

Doğal Bentonit Şablonu ile G6zenekli Karbonların Sentezi ve Karakterizasyonu

Kübra Başaran

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül 2013

Synthesis and Characterization of Porous Carbons with Natural Bentonite Template

Kübra Başaran

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

September 2013

Doğal Bentonit Şablonlu ile G6zenekli Karbonların Sentezi ve Karakterizasyonu

Kübra Başaran

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek

Eylül 2013

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Kübra Başaran'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Doğal Bentonit Şablonlu ile Gözenekli Karbonların Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek

Üye : Prof. Dr. Ayşegöl Aşkın

Üye : Prof. Dr. Hasan Ferdi Gerçel

Üye : Doç. Dr. Hakan Demiral

Üye : Yrd. Doç. Dr. Belgin Karabacakoğlu

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, şablon olarak doğal bentonit ve karbon kaynağı olarak ticari kristal toz şeker kullanılarak şablonlu sentez yöntemiyle gözenekli karbonlar üretilmiştir. Farklı karbonizasyon sıcaklıkları (600, 700, 800, 900°C) ve farklı şeker oranları kullanılarak sentezlenen karbonlar N₂ gazı adsorpsiyonu, FT-IR, XRD, SEM ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir.

Azot adsorpsiyon sonuçlarına göre karbonizasyon sıcaklığı ile yüzey alanı arasında doğru orantılı bir değişim görülmüştür. 900°C’ de karbonize olan numune bu duruma uymamaktadır. En yüksek yüzey alanı 800 °C de karbonize edilen numunede gözlemlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı ile örneklerin mezo gözenek hacmi artarken mikro gözenek hacimleri azalmıştır. SEM görüntülerinde ise şablon olarak seçilen kilin tabakalı yapısının üretilen karbonun yapısında da var olduğu görülmüştür. XRD ve FT-IR spektrumları değerlendirilmiş ve literatüre uygunluğu tespit edilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre de üretilen karbonlarda karbon yüzdesinin şeker miktarıyla önemli ölçüde değiştiği, buna rağmen karbonizasyon sıcaklığının çok fazla etkili olmadığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Şablonlu sentez, gözenekli karbon, karakterizasyon.

SUMMARY

In this study, the porous carbons were produced by using natural bentonite as template and commercial crystal sugar as carbon precursor with templated synthesis. The carbons synthesized with the different carbonization temperatures (600, 700, 800, 900°C) and the different sugar ratios were characterized by N₂ adsorption, FT-IR, XRD, SEM and elemental analysis.

According to the results of nitrogen adsorption, it was seen that there are proportional variation between the carbonization temperature and the surface area. The sample which carbonized at 900°C did not conform to this situation. The sample carbonized at 800°C has the highest surface area. While the mesopore volumes were increased with the increase of carbonization temperature, the micropore volumes were decreased. The layered structure of clay selected as template was observed in SEM images of produced carbons. The XRD and FT-IR spectrums were evaluated and the results were determined according to the literature. According to the elemental analysis results, it was determined that the percentage of carbon was changed with the amount of sugar while the carbonization temperature was not effective against the percentage of carbon.

Keywords: Templated synthesis, porous carbon, characterization.

TEŞEKKÜR

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak yaptığım bu çalışmamda, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Yrd. Doç. Dr. Fatma TÜMSEK'e, deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen hocam Doç. Dr. Hakan DEMİRAL'a, Prof. Dr. Ayşegl AŞKIN'a, Araş. Gör. Canan AYDIN ŞAMDAN, Araş. Gör. Uğur MORALI, Fizik bölümü öğretim yelerinden Doç. Dr. Güneş KÜRKÇÜOĞLU'na, Uzman Arslan TEKİN'e, ODTÜ Merkez Laboratuvarına ve sevgili arkadaşlarım Merve YURDAKUL'a ve Hüseyin KARAÇALI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, hiç bir konuda fedakarlıktan kaçınmayan ve hayatımın her anında sevgilerini yüreğimde hissettiğim canım babam Recep BAŞARAN'a, canım annem Nuran BAŞARAN'a ve biricik kardeşim Burcu BAŞARAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KARBONLU MALZEMELER	3
Gözenekli Karbonlu Malzemeler	3
2.1.1 Aktif karbon	7
2.1.2 Karbon nanotüp	8
2.1.2.1 <u>Katı halde karbondan sentezlenenler</u>	9
2.1.2.2 <u>Gaz halde karbondan sentezlenenler</u>	9
2.1.2.3 <u>Diğer sentezleme yöntemleri</u>	9
2.1.3 Karbon fiber.....	10
2.1.4 Odun kömürü.....	11
2.1.5 Kemik kömürü.....	11
2.1.9 Camsı karbon	11
Gözeneksiz Karbonlar	11
2.2.1 Karbon siyahı	11
2.2.1.1 <u>Fırın siyahları</u>	12
2.2.1.2 <u>Kanal (baca) siyahları</u>	12
2.2.1.3 <u>Termal siyahları</u>	12
2.2.1.4 <u>Asetilen siyahı</u>	13
2.2.2 Grafit	13

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3. ŞABLONLU GÖZENEKLİ KARBONLAR	14
3.1 Şablonlu Karbon	14
3.2 Şablon Sistemi	15
3.2.1 Sert şablon (hard template) sistemi	16
3.2.2 Yumuşak şablon (soft template) sistemi	16
3.3 Sert Şablon Olarak Kullanılan Malzemeler	18
3.3.1 Doğal malzemeler	18
3.3.1.1 <u>Doğal killer</u>	18
3.3.1.2 <u>Doğal zeolit</u>	23
3.3.2 Yapay malzemeler	25
3.3.2.1 <u>Yapay zeolitler</u>	25
3.3.2.2 <u>Sentetik silika</u>	25
3.3.2.3 <u>MCM ve SBA</u>	25
3.4 Karbon Başlangıç Maddesi Olarak Kullanılan Maddeler	26
4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	27
4.1 Adsorpsiyon	27
4.1.1 Adsorpsiyon türleri	28
4.1.1.1 <u>Fiziksel adsorpsiyon</u>	28
4.1.1.2 <u>Kimyasal adsorpsiyon</u>	29
4.1.2 Adsorpsiyon izotermi	29
4.1.3 Adsorpsiyon histerezisi	31
4.1.4 Yüzey alanının belirlenmesi	34
4.1.5 Mikro ve mezo gözenek boyut dağılımının belirlenmesinde kullanılan t- plot ve BJH metodları	36
4.2 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)	38
4.2.1 Çalışma prensibi	39
4.2.2 Kullanım alanları.....	42

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.3 X – Işını Kırınım Yöntemi	42
4.3.1 X-Işınları kırınımı ile kristal yapıların tayini	43
4.3.2 XRD kullanım alanları	44
4.4 Elementel Analiz	44
4.5 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi	45
4.5.1 Numune analiz prosesi	47
4.5.2 FT-IR'ın avantajları	48
4.5.3 Kullanım alanları	48
5. LİTERATÜR ÖZETİ	50
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	58
6.1. Kullanılan Malzemeler	58
6.2 Karbon Malzemelerin Sentezi	58
6.3 Karakterizasyon Çalışmaları	60
6.3.1 Azot adsorpsiyonu	60
6.3.2 X-ışını kırınımı (XRD) analizi	61
6.3.3 SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi).....	61
6.3.4 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi	61
6.3.5 Elementel Analiz	61
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	62
7.1 Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi Analizi	62
7.2 SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analizi	70
7.3 X-Işınları Kırınım Metodu (XRD).....	72
7.4 FTIR (Fourier Transform Infrared).....	77
7.5 Elementel Analiz	81
7.6 Öneriler	82
KAYNAKLAR DİZİNİ	84

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Karbon nanotüp yapıları.....	8
2.2 Karbon fiberin mikro yapısı	10
2.3 Grafitin yapısı	13
3.1 Kil minerallerinin tetrahedron yapısı	20
3.2 Kil minerallerinin oktahedron yapısı	20
3.3 Montmorillonit minerali.....	21
4.1 Adsorplanan ve adsorplayan katı	27
4.2 Fiziksel adsorpsiyon.....	28
4.3 Kimyasal adsorpsiyon	29
4.4 IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermi	30
4.5 Silindirik gözenek yapısının dolup boşalması ve karşılık gelen adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	32
4.6 Mürekkep şişesi şeklindeki gözeneğin dolup boşalması ve buna karşılık gelen adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	32
4.7 Histerezis halkalarının tipleri	33
4.8 Çok tabakalı adsorpsiyon	34
4.9 Mezo gözenekli ve gözeneksiz katıların t-plot çizimleri	38
4.10 Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünüşü.....	40
4.11 Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşimi	41
4.12 Bir kristalde X-ışını kırınımı.....	43
4.13 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi	47
5.1 Kil-karbon kompozitin gözenekli yapısı	50

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.1 Deneysel çalışmanın akım şeması.....	59
7.1 B/Ş 1-600'nin adsorpsiyon /desorpsiyon izotermi	62
7.2 B/Ş 1-700'nin adsorpsiyon /desorpsiyon izotermi	63
7.3 B/Ş 1-800'nin adsorpsiyon /desorpsiyon izotermi	63
7.4 B/Ş 1-900'nin adsorpsiyon /desorpsiyon izotermi	64
7.5 B/Ş 2-700'nin adsorpsiyon /desorpsiyon izotermi	64
7.6 B/Ş 10-700'nin adsorpsiyon /desorpsiyon izotermi	65
7.7 Mikro ve mezo gözenek hacmi ile ortalama gözenek çapının karbonizasyon sıcaklığı ile değişimi	66
7.8 B/Ş 1-600'un BJH metoduna göre belirlenen gözenek boyut dağılımı	67
7.9 B/Ş 1-700'un BJH metoduna göre belirlenen gözenek boyut dağılımı	67
7.10 B/Ş 1-800'un BJH metoduna göre belirlenen gözenek boyut dağılımı	68
7.11 B/Ş 1-900'un BJH metoduna göre belirlenen gözenek boyut dağılımı	68
7.12 B/Ş 2-700'un BJH metoduna göre belirlenen gözenek boyut dağılımı	69
7.13 B/Ş 10-700'un BJH metoduna göre belirlenen gözenek boyut dağılımı	69
7.14 B/Ş 1-600'nin SEM görüntüsü	70
7.15 B/Ş 1-700'nin SEM görüntüsü	70
7.16 B/Ş 1-800'nin SEM görüntüsü	71
7.17 B/Ş 1-900'nin SEM görüntüsü.....	71
7.18 B/Ş 2-700'nin SEM görüntüsü	71
7.19 B/Ş 10-700'nin SEM görüntüsü.....	72
7.20 Bentonitin XRD spektrumu	72

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.21 B/Ş 1-600 için XRD spektrumu	73
7.22 B/Ş 1-700 için XRD spektrumu	73
7.23 B/Ş 1-800 için XRD spektrumu	74
7.24 B/Ş 1-900 için XRD spektrumu	74
7.25 B/Ş 2-700 için XRD spektrumu	75
7.26 B/Ş 10-700 için XRD spektrumu	75
7.27 B/Ş 1-600 için FTIR spekturumu	77
7.28 B/Ş 1-700 için FTIR spekturumu	77
7.29 B/Ş 1-800 için FTIR spekturumu	78
7.30 B/Ş 1-900 için FTIR spekturumu	78
7.31 B/Ş 2-700 için FTIR spekturumu	79
7.32 B/Ş 10-700 için FTIR spekturumu	79
7.33 Bentonitin FTIR spekturumu	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Bazı kil minerali türleri	19
6.1 Bentonitin kimyasal analizi	58
6.2 Sentezlenen numunelerin adlandırılması	60
7.1 Karbonların yüzey alanı ve gözenek özellikleri	65
7.2 Numunelerin atomik boyutta tabakalar arası uzaklığı	76
7.3 Numunelerin FTIR dalga boyları ve bağ titreşim aralıkları.....	80
7.4 Numunelerin elementel analiz sonuçları.....	81

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
Å	Angstrom
BET	Brunauer, Emmett ve Teller
BJH	Barett, Joyner ve Halenda
FTIR	Fourier Transform Infrared
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X Işınları Kırınım Deseni
UV	Ultraviyole
nm	Nano metre
µm	Mikro metre
°C	Santigrat derece

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda artan çevresel problemler, gelişen yeni teknoloji, artan enerji harcamaları ve var olan adsorbanların ihtiyacı karşılamaması sebebiyle daha etkin yeni maddelerin üretimi ihtiyacı doğmuştur (Putyera, et al., 1994).

Karbon materyaller adsorpsiyon, kataliz, su ve hava saflaştırma ya da enerji depolama gibi pek çok uygulama alanında kullanılmaktadır. Bu materyaller inerttir, yüksek yüzey alanı ve büyük gözenek hacmi sunarlar ve yüksek mekanik kararlılığa sahiptirler (Böhme, et al., 2005). Yüzeylerinin hidrofobik doğası pek çok uygulama için en önemli özellikleridir (Santos, et al., 2010).

Karbon materyalin gözenek yapısı, spesifik bir proseste kullanımını belirleyen en önemli özelliklerden birisidir. Örneğin, gaz fazdan küçük moleküllerin uzaklaştırılması için mikrogözeneklerin varlığı önemliyken, sıvı fazdan adsorpsiyon için mezogözenek yapısı daha önemlidir.

Aktif karbonlar hava, gaz, su ve atık su kirliliğinde kullanılan adsorbanlar arasında ilk sıradadır. Aktif karbonlar hem mezo hem de mikro gözenek yapısı içerdiğinden yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir. Bu materyaller karbonlu hammaddelerden çeşitli metotlarla üretilirler. Karbonizasyon/aktivasyon basamakları boyunca deneysel parametrelerin optimizasyonu karbonların yapısal özelliklerinin tasarlanmasına olanak sağlar. Fakat yine de aktif karbonlar geniş bir aralıkta gözenek boyut dağılımı sunarlar.

Adsorbanlarda kontrol edilebilir belirli bir gözenek boyutu oluşturabilmek çok önemlidir. Gözenek boyutunun kontrol edilebilirliği yanında adsorbanların üzerinde bulunan kimyasal gruplar da büyük önem taşır. Çünkü bu gruplar, Van der Waals, hidrojen bağı veya diğer polar etkileşimlerin gerçekleşmesini sağlarlar. Bu sebepten dolayı istenilen gözenek yapısına ve yüzeyinde istenilen kimyasal özelliklere sahip yeni bir adsorban sentezlemek çok önemlidir. Bu doğrultuda bir karbon kaynağı ile inorganik materyallerin şablon tekniği kullanılarak gözenekli bir karbona dönüştürülmesi bu alanda belirlenen önemli bir rotadır. Doğal veya sentetik inorganik katılar, zeolit ve

mezo gözenekli kristalli materyaller bu proseste şablon olarak kullanılmak için en iyi adaylardandır (Bakandritsos, et al., 2003).

Şablonlu sentez, literatürde, iyi tanımlanmış yapısal, yüzeysel ve kimyasal özellikler gösteren gözenekli karbonları elde etmek için uygun bir yöntem olarak önerilmiştir. Bu yöntem başlıca şablon materyalinin gözeneklerinin karbon kaynağı ile doldurulması (emdirme), karbonizasyon ve şablon materyalinin yapıdan uzaklaştırılması basamaklarını içerir.

Gerçekleştirilen bu çalışmada, çeşitli amaçlarla kullanılacak gözenekli karbonların üretilmesi hedeflenmiştir. Sentezlenen karbonun üretim yöntemi olarak şablon tekniği seçilmiştir. Ülkemizde önemli miktarlarda bulunan doğal bentonit yapılan çalışmada şablon olarak kullanılırken, ticari kristal toz şeker de karbon kaynağı olarak sentez aşamasında yer almıştır. Farklı bentonit/şeker oranları ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında çalışılarak gözenekli karbonlar üretilmiştir. Gözenek yapısını tanımlamak ve sentezlenen karbonların karakterizasyonu için azot adsorpsiyonu, X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), FTIR ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Bölüm 1’de tezin amacından ve karbon kompozitlerin yapısal özelliklerinden bahsedilmiştir. Bölüm 2’de gözenekli ve gözeneksiz karbonlu malzemelerin yapısal özelliklerine, üretim yöntemlerine ve kullanım alanlarına değinilmiştir. Benzer şekilde bölüm 3’te şablonlu gözenekli karbonlar konusu irdelenmiştir. Bölüm 4’te sentezlenen karbonlu numuneyi karakterize etmek için kullanılan karakterizasyon yöntemleri, çalışma prensipleri tek tek açıklanmıştır. Bölüm 5’te şablonlu sentez yönetimiyle ve buna benzer bilimsel çalışmalar incelenmiş ve uygun bir şekilde aktarılmıştır. Bölüm 6’da, yapılan çalışma tüm detaylarıyla anlatılmıştır. Çıktılar incelenmiştir. Bölüm 7’de, elde edilen sonuçlar kullanılarak karbonun yapısı değerlendirilmiş ve çalışmanın geliştirebilmesi için önerilerde bulunulmuştur.

2. KARBONLU MALZEMELER

2.1 Gözenekli Karbonlu Malzemeler

Gözenekli maddeler çok uzun yıllardan beridir bilinmekte, gaz ve sıvı adsorpsiyonu gibi çok farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Araştırmalar süresince baz alınan özellikleri artırmak için gözenek boyutu kontrol edilebilen, gözenek boyutu artırılabilen ve daha iyi şekillenmiş yapılara ihtiyaç duyulmuştur. Eğer gözenek hacmi nanometrik boyuttaysa, nano gözenekli maddelerden söz edilebilir. Nano gözenekli maddeler iyon değişimi, ayırma, kataliz, sensör, moleküler izolasyon ve saflaştırma gibi çeşitli sahalarda uygulama alanı bulmalarına neden olan yüzeysel, yapısal ve yığın özelliklere sahiptirler (Lu and Zhao, 2004).

Gözeneklilik bir malzemedeki boşluk miktarı olarak tanımlanır. Boşluk hacminin toplam hacme oranıdır ve 0,0 – 1,0 arasında kesir veya 0 – 100 % arasında yüzde miktarı olarak verilebilir.

Kapalı ve açık olmak üzere iki çeşit gözenek vardır. Kapalı gözenekler yığın materyalin içerisinde dış yüzeyle bağlantısı olmayan boşluklardır. Kapalı gözeneklere sahip maddeler, ses ve ısı izolasyonda kullanılabilirler. Açık gözenekler ise maddenin yüzeyiyle etkileşim halindedirler. Bu nedenle açık gözeneklere sahip maddeler genellikle ayırma ve katalizör uygulamalarında kullanılırlar. Açık gözeneklerde gözenek ve yüzey pürüzlülüğü arasında bir ayırım gereklidir. Tanımlara göre açık gözenekli sistemlerde gözenek daha derindir, yüzey pürüzlülüğü daha geniş ve daha dağınıktır. Farklı gözenek sistemleri arasında kesin bir tanımlama yapmak için gözenek hacmi ve toplam madde hacmi arasındaki oran bilinirse sistemleri tanımlamamız daha kolay olmaktadır. Genellikle maddelerin sahip olduğu gözeneklilik değeri; 0,2 ve 0,95 aralığındadır (Nalwa, 2003).

En uygun sınıflandırma yöntemlerinden bir tanesi maddelerin gözenek büyüklüğüne göre yapılan sınıflandırmadır. Çünkü bu sınıflandırmadaki bir çok özellik

adsorpsiyon ve difüzyon uygulamaları ile ilgilidir. Bir ön ek olan nano sözcüğü 1 ile 100 nm aralığında anlamına gelmektedir. Bu aralıktaki maddelerin özellikleri önemli ölçüde maddelerin diğer moleküllerle olan etkileşimiyle alakalıdır. Gerçekte, gözenekler IUPAC (International Union Of Pure and Applied Chemistry) tarafından boyutları açısından üç ana gruba ayrılır (Sing, et al., 1985). Bunlar;

- Mikro gözenekler,
- Mezo gözenekler,
- Makro gözeneklerdir.

Mikro gözenekli maddeler ($d < 2\text{nm}$): Çapları 2 nm'den küçük gözenekleri içeren maddelerdir. Bu maddeler çok dar gözeneklere sahiptir. Genellikle gaz ve lineer moleküller gibi küçük molekülleri gözeneklerine hapsedebilirler. Nano gözenekli maddeler genellikle yavaş difüzyon kinetiği ve yüksek etkileşim özelliği sağlarlar. Genellikle gazların saflaştırılması, filtre membranlar veya gaz depolama maddesi olarak kullanılırlar.

Mezo gözenekli maddeler ($2 < d < 50\text{ nm}$): Çapları 2 nm ile 50 nm arasında olan gözenekleri içeren maddelerdir. Bu maddeler aromatik sistemler veya büyük polimerik monomerler gibi oldukça büyük molekülleri gözeneklerinde saklayabilirler. Adsorplanan moleküllerin difüzyon kinetiği kapilerlik nedeniyle oluşur ve başlangıçta gözenek duvarıyla olan etkileşim gözenek dolumu devam eder. Bu katılar genellikle polimerizasyon için nano reaktör veya sıvı ve gaz adsorpsiyon sistemlerinde kullanılabilirler.

Makro gözenekli maddeler ($d > 50\text{nm}$): Çapları 50 nm'den büyük olan gözenekleri içeren maddelerdir. Bu gözenek aralığına sahip maddeler poliaromatik sistemler veya küçük biyolojik moleküller gibi çok büyük molekülleri alıkoyabilmektedir. Bu maddeler prensip olarak fonksiyonel molekülleri depolamak için matriks olarak kullanılırlar.

Bu tanımlamalara göre gözenekli maddelerin hepsi belirli boyutlu gözeneklere sahip gibi görünmektedir, fakat gerçek sistemlerde gözenek çapları aynı boyutta

olmadığı gibi gözenek şekilleri de değişkenlik gösterebilmektedir (Ishizaki, et al., 1998).

Nano gözenekli maddelerin genel özellikleri aşağıda verilmektedir.

- **Yüksek adsorpsiyon kapasitesi**: Düzenli yapıları, yüksek yüzey alanları ve gözenek hacim özellikleri, nano gözenekli maddelere küçük moleküllü gaz ve buharlar için mükemmel bir adsorpsiyon yeteneği sağlarlar.
- **Yüksek seçicilik**: Dar gözenek boyut dağılımı ve gözenek duvarlarıyla yapılan spesifik etkileşim, karışım ayırmalarında veya sınırlanmış kimyasal reaksiyonlar için ideal bir nano reaktör gibi kullanımına olanak sağlar.
- **Elverişli adsorpsiyon kinetiği**: Yüzeğe açılan gözenek sayıları büyüktür. Düzenli gözenek yapıları sayesinde difüzyon çabucak gerçekleşir ve madde tamamıyla çok kısa sürede dolar.
- **Kullanımındaki istikrar ve dayanıklılık**: Nano gözenekli maddeler çevre koşullarında kararlıdır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri tamamıyla tersinirdir. Bu maddeler özelliklerinde hiçbir kayıp vermeden tekrar tekrar kullanılabilir.

Gerçekte nano gözenekli maddelerin azot oksit veya kükürt oksit gibi büyük yapılı kirlilik yaratıcı kimyasallara karşı muazzam bir ilgileri vardır. Bu özellikleri sayesinde atmosfer için zararlı olan bu maddelerin tutulması için faydalı bir sistemin parçası olabilirler. Bununla birlikte büyük yüzey alanları gaz faz ile çok çabuk etkileşime girmesine yatkındır. Dar gözenek boyut dağılımı bu malzemeleri filtre membran veya kromatografik kolon ayırma için statik ortam olarak ideal kılar (Yang, 2003).

Geniş yüzey alanlı düzenli yapısı, aktif katalitik merkezleri dağıtmak için veya katalitik ve fotokatalitik uygulamalarda spesifik dalga boylarıyla etkileşime girmek için kullanılabilir.

Gözenek boşluğu, kontrollü kimyasal reaksiyonlar için de kullanılabilir. Bu uygulamaların yanında gözenekli sistemler farklı doğal gözenekli maddelerin elde edilmesinde iskelet gibi de kullanılabilir.

Bu saydıklarımız gözenekli sistemlerin sadece belli başlı uygulama alanlarındandır. Bir çoğu çok uzun zamandır endüstriyel anlamda uygulama alanı bulmuştur. Diğerleri ise hala proje ve deneysel aşamadır (Rouquerol, et al., 1999).

Karbon materyalinin uygulamalarına bakıldığında çok farklı uygulamalarda kullanmak mümkündür. Bu uygulamaların birçoğu gözenek yapısıyla ilgili olduğu kadar karbon kimyası ile de ilgilidir.

Örneğin aktif karbon; suyun ve gazın saflaştırılmasında, kimyasal atıkların gideriminde, organik maddelerin ayrılmasında, kromatografik uygulamalarda kullanılır.

Literatürde öncelikli uygulama alanı hidrojenin depolanması çalışmalarıdır. Hidrojen hafif ve küçük moleküllere sahiptir. Kararlı hale getirilip oda sıcaklığında ve düşük basınçlarda hapsetmek zordur. Karbon yapısı yine de bu şartlarda ağırlıkça % 0,6 gibi bir oranı oda koşullarında hapsetmektedir. Bu değeri artırmak için daha düzenli, maksimum depolama hacmine sahip yeni maddeler gerekmektedir.

Bu özelliklerinin yanında hafiftirler ve yüksek sıcaklıklara dayanıklıdırlar. 400°C'nin üzerindeki çalışmalarda da kullanılabilirler. Böylelikle araçlardan çıkan gazlarında hapsolmasını mümkün kılarlar.

Bu maddelerin diğer bir enerji problemine getirdiği çözüm alanı da elektrik alanındadır. Lityum iyon bataryası içinde elektrot olarak ve süper kapasitör olarak kullanılmaktadırlar. Bu sistemlerde karbonun aktivite edilmesine gerek yoktur. Bu problem için elektrik iletkenlikleri önemli bir karakter oluşturmaktadır.

Son olarak, mükemmel kimyaları, ısıl ve mekanik dayanıklılıkları, gözenekli karbon nanokompozit oluşturmak için uygundur (Huo, et al., 1996).

2.1.1 Aktif karbon

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, çözeltilerdeki molekül ve iyonları gözenekleri aracılığıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılırlar. Aktif karbon sıvı veya gaz fazında çeşitli maddelerin adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. İç yüzeyinde çok çeşitli molekülleri adsorplayabilmektedir. İdeal yapıdaki bir aktif karbondaki gözenekler $0,2-1,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ civarındadır. Yüzey alanı ise $400-1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aralığında olmakla birlikte özel amaçlı üretimlerde bu değer aşılabilmektedir. Gözenek boyutları ise $0,3$ ile binlerce nanometre aralığında değişiklik göstermektedir.

Ticari karbonlar, tahta, linyit, kömür, kemik, petrol artıkları ve hindistan cevizi kabuklarını içeren değişik ham maddelerden hazırlanabilir. Ham madde genellikle CO_2 , CO , O_2 , su buharı, hava ya da diğer seçilmiş gazlardan oluşan atmosferde, $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ile $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda aktive edilir ve bunu hava ya da su ile soğutma işlemi takip eder. Ticari karbonların üretiminde kullanılan ham maddelerin saf olmamasından ve aktivasyon boyunca karbon yatakları içinde gelişen konsantrasyon ve sıcaklık gradyanlarından dolayı, çok heterojen ya da daha iyi bir ifadeyle karakterize edilmesi zor yüzeyler oluşabilmektedir (Küçükgül, 2004).

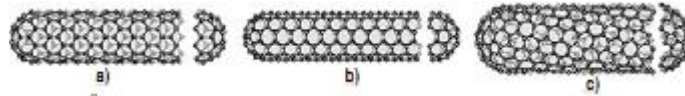
Aktif karbonun en önemli özelliği iç gözenek boşluklarını sınırlayan yüzeylerin oluşturduğu geniş yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'dir.

Gözenekler, yakmayla ya da grafit tabaka yığınlarından tabaka parçalarının oksidasyonu ile ya da daha az sabit olan uçta bulunan grupların giderimiyle, çatlatılmasıyla oluşturulmuştur. Grafitik sınırlar içine giren kanallar ve ayrıca tabaka yığınları arasındaki çok küçük çatlaklar, genellikle 1000 \AA 'dan daha büyük çaptadırlar ve makro gözenek olarak adlandırılırlar. Grafitik tabakalar içinde ve bu tabakalara paralel olan yaklaşık olarak $10-1000 \text{ \AA}$ çapındaki yarıklar ise mikro ve mezo gözenek olarak adlandırılırlar. Genel olarak, makro gözenek sisteminin aktif karbonların toplam yüzey alanına ve adsorplama kapasitesine daha az katkısı vardır. Gözenek hacminin fazlalığı dolayısıyla yoğunluk kaybından dolayı, aktif karbondaki yüksek yüzdedeki

makro gözenek hacminin birçok durumda açık dezavantajı vardır. Aktif karbonlar, içme suyu ve atık su arıtımında özellikle ağır metal giderimi için kullanılırlar (Küçükgül, 2004).

2.1.2 Karbon nanotüp

Nanotüpler ilk olarak 1991 yılında ortaya çıkmıştır. Grafen düzlemi dediğimiz örülü yapının bir silindir şekline sarılması ve uçlarının küresel bir silindir kapağı şeklinde kapatılmasıyla oluşturulur. Koltuk tipi nanotüp, zig zag tipi nanotüp ve her iki tür nanotüpten farklı yapıya sahip helisel (chiral) tip nanotüp olmak üzere üç şekilde oluşum gösterirler (Şekil 2.1). Ayrıca mukavemet artışı amacıyla birden fazla sarım üst üste yapılarak çok duvarlı nanotüp yapılar da elde edilebilir.



Şekil 2.1 Karbon nanotüp yapıları a) Zig zag tipi b) Koltuk tipi c) Helisel tip

Karbon nano tüp sentezlenmesi için yıllar süren çalışmalar sonucunda belirli yöntemler ortaya çıkartılmıştır. Sentezleme yöntemlerinin her biri farklı uygulama ve kullanım istekleri doğrultusunda şekillendirilmiştir. Yüksek saflıkta üretim isteği, düşük sıcaklıklarda sentezleme ve üretim kapasitesinin artırılması üzerine yapılan çalışmalarla birçok değişik yöntem ortaya konulmuş ve üretimde uygulanan malzemelerin hallerinden esinlenerek katı halde karbondan ve gaz halde karbondan sentezleme şeklinde bir sınıflandırmaya gidilmiştir. Bu hallerin dışında kalan ve farklı isteklere cevap veren durumlar ise diğer sentezleme yöntemleri olarak belirtilmiştir (Küçükyıldırım ve Eker, 2012).

2.1.2.1 Katı halde karbondan sentezlenenler

Katı halde karbondan sentezleme yöntemlerinde karbon kaynağı olarak katı halde bulunan grafit bir parça kullanılmaktadır. Grafit çubuğun geometrisi yöntemden yönteme değişmektedir. Bu yöntemlerde yüksek sıcaklıklar ve yüksek basınçlar söz konusu olmaktadır.

- Lazerle Aşındırma Yöntemi
- Ark Boşaltma Yöntemi
- Solar Fırın Yöntemi

2.1.2.2 Gaz halde karbondan sentezlenenler

Bu yöntemlerde kullanılan karbon kaynakları çeşitli konvansiyonel gazlar olmaktadır. Yüksek miktarlarda karbon nano tüp üretmek için sıklıkla kullanılan ve günümüze özellikle üzerinde durulan kimyasal buhar çökeltme yöntemleri bu grup içerisinde yer almaktadır.

- Kimyasal Buhar Çökeltme (CVD)
- Isıl Kimyasal Buhar Çökeltme (Thermal-CVD)
- Mikrodalga Plazmayla Kimyasal Buhar Çökeltme (MWPCVD)
- Buhar Fazında Büyütme

2.1.2.3 Diğer sentezleme yöntemleri

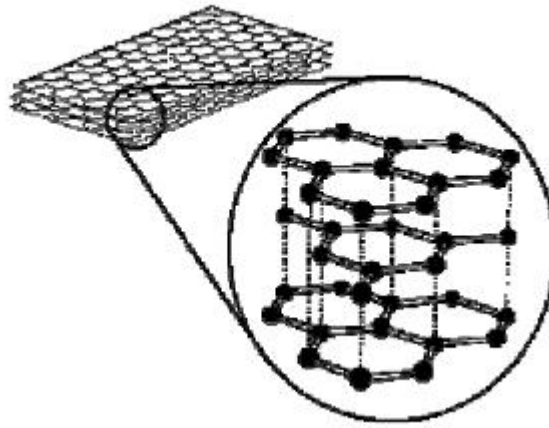
Bu yöntemler sıklıkla kullanılmamakla beraber, daha çok deneysel ve geliştirme aşamasında uygulaması olan hidrotermal sentezleme ve elektroliz yöntemi olarak iki grupta irdelenebilir.

Karbon nanotüpler, olağanüstü fiziksel, kimyasal ve elektriksel özelliklerinden dolayı keşiflerinden bu yana dünyada birçok bilim adamının dikkatini çekmiştir. Bu özellikleri sayesinde elektronik alanda etkili sonuçlar veren bir malzeme olmuştur, kimyasal ve biyolojik sensör, kompozit malzeme olarak da günümüzde kullanılan

nanotüplerin ileride birçok alanda kullanımı hayal gibi gelse de çok uzak değildir (Küçüküydürüm ve Eker, 2012).

2.1.3 Karbon fiber

Karbon fiberler, son yıllarda yüksek performanslı kompozitlerin hazırlanmasında en çok kullanılan takviye elemanlarından biridir. Bu fiberler, kimyasal yapılarında %90'dan fazla karbon ve değişen oranlarda azot, oksijen ve hidrojen elementlerini içeren malzemelerdir. Karbon fiberler kimyasal yapılarında üç farklı aromatik yapı bulundurlar. Bileşimleri oksidasyon şartlarına, sıcaklığa ve zamana bağlı olarak değişir (Akgün, 2008). Şekil 2.2'de karbon fiberin mikro yapısı görülmektedir.



Şekil 2.2 Karbon fiberin mikro yapısı (Akgün, 2008).

2.1.4 Odun kömürü

Kömürün odun ya da ilgili doğal organik malzemelerden elde edilmesidir. Hafif, gözenekli, siyah ya da koyu gri renkli bir maddedir; odunun havasız ortamda yakılmasıyla elde edilir (Zeng, et al., 1998).

2.1.5 Kemik kömürü

Kemik kömürü, hayvan kemiklerinin iyice kırılıp havasız ortamda yakılmasıyla elde edilir. Yalnızca %10 oranında karbon içerir. Kemik kömürü her hangi bir sıvı ile ısıtıldığında, sıvının rengini yok eder, bu nedenle sanayide renk giderici olarak kullanılır (Zeng, et al, 1998).

2.1.6 Camsı karbon

Polimerimsi ve/veya gözenekli yapıda olan ve hazırlanış şartlarına göre farklı özellikler gösterebilen sert bir malzemedir. Gözenekli yapıda yüzey alanı geniştir ve açık bağlı karbon atomlarının miktarı çoktur (Küçükyıldırım ve Eker, 2012).

2.2 Gözeneksiz Karbonlar

2.2.1 Karbon siyahı

Karbon siyahları güçlendirici görevindedir. Bu özelliğinin keşfi ilk olarak 1900' lü yıllarda İngiltere' de keşfedilmiştir. Bu keşifle birlikte 1910 yılında lastik yapımında kullanılmaya başlanmıştır. Karbon siyahının lastiğin ömrünü uzattığı dikkat çekmiştir. Lastiğe gerçek direnci veren karbon siyahıdır. Dünyada üretilen karbon siyahının % 95'i kauçuk sektöründe kullanılmaktadır. Kauçuk sanayi haricinde plastik, boya maddesi, matbaa mürekkebi, adsorban madde olarak da kullanılmaktadır. Polimer molekülleri ile etkileşime giren karbon siyahı, karışımın fiziksel ve mekaniksel özelliklerini güçlendirdiği gibi süreç ucuzlatıcı ve iyileştirici özellikler de

göstermektedir. Lastiğin renginin siyah olmasını sağlayan karbon siyahıdır. Karbon siyahı, yüksek sıcaklıklarda bozunma ile elde edilen hidrokarbon buharında bulunan elementel karbonun bir yüzeyde toplanması sonucu elde edilir. Üretim tekniğine bağlı olarak dört farklı karbon siyahı tanımlanmaktadır.

2.2.1.1 Fırın siyahları

Tanecik büyüklüğü 18-85 nanometre olan orta büyüklükteki karbon siyahlarının elde edilmesinde kullanılır. Hidrokarbonlar ön ısıtmadan geçirilerek, az oksijen içeren fırınlarda 1200-1700 °C sıcaklıkta yakılması ile elde edilir. Elde edilen ürün önce filtrelenir, sonra siklon ayırıcılardan geçirilerek, uçucu gazlardan ayrılır ve kurutulur. pH değeri 6,5 ile 10 arasındadır. Fırın siyahları, kauçuk sanayinde kullanılan en temel karbon siyahıdır.

2.2.1.2 Kanal (baca) siyahları

Kanal siyahlarının diğer bir adı da baca siyahıdır. Tamamıyla doğal gazdan elde edilir. Doğal gazın demir plakalar üzerinde kısıtlı oksijen ile yakılması sonucu karbon siyahları elde edilmektedir. Bu yöntemle üretilen karbon siyahının verimi düşüktür ve çevre kirliliğine yol açmaktadır, bu nedenle sınırlı olarak üretilmektedir.

2.2.1.3 Termal siyahları

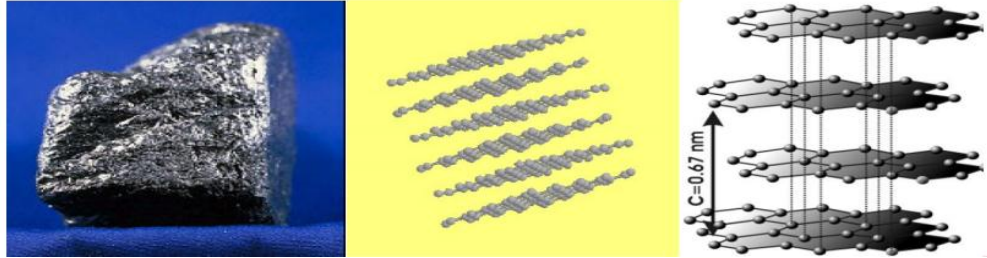
Doğal gazın havasız ortamda 1300°C civarında ısıl parçalanması ile üretilir. Üretilen karbon siyahları orta tanelidir.

2.2.1.4 Asetilen siyahı

Asetilenden 800 – 1000 ° C de ekzotermik bozunma sonucu elde edilir (Saçak, 2003).

2.2.2 Grafit

Grafit, yumuşak, yağlı, kâğıtta iz bırakan, siyah renkli katı bir maddedir. Yağ haline getirilip makinelerde çalışan parçaların birbirine sürtünürken aşınmasını azaltmak ya da engellemek amacıyla yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Kurşun kalemlerin içindeki uç da içine kil katılarak biraz sertleştirilmiş grafitir. Grafit yapay olarak da hazırlanabilmektedir. Bunun için, kok kömürünün çok yüksek sıcaklıklarda işlenmesi gerekmektedir. Grafit, çok yüksek sıcaklıklara dayanabilmekte ve elektriği çok iyi iletebilmektedir. Grafitte karbon atomları sp^2 hibritleşmesi yaparak hegzagonal halkalar oluşturmaktadır. Hegzagonal halkalar üst üste yığılmış geniş, yassı levhalar oluşturacak biçimde, iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmıştır. Bu levhalar birbirlerinin üzerinden kolayca kayabilirler grafitin iyi bir yağlayıcı olma özelliği de bundan kaynaklanmaktadır. Grafitin kâğıt üzerinde iz bırakmasının nedeni de, bu ince atom levhalarının grafitten ayrılarak kâğıdın üzerinde birikmesidir (Hard, 1996). Şekil 2.3 de grafitin yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Grafitin yapısı

3. ŞABLONLU GÖZENEKLİ KARBONLAR

Gözenekli karbonlar birçok bilimsel uygulamada çalışma alanı bulmuştur. Batarya için elektrot materyali, yakıt hücresi ve kapasitör, ayırma işlemlerinde adsorplayıcı, gaz depolama, farklı katalitik uygulamalarda destek maddesi olarak kullanılması bunlardan bazılarıdır. Bu maddelerin farklı uygulamalarda kullanılması sadece onların mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleriyle değil, elektronik ve ısı iletkenlikleri, kimyasal stabillikleri ve düşük yoğunlukta olmaları onlara geniş bir kullanım alanına sahip olmalarına neden olmuştur.

Gerçekte karbon birçok organik bileşikten, yüksek sıcaklıkta ve oksijensiz ortamda üretilir. Fakat yine de birçok bilim adamı endüstriyel uygulamalar için gözenek boyut kontrolü gibi yeni arayışlara odaklanmıştır. Bu nedenle şablonlu karbon üretim çalışmaları son yıllarda oldukça popülerdir (Jones and Rao, 2002).

3.1 Şablonlu Karbon

Şablon (template) sentez metodu nano yapılı gözenekli madde oluşturmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, madde içerisinde uygun boşluklar yaratmak için uzaklaştırılabilir bir iskelet ortamı kullanmak ve sentez sonunda bu iskeleti uzaklaştırmak prensibine dayanır. Bu proses genellikle şablon sentezi olarak adlandırılır. Bu proseste, son ürünün başlangıç maddesi kararlı bir yapı oluşuncaya kadar şablon maddenin etrafında yoğunlaşır. Bu işlemin ardından büyük gözenekler oluşturmak için şablon uzaklaştırılır. Şablon sistemlerinin geniş çeşitliliği ve doğası nedeniyle, değişik gözenek geometrilerine sahip karbonlar elde etmek mümkündür. Bununla birlikte nanoyapılı gözenek sistemleri elde etmek için aşağıdaki şartlar gereklidir:

- Şablon ve başlangıç maddesi arasındaki etkileşim, başlangıç maddesinin tepkime vermesi ve yoğunlaşması için yeterince kararlı olmalıdır.
- Şablonu uzaklaştırdığımızda geriye kalan yapı kararlı olmalıdır.
- Yoğunlaşma boyunca, şablon ve başlangıç maddesi düzenli bir yapı oluşturmalıdır.

Şablon ve başlangıç maddesi arasındaki etkileşim çok önemlidir. Çünkü iki ayrı, etkileşimsiz faz ve gözeneksiz bir yapı oluşma riski vardır.

Farklı şablon ve başlangıç maddeleri vardır fakat bunlar arasındaki etkileşim tipleri genellikle dört ana kategoriye ayrılır (Huo, et al., 1994).

Elektrostatik: Hem başlangıç maddesi hem de şablon elektriksel yüke sahiptir. Eğer her iki yük farklı işaretliyse bu etkileşim direkt olur, eğer iki yük aynı işarete sahipse ortamdaki bir iyon aracılığıyla gerçekleşir.

Hidrojen Bağı: Başlangıç maddesi ve şablon nötraldir. Aralarındaki etkileşim hidrojen bağı veya dipol-dipol etkileşimiyle sağlanır.

Hidrojen Bağı / Elektrosratik: Bu durumda nötral şablon, asit hidrojeni veya baz hidroksil grubu yardımıyla yüklü başlangıç maddesi ile etkileşir.

Kovalent Bağ: Şablon ve başlangıç maddesi birbirlerine zayıf bir kovalent bağ ile bağlanır, sentez sonrasında kolayca kırılır.

3.2 Şablon Sistemi

Farklı doğaya sahip şablon sistemleri vardır. Bunlar tek moleküller, çok moleküllü yığınlar, tasarlanmış nano partikül sistemleri veya gözenekli nanoyapılar olabilir. Sert (hard) ve yumuşak (soft) olmak üzere iki çeşit şablon sistemi vardır (Jones and Rao, 2002).

3.2.1 Sert şablon (hard template) sistemi

Aktif karbonlar uzun zamandır üretilmelerine ve gaz ve sıvı adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılmalarına rağmen şablon yöntemiyle mezo gözenekli karbon materyalinin sentezlenmesi 1980li yıllara kadar başarılamamıştır. İlk olarak Knox ve çalışma arkadaşları şablon olarak küresel, katı jel kullanarak mezo gözenekli karbon ürettiklerini rapor etmişlerdir. Onların yaklaşımı, sert şablon sentezi olarak günümüzde de mezogözenekli karbon elde etmek için kullanılan, aşağıdaki basamakları içerir:

- Kontrollü gözenek yapısında silika jel hazırlamak,
- Silika şablonlara monomer veya polimer başlangıç maddesi emdirilmesi,
- Organik başlangıç maddelerinin karbonizasyonu ve çapraz bağlanması,
- Silika şablonun ortamdaki çözündürülerek uzaklaştırılması.

Böylece silika materyalinin boşlukları sonuçta oluşan karbon yapının içindeki gözeneklere aktarılır ve silika gözenekleri içindeki karbon sürekli bir karbon iskeleti oluşturur. Knox ve arkadaşları karbon başlangıç maddesi olarak fenol-hekzamin kullanarak rijit mezogözenekli karbonlar sentezlemişlerdir. Burada fenolik reçinenin öncelikle polimerizasyonu ardından karbonizasyonu gerçekleşmektedir (Liang, et al., 2008).

Şablonun gözeneklerine dolan bileşikler karbonizasyon esnasında oluşacak karbonun gözenek duvarlarını oluşturmaktadır ve şablonun uzaklaştırılması ile gözenek duvarları tam olarak meydana gelmektedir. Bu sebeplerden dolayı şablon madde seçiminde kaliteli ve homojen şablon seçilmesi çok önemlidir (Sabiesiak, 2012).

3.2.2 Yumuşak şablon (soft template) sistemi

Yüzey aktif maddeler ve blok kopolimer gibi amfifilik moleküller düzenli mezogözenekli oksitlerin sentezinde yumuşak şablon olarak geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Bu konuyla ilgili ilk kapsamlı çalışma 1992 yılında Mobil Araştırma Grubu tarafından mezogözenekli silikalar üzerinde yapılmıştır. Polimerik düzenli mezogözenekli malzemeler ise ilk olarak 1988'de rapor edilmişler ve inorganik oksitler

kadar popüler olmasa da o zamandan beri araştırılmışlardır. Buna rağmen pek çok uygulamadaki teknolojik boşlukları ne oksitler ne de polimerik mezogözenekli malzemeler dolduramaz. Bu yüzden eşsiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle düzenli gözeneklere sahip karbonların üretimi bu alandaki doğal bir gelişme olmuştur.

Yumuşak şablon yöntemi kullanarak başarılı bir gözenekli karbon sentezlemek için dört ana kilit nokta vardır. Bunlar ;

- Başlangıç maddesinin nano yapı içerisinde kendi kendine bağlanabilme özelliği,
- En az bir gözenek oluşturuucu bileşenin ve en az bir karbon verici bileşenin varlığı
- Karbon verici bileşenin iyileştirilmesi için gerekli sıcaklığı sürdürebilecek şekilde gözenek oluşturuucu bileşenin kararlılığı
- Gözenek oluşturuucu bileşenin bozunması ya da ekstraksiyonu boyunca karbon verici bileşenin oldukça çapraz bağlı polimerik madde oluşturma kabiliyeti.

Sadece birkaç madde yukarıdaki gereklilikleri sağlar, fakat üzerinde yapılan çalışmalar sonucu gelecekte daha da iyi çalışmalara öncülük edeceği beklenmektedir (Liang, et al., 2008).

Normalde, yumuşak şablon ve sert şablon arasında ana bir fark vardır. Sert şablonlar genellikle oksitler, polimerler veya metalleri içerir ve çevre koşullarından bağımsız olan belirli bir şekle sahiptirler. Genellikle katı partiküller veya düzenli gözenek yapıları şeklindedirler. Oluşacak ürünün başlangıç maddesi gözeneklere nüfuz eder ve orada yoğunlaşır, sert şablon kimyasal işleme ya da ısıl bozundurma ile uzaklaştırılır. Bu yapılar genellikle nano yapılardır. Belirli koşullarda düzenli yapılar oluşturabilirler. Tipik sert şablon örnekleri polimerik nano küreler ya da mezogözenekli silikalardır. Sert şablon kullanılarak gözenekli malzeme üretiminde anahtar olan basamak, şablon gözenekleri ya da partiküller arası boşluklara başlangıç maddesinin difüzyonudur. Son ürün içerisinde istenmeyen boşluklar oluşturmamak için karbon başlangıç maddesi şablon yapı içine homojen olarak dağıtılmalıdır. Sert şablon, sentez koşullarından bağımsız olarak belirli bir yapıya sahip olma avantajını sunar. Böylelikle

kuvvetli asitlik veya bazlık, yüksek sıcaklık şartlarına sahip çok sayıda sentezde veya çözücüsüz reaksiyonlar için kullanılabilirler. Bunun yanında son ürün düzenli boşluklar içinde üretildiğinden son ürününün yapısını tahmin etmek mümkündür (Orillal, et al., 2008).

Yumuşak şablonlar, genellikle organik moleküller veya blok kopolimerler tarafından oluşturulur. Yüzey aktif madde olarak adlandırılan bu moleküllerin ana karakteri çok düzenli bir yapı oluşana kadar çözelti içinde belirli bir biçimde bulunma yetenekleridir. Son ürün, konsantrasyon, sıcaklık, pH gibi çözelti parametrelerinden etkilenir. En yaygın yumuşak şablonlar: amonyum tuzları, polar başlı ve uzun hidrofobik zincirli amfifilik moleküller ve blok kopolimerlerdir (Ryoo, et al., 2001)

3.3 Sert Şablon Olarak Kullanılan Malzemeler

3.3.1 Doğal malzemeler

3.3.1.1 Doğal killer


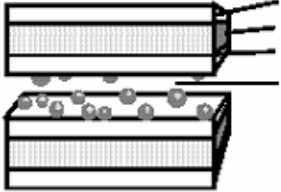
Killere ait özelliklerden yola çıkılarak yapılan tanımlamaların en kapsamlı olanı; toprakta bulunan ve parçacık boyutu 2 mm' den küçük tanecikler içeren, sulu ortamda plastik özellik gösteren toprağın en küçük fraksiyonu ve koloidal özellik gösterebilen yüklü partiküllerden oluşan kristal yapılardır. AIPEA (Association International Pour L' etude des Argiles) terimler komitesinin son raporuna göre kil ve kil mineralleri ince taneli minerallerden oluşan ve toprağın doğal olarak meydana gelmiş kısmıdır.

Killerin kimyasal analizlerine bakıldığında genellikle silika, alumina, su ve bunlarla birlikte demir, alkali ve toprak alkalileri içerdiği görülmektedir. Bazı killer kil minerali olmayan kuvars, kalsit, feldispat, prit, dolomit, opal, kristobalit gibi mineralleri ve amorf maddeleri de içerirler.

Çok küçük kristallerden meydana gelmiş olmaları killeri kayalardan ayıran en önemli özellikleridir. En az bir boyutta çok küçük boyutlu olmasına karşın geniş yüzey alanlarına, fiziksel olarak yüksek adsorbsiyon özelliğine, bazı killer ise yüzeylerinde negatif yüklere sahiptir. Killer tabakalı ya da lifli olmalarına ve kristal yapılarına göre

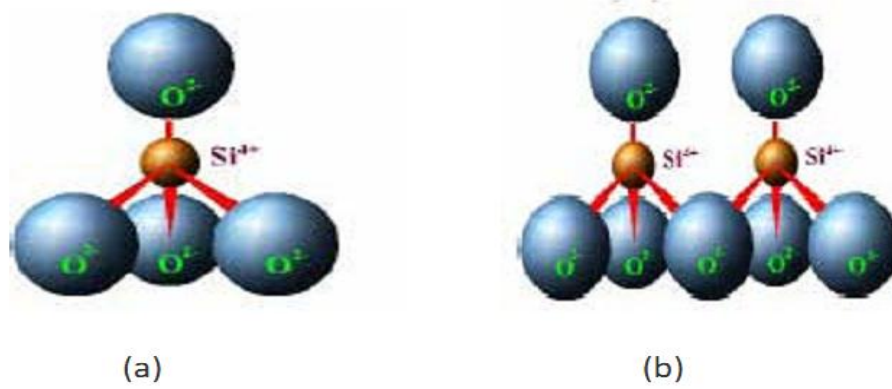
sınıflandırılırlar. Önemli kil mineralleri smektit, illit, kaolin, holoyisit, paligorsit'dir. Çizelge 3.1'de bazı kil mineralleri ve özellikleri gösterilmiştir (Dermokil, 2013).

Çizelge 3.1 Bazı kil minerali türleri

Kil Türleri	Özellikleri
<p>Kaolin</p>  <p>Silika tabakası Alümina tabkası $Al_2[(OH)_2(Si_2O_5)]$</p>	<p>Kaolin partikülleri yaklaşık $1\mu m$ çapında ve $0,1\mu m$ kalınlığında</p> <p>Çok az şişme özeliği gösterir</p>
<p>Montmorillonit(smectite), bentonite</p>  <p>silika tabakası alümina tabakası silika tabakası</p> <p>değişebilir kation ve su</p> <p>$Si_8(Al_{3,31}Mg_{0,66})O_{20}(OH)_4M_{+0,66}nH_2O$ M+: değişebilir kationlar, n: katmanlar arası suyun mol olarak miktarı</p>	<p>Na -montmorillonit partikülleri oldukça küçük taneciklerdir ve genellikle tek kristal tabakası şeklindedir ve kalınlığı yaklaşık $1nm$'dir</p> <p>Ca-montmorillonit partikülleri Na-montmorillonite göre daha büyüktür ve 8-10 kristal tabakası şeklindedir ve kalınlığı yaklaşık $20-30nm$'dir</p> <p>Na- montmorillonit şişme özeliği gösterir</p> <p>Ca- montmorillonit az şişme özeliğine gösterir</p>

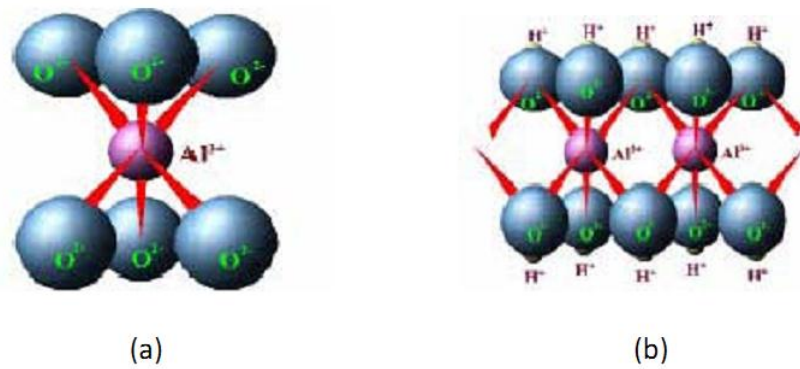
Kayaçların ve maden kütlelerinin yavaş aşınmasıyla oluşan kil, esas itibariyle su ihtiva eden alüminyum silikattır. Kil mineralleri tetrahedron (düzgün dört yüzlü) ve oktahedron (düzgün sekiz yüzlü) olarak isimlendirilen kafes şeklinde olan 2 farklı kristal yapıda yaratılmışlardır. Tetrahedronlarda, silisyum ve oksijenlerden oluşan atom grupları mükemmel bir şekilde ve belli bir düzende bir araya getirilmiştir. Bu minerallerin tetrahedron tabakaları, 4 oksijen atomunun her biri bir köşeyi oluşturacak

şekilde dört yüzlü geometrik bir yapıdadır ve tetrahedral oksijenlerinin diğer tetrahedral birimler tarafından paylaşılmasından ile silikat yapıları oluşmuştur (Şekil 3.1) (Dermokil, 2013).



Şekil 3.1 Kil minerallerinin tetrahedron yapısı a) Tetrahedral tabakası, b) Silikat tabakası

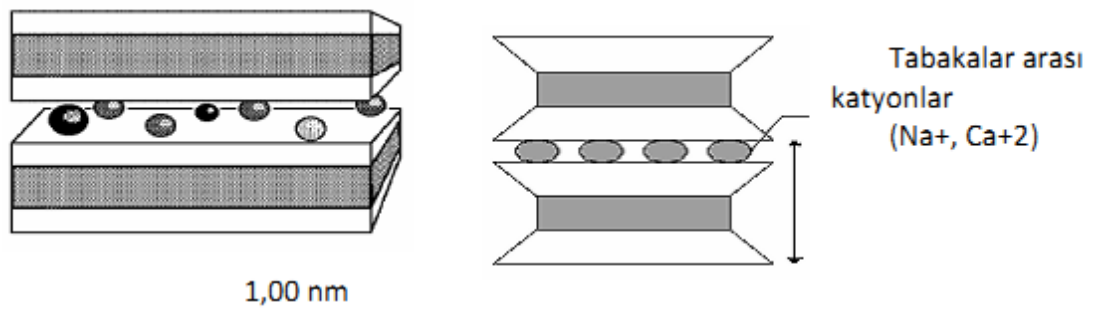
Oktahedron tabakaları ise, alüminyum (Al), demir (Fe) ve magnezyum (Mg) gibi iyonların etrafında 6 oksijen ve hidroksil (OH⁻) iyonları olacak şekilde sekiz yüzlü geometrik bir yapıdadır yine oktahedral oksijenlerinin diğer oktahedral birimler ile paylaşılmasından alümina tabakaları oluşur (Şekil 3.2) (Dermokil, 2013).



Şekil 3.2 Kil minerallerinin oktahedron yapısı a) Oktahedron tabakası, b) Alümina tabakası

Tetrahedron ve oktahedron tabakalarının üst üste ve yan yana paket şeklinde bir araya getirilmesi ve ortak konumdaki oksijen iyonları vasıtasıyla birbirine bağlanmasıyla kil mineralleri oluşurlar. Bu tabakalaşmada, tetrahedron-oktahedron düzeninde periyodik bir tekrarlanmayla iki tabakalı kil mineralleri; tetrahedron-oktahedron-tetrahedron düzeninde periyodik bir tekrarlanmayla da üç tabakalı kil mineralleri meydana gelir. İki silisyum tetrahedralin arasına bir alüminyum oktahedralinin girmesi sonucu montmorillonit minerali birim katmanı oluşur ve bu yapı kısaca TOT şeklinde simgelenir. Çok sayıda montmorillonit birim katmanlarının üst üste yerleşmesi sonucunda ise montmorillonit tanecikleri oluşur.

Montmorillonit minerali; iki Si tetrahedralinin arasına Al oktahedralinin girmesiyle oluşan üç tabakalı bir mineraldir. Birim hücreler arasında Van der Waals bağları bulunmaktadır. Bu bağların çok zayıf olması nedeniyle kolay ayrılabilir ve elde sabun gibi kaygan bir his bırakırlar. Montmorillonit içeren killer yüksek plastiklik özelliğine sahiptirler. Montmorillonit mineralinin en belirgin özelliklerinden biri de su ile şişmesidir. Şişme, suyun tabakalar arasında adsorplanmasından meydana gelir. Montmorillonit grubu mineralleri, 0.05µm'den daha küçük tane büyüklüğüne sahiptir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Montmorillonit minerali

Alüminyumca zengin volkanik kül ile lavların ayrışmasından oluşan, ağırlıklı olarak smektit grubu kil minerallerinden meydana gelen ve diğer kil minerallerini de içeren killerin kalitelerini fazla bozmadan yer değiştirmiş olanlarına bentonit, yer değiştirerek başka yabancı maddelerle birlikte bir havzada tabakalar halinde çökelmiş olanlarına da bentonitik kil denir (Grim, 1968: Özcan'dan (2010)). Ülkemizin çeşitli yörelerinde halkımızın kullandığı baş kili, çamaşır kili, bebe toprağı ve pekmez toprağı gibi killer de genellikle bentonitik killerdir. Mineralojik olarak; büyük oranda montmorillonit içeren killer "bentonit" olarak adlandırılır (Akbulut, 1996: Özcan'dan (2010)). Kuvvetli koloidal özeliğı olan ve plastikliğı yüksek bentonitler, fazla miktarlarda montmorillonit minerali içerdiğinden montmorillonit olarak da ifade edilmektedir. Ana minerali sodyum montmorillonit olan killere sodyum bentonit (Na-B), kalsiyum montmorillonit olan killere ise kalsiyum bentonit (Ca-B) denir. Na-B ve Ca-B karışımı olan bentonitler de " Ara bentonit " olarak adlandırılır. Bentonitler; asit, baz, tuz ve çeşitli organik maddelerle etkileştirilerek özellikleri daha da geliştirilebilirler. Bentonitlerin organik maddelerle etkileşimi sonucunda mineral katmanları arasına büyük organik moleküller girmekte; katmanlar arasındaki uzaklık artmakta ve bentonitin adsorplama ve reolijik özellikleri büyük ölçüde değişmektedir.

Bentonitin su ile karıştırıldığında koloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda şişmesi ve yüksek plastikliğe sahip olması, endüstride geniş kullanım alanı bulmasına yol açar. Bentonitler endüstride; yağların ağırtılmasında, katalizörlerin hazırlanmasında, ham petrolün arıtılmasında, şarabın berraklaştırılmasında, evcil hayvan barınaklarındaki kokunun giderilmesinde, atık suyun arıtılmasında vb. alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır (Grim,1968: Özcan'dan(2010)).

Bentonitler aşağıda belirtilen özellikler sahiptir:

Şişme özeliğı: bentonitleri diğer kil minerallerinden ayıran en önemli özeliğidir. Şişme, bentonitin bünyesine fiziksel suyu alarak kristal yapısının genişlemesi olayıdır. Bentonit yaklaşık olarak kendi kütlelerinin beş katı kadar suyu adsorbe edebilir ve bu suyu 100- 150 °C gibi düşük sıcaklıklarda kaybeder. Bentonitler, kurutulduğu zaman

ilk hacmine geri döner. Bentonitin bünyesindeki fiziksel su, kilin fiziksel ve kimyasal özeliğini kontrol eden en önemli faktördür.

Kasyon değişim kapasitesi (KDK): Kil minerallerinin katmanları arasında Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi inorganik ve organik kasyonlarla yer değiştirebilen kasyonlar vardır. Bu inorganik kasyonlara “Değişebilen Kasyonlar” denir. Montmorillonit mineralinin ve diğer kil minerallerinin 100 gramında bulunan değişebilir inorganik kasyonların mili eğdeğer molar kütle sayısına “Kasyon Değişim Kapasitesi” denir.

Plastiklik özelliği: Kilin su içeriğindeki değişim ile kazandığı bir özelliktir. Kildeki su miktarının azalması kilin katılaşması, kildeki su miktarının artması ise kile akıcılık özeliği kazandırır.

Reolojik özelliği: Bentonitler akma noktası, akış tipi, viskozite gibi reolojik özeliğe sahiptir. Bu özellik kilin su içeriği ile değişir. Bentonitlerin birçok kullanımının temelinde, katkı maddelerinin eklenmesi ile viskozite ve tiksotropi (görünür viskozitenin belli bir kayma hızında zamanla değişmesi) özelliklerindeki değişim gelmektedir.

Adsorplama özeliği: Montmorillonit kil minerali diğer kil minerallerine göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir ($\approx 800 \text{ m}^2/\text{g}$). Yüzey alanının büyük kısmını mikro ve mezo gözenek duvarları oluşturmaktadır. Bu özeliğinden dolayı adsorplama kapasitesi oldukça yüksektir. Kil mineralleri (kaolinit, montmorillonit vb.) endüstride birçok alanda kullanılmaktadır. Örnek olarak, kaolinler; kâğıt dolgu ve kaplamada, tuğla, seramik, çimento, plâstiklerde, boya ve çözücülerde; montmorillonit kil mineralleri ise, deterjan, seramik, kâğıt, kozmetik ve boya sanayii gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Dermokil, 2013).

3.3.1.2 Doğal zeolit

Zeolit kelime olarak kaynayan taş anlamında olup, 1756 yılında İsveçli mineralog Fredrich Cronstedt tarafından bulunmuştur. İlk bulunan zeolitlerin tümü

volkanik kayac boşluklarında nadir olarak gözlenen hidrotermal oluşumlu, iri zeolitlerdir.

Zeolitler çerçeve silikat yapısında, kimyasal olarak alkali ve toprak alkali kanyonlar içeren sulu alüminosilikat bileşimli bir mineral grubudur. Yapıları içerisinde boyutları 3–10 Å arasında değişen kanal ve boşluklar bulunur. Bugün için 40'tan fazla doğal zeolit minerali ve 150'den fazla sentetik zeolit türü bilinmektedir.

Zeolit yapısında “temel yapı birimi” SiO_4 veya AlO_4 dört yüzlüdür. Bu birimde merkezde Si veya onunla yer değiştirebilen Al, köşelerde ise oksijen atomları yer alır. Dört yüzlülerin çeşitli şekillerde bir araya gelmeleri ve düzenlenmeleri sonucu “ikincil yapı birimi” denilen, tek veya çift – dörtlü, beşli, altılı dörtyüzlülerden oluşmuş birimler meydana gelir. Zeolit minerallerinin yapısal sınıflamasında da bu birimler esas alınır. İkincil yapı birimlerinin bir araya gelmesi ile çeşitli çok yüzlüler (polyedr) ve nihayet bu çok yüzlülerin birlikteliği ile zeolitlerin üç boyutlu, boşluklu iskelet yapıları ortaya çıkar. Zeolitlerin teknolojik özelliklerine temel oluşturan kanal ve boşluklar çokyüzlülerin arasında olanlardır. Yapı içerisinde tek tip kanal olabileceği gibi farklı boyutlu birkaç tip kanal bulunabilir. Zeolit yapısındaki boşluk ve kanallarda kanyonlar ve su molekülleri bulunur. Kanyonların yapı içerisindeki koordinatları genellikle belirli olup, zeolit mineral türleri arasında farklılık gösterir. Bazı kanyonlar kolay değiştirilebilen bazıları ise zor değiştirilebilen (tuzak) alanlardadır. Su molekülleri ise genellikle 100 – 400 °C' ler arasındaki ısıtmalar sonucunda yapıdan atılırlar ve bu esnada birçok zeolit türü için iskelet yapı bozulmaz. Su moleküllerinin, yapı bozulmadan atılmaları sonucu tüm hacmin yarısına varan oranlarda boşluk elde edilmiş olur (Gottardi and Galli, 1985).

Doğal zeolitler; sıvı taşıyıcı, atık su, su ürünleri, oksijen eldesi, kağıtçılık, tarım ve besicilik alanlarında adsorban ve iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Doğal zeolitlerin kullanımında mineral tipi, kimyası, iç yüzey alanları, boşluk hacmi ve boyutu, tane boyutu ve bunlara bağlı olarak iyon değişimi ve adsorbsiyon kapasiteleri gibi nitelikler önemlidir (Harben, 1995).

3.3.2 Yapay malzemeler

3.3.2.1 Yapay zeolitler

Doğal ve sentetik zeolitler saflıkları açısından önemli farklılıklar gösterirler. Sentetik zeolitler çeşitli parametrelerin denetlenmesi ile istenilen saflıkta üretilebilirler. Moleküler elek ve katalizör olabilme gibi kullanımlarda sentetik zeolitler tercih edilmektedir (Harben, 1995).

3.3.2.2 Sentetik silika

Gözenekli malzemelerin temel maddelerinden biri olan ve medeniyetin başlangıcından beri anahtar rol oynayan Silika (SiO_2) yeryüzündeki magmatik ve metamorfik kayaçların çoğunlukla ana bileşenidir. Bugün silikadan doğadaki agat veya opal oluşumuna benzer bir metot olan sol-jel teknolojisi ile mikro gözenekli malzeme üretimi gerçekleştirilmektedir ve bu teknoloji ile üretilen aerojel endüstride oldukça geniş bir alanda kullanılmaktadır. Endüstride yalıtım, kimya, eczacılık, tarım, elektronik gibi birden çok kullanım alanına sahiptir (Öteyaka, et al., 2009).

3.3.2.3 MCM ve SBA

MCM-41 ve MCM-48 türü mezo gözenekli, nano yapıli malzemeler ilk olarak 1992 yılında Mobil araştırma grubu tarafından sentezlenmiştir. Bu malzemeler, yüksek BET (Brauner-Emmet-Teller) yüzey alanı ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$) ve geniş gözenek hacmi değerlerine ($1 \text{ cm}^3/\text{g}$); düzenli gözenek dağılımlarına ve esnek sentez koşullarına sahiptirler. MCM-41 türü katalizörlerin gözenekleri iki boyutlu altıgen yapıda, MCM-48 türü katalizörlerin gözenekleri ise üç boyutlu kübik yapıdadır. Bu katalizörlerin gözenekleri kristal yapıda olmakla birlikte gözenek duvarları amorfudur; bu nedenle, hem gözenekleri hem de gözenek duvarları kristal yapıda olan zeolitlerden farklılık gösterirler.

MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörler kendi başlarına (saf silikat formunda) benzen, karbon dioksit ve metan gibi çevre sağlığını tehdit eden bileşiklerin adsorpsiyonunda, atık su arıtımında, farmasötik ve medikal uygulamalarda ve membran üretiminde kullanılmaktadırlar.

SBA-15 düzenli yapısıyla mikro ve mezo gözenek içeren yapısal MCM türü adsorbanlarla yapısal benzerlik gösteren bir maddedir. Büyük yüzey alanı, büyük gözenek çapı ve kalın gözenek duvarına sahip olması en karakteristik özelliklerindedir. MCM-41 ile kıyaslandığında daha yüksek hidrotermal kararlılığa sahiptir. Deneysel koşullarla mikro ve mezo gözenek hacmi değişkenlik gösterebilmektedir. Adsorpsiyon, katalizör, fotolüminisans ve proton iletkenliğinde kullanılır (Meynen, et al., 2009).

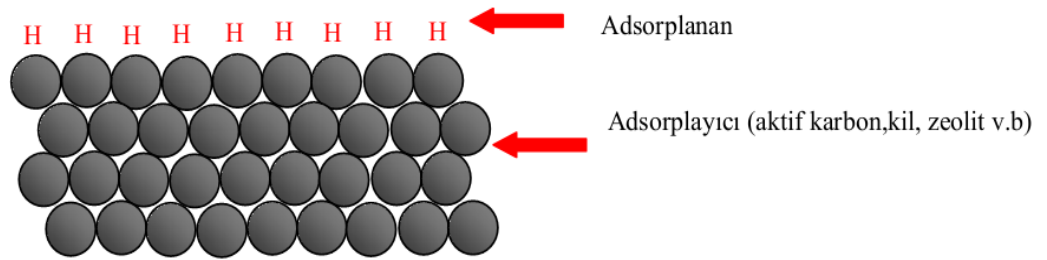
3.4 Karbon Başlangıç Maddesi Olarak Kullanılan Maddeler

Şablonlu karbon üretmek için bir karbon başlangıç maddesine ihtiyaç vardır. En geniş kullanım alanına sahip olan karbon başlangıç maddeleri; ucuzluğuyla tercih sebebi olan şeker, furfural alkol, propilen glikol ve fenolik reçinedir.

4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

4.1 ADSORPSİYON

Atom, iyon ya da moleküllerin adsorplayıcı bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan bu taneciklerin adsorban yüzeyinden ayrılmasına desorpsiyon, adsorpsiyon işleminde kullanılan katıya adsorplayıcı ya da adsorban, katının yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Adsorplanan ve adsorplayan katı

Genel formda bakıldığında tüm katıların, bunlara metallerde dahil, az ya da çok adsorplama kapasiteleri vardır. Zeolitler, killer, kömürler, silika jeller ve metal oksitler akla ilk gelen adsorplama gücü yüksek olan katılardır.

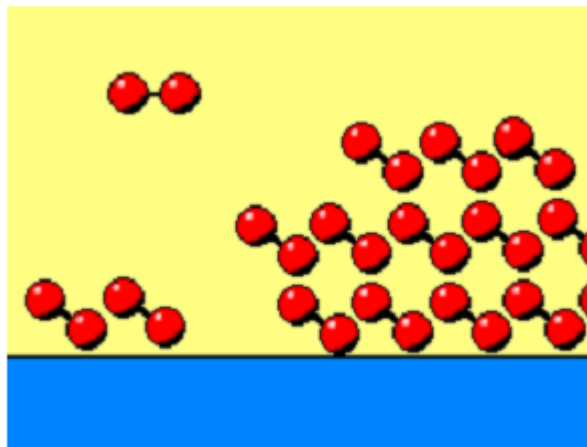
Adsorplama gücü yüksek olan katıların gözenek yapısı adeta bir deniz süngerini andırır. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilir. Gözenekler; çapı 2nm'den küçük ise mikrogözenek, çapı 2 nm ile 50 nm arasında ise mezogözenek, çapı 50 nm'den büyük ise makrogözenek olarak adlandırılırlar.

4.1.1 Adsorpsiyon türleri

Bir maddenin diğeri bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki adsorpsiyonu genellikle, katı yüzeyine olan yüksek afinitesinden kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyona olan bu eğilim fiziksel ve kimyasal kuvvetlere bağlıdır. Bu sebeple, çözülmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak iki değişik adsorpsiyon tanımlanmaktadır (Jaynes and Boyd, 1991).

4.1.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

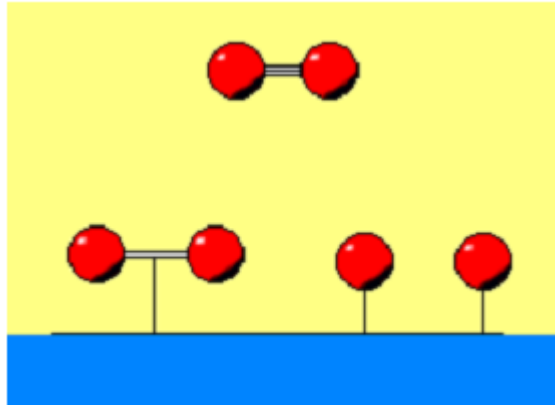
Fiziksel adsorpsiyonda, Van der Waals kuvvetleri rol oynamaktadır. Van der Waals kuvvetleri yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bir türüdür. Tüm katılar fiziksel adsorpsiyonda adsorplayıcı olabilirler, bu nedenle tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Fiziksel adsorpsiyonda etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için, bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıf, adsorpsiyon tersinir ve rejenerasyon kolaydır (Metcalf and Eddy, 1972). Şekil 4.2’de fiziksel adsorpsiyon şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Fiziksel Adsorpsiyon

4.1.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

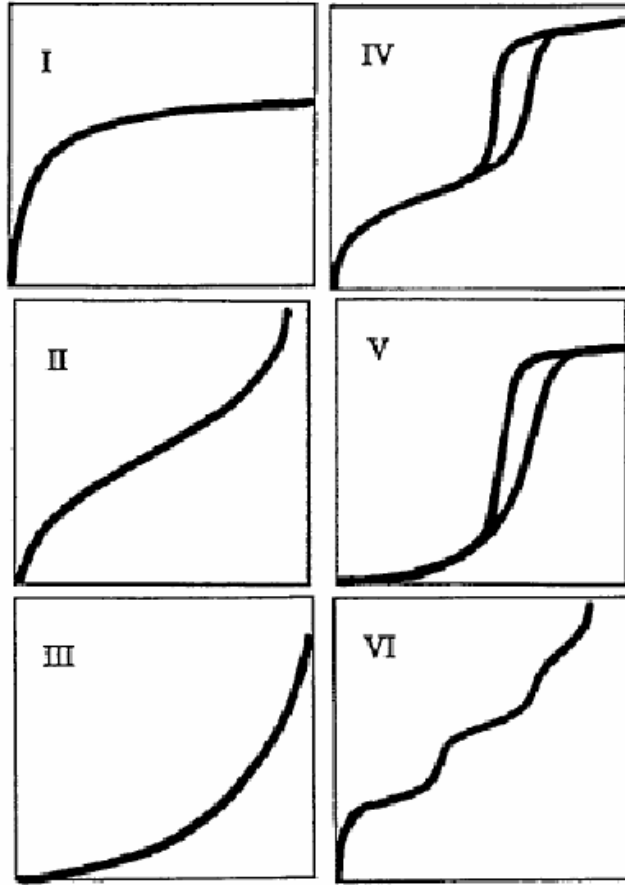
Kimyasal adsorpsiyonda yüzeye tutunan moleküller, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Kimyasal adsorpsiyonda bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz ya da sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon esnasında gerçekleşen reaksiyon kimyasal olduğundan adsorpsiyon tersinmez ve de rejenerasyon güçtür (Harward and Trapnel, 1964). Şekil 4.3'de kimyasal adsorpsiyon şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.3 Kimyasal adsorpsiyon

4.1.2 Adsorpsiyon izotermi

Adsorplanan madde miktarının basınç ya da derişim ile değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Bir gazın adsorpsiyonu için denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi IUPAC tarafından Şekil 4.4 'te gösterildiği şekilde altı tipte sınıflandırılmıştır.



Şekil 4.4 IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermi (Aranovich, et al., 1997)

Tek tabakalı adsorpsiyon izotermi, Tip I ve Tip II eğrilerine benzemektedir. Mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi Tip I eğrisine, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise Tip II eğrisine benzemektedir. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümü ile dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi II. Tip eğriye benzemektedir.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi III. Tip eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

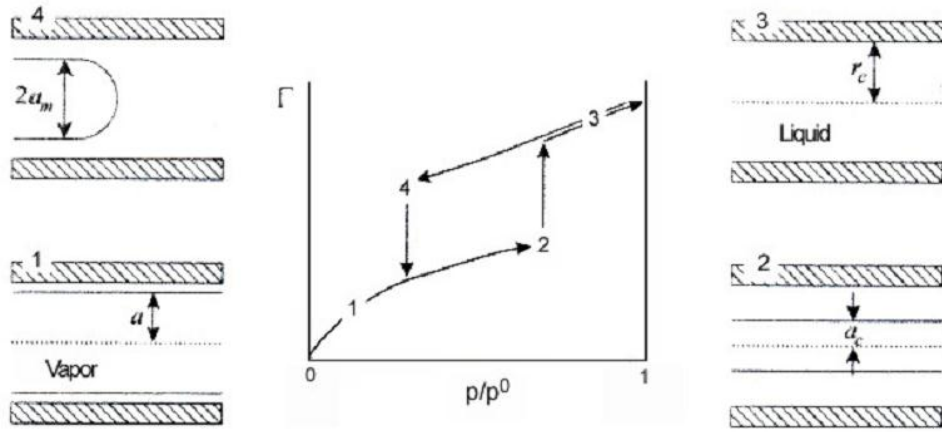
Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi IV. Tip eğriye benzemektedir. Şekil 4.4 'te görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermilerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi V. Tip eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tip eğrilere benzemektedir.

Basamaklı olan bu tip izotermi az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi de VI. Tip eğrilere benzemektedir (Oğuz, 1986).

4.1.3 Adsorpsiyon histerezisi

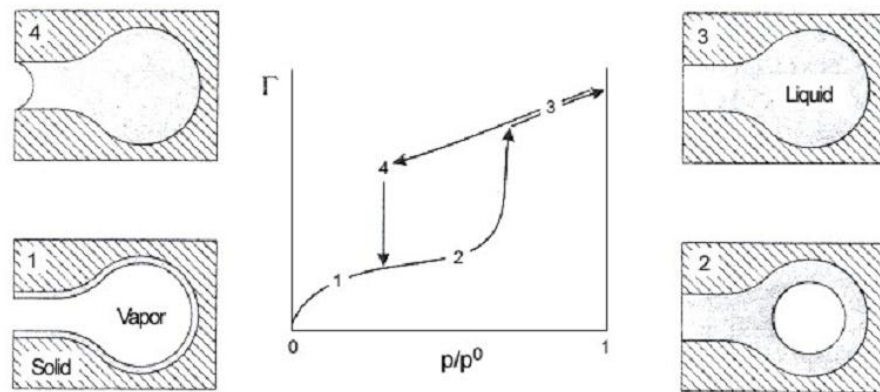
Histerezis halkası mezo veya makro gözenek sistemlerinde gerçekleşen kapiler yoğuşma ile alakalıdır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri çakışmadığı zaman histerezis halkası oluşmaktadır. Bu durum desorpsiyonun adsorpsiyona göre daha düşük bağıl basınçta gerçekleşmesiyle oluşur. Bunun sebebi de termodinamik veya geometrik sebeplerdendir. Termodinamik sebepler Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5 Silindirik gözenğin dolup boşalması ve karşılık gelen adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (Butt, et al., 2006)

Şekilde görüldüğü gibi r_c yarıçaplı gözenek içindeki bir adsorpsiyon prosesi ince bir adsorplanan tabakasının oluşmasıyla başlar ve gözenğin içinde a yarıçaplı bir boşluk kalır (1. kademe). Basınç yükselirken adsorplanan tabakasının kalınlığı artar ve bunun sonucunda serbest boşluk yarıçapı kritik yarıçap a_c 'ye ulaşana kadar azalır, ardından kapiler yoğuşma gerçekleşir ve gözenekler tamamen dolar (2. ve 3. kademeler). Desorpsiyon sırasında sıvı buharlaşmaya başlar, a_c 'den daha büyük olan a_m yarıçaplı bir menisküs oluşur ve bu durum daha düşük basınçlarda gerçekleşir (Butt, et al., 2006).

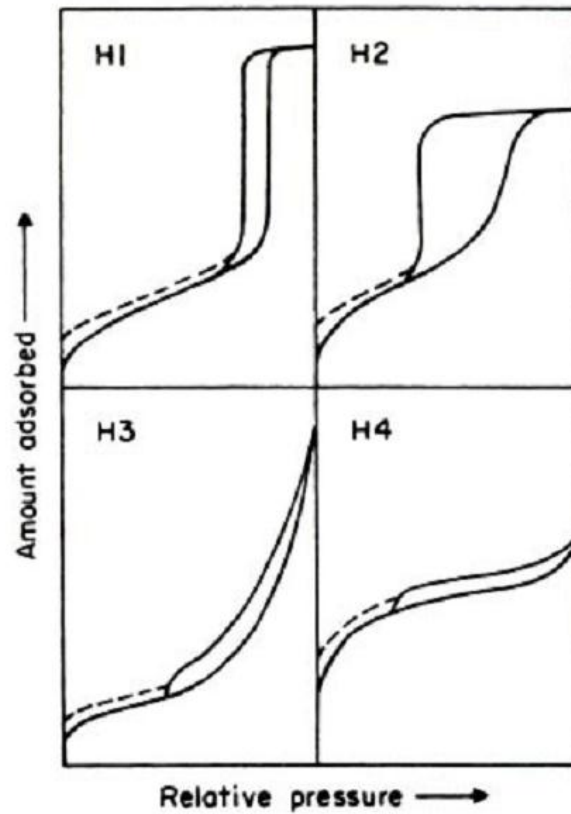
Diğer etken ise gözenek geometrisidir. Bu da Şekil 4.6'da gösterilmektedir.



Şekil 4.6 Mürekkep şişesi şeklindeki gözenğin dolup boşalması ve buna karşılık gelen adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (Butt, et al., 2006)

Şekilde de görüldüğü üzere histerezisler genellikle mürekkep şişesi gözenek geometrisinde oluşmaktadır. Aslında desorpsiyon sırasında buharlaşma sadece buhar faza ulaşabilen gözeneklerden meydana gelir. Buharlaşmanın meydana geldiği bağıl basınç, gözenek boyutuna, gözeneklerin içten bağlı yapısına, komşu gözeneklerin durumuna bağlı olarak değişir. Benzer şekilde, adsorpsiyon küçük gözenek açıklıklarıyla da sınırlanır (1. ve 2. kademe). Gerçekte ilk olarak oluşan yüzey adsorpsiyonundan sonra, büyük gözeneğin dolması tamamlanmadan önce dar gözenekler içinde kritik yarıçapa ulaşılır ve kapiler yoğuşma oluşur. Bu durum adsorplananın difüzyonunu ve gözeneğin tam olarak dolmasını yavaşlatan bir sıvı membran üretir (Butt, et al., 2006)

Histerezis halkaları dört tipte sınıflandırılmıştır. Bu Şekil 4.7 de gösterilmektedir.



Şekil 4.7 Histerezis halkalarının tipleri (Sing, et al., 1985)

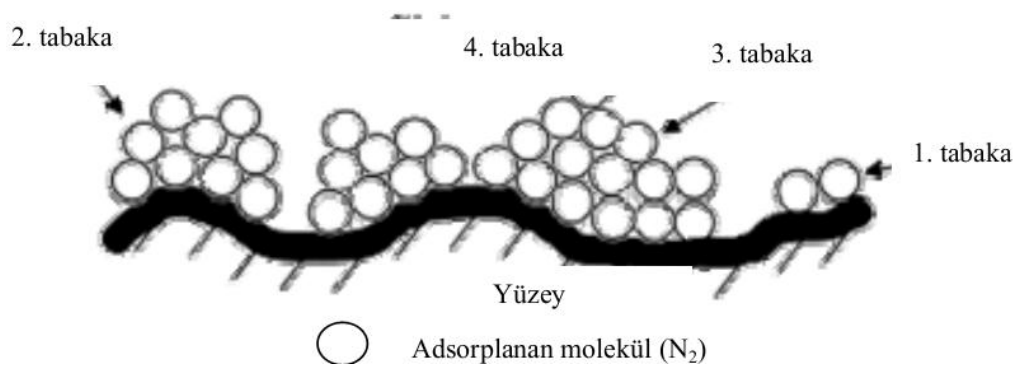
H1 tipi çok basamaklı ve adsorpsiyon desorpsiyon kolları hemen paralel olan dar bir halkadır. Dar ve düzenli (silindirik) bir gözenek dağılımı veren adsorbanlarla elde edilir. Örneğin MCM 41 gibi.

H2 tipi uzun ve hemen hemen düz bir plato ve basamaklı bir desorpsiyon kolu içeren geniş bir halkadır. Pek çok inorganik oksit jeli bu tip halkalar verir. Bu materyallerin gözenek yapıları komplekstir ve farklı boyutlu ve biçimli gözeneklerin içten bağlı bir ağ şeklinde olmasına meyillidir.

H3 ve H4 tipi halkalar yüksek P/P_0 değerlerinde platoya ulaşmazlar. H3 tipi genellikle yarık biçimli gözenekler içeren adsorbanlar tarafından verilir. H4 tipi de yarık biçimli gözenekler içeren adsorbanlarda oluşur, fakat pek çok aktif karbon da olduğu gibi gözenek boyut dağılımı mikro gözenek aralığındadır (Rouquerol, et al., 1999).

4.1.4 Yüzey alanının belirlenmesi

BET gaz adsorpsiyon metodu gözenekli materyallerin yüzey alanlarının belirlenmesi için kullanılan standart metottur. Brunauer, Emmett ve Teller, 1938 yılında çok tabakalı adsorpsiyon (Şekil 4.8) için Langmuir mekanizmasının bir uzantısı olan BET izotermi ve izoterm eşitliğini türetmişlerdir. Bu izoterm II. Tip izotermle karakterize edilir (Rouquerol, et al., 1999).



Şekil 4.8 Çok tabakalı adsorpsiyon

1915 yılında Langmuir tarafından tek tabakalı, hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon için türetilen eşitlik:

$$(P/P_o) / V = 1 / (V_m * C) + (P / P_o) / V_m \quad (4.1)$$

şeklindedir. Eşitlik'e göre bağıl denge basıncı P/P_o 'lara karşı $(P/P_o)/V$ 'ler grafiğe geçirildiğinde $(P/P_o) / V = f(P/P_o)$ izotermi bir doğru verir. Doğrunun eğim ve kaymasından eşitlik (1) 'deki sabitler C ve V_m hesaplanabilir.

Adsorpsiyonun çok tabakalı olduğu varsayılarak türetilen Brauner-Emmet-Teller (BET) denklemi:

$$(P/P_o) / V(1 - P/P_o) = 1 / (V_m * C) + (C-1)*P / (V_m * C)*P_o \quad (4.2)$$

şeklindedir (Brunauer, 1945).

P/P_o değerlerine karşı $(P/P_o) / V(1 - P/P_o)$ fonksiyonu grafiğe geçirildiğinde $0,05 < P/P_o < 0,35$ aralığında bir doğru elde edilir. Doğrunun eğim ve kaymasından V_m ve C sabitleri bulunur. Tek tabaka kapasitesi (V_m), 273,15 K ve 1 atm'deki bir mol gazın hacmi olan $V_o = 22400 \text{ cm}^3/\text{mol}$ değerine bölünürse mol olarak tek tabaka kapasitesi (n_m) bulunur. n_m değeri $L = 6,02 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ olan Avagadro sabiti ile çarpılırsa bir gram katı yüzeyini monomoleküler olarak örten azot moleküllerinin sayısı (N) bulunur.

$$N = (V_m / 22400) * L = n_m * L \quad (4.3)$$

Bir azot molekülünün kapladığı alan (S) ile bir gram katının yüzeyini monomoleküler olarak örten azot moleküllerinin sayısı (N) çarpılarak bir gram katının özgül yüzey alanını (A) veren eşitlik (4) elde edilir.

$$A = N * S \quad (4.4)$$

Buradan

$$A = 4,35 * V_m \quad (4.5)$$

elde edilir. Katının özgül yüzey alanı ($A/m^2 \text{ g}^{-1}$) bulunur.

4.1.5 Mikro ve mezo gözenek boyut dağılımının belirlenmesinde kullanılan t- plot ve BJH metodları

Mezo gözenekli (yarıçapı 2-50 nm) ve mikro gözenekli (yarıçapı < 2 nm) maddeler gaz adsorpsiyonunda kullanılırlar. Bu maddelerin karakterizasyon yapısının kullanılması ve mikro gözenekler arasındaki farklılıkların belirlenmesi için fiziksel adsorpsiyon yöntemleri kullanılmaktadır. Yüzey ve gözeneklilikte ilk önemli şeyler fiziksel adsorpsiyon izotermeleridir. Bu izotermeler, bilinmeyen bir örneğin gözenekliliği hakkında doğru tanımlamalar yapar. Brunauer bu türü 5 farklı tip ile açıklamıştır. I. Tip izoterm karbon ve zeolit gibi mikro gözenekli adsorbanlar için karakteristiktir. IV. Tip izoterm ise mezo gözenekli maddeler için karakteristiktir. Bu tipte karakteristiği belirleyen yüksek p/p₀ değerlerinde histerisiz halkası oluşmasıdır. Düşük p/p₀ değerlerinde yüksek adsorplama kapasitesi göstermesi mezo gözenekli IV. Tip'e uygun maddeler içerisinde mikro gözeneklerinde farkı işaret eder.

Yüksek p/p₀ değerlerinde adsorplama hacmi artar ve kapiler yoğuşma gözlemlenir. Yoğuşma basıncı düşer. Kapiler yoğuşma ikincil bir prosestir ve gözenek duvarlarında çoklu adsorpsiyon tabakaları oluşmasına neden olur. Her iki proses de genellikle 0,3-1 p/p₀ aralığında oluşur. İkincil prosesi açıklamak adına Kelvin eşitliği kullanılır. Bu eşitlik de yoğuşma esnasında oluşan eğrilikle alakalıdır. Silindirik gözenekler için Kelvin eşitliği:

$$r_K = \frac{-2\sigma v_1}{RT \ln(p/p_0)} \quad (4.6)$$

r_K Kelvin yarıçapı; v_1 , yoğuşan sıvının molar hacmi; σ , yoğuşan sıvının yüzey gerilimidir. Silindirik gözenekler için gözenek yarıçapı Kelvin eşitliğiyle bulunur. gözenek duvarı üzerine adsorplanmış tabakanın kalınlığı t ise gözenek yarıçapı eşitlik 4.7 ile bulunur;

$$r_p = r_K + t \quad (4.7)$$

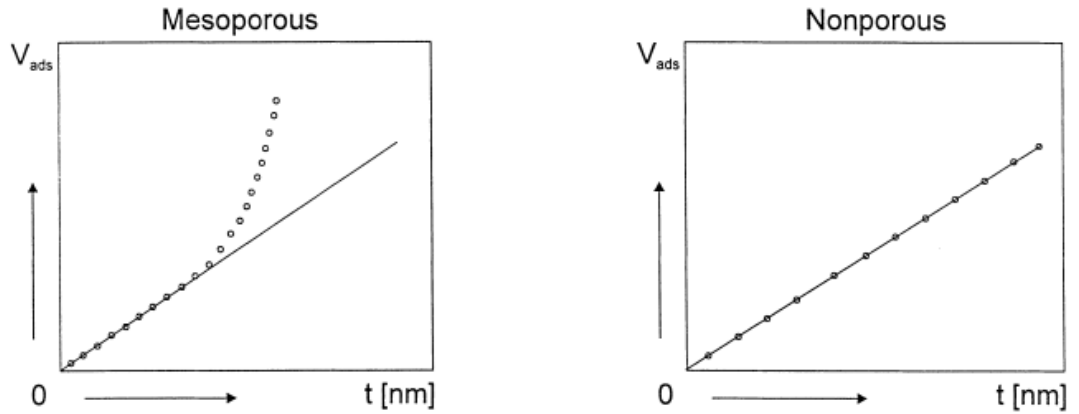
t değerleri, ölçümü yapılan örneğine benzer yüzeye sahip gözeneksiz bir katı üzerinde yapılan ölçümlerden elde edilen standart izotermden sağlanmaktadır.

Mezo gözenekli maddelerin adsorpsiyon izoterm verilerinde mezo gözenek boyut dağılımını hesaplamak için birkaç metod vardır. Bu metotlar arasında en yaygın olarak kullanılan BJH metodudur. Bu metod Barrett, Joyner ve Halenda tarafından bulunmuştur. Mezo gözenek boyut dağılımının belirlemek için izoterm verileri adsorpsiyon kısmından ya da desorpsiyon kısmından sağlanabilir.

1951 yılında sunulan BJH metodu mezo gözenekli boyut analizi kullanılan en bilinen metottur. BJH yaklaşımı gözeneklerin silindirik gözenek geometrisine sahip olduğunu varsayıp gözenek boyut dağılımını belirler. BJH metodu Kelvin eşitliğini baz alır.

Deneysel olarak mikro gözeneklerin yüzey alanlarının belirlenmesi t-plot ve α_s -plot yöntemleriyle bulunur. Her iki yöntemde de numunelerin adsorpsiyon izotermelerinin gözeneksiz standart bir maddeninkiyle kıyaslanması esas alınır. Adsorplanan miktar, standart izotermde hesaplanan çok tabaka kalınlığı t'ye karşı grafiğe geçirilir. S şeklindeki izotermde oluşan herhangi bir sapma t-plotta grafiğinde doğrusallıktan bir sapma olarak belirlenir. Gerçekte mikro gözenekliliği değerlendirirken, çok tabakalı adsorpsiyonun kalınlığı önemli değildir, bu nedenle t ile α_s 'nin yer değiştirmesi tercih edilir. α_s numune tarafından adsorplanan miktarın belirli bir bağıl basınçta referans katı tarafından adsorplanan miktara oranıdır

t-plot yöntemi V_{ads} -t grafiği gibi düşünülebilir. Numune izotermi nano gözenekli maddeler için Şekil 4.9'da görüldüğü gibi ya düz bir çizgidir ya da orijine yakın geçen bir çizgidir. Düz çizgiden yatay olarak ayrılan kısım mikro gözenek farklılığın ispatıdır. Dikey olan kısım ise mezo gözeneklerin varlığına işaretir. Mikro gözenek hacminin ispatı için düz çizginin ordinata göre ekstrapolasyonu alınır. Bunun yanında bu metod mikro gözeneklerin yüzey alanının hesaplanmasında da kullanılır. (Storck, et al., 1998).



Şekil 4.9 Mezo gözenekli ve gözeneksiz katıların t-plot çizimleri

4.2 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

Gözümüzün çok ince ayrıntıları görebilme yeteneği sınırlıdır. Bu nedenle daha ayrıntılı görüntüler oluşturabilmek adına görüntü iletimini gerçekleyen ışık yollarının mercekle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, büyütme miktarı görüntü üzerinde işlem yapma imkanının çok az oluşu sebebiyle daha gelişmiş cihazların üretilmesine ortam yaratmıştır. Bu sorunu ortadan kaldırmak için elektronik ve optik sistemler birlikte kullanılmıştır. Yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir (Flegler, et al., 1993).

Maddelerin incelenmesinde yüksek büyütmelerle çalışabilen bir mikroskop yapma fikriyle elektron mikroskobu çalışmaları başlamıştır. Bilinen ilk SEM araştırmaları 1935 yılında M. Knoll arkadaşları tarafından Almanya’da elektron optiği üzerine yaptıkları araştırmalarla başlamıştır. Çalışmaların devamında 1938 yılında, M. Von Ardenne’ in SEM’ e bir tarama bobini ilave etti ve STEM’ i geliştirildi. Elde edilen ilk görüntü ZnO kristalinden alındı. Bu görüntü için 23 kV ve 8000 büyütme kapasitesinde çalışan ve 50 ile 100 nm’lik uzaysal dağılıma sahip bir STEM kullanıldı. Bu görüntü 400x400 tarama satırı içermektedir. 20 dakikada gerçekleşen ışınla mekanik olarak senkronize edilen bir film üzerine basılmasıyla tamamlandı (Brundle, et al., 1992).

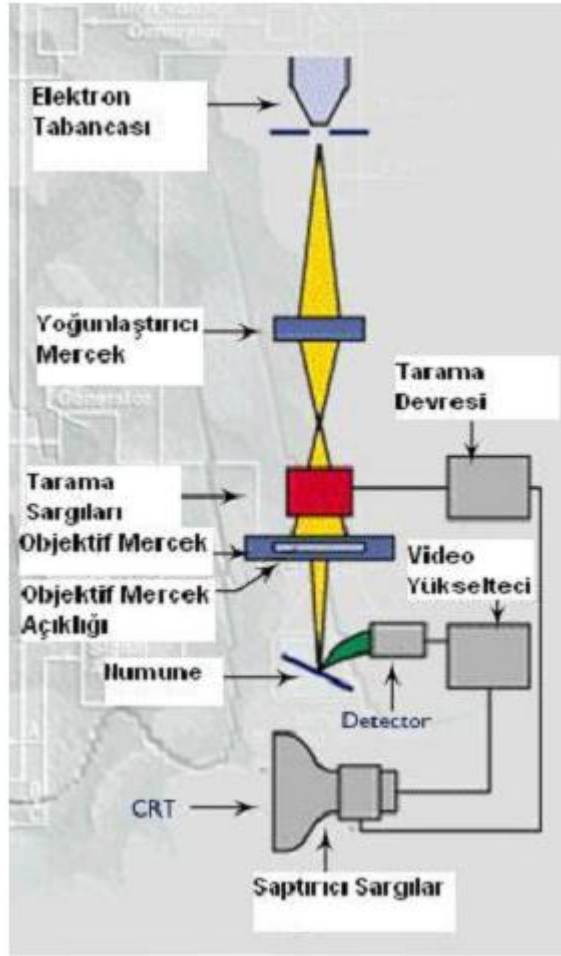
Elektro optik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir (Flegler, et al., 1993).

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü alırken öncelikle, yüksek voltajla hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklanır ve elektron demeti halinde bulunan ışınlar numune yüzeyinde taratılır. Bu esnada elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimler gerçekleşir. Bu etkileşimler uygun algılayıcılarda toplanır ve katot ışınları tüpünün ekrana aktarılması için sinyal güçlendiricilerinden geçirilerek görüntü ekrana aktarılır. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Yüksek ayırım gücü (resolution), odak derinliği (depth of focus), görüntü ve analizi birleştirebilme özelliklerinin iyi olması nedeniyle taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişlemiştir. Günümüzde kullanılan modern taramalı elektron mikroskoplarının ayırım gücü 0,05 nm'ye kadar inmiştir. Büyütme miktarı ise 5X - 300 000X arasında değişmektedir.

4.2.1 Çalışma prensibi

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 yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır.

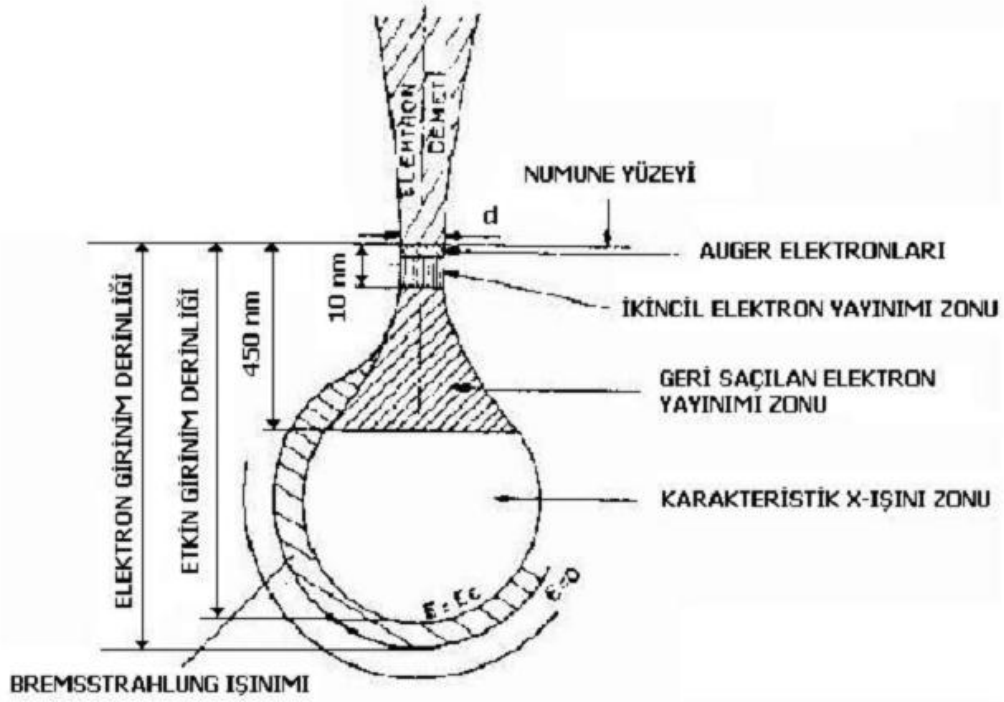
Görüntüyü bir monitör ekranında görebilmek için, elektron demeti ile numune etkileşimi sonucunda meydana gelen çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.



Şekil 4.10 Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim şematik olarak Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Bu etkileşim hacmi su damlası görünümündedir, bu da Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi

taşıır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır (Flegler, et al., 1993).



Şekil 4.11 Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim (Flegler, et al., 1993).

4.2.2 Kullanım alanları

Adli Tıp: Metal parçaları, tahta parçaları, boya ve mürekkep gibi maddelerin karşılaştırılmasında ayrıca saç, deri parçaları, iplik gibi maddeleri inceleyerek polis laboratuvarlarında delilleri incelemede kullanılır.

Metaller: Sıcak ve soğuk gibi farklı koşullarda metallerin dayanıklılığının belirlenmesinde kullanılır. Uçak, otomotiv, savunma sanayinde, güvenlik nedeniyle güçlü metal kullanımı gerektiren uçak, otomobil, tren, gemi gibi araçlarında yapımında kullanılan metallerin dayanıklılığının belirlenmesinde kullanılır.

Bilimsel Araştırmalar: Biyologlar bitki ve hayvan dokularının incelenmesinde, kimyagerler ise mikroskobik kristalleri, metal, plastik, seramik vs. yapısını incelemede SEM'den yararlanırlar. Bunun yanı sıra, biyolojik botanik, hücre biyolojisi, tıp (anatomi, biyokimya, fizyoloji, mikrobiyoloji, patoloji, toksikoloji...), madde bilimleri (maddelerin içerik analizleri), malzeme araştırmaları, pürüzlü yüzeylerin incelenmesi, üç boyutlu cisim incelemesi ve yüzey topografyası, malzeme hasarlarının incelenmesi, diş hekimliği, arkeoloji, tekstil, mikroelektronikte yonga (chip) üretimi, sanayide hata analizleri gibi pek çok alanda da SEM'den yararlanılır (Savaşkan, 1986).

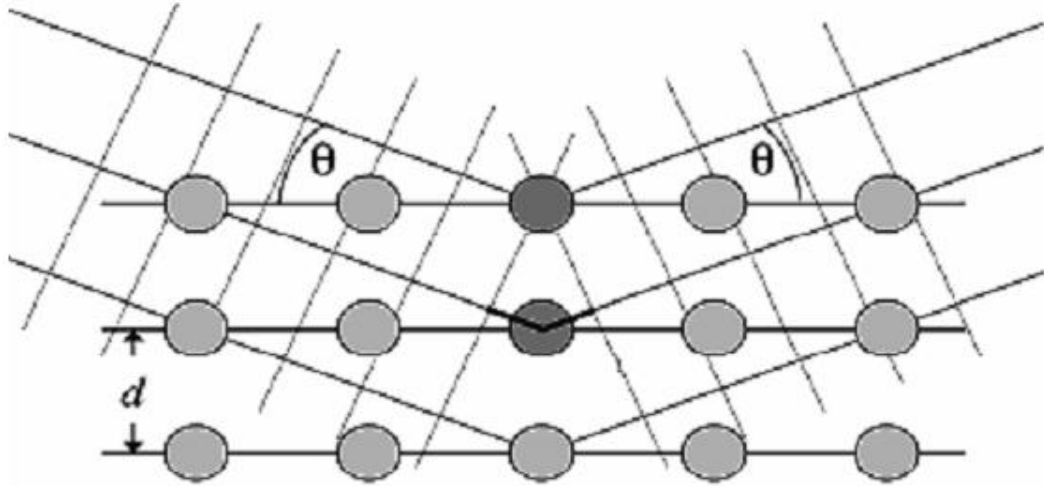
4.3 X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD)

“X-Işını Kırınım (XRD) yöntemi, her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Bu şekilsel olarak Şekil 4.12’de görülmektedir. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. İlk kez Max Van Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir (Gündüz, 1989).

X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır ve Bragg kanununun en basit şekli aşağıdaki formül ile verilir:

$$d = n \cdot \text{dalga boyu} / 2 \cdot \sin \Theta \quad (4.8)$$

Eşitlikte; d atomik boyutta tabakalar arası uzaklığı(Å), dalga boyu x-ışınlarının dalga boyunu (Å), Θ gelen ışın ve yansıyan ışın arasındaki açıyı ve n ise kırınım derecesini göstermektedir.



Şekil 4.12 Bir kristalde X-ışını kırınımı

Modern X-ışını cihazlarında, kırınıma uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçecek ısıtım sayıcılar bulunur. Böylece kırınım açısı (2Θ)'nın, kırınıma uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir. Desen üzerindeki pik genişliklerine ve zemin şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşme hakkında bilgi edinilebilir.

4.3.1 X-Işınları kırınımı ile kristal yapıların tayini

Kristallerde x-ışını kırınım yöntemi ile kristal yapı hakkında aşağıdaki bilgiler elde edilebilmektedir. Bunlar:

- Kristalin yapısını belirleme
- Kristalin mükemmelliği veya fazın saflığını belirleme

- Kristalin doğrultularını belirleme
- Kristalin örgü sabitlerini belirleme

Günümüzde bulunan katıların birçoğunun kristal yapıları biliniyor olması nedeniyle, X ışını kırınım deseni yöntemi kristalin mükemmelliği ve doğrultularının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca, yeni modeller geliştirmeye yönelik çalışmalar da devam etmektedir. Endüstriyel değere sahip polimerler, biomoleküller, zeolitler gibi kristal yapısı belirlenecek katıların ve örgü sabitlerinin belirlenmesi çalışmaları önemli bir yere sahiptir (Cullity, 1996).

4.3.2 XRD kullanım alanları

X-ışını difraktometresi, günümüzde malzeme karakterizasyonu için endüstriyel ve bilimsel araştırma/geliştirme çalışmalarında; malzeme ve metalürji, seramik, fizik, kimya, biyoloji, biyokimya, jeoloji, madencilik, çimento ve teknolojik uygulama alanlarında ve endüstrilerde geniş bir kullanım alanına sahiptir (Cullity, 1996).

4.4 Elementel Analiz

Elementel analiz numunelerin kimyasal elementlerinin (atom, iyon,) niteliksel olarak tanımlanmasına denir. Elementel analiz yaparken numunenin içinde bulundurduğu elementi keşfetmek için farkedilebilir analitik bir sinyale ihtiyaç vardır. Bu sinyaller; çözelti oluşumu, karakteristik kristaller, renk değişimi, gazlı ürünlerin ayrılması, spektrumda belirgin bir çizgi, ışıldama gibi değişimlerdir. Bu sinyalleri elementel analizde kullanabilmek için herhangi bir değerde ölçebilmemiz gerekmektedir.

Numunenin içeriği güvenilir analitiksel sinyaller (AS) veya bu numunenin konsantrasyon ($AS=f(C)$) baz alınarak hesaplanır ya da deneysel olarak gözlemlenir. Analitik sinyaller belirlemek için farklı tipte (asit-baz), indirgenme –yükseltgenme,

kompleks oluşumu, kimyasal reaksiyonlar, çökeltme gibi farklı prosesler, çok iyi belirlenmiş kimyasal, fiziksel, biyolojik özellikler kullanılır.

Bizim çalışmamızda kullandığımız şekliyle elementel analiz; katı veya sıvı organik bileşiği yakma yoluyla örnekteki element yüzdelerini tayin edilmesidir. Elementel analiz cihazı ile homojen ve az miktarda örnek kullanılarak karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementleri hızlı ve sürekli biçimde analiz edebilir. 950-1000°C ki yüksek sıcaklıkta yaklaşık 2 mg olarak tartılan katı veya sıvı organik bileşiği yakma yoluyla örnekteki element yüzdelerini tayin etmektedir. Taşıyıcı gaz olarak Helyum gazı (He), yakıcı gaz olarak ise Oksijen gazı kullanılmaktadır. İlk aşamada örnek kalay veya gümüş kapsüller içine yerleştirilerek yakılır. Yükseltgenen gaz karışımı taşıyıcı bir gaz (He) ile kromatografi kolonuna gönderilir. Burada oksijen ile yakılarak oluşan gaz ve ayrılan gazlar ısısal iletkenlik dedektörüne yönlendirilerek her bir gazın miktarıyla orantılı olarak elektrik sinyali elde edilerek element analizi yapılır.

Elementel analiz cihazı ile petrokimya endüstrisi (yağlar ve türevleri), endüstriyel kimya (polimer), çevre (toprak, sediment, su), ilaçlar ve protein analizi gibi homojen olan bütün organik bileşiklerin mikro analizi yapılabilmektedir.

4.5 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi

“FTIR sözcüğü Fourier Transform InfraRed kelimesinin kısaltmasından oluşmuştur. Bu yöntem, kızıl ötesi (IR) radyasyonun absorpsiyonu ile kimyasal bağların titreşiminin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Kızıl ötesi radyasyonu kimyasal bağların gerilme, büzülme ve bükülme gibi farklı titreşim hareketleri ile absorbe edilir. Kızıl ötesi bölgesinde kimyasal bağların titreşimlerindeki değişim ve absorpsiyon özellikleri spektral piklerin oluşmasını sağlar. Her fonksiyonel grup kendine özgü titreşim sıklığına sahiptir ve her kızıl ötesi ışık dizisi (spectrum) özgüdür.

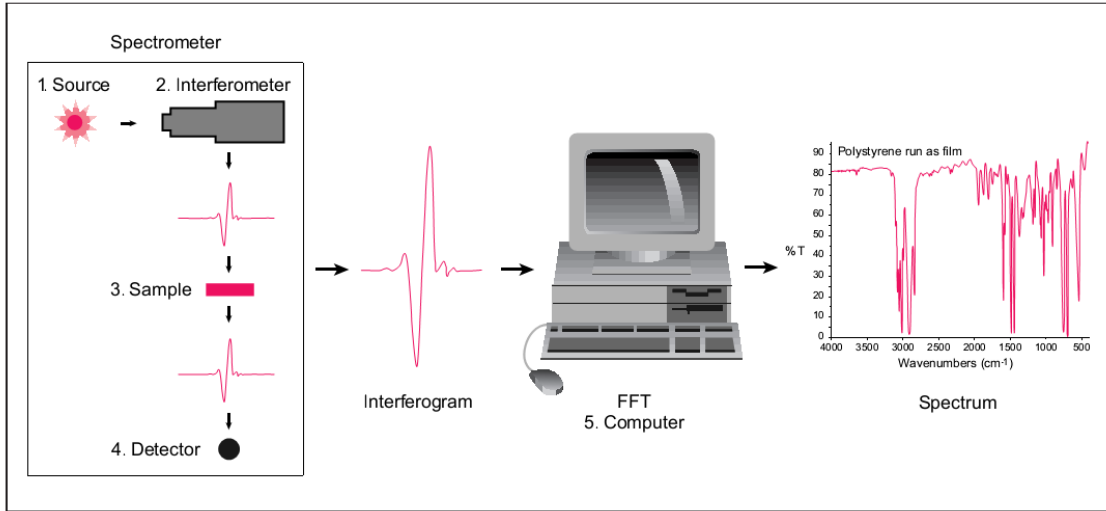
FTIR matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir kimyasal analitik yöntemdir. Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasındadır ve yakın dalga boylu kızıl ötesi

(NIR; 4000~14000 cm^{-1}), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; 400~4000 cm^{-1}) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; 4~400 cm^{-1}) olmak üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır” (Kılıç ve Karahan, 2010).

Infrared spektroskopisinde IR ışınımı numunenin üzerinden geçer, ışınım bazı numuneler tarafından absorplanır, bazıları ise absorplanmadan direkt olarak geçer. Bu spektroskopik sonuçlar moleküler adsorpsiyon ve moleküler geçirimin yarattığı, adeta numunenin parmak izi gibi karakteristik verileridir. Hiçbir iki benzersiz molekül, yapısı aynı infrared spektroskopisi verisi üretemez. Bu nedenle infrared spektroskopisinde birçok çeşit analizde çok faydalı şekilde kullanılır. FT-IR spektroskopisinin bize sağladığı başlıca karakteristik bilgiler şunlardır;

- Bilinmeyen numuneleri tanımlar
- Numunenin kalitesine ya da tutarlılığına karar verir
- Karışım içerisindeki bileşenlerin miktarlarını belirler.

Infrared spektroskopisi absorpsiyon yapabilen numunelerinde malzemeyi oluşturan atomlar arasındaki titreşim sıklığına bağlı olarak numunenin adeta parmak izini çıkartır. Çünkü her atom kendine özgü tek bir karaktere sahiptir, farklı iki atomu bunu oluşturması mümkün değildir. Infrared spektroskopisi, her farklı çeşit materyal için pozitif tanımlama (niteliksel analiz) sonuçları vermektedir. Buna ek olarak, spektrum sonuçlarındaki pik genişliği ile madde miktarları doğrudan ilişkilidir. Modern yazılımsal algoritmalarla miktarsal analizler için mükemmel bir alettir. Şekil 4.13’de FTIR cihazının şekilsel gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.13 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi

Fourier transform infrared spektroskopisi dağılım ve filtreleme metodlarına göre birkaç sebepten dolayı tercih edilir. Bunlar;

- Numuneye tahribat vermeyen bir tekniktir.
- Dışardan eklenecek bir kalibrasyona ihtiyaç duymadan kesin ölçüm sonuçları verir.
- Seçiciliği artırılabilir.
- Büyük, optik sonuçlar verir.
- Mekanik olarak tek kısmı hareketlidir.

4.5.1 Numune analiz prosesi

Kaynak: Infrared spektroskopisi enerji parlak siyah – gövde kaynakları sağlamaktadır. Bu ışın numune üzerine gönderilen ışın miktarı kontrol eden bir aralıktan geçmektedir.

Interfenometer (Girişim Aracı): Bu kısımda giren spektrum kodlamanın yapıldığı yerde yer alır. Sinyaller uygun bir şekilde girişim aracından çıkar.

Numuneler: Işın burada numune bölümüne geçen, numune absorplamayı ya da geçirimli olmasına bağlı olarak analiz tipide değişmektedir. Enerjinin özel sıklığı numune için karakteristiktir.

Dedektör: Işın son ölçümü almak için son olarak dedektör geçer. Dedektör sinyalleri ölçmek için kullanılmaktadır.

Bilgisayar: Ölçümsel sinyaller dijital ortamda bilgisayar yardımıyla görüntülenebilmektedir. Fourier dönüşümü buradan geçer.

4.5.2 FT-IR'ın avantajları

En belirgin avantajları şunlardır;

Hız: FT-IR yöntemi kullanılarak aynı anda bütün frekanslarda analiz yapılabilmektedir ve bu işlem saniyelerle sınırlıdır.

Duyarlılık: FT-IR yönteminde duyarlılık önemli ölçüde geliştirilmiştir. Kullanılan dedektör oldukça hassastır. Düşük ses seviyesinde elde edilen optik veriler yüksektir.

Mekaniksel basitlik: Interfenometredeki tek hareketli kısım aynadır. Bu da mekanik olarak yaşanacak arızaları minimize eder.

Dahili Kalibre: Kullanılan cihaz kendi kendini kalibre edebilmektedir. Bu sebeple kullanıcının ekstra kalibre etmesine gerek yoktur.

4.5.3 Kullanım alanları

FTIR spektroskopisi, özellikle kimya ve eczacılık alanlarında, malzeme testlerinin kalite kontrol aşamasında, araştırmalarda ve akademik çalışmalarda oldukça sık kullanılmaktadır. Özellikle ATR tekniği polimer, köpük, tekstil, boya, sıra gibi kaplama maddelerin analizlerinde oldukça etkindir (Termo Nicolet Corporation, 2001).

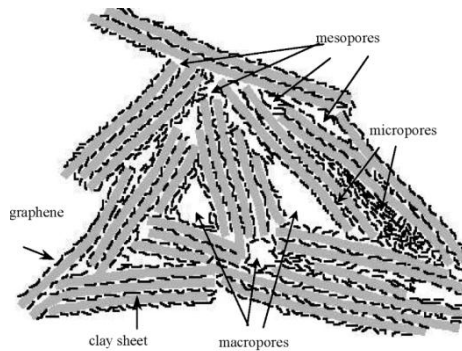
ATR tekniğinde katı ya da sıvı numuneler için özel bir ön hazırlama işlemi olmadan infrared spektroskopisi ile ilişkili bir yöntemdir. ATR toplam içsel yansımalar özellikleri içine çeken ve bu durumu gözden kaybolan dalgalar olarakta adlandırılır. Yayılan infrared ışınları ATR kristallerde geçen ve numune iç yüzeyiyle etkileşim kurar. Bu birden olursa çabuk kaybolan bir yayılım gerçekleştirir ve numuneye doğru yayılır. Tipik olarak birkaç mikro metredir. Yayılan bu ışın bir dedektör yardımıyla toplanır ve çıkar.

Oluşan bu gözden kaybolan dalgalar eğer oluşan numune optik materyallerden oluşmuşsa ATR ile çalışmak için idealdir. Sıvı numuneler için yüzeysel bir şekilde dökülmesi kristal yapının belirlenmesi için yeterlidir. Katı numuneler için ise direkt katı numune ile kristal temas ederler. Çünkü katı numunede oluşan dalgalanmalar katı numuneye özgüdür. Özellikle elmas gibi çok sert numuneler ATR ile özelliklerinin belirlenmesi için çok idealdir.

5. LİTERATÜR ÖZETİ

Kilden karbon oluşumu ile aktif karbon veya gözenekli karbon oluşumu birbirine benzer yöntemlerdir. Her iki karbonda aynı temel birimlerden oluşmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmaların merkezinde kil, karbon yapısına şablon oluşturmuştur. Burada monomerler furfuril alkol, akrilonitril veya vinil asetat kilin üzerine eklenir ve eklenen bu maddeler ara tabakalarda polimerizasyona sebebiyet verir. Son olarak farklı sıcaklıklardaki karbonizasyon işlemi ile sentez aşaması sona erer. Sentezlenen kil – karbon kompozitler, sadece karbon oluşturmak amacıyla asit ile yıkanıp, karakterize edilirler (Bakandritsos, et al., 2003).

Aktif karbonlarda 400 ve 700°C’de havasız ortamda karbonizasyon sırasında grafen olarak bilinen; düz, poliaromatik moleküller oluşturduğu görülmektedir. Bu grafenler ağırlıklı olarak karbon ve hidrojen içerirler, bunun yanında heterojen yapıya sahip olduğundan yapısında oksijen ve azot da barındırırlar. Başka bir deyişle kil – karbon hibrit nanokompozit oluşturmak için grafenlerin bilindik tabakalı yapıları ile kil ortak kombinasyonları bu yapıların oluşumuna avantaj sağlar. Oluşturulan kil – karbon kompozitlerin çeşitliliğini artırmak için ısı muamele en temel ve kolay yollardan biridir. Isıl işlem kil – karbon hibritlerin kil türevlerinin içine transfer olmasına olanak sağlar. Kil tabakaları mikro gözenekler oluşturmak için birkaç grafeni yapısına dahil eder bu da nüfuz ettiği yerlerde mezo gözenek veya makro gözenek gelişim aralığını belirler. Bu da şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Kil-karbon kompozitin gözenekli yapısı

Bu hibrit katılar birçok önemli uygulamada kullanılır. Bu uygulamalar; katalizör ve katalitik destek, gaz soğurma/ gaz ayırma, atık absorpsiyonu ve lityum pillerde anot materyali olarak kullanılırlar (Bakandritsos, et al., 2003).

Bir çalışmada kil minerali olarak montmorillonit, karbon kaynağı olarak şekerin kullanıldığı farklı kil ve şeker oranlarında karbon nano kompozit örnekleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu örnekler 500°C de karbonizasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Farklı oranlarda hazırlanan numuneler adsorpsiyon uygulamalarında ve katalitik uygulamalarda kullanılmıştır. Görülmüştür ki kil oranının azalması ile numunelerin adsorplama kapasitesi düşmüştür, yüksek şeker konsantrasyonunda ise kil mineral tabakaları kaplanmış ve maddenin yüzey alanında hidrokarbon oluşumu gözlemlenmiş, bu durum da adsorpsiyon uygulamalarında karbon kompozite zarar vermiştir. Bunun yanında hazırlanan karbon nano kompozit numuneler aktif karbon ile karşılaştırıldığında daha yüksek mekanik kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir (Anadao, et al., 2011).

Yapılan bir başka çalışmada şablon olarak zeolit, karbon kaynağı olarak furfural alkol (FA) kullanılmıştır. Hazırlanan numuneler ilk olarak argon gaz akışı altında 80°C'de 24 saat, 150°C'de 8 saat polimerizasyon işlemine ardından da 700 ile 1000°C arasında değişen sıcaklıklarda 3 saat karbonizasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Daha sonrasında HF(hidroflorik asit), HCl(hidroklorik asit), NaOH(sodyum hidroksit) ile yıkama işlemi sonucunda sentez aşaması sona ermiştir. Sentezlenen numunelerin SEM, XRD, EDX sonuçları değerlendirilmiş ve maksimum karbon içeriği HF ile yıkanan numunelerde görülmüş, HCl ve NaOH ile yıkanan numunelerde ise zeolit şablonlardan arta kalan silika kalıntıları görülmüştür (Sakintuna et al., 2004).

Farklı şablon malzemeler kullanılarak yapılan bir çalışmada mezo gözenekli numuneler hazırlanmıştır. Kullanılan şablon malzemeler: katyonik kil, doğal zeolit, sentetik mezo gözenekli alüminasilikat (MCM-48)'dir. Numuneler benzer metodlarla hazırlanmış ve hepsi 700°C de 3 saat karbonize edilmişlerdir. Temel karbon kaynağı olarak FA kullanılmıştır. Yapılan karakterizasyonlar BET, XRD ve TEM 'dir. Karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında en düşük yüzey alanına (446m²/g) şablon olarak kilin kullanıldığı numunenin sahip olduğu görülmüştür, zeolit ve alüminasilikatın

kullanıldığı numunelerin ise $1000\text{m}^2/\text{g}$ civarında yüzey alanı sunduğu bulunmuştur (Rodrigues, et al., 2003).

Gözenekli karbon maddesi sentezlemek için kil şablon olarak kullanılmıştır. Organik polimerlerin karbonizasyonu sırasında kil tabakalar arasında ince grafit filmler oluşmaktadır. Kullanılan metot sert şablon metodudur. Bu metotta en iyi karbon kaynağı furfural alkolüdür. Karbon hakkında yapılan araştırmalara göre karbon maddesinin son yapısal özellikleri orijinal başlangıç maddesine, karbonizasyon prosesinin koşullarından daha çok bağlı olduğu kanıtlanmıştır.

Karbon materyalinin hazırlanışında montmorillonit şablon olarak kullanımında kilin boşlukları adeta iskelet görevi görmüştür. Karbon kaynağı olarak yine furfural alkol kullanılmıştır. Bu çalışma sonuçlarında görülmüştür ki karbon kaynağı olarak kullanılan furfural alkol kolayca grafit oluşturmuş ve oluşan karbon grafit gibi iki boyutlu film formuna geçmiştir (Bruce, et al., 2010).

Bir başka çalışmada ise şablon olarak 3 farklı boyut aralığındaki kil çeşitleri kullanılmıştır. Bunlar tocnialite, montmorillonit ve saponit şablon olarak kullanılmıştır, furfural alkol yine karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Sonuçlara bakıldığında film kadar ince yapılar sergilenmiştir. 002(tabaklar arası uzaklık) yığın plaka yapılı ve yüksek grafitlik özelliği görülmektedir. Kullanılan 3 farklı kilden en iyi sonuç taeniolit verirken en düşük sonucu ise saponit vermiştir (Bruce, et al., 2010).

Furfural alkolün karbonizasyonu sonucu oluşan, kil çeşitlerinden taeniolit kullanılarak üretilen karbon elde edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında karbonun elek özelliği gösterdiği, molekül boyutlarının $3,6\text{\AA}$ ile 6\AA arasında değiştiği belirlenmiştir (Bruce, et al., 2010).

Şablon tekniği Kytoni ve arkadaşlarının yeni çıkan karbon üretim tekniğinde karbonizasyonu temel alarak geliştirdikleri yeni bir tekniktir. Organik polimerlerin birkaç konak materyalin içerisinde karbonizasyonu baz alır. Genel çerçevede üretim; başlangıç monomerinin inorganik matris içinde polimerizasyonu, ardından karbonizasyonu şeklinde gerçekleşir. Bu işlemin ardından HF asit çözeltisi ile yıkanması ve aynı zamanda inorganik matrislerin çözünmesine sebep olur. Oluşan

karbon template çözünmez bir parçası oluşturmuştur. Yeni oluşan bu karbon üretim tekniği farklı başlangıç maddeleri ve organik konak materyaller kullanılarak farklı kombinasyonlarla elde edilir. Karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında PVG numunelerin gözenek yüzeylerinde asitli silonol grupları vardır, PVG / PFA de'nin yüzeyinde ise dallanmış zincir şeklinde silonol grupları vardır. Ogzalik asit katalizörküğünde üretilen PVG / PFA daha düzenli karbon yapısına sahiptir (Zarbin, et al., 2002).

Şablon yöntemiyle elde edilen gözenekli kil karbon hetero yapısı (PCHs) çeşitli yapılardan sentezlenip çok küçük miktarlarıyla metallerin adsorpsiyonunda kullanılırlar. Karbon yapının farklılığını azaltmak için demir, çinko ve bakır eklenmiştir. PCHs'nin bu formunda karbon kaynağı olarak şeker kullanılır. Bu numuneler 900°C'te karbonize edilir. İnorganik şablonlar HF ve HCl ile müdahale edilerek uzaklaştırılırlar. Elde edilen karbon yüksek gözeneklilik ve 500-800 m²/g arasında değişen yüzey alanı, gözenek hacmi 0,5-0,8 cm³/g aralığındadır. Gözenek boyut dağılımı PCH materyalinin içindeki mikro gözenek yapısı ile hetero yapı ile aynı olduklarına işaret etmektedir.

Termal analiz göstermektedir ki son ürün temel olarak karbon olsa bile küçük miktarlardaki PCHs hala var olacaktır. HF ve HCl yıkamalarından sonra metal içeriği yavaş yavaş düşmüştür. Elemental analiz sonuçları göstermektedir ki metal yüklü karbonlarda %1'in üzerinde olan önemli demir içeriği bulunan karbonu işaret etmektedir. Bunun nedeni de HF ve HCl ile yıkayarak demirin uzaklaştırılması çok zor olmasındandır. XRD sonuçları PCHs'nin katmanlı yapısının var olduğunu bize göstermiştir. TEM sonuçlarından ise boru şeklindeki yapıların PCHs'den kalıtsal olarak geldiğini göstermiştir. Bu karbonlar katalitik uygulamalarda kullanılır. Sonuçlar genel anlamda metal/inorganik faz içeriğini asit yıkamasının varlığında belirli bir amaca göre şekillenebilir (Thanh, et al., 2005).

Yapılan diğer bir çalışmada mezo gözenekli karbonun sentezi ve karakterizasyonu rapor edilmiştir. Bunu yaparken SBA-15 şablon, şeker ise karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Hazırlanan silika şablonlar ve mezo gözenekli karbon azot adsorpsiyon desorpsiyon, düşük açılı X ışınları kırınımı XRD, geçirimli elektron mikroskobu TEM, kullanılarak karakterize edilmişlerdir. Sentezlenen karbonlar, katı

hal superkapasitör içindeki mezo gözenekli karbonun elektro kimyasal karakterizasyonu, silindirik voltmetre ve elektrokimyasal impendence spektroskopisiyle çalışıldı. Bu çalışmada tekli elektrot için spesifik kapasitesi 132 F/g olarak bulunmuştur, CMK-3A mezo gözenekli karbonlar elde edilmiştir. Aktif karbondan % 68 daha yüksek olduğu bulunmuştur. Daha yüksek performansları %127 ($12,05 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ vs $5,3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) olarak bulunmuştur. Bu çalışmada mezo gözenekli karbon baz alınarak elde edilen süper kapasitör yüksek psido kapasitör baz alınarak açıklanmıştır. Karbonun diğer fiziko kimyasal özellikleri örneğin gözenek yapısı, yüzey fonksiyonel gruplar tarafından yüzey ıslanabilirliği gibi özelliklerdir. Bu saydığımız bütün özellikler aktif karbon ile kıyaslanarak geliştirilmiştir (Lufrano and Staiti, 2010).

Karbon gözenekli formunda çeşitli birçok uygulamada kullanılır. Aktif karbonlar piroliz ile üretilirler ve sentetik başlangıç maddeleriyle aktive edilirler. Sadece tahtanın piroliziyle oluşan karbon çok düşük yüzey alanına ve gözenek boyutuna sahiptir fakat aktivasyondan sonra adsorpsiyon hacmi $0,5-0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, yüzey alanı $700-1800 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak değişmektedir fakat hangi aralığa düşeceği aktivasyonun fiziksel ya da kimyasal olmasına bağlıdır. Kimyasal aktivasyonda daha çok mikro gözenekler oluşmaktadır. Bu karbonlar geniş gözenek dağılımlı maddelerin adsorpsiyonunda kullanılır. Karbonların tek tabakalı ya da çift tabakalı olmasına göre adsorpsiyon izotermi de değişiklik göstermektedir. Başka bir deyişle, $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığında kontrollü mikro gözenek yapısı ve yüzey alanı ile etkileştirilmiş karbon lifleri kontrollü piroliz ve amorf karbon fiberlerin fiziksel aktivasyonu ile geliştirilebilir. Sonuçlara bakıldığında fiziksel aktivasyon ile gerçekleştirilen numunelerin mikro gözenekli ($<2 \text{ nm}$) ve gözenek hacminin $0.6-0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ olduğu belirlenmiştir. Bu özelliklere sahip aktif karbonlar çevre kirliliği ve enerji depolama uygulamalarında kullanılmaktadır (Manocha, 2003).

Birçok bilimsel çalışmada gözenek boyutunu ve yapısı farklı karbon oluşturmak için birçok farklı yol denenmektedir. Bunlardan bazıları; kimyasal buhar bozundurma, lazer ile istenilmeyen kısmın yok edilmesi ve şablon yöntemidir. Şablon sentez yöntemi alışıla gelmedik özellikleri ile yeni formda karbon üretmek için kullanılır. Örneğin, karbon kaynağı olarak FA kullanılarak 3000°C üzerindeki çalışmalarda grafit oluşumu gözlenmezken, montmorillonit kilin tabakaları arasında oluşan karbonizasyonda ise kolayca grafit dönüşmektedir. Bu durum moleküler seviyedeki karbonizasyon

prosesinin kontrol edilebilir olduğunu göstermektedir. Prosesin sonunda oluşan karbonun yapısı inorganik matrisin özelliklerine bağlıdır. Örneğin, karbon üretiminde PFA ve kil, diğerinde ise yine PFA fakat bu kez şablon malzeme olarak zeolit kullanıldığında oluşan yapı birbirinden farklıdır.

Şablon sentez tekniği şeker, poliglukoz veya fenolik reçine gibi organik polimerlerin karbonizasyonu esas alır. Çünkü, konak görevi görürler. Sonuç olarak nano yapılı karbon gözenekler bireysel olarak nanoskalalı reaktör gibi davranırlar ve kimyasal reaksiyon bu gözeneklerde gerçekleşmektedir. Bu durum da sadece gözenekler arası difüzyon ile sağlanmaktadır.

Yukarıdaki bilgilere göre değerlendirildiğinde bu çalışmada Kankaran'dan alınan kaolinit kili ve şablon tekniği kullanılarak gözenekli karbonlar hazırlanmıştır. Bu yöntem de karbon kaynağı olarak polifurfiril alkol kullanılmıştır. Hazırlanan karbonun karakterizasyonu metilen mavisi adsorpsiyonu ve iyot adsorpsiyonuna göre karar verilmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonu sırasıyla 256,14mg/g ve 594,6mg/g iken iyot adsorpsiyonu 984,30mg/g ve 602,88mg/g'dır. Bu sonuçlar göstermektedir ki PFA karbon ile şablonlu karbon karşılaştırıldığında şablonlu karbonun mezo gözenekliliği daha yüksektir (Nwokem and Nwokem, 2010).

Yüksek azot içeriği ile hazırlan nano yapılı karbon materyalinin sentezlenme metodu negatif şablon sentez metodudur. SBA-15 silika şablona, sırasıyla şeker, glüköz ve amino glüköz emdirilmiştir. Bu maddelerin yapıları SAXS, WAXS ve TEM analizleri ile belirlenmiştir. Azot fonksiyonu XPS ile analiz edilmiştir ve karbonun dokusal parametreleri azot ve karbondioksit adsorpsiyonu çalışılarak belirlenmiştir. X-ışınları ve TEM çalışmaları gözenek nano yapısının silikadan kalıtımsal geçtiğini doğrulamıştır. Önemli sonuçlardan bir tanesi de BET sonuçlarıdır. Bu sonuçlara göre yüzey alanı 1000 ve 1300 m²/g'dır. Bununla birlikte çalışmadaki azotun yapısal ve dokusal etkisinde sentez prosesi esnasındaki etkisini ortaya koymuştur (Gadiou, et al., 2008).

Bir çalışmada montmorillonit (Mt), polivinil alkol(PVA), nanokompoziti hazırlanmıştır, nano tabaka karbon nanokompozit ve nanotüp yapısının oluşumu araştırılmıştır. MtPVAN, ses üstü (ultrasonic) radyasyon ve mekanik karıştırma ile

çözeltinin tabakalar arası dağılmasıyla oluşmuşlardır. XRD sonuçları göstermişlerdir ki MtPVAN, d_{001} 2,10nm olarak bulunmuştur. Bu değere sahip numune en optimum kütle oranı 1:1,5(Mt; PVA) olarak belirlenmiştir. Bu numunenin katı içeriği 10%'dır. Azot atmosferinde 400°C'de kalsinasyona tabi tutulan MtPVAN sandviç gibi tabakalı yapı göstermektedir. Bu Mt- karbon nanokompozit gibi sandviç yapısında elde edilmiştir. Ortalama yarıçap ve Mt- karbon nanotabaka inceliği 2 μ m ve 10nm'dir. Nanotüp yapısının yarıçapı ise 7-80 nm aralığındadır (Zhang, et al., 2011).

Bir başka çalışmada karbon materyali inorganik şablon tekniği tarafından mezo gözenekli silika kullanılarak hazırlandı. Şablon olarak SBA-15, karbon kaynağı olarak şeker kullanıldı. Sistemik olarak şekerin mezo gözenekli silika bileşimindeki fonksiyonu araştırıldı. Mezo gözenek yapısının kontrolüyle, yüzey morfolojisiyle ve spesifik yüzey alanı, spesifik gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi yapısal parametreleri incelenmiştir.

Bütün materyal belirgin bir şekilde XRD, azot adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi, yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu, yüksek- çözünürlüklü alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ve Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında madde ile ilgili gözenek yapısı, morfolojisi ve dokusal yapısı ile ilgili özellikleri bulunmuştur. CMK-3-x, x şeker/silika kütle değeridir ve şeker molekülünün kontrasyonu kolayca kontrol edilir. Şeker/silika kütle oranı azaldığında sistemik bir şekilde maddenin yüzey alanı artmaktadır. Bununla birlikte maddenin şeker/silika kütle oranını 5'ten 1,25'e azaltıldığında spesifik gözenek hacmi 0,57'den 1,31 cm³/g'a yükselmiştir. HRTEM ve HR-FESEM sonuçları göstermektedir ki düzenli gözenek yapısını CMK-3-1,25 olan numune vermektedir. Son olarak CMK-3-1,25 ile diğer maddeler karşılaştırıldığında en iyi sonuçlar şeker/silika oranı 1,25 olan numuneye ait olduğu belirlenmiştir (Vinu, et al., 2007).

Mezo gözenekli karbon maddesi karbon başlangıç maddesi olarak şeker ve şablon olarak ticari silika kullanılmasıyla üretilmiştir. Sentezin her aşaması; gözeneklerin dolması, karbon başlangıç maddesinin karbonizasyon esnasında kaybolması ve karbon gözenek sisteminin silikanın uzaklaştırılması esnasında detaylı bir şekilde araştırılması gibi sistemik adımlarla gerçekleşmiştir. Yapılan

araştırmadaki gözenek boyut dağılımı 6 nm'dir. Bu değer silika uzaklaştırıldıktan sonraki değerdir. Bu yüksek gözenek hacmini, dolmamış şablon gözenekleri oluşturduğuna karar verilmiştir (Böhme, et al., 2005).

Yeni çeşit kil/karbon $CA TP@C_{(Carbon)}$ nano kompozit sentezlenmiştir. Kullanılan sentezleme metodu hidrotermal karbonizasyon prosesidir. Uygun şartlarda ve her ikisi de ucuz, çevre dostu maddeler kullanılmıştır. Karbon materyali baz alınarak diğer maddelerle karşılaştırıldığında oluşan yeni $ATP@C$ nano kompozit yüksek adsorpsiyon yeteneğine sahiptir. Özellikle Cr(VI) ve Pb(II) iyonlarını maksimum adsorplama kapasitesine sahiptir. Bu değerler sırasıyla 177,74 ve 263,83 $mg.g^{-1}$ 'dir. Sonuçlar göstermektedir ki bu nano kompozit beklendiği üzere düşük maliyetiyle, etkili adsorpsiyon yeteneğiyle, toksit iyonları sudan uzaklaştırabilme kabiliyetiyle yeni bir adsorban adayı olma özelliği taşınmaktadır (Chen, et al., 2011).

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1 Kullanılan Malzemeler

Örneklerin hazırlanmasında şablon olarak kullanılan bentonit, Minersan Maden İşletme ve Dolgu Mad. San. Tic. Ltd. Şti'den tedarik edilmiştir. Bentonitin şirket tarafından belirlenen kimyasal analizi Çizelge 6.1'de verilmiştir. Kullanılan şeker ise kristal toz şekerdir.

Çizelge 6.1 Bentonitin kimyasal analizi

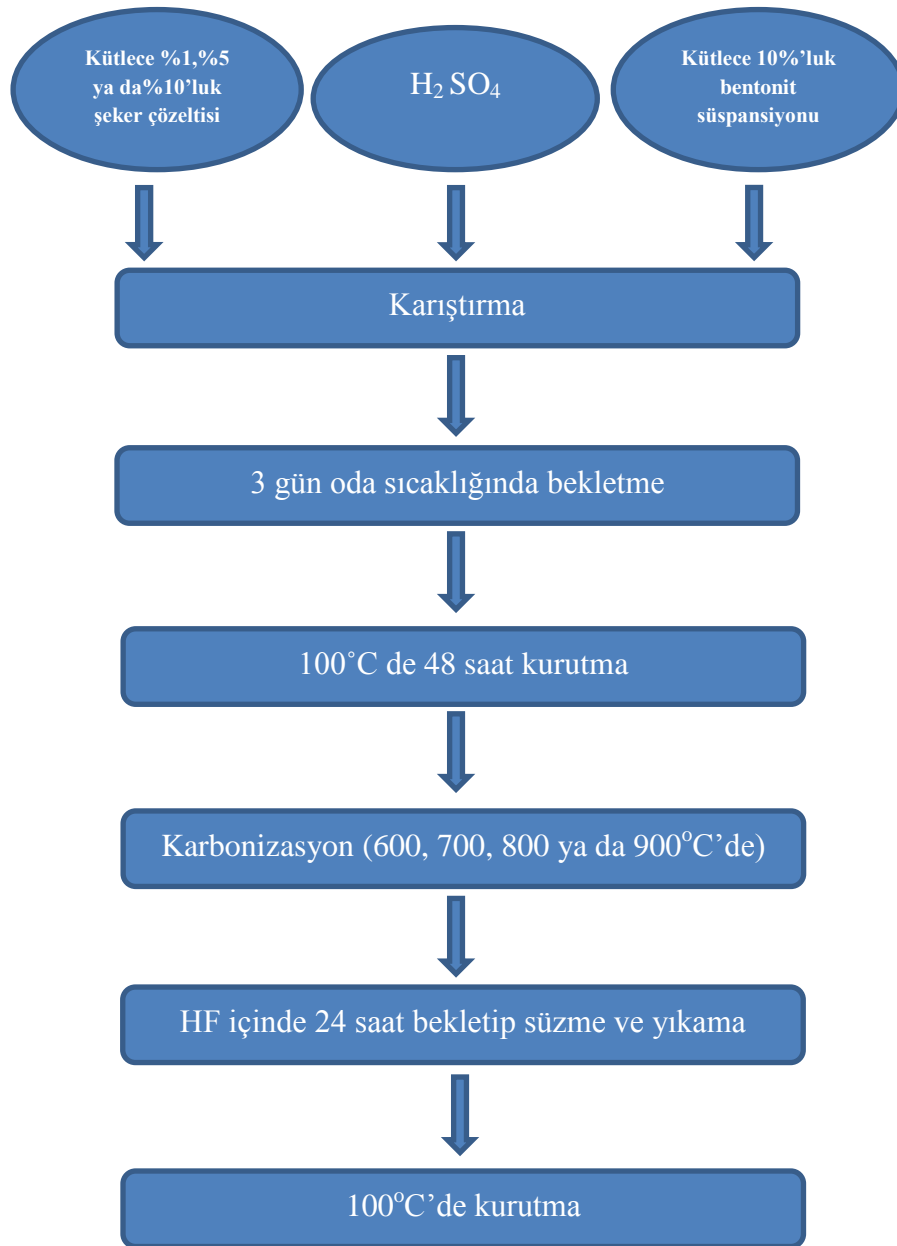
Bileşik	% Bileşim
SiO ₂	61,08
Al ₂ O ₃	21,90
Fe ₂ O ₃	3,25
CaO MgO	5,23
Ba ₂ K ₂ O	3,59
Kızdırma kaybı	4,92

6.2 Karbon Malzemelerin Sentezi

Bentonit 100°C'de 24 saat boyunca etüvde kurutuldu ve ardından örnek hazırlamak üzere desikatörde muhafaza edildi.

Sentez aşamasında şablon olarak kullanılacak bentonitten 10 g ve 90 mL su içeren bentonit süspansiyonu hazırlandı ve 10 dakika manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldı. Ardından 1 mL derişik H₂SO₄ ve kütlece %1, %5 ve %10'luk 100'er gramlık hazırlanan şeker çözeltileri süspansiyonların içine ilave edildi ve yarım saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Buharlaşmayı önlemek amacıyla ağızları kapatılan numuneler 3 gün boyunca oda sıcaklığında bekletildi. Daha sonra 100°Cdeki etüvde 2 gün boyunca kurutulmuş numuneler havanda dövölüp, farklı sıcaklıklarda (600°C, 700°C, 800°C ve 900°C) karbonizasyon işlemine tabi tutuldu. Karbonizasyon

ısıtım işlemi için 10°C/dakika ısıtım hızında ve 50 mL/dakika N₂ akışı altında karbonizasyon sıcaklığına kadar ısıtılan fırın, bu sıcaklıkta 1 saat bekletilerek kapatılıp yine azot akışı altında soğumaya bırakıldı. Elde edilen numuneler 1g numune başına 20 mL derişik HF (Hidroflorik asit) ile karıştırılarak 24 saat bekletildi. Süzölen numuneler saf su ile yıkandı. Son olarak yıkanan numuneler 100°C de 24 saat boyunca kurutuldu. Sentez yönteminin akım şeması Şekil. 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1 Deneysel çalışmanın akım şeması

Farklı şeker oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen karbon örnekleri elde edildiği şartlara göre Çizelge 6.2’de belirtildiği gibi isimlendirilmiştir.

Çizelge 6.2 Sentezlenen numunelerin adlandırılması

Numune Adı	Şeker Miktarı	Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)
B/Ş 1-600	%10	600
B/Ş 1-700	%10	700
B/Ş 1-800	%10	800
B/Ş 1-900	%10	900
B/Ş 2-700	%5	700
B/Ş 10-700	%1	700

6.3 Karakterizasyon Çalışmaları

Bentonit ve sentezlenen şablonlu karbonlar aşağıda belirtilen analiz yöntemleriyle karakterize edilmişlerdir.

6.3.1 Azot adsorpsiyonu

Orijinal kil ve sentezlenen şablonlu gözenekli karbonların yüzey özelliklerinin belirlenmesi için azot gazının adsorpsiyonu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde bulunan Quantachrome Autosorb 1-C model Azot Adsorpsiyonu/Desorpsiyonu cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesi örnekleri hazırlamak amacıyla, bentonit örneği 100°C’de 24 saat, karbon örnekleri ise 250°C’de 3 saat yüksek vakum altında ısıtılmıştır. 1.10^{-4} -1 bağıl basınç aralığında adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Yüzey alanları bağıl basıncın 0,05-0,2 aralığındaki izoterm verilerinden BET yöntemine göre hesaplanmıştır. Mikro gözenek hacmi t-plot yöntemine göre belirlenmiştir. Mikro ve mezogözeneklerin toplam hacmi bağıl basıncın 0,99 değerinde belirlenmiş ve mezogözenek hacmi toplam

hacimden mikrogözenek hacmi çıkarılarak bulunmuştur. Örneklerin gözenek boyut dağılımları ise BJH yöntemine göre belirlenmiştir.

6.3.2 X-ışını kırınımı (XRD) analizi

Orijinal kil ve sentezlenen şablonlu gözenekli karbonlar Rigaku Rint 2200 model XRD cihazı (adım aralığı 0.02° 2θ , 10° - 80° 2θ /min artış hızı) ile analizlenmiştir. X-ışını kaynağı Cu tüptür ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). Tabakalar arası uzaklık değerleri bölüm 4.3'te açıklandığı şekliyle Bragg Denklemi doğrultusunda analiz edilmiştir.

6.3.3 SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi)

Analizler Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Elektron Mikroskop Laboratuvarında Jeol – Jsm 5600 LV marka SEM cihazında yapılmıştır. Görüntüler için 100 kV gerilim uygulanmıştır.

6.3.4 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi

Sentezlenen numunelerin kimyasal yapılarının belirlenmesi ve aydınlatılması için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümünde Perkin Elmer Spectrum100 marka FTIR spektrometre cihazı ile analiz edilmiştir.

6.3.5 Elementel Analiz

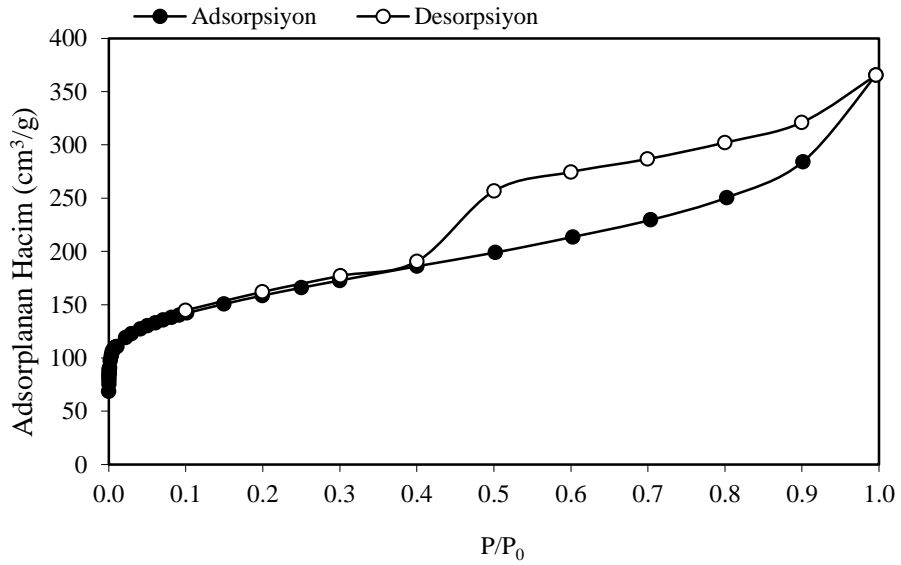
Karbon numuneler ODTÜ Merkez Laboratuvarı (MERLAB)'nda LECO, CHNS-932 markalı elementel analiz cihazıyla analiz ettirilmiştir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

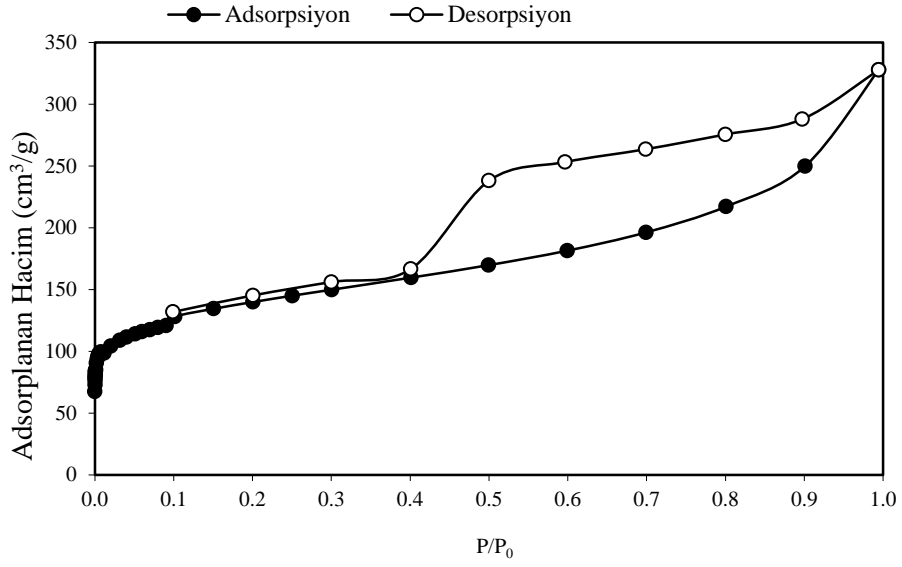
7.1 Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi Analizi

Bir katının yüzey alanı ve gözenekliliğinin anlaşılabilmesi adsorpsiyon izoterminin elde edilmesiyle gerçekleşir. Adsorpsiyon izoterminin elde edilmesiyle adsorban üzerine sırasıyla bilinen azot hacimlerinin adsorplanmasına izin verilip denge basıncı ölçülerek nokta nokta bulunur. Desorpsiyon izotermi de benzer şekilde bağıl basınç azaldıkça örnek üzerinden uzaklaşan gaz miktarı belirlenerek bulunur.

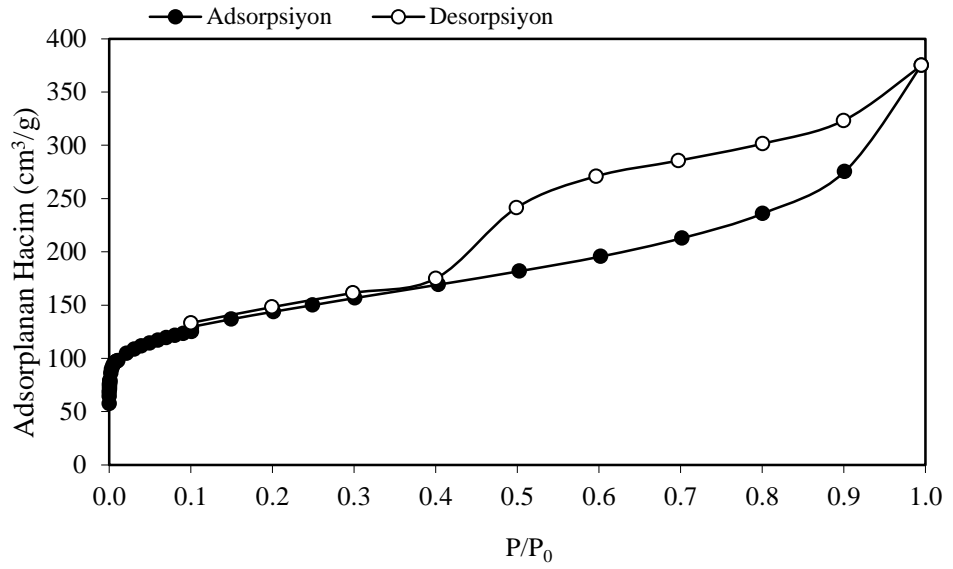
Örneklerin yüzey özelliklerini belirlemek için azot gazının adsorpsiyonuna dayalı yapılan analizlerde elde edilen izotermi Şekil 7.1-6'da verilmiştir.



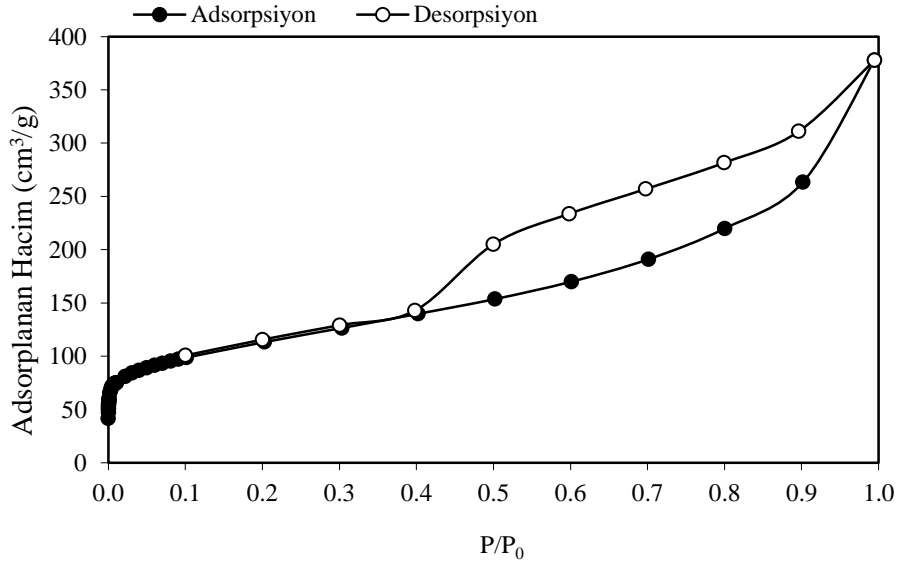
Şekil 7.1 B/Ş 1-600'nin adsorpsiyon /desorpsiyon izoterminin grafiği



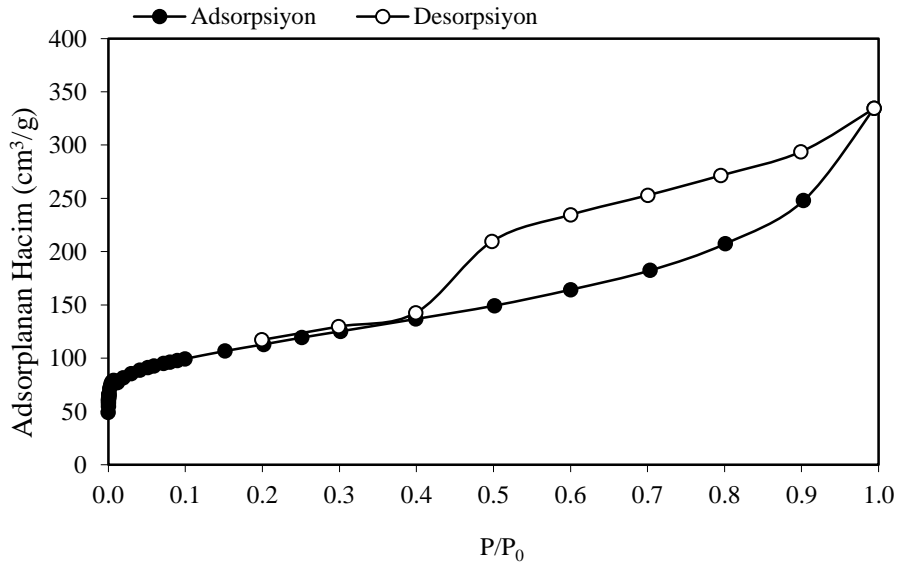
Şekil 7.2 B/Ş 1-700'nin adsorpsiyon /desorpsiyon izoterminin



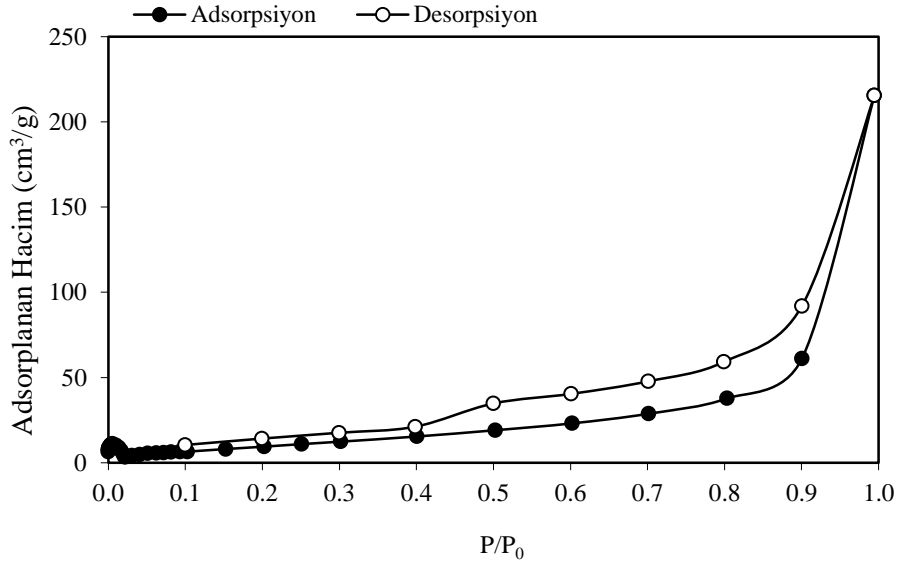
Şekil 7.3 B/Ş 1-800'nin adsorpsiyon /desorpsiyon izoterminin



Şekil 7.4 B/Ş 1-900'nin adsorpsiyon /desorpsiyon izoterminin



Şekil 7.5 B/Ş 2-700'nin adsorpsiyon /desorpsiyon izoterminin



Şekil 7.6 B/Ş 10-700'nin adsorpsiyon /desorpsiyon izoterminin grafiği

Yukarıdaki izotermelere bakıldığında Şekil 7.6'da bulunan B/Ş 10-700 kodlu numune hariç diğer numune izotermelerinin hepsi IV. Tip izoterme uyumluluk gösterdiği görülmektedir. B/Ş 10-700 kodlu numune ise V. Tip izoterm ile uyumludur. Hem IV. Tip hem de V. Tip izoterm veren mezo gözenekli numuneler adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri arasında histeresis gösterirler. Bu histeresisler kapiler yoğuşmaya bağlı olarak numunelerin çok tabakalı bölgelerinde meydana gelmektedir.

İzoterm verilerinden elde edilen yüzey alanı ve gözenek hacimlerine ait sonuçlar Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1 Karbonların yüzey alanı ve gözenek özellikleri

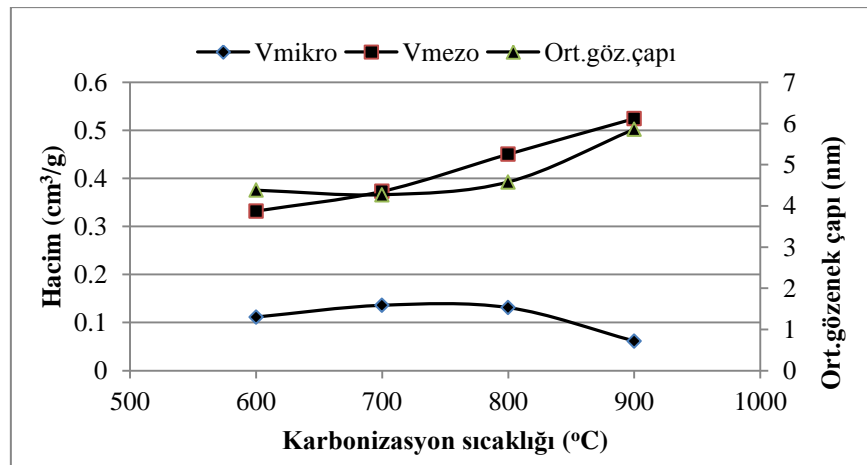
Numune	S_{BET} (m^2/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{mezo} (cm^3/g)	V_t (cm^3/g)	Ort. Gözenek Çapı (nm)
B/Ş 1-600	405	0,1115	0,3322	0,4437	4,38
B/Ş 1-700	478	0,1360	0,3730	0,5090	4,27
B/Ş 1-800	505	0,1311	0,4503	0,5814	4,58
B/Ş 1-900	400	0,0616	0,5244	0,5860	5,86
B/Ş 2-700	396	0,0769	0,4421	0,5190	5,24
B/Ş 10-700	47	0,0000	0,3340	0,3340	28,6

Sonuçlara bakıldığında şeker oranı %1 olan numune hariç 400-500 m²/g civarında yüzey alanlarına sahip karbonlar sentezlendiği görülmektedir.

Bentonit/Şeker oranının 1 olduğu numuneler için karbonizasyon sıcaklığındaki artışla (900°C hariç) yüzey alanının değişimi arasında doğru orantılı bir ilişki bulunmuştur. 900°C’ de bulunan numunenin yüzey alanı değeri 400 m²/g ile en düşük değerdedir. Yüksek karbonizasyon sıcaklığı yapısal bozulmaya sebep olduğu için bu durum yüzey alanını bir ölçüde azalttığı şeklinde yorumