'a göre olanaksız olan büyüme mekanizması (1998).	23
Şekil 2.11 : Çözünebilir silika için yüksek pH koşullarında faz diyagramı (Fedeyko v.ç.a., 2005).....	24
Şekil 2.12 : Davis v.ç.a.'nın çekirdeklenme ve büyüme mekanizması önerisi (2006).....	25
Şekil 3.1 : Tipik bir dinamik ışık saçılımı cihazı.....	30
Şekil 3.2 : Negatif yüklü tanecik ve etrafında oluşan elektriksel çift tabaka...	32

Şekil 3.3	: Silikalitin zeta potansiyelinin pH ile değişimi (Schoeman 1994b)...	34
Şekil 3.4	: Moleküllerin bağ titreşim hareketleri.....	35
Şekil 3.5	: Tane boyutu ile (a) sayı, (b) hacim, (c) ışık şiddeti dağılımlarının değişimi.....	41
Şekil 4.1	: 480 mol su içeren (a) R3, (b) R2 ve (c) R1 bileşimleri için tane boyutu-zaman grafikleri (Nano-S).....	43
Şekil 4.2	: 1500 mol su içeren (a) R3, (b) R2 ve (c) R1 bileşimleri için tane boyutu-zaman grafikleri (Nano-S).....	45
Şekil 4.3	: 480 mol su içeren serinin XRD desenleri (a) R3, (b) R2, (c) R1....	48
Şekil 4.4	: R7 bileşimine ait XRD deseni.....	49
Şekil 4.5	: R10 ve R11 bileşimlerinin sıçrama noktasındaki XRD desenleri...	50
Şekil 4.6	: R3 bileşimine ait zamanla değişen FTIR spektrumları.....	51
Şekil 4.7	: R9 bileşimine ait zamanla değişen FTIR spektrumları.....	52
Şekil 4.8	: R1 bileşimine ait FTIR spektrumlarının zamanla değişimi.....	53
Şekil 4.9	: R3 ve R9 bileşimlerinin pH-zaman grafikleri.....	54
Şekil 4.10	: R2 ve R8 bileşimlerinin pH-zaman grafikleri.....	55
Şekil 4.11	: R1 ve R7 bileşimlerinin pH-zaman grafikleri.....	56
Şekil 4.12	: R3 ve R9 bileşimlerine ait zeta potansiyeli-zaman grafikleri.....	57
Şekil 4.13	: R2 ve R8 bileşimlerine ait zeta potansiyeli-zaman grafikleri.....	58
Şekil 4.14	: R1 ve R7 bileşimlerine ait zeta potansiyeli-zaman grafikleri.....	59
Şekil 4.15	: R10 ve R11 bileşimlerine ait zeta potansiyeli-zaman grafikleri	60
Şekil 4.16	: (a) 480 mol ve (b) 1500 mol su içeren serilerin değişen TPAOH miktarlarına göre verim-zaman ilişkileri.....	61
Şekil 4.17	: R2, R3 ve R9 bileşimlerine ait tane yoğunluğu-zaman grafikleri...	62
Şekil 4.18	: (a) R3, (b) R2, (c) R1 bileşimlerinin 573 K'e kadar olan, (d) her üç bileşimin 573 K'den yüksek sıcaklıklardaki ağırlık kayıpları....	63
Şekil 4.19	: (a) R9, (b) R8, (c) R7 bileşimlerinin 573 K'e kadar olan, (d) her üç bileşimin 573 K'den yüksek sıcaklıklardaki ağırlık kayıpları.....	66
Şekil 4.20	: R3 bileşimine ait (a) 15 saat, (b) 19 saat, (c) 29 saat, (d) 34 saat örneklerinin azot adsorpsiyonu izotermelerinin zamanla değişimi...	71

Şekil 4.21	: DFT yöntemiyle hesaplanan R3 bileşimine ait örneklerin (a) küçük gözenek çaplarına, (b) büyük gözenek çaplarına karşı gelen alanlarının zamanla değişimi.....	73
Şekil 4.22	: R3 için DFT ile hesaplanan alanların gözenek çapına göre zamanla değişimi.....	74
Şekil 4.23	: R3 bileşimine ait örneklerin alanlarının zamanla değişimi.....	74
Şekil 4.24	: R1 bileşimine ait (a) 8 saat, (b) 28 saat ve (c) 56 saat örneklerinin azot adsorpsiyonu izotermelerinin zamanla değişimi...	75
Şekil 4.25	: DFT yöntemiyle hesaplanan R1 bileşimine ait örneklerin (a) küçük gözenek çaplarına, (b) büyük gözenek çaplarına karşı gelen alanlarının zamanla değişimi.....	76
Şekil 4.26	: R1 için DFT ile hesaplanan alanların gözenek çapına göre zamanla değişimi.....	77
Şekil 4.27	: R1 bileşimine ait örneklerin alanlarının zamanla değişimi.....	77
Şekil 4.28	: R7 bileşimine ait (a) 28 saat, (b) 38 saat, (c) 62 saat, (d) 72 saat örneklerinin azot adsorpsiyonu izotermelerinin zamanla değişimi...	78
Şekil 4.29	: DFT yöntemiyle hesaplanan R7 bileşimine ait örneklerin (a) küçük gözenek çaplarına, (b) büyük gözenek çaplarına karşı gelen alanlarının zamanla değişimi.....	79
Şekil 4.30	: R7 için DFT ile hesaplanan alanların gözenek çapına göre zamanla değişimi.....	80
Şekil 4.31	: R7 bileşimine ait örneklerin alanlarının zamanla değişimi.....	80
Şekil 4.32	: R3 bileşimine ait 5 saat örneğinin TEM görüntüsü (300.000 büyütme).....	82
Şekil 4.33	: R3 bileşimine ait 20 saat örneğinin TEM görüntüsü (150.000 büyütme).....	82
Şekil 4.34	: R3 bileşimine ait 24 saat örneğinin TEM görüntüsü (150.000 büyütme).....	83
Şekil 4.35	: R3 bileşimine ait 29 saat örneğinin TEM görüntüsü (120.000 büyütme).....	83
Şekil 4.36	: R3'ün AFM görüntüsü (1 x 1 µm).....	84
Şekil 4.37	: R2'nin iki farklı büyütmedeki AFM görüntüleri (a)1 x 1 µm, (b) 0.5 x 0.5 µm.....	85
Şekil 4.38	: R1'in AFM görüntüsü (1 x 1 µm).....	85

Şekil 4.39	: R9'un AFM görüntüsü (1 x 1 µm).....	86
Şekil 4.40	: R7'nin AFM görüntüsü (5 x 5 µm).....	87
Şekil 4.41	: R3'ün sıçrama (a)öncesi ve (b)sonrası AFM görüntüleri.....	88
Şekil 4.42	: R3 bileşimine ait tane boyut dağılımının (a)ışık şiddetine, (b) hacme göre sentezin ilk zamanlarındaki değişimi.....	89
Şekil 4.43	: R3 bileşiminin (a)sıçrama öncesi-sonrası, (b)büyüme durduktan sonra ışık şiddetine göre dağılımları.....	90
Şekil 4.44	: 34 saat örneğinin santrifüj sonrası dağılımları.....	91
Şekil 4.45	: t=0 anında (a) 480 mol, (b) 1500 mol sulu bileşimlerin dağılımları (ışık şiddetine göre).....	92
Şekil 4.46	: t=0 anında R3 ve R9 bileşimlerinin dağılımları (ışık şiddetine göre).....	92
Şekil 4.47	: t=2 saat sonunda (a) 480 mol, (b) 1500 mol sulu bileşimlerin dağılımları (ışık şiddetine göre).....	93
Şekil 4.48	: (a) R1, (b) R9 bileşiminin sayıca dağılımlarının genişliklerinin değişmeden ötelendiği saatler.....	94
Şekil 4.49	: R2 bileşiminin dağılımlarının sıçrama öncesi-sonrası değişimi....	95
Şekil 4.50	: (a) R10, (b) R11 bileşimlerinin sayıya göre dağılımlarının zamanla değişimi.....	95
Şekil 4.51	: (a)480 mol, (b) 1500 mol su serisinin son örneklerinin ışık şiddetine göre dağılımları.....	96
Şekil 4.52	: R1 ve R7 bileşimlerine ait son örneklerinin (a) ışık şiddetine, (b) sayıya göre dağılımları.....	97
Şekil 4.53	: (a) 480 mol, (b) 1500 mol sulu bileşimlerin varyasyon katsayılarının zamanla değişimi.....	97
Şekil 4.54	: (a) R3, R9 ve (b) R2, R8 bileşimlerinin fazlarının sentez süresince değişimi.....	99
Şekil 4.55	: (a) R1 ve R7 bileşimlerinin fazlarının sentez süresince değişimi.....	100
Şekil A.1	: Hidroliz sonunda tanelerin sayıca dağılımı (R3).....	112
Şekil A.2	: R3 bileşiminin 34 saat örneğinin santrifüj öncesi sayıca dağılımı.....	113

Şekil A.3	: R3 bileşiminin 34 saat örneğinin santrifüj sonrası sayıca dağılımı.....	114
Şekil B.1	: 480 mol su içeren (a) R3, (b) R2 ve (c) R1 bileşimleri için tane boyutu-zaman grafikleri (Malvern Zetasizer).....	115
Şekil B.2	: R10 bileşiminin tane boyutu-zaman grafikleri (a) Nano-S, (b) Zetasizer.....	116
Şekil B.3	: R11 bileşiminin tane boyutu-zaman grafikleri (a) Nano-S, b) Zetasizer.....	116
Şekil B.4	: R9 ve R8 bileşimlerine ait XRD desenleri.....	116
Şekil B.5	: R10 ve R11 bileşimlerine ait zeta potansiyeli-zaman grafikleri.....	117
Şekil B.6	: (a) R2, (b) R7 bileşimlerine ait FTIR spektrumlarının zamanla değişimi.....	117
Şekil B.7	: (a) R8, (b) R10 ve (c) R11 bileşimlerine ait FTIR spektrumlarının zamanla değişimi.....	119
Şekil B.8	: R3'ün 20 saat örneğine ait bir başka TEM fotoğrafı (150.000 büyütme).....	120
Şekil B.9	: R3 bileşiminin 29 saat örneğinin TEM görüntüsü (120.000 büyütme).....	120
Şekil B.10	: R3 bileşiminin tane boyutu-sayıca sıklık yüzdesinin zamanla değişimi.....	121
Şekil B.11	: R3 bileşiminin sıçrama öncesi-sonrası (a) hacimce, (b) sayıca dağılımlarının değişimi.....	121
Şekil B.12	: Sentezin 2. saatinde R1 bileşiminin hacimce ve sayıca dağılımları.....	122
Şekil B.13	: (a) R1, (b) R7 bileşimlerinin sayıca dağılımlarının zamanla değişimi.....	122
Şekil B.14	: (a) R1, (b) R7 bileşimlerine ait son örneklerin hacme göre dağılımları.....	123

SEMBOL LİSTESİ

A,B	: Sabitler
A_p	: Taneciğin alanı
d(H)	: Hidrodinamik çap
D	: Difüzyon katsayısı
f(ka)	: Henry fonksiyonu
F	: Sabit sayı
g₁(τ)	: Azalan üstel fonksiyonların tümünün toplamı
G₂(τ)	: Korelasyon fonksiyonu
k	: Boltzman sabiti
k_r	: Rotora ait sürtünme faktörü
K	: Katının yapısıyla ilgili bir sabit
K_{sf}	: Zeolit fazın çözünürlüğü
K_{si}	: Amorf fazın çözünürlüğü
L	: Kristal boyutu
n	: Sıvının kırınım indeksi
q	: Saçılım vektörü
r_p	: Taneciğin yarıçapı
r_{max}, r_{min}	: Rotorda dönme ekseninden maksimum ve minimum uzaklık
s	: Sedimentasyon katsayısı
t	: Zaman
t_s	: Santrifüj süresi
T	: Mutlak sıcaklık
U_E	: Elektroforetik hareketlilik
x	: Parametre
z	: Zeta potansiyeli
β	: Pik genişlemesi
ΔpH	: pH'taki değişim
ε	: Dielektrik sabiti
Γ	: Azalma hızı
λ	: Kullanılan ışının dalga boyu
λ_o	: Lazer ışının dalga boyu
μ_s	: Çözeltinin viskozitesi

η	: Viskozite
ρ_p, ρ_s	: Çözeltinin, tanenin yoğunluğu
σ	: Standart sapma
σ'	: Geometrik standart sapma
θ	: Kırınım açısının yarısı
τ	: Zamandaki artım

NANOTANELERDEN SİLİKALİT-1 SENTEZİNİN MEKANİZMASININ ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Zeolitler mikrogözenekli, kristal yapıda alüminyum silikatlardır. Sahip oldukları molekül boyutlarındaki gözenekleri ve kanalları sayesinde kataliz, adsorpsiyon ve iyon değiştirme uygulamalarında önem kazanmışlardır. Özellikle son on yılda harcanan çabalar sonucunda, dış yüzey alanları artırılmış ve difüzyon yolları kısaltılmış olan kolloidal boyutlarda zeolitlerin sentezlenmeleri, bu malzemelerin mikroelektronik, biyokimya ve membran ayırma gibi yeni alanlarda kullanımlarını da çekici ve olanaklı hale getirmiştir.

Kolloidal boyutlarda ve berrak çözeltilerden ilk olarak silikalit-1 sentezlenmiştir. Bundan sonra, öncelikle zeolit A, sonrasında da zeolit Y, β , sodalit, ZSM-2 ve ZSM-5'in nanometre boyutlarında üretilmesi çalışmaları yürütülmüşse de, bugüne kadar nano boyutlarda sentezi en çok ilgi gören ve araştırılan zeolit silikalit-1 olmuştur. Sentez bileşiminde alüminyum olmadığı için, silikalit-1 sentezinde denetlenmesi gereken parametre sayısı azalmaktadır. Zeolit sentezinin jel içeren heterojen reaksiyon karışımları yerine "berrak" çözeltilerden gerçekleştirilebilmesi ve bu durumlarda ışık saçılımı tekniğinin uygulanabilmesi sayesinde çekirdeklenmenin ve tanecik büyümesinin sentez boyunca takip edilebilmesi ile çalışmalar hız kazanmıştır.

Literatürde, çekirdeklenme ve kristal büyümesi süreçlerinin ve başlangıçta çözeltide bulunduğu belirlenen taneciklerin yapıları ile bu süreçlerdeki rollerinin aydınlatılması amacıyla yürütülmüş çok sayıda çalışma bulunmaktadır. İlgili çalışmaların bir kısmında tanecik büyümesinin çözeltiden gerçekleştiği, bir başka deyişle, kristallerin çözünmüş silika türlerinin eklenmesi yoluyla büyüdüğü ifade edilmiştir. Diğer bazı çalışmalarda ise, sentez öncesi çözeltide bulunduğu gözlenen taneciklerin silikalit-1 kristal yapısına sahip oldukları iddia edilmiş ve kristal büyümesinin, bu taneciklerin büyüyen kristallere eklenmeleri yoluyla gerçekleştiği öne sürülmüştür. Öte yandan, başlangıçta oluşan taneciklerin, belirli şekilleri olmayan amorf yapılar olduklarının iddia edildiği çalışmalar ile çekirdeklenmenin bu taneciklerin geçirdiği bir dizi agregasyon ve yoğunluk artışı sonucunda ortaya çıktığını öne süren çalışmalar da bulunmaktadır. Literatürdeki sayısız çalışmaya rağmen, ne sentezin ilk aşamalarında gerçekleşen çekirdeklenme olayı ile ne de kristal büyümesi ile ilgili kesin vargılara ulaşılamamıştır. Zeolit sentezi ile ilgili bilgilerimizin tamamen deneysel çalışmalardan kaynaklanıyor olmaktan çıkarılması ve öngörü gücünün artırılması için bu olayların detaylı olarak anlaşılması gerekmektedir.

Bu çalışmanın amacı, farklı reaksiyon karışımı bileşimlerinin, kristalizasyon süreci ve ürün özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi ve sentez sırasında meydana gelen olayların ayrıntılı olarak izlenmesi yoluyla çekirdeklenme ve tanecik büyümesi süreçlerinin aydınlatılması olarak belirlenmiştir. Böylece sentezin denetlenebilmesi, hangi koşullarda, hangi boyut ve özelliklerde ürünün sentezlenebileceğinin bilinmesi, mümkün olan en kısa zamanda ve en küçük boyutta % 100 kristalin silikalit-1 sentezlemenin yolunun açılabilmesi hedeflenmektedir.

Silikalit-1 sentezi $x\text{TPAOH} \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot 25\text{SiO}_2$ bileşimlerinde sentez çözeltileri kullanılarak, $x=3-9$ ve $y=480-5000$ arasında değiştirilerek yürütülmüştür. Çözelti, öncelikle suyun TPAOH ile karıştırılması ve kuvvetli karıştırılan bu çözeltiye

TEOS'un eklenmesi ile hazırlanmıştır. TEOS'un hidrolizi için 24 saat çalkalayıcıda tutulan çözelti, hidroliz sonunda toz ve benzeri kirleticileri uzaklaştırmak için 100 nm'lik membran filtreden süzölmüştür. Sentezler, polipropilen erlenler içinde, sıcaklığı 373 K'de tutulan yağ banyosunda gerçekleştirilmiştir. Hidroliz sonucu oluşan etanolün sisteme geri dönmesinin sağlanması için erlenlere geri soğutucu takılmıştır. Çalışmada, daha önce yapılmış olan araştırmalardan farklı olarak, sadece sentezin sonunda ve başındaki örneklerin değil, sentez boyunca ürünün özelliklerinin değişimi izlenmiştir. Ortalama tanecik boyutunun ve tanecik boyutu dağılımlarının zamanla değişiminin izlenmesi için dinamik ışık saçılımı yöntemi kullanılmıştır. Sentez sırasında belirlenen kritik saatlerde alınan çözelti örneklerindeki katı fazın sıvıdan ayrılıp katı halde elde edilmesi için yüksek devirlerde santrifüjleme yapılmıştır. Örneklerin faz analizleri için x-ışını kırınımından (XRD), fonksiyonel grupların belirlenmesi için de Fourier Transform Infrared spektroskopisinden (FTIR) yararlanılmıştır. TPA⁺ katyonunun zeolit yapısındaki yerinin belirlenmesi yoluyla örneğin yapısıyla ilgili bilgi edinilmesi için termal gravimetrik analiz (TGA) uygulanmıştır. Sentezler boyunca yoğunluk ve verimdeki değişimler de takip edilmiştir. Azot adsorpsiyonu ile örneklerin mikrogözenek hacimleri ve gözenek boyutu dağılımları belirlenmiştir. Tüm bileşimlere ait son ürünlerin boyutları ve morfolojileri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile görüntülenmiştir. Örneklerden bazıları geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile de incelenmiştir. Ayrıca, özellikle mekanizmanın açıklanmasında önemli katkı sağlayabilecek olan, çözeltideki alkalinitenin ve taneciklerin yüzey yüklerinin değişimi, pH ve zeta potansiyeli ölçümleri ile takip edilmiştir.

Tüm bileşimlerin tane boyutu-zaman grafiklerinde, sentezin başında (t=0 anında), ortalama boyutları 2–4 nm arasında değişen tanecik popülasyonları görölmüştür. Sıcaklığın artırılmasıyla birlikte, ~ 2 saat sonunda, ilk popülasyonlar analizlerden kaybolmuş; yerlerini daha büyük boyutlu (5–20 nm) tanelerin oluşturduğu ikinci tane popülasyonlarına bırakmışlardır. İkinci tane popülasyonlarının ortaya çıkmasından sonra, belirli bir süre ortalama tane boyutu neredeyse değişmemiştir. Bu durum, bileşimler için değişen süreler sonunda, boyutta meydana gelen ani sıçramayla son bulmuştur. Bu saatlerden sonra, analizlerde, kaybolan ikinci popülasyonlar yerine, sabit hızla büyüyen tanelerin oluşturduğu yeni "üçüncü" popülasyonlar görölmüştür. DLS analizleri, sentez bileşiminin sentezlenen son ürünün boyutunu, sentez süresini ve tane büyüme hızını da etkilediğini göstermiştir. Azalan TPAOH'nın ve artan suyun tane boyutunu artırdığı, sentez süresini uzattığı görölmüştür. Tane büyüme hızı ise sadece su miktarı ile değişmiştir.

XRD analizlerine göre, tüm bileşimlerde, seçilen örnekler, boyutta ani artışın meydana geldiği saatten önce (sıçrama noktasından önce) amorfudur. Tam sıçrama noktasında silikalit–1 kristal yapısını temsil eden pikler görölmeye başlamıştır. Bazı bileşimlerde, tane büyümesi durduğu halde, örneklerin kristalinitelerinin % 100'e ulaşmadığı, bazılarında ise tane büyümesi bitmeden kristalinite artışının tamamlanmış olduğu görölmüştür. FTIR spektrumlarında, silikalit–1 yapısının oluşmasının en önemli işaretleri olan çiftli 5'li halka (550 cm⁻¹) bandının ve asimmetrik Si-O-Si (1220 cm⁻¹) gerilme bandının şiddeti sıçrama öncesinde çok düşüktür. Sıçrama noktasından itibaren, bu bantlar, spektrumlarda daha belirgin olarak görölmüş ve şiddetleri artmaya başlamıştır. Yaklaşık 960 cm⁻¹ civarında bulunan ve tüketilmeleri yapı oluşumunun bir başka göstergesi olan silanollere ait gerilme bandının şiddeti ise, sıçrama noktasından sonra düşmeye başlamış, sentez sonunda da belli belirsiz hale gelmiştir. Organik yapı yönlendirici katyonun CH bağlarına ait bükülme bantları da (1400, 1500, 3000 cm⁻¹) spektrumlarda yerini almıştır. Bunların şiddetlerinin sıçrama noktasından sonra hızla azaldığı gözlenmiştir.

pH ve zeta potansiyeli değerleri sentezin başından itibaren bileşimlere göre farklı şekillerde değişmiştir. Sıçrama noktasından önce kimi bileşimler için pH sabitken bazı bileşimler için değişim göstermiştir. Tanelerin yapılarının kristal olmaya başlamasıyla, pH yükselişe geçmiştir. pH değerleri genellikle tanelerin kristalinite artışının durduğu sürenin sonuna kadar artmaya devam etmiş, daha sonra da sabit kalmıştır. pH'ın değişmesi çözeltiye OH⁻ iyonları salındığını ya da çözeltideki OH⁻ iyonlarının kullanıldığını gösterdiği için önemlidir. Zeta potansiyeli grafiklerinde genellikle iki ani düşüş görülmüştür. Bunlardan birincisi boyutun aniden arttığı süre yakınlarında, diğeri de kristalinite artışının veya büyümenin durduğu sürede meydana gelmiştir. Tane boyutunun aniden arttığı sıçrama noktasındaki ani zeta düşüşleri o noktada aglomerasyonun aniden gerçekleştiğini ve böylece yüzey alanı kaybına bağlı olarak yüzey yüklerinin arttığını işaret ediyor olabilir. Çoğu bileşimde son zeta düşüşünün büyümenin durduğu nokta ile ilgili olması büyümenin durmasının esas olarak tanecik eklenmesi mekanizması ile ilişkili olduğunu düşündürmektedir.

TGA sonuçlarına göre, sıçrama noktasından önce, örnekler sadece düşük sıcaklıklarda ağırlık kaybetmiştir. Sıçrama noktasından itibaren ise TPA'nın zeolit kanallarına girdiğini gösteren yüksek sıcaklıktaki ağırlık kayıpları başlamıştır. Bu sonuç, gerçekten de kristal yapının sıçrama noktasında oluşmaya başladığını göstermektedir. TGA sonuçlarına göre, sıçrama öncesinde kaydedilen düşük sıcaklıktaki ağırlık kayıpları zamanla farklılık göstermiştir. Tanelerin ortalama boyutunun sabit kaldığı bu evrede ağırlık kayıplarının zamanla değişmesi tanelerin yapılarının da zamanla değiştiği anlamına gelmektedir. Sonuçlara göre tanelerin su, jel ve kabuk TPA içerikleri bileşimlere göre farklılıklar göstermektedir. TGA analizleri yardımıyla sentezlenen ürünlerin yapılarındaki kusurlu merkezlerle ilgili de bilgi edinilmiştir. Sıçrama noktasındaki zeta düşüşünün en ani olduğu, denenen bileşimler arasında alkalinitesi en yüksek, suyu en az olan bileşim kullanılarak elde edilen ürünün, kusurlu merkez içeriği en düşük ürün olduğu belirlenmiştir.

Seçilen bileşimlere ait örneklerle uygulanan yoğunluk ölçümleri, örneklerin yoğunluklarının sentezin başından itibaren arttığını göstermiştir. Artış hızları sıçrama noktasından sonra yükselmiş, tane büyümesi sırasında densifikasyon olmuştur. Her üç bileşimin son ürünlerinin yoğunluk değerleri literatürde silikalit-1 için verilen değere yakındır. Yoğunluk ölçümlerinin yanında verim analizleri de yapılmıştır. Sonuçlara göre, sabit hızla tane büyümesinin başlamasından önce oldukça küçük değerlerde olan verim, büyüme ile birlikte artışa geçmiştir. Azalan TPAOH'nın ve artan suyun verimi düşürdüğü görülmüştür.

Azot adsorpsiyonu izotermi örneklerin, sıçrama noktasından önce esas olarak mezogözenekli olduklarını, fakat belirli oranlarda mikrogözenekler de içerdiklerini göstermiştir. Fakat sıçramadan önce zeolit yapısı oluşmadığı için, mikrogözenekler büyük olasılıkla zeolitik mikrogözenek değildir. Tanelerin büyümesinin başlamasıyla beraber ortaya çıkan kristalinite artışına paralel olarak, genel olarak mikrogözenek hacimlerindeki artış devam etmiş, mezogözenekler ise azalmıştır. Gözenek dağılımı analizleri örneklerin sıçrama noktası öncesinde hem mikro, hem de mezogözenekler içerdiğini doğrulamıştır.

Diğer yöntemlerin bulgularına paralel olarak, TEM analizlerinde de ilk kristalinite belirtileri sıçrama noktasından sonra görülmüş, bileşimlerin son ürünlerine uygulanan AFM analizleri de, büyümenin esas olarak tanecik eklenmesi yoluyla gerçekleştiğini doğrulamıştır.

INVESTIGATION OF SILICALITE-1 SYNTHESIS MECHANISM FROM NANOPARTICLES

1. SUMMARY

Zeolites are crystalline microporous aluminosilicates. They have gained importance in catalysis, adsorption and ion-exchange applications due to their pores and channels of molecular dimensions. The achievement of the synthesis of colloidal zeolites with increased external surface areas and shortened diffusion paths as a result of the efforts spent especially in the last ten years, made the use of these materials in new emerging fields such as microelectronics, biochemistry and membrane separations possible and attractive.

Silicalite-1 has been the first zeolite synthesized with colloidal dimensions from clear solutions. Afterwards, although studies have also been carried out to prepare nanosized crystals of firstly zeolite A and then zeolite Y, β , sodalite, ZSM-2 and ZSM-5, up to now silicalite-1 has been the zeolite receiving the most attention in this respect. Since there is no aluminum in the synthesis composition of silicalite-1, the number of parameters that have to be controlled is less for this zeolite. The possibilities of synthesizing zeolites from clear solutions instead of heterogeneous mixtures containing gel phases, and the applicability of light scattering techniques to these solutions have allowed the monitoring of nucleation and particle growth during synthesis, which has been an impetus for the studies in this field.

Many studies have been performed in the literature to understand the processes of nucleation and crystal growth, the structures of the small particles reported to be present initially in the synthesis solution and the roles of these particles in nucleation and crystal growth. In some of these studies, it has been reported that particle growth occurs from solution, in other words crystals grow by the addition of dissolved silica. In some other studies, it has been claimed that the particles present in the solution at the beginning of synthesis already possess silicalite-1 crystal structure and crystal growth occurs by the addition of these particles to the growing crystals. On the other hand, studies also exist which claim that the initially formed particles are amorphous in nature and nucleation occurs as a result of a series of events involving the aggregation and density increase of these particles. In spite of the numerous studies in literature, neither the nucleation event occurring at the initial periods of synthesis nor crystal growth could be yet sufficiently clarified. These events have to be understood in detail to gather information about zeolite synthesis theoretically besides experimental methods and also to increase our prediction ability.

The aim of this study is to understand the processes of nucleation and particle growth by the detailed observation of the events taking place during synthesis and by the investigation of effects of reaction composition on crystallization and properties of the products. In this manner, it is aimed to open a route that may allow a better control of synthesis and may inform us under which conditions it is possible to synthesize products with desired sizes and properties and to prepare 100% crystalline silicalite-1 with the smallest possible size in the shortest time.

Silicalite-1 synthesis was carried out using reaction mixtures with compositions of $x\text{TPAOH}\cdot y\text{H}_2\text{O}\cdot 25\text{SiO}_2$, where x was varied between 3 and 9 and y was varied between 480 and 5000. The solution was prepared firstly by mixing TPAOH with water and by adding TEOS to this mixture under vigorous stirring. The resulting solution was kept on the shaker for 24 h for the hydrolysis of TEOS and was sieved by a 100 nm membrane filter in order to remove dust and other contaminants. The syntheses were conducted in polypropylene bottles in an oil bath kept at 373 K. Recycle condensers were used to assure the recycling of ethanol produced by hydrolysis. In contrast to previous studies where the properties of the products were investigated only at the beginning and the end of the synthesis, the variation of the nature of the products obtained was observed during the whole course of synthesis. Dynamic light scattering technique was used to monitor the variation of the average particle size and particle size distribution with time. The samples taken from the solution at critical times were centrifuged to separate the solid phase from solution. X-ray diffraction (XRD) analyses were carried out for phase identification and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to determine the functional groups. Thermal gravimetric analysis (TGA) was applied to determine the position of the TPA^+ cation in the zeolite and thus to gain information about the structures of the samples. The changes occurring in density and yield during syntheses were also monitored. The micropore volume and pore size distribution were determined by nitrogen adsorption. The sizes and morphologies of the final products obtained from all compositions were imaged by atomic force microscopy (AFM). Some of the samples were also investigated by transmission electron microscopy (TEM). Additionally, the alkalinity of the solution and the surface charges of the particles, which may be helpful in explaining the mechanism, were determined by pH and zeta potential measurements.

Particle populations with 2-4 nm average sizes were observed at the beginning of synthesis ($t=0$) in the particle size-time diagrams of all the compositions. As the temperature was increased, the first population was lost after about 2 h and was replaced by a second population containing larger sized particles (5-20 nm). The average particle size remained almost constant for some period after the appearance of the second population. This situation came to an end at different periods for different compositions when a sudden increase was observed in the particle size. After this period, a third population containing particles growing at a constant rate replaced the second population in the analyses. DLS analyses showed that the reaction mixture composition affected the size of the final product, the synthesis time and the particle growth rate. It was observed that decreasing the TPAOH and increasing the water contents of the solution led to an increase in particle size and prolonged the synthesis time. The particle growth rate was only influenced by variations in the water content.

According to the XRD analyses, for all compositions, the selected samples were amorphous in nature before the time when the sudden increase was observed in the particle size. Just at this point, peaks representing silicalite-1 crystal morphology appeared. In some compositions, the crystallinities of the samples were less than 100% even when the particle growth came to an end and in some others the samples were 100% crystalline before the completion of particle growth. The intensities of the double 5-ring bands (550 cm^{-1}) and asymmetric Si-O-Si stretching bands (1220 cm^{-1}) in FTIR spectrums before the sudden increase in particle size were very low. After this point, these bands were observed more clearly and their intensities increased. The intensity of the stretching band near 960 cm^{-1} pertaining to silanols, the exhaustion of which is another indication of structure formation, started to decrease after the sudden increase in particle size and became almost invisible at the end of synthesis. The bands of the organic template cation related to the bending of CH bonds ($1400, 1500, 3000\text{ cm}^{-1}$) were also observed in the

spectrums. The intensities of these bands decreased rapidly after the sudden increase in the particle size.

The pH and zeta potential values changed in different ways for different compositions used starting from the beginning of synthesis. For some compositions, pH was constant before the sudden increase in particle size while for some others it varied. pH increased as the particles became more crystalline. pH values generally increased till the period when the increase in the crystallinity of the particles stopped, and then they remained constant. The variation of pH is important since it shows that OH⁻ ions are released into the solution or the OH⁻ ions in solution are used. Two sudden decreases were generally observed in zeta potential diagrams. The first one occurred near the period when a sudden decrease was observed in particle size and the second one took place when the increase in crystallinity or growth came to an end. The sudden decreases in zeta potential when the particle size exhibited a sudden increase may indicate the occurrence of sudden agglomeration and an increase in surface charge, due to loss in surface area. The decreases in zeta potential occurring in most of the compositions near the point where growth stopped may indicate that the end of the growth period is related to the mechanism of particle addition.

According to TGA results, the samples lost weight only at low temperatures, before the period when the sudden increase in particle size took place. After this point, weight loss at high temperatures started indicating that TPA entered zeolite channels. This result shows that the evolution of crystallinity started right at the point of sudden increase in particle size. The weight loss occurring at low temperatures exhibited some changes with time. The variation of weight loss with time at this period where the average size of particles remained constant indicated that the structures of the particles also changed with time. According to the results, it was determined that the water, gel-TPA and shell-TPA contents of the particles varied with respect to composition. As a result of TGA analyses, information was also gained about the defect sites in the synthesized products. The product, which exhibited the most sudden decrease in zeta potential that was obtained from the composition with highest alkalinity and lowest water content among those investigated, exhibited the lowest amount of defect sites.

The density measurements performed for samples with selected compositions revealed that the densities of the samples increased starting from the beginning of the synthesis experiments. The rate of increase was higher after the observation of the sudden increase in particle size and densification occurred during particle growth. The densities of the final products formed from all the compositions selected were close to the values reported in literature for silicalite-1. Analyses were also performed to determine the variations in the yield. According to the results, the yield increased significantly after the period when the particles started to grow at a constant rate. Decreasing the TPAOH content and increasing the water content led to decreases in the yield.

The nitrogen adsorption isotherms showed that before the sudden increase in particle size, the samples were basically mesoporous in nature but also contained micropores to some extent. However, since zeolite formation had not started before the sudden increase, these micropores were probably not zeolitic in nature. In parallel to the crystallinity increase starting with the growth of the particles, the micropore volume generally increased while the mesopores decreased. The pore size distribution analyses also confirmed that the samples contained both mesopores and micropores before the sudden increase in particle size.

The first indications of crystallinity were determined to appear after the sudden increase in particle size according to the TEM analyses, too. The AFM analyses

applied to the final products obtained from various compositions confirmed that the growth process took place mainly by particle addition.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş

Zeolitler mikrogözenekli, kristal yapıda alüminyum silikatlardır. Sahip oldukları molekül boyutlarındaki gözenekleri ve kanalları sayesinde kataliz, adsorpsiyon ve iyon değiştirme uygulamalarında önem kazanmışlardır. Özellikle son on yılda harcanan çabalar sonucunda, dış yüzey alanları artırılmış ve difüzyon yolları kısaltılmış olan kolloidal boyutlarda zeolitlerin sentezlenmeleri, bu malzemelerin mikroelektronik, biyokimya ve membran ayırma gibi yeni alanlarda kullanımlarını da çekici ve olanaklı hale getirmiştir.

Kolloidal boyutlarda ve berrak çözeltilerden ilk olarak silikalit-1 sentezlenmiştir. Bundan sonra, öncelikle zeolit A, sonrasında da zeolit Y, β , sodalit, ZSM-2 ve ZSM-5'in nanometre boyutlarında üretilmesi çalışmaları yürütülmüşse de, bugüne kadar nano boyutlarda sentezi en çok ilgi gören ve araştırılan zeolit silikalit-1 olmuştur. Sentez bileşiminde alüminyum olmadığı için, silikalit-1 sentezinde denetlenmesi gereken parametre sayısı azalmaktadır. Sentezin, konvansiyonel zeolit sentezinde olduğundan farklı olarak, jel faz yerine berrak çözeltide gerçekleşmesi de, bu sistemde zeolitlerin çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarının incelenmesini olanaklı kılmaktadır.

Çoğu çalışmada, silikalit-1 sentez çözeltisi, silika kaynağı olarak kullanılan tetra etil orto silikatın (TEOS), alkali kaynağı olan ve yapı yönlendirici özelliğe sahip tetra propil amonyum hidroksit (TPAOH) çözeltisi ve su ile hidrolizi sonucu hazırlanmış ve elde edilen berrak çözelti hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Çeşitli parametrelerin sentez üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan bir kısmında reaktan kaynağı ve miktarı ile sentez sıcaklığı değiştirilmiş, bazılarında yaşlandırma işlemi yapılmış ya da aşırı kristali eklenmiştir. Sonuçlar incelenen parametrelerin ürünün boyutunda ve veriminde, çekirdeklenme zamanında, büyüme hızında ve sentez süresinde farklılıklara yol açtığını göstermiştir.

Dinamik ışık saçılımı (DLS) yöntemi ve geçirimli elektron mikroskobu kullanılarak yapılan çalışmalarda, hidrotermal işlem öncesinde sentez çözeltisinin boyutu 2-5 nm olan tanecikler içerdiği tespit edilmiştir. Analizlere göre, taneciklerin boyutu sıcaklığın artırılması ile hemen 5 nm'ye yükselmiş, bunda da Ostwald olgunlaşma mekanizmasının rol oynadığı ileri sürülmüştür. Sentezin ilerleyen saatlerinde küçük tanecikler ortamda bulunduğu halde, analizlerde ikinci bir tanecik popülasyonu daha tespit edilmiştir. İkinci popülasyonun sabit hızla büyümeye başladığı görülmüş; bunların büyüyen kristaller olduğu ileri sürülmüştür. Küçük taneciklerinse sentezin sonuna kadar olmasa da bir süre daha varlıklarını sürdürdükten sonra analizlerden kayboldukları gözlenmiştir. Bunların kristal büyümesine katkıda bulundukları düşünülmüş, fakat bunun nasıl gerçekleştiği konusu aydınlatılamamıştır.

Literatürde, çekirdeklenme ve kristal büyümesi süreçlerinin ve başlangıçta çözeltide bulunduğu belirlenen taneciklerin yapıları ile bu süreçlerdeki rollerinin aydınlatılması amacıyla yürütülmüş çok sayıda çalışma bulunmaktadır. İlgili çalışmaların bir kısmında tanecik büyümesinin çözeltiden gerçekleştiği, bir başka deyişle, kristallerin çözünmüş silika türlerinin eklenmesi yoluyla büyüdüğü ifade edilmiştir. Diğer bazı çalışmalarda ise, sentez öncesi çözeltide bulunduğu gözlenen taneciklerin silikalit-1 kristal yapısına sahip oldukları iddia edilmiş ve kristal büyümesinin, bu taneciklerin büyüyen kristallere eklenmeleri yoluyla gerçekleştiği öne sürülmüştür. Öte yandan, başlangıçta oluşan taneciklerin, belirli şekilleri olmayan amorf yapılar olduklarının iddia edildiği çalışmalar ile çekirdeklenmenin bu taneciklerin geçirdiği bir dizi agregasyon ve yoğunluk artışı sonucunda ortaya çıktığını öne süren çalışmalar da bulunmaktadır.

Yapılmış olan çok sayıda çalışmaya karşın, ne sentezin ilk aşamalarında gerçekleşen çekirdeklenme olayı ile, ne de kristal büyümesi ile ilgili kesin yargılara ulaşılamamıştır. Zeolit sentezi ile ilgili olarak öngörü gücümüzün artırılması için bu olayların detaylı olarak anlaşılması büyük önem taşımaktadır.

1.2 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, kolloidal boyutta silikalit-1 sentezi detaylı olarak araştırılmıştır. Çalışmanın amacı, farklı reaksiyon karışımı bileşimlerinin, kristalizasyon süreci ve ürün özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi ve sentez sırasında meydana gelen olayların ayrıntılı olarak izlenmesi yoluyla çekirdeklenme ve tanecik büyümesi süreçlerinin aydınlatılması olarak belirlenmiştir. Böylece sentezin denetlenebilmesi, hangi koşullarda, hangi boyut ve özelliklerde ürünün sentezlenebileceğinin bilinmesi,

mümkün olan en kısa zamanda ve en küçük boyutta % 100 kristalin silikalit-1 sentezlemenin yolunun açılabilmesi hedeflenmektedir.

Çalışmada, daha önce yapılmış olan araştırmalardan farklı olarak, sadece sentezin sonunda ve başındaki örneklerin değil, sentez boyunca ürünün özelliklerinin değişimi izlenmiştir. Belirli aralıklarla sentez çözeltisinden alınan sıvı örnekler içindeki ortalama tanecik boyutları ve boyut dağılımları dinamik ışık saçılımı (DLS) ile izlenmiş ve sentez açısından kritik olan zamanlar tespit edilmiştir. Bu sürelerin sonunda toplanan örnekler santrifüjle ayrılarak çeşitli yöntemlerle analiz edilmiştir. Örneklerin faz analizleri için x-ışını kırınımından (XRD), fonksiyonel grupların belirlenmesi için de Fourier Transform Infrared spektroskopisinden (FTIR) faydalanılmıştır. TPA⁺ katyonunun zeolit yapısındaki yerinin belirlenmesi için termal gravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır. Yoğunluk ve verimdeki değişimler de takip edilmiş, sonuçlar TGA analizleri ile ilişkilendirilmiştir. Azot adsorpsiyonu ile örneklerin mikrogözenek hacimleri ve gözenek dağılımları belirlenmiştir. Tüm bileşimlere ait son ürünlerin boyutları ve morfolojileri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile görüntülenmiştir. Örneklerden bazıları geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile de incelenmiştir. Ayrıca, özellikle mekanizmanın açıklanmasında önemli katkı sağlayabilecek olan, çözeltideki yüklerin ve taneciklerin yüzey yüklerinin değişimi, pH ve zeta potansiyeli ölçümleri ile takip edilmiştir.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Zeolitler

Zeolitler üç boyutlu gözenek sistemine sahip olan aluminosilikat kristallerdir. İskelet yapılarında silisyum, alüminyum ve oksijen, gözeneklerinde ise su molekülleri ve iyon değişimine izin veren alkali ve toprak alkali katyonlar bulunur. Zeolit kristallerinin en küçük yapı birimi TO_4 dörtyüzlüsüdür. T atomu, bu dörtyüzlünün merkezinde bulunurken, köşelerde O^{-2} iyonları bulunur. T atomu Si^{+4} iken yapı nötr, Al^{+3} iken yapı negatif yüklü olur. Bu negatif yükün dengelenmesi, gözeneklerde bulunan değişebilir katyonlar tarafından sağlanır (Breck, 1974). Zeolitlerin genel formülü aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Burada, M değişebilir katyonu, n katyonun değerliğini, x silika/alümina mol oranını (2'ye eşit veya büyüktür), y ise hidratlanmış zeolitteki su içeriğini göstermektedir. Zeolit gözenekleri, kanallardan ve kafeslerden oluşmaktadırlar. Gözeneklerin etkin çaplarının, ticari öneme sahip moleküllerin boyutları ile aynı mertebelerde olması, zeolitlerin moleküler elek olarak kullanılmalarını sağlar. Gözeneklerin boyutu kadar geometrileri de şekil/boyut seçicilikleri üzerinde etkilidir.

Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile kullanım alanlarını belirleyen en önemli faktörlerden biri alüminyum içeriği, bir başka deyişle Si/Al oranıdır. Si/Al oranlarına göre, zeolitler düşük silikalı ($Si/Al < 4$), orta silikalı ($4 < Si/Al < 20$) ve yüksek silikalı ($20 < Si/Al < 200$) olmak üzere 3 gruba ayrılabilirler. Artan Si/Al oranı ile zeolitin termal, hidrotermal ve kimyasal kararlılığı artar (Szostak, 1989). Renksiz kristaller olan zeolitlerin, jel fazdan gerçekleştirilen geleneksel sentezleri ile elde edilen kristal boyutları genellikle 1–10 μm arasındadır. Yoğunlukları ise 1.9 – 2.1 g/cm^3 arasındadır (Barrer, 1982).

Zeolitler doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bilinen doğal zeolit çeşidi yaklaşık 40 tanedir. Sentetik zeolitler, doğal zeolitlerin oluşması için gereken şartların (sıcaklık, basınç vb.) benzerleri yaratılarak üretilmektedirler. Günümüze kadar çoğunun doğal karşılığı bulunmayan 200 kadar sentetik zeolit hazırlanmıştır. Sentetik zeolitler istenilen amaca uygun özelliklerde ve saf olarak

hazırlanabildiklerinden uygulamalarda daha çok tercih edilir ve daha yaygın olarak kullanılırlar (Auerbach, 2003).

Zeolitlerin endüstride ticari olarak kullanıldıkları uygulamalar, üç önemli özelliklerine dayanır. Bunlar adsorpsiyon, iyon değişimi ve kataliz özellikleridir (Wier, 1997).

Zeolitler adsorban olarak, saflaştırma ve ayırma uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Uçucu organik kimyasalların gaz akımlarından uzaklaştırılması ve reaktif gazların kurutulması saflaştırma uygulamalarının örnekleridir. Yığın ayırma uygulamalarına örnek olarak da normal parafinlerin dallı parafinlerden ayrılması gösterilebilir (Auerbach 2003).

Gözeneklerinde bulunan katyonlar sayesinde, zeolitler sulu ortamda iyon değiştirme özelliği gösterirler. En çok deterjan endüstrisinde su yumuşatıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar (Szostak, 1989).

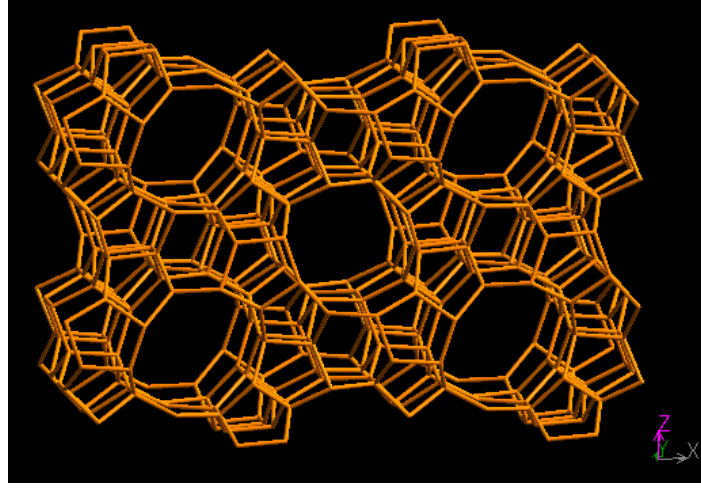
Zeolitlerin gözeneklerindeki katyonlar NH_4^+ ile değiştirilir ve daha sonra da kalsinasyon ile yapıdan NH_3 uzaklaştırılırsa, H^+ formunda zeolitler hazırlanmış olur. H-zeolitlerin hazırlanması için asitle işlem gibi alternatif yöntemler de bulunmaktadır. H-zeolitler hidrokarbon reaksiyonlarında asit katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Katı asitler olarak da tanımlanabilecek olan bu katalizörlerin endüstriyel uygulamalarda benzersiz olmaları, zeolitlerin şekil/boyut seçme ve molekül eleme özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Reaktan seçiciliği, ara ürün seçiciliği ve ürün seçiciliği gösterebilen zeolit katalizörlerin asit katalitik merkezlerinin kuvvetleri yapıdaki Si/Al oranına bağlı olarak değişir. Si/Al oranı yüksek olan zeolitler kuvvetli asit merkezlere sahiptir. Katalizör olarak petrol rafinasyonunda, sentez gazı ve petrokimyasalların üretiminde kullanılırlar ve bu alandaki en büyük pazarları araba benzinlerinin üretildiği FCC (fluid catalytic cracking) ünitelerindeki katalitik uygulamalarıdır (Wier, 1997).

1.1 2.1.1 Silikalit-1

Silikalit-1, sonsuz Si/Al oranına sahip bir sentetik zeolittir. Mobil firmasının, yüksek Si/Al oranına sahip ZSM-5 sentezinden (Wadlinger v.ç.a., 1967) kısa bir süre sonra, 1970'li yıllarda, Union Carbide tarafından hiç alüminyum içermeyen, hidrofobik silikalit-1 fazı sentezlenmiştir (Grose ve Flanigen, 1977).

Silikalit-1'in kristal yapısı, çapı yaklaşık 5.5 Å olan üç boyutlu kesişen kanalları içerir. 10 üyeli oksijen halkalarından oluşan b eksenli yönündeki düz kanallar, a ve c eksenleri yönlerindeki yine 10 üyeli oksijen halkalarından oluşan sinüzoidal kanallar ile kesişmektedir (Şekil 2.1). Söz konusu yapı; IUPAC tarafından yetkili kabul edilen

ve Uluslararası Zeolit Birliği'nce oluşturulan “yapı komisyonu” tarafından MFI olarak adlandırılmıştır (Meier ve Olson, 1987).



Şekil 2.1: Silikalit-1'in 3 Boyutlu Kristal Yapısı

Sonsuz Si/Al oranı silikalit-1'e şiddetli hidrofobiklik özelliği kazandırmaktadır. Böylelikle, özellikle sulu ya da nemli ortamlarda çalışılırken suyu seven (hidrofilik) zeolitlerde karşılaşılan sorunlar ortadan kalkmaktadır. Yüksek Si/Al oranı, aynı zamanda, silikalit-1'in termal kararlılığının da yüksek olmasına yol açmakta ve bu özelliğinden dolayı petrokimya endüstrisinde tercih edilmesini sağlamaktadır.

2.2 Kolloidal Zeolit Sentezi

Kolloidal zeolit sentezi, geleneksel zeolit sentezinden farklı olarak, jel faz yerine göze berrak görünen çözeltilerden gerçekleştirilir (Persson v.ç.a., 1994). SiO_2 kaynağı olarak, amorf kolloidal silika tanecikleri içeren “Ludox TM” gibi sulu çözelti kullanılabileceği gibi, tetra etil orto silikat (TEOS) benzeri polimerik yapıdaki bir kaynak da kullanılabilir. Çözeltinin alkalitesi tetra propil amonyum hidroksit (TPAOH), tetra metil amonyum hidroksit (TMAOH) ve tetra etil amonyum hidroksit (TEAOH) gibi organik yapı yönlendirici bileşenlerle sağlanırken, bunların yanında NaOH ve benzer hidroksitler ile de desteklenebilir. TEOS kullanıldığı durumda, su içeren ve alkali konsantrasyonu yüksek olan karışım, önce oda sıcaklığında hidroliz edilir ve daha sonra hidrotermal işleme tabi tutulur. Alüminyum içeren zeolitlerin hazırlanmasında ise alüminyum kaynağı olarak genellikle alüminyum izopropoksit tercih edilmesine karşın, alüminyum sülfattan (Al_2SO_4) hazırlanan alümina da (Al_2O_3) kullanılabilir (Van Grieken v.ç.a., 2000; Reding v.ç.a., 2003).

Bugüne kadar kolloidal boyutta sentezlenebilen zeolitlere örnek olarak zeolit A (Schoeman v.ç.a., 1994a), Y (Schoeman v.ç.a., 1994a), β (Landau, 1999), sodalit

(Schoeman v.ç.a., 1994b), ZSM-5 (Persson v.ç.a., 1995) ve silikalit-1 (Persson v.ç.a., 1994) verilebilir. Reaksiyon sisteminde alüminyumun olmamasının getirdiği kolaylıktan ötürü araştırmalar daha çok silikalit-1 sentezi üzerinde yoğunlaşmıştır (Persson v.ç.a., 1994; Schoeman 1996, 1997a, 1997b, 1998). Bu çalışmalarda öncelikle sentezi etkileyen parametreler üzerinde durulmuş, çekirdeklenme ve tanecik büyümesi mekanizmaları incelenmiştir. Çalışmaların tümünün ortak amacı sentez mekanizmasının anlaşılması ve bu yolla ürün özelliklerinin denetlenmesi olarak özetlenebilir.

2.2.1 Silikalit-1 sentezi

Silikalit-1 koloidal boyutlarda sentezi gerçekleştirilen ilk zeolittir. Koloidal silikalit-1 sentezi ile ilgili ilk kapsamlı çalışmalar Persson v.ç.a. (1994) tarafından yapılmıştır. Schoeman v.ç.a. (1994) hidrotermal işlem ile berrak çözeltiden 100 nm'nin altında silikalit-1 sentezlemeyi başarmışlardır. 353 K ve 373 K olmak üzere iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde dinamik ışık saçılımı ile izlenen tanecik boyutunu etkileyeceği düşünülen parametreler üzerinde durulmuştur. Bu amaçla sentez çözeltisinin TPAOH, su, SiO₂ ve etanol içeriği değiştirilmiştir. Önemli sonuçlar şöyle sıralanabilir: Su ve SiO₂ miktarları sabitken artan TPAOH içeriği çekirdeklenme sırasında daha fazla sayıda tanecik oluşumuna yol açmış ve son ürünün tanecik boyutunun küçülmesine sebep olmuştur. Bunun yanında lineer büyüme hızı alkalinite değişiminden etkilenmemiştir. SiO₂/TPAOH oranının sabit tutulup suyun artırıldığı deneylerde, çözeltinin içerdiği taneciklerin sayısı alkalinitenin yüksek olduğu bileşimlere göre azalırken, son ürünün tanecik boyutu ve lineer büyüme hızı artmıştır. Yüksek sıcaklıkta çalışmanın hem tanecik boyutunu, hem de silikalit-1 verimini artırdığı gözlemlenmiştir.

Silikalit-1 ile ilgili olarak Tsay ve Chiang'in (1998) 448 K'de yaptıkları çalışmada tanecik konsantrasyonu, silisyum konsantrasyonu ve TPAOH/TEOS oranı (x) arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır. Buna göre fazla sayıda küçük koloidal zeolit üretmek için optimum x değeri 0.25 olarak bulunmuştur. Persson v.ç.a'nın çalışmasına benzer şekilde, lineer büyüme hızının x'ten etkilenmediği, fakat H₂O/TEOS oranı ile arttığı görülmüştür. İlgili çekici bir başka nokta ise artan x ile ürün verimi lineer olarak azalırken, tanecik sayısının da üstel olarak artmasıdır. Tanecik sayısı silisyum konsantrasyonunun 3.4'üncü kuvveti olarak tanımlanmıştır.

Farklı silisyum kaynaklarının kullanılmasının çekirdeklenme süresine, ortalama tanecik boyutuna ve boyut dağılımına olan etkilerinin araştırıldığı deneyler sonunda 333 K'de TEOS kullanıldığında çekirdeklenme süresinin 72 saat, amorf silika

kaynağı (Ludox TM, Ludox LS) kullanıldığında ise 120 saat olduğu görülmüştür (Li v.ç.a., 2001). Bunun yanında, bir başka çalışmada (Mintova v.ç.a., 2003) TEOS kullanıldığında elde edilen kristallerin ortalama boyutlarının amorf silika ile elde edilenlere göre daha küçük ve boyut dağılımlarının da daha dar olduğu belirlenmiştir.

Sıcaklığın sentez üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda (Li v.ç.a., 1999; Schoeman, 1994), sıcaklığı yükseltmenin lineer büyüme hızını, ürün boyutunu ve verimini artırdığı belirtilmiştir. Li v.ç.a.'nın (1999) araştırmasında, diğerlerinden farklı olarak, 333 K ve 353 K'de başlatılan deneylerin sıcaklığı, değişen süreler (2, 12, 32 ve 12, 48, 96, 144 saat) sonunda 373 K'e çıkarılmıştır. Sonuçları karşılaştırmak için, sıcaklığın 333, 353, 373 K'de sabit tutulduğu deneyler de yapılmıştır. Deneylere göre sıcaklığın sadece 12 saat 313 K'de tutulması bile, ürünün boyutunun 373 K'de tek kademeli sentezde elde edilen boyuttan daha küçük olmasına yetmiştir. Üstelik tek kademede (373 K) sentez 30 saat sürerken, iki kademeli sentezde yüksek sıcaklıkta kalma süresi 18 saat olmuştur. İki kademeli sentezin sonuçları 313 K'de tek kademede yapılan deney ile kıyaslandığında, aynı boyutta ürünün tek kademede 360 saatte; iki kademede 110 saatte sentezlendiği görülmüştür. Sıcaklığın 333 K'de tutulup 373 K'e yükseltildiği deneylerde de benzer eğilimler gözlenmiştir. Ayrıca düşük sıcaklıkta kalma süresi için optimum bir değer olduğu ve buna eriştikten sonra kalma süresinin artırılmasının son ürün boyutunu etkilemediği görülmüştür. Burada bahsedilen optimum sürenin çekirdeklenme için gereken süre olduğu öne sürülmüş, çekirdeklenme tamamlandıktan sonra artırılan sentez sıcaklığının sadece kristallerin lineer büyüme hızını ve ürün verimini kontrol edebildiği iddia edilmiştir.

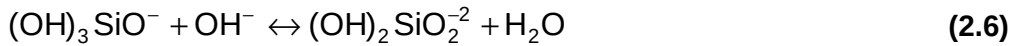
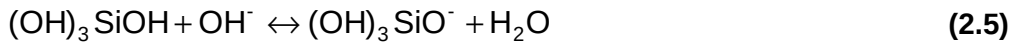
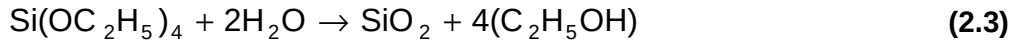
Silikalit-1 senteziyle ilgili farklı çalışmalardan biri Fegan ve Lowe'ye (1986) aittir. Bu araştırmacılar ilk defa çözelti pH'ını ve zeolit kristalinitesini sentez boyunca takip ederek silikalit-1 sentezini incelemişlerdir. Araştırmacılara göre reaksiyon boyunca ortamda bulunan silikat türlerinin çözünürlüğünü ortamda bulunan katı fazın çözünürlüğü kontrol etmektedir. Çözeltinin pH'ının ise silika türleri arasındaki denge tarafından belirlendiği öne sürülmüş ve pH'taki değişim aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir (Lowe, 1983):

$$\Delta pH = -F \log(K_{sf}/K_{si}) \quad (2.2)$$

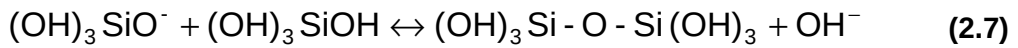
Eşitlikteki K_{sf} , zeolit fazının, K_{si} ise başlangıçtaki amorf fazın çözünürlüğünü göstermektedir. F ise 1 (düşük pH'lar için) ile 0.5 (yüksek pH'lar için) arasında değişen bir sabittir.

Başlangıçta çözeltide bulunan amorf faz tamamıyla kristale dönüştüğünde silikat iyonları konsantrasyonunu zeolit fazının belirlediği iddia edilmiştir. Literatürden (Iler, 1968) zeolit çözünürlüğünün amorf silikanın çözünürlüğünden daha düşük olduğu bilinmektedir. Bu sebeple, sentez esnasında katı faz tamamen kristale dönüştüğünde, pH'ta bir artış gözlenir.

Yukarıda bahsedilen çalışmada (Fegan ve Lowe, 1986) sentezlenen ürün her ne kadar kolloidal boyutta olmasa da, bu yaklaşım diğer araştırmalar için örnek teşkil etmiş ve pH değişimi kolloidal silikalit-1 sentezinde de izlenmiştir. Tsay ve Chiang (1998) önceki çalışmadan farklı olarak, pH değişimini TEOS'un hidrolizi aşamasından itibaren takip etmiştir. Sonuçların literatürdeki (Iler, 1968) bilgilerle birlikte değerlendirilmesi ile aşağıda verilen bir dizi reaksiyon ile silikat türlerinin oluştuğu tahmin edilmiştir. Buna göre TEOS'un hidrolizi sonucunda (Eşitlik 2.3), oluşan SiO_2 , Si(OH)_4 'e dönüşür (Eşitlik 2.4) ve OH^- anyonlarını tüketerek çeşitli silikat anyonlarını oluşturur (Eşitlik 2.5, 2.6). OH^- kullanımına bağlı olarak gerçekleşen pH düşüşü silikat türleri arasında denge kuruluncaya kadar devam eder.



pH ölçümlerini değerlendiren bir başka çalışmada (Guth v.ç.a.,1990), zeolit yapısının oluşumunu gösteren pH artışına, silanol kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan hidroksitlerin yol açtığı ileri sürülmüştür.



pH ile ilgili çalışmalar son yıllarda daha da önem kazanmış olup sentez sırasında meydana gelen pH değişimleri incelenerek ileriki bölümlerde bahsedilecek olan büyüme mekanizmaları hakkında da yorum yapılmıştır.

Silikalit-1 sentezinde araştırılan konulardan biri de hidrotermal işlem öncesi yapılan yaşlandırmadır. Sentez öncesinde, tanecik sayısını artırarak tanecik boyutunu küçültmeye, çekirdeklenme ve kristalizasyon süresini kısaltmaya yönelik olarak yapılan bu işlem, sentez çözeltisinin belirli bir süre boyunca, genellikle oda

sıcaklığında etüvde ya da su banyosunda bekletilmesi olarak tanımlanabilir. Yapılan bir çalışmada (Li v.ç.a., 2001) gerçekten de yaşlandırmaya tabi tutulan örneklerin çekirdeklenme ve kristalizasyon sürelerinin azaldığı gösterilmiştir. Yaşlandırma süresinin artırılması sentezlenen ürün boyutunu küçültmüştür. Ayrıca kristal ürün verimini de artırmıştır. Bunların yanında, kristallerin büyüme hızının yaşlandırma sonucu arttığı da belirlenmiştir (Twomey v.ç.a., 1994).

Aynı grubun, farklı silika kaynakları kullanarak hazırladıkları sentez çözeltilerinin yaşlandırıldığı çalışmada (Li v.ç.a., 2000) ise, TEOS yerine Ludox TM gibi amorf silika kaynakları kullanıldığında, yaşlandırmanın çekirdeklenme ve kristalizasyon üzerine daha fazla etkisi olduğu tespit edilmiştir. Buna göre TEOS içeren çözeltide yaşlandırma etkileri daha az hissedilmiştir. Daha da önemlisi, Ludox TM içeren çözeltinin yeterli sürede yaşlandırılması sonrası yapılan hidrotermal sentezde kristalizasyon kinetiğinin TEOS ile elde edilene benzediği görülmüştür. Böylece daha ekonomik olan Ludox TM çözeltisi ile TEOS kullanıldığında elde edilen özelliklerde ürün hazırlamak mümkün olabilmektedir.

Cundy v.ç.a. (2003) ise yaşlandırma süresinin artırılması ile ürün boyutunun neredeyse üstel olarak azaldığını saptamış ve bu azalmaya yaşlandırma sırasında oluşan ön-çekirdeklerin sebep olduğunu ileri sürmüşlerdir. Ayrıca yaşlandırma süresi artırıldıkça oluşan ön-çekirdek rezervuarının daha büyük olacağı belirtilmiştir. Reaktan miktarı sabit olduğunda ürün miktarı da sabit olacağı için daha fazla sayıda oluşan ön-çekirdekler kristal boyutunun da küçülmesine sebep olmuştur.

2.2.2 Diğer kolloidal zeolit sentezi çalışmaları

Daha önce de belirtildiği gibi silikalit-1 sentezi dışında kolloidal zeolit A (Schoeman v.ç.a., 1994a), β (Landau v.ç.a., 1999), sodalit (Schoeman v.ç.a., 1994b), ZSM-5 (Persson v.ç.a., 1995) ve ZSM-2 (Schoeman v.ç.a., 1995) sentezleri ile ilgili de çalışmalar yapılmıştır. Sentezlerdeki güçlükler alüminyumun eklenmesiyle başlangıçta berrak çözelti yerine bulanık bir çözelti elde edilmesi ve parametre sayısının artması olarak ortaya çıkmıştır. Ayrıca hassas faz dengeleri nedeniyle istenilenden farklı bir ürünün oluşması ya da ürünün iki fazın karışımı şeklinde bulunması sentezleri zorlaştırmıştır. Bunlara rağmen çeşitli parametrelerin (bileşim, sıcaklık) ürünün boyutuna ve büyüme mekanizmasına etkileri araştırılmıştır.

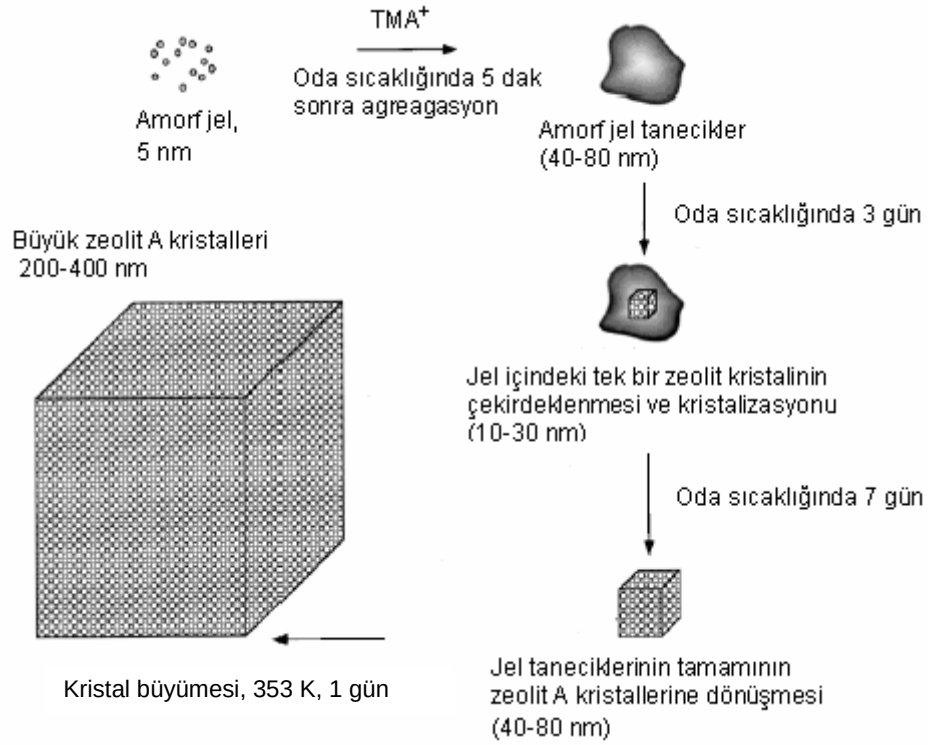
Bu çalışmalardan birinde (Schoeman v.ç.a., 1994a) sentez bileşimindeki sodyum miktarının sentez kinetiğine, ürün dağılımına ve tanecik boyutuna etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan TMA-alümina silikat sentez çözeltisindeki sodyum oranının dikkatli kontrolü ile zeolit A, zeolit Y ve bu iki zeolit fazının karışımı

sentezlenebilmiştir. Yüksek $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ile büyük zeolit A kristalleri elde edilirken, düşük oranlar zeolit Y'nin oluşumuna yol açmıştır. Ortalama oranlarda ise hem zeolit A hem de zeolit Y oluşumu gözlenmiştir. Ayrıca sodyumun sentezin başında eklenmesinin zeolit verimini (~ 10 %) düşürdüğü ve sentez sonunda reaksiyona girmeyen madde miktarını artırdığı tespit edilmiştir. Bunun için sodyum miktarı 5 eşit parçaya bölünmüş ve eşit zaman aralıkları ile kristalizasyon devam ederken sentez çözeltisine eklenmiştir. Sonuçlar zeolit fazının veriminin arttığını göstermiştir.

Mintova ve Valtchev (1999) ise zeolit Y sentezini araştırdıkları çalışmalarında sodyumun, alüminyumun ve yaşlandırmanın sentez üzerine etkisini çeşitli yöntemlerle incelemişlerdir. Sonuçlar Schoeman'ın çalışmasındaki (1994a) gibi, sodyumun başlangıç konsantrasyonunun hangi zeolit fazının kristalleneceğini belirlediğini göstermiştir. Bununla beraber $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının da kristallenen fazın cinsini etkilediği bildirilmiştir. Oranın azaltılması sonucu kristallenen faz zeolit Y ve zeolit A karışımı olmuştur. Oranın artırılmasının ise zeolit Y ile beraber amorf faz oluşturduğu gösterilmiştir. Bu çalışmada, sentez karışımının oda sıcaklığında yaşlandırılmasının zeolit Y fazı oluşumunu desteklediği görülmüştür.

Kolloidal zeolit A ile ilgili bir başka çalışmada, sentez sırasında çekirdeklenme ve büyüme olaylarının aynı anda gerçekleştiği öne sürülmüştür (Li v.ç.a, 2002). Büyümeyi sınırlandıran Na^+ katyonunun kritik bir seviyenin altında tutulması ile zeolit A fazı oluşturulmuştur.

Mintova v.ç.a. (1999) oda sıcaklığında nano boyutta zeolit A sentezlemeyi başarmışlardır. Sentez başında, organik reaktan katılmadan önce, yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopunda (HRTEM) 5–10 nm boyutunda küresel tanecikler gözlenmiş, fakat faz analizinde yapı amorf çıkmıştır. TMA^+ organik katyonunun çözeltiye eklenmesi ile küçük tanecikler 40–80 nm'lik agregatlar haline gelmiş, 3 günlük yaşlandırmanın sonunda, sözü edilen amorf yapıların içinde 10–30 nm boyutunda tek zeolit A kristal oluşumu tespit edilmiştir. 7. günde de jel taneciklerinin tümü 40–80 nm'lik kristallere dönüşmüştür. Bu çözeltinin 353 K'de 1 gün daha tutulması ile boyut 200–400 nm'ye kadar artırılabilmiştir. Mekanizma Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2: Zeolit A için Önerilen Büyüme Mekanizması (Mintova v.ç.a., 1999)

Diğer bir zeolit türü olan sodalit ile ilgili yapılan çalışmalarda, büyümeyi sınırlandıran reaktanın alüminyum olduğu, sentez bitmeden eklenen alüminyum yardımıyla, 37 nm'ye kadar büyümüş olan sodalit kristallerinin, ikinci bir çekirdeklenme aşaması olmaksızın, aynı hızla 48 nm'ye büyüdüğü saptanmıştır (Schoeman v.ç.a., 1993; Schoeman v.ç.a., 1994b). Ürün veriminde de artış gözlenmiştir. Böylece büyümeyi sınırlandıran reaktanın sentezin belirli bir aşamasında eklenmesi ile zeolit taneciklerinin boyut kontrolünün yapılabileceği anlaşılmıştır.

Silikalit-1 ile aynı kristal yapısına sahip olan fakat alüminyum içeren ZSM-5'in sentezinde alüminyum miktarının büyüme hızına, üretilen kristal sayısına ve verime etkisi incelenmiştir. Artan alüminyum miktarının kristal boyutunu artırırken büyüme hızını ve verimi azalttığı tespit edilmiştir (Schoeman v.ç.a., 1995a).

Bunların yanısıra ZSM-2 (Schoeman v.ç.a., 1995), zeolit β (Landau v.ç.a., 1999) ve titanyum silikalit-1'in (Cundy ve Forrest 2003) nanoboyutlarda sentezleri de yapılmıştır. Ayrıca silikalit-1 (Wand v.ç.a., 2002; Valtchev v.ç.a., 1997; Hedlund v.ç.a., 1999), ZSM-5 (Nair v.ç.a., 2003; Li v.ç.a., 2002) ve zeolit A (Hedlund v.ç.a., 1997) zeolitlerinin ince filmlerinin hazırlanmasına da çalışılmıştır.

2.3 Zeolitlerin Çekirdeklenme ve Büyüme Mekanizmaları

Literatürde zeolitlerin hazırlanması ile ilgili sayısız çalışma olmasına rağmen, ne sentezin ilk aşamalarında gerçekleşen çekirdeklenme olayı ile ne de kristal büyümesi ile ilgili kesin vargılara ulaşılamamıştır. Zeolit sentezi ile ilgili bilgilerimizin tamamen deneysel çalışmalardan kaynaklanıyor olmaktan çıkarılması ve öngörü gücünün artırılması için bu olayların detaylı olarak anlaşılması gerekmektedir. Zeolit sentezinin jel içeren heterojen reaksiyon karışımları yerine “berrak” çözeltilerden gerçekleştirilebilmesi ve bu durumlarda ışık saçılımı tekniğinin uygulanabilmesi sayesinde çekirdeklenmenin ve tanecik büyümesinin sentez boyunca takip edilebilmesi ile çalışmalar hız kazanmıştır.

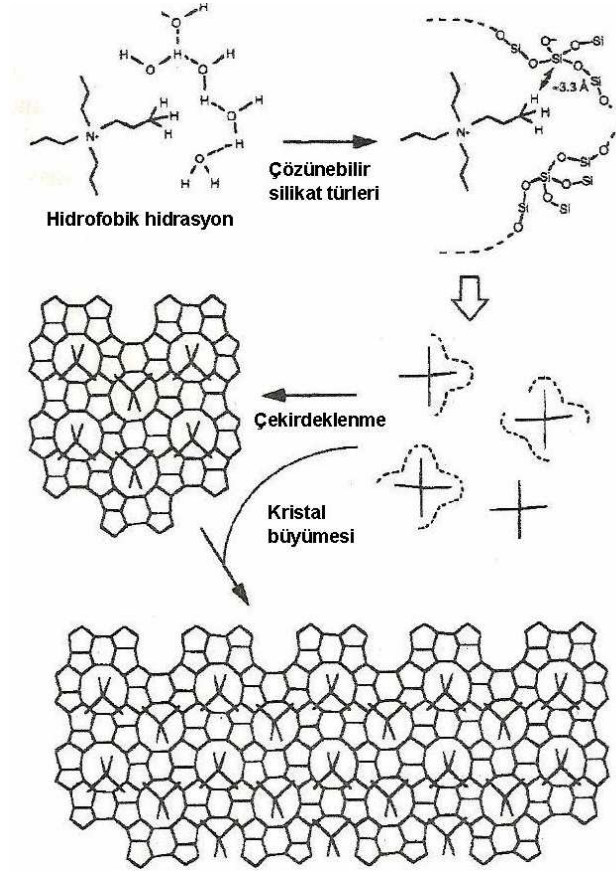
Silikalit-1 sentezinin başlangıç aşamasının DLS ve TEM ile incelendiği Schoeman ve Regev’in (1996) çalışmasında, hidrotermal işlem (373 K) öncesinde, sentez çözeltisinin ortalama boyutu 3.8 nm olan tanecikler içerdiği saptanmış, karışımın ısıtılmasından hemen sonra boyutunun 5.0 nm’ye yükseldiği görülmüştür. Bunun sebebinin “Ostwald olgunlaşma” mekanizması uyarınca çözünürlüğü yüksek olan küçük taneciklerin büyükler lehine kaybolması olduğu ileri sürülmüş ve olayın dağılımdaki en küçük taneciğin çözünürlüğünün, en büyük taneciğin çözünürlüğüne ulaşmasına kadar devam edeceği söylenmiştir. 373 K’de yapılan deneylerde, 2.5 saat sonra, büyüyen kristallere ait olduğu düşünülen ve ortalama boyutu 26 nm olan başka bir popülasyon tespit edilmiştir. Çalışmada 5nm’lik taneciklerin büyüyen kristaller için kaynak olabileceği öne sürülmüş, fakat büyümeye nasıl katkıda bulunduklarının kesin olarak bilinmediği bildirilmiştir.

Bir başka çalışmada, yukarıda sözü edilen çalışmadaki tanecik boyutu ölçümlerinin, örnekler oda sıcaklığına soğutulduktan sonra yapılmış olmasının, ölçülen boyut değerlerini etkilemiş olabileceği söylenmiştir (Schoeman, 1997a). Bu sebeple yukarıda bahsedilen çalışma, farklı bir bileşim ile 343 K’de, “in-situ” olarak tekrar edilmiştir. Benzer sonuçların gözleendiği araştırmada, büyüyen kristallerin oluşturduğu ikinci popülasyonun aslında ilk tespit edildiği saatten önce de var olduğu fakat ışık-saçılımı tekniğinin sınırlaması sebebiyle görülemediği ileri sürülmüştür. Küçük taneciklerin oluşumu ve silikalit-1 kristallerinin büyüme mekanizması cevaplanmayan sorular olarak kalmıştır.

Twomey v.ç.a.’nın (1994) çalışmasında da benzer sorulara yanıt aranmış ve sentezin başında tanecik büyümesinin olmadığı bir zaman dilimi tespit edilmiştir. Çözeltideki silikat türlerinin düzenlendiği ve birincil taneciklerin (çekirdeklerin) olduğu kabul edilen bu “süre” sonunda kritik boyuta ulaşan tanecikler büyümeye başlamıştır. Büyüme başlayana kadar geçen sürecin tümü “çekirdeklenme” olarak

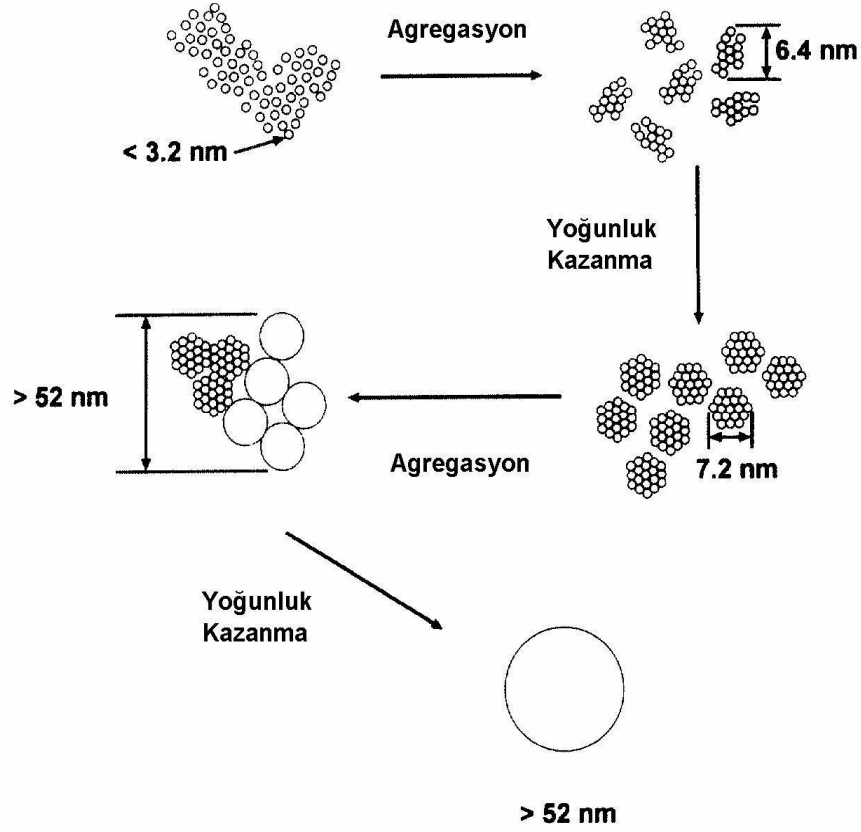
adlandırılmıştır. Bu aşamadan sonra, taneciklerin zamanla lineer olarak büyümeye başladığı söylenmiştir.

Çekirdeklenme sürecinde oluşan yapıların tanımlanması amacıyla yapılan nükleer manyetik rezonans (^1H - ^{29}Si CP MAS NMR) analizleri sonucunda, TPA^+ katyonunun protonları ile silikon atomları arasında van der Waals etkileşimine benzeyen bir bağ kurulduğu tespit edilmiş ve buradan hareketle zeolit yapısı oluşmadan önce inorganik-organik türlerin oluştuğu önerilmiştir. (Burkett ve Davis, 1994). Bu türlerin, çekirdeklenme ve büyüme için gereken üniteleri sağladıkları düşünülmüş, oluşumları sentezin kilit adımı olarak gösterilmiştir. Önerilen mekanizmaya göre sentez çözeltisi içinde bulunan su molekülleri TPA^+ katyonlarının etrafını sararak hidrofobik su küreleri oluşturmuştur (hidrofobik hidrasyon). Çözeltideki çözünmüş silika konsantrasyonu yeterli seviyeye çıktığında, katyonlar etrafındaki su molekülleri yerlerini silikat türlerine bırakmıştır. Böylece inorganik-organik yapı oluşumu tamamlanmıştır. Bu yapının agregasyonunun silikalit-1 yapısındaki çekirdekleri oluşturduğu bildirilmiştir (Burkett ve Davis, 1995). Çekirdeklenmenin çözeltinin içinde veya silika taneciklerinin yüzeyinde ya da reaksiyon kabının duvarlarında, takip eden kristal büyümesinin ise tabaka-tabaka gerçekleşmiş olabileceği söylenmiştir. Önerilen mekanizma Şekil 2.3'te verilmiştir.



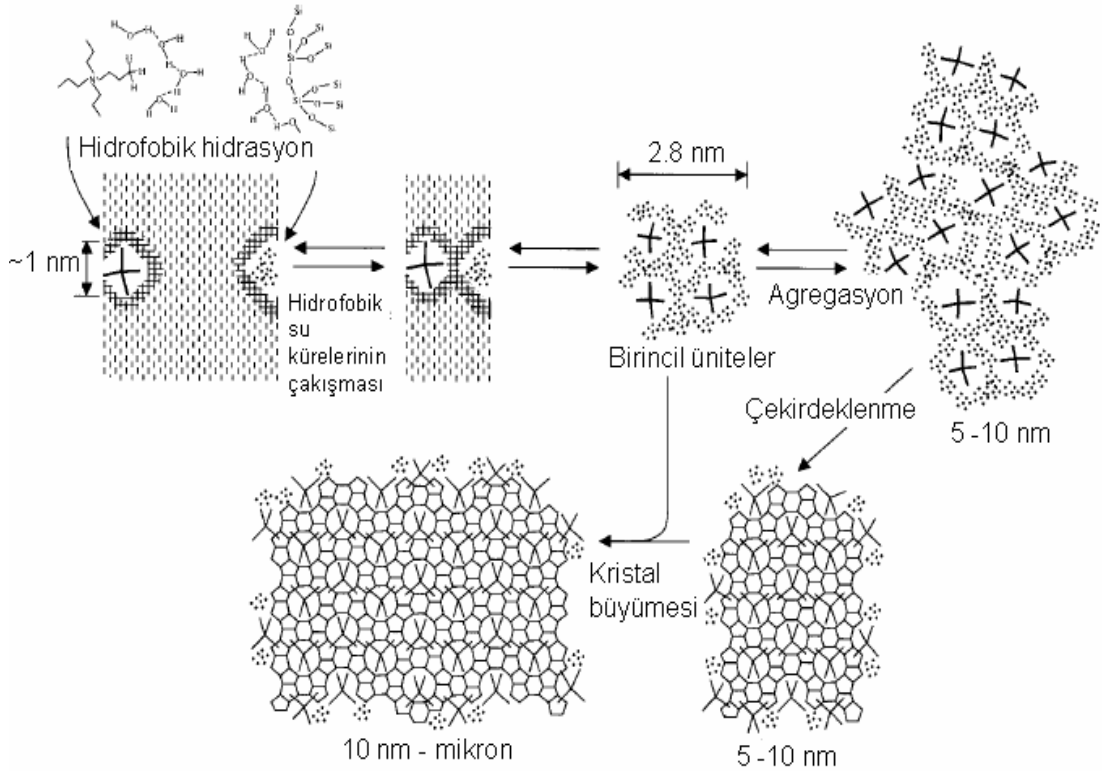
Şekil 2.3: Silikalit-1 Sentezinde TPA⁺ Katyonunun Yapı Yönlendirme Rolü (Burkett ve Davis, 1995).

Dokter v.ç.a. (1995) tarafından WAXS ile gerçekleştirilen çalışmanın sonuçlarına göre sistemlerde kristalizasyon öncesi sulu TPA-silikat kümelerinin agregasyonu gerçekleşmiştir. Önerilen 5 aşamalı mekanizmaya göre öncelikle ortalama boyutları 3.2 nm olan TPA-silikat kümeleri oluşmuştur. Sıcaklığın 393K'e yükseltilmesi ile bu kümelerin ikinci kez agregasyonu gerçekleşmiş ve boyutları 6.4 nm olan yapılar meydana gelmiştir. Bu yapılardaki yoğunluk artışı ile de boyutu 7.2 nm olan yeni amorf tanecikler ortaya çıkmıştır. Bu taneciklerin tekrar agregasyonu ile boyutu > 52 nm olan ve kristal belirtileri gösteren yapılar tespit edilmiş ve kristalizasyon başlamıştır. Bu yapıların son bir yoğunluk artışına uğramalarını takiben de büyüme tespit edilmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: Dokter v.ç.a'nın Önerdiği Çekirdeklenme ve Büyüme Mekanizması (1995)

De Moor v.ç.a (1995) ise SAXS kullanarak yaptıkları çalışma sonucunda organik-inorganik yapıların agregasyonu sonucu oluştuğu tahmin edilen 2.8 nm'lik amorf tanecikleri tespit etmiştir. Bu taneciklerin oluşumlarının alkaliniteden bağımsız olduğu ve her alkalinitede ortamda bulundukları ileri sürülmüştür. Bu grubun önerdiği mekanizma şöyledir: Öncelikle 2.8 nm'lik taneciklerin agregasyonu sonucu 5–10 nm'lik yeni tanecik popülasyonunun oluştuğu, bu popülasyonun da MFI yapısındaki çekirdekleri meydana getirdiği ileri sürülmüştür. Bu aşamadan sonra, iddiaya göre çekirdeklere eklenen 2.8 nm'lik amorf yapılar sayesinde kristal büyümesi gerçekleşir.



Şekil 2.5: De Moor v.ç.a.'nın Çekirdeklenme ve Büyüme Mekanizması Yaklaşımı (1995)

Sonuçlardan yola çıkılarak yapılan bir başka yorum ise kristal büyümesinde görev alacak MFI yapısındaki çekirdekleri ancak 2.8 nm'lik taneciklerin agregasyonunun oluşturacağıdır. Alkalinitenin düşük olduğu durumda çok miktarda oluşan bu birimlerin, ancak bir kısmının kullanılabilir çekirdeklere dönüştüğü; kalanların da çözünerek kristallere eklendiği görüşleri de ileri sürülmüştür.

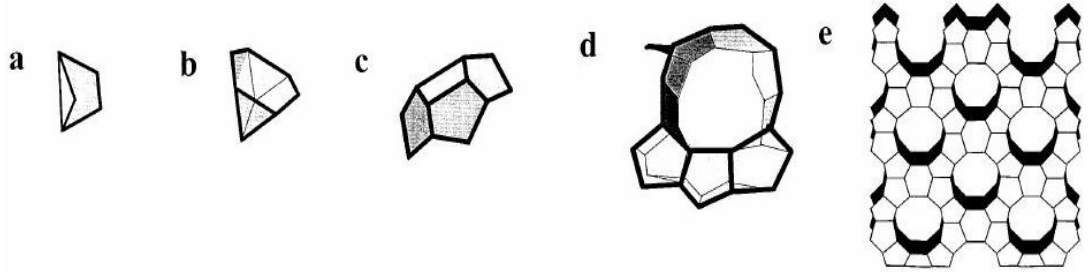
Aynı grup alkalinitenin taneciklerin oluşumuna etkisini bir başka çalışmalarında (De Moor v.ç.a., 1997a) daha detaylı incelemiştir. Küçük açılı x-ışını saçılımı/geniş açılı x-ışını saçılımı (SAXS/WAXS) sonuçlarına göre yüksek alkaliniteye ($\text{Si}/\text{OH} < 2.65$) sahip olan çözeltilerde agregasyon olmadığı ifade edilmiştir. Bu koşullarda çekirdeklenmenin ve büyümenin ancak çözeltiden meydana gelebileceği iddia edilmiştir. Buna ek olarak, alkalinitesi düşük ($\text{Si}/\text{OH} > 2.65$) olan çözeltilerde agregatlar olduğu fakat bunların Doktor v.ç.a.'nın (1995) önerdiği gibi ikinci agregasyona uğramadığı da ileri sürülmüştür.

Watson v.ç.a. (1997) ise SAXS, küçük açılı nötron saçılımı (SANS) ve infrared spektroskopisi (IR) kullanarak çekirdeklenme olayını takip etmiştir. SANS sonuçlarının değerlendirmesi ile taneciklerin % 100 kristal yapının içerdiği kadar katyona sahip olduğu ileri sürülmüştür. Grup, IR sonuçlarının da taneciklerin silikalit-1 yapısında olduğu iddiasını desteklediğini bildirmiştir. Buna ek olarak,

SAXS ve SANS verilerinin, ölçülen saçılım fonksiyonuna tanecikleri silindirik kabul edildiğinde en iyi şekilde uyduğu da iddia edilmiştir. Önerilen mekanizmaya göre silindir şeklindeki ve MFI yapısındaki ilk taneciklerin agregasyonu sonucu ilk kristallerin meydana geldiği önerilmiştir.

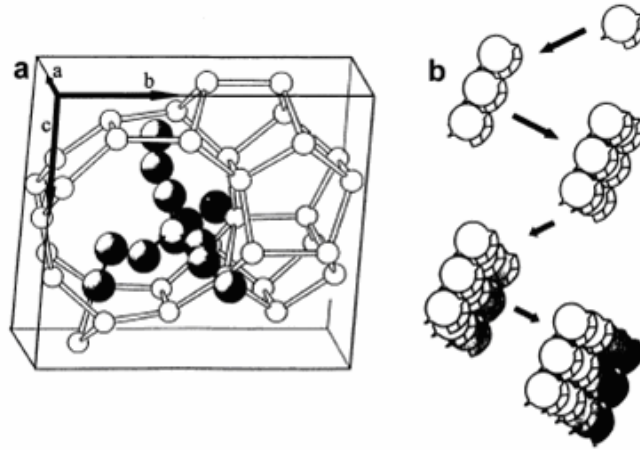
Belçika'daki Leuven Üniversitesi'ndeki araştırma grubundan Ravishankar v.ç.a. (1999) sentez çözeltisinin hidrolizi sonunda elde edilen çözeltiden küçük tanecikleri kimyasal yolla ekstrakte edip yapılarını çok çeşitli yöntemlerle x-ışını saçılımı (XRS), atomik kuvvet mikroskopisi AFM, nükleer manyetik rezonans (MAS NMR)) incelemiştir. Analiz sonuçlarına dayanılarak söz konusu taneciklerin MFI yapısında oldukları yargısına varılmış ve verilerin modellenmesi ile $1.3 \times 4.0 \times 4.0$ nm boyutlarında "plakalar" şeklinde oldukları öne sürülmüştür. Kanalların kesişim noktalarında da TPA^+ katyonlarının bulunduğu iddia edilmiştir.

Hemen arkasından aynı gruptan Kirschhock v.ç.a. (1999a) XRS ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile bahsedilen plakaların oluşum mekanizmasını araştırmış ve TPA^+ katyonunun sentezin en başında hangi silikat türünün oluşacağını belirlediğini gösteren sonuçları yayınlamıştır. Analizlerden yola çıkılarak, TPA moleküllerinin sırasıyla bisiklik pentamerlerin, pentasiklik oktamerlerin, tetrasiklik andekamerlerin ve son olarak da "trimerler" in oluşumunu sağladığı iddia edilmiştir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: TPAOH-TEOS Sisteminde Oluşan Silisyumlu Türler: (a) Bisiklik Pentamer; (b) Pentasiklik Oktamer; (c) Tetrasiklik Andekamer; (d) Trimer; (e) Nano Plaka (Kirschhock v.ç.a., 1999a)

Oluşan nano plakaların MFI yapısının özelliklerini gösterdiği bildirilen çalışmada, silikalit-1 kristallerinin büyümesi sürecinde yapı taşları olduğu iddia edilen bu parçacıkların oluşumu için öne sürülen mekanizma Şekil 2.7'de verilmiştir. Buna göre, yapılarında birer tane TPA katyonu bulunan trimerlerin agregasyonu ile nano plakalar oluşmaktadır.



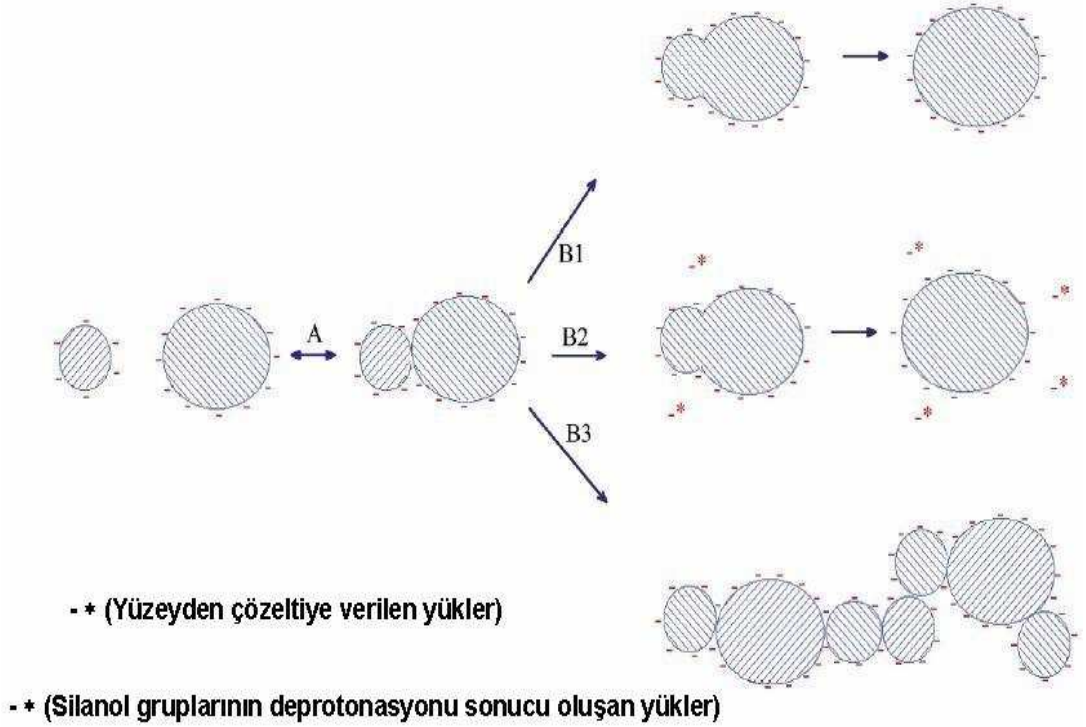
Şekil 2.7: Leuven Grubunun “Nano Plaka” Hipotezi: (a) Bir TPA Katyonu İçeren Bir Trimer (Başlangıç Ünitesi), (b) Trimerlerin Agregasyon ile Nano Plakaları Oluşturmaları (Kirschhock v.ç.a., 1999b)

Nikolakis v.ç.a (2002) dinamik ışık saçılımı (DLS), AFM ve geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) ile elde ettikleri deneysel verileri kullanarak yaptıkları simülasyon çalışmaları ile, Leuven grubundan farklı olarak, “amorfi” yapıdaki taneciklerin büyüyen kristallere eklenmesi ile büyümenin gerçekleştiğini öne sürmüştür. Aynı grup 3–5 nm boyutundaki küçük tanecikleri literatürde tarif edilen kimyasal ekstraksiyon yöntemiyle ayırmış ve x-ışını kırınımı (XRD), NMR, FTIR gibi çok çeşitli yöntemlerle incelemiştir (Kragten v.ç.a., 2003). Sonuçlara göre, önceki çalışmaların aksine, nano boyuttaki taneciklerin belirli geometrilerinin olmadığı, hatta iddia edildiği gibi MFI yapısında da olmadıkları ve bu nedenle büyüme üniteleri olamayacakları belirtilmiştir.

Kinrade v.ç.a. (1998) ise ^{29}Si NMR yardımıyla izlenen sentez sırasında TPA'nın polisilikat anyonlarının oluşumuna çok büyük etkiye bulunduğu görmüş, organik katyonun zeolit kristalizasyonundaki rolünün araştırıldığı bir çalışma yürütmüşlerdir. Sonuçlar, küçük alkil gruplarına sahip yönlendiricilerin daha küçük, kapalı ve kafes biçiminde yapıları, büyük alkil gruplarına sahip yönlendiricilerin ise daha açık yapıları meydana getirdiğini göstermiştir. Aynı grup Leuven grubunun sonuçlarını (Kirschhock v.ç.a., 1999c) yorumlayarak, grubun aksine, sentez ortamında MFI yapısına sahip, belirgin şekli olan nano plakaların olmadığını, bunlar olmadığı için de büyümenin bu ünitelerin kristallere eklenmesi ile gerçekleşemeyeceğini iddia etmiştir (Knight ve Kinrade, 2002).

Bütün bu çalışmalardan farklı olarak Yang v.ç.a. (2004) silikalit-1 sentezini termodinamik ve kinetik açıdan ele almışlardır. Sentez çözeltisi ısıtılmadan önce yapılan SAXS sonuçlarına göre, yüksek TPAOH konsantrasyonu (çözelti alkalinitesi)

başlangıçta daha küçük taneciklerin oluşumuna sebep olmuştur. Bunun, taneciklerin artan yüzey yük yoğunluğundan ve buna bağlı olarak da artan enerji bariyeri nedeniyle çarpışmalarının engellenmesinden ileri geldiği iddia edilmiştir. Sıcaklığın artırılması ile başlatılan ve “in situ” yapılan kalorimetrik ölçümlere göre, başlangıçta ekzotermik olan reaksiyon arada bir noktada aniden endotermik olmaya başlamış, dönüşümün gerçekleştiği zamanın da TPAOH konsantrasyonundan etkilendiği bildirilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak da reaksiyon ısısının ekzotermik olduğu bölgede başlangıçta ortamda bulunan taneciklerin kristalleri oluşturduğu, endotermik bölgenin sonunda da kristal büyümesinin sona erdiği iddia edilmiştir. Çalışmada ayrıca silikalit-1 kristallerinin silikalit-1 yapısına sahip olan taneciklerin eklenmesi yoluyla büyüdüğünü varsayan bir büyüme modeli de önerilmiştir (Şekil 2.8).



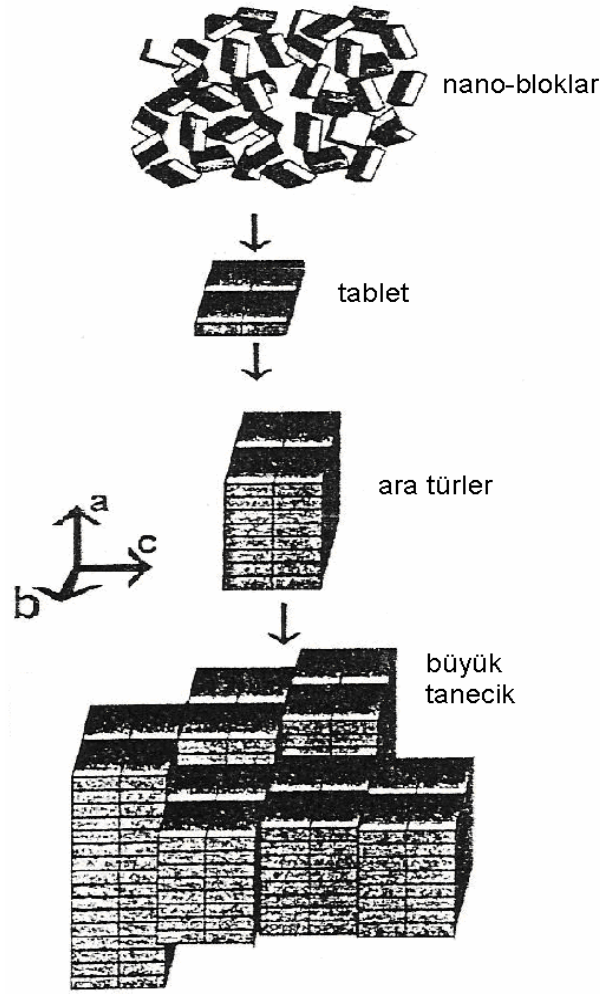
Şekil 2.8: Yang v.ç.a.'na Göre Tanecik Büyüme Mekanizması. A: Küçük Taneciklerin Büyüyen Kristallere Tutunması; B1: Taneciklerin ve Kristallerin, Çözeltiye Yük Salınımı Olmadan, Hizalanmaları ve Birleşmeleri; B2: Taneciklerin ve Kristallerin, Çözeltiye Yük Salınımı Olarak, Hizalanmaları ve Birleşmeleri; B3: Taneciklerin Hem Birbirlerine Hem de Büyüyen Kristallere Birleşme Olmadan Tutunmaları (2004).

Önerilen büyüme mekanizmasında olaylar taneciklerin yüzey yük yoğunluklarının değişimine bağlı olarak açıklanmaktadır. Buna göre, ilk adımda silikalit-1 yapısında olduğu kabul edilen (Leuven grubunun nano plakalar olarak adlandırdığı) küçük

tanecikler büyüyen kristallerle çarpışmakta ve zayıf olarak kristal yüzeyine tutunmaktadır (A adımı-Şekil 2.8). Taneciklerin yüzey alanlarında önemli bir değişiklik olmadığı için yük yoğunlukları da değişmemektedir. İkinci adımda ise, yüzeye tutunan taneciklerin hizalanmaları ile birlikte iki tanecik birleşmektedir (B1 veya B2 adımı- Şekil 2.8). Bu adımda, birleşen taneciklerin toplam yüzey alanları azalmaktadır. Kaybolan yüzeylere ait olan yükler taneciklerin yüzey yük yoğunluğunun artmasına (B1 adımı) ya da fazla yükün (veya hidroksil gruplarının) çözeltiye bırakılması ile pH'ın artmasına (B2 adımı) sebep olmaktadır. B3 adımı ise alkalinitenin çok düşük olduğu durumlarda, taneciklerin hem birbirlerine hem de büyüyen kristallere tutundukları fakat kristal büyümesinin gerçekleşmediği durumu göstermektedir.

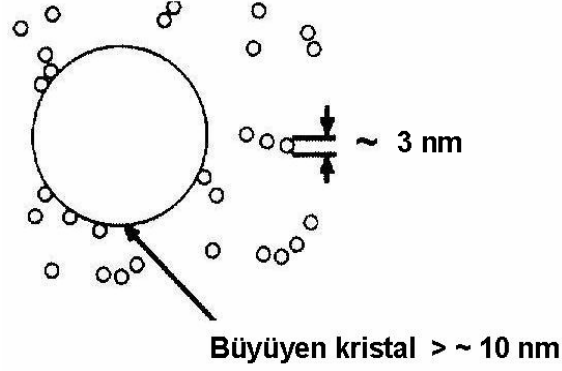
Derjaguin-Landau ve Verwey-Overbeek (DLVO) teorisinden yola çıkarak yapılan hesaplamalar yardımıyla nano taneciklerin kristal yüzeyine difüzyonları ve onu takip eden silika-silika kondenzasyon reaksiyonu sonucu yüzeye tutunmalarının mümkün olup olmadığının araştırıldığı üç çalışmanın her birinde farklı sonuçlara ulaşılmıştır. Bu çalışmalarda, difüze olan taneciklerin (nano plakaların) aralarındaki itme kuvvetini yenmeye yetecek enerjiye sahip olup yüzeye tutunabilmeleri olasılığı ile çözeltinin kristal yüzeyi yakınında yarattığı enerji bariyerinin agregasyona engel olma olasılığı değerlendirilmeye çalışılmıştır.

Kirschhock v.ç.a. (1999b) tarafından, tanecikler arasındaki mesafeler göz önüne alınarak hesaplanan enerji bariyerinin oda sıcaklığında itme yönünde olduğu, ancak sıcaklığın yükseltilmesiyle çekme kuvveti şekline dönüştüğü ileri sürülmüştür. XRS analizlerindeki şiddetlerin değişimlerinden yola çıkılarak önerilen mekanizmaya göre, agregasyona uğrayan nano plakalardan tabletlerin, tabletlerden tek boyutta yeniden agregasyon ile ara yapıların, ara yapıların üç boyutta agregasyonu ile de büyük taneciklerin oluştuğu iddia edilmiştir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9: Leuven Grubunun Önerisine Göre Nano Plakaların Agregasyonu ile Silikalit-1 Kristallerinin Oluşumu (Kirschhock v.ç.a., 1999c)

Schoeman'ın (1998) hesaplamaları ise enerji bariyerinin her zaman "itme" şeklinde olduğunu ve artan kristal boyutu ile de arttığını öngörmüştür. Büyümenin Şekil 2.10'da gösterildiği gibi küçük taneciklerin (nano plakaların) büyüyen kristallere eklenmesi yoluyla gerçekleşmeyeceğinin söylendiği çalışmada, çözeltiden silika türlerinin büyüyen kristallere eklenmesinin büyüme mekanizmasının tarifi için daha uygun olduğu iddia edilmiştir.

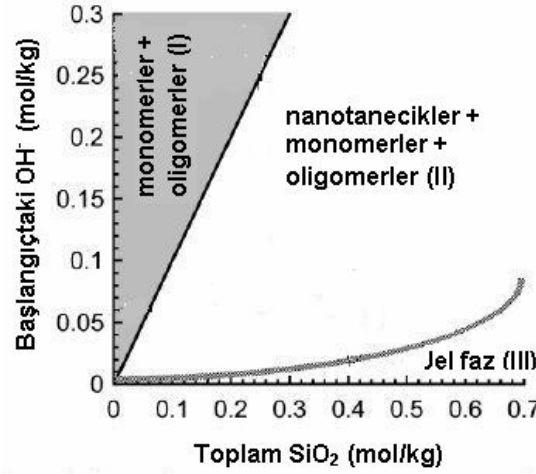


Şekil 2.10: Schoeman'a Göre Olanaksız Olan Büyüme Mekanizması (1998)

Son çalışmada ise, enerji bariyerinin itme şeklinde olduğuna, fakat nano plakaların belirli bir kısmının bu bariyeri difüzyonla aşmaya yetecek enerjiye sahip olduklarına işaret edilmiştir. Kristal yüzeyine tutunabilecekleri için de büyümenin bu plakaların kristal yüzeyine eklenmeleri ile meydana gelebileceği ileri sürülmüştür (Nikolakis v.ç.a., 2000).

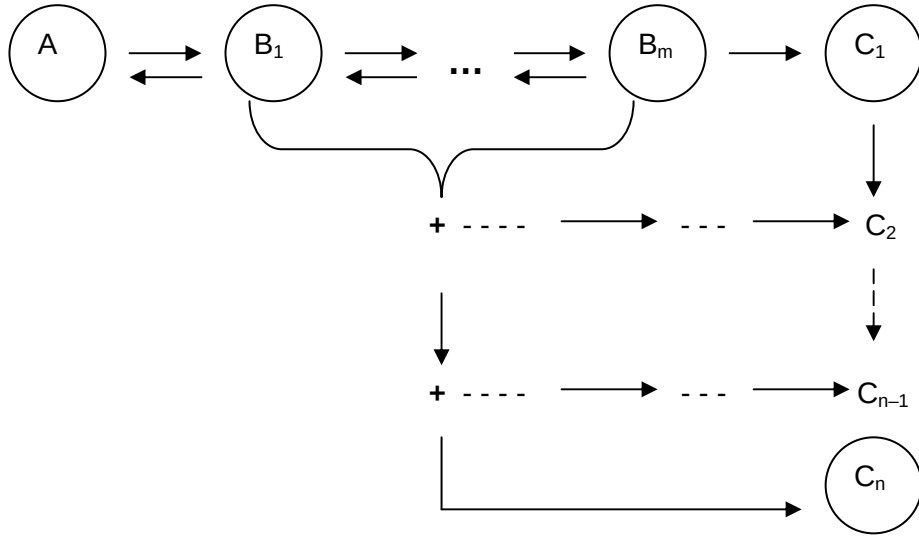
Fedeyko v.ç.a. (2004) silika taneciklerinin bazik çözelti içinde kendiliğinden oluştuğunu ve silika-tetra alkil amonyum (TAA) çözeltileri için kritik bir agregasyon konsantrasyonu ($\text{SiO}_2/\text{OH}=1:1$) olduğunu bildirmiştir. İncelemeler sonunda, tespit edilen kritik konsantrasyonun TAA katyonunun cinsinden bağımsız olup sadece alkalinite ile değiştiği belirlenmiştir. Kritik konsantrasyonun üzerinde silika monomerlerinin ve oligomerlerinin tersinir olarak kendiliğinden nano taneciklere dönüştüğü de gözlenmiştir (Fedeyko v.ç.a., 2005) (Şekil 2.11). Yapılan modelleme çalışmaları sonunda taneciklerin, merkezde silikanın, kabukta da TAA'nın bulunduğu çekirdek-kabuk yapıları şeklinde oluştuğu ve bu yapıların silikalit-1'e benzemediği ileri sürülmüştür.

Yakın zamanda yapılan başka bir çalışmada ise, kendiliğinden oluşan silika-TAA nano taneciklerinin yüksek sıcaklıklarda (343-363 K) yapılarındaki ve kompozisyonlarındaki değişimler incelenmiştir (Rimer v.ç.a., 2005). Sonuçlara göre, büyüme hızının sıcaklığa ve pH'a bağlı olduğu anlaşılmıştır. Çalışmada SAXS ve SANS ile incelenen taneciklerin yapılarının daha önce önerildiği gibi silika çekirdek-TPA kabuk şeklinde olduğunun doğrulandığı bildirilmiştir. Analizlerin değerlendirilmesi sonucunda, başlangıçta belirli şekle sahip olmayan bu taneciklerin, sıcaklığın yükseltilmesiyle Ostwald olgunlaşma mekanizması uyarınca büyüdükleri ve küre şeklini aldıkları öne sürülmüştür. TPA^+ katyonunun nanotaneciklerin çekirdeğine girmeye başlaması ile de taneciklerin zeolit yapısına benzemeye başladıkları iddia edilmiştir.



Şekil 2.11: Çözünebilir Silika için Yüksek pH Koşullarında Faz Diyagramı (Fedeyko v.ç.a., 2005)

Davis v.ç.a. (2006) ise aynı çalışmayı sentez çözeltisini oda sıcaklığında yaklaşık bir sene, küçük açılı x-ışını saçılımı (SAXS), AFM, TEM ve DLS ile izleyerek gerçekleştirmiştir. SAXS ve TEM sonuçlarına dayanılarak, sentez boyunca 3 farklı popülasyonun oluştuğu bildirilmiştir. Bunlardan ilkinin amorf yapıdaki tanecikler (A) olduğu ve büyümeye katkıda bulunmadıkları ileri sürülmüştür. İkincisinin, A popülasyonunun m tane adımla değişime uğraması sonucu oluşan ara üniteler (B1-Bm) olduğu ve bu ünitelerin yapılarının 1. adımdan m. adıma ilerledikçe zeolitinkine benzemeye başladığı öne sürülmüştür. Ayrıca, bu ünitelerin silikalit-1 çekirdekleri olmadıkları halde kristal büyümesine “eklenme” şeklinde katkıda bulundukları iddia edilmektedir. Üçüncü ve son popülasyonu da çekirdekler ve büyüyen kristaller (C1-Cn) oluşturur. Yapılan simülasyon çalışmaları ile deneysel sonuçların açıklanmasında kullanılacak model oluşturulmuştur. Buna göre çekirdeklere eklenerek kristallerin büyümesine en çok 3–5 nm boyutundaki B1 ünitelerinin katkıda bulunduğu öne sürülmüştür. Önerilen mekanizmaya göre yeni oluşan her bir ünitenin konsantrasyonu bir öncekinden daha azdır. Mekanizma Şekil 2.12’de gösterilmiştir.



Şekil 2.12: Davis v.ç.a.'nın Çekirdeklenme ve Büyüme Mekanizması Önerisi (2006)

Tüm çalışmaların sonuçları değerlendirildiğinde, ne taneciklerin yapısı ile, ne de çekirdeklenme ve kristal büyümesi süreçleri ile ilgili olarak fikir birliğine varılabildiği görülmektedir. Bu olayların açıklanması ve yapıların aydınlatılması sentezin denetlenebilmesini mümkün kılacağı için çok önemlidir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Silikalit-1 Sentezi

Kolloidal boyutta silikalit-1 sentezinin detaylı olarak incelendiği çalışmada silika kaynağı olarak tetra etil orto siloksan (TEOS, Merck %98), alkali kaynağı ve organik yapı yönlendirici olarak tetrapropil amonyum hidroksit (TPAOH, Fluka %20' lik sulu çözelti) ve suyun gerekli olduğu tüm işlemlerde deiyonize su kullanılmıştır.

Araştırma için seçilen molar bileşimler Tablo 3.1'de verilmiştir. Deneylere öncelikle literatürde en fazla çalışma yapılan R3 bileşimi ile başlanmış, bu bileşim ile ilgili olarak yayınlanmış sonuçlardan da yararlanılması amaçlanmıştır. Diğer bileşimler de, hem TPAOH, hem de su miktarlarının sentez sistemi üzerine etkilerinin incelenmesine elverecek şekilde seçilmiştir.

Tablo 3.1: Sentez Bileşimleri

Bileşim			TPAOH (mol)			TEOS (mol)	H ₂ O (mol)	
R1	R2	R3	3	6	9	25	480	
R7	R8	R9	3	6	9	25	1500	
R10	R11	9			25	3000	5000	

Sentez çözeltisi, öncelikle suyun TPAOH ile karıştırılması ve kuvvetli karıştırılan bu çözeltiye TEOS'un eklenmesi ile hazırlanmıştır. TEOS'un hidrolizi için 24 saat çalkalayıcıda tutulan çözelti, hidroliz sonunda toz ve benzeri kirleticileri uzaklaştırmak için 100 nm'lik membran filtreden (Millipore, PVDF) süzülmüştür. Sentezler, polipropilen erlenler içinde, sıcaklığı 373 K'de tutulan yağ banyosunda gerçekleştirilmiştir. Hidroliz sonucu oluşan etanolün sisteme geri dönmesinin sağlanması için erlenlere geri soğutucu takılmıştır.

Sentez sırasında belirlenen kritik saatlerde alınan çözelti örneklerindeki katı fazın sıvıdan ayrılıp katı halde elde edilmesi için, tanecik boyutuna göre, Beckman Coulter marka Avanti J25-I model santrifüj (25.000 rpm/75.600 x G) ve/veya Optima

L-100 XP model ultrasantrifüj (100.000 rpm/802.600 x G) cihazlarından yararlanılmıştır. Tanecikleri ayırmak için gereken santrifüj süresi, 3.1 numaralı eşitlikte verildiği gibi rotora ait sürtünme faktörünün (k) (tablolardan bakılır) tanecik için hesaplanan sedimentasyon katsayısına (s) bölünmesiyle bulunmuştur (Ralston, 1993).

$$t_s = k / s \quad (3.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte, t_s taneciği ayırmak için gereken süreyi (saat), k rotorun verimlilik faktörünü, s ise sedimentasyon katsayısını göstermektedir. Sedimentasyon katsayısını taneciğin boyutu ve yoğunluğu ile taneciğin bulunduğu sıvı ortamın yoğunluğu ve viskozitesi etkilemektedir. Aradaki ilişki aşağıda, 3.2 numaralı eşitlikte verilmiştir (Ralston, 1993).

$$s = \frac{2 (\rho_p - \rho_s)}{9 \mu_s} r_p^2 \quad (3.2)$$

Eşitlikte geçen semboller aşağıda tanımlanmıştır:

s: Sedimentasyon katsayısı (saniye)

r_p : Taneciğin yarıçapı (m)

ρ_p : Taneciğin yoğunluğu (kg/m^3)

ρ_s : Çözelti yoğunluğu (kg/m^3)

μ_s : Çözelti viskozitesi (Pa.s)

Santrifüj süresi hesaplanırken, ölçümlerde elde edilen tanecik boyutu dağılım grafiklerinde yer alan en küçük taneciğin boyutu esas alınmıştır. Hesaplamaların detayı Ek A'da verilmiştir.

Birinci santrifüj işleminden sonra santrifüj tüpünün dibinde pelet halinde toplanan katı, üzerine su eklenerek ultrasonik banyoda dağıtılmış ve ikinci defa santrifüjlenmiştir. Bu prosedürün ardından, elde edilen katı örnek 12 saat boyunca 323 K'de etüvde tutulmuş, daha sonra da nem dengesine ulaşması için 16 saat doymuş NH_4Cl çözeltisi içeren desikatörde bekletilmiştir. Katı örnekler çeşitli analizler için hassas şekilde öğütülmüş ve ince toz haline getirilmiştir.

Değişen sentez koşullarının verim (g katı/ g çözelti) üzerine etkilerinin araştırılması için, kritik zamanlarda seçilen örnekler, hesaplanan sürelerde, uygun santrifüj cihazında ayrılmıştır. Yukarıda bahsedilen prosedürle elde edilen katı tartılmış ve başlangıçta tartımı alınmış olan ana çözeltinin gramı başına kaç g katı ele geçtiği hesaplanmıştır.

3.2 Karakterizasyon Yöntemleri

3.2.1 Boyut analizi

Tanecik boyutunun ve tanecik boyutu dağılımlarının zamanla değişiminin tespiti için dinamik ışık saçılımı yöntemi ile çalışan Malvern Zetasizer 3000 HPPS ($\theta=90^\circ$) ve “geri saçılım” tekniği ile çalışan Malvern Nano-S ($\theta=173^\circ$) cihazları kullanılmıştır. Tanecik boyutu deneyleri sentezin başından itibaren iki saatte bir sentez çözeltisinden alınan örneklerin 298 K’e soğutularak analiz edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Sentezin ilerleyen saatlerinde artan tanecik konsantrasyonunun sebep olduğu “çoklu saçılma” dan etkilenmemek için alınan örnekler seyreltilmiştir. Seyreltmenin derecesine birbirini takip eden seyreltmeler sonrasında yapılan analizlerin tekrarlanabilirliğine bakılarak karar verilmiştir.

Dinamik ışık saçılımında (DLS), başka bir deyişle foton korelasyon spektroskopisinde (PCS), tek bir dalga boyundan oluşan lazer ışını kullanılır. Tanecik boyutu ölçülmek istenen örnek, uygun bir konsantrasyonda, bir sıvı içerisinde dağıtılır. Işın demeti, hazırlanan örneğin üzerine gönderilir. Taneciklerin belirli bir açıda (genellikle 90° veya 173°) saçtığı ışık dedektör tarafından toplanır. Dedektör çıkışında bulunan korelatör ile, saçılımın şiddetine ait korelasyon fonksiyonundaki değişimden ortalama tanecik boyutu ve polidispersite indeksi bulunur. Bunun için kümülanant metodu kullanılır (Koppel, 1972). Metoda göre ölçümler sonucu bulunan korelasyon fonksiyonuna tek bir üstel fonksiyon uydurulur.

Yukarıda da belirtildiği gibi, örnek üzerine lazer ışın demeti gönderildiğinde, tanecikler ışını belirli açılarda saçılıma uğratırlar. Tanecikler Brownian hareketi yaptıkları için, saçılımın şiddeti ($I(t)$) zamanla değişir. Saçılımın şiddetindeki değişimin zamana bağlı olarak analizi ile taneciklerin hareketleri hakkında bilgi edinilir. PCS deneyinde, zaman analizi bir korelatör tarafından yapılır. Korelatör, 3.3 numaralı eşitlikte gösterilen otokorelasyon fonksiyonunu ($G_2(\tau)$) oluşturur. Bu korelasyon fonksiyonu sadece zamandaki (τ) artımlara bağlı olup; t’den bağımsızdır (ISO 13321).

$$G_2(\tau)=[I(t)*I(t+\tau)]_{\text{ortalama}} \quad (3.3)$$

Çok sayıda monodispers taneciğin Brownian hareketi yaptığı ölçüm hacmi göz önüne alındığında ise, $G_2(\tau)$ τ ’ya bağlı azalan üstel bir fonksiyon (decay function) halini alır (Eşitlik 3.4).

$$G_2(\tau)=A[1+B.\exp(-2\Gamma\tau)] \quad (3.4)$$

Eşitlikteki A zamandan bağımsız, B ise cihaza bağlı ve birimsiz sabitleri göstermektedir. Γ azalma hızını temsil eder ve Brownian hareketi yapan küresel taneciklerin difüzyon katsayısının (D) bulunmasında kullanır (Eşitlik 3.5).

$$\Gamma = Dq^2 \quad (3.5)$$

Eşitlikteki q saçılım vektörüdür ve aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$q = [4\pi n \sin (\theta/2)]/\lambda_0 \quad (3.6)$$

Burada, n sıvının kırınım indeksini, λ_0 kullanılan lazer ışınının dalga boyunu, θ saçılma açısını göstermektedir.

Polidispers örnekler göz önüne alındığında ise korelasyon fonksiyonu aşağıdaki şekli alır:

$$G_2(\tau) = A[1 + B.g_1(\tau)^2] \quad (3.7)$$

Eşitlikteki $g_1(\tau)$ azalan üstel fonksiyonların tümünün toplamını ifade eder. A ve B ise sabitlerdir.

PCS yöntemi ile tanecik boyutu hesabı doğrudan yapılmaz. 3.5 no'lu eşitlikten hesaplanan difüzyon katsayısı ile taneciğin çapı arasındaki ilişkiyi veren Stokes-Einstein eşitliği kullanılır ve 3.8 numaralı eşitlikte gösterildiği gibi hesaplanır (ISO 13321).

$$d(H) = kT / 3\pi\eta D \quad (3.8)$$

Eşitlikte geçen semboller aşağıda tanımlanmıştır:

$d(H)$ = Hidrodinamik çap (m)

D = Difüzyon katsayısı (m^2/s)

k = Boltzman sabiti (J/K)

T = Mutlak sıcaklık (K)

η = Viskozite (Pa.s)

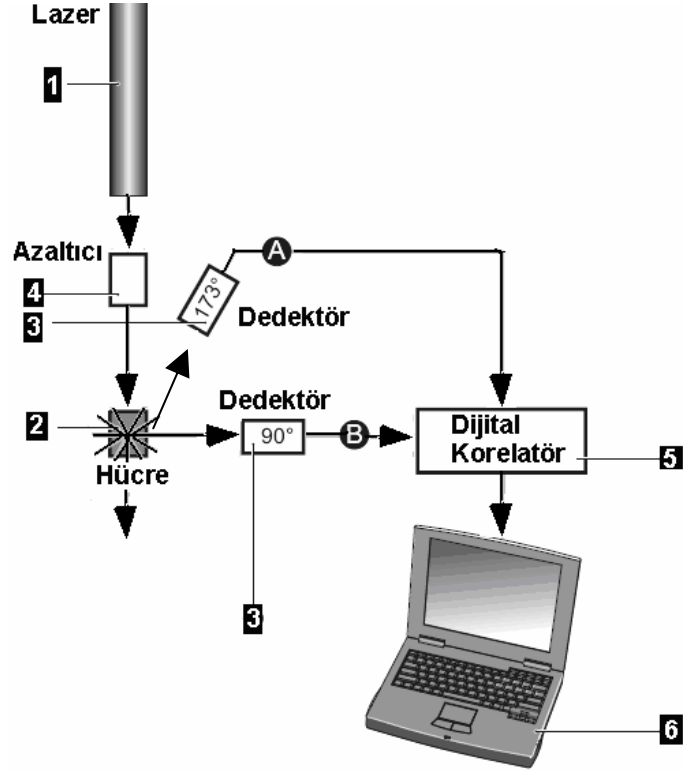
Burada bulunan boyut tanecik sıvı bir ortamda bulunduğu ve sıvı molekülleri ile etkileşim halinde olduğu için hidrodinamik çap olarak adlandırılır.

Tanecik dağılımının genişliğinin göstergesi olan, birimsiz polidispersite indeksi (PI) ise aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$PI = \sigma^2 / 2\Gamma^2 \quad (3.9)$$

Eşitlikteki σ standart sapmayı göstermektedir.

Tipik bir DLS sistemi ve onu oluşturan 6 ana parça Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Tipik Bir Dinamik Işık Saçılımı Cihazının Yapısı

DLS ile tanecik boyutu ölçen sistemlerde çoğunlukla dalga boyu 632.8 nm olan monokromatik Helyum-Neon lazer ışını kullanılmaktadır (ISO 13321). Lazerin gücü genellikle 2 mW ile 5 mW arasında değişir. Bunun dışında güçleri 15 mW ile 25 mW arasında değişen ve dalga boyu 488 nm veya 514.5 nm olan He-Ne ya da Argon-iyon lazerleri tercih edilebilir (ISO 13321).

Lazer ışını örneğin bulunduğu hücre üzerine mercekler yardımıyla odaklanır. Gönderilen ışının büyük bir kısmı örnekten geçerken, bir kısmı da saçılır. Dedektör saçılan ışınları uygun optik sayesinde belirli bir açıda (genellikle 90° veya 173°’de) toplar. Bazı cihazlarda optik sistemler hareketli bir gonyometre kolunun üzerine tutturulmuştur. Böylece saçılan ışının toplandığı açı değiştirilebilir. Dedektörün topladığı sinyal büyütüldükten sonra dijital olarak korelatör ünitesine beslenir. Korelatör ünitesi de yukarıda anlatılan şekilde otokorelasyon fonksiyonunu oluşturur.

Başta da belirtildiği gibi, bu çalışmada, saçılan ışınları 90°’de toplayan bir dedektöre sahip olan Zetasizer 3000 cihazı ile 173°’de toplayan bir dedektöre sahip olan Nano S cihazı kullanılmıştır. 173°’deki saçılım geri saçılım (backscatter) olarak isimlendirilir. İki cihaz da gücü 4 mW, dalga boyu 632.8 nm olan Helyum-Neon lazer

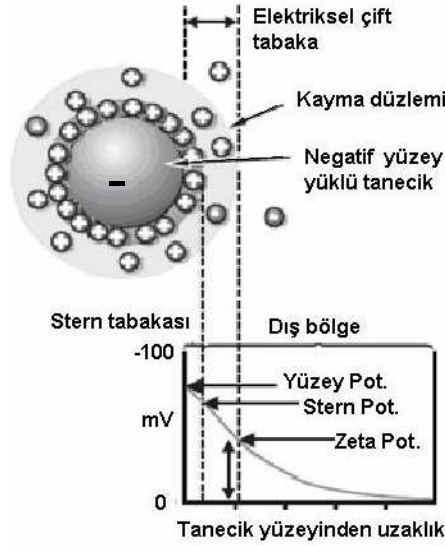
kullanılmaktadır. DLS tekniği mikronaltı taneciklerin boyut ölçümünde en çok kullanılan teknik olmasına rağmen sınırlamaları da vardır. Yapılan boyut ölçümünün doğru olabilmesi için, örneğin konsantrasyonunun dedektör için yeterli sinyali sağlayacak düzeyde olması gerekir. Aksi takdirde ölçümün doğruluğundan söz edilemez. Geri saçılım tekniği, bu konsantrasyon sınırlamasını büyük ölçüde ortadan kaldırmıştır. Bu çalışmada tanecik konsantrasyonunun az olduğu sentezin ilk saatlerindeki boyut ölçümünde ve suyun fazla olduğu bileşimlerin boyut ölçümlerinde Zetasizer 3000 ile analiz yapılması olanaksız olmuştur. Çünkü ölçüm zamanları çok uzamış (örnek olarak 1 saat) ve korelasyondan söz edilememiştir. Nano S kullanıldığında ise geri saçılımın etkisi fark edilmiş ve tekrar edilebilir sonuçlar alınmıştır.

3.2.2 Zeta potansiyeli ve pH ölçümü

Taneciklerin yüzey yük yoğunluğunu gösteren zeta potansiyelinin zamanla değişiminin izlenmesi için, sentez çözeltisinden iki saatte bir alınan örnekler Malvern Zetasizer 3000 HPPS cihazı ile 298 K'de analiz edilmiştir.

Literatürde zeta potansiyelinin tarifini ve önemini anlamak için kolloidal tanecikler arasındaki etkileşimlere bakılmıştır. Sulu kolloidal çözeltiler içinde bulunan tanecikler elektriksel yük taşırlar. Bu yüklerin kaynağı, taneciğin ve bulunduğu ortamın yapısına bağlı olarak çeşitlilik gösterir. Yüzey yüklerini oluşturan en önemli mekanizmalar olarak yüzey gruplarının iyonizasyonu, çözünme ve yüklü türlerin adsorpsiyonu gösterilebilir. Taneciğin yüzeyi üzerinde yük oluşması, taneciğin etrafındaki iyonların dağılımını etkileyerek yüzeye yakın yerlerde zıt yüklerin toplanmasına sebep olur. Bu nedenle bir taneciğin etrafında Şekil 3.2'de gösterildiği gibi “elektriksel çift tabaka” oluşur.

Elektriksel çift tabaka iki bölüm içerir: birincisi içteki bölge olan ve iyonların kuvvetlice bağlı olduğu “Stern tabakası”, ikincisi ise iyonların daha zayıf tutunduğu ve difüze olduğu “dıştaki bölge”dir. Burada, tanecikler ile iyonların tek bir tanecikmiş gibi hareket ettikleri hayali bir sınır bulunur. Bu sınırın içinde, iyonlar, herhangi bir nedenle hareket eden taneciklerle beraber hareket ederken, sınırın dışında tanecikten bağımsızdırlar. İşte bu sınır “kayma düzlemi” olarak adlandırılır. Bu bölgede, her tanecik ve onunla ilişkili olan iyonlar, çözelti içinde tek bir birimmiş gibi hareket ederler. Zeta potansiyeli, bu birim ile etrafını saran ortam arasında bulunan potansiyeldir.



Şekil 3.2: Negatif Yüklü Tanecik ve Etrafında Oluşan Elektriksel Çift Tabaka

Zeta potansiyelinin değeri aynı zamanda kolloidal çözeltinin stabilitesi hakkında bilgi verir. Kolloidal taneciklerin stabilitesi, taneciklerin aralarındaki etkileşimin türü ve hızı ile değişir. Eğer süspansiyon içerisindeki tüm tanecikler büyük negatif ya da pozitif zeta potansiyeline sahiplerse birbirlerini iterler, aglomerasyon veya çökme meydana gelmez. Zeta potansiyeli düşük olduğunda tanecikleri birbirinden uzak tutmaya yeterli bir kuvvet bulunmaz ve aglomerasyon olur. Bu değer +/- 30mV olarak kabul edilir.

Zeta potansiyeli ölçümleri “elektroforesis” tekniğine dayanmaktadır. Buna göre sıvı faza bir elektrik alanı uygulandığında, sıvı içinde askıda bulunan yüklü tanecikler kendi yüklerine zıt yüklü olan elektroda doğru hareket ederler. Taneciğe etki eden viskoz kuvvetler bu harekete engel olmaya çalışırlar. Bu iki zıt kuvvet arasında denge sağlandığında, tanecikler sabit hızla hareket ederler. Bu hız şu faktörlere bağlıdır:

- Elektrik alanının gücü
- Ortamın dielektrik sabiti
- Ortamın viskozitesi
- Zeta potansiyeli

Bir elektrik alanı içerisinde bulunan taneciğin hızı “elektroforetik hareketliliği” ile ilgilidir. Bu bilgiye dayanarak Henry eşitliği yardımıyla taneciğin zeta potansiyeli hesaplanabilir (Hunter, 1982) (Eşitlik 3.10).

$$U_E = \frac{2\epsilon z f(ka)}{3\eta} \quad (3.10)$$

Yukarıdaki eşitlikte,

ζ : Zeta potansiyeli (mV)

U_E : Elektroforetik hareketlilik (m/s)

ϵ : Dielektrik sabiti (C/V)

η : Viskozite (Pa.s)

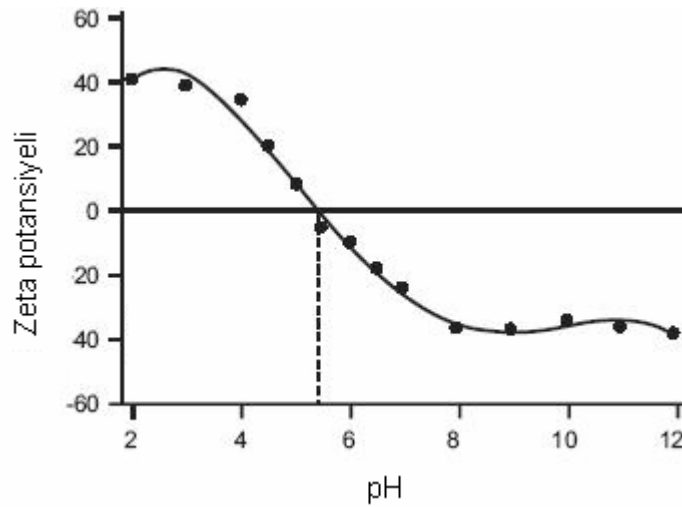
$f(ka)$: Henry fonksiyonu (Değeri 1.5 veya 1.0'dir)

$1/k$: Elektriksel çift tabaka kalınlığı (Debye uzunluğu) (m)

a : Tane yarıçapı (m) olarak adlandırılırlar.

Zeta potansiyeli değeri çözelti pH'ından çok etkilendiği için, verilerin pH ile birlikte sunulması gerekmektedir. Ayrıca pH değeri çözelti içindeki yükleri de gösterdiğinden sentez sırasındaki değişimi önemlidir. Bu sebeple, eş zamanlı olarak pH değişimi de izlenmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında Schott marka pH metre (Blueline 28 elektrod) kullanılarak yapılmıştır.

Zeta potansiyeli-pH etkileşimini açıklamak için silikalit örneği ele alınabilir. Silikalit suyun içinde dağıtılıp süspansiyon hazırlandığında çözeltinin içinde bulunan ve zeta potansiyeli negatif olan bir tanecik, çözeltiye alkali ilavesi (OH^-) ile daha fazla negatif yük kazanır. Asit ilavesinde (H^+) belirli bir noktada yükü nötr olur. Asit ilavesi devam ederse, pozitif yüklü olmaya başlar. Genelde, zeta potansiyeli değeri, pH yükseldikçe pozitif değerden negatif değere doğru değişim gösterir. Bu değişim sırasında belirli bir pH'ta değeri sıfıra eşit olur. Bu nokta "izoelektrik nokta" olarak isimlendirilir ve kolloidal sistemin stabilitesinin en düşük olduğu yeri işaret eder (Şekil 3.3). Bu noktada tanecikler yüksüz gibi davranırlar.

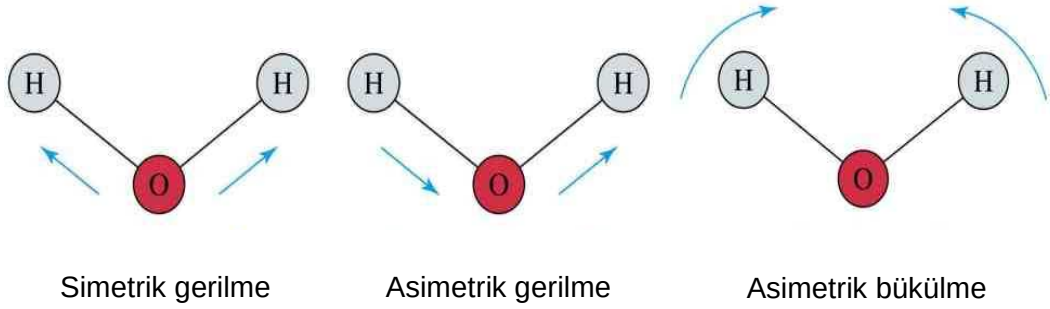


Şekil 3.3: Silikalitin Zeta Potansiyelinin pH ile Değişimi (Schoeman, 1994d)

3.2.3 Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Sentezlenen örneklerin FTIR analizleri Perkin-Elmer Spectrum One spektrofotometresinde gerçekleştirilmiştir. KBr pelet tekniği (~ %1 w/w) ile her seferinde eşit miktarda örnek kullanılarak hazırlanan pelet cihaza yerleştirilerek 350 – 4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında, geçirgenlik (transmitans) ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Infrared spektroskopisi, molekül içindeki bağların titreşim frekanslarını ölçerek fonksiyonel grupları tespit etmek için kullanılır. Bir molekül üzerine infrared ışını gönderildiğinde, molekülün yapısında bulunan titreşen bağların frekansı ile üzerine düşürülen ışının frekansı aynı ise molekül enerjiyi absorplar ve titreşim enerjisi artar. Böylece iki atomu bağlayan bağlar daha fazla gerilir ya da sıkışır. Absorplanan her bir frekansın belirli bir bağ hareketine karşı geldiği bilindiğinden molekülde hangi tür bağ hareketleri olduğu tespit edilir. Şekil 3.4'te suyun bağ hareketleri verilmiştir.



Şekil 3.4: Moleküllerin Bağ Titreşim Hareketleri

Infrared spektroskopisinin bu çalışma için önemi, Si-O-Si bağlarının titreşimlerinin ve silikalit-1 için karakteristik olan beşli halka (D5R) titreşimlerinin görülebilmesidir. Bunun yanı sıra, silanol bağlarının (SiOH) ve organik yapı yönlendiricinin (TPAOH) C-H bağlarının da gözlenmesi ile sentez boyunca çeşitli aşamalarda toplanan örneklerin yapıları hakkında daha detaylı bilgi edinilebilir.

3.2.4 X-ışını kırınım analizi (XRD)

Toz numunelerin kristal yapılarının ve kristalinitelerinin belirlenebilmesi için x-ışını kırınım analizleri Panaytical X'Pert MPD cihazında yapılmıştır. Taramalar 5-50° (2 θ) arasında, 0.0167°'lik artımlar verilerek gerçekleştirilmiştir. Cihaz 40 kV gerilimde ve 40mA akımda çalıştırılmış, ışın kaynağı olarak CuK α ($\lambda=1.5418$ Å) kullanılmıştır. Verilerin 3.11 numaralı eşitlikte verilen Bragg kanunu ile değerlendirilmesi

sonucunda kristal yapıya ait bilgiler hesaplanmaktadır. Örneklerin kristaliniteleri ise ASTM D3906-03'e göre hesaplanmıştır.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.11)$$

Eşitlikte λ kullanılan ışının dalga boyunu, θ kırınım açısını, d örneğin yapısındaki kristal düzlemleri arasındaki mesafeyi göstermektedir (Klug ve Alexander, 1974).

X- ışını kırınım analizinde elde edilen piklerin yerleri, şiddetleri, genişlikleri örneklerin yapıları ve nitelikleri ile ilgili önemli bilgiler içermektedir. Örneğin, piklerde ölçülebilen bir genişleme gözlemlendiğinde, Scherrer eşitliği ile ortalama kristal boyutu tayin edilebilmektedir. Scherrer eşitliği (Klug ve Alexander, 1974) aşağıda verilmiştir:

$$L = K \lambda / (\beta \cos\theta) \quad (3.12)$$

Eşitlikte, K katının yapısından ileri gelen bir sabit, λ kullanılan ışının dalga boyu, θ kırınım açısı ve L ise kristal boyutudur. Çalışmada nanometrik silikalit-1 örneklerinin X-ışını desenlerinde bulunan tüm kırınım piklerinde genişleme olmaktadır. Bunların arasından şiddeti en yüksek olan kırınım piki seçilmiştir. Bunun sebebi, pikin yarı yüksekliğindeki genişlik değerinin (FWHM) şiddeti en fazla olan kırınım piki için daha kolay ve hassas okunabilmesidir. Bu değerden, cihazın neden olduğu genişlemenin çıkarılmasıyla β hesaplanır. Çalışmalarda hesaplamalar bu eşitliği esas alan X'Pert Data Viewer yazılımı ile yapılmıştır.

3.2.5 Termogravimetrik analiz (TGA)

Örneklere Shimadzu TGA 50 cihazında termogravimetrik analiz yapılarak ağırlık kayıpları incelenmiştir. Bunun için, sıcaklık, oksijen akışı (hacimsel debi: $5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) altında dakikada 10K artırılarak 923K'e çıkarılmıştır. Literatürdeki bilgilere göre (Ardal, 1994), 288-373K (1. sıcaklık bölgesi) arasındaki ağırlık kayıpları nemi, 373-473 K (2. sıcaklık bölgesi) arasındaki kayıplar jel fazdaki TPA'yı, 473-573K (3. sıcaklık bölgesi) arasındaki kayıplar kristallerin dış yüzeyindeki (kabuk şeklinde) TPA'yı işaret etmektedir. Yapı oluşumunun habercisi olan kayıplar (zeolit kanalları içindeki TPA çıkışı) 573-723K (4. sıcaklık bölgesi) arasında meydana gelmektedir. Son olarak, 723K'in (5. sıcaklık bölgesi) üstündeki ağırlık kayıpları da yapıda bulunan kusurlu yerlerdeki (defekt merkezlerde) organik katyonun varlığını göstermektedir. Bahsedilen sıcaklık aralıklarının bir miktar ötelenmesi beklenebilir. Tüm bu bilgilerden yola çıkılarak ağırlık kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklardan, organik yönlendirici katyonun sentezin değişik aşamalarındaki konumunun tespitine

ve çekirdeklenme ve kristal büyümesi mekanizmalarına ilişkin bilgi edinilmesine çalışılmıştır.

3.2.6 Yoğunluk tayini

Örneklerin yoğunluklarının belirlenmesi için Quantachrome Ultrapycnometer 1000 cihazı kullanılmıştır. Cihaz ile katıların hacmi ve yoğunluğu tespit edilebilmektedir. Hacmin bulunması için Arşimed'in akışkanların yer değiştirmesi prensibinden ve Boyle kanunundan yararlanılır (Ultra/Micro-Ultrapyc operating manual, Quantachrome, 2002). Yer değiştiren akışkan, en küçük gözeneklere bile kolaylıkla nüfuz edebilmeli ve inert olmalıdır. Bu sebeple, ölçümlerde, küçük atomik boyutu nedeniyle, genellikle Helyum gazı tercih edilir.

Ölçümlerden önce cihaz, hacmi ve yoğunluğu bilinen çelik küreler ile kalibre edilmiştir. Bu işlemden sonra, ölçüm hücresi cihaza yerleştirilerek boş tartım alınmıştır. Yoğunluğu ve hacmi bulunmak istenen örnek hücreye yerleştirilip ölçüm başlatılmıştır.

Ölçümler sırasında gaz basıncı 2.6 kPa'da sabit tutulmuştur. Analizler oda sıcaklığında yapılmıştır. Deney sırasında sıcaklığın değişmemesi için cihaza sıcaklık kontrollü su sirkülatörü bağlanmıştır. Yoğunluk değeri olarak arka arkaya yapılan beş ölçümün ortalaması alınarak, sonuçların tekrarlanabilirliği kontrol edilmiştir.

3.2.7 Azot adsorpsiyonu

Adsorpsiyon deneyleri Micromeritics ASAP 2010 cihazında 77 K'de gerçekleştirilmiştir. Azot adsorpsiyonu deneylerinden önce örneklerin kanallarını dolduran organik yapı yönlendirici TPA'nın uzaklaştırılması gerekmektedir. Çünkü gözenekleri dolduran TPA, azot gazının adsorpsiyonuna engel teşkil ederek gerçek kapasitenin bulunmasına mani olur. Bunun için örnekler oksidasyon işlemi uygulanmış ve organik molekül yakılarak uzaklaştırılmıştır. Oksidasyon için örnekler, sıcaklığı dakikada 2 K artırılan fırında, O₂ gazı akışı altında (hacimsel debi= 5×10^{-7} m³/s) 823 K'e ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Örnekler adsorpsiyondan önce de 2 saat boyunca 523 K'de aktive edilmiştir.

Analizler sonunda, BET yöntemi ile örneklerin yüzey alanları, t-plot yöntemi ile de mikrogözeneklerin alanları ve hacimleri belirlenmiştir. Örneklerin gözenek dağılımlarının belirlenmesinde DFT (Density Functional Theory) yönteminden yararlanılmıştır.

Brunauer, Emmett ve Teller'in geliştirdiği BET yöntemi ile adsorbanların yüzey alanları bulunur (Brunauer v.ç.a., 1938). Moleküllerin gözeneksiz adsorbanların ya

da mezo ve makro gözenekli adsorbanların yüzeyleri üzerinde tek bir tabaka olarak adsorplanmaları mümkün değildir. Brunauer, Emmett ve Teller Langmuir'in teorisini (Langmuir, 1918) çok tabakalı adsorpsiyon için geliştirmiştir. Çok tabakalı olarak gerçekleşen adsorpsiyon için geliştirilmiş olan model yardımıyla, daha sonra tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi ve adsorbanın yüzey alanı bulunabilmektedir (Lowell ve Shields, 1984).

Lippens ve De Boer (1965) tarafından geliştirilen t-plot metodu, malzemelerin dış yüzey alanının ve mikrogözenek hacminin belirlenmesinde kullanılır. Bunun için, adsorplanan hacme karşı adsorplanan tabakanın kalınlığı (statistical thickness, t) grafiğe geçirilir. Lippens ve De Boer (1965) gözeneksiz, silika yapısında adsorbanlar kullanarak bağıl basınç (P/P_0) karşı istatistiksel kalınlıkları bulmuştur. Hesaplamalarda bu değerler kullanılabileceği gibi, Halsey eşitliği (Halsey, 1952) ve bu çalışmada kullanılan Harkins-Jura eşitliği gibi yarı ampirik formüllerle de kalınlık hesabı yapılabilir (Harkins ve Jura, 1944). Dış yüzey alanının bulunması için adsorplanan adsorbanın hacmi, adsorplanan tabakanın istatistiksel kalınlığına bölünür.

DFT ise örneğin gözenek boyutunun dağılımını bulmak için kullanılan bir yöntemdir (Rouquerol, 1999). Yöntem, mikrogözenek ve mezogözenek içeren malzemelerin gözenek boyutlarının dağılımlarının analizi için geliştirilmiştir. Klasik termodinamik modellerden farklı olarak, DFT yönteminde gözeneklerin içinde hapsolmuş akışkanın davranımı moleküler seviyede tanımlanır. Böylece gazların moleküler özellikleri ile farklı boyutlardaki gözenekler içindeki adsorpsiyon özellikleri arasında bağlantı kurulmasına olanak sağlanır.

Gözenek boyutu dağılımının hesaplanması için, farklı gözenek boyutları ve gözenek geometrileri için model izoterm hesaplanır. Deneysel olarak bulunan izoterm ile farklı gözenek boyutları için hesaplanan izoterm karşılaştırılır. Deneysel izoterm en çok benzeyen model izoterminden gözenek boyutu dağılımı hesaplanır. Bu çalışmada gözenek boyutu dağılımları hesaplanırken gözenekler silindirik kabul edilmiştir.

3.2.8 Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)

Tüm bileşimlere ait son ürünler, Shimadzu 9500 J3 atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir. Burada DLS tekniği ile bulunan boyutların doğrulanması ve örneklerin morfolojik özelliklerinin anlaşılması amaçlanmıştır. Görüntülenecek örnekler, etanol içinde dağıtılmış ve örneğin boyutuna göre yeterli sürelerde

kariştırılmıştır. Daha sonra, çözeltiler çelik plakalar üzerine damlatılmış ve hava ortamında kurumaya bırakılmıştır.

AFM cihazı numune yüzeyi ve bir kola tutturulmuş uç arasında oluşan yüzey kuvvetlerine dayanarak görüntü oluşturur. Kullanılan keskin uç 1–2 mikron uzunluğunda ve 100 Å'dan daha küçük çaplıdır. Ucun yüzey üzerinde gezdirilmesi (tarama) sırasında incelenen yüzey ile uç arasında oluşan kuvvetler, kolun bulunduğru konumdan sapmasına sebep olur. Kolun sapmasının ölçülmesi ile yüzey topoğrafyası oluşturulur.

Atomik kuvvet mikroskobu ile 3 farklı şekilde çalışılabilir. Bunlardan birincisi “temas” tipi olarak adlandırılır. Bu yöntemde keskin uç yüzeye yumuşak bir fiziksel temasta bulunur ve kolun konumunda meydana gelen değışikler kaydedilir. Temasın olmadığı çalışma şeklinde ise kol numune yüzeyine yakın konumlarda titreşir. Yüzeydeki değışikliklere bağılı olarak kolun titreşim frekansında meydana gelen değışiklikler ölçölür. Son yöntem temasın olduğı yöntemle benzer. Farkı kolun yüzeye çok yakın bir konuma getirilerek numune yüzeyine yavaşça dokunması ve vurmasıdır (Cohen ve Lighthbody, 1999). Bu çalışmadaki ölçümler uç ile numune arasında temasın olmadığı yöntem ile yapılmıştır.

3.2.9 Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

R3 bileşimi kullanılarak yapılan sentezin, daha önce belirlenmiş olan kritik saatlerinde toplanmış olan örnekler geçirimli elektron mikroskopisi ile görüntölennmiştir. Analizler Max-Planck Enstitüsü'nde (Mülheim, Almanya) Hitachi H2000 cihazında yaptırılmıştır.

Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), nano boyuttaki malzemelerin iç yapısının araştırılmasında kullanılan önemli tekniklerden biridir (Williams ve Carter, 1996). Yöntemde, elektron demeti mercekler yardımıyla örnek üzerine odaklanır. Yüksek enerjili elektronlar örnek içindeki atomlarla etkileşirler. Bu etkileşim sonucu oluşan karakteristik saçılmalar örneğın yapısı hakkında bilgi verir.

TEM'de taramalı elektron mikroskobunun (SEM)'in aksine gönderilen elektronlar örneğın içinden geçtiğı için çözünürlük daha yüksektir. Bunun sayesinde SEM ile boyutu 10 mikron ile 200 Å arasında olan örnekler incelenebilirken TEM ile incelenen boyut 20 Å seviyelerine kadar inebilir.

TEM ile incelenen örneğın yapısı; boyutu, şekli ve örneğı oluşturan fazların dağılımı bulunabilir. Ayrıca örneğın kristal yapısı ve varsa yapıdaki gerilmeler ve kristal kusurları da tespit edilebilir.

3.2.10 Tanecik boyutu dağılımı analizleri

Taneciklere ait boyut dağılımı analizlerinde ışık şiddeti, hacim ve sayı dağılımları incelenmiştir. Bunun için, dağılımların sentezin başından sonuna kadar zamanla değişimleri takip edilmiştir. Böylece hem taneciklerin karakterinin hem de dağılımlardaki değişimlerin gözlenmesi hedeflenmiştir. Tanecik boyutu analizlerinde, belirli bir tanecik boyutu aralığında daha fazla sayıda veri kaydedilebildiği için Nano-S cihazının verileri kullanılmıştır.

PCS ölçümlerinden elde edilen korelasyon fonksiyonuna kümülan yönteminde olduğu gibi tek bir üstel fonksiyon yerine birden çok fonksiyon uydurulursa taneciklerin boyut dağılımları bulunabilir. En çok kullanılan yöntemler negatif olmayan en küçük kareler metodu (NNLS) (Lawson ve Hanson, 1974) ve CONTIN (Provencher, 1982) yöntemleridir.

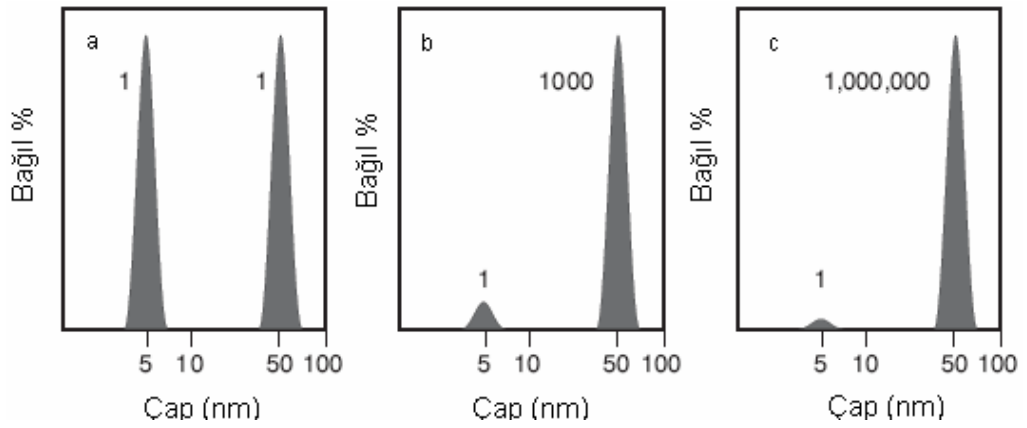
Bu yöntemler ile taneciklerin saçtıkları ışığın “şiddetine” göre boyut dağılımı bulunur. Işık şiddetine göre dağılım, dağılımı oluşturan taneciklerin saçtıkları toplam ışık şiddeti içinde, her boyut (ya da boyut aralığı) için, o boyuttaki (ya da boyut aralığındaki) taneciklerin saçılma uğrattıkları ışık şiddetinin yüzdesini gösterir. Işık şiddetine göre olan dağılımdan tanecik hacmine ve sayısına göre olan dağılımlar hesaplanabilir. Tanecik hacmine göre olan dağılım, dağılımı oluşturan taneciklerin toplam hacimleri içinde, her boyut (ya da boyut aralığı) için, o boyuttaki (ya da boyut aralığındaki) taneciklerin hacimlerinin yüzdesini gösterir. Mie teorisi ile optik özellikleri bilinen taneciklerin ışık şiddeti dağılımları hacim dağılımlarına çevrilebilir. Mie küresel taneciklerin saçtığı ışığı nicel olarak formüle etmiştir (Shaw, 1992). Buna göre, çeşitli açılarda saçılan ışığın şiddeti taneciklerin kırınım indeksi ile bulundukları ortamın kırınım indeksinin oranına ve x parametresine bağlıdır. x parametresi ise aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$x = 2\pi r_p / \lambda \quad (3.13)$$

Eşitlikte r_p taneciğin yarıçapını, λ ise taneciğin alanını göstermektedir. Hacme göre dağılımdan da sayıca dağılıma geçmek mümkündür. Sayıca dağılım, dağılımı oluşturan taneciklerin toplam sayıları içinde, her boyut (ya da boyut aralığı) için, o boyuttaki (ya da boyut aralığındaki) taneciklerin sayılarının yüzdesini gösterir. PCS'deki tüm hesaplamalarda taneciklerin küre şeklinde olduğu varsayıldığı için kürenin hacminden faydalanılır. Aksi takdirde düzeltme yapılır.

Üç dağılımın arasındaki farkın açıklanması için ortalama boyutları 5 nm ve 50 nm olan, küre şeklindeki eşit sayıda taneciklerden oluşan iki popülasyon içeren bir

örneği ele alalım. Böyle bir örnek için elde edilen sayıca dağılım sonuçlarında, iki popülasyon için elde edilen pikler eşit alanlara sahip olacaktır (Şekil 3.5(a)). Hacimce dağılıma geçmek için kürenin hacmi (kürenin hacmi= $4/3\pi(r)^3$) kullanılır. Yapılan hesaplardan bulunan hacim değerleri, tane boyutuna göre grafiğe geçirildiğinde ortalama boyutu 50 nm olan taneciklerin alan yüzdesinin, 5 nm'lik taneciklerinkinden 1000 kat fazla olduğu (Şekil 3.5(b)) görülür. Işık şiddeti-boyut grafiklerinde ise alanların yüzdelerinin farkı çok daha büyüktür çünkü Rayleigh yaklaşımına göre tanecikler gelen ışını çaplarının 6. kuvveti ile doğru orantılı olarak saçılıma uğrattırılar (Shaw, 1992). Böylece 50 nm'lik taneciklerin saçtıkları ışığın şiddeti 5 nm'lik taneciklerin saçtığına 1.000.000 katı olur (Şekil 3.5(c)).



Şekil 3.5: Tanecik Boyutu ile (a) Sayı, (b) Hacim, (c) Işık Şiddeti Dağılımlarının Değişimi

Bu durumda, sadece ışık şiddeti dağılımları göz önüne alındığında, çok az sayıda, safsızlık sayılabilecek büyük tanecik bile çok sayıda küçük taneciğin saçtıkları ışıktan fazla ışık saçabilir ve elde edilen grafiklerde küçük taneciklerin görülmesini zorlaştırabilir. Bu gibi durumlarda, sayıca dağılımlara bakıldığında, büyüklerin sayıca yüzdesinin küçüklerin yanında fark edilmeyecek kadar az olduğu görülecektir.

Bu çalışmada, örneklerdeki tanecik boyutu dağılımlarının ışık şiddetine göre, hacimce ve sayıca incelenmesinin yanı sıra dağılımın karakteri hakkında da çalışma yapılmıştır. Hem dağılımların değişiminin, hem de monodispersliğinin anlaşılması için ışık şiddeti verileri kullanılarak Eşitlik 3.14 uyarınca varyasyon katsayısı hesaplanmıştır (Hunter, 1982).

$$\text{Varyasyon katsayısı} = \left[\exp(\ln^2 \sigma') - 1 \right]^{1/2} \quad (3.14)$$

Eşitlikteki σ' geometrik standart sapmayı göstermektedir. Geometrik standart sapma ise aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır (Hunter, 1982).

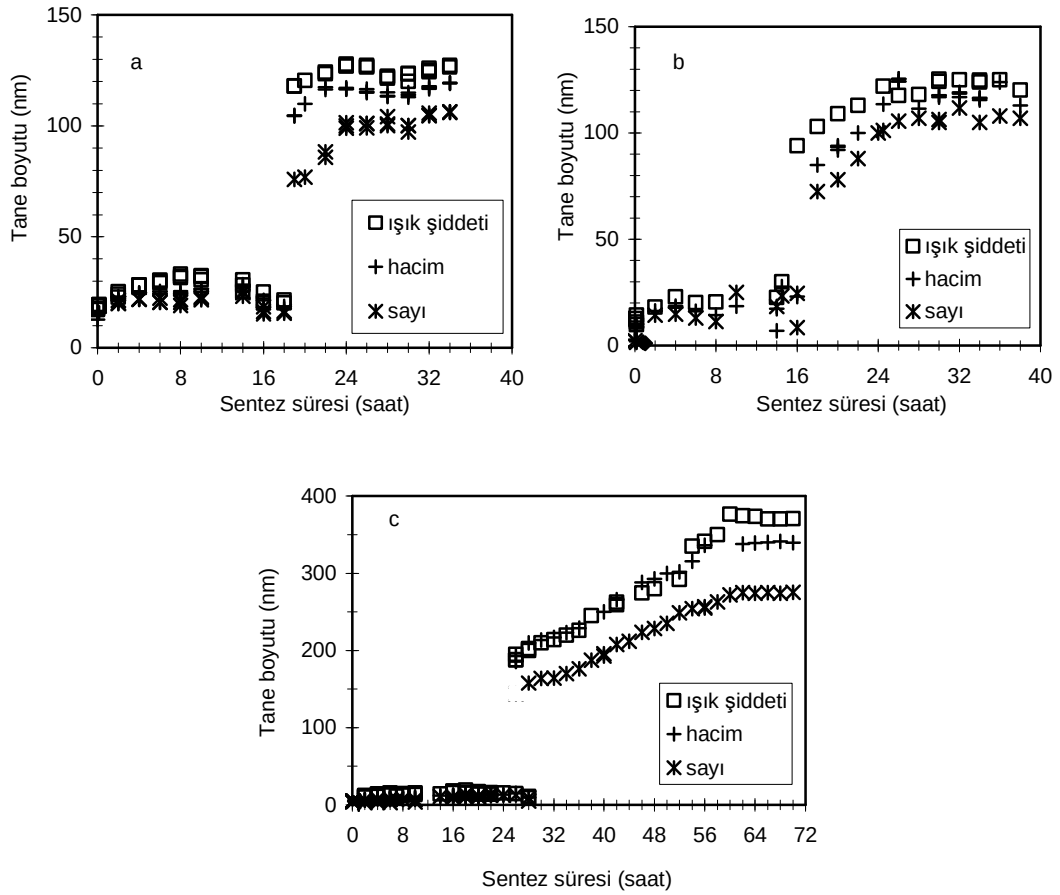
$$\sigma' = \exp \left(\sqrt{\ln \left(1 + \frac{\text{aritmetik standart sapma}^2}{\text{aritmetik orta}^2} \right)} \right) \quad (3.15)$$

Varyasyon katsayısı değerinin % 10'dan küçük olması durumunda dağılımın monodispers olduğu söylenmiştir (Hunter, 1982). Hesaplanan değerler bu açıdan da değerlendirilmiş ve zamanla dağılımın hangi yönde değiştiği araştırılmıştır.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 Tane Boyutu Analizleri

Silikalit-1 sentezinde tane boyutunun zamanla değişimi tüm bileşimler için takip edilmiştir. Şekil 4.1'de 480 mol su içeren seri için (R3, R2, R1) Malvern Nano-S cihazında yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler, ışık şiddetine, tane hacmine ve sayısına göre oluşturulan tane boyutu-zaman grafikleri şeklinde verilmiştir (Şekil 4.1). Tartışmalarda kullanılan boyutlar, sayıca ortalama değerlerdir.



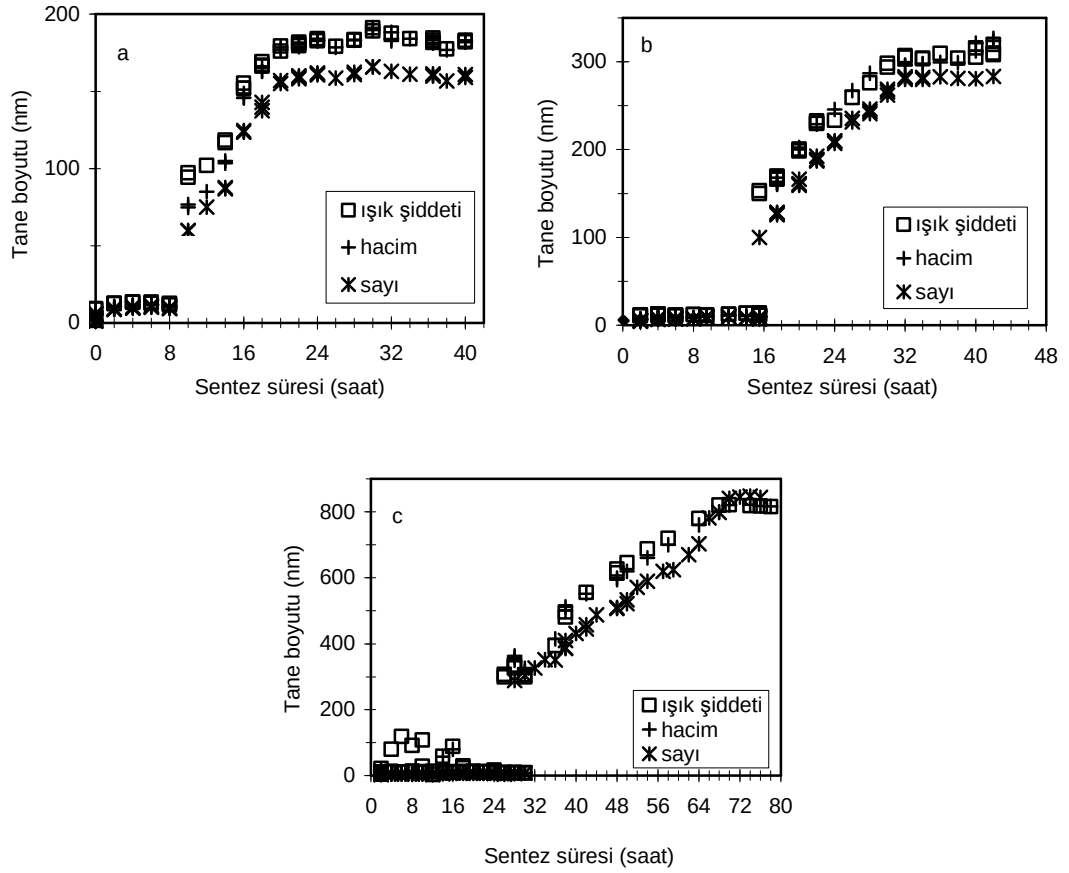
Şekil 4.1: 480 mol Su İçeren (a) R3, (b) R2 ve (c) R1 Bileşimleri için Tane Boyutu-Zaman Grafikleri (Nano-S)

Üç bileşimin tane boyutu-zaman grafiklerinde de, sentezin başında ($t=0$ anında), ortalama boyutları 2–3.5 nm arasında değişen tanecik popülasyonları görülmektedir. Popülasyonların ortalama tane boyutlarının, TPAOH'ın miktarının 9 molen 3 mole

düşürülmesiyle arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın artırılmasıyla birlikte, 2 saat sonunda, ilk popülasyonlar analizlerden kaybolmuş; yerlerini yeni tane popülasyonlarına bırakmışlardır. Bu ikinci popülasyonların ortalama tane boyutu TPAOH'ın miktarının azaltılmasıyla (9 molden 3 mole) 20 nm'den 8 nm'ye düşmektedir. İkinci tane popülasyonlarının ortaya çıkmasından sonra belirli bir süre boyunca ortalama tane boyutu genelde değişmemiş; dalgalanmalar olsa da değerler R3 için 20 nm, R2 için 16 nm ve R1 için 8 nm olarak ölçülmüştür. Bu durum, R3 için 19 saat, R2 için 18 saat ve R1 için de 28 saat sürmüş ve boyutta meydana gelen ani sıçramayla son bulmuştur. Bu saatlerden sonra, ikinci popülasyonlar analizlerde görülmemiş, yerini sabit hızla büyüyen tanelerin oluşturduğu üçüncü popülasyonlara bırakmışlardır. Sabit hızla büyüme bölgesi, R3 ve R2 bileşimleri için 26 saate, R1 için de 60 saate kadar sürmüştür. Büyümenin durmasından sonra tane boyutları bir süre daha takip edilmiş ve sabit olduğundan emin olunmuştur. Sentez sonunda elde edilen ürünlerin ortalama tane boyutu R3 için 95 nm, R2 için 105 nm ve R1 için de 275 nm olarak tespit edilmiştir. 3 bileşim için de sabit büyüme hızı 5 nm/saat olarak hesaplanmıştır.

480 mol su serisinin Zetasizer'da yapılan deneylerdeki sonuçları benzer eğilimler göstermiş, son ürünlerin boyutları Nano-S'tekilere genelde yakın çıkmıştır (Ek B, Şekil B.1). R3'teki ürün boyutu 90 nm, R2'deki 110 nm ve R1'deki 280 nm olarak tespit edilmiştir. Sıçrama noktasından önceki ölçümlerin ise farklı olduğu görülmüştür. Özellikle R3 ve R2 bileşimlerinin, sabit hızla büyüme bölgesinden önce, Zetasizer ile yapılan analizlerde, sıçrama noktası çok net olarak görülememektedir. Oysa Nano-S'teki ölçümlerde, hem sıçrama noktası kolayca tespit edilebilmekte hem de ortalama tane boyutları neredeyse sabit kalmaktadır. Nano S ile tayin edilen sıçrama noktalarından önce, Zetasizer ile yapılan ölçümler, tanelerin boyutunun sürekli değiştiğini göstermektedir (Ek B Şekil 1(a), Şekil 1(b)). Bunun sebebi olarak, sentezin bu döneminde tanelerin birbirleri ile sürekli olarak birleşip ayrılmaları ve kararsız yapıda olmaları gösterilebilir. İki cihazın bu bölgede farklı sonuçlar vermeleri Nano-S'in küçük taneciklere, diğerinin ise büyüklere daha duyarlı olmasından kaynaklanıyor olmalıdır. Büyük olasılıkla, bu bölgede, küçük taneciklerin birleşmesiyle oluşan çok sınırlı sayıdaki daha büyük tanecik Zetasizer'da fark edilmektedir. R1 bileşiminin Zetasizer ile yapılan boyut ölçümlerinde ise, sıçrama noktası net olarak görülebilmektedir ve sıçrama öncesinde karmaşa yoktur. R1 bileşiminin, diğer iki bileşime göre daha az TPAOH (3 mol) içerdiği göz önüne alındığında, karmaşaya yol açan agregasyon başlangıcının bileşime bağlı olduğu da anlaşılmaktadır.

1500 mol su içeren serinin (R9, R8, R7) Malvern Nano-S cihazında yapılan deneyler ile elde edilen sonuçları, ışık şiddetine, tane hacmine ve sayısına göre oluşturulan tane boyutu-zaman grafikleri olarak Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: 1500 mol Su İçeren (a) R9, (b) R8 ve (c) R7 Bileşimleri için Tane boyutu-Zaman Grafikleri (Nano-S)

Bu seriye ait tane boyutu- zaman grafiklerinde, $t=0$ anında, ortalama boyutları 2–4 nm arasında değişen tane popülasyonları tespit edilmiştir. Ortalama tane boyutlarının, TPAOH’ın miktarının 9 molden 3 mole düşürülmesiyle azaldığı gözlenen bu popülasyonlar, sıcaklığın artırılmasıyla analizlerden kaybolmuş, ilk popülasyonların yerini ortalama boyutu 9–4.5 nm arasında değişen ikinci popülasyonlar almıştır. İkinci popülasyonlarının ortalama tane boyutu, TPAOH’ın 9 mol olduğu R9 bileşimi için 9 nm, 6 mol olduğu R8 bileşimi için 7 nm ve 3 mol olduğu R7 bileşimi için 4.5 nm olarak ölçülmüştür. İkinci tane popülasyonlarının ortaya çıkmasından sonra belirli bir süre boyunca ortalama tane boyutu genelde sabit kalmıştır. Bu durum, R9 için 10 saat, R8 için 16 saat ve R7 için de 28 saat sürmüştür ve boyutta meydana gelen ani sıçramayla son bulmuştur. Bu saatlerden sonra, ikinci popülasyonlar analizlerde görülmemiş, yerini sabit hızla büyüyen

tanelerin oluşturduğu üçüncü popülasyonlara bırakmışlardır. Sabit hızla büyüme bölgesi, R9 bileşimi için 24 saate, R8 bileşimi için 32 saate ve R7 bileşimi için 70 saate kadar sürmüştür. Büyümenin durmasından sonra tane boyutları bir süre daha takip edilmiş ve sabit olduğundan emin olunmuştur. Sentez sonunda elde edilen ürünlerin ortalama tane boyutu R9 için yaklaşık 160 nm, R8 için 280 nm ve R7 için 840 nm olarak tespit edilmiştir. 3 bileşim için de sabit büyüme hızı 10 nm/saat olarak hesaplanmıştır.

Su miktarının 3000 ve 5000 mole kadar yükseltildiği R10 ve R11 bileşimlerinin tane boyutu-zaman grafiklerinde de diğer bileşimlerle aynı eğilimler görülmüştür. Fakat her iki bileşimin son ürünlerinin boyutları Nano-S'te ve Zetasizer'da farklı ölçülmüştür. R10 bileşimiyle elde edilen son ürünün boyutu Nano-S ile yaklaşık 300 nm; Zetasizer 3000 ile 250 nm olarak ölçülmüştür. R11'inki ise Nano-S ile 500 nm; Zetasizer 3000 ile 450 nm olarak bulunmuştur. İlgili tane boyutu-zaman grafikleri sırasıyla ekte verilmiştir (Ek B, Şekil B.2 ve Şekil B.3). Suyun 3000 mole çıkarıldığı bileşimde büyüme hızı saatte 12 nm'ye, 5000 mole çıkarıldığı bileşimde (R11) ise 20 nm'ye ulaşmıştır.

Sonuçlar karşılaştırıldığında, TPAOH'ın azaltılmasının büyümenin durduğu zamanın uzamasına ve tane boyutunun artmasına neden olduğu anlaşılmıştır. Bunlara ek olarak sıçrama zamanı da ileri saatlere kaymış, yalnızca R2 bileşiminde bu görülmemiş, sıçrama R3 bileşiminden daha önce gerçekleşmiştir. Büyüme hızı bu değişimden etkilenmemiştir.

Su miktarının artırılması ise büyüme hızını artırdığı gibi sentezlenen ürünün boyutunu da artırmıştır. Bunlara ek olarak, hem sıçrama noktası hem de büyümenin durduğu zaman daha öne çekilmiştir. Fakat suyun çok fazla olduğu R10 ve R11 bileşimlerinde, sadece son ürünün boyutu ve büyüme hızı değişmiştir. Böylece su miktarının optimum bir değere sahip olduğu görülmüştür. Bu değerden sonra suyun daha fazla artırılması, sıçrama noktası ve büyümenin durduğu zamanı değiştirmemektedir.

Sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde, tüm bileşimler için, sentez boyunca üç farklı tane popülasyonuna rastlanmıştır. Tüm boyut-zaman grafiklerinde, sentezin başında görülen birinci tane popülasyonunun (~ 2–3 nm) sıcaklığın artırılmasıyla hemen kaybolduğu görülmüştür. Birinci popülasyonların kaybolmasıyla birlikte, bileşimlere göre değişen boyutlarda, daha büyük tanelerin (4–20 nm) oluşturduğu ikinci popülasyonların ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu tanelerin bir süre için büyümediği görülmüştür. Bileşime göre değişen süreler sonunda da tane boyutunda

ani bir artış meydana gelmiştir. İkinci popülasyonların kaybolduğu bu anda sadece aniden boyutu artan, üçüncü tane popülasyonları, analizlerde görülmüştür. Üçüncü popülasyonu oluşturan taneler sabit hızla büyümeye başlamıştır. Her bileşim için değişen süreler sonunda büyümenin durması ile biten bu bölgeden sonra da tane boyutu değişmemiştir. Boyutlar ve popülasyonlar dağılım analizlerinde detaylı olarak incelenmiştir. Önemli sonuçlar Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Tane Boyutu Ölçümlerinin Toplu Sonuçları

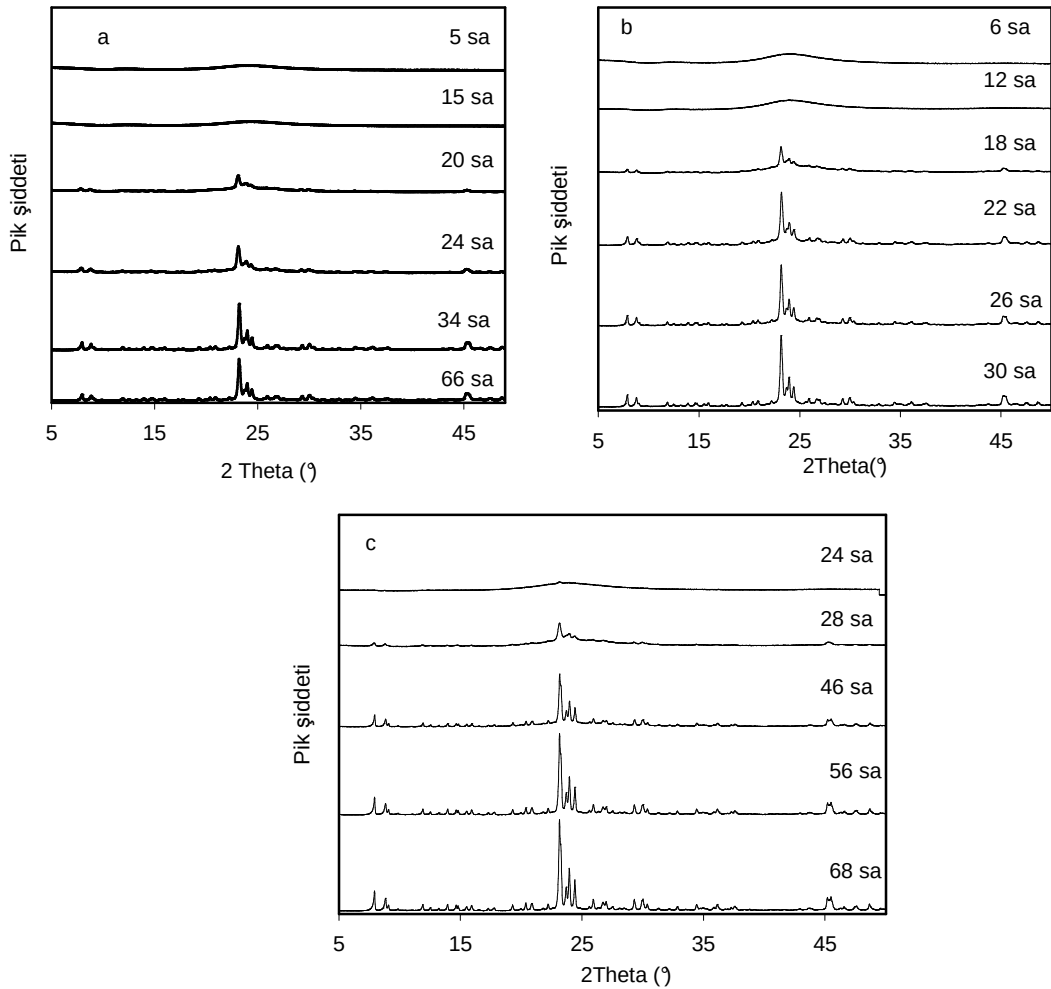
Bileşimler	R1	R2	R3	R7	R8	R9	R10	R11
İlk popülasyonun ortalama tane boyutu (nm)	3.5	2.5	2.2	2.2	3.3	4.3	2.9	1.9
Sıçrama noktasından hemen önceki tane boyutu (nm)	8	16	20	4.5	7	9	5	5
Sıçrama noktasından hemen sonraki tane boyutu (nm)	148	70	70	300	100	60	50	100
Ürünlerin boyutları (nm)	280	110	95	840	280	160	300	500
Sıçrama noktası (saat)	28	18	19	28	16	10	12	10
Büyümenin durduğu nokta (saat)	60	26	26	70	32	24	28	30

Nano-S ile ölçülen ışık şiddeti, hacim ve sayı cinsinden tane boyutları kıyaslandığında sayıya göre verilen sonuçların diğer ikisinden biraz farklı olduğu görülmüştür. Sentezlenen tane boyutu büyüdükçe, aradaki fark biraz daha belirgin hale gelmektedir. Zetasizer 3000 ile yapılan ölçümlerde ise hem ışık şiddeti, hacim ve sayı dağılımları arasındaki farkın hem de tane boyutu büyüdükçe gözlenen farkın daha az olduğu dikkati çekmiştir. Bunun kaynağının iki cihazın detektörlerinin saçılan ışınları farklı açılarda toplamaları olduğu düşünülmektedir. Bilindiği gibi küçük taneler (< 100 nm) üzerlerine gelen ışını her yöne eşit olarak saçılma uğrattıkları için detektörün toplama açısı o kadar önemli değildir. Taneler büyüdükçe çoklu saçılım olasılığının artması ve detektöre giden ışınların yıkıcı/yapıcı girişimi nedeniyle açığa bağımlılık ortaya çıkar.

4.2 Kristalinite Analizleri (XRD, FTIR)

4.2.1 X-ışını kırınım analizi sonuçları

Tane boyutu-zaman grafiklerinden seçilen kritik zamanlarda toplanan örneklerin yapıları, x-ışını kırınım analizleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Seçilen örnekler Beckman Coulter Avanti J–25 santrifüj cihazı ile ayrılmıştır. Detayları Ek A'da verilen işlemde seçilen örneklere ait santrifüj sürelerinin hesaplanması için her bir dağılımın en alt ucundaki tanenin boyutunun dikkate alındığı daha önce belirtilmişti. Yoğunluk değeri bilinmediği için de amorf silikanın yoğunluğu hesaplarda kullanılmıştır. Bu şekilde ayrılan 480 mol su serisine ait bileşimlerin örneklerinin XRD desenleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

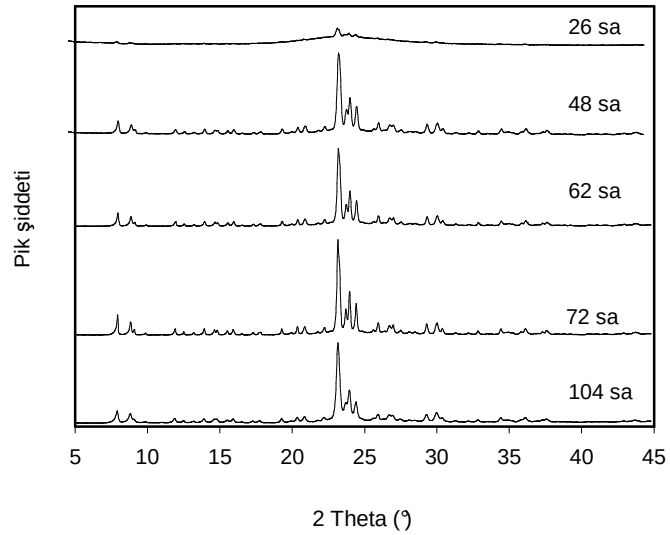


Şekil 4.3: 480 mol Su İçeren Serinin XRD Desenleri (a) R3, (b) R2, (c) R1

Örneklerin yapıları, sıçrama öncesinde, x-ışını analizleri tarafından amorf olarak görülmüştür. Tam sıçrama noktasında, silikalit–1 yapısını temsil eden pikler görülmeye ve örneklerin kristaliniteleri artmaya başlamıştır, Kristalinitenin % 100'e

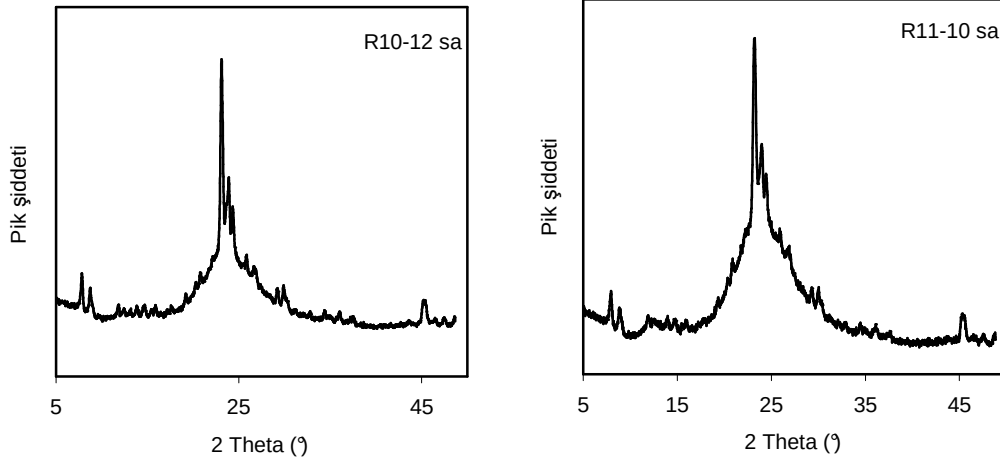
ulaşma zamanlı bileşime göre değişmiştir. Mesela, R3 ve R2 bileşimleri ile hazırlanan örneklerin kristaliniteleri 34 saatte % 100'e erişmiştir. Bu süre R1'e ait örnek için 56 saat olarak kaydedilmiştir. Sonuçlar tane büyümesi ile de ilişkilendirilmiş, çalışılan koşullarda, genel olarak iki farklı durumun söz konusu olabildiği belirlenmiştir. Birinci durumda (R3 ve R2), boyut büyümesinin durmasına karşın kristalinitedeki artış sürmüştür. İkcisinde (R1) ise kristalinite, büyüme durmadan az önce % 100'e ulaşmıştır.

Su miktarının 1500 mole çıktığı seride de kristalinite benzer şekilde değişim göstermiş, sıçramadan önce örneklerin amorf olduğu tespit edilmiştir. Sıçrama noktası ile başlayan kristalinite artışı, bileşime bağlı olarak, büyüme durduktan sonra (R9) ve büyüme durmadan biraz önce (R8) % 100'e ulaşmıştır. İlgili grafikler Ek B'de verilmiştir (şekil B.4). R7 için ise, örneğin kristalinitesinin büyüme durmadan çok önce (48 saat) %100'e ulaşması dikkat çekmiştir (şekil 4.4).



şekil 4.4: R7 Bileşimine ait XRD Desenleri

Çok sulu bileşimlere (R10, R11) ait XRD desenleri de incelenmiş, diğer bileşimlerle benzer eğilimler gözlenmiş, sıçramanın gerçekleştiği 10. ve 12. saatlerde silikalit–1 piklerinin varlığı açıkça görülmüştür (şekil 4.5). Kristalinite artışının büyüme durmadan bittiğini gösteren, tüm senteze ait XRD desenleri Ek B'de verilmiştir (şekil B.5). Grafiklerden R10 bileşiminin kristalinitesinin 24 saatte, R11 bileşimininkinin ise 16 saatte % 100'e ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.5: R10 ve R11 Bileşimlerinin Sıçrama Noktasındaki XRD Desenleri

Sonuçlar irdelendiğinde, tüm örneklerin sıçrama öncesi XRD tarafından amorf olarak görüldüğü, kristalinite belirtilerinin sıçrama noktasından sonra ortaya çıktığı ve sıçramadan sonra başlayan kristalinite artışının farklı bileşimler için farklı zamanlarda durduğu belirlenmiştir. TPAOH'ın azaltılması (su miktarı sabitken) ya da suyun artırılması (TPAOH miktarı sabitken) ile kristalinitenin daha kısa sürede %100'e ulaşmasının sağlanabileceği görülmüştür. Tüm bileşimler için kristalinitelerin % 100'e ulaştığı zamanlar Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Tanelerin Kristalinitelerinin % 100'e Ulaştığı ve Tane Büyümesinin Durduğu Süreler ile Bu Sürelerde Elde Edilen Tane Boyutlarının Karşılaştırılması

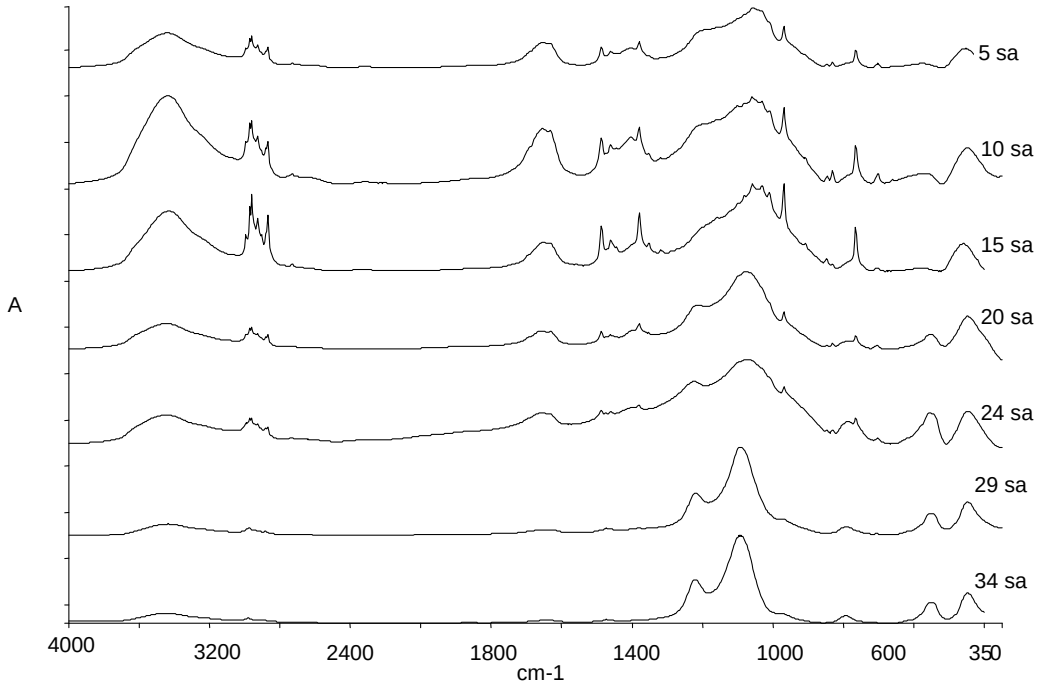
Bileşim	R1	R2	R3	R7	R8	R9	R10	R11
Kristalinitenin % 100'e ulaştığı süre (saat)	56	34	34	48	28	28	24	16
Büyümenin durduğu nokta (saat)	60	26	26	70	32	24	28	30
% 100 kristaliniteye ulaşılan sürelerdeki tane boyutları (nm)	257	110	95	610	244	160	207	260
Ürün boyutları (nm)	280	110	95	840	280	160	300	500

Tanelerin kristalinitelerinin artışının büyüme durduktan sonra da devam etmesi tanelerin kristal yapılarının düzenlenmeye devam ettiğini göstermektedir. Tane boyutunda değişiklik olmadığı için, bu olayın zeolit kanallarına giren monomerik ya da oligomerik silikat türleri tarafından gerçekleştirildiği düşünülmektedir. Tanelerin sıçrama noktasında % 100 kristalin olmaması, santrifüj sırasında kristal tanelerin

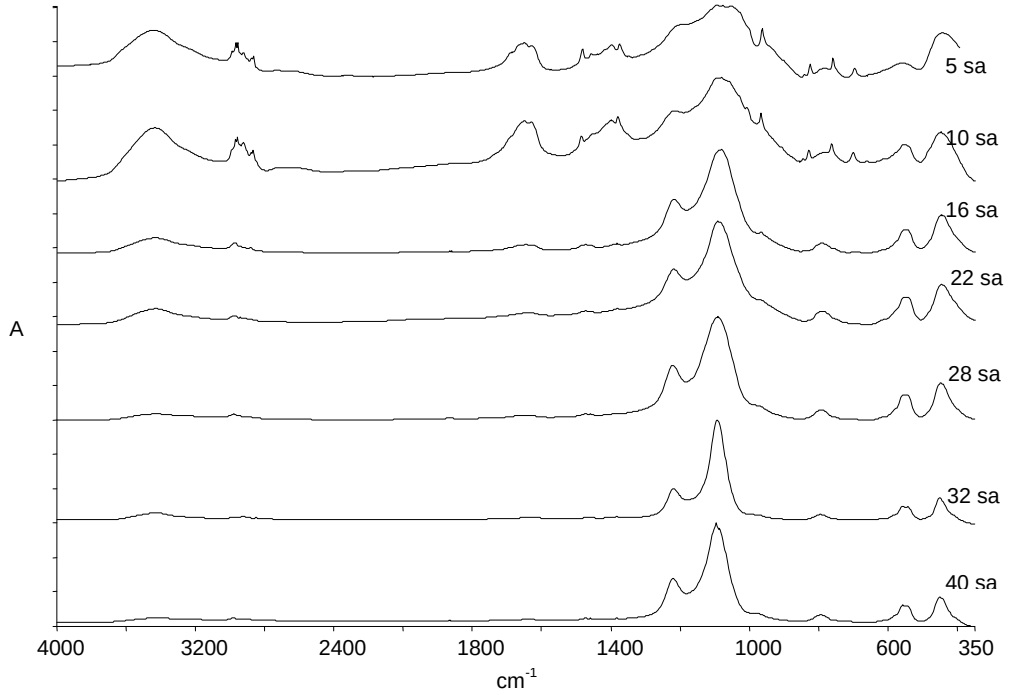
yanında amorf tanelerin de birlikte ayrılmış olma ihtimalini akla getirmektedir. Fakat santrifüj süresinin hesabı ayrılması istenen en küçük boyuttaki taneye göre yapılmıştır. Ek B'de verilen Tablo B.1, büyüyen tanelerle amorf tanelerin arasındaki boyut farkının çok fazla olduğunu ve amorf tanelerin kristallerle ayrılamayacağını göstermektedir.

4.2.2 Fourier transform infrared spektroskopisi sonuçları

Şekil 4.6'da ve Şekil 4.7'de sırasıyla 480 mol ve 1500 mol su serisinden birer bileşime (R3, R9) ait FTIR spektrumları gösterilmiştir.



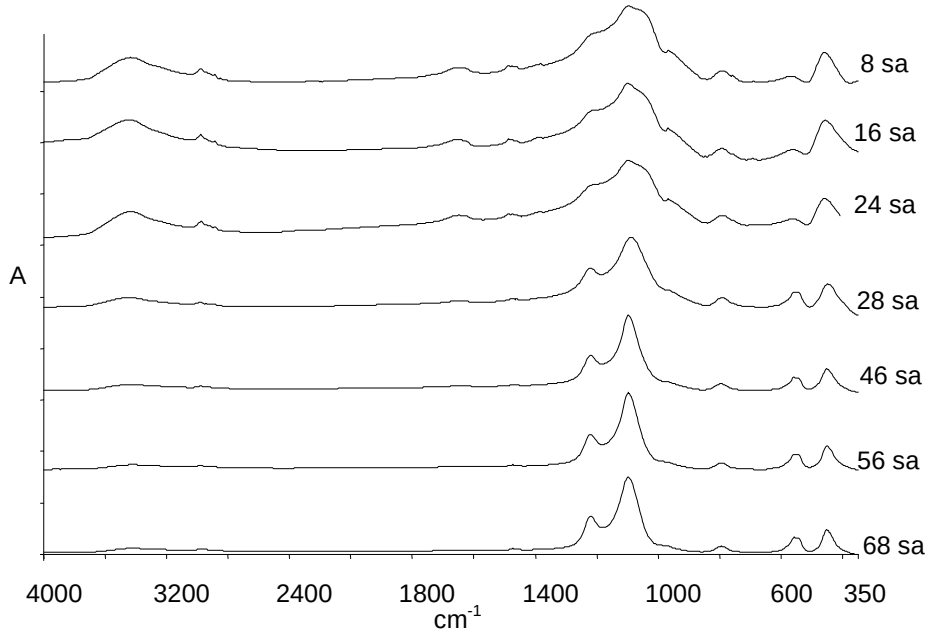
Şekil 4.6: R3 Bileşimine ait Zamanla Değişen FTIR Spektrumları



Şekil 4.7: R9 Bileşimine ait Zamanla Değişen FTIR Spektrumları

Her iki spektrumda da, silikalit-1 yapısının oluşmasının en önemli işaretleri olan çiftli 5'li halka (550 cm^{-1}) bandının ve asimetrik Si-O-Si (1220 cm^{-1}) gerilme bandının şiddeti sıçrama öncesinde çok düşüktür. Sıçrama noktasından itibaren, bu bantlar, spektrumlarında daha belirgin olarak görülmeye başlamıştır. Yaklaşık 960 cm^{-1} civarında bulunan ve tüketilmeleri yapı oluşumunun bir başka göstergesi olan silanollere ait gerilme bandının şiddeti ise, sıçrama noktasından sonra düşmeye başlamış, sentez sonunda da belli belirsiz hale gelmiştir. Özellikle R3 bileşimi spektrumlarında bu bandın şiddetinin sıçrama noktasına kadar bir miktar arttığı, R9 spektrumlarında ise küçük de olsa azaldığı dikkat çekmiştir. Ayrıca 800 cm^{-1} 'de şiddeti çok zayıf simetrik Si-O-Si titreşim bandı da her iki bileşimin spektrumlarında görülmüştür. Bu bandın şiddeti, her iki bileşimin spektrumlarında, sıçrama noktasından sonra düşmektedir. Organik yapı yönlendirici katyonun CH bağlarına ait bükülme bantları da ($1400, 1500, 3000\text{ cm}^{-1}$) spektrumlarında yerini almıştır. Bunların şiddetlerinin sıçrama noktasından sonra oldukça azaldığı gözlenmiştir. Her iki örnekte de, sentez sonunda bu bantlar neredeyse kaybolmuştur. 3600 cm^{-1} 'de bulunan ve suya ait olan bandın şiddetinin de yapının kristalinitesindeki artışa paralel olarak hızla azaldığı görülmüştür.

TPAOH miktarının spektrumlar üzerindeki etkisinin anlaşılması için R3 ile aynı seriden 3 mol TPAOH içeren R1 bileşimi seçilmiştir (Şekil 4.8).



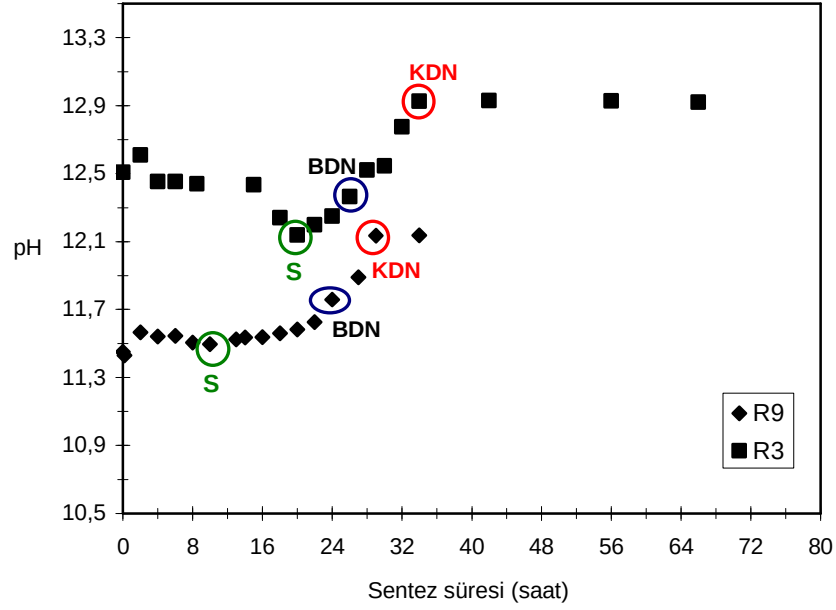
Şekil 4.8: R1 Bileşimine ait FTIR Spektrumlarının Zamanla Değişimi

9 mol TPAOH içeren R3 ve R9 bileşimlerinin sıçrama öncesindeki spektrumlarına bakıldığında, CH bağlarına ait bantların şiddetlerinin R1'de daha düşük olduğu gözlenmiştir. Sıçrama noktasından sonra, R3 ve R1'deki CH bantlarının şiddetlerinin azalmasıyla, benzer spektrumlar elde edilmiştir.

Diğer bileşimlerin (R2, R7, R8, R10 ve R11) FTIR spektrumları sıçrama öncesi ve sonrasındaki değişimler açısından ele alındığında, yukarıda bahsedilenlerle aynı özellikler tespit edilmiştir. Bu bileşimlere ait spektrumlar Ek B'de verilmiştir (Şekil B.6). Grafiklere göre, spektrumlarda sıçrama öncesinde şiddetleri çok düşük olan ve zeolit yapısının varlığını gösteren karakteristik bantlar, sıçrama noktasından sonra belirgin hale gelmiştir. CH gruplarına ait asimetric bükülme bantlarının şiddeti ise sıçrama noktasından sonra oldukça azalmıştır. Ayrıca silanol gerilme bandı ile simetrik Si-O-Si titreşim bandının şiddetleri de sıçrama noktasından sonra oldukça küçülmüştür.

4.3 pH- Zeta Potansiyeli Ölçümleri

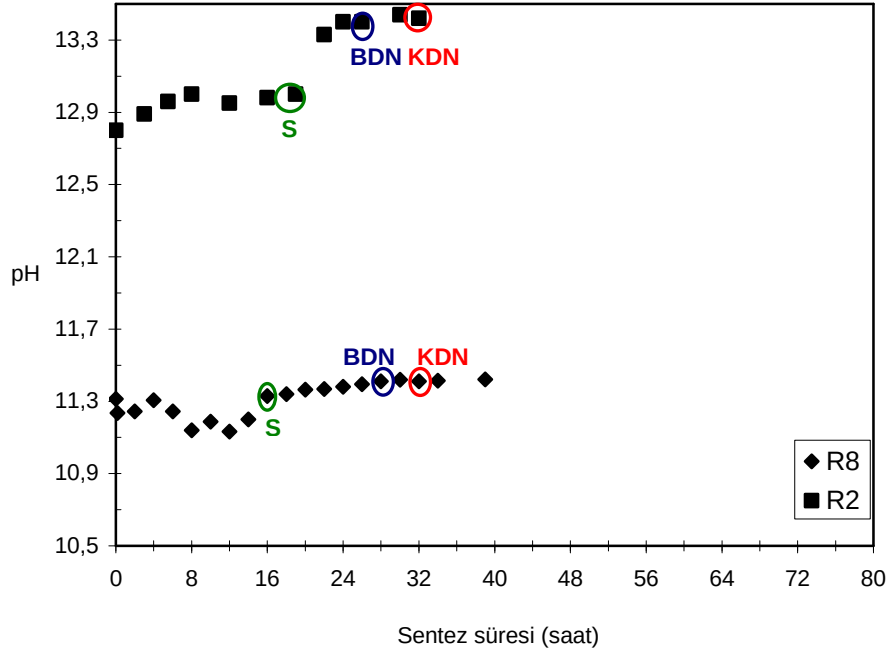
pH ve zeta potansiyeli ölçümleri, çözeltideki yükleri ve tanelerin yüzey yükünü gösterdiği için önemlidir. Bu sayede hem sentez boyunca çözeltinin içeriği, hem de tanelerin yapısı hakkında bilgi edinilebilir. 9 mol TPAOH içeren, su miktarları sırasıyla 480 mol ve 1500 mol olan R3 ve R9 bileşimlerinin, sentez boyunca izlenen pH değerleri Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9: R3 ve R9 Bileşimlerinin pH-Zaman Grafikleri

Grafiğe göre, sıcaklık yükseltilmesinin hemen ardından, her iki bileşimin pH değerlerinde küçük bir artış olmuştur. Sonrasında, R3 bileşiminin pH'ında belli belirsiz bir düşüş; 15. saatten sonra ise sıçrama noktasına (S) kadar, hızlı bir düşüş gerçekleşmiştir. Bu durum çözeltiden OH⁻ iyonlarının kullanıldığını göstermektedir. Aynı bileşimin pH'ı sıçrama noktasından sonra artmaya başlamıştır. Bu artışın büyümenin durduğu noktadan (BDN) sonra da biraz daha hızlanarak devam ettiği görülmüştür. pH, ancak kristalinite artışının durduğu noktadan (KDN, 34 saat) sonra değişmemiştir. R9 bileşiminde ise, sıçrama noktasına kadar, pH'ta çok hafif bir düşüş olmuştur. Bu noktadan sonra ise R3'tekine benzer şekilde pH artışı başlamıştır. Bu artış, büyümenin durduğu noktaya (BDN) kadar daha yavaş, sonrasında ise kristalinite artışının durduğu noktaya (KDN) kadar daha hızlı gerçekleşmiştir. İki bileşimin pH artış hızları karşılaştırılmış, S ile BDN arasında R3'ün artış hızının daha yüksek olduğu; BDN ile KDN arasında ise her iki bileşimin pH artış hızlarının neredeyse aynı olduğu görülmüştür.

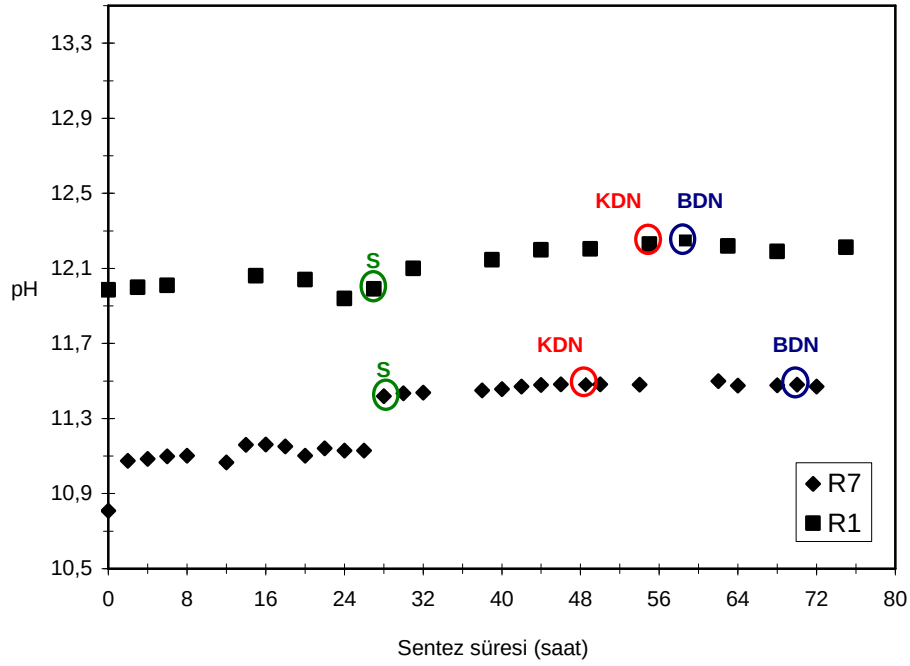
6 mol TPAOH içeren, su miktarının 480 mol ve 1500 mol olduğu, sırasıyla R2 ve R8 bileşimlerinin pH değerlerinde meydana gelen değişim sentez boyunca izlenmiş ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10: R2 ve R8 Bileşimlerinin pH-Zaman Grafikleri

Her iki bileşimin pH değerleri, sıcaklığın artırılması ile birlikte, hemen yükselmiştir. Bu artış, R2 bileşimi için, 8. saate kadar sürmüştür. Bu saatten sonra, pH, sıçrama noktasına (S) kadar önce biraz azalmış, sonra da artmıştır. R8 için sıçrama noktası öncesindeki azalma ve sonra da artma biraz daha belirgindir. Sıçramanın gerçekleşmesinden sonra, hem R2'nin hem de R8'in pH'ı artışa geçmiştir. Artışlar, R2 için büyümenin durduğu noktaya (BDN) kadar hızlı olarak, R8 için ise daha yavaş şekilde devam etmiştir. BDN'den sonra ise, her iki bileşimin pH değerleri, KDN'ye kadar da biraz artmış, sonrasında sabit kalmıştır.

Son olarak 3 mol TPAOH içeren, su miktarları farklı olan R1 (480 mol) ve R7 (1500 mol) bileşimlerinin pH değerlerinin zamanla değişimi incelenmiştir. Bileşimlerin pH-zaman grafikleri Şekil 4.11'de görülmektedir.

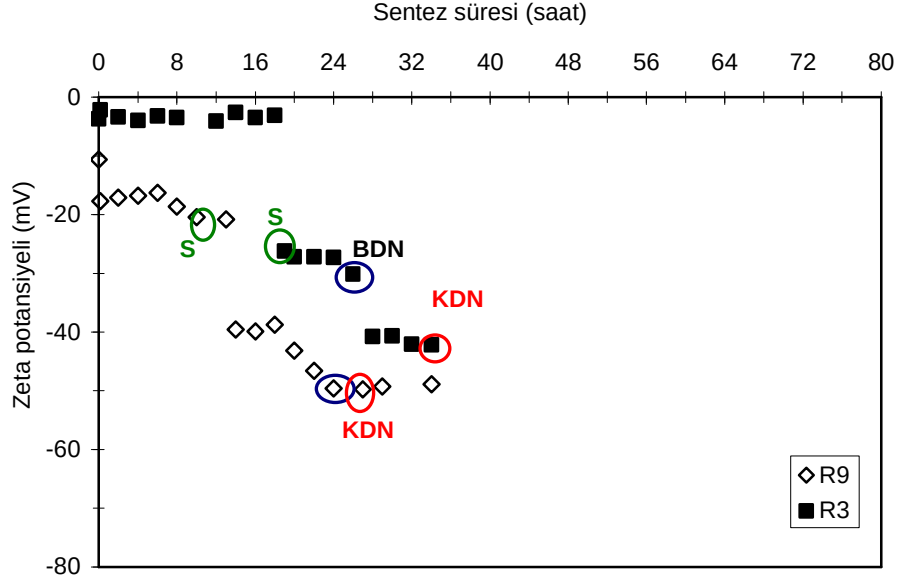


Şekil 4.11: R1 ve R7 Bileşimlerinin pH-Zaman Grafikleri

Diğer tüm bileşimlerin pH'larında olduğu gibi, bu iki bileşimin pH'ları da sıcaklığın artırılmasıyla yükselmiştir. Bu artış, R7 bileşiminde çok daha belirgindir. R7 bileşiminin değerleri, bu belirgin yükselmeden sonra, sıçrama noktasına (S) kadar, yavaş da olsa, artışını sürdürmüştür. Sıçrama noktası öncesinde ani bir artış olmuş, bu noktadan sonra da, artış, aşağı yukarı önceki hızıyla devam etmiş, kristalinitenin % 100'e ulaştığı noktadan (KDN) sonra ise pH değerleri neredeyse hiç değişmemiştir. R1'in grafiğinde ise, başlangıçtaki artıştan sonra, sıçrama noktasına (S) kadar, önce belli belirsiz artış, sonrasında da hafif bir düşüş gözlenmiştir. Sıçrama noktası öncesinde tekrar artmaya başlayan pH değerleri, daha sonra KDN'ye kadar artmıştır. Bu artışın hızı, R7'ye göre biraz daha yüksektir. R1 bileşiminin pH değerleri de KDN'den sonra neredeyse sabit kalmıştır.

Tüm pH-zaman grafikleri birlikte değerlendirildiğinde, başlangıçta ve sıçrama öncesinde/sırasında pH'ta, bileşime göre değişen oranlarda artışlar olduğu görülmektedir. R2 ve R7 bileşimleri için çok belirgin olmasa da, sıçrama öncesinde görülen artıştan önce hafif bir düşüş gerçekleşiyor gibi görünmektedir. Sıçrama noktasından sonra da, tüm grafiklerde, bileşimlere göre değişen hızlarla, pH'ın artışa geçtiği gözlenmiştir. Artışlar, kristalinite artışının durduğu noktaya kadar devam etmiş, sonrasında ise pH değişmemiştir.

Tüm bileşimlerin zeta potansiyellerinin zamanla değişimi de izlenmiştir. 9 mol TPAOH içeren R3 (480 mol su) ve R9 (1500 mol su) bileşimlerinin, sentez boyunca takip edilen zeta potansiyeli değerleri Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



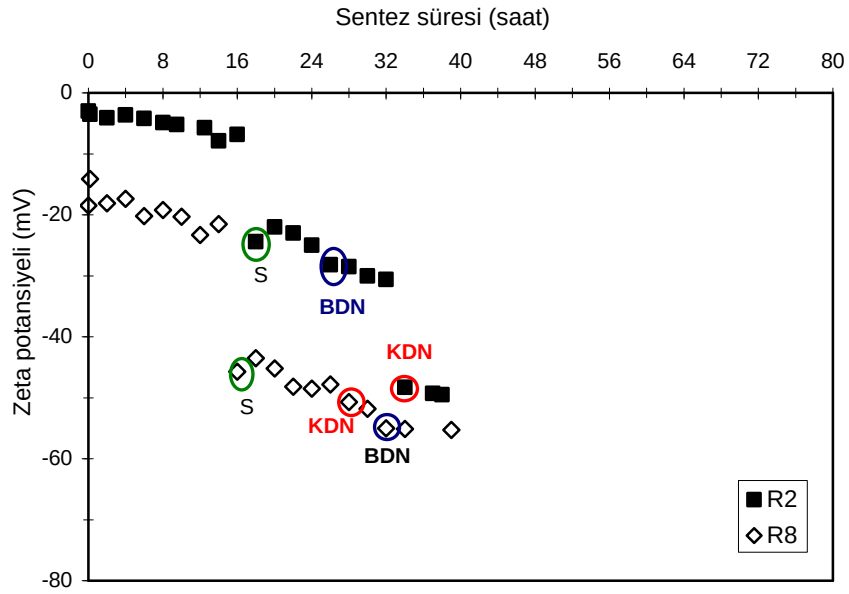
Şekil 4.12: R3 ve R9 Bileşimlerine ait Zeta Potansiyeli-Zaman Grafikleri

Şekil 4.12'ye göre, R3 bileşiminin zeta potansiyeli, sentezin başından sıçrama noktasına (S) kadar neredeyse sabit kalmıştır. Tam sıçrama noktasında, zeta potansiyeli değerinde ani bir düşüş gözlenmiştir. Bu ani düşüşten sonra, BDN'ye kadar, değerler yine sabittir. BDN'den sonra gerçekleşen ikinci ani düşüşten sonra da artık zeta potansiyelinin KDN'ye kadar değişmediği görülmüştür. R9 bileşiminin değerleri incelendiğinde ise, R3'ünkilerden farklı olarak, sıçrama noktasına kadar önce hafif bir artış sonra düşüş olmuştur. S'den sonra ise, ani bir düşüş gerçekleşmiştir. Bu düşüşten sonra kısa bir süre sabit kalmış görünen değerler, daha sonra BDN'ye kadar tekrar azalmaya devam etmiş, BDN'den sonra ise sabit kalmıştır. İki bileşim kıyaslandığında, her ikisinde de iki hızlı düşüş bölgesi olduğu ve düşüşlerin R3 için çok daha ani olduğu görülmüştür.

R3'te sıçrama öncesinde zeta potansiyeli değerinin neredeyse sabit kalması tanelerin yüzey yüklerinin değişmediğini göstermektedir. Bu durum, tane aglomerasyonunun olmadığı ya da tanelerin yüzey yüklerini değiştirmeyecek seviyede olduğu anlamına gelebilir. Tane boyutunun aniden arttığı sıçrama noktasındaki ani zeta düşüşleri ise, o noktada aglomerasyonun aniden gerçekleştiğini ve böylece yüzey alanı kaybına bağlı olarak yüzey yüklerinin arttığını işaret ediyor olabilir. Bu iki bileşimde son zeta düşüşünün büyümenin durduğu nokta

ile ilgili olması büyümenin durmasının esas olarak tanecik eklenmesi mekanizması ile ilişkili olduğunu düşündürmektedir. Büyüme, taneciklerin yüzey yük yoğunluğunun çok artmış olması nedeniyle eklenme mekanizmasının çalışmama başlaması, ya da ortamdaki eklenebilecek taneciklerin tükenmesi sonucu duruyor olabilir. S ile BDN arasındaki düşüşler aglomerasyonun devam ettiğini gösterebilir. Potansiyelin sabit olduğu durumda ise fazla yüzey yükleri çözeltiye bırakılıyor olabilir.

6 mol TPAOH içeren ve su miktarları farklı olan R2 (480 mol) ve R8 (1500 mol) bileşimlerinin, sentez boyunca takip edilen zeta potansiyeli değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.13'te verilmiştir.



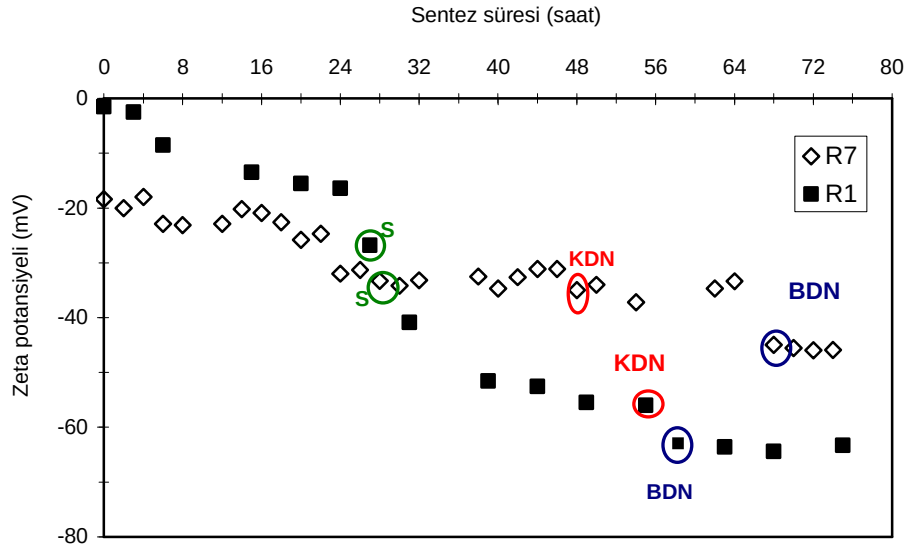
Şekil 4.13: R2 ve R8 Bileşimlerine ait Zeta Potansiyeli-Zaman Grafikleri

Her iki bileşimin zeta potansiyeli değerleri sentezin başından itibaren, sıçrama noktasına kadar azalmış, tam sıçrama noktasında ise potansiyel değerlerinde ani bir düşüş gözlenmiştir. Sıçrama noktasından sonra ufak bir artışı takiben azalmaya devam eden R2 bileşiminin zeta potansiyeli KDN öncesinde tekrar ani bir düşüş göstermiştir. R2 bileşimine ait grafikte, KDN öncesi görülen ikinci ani düşüşün ardından değerler neredeyse sabit kalmıştır. R8 bileşiminde ise, R2'den farklı olarak çok belirgin ikinci bir ani düşüş olmamış, sıçrama noktasından sonra azalmaya devam eden potansiyel değerleri BDN'den sonra değişmemiştir. Ancak gerek BDN, gerekse KDN öncesi her iki grafikte de zeta düşüşlerinin belirginleştiği söylenebilir.

R2 ve R8 bileşimlerinde, zeta potansiyeli değerleri sıçrama noktasından önce düşmeye başlamıştır. Bu durum, tanelerin aglomerasyonunun, sınırlı miktarda olsa

da, daha önceden başladığını gösteriyor olabilir. Sıçrama noktasında her iki bileşimde de taneler aniden birleşmiş ve bu sebeple ani zeta düşüşü kaydedilmiştir. Bu noktadan sonra, büyüme, büyük olasılıkla tane eklenmesi ile devam etmektedir. Çünkü tanelerin yüzey yüklerindeki düşüş sürmektedir. R2 bileşiminde ikinci bir ani tane agregasyonu tam da KDN noktasında meydana gelmişken, R8'de bu kadar hızlı ikinci bir düşüş olmamıştır.

3 mol TPAOH içeren ve su miktarları 480 mol ve 1500 mol olan sırasıyla R1 ve R7 bileşimlerinin de zeta potansiyeli değerlerinin zamanla değişimi sentez boyunca takip edilmiştir. İlgili grafikler Şekil 4.14'te gösterilmiştir.

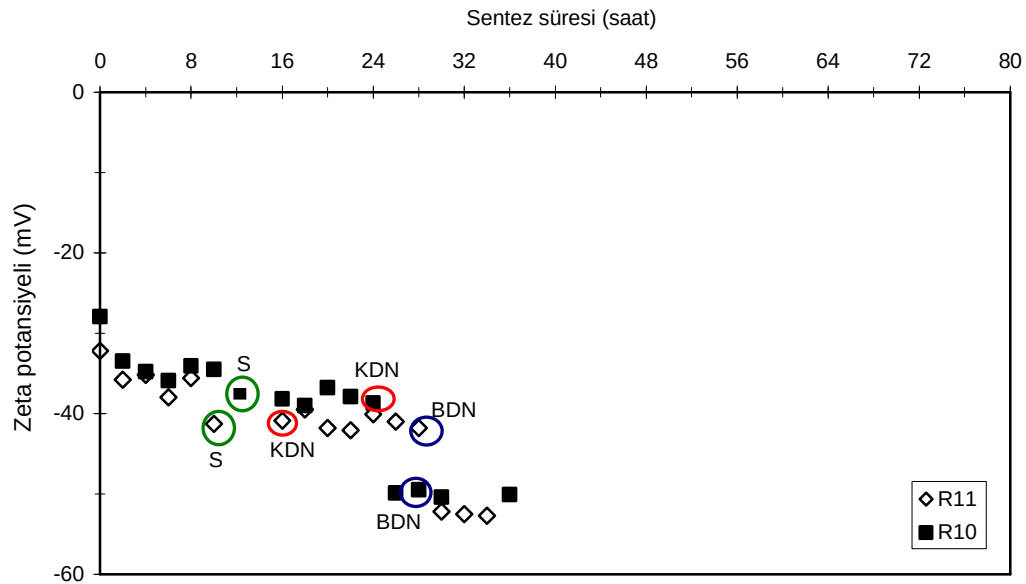


Şekil 4.14: R1 ve R7 Bileşimlerine ait Zeta Potansiyeli-Zaman Grafikleri

Şekil 4.14'e göre, R1 bileşiminin zeta potansiyeli, sentezin başından büyümenin durduğu noktaya (BDN) kadar farklı hızlarla düşmüştür. Sıçrama sırasında ve BDN öncesinde zeta potansiyelinin düşüş hızlarının arttığı görülmüştür. BDN sonrasında ise değerler sabit kalmıştır. R7'nin zeta potansiyelinin ise, başlangıçta görünen bir miktar salınımdan sonra, sıçrama noktası öncesinde düştüğü görülmüştür. Bu düşüşten sonra, bir süre hafif dalgalanmalar göstererek pek değişmeden kalan zeta değerinde, BDN öncesinde ikinci bir hızlı düşüş gözlenmiştir. BDN'den sonra değerler sabit kalmıştır. Yukarıda da anlatıldığı gibi, her iki bileşim için de zeta potansiyeli değerleri, ancak büyümenin durmasından sonra, değişmeden kalmıştır.

R1 ve R7 bileşimlerinde, tane agregasyonu çok erken başlamıştır. Bu sebeple, sıçrama noktasında, ani zeta potansiyeli düşüşleri olmamıştır. Zaten tanelerin yüzey yükleri sentezin başından itibaren düşmektedir. R1'de zeta düşüşü sıçramadan sonra da sürerken, R7'de sentezin bu aşamasında, yüzey yüklerinin değerleri hafif

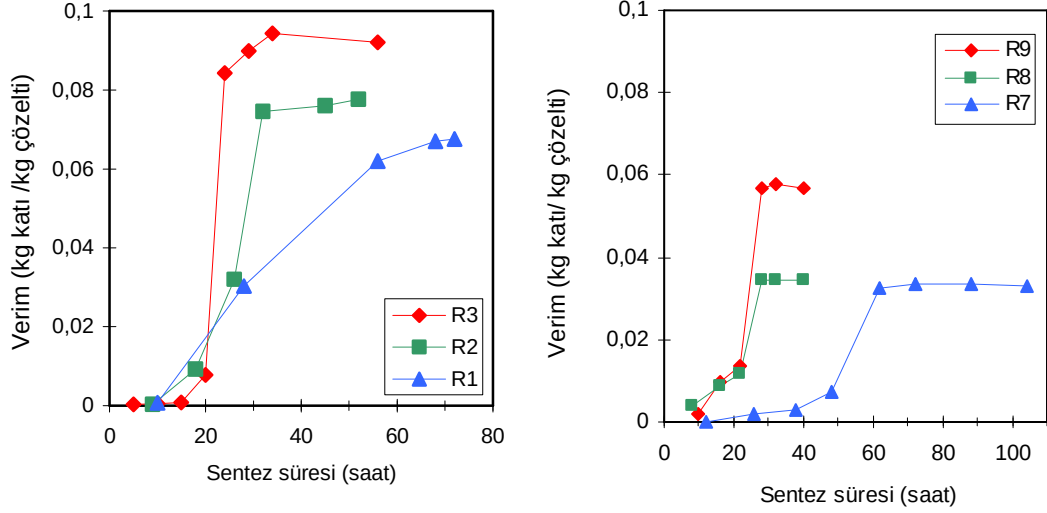
dalgalansa da pek değişmemiştir. Bu durum, büyümenin monomerlerin eklenmesi yolu ile devam ediyor olabileceğini de düşündürmektedir. Çünkü büyüme tane eklenmesi yoluyla gerçekleştiğinde ya zeta potansiyelinde bir düşüş, ya da çözeltiye verilen fazla yüzey yükü sebebiyle pH'ta bir artış beklenir. pH'ta böyle bir değişim olmadığından, R7 için, sentezin bu döneminde büyümenin çözeltiden monomer eklenmesi yoluyla gerçekleşiyor olması daha mümkün görünmektedir. Bununla birlikte, R7'de büyümenin durduğu saatte gerçekleşen küçük zeta düşüşü son anda gerçekleşen bir tane aglomerasyonunun da işareti olabilir.



R10 bileşiminin zeta potansiyeli-zaman grafiğine göre, başlangıçtan itibaren, değerler, dalgalanarak düşmüştür. Grafikteki ilk ani düşüş, büyümenin durmasından biraz önce gerçekleşmiştir. Bu düşüşten sonra bir süre sabit kalan potansiyel değerleri sabit kalmıştır. R11 bileşiminin grafiği ise, büyümenin durduğu noktada meydana gelen ilk ani düşüşten önce, zeta potansiyelinin küçük bir eğimle azaldığını göstermiştir. Tam da büyümenin durduğu noktada görülen ilk ani düşüşten sonra, değerler, değişmemiştir.

4.4 Verim Analizi-Yoğunluk Ölçümleri

Sadece 480 mol ve 1500 mol su serileri için yapılan verim analizlerinin sonuçları Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16: (a) 480 mol ve (b) 1500 mol Su İçeren Serilerin Değişen TPAOH Miktarlarına Göre Verim-Zaman İlişkileri

480 mol su içeren seri incelendiğinde, sıçrama noktasından önce oldukça düşük seviyelerde olan verim değerlerinin sıçrama ile artışa geçtiği görülmüştür. Örneğin, R3 bileşiminde sıçramadan sonra 20–26 saatleri arasında çok hızlı artan verim, bu saatten sonra 34 saate kadar (KDN) daha yavaş artmıştır. R2'de 18. saatten itibaren anlamlı değerlere yükselen verim, artışını 32 saate kadar hızlıca sürdürmüş, sonra da neredeyse sabit kalmıştır. R1'de ise 56 saate (KDN) kadar hızlı artış gösteren değerler, bu saatten sonra daha yavaş olsa da artmaya devam etmiştir.

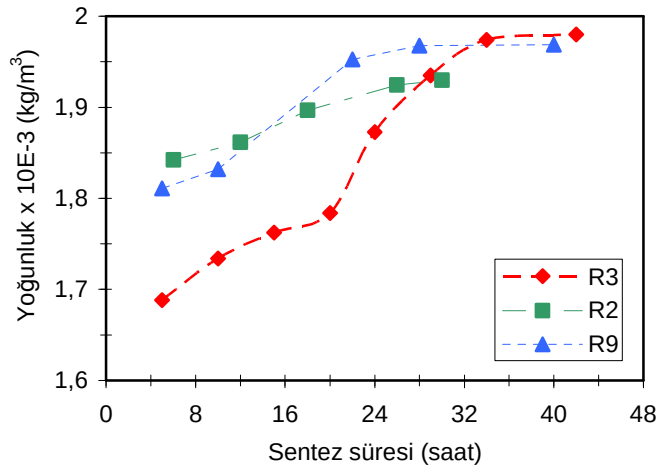
Ayrıca 480 mol su serisi kendi içinde karşılaştırıldığında, azalan TPAOH miktarının verimi ve verim artış hızını düşürdüğü gözlenmiştir. Buna göre, R3 için 0.1 g katı/g çözelti seviyelerinde olan verim, R2 için 0.077 g katı/g çözelti ve R1 için 0.066 g katı/g çözelti olarak hesaplanmıştır. Artış hızındaki düşüş de, R3'ten R1'e doğru eğimde meydana gelen azalmadan görülmektedir.

1500 mol su serisinde de benzer sonuçlar bulunmuş, sıçrama noktası ile birlikte verimde artış başlamıştır. R9 ve R8 bileşimlerinde sıçrama noktasından 22 saate kadar yavaş, 22 saatten 28 saate (KDN) kadar da hızlı artış tespit edilmiştir. R7'de de 48 saate (KDN) kadar yavaş artan verim, bu saatten sonra 62 saate kadar daha hızlı artmıştır. Azalan TPAOH, 480 mol su serisinde olduğu gibi, hem verimi hem de verim artış hızını düşürmüştür. R9 bileşiminde 0.06 g katı/g çözelti olarak bulunan

verim, R8 ve R7'de yaklaşık 0.034 g katı/g çözelti olarak hesaplanmış, ayrıca R9'dan R7'ye doğru eğimlerde azalma görülmüştür.

Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, su sabitken TPAOH'ın azaltılmasının (25 mol SiO₂ başına 9 molden 3 mole) ya da TPAOH sabitken suyun artırılmasının (25 mol SiO₂ başına 480 molden 1500 mole) verimi 1.5–2 kat azalttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, verim artış hızı, suyun sabit olduğu serilerde (480 mol ve 1500 mol serileri) TPAOH'ın azaltılmasıyla düşmüştür. TPAOH'ın sabit tutulup suyun değiştiği bileşimler karşılaştırıldığında ise verim artış hızlarının birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu genellemeyi sadece R3 bileşimi bozmuş, bu bileşime ait verim artış hızının tüm bileşimlerden yüksek olduğu gözlenmiştir. Tüm bileşimlerde, verimin kristal yapının oluşmaya başlamasıyla artışa geçtiği de ayrıca dikkat çekmiştir.

Verim analizinin yanı sıra örneklerin yoğunlukları da ölçülmüştür. Bileşimlerdeki farklılığın yoğunluğa etkisinin anlaşılması ve zamanla yoğunluk değişiminin incelenmesi için R2, R3 ve R9 bileşimleri seçilmiştir. Şekil 4.17'de yoğunluk-zaman grafikleri verilmiştir.

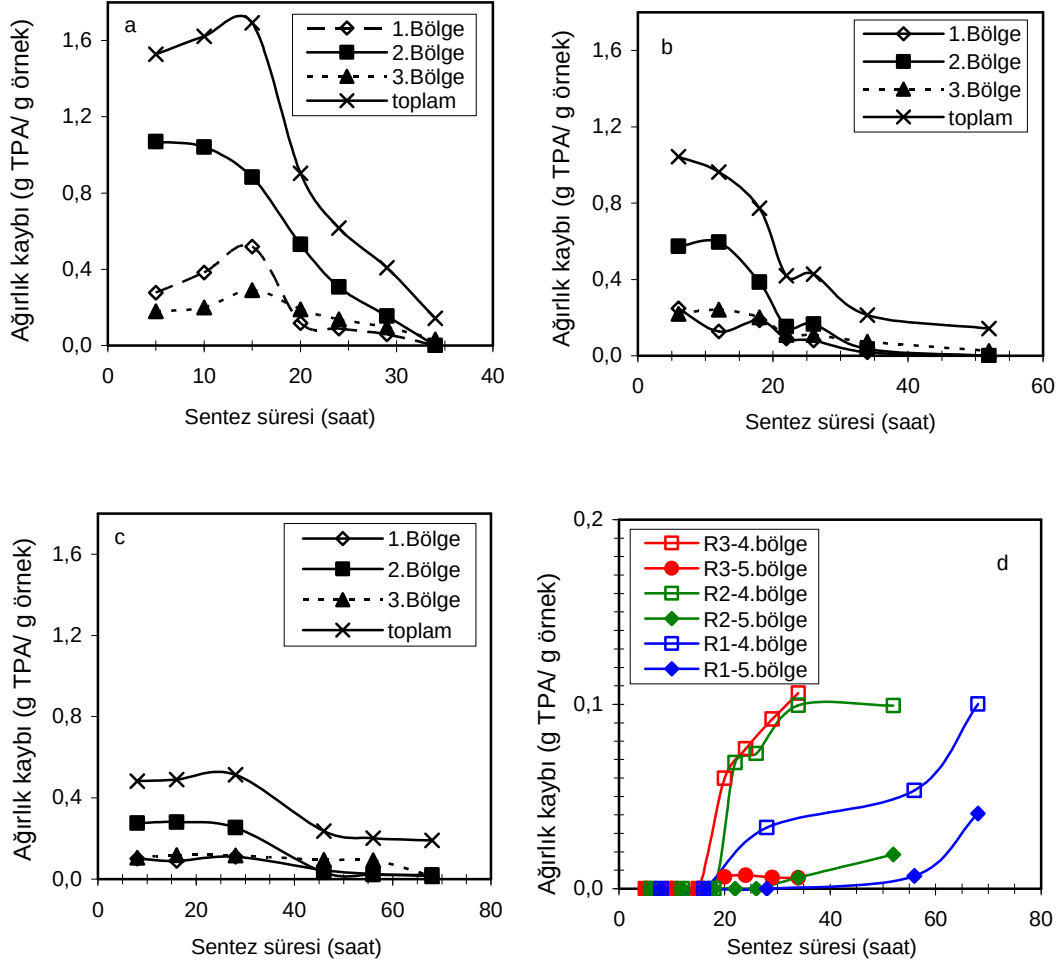


Şekil 4.17: R2, R3 ve R9 Bileşimlerine ait Tane Yoğunluğu-Zaman Grafikleri

Sentezin başlamasıyla artışa geçen yoğunluklar, üç bileşim için de farklı zamanlarda literatürde (Iler, 1964) silikalit-1 için verilen değerlere (1900–2000 kg.m⁻³) ulaşmıştır. Sonuçlara göre, R2'nin yoğunluğu uzun bir süre doğrusal olarak artmış, artış hızı 26 saatten (BDN) sonra azalmıştır. R9'da ise 10 saatten (S) sonra hızlanan artış 28 saate (KDN) kadar aynı eğimle devam etmiştir. Bu saatten sonra yoğunluk sabit kalmıştır. R3'te ise, sıçrama noktasına kadar daha düşük bir hızla artan yoğunluk, bu saatten itibaren 24 saate kadar hızlı, 24–34 saatleri arasında ise daha yavaş artmıştır.

4.5 TGA Sonuçları

TGA analizleri sadece 480 ve 1500 mol su içeren serilere uygulanmıştır. Öncelikle 480 mol su serisi incelenmiş, grafikler Şekil 4.18'te verilmiştir.



Şekil 4.18: (a) R3, (b) R2, (c) R1 Bileşimlerinin 573 K'e Kadar Olan, (d) Her Üç Bileşimin 573 K'den Yüksek Sıcaklıklardaki Ağırlık Kayıpları

Deneysel bölümde de belirtildiği gibi, 288–373 K (1. sıcaklık bölgesi) arasındaki ağırlık kayıpları nemi, 373–473 K (2. sıcaklık bölgesi) arasındaki kayıplar jel fazdaki TPA'yı, 473–573 K (3. sıcaklık bölgesi) arasındaki kayıplar kristallerin dış yüzeyindeki (kabuk şeklinde) TPA'yı işaret etmektedir. Yapı oluşumunun habercisi olan kayıplar (zeolit kanalları içindeki TPA çıkışı) 573–723 K (4. sıcaklık bölgesi) arasında meydana gelmektedir. Son olarak, 723 K'in (5. sıcaklık bölgesi) üstündeki ağırlık kayıpları da yapıda bulunan kusurlu yerlerdeki (defekt merkezlerde) organik katyonun varlığını göstermektedir.

R3 bileşimine ait 5, 10, 15, 19, 24, 29 ve 34 saat örneklerine TGA uygulanmıştır. Sonuçlar, sıçrama noktasından (19 saat) önce, örneklerde sadece düşük sıcaklıkta meydana gelen ağırlık kayıpları olduğunu (1–3. bölge) göstermiştir. (Şekil 4.18(a)). Grafiğe göre, sıçramadan önce, örneklerin su içeriği (1. bölge) artmaya başlamıştır. Jel fazdaki TPA miktarı (2. bölge) önce belli belirsiz; sonra daha belirgin olarak azalmıştır. Tanelerin dış yüzeyinde kabuk şeklinde bulunan TPA miktarı ise önce çok hafif; sonra biraz daha hızlı artmıştır. Jel fazdaki TPA azalırken tanelerin dış yüzeyindeki TPA'nın artmasının anlamı, TPA'nın jel fazdan ayrılıp tanelerin dış yüzeyinde tutunması olabilir. Analizler, sıçramadan önce ortamda bulunan ve ortalama boyutunun 20 nm olduğu bilinen tanelerin yapılarının değiştiğini göstermiştir. Örnekler, sıçramadan hemen önceki analizde (15 saat), 5 saate göre, daha fazla su ve dış yüzeyde bulunan TPA, daha az jel fazda TPA içermektedir. Sıçrama noktasından (19 saat) itibaren, düşük sıcaklıklarda meydana gelen kayıplar (1., 2., 3., bölgeler), azalmaya başlamıştır. Sonuçlara göre, jel fazdaki TPA hızlıca düşmüş ve KDN'de neredeyse hiç kalmadığı görülmüştür. Dış yüzeydeki TPA ise daha yavaş azalmış ve KDN'deki analizde ağırlık kaybı olmamıştır. Su miktarı, sıçrama noktasında, oldukça düşük seviyeye inmiş; sentezin sonuna kadar da azalmaya devam etmiştir. Sentezin sonunda (KDN) örneğin yapısında su kalmamıştır. R3 bileşimine ait örneklerde, TPA'nın zeolit kanallarına girdiğini gösteren 4. bölgedeki ağırlık kayıpları ilk olarak 19 saat örneğinde görülmüştür (Şekil 4.18(d)). Bu saatten sonra, yapının TPA içeriği sürekli artmış ve kristalinitenin % 100'e ulaştığı saatte (34 saat) birim ağırlık başına 0.106 g'a ulaşmış, zeolit birim hücresi başına 3.78 tane TPA içerdiği hesaplanmıştır. Analizler, zeolit yapısında kusurlu merkezler olduğuna da işaret etmiştir. Çünkü sıçrama noktasından sonra, 5. bölgede de kayıplar tespit edilmiştir. Bu noktadan sonra belli belirsiz devam eden artış, büyümenin durmasından sonra (26 saat) çok hafif de olsa düşmüştür. Bu durum, BDN'den sonra yapının iyileşmeye başladığını ve kusurların azaldığını göstermektedir. Son örnekte kusurlu merkezlerde tutulan TPA sayısı birim hücre başına yaklaşık 0.21'dir.

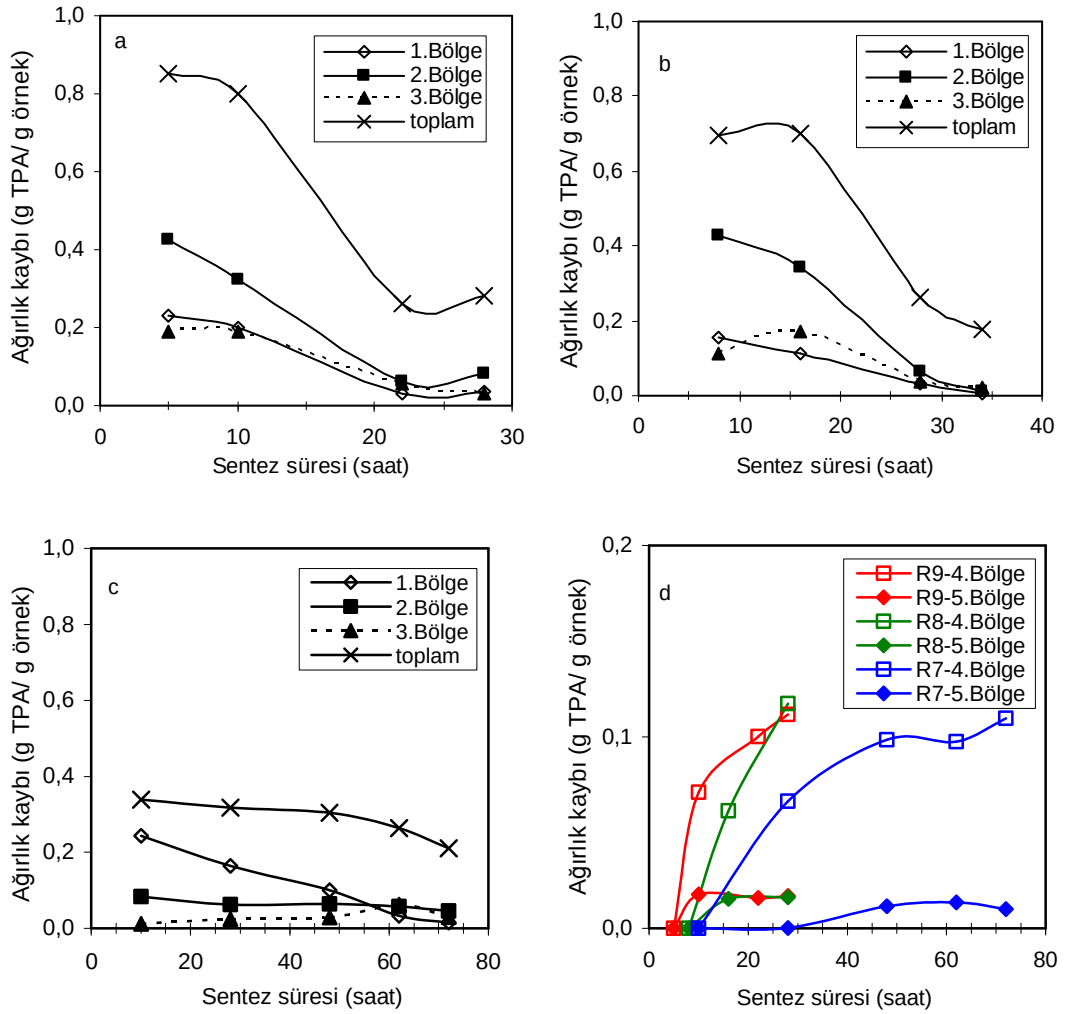
R2'nin TGA sonuçları, sıçrama noktasından önce (18 saat), sadece düşük sıcaklıkta meydana gelen ağırlık kayıpları olduğunu göstermiştir (Şekil 4.18(b)). Analizlere göre örneklerin su içeriği sıçramadan önce hafif azalmış, sıçrama noktasında (18 saat) tekrar artmıştır. Bu noktadan sonra hafif düşmüş ve düştüğü değerde büyümenin durduğu 26 saate kadar sabit kalmıştır. Sentez sonunda (KDN'de) da neredeyse örnekte hiç su kalmamıştır. Jel fazdaki TPA kayıpları incelendiğinde ise, sıçrama noktasından önce neredeyse sabit kalan değerlerin, sıçrama noktasında

(18) düştüğü, düşüşün 22 saate kadar sürdüğü görülmüştür. Kayıp değerleri 26 saatte çok ufak bir artış gösterdikten sonra düşüşünü sürdürmüş ve KDN'de örnekte jel fazda TPA kalmamıştır. Dış yüzeydeki TPA ise, sıçramadan önce çok az artmış, sıçrama noktasında (18 saat) ise bir miktar düşüş göstermiştir. 22 saate kadar devam eden hafif düşüşten sonra, 26 saate kadar sabit kalan değerler, sentezin sonunda iyice düşmüş ve neredeyse sıfırlanmıştır. Sıçrama öncesindeki analizler, çözeltide bulunan ve ortalama boyutu 16 nm olan tanelerin yapılarının, R3'tekinden farklı olduğunu göstermiş, yapının R3'e göre daha az su, jel fazdaki TPA ve dış yüzeydeki TPA içerdiği saptanmıştır. Bu durum, sıçrama noktası öncesinde, temelde benzer TPA-silikat yapılarına sahip olmaları beklenen taneciklerin bileşimlerinin, sentez karışımının başlangıç bileşiminden etkilendiğini göstermiştir. Sonuçlar, örneklerin yüzey yükünü gösteren zeta potansiyeli grafiklerindeki farklılığın sebebini de bir ölçüde açıklamaktadır; farklı içerikteki yapıların farklı yüzey yüklerine sahip olması şaşırtıcı değildir. R2'nin zeolit yapısının oluştuğunu gösteren 4. bölge kayıpları sıçrama noktasından (18 saat) sonraki ilk analizde (22 saat) kaydedilmiştir. Bu saatte ani artış gösteren değer, kristalinitenin % 100'e ulaştığı saatte (34 saat) g örnek başına 0.099 g'a (3.5 adet/ birim hücre ağırlığı) ulaşmış ve bundan sonra sabit kalmıştır. R3'te olduğu gibi, R2'de de yapıda kusurlu merkezler olduğunu gösteren 5. bölge kayıpları sıçramadan sonra artışa geçmiştir. Fakat kayıplar, R3'tekinden farklı olarak, kristalinite arttıkça azalmamış ve KDN'ye kadar artışını sürdürmüştür. Son örnekte kusurlu merkezlerde tutulan TPA sayısı birim hücre başına yaklaşık 0.22'dir.

R1'in TGA sonuçları da, R2'deki ve R3'teki gibi, sıçrama öncesinde sadece düşük sıcaklıkta meydana gelen ağırlık kayıplarının olduğunu göstermiştir (Şekil 4.18(c)). Grafiğe göre, hem su hem de jel fazdaki ve dış yüzeydeki TPA'lar da sıçrama noktasından (28 saat) önce çok az değişmiştir. Sıçrama noktasından itibaren kayıplarda başlayan düşüş, tane büyümesinin durduğu saate (60 saat) kadar devam etmiş, sonra değişmemiştir. R1'in sıçrama öncesindeki düşük sıcaklık kayıpları diğer iki bileşimle karşılaştırıldığında, kayıpların çok küçük olduğu görülmektedir. Daha önce de bahsedildiği gibi, sıçrama öncesinde ortamda bulunan tanelerin bileşim ve dolayısıyla da yapılarının başlangıç bileşiminden etkilediği belirlenmiştir. Başlangıç bileşimindeki TPAOH miktarının azalmasıyla (9 molden 3 mole) tanelerin içerdiği jel ve dış yüzey TPA ve su miktarları azalmıştır. En büyük değişim jel fazdaki TPA'da görülmektedir. R1'e ait yüksek sıcaklıktaki ağırlık kayıpları da sıçrama noktasından (28 saat) itibaren görülmüştür (Şekil 4.18(c)). FTIR analizleri, XRD'de amorf gözükken örneklerin, sıçrama öncesinde, zeolit yapısını işaret eden D5R ve asimetrik

Si-O-Si bükülme bantlarına az da olsa sahip olduğunu göstermiştir. Fakat oluşan zeolit kanallarının içinde tutulan TPA'lara ait ilk ağırlık kayıpları sıçrama ile beraber görülmeye başladığı için, düzenli kristal yapının ilk oluşma zamanının sıçrama noktası olduğunu söylemek yanlış olmaz. Sıçrama noktası (28 saat) ile artışa geçen 4. bölge kayıpları tane büyümesinin durduğu noktada (70 saat), g örnek başına 0.1002 g (3.57 adet/ birim hücre ağırlığı) değerine ulaşmıştır. 5. bölge kayıplarının R2 ve R3'ten çok daha büyük olduğu görülmüştür. Dolayısıyla da, başlangıç bileşimindeki TPAOH'ın azalmasının yapıdaki kusurların artmasına neden olduğu söylenebilir. Sonuçlara göre, R3'ün 5. bölge kayıpları 0.0052 g, R2'ninki 0.0060 g iken, R1'inki 0.04 g (birim hücre başına 1.4 adet TPA) seviyelerindedir. Yapıdaki kusurların en az olduğu örneğin sentezlenebildiği bileşim R3'tür.

1500 mol su içeren bileşimlere de TGA uygulanmış, grafikler Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19: (a) R9, (b) R8, (c) R7 Bileşimlerinin 573 K'e Kadar Olan, (d) Her Üç Bileşimin 573 K'den Yüksek Sıcaklıklardaki Ağırlık Kayıpları

Şekil 4.19(a) R9 bileşiminin düşük sıcaklık kayıplarını göstermektedir. İlk analizin yapıldığı 5 saatten sıçramanın gerçekleştiği 10 saate kadar, ortamda bulunan tanelerin içerdiği su ve dış yüzeydeki TPA çok hafif azalırken, jel fazdaki TPA daha belirgin olarak azalmıştır. Düşüşler, sıçrama noktasından sonra 22 saate kadar devam etmiş, KDN'deki (28 saat) son analizde özellikle jel fazdaki TPA ve çok az da olsa su kayıplarının bir miktar arttığı ama yine de düşük seviyelerde kaldığı görülmüştür. R9 bileşiminin 4. bölge kayıpları, 480 mol su serisinde olduğu gibi (R3, R2, R1), ilk olarak sıçrama noktasında görülmüştür (Şekil 4.19(d)). Bu noktadan itibaren artan değerler KDN'de g örnek başına 0.111 g TPA (3.96 adet/ birim hücre ağırlığı) olarak kaydedilmiştir. Kusurlu merkezlerdeki TPAOH miktarı da sıçrama ile 0.016 g (0.57 adet/ birim hücre ağırlığı) değerine yükselmiş ve sentez sonuna kadar aynı değerde sabit kalmıştır.

R8'in düşük sıcaklık bölgesindeki kayıplarını gösteren Şekil 4.19(b)'ye göre, sentezin başından sonuna kadar, örneklerin su ve jel fazdaki TPA içeriği azalmıştır. Dış yüzeydeki TPA ise sıçrama noktasındaki (16 saat) ufak artıştan sonra düşüşe geçmiştir. R8 örneklerinin yapıları, gerek sıçrama öncesinde gerek sıçrama noktasında, R9 örneklerinin ile benzerdir. R8'in yüksek sıcaklık kayıpları da, ilk olarak, sıçrama noktasında kaydedilmiştir. Hem kanallardaki hem de kusurlu merkezlerdeki TPA'ların miktarları R9'unki ile neredeyse aynıdır.

Bu seri içinde en farklı sonuçlar R7 bileşiminin düşük sıcaklık kayıplarında görülmüştür (Şekil 4.19(c)). Örneklerin içerdiği jel fazdaki ve dış yüzeydeki TPA miktarları, hem sıçrama noktasından önce hem de sıçrama noktasında (28 saat), oldukça düşük seviyelerde kalmış, Jel fazdaki TPA içeriğinde hafif bir düşüş, dış yüzeylerdeki TPA içeriğinde ise hafif bir artış görülmüştür. Sıçrama noktasından önce, R9'daki ve R8'deki değerlere yakın olan su miktarı ise, sentez sonuna kadar düşmüştür. Bu sonuçlar, önceki serideki gibi, sıçrama noktası öncesinde çözeltide bulunan tanelerin yapılarının farklı olduğunu göstermekte ve yapının bileşim tarafından kontrol ediliyor olduğunu desteklemektedir. Bu bileşime ait 4. bölge kaybı da, ilk olarak sıçrama noktasındaki örnekte görülmüştür (Şekil 4.19(d)). Bu noktadan sonra, örneğin TPA içeriği 72 saate kadar (BDN) artmıştır. 5. bölgedeki ağırlık kaybı ise sıçramadan sonra artmış ve sentezin sonuna kadar neredeyse sabit kalmıştır. Son örneğin kanallarındaki TPA içeriği g örnek başına 0.11 g (3.96 adet/ birim hücre ağırlığı), kusurlu merkezlerdeki TPA içeriği ise yaklaşık 0.011 g'dır (0.39 adet/ birim hücre ağırlığı). Bileşimlere ait son örneklerin kusurlu merkezlerinde tutulan TPA sayılarının bileşimlere göre değişimi Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: Bileşimlere Ait Son Örneklerin Kusurlu Merkezlerindeki TPA Sayısı

Bileşimler	Kusurlu merkezlerdeki TPA sayısı
R1	1.4
R2	0.22
R3	0.21
R7	0.39
R8	0.57
R9	0.57

Tüm bileşimlerin % 100 kristal örneklerinin kanallarındaki TPA miktarının ulaştığı en yüksek değer g örnek başına 0.09–0.11 g'dır. Bu değerlerden, birim zeolit hücresi başına düşen TPA katyonunun sayısı yaklaşık 4 olarak hesaplanmıştır. Kristal yapının kusurlarının en az olduğu bileşimin en çok TPAOH ve en az su içeren R3 olduğu görülmektedir. Sıçrama noktasından önce, tanelerin boyutları değişmediği halde, yapılarında bileşime bağlı değişiklikler olduğu anlaşılmaktadır. Tüm bileşimlere ait örneklerin içeriklerindeki sentez boyunca ortaya çıkan değişim (g SiO₂ başına) Tablo 4.4'te verilmiştir.

According to TGA results, the samples lost weight only at low temperatures, before the period when the sudden increase in particle size took place. After this point, weight loss at high temperatures started indicating that TPA entered zeolite channels. This result shows that the evolution of crystallinity started right at the point of sudden increase in particle size. The weight loss occurring at low temperatures exhibited some changes with time. The variation of weight loss with time at this period where the average size of particles remained constant indicated that the structures of the particles also changed with time. According to the results, it was determined that the water, gel-TPA and shell-TPA contents of the particles varied with respect to composition. As a result of TGA analyses, information was also gained about the defect sites in the synthesized products. The product, which exhibited the most sudden decrease in zeta potential that was obtained from the composition with highest alkalinity and lowest water content among those investigated, exhibited the lowest amount of defect sites.

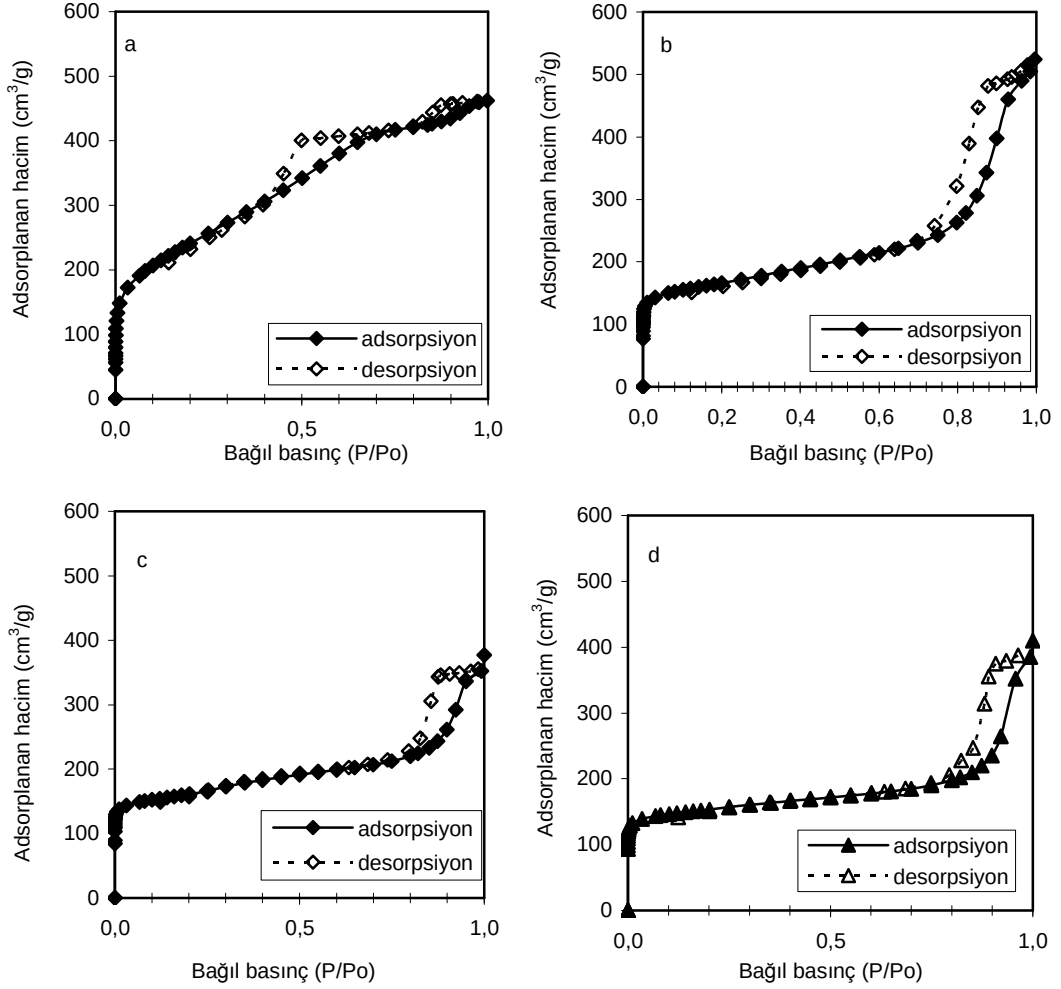
Tablo 4.4: Örneklerin g SiO₂ Başına İçerikleri

R3 Örnek (saat)	g su/ g SiO₂	g TPA jelde / g SiO₂	g TPA kabukta / g SiO₂	g TPA gözeneklerde / g SiO₂	g TPA kusurlu merkezlerde / g SiO₂
5	0.2770	1.0700	0.1804	0.0000	0.0000
10	0.3830	1.0405	0.1992	0.0000	0.0000
15	0.5195	0.8824	0.2906	0.0000	0.0000
20	0.1247	0.5641	0.2014	0.0637	0.0069
24	0.0959	0.3323	0.1484	0.0821	0.0079
29	0.0653	0.1700	0.1055	0.1013	0.0067
34	0.0000	0.0000	0.0348	0.1186	0.0067
R2 Örnek (saat)	g su/ g SiO₂	g TPA jelde / g SiO₂	g TPA kabukta / g SiO₂	g TPA gözeneklerde / g SiO₂	g TPA kusurlu merkezlerde / g SiO₂
6	0.2487	0.5739	0.2200	0.0000	0.0000
12	0.1275	0.5950	0.2410	0.0000	0.0000
18	0.1861	0.3861	0.2010	0.0000	0.0000
22	0.0975	0.1632	0.1164	0.0734	0.0000
26	0.0865	0.1787	0.1176	0.0791	0.0000
34	0.0204	0.0381	0.0815	0.1084	0.0068
R1 Örnek (saat)	g su/ g SiO₂	g TPA jelde / g SiO₂	g TPA kabukta / g SiO₂	g TPA gözeneklerde / g SiO₂	g TPA kusurlu merkezlerde / g SiO₂
8	0.1011	0.2757	0.1061	0.0000	0.0000
16	0.0897	0.2811	0.1187	0.0000	0.0000
28	0.1143	0.2617	0.1211	0.0343	0.0000
46	0.0467	0.0357	0.1017	0.0679	0.0000
56	0.0266	0.0239	0.0983	0.0563	0.0074
68	0.0170	0.0226	0.0158	0.1114	0.0452
R9 Örnek (saat)	g su/ g SiO₂	g TPA jelde / g SiO₂	g TPA kabukta / g SiO₂	g TPA gözeneklerde / g SiO₂	g TPA kusurlu merkezlerde / g SiO₂
5	0.2318	0.4265	0.1904	0.0000	0.0000
10	0.2179	0.3455	0.2040	0.0765	0.0191
22	0.0327	0.0666	0.0643	0.1112	0.0177
28	0.0426	0.0937	0.0358	0.1257	0.0190
R8 Örnek (saat)	g su/ g SiO₂	g TPA jelde / g SiO₂	g TPA kabukta / g SiO₂	g TPA gözeneklerde / g SiO₂	g TPA kusurlu merkezlerde / g SiO₂
8	0.1543	0.4279	0.1123	0.0000	0.0000
16	0.1224	0.3642	0.1806	0.0653	0.0165
28	0.0353	0.0698	0.0397	0.1330	0.0184
34	0.0076	0.0097	0.0218	0.1497	0.0166
R7 Örnek (saat)	g su/ g SiO₂	g TPA jelde / g SiO₂	g TPA kabukta / g SiO₂	g TPA gözeneklerde / g SiO₂	g TPA kusurlu merkezlerde / g SiO₂
10	0.2435	0.0834	0.0119	0.0000	0.0000
26	0.1641	0.0626	0.0243	0.0664	0.0001
48	0.1115	0.0713	0.0318	0.1092	0.0129
62	0.0363	0.0634	0.0690	0.1080	0.0151
72	0.0175	0.0514	0.0332	0.1232	0.0113

4.6 Azot Adsorpsiyonu Sonuçları

Gözenekli malzemeler gözenek çaplarına göre mikrogözenekli, mezogözenekli ve makrogözenekli olmak üzere sınıflandırılmıştır (Lu, 2004). Mikrogözeneklerin çapı en fazla 2 nm iken, mezogözeneklerinki 2-50 nm arasındadır. Malzemelerdeki mikrogözeneklerin boyutu, adsorplanan moleküllerin boyutu ile kıyaslanabilir düzeyde olduğunda, gözenekler oldukça düşük bağıl basınçlarda ($P/P_o < 0.01$) dolmaktadır (Storck v.ç.a., 1998). Daha büyük mikrogözeneklerse (2 nm'ye kadar) bağıl basınç $P/P_o = 0.01-0.2$ arasında olduğunda dolar. Bağıl basınç 0.2'den büyük olduğunda izotermelerde büyük adımlar şeklinde görülen artışlar yapının mezogözenekler içerdiğini söylemektedir. Fakat malzemenin adımlı izoterme sahip olması tek başına yeterli değildir. Bunun yanında yüksek bağıl basınç aralıklarında (0.8–1.0) histerezis görülmelidir. Histerezisin tipi, örneğin yapısındaki mezogözeneklerin şekilleri, geometrileri ve yapının düzenliliği hakkında bilgi verir (Lu, 2004) Histerezis bazen yapı mezogözenekli olmadığı zaman da oluşabilir. Bu durum malzemenin küçük tane boyutu ve tanelerin aralarında kalan boşluklar ile ilgili olabilir. İzotermelerde ayrıca bağıl basınç 0.2'den büyük olduğu durumlarda küçük adımlar şeklinde görülebilecek artışlar da kristallerin arasında kalan mezogözenekler sonucu oluşabilir.

Azot adsorpsiyonu için R3, R1 ve R7 bileşimleri seçilmiştir. R3 bileşiminin 15, 19, 29 ve 34 saat izotermi Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



Şekil 4.20: R3 Bileşimine ait (a) 15 Saat, (b) 19 Saat, (c) 29 Saat, (d) 34 Saat Örneklerinin Azot Adsorpsiyonu İzotermelerinin Zamanla Değişimi

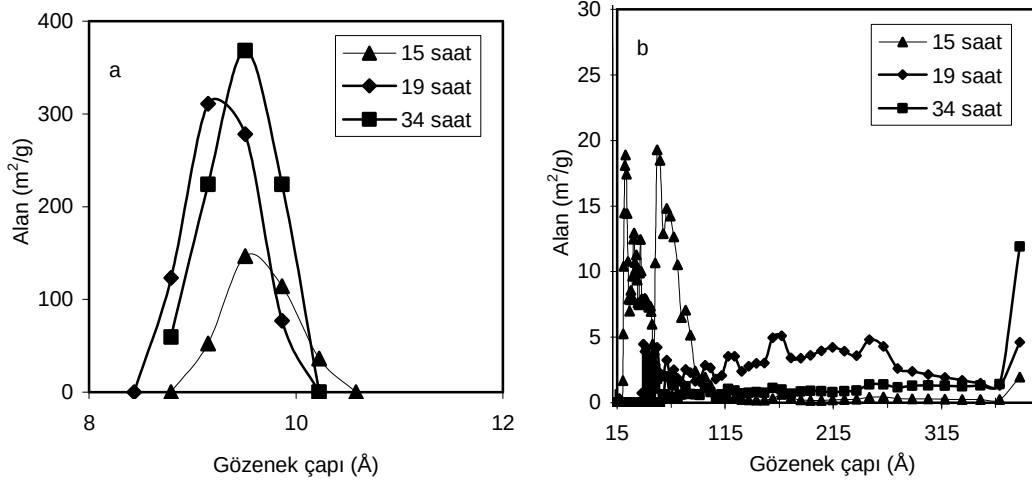
Şekil 4.20(a)'da verilen 15 saat izotermine göre, sıçrama noktasından (19 saat) önce, örneklerin esas olarak mezogözenekli olduğunu, ancak düşük bağıl basınçlardaki adsorpsiyondan anlaşıldığı gibi mikrogözenekler de içerdiğini göstermektedir. Bağıl basınç (P/P_o) 0.01'den küçük olduğunda, izotermden okunan mikrogözenek hacmi $148 \text{ cm}^3/\text{g}$, 0.01-0.2 arasında adsorplanan hacimdeki artış ise $84 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dır. XRD'de amorf gözükürken ve TGA'da da henüz zeolit yapısının oluşmadığı tespit edilen bu saatte, örnekte bulunan mikrogözenekler büyük olasılıkla zeolit yapısında değildir. Adsorpsiyon izotermine göre bağıl basıncın 0.68–0.72 olduğu aralıkta adımlı olması ve adsorpsiyonun bağıl basıncın 0.2'yi aşmasından sonra da devam etmesi mezogözenekliliğin göstergesidir. Söz konusu adımın yüksek bağıl basınçlarda görülmesi ve dik olmaması mezogözeneklerin etkin çaplarının geniş bir aralıkta değiştiğini ve büyük olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca desorpsiyon izotermine göre biri 0.4–0.6 diğeri 0.82–0.92 bağıl basınçları arasında olmak üzere

mezogözenekler ve tanecikler arasında kalan boşluklarla ilgili olabilecek 2 tane histerezis olayına rastlanmıştır. Taneciklerin boyutları nanometre mertebelerinde olduğu için örnekteki dış yüzey alanının da büyük olması beklenmektedir.

Kristal yapı oluşumunun başlamasıyla (19 saat) ve sentezin ilerlemesiyle, izotermier, örneklerin mezogözenekliliğinin gitgide azaldığını (Şekil 4.20(b), Şekil 4.20(c)); son örnekte mezogözeneklerin neredeyse kalmadığını göstermektedir. Mikrogözenek hacmi ise 19 saatte biraz düşmüş, fakat örneklerin (29, 34 saat) kristaliniteleri artmaya devam ettiği için mikrogözenek hacmi de artmıştır.

Örneklere ait 3 izotermde (19, 29, 34 saat) yüksek bağıl basınçlarda histerezis olduğu görülmüştür. 19 ve 29 saatteki histerezisler H1 tipindeki histerezise benzemektedir. H1 tip histerezis, düzgün silindirik gözeneklere sahip malzemelerde görülebilmekte ya da küre şeklindeki tanelerin agregasyonu sonucu oluşabilmektedir (Lu, 2004). 29 saatteki 1. sebepten kaynaklanırken, 19 saatteki, büyük ihtimalle, 2. sebepten dolayı görülmektedir, çünkü 19 saatte düzgün kristal yapının tam olarak oluşmadığı bilinmektedir. 34 saat örneğinde görülen histerezisin kaynağının örneğin tane boyutu olduğu söylenmekte ve tane boyutu 200–300 nm arasında iken bu tip histerezislerin oluşabileceği belirtilmektedir (Naik v.ç.a, 2003). 34 saat örneğinin tane boyutu dağılımının 46–200 nm arasında değiştiği bilinmektedir. 29 saat izoterminde, diğerlerinden farklı olarak, bağıl basıncın 0.2 olduğu değerden hemen sonra çok küçük bir adım görülmüştür. Bunun sebebinin kristaller arasındaki mezogözeneklerde meydana gelen kondenzasyon olabileceği bildirilmektedir (Naik v.ç.a., 2003)).

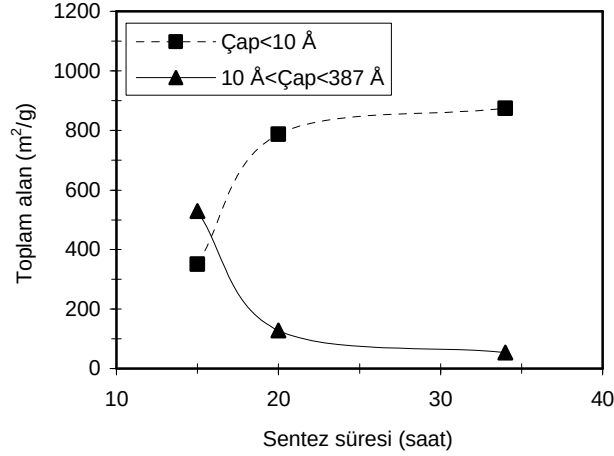
R3'e ait 15, 19 ve 34 saat örneklerinin, DFT yöntemi kullanılarak, gözenek çapları ve bunlara karşı gelen gözenek alanları hesaplanmıştır. Örneklerin küçük gözenek çaplarına karşı gelen alanları Şekil 4.21(a)'da gösterilmiştir.



Şekil 4.21: DFT Yöntemi ile Hesaplanan R3 Bileşimine ait Örneklerin (a) Küçük Gözenek Çaplarına (b) Büyük Gözenek Çaplarına Karşı Gelen Yüzey Alanlarının Zamanla Değişimi

Grafikten, 15 saat örneğinin, ortalama etkin çapı 9.5 Å olan gözeneklere sahip olduğu ve gözenek alanının yaklaşık 150 m²/g olduğu görülmektedir. Yapının kristal hale gelmeye başladığı 19 saatte, tanelerin ortalama gözenek çapı çok az azalmıştır. Çaptaki küçülme, muhtemelen zeolit yapısındaki mikrogözeneklerin oluşmaya başladığının göstergesidir. Aslında silikalit-1'in etkin gözenek çapı 5.5 Å civarındadır. Gözenek çapının biraz daha büyük çıkması yöntemden kaynaklanıyor olmalıdır. % 100 kristal örneğin (34 saat) mikrogözenek alanı yaklaşık 360 m²/g değerine ulaşmıştır. Gözenek çapı ise biraz büyümekle beraber yine de 15 saattekinden daha küçüktür. Şekil 4.21(b)'de gösterilen daha büyük çaplı gözeneklere ait alanlar, 19 saatte zeolit yapısındaki tanelerin büyümeye başlaması ile oldukça düşmüş ve 34 saatte çok küçük bir değere inmiştir.

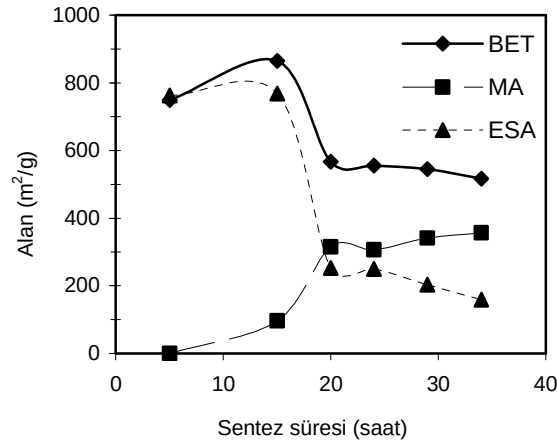
DFT ile 15, 19 ve 34 saat için hesaplanan alanların zamanla değişimini, gözenek çapına bağlı olarak daha detaylı gösteren grafik Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.22: R3 için DFT ile Hesaplanan Alanların Gözenek Çapına Göre Zamanla Değişimi

Grafiğe göre, çapı 10 Å'dan küçük olan gözeneklerin toplam alanı artarken, büyük çaplı gözeneklerin toplam alanı azalmıştır. Gözenek alanları sırasıyla 875 m²/g ve 54 m²/g'dır.

BET yüzey alanının ve t-plot yöntemi ile hesaplanan mikrogözenek (MA) ve dış yüzey alanlarının (ESA) zamanla değişimi de incelenmiş, sonuçlar Şekil 4.23'te verilmiştir.

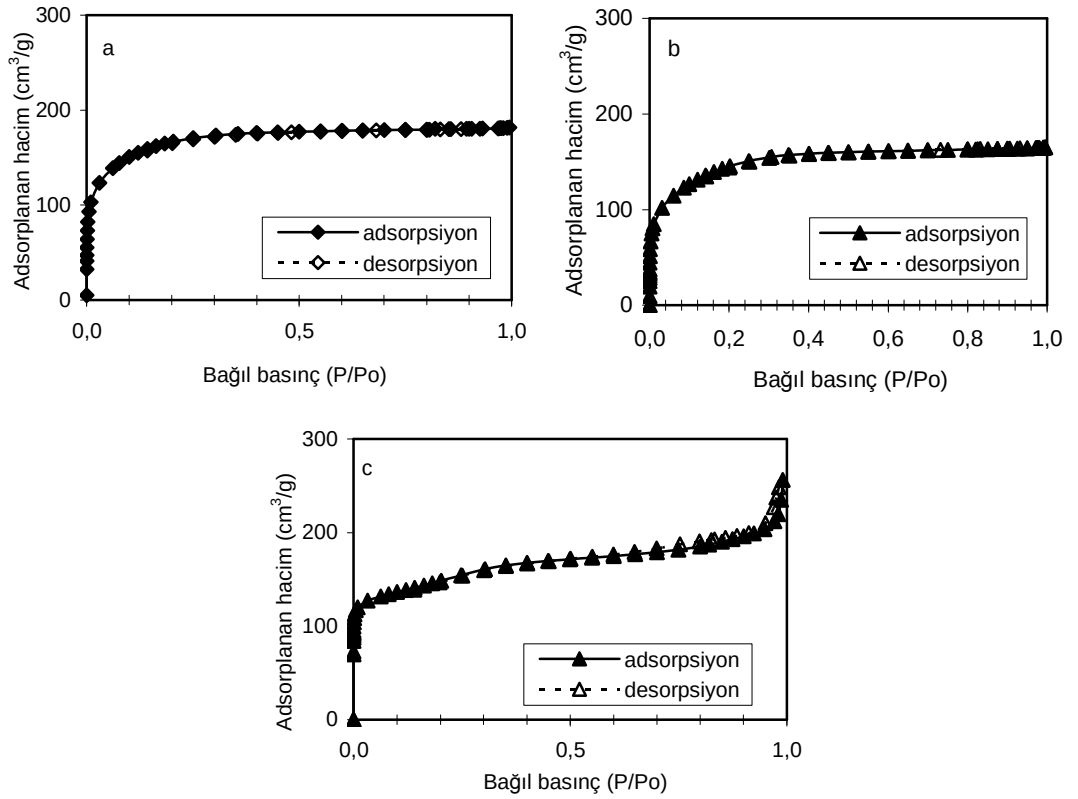


Şekil 4.23: R3 Bileşimine ait Örneklerin Alanlarının Zamanla Değişimi

Grafiğe göre, dış yüzey alanının sıçramadan önce biraz arttığı görülmektedir. Sıçrama noktasında, tanelerin büyümesi sonucu, dış yüzey alanları (g örnek başına) oldukça düşmüştür. 19 ile 24 saat arasında değerlerin neredeyse sabit kaldığı dikkati çekmektedir. Bu saatten sonra, kristalinitenin % 100'e ulaştığı zamana kadar düşüş devam etmiştir. Mikrogözenek alanı ise sentezin başından itibaren artışa geçmiştir, sıçrama noktasından sonra 19 ile 29 saat arası sabit kalmış ve sonra

KDN'ye kadar artışını sürdürmüş ve yaklaşık 400 m²/g'a ulaşmıştır. t-plot ile bulunan mikrogözenek alanı DFT'den daha küçüktür. t-plot mikrogözeneklerin alan ve hacminin belirlenmesinde kullanılan esas yöntemdir. Fakat gözenek dağılımlarının bulunması için de DFT yöntemine ihtiyaç vardır. Bu durumda belki t-plot ile bulunan alana güvenmek daha doğru olabilir.

Daha büyük boyutlu ürün sentezlenebilen R1 bileşimine ait örneklerin izotermi Şekil 4.24'te verilmiştir. Azot adsorpsiyonu sıçrama noktasından önce (8 saat), sıçrama noktasında (28 saat) ve büyümenin durmasından hemen önce kristalinite artışının durduğu noktada (56 saat) toplanan örneklerle uygulanmıştır.

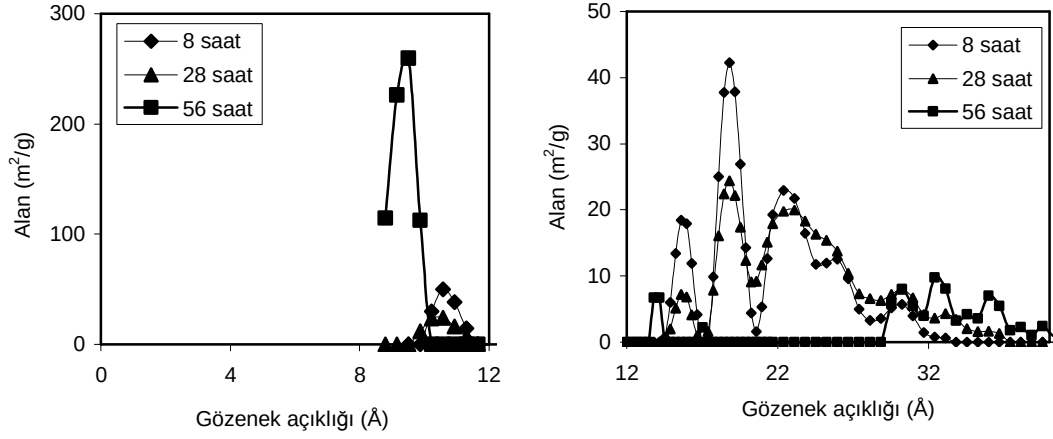


Şekil 4.24: R1 Bileşimine ait (a) 8 Saat, (b) 28 Saat ve (c) 56 Saat Örneklerinin Azot Adsorpsiyonu İzotermi Zamanla Değişimi

Grafiklere göre, 8 saat örneğinin (sıçrama öncesi) mikrogözenekleri olduğu görülmüştür (Şekil 4.24 (a)). R3 örneğinde de olduğu gibi, TGA sonuçlarına dayanarak, sıçrama öncesindeki mikrogözeneklerin zeolitik mikrogözenek olmadığı söylenebilir. Kristal yapının oluşmasıyla birlikte (28 saat) mikrogözeneklilik biraz azalmış (Şekil 4.24 (b)) fakat 56 saat örneğinde ise, beklenildiği gibi, mikrogözeneklilik tekrar artmıştır. Öte yandan, 56 saat örneğinde mezogözeneklerin de olduğu görülmektedir Şekil 4.24(c). İzotermdeki adım (P/Po=0.2-0.8)

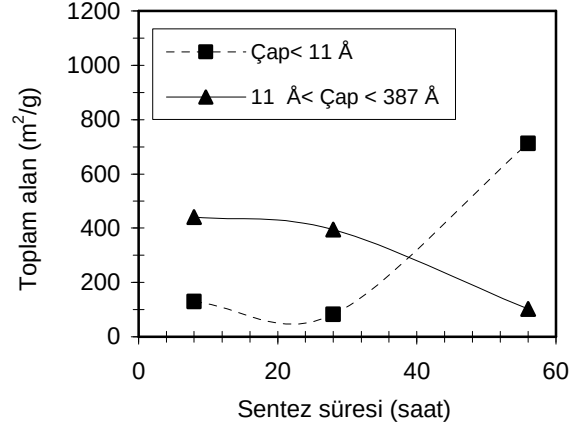
taneciklerin arasında kalan mezogözeneklerde meydana gelen kondenzasyonu gösteriyor olabilir.

DFT analizi ile gözenek çaplarına karşı gelen alanlar hesaplanmıştır. 8, 28 ve 56 saat örneklerinin alan-gözenek çapı grafikleri Şekil 4.25'te gösterilmiştir.



Şekil 4.25: DFT Yöntemi ile Hesaplanan R1 Bileşimine ait Örneklerin (a) Küçük Gözenek Çaplarına (b) Büyük Gözenek Çaplarına Karşı Gelen Yüzey Alanlarının Zamanla Değişimi

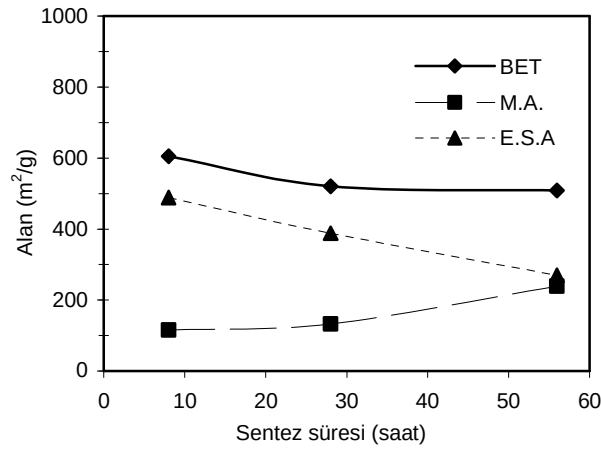
Şekil 4.25(a)'ya göre, tanelerin, yapıları kristal olmadığı halde (XRD'den ve TGA'dan biliniyor) 8. saatte etkin çapları 12 Å'dan küçük mikrogözeneklere sahip oldukları görülmüştür. 8. saatte ve 28. saatte (sıçrama noktası) oldukça düşük seviyelerde olan bu mikrogözeneklerin alanları, 56 saatte (KDN) çok artmıştır. 8 saat ve 28 saat örneklerinin içerdiği bu mikrogözeneklerin gözenek çapları geniş bir aralıkta değişmektedir. Ortalama çap, grafiğe göre, yaklaşık 10.5 Å'dur. 56 saat (KDN) örneğinde mikrogözeneklerin boyut aralıkları daralmış ve de ortalama gözenek çapı 9.5 Å'a düşmüştür. Etkin çapları 10 Å'un altında olan gözeneklerin ortalama çaplarının küçülmesi, zeolit yapısının oluşumunun bir başka göstergesidir. DFT ile hesaplanan alanların zamanla değişimini, gözenek çapına bağlı olarak daha detaylı gösteren grafik Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.26: R1 için DFT ile Hesaplanan Alanların Gözenek Çapına Göre Zamanla Değişimi

Grafikte, çapı 11 Å'dan küçük olan gözeneklerin (mikrogözeneklerin) toplam alanı, sıçrama noktasında (28 saat) bir önceki analize (8 saat) göre daha düşüktür. 28 saatten sonra ise mikrogözenekler artmış ve alan değeri g örnek başına yaklaşık 800 m²'ye ulaşmıştır. Büyük çaplı gözeneklerin toplam alanları ise azalmış ve 56 saatte 102 m²/g'a düşmüştür.

R1 bileşimine ait örneklerin BET yüzey alanının, t-plot yöntemi ile hesaplanan mikrogözenek ve dış yüzey alanlarının zamanla değişimi Şekil 4.27'de görülmektedir.

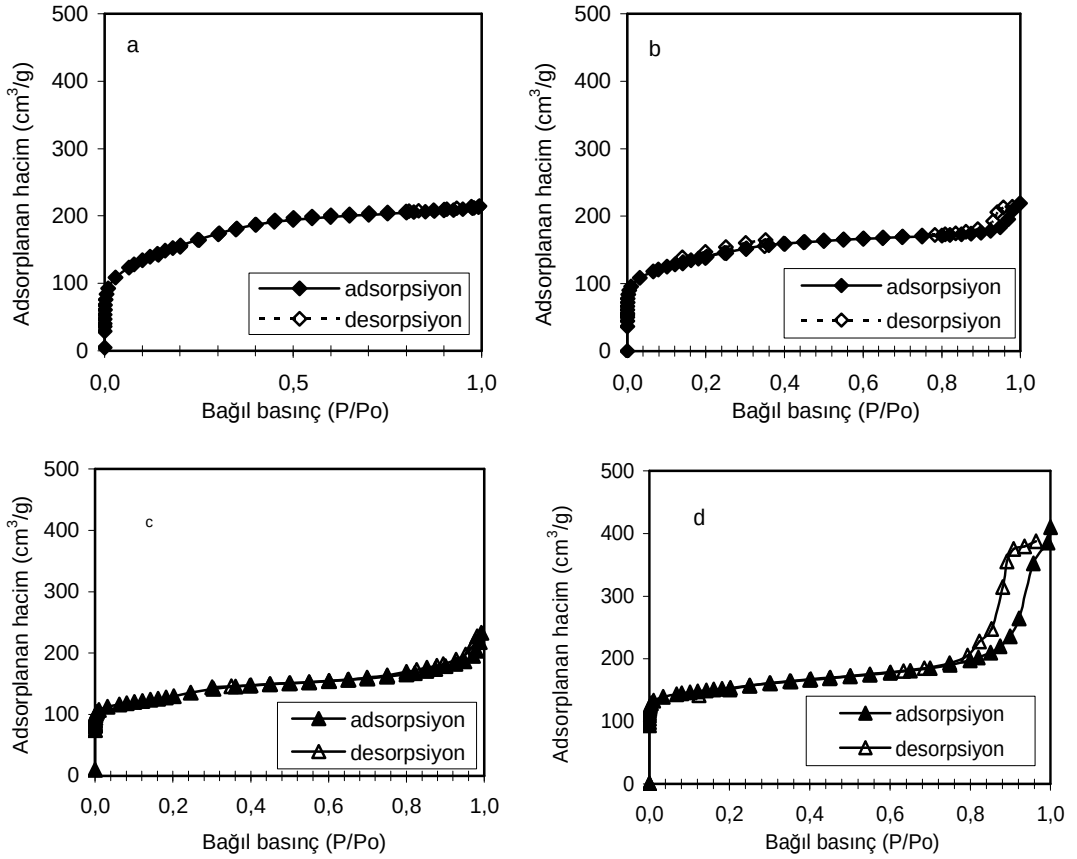


Şekil 4.27: R1 Bileşimine ait Örneklerin Alanlarının Zamanla Değişimi

Grafik, analizi yapılan örneklerin, dış yüzey alanlarının devamlı düştüğünü, mikrogözenek alanlarının ise arttığını göstermiştir. Dış yüzey alanındaki düşüş tanelerin büyümesi sonucu gerçekleşmektedir. Mikrogözeneklerin sıçramadan sonra daha çok artması ise kristal yapının oluşumuna işaret etmektedir. Bu bileşimin son

örneğin (56 saat) t-plot ile hesaplanan alanı, DFT ile hesaplanandan çok daha küçüktür.

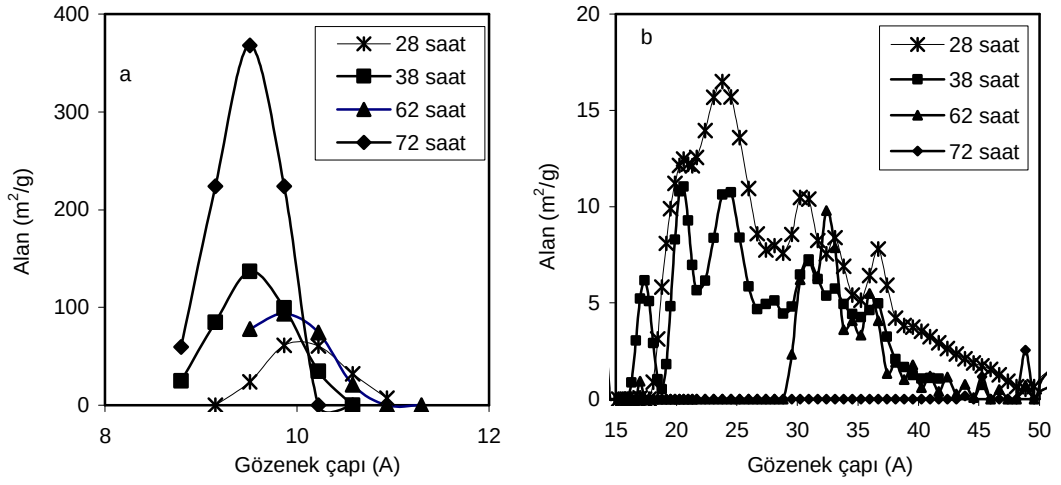
Sentezlenen son ürünün boyutunun diğer örneklerden oldukça büyük olduğu ve tanelerin kristalinitelerinin tane büyümesinin durmasından (70 saat) çok önce (48 saat) % 100'e ulaştığı R7 bileşimine ait azot adsorpsiyonu izotermi Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28: R7 Bileşimine ait (a) 28 Saat, (b) 38 Saat ve (c) 62 Saat ve (d) 72 Saat Örneklerinin Azot Adsorpsiyonu İzotermi Zamanla Değişimi

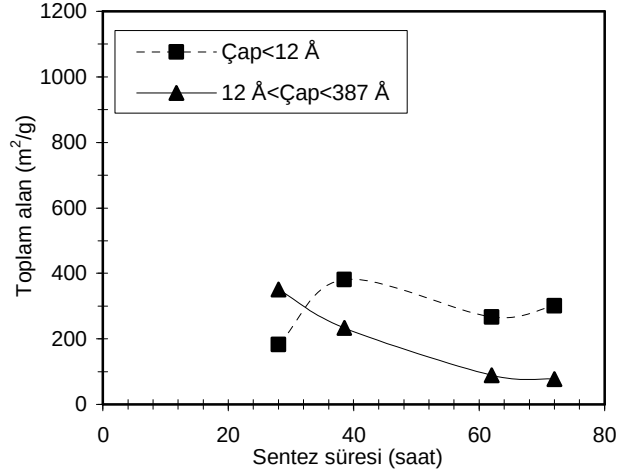
Şekil 4.28(a), sıçramanın gerçekleştiği 28 saatte örnekte mikrogözenekler ve mezogözenekler olduğunu göstermektedir. Örneklerin mikrogözenekliliğinin sentezin ilerlemesi ile artmış ve % 100 kristalin olan 72 saat örneğinde $150 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a ulaşmıştır (Şekil 4.28(d)). Mezogözeneklilik ise sentezin ilerlemesi ile gitgide azalmıştır. Sadece 62 saat izotermine basıncın 0.2'nin üstüne çıktığı bölgede küçük bir adım görülmektedir. R7'nin izotermine (P/Po=0.8–1.0 arasındaki) histerezis ise H1 tipine benzetilmiştir. Bu histerezisin silindirik şeklindeki kanal yapısını gösterdiği kabul edilebilir (Lu, 2004).

Tanelerin gözenek çaplarına karşı gelen alanlar DFT yöntemi ile hesaplanmıştır. 28, 38, 62 ve 72 saat örneklerinin alan-gözenek çapı grafikleri Şekil 4.29'da gösterilmiştir.



Şekil 4.29: DFT Yöntemi ile Hesaplanan R7 Bileşimine ait Örneklerin (a) Küçük Gözenek Çaplarına (b) Büyük Gözenek Çaplarına Karşı Gelen Yüzey Alanlarının Zamanla Değişimi

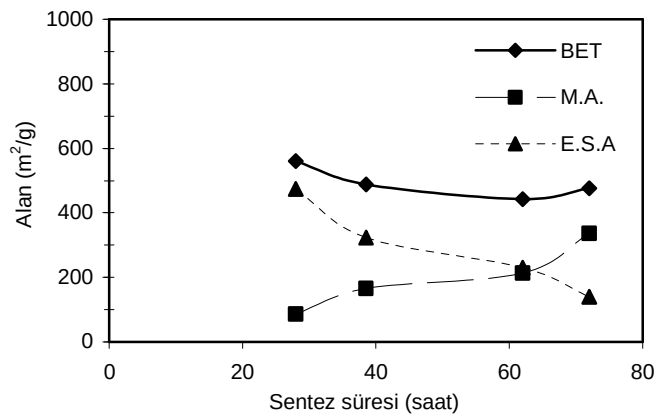
Şekil 4.29(a)'ya göre, tanelerin yapılarındaki, etkin çapları 11 Å'dan küçük olan mikrogözeneklerin ortalama çapları zamanla küçülürken, bunlara ait gözenek alanları artmıştır. Tanelerin düzenli yapıları olmaya başladıkça, mikrogözenek alanları artışa geçmektedir. Ayrıca, gözenek çapları da genellikle daha dar bir aralıkta değişmektedir. Bu genellemeleri 62 saat örneği bozmaktadır. Söz konusu farklılık deneysel hatalardan ya da kullanılan modelin hatalarından kaynaklanıyor olabilir. 15 Å'dan büyük çaplara sahip gözeneklerin alanları Şekil 4.29(b)'de verilmiştir. Grafikten, zaman ilerledikçe, büyük gözeneklerin sahip olduğu alanların düştüğü görülmektedir. DFT ile hesaplanan alanların zamanla değişimini, gözenek çapına bağlı olarak daha detaylı gösteren grafik Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30: R7 için DFT ile Hesaplanan Alanların Gözenek Çapına Göre Zamanla Değişimi

Grafikten, mikrogözeneklerin toplam alanının, sıçrama noktasından (28 saat) 38 saate kadar arttığı, 62 saatte (Şekil 4.29(a)'da da görülen) daha düşük olduğu ve 72 saatte tekrar arttığı görülmüştür. Büyük çaplı gözeneklerin toplam alanı ise ilk analizden itibaren azalmış, 62 saatten sonra neredeyse değişmemiştir.

R7 bileşimine ait örneklerin BET yüzey alanının, t-plot yöntemi ile hesaplanan mikrogözenek ve dış yüzey alanlarının zamanla değişimi de izlenmiştir (Şekil 4.31). Sonuçlara göre, sıçrama noktasından itibaren mikrogözenekler artmıştır ve yaklaşık 400 m²/g'a ulaşmıştır. g örnek başına olan dış yüzey alanları da, tanelerin büyümesine bağlı olarak düşmüştür.



Şekil 4.31: R7 Bileşimine ait Örneklerin Alanlarının Zamanla Değişimi

Tüm örneklerin DFT ve t-plot yöntemleri ile bulunan mikrogözenek alanlarının değerleri Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5: DFT ve t-plot Yöntemi ile Hesaplanan Mikrogözenek Alanlarının Karşılaştırılması

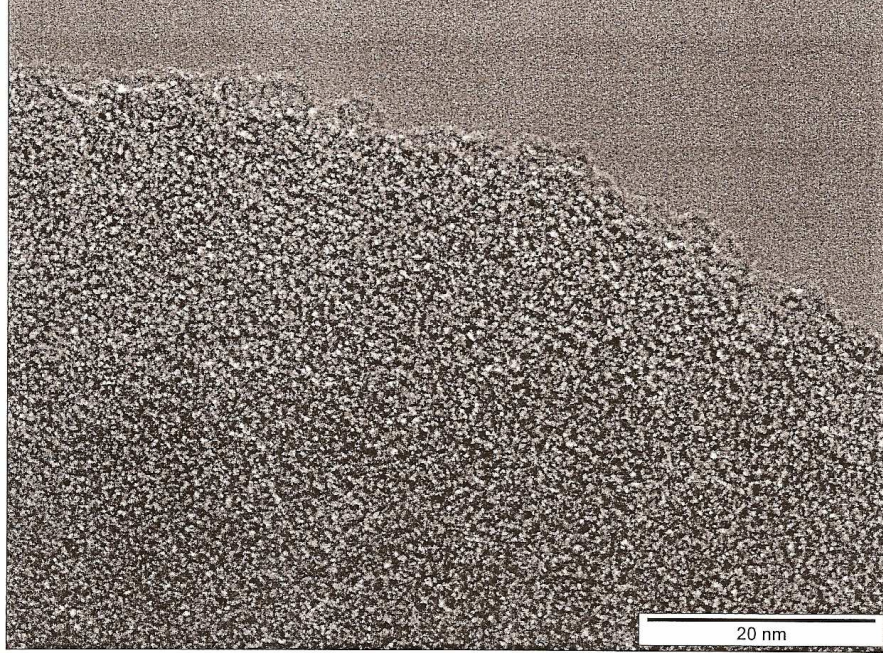
Bileşimler	R1			R3			R7			
Örnekler (saat)	8	28	56	15	19	34	28	38	62	72
DFT alanı (m ² /g)	130	82	713	350	788	875	183	381	266	301
t-plot alanı (m ² /g)	115	132	269	96	315	357	28	166	230	336

t-plot ile hesaplanan mikrogözenek alanları, tüm örnekler için, sentezin sonuna doğru artmıştır. % 100 kristalin ürünlerin (son saat örnekleri) alanları R1 hariç birbirine yakındır. DFT’de de genelde mikrogözenek alanları artmıştır. R7 hariç, son örneklerin DFT ile belirlenen alanları t-plot ile belirlenenlerden çok daha büyüktür. R7’de değerlerin daha yakın olmasının sebebi, büyük ihtimalle, tanelerin R1 ve R3’tekinden daha büyük olmasıdır.

4.7 TEM-AFM Görüntüleri

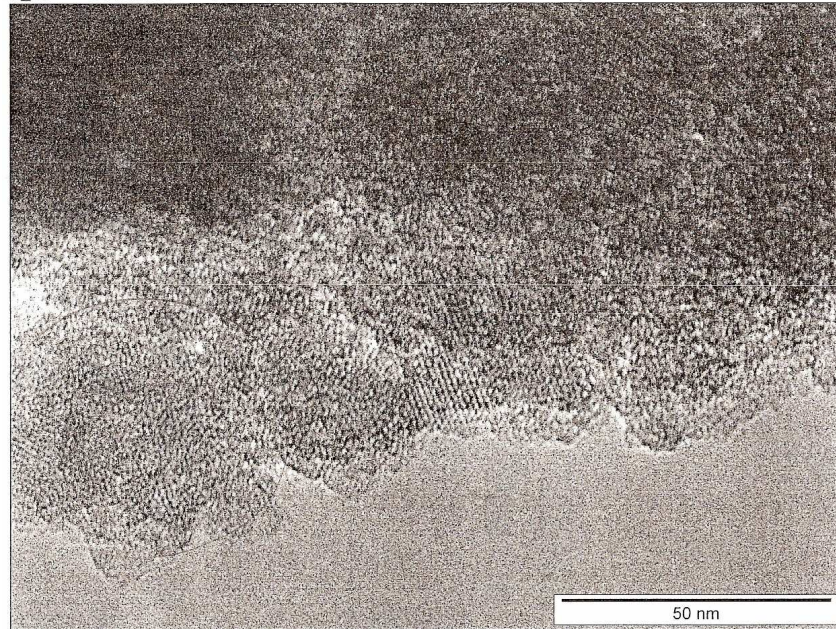
TEM analizi sadece R3 bileşimine ait örneklerle yapılmıştır. Sıçrama öncesinde (5 saat) ve sonrasında (20, 24, 29 saat) alınan örnekler, hem kristal yapıları hem de boyutları açısından incelenmiş, sonuçlar diğer yöntemlerle elde edilenlerle karşılaştırılmıştır.

TEM sonuçlarına göre, sıçrama öncesinde kristal yapıyı işaret eden kristal düzlemlerine ait çizgiler görülmemiştir ve taneleri ayırt etmek mümkün olmamıştır (Şekil 4.32).



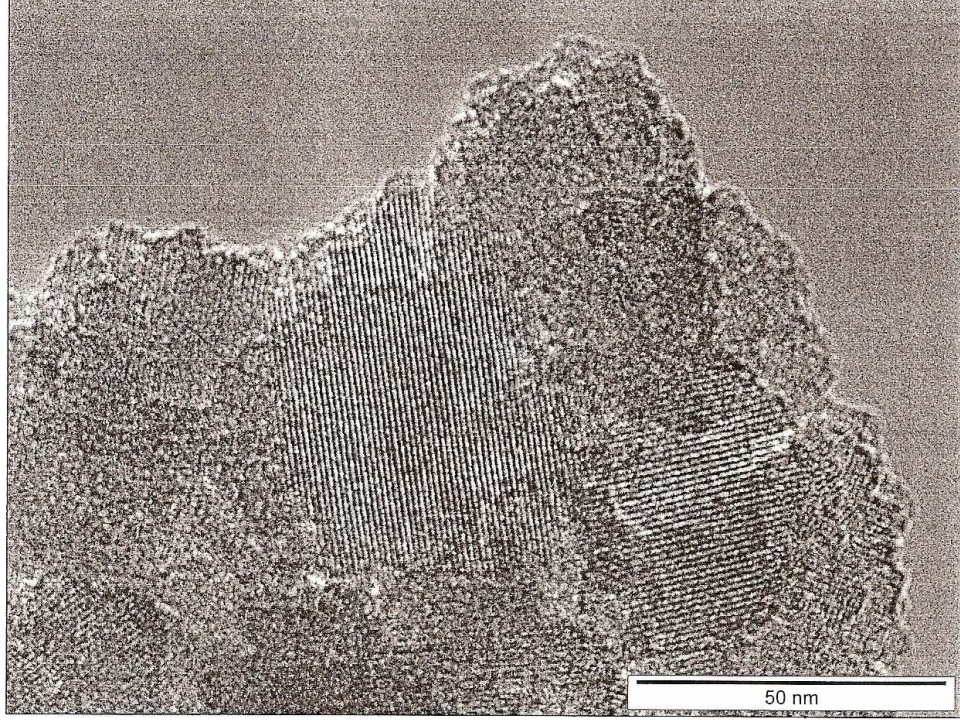
Şekil 4.32: R3 Bileşimine ait 5 Saat Örneğinin TEM Görüntüsü (300.000 Büyütme)

Sıçrama noktasından sonra, ilk defa 20 saat örneğinde, tümünde olmasa da kristal yapı çizgilerinin oluşumu tespit edilmiştir. Tane sınırları belirsizliğini korumakla beraber, Şekil 4.33'de tanelerin oluşumu belli belirsiz görülmeye başlanmıştır. 20 saat örneğine ait bir başka fotoğraf da Ek B'de gösterilmiştir (Şekil B.8).



Şekil 4.33: R3 Bileşimine ait 20 Saat Örneğinin TEM Görüntüsü (150.000 Büyütme)

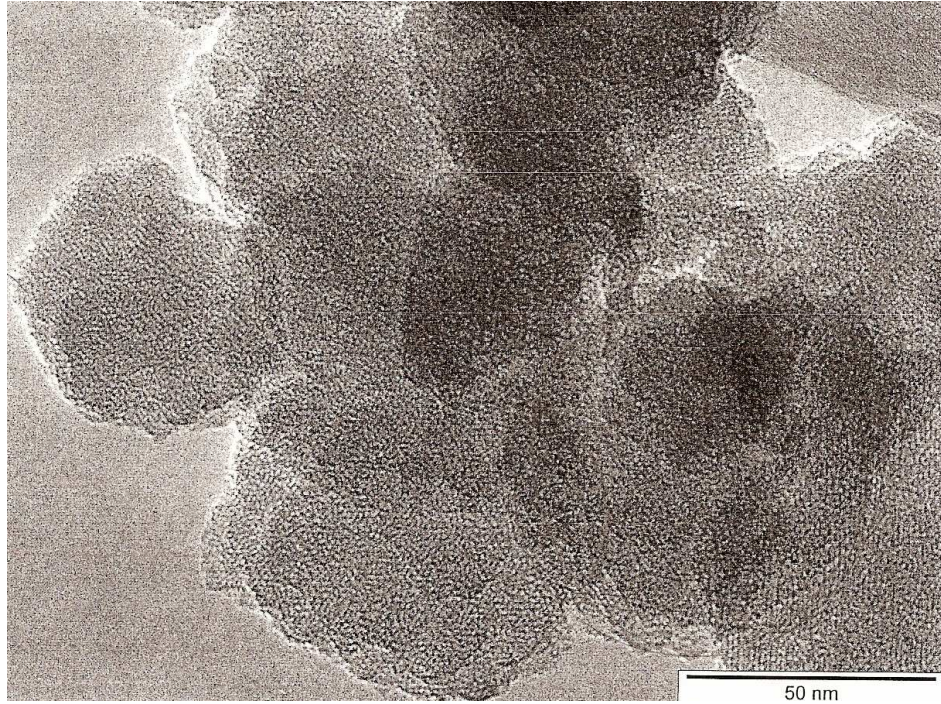
Tane büyümesinin durmasından hemen önce alınan 24 saat örneğinin TEM görüntüsünde kristal düzlemlerine ait çizgiler açıkça görülmektedir (Şekil 4.34).



Şekil 4.34: R3 Bileşiminin 24 Saat Örneğinin TEM Görüntüsü (150.000 Büyütme)

Kristal düzlemlerine ait çizgilerden hareketle boyutu 60 nm'ye ulaşmış bir tanecik olduğu açıkça seçilebilmektedir.

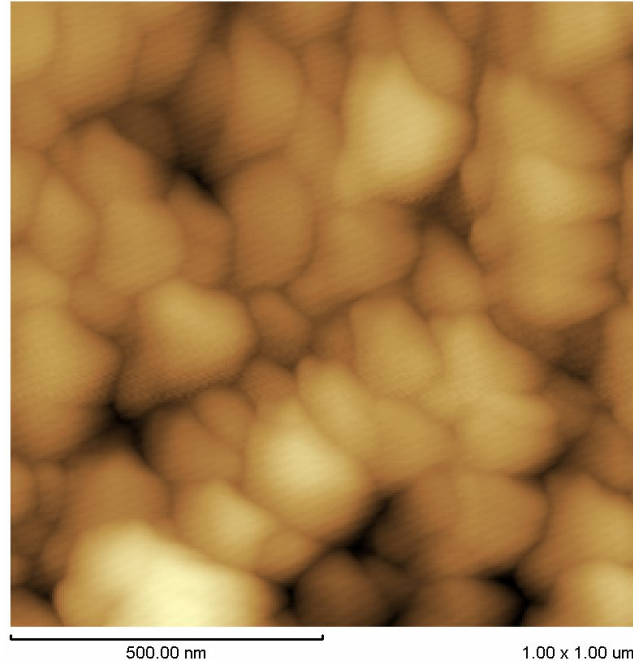
29 saat örneğine (büyüme durduktan sonra) ait TEM fotoğrafları Şekil 4.35'te ve Ek B'de, Şekil B.9'da verilmiştir.



Şekil 4.35: R3 Bileşimine ait 29 Saat Örneğinin TEM Görüntüsü (120.000 Büyütme)

Fotoğraflarda, kesin olmamakla beraber boyutları 50–60–70 nm olan taneler görülmektedir. R3'ün 29 saat örneğinin DLS'deki alt ucu 46 nm, üst ucu ise 200 nm civarındadır. Ortalama boyutu 90 nm olan ve oldukça geniş dağılım aralığına sahip bu taneler için TEM ile temsili bir boyut görmek pek kolay değildir.

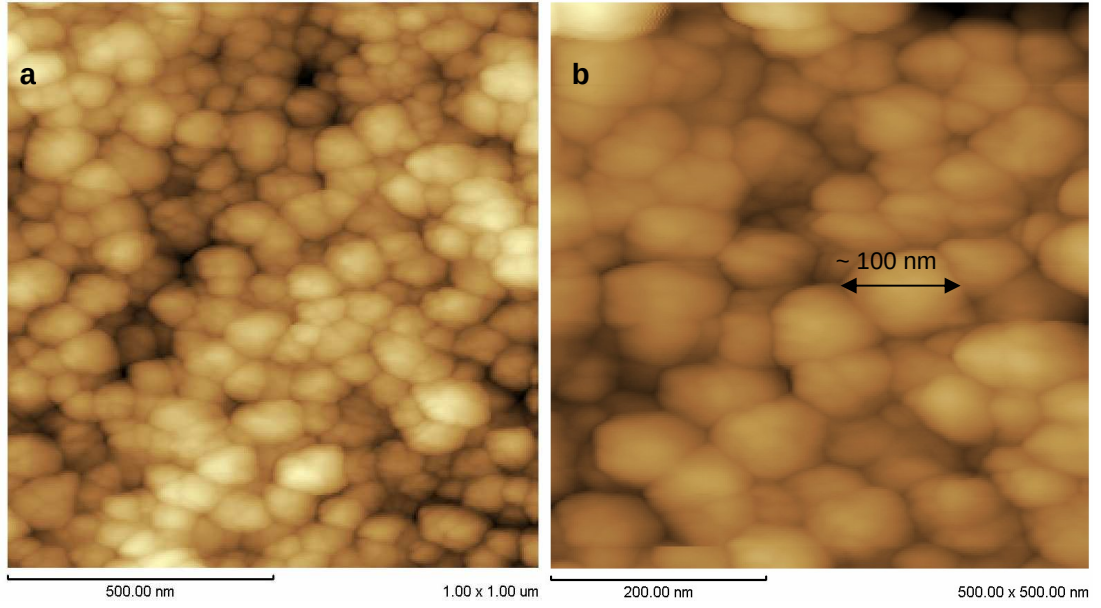
AFM analizi tüm bileşimlerin % 100 kristal olan son ürünlerine uygulanmıştır. Fotoğraflardan, bütün örneklerin boyutları DLS tekniği ile ölçülenlerle yakın bulunmuştur. Örneklerin morfolojileri incelendiğinde, R7 hariç, diğerlerinin benzer olduğu tespit edilmiştir. R7'deki farklılıktan ve farklılığın sebeplerinden bahsedilecektir. İlk olarak R3'ün AFM görüntüsü Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.36: R3'ün AFM Görüntüsü (1 x 1 μm)

Fotoğrafta, çok farklı boyutta taneler olduğu görülmektedir. R3 bileşiminin son ürünü (34 saat) 46–200 nm bir tane dağılımına sahip olduğu için değişik boyutta taneler görmek şaşırtıcı değildir. Şekil 4.36'da görülen büyük taneler birkaç küçük tanenin birleşmesinden oluşmuş gibidir. Bu sebeple büyümenin esas olarak tanelerin birleşmesi ile gerçekleştiğini söylemek mümkündür.

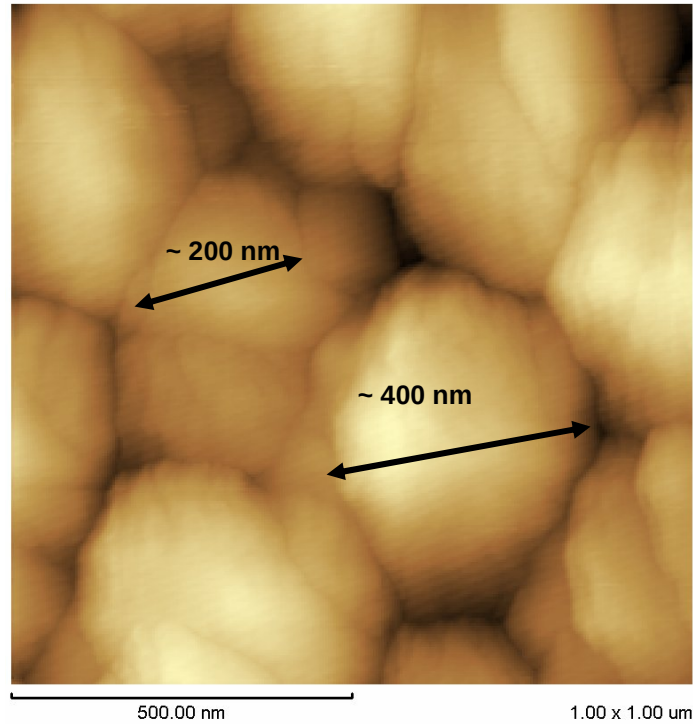
R2'nin iki farklı büyütmedeki AFM görüntüleri Şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.37: R2'nin İki Farklı Büyütmedeki AFM Görüntüleri a) 1 x 1 μm , b) 0.5 x 0.5 μm

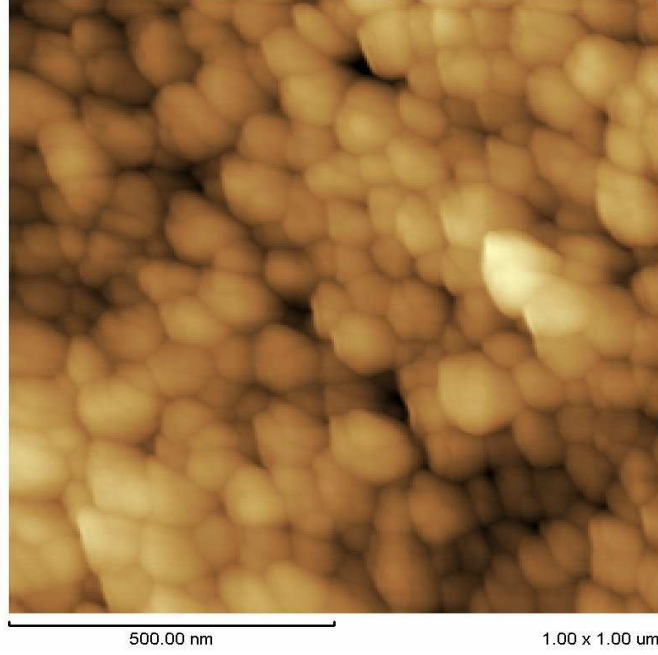
Her iki fotoğrafta da tanelerin morfolojileri, büyümenin esas olarak tanelerin birleşmesi ile (aglomerasyon ile) gerçekleştiğini açıkça göstermiştir.

R1'in AFM görüntüsü de tanelerin birleşerek büyüdüklerini göstermektedir (Şekil 4.38).



Şekil 4.38: R1'in AFM Görüntüsü (1 x 1 μm)

Şekil 4.38 R1'in R3'e ve R2'ye göre daha küçük ve daha fazla sayıda tanenin eklenmesiyle büyüdüğünü göstermektedir. Gerçekten de tanelerin aniden büyüdüğü sıçrama noktasından önce R1'e ait sentez çözeltisinin içerdiği tanelerin ortalama boyutu 8 nm iken, R3'teki ortalama boyut 20 nm, R2'deki ise 16 nm'dir. Sıçrama noktası öncesinde ortalama boyutu 9 nm olan taneler içeren R9'a ait son ürünün de AFM fotoğrafı çekilmiştir (Şekil 4.39).



Şekil 4.39: R9'un AFM Görüntüsü (1 x 1 µm)

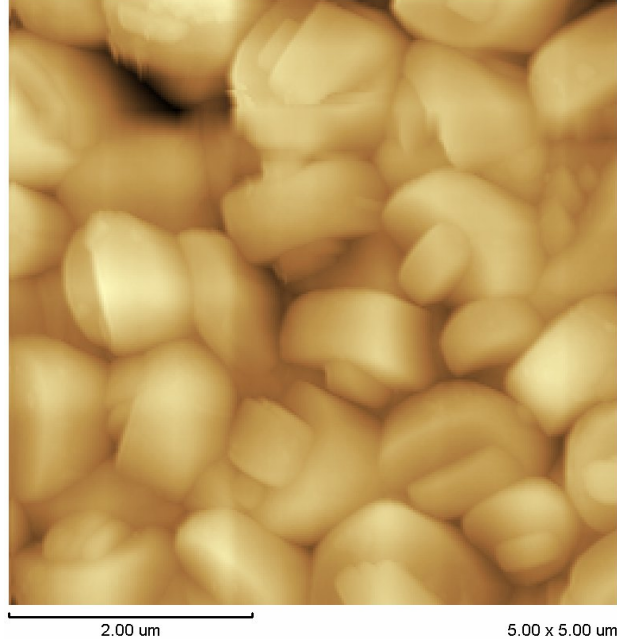
R9'a ait örneğin de çok sayıda tanenin eklenmesiyle büyüdüğü görülmektedir. Her bileşim için, sıçrama noktasından önce tanelerin ortalama boyutu ve tanelerin zıpladığı boyut bilindiğine göre, ölçülmüş yoğunlukların da yardımıyla, sıçrama noktasında birbirine eklenmiş tane sayıları tahmin edilebilir. Taneler küresel kabul edilerek hesaplanan değerler Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: Sıçrama Anında Birleşmiş Tanelerin Sayısı

Bileşimler	R2	R3	R9
Sıçrama öncesi ortalama boyut (nm)	16	20	9
Tanelerin zıpladığı boyut (nm)	70	70	60
Birleşen tane sayısı	85	43	299

Tablo 4.6'ya göre, yukarıda da belirtildiği gibi, R9 bileşiminde zıplama anında, R2 ve R3'e göre çok daha fazla sayıda tane birleşmiştir. Bileşimdeki su miktarı arttıkça, sıçrama noktasında birleşen tane sayısının da arttığı görülmüştür.

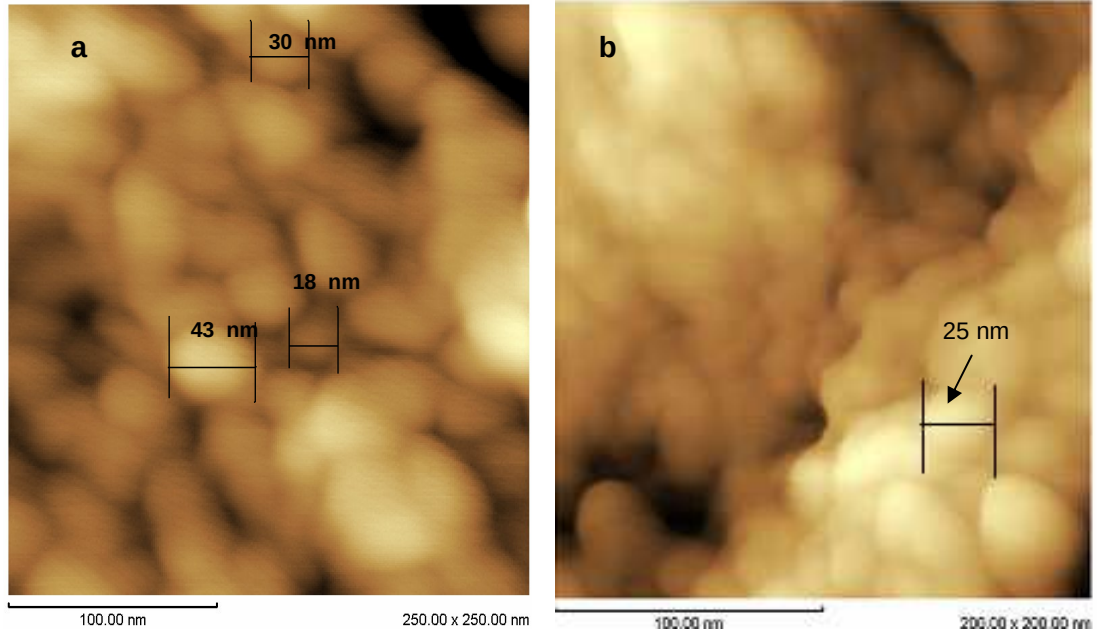
Daha önce de bahsedildiği gibi, R7 bileşimi ile sentezlenen silikalit-1 tanelerinin morfolojileri farklı görünmektedir (Şekil 4.40) .



Şekil 4.40: R7'nin AFM Görüntüsü (5 x 5 µm)

Tanelerin morfolojileri jel fazdan gerçekleştirilen sentezlerde rastlanan ikiz kristaller (twin crystal) şeklindedir. Fotoğraftan iki ayrı çekirdeğin birbirine dik olarak büyüdüğü görülmektedir. AFM görüntüleri, bu örnekte, diğerlerinde olduğu gibi, büyümenin tane aglomerasyonu ile gerçekleştiğine dair bilgi vermemektedir. Fakat tanelerin boyutunun sıçrama anında aniden yükselmesi, bu saatte aglomerasyon olduğunu düşündürmektedir. Bundan sonra ise tanelerin çözeltiden silikat iyonlarının eklenmesi ile büyümeleri yapının farklılaşmasına neden olabilir. Göz ardı edilmemesi gereken bir başka nokta, R7'nin kristalinitesinin büyüme durmadan çok önce % 100'e ulaşmasıdır. Diğer tüm örneklerde kristalinite büyüme durduktan sonra ya da büyümenin durmasından çok kısa süre önce % 100'e ulaşmıştır. R7'de ise taneler sentezin büyük bir kısmında kristal yapıdadır.

Ayrıca, AFM ve TEM fotoğraflarında görülmeyen 20 nm'lik popülasyonun varlığının detaylı araştırılması yapılmıştır. Bunun için, sadece R3 bileşiminin, sıçrama öncesine (18 saat) ve sonrasına (22 saat) ait örnekleri 20 nm'lik taneleri çöktürecek koşullarda santrifüjlenmiş ve görüntülenmiştir (Şekil 4.41).

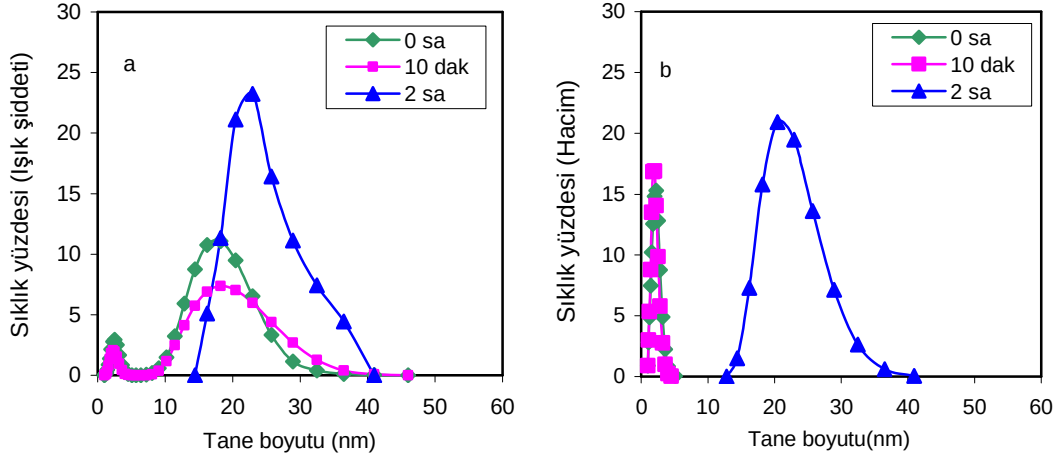


Şekil 4.41: R3'ün Sıçrama (a) Öncesi ve (b) Sonrası AFM Görüntüleri

Sıçrama öncesinde alınan görüntüde, ortalama boyutları DLS ile 20 nm olarak ölçülen tanecikler kolaylıkla seçilmektedir (Şekil 4.41 (a)). Değişik boyuttaki taneler resimde işaretlenmiştir. AFM resminden aglomerasyonun biraz başlamış olabileceği de görülmektedir. Sıçramadan sonraki örneğin AFM resmine bakıldığında ise, tanelerin sıçrama öncesindeki gibi ayrı durmak yerine diğer tanelerle biraz daha bitişik durdukları ve tane sınırlarının açıkça ayırt edilemediği dikkati çekmektedir. Aglomere olmamış 20 nm'lik tanelerin çok daha az sayıda da olsa, ortamda hala bulunuyor olabilecekleri tespit edilmiştir (Şekil 41(b)). Fotoğrafta boyutu daha büyük olan taneler de görülmüştür. Sıçrama noktasındaki tane boyutu dağılımı çok dar olmadığı için bu durum normaldir.

4.8 Tane Boyut Dağılımı Analizi

Boyut dağılımlarının incelenmesi için Nano-S cihazının ölçümlerinden yararlanılmıştır. Çünkü bu cihazla diğerine göre daha fazla sayıda veri noktası içeren boyut dağılımları elde edilmektedir. Tane boyutu dağılımlarının değerlendirmesinde öncelikle R3 bileşimi merceğe altına alınmış, bileşimlerin değişmesinin dağılımlara etkisi incelenmiş ve sonuçlar TEM ve AFM fotoğrafları ile kıyaslanmıştır. R3 bileşiminin tane boyutu dağılımlarında, $t=0$ 'da ışık şiddeti dağılımında iki (ortalama tane boyutu 2.5 nm ve 22.5 nm) (Şekil 4.42(a)) hacimce (Şekil 4.42(b)) ve sayıca (Ek B, Şekil B.10) olanlarda bir (ortalama tane boyutu 1.5–2 nm) popülasyona rastlanmıştır.



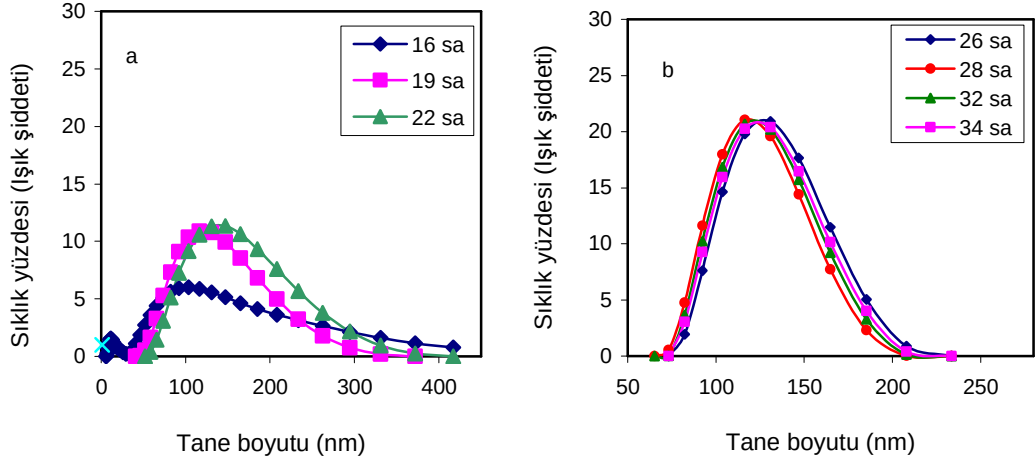
Şekil 4.42: R3 Bileşimine ait Tane Boyut Dağılımının (a) Işık Şiddetine, (b) Hacme Göre Sentezin İlk Zamanlarındaki Değişimi

t=0 anında, büyük popülasyonun sadece ışık şiddeti dağılımında görülmesinin sebebi çok daha az sayıda olmalarıdır. Büyük taneler ışığı daha fazla saçtıkları için, sayıları çok az olsa da ışık şiddetine göre verilen dağılımlarda görülebilirler. Fakat hacimce ve sayıca dağılımlarda büyüklere rastlanmaması sayılarının küçük tanelerinkinin yanında çok az olduğunu göstermektedir. Hidrotermal sentezin başlamasından 2 saat sonra her üç dağılım türünde de küçük tanelere ait popülasyon kaybolmuş ve ortalama boyutu 20–25 nm olan yeni bir popülasyon oluşmuştur (Şekil 4.42).

Küçük tanelerin şekillerden kaybolması DLS yönteminin bir sınırlaması olabilir. Öte yandan, tanelerin bir kısmı, sıcaklığın artırılmasından sonra örneğin “Ostwald olgunlaşma mekanizması” (Otterstedt, 1998) gibi bir mekanizma ile büyük tanelerin oluşmasını sağlamış olabilir. Oluşan tanelerin boyutu da büyük olduğu için küçüklerin görülmesini engellemeleri muhtemeldir.

Küçükler kaybolduktan sonra oluşan, ortalama boyutu 20 nm olan yeni popülasyonun boyutu belirli bir süre hiç değişmemiştir. Fakat TGA, tanelerin yapılarının değiştiğini göstermektedir. Bu durum Tsapatsis ve grubunun çalışmasını hatırlatmaktadır (2006). Buradaki popülasyon, büyük olasılıkla, grubun çalışmasında B olarak ifade edilen ve yapılarının değişime uğradığı söylenen popülasyondur.

Bölüm 4.1’de de belirtilen ve tüm bileşimlerin boyut-zaman grafiklerinde görülen bu ani boyut artışından sonra tane boyutu dağılımı grafiklerinde çeşitli değişimler gözlenmiştir. Şekil 4.43’te R3 bileşiminin dağılımlarının zamanla gelişimi verilmiştir.

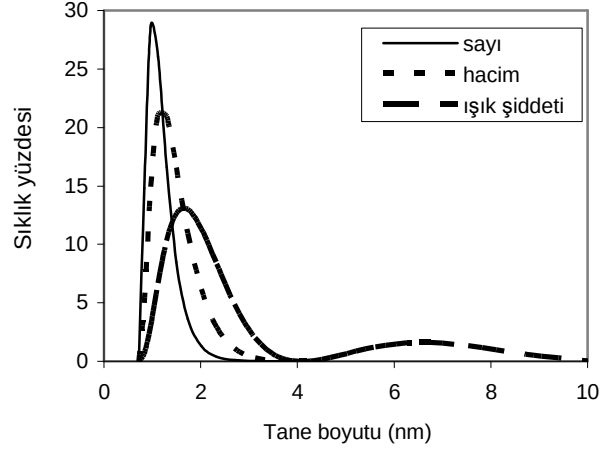


Şekil 4.43: R3 Bileşiminin (a) Sıçrama Öncesi-Sonrası, (b) Büyüme Durduktan Sonra Işık Şiddetine Göre Dağılımları

Işık şiddeti dağılımlarına göre sıçramadan hemen önce (16 saat) küçük tanelerin (ortalama 20 nm) yanında ilk defa bu saatte görülen, ortalama boyutu yaklaşık 100 nm olan 2. popülasyon ortaya çıkmıştır. Büyük taneler, Ek B'de Şekil B.11'de verilen, hacimce ve sayıca dağılımlarda görülmediği için sayılarının henüz çok az olduğu anlaşılmaktadır. 19. saatten itibaren küçüklerin ışık şiddeti dağılımlarından kaybolması ile tüm dağılımlarda sadece büyümeye başlayan ve yapıları kristale dönmeye başlayan taneleri oluşturan popülasyon kalmıştır. Tane büyümesi, 20 nm'lik popülasyondaki tanelerin aglomerasyonu ile gerçekleşmektedir. Tane büyümesi ile birlikte dağılımlar genişleyerek ve sola doğru dikleşerek ileri ötelenmeye başlamıştır. Dağılımlardaki bu genişlemenin kaynağının, büyük bir kısmı sentez çözeltisinde kalan ve yapılarının değiştiği bilinen 20 nm'lik tanelerin büyüyen kristallere eklenmesi olduğu düşünülmektedir. Bunun yanında 19 ve 22 saat grafiklerinde olduğu gibi, dağılımların neredeyse aynı kalarak ötelendiği durumlar ise dağılıma yeni tane katılımının olmadığını veya çok sınırlı olduğunu işaret etmektedir. Ayrıca, büyümenin durmasından sonra (26 saat), dağılımlar neredeyse değişmemiştir. Tane hacmine ve sayısına göre verilen dağılımların da ışık şiddetine göre olan dağılımlarla benzer olduğu anlaşılmıştır. Sadece sayıca 34 saat dağılımı hem sayıca 30 saat dağılımından hem de diğer iki 34 saat dağılımından farklıdır (Şekil B.11).

Sonuçlar değerlendirildiğinde, dağılımlarda sentez boyunca farklı zamanlarda ortaya çıkan üç farklı popülasyon tespit edilmiştir. Bunlardan birincisi ilk 2 saatin dağılımlarında görülen (özellikle ışık şiddetine göre olan), ortalama boyutu 2.5 nm olan popülasyondur. Sentez sonuna kadar bir daha izine rastlanmayan bu

tanecikler, sentez sonunda kristallerin santrifüj¹ ile ayrılması sonucu tekrar ortaya çıkmıştır (Şekil 4.44).



Şekil 4.44: 34 Saat Örneğinin Santrifüj Sonrası Dağılımları

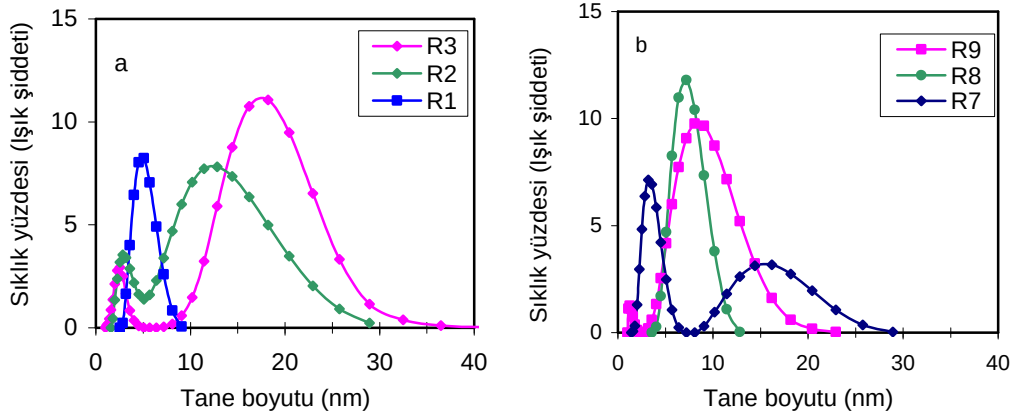
Şekil 4.44'e göre, söz konusu tanecikler sentez boyunca ya hiç kaybolmamış, ya da katının çözeltiden ayrılmasının ardından, çözeltide tekrar oluşmuş olabilirler.

İkinci tane popülasyonu, küçük tanelerin yerini alan ve sıçrama noktasından sonra dağılımlarda ve TEM fotoğraflarında görülmeyen ortalama boyutu 20 nm olan popülasyondur. Bu taneler, sıçrama noktasından sonra sadece AFM'de tespit edilebilmiştir. DLS'nin sınırlaması sebebiyle analizlerde görülmeyen bu tanelerin bir kısmının aglomerasyon ile büyüyen taneleri oluşturduğu, bir kısmının ise büyüyen tanelere eklenme yoluyla büyümede rol aldığı sanılmaktadır.

Tespit edilen üçüncü ve son tane popülasyonunu, sıçramadan sonra ortaya çıkan büyüyen kristaller oluşturmuştur. Sıçramadan sonra başlayan sabit hızla büyüme bölgesinde DLS analizlerinde görülen tek popülasyon bu olmuştur.

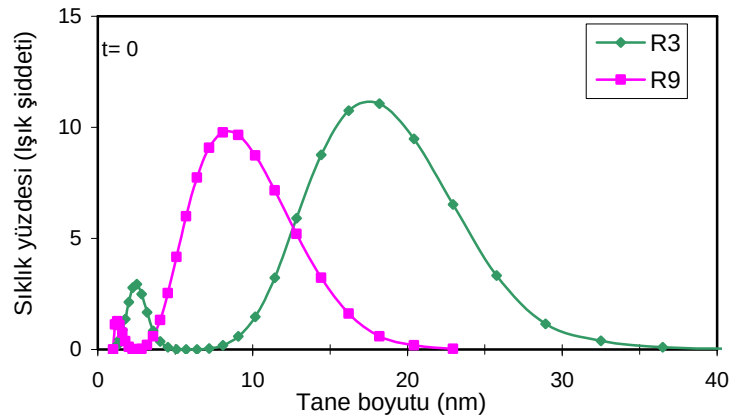
Diğer bileşimlere ait dağılımlarda da R3'te olduğu gibi sentez boyunca 3 farklı popülasyon tespit edilmiştir. Beklenildiği gibi popülasyonları oluşturan tanelerin ortalama boyutları bileşimden bileşime farklılık göstermiştir. Şekil 4.45'te t=0 anında her iki su serisine ait dağılımlar (ışık şiddeti cinsinden) verilmiştir.

¹ Santrifüj koşulları Ek A'da verilmiştir.



Şekil 4.45: $t=0$ Anında (a) 480 mol, (b) 1500 mol Sulu Bileşimlerin Dağılımları (Işık Şiddetine Göre)

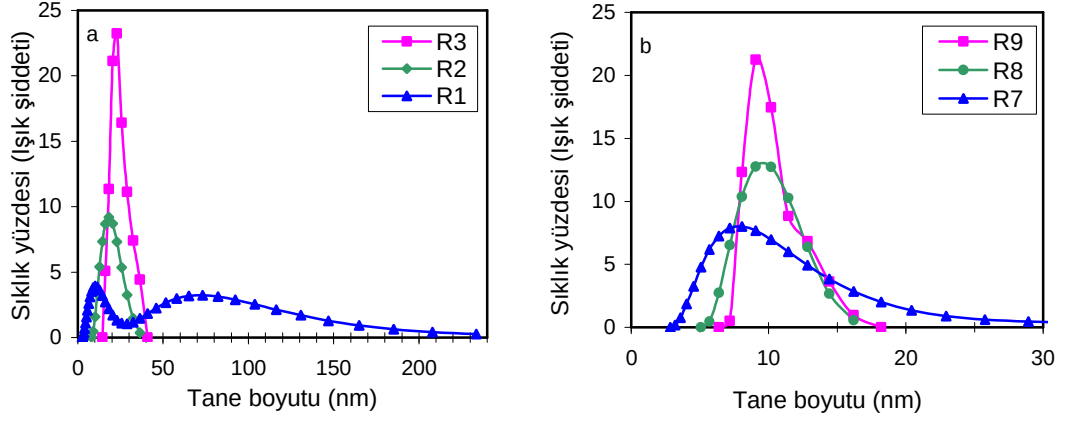
480 mol su içeren seride R1 dışındaki bileşimlerde, iki farklı tane popülasyonuna rastlanmıştır. R1’de ise ortalama boyutu 5 nm olan tek bir popülasyon tespit edilmiştir. 1500 mol su serisinde ise R9 ve R7 bileşimlerinin her iki popülasyonu da büyümüştür. Işık şiddetinde görülen büyük tane popülasyonları aslında agregasyonun erken başladığını göstermiştir. Fakat taneler sayıca az oldukları için sayıca dağılımlarda sadece küçük taneler görülebilmektedir. TPAOH’ın aynı, suyun farklı olduğu bileşimler yan yana getirildiğinde ise değişim, su fazla olduğunda tanelerin küçülmesi şeklinde gerçekleşmiştir. Örnek olarak Şekil 4.46’da R3 ve R9 bileşimlerinin dağılımları verilmiştir.



Şekil 4.46: $t=0$ Anında R3 ve R9 Bileşimlerinin Dağılımları (Işık Şiddetine Göre)

Sentezin 2. saatinden sonra küçük tanelerin kaybolmasıyla dağılımlarda tek popülasyon kalmıştır. Bu genellemeyi R1 bileşimi bozmuş, sentezin başından itibaren ortamda bulunan ve ortalama boyutu 5 nm olan popülasyon kaybolmuş; ortalama boyutu 11 nm olan 2. popülasyon ve büyüyen tanelerin oluşturduğu

düşünülen 3. popülasyon 1. popülasyonun yerini almıştır. Bu durum R1'de ikinci agregasyonun erken başladığını göstermektedir. Daha büyük tanelerden (~ 60 nm) oluşan ve büyüyen kristaller olduğu düşünülen bu popülasyon sadece ışık şiddeti dağılımlarında görülmüş (Şekil 4.47), hacme ve sayıya bağlı olanlarda bu popülasyona rastlanmamıştır (Şekil B.12). Bu da popülasyonun sayıca çok az olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.47: t=2 Saat Sonunda (a) 480 mol, (b) 1500 mol Sulu Bileşimlerin Dağılımları (Işık Şiddetine Göre)

Oluşan ikinci tane popülasyonları varlıklarını sıçrama noktasına kadar sürdürmüş, bundan sonra dağılımlarda sadece büyüyen kristaller yer almıştır. İlgili grafikler daha önce verilmiştir.

Diğer bileşimlere ait dağılımlar da benzer özellikler göstermiştir. Tümünde t=0 anındaki popülasyon, sıcaklığın artırılması ile yerini daha büyük ikinci popülasyona bırakmıştır. Birinci ve ikinci popülasyonların ortalama boyutları Tablo 4.7'de gösterilmiştir. Hesaplamalarda amorf silikanın yoğunluğu kullanılmıştır.

Tablo 4.7: Bileşimlerin Birinci ve İkinci Popülasyonlarının Ortalama Boyutları

Bileşimler	R1	R2	R3	R7	R8	R9	R10	R11
Birinci popülasyonun ortalama tane boyutu (nm)	3.5	2.5	2.2	2.2	3.3	4.3	2.9	1.9
İkinci popülasyonun ortalama tane boyutu (nm)	8	16	20	4.5	7	9	5	5
Birleşen tane sayısı	12	262	751	9	10	9	5	18

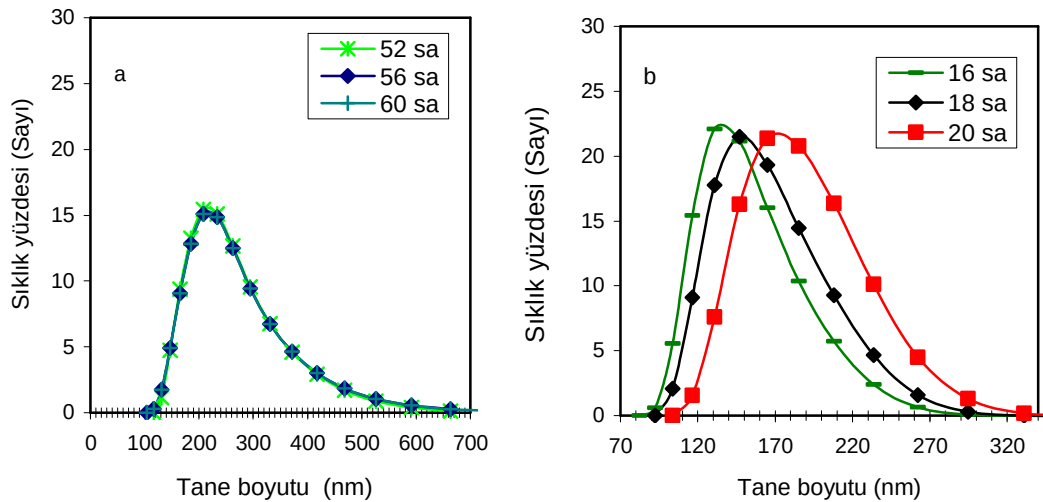
Tablo 4.7'deki değerlere göre TPAOH'ın başlangıç bileşimindeki miktarının azaltılması ikinci popülasyonun boyutunu küçültmüştür. Birinci popülasyonun boyutu, azalan TPAOH ile, 480 mol su serisinde artarken, 1500 mol su serisinde küçülmüştür. R3 için olduğu gibi, diğer bileşimler için de, ikinci popülasyonun aglomerasyonu ile oluşan ve büyümeye başlayan tanelerin ortaya çıkmasından sonra, ikinci popülasyon DLS analizlerinde görülememektedir. Fakat AFM fotoğrafları tane büyümesinin büyüyen kristallere küçük tanelerin eklenmesi ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Genellikle tüm sentezlerde, sıçrama noktası ile başlayan dağılım genişlemesi ve ötelenmesi tane büyümesinin durduğu saate kadar devam etmiş ve ondan sonra boyut dağılımları değişmemiştir. Dağılımların bazı saat aralıklarında aynı kalarak ötelendiği de tespit edilmiştir. Farklı bileşimler için, sayıca dağılımların genişliklerinin değişmeden ötelendiği saatler Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8: Bileşimlerin Sayıca Dağılımlarının Genişliklerinin Değişmeden Ötelendiği Saatler

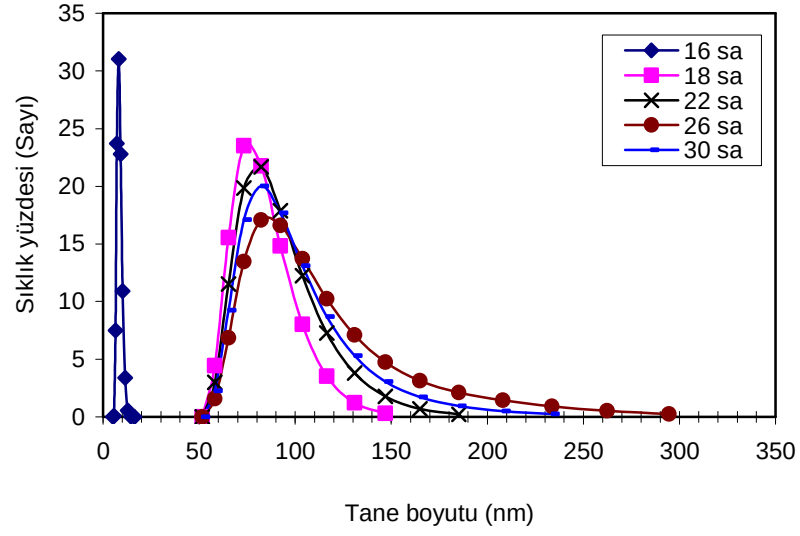
Bileşim	R1	R2	R3	R7	R8	R9	R10	R11
Saat	52–56–60	-	19–20–22	52–56	20–22 26–28	16–18–20	-	-

Örnek olarak R1 ve R9 bileşimlerine ait sıçrama sonrası dağılım grafikleri Şekil 4.48'de verilmektedir.



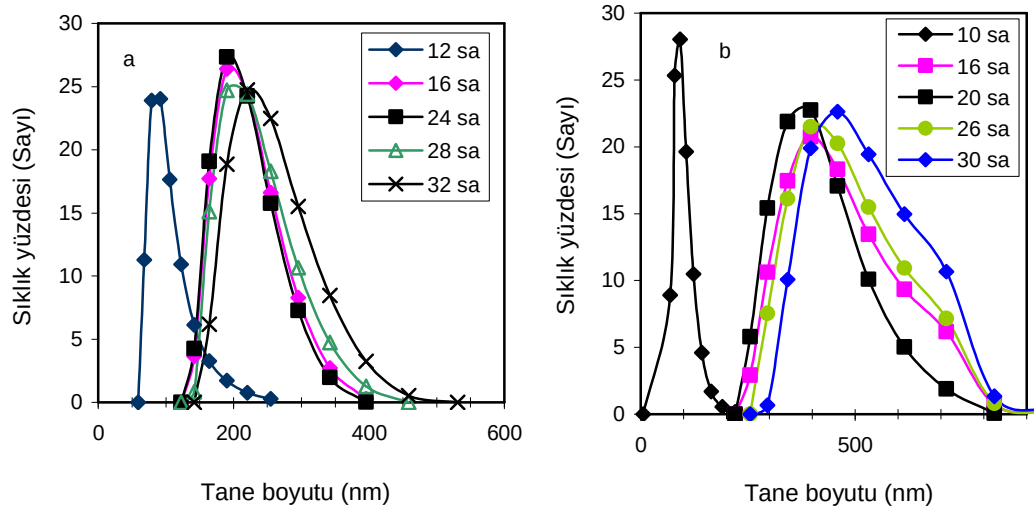
Şekil 4.48: (a) R1, (b) R9 Bileşiminin Sayıca Dağılımlarının Genişliklerinin Değişmeden Ötelendiği Saatler

Oysa R2 bileşiminde sıçramadan sonra sayıca dağılımlar sürekli genişlemiş, değişmeden ötelendiği saate rastlanmamıştır (Şekil 4.49).



Şekil 4.49: R2 Bileşiminin Dağılımlarının Sıçrama Öncesi-Sonrası Değişimi

Sentez boyunca dağılımların değişmeden ötelendiği herhangi zamana rastlanmayan diğer iki bileşim de R10 ve R11'dir (Şekil 4.50).

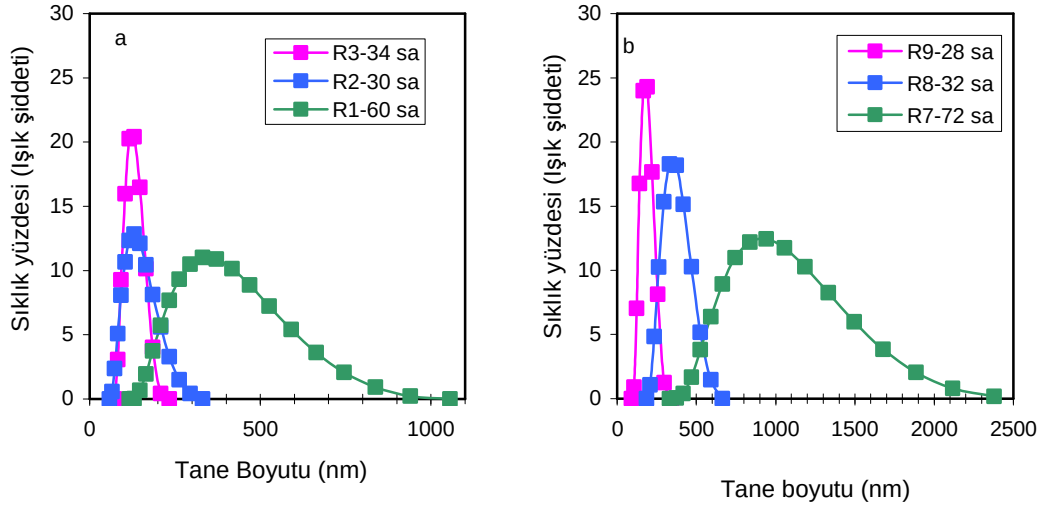


Şekil 4.50: (a) R10, (b) R11 Bileşimlerinin Sayıya Göre Dağılımlarının Zamanla Değişimi

Şekil 4.50'de göre dağılımlar sürekli değişerek ötelenmiştir. Bu yeni tane katılımının devamlı olduğunu göstermektedir. Bazı dağılımların şiddetleri azalmakta, genişlikleri değişmiyor gibi ya da tam tersi şekilde (örnek olarak 16 saat- 24 saat dağılımları) görülmektedir. Bu durum alanları değişiyormuş gibi göstermektedir. Fakat

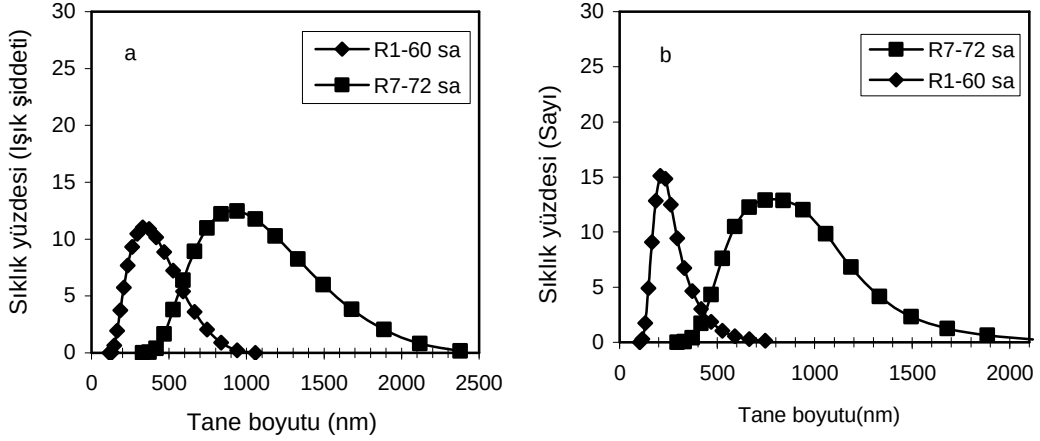
dağılımların alanlarının sabit olması gerektiği için bu doğru olamaz. Dağılımların sol ve özellikle de sağ alt uçlarındaki uzamalar, o boyutlardaki tane sayıları az olduğu için grafiklerde görülememekte ve bu durum yanıltıcı olmaktadır. R1'in ve R7'nin sıçrama noktasından itibaren sayıca dağılımları da Ek B'de verilmiştir (Şekil B.13).

Sentez bileşimindeki TPAOH miktarının son ürünlerin boyut dağılımları üzerine etkisinin görülmesi için her iki su serisine ait bileşimlerin son örneklerinin ışık şiddeti dağılımları kıyaslanmıştır (Şekil 4.51).



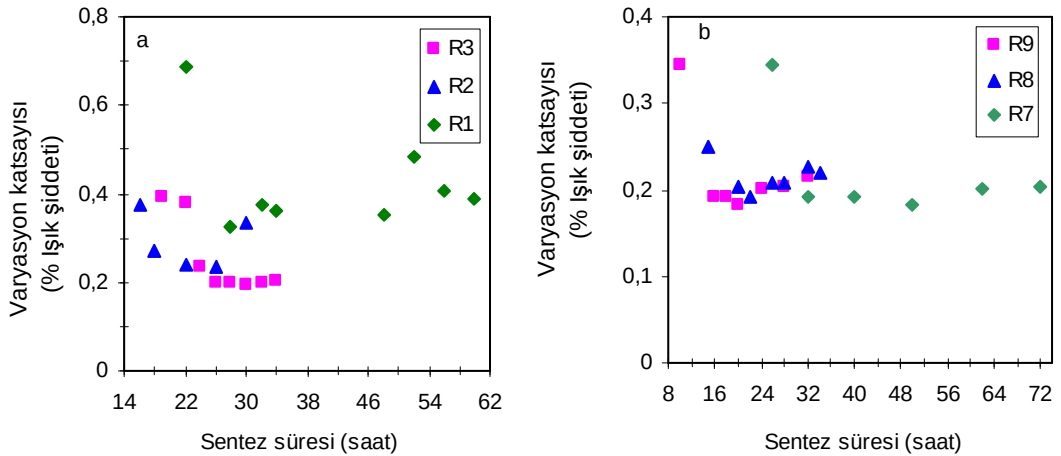
Şekil 4.51: (a) 480 mol, (b) 1500 mol Su Serisinin Son Örneklerinin Işık Şiddetine Göre Dağılımları

Sonuçlara göre, TPAOH'ın azaltılmasının tüm dağılımları sağa doğru genişlettiği görülmüştür. Her ne kadar R3-R2 ve R9-R8 için boyut dağılımları birbirine yakın olsa da, özellikle TPAOH'ın en düşük seviyeye indirildiği R1 ve R7 bileşimlerinden elde edilen ürünlerin boyut dağılımlarının fazlasıyla genişlemiş olduğu gözlenmiştir. Örnek olarak R1 ve R7 bileşimlerine ait dağılımlar (ışık şiddeti ve sayı cinsinden) Şekil 4.52'de birlikte gösterilmiş, hacme göre dağılımlar ise Ek B'de Şekil B.14'te verilmiştir.



Şekil 4.52: R1 ve R7 Bileşimlerine ait Son Örneklerinin (a) Işık Şiddetine, (b) Sayıya Göre Dağılımları

Sentez boyunca varyasyon katsayılarının takip edilmesi ile dağılımların değişimi ve karakteri hakkında bilgi edinilmesi hedeflenmiştir. Bunun için ışık şiddeti dağılım verileri kullanılarak değerler hesaplanmış ve bileşimlere bağlı olarak nasıl farklılık gösterdiği zamana karşı incelenmiştir. Şekil 4.53'te her iki su serisinin varyasyon katsayısı-zaman grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 4.53: (a) 480 mol, (b) 1500 mol Sulu Bileşimlerin Varyasyon Katsayılarının Zamanla Değişimi

Sentezin başında varyasyon katsayısı değerlerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin dağılımların iki farklı popülasyondan meydana gelmesi olduğu düşünülmüştür. 2 saatin sonunda ve sıçrama noktasında teke düşen tane popülasyonu sebebiyle varyasyon katsayısı değerlerinde de düşüş olmuştur. Dağılımların düzenlenmesinin devam ettiği büyüme evresinde değişim sürmüştür, ancak büyümenin durması ile değerler sabitlenmiştir. Fakat bazı bileşimlerde

dalgalanmalar da gözlenmiştir. Sentez sonunda tüm bileşimlerin varyasyon katsayıları 0.2'ye düşmüşken sadece R1'inki 0.4'te kalmıştır.

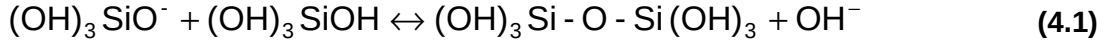
4.9 Büyüme Mekanizması Önerisi

Önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi, literatürdeki çalışmalar tanelerin büyüme mekanizmasının aydınlatılması üzerinde durmaktadır. Araştırmaların bazıları büyümenin çözültiden monomerlerin/oligomerlerin veya nanotanelerin büyüyen kristallere eklenmesi ile gerçekleştiğini öne sürmektedir.

Bu çalışmada tane boyutu analizlerinde, tüm bileşimler için, sentez boyunca üç farklı tane popülasyonuna rastlanmıştır. Bunlardan ilki sentezin başında görülen ve sıcaklığın artırılmasıyla hemen kaybolan ~ 2–3 nm'lik popülasyon; ikincisi birinci popülasyonun kaybolmasıyla birlikte bileşimlere göre değişen boyutlarda, daha büyük tanelerin (4–20 nm) oluşturduğu popülasyon; üçüncüsü de ikinci popülasyonun kaybolduğu anda ortaya çıkan ve büyüyen tanelerin oluşturduğu popülasyondur. Sıçrama noktasından önce, her ne kadar FTIR analizlerinde çok zayıf olarak kristalinite belirtileri görülse de, taneler genel olarak XRD amorfudur. Ortalama tanecik boyutunun sabit kaldığı sıçrama noktası öncesinde (ikinci popülasyon) TGA sonuçları taneciklerin yapılarının sürekli değişime uğradığını göstermektedir. Yine TGA sonuçlarından kristal yapının da kesin olarak sıçrama noktasından sonra oluşmaya başladığı anlaşılmaktadır.

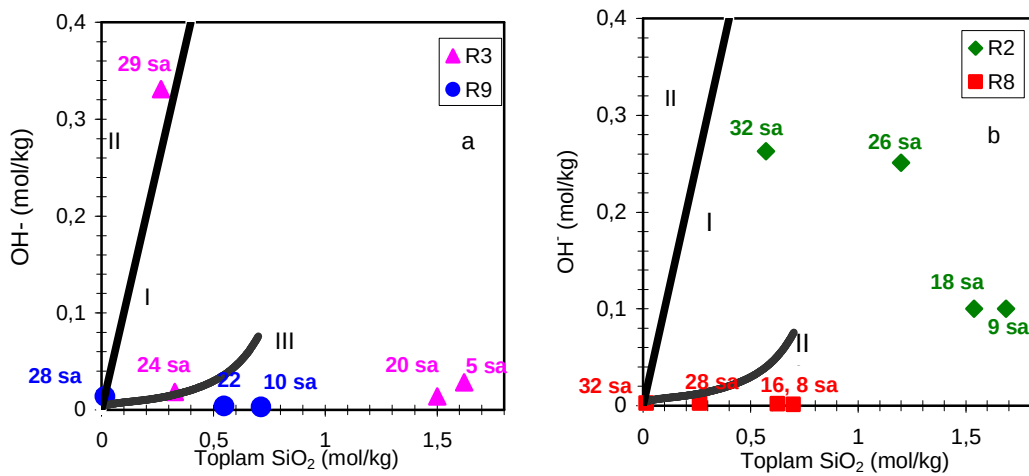
AFM fotoğraflarından, DLS analizlerinden ve sıçrama noktasındaki ani zeta potansiyeli düşüşünden, ikinci popülasyonun sıçrama noktasında aglomerasyona uğradığı anlaşılmaktadır. İlk kristal yapı işaretlerinin görüldüğü bu nokta “çekirdeklenme” noktasıdır. Bu noktadan itibaren taneler hem sabit hızla büyümeye başlamış hem de kristaliniteleri artmıştır. Sıçrama noktasından sonra devam eden zeta potansiyeli düşüşleri ve pH artışları, tanelerin aglomerasyonunun sürdüğünü ve tane büyümesinin DLS analizlerinden kaybolan fakat AFM fotoğraflarında görülen 2. popülasyonun büyüyen tanelere eklenmesi ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Sıçrama noktasından sonra bazı bileşimlerin zeta potansiyeli düşerken pH değerleri artmış; bazılarında ise zeta potansiyeli sabit kalıp pH yükselmiştir. Sıçrama noktasından itibaren pH'nın artması eş zamanlı yürüyen iki olay sonucu gerçekleşmektedir. Birincisi tane yüzeylerindeki fazla yüklerin çözeltiye bırakılmasından, ikincisi ise 4.1 eşitliğinde gösterilen reaksiyon ile zeolit kristal yapısının oluşumu sırasında açığa çıkan OH⁻ iyonlarından kaynaklanmaktadır.



Bazı bileşimlerde (R2, R3, R8 ve R9) tane büyümesinin durmasından sonra kristalinite artışı devam etmektedir. Boyut artışı olmaksızın meydana gelen ve kristal yapının düzenlendiğini gösteren bu olay, çözeltiden monomerlerin/oligomerlerin zeolit yapısına girdiği anlamına gelmektedir. Büyümenin durmasından sonra devam eden pH artışı da durumu doğrulamaktadır. Kristalinitenin tane büyümesinin durmasından önce % 100'e ulaştığı diğer bileşimlerde ise böyle bir durum söz konusu olmamaktadır.

Çalışmada öne çıkan bir başka sonuç ise tane büyümesinin bileşimler için değişen sürelerde durmasıdır. Bunun sebebinin çözeltideki dengelerin (OH^- , SiO_2) değişmesi sonucunda, büyümede rol oynayan nanotanelerin bitmesi olduğu düşünülmektedir. Literatür çalışması bölümünde de bahsedildiği gibi, Fedeyko v.ç.a. (2005), sentez sistemini en çok etkileyen değişkenlerin OH^- ve SiO_2 konsantrasyonları olduğunu bildirmiştir. TPAOH'ın ve suyun miktarının sabit (9TPAOH 9500 H_2O) tutulup SiO_2 miktarlarının değiştirildiği çalışmada çözünebilir silika için bir faz diyagramı oluşturulmuştur. Faz diyagramında silika çözeltilerinin monomerler + oligomerler veya nanotaneler + monomerler + oligomerler ya da jel faz olmak üzere üç farklı şekilde bulunabileceği öne sürülmektedir. Fedeyko v.ç.a'nın (2005) oluşturduğu faz diyagramını kullanarak, sentez boyunca, herhangi bir anda, reaksiyon karışımının hangi bölgede olduğunu bulabilmek için TGA, verim ve yoğunluk ölçümlerinin sonuçları birlikte değerlendirilmiş ve farklı bileşimlere ait değerler diyagramda işaretlenmiştir (Şekil 4.54).

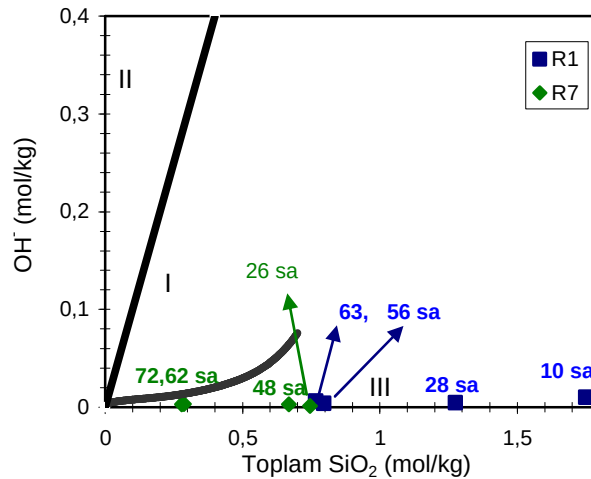


Şekil 4.54: (a) R3, R9 ve (b) R2, R8 Bileşimlerinin Fazlarının Sentez Süresince Değişimi

Şekil 4.54'e göre, sentez boyunca SiO_2 miktarları düşmektedir. Bu durum SiO_2 tüketiminden kaynaklanmaktadır. R3 bileşiminde, büyümenin durmasından hemen önce (24 saat), ortamda nanotaneler+monomerler+oligomerler (II. bölge) bulunduğu; büyümenin durmasından hemen sonra (29 saat) ise nanotanelerin bulunmadığı faz bölgesine (I. bölge) geçildiği görülmektedir. R3 bileşiminde büyümenin durmasının nanotanelerin çözünmesi ile ilgili olduğu söylenebilir. Bu olay BDN'deki son zeta düşüşünün çözünen tanelerden ötürü çözeltide artan yük yoğunluğunun yüzeylere adsorplanmasından kaynaklanıyor olabileceğini düşündürmektedir. R9 bileşimine ait faz diyagramı, büyümenin durmasından hemen öncesine kadar (22 saat) reaksiyon karışımının jel faz bölgesinde olduğunu, kristalinite artışının durduğu saatte (28 saat) ise tam I. ve II. bölge sınırında bulunduğunu göstermektedir. R9 bileşimi için de büyümenin nanotanelerin çözünüp kaybolmasından kaynaklanmış olması kuvvetli bir olasılıktır.

R2 bileşiminde ise büyümenin durduğu saatte (26 saat) nanotaneler kaybolmamıştır. Bu saatte, çözeltideki yüksek OH^- konsantrasyonu tane eklenmesi sebebiyle oluşan fazla yüklerin çözeltiye bırakılmasını ve büyümenin devam etmesini önlemiş olabilir. Büyümenin durmasından sonra kristalinitenin monomerlerin+oligomerlerin yapıya girmesi ile artması, SiO_2 konsantrasyonunda düşüşe sebep olmuştur.

Diğer bileşimlerin faz diyagramları incelendiğinde (R1, R7, R8) sentez sırasında meydana gelen olaylar ile ilgili bilgi edinmek mümkün olmamıştır (Şekil 4.54(b) ve 4.55).



Şekil 4.55: R1 ve R7 Bileşimlerinin Fazlarının Sentez Süresince Değişimi

R1, R7 ve R8 bileşimleri ile hazırlanan reaksiyon karışımları, diğerlerinden farklı olarak, sentezin başından sonuna kadar jel faz bۆlgesinde (III. bۆlge) kalıyor gۆrۆnmektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi, kullanılan faz diyagramı 9 mol TPAOH için hazırlanmıştır. Bu ۆ bileşimde, bۆyۆk ihtimalle, bu değerden çok uzaklaşıldığı için, bۆyۆmenin durmasına ilişkin yorum yapmak olanaklı olmamıştır. Farklı başlangıç bileşimleri ile çalışılarak, faz diyagramının geçerliliğinin deneysel olarak sınanmasında bۆyۆk yarar olduğu dۆřۆnۆlmektedir.

5. VARGILAR ve ÖNERİLER

- ❖ Yapılan analizler, tanelerin belirli bir süre büyümeden kaldığını ve sıçrama noktası olarak adlandırılan zamanda ani bir boyut büyümesi olduğunu göstermiştir. Tüm bileşimlerde görülen ve tanelerin büyümeden kaldığı bu süre, Twomey v.ç.a. çalışmasında “indüksiyon zamanı” olarak adlandırılmıştır (1994). TPAOH sabitken suyun, su sabitken TPAOH’ın artırılması indüksiyon zamanını öne çekmiştir. Fakat suyun artırılması, belirli bir aşamadan sonra etkisiz hale gelmiştir. Suyun en fazla, TPAOH’ın en az olduğu bileşim sentezin en uzun olduğu bileşimdir.
- ❖ İndüksiyon süresi sonunda taneler sabit hızla büyümeye başlamış ve bileşimlere göre değişen zamanlarda boyut artışı durmuştur. En küçük boyutlu örnek suyun en az, TPAOH’ın en fazla olduğu; en büyük boyutlu olan da tam tersi durumda sentezlenmiştir.
- ❖ Büyüme hızı suyun sabit olduğu serilerde değişmemiş, suyun fazla olduğu bileşimlerde daha yüksek olmuştur. 480 mol su serisi için 5 nm.s^{-1} , 1500 mol su serisi içinse 10 nm.s^{-1} tespit edilen hızlardır. Suyun daha da artırıldığı R10 ve R11 bileşimlerinde ise hız sırasıyla 12.5 ve 19 nm.s^{-1} olmuştur.
- ❖ XRD sonuçlarına göre, sıçrama öncesi amorf olan yapıda ilk defa sıçramadan sonra kristalinite belirtileri ortaya çıkmıştır. Kristalinite, büyümenin başlamasıyla artışa geçmiş, tüm bileşimlerde pH artışının durduğu noktada % 100’e ulaşmıştır.
- ❖ Sentezde tane boyutu ve kristalinite artışı ile ilgili 2 durum fark edilmiştir: kristalinite artışının tane büyümesinden önce tamamlanması, kristalinitenin büyümenin durmasına rağmen artışını sürdürmesi.
- ❖ pH kristalizasyonun başlaması ile yükselişe geçmiş, genelde kristalinite artışı tamamlandıktan sonra değişmemiştir.
- ❖ Zeta potansiyelinde genelde iki ani düşüş meydana gelmektedir. Bunlardan biri tane boyutunun aniden arttığı nokta yakınında, ikincisi de büyümenin durduğu ya da kristalinite artışının durduğu noktalarda

- ❖ gerçekleşmektedir. Zeta potansiyelindeki ilk ani düşüş tane aglomerasyonunun göstergesi olabilir.
- ❖ R3 bileşiminde, sıçrama noktasında, pH'ta görülen ani artış, Yang v.ç.a.'nın (2004) aynı bileşimi kullanarak yaptığı çalışmada belirtilen reaksiyon ısındaki ekzotermik-endotermik geçiş ile aynı zamana denk gelmekte ve tam bu noktada mekanizma değişikliği olduğu sorusunu gündeme getirmektedir.
- ❖ İncelenen bileşimlerde yoğunluk ve verim tane büyümesinin başlamasıyla artışa geçmiştir. Özellikle büyümenin başlamasıyla ve kristalinitenin artmasıyla beraber yoğunluk ve verimdeki artışlar hızlanmıştır.
- ❖ TGA sonuçları, tüm örneklerde, zeolitin birim hücresi başına içerdiği TPA katyonlarının, kristalinite % 100'e ulaştığında ~ 4 olduğunu göstermiştir. Katyonların ilk defa sıçrama noktasından sonra alınan örneklerde yapının içine girdiği de anlaşılmıştır. Ayrıca TPAOH'ın sabit tutulup suyun artırıldığı bileşimlerde, kusurlu (defekt) merkezlerde tutulan TPAOH'ın miktarının da arttığı tespit edilmiştir. Bu durum, özellikle suyun az olduğu bileşimlerde daha belirgin olarak görülmüştür.
- ❖ Azot adsorpsiyonu izotermi örneklerin, sıçramadan önce esas olarak mezogözenekli olduklarını, fakat belirli oranlarda mikrogözenekler de içerdiklerini göstermiştir. Tanelerin büyümesinin başlamasıyla beraber ortaya çıkan kristalinite artışına paralel olarak, genel olarak mikrogözenek hacimlerindeki artış devam etmiş, mezogözenekler ise azalmıştır.
- ❖ Tane boyutu dağılımları sıçramanın başlamasıyla beraber, genelde genişleyerek ileriye doğru ötelenmiştir. Dağılım grafiklerinin sola doğru daha dik olması dağılıma küçük tanelerin küçük kristallere katıldığını düşündürmektedir. Bazı saatlerde görülen, dağılımların değişmeden ötelenmesi durumunda, Erdem-Şenatalar ve Thompson'un (2005) çalışmasındaki belirtildiği gibi, yeni tane katılımının olmadığı, tüm tanelerin aynı şekilde (birlikte) büyüdüğü söylenebilir.
- ❖ Tane dağılımları incelendiğinde, Davis v.ç.a.'nın (2006) da gösterdiği gibi, neredeyse tüm bileşimlerde, sentez boyunca 3 farklı tane popülasyonu keşfedilmiştir. Birincisi, sentezin başlamasından yaklaşık 2 saat sonra kaybolan taneler, ikincisi sıçramaya kadar varlıklarını sürdüren daha büyük taneler ve üçüncüsü de büyüyen kristallerdir.

- ❖ AFM görüntüleri büyümenin esas olarak tanecik eklenmesi yoluyla gerçekleştiğini doğrulamıştır.

KAYNAKLAR

- Ardal, D.Y.**, 1994. H ZSM-5 katalizörlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Auerbach, S.M. Carrano, K.A., Dutta, P.K.**, 2003. Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Dekker Inc., New York.
- ASTM D3906-03**, 2003. Standard test method for determination of relative x-ray diffraction intensities of faujasite-type zeolite-containing materials, ASTM standards.
- Barrer, R.,M.**, 1982. Hydrothermal chemistry of zeolites, Academic Press, New York.
- Bellamy L.J.**, 1958. The Infrared Spectra of Complex Molecules, Wiley, New York.
- Breck, D.W.**, 1974. Zeolite Molecular Sieves, Chemistry and Use, Wiley, New York.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E.** 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309.
- Burkett, S.L., Davis, M.E.**, 1994. Mechanism of structure direction in the synthesis of Si-ZSM-5: an investigation by intermolecular ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4647-4653.
- Burkett, S.L., Davis, M.E.**, 1995. Synthesis of pure silica zeolites, *Chem. of Materials*, **7(5)**, 920-928.
- Cohen, S.H. and Lightbody, M.L.**, 1999. Atomic force microscopy/scanning tunneling microscopy 3. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Cundy, C.S., Forrest J.O. and Plaisted R.J.**, 2003. Some observations on the preparation and properties of colloidal silicalites. Part I: synthesis of colloidal silicalite-1 and titanosilicalite-1 (TS-1), *Microporous and Mesoporous Materials*, **66**, 143.
- Davis, T.M., Drews, T.O., Ramanan, H., He, C., Dong, J., Schabegger, H., Katsoulakis, M.A., Kokkoli, E., McCormick, A.V., Lee Penn, R. and Tsapatsis, M.**, 2006. Mechanistic principles of nanoparticle evolution to zeolite crystals, *Nature of Materials*, 1-9.
- De Boer, L.P., Van Der. Zondervan, G.J.**, 1965, Studies on Pore Systems in Catalysts, VII. Description of the Pore Dimensions of Carbon Blacks by the T Method, *J.Catal.*, **4**, 649-653
- De Moor, P.-P.E.A., Beelen, T.P.M., Komanschek, B.U., Beck, O., Wagner, L.W., Davis, M.E., van Santen R.A.**, 1995. Imaging the assembly process of the organic-mediated synthesis of a zeolite, *Chem., Eur. J.* **01**, 11077.
- De Moor, P.-P. E. A., Beelen T.P.M. And van Santen R.A.**, 1997. SAXSWAXS study on the formation of precursors and crystallization of silicalite, *Microporous Materials*, **9**, 117.

- De Moor, P.-P.E.A., Beelen, T.P.M., Komanschek, B.U., Diat, O. and van Santen R.A.**, 1997. In situ investigation of Si-TPA-MFI crystallization using (ultra-) small- and wide-angle X-ray scattering, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 11077.
- Dokter, W.H., van Garderen H.F., Beelen, T.P.M., van Santen, R.A. and Bras, W.**, 1995. Homogeneous versus heterogeneous zeolite nucleation, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **34(1)**, 73-75
- Erdem-Şenatalar, A., Thompson, R.W.**, 2005. Observations on clear solution silicalite-1 growth by nanoslabs, *Journal of Colloid and Interface Science*, **291(2)**, 396.
- Fedeyko, J.M., Rimer, J.D., Lobo, R.F. and Vlachos, D.G.**, 2004. Spontaneous formation of silica nanoparticles in basic solutions of small tetraalkylammonium cations, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 12271.
- Fedeyko, J. M., Vlachos, D. G. and Lobo, R. F.**, 2005. Formation and structure of self-assembled silica nanoparticles in basic solutions of organic and inorganic cations, *Langmuir*, **21(11)**, 5197-5206.
- Fegan, S.G. and Lowe, B.M.**, 1984. Crystallization of silicalite-1 precursors, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 437-438.
- Fegan, S.G. and Lowe, B.M.**, 1986. Effect of alkalinity on the crystallization of silicalite-1 precursors, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 785-799.
- Guth, J.L., Caullet, P., Selve, A., Ptarin, J., Delprato, F.**, 1990. New mobilizing and templating agents in the synthesis of crystalline microporous solids, *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves*, Ed. By Barthomeuf et.al., Nato ASI Series B Physics, **221**, 69-85, Plenum Press, NEW YORK.
- Grose, R. W. and Flanigen, E. M.**, 1977. *U. S. Patent*, No:4061724, dated:1977.
- Halsey G. D., , Jr.**, 1964. Physical Adsorption of Gases, *J. Am. Chem. Soc.*, **86(5)**, 967-967.
- Harkins, W.D. and Jura, G.**, 1944. Surfaces of Solids. XII. An Absolute Method for the Determination of the Area of a Finely Divided Crystalline Solid, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1362 – 1366.
- Hunter, R. J.**, 1982. Foundations of Colloid Science, Volume 1, Clarendon Press, Oxford.
- Iler, R.**, 1968. The Chemistry of Silica, Wiley, New York.
- ISO 133321**, 1996. Particle size analysis-Photon correlation spectroscopy, *International organization for standardization*, International Standard, Switzerland.
- Jansen, J.C., van der Gaag, F.J. and Van Bekkum, H.**, 1994. Identification of ZSM-type and other 5-ring containing zeolites by i.r. spectroscopy, *Zeolites*, **4**, 369.
- Kinrade, S.D., Knight, C.T.G., Pole, D.L. and Syvitski, R.T.**, 1998. Silicon-29 NMR studies of tetraalkylammonium silicate solutions. 1. Equilibria, ²⁹Si chemical shifts, and ²⁹Si relaxation, *Inorganic Chemistry*, **37**, 4272-4277.

- Kirschhock, C.E.A., Ravishankar, R., Van Looveren, L., Jacobs, P.A. and Martens, J.A., 1999. Mechanism of transformation of precursors into nanoslabs in the early stages of MFI and MEL zeolite formation from TPAOH-TEOS-H₂O and TBAOH-TEOS-H₂O mixtures, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4972.
- Kirschhock, C.E.A., Ravishankar, R., Jacobs, P.A. and Martens, J.A., 1999. Aggregation mechanism of nanoslabs with zeolite MFI-type structure, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 11021.
- Kirschhock, C.E.A., Ravishankar, R., Verspeurt, F., Grobet, P.J., Jacobs, P.A. and Martens, J.A., 1999. Identification of precursor species in the formation of MFI zeolite in the TPAOH-TEOS-H₂O system, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4965.
- Klug, H.P. and Alexander L.E., 1974. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. Wiley, NEW YORK.
- Knight C.T.G. and Kinrade, S.D., 2002. Comment on "Identification of precursor species in the formation of MFI zeolite in the TPAOH-TEOS-H₂O system", *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3329-3332.
- Koppel, D., 1972. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: The methods of cumulants, *J. Chem. Phys.*, **57**, 4814-4820
- Kragten, D.D., Fedeyko, J.M., Sawant, K.R., Rimer, J.D, Vlachos, D.G, Lobo, R.F and Tsapatsis, M., 2003. Structure of the silica phase extracted from silica/(TPA)OH solutions containing nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10006.
- Landau, M.V., Tavor D., Regev, O., Kaliya, M. L., Herskowitz, M., Valtchev, V., and Mintova, S., 1999. Colloidal nanocrystals of zeolite β stabilized in alumina matrix, *Chem. Mater.*, **11**, 2030.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1368.
- Lawson C. L. and Hanson R. J., 1974. Solving Least Square Problems, Prentice-Hall Inc., NewYork.
- Li, Q., Creaser D. and Sterte, J., 1999. The nucleation period for TPA-silicalite-1 crystallization determined by a two-stage varying-temperature synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials*, **31**, 141-150.
- Li, Q., Creaser, D., Mihailova, B. and Sterte, J., 2000. The nucleation period for crystallization of colloidal TPA-silicalite-1 with varying silica source, *Microporous and Mesoporous Materials*, **40**, 53.
- Li, Q., Mihailova, B., Creaser, D., Sterte, J., 2001. Aging effects on the nucleation and crystallization kinetics of colloidal TPA-silicalite-1, *Microporous and Mesoporous Materials*, **43**, 51-59.
- Li, Q., Creaser, D., and Sterte, J., 2002. An investigation of the nucleation/crystallization kinetics of nanosized colloidal faujasite zeolites, *Chem. Mater.*, **14**, 1319.
- Lowe, B.M., 1983. An equilibrium model for the crystallization of high silica zeolites, *Zeolites*, **3**, 300-305.
- Lowell, S., Shields, J.E., 1984. Powder surface area and porosity, Chapman and Hall, New York.

- Lu, G.Q.**, 2004. Nanoporous Materials: Science and Engineering, Imperial College Press, London, GBR.
- Meier, W.M., Olson, D.H.**, 1987. Atlas of zeolite structure types, 2nd revision edition, Butterworth & Co., London.
- Mintova, S., Olson, N.H., Senker, J. and Bein, T.**, 2002. Mechanism of the Transformation of Silica Precursor Solutions into Si-MFI Zeolite, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41(14)**, 2558.
- Nikolakis, V., Kokkoli, E., Tirrell, M., Tsapatsis, M. and Vlachos, D.G.**, 2000. Zeolite growth by addition of subcolloidal particles: modeling and experimental validation, *Chem. Mater.*, **12**, 845.
- Nikolakis, V., Tsapatsis, M. and Vlachos, D.G.**, 2003. Physicochemical characterization of silicate-1 surface and its implications on crystal growth, *Langmuir*, **19**, 4619.
- Otterstedt, J., Brandreth, D.A.**, 1998. Small Particles Technology, Plenum Press, New York.
- Parker, L.M., Bibby, D.M. and Patterson, J.E.**, 1984. Thermal decomposition of ZSM-5 and silicalite precursors, *Zeolites*, **4**, 168.
- Persson, A.E., Schoeman, B.J., Sterte, J. and Otterstedt, J. E.**, 1994. The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicate-1, *Zeolites*, **14**, 557.
- Persson, A.E., Schoeman, B.J., Sterte, J. and Otterstedt, J. E.**, 1995. Synthesis of stable suspensions of discrete colloidal zeolite (NA,TPA) ZSM-5 crystals, *Zeolites*, **15**, 611.
- Provencher, S.W.**, 1982. CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Comput. Phys. Commun.* **27**, 229.
- Ralston, G.**, 1993. Introduction to analytical ultracentrifugation, Beckman Instruments Inc., California.
- Ravishankar, R., Kirschhock, C.E.A., Schoeman, B.J., Vanoppen, P., Grobet, P.J., Storck, S., Maier W.F, Martens, J.A, Deschryver, F.C and Jacobs, P.A.**, 1998. Physicochemical characterization of silicate-1 nanophase material, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2633.
- Ravishankar, R., Kirschhock, C.E.A., Knops-Gerrits, P.P., Feijen, E.J.P., Grobet, P.J, Vanoppen, P., De Schryver, F.C., Mieke, G., Fuess, H., Schoeman, B.J., Jacobs, P.A. and Martens J.A.**, 1999. Characterization of nanosized material extracted from clear suspensions for MFI zeolite synthesis, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4960.
- Reding, G., Mauerer, T., Kraushaar-Czarnetzki, B.**, 2003. Comparing synthesis rules to nano-crystalline zeolite ZSM-5, *Microporous and Mesoporous Materials*, **57**, 83-92.
- Rimer, J.D., Vlachos, G.D., Lobo, R.F.**, 2005. Evolution of Self-Assembled Silica-Tetrapropylammonium Nanoparticles at Elevated Temperatures, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 12762.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.**, 1999, Adsorption by Powders and Porous Solids; Principles, Methodology and Applications, Academic Press, San Diego

- Scarano, D., Zecchina, A., Bordiga, S., Geobaldo, F., Spoto, G., Petrini, G., Leofanti, G., Padovan, M. and Tozzola, G., 1993. Fourier-transform infrared and Raman spectra of pure and Al-, B-, Ti- and Fe-substituted silicalites: stretching-mode region, *J. of Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89(22)**, 4123.
- Schoeman, B.J., Sterte, J. and Otterstedt, J. E., 1994. Colloidal zeolite suspensions, *Zeolites*, **14**, 110.
- Schoeman, B.J., Sterte, J. and Otterstedt, J. E., 1994. The synthesis of colloidal zeolite hydroxysodalite sols by homogeneous nucleation, *Zeolites*, **14**, 208.
- Schoeman, B.J., Sterte, J. and Otterstedt, J. E., 1994. Analysis of the crystal growth mechanism of TPA-silicalite-1, *Zeolites*, **14**, 568.
- Schoeman, B.J., 1994. Synthesis and properties of colloidal zeolite, *Doktora Tezi*, Department of Engineering Chemistry, Chalmers University of Technology, Göteborg.
- Schoeman, B.J., Sterte, J. and Otterstedt, J. E., 1995. Synthesis of colloidal suspensions of zeolite ZSM-2, *J. Colloid and Interface Science*, **170**, 449.
- Schoeman, B.J. and Regev, O., 1996. A study of the initial stage in the crystallization of TPA-silicalite-1, *Zeolites*, **17**, 447.
- Schoeman, B.J., 1997. A high temperature in situ laser light-scattering study of the initial stage in the crystallization of TPA-silicalite-1, *Zeolites*, **18**, 97.
- Schoeman, B.J., 1997. A spectroscopic study of the initial stage in the crystallization of TPA-silicalite-1 from clear solutions, *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis*, **105**, 647.
- Schoeman, B.J., 1998. Analysis of the nucleation and growth of TPA-silicalite-1 at elevated temperatures with the emphasis on colloidal stability, *Microporous and Mesoporous Materials*, **22**, 9.
- Shaw, D., 1992. Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Elsevier Butterworth-Heinemann, Great Britain.
- Storck, S., Bretinger, H., Meier, W.F., 1998. *App. Catal. A: Gen.*, **174**, 137.
- Szostak, R., 1989. Molecular sieves: principles of synthesis and identification, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Tsay, C.S., and Chiang, A.S.T., 1998. The synthesis of colloidal zeolite TPA-silicalite-1, *Microporous and Mesoporous Materials*, **26**, 89.
- Twomey, T.A.M., Mackay, M., Kuipers H.P.C.E and. Thompson R.W, 1994. In situ observation of silicalite nucleation and growth: a light-scattering study, *Zeolites*, **14**, 162.
- Ultra/Micro-Ultrapyc operating manual, 2002. Quantachrome Instruments, Florida.
- Van Grieken, R., Sotelo, J.L., Memnendez, J.M., Melero, J.A., 2000. Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5, **39**, 135-147.
- Wadlinger R.L., Kerr G.T., Rosinski E.J., 1967. *U.S. Patent*, No:3308069, dated 1967.

- Watson, J.N., Iton, L. E., Keir, R. I., Thomas, J.C, Dowling T.L. and White, J.W.,** 1997. TPA-silicalite crystallization from homogeneous solution: kinetics and mechanism of nucleation and growth, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10094.
- Wier, P.,** 1997. Zeolites: markets and opportunities, Business Communication Co., Norwalk, CT.
- Williams, D.B. and Carter, C.B.,** 1996. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science, Plenum Press, New York.
- Yang, S. and Navrotsky, A.,** 2002. In situ calorimetric study of the growth of silica TPA-MFI crystals from and initially clear solution, *Chem. Mater.*, **14**, 2803.
- Yang, S. and Navrotsky, A., Wesolowski, D.J. and Pople, J.A.,** 2004. Study on synthesis of TPA-silicalite-1 from initially clear solutions of various base concentrations by in situ calorimetry, potentiometry and SAXS, *Chem. Mater.*, **16**, 210.
- Zecchina, A., Bordiga, S., Spoto, G., Marchese, L., Petrini, G., Leofanti, G. and Padovan, M.,** 1992. Silicalite characterization. 1. Structure, adsorptive capacity, and IR spectroscopy of the framework and hydroxyl modes, *J. Phys. Chem.*, **96**, 4985.

EK A

Sentezler sırasında farklı zamanlarda toplanan örnekler santrifüjleme ile ayrılmıştır. İlk olarak literatürde (Persson v.ç.a., 1994) ilgili tane boyutu için kullanılan santrifüj koşulları ile çalışılmıştır. Fakat bazı örneklerin, verilen sürede ayrılması sağlanamamıştır. Bunun üzerine konu araştırılmış ve tanenin sedimentasyon katsayısının ve santrifüj rotoruna ait özelliklerin etkili olduğu görülmüştür. Hesapların yapılabilmesi için gereken verilerin bulunması yoluna gidilmiştir.

Öncelikle, gereken santrifüjleme süresinin bulunması için, ayrılacak örneğe ait dağılımlar incelenmiş, dağılımdaki en küçük tanenin çöktürülmesi hedeflenmiştir. Çünkü en küçük boyutlu taneyi çöktürebilecek koşullarda büyük taneler zaten çöktürülebilir. Boyut belirlendikten sonra, örneğe ait sedimentasyon katsayısı ve örneğin bilinen bir rotorla (istenilen veya uygun hızda) santrifüjlenmesi durumunda gereken süre hesaplanmıştır. Deneysel bölümde de verilen formül aşağıda tekrar gösterilmiştir.

$$t = k_r / s \quad (\text{saat}) \quad (1)$$

Formülde s Svedberg birimi (S) cinsinden sedimentasyon katsayısı k_r ise çalışma koşullarına göre değişen rotor verimlilik faktörü olarak tanımlanmıştır.²

Sedimentasyon katsayısı da çözelti içinde bulunan tanelerin boyutu ve yoğunluğu ile çözeltinin yoğunluğu ve viskozitesinden faydalanılarak bulunmuştur.

$$s = \frac{2}{9} r^2 \frac{(dp - d)}{\mu} \quad (\text{saniye}) \quad (2)$$

Formüldeki r tanenin yarıçapı (m), dp tanenin yoğunluğu (kg/m^3), d çözeltinin yoğunluğu (kg/m^3) ve μ çözeltinin viskozitesidir (Pa.s).

Santrifüj süresinin bulunması için gereken bir başka parametrenin de kullanılan rotorun verimlilik faktörü (k) olduğu görülmüştür.

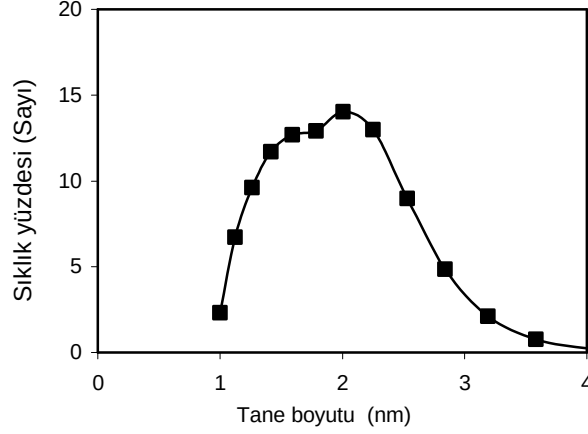
$$k_r = \frac{2.53 \cdot 10^5 \ln(r_{\max} / r_{\min})}{(\text{rpm} / 1000)^2} \quad (3)$$

Formülde, $r_{\max}$ dönme merkezinden maksimum uzaklık (mm), $r_{\min}$ dönme merkezinden minimum uzaklık (mm) ve rpm dakikadaki dönme hızıdır.

Aşağıda R3 bileşimine ait iki örneğin santrifüj süresinin nasıl hesaplandığı gösterilmektedir. Böylece tezde bahsedilen tüm örnekleri çöktürmek için gereken sürelerin bulunması ile ilgili fikir verilmesi amaçlanmıştır. Bahsedilen örneklerden biri t=0 zamanında çözeltide bulunan, ortalama boyutu 2 nm olan (sayıca) taneler, diğeri ise sentez sonunda (34 saat) elde edilen ve ortalama boyutu 90 nm olan kristallerdir.

² 1 Svedberg = 10^{-13} saniye

t=0 zamanında sentez çözeltisinde bulunan tanelerin ayrılması için öncelikle tane boyutuna gerek duyulmuş, hazırlanan sentez karışımı öncelikle DLS tekniği ile analiz edilmiştir. Şekil A.1'de örneğe ait dağılım grafiği gösterilmiş, tanelerin ortalama boyutu ~ 2 nm olan bir dağılım oluşturdıkları görülmüştür. Dağılımdaki en küçük tanecik yaklaşık 1 nm olduğu için hesaplarda bu boyut temel alınmıştır.



Şekil A.1: Hidroliz Sonrasında Tanelerin Sayıca Dağılımı (R3)

Tane boyutu belirlendikten sonra hem çözeltiye ait parametrelerin hem de tanelerin yoğunluğunun bilinmesi gerekmektedir. Çözeltinin özellikleri suyun özellikleri (viskozite: 8.9×10^{-4} Pa.s, yoğunluk: 997.05 kg/m^3) olarak kabul edilmiş, işlemler 25°C 'de yapıldığından bu sıcaklıktaki değerlere esas alınmıştır. Bilinmeyen olarak sadece tanelerin yoğunluğu kalmış ve tahmin yoluyla değerin bulunmasına çalışılmıştır. Daha önceden aynı bileşimin 5. saat örneğinin yoğunluğu ölçülmüştür. Tanelerin amorf haldeki yoğunluklarının kristal haldekinden daha düşük olduğu bilindiği için, bu değer başlangıç noktası olmak üzere 2 tane daha düşük yoğunluk değeri belirlenmiştir. Ayırmada kullanılan Beckman Coulter L-100XP model santrifüj ve 100Ti titanyum rotora ait özellikler Tablo A.1'de verilmiştir.

Tablo A.1: 100Ti Titanyum Rotorun Özellikleri

Rotor	En yüksek rpm değeri	En yüksek santrifüj kuvveti	$r_{\min}$ (mm)	$r_{\max}$ (mm)	k_r
100 Ti	100.000	802.000	39.5	71.6	13.5

Yukarıdaki değerler kullanılarak, tane yoğunluğunun 1500 kg/m^3 olduğu durumda yarıçapı 0.5 nm olan tanelerin sedimentasyon katsayısı ve santrifüj süresi şu şekilde hesaplanmıştır:

$$s = \frac{2}{9} (0.5 \times 10^{-9})^2 \frac{(1500 - 997.05)}{8.9 \times 10^{-4}} \times 10^{13} = 0.314 \text{ S}$$

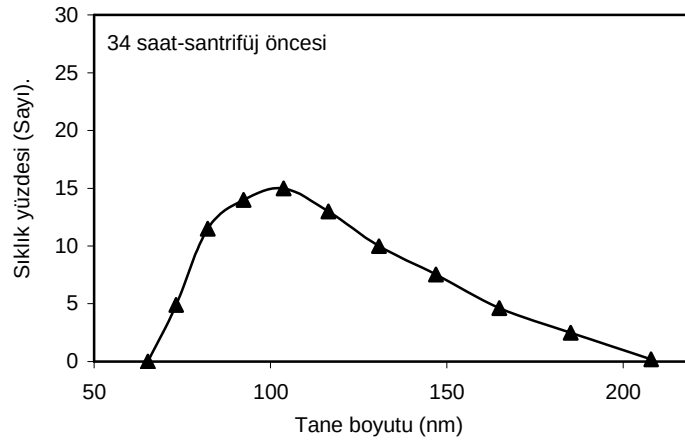
$$t = \frac{13.5}{0.314} \cong 43 \text{ saat}$$

Tablo A.2: Farklı Tane Yoğunlukları için Hesaplanan Sedimentasyon Katsayıları ve Santrifüjleme Süreleri

Tanelerin yoğunluğu (kg/m ³)	Sedimentasyon katsayısı (S)	Süre (saat)
1500	0.314	43
1400	0.251	54
1300	0.189	71

Santrifüj işlemine en yüksek yoğunluk için bulunan süre ile başlanmıştır. Her çalışma sonunda tüpteki pelet oluşumu kontrol edilmiş, oluşmadığı durumlarda işleme baştan başlanmıştır. Taneler, yoğunluk 1400 kg/m³ kabul edildiği durumda bulunan süre sonunda (54 saat) ayrılabilmiştir.

R3 bileşimine ait 34 saat örneğinin ayrılması için de aynı yol izlenmiştir. Öncelikle literatürdeki santrifüj koşulları kullanılarak verilen sürelerde santrifüj yapılmıştır. Çöktürülmek istenen örneklerin tamamının peletlendiğinden emin olmak için katı ve sıvı dikkatlice birbirinde ayrılmıştır. Daha sonra da son ürünün santrifüjlemeden önceki ve sonraki dağılım grafikleri karşılaştırılmış ve ayırma verimi incelenmiştir. Denenen koşullarda ayırma işlemi yapılamadığından sürenin hesaplanması yoluna gidilmiştir. Bunun için tane boyutuna karar verilmiş ve yoğunluk tahmini yapılmıştır. Boyutun belirlenmesi için 34 saatteki dağılım grafiği incelenmiştir (Şekil A.2).



Şekil A.2: R3 Bileşiminin 34 Saat Örneğinin Santrifüj Öncesi Sayıca Dağılımı

Hesaplarda göz önüne alınacak değer 65 nm olarak grafikten seçilmiştir. Yoğunluk literatürden 2000kg/m³ olarak bulunmuş, kontrol amacıyla bunun dışındaki iki değer için de daha hesaplama yapılmıştır. Ayırma işlemleri Beckman Coulter Avanti J-25I santrifüjde J25.50 rotorda gerçekleştirilmiştir. Rotorla ait bilgiler Tablo A.3'te verilmiştir.

Tablo A.3: J25.50 Rotorun Özellikleri

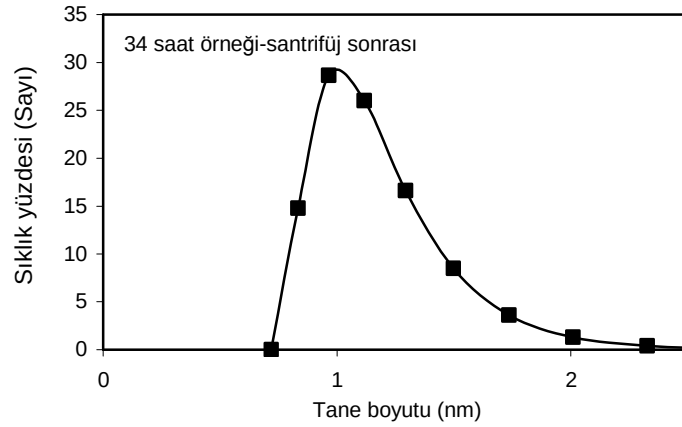
Rotor	En yüksek rpm değeri	En yüksek santrifüj kuvveti	r_{min} (mm)	r_{max} (mm)	k_r
J25.50	25.000	75600 x G	38.5	108	418

Bir önceki örnek için yukarıda gösterilen hesaplama yönteminin ve prosedürün aynısı kullanılarak santrifüj işlemleri yapılmış, yoğunluk değerleri ve bulunan süreler Tablo A.4'te verilmiştir.

Tablo A.4: Farklı Yoğunluktaki Taneler için Hesaplanan Santrifüjleme Süreleri

Tanelerin yoğunluğu (kg/m ³)	s (S)	t (saat)
2000	2645	0.158
1900	2381	0.175
1800	2117	0.197

İlk santrifüjlemede (2000 kg/m³ için) yaklaşık 10 dakika pelet oluşmuş ve taneler başarıyla çöktürülmüştür. Fakat tanelerin tümünün ayrılıp ayrılmadığını anlamak için kalan çözelti DLS ile analiz edilmiştir. Şekil A.3'ten de görüldüğü gibi istenilen boyuttaki tüm taneler çöktürülebilmıştır.

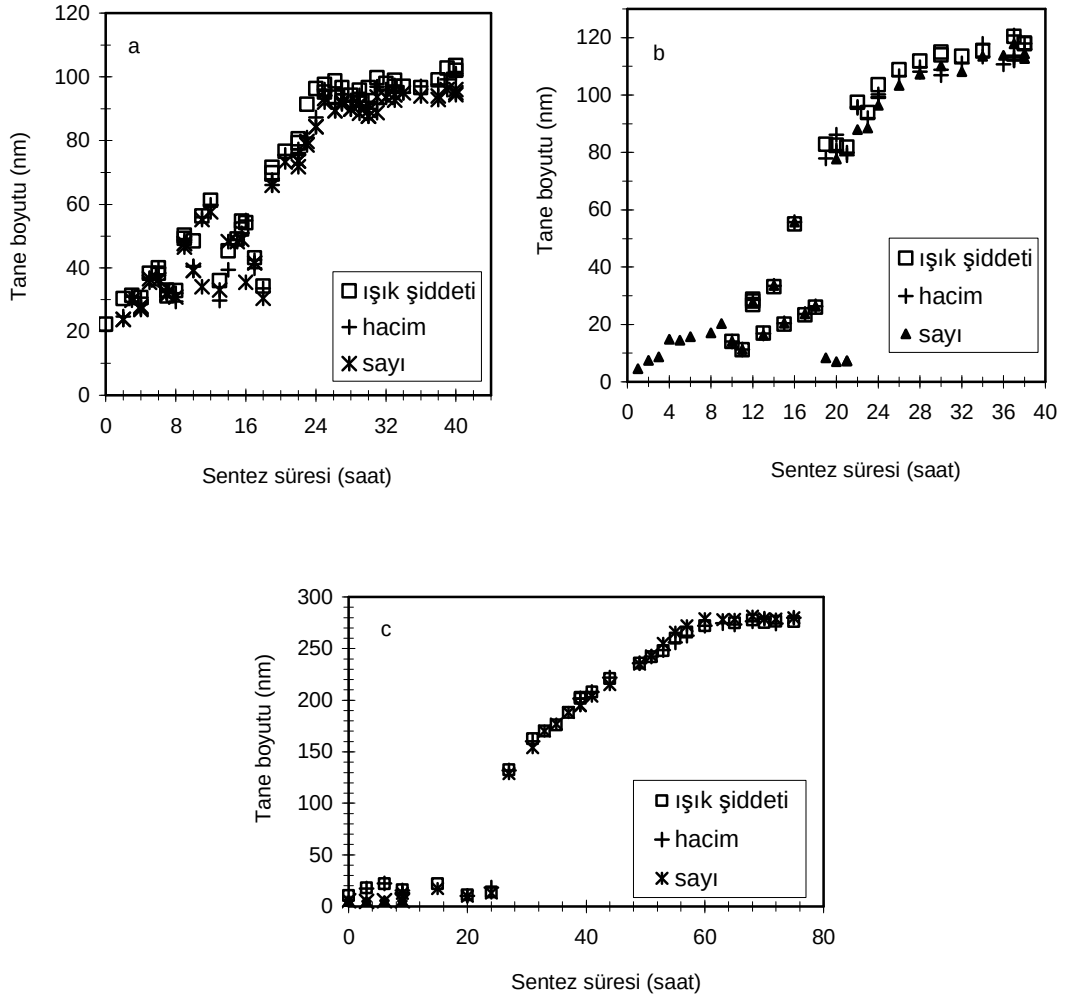


Şekil A.3: R3 Bileşiminin 34 Saat Örneğinin Santrifüj Sonrası Sayıca Dağılımı

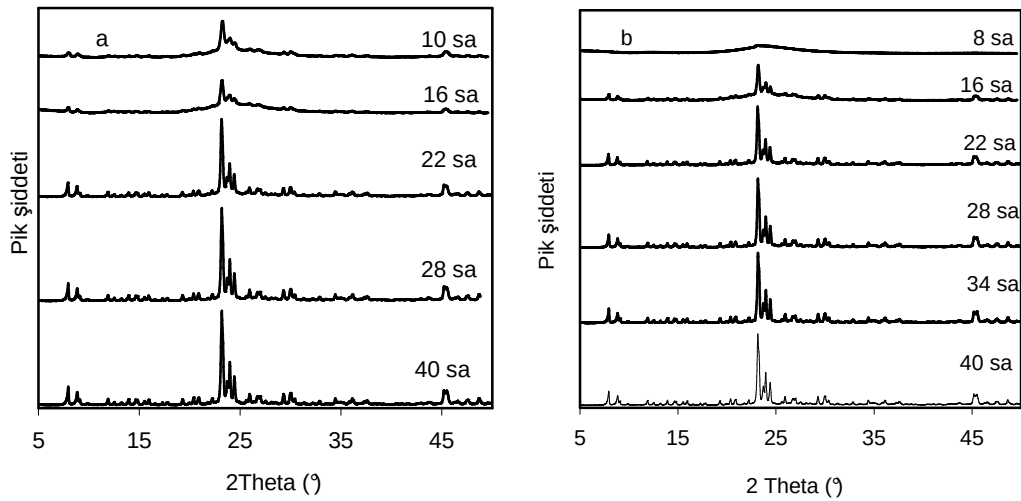
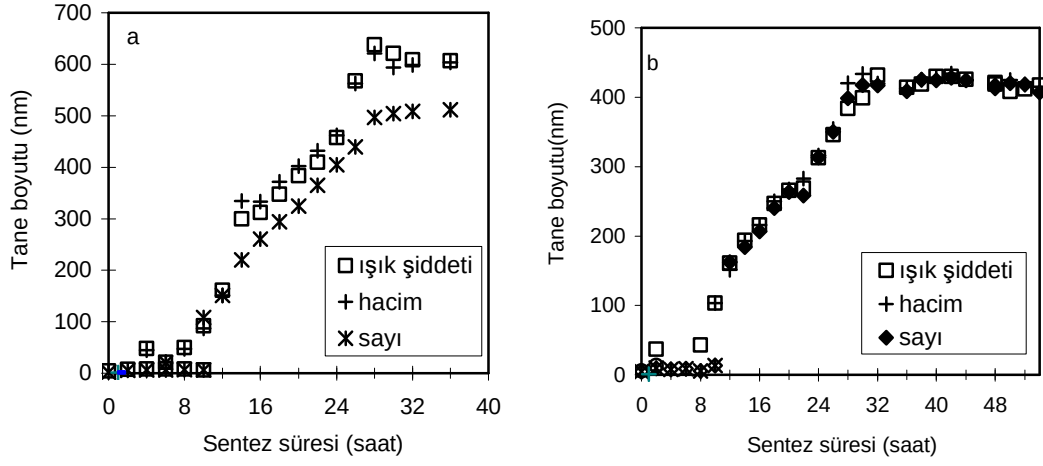
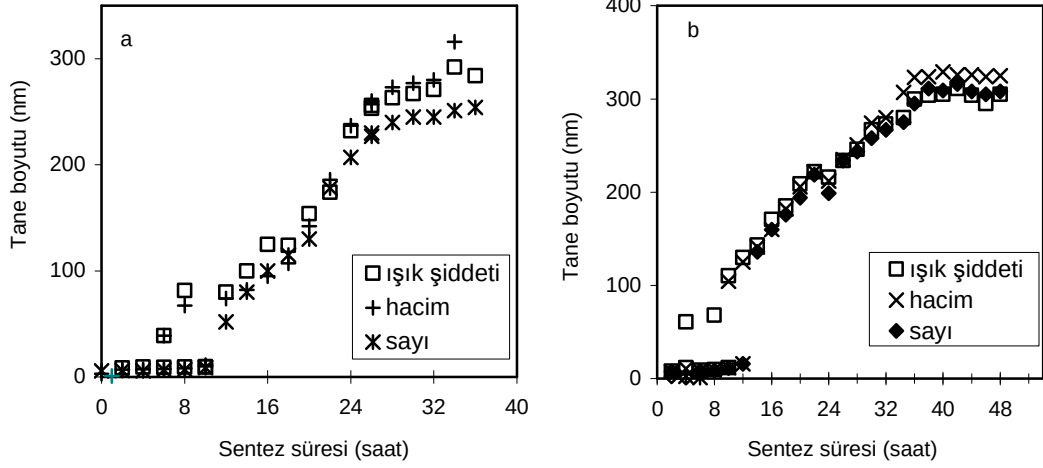
Tüm örnekler, yukarıda anlatılan şekilde santrifüjlenmiş olup, prosedür maddeler halinde aşağıda özetlenmiştir:

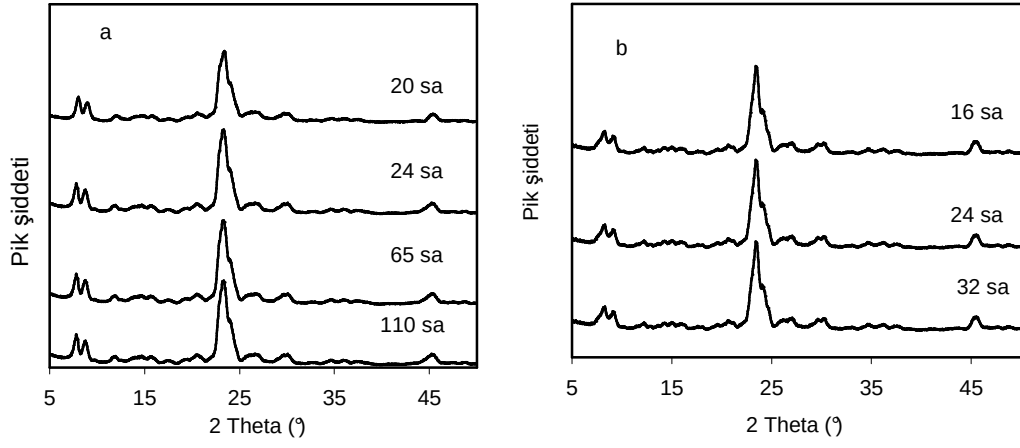
1. Tane boyutu, dağılım grafiklerine bakılarak belirlenmiştir.
2. Belirlenen tane boyutu için santrifüj koşulları öncelikle literatürden bulunmuş ve bu koşullar kullanılmıştır.
3. Ayırma işlemi gerçekleştirilemediği durumda ise örneğe ait sedimentasyon katsayısının ve santrifüj süresinin hesaplanması yoluna gidilmiştir. Bunun için:
 - Önce tanenin yoğunluğu literatürden (İler, 1964) bulunmuştur.
 - Bulunamadığı takdirde bir başlangıç tahmini yapılmış ve 2–3 farklı yoğunluk seçilmiştir.
4. Tahmin değerleriyle sedimentasyon katsayıları ve santrifüjleme süreleri hesaplanmış ve işlem gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hem pelet oluşumuna hem de santrifüj sonunda elde edilen ana çözeltiye yapılan dağılım analizine bakılarak koşulların doğruluğu kontrol edilmiştir. Çöktürülmek istenen taneler ana çözeltide görüldüğü takdirde santrifüj için yeni koşullar aranmıştır.

EK B



Şekil B.1: 480 mol Su İçeren (a) R3, (b) R2 ve (c) R1 Bileşimleri için Tane Boyutu Zaman Grafikleri (Zetasizer)

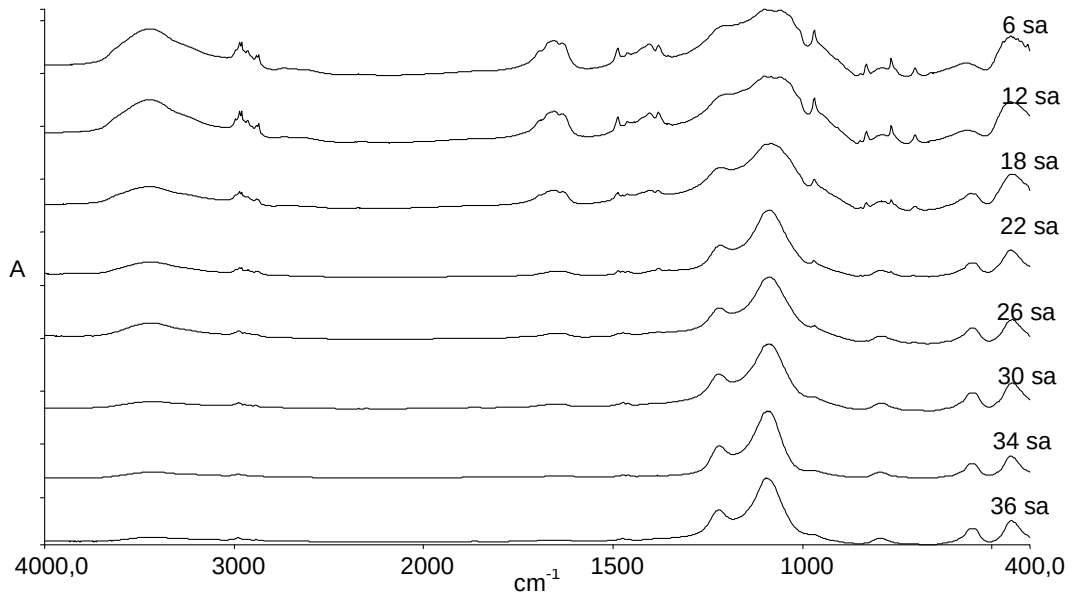




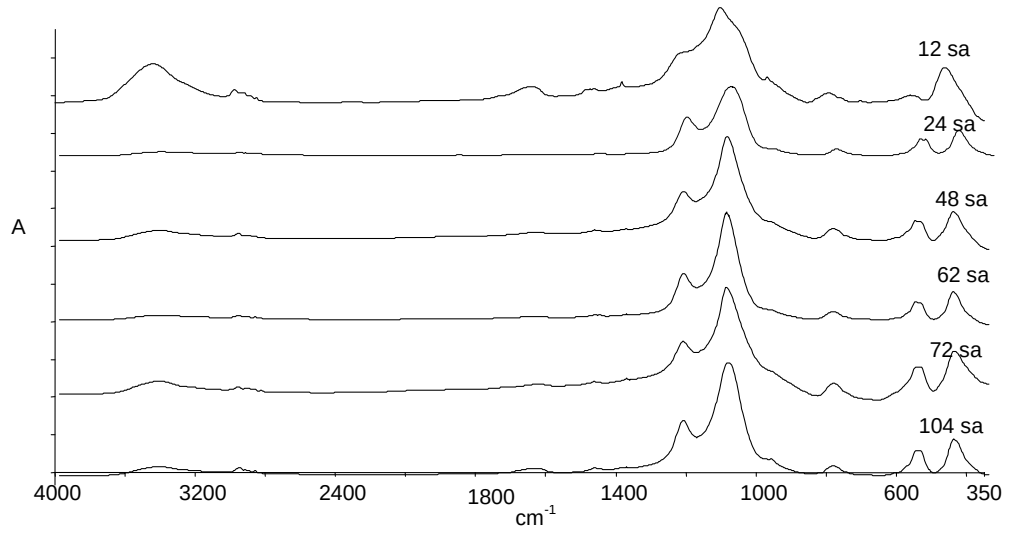
Şekil B.5: (a) R10 ve (b) R11 Bileşimlerine ait XRD Desenleri

Tablo B.1: Sıçrama Noktasında ve Öncesinde Toplanan Tanelerin Santrifüjlenme Süreleri

Bileşimler	R1	R2	R3	R7	R8	R9	R10	R11
Ayrılması gereken en küçük tanenin çapı (nm)	73	50	46	116	90	30	58	6
Santrifüj süresi (saat)	0.4	0.8	1.0	0.2	0.3	2.3	0.6	56.5
Sıçrama noktasından önceki ortalama tane boyutu (nm)	8	16	20	4.5	7	9	5	5
Santrifüj süresi (saat)	32	8	5	101	42	25	81	81

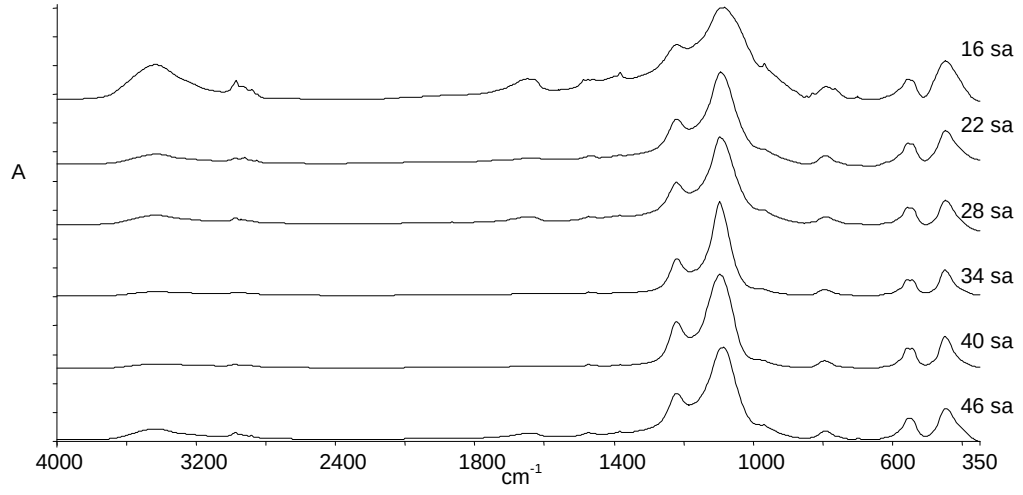


(a)

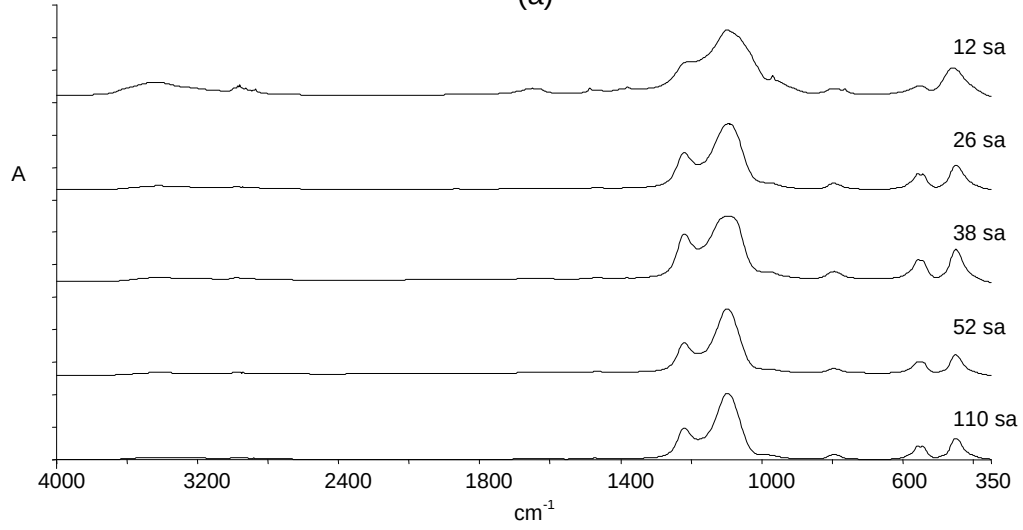


(b)

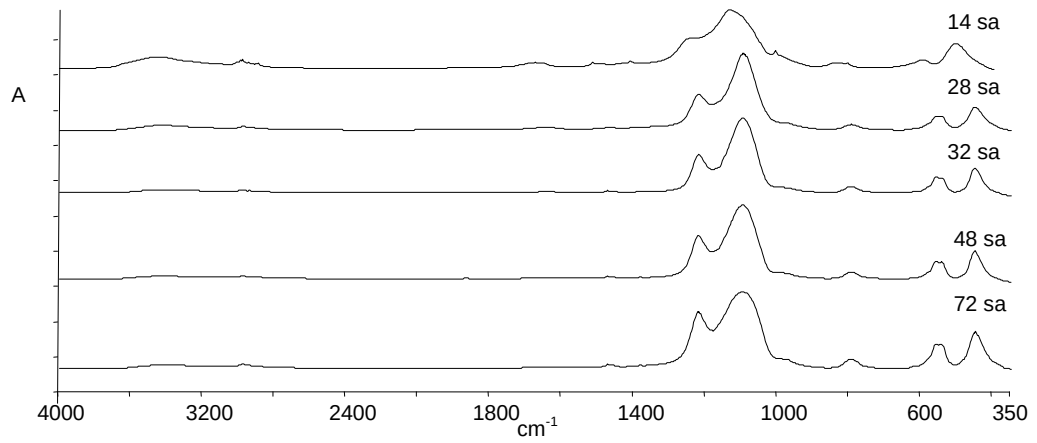
Şekil B.6: (a) R2, (b) R7 Bileşimlerine ait FTIR Spektrumlarının Zamanla Değişimi



(a)



(b)

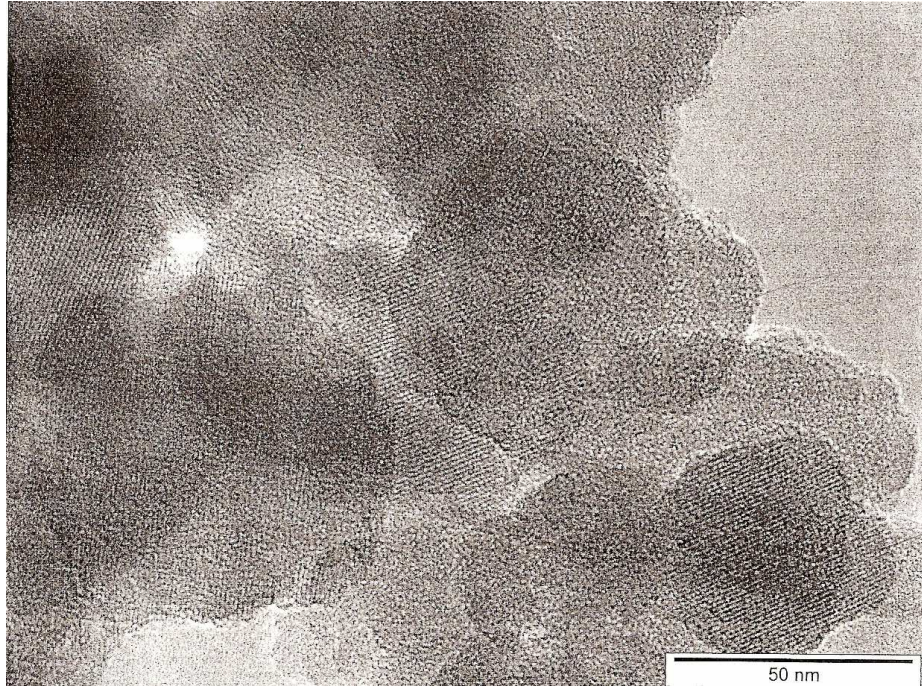


(c)

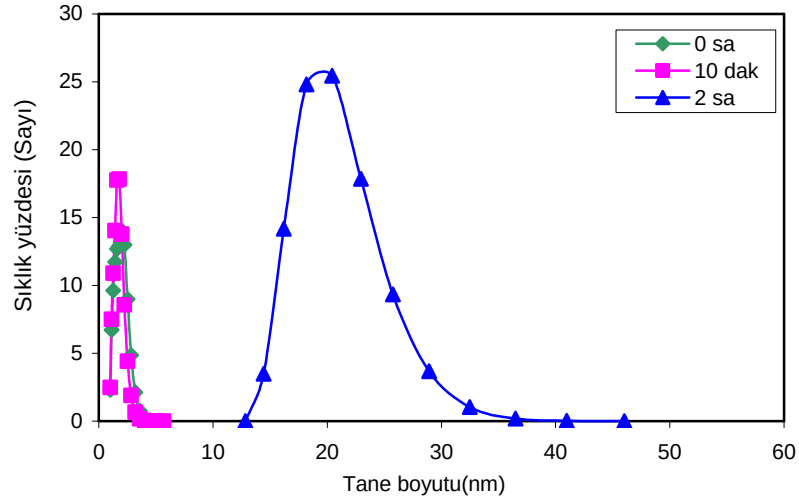
Şekil B.7: (a) R8, (b) R10, (c) R11 Bileşimlerine ait FTIR Spektrumlarının Zamanla Değişimi



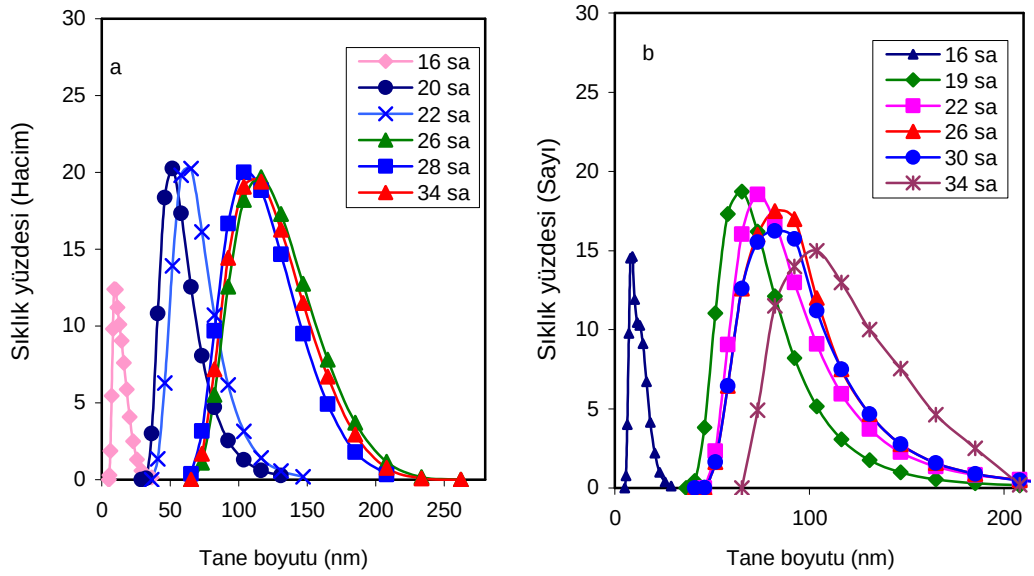
Şekil B.8: R3'ün 20 Saat Örneğine ait Bir Başka TEM Fotoğrafı (150.000 Büyütme)



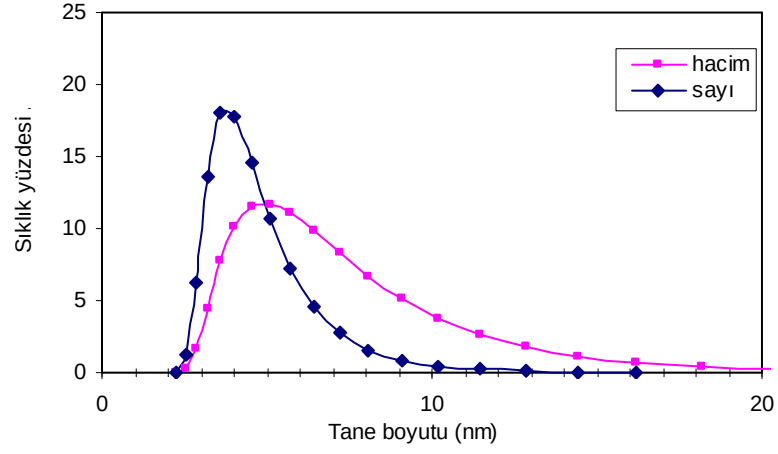
Şekil B.9: R3 Bileşiminin 29 Saat Örneğine ait TEM Görüntüsü (120.000 Büyütme)



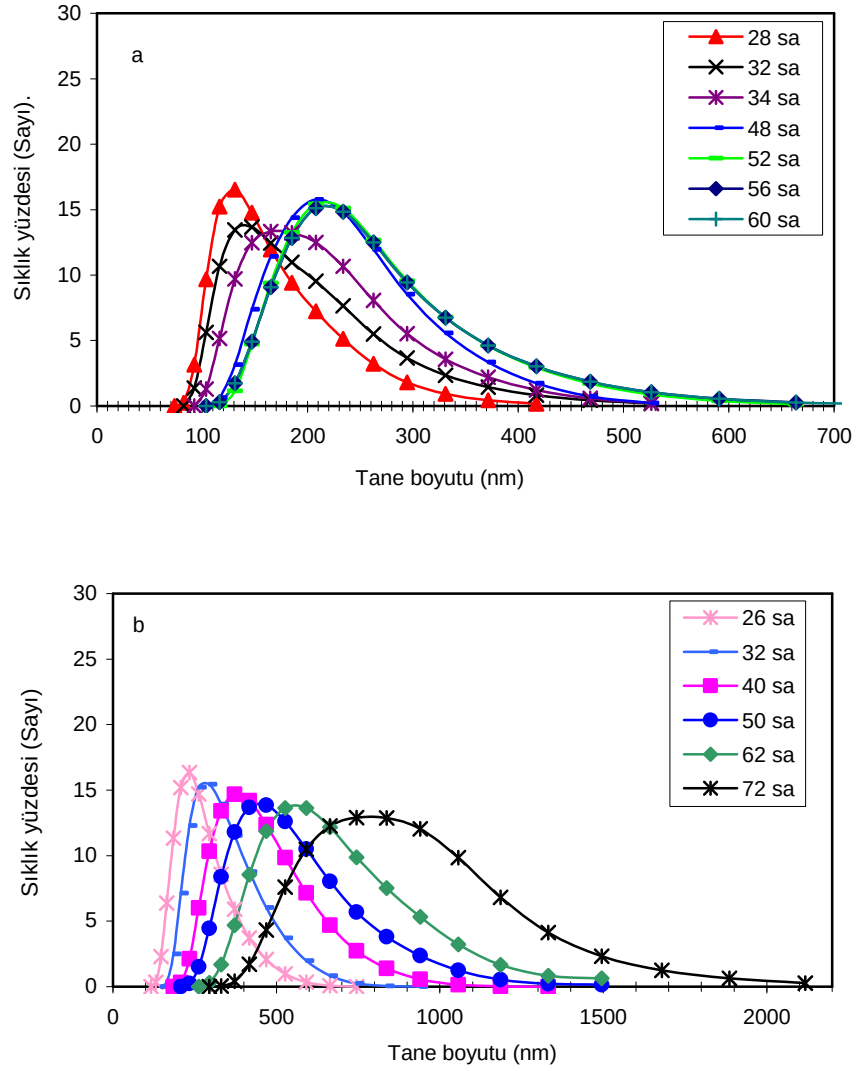
Şekil B.10: R3 Bileşiminin Tane Boyutu-Sayıcı Sıklık Yüzdesinin Zamanla Değişimi



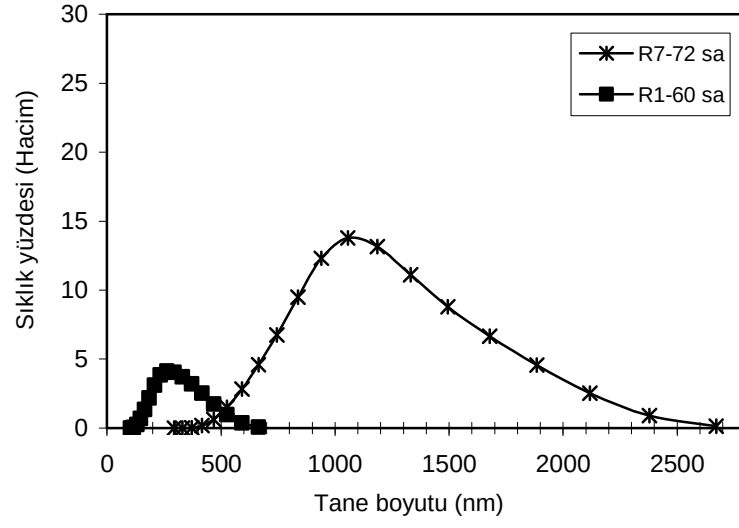
Şekil B.11: R3 Bileşiminin Sıçrama Öncesi-Sonrası (a) Hacimce, (b) Sayıca Dağılımlarının Değişimi



Şekil B.12: Sentezin 2. Saatinde R1 Bileşiminin Hacimce ve Sayıca Dağılımları



Şekil B.13: (a) R1, (b) R7 Bileşimlerinin Sayıca Dağılımlarının Zamanla Değişimi



Şekil B.14: R1 ve R7 Bileşimlerine ait Son Örneklerin Hacme Göre Dağılımları

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında İstanbul'da doğan Begüm TOKAY, 1994'te Üsküdar Halide Edip Adıvar Lisesi'ni bitirdi. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı. 1 sene İngilizce hazırlıktan sonra başladığı lisans eğitimini 1999 yılında Kimya Mühendisi olarak tamamladı. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2001'de tamamladığı yüksek lisanstan sonra aynı bölümün doktora programına kaydoldu. 1999 yılında Kimya Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak başladığı görevine halen devam etmektedir.