

**12-TUNGSTOFOSFORİK ASİT
SEZYUM TUZUNUN ULTRASON YARDIMI İLE
NANO KATALİZÖR OLARAK
SENTEZLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU**

Gülberk DEMİR
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Eylül-2014

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1209F142**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gülberk Demir’in “12-Tungstofosforik Asit Sezyum Tuzunun Ultrason Yardımı ile Nano Katalizör Olarak Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu” başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 04.09.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Yrd. Doç. Dr. ELİF AKBAY

Üye : Prof. Dr. DENİZ ÜNER

Üye : Prof. Dr. MEHMET RIZA ALTIOKKA

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

12-TUNGSTOFOSFORİK ASİT SEZYUM TUZUNUN ULTRASON YARDIMI İLE NANO KATALİZÖR OLARAK SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

GÜLBERK DEMİR

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Elif AKBAY
2014, 74 Sayfa

Yeşil kimya ve nano katalizör günümüzün en önemli araştırma alanlarından birisidir. Bu çalışmada, yeşil bir katalizör olan 12-tungstofosforik asit sezyum tuzu (Cs-TPA) nano boyutta sentezlenmiştir ve karakterizasyonu incelenmiştir. Katalizör üretiminde nano malzeme sentez yöntemlerinden birisi olan ultrason kullanılmıştır. Elde edilen katalizörler, FT-IR spektroskopisi, pridin adsorpsiyonu kullanılarak FT-IR, X-ışını kırınımı (XRD), termal gravimetrik analiz (TG), taramalı elektron mikroskobu (SEM), BET ve XRF analizleri ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarında asidik sezyum tuzunun yapısının bozulmadan nano boyutlarda sentezlendiği gösterilmiştir. Farklı genlik ve farklı sürelerde sentezlenen nano boyuttaki sezyum tuzlarının BET yüzey alanlarından parçacık boyutları hesaplanarak hepsinin nano boyutlarda sentezlendiği gösterilmiştir. Ultrason genliğinin ve süresinin, nano sezyum tuzu boyutu üzerinde doğrusal bir etkisi yoktur. Ayrıca destek maddesi olarak SBA-15 kullanılarak % 20, % 40 ve % 60 yüklemelerinde destekli asidik sezyum tuzu sentezlenmiştir ve karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarından Cs-TPA'nın SBA-15 üzerine tutunduğu görülmektedir. Yüksek yükleme yüzdesinde (% 60) SBA-15 yapısının bozulduğu görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: 12-Tungstofosforik Asit Sezyum Tuzu, Nano Katalizör, Ultrason, Karakterizasyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SYNTHESIS BY USING ULTRASOUND AND CHARACTERIZATION OF CESIUM SALT OF 12-TUNGSTOPHOSPORIC ACID AS NANO CATALYST

GÜLBERK DEMİR

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program**

**Supervisor: Assist. Prof. Elif AKBAY
2014, 74 pages**

At the present time, green chemistry and nano-catalysis are the most important areas of research. In this study, the cesium salt of 12-tungstophosphoric acid (Cs-TPA) which is a green catalysis was synthesized as nano catalyst and characterized. Catalysts were synthesized by using ultrasound which was one of nano materials synthesis methods. The characteristic of synthesized nano Cs-TPA catalysts were obtained by FT-IR spectroscopy, FT-IR spectroscopy of pyridine adsorption, X-ray diffraction (XRD), thermal gravimetric analysis (TG), scanning electron microscope (SEM), BET and XRF analysis. It is seen that acidic cesium salts have been maintained their structure while cesium salts were synthesized in nano-size. Particle sizes of synthesized Cs-TPA catalyst at the different ultrasound times and amplitudes were calculated from BET surface area and it was seen that Cs-TPAs were synthesized in nano-size. Effects of ultrasound time and amplitude on nano-size were not linear. Acidic cesium salts at 20%, 40% and 60% loading were synthesized using SBA-15 as support material and characterized. It is seen that Cs-TPA was hold on to SBA-15. At high loading percentage (60%), structure of SBA-15 has been deformed.

Keywords: Cesium salt of 12-tungstophosphoric acid, Nano catalysis, Ultrasound, Characterization.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın danışmanlığını üstlenerek, her aşamasında yanımda olan, anlayış, özveri ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Elif AKBAY’a,

Eskişehir’e geldiğim ilk günden beri bana yoldaş olan umutsuz olduğum anlarda bile her zaman yanımda olan canım dostum Zeynep HİM’e,

Karakterizasyon çalışmalarım için laboratuvar imkanlarını sunan Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’ne ve Seramik Araştırma Merkezi çalışanlarına,

Bana Eskişehir’de dönüm noktası yaşatan ve dostluğunun yanında çalışmalarım boyunca zorda kaldığım her anda benimle bıkmadan usanmadan ilgilenen Uzman Elif YAMAN’a ve Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uzmanlarına,

Aileye girdiğim ilk günden beri beni her zaman kızları gibi gören bu zor süreçte beni dinleyen ve hep destek olan ikinci ailem DEMİR ailesine,

Eskişehir’e iyi ki gelmişim dedirten, benim için yolları aşındıran, anlayışı, desteği ve sevgisi ile her zaman yanımda olan hayat arkadaşım Oğuzhan DEMİR’e,

Ve son olarak; yürekleri Karadeniz’den İç Anadolu’ya uzanan ve tüm hayatım boyunca verdiğim her kararda sorgusuz sualsiz yanımda olan ve sevgisini hiçbir zaman esirgemeyen canımdan çok sevdiğim aileme; biricik babam Eyüp DEMİRKILIÇ’a, melek annem Nevin DEMİRKILIÇ’a ve canım abim Canberk DEMİRKILIÇ’a sonsuz teşekkür ederim.

GÜLBERK DEMİR

Eylül-2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
3. NANOTEKNOLOJİ	9
3.1. Giriş	9
3.2. Nanoteknolojinin Kimya ile İlişkisi	11
3.3. Nano Katalizör	12
3.4. Nanopartiküllerin Sentezinde Kullanılan Metotlar	13
3.4.2. Kimyasal buhar depozisyonu	13
3.4.1. Sonokimyasal depozisyon	14
3.4.3. Hidrotermal metotlar	15
3.4.4. Elektrokimyasal sentez	15
3.4.5. Kimyasal indirgenme	16
4. SONOKİMYA	18
4.1. Giriş	18
4.2. Ultrasonik Prosesin Anlamı.....	18
4.3. Sonokimyada Ultrasonik Enerjinin Gücü ve Kavitasyon.....	19
4.4. Kavitasyonu Etkileyen Parametreler	19
5. HETEROPOLİ ASİTLER	22
5.1. Giriş	22

5.1.1. Keggin HPA	23
5.1.2. Wells-Dawson HPA	23
5.1.3. Anderson HPA	24
5.2. Heteropoli Asit Tuzları	25
5.3. Destekli Heteropoli Asitler	26
6. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU	28
6.1. X-Işını Kırınım Desenleri (XRD).....	28
6.2. Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR).....	29
6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	30
6.4. N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi (BET)	31
6.5. Termal Gravimetrik Analiz (TG)	34
6.6. X-Işınları Flüoresans Spektrometresi (XRF)	34
7. DENEYSEL ÇALIŞMA	36
7.1. Materyaller	36
7.2. Nano 12-Tungstofilik Asit Sezyum Tuzunun (Cs-TPA) Sentezi	36
7.3. SBA-15 Destekli Cs-TPA Sentezi	38
7.3.1. SBA-15 sentezi	38
7.3.2. SBA-15 desteğinin içine Cs-TPA'nın emdirilmesi	38
7.4. Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	39
7.4.1. X-Işını kırınım desenleri (XRD)	39
7.4.2. Fourier-Transform Infrared spektroskopisi (FT-IR)	40
7.4.3. Pridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR analizi ile asidite belirlenmesi.....	40
7.4.4. N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi (BET)	41
7.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-Işınları Flüoresans (XRF).....	41
7.4.6. Termal Gravimetrik Analiz (TG)	42
7.4.7. Parçacık Boyutu Hesaplama.....	42
8. DENEYSEL SONUÇLAR	43
8.1. Nano Cs-TPA için Karakterizasyon Sonuçları.....	43

8.1.1. X-Işını kırınım analizi sonuçları (XRD)	43
8.1.2. Fourier-Transform Infrared spektroskopisi analiz sonuçları (FT-IR)	44
8.1.3. Pridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR analizi ile asidite belirlenmesi	45
8.1.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	46
8.1.5. X-Işınları flüoresans analiz sonuçları (XRF)	48
8.1.6. Termal Gravimetrik analiz sonuçları (TG).....	48
8.1.7. N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi analizi sonuçları (BET) ...	49
8.1.8. Parçacık boyutu hesap sonuçları	53
8.1.9. Parçacık Boyutuna Etki Eden Parametreler	55
8.2. Cs-TPA/SBA-15 Katalizörleri için Karakterizasyon Sonuçları	56
8.2.1. X-Işını kırınım analizi sonuçları (XRD)	56
8.2.2. Fourier-Transform Infrared spektroskopisi analiz sonuçları (FT-IR)	58
8.2.3. Pridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR analizi ile asidite belirlenmesi	59
8.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	60
8.2.5. X-Işınları flüoresans analiz sonuçları (XRF)	63
8.2.6. N ₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi analizi sonuçları (BET)	63
9. SONUÇLAR	66
KAYNAKLAR	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. Kimyasal buhar deposizyonu	13
3.2. Kimyasal buhar deposizyonunun şematik gösterimi.....	14
3.3. Sonokimyasal deposizyon	14
3.4. Reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne etkisi.....	17
5.1. Keggin yapısındaki heteropoli asit.....	23
5.2. Wells-Dawson yapısındaki heteropoli asit.....	24
5.3. Anderson yapısındaki heteropoli asit	24
6.1. Kristal örgü düzenlemelerine Bragg Yasası' nın uygulanması.....	28
6.2. Adsorpsiyon izotermi.....	33
6.3. IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermi.....	34
6.4. XRF'in Çalışma Esaslarının Şematik Gösterimi	35
8.1. Cs-TPA, nano Cs-TPA ve TPA katalizörlerinin XRD diyagramları	43
8.2. Nano Cs-TPA ve TPA katalizörlerinin FT-IR spektrumları	44
8.3. Nano Cs-TPA ve nano Cs-TPA (pridin) katalizörlerinin FT-IR Spektrumları	45
8.4. a) Cs-TPA b) A40T30 katalizörünün 30.00 KX ve c) A40T30 katalizörünün 50.00 KX büyütme görüntüleri.....	46
8.5. Nano Cs-TPA ve TPA katalizörlerinin termal bozulma eğrileri.....	49
8.6. Nano Cs-TPA katalizörünün N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi	50
8.7. Aynı genlikte farklı sürelerde sentezlenen nano Cs-TPA katalizörlerinin gözenek çapı dağılımları	52
8.8. Aynı sürede farklı genliklerde sentezlenen nano Cs-TPA katalizörlerinin gözenek çapı dağılımları	53
8.9. SBA-15, Cs-TPA, % 20, % 40 ve % 60 Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinin geniş aralık XRD diyagramları	56
8.10. % 20, % 40, % 60 Cs-TPA/SBA-15 ve SBA-15 katalizörlerinin kısa aralık XRD diyagramları	57

8.11. % 20, % 40, % 60 Cs-TPA/SBA-15 ve SBA-15 katalizörlerinin FT-IR spektrumları	58
8.12.% 20, % 40, % 60 Cs-TPA/SBA-15 (pridin) ve SBA-15 (pridin) katalizörlerinin FT-IR spektrumları	59
8.13. a) SBA-15 b) % 20 Cs-TPA/SBA-15 c) % 40 Cs-TPA/SBA-15 ve d) % 60 Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinin 35.00 KX büyütmelerinde SEM görüntüleri	60
8.14. % 20, % 40 ve % 60 yüklemelerinde Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinin N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi.....	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Nano-malzeme örnekleri	10
7.1. Nano Cs-TPA farklı sentez yöntemleri	37
8.1. Nano Cs-TPA katalizörünün XRF analiz sonuçları	48
8.2. Farklı genlik ve sürelerde sentezlenen nano Cs-TPA katalizörlerinin BET yüzey alanları	51
8.3. Farklı genlik ve sürelerde sentezlenen nano Cs-TPA katalizörlerinin gözenek hacmi değerleri	51
8.4. Farklı genlik ve sürede sentezlenen nano Cs-TPA'ların parçacık boyutları..	54
8.5. % 20, % 40 ve % 60 yüklemelerinde Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinin XRF analiz sonuçları.....	63
8.6. % 20, % 40 ve % 60 yüklemelerinde Cs-TPA/SBA-15 ve SBA-15 katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon analiz sonuçları	65

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

HPA	: Heteropoli asit
TPA	: 12-tungstofosforik asit
Cs-TPA	: 12-tungstofosforik asit sezyum tuzu
XRD	: X-Işını Kırınım Desenleri
FT-IR	: Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller teorisi
SBA-15	: Santa Barbara No. 15
XRF	: X-Işınları Floresans Spektrometresi
P/P ₀	: Bağıl Basınç
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)

Simgeler

d_v	: hacim-ağırlıklı kristalit çap
λ	: CuK α x-ışınımının dalga boyu ($\lambda = 1.542 \text{ Å}$)
k	: Scherrer sabiti ($\sim 0,9$)
β	: yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM)
Θ	: Bragg açısı

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, en az bir boyutlu 1-100 nm olan materyaller, cihazlar ve sistemler ile ilgilenir ve daha üstün nitelikli mekanik, elektrik, ısı, optik ve kimyasal özelliklere sahip materyal ve sistemlerin geliştirilmesini amaçlar. Başlıca; nano ölçekli yapıların analizi, nano boyuttaki yapıların fiziksel özelliklerinin araştırılması/analizi, nano ölçekli malzemelerin üretilmesi, nano duyarlılıkta ölçü aletlerin geliştirilmesi ve üretilmesi konularını kapsar. Pitkethyl (2004) günümüzdeki uygulamaları şu şekilde sınıflandırmıştır;

- Karbon nanotüp ve nanolitografi (Nano aletler kullanılarak molekül ve atom düzeyindeki malzemelerin bir yere biriktirilmesi veya oradan uzaklaştırılması yaklaşımı)
- Karbon lifler üreterek hidrojen bataryası olarak kullanma
- Nano kütüphaneler
- Veri bilgi depolama
- Hücre onarım robotları
- Nano robot ve nano ölçekli ilaç taşıyıcıların yapımı
- Nano cerrahi
- Plastik şişelerin tek tabakalı silisyum dioksit ile kaplayarak cam ve plastiğin üstün özelliklerinin birleştirilmesi
- n ve p tipi transistör ve elektronik devre imali
- Tekstilde nanoteknoloji uygulaması ile nanometre kalınlıkta liflerden, özellikle karbon liflerden kumaş hazırlanması, kumaşların tek tabakalı bir madde ile kaplanarak su tutmayan ve yanmayan ancak koruyan kumaş üretimi
- Nano parçacıklar içeren boyalar ile yüzeylere çizilmezlik ve üstün dayanım verilmesi ve yüzey işlemleri
- Nano boyutta katalizörler ile yüzey tepkimelerinin kontrolü (Biçer 2008)

Nano katalizör sentezinde farklı yöntemler vardır. Tezde kullanılan yöntem ultrason yardımı ile sentez yapmaktır. Ultrasonik prosesin anlamı; sıvıların, özellikle de suyun, yüksek frekansta çok iyi bir karıştırma yapmak, çok hızlı kimyasal reaksiyonlar üretmek ve fiziksel işlemleri gerçekleştirmek için çok şiddetli bir sese maruz bırakılmasıdır.

Genel olarak ultrason enerjisinin, kimyasal reaksiyonlar üzerinde kullanılması ile birçok yararlı etkilerin elde edilmesi mümkündür. Ultrasonik prosesin kimyasal reaktivite üzerine olan yararlı etkilerini aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz;

- a) Reaksiyonu hızlandırır.
- b) Düşük basınç şartlarının kullanılmasına sebep olur.
- c) Ham reaktiflerin kullanımını kolaylaştıracak prosesi daha ekonomik yapar.
- d) İstenilen üretim periyodunu azaltır.
- e) Radikal reaksiyonları artırır.
- f) Katalizör verimini artırır.
- g) Zor reaksiyonları başlatır.

Heteropoli asit katalizörleri (HPA'lar) ve bağlı polioksometalat bileşikleri, dünya çapında giderek daha çok dikkat çekmektedir. Araştırma ve teknolojiye yeni ve heyecan verici gelişmelerle önemi giderek artan bir alandır (Kozhevnikov 1995). Pratik kullanımlarda yüksek kapasiteye sahiptir. Heteropoli asitler, süper asit bölgelerine yaklaşan güçlü Brönsted asitliğine sahiptir; diğer yandan HPA'lar; oldukça ılımlı şartlar altında hızlı tersinir multielektron redoks dönüşümleri sergileyen verimli oksidanlardır.

Heteropoli asitler, hem homojen hem de heterojen asit-katalizli reaksiyonlar için aktif katalizörler olarak bilinir (Okuhara ve ark. 1999). Büyük ölçekli katalitik prosesler içinde kullanılırlar. Heteropoli asitler (HPA) basit hazırlanışları, güçlü asitliği ve çevre dostu olması sayesinde geleneksel asit katalizörleri için alternatif olmaktadır. Ama heterojen katalizör olarak kullanılan saf HPA düşük spesifik alanı ve ayrılma problemlerine sebep olan polar reaksiyon sistemlerindeki yüksek çözünürlüğü dezavantajlarıdır. HPA tuzları, suda çözünmeyen ve oldukça yüksek yüzey alanına ($>100 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip Cs^+ , K^+ , Rb^+ ve NH_4^+ gibi büyük katyonlarla HPA ailesinin protonlarının kısmen alışverişiyle elde edilirler.

HPA tuzlarından biri ise, bu çalışmada kullanılan asidik sezyum tuzu, $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ dir. Bu tuz yüksek yüzey alanına ve böylece yüzey asit sitelerinin büyük miktarına sahiptir. Asidik sezyum tuzu, $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, çeşitli

asit-katalizli reaksiyonlar için yüksek katalitik aktivite gösterir. Bu katalizör, güçlü asitliği, hidrofobisitesi, benzersiz por yapısıyla dikkat çekmektedir (Yoshimune ve ark. 2002). Ayrıca, bu tuz suda ve polar çözücülerde çözünmez ve güçlü asitliğe sahiptir. Birçok reaksiyon, katı sıvı reaksiyon sistemleri içinde $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ tarafından etkili bir şekilde katalizlenir (Okuhara ve ark. 1999). $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ benzersiz katı asit katalizörleridir; çok küçük parçacıkları sayesinde yüksek yüzey alanına, mikro ve mezo gözeneklere sahiptir. $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 'ın tersine, sulu ve organik ortamda çözünmediğinden su toleranslı katalizör olarak kullanılırlar (Kimura ve ark. 1997).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

12-tungstofosforik asit asidik sezyum tuzu, $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_4$, katı olarak yüksek asitlik ve hidrofobik özelliklerinden dolayı pek çok tepkimede katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle literatürde bu katalizörün mikro boyutlarda sentezi, karakterizasyonu ve katalitik aktivitesine ilişkin çalışmalar mevcuttur. Genel olarak asidik sezyum tuzu, emdirme tekniği ile elde edilmiştir. Daha sonra çeşitli kalsinasyon işlemlerinden geçirilerek karakterizasyonu yapılmıştır.

Yapılan bir çalışmada, MCM-41 destekli fosfotungstik asit sezyum tuzunun serileri yaş doyurma metoduyla sentezlenmiş ve çeşitli teknikler (XRD, UV-Vis DRS, Nitrojen adsorpsiyon desorpsiyonu, SEM, FT-IR, sıcaklık programlı redüksiyon (TPR) ve sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD)) kullanılarak karakterize edilmiştir. Spektroskopik analizlerin sonuçları, Cs-TPA'nın MCM-41 üzerinde oldukça iyi dağıldığını ortaya çıkarmıştır. MCM-41 destekli ağırlıkça %50 Cs-TPA anisol reaksiyonun açılması yönünde dikkat çekici katalitik performans göstermiştir. Katalizörün, kayda değer kayıp olmadan basit kalsinasyonlarla yenilenebilir olduğu görülmüştür (Parida K.M. ve ark. 2010).

Dias ve ark.'nın yaptıkları bir çalışmada ise, yığın formda, orta gözenekli MCM-41 (3,7 nm) ya da büyük gözenekli (9,6 nm) iyon kümesi silikalarda 12-tungstofosforik asit sezyum tuzu, $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Cs_xPW), dimetil sülfoksit (DMSO)'de ya da toluen/su çözücü sistemi (T/W) içinde furfural içine ksilozun siklo dehidrasyonu için aktif katı asit katalizörler olduğu gösterilmiştir. Katalitik sonuçlar, benzer reaksiyon şartları altında sülfürik asit kullanılarak elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. Başlangıç aktivitelerinin, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} < \text{Cs}_{2.0}\text{PW} < \text{Cs}_{2.5}\text{PW} < \text{silika-destekli CsPW}$ katalizörleri (ağırlıkça %15, 34 PW) şeklinde azaldığı görülmüştür. Daha yüksek HPA yüklemeleri, silika destek ailesinin daha büyük gözenek çapına, daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları ise daha yüksek furfural verimlerine yol açmıştır. Ayrıca, MCM-41 destekli CsPW'nin kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği DMSO'da T/W'den daha yüksek olduğu görülmüştür (Dias ve ark. 2006).

SiO₂ destekli tipik bir tungstofosforik asit XRD, IR, NMR, BET ve TPD teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Aktifliği ve seçiciliği, lineer alkil benzen (LAB) ve 2-LAB sentezi için sabit bir yatak reaktörde araştırılmıştır. Bu katalizör çeşidi, LAB, 2-LAB ve kararlılık için yüksek aktivite, iyi seçicilik göstermiştir. Destekli katalizör üzerinde 1-dodekanla benzenin alkillenme kinetiği, iç ve dış yayılma etkisinin ortadan kaldırılması ile sabit bir yatak reaktörde araştırılmıştır. LAB'ın farklı ürünlerini oluşturan reaksiyonların hız modelleri elde edilmiş ve kinetik parametreler, deneysel şartlarda belirlenmiştir (Zhang ve ark. 2003).

Başka bir çalışmada ise, silika ve MCM-41 destekli dodekatungstofosforik asit asidik sezyum tuzu, multi nükleer MAS NMR, FT-IR ve katalitik test reaksiyonlarıyla karakterize edilmiştir. P-NMR verileri, destekli numunelerin, çeşitli stokiometrilere tuzlar (Cs₃PW ve Cs₂HPW) ve hatta H₃PO₄ içerdiğini göstermiştir. Si-NMR verileri, sezyum tuzunun çökmesinin, silika destek varlığında çeşitli SiOH gruplarının nispi miktarını değiştirmedikini göstermiştir. Aksine destek MCM-41 olduğunda, SiOH gruplarının nispi miktarı, H₃PW'le etkileşiminden oluşan siloksan bağlarının kırılmasıyla önemli ölçüde artmıştır. Cs MAS-NMR spektrası ise CsPW tuzunun, MCM-41 desteğiyle SiO₂ desteğinden daha güçlü etkileştiğini göstermiştir. Katalitik çalışma sonuçları, silika ya da MCM-41 destekli (SiO₂ destekli Cs_{1.7}H_{1.3}[PW₁₂O₄₀]⁻ ve MCM-41 destekli Cs_{1.8}H_{1.2}[PW₁₂O₄₀]) düşük sezyum içeriğiyle dodekatungstofosforik asit sezyum tuzlarının aktif, seçici ve Friedel–Crafts alkillenme reaksiyonunda (izopropilasyon, transalkillenme), pinakolun dehidrasyonunda geri dönüşümlü olduğunu göstermiştir. Ayrıca, bu hazırlanan katalizörlerin spesifik aktivitesi, saf Cs_{2.6}H_{0.4}[PW₁₂O₄₀]'yle karşılaştırılmış ve aktif türlerin çok iyi dağılmış olduğunu göstermiştir (Molnar ve ark. 2001).

Çok amaçlı bir katı asit katalizörü olan Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ 'nın oluşumu, mikroyapısı ve mekanizması, N₂ gözenek ölçümü ve katı-hal NMR, XRD, SEM analizi ile elde edilen yeni sonuçlar önceki verilerle karşılaştırılarak açıklanmıştır. Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ 'nın çökeltileri, Cs₃PW₁₂O₄₀ kristallerinin yüzeyinde tortulaşmış olan asit formu, H₃PW₁₂O₄₀ 'in yerine çok küçük kristallerden meydana gelen Cs₂CO₃ ve H₃PW₁₂O₄₀ 'nın sulu çözeltilerinden oluşmuştur. Çökeltilerin

kalsinasyonu, XRD ve P katı hal NMR analizlerinin de ortaya koyduğu gibi tüm yığın boyunca rastgele dağılan protonların yaklaşık olarak eşit katı bir çözelti oluşturmak üzere katı madde olarak Cs^+ ve H^+ 'nın yer değiştirmesine sebep olmuştur. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 'nın sulu çözeltisiyle $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 'nın doyurması, kalsinasyondan sonra aynı tuzu verir. Gözenek büyüklüğü dağılımı ''kristallerde parçacıklar arası boşluklar olan küçük gözenek kadar orta gözeneğe sahip $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ '' olduğunu gösteren N_2 desorpsiyon izotermi analizleriyle değerlendirildi. Önceki NH_3 emme sıcaklığı, $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ üstünde çok güçlü asit bölgelerin varoluşunu göstermiştir ve katı-sıvı reaksiyon sistemleri için $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 'nın yüksek katalizör aktivitesi (moleküllerin hızlı difüzyonu için uygun, küçük gözenekli yapı ve asit bölgelerin sayısı) kaydedilmiştir (Okuhara ve ark. 2000)

Asidik sezyum tuzlarının sentez çalışmaları literatürde olmasına rağmen ultrason yardımıyla sentezlenmesi ile ilgili bir tek çalışmaya rastlanmıştır. Shobeiri ve ark.'nın yaptıkları bir çalışmada, ortalama parçacık boyutu 22.2 nm ve yüzey alanı $49.16 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olan heterojen nano katalizör $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, ultrason tekniğiyle hazırlanmış ve IR, SEM, EDX, XRD, BET ve TGA teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Nano katalizör (%2 mol) oda sıcaklığında iyi verimle bazı b-amino keton türevlerinin sentezi için uygulanmış ve bu türevler, H, C NMR, IR ve UV spektroskopileriyle karakterize edilmiştir. Ayrıca, 3-(4-bromofenilamino)-1-fenil-3-p-tolilpropan-1-one'nin yapısı tek kristal X ışını tayiniyle çalışılmıştır. 1,2-katılma, polimerizasyon ve iki-katılma'dan sonuçtaki istenmeyen yan reaksiyon ürünleri elde edilmemiştir (Shobeiri ve ark. 2011).

Ultrason tekniğinin kullanıldığı literatürdeki makalelerden bazıları da aşağıda verilmiştir. Yapılan bir çalışmada, titanyum dioksit bir tepkime yardımcısı olarak ultrason dahil edilmesi ile modifiye sol-jel tekniğini kullanarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Elde edilen nano TiO_2 'in % titanyum dioksit, % verim, % kristallik, % kristalit boyut ve yüzey formolojisi gibi özellikleri üzerinde ışıma genliğinin etkisi, (19,9'dan 80,8 W'a kadar değişen güç aralığında) çalışılmıştır. Tüm numunelerin kalsinasyon sıcaklıkları 750°C 'de korunmuştur. Artan ultrasonik ışıma genliğiyle kalsinasyondan sonra % titanyum dioksit değerlerinin arttığı ve bir pik değerine erişildiği gözlenmiştir ve genlikte artış, % titanyum

dioksit değerinde azalmayla sonuçlanmıştır. Benzer bir eğilim, % reaksiyon verimi ve % kristallik durumunda gözlenmiştir. Bu sonuçlar temelinde reaksiyon için ultrasonik ışıma genliğiyle çalışan optimum şartlar belirlenmiştir (Prasad ve ark. 2010).

Bir başka çalışmada ise, bir hekzagonal fazla yarı CdS nano parçacıklar (yaklaşık 2 nm) ultrason altında kısa zaman mikro emülsiyonda(O/W) ve nispeten düşük sıcaklıkla (60 °C) hazırlanmıştır. Bu çalışma, CdS nano parçacıklarının oluşumunda mikro emülsiyonda ultrasonik ışıma etkilerini göstermiştir ve sonikasyonsuz hazırlanan numunelerin sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Nano parçacıklar, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM), X-ray kırılma (XRD), (EDAX), UV–visible spektroskopisi ve yüzey alanı ölçümleri (BET) gibi tekniklerle karakterize edilmiştir. Hazırlanan nano parçacıklar üzerinde sonikasyon zamanı, ultrason yoğunluğu, sıcaklık ve yaę fraksiyonu gibi bazı önemli faktörler çalışılmıştır. Parçacık boyutu, uygun koşullar altında mikro emülsiyon üzerinde uygulanan ultrasonik dalgalarla kontrol edilebilmiştir. Çalışmada kabarcık çöküşünün, küçük boyut ve hızlı geçiş fazıyla düzgün küresel parçacıklara yol ačan birçok çekirdeklenme siteleri ve yüksek sıcaklık oluşturduğu ileri sürülmüştür. Daha fazla kanıt, UV-gözle görünür absorpsiyon ve bir fotoluminesans spektrumdan elde edilmiştir. Optik özellikler için yapılan çalışma, CdS nano parçacıkların bant aralığının artan sonikasyon zamanıyla azaldığını ve yaklaşık sabit bir değere ulaştığını ortaya koymuştur. Nano parçacıklar sonikasyon başında daha hızlı büyümüştür ve sonra yaklaşık sabit bir değere ulaşmıştır. Sonikasyon esnasında farklı aralıklarla nano parçacıkların büyümesi UV-görünür spektroskopisiyle izlenmiştir (M.H. Entezari ve ark. 2011).

Yapılan bir diğer çalışmada ise, nano-boyutlu HT-LiCoO₂ tozları, kobalt hidroksit içeren lityum hidroksit sulu çözeltisinde yüksek sıcaklıkta daha fazla ısıtılma işlem olmaksızın 80 °C’de sonokimyasal sentezle hazırlanmıştır. Nano boyutlu HT-LiCoO₂ fazının oluşumu üzerinde LiOH konsantrasyonu, oksidasyon koşulları, ultrason ışıma zamanı ve sıcaklık araştırılmıştır. HT-LiCoO₂ fazının oluşumu, X-ray kırılma ve Raman spektroskopisiyle kanıtlanmıştır. TEM görüntüleri, ana parçacık çapı 20 nm olan HT-LiCoO₂ yığınlarının varlığını göstermiştir. Nano boyutlu LiCoO₂’nın ultrason varlığında sentezinin reaksiyon

mekanizması, XRD, X-ray absorpsiyon spektroskopisi analizleri ve sentez sırasında çekilen reaksiyon ürünlerinin TEM görüntüleri ile gösterilmiştir (Kim K.H. ve ark. 2008).

Ultrason tekniğinin, alumina nano parçacık sentezi üzerinde etkisinin araştırıldığı diğer bir çalışmada ise % 10, % 30 ve % 60 genlikte alumina nano parçacıkları sentezlenmiştir. Sabit ultrason süresinde, ultrason genliğinin etkisi incelendiğinde, yukarıdaki çalışma gibi doğrusal bir sonuç vermemiş ve en küçük parçacık boyutu % 30 genlikte görülmüştür. Aynı zamanda, sabit genlikte ultrason süresi incelendiğinde, 6 sn ve 14 sn arasında fark gözlenmemiş, 180 sn de parçacık boyutu azalmıştır (Nguyen ve ark 2011). Hui ve ark. yaptıkları bir başka çalışmada ise grafen oksitle bezenmiş Ag nano parçacıkları sentezlenmiştir. Bu çalışmada genel olarak artan ultrason zamanı ile parçacık boyutları artmıştır (Hui ve ark. 2014). Floris ve ark. yaptığı bir çalışmada, kitason nano parçacıkları üzerinde ultrason genliği ve ultrason süresi etkisi araştırılmıştır. Kitason nano parçacıkların boyutu ultrason genliği ve süresi arttıkça azalmıştır (Floris ve ark. 2013). Başka bir çalışmada ise fenofibrat nanopartikülleri 20 dak. ve 40 dak. ultrason sürelerinde % 35 ve % 50 genlikte aynı parçacık boyutlarını vermiştir. 60 dak. sonunda parçacık boyutları değişmiştir (Patel ve ark. 2014). Salavati-Niasari ve ark. yaptıkları bir çalışmada ise LaVO_4 nano parçacıkları ultrason metoduyla 10, 30 ve 50 dak. sürelerinde sentezlenmiş ve en küçük parçacık boyutu 30 dak. ultrason süresinde bulunmuştur (Salavati-Niasari ve ark. 2014).

3. NANOTEKNOLOJİ

3.1. Giriş

Nanometre terimi, antik Yunanca ‘da “cüce” anlamına gelen “nano” kökünden gelmektedir. Nanometre, metrenin milyarda biri kadar olan bir ölçüdür ve yaklaşık 10 atomluk bir genişliği kapsamaktadır [$1\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$]. Karşılaştırma açısından bir saç telinin 150.000 nanometre olduğu söylenebilir.

Nanoteknoloji ise nanometre ölçeğindeki malzemelerin tasarımı, üretimi, montajı, karakterizasyonu ve bu malzemelerden elde edilmiş minyatür fonksiyonel sistemlerin uygulamalarını inceleyen ve hızla gelişen disiplinler arası araştırma-geliştirme faaliyetlerinin tümünü temsil etmektedir. Moleküler boyutta sistemler üreterek daha büyük sistemleri kontrol etmek ya da, moleküler boyutta çalışan çok yüksek oranda küçültülmüş makineler oluşturma bilimi olarak ifade edilir. Nanoteknolojinin asıl amacı; maddelerin boyut küçültme yöntemiyle normal boyutta göstermediği özellikleri nano boyutta göstermesine dayanmaktadır. Örnek vermek gerekirse doğal kil ya da seramiği nano boyutlarda toz zerrecikleri haline getirilebilir ve bunu nano polimerle işlersek doğal ortamda karşılaşamayacağımız sertlikte ve dayanıklılıkta malzemeler üretebilir. Nano teknolojinin yararları;

- a) Daha az maliyet ile daha çok üretim sağlamak
- b) Enerji kaynaklarından tasarruf edip üretim maliyetini düşürmek
- c) Üretim süreçlerini kısaltıp zaman kaybını önlemek
- d) Yaşam kalitenizi yükseltmek
- e) Ürün kalitenizi yükseltmek
- f) Teknolojik yarışta öne geçmek

Nano teknoloji tasarruf demektir. Üretimleriyle yaşam standartları ve kalitesi yükselir, daha sağlıklı ve güvenli bir yaşam sunar.

Günümüzde nanobilim alanındaki bilgi birikimi akademik çevreler ve kolektif laboratuvar çalışmaları sayesinde dinamik bir şekilde artmaktadır. Bu dinamik yapı nanoteknolojiyi geleceğin bilimi yapma konusunda sağlam bir şekilde ileriye götürmektedir. Buna rağmen hala nanoteknolojide yolun çok

başında olduğumuz söylenebilir. Güncel bilim hala mikro ölçek olarak tabir edilen mikroskopik büyüklüklerle çalışmaktadır. Tasarlanan nanobilim ürünleri boyut olarak klasik fizik yasaları ile ifade edilemeyecek kadar küçüktür. Bu nedenle nanoteknolojiyi açıklayan fizik kurallarının ortaya konulması güvenilir nanoteknoloji ürünleri için gerekli görülmektedir.

Nanokimya ile kimyasal sentez yöntemleri kullanılarak değişik büyüklük, şekil, bileşim ve yüzey yapısında nanoboyutlu yapı taşlarını atom ve molekülden başlayarak elde etmek mümkündür. Nanometre boyutlarında sentezlenen ve fiziksel yöntemler ile oluşturulan bu malzemeler, yeni ve yığın yapıları benzerlerinden daha üstün özelliklere sahiptir. Nanomalzemeleri oluşturan atomların önemli bir bölümü yüzeydedir. Sahip oldukları geniş yüzey alanları sebebi ile ve aktif merkezlerinin çoğunu yüzeyde bulundurma özelliklerinden dolayı da reaksiyonlarda yüksek katalitik aktivite göstermeleri beklenir. Maddenin boyutu nanometre mertebesine kadar küçüldükçe bunların mekanik, elektrik, ısı, optik ve kimyasal özellikleri ve çevresi ile ilişkileri de çok değişmekte, önceden ön görülmeyen büyük hacimli aynı maddeden çok daha farklı özellik ve davranış gösterebilmektedir. Bazı hallerde bu yeni özellik, büyük boyuttaki maddeden çok üstün niteliğe sahip malzemelerin ve sistemlerin geliştirilmesine imkan vermektedir.

Çizelge 3.1. Nano-malzeme örnekleri

	Yaklaşık Boyut	Malzeme
Nano-kristaller ve kümeler (kuvantum noktaları)	Çap, 1-10 nm	Metaller, yarı iletkenler, manyetik malzemeler
Nano-partiküller	Çap, 1-100 nm	Seramik Oksitler
Nano-teller	Çap, 1-100 nm	Metaller, nitratlar yarıiletkenler, oksitler, sülfürler,
Nano-tüpler	Çap, 1-100 nm	Karbon
Nano-poroziteli katılar	Porozite çapı 0,5-10 nm	Zeolitler, fosfatlar

İki boyutlu sıralanışlar (nanopartiküllerin)	Birkaç nm ² - µm ²	Metaller, manyetik malzemeler
İnce filmler	Kalınlık, 1-1000 nm	Farklı malzemeler
Üç boyutlu yapılar (süperlatişler)	Her üç boyutta da birkaç nm	Metaller, yarıiletkenler, manyetik malzemeler

Kapsamının çok geniş olması nedeniyle nanoteknoloji aslında birçok teknolojiyi yapısında barındırır.

3.2. Nanoteknolojinin Kimya İle İlişkisi

Kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin ve biyokatalitik (enzimatik) olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, yüzey kimyası ve yüzeyin araştırılması, bu tekniklere uygun analiz ve kontrol tekniklerinin geliştirilmesi çağımız kimyacılarını özellikle analitik kimyacılarını nanoteknolojiye yönelmeye zorlamıştır. Çağımızda endüstrinin geldiği düzey, bir yandan toplumun gereksinimini karşılayacak çok büyük ölçekli üretim diğer yandan yüksek kaliteli ve gittikçe küçülen nanometrik boyutlarda ürün elde etme noktasına ulaşmıştır (Dağ 2006).

Nanokimya; kimyasal sentez yöntemleri kullanılarak değişik büyüklük, şekil, kompozisyon ve yüzey yapısında nanoboyutlu yapı taşlarını atom ve molekülden başlayarak yapmaktır. Bu yapıtaşları kendi halinde olacağı gibi kimyasal, fiziksel veya biyolojik metotlarla bir araya getirilerek de önemli bir fonksiyonu meydana getirmektedir. Nanoboyutlu malzemelerin sentezi kolay olmasına rağmen tek boyut ve şekilde sentezlemek, bunları bir araya getirerek yeni cihazlar tasarlamak ve akıllı bir fonksiyon oluşturmasını sağlamak henüz kolay değildir. Bu malzemelerin düzenlenmesi, işlenmesi, uygun şekil ve boyutlarda bir araya getirilmesi gerekmektedir. Nanomalzemeleri oluşturan atomların önemli bir bölümü yüzeydedir. Bu malzemelerin yüzeylerini, dolayısıyla yüzey özelliklerini kimyasal yöntemlerle kontrol etmek, atom ve molekül boyutlarında kaplayarak yeni özellikler kazandırmak, belirli bir

fonksiyona duyarlı hale getirmek günümüzdeki önemli nanokimya araştırma konularıdır.

Nanomalzemeleri düzenleyerek veya doğrudan kullanarak ya da bunlardan yeni malzemeler tasarlayarak, ileri elektronik, optik, manyetik, sensör, katalizör, fotokatalizör, antibakteriyel, boya ve bunun gibi malzemeler hazırlamak mümkündür. Nanomalzeme tasarımında değişik kimyasal metotlar geliştirilmiş ve halen geliştirilmektedir. Bu metotlardan önemli bir tanesi, kendi kendini düzenleyen organik molekülleri kimyasal tepkimeleri yönlendirmek amacıyla kullanmaktır. Bu akıllı molekülleri kullanarak yüksek yüzey alanlarına sahip çok fonksiyonlu ileri anorganik malzemeler sentezlemek mümkündür. Bu malzemelerin yüzey özellikleri, yüzey alanları, optik ve elektronik özellikleri nanometre boyutlu nanomalzemelerle aynıdır. Yüzey aktif olarak bilinen bu moleküller, su ortamında kendi kendilerini düzenleyerek bir araya gelirler (Tütünoğlu 2007).

3.3. Nano Katalizör

Nano parçacıklar sağlam, yüksek yüzey alanlı heterojen katalizörler ve katalizör destekler olarak geleneksel malzemeler için sürdürülebilir alternatifler olarak ortaya çıkmıştır. Nano boyutlu partiküller katalizörün aktif bileşenine maruz kalan yüzey alanını artırır, böylece reaktanlar ve katalizör arasındaki temas önemli ölçüde artar ve homojen katalizörleri taklit eder. Bununla birlikte; reaksiyon çözücülerindeki çözünmezliği; ürünün izolasyon aşamasını kolay hale getiren heterojen katalizörler gibi reaksiyon karışımından kolayca ayrılabilir durumuna getirir. Nano katalizörün aktifliği ve seçiciliği de boyut, şekil, morfoloji ve bileşim gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri uygun hale getirerek ayarlanabilir.

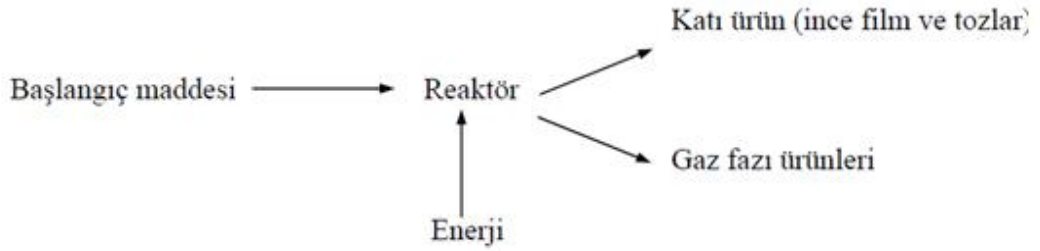
Bilimsel zorluk; fiziksel ve kimyasal özellikleri uygun hale getirmek için nano yapıların morfolojisi üzerindeki kontrolüne ve reaksiyon fazındaki malzemelerin yüzeysel hareketine izin vermek için spesifik boyut ve şekillerde nano katalizörün sentezidir. Bununla birlikte, nano teknolojinin hızlı ilerlemesi şekil, boyut, bileşim ve morfolojiyi kontrol ederek nano partiküllerin bir çeşidinin hazırlanmasıyla mümkündür (Polshettiwar ve Varma 2010).

3.4. Nanopartiküllerin Sentezinde Kullanılan Metotlar

Nanometre ya da mikron altı ölçekte tozları hazırlamak için kimyasal buhar depozisyonu, sonokimyasal depozisyon, mikrodalga-hidrotermal metotları, elektrokimyasal sentez ve kimyasal indirgenme gibi gelişmekte olan çeşitli metotlar vardır.

3.4.1. Kimyasal buhar depozisyonu

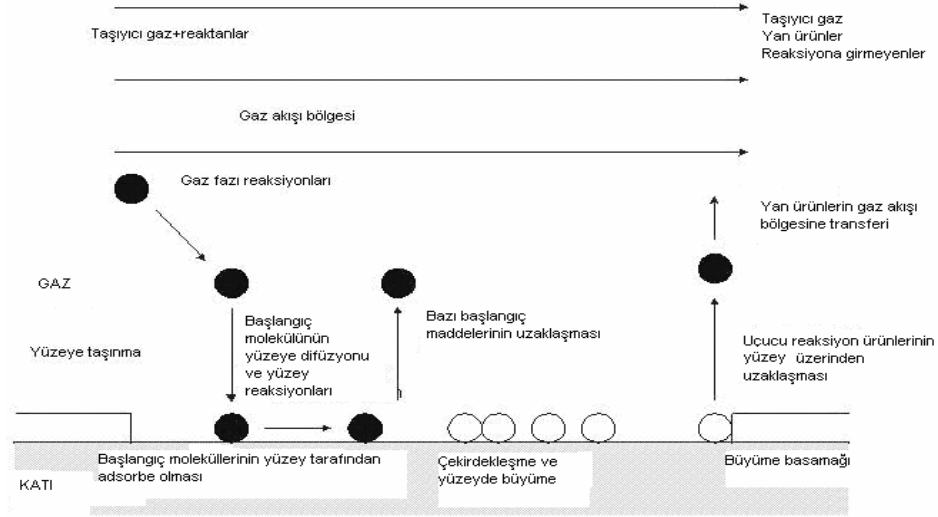
Kimyasal buhar depozisyonu nanometre ya da mikron altı ölçekte partiküller elde etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde enerji yardımıyla ince film ve tozlar ile gaz fazı ürünleri açığa çıkmaktadır. Bu durum Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Kimyasal buhar deposizyonu (Tütünoğlu 2007)

Kimyasal buhar deposizyonu prosesinin yürüyüş basamakları Şekil 3.2' de şematize edilmiştir. Şekilde gösterilen kimyasal buhar deposizyonunun işlem basamaklarını maddeler halinde şu şekilde açıklamak mümkündür.

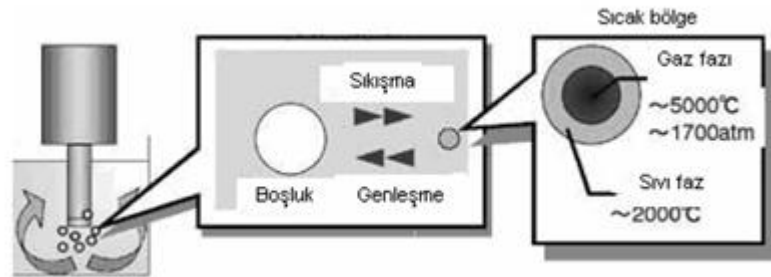
- Başlangıç molekülünün yüksek ısı yardımıyla buharlaştırılması ve reaktör üzerine taşınması.
- Başlangıç molekülünün yüzey üzerine yayılımı.
- Başlangıç moleküllerinin yüzey tarafından adsorbe edilmesi.
- Başlangıç molekülünün ayrışması ve birleşme basamağı.
- Yan ürünlerin moleküler olarak ayrışması ve gaz fazı tarafından emilimi



Şekil 3.2. Kimyasal buhar depozisyonunun şematik gösterimi (Tütünoğlu 2007)

3.4.2. Sonokimyasal depozisyon

Yüksek enerjili sonokimyasal reaksiyonlarda; moleküler birleşme olmaksızın bir sıvı içinde bulunan kimyasal türlerin ultrasonik etki ile topakçık şeklinde çökmesi, büyümesi ve şekillenmesi ile nanoyapılar meydana gelmektedir. Sıvı içerisinde oluşan 5000 °C sıcaklık ve 1700 atm' lik basınca sahip akustik bir boşluk 10^9 K/sn soğuma hızına sahiptir. Bu tabaka soğurken boşluğu saran düşük basınçtaki sıvı filmi yaklaşık 2000 °C sıcaklığa sahip olmaktadır. Bu sıcaklığın etkisinde sıvı filmi içinde yer alan kimyasalların nanoyapılı yığılması meydana gelir. Şekil 3.3'te sonokimyasal depozisyonun aşamaları görülmektedir.



Şekil 3.3. Sonokimyasal depozisyon (Biçer 2008)

Sıcak bölgede gaz fazına geçen numune genleşir ve sonikasyon bölümüne gönderilir. Bu bölümde Şekil 3.3'te de görüldüğü gibi genleşen kabarcıklar ultrasonik etki ile çok hızlı bir şekilde karışır ve zamanla şekillenir. Düşük buhar basınçlı çözücülerde, genellikle uçucu kaynaklar (başlangıç kimyasalı) verimi optimize etmek için kullanılır. Katalitik uygulamalar için nanoyapılı parçacıklar, uçucu organometalik başlangıç maddeleri kullanarak sonokimyasal olarak sentezlenir. Bu zerrecikler bir yüzey alana sahip olmakla birlikte ticari değerdeki tozlardan daha fazla değerlidir. Sonokimyasal depozisyon tipik olarak 3 saatlik zamanda değişik sıcaklıklarda inert gaz atmosferinde gerçekleştirilir.

3.4.3. Hidrotermal metotlar

Hidrotermal tekniklerde; reaksiyon karışımı otoklav ya da diğer kapalı sistemlerde suyun kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılır ve numune yüksek basınç altında buhara maruz bırakılır. Sonuçta dar bir boyut dağılımı, kontrol edilebilir bir bileşim ve morfolojiye sahip tozlar hidrotermal şartlar altında üretilir. Örneğin; 250 °C'de $MgSO_4$ ya da $(NH_4)_2SO_4$ 'ın varlığında hidrotermal olarak işlem görmüş $Zr(SO_4)_2$ 'tan iğne şeklinde monoklinik zirkon üretilmektedir. Elde edilen zirkon parçacıklarının 0,3 ve 1,3 mikron arası uzunluğa ve 0,1-0,2 mikron arası genişliğe sahip olduğu bulunmuştur.

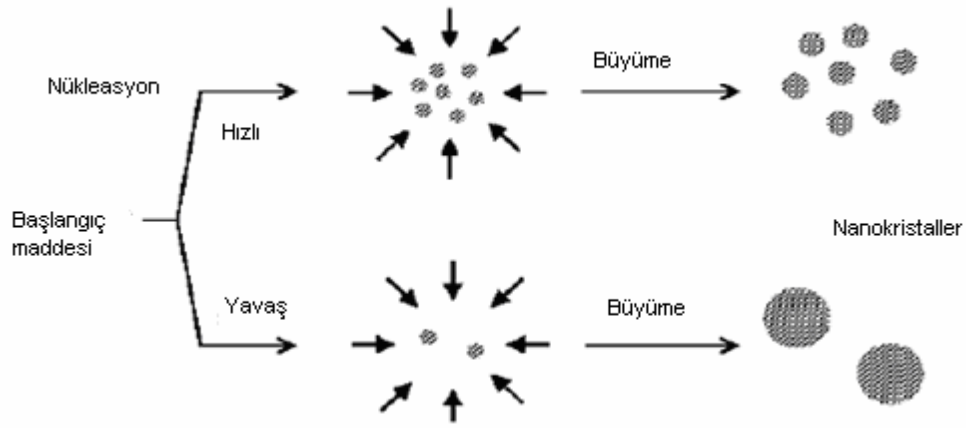
3.4.4. Elektrokimyasal sentez

Elektrokimyasal sentez katı yüzeyler üzerinde inorganik depozitler oluşturmak için kullanılan bir metottur. Bu metot son on yıldan beri genellikle periyodik cetvelin IIIV ve II-VI gruplarında yer alan elementlerin kendi aralarında oluşturduğu bileşik yarıiletkenlerin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca toz halindeki metalik partiküller için de yaygın olarak kullanılan bir metottur. Bu metot Reetz ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Metot elementel haldeki metalin okside olmasını ve çözeltiye geçen metal iyonlarının katotta indirgenmesini içermektedir. Proseste bulunan tetra alkil amonyum tuzu gibi

düzenleyiciler, partiküllerin katot yüzeyinde birikmesini önler. Reetz' in ilk denemesinde Pd nanometali, 0,1 M tetra oktil amonyum bromür çözeltisinde 4:1 oranında asetonitril-THF karışımında 0,1 mA/cm² akım ve 1,0 V' ta elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda monodispers 4-8 nm boyutuna sahip partiküller toplanır ve kurutulur (Reetz ve ark. 1994).

3.4.5. Kimyasal indirgenme

Bu metot metal iyonlarının kuvvetli bir indirgeyici reaktif eşliğinde (H₂, NaBH₄, N₂H₄.H₂O) metalik partiküllere indirgenmesine dayanır. İndirgenme hem sulu hem de organik çözücü içeren ortamlarda yapılabilir. İndirgenme ve oksitlenme oluşturacak reaktiflerin çözeltiye dâhil olması ile reaksiyonlar oluşur ve reaksiyon sonunda ortam ürün ile beraber aşırı doymuş çözelti haline gelir. Aşırı doymuşluk durumu, kimyasal sistemi minimum serbest enerji konfigürasyonundan uzaklaştırır. Eşitlik durumunda sistemdeki termodinamik denge çekirdekçiğin yoğunlaşmasıyla meydana gelir ve reaksiyon ürünü partikülleri meydana getirir. Partiküller son hallerine çekirdeklenme ve sonradan gelişen parçacıkların büyümesi neticesinde kavuşurlar. Oluşan metalik tozlar çökme ile sistemden ayrılır. Çözücü olarak dielektrik sabitleri büyük olan çözücüler kullanılır. Çökme tek başına olduğu gibi çok bileşenli parçacıklar kullanılarak da yapılabilir. Çok bileşenli partikül oluşumu isteniyorsa, son ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak için çökme koşullarına özellikle dikkat edilmelidir. Son ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak önemlidir. Çünkü çok bileşenli yapılarda iyonlar değişik pH ve sıcaklık koşullarında farklı çözünürlük çarpımı değerlerine sahip ürünler çöker. Çekirdeklenme homojen ve heterojen olmak üzere iki kısımda incelenmektedir. Kinetik faktörler büyüme işlemindeki sistemin termodinamik hali ile aynı hızda ilerler. Reaksiyon hızı, reaktiflerin taşınma oranları, yer değişikliği, ayraç ve maddelerin dağılımı gibi kinetik faktörler parçacık büyümesinin termodinamik yapısını etkilemektedir. Reaksiyon ve partiküllerin oluşum hızı; reaktiflerin konsantrasyonu, sıcaklık, pH, eklenme sırası ve karışımın genel yapısından etkilenir. Reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne etkisi Şekil 3.4'te ele alınmıştır.



Şekil 3.4. Reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne etkisi (Biçer 2008)

Kısaca özetlemek gerekirse, reaksiyon hızlı olduğunda çok sayıda küçük çekirdekler oluşurken, reaksiyon yavaş olduğunda ise az sayıda büyük çekirdekler oluşur. Parçacığın kristallenmesi reaksiyon hızına ve kirliliğe bağlıdır. Parçacık morfolojisini; aşırı doymuşluk, çekirdeklenme ve büyüme hızı, kolloidal kararlılık, geri kristallenme ve işlenme süresi gibi parametreler etkiler. Nikel tozlarının boyut ve yapısının kontrol edilmesi onların uygulama alanları için oldukça önemlidir. Kimyasal indirgenme yöntemi reaksiyon boyunca metal tozlarının boyutunun ve şeklinin korunması açısından önemlidir. Sulu sistemlerdeki kimyasal indirgenmelerde reaksiyonlar oldukça hızlıdır fakat parçacıkların aglomerasyonu tam olarak engellenemez. Organik çözücülerdeki kimyasal indirgenmelerde ise reaksiyon daha yavaş olmakla birlikte partiküllerin aglomerasyonu engellendiği için partiküllerin boyut ve şekilleri kontrol edilebilmektedir.

4. SONOKİMYA

4.1. Giriş

Sonokimya, ultrases dalgalarının kimyasal prosesler üzerindeki etkilerini inceleyen bilim dalıdır. “Sonokimya” terimi ses anlamına gelen “sono” ön eki getirilerek, kimyasal aktiviteyi sağlamak için ışığın ve elektriğin etkilerini inceleyen “fotokimya” ve “elektrokimya” terimlerine benzetilerek türetilmiştir. Elektrokimyanın iletken ortama, fotokimyanın ışıkla aktive olan kromoforlara gereksinimi varken, sonokimya bunlardan farklı olarak sistemin bir özelliğine gerek duymaz. Gücün transferi için yalnızca sıvı bir ortama gereksinimi vardır. Bu nedenle sonokimya termokimya (ısı) ve piezokimya (basınç) gibi genel bir aktivasyon tekniği olarak düşünülebilir (Turan 2007).

Kimyasal reaksiyonlar gerçekleşebilmek için bir şekilde bir tür enerjiye ihtiyaç duyarlar. Ultrasonik irradyasyon ısı, ışık ve iyonlaşma radyasyonu gibi klasik enerji türlerinden basınç ve molekül başına düşen enerji bakımından farklıdır. Kabarcık patlamasıyla üretilen yüksek lokal sıcaklıklar, basınçlar ve çok yüksek ısınma ve soğuma süreleri, yüksek enerjili kimyasal üretim için alışılmadık bir mekanizma sağlar. Fotokimyada olduğu gibi çok kısa sürelerde çok fazla enerji verilir fakat bu enerji elektronik ve uyarılma enerjisi değil ısı enerjisidir. Sonokimyada temel limitleyici engel ultrasesle oluşturulan akustik gücün az bir kısmının boşluk yaratmakta kullanılmasıdır (Okkay 2007).

4.2. Ultrasonik Prosesin Anlamı

Ultrasonik prosesin anlamı; sıvıların, özellikle de suyun, yüksek frekansta çok iyi bir karıştırma yapmak ve çok hızlı kimyasal reaksiyonlar üretmek ve fiziksel işlemleri gerçekleştirmek için çok şiddetli bir sesle tahrip edilmesidir. Kativasyon diye adlandırılan proses soğuk kaynamanın kısaltılmışıdır ve sıvı içindeki milyarlarca mikroskobik kabarcığın çökmesinin bir sonucu olarak oluşur. Kativasyon veya soğuk kaynama olayı katı, sıvı ve gaz terimlerinin anlamlarının tam anlamıyla bilinmesiyle kolaylıkla anlaşılabilir. Sonokimya alanında birçok yayınlanmış literatür olmasına rağmen kimyasal reaksiyon verimi

üzerine olan etkisi diğerlerine göre daha az ele alınmıştır. Dış parametrelerin kavitasyon üzerindeki büyük etkisi ve sonokimyasal reaksiyonların olması için kavitasyonun gerekli olması, kavitasyonu etkileyen faktörlerin anlaşılması için önemlidir.

4.3. Sonokimyada Ultrasonik Enerjinin Gücü ve Kavitasyon

Ultrasonik enerjinin kimyasal gücü, “kavitasyon” olayı yoluyla ortaya çıkmaktadır. Kavitasyon, sıvıya bir negatif basıncın uygulanması sonucunda, sıvı içinde mikrobaloncukların oluşması olayıdır. Bu baloncuklar, birbirleriyle sürekli olarak çarpışmaktadırlar ve böylece kuvvetli bir lokal enerji ortaya çıkmaktadır. Bütün ses dalgaları gibi ultrasonik ses dalgaları da sıvı içinde dalgalar halinde iletilmektedir ve bu dalgalar içinden geçtiği ortamın moleküler yapısında sıkışma ve gevşemelere neden olmaktadır. Böylece bir sıvı içindeki moleküller arasındaki mesafe, salınım yapıldıkça değişecektir. Eğer yeterli miktarda negatif basınç sıvıya uygulanırsa, sıvı bütünlüğünü bir arada tutmak için gerekli olan kritik mesafe aşılabacaktır. Sıvıda parçalanma gözlenecek, boşluklar oluşacaktır. Bu boşluklara “Kavitasyon Baloncukları” denir.

4.4. Kavitasyonu Etkileyen Parametreler

Kavitasyona etki eden parametreler şunlardır:

- a) Frekans: Yayınımın frekansı arttığında gerilme fazı kısalması ile;
 - Sistemdeki kavitasyon miktarının eşitliğini sürdürmesi için yayınımın gücünün artması gerekir. Yine aynı etkinin devam etmesi için yüksek güç ve frekans gerekir.
 - Ultrasonik frekans MHz alanına yükseltirilse sıvıdaki kavitasyon ürünü azalır.
- b) Çözücü Viskozitesi: Sıvıdaki boşlukların biçimleri ve buhar dolu mikro kabarcıklar sıvıya etki eden gerçek korozif kuvvetleri yine gerilme alanında negatif basınç gerektirirler. Kuvvetler büyük olunca viskoz sıvılarda kavitasyon oluşumu çok zordur.

c) Çözücü Yüzey Gerilimi: Kullanılan düşük yüzey gerilimli çözücüler kavitasyon eşiğinde azalmaya sebep olurlar.

d) Çözücü buhar basıncı: Düşük buhar basınçlı bir çözücüde kavitasyona sebep olmak çok zordur. Bunun için daha uçucu çözücülerdeki kavitasyonu kolaylaştırmak gerekir.

e) Sıcaklık: Atmosfer sıcaklığının artırılmasıyla buhar basıncı artar ve bundan dolayı kolay kavitasyon, fakat daha düşük şiddetli çökme sağlanır. Diğer bir faktör ise yüksek sıcaklıklarda çözücünün kaynama noktasına yaklaşırken aynı zamanda çok sayıda kavitasyon kabarcıkları oluşur. Bunlar ses iletimine bir engel gibi davranır ve sıvı ortamına giren ultrasonik enerjinin etkisini söndürür.

f) Dış Basınç: Dış basıncı artırmak, kavitasyon oluşumu için daha fazla ultrasonik enerjiye ihtiyaç vardır. Yani dış basıncı artırmak kavitasyonel yığının yoğunluğunu artırır ve sonuç olarak sonokimyasal etki artar.

g) Yoğunluk: Sonikasyonun yoğunluğu direk olarak ultrasonik kaynağın titreşiminin genişliğine bağlıdır. Genelde, yoğunluktaki artış sonokimyasal etkilerdeki artışı sağlar, fakat sistemdeki ultrasonik enerji girdisi belirsiz olarak üç sebepten dolayı artmaz.

Bunlar;

- Sonikatörde kullanılan transducer, sonunda buradaki boyutsal değişmelerin artışıyla bozulacak ve maddeyi kıracaktır.

- Yüksek titreşimsel genişlikte ultrases kaynağının tam devir boyunca sıvı ile teması sürdürülmez ve bu durum kaynaktan ortama güç transferinin veriminde büyük bir düşüşe sebep verir.

- Büyük miktarda ultrasonik güç sistemine girdiğinde çözeltide çok sayıda kavitasyon kabarcıkları meydana gelir. Bunların çoğu birleşerek büyürler ve daha kararlı kabarcıklar oluştururlar. Buda sıvı içerisindeki ses enerjisinin yolunu nemlendirerek sonokimyasal etkiler vermek üzere çöken birçok küçük kabarcıklar çıkar.

h) Sesin Azalması: Ortam içerisinde çeşitli sebeplerden dolayı sesin yoğunluğu azaltılır. Azalmanın boyutu frekansla ters orantılıdır. Bu saf su içerisinde ses azalması örneğiyle gösterilebilir.118 kHz deki ses suyu 1 km geçtikten sonra yoğunluğu yarısına azalır.

20 kHz ses için aynı yoğunluk azalmasını sağlamak için daha fazla uzaklığa ihtiyaç vardır. Sonokimya başlıca, sıvı bileşen içeren ve bu sıvı bileşenin içinde kavitasyonun meydana geldiği reaksiyonlarla ilgilenir.

5. HETEROPOLİ ASİTLER (HPA)

5.1. Giriş

Heteropoli asit katalizörleri (HPA'lar) ve bağlı polioksometalat bileşikleri, dünya çapında giderek daha çok dikkat çekmektedir. Araştırma ve teknolojiye yeni ve heyecan verici gelişmelerle önemi giderek artan bir alandır (Kozhevnikov 1995). Pratik kullanımlarda yüksek kapasiteye sahiptir. Heteropoli asitler, süper asit bölgelerine yaklaşan güçlü Brönsted asitliğine sahiptir; diğer yandan HPA'lar; oldukça ılımlı şartlar altında hızlı tersinir multielektron redoks dönüşümleri sergileyen verimli oksidanlardır. Onların asit-baz ve redoks özellikleri, kimyasal bileşimleri değiştirilerek geniş bir aralıkla değiştirilebilir.

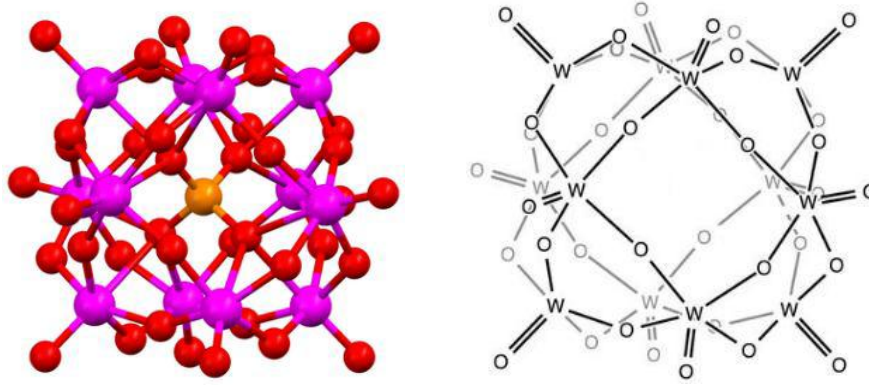
Özellikle son 20 yıldan bu yana heteropoli asitlerin katalitik fonksiyonu daha çok dikkat çekti (Mizuno ve ark. 1998). Bunlar, asit ve oksidasyon katalizörleri olarak katı halde olduğu gibi çözelti içinde de kullanılırlar. Heteropoli asit katalizörlerin çekici olmasının nedeni; katalizör olarak onların çeşitliliği ve yüksek potansiyelidir. Heteropoli asitler, katalizörler için çok önemli özelliklere sahiptir. Bu özellikleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

- a) Süper asit bölgeye yaklaşan güçlü Bronsted asitliği
- b) Ilımlı şartlar altında tersinir redox reaksiyonları katalize etme yeteneği
- c) Su ve oksijenli çözücülerde yüksek çözünürlük
- d) Katı hal içinde oldukça yüksek kararlılık
- e) Yüksek proton hareketliliği
- f) Geleneksel asit katalizörleriyle karşılaştırılan önemli ölçüde daha yüksek katalitik aktivite
- g) Yan etkilerinin olmaması (sülfanosyan, klorlama, nitrasyon)
- h) Psödo-sıvı faz

Birçok heteropoli bileşik türleri vardır. HPA'ların en önemli üç sınıfı, aşağıda listelenmiştir (Cavani 1998).

5.1.1. Keggin HPA

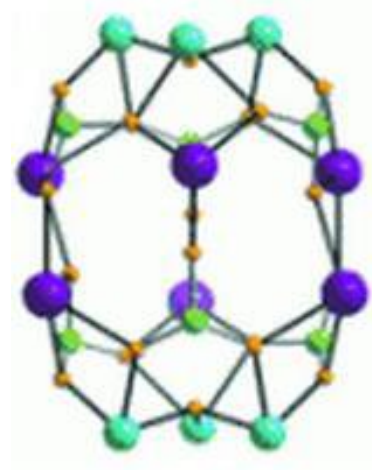
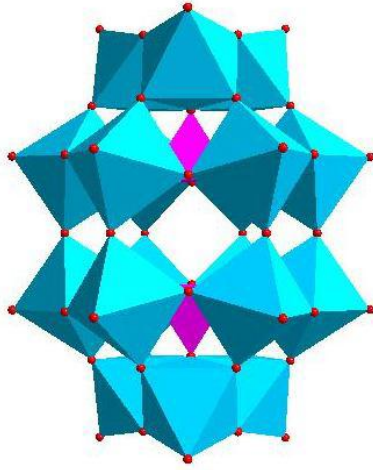
Genel formülü $X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$ ($M/X=12$) dır. Heteropoli bileşiklerin en iyi bilinen türüdür. Keggin heteropoli asitler, en iyi termal kararlılığa sahip ve daha kolay kullanılabilir olduğundan katalizörler için en önemli HPA yapısıdır. Çalışmak için daha uygundurlar ve yüksek asitliği, redoks özellikleri de onları uygun yapar. Keggin HPA'ların birincil yapıları Şekil 5.1. ve 5.2.'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Keggin yapısındaki heteropoli asit

5.1.2. Wells-Dawson HPA

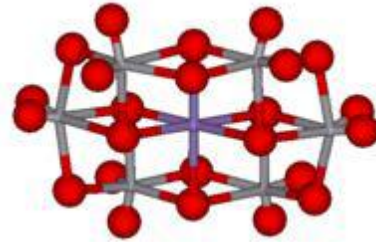
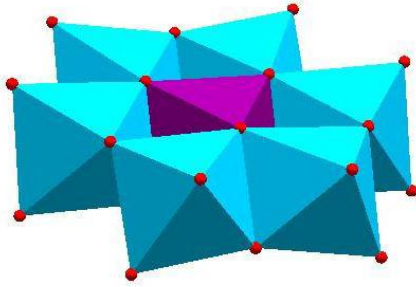
$X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(2n-16)-}$ ($X = P^{5+}, S^{6+}, As^{5+}$; $M = W^{6+}$ ya da Mo^{6+}) ($M/X=9$). Wells-Dawson heteropoli bileşikleri birincil yapısı Şekil 5.3.'de gösterilmiştir. Wells-Dawson heteropoli asitler, 100 % H_2SO_4 'den daha yüksek asit kuvvetliliğine sahip olduğundan beri süper asitler olarak dikkate alınır (Okuhara ve ark. 1996; Mizuno ve ark. 1998). Amonyak adsorpsiyonu (katı haldeki asitliği ölçmek için ana prob) ve asetonitrildeki Hammett indikatörleri (sıvı ortamda asitliğin belirlenmesi) aracılığıyla farklı bileşiklerin asit kuvvetliliğinin karşılaştırılması; $H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > H_6P_2W_{21}O_{71}(H_2O)_3 > H_6P_2W_{18}O_{62}$ şeklinde azalır. Wells-Dawson HPA'lar, Keggin tipi heteropoli asitlerden daha düşük asit kuvvetliliğine sahiptir.



Şekil 5.2. Wells-Dawson yapısındaki heteropoli asit

5.1.3. Anderson HPA

Genel formülü, $\text{XM}_6\text{O}_{24}^{n-}$ ($\text{M}/\text{X}=6$) ($\text{X}=\text{Mn}^{4+}$, Ni^{4+} , Pt^{4+} , Te^{6+} ; $\text{M}=\text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}$) dır. Her MoO_6 oktahedronun iki uç oksijene sahip olduğu ve hetero atom X in oktahedral koordinasyon kabul edildiği yapı düzlemseldir. Anyonlar, $\text{H}_6\text{CrMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$, $\text{H}_6\text{NiW}_6\text{O}_{24}^{4-}$ ve $\text{H}_3\text{PtW}_6\text{O}_{24}^{5-}$ içindeki gibi protonlanabilir. (Hetero atoma doğrudan eklenmiş oksijen atomu üstündeki hidrojen atomudur.) Anderson anyonları genellikle pH'ı 4-5 olan sulu çözeltilerden sağlanır (Cavani 1998).



Şekil 5.3. Anderson yapısındaki heteropoli asit

5.2. Heteropoli Asit Tuzları

HPA-katalizlerin proseslerde verimini artırmak için dezavantajlarının üstesinden gelmek zorundadırlar. Bu amaçla geliştirilen olası çözümlerden biri tuzlarının sentezlenmesidir. Bu çözümde, K^+ , Ag^+ gibi katyonlar ile HPA'nın kısmi bir nötrleştirmesi gerçekleştirilir ve HPA'nın çözünmeyen tuzları elde edilir.

HPA tuzları, kauntur katyon doğası asitliği, çözünürlüğü, porozitesi ve termal kararlılığı bakımından çok önemlidir. Oldukça küçük katyonlarla tuzlar HPA ailesine benzer; onlar su içinde kolayca çözünür, gözeneksiz ve $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ altında yüzey alanlarına sahiptir (Kozhevnikov 1998). Tersine, NH_4^+ , K^+ , Cs^+ , gibi büyük tek değerli katyonlarla su-çözülmez tuzlar, sert bir mikrogözenek/mezogözenek yapıya ve $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ üstünde yüzey alanına sahiptir. Okuhara ve ark. (1994)'da çalışmalarında gösterdiği gibi, asidik Cs tuzu, $Cs_{2.5}H_{0.5}PW$, güçlü asit bölgelerine ve yüksek yüzey alanına sahiptir ($100\text{-}200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ve organik reaksiyonların özellikle sıvı-faz reaksiyonlarda verimli katı asit katalizörleridir. Cs tuzlarının gözenek boyutu, $Cs_xH_{3-x}PW$, Cs oranlarıyla kontrol edilebilir. $Cs_{2.2}H_{0.8}PW$ mikro gözenekli $6.2\text{-}7.5 \text{ Å}$ çaplarına sahiptir ve sıvı faz reaksiyonları için şekil secici katalizörler sergiler (Okuhara ve ark. 1995).

Tuzların sentezi üzerinde yapılan bir çalışmada Haber ve ark. (2002); saf formdaki HPA'nın metal tuzlarının sentezini çalışmışlardır ve ayrıca silika üzerine desteklemişlerdir. Sentezledikleri katalizörleri etanolun dehidrasyonu- etilen hidrasyonu tepkimesinde test etmiştir. Bu heteropoli asit tuzlarının yapısının kauntur katyon varlığından etkilenmiş olduklarını göstermişlerdir. Çalışma sonucunda Fe, Co, Ni veya Na gibi küçük katyonlarla elde edilen tuzların, suda çözünür olması, gözeneksiz ve düşük yüzey alanlarına sahip olmasından dolayı HPA ailesine benzediği fakat NH_4^+ , K^+ , Cs^+ gibi büyük tek değerlikli katyonlar ile elde edilen HPA tuzlarının suda çözünmediklerini, sert mikro/mezo gözenek üçüncül yapıya ve yüksek yüzey alanlarına sahip oldukları göstermişlerdir (Haber ve ark. 2002; Soled ve ark. 1997). Okuhara ve ark. (1996) da yaptıkları bir çalışmada, Cs tuzlarının katalitik aktivitesini, asitliğini, mikro gözenek yapısını incelemişlerdir. Bu çalışmada erişilen sonuçlar, asidik sezyum tuzlarının ($Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$) gözenek boyutunun Cs oranlarıyla kontrol

edilebildiğini göstermiştir. Ayrıca, asidik sezyum tuzlarının $H_3PW_{12}O_{40}$ kadar güçlü asitliğe sahip olduklarını ve SO_4^{2-}/ZrO_2 zeolitleriyle karşılaştırıldığında, sıvı-katı reaksiyon sistemlerinde, esterlerin ayrışması ve alkilasyonu için daha fazla katalitik aktiviteye sahip olduklarını göstermişlerdir. Soled ve ark. (1997) çalışmasında; suda çözünmeyen amonyum ve sezyum 12-tungstofosforik asit tuzlarını, gaz faz reaksiyon, yerinde reaksiyon, hidrotermal sentez ve çökelmeyle sentezlemişlerdir. Çalışmada, tungsten heteropoli asitlerin; 400 °C'ye kadar kararlı olduğu ve HPA'ların tuz formlarının termal kararlılığının; asit formlarından daha yüksek olduğu gösterilmiştir (Kozhevnikov 1993).

$Cs_xH_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ şeklindeki bir HPA molekülünde x in 0;2;2,5 ve 3 olduğu durumlardaki yüzey alanı aynı sıra ile 90, 23, 49 ve 83 m²g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Benzer olarak $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ da ise yine x in 0;1;2,5;3 olduğu durumlardaki yüzey alanları; sırayla 6,1,1.2,135,156 m²g⁻¹dir. Yine benzer olarak $Cs_xH_{4-x}PMV_{12}O_{40}$ molekülünde x in 0;1;2;3;3,5;4 olduğu durumlardaki yüzey alanları, 2,6, 11,2, 10,0, 130, 164 ve 103 m²g⁻¹dir. Yüzey alanlarının bu denli farklılık göstermesinin temel nedenleri bu maddeler hazırlanırken çöktürülmesindeki ve kurutma işlemindeki farklılıklardır. Yıkama işleminde ürün kısmen hidrojen formuna geri dönmektedir (İzumi ve ark. 1992).

5.3. Destekli Heteropoli Asitler

Yüksek yüzey alanlı destekler üzerine dağılan heteropoli asitler, katalitik uygulamalar açısından çok önemlidir. Çünkü desteksiz heteropoli asitlerin yüzey alanları çok düşüktür (1-10 m²/g) (Mizuno ve ark. 1998). Düşük yüzey alanı ve düşük ısı kararlılık gibi engellerin üstesinden gelebilmek için, heteropoli asitler farklı katı malzemeler üzerinde desteklenmektedir. Katı heteropoli asitlerin organik reaksiyonlar sırasında katalizör yüzeyinde kok oluşumu sebebiyle deaktive olmaları bir diğer dezavantajdır. Çeşitli destek malzemeleri arasında düzenli mezo gözenekli malzemelerin, heteropoli asitlerin katalitik performanslarını geliştiren özelliklere sahip oldukları gösterilmiştir. Bu katıların, çok yüksek HPA yükleme içeriklerinde bile aktif fazların dağılımına diğer malzemelere oranla daha iyi imkan sağladıkları bilinmektedir. SiO₂, aktif karbon,

asidik iyon değiştirme reğineleri gibi nötr veya asidik destek malzemeleri heteropoli asitlerin yüklenmesi için uygun destek malzemeleridir ve bunlar arasında en sık kullanılanı silikadır. Reaksiyon sırasında hiç süzme gerektirmediği veya çok az gerektirdiği için sıvı fazdaki dehidrasyon reaksiyonlarında silika ve aktif karbon etkili taşıyıcılar olarak kullanılmakta, optimum yüzey özellikleri göstermektedir. Ancak Al_2O_3 ve MgO gibi bazık özellik taşıyan katılar ise heteropoli asitlerin yapısını bozdukları için kullanılmamaktadır.

SiO_2 belli bir yükleme seviyesinin üstündeki heteropoli asitlere göre kısmen inerttir. Silika destekli heteropoli asitlerin termal kararlılığı; heteropoli asit ailesininkinden az oranda daha düşük ya da karşılaştırılabilir olduğu görülebilir. Bir başka deyişle; silika yüzeyi üzerinde termal olarak ayrışan Keggin yapı su buharına maruz kalarak yeniden oluşturulabilir.

$H_3PW_{12}O_{40}$; SiO_2  zerine yüklendiğinde, proton bölgeleri daha güçsüz ve daha az uniformdur. Bulk HPA da olduğu gibi, SiO_2 destekli HPA  n işlem sıcaklığına bağlıdır. Amonyak termal desorpsiyon verilerine göre, destekli $H_3PW_{12}O_{40}$ asit kuvvetliliği, $SiO_2 > \alpha-Al_2O_3 >$ aktif karbon şeklinde azalır (Kozhevnikov 1995). Düşük yüklemelerde; $H_3PW_{12}O_{40}$ ve $H_4SiW_{12}O_{40}$ silika yüzeyinde ince ince dağınık türler oluşturur ve heteropoli asit kristal fazı ağırlıkça % 20'nin üstünde heteropoli asit yüklemede geliştirilir. $H_3PMo_{12}O_{40}$ ve $H_4SiMo_{12}O_{40}$ gibi silika-destekli molibdenum HPA'lar, yüksek yüklemelerde Keggin yapısını korur ama çok düşük yüklemelerde yüzey silanol gruplarının güçlü etkileşimi yüzünden ayrışır (Obalı, 2003).

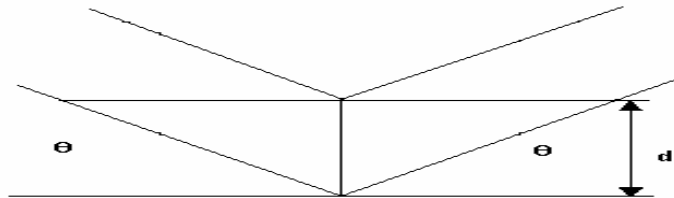
6. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU

6.1. X-Işını Kırınım Desenleri (XRD)

X-Işını kırınım yöntemi herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayini, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması, bazı kristal veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesi ve belirlenmesinde kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu metodun temelinde, her maddenin kendine has atomik yapısı belirleyici bir faktördür. Çünkü X-Işınları analiz yöntemi ışın yansıtmasından ileri gelen öz yapısal bir kırınım dokusu oluşturur. Bu da kırınım neden olan yapının belirlenmesine, kristal yapının tanınmasına yardımcı olur.

Bu metotta X-ışınlarının maddenin kristal örgülerindeki kırınımından yararlanılır. Cihaz bakır hedefli X-ışını tüpüne ve tüpteki ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna sahiptir. Cihazda, monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan, yüksek çözünürlükte Grafit Monokromatör kullanılmaktadır. Kristal malzemeden belirli miktarda toz örnek alınarak numune kabı üzerindeki yarığa dökülmeyecek şekilde yerleştirilir. Cihaza yerleştirilen numune bir eksen etrafında dönerken üzerine monokromatik ışın gönderilir. Böylece X-ışınlarının çeşitli kristal örgü düzlemlerinde yansımaları sağlanır. X-ışınları kristal malzeme üzerine düştüğü anda, kristalde bulunan atomlar saçılma merkezi gibi davranırlar. Gelen X-ışınları örgü düzlemiyle θ açısı yapar ve yine aynı açıyı meydana getirerek yansır. Yansıma açısı ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında,

$$n\lambda = 2d\sin \theta \text{ (Bragg yasası)} \quad (6.1)$$



Şekil 6.1. Kristal örgü düzenlemelerine Bragg Yasası' nın uygulanması

olarak bilinen matematiksel bir bağıntı vardır. Bu bağıntı kullanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değeri olarak bilinen kristal örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar bulunur. Sonuçta d değeri, 2θ açısı ile bağlantılı olarak pik verir. Desen üzerindeki pik genişliklerine ve zemin şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir. Toz örneklerin ya da ince filmlerin X-ışını kırınım deseni elde edildikten sonra yapılan kalitatif analizlerde, ICDD kartlarında bulunan yaklaşık 200.000 civarında madde ile karşılaştırma yapılarak fazlar belirlenmektedir.

6.2. Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Infrared spektroskopisi molekülün atomlarının titreşimine dayanan bir tekniktir. Bu nedenle infrared spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denir. Çünkü infrared ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından adsorplanır. Bu yöntem maddelerin, elektromanyetik spektrumun görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasındaki infrared ışınlarını soğurması esasına dayalı bir yöntemdir. Bazı moleküller hariç (N_2, O_2, Cl_2 gibi) bütün moleküller infrared ışınlarını soğurur ve infrared spektrumu verirler. IR spektroskopisi yardımıyla bir bileşiğin moleküler yapısı hakkında bilgi edinilebilir. Bu yöntem genellikle yapıdaki fonksiyonel grupları tayin etmek amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır.

FT-IR spektrometresinde ışığın her dalga boyunun şiddetini değiştirmek için bir interferometre kullanılır. Böylece numuneden geçirilen ışımın dalga boyu değiştirilir ve değişik dalga boylarında numune tarafından soğurulan (emilen) ışın miktarı ölçülür. Herbir molekül için infrared bölgesinde ayrı vibrasyonel ve rotasyonel enerji boyutlarında, moleküller arasında geçiş meydana gelir. Belirli frekansta radyasyonun neden olduğu zemin hali ve molekülün ilk vibrasyonel boyutu arasındaki geçiş durumunda adsorpsiyon bantı üretilmektedir. Molekülün dalga boyundaki adsorpsiyonu Beer's Kanunu olarak bilinen;

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (6.2)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada: I_0 =gelen radyasyon, I =geçen radyasyon, A =adsorbans, ϵ =adsorptivite, b =iç hücre yoğunluğu, c =adsorplanan bileşenin konsantrasyonu.

Analiz sonucu elde edilen spektrumda görünen; pik frekansları, integre edilmiş şiddetleri ve band genişlikleri sayesinde, kalitatif ve kantitatif olarak kimyasal kısımların ve fonksiyonel grupların belirlenmesi sağlanmaktadır.

6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM-scanning electron microscope) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır.

Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerine odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatürler ve elektron demetinin numune üzerini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromagnetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

6.4. N₂ Adsorpsiyon/ Desorpsiyon İzotermi (BET metodu)

BET cihazı toz veya yığılmalarda yüzey alanı ölçümleri ile nano, mezo ve makro por boyutu ve por boyut dağılımı analizlerinde kullanılmaktadır. Ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır.

Katı malzeme, kapalı alanda ve belirli bir basınç altında gaz ya da buharla karşılaştığında, gazı adsorplamaya başlayacaktır. Adsorpladığı gaz ile katı malzemenin ağırlığı artacak, gazın ise basıncı azalacaktır. Belirli bir zaman sonra basınç P değerinde sabitlenecek, dolayısıyla katı malzemenin ağırlık artışı devam etmeyecektir. Burada adsorplanan gazın miktarı; kabın hacmi ve katının ağırlığının da bilindiği varsayılarak, gaz kanunları vasıtasıyla basınçtaki azalmadan hesaplanabilmektedir. Adsorpsiyon katı ve gaz molekülleri arasındaki kuvvetler tarafından meydana gelmektedir. Katı madde tarafından adsorplanan gaz miktarı; katı örneğin miktarı ile (m), sıcaklık ile (T), buhar basıncı ile (P) ve de gaz ile katı örneğin özellikleriyle doğru orantılıdır. “n” adsorplanan gaz miktarı, birim gram katı malzemedeki mol miktarı olarak ifade edilmektedir.

$$n=f(P, T, \text{gaz}, \text{katı}) \quad (6.3)$$

Adsorplanacak gaz, katı miktarı ve sıcaklık sabit alındığında Eşitlik,

$$r_D = \frac{k \left(C_A - \frac{C_B C_C}{K} \right)}{C_C + K_{AD} C_A + K C_A} \quad (6.4)$$

eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir

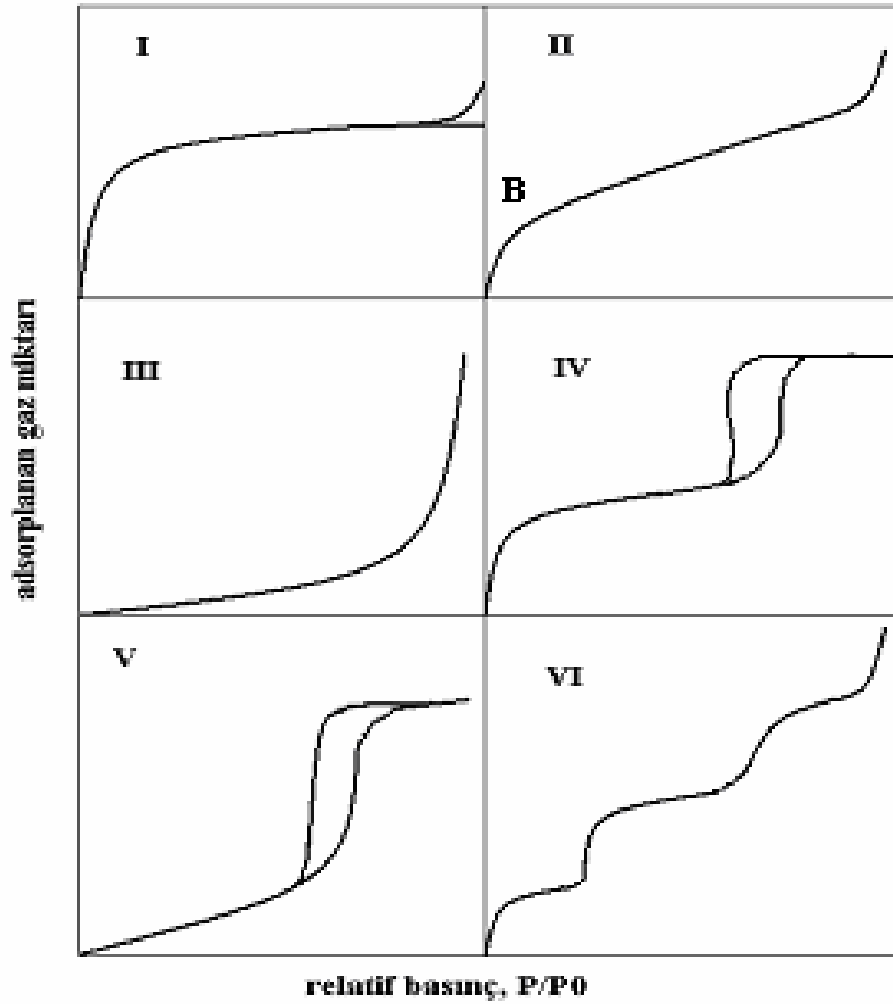
$$n=f(P)_{T, \text{gaz}, \text{katı}} \quad (6.3a)$$

Eğer sıcaklık gazın kritik sıcaklığının altında ise;

$$n= f(P/P_0)_{T, \text{gaz}, \text{katı}} \quad (6.3b)$$

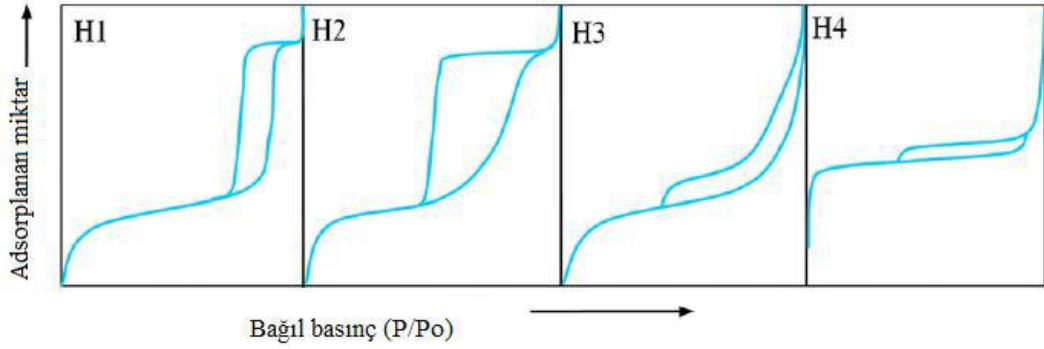
ifadesi daha kullanışlı olacaktır. Bu ifadede P_0 adsorplananın doymuş buhar basıncını göstermektedir.

Eşitlik (6.3a) ve (6.3b), sabit sıcaklıkta adsorplanan gaz miktarı ile basınç arasındaki ilişkiyi veren adsorpsiyon izoterminin ifadesidir. Literatürde farklı katılarla yapılan çalışmalarda, yüzlerce adsorpsiyon izoterminin olduğu bilinmektedir. Özellikle fiziksel adsorpsiyon sonucu oluşan izotermlden en önemlileri beş sınıfta toplanmıştır. $I \rightarrow V$ 'e kadar olan bu izoterm sınıflandırması Şekil 6.2'de görülmektedir. Langmuir izotermi olarak bilinen I. çeşit izoterm çok küçük gözenek ya da mikro gözenekli katılarda görülür. II. çeşit izoterm Sigmond ve S-izotermi olarak adlandırılıp genellikle gözeneksiz ya da mikro gözenekli yapılardan daha büyük olan katılarda karşılaşılır. III. çeşit ve V. çeşit izoterm nadenen görülür. III. çeşit izoterm giriş aralığında konkav bir yapıya sahip olup II. çeşitteki gibi dönüm noktasına sahip değildir. Adsorpsiyon ısısının adsorplanan gazın sıvılaştırma ısısından düşük olduğu durumlarda görülür. Adsorplama gücü düşük katılar bu eğilimi gösterir. V. çeşit izotermde III. çeşit izotermden farklı olarak yüksek P/P_0 değerlerinde gözenek kondenzasyonu meydana gelir. Tek tabaka adsorpsiyon genellikle zayıftır. V. çeşit ile III. çeşit arasındaki fark IV. çeşit ile II. çeşit arasındaki farkla aynı tarzdadır. IV. çeşit davranış düşük P/P_0 değerlerinde II. çeşide benzeyen ancak eğrinin sağ ordinat eksenine yatay(düz) olarak yaklaşır. Bu tip eğriler birçok çeşit gözenekli yapılarda oldukça sık görülür. Gözenek kondenzasyonu ile birlikte histerisis etkisi sık görülür. Fakat bu durum sürekli değildir. Bunlar buhar basıncı üzerinde yüzey eğrisinin eğim derecesinin etkisinden ortaya çıkar. Bu tip izotermldere endüstriyel katalizörlerde sıkça rastlanır ve kapiler kondenzasyon eğrisi gözenek boyutu dağılımını tayin etmede kullanılabilir. VI. çeşit izoterm son zamanlarda geliştirilmiş olup farklı boyuttaki gözenekleri içeren katılarda görülür. Histerisis gözenek geometrisinden kaynaklanır. Verilen gazın tamamı geri alınmaz, bir kısmı gözeneklerde kalır. Bu şekilde gazı hapseden gözenekler genellikle şişe şeklindedir.



Şekil 6.2. Adsorpsiyon izotermi

Histerezisin nedeni (kapiler yoğunlaşma sırasında menisküs oluşması) etkin bir olgu olduğu halde, buharlaşma sırasında menisküsün geri çekilmesi genellikle bir denge olgusudur. Gözenek şekli yoğunlaşma ve buharlaşma mekanizmalarını etkilemekte ve IUPAC sınıflandırmasına göre dört çeşit histerezis tanımlanmaktadır. Şekil 6.3’de gösterilen H1 tipi histerezis, düzgün boyut ve şekilli kanallar ile kesişen katıların karakteristik özelliğidir. H2 tipi, gözenek gövdesinden daha küçük gözenek ağzına sahip kanallara karşılık gelmektedir (mürekkep şişesi şekilli gözenekler durumudur, ink-bottle-shaped pores). H3 tipi histerezis gözenek boyutlarının çok geniş dağıldığı katılarda bulunmakta ve H4 tipi mikro gözenekler ile sınırlandırılmış sınırlı miktarda mezo gözeneklere karşılık gelmektedir (Sing ve ark. 1985).



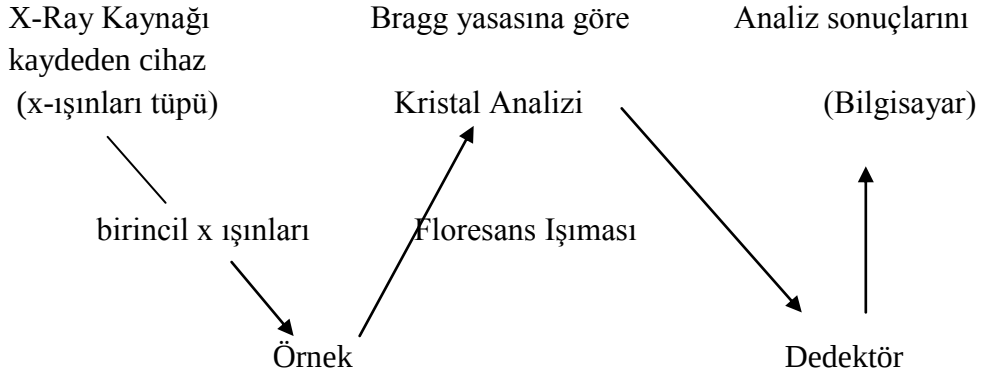
Şekil 6.3. IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermelerinde görülen histerezis türleri

6.5. Termal Gravimetrik Analiz

Termogravimetri Yöntemi, örnek maddenin kütlesinin sıcaklıkla değişiminin, termik terazi kullanılarak ölçülmesi tekniğine dayanır. Bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen termal ve gravimetrik değişimleri belirlemekte kullanılır. Malzeme bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimleri (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi) termogravimetri (TG), ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı ile tespit edilir. Özellikle seramik hammaddelerinin sıcaklık artışıyla uğradığı ağırlık kayıplarının ve bünyelerinde meydana gelen reaksiyonların hangi sıcaklıklarda meydana geldiği, reaksiyon cinsi ve şiddeti, böylelikle de hammaddelerin termal davranışları belirlenmektedir.

6.6. X-Işınları Flüoresans Spektrometresi (XRF)

Temel olarak eğer atom yüksek enerjili bir X-ışını fotonu düşürülecek olursa atomdan fotoelektronlar kopartılacaktır. Bu koşulda atomun yörüngelerinde bir ya da daha fazla elektron boşlukları oluşacak ve kararsız olan atom dış yörüngelerdeki elektronların boşlukları doldurması ile kararlı duruma gelecektir. Fakat her bir elektron boşluğu doldurmada atom orbital enerji farkı ile orantılı bir foton yayınlayacaktır. Bu karakteristik foton enerjiler algılanarak kimyasal kompozisyon nitel ve nicel olarak hesaplanabilir.



Şekil 6.4. XRF'in Çalışma Esasının Şematik Gösterimi

Bragg Kanunu: $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$

n = kırınım sayısı

λ = dalga boyu

d = mesafe

θ = x ışınlarının örneğe uygulanma açısı

XRF spektrometresinin önemli üniteleri ve işlevleri;

- X-ışınları Tüpü:** Birincil X-ışınlarının elde edilmesi amacıyla kullanılır. Bu tüplerde elde edilen birincil X-ışınları spektrumu uygun filtreler yardımıyla filtrelenerek, sadece $K\alpha$ dalga boyuna sahip X-ışını ayrılır ve analiz edilecek örnek üzerine gönderilerek atomların uyarılması ve bu atomların ikincil floresans X-ışınları yayması sağlanmış olur.
- Kapalı Devre Su Soğutma Ünitesi:** X-ışınları tüpünden birincil X-ışınları elde edilmesi sırasında, X-ışınları tüpünün çok yüksek sıcaklığa maruz kalmasından dolayı devamlı soğutulması gerekmektedir. Bu nedenle distile su kullanılarak kapalı devre halinde soğutma elde edilmesine yarayan bir ünite dir.
- Örnek Odası:** Birincil X-ışını bombardımanına tutulacak olan örneğin konulduğu kurşundan yapılmış olan ve yüksek vakum altında muhafaza edilen bir ünite dir.
- Floresans X-ışınlarının Analiz Edildiği Analizör Ünitesi:** Birincil X-ışınlarıyla vakum altında bombardıman edilen örneğin uyarılması sonucunda örnek atomlarının yaydığı floresans X-ışınlarının dalga boyunun ölçüldüğü kısımdır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

7.1. Materyaller

Katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar; 12-tungstofosforik asit hidrat ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$) Merck, sezyum karbonat (Cs_2CO_3) Alfa Aesar, metanol (CH_4O) Lab-Scan, tetraetil orto silikat (TEOS) ve Pluronic® P123 (Poly (ethylene glycol) – *block* – poly (propylene glycol) –*block* – poly (ethylene glycol), EO:PO:EO;20:70:20) Aldrich, hidroklorik asit (HCl) Merck firmasından temin edilmiştir. Çözeltilerin hazırlanması için kullanılan saf su bölümde bulunan Millipore marka cihazdan elde edilmiştir.

7.2. Nano 12-Tungstofosforik Asit Sezyum Tuzunun Ultrason Yardımı ile Sentezi

Çözeltiler hazırlanmadan önce sezyum karbonat (Cs_2CO_3) ve 12-tungstofosforik asit hidrat ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$) 80°C’de 2 saat kurutularak ön işleminden geçirilmiştir. Daha sonra 0,0125 M Cs_2CO_3 ve 0,01 M 12-tungstofosforik asit hidratın sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Cs_2CO_3 sulu çözeltisi (20 cm^3) 1 ml/dk akış hızıyla oda sıcaklığında ultrason altında 12- tungstofosforik asit hidratın sulu çözeltisine (20 cm^3) eklenmiştir. Ultrason altında karıştıktan sonra 10.000 rpm de 4 dk. santrifüjlendi ve son olarak 50°C’de etüvde kurutularak beyaz toz elde edilmiştir (Shobeiri ve ark. 2011). Parçacık boyutuna etki eden ultrason genliği ve süresi değiştirilerek çeşitli sentezler yapılmıştır. Sentez yöntemleri Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1 incelendiğinde ultrason genliği ve ultrason süresinin parçacık boyutu üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çizelge 7.1. Nano Cs-TPA farklı sentez yöntemleri

No	Numune Adı	Ultrason Genliği	Enerji (kJ)
		Ultrason Süresi (dak.)	
1	A20T20	%20	15,607
		20	
2	A20T30	%20	23,905
		30	
3	A20T45	%20	35,098
		45	
4	A20T60	%20	46,180
		60	
5	A20T120	%20	93,596
		120	
6	A40T20	%40	23,888
		20	
7	A40T30	%40	36,430
		30	
8	A40T45	%40	51,294
		45	
9	A40T60	%40	70,917
		60	
10	A40T120	%40	139,774
		120	
11	A60T20	%60	33,873
		20	
12	A60T30	%60	52,983
		30	
13	A60T45	%60	70,129
		45	
14	A60T60	%60	97,476
		60	

15	A60T120	.%60	181,335
		120	
16	A80T20	%80	41,308
		20	
17	A80T30	%80	70,852
		30	
18	A80T45	%80	87,336
		45	
19	A80T60	%80	137,122
		60	
20	A80T120	%80	247,616
		120	

7.3. SBA-15 Destekli Cs-TPA Sentezi

7.3.1. SBA-15 sentezi

Öncelikle 4 gr Pluronik P123 30 ml suya eklenerek 35 °C’de karışmaya bırakılmıştır. Daha sonra 2 M 150 ml HCl çözeltisi ve 9 ml TEOS çözeltiye eklenmiştir ve 24 saat karıştırılmıştır. Oluşan karışım teflon şişede 100 °C’de 67 saat etüvde bırakılmıştır. Etüvden çıkarılan numune vakum altında filtrelenerek pH=7 oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Numune daha sonra 45 saat 30 °C’de etüvde bekletilmiştir. Son olarak, kuru hava altında 600 °C’de 5,5 saat kalsine edilmiştir (Değirmenci ve ark. 2011).

7.3.2. SBA-15 desteğinin içine Cs-TPA’nın emdirilmesi (Cs-TPA/SBA-15)

Cs-TPA, SBA-15 desteğinin içine iki basamaklı emdirme metodu ile yüklenmiştir. Cs-TPA/SBA-15 olarak adlandırdığımız numune için birinci basamakta öncelikle belirlenen oranda sezyum karbonat sulu çözeltisi

hazırlanmıştır. Çözeltiye 1 g SBA-15 eklenerek 110 °C’de etüvde 2 saat kurutulmuştur. Daha sonra 500 °C’de 2 saat kalsine edilmiştir. İkinci basamakta ise birinci basamaktan elde edilen katı, belirlenen oranda hazırlanan HPA çözeltisine eklenmiştir. 110 °C’de 2 saat kurutulmuştur ve 300 °C’de 2 saat kalsine edilmiştir. Numune daha sonra fazla metanol varlığında 2 saat karıştırılmıştır (serbest TPA’yı ayırmak için) ve 12.000 rpm de 30 dk. santrifüjlenerek 100 °C’de gece boyunca kurutulmuştur (Madhusudhan Rao ve ark. 2005). Sezyum karbonat ve 12-tungstofosforik asit miktarları değiştirilerek, yukarıda sentezlenen % 20 yükleme dışında, % 40 ve % 60 Cs-TPA yüklemesi yapılarak 3 sentez yapılmıştır.

7.4. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Nano katalizörlerin ve destekli katalizörlerin karakteristik özelliklerini belirlemek için değişik karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Nano katalizörlerin parçacık boyutu yüzey alanından hesaplanarak bulunmuştur. Katalizörlerin ortalama kristal yapısı-boyutu ve yapısındaki fazların belirlenmesi için XRD (X-ray diffraction) analizi kullanılmıştır. Gözenek boyut dağılımı, gözenek hacimleri, yüzey alanları ve adsorpsiyon-desorpsiyon davranışları için BET (Brunauer–Emmett–Taller) analizi yapılmıştır. Fonksiyonel grupları belirlemek için FT-IR, asidite için pridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR analizi, parçacıkların görünümü için SEM, elementlerin dağılımı için XRF ve ısıl kararlılık için termal gravimetrik analiz (TG) gerçekleştirilmiştir.

7.4.1. X-Işını kırınım desenleri (XRD)

Katalizörlerin kristal boyutunu ve içeriğinin hangi fazlardan meydana geldiğini belirlemek amacıyla RigakuRind 2000, Japan marka X-Işını kırınım cihazı kullanılmıştır. Cu-K α radyasyonu (1,54 Å) üreten, dönen anotlu XRD ile ve 2 derece/saniye tarama hızında XRD desenleri belirlenmiştir. Nano katalizörler için 5-80° ve Cs-TPA/SBA-15 katalizörleri için hem 5-80° hem de 0,5-5° XRD desenleri belirlenmiştir. Örnekler agad havanda iyice dövülerek ince homojen toz

haline getirilmiştir. Kristal malzemeden 3-4 mg. toz örnek alınıp cihaz için özel hazırlanmış camdan bir materyal üzerine homojen olarak yayılmıştır. Numune cihaza yerleştirildi ve üzerine monokromatik X-ışını gönderilerek analiz edilmiştir. XRD kırınım desenleri temel karakterizasyon tekniği olması nedeniyle kullanılan tüm maddeler için XRD analizleri yapılmıştır ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Sentezlenen tüm nano Cs-TPA'ların ve Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinin kristal boyutları, XRD verileri kullanılarak Scherrer denklemi ile elde edilmiştir.

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta$$

D= kristal boyut

λ = CuK α x-ışınımının dalga boyu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)

k = Scherrer sabiti ($\approx 0,9$)

β = yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM)

θ = Bragg açısı

7.4.2. Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçmek, moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinmek ve dolayısıyla yapıyı tayin etmek amacıyla FT-IR analizleri, tek kanallı Bruker IFS-66 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler katı olduğu için öncelikle spektroskopik KBr ile belirli oranda karıştırılarak homojenize edilmiştir. Bu amaçla, 0,004 g örnek ile 0,196 g KBr agat havanda karıştırılıp toplamda 0,2 g olacak şekilde ince toz haline getirilmiştir. Daha sonra havası alınmış bir kap içinde basınca maruz bırakılıp şeffaf bir disk elde edilmiştir. Numunelerin 400-4000 cm^{-1} bant aralığında FT-IR analizleri yapılmıştır.

7.4.3. Pridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR analizi ile asidite belirlenmesi

Katalizörlerin yüzeyinde Lewis ve Brønsted asit bölgeleri pridin adsorpsiyonu ile FT-IR spektroskopisiyle belirlenmiştir. Pridin adsorpsiyonundan önce 0,004 g örnek ile 0,196 g. KBr agat havanda karıştırılıp toplamda 0,2 g.

olacak şekilde ince toz haline getirilmiştir. Daha sonra havası alınmış bir kap içinde basınca maruz bırakılıp şeffaf bir disk elde edilmiştir. Pridin vakumlu desikatörün alt kısmına hazırlanan şeffaf diskler ise üst kısmına konarak içerisine vakum verilmiştir. 14 gün bekletilerek pridin numuneler üzerine adsorpsiyonu sağlanmıştır. 14 gün sonunda numunelerin 400-4000 cm^{-1} bant aralığında FT-IR analizleri yapılmıştır. Normal FT-IR bantları ile karşılaştırılarak asiditeleri belirlenmiştir.

7.4.4. N₂adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi (BET)

Gözenek boyut dağılımı, gözenek hacimleri, çok nokta ve tek nokta yüzey alanları ve adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi BET (Brunauer–Emmett–Taller) metodu kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla azot adsorpsiyon/desorpsiyon verileri sıvı azot ortamında ve 0,003-0,3 P/P₀ aralığında belirlenmiştir. Gözenek dağılımları BJH (Barret–Joyner–Halenda) yöntemi ile azot desorpsiyon verilerinden belirlenmiştir. Analiz için, tartımı belli örnek, örnek kabına alınarak nano Cs-TPA katalizörleri için 100 °C’de 2 saat süreyle, Cs-TPA/SBA-15 katalizörleri için 250 °C’de 4 saat süreyle vakum altında ısıtılmıştır. Böylece gözeneklerde bulunması muhtemel olan su ve diğer uçucu maddeler uzaklaştırılmıştır ve tekrar tartıma alınıp aktif hale getirilen gözenekli katıların kütlesi belirlenmiştir. Yüksek vakum sistemine bağlı olarak çalışan adsorpsiyon cihazı ile azotun 100 °C’de adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi belirlenmiştir. ASAP 2020; micromeritics marka BET cihazı ile numunelerin yüzey alanı, gözenek boyutu belirlenmiştir.

7.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-Işınları Flüoresans (XRF)

SEM analizlerinde önce karbon bandı numune tutucuya, daha sonra nano katalizör ve destekli katalizör parçacıkları numune tutucuya yapıştırılmıştır. Zeiss Supra 50 VP marka cihaz ile 20 kV’da numunelerin görüntüleri çekilmiştir. Böylece numunelerin çeşitli büyütme oranlarında görüntüleri alınabilmektedir. XRF analizi için Rigaku ZSX Primus II marka cihaz kullanılmıştır.

7.4.6. Termal Gravimetrik Analiz (TG)

Termogramlar, NETZSCH STA 409 PC/PG model termal analiz cihazı ile elde edilmiştir. Örnekler, 10°C/dk ısıtma hızı ile kuru hava altında 20°C-900°C sıcaklık aralığında kaydedilmiştir.

7.4.7. Parçacık Boyutu Hesaplama

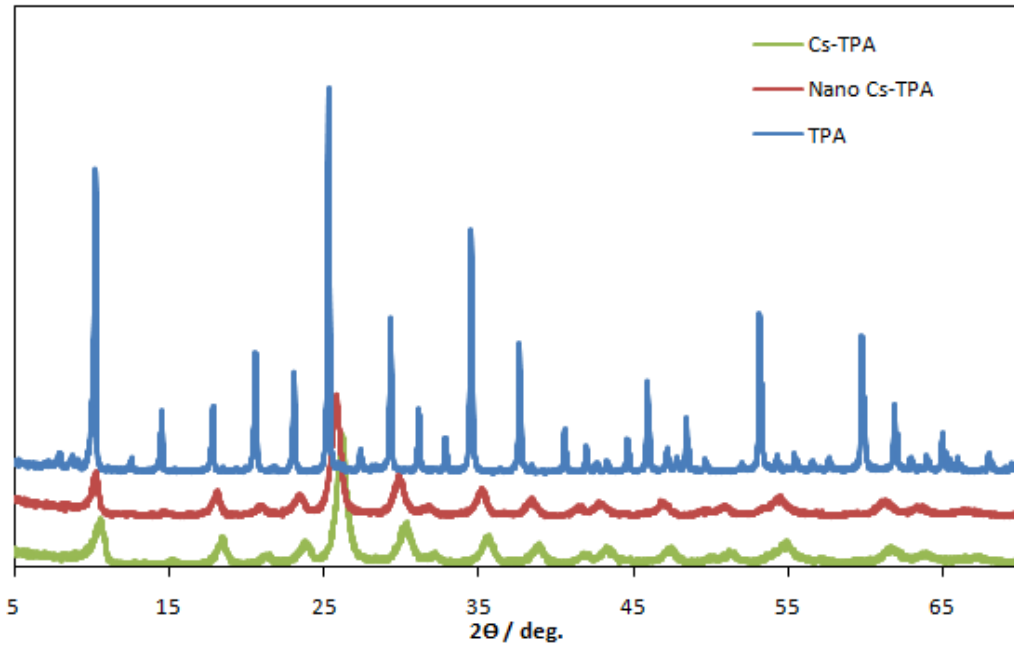
Katalizörlerin parçacık boyutu BET analizlerinden alınan sonuçlara göre yüzey alanından $d=6000/q \cdot (SA)$ eşitliği ile hesaplanarak bulunmuştur. Eşitlikte; d:parçacık boyutu (nm), q: numunenin yoğunluğu (cm^3/ gr) ve SA: yüzey alanı (m^2/g) dır.

8. DENEYSEL SONUÇLAR

8.1. Nano Cs-TPA için Karakterizasyon Sonuçları

8.1.1. X-Işını kırınım analiz sonuçları (XRD)

XRD kırınım desenleri temel karakterizasyon tekniği olması nedeni ile sentezlenen tüm nano Cs-TPA'lar için XRD analizi yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen diyagram Şekil 8.1'de verilmiştir.



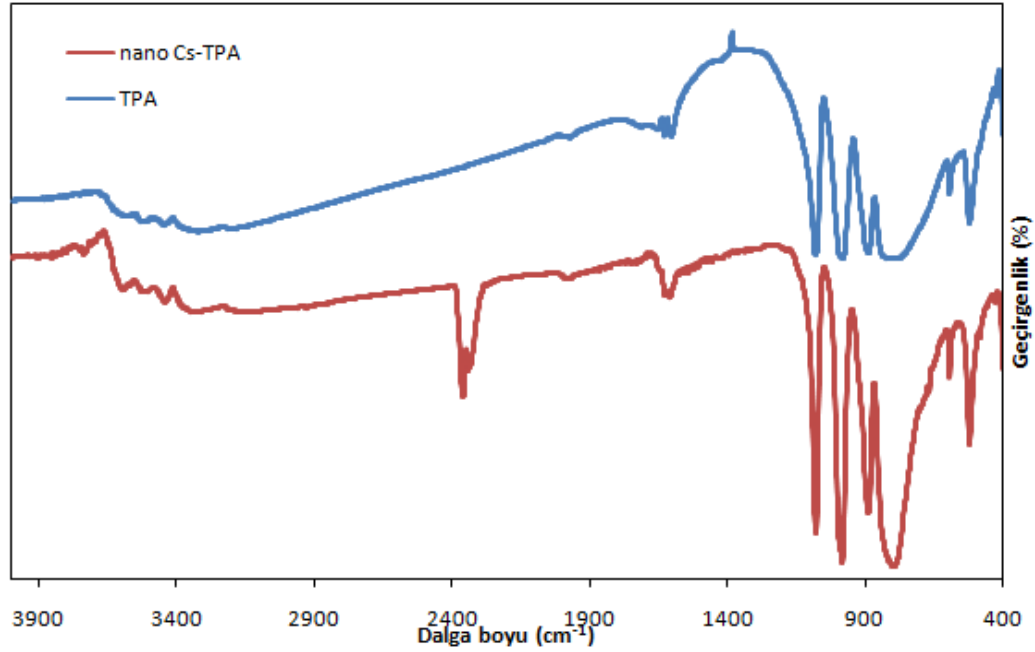
Şekil 8.1. Cs-TPA, nano Cs-TPA ve TPA katalizörlerinin XRD diyagramları

Sentezlenen tüm nano Cs-TPA'lar için XRD analizi yapılmıştır ve tüm nano Cs-TPA'lar için XRD diyagramları birbiri ile aynıdır. Bundan dolayı Şekil 8.1'de sentezlenen tek bir nano Cs-TPA ve TPA için $2\theta=5-80^\circ$ aralığındaki XRD diyagramları verilmiştir. Sentezlenen tüm nano Cs-TPA'lar TPA yapısının karakteristik çizgilerini ve TPA'nın kübik yapısını gösterir ve literatürdeki veriler ile uyumaktadır (Dias ve ark. 2004; Okuhara ve ark. 2000). Ayrıca, nano Cs-TPA katalizörleri Cs-TPA da olduğu gibi yaklaşık olarak 26° en yüksek piki vermektedir. Nano Cs-TPA'nın pikleri, TPA piklerine göre daha yüksek 2θ

değerlerine doğru hafifçe kaymıştır. Bunun nedeni, daha küçük Cs^{+1} iyonlarıyla yer değiştiren H_5O_2^{+} iyonları gibi birim hücrenin konsantrasyonudur. Sentezlenen tüm nano Cs-TPA'ların kristal boyutları XRD verileri kullanılarak hesaplanmıştır ve ortalama kristalit boyut 13 nm olarak bulunmuştur.

8.1.2. Fourier-Transform Infrared spektroskopisi analiz sonuçları (FT-IR)

Sentezlenen nano Cs-TPA bileşiklerinin yapısını incelemek amacı ile FT-IR analizleri yapılmıştır. Elde edilen FT-IR analiz sonuçları Şekil 8.2'de verilmiştir.



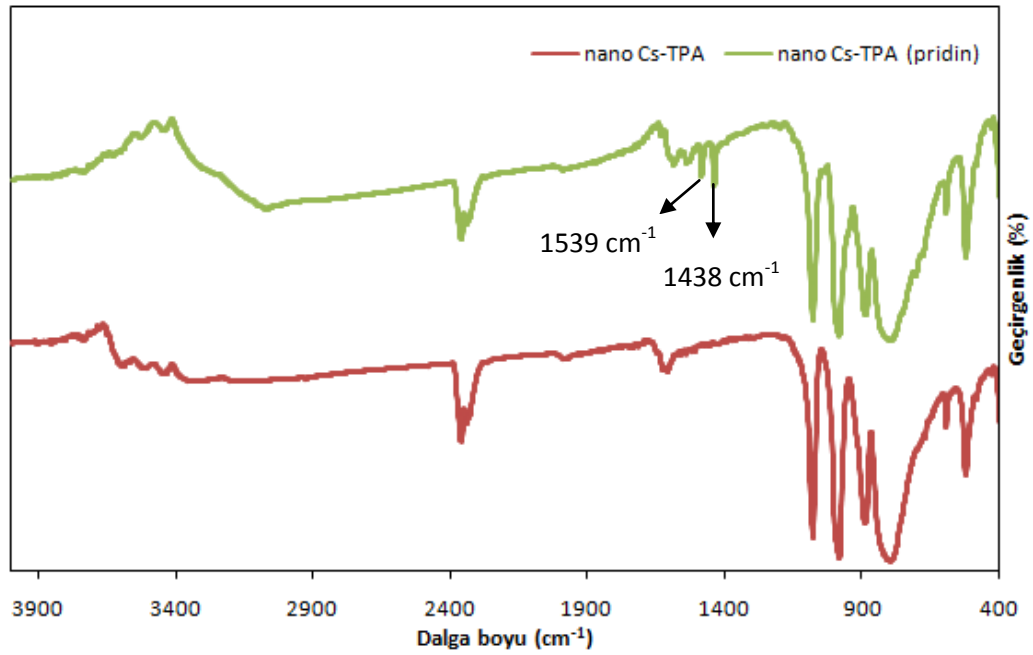
Şekil 8.2. Nano Cs-TPA ve TPA katalizörlerinin FT-IR spektrumları

FT-IR analizi ile sentezlenen nano Cs-TPA'ların temel yapısı Cs-TPA absorbans bantları karşılaştırılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Sentezlenen tüm nano Cs-TPA'lar için absorbans bantları aynıdır. Şekil 8.2'de sentezlenen tek bir nano Cs-TPA'nın FT-IR bantları görülmektedir. Elde edilen nano Cs-TPA'nın FT-IR bantları incelendiğinde, Keggin yapısının altı karakteristik piki, 1079 cm^{-1} (merkezi tetrahedraldaki P-O), 984 cm^{-1} (Keggin yapıdaki uç oksijen $\text{W}=\text{O}_f$), 889

cm^{-1} ve 797 cm^{-1} ($\text{W-O}_c\text{-W}$), 594 ve 523 cm^{-1} görülmektedir ve literatür ile uyum içerisinde (Dias ve ark. 2004; Choi ve ark. 2000; Essayem ve ark. 2001; Ghanbari-Siahkali ve ark. 2000; Zhao ve ark. 2009). Bununla birlikte, 992 ve 985 cm^{-1} da iki bileşik içine asidik form çatlaklarında $\text{W=O}_f=982 \text{ cm}^{-1}$ nın tipik titreşimleri gözlenmiştir. Bu, W=O bağının Cs^+ iyonlarıyla etkileşimini gösterir (Doğan ve ark. 2010). 1642 cm^{-1} deki bant ise su moleküllerinin O-H bağıdır.

8.1.3. Pridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR analizi ile asidite belirlenmesi

Sentezlenen tüm nano Cs-TPA'ların pridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR analizi yapılmıştır. Şekil 8.3'de tek bir nano Cs-TPA'nın FT-IR (pridin) spektrumu görülmektedir.

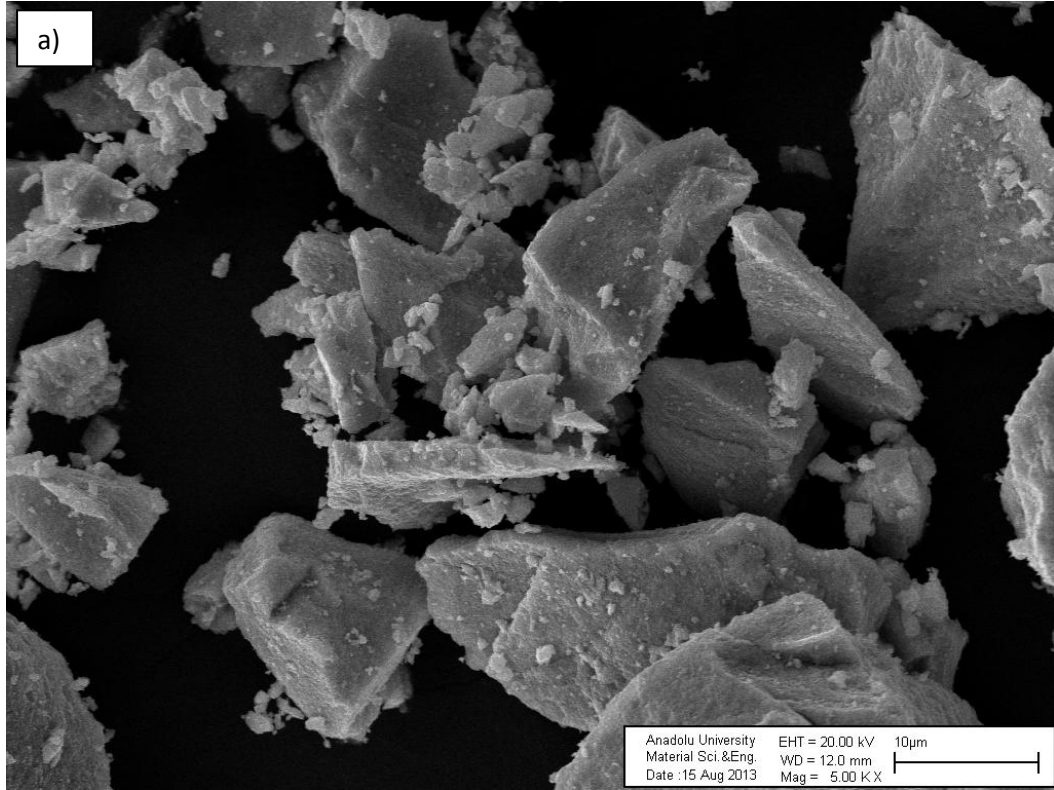


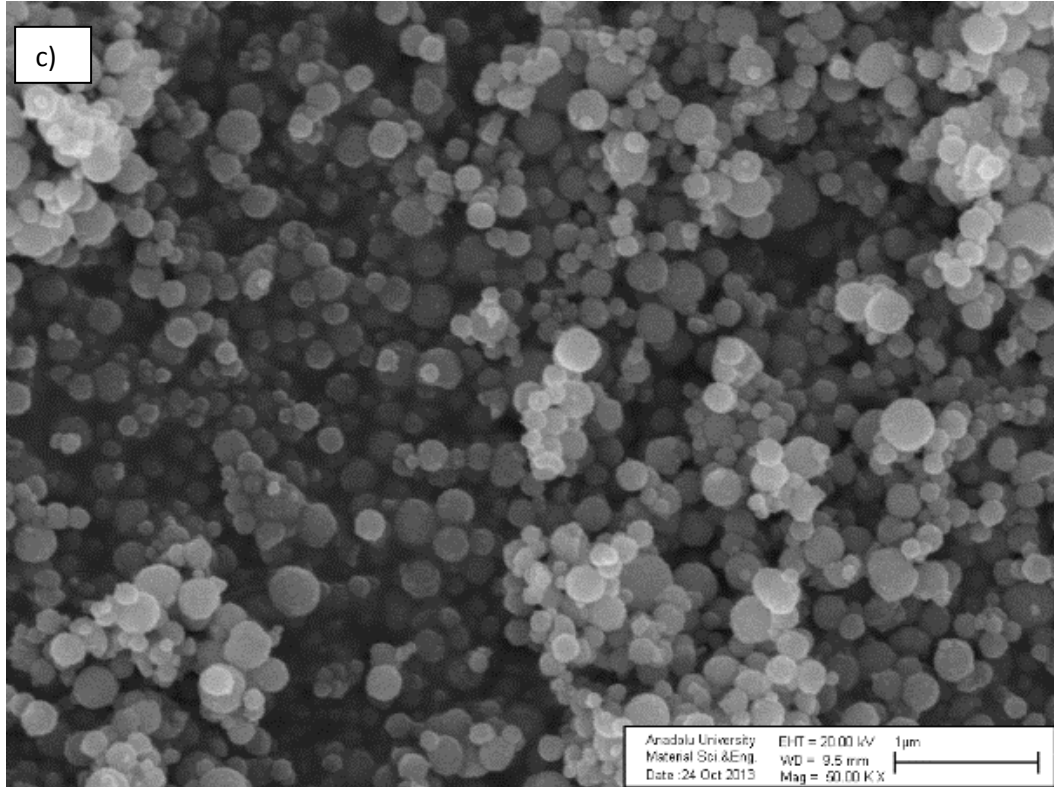
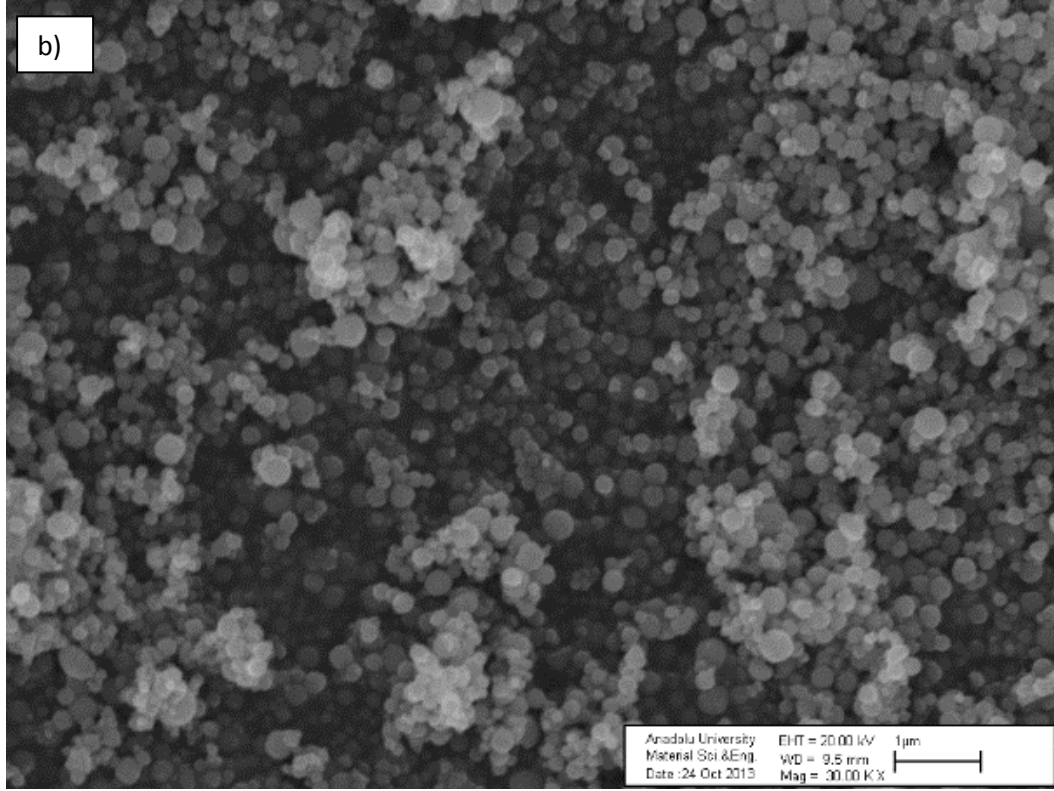
Şekil 8.3. Nano Cs-TPA ve nano Cs-TPA (pridin) katalizörlerinin FT-IR Spektrumları

Şekil 8.3 incelendiğinde nano Cs-TPA (pridin) bandında sırasıyla 1438 ve 1539 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler Lewis ve Brønsted asit bölgelerini göstermektedir (Akçay 2004; Wang ve ark. 2006; Reddy ve ark. 2007 ve Palomino ve ark. 2004).

8.1.4. Taramalı elektron mikroskobu analiz sonuçları (SEM)

Farklı genliklerde ve farklı sürelerde sentezlenen nano Cs-TPA'ların SEM görüntüleri çeşitli büyütmelerde 20 kV'da alınmıştır ve Şekil 8.4'de verilmiştir. Ayrıca nano Cs-TPA sentezinden önce sentezlenen Cs-TPA görüntüsü aşağıda verilmiştir.





Şekil 8.4. a) Cs-TPA b) A40T30 katalizörünün 30.00 KX ve c) A40T30 katalizörünün 50.00 KX büyütmelerinde SEM görüntüleri

SEM analizi tüm nano Cs-TPA'lar için yapılmıştır ve nano Cs-TPA'ların görüntüleri birbiri ile benzer olduğundan yukarıdaki şekilde seçilen tek bir nano Cs- TPA'nın 30.00 KX ve 50.00 KX büyütmelemlerde görüntüleri verilmiştir. Şekil 8.4 incelendiğinde, nano katalizörlerin SEM görüntüleri literatürle uyumlu olarak oldukça küresel bir yapıya sahiptir.

8.1.5. X-Işınları flüoresans analiz sonuçları (XRF)

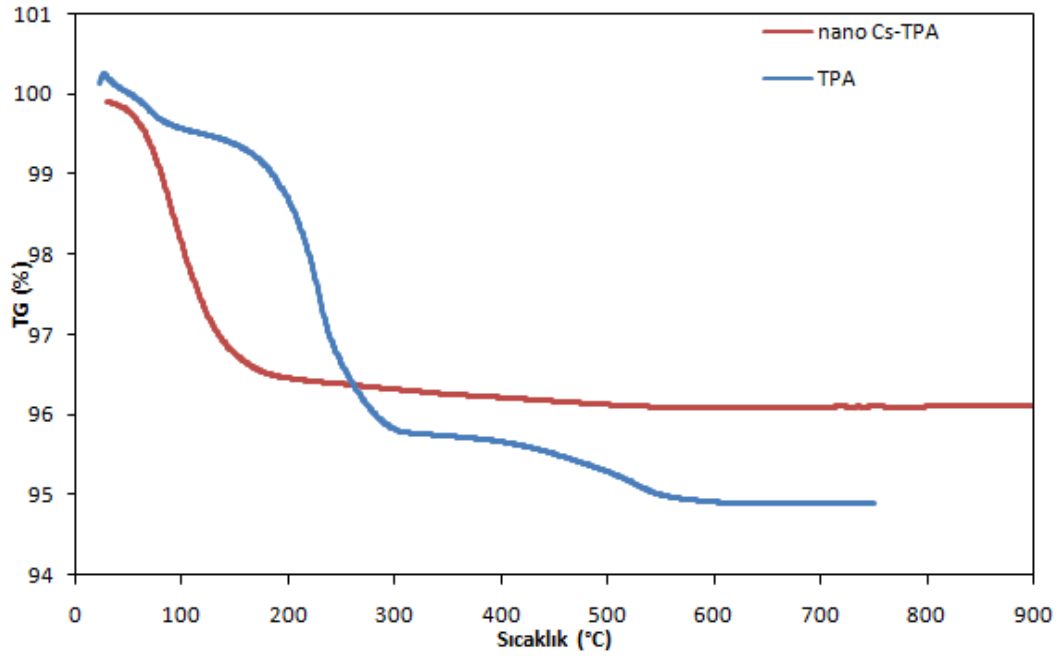
Sentezlenen nano Cs-TPA katalizörlerinde Cs-TPA'nın kimyasal yapısının koruduğunu göstermek için XRF analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre tüm sentezlenen nano Cs-TPA'ların W/Cs oranı 4,9 civarında bulunmuştur. Bu değer Cs-TPA'nın stokiometrik oranı olan 4,8 değerine oldukça yakındır.

Çizelge 8.1. Nano Cs-TPA katalizörünün XRF analiz sonuçları

Nano Cs-TPA Kimyasal Bileşimi		
Cs ₂ O	WO ₃	W/Cs
10,5210	86,3940	4,9

8.1.6. Termal Gravimetrik analiz sonuçları (TG)

Sentezlenen tüm nano Cs-TPA'lar için termal gravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. Analizlerin sonuçları Şekil 8.5'de verilmiştir.

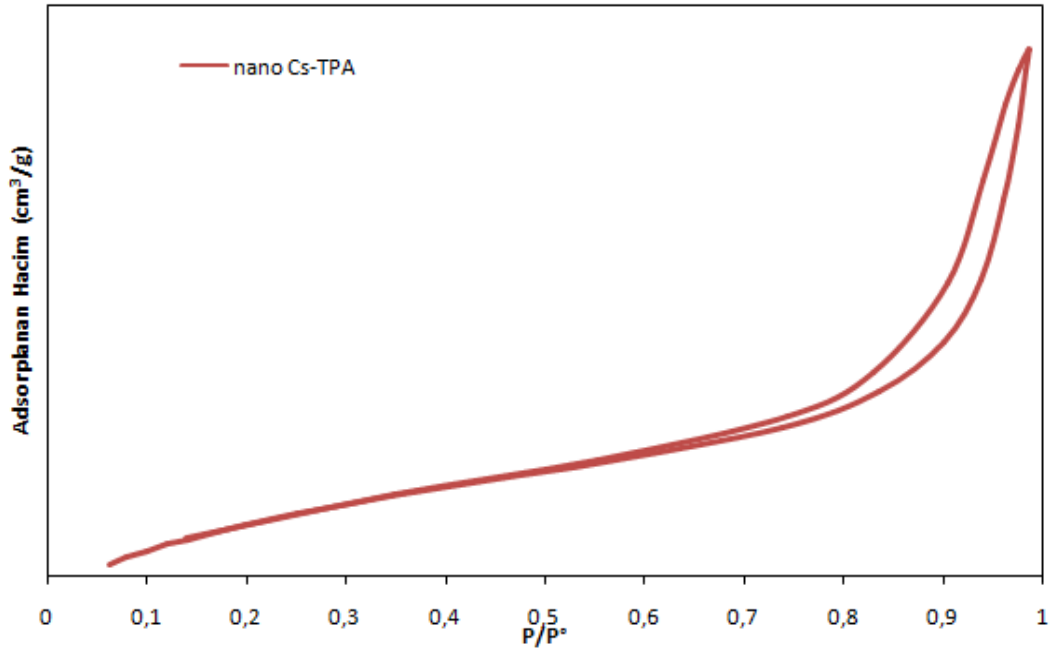


Şekil 8.5. Nano Cs-TPA ve TPA katalizörlerinin termal bozulma eğrileri

Sentezlenen tüm nano Cs-TPA'lar ve TPA için termal analiz yöntemleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tüm nano Cs-TPA'ların termal bozulma eğrileri aynı çıktığı için Şekil 8.5'de tek bir nano Cs-TPA'nın analizi verilmiştir. Şekil 8.5 incelendiğinde 12-tungstofosforik asit 300 °C'nin altında %4 serbest ve adsorbe edilen su kaybı göstermiştir. 700 °C ye kadar %1 kütle kaybı göstermiştir. Bu kayıp, 12-tungstofosforik asidin asidik protonları ve yapısında bulunan oksijen atomu ile olan tepkime sonucu WO_3 ve PO_x bileşikleri açığa çıkmasına bağlıdır (Bhorodwaj ve ark. 2010). Sentezlenen tüm nano Cs-TPA'lar, serbest ve adsorbe edilen su kaybını gösteren 200 °C aşağısında kütle kaybı göstermiştir. 200-900°C sıcaklık arasında kimyasal kararlılıkları sayesinde nano Cs-TPA'nın hiç kütle kaybı yoktur. Bu kimyasal kararlılık, tüm nano Cs-TPA'ların yapısının bozulmadığını ve başarıyla sentezlendiğini göstermiştir (Doğan ve ark. 2010).

8.1.7. N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi analizi sonuçları (BET)

Farklı genliklerde ve farklı sürelerde sentezlenen tüm nano Cs-TPA katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon analizi yapılmıştır. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 8.6'da verilmiştir.



Şekil 8.6. Nano Cs-TPA katalizörünün N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi

Tüm nano Cs-TPA katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi birbiri ile aynıdır. Şekil 8.6’da tek bir nano Cs-TPA katalizörünün N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. Şekil 8.6’daki nano Cs-TPA katalizörünün N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm şekilleri incelendiğinde, nano Cs-TPA’nın IUPAC sınıflandırmasına göre IV. tip izoterm ve H3 histerisinin elde edildiği görülmektedir. IV. tip izoterm yapısında mezo ve mikro gözenekler içeren katılara ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermidir. Ayrıca bu katalizör için $P/P_0 > 0,9$ bölgesinde adsorplanan hacimde bir artış görülmüştür ve bu bulgu katalizörde makro-gözeneklilik (parçacıklar arası boşluklar) bulunduğunu göstermektedir. (Okuhara ve ark. 1996).

N₂ adsorpsiyon analiz sonucuna göre bulunan yüzey alanları Çizelge 8.2 ve gözenek hacimleri Çizelge 8.3’de verilmiştir.

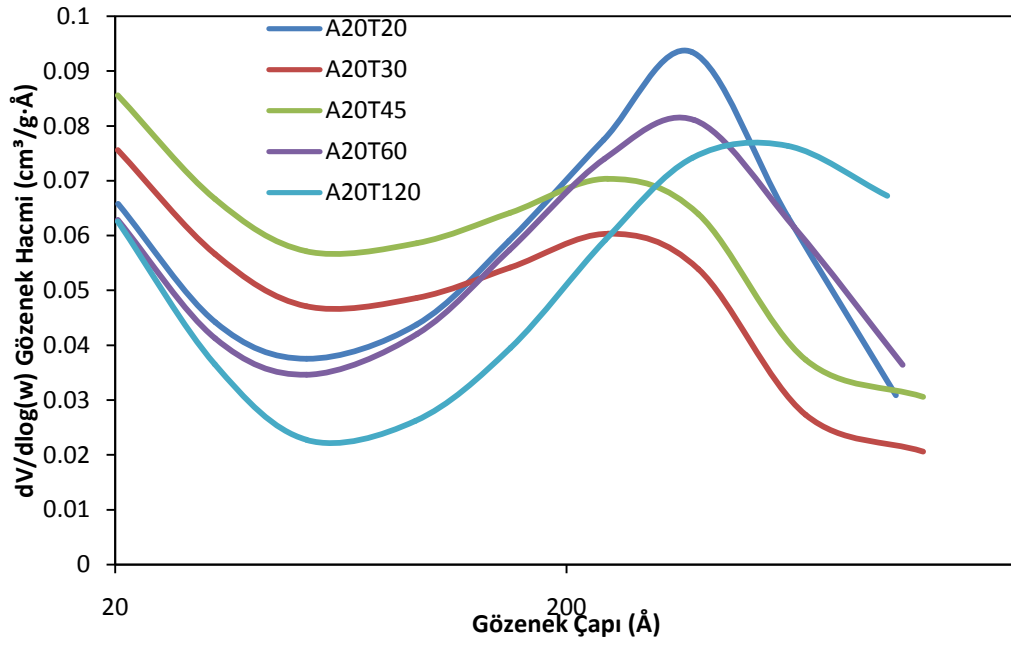
Çizelge 8.2. Farklı genlik ve sürelerde sentezlenen nano Cs-TPA katalizörlerinin BET yüzey alanları

	Bet Yüzey Alanları (m ² / g)			
Ultrason Süresi (dak.)	Genlik			
	%20	%40	%60	%80
20	70,01	60,05	60,41	70,04
30	69,63	65,82	61,67	47,74
45	76,12	63,43	74,32	66,42
60	67,20	66,17	58,73	44,94
120	63,06	59,51	56,94	45,55

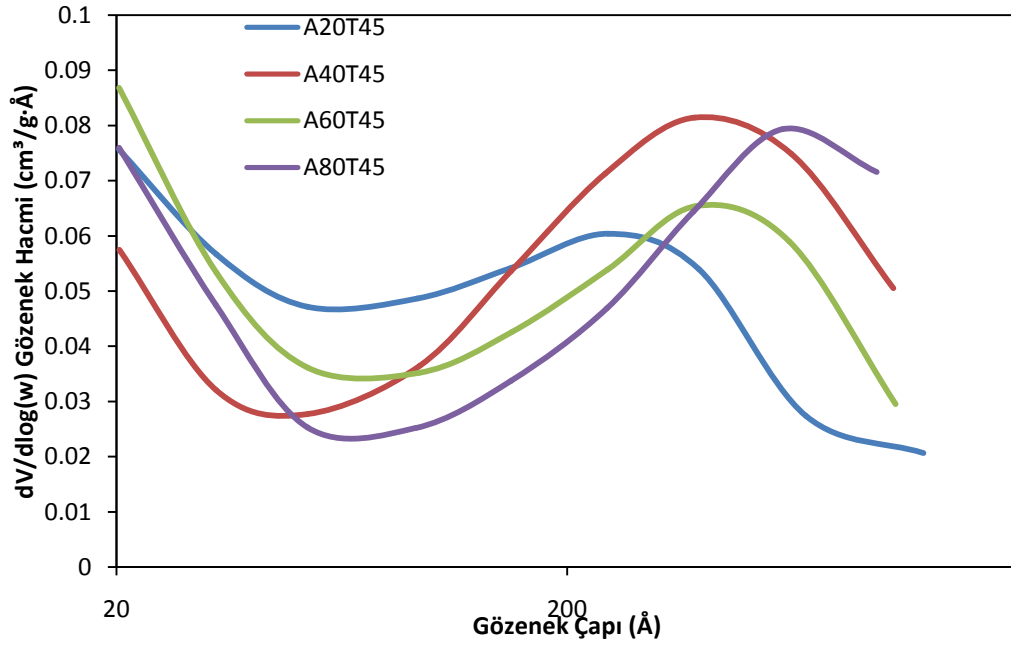
Çizelge 8.3. Farklı genlik ve sürelerde sentezlenen nano Cs-TPA katalizörlerinin gözenek hacmi değerleri

	Gözenek Hacmi V _{BJH} (cm ³ /g)							
Süre (dak.)	Genlik				Genlik			
	%20	%40	%60	%80	%20	%40	%60	%80
	V _{BJH} (mezo)	V _{BJH} (makro)	V _{BJH} (mezo)	V _{BJH} (makro)	V _{BJH} (mezo)	V _{BJH} (makro)	V _{BJH} (mezo)	V _{BJH} (makro)
20	0,088 %80	0,022 %20	0,068 %69	0,031 %31	0,081 %78	0,023 %22	0,086 %74	0,031 %26
30	0,082 %73	0,030 %27	0,081 %72	0,031 %28	0,074 %71	0,030 %29	0,049 %65	0,026 %35
45	0,085 %82	0,011 %11	0,075 %73	0,028 %27	0,078 %79	0,021 %21	0,066 %65	0,036 %35
60	0,083 %79	0,022 %21	0,079 %83	0,016 %17	0,074 %72	0,028 %28	0,036 %57	0,027 %43
120	0,067 %67	0,033 %33	0,055 %71	0,022 %29	0,037 %62	0,023 %38	0,044 %63	0,026 %37

Nano katalizörlerin yüzey alanları, gözenek çapları ve gözenek hacimleri incelendiğinde farklı genliklerde ve sürelerde sentezlenen nano Cs-TPA'ların ortalama gözenek çapı, gözenek hacmi, yüzey alanları farklı çıkmıştır. Sentezlenen nano katalizörlerde ultrason süresinin ve ultrason genliğinin doğrusal bir etkisi olmamıştır. Tüm genliklerde ya da tüm sürelerde farklı sonuçlar doğurmuştur.



Şekil 8.7. Aynı genlikte farklı sürelerde sentezlenen nano Cs-TPA katalizörlerinin gözenek çapı dağılımları



Şekil 8.8. Aynı sürede farklı genliklerde sentezlenen nano Cs-TPA katalizörlerinin gözenek çapı dağılımları

Nano boyutlarda sentezlenen Cs-TPA'ların gözenek dağılımı geniş aralıklara sahiptir. Daha önceki çalışmamızda elde edilen Cs-TPA'nın yüzey alanı $96.80 \text{ m}^2 / \text{g}$, gözenek çapı 40.01 Å ve gözenek hacmi de $0.102 \text{ cm}^3/\text{g}$ çıkmıştır. Yukarıdaki gözenek hacimlerinden de anlaşılabileceği gibi nano Cs-TPA'ların makro gözenek yüzdeleri yüksektir yani oldukça gözeneksiz bir yapıya sahip olduğu ortaya çıkmıştır ve bu sebeple yüzey alanı Cs-TPA'dan düşüktür. Literatürü incelediğimizde ultrason yöntemi ile nano boyutlarda sentezlenen Cs-TPA sentezi için tek bir çalışmada vardır. Bu çalışmada nano Cs-TPA'nın yüzey alanı $49.16 \text{ m}^2/\text{g}$ bulunmuştur ve gözenekliliği araştırılmamıştır. Farklı sürelerde ve farklı genliklerde sentezlenen tüm nano Cs-TPA katalizörlerinin yüzey alanları literatürdeki çalışmada sentezlenen nano Cs-TPA'dan yaklaşık 2 kat daha fazladır.

8.1.8. Parçacık boyutu hesap sonuçları

Farklı genliklerde ve sürelerde sentezlenen tüm nano Cs-TPA'ların parçacık boyutları BET sonuçlarından alınan yüzey alanlarından $d=6000/p.SA$ denklemiyle hesaplanmıştır. Denklemden Cs-TPA yoğunluğu literatürde de yer

aldığı gibi sabit kafes ve molekül ağırlığından hesaplanmış ve $\rho=6,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur (Nakato ve ark. 1998; Okuhara ve ark. 2000). Çizelge 8.4’de hesaplanan parçacık boyutları verilmiştir.

Çizelge 8.4. Farklı genlik ve sürede sentezlenen nano Cs-TPA’ların parçacık boyutları

	Parçacık Boyutu (nm)			
	Genlik			
Ultrason Süresi (dak.)	%20	%40	%60	%80
20	13,39	15,61	15,52	13,38
30	13,46	14,24	15,20	19,64
45	12,31	14,78	12,61	14,11
60	13,95	14,17	15,96	20,86
120	14,87	15,75	16,46	20,58

Yukarıda görüldüğü gibi hesaplanan parçacık boyutları yaklaşık olarak aynı çıkmıştır. Çizelge 8.4’de görüldüğü gibi parçacık boyutları 12-20 nm arasında değişmektedir. Tezin amacı olan nano katalizör sentezi başarıyla gerçekleştirilmiş ve Cs-TPA’lar nano boyutlarda elde edilmiştir. Ancak ultrason süresinin ve ultrason genliğinin nano Cs-TPA boyutu üzerinde fazla bir etkisi olmamıştır. Katalizörün boyutu üzerinde ultrason süresinin ya da ultrason genliğinin doğrusal bir sonucu yoktur. Farklılıklar çok az da olsa en küçük boyutlarda sentezlenen nano Cs-TPA % 20 genlikte ve 45 dak. ultrason süresinde sentezlenen katalizördür. Ayrıca parçacık boyutu ve kristal boyutunun yaklaşık olarak aynı çıkması sentezlenen nano katalizörlerin tek bir kristalden oluştuğunu göstermektedir.

8.1.9. Parçacık Boyutuna Etki Eden Parametreler

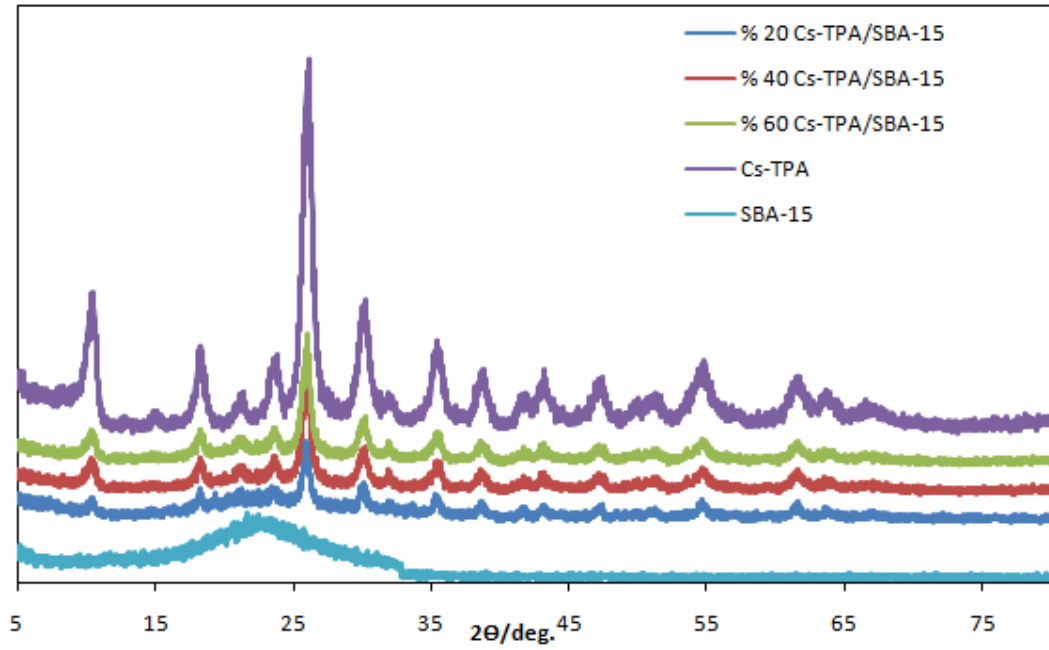
Ultrason yardımı ile nano katalizör sentezinde frekans, genlik ve sürenin parçacık boyutu üzerinde etkisi vardır. Literatürdeki sonokimya ile ilgili çalışmalar incelendiğinde genellikle 20 kHz frekansında çalışıldığı görülmektedir (Ghows ve ark. 2011; Franco ve ark. 2007; Nguyen ve ark. 2011; Okay ve ark. 2013). Yüksek frekanslarda parçacık boyutunun küçülmediği görülmüştür. Bu sebeple tüm katalizörlerin sentezinde frekans değiştirilmemiş, 20 kHz frekansa sahip ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır.

Ultrason süresi ve genliğinin parçacık boyutuna etkisini incelemek için her bir farklı sürede farklı genliklerde sentez yapılmıştır. Çizelge 8.5’de yüzey alanından hesaplanan parçacık boyutu verileri görülmektedir. Çizelge 8.5’de görüldüğü gibi ultrason genliği ile parçacık boyutu arasında doğrusal bir ilişki yoktur. Literatürde farklı nano malzemelerin ultrason ile sentezi çalışmalarında da ultrason süresi ve genliğinin parçacık boyutuna olan etkisi incelenmiştir (Nguyen ve ark 2011; Patel ve ark. 2014; Salavati-Niasari ve ark. 2014; Hui ve ark. 2014). Bu çalışmalarda da genlik ve sürenin parçacık boyutu üzerinde doğrusal bir etkisi gösterilememiştir.

8.2. Cs-TPA/SBA-15 Katalizörleri için Karakterizasyon Sonuçları

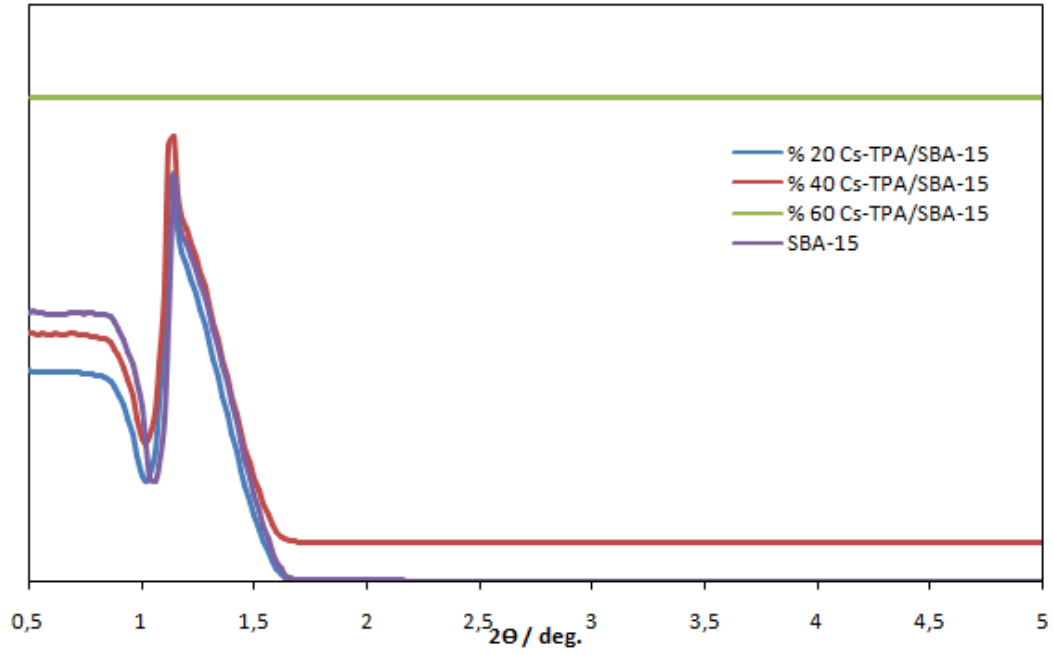
8.2.1. X-Işını kırınım analiz sonuçları (XRD)

XRD kırınım desenleri temel karakterizasyon tekniği olması nedeni ile sentezlenen Cs-TPA/SBA-15 ve SBA-15 katalizörleri için XRD analizi yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen diyagramlar Şekil 8.9 ve Şekil 8.10'da verilmiştir.



Şekil 8.9. SBA-15, Cs-TPA, % 20, % 40 ve % 60 Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinin geniş aralık XRD diyagramları

Sentezlenen çeşitli yüklemelerdeki Cs-TPA/SBA-15 katalizörleri ve SBA-15 katalizörü için $2\theta=5-80^\circ$ geniş aralıkta ve $0,5-5^\circ$ kısa aralıkta XRD analizi yapılmıştır. Şekil 8.9'da görüldüğü gibi Cs-TPA/SBA-15 katalizörleri, Cs-TPA yapısının karakteristik çizgilerini ve TPA'nın kübik yapısını göstermektedir. Destekli katalizörlerin Şekil 8.9'da gösterilen XRD spektrumları, Cs-TPA tuzunun varlığını açıkça göstermektedir. Cs-TPA/SBA-15 katalizörleri Cs-TPA da olduğu gibi yaklaşık olarak 26° en yüksek piki vermektedir.

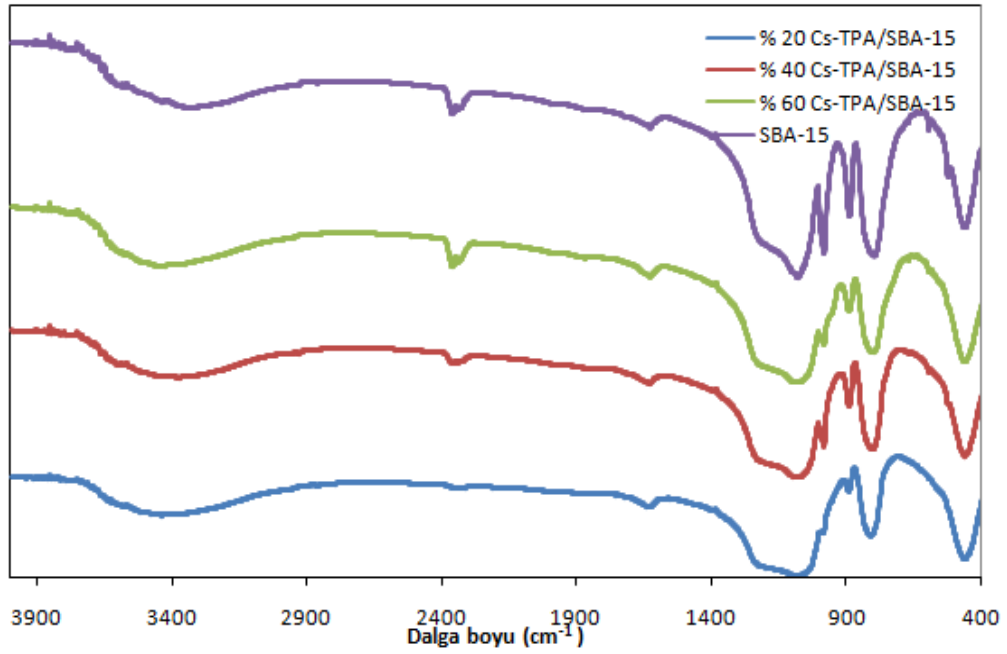


Şekil 8.10. % 20, % 40, % 60 Cs-TPA/SBA-15 ve SBA-15 katalizörlerinin kısa aralık XRD diyagramları

Şekil 8.10 incelendiğinde, % 20 ve % 40 Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinde düzgün mezo gözenekli SBA-15 katalizörünün 2-D altıgen ($p6$ mm) yapısının korunduğu, SBA-15'in karakteristik pikinin bu katalizörlerde de var olduğu görülmektedir (Sheng ve ark. 2014). Ancak % 60 Cs-TPA/SBA-15 katalizöründe SBA-15 ana pikine rastlanmamıştır. Bu sonuçtan anlaşılabileceği gibi, % 60 yükleme yapılırken SBA-15'in yapısı bozulmuştur. Ayrıca, Cs-TPA/SBA-15'deki Cs-TPA kristallerinin boyutları XRD verileri kullanılarak hesaplanmıştır ve 7 nm olarak bulunmuştur. XRD sonuçlarından anlaşılabileceği gibi SBA-15 destekli Cs-TPA katalizörü tanımlanan deneysel şartlara göre başarıyla sentezlenmiştir.

8.2.2. Fourier-Transform Infrared spektroskopisi analiz sonuçları (FT-IR)

Sentezlenen çeşitli yüklemelerdeki Cs-TPA/SBA-15 bileşiklerinin yapısını incelemek amacı ile FT-IR analizleri yapılmıştır. Elde edilen FT-IR analiz sonuçları Şekil 8.11’ de verilmiştir.



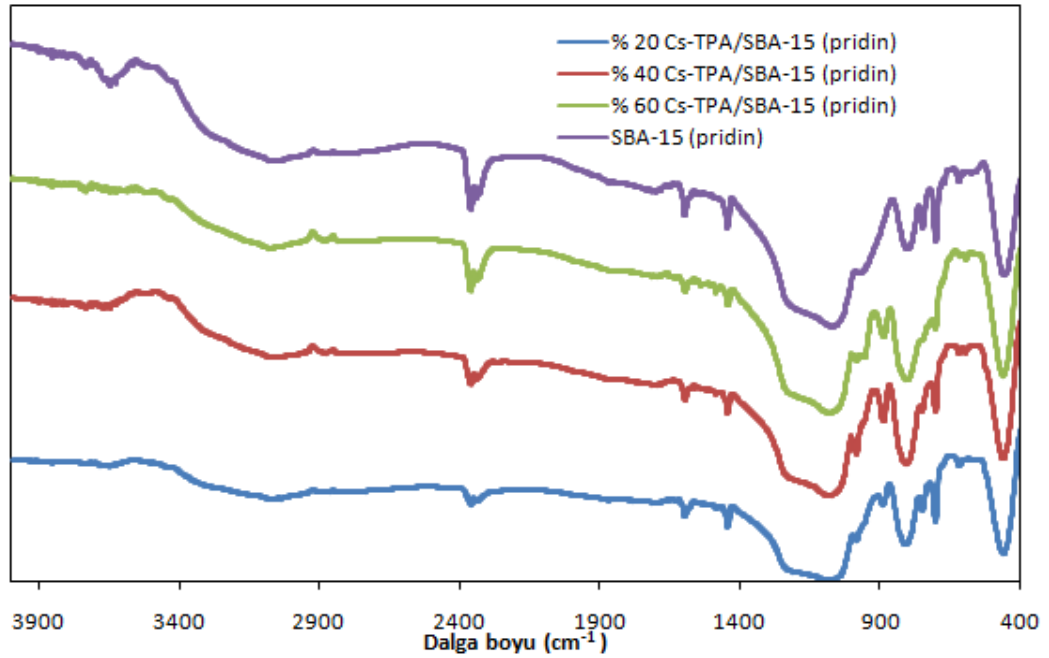
Şekil 8.11. % 20, % 40, % 60 Cs-TPA/SBA-15 ve SBA-15 katalizörlerinin FT-IR spektrumları

FT-IR analizi Keggin yapı heteropoli anyonların temel karakterizasyon tekniklerinden biridir. FT-IR analizi ile sentezlenen Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinin temel yapısı SBA-15 ve Cs-TPA absorbans bantları ile karşılaştırılarak açıklanmıştır. Şekil 8.11 incelendiğinde, çeşitli yüklemelerde sentezlenen tüm Cs-TPA/SBA-15’ler için absorbans bantları benzerdir. % 20, % 40 ve % 60 yüklemelerindeki katalizörlerin FT-IR spektrumlarında, Cs-TPA’nın karakteristik bantları (1082 cm⁻¹, 985 cm⁻¹, 891 cm⁻¹, 810 cm⁻¹) görülmüştür. Bu Keggin yapısının korunduğunu açıkça göstermiştir. Ayrıca, TPA’nın 700 cm⁻¹ dalga boyunun altındaki bantları, SBA-15 ile desteklendiğinde TPA’nın yoğunluğunun azalması yüzünden görülmemiştir (Dong ve ark. 2013). 1642 cm⁻¹ deki bant ise su moleküllerinin O-H bağıdır. Bununla birlikte, bu malzemeler,

3450 cm^{-1} de O-H silanol grup genişleme titreşim moduyla ilgili olan güçlü bir bant gösterir.

8.2.3. Pridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR analizi ile asidite belirlenmesi

Sentezlenen tüm Cs-TPA/SBA-15 katalizörleri ve SBA-15 katalizörü için Bronsted ve Levis asitliğini belirlemek amacıyla pridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR analizi yapılmıştır. Şekil 8.12’de Cs-TPA/SBA-15 ve SBA-15 için FT-IR (pridin) spektrumu görülmektedir.

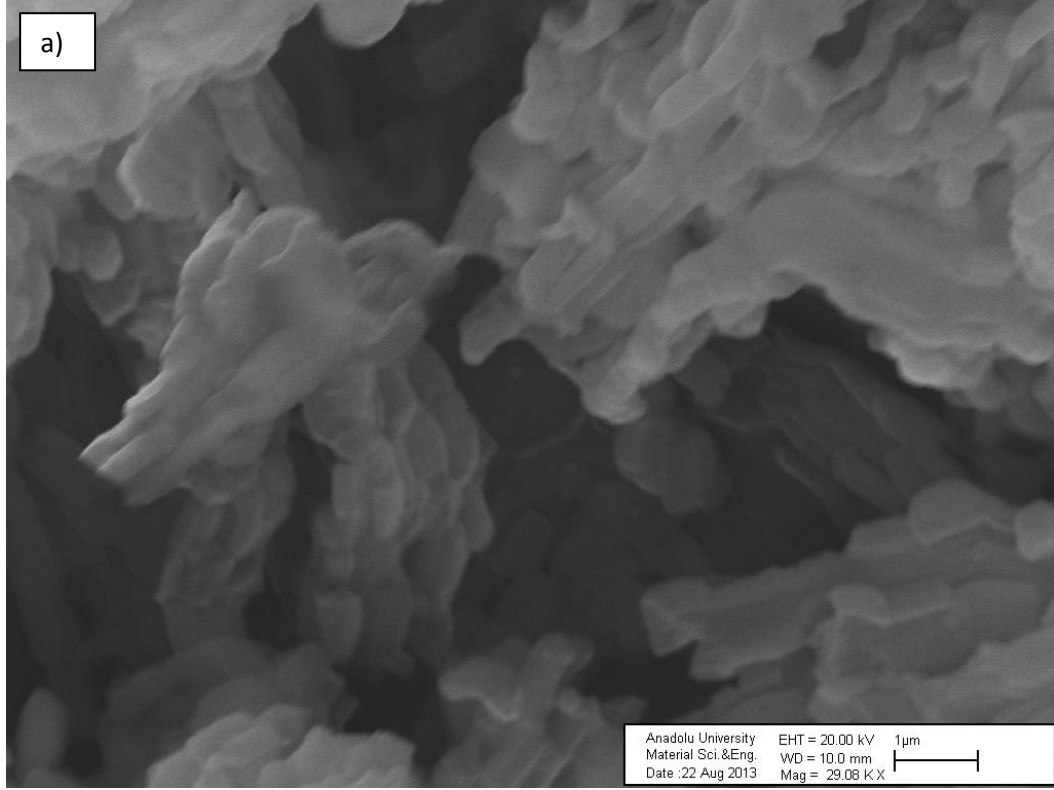


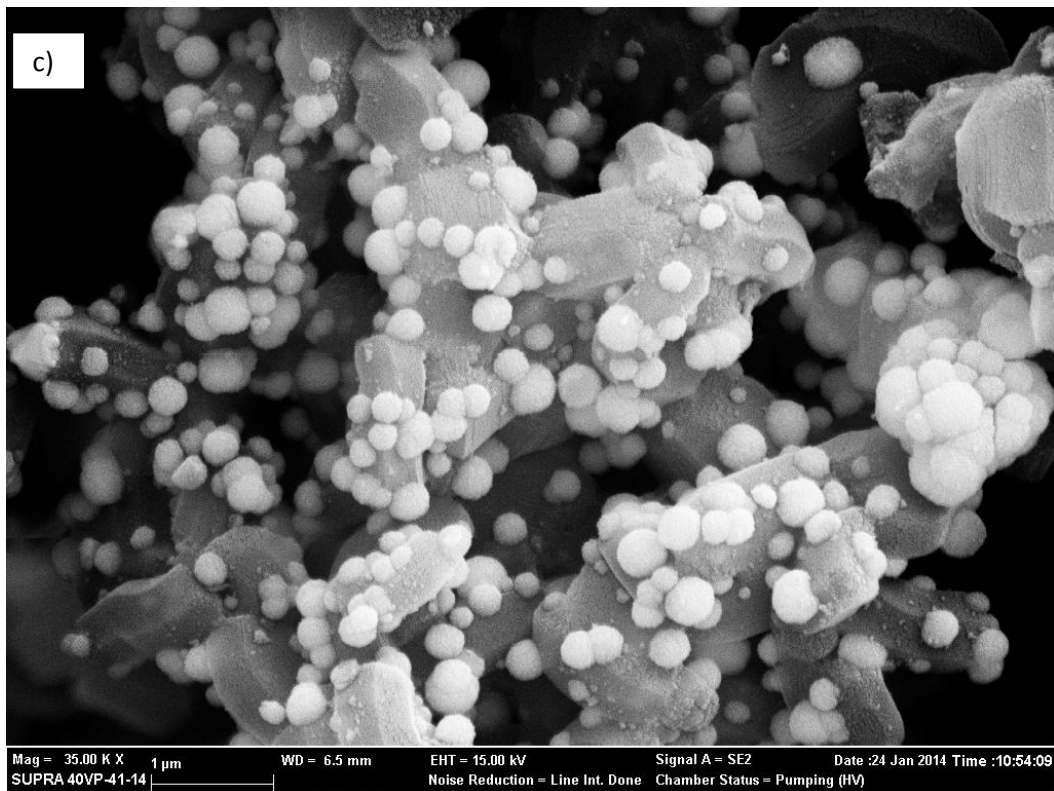
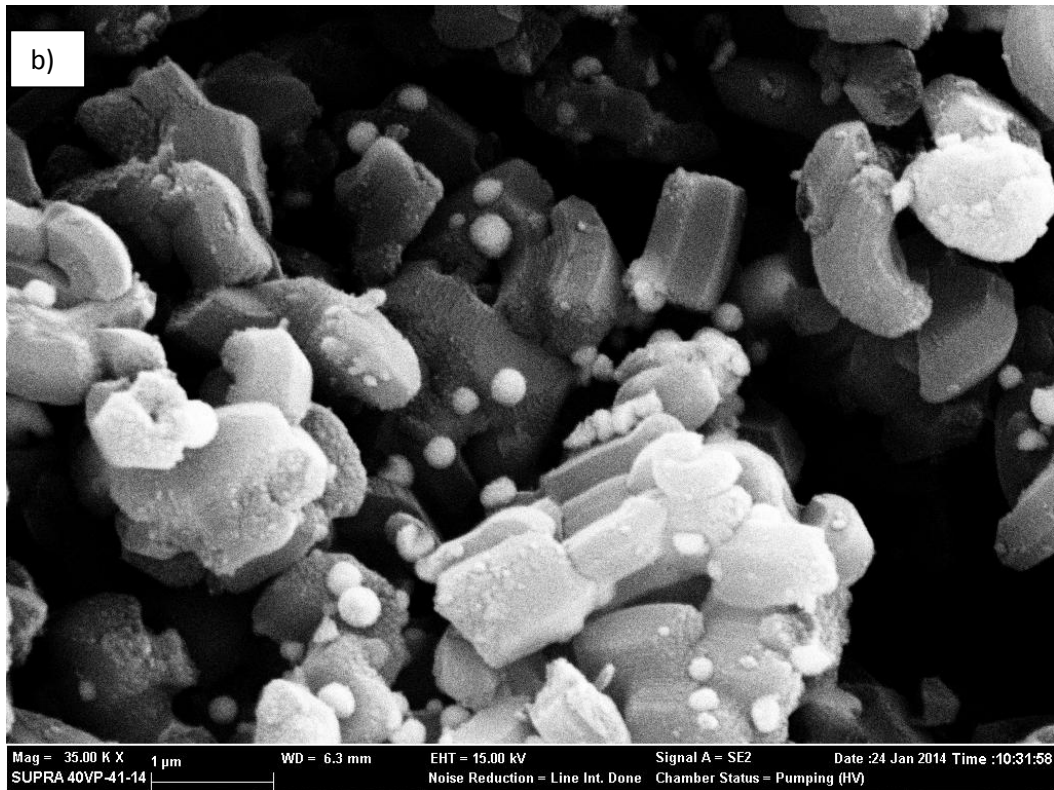
Şekil 8.12. % 20, % 40, % 60 Cs-TPA/SBA-15 (pridin) ve SBA-15 (pridin) katalizörlerinin FT-IR spektrumları

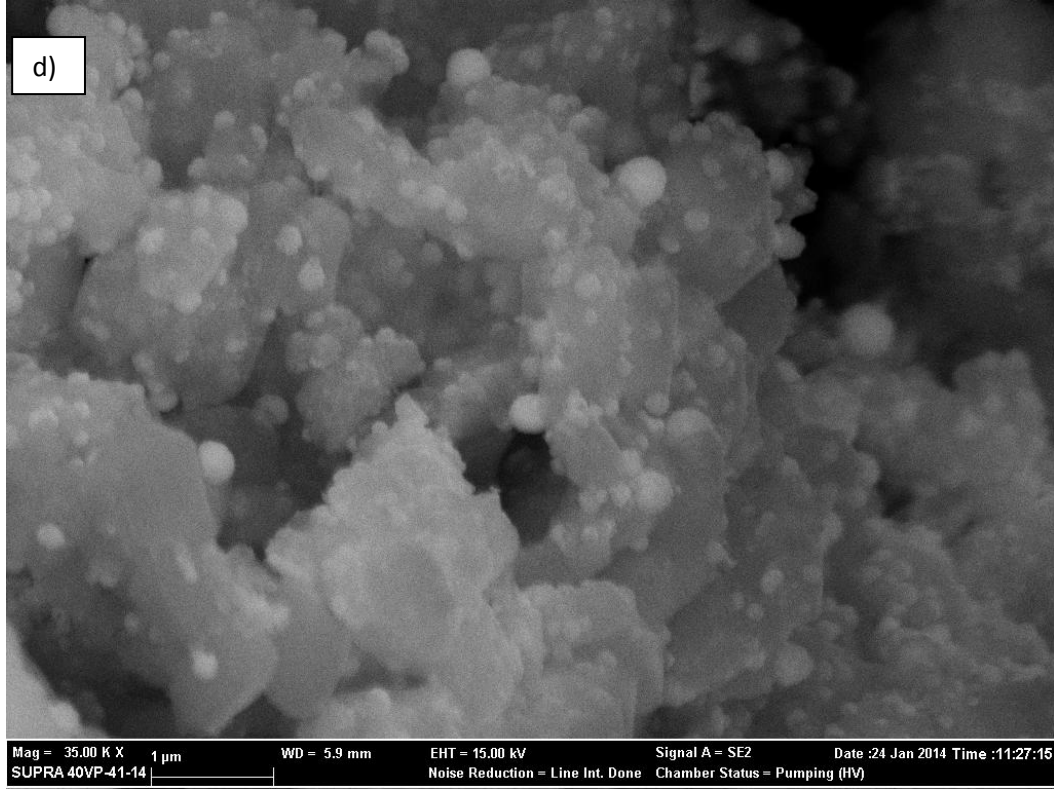
Şekil 8.12 incelendiğinde % 20, % 40, % 60 Cs-TPA/SBA-15 (pridin) ve SBA-15 (pridin) katalizörlerinin bandında yaklaşık 1445 ve 1596 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler sırasıyla Lewis ve Brønsted asit bölgelerini göstermektedir (Akçay 2004; Wang ve ark. 2006; Reddy ve ark. 2007 ve Palomino ve ark. 2004).

8.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

% 20, % 40 ve % 60 yüklemelerinde sentezlenen Cs-TPA/SBA-15 ve SBA-15 katalizörlerinin SEM görüntüleri 15 kV’da alınmıştır ve Şekil 8.13’de verilmiştir.







Şekil 8.13. a) SBA-15 b) % 20 Cs-TPA/SBA-15 c) % 40 Cs-TPA/SBA-15 ve d) % 60 Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinin 35.00 KX büyütmelerinde SEM görüntüleri

SEM analizi, çeşitli yüklemelerde Cs-TPA/SBA-15'ler ve SBA-15 katalizörleri için yapılmıştır ve SEM fotoğrafları Şekil 8.13'de verilmiştir. Literatürde, mezo gözenekli SBA-15 destek malzemelerinin dokusal biçimi bir araya gelmiş iplikler olarak verilmiştir. Bu çalışmada sentezlenen SBA-15 destek malzemesinin SEM fotoğrafı incelendiğinde istenildiği gibi bir araya gelmiş ipliksi yapının olduğu görülmektedir. Destekli katalizörlerin SEM görüntüleri ise küresel yapıdaki Cs-TPA'nın ipliksi yapıdaki SBA-15 içine dağıldığını göstermektedir. Yüzde miktarı arttıkça Cs-TPA'nın küresel yapısının daha fazla olduğu görülmektedir. Şekiller incelendiğinde, SBA-15 karakteristik yapısının kısmen korunduğu görülmektedir. Cs-TPA katalizörünün SBA-15 destek malzemesine yüklenme miktarı arttıkça ipliksi yapının kısaldığı ve yapının bozulduğu görülmektedir. Bu yapı bozulması en yoğun olarak % 60 yüklemede gözlenmiştir. SEM görüntüleri, XRD sonuçlarını desteklemekte ve % 60 yüklemede SBA-15'in yapısının bozulduğu görülmektedir.

8.2.5. X-Işınları flüoresans analiz sonuçları (XRF)

% 20, % 40 ve % 60 yüklemedeki katalizörlerin kimyasal bileşimi ise XRF analizi ile belirlenmiştir ve analiz sonuçları Çizelge 8.6’de verilmiştir.

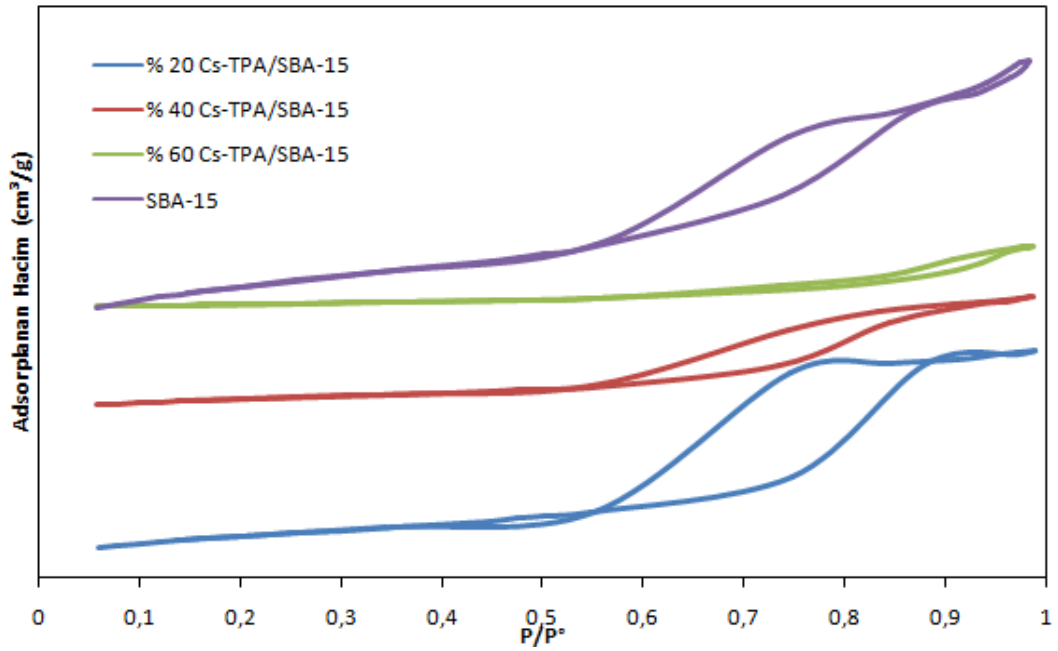
Çizelge 8.5. % 20, % 40 ve % 60 yüklemelerinde Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinin XRF analiz sonuçları

Yükleme Yüzdesi	Cs ₂ O	WO ₃	SiO ₂	W/Cs	Hesaplanan Yükleme Yüzdesi
% 20	2,3987	19,2465	77,0341	4,88	% 22
% 40	4,5679	36,9688	57,0710	4,92	% 43
% 60	6,5102	54,7042	38,9496	5,10	% 62

Sentezlenen Cs-TPA/SBA-15’lerde Cs-TPA’nın kimyasal yapısının koruduğunu ve yüzde miktarını kanıtlamak için XRF analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre tüm sentezlenen Cs-TPA/SBA-15’lerin W/Cs oranı ve yükleme yüzdeleri Çizelge 8.5’da verilmiştir. W/Cs oranı Cs-TPA’nın stokiometrik oranı olan 4,8 değerine oldukça yakındır. Ayrıca yükleme esnasında kullandığımız Cs₂CO₃ ve TPA miktarlarından teorik olarak hesaplanan % 20, % 40 ve % 60 yüklemeleri XRF analizi ile hesaplanan sonuçlarla örtüşmektedir.

8.2.6. N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi analizi sonuçları (BET)

Çeşitli yüklemelerde sentezlenen tüm Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon analizi yapılmıştır. Malzemelerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 8.14’de verilmiştir.



Şekil 8.14. % 20, % 40, % 60 Cs-TPA/SBA-15 ve SBA-15 katalizörlerinin N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermeleri

Şekil 8.14’de Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri verilmiştir. Şekil 8.14’de Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm şekilleri incelendiğinde, P/P_0 0,6-0,8 aralığında SBA-15, % 20 Cs-TPA/SBA-15 ve % 40 Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinin basamak yüksekliğinin düzgün bir şekilde olduğu görülmektedir. Tüm katalizörlerin IUPAC tarafından tanımlanan mikro ve mezo gözenekliliği ifade eden “yatık S” şeklindeki IV. tip izotermelerin ve H1 histerisinin elde edildiği görülmektedir. SBA-15, % 20 ve % 40 yüklemesindeki katalizörler için yüksek basınç değerlerinde makro gözenekliliği ifade eden yükselme olmadığı görülmüştür. Ayrıca grafikte, düşük basınç değerlerinde ($P/P_0 < 0,05$) absorplanan azot miktarında önemli bir artış gözlenmektedir, bu durum SBA-15’in yüzeyinde düzensiz mikropor gözeneklerin oluşumunu ifade etmektedir. % 60 yüklemede ise histerisin H3 olarak değiştiği görülmektedir. Ayrıca, diğerlerinden farklı olarak % 60 Cs-TPA/SBA-15 katalizöründe $P/P_0 > 0,9$ bölgesinde adsorplanan hacimde bir artış görülmüştür ve bu bulgu katalizörde makro-gözeneklilik (parçacıklar arası

boşluklar) bulunduğunu göstermektedir. Yükleme miktarları arttıkça histeris bölgelerinin daraldığı görülmektedir. Histeris aralığı geniş olan katalizörlerde genellikle daha büyük yüzey alanı elde edilir ve yüzey alanının büyük olması daha iyi aktivite elde edileceğinin bir işaretidir

N₂ adsorpsiyon analiz sonucuna göre bulunan ortalama gözenek çapları, gözenek hacimleri ve yüzey alanları Çizelge 8.6’da verilmiştir

Çizelge 8.6. % 20, % 40 ve % 60 yüklemelerinde Cs-TPA/SBA-15 ve SBA-15 katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon analiz sonuçları

Numune Adı	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı d _{BJH} (Å)	Gözenek Hacmi V _{BJH} (cm ³ /g)
SBA-15	511	66,7	0,96
% 20 yükleme	252	84,5	0,74
% 40 yükleme	144	89,8	0,41
% 60 yükleme	65	114,19	0,22

Çizelge 8.6 incelendiğinde, SBA-15’in literatürdeki verilerle uyduğu görülmektedir. Yükleme oranları arttıkça, BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri azalmış, gözenek çapları artmıştır. Bu durum; Cs-TPA molekülünün por çapının (~28 Å) SBA-15 gözenek çapından (~66 Å) küçük olması ve SBA-15 gözeneklerinin iç duvarının yüklenen Cs-TPA moleküllerince bloke edilmesiyle açıklanır. Yapıya SBA-15 eklenmesi sonucu gözeneklerin azalması beklenmekte ve bu durum yüzey alanının düşmesiyle açıklanmaktadır. Sentezlenen katalizörlerde sezyum tuzu katalizörleri gözeneklerin içine yüklendiği için gözenek çaplarında artış görülmektedir. Yükleme miktarı arttıkça, SBA-15 desteğinin içinde TPA kristallerinin oluşumu sayesinde yüzey alanı azalmaktadır.

9. SONUÇLAR

Bu çalışmada, asidik sezyum tuzu hem nano katalizör olarak sentezlenmiş hem de SBA-15 destek maddesine farklı oranlarda yüklenerek XRD, FT-IR, FT-IR (asidite), BET, SEM ve TG metotları ile karakterizasyonları yapılmıştır. Ultrason süresi ve ultrason genliğinin nano boyuta etkisini incelemek için farklı sürelerde ve genliklerde nano Cs-TPA'lar sentezlenmiştir.

Nano katalizörlerin XRD sonuçları incelendiğinde, sentezlenen tüm nano Cs-TPA'lar Cs-TPA ve TPA yapısının karakteristik çizgilerini göstermiştir ve literatürdeki veriler ile uyumaktadır (Dias ve ark. 2004; Okuhara ve ark. 2000). Sentezlenen tüm nano Cs-TPA'ların kristal boyutları XRD verileri kullanılarak hesaplanmıştır ve ortalama kristalit boyut 13 nm olarak bulunmuştur.

FT-IR analizi ile sentezlenen nano Cs-TPA'ların temel yapısı Cs-TPA absorbans bantları karşılaştırılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Sentezlenen tüm nano Cs-TPA'lar için absorbans bantları aynıdır. FT-IR analizi incelendiğinde elde edilen nano Cs-TPA'nın, Cs-TPA yapısını koruduğu ve literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir. Yapılan pridin FT-IR analizlerinde ise nano Cs-TPA'ların Lewis ve Brønsted asitliğine sahip oldukları görülmektedir.

SEM görüntüleri incelendiğinde, nano parçacıkların oldukça küresel bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. XRF analiz sonuçlarına göre tüm sentezlenen nano Cs-TPA'ların W/Cs oranı 4,9 civarında bulunmuştur. Bu değer Cs-TPA'nın stokiometrik oranı olan 4,8 değerine oldukça yakındır.

Sentezlenen tüm nano Cs-TPA'lar, serbest ve adsorbe edilen su kaybını gösteren 200 °C aşağısında kütle kaybı göstermiştir. 200-900°C sıcaklık arasında kimyasal kararlılıkları sayesinde nano Cs-TPA'nın hiç kütle kaybı yoktur. Bu kimyasal kararlılık, tüm nano Cs-TPA'ların yapısının bozulmadığını ve başarıyla sentezlendiğini göstermiştir (Doğan ve ark. 2010).

BET yöntemi ile yapılan analizler sonucunda ise adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri çizilmiştir. Elde edilen veriler yardımıyla özgül yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi ve gözenek çapları belirlenmiştir. Nano Cs-TPA katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm şekilleri incelendiğinde, nano Cs-TPA'nın P/P₀ 0,4-0,9 arasında basamak olduğu ve yüksek basınç

değerlerinde ($P/P_0 > 0,9$) makro gözenekliliği ifade eden bir yükselme olduğu görülmektedir. Sentezlenen tüm Cs-TPA'nın mikro ve mezo gözenekliliği ifade eden IV. tip izoterme uyduğu görülmektedir (Okuhara ve ark. 1996).

Farklı genliklerde ve sürelerde sentezlenen tüm nano Cs-TPA'ların parçacık boyutları BET sonuçlarından alınan yüzey alanlarından $d=6000/p.SA$ denklemiyle hesaplanmıştır. Parçacık boyutu hesap sonuçlarına göre Cs-TPA'lar nano boyutlarda elde edilmiştir. Ultrason süresi ve ultrasın genliğinin nano boyut üzerindeki etkisine bakıldığında ise doğrusal bir sonuç bulunamamıştır. Her bir sürede ve genlikte farklı sonuçlar doğurmuştur.

Çalışmada ayrıca SBA-15 silika sentezlenmiş ve destek maddesi olarak kullanılmıştır. % 20, % 40 ve % 60 yükleme oranlarında SBA-15 destekli 12-tungstofosforik asit sezyum tuzu katalizörleri (Cs-TPA/SBA-15) iki basamaklı emdirme metodu ile sentezlenmiştir ve XRD, FT-IR, pridin adsorpsiyonu yapılarak FT-IR, BET, XRF ve SEM metotları ile karakterize edilmiştir.

XRD verileri incelendiğinde, Cs-TPA/SBA-15 katalizörleri, Cs-TPA yapısının karakteristik çizgilerini göstermiştir. Destekli katalizörlerin geniş aralık XRD spektrumları, Cs-TPA tuzunun varlığını açıkça göstermiştir. Kısa aralık XRD spektrumları ise % 20 ve % 40 yüklemelerinde SBA-15 yapısının varlığını göstermiştir. % 60 Cs-TPA/SBA-15 katalizöründe ise SBA-15 pikine raslanmamıştır ve bu da % 60 yüklemenin SBA-15 yapısını bozduğunu göstermektedir. Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinin kristal boyutları XRD verileri kullanılarak hesaplandı ve ortalama kristalit boyut yaklaşık 7 nm olarak bulunmuştur.

FT-IR analizi ile sentezlenen Cs-TPA/SBA-15'lerin temel yapısı Cs-TPA absorbans bantları karşılaştırılarak açıklanmıştır. Çeşitli yüklemelerde sentezlenen tüm Cs-TPA/SBA-15'ler için absorbans bantları aynıdır. Keggin yapısının tipik bantları görülmüştür. Yapılan pridin FT-IR analizlerinde ise çeşitli yüklemelerdeki Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinin Lewis ve Brønsted asitliğine sahip oldukları görülmektedir.

Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm şekilleri incelendiğinde, % 20 ve % 40 Cs-TPA/SBA-15'in P/P_0 0,6-0,8 arasında basamak olduğu ve yüksek basınç değerlerinde ($P/P_0 > 0,9$) makro gözenekliliği

ifade eden bir yükselme oluşmadığı görülmektedir. Sentezlenen Cs-TPA/SBA-15'lerin mikro ve mezo gözenekliliği ifade eden IV. tip izoterme uyduğu görülmektedir (Okuhara ve ark., 1996). Ayrıca % 60 Cs-TPA/SBA-15 katalizöründe $P/P_0 > 0,9$ makro gözenekliliği ifade eden bir yükselme meydana gelmiştir.

Çeşitli yüklemelerde Cs-TPA/SBA-15'ler için SEM görüntüleri incelendiğinde, Cs-TPA'nın ipliksi yapıdaki SBA-15 içine dağıldığını göstermektedir. Cs-TPA katalizörünün SBA-15 destek malzemesine yüklenme miktarı arttıkça ipliksi yapının kısaldığı ve yapının bozulduğu görülmektedir. Bu yapı bozulması en yoğun olarak % 60 yüklemede gözlenmiştir. Sentezlenen Cs-TPA/SBA-15'lerde Cs-TPA'nın kimyasal yapısının korunduğunu göstermek için XRF analizleri yapılmıştır.

Analiz sonuçlarına göre tüm sentezlenen Cs-TPA/SBA-15 katalizörlerin W/Cs oranı Cs-TPA'nın stokiometrik oranı olan 4,8 değerine oldukça yakındır. Ayrıca yükleme esnasında kullandığımız Cs_2CO_3 ve TPA miktarlarından teorik olarak hesaplanan % 20, % 40 ve % 60 yüklemeleri XRF analizi ile kanıtlanmıştır. Yüklemeler başarıyla yapılmıştır ve W/Cs 4,8 oranı korunmuştur.

KAYNAKLAR

- Akçay, M. (2004), ‘‘ FT-IR spectroscopic investigation of the adsorption pyridine on the raw sepiolite and Fe-pillared sepiolite from anatolia,’’ *Journal of Molecular Structure*, **694**, 21-26.
- Biçer, M. (2008), *Bakır Nanopartiküllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Baba, T., Ono, Y., Ishimoto, T., Moritaka, S., Tanooka, S. (1985), ‘‘Heteropoly Acids Supported on Acidic Ion-Exchange Resin as Highly Active Solid-Acid Catalysts,’’ *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2155-2156.
- Chen, X., Xu, Z. ve Okuhara, T. (1999), ‘‘Liquid phase esterification of acrylic acid with 1-butanol catalyzed by solid acid catalysts,’’ *Applied Catalysis A: General*, **180 (I1–2)**, 261–269.
- Chimienti, M.E., Pizzio, L.R., Caceres, C.V., ve Blanco, M.N. (2001), ‘‘Tungstophosphoric and Tungstosilicic Acids on Carbon as Acidic Catalysts,’’ *Applied Catalysis A: General*, **208**, 7-19
- Cavani, F. (1998), ‘‘Heteropolycompound-based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties,’’ *Catalysis Today*, **41 (1-3)**, 73–86.
- Choi, S., Wang, Y., Nie, Z., Liu, J., Peden, C.H.F. (2000), ‘‘ Cs-substituted tungstophosphoric acid salt supported on mesoporous silica,’’ *Catalysis Today*, **55**, 117-124.
- Dias, A.S., Lima, S., Pillinger, M. ve Valente, A.A. (2006), ‘‘Acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as catalysts for the dehydration of xylose into furfural,’’ *Carbohydrate Research*, **341**, 2946–2953.
- Dias, J.A., Caliman, E. ve Sias, S.C.L. (2004), ‘‘ Effects of cesium ion exchange on acidity of 12-tungstophosphoric acid,’’ *Microporous Mesoporous Mater.*, **76**, 221-32.
- Doğan, H., Inan, T.Y., Unveren, E. ve Kaya, M. (2010), ‘‘ Effect of cesium salt of tungstophosphoric acid (Cs-TPA) on the properties of sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) composite membranes for fuel cell applications,’’ *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 7784-7795.

- Dong, B., Zhang, B., Wu, H.Y., Chen, X., Zhang, K., Zheng, X.C. (2013), "Synthesis, characterization and catalytic evaluation of SBA-15 supported 12-tungstophosphoric acid mesoporous materials in the oxidation of benzaldehyde to benzoic acid," *Materials Research Bulletin*, **48**, 2491–2496.
- Entezari, M.H. ve Ghows, N., (2011), "Micro-emulsion under ultrasound facilitates the fast synthesis of quantum dots of CdS at low temperature," *Ultrasonics Sonochemistry*, **18**, 127–134.
- Essayem, N., Holmqvist, A., Gayraud, P.Y., Vedrine, J.C. ve Ben Taarit, Y. (2001), "In Situ FTIR Studies of the Protonic Sites of $H_3PW_{12}O_{40}$ and Its Acidic Cesium Salts $M_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$," *Journal of Catal.*, **197**, 273-80.
- Franco, F., Cecila, J.A., Perez-Maqueda, L.A., Perez-Rodriguez, J.L., Gomes, C.S.F. (2007), "Particle-size reduction of dickite by ultrasound treatments: Effect on the structure, shape and particle-size distribution," *Applied Clay Science*, **35**, 119-127.
- Ghanbari-Siahkali, A., Philippou, A., Dwyer, J. ve Anderson, J.W. (2000), "The acidity and catalytic activity of heteropoly acid on MCM-41 investigated by MAS NMR, FTIR and catalytic tests," *Appl Catal A*, **192**, 57-69.
- Ghows, N., Entezari, M. H. (2011), "Exceptional catalytic efficiency in mineralization of the reactive textile azo dye (RB5) by a combination of ultrasound and core-shell nanoparticles (CdS/TiO₂)," *Journal of Hazardous Materials*, **195**, 132-138.
- Haber, J., Pamin, K., Matachowski, L., Napruszewska, B. ve Poltowicz, J., (2002), "Potassium and Silver Salts of Tungstophosphoric Acid as Catalysts in Dehydration of Ethanol and Hydration of Ethylene," *Journal of Catalysis*, **207**, 296–306.
- Kozhevnikov, I.V. (1995), "Heteropoly Acids and Related Compounds as Catalysts for Fine Chemical Synthesis," *Catal., Rev. – Sci. Eng.*, **37(2)**, 311-352.

- Kimura, M., Nakato, T. ve Okuhara, T. (1997), "Water-tolerant solid acid catalysis of $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ for hydrolysis of esters in the presence of excess water," *Applied Catalysis A: General*, **165**, 227-240.
- Kim, K.-H. ve Kim, K.-B., (2008), "Ultrasound assisted synthesis of nano-sized lithium cobalt oxide," *Ultrasonics Sonochemistry*, **15**, 1019-1025.
- Kozhevnikov, I.V. (1993), "Fine organic synthesis with the aid of heteropolycompounds," *Russian Chemical Reviews*, **62** (5), 473-491.
- Kozhevnikov, I.V. (1998), "Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions," *Chem. Rev.*, **98**, 171-198.
- Molnar, A., Beregszaszi, T., Fudala, A., Lentz, P., Nagy, J.B., Konya, Z. ve Kiricsiy, I., (2001), "The Acidity and Catalytic Activity of Supported Acidic Cesium Dodecatungstophosphates Studied by MAS NMR, FTIR, and Catalytic Test Reactions," *Journal of Catalysis*, **202**, 379-386.
- Mizuno, M. ve Misono, M. (1998), "Heterogeneous Catalysis," *Chem. Rev.*, **98**, 199-217.
- Na, K., Okuhara, T. ve Misono, M. (1995), "Skeletal isomerization of n-butane over caesium hydrogen salts of 12-tungstophosphoric acid," *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **91**, 367.
- Nakato, T., Kimura, M., Nakata, S. ve Okuhara, T. (1998), "Changes of Surface Properties and Water-Tolerant Catalytic Activity of Solid Acid $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in Water," *Langmuir*, **14**, 319-325.
- Nguyen, V.S., Rouxel, D., Hadji, R., Vincent, B., Fort, Y. (2011), "Effect of ultrasonication and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions," *Ultrasonics Sonochemistry*, **18**, 382-388.
- Okuhara, T., Watanabe, H., Nishimura, T., Inumaru, K. ve Misono, M., (2000), "Microstructure of Cesium Hydrogen Salts of 12-Tungstophosphoric Acid Relevant to Novel Acid Catalysis," *Chem. Mater.*, **12**, 2230-2238.
- Okay, H. (2007), *Ultrases yöntemi kullanılarak katı oksit yakıt hücre elektrolitlerinin sentezi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

- Okuhara, T., Nishimura, T. ve Misono, M. (1996), "Novel Microporous Solid Superacids": $\text{Cs}_x\text{H}_3-x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($2 < x < 3$)," *11 th International Congress on Catalysis, 40th Anniversary, Studies in Surface Science and Catalysis*, **101**, 581-590.
- Okuhara, T., Nishimura, T., Watanabe, H. ve Misono, M. (1994), "Novel Catalysis of Cesium Salt of Heteropoly Acid and its Characterization by Solid state NMR," *Stud.Surf. Sci. Catal.*, **90**, 419.
- Okuhara, T., Nishimura, T. ve Misono, M. (1995), "Microporous Heteropoly Compound as a Shape Selective Catalyst: $\text{Cs}_{2.2}\text{H}_{0.8}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$," *Chem. Lett.*, **24**, 155-156.
- Okkay, H., Bayramoğlu, M., Öksüzömer, M.F. (2013), "Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} synthesis for solid oxide fuel cell electrolyte by ultrasound assisted co-precipitation method," *Ultrasonics Sonochemistry*, **20**, 978-983.
- Parida, K.M., Rana, S., Mallick, S. ve Rath, D. (2010), "Cesium salts of heteropoly acid immobilized mesoporous silica: An efficient catalyst for acylation of anisole," *Journal of Colloid and Interface Science*, **350**, 132–139.
- Prasad, K., Pinjari, D.V., Pandit, A.B. ve Mhaske, S.T. (2010), "Synthesis of titanium dioxide by ultrasound assisted sol–gel technique: Effect of amplitude (power density) variation," *Ultrasonics Sonochemistry*, **17**, 697-703.
- Polshettiwar, V. ve Varma, R.S. (2010), "Green chemistry by nano-catalysis," *Green Chem.*, **12**, 743–754 | 743.
- Palomino, G.T., Pascual, J.J.C., Delgado, M.R., Parra, J.B., Areán, C.O. (2004), "FT-IR studies on the acidity of gallium-substituted mesoporous MCM-41 silica," *Materials Chemistry and Physics*, **85**, 145–150.
- Reddy, C.R., Nagendrappa, G. ve Jai Prakash, B.S. (2007), "Surface acidity study of Mn^{+} -montmorillonite clay catalysts by FT-IR spectroscopy: Correlation with esterification activity," *Catalysis Communications*, **8**, 241–246.
- Reetz, M. T., Helbig, W. (1994), "Size-selective synthesis of nanostructured transition-metal clusters," *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7401-7402.

- Shobeiri, Z., Pourayoubi, M., Heydari, A., Percino, T.M. ve Ramírez, M.A.L. (2001), ‘‘Ultrasound assisted synthesis of $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: An efficient nano-catalyst for preparation of β -amino ketones via aza-Michael addition reactions,’’ *C. R. Chimie*, **14**, 597–603.
- Sheng, X., Kong, J., Zhou, Y., Zhang, Y., Zhang, Z., Zhou, S. (2014), ‘‘ Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 mesoporous silica with heteropolyacid incorporated into their framework,’’ *Microporous and Mesoporous Materials*, **187**, 7–13
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J. ve Siemieniewska, (1985), ‘‘Reporting physisorption data for gas–solid systems’’, T., *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603.
- Soled, S., Miseo, S., McVicker, G., Gates, W.E., Gutierrez, A. ve Paes, J. (1997), ‘‘Preparation of bulk and supported heteropolyacid salts,’’ *Catalysis Today*, **36**, 441-450.
- Schwegler, M.A., Vinke, P., van der Eijk, M., and van Bekkum, H. (1992), ‘‘Activated Carbon as a Support for Heteropolyanion Catalysts,’’ *Applied Catalysis A: General*, **80**, 41-57.
- Turan, Ö. (2007), *Boraks Çözeltiğinde Probertit Çökmesine Ultrases Dalgalarının Etkisinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tütünoğlu, Ç. (2007), *Nanoteknolojik Prosesler İle Nikel Tozu Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Yoshimune, M., Yoshinaga, Y. ve Okuhara, T. (2002), ‘‘ Effect of alkaline metal on microporosity of acidic alkaline salts of 12-tungstophosphoric acid,’’ *Microporous and Mesoporous Materials*, **51**, 165–174.
- Zhang, J., Zhu, Z., Li, C., Wen, L. ve Min, E. (2003), ‘‘Characterization and kinetic investigation of tungstophosphoric supported on SiO_2 for alkylation of benzene with 1-dodecene to synthesize linear alkylbenzene,’’ *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **198**, 359-367.
- Zhao, D., Yia, B.L., Zhagn, H.M., Yuc, H.M., Wang, L. ve Ma, Y.M. (2009), ‘‘Cesium substituted 12-tungstophosphoric ($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) loaded on

ceriadegradation mitigation in polymer electrolyte membranes,” *J PowerSources*. **190**, 301-6.

Wang, X., Yu, J.C., Liu, P., Wang, X., Sua, W. ve Fua, X. (2006), “Probing of photocatalytic surface sites on $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ solid acids by in situ FT-IR spectroscopy and pyridine adsorption,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **179**, 339–347.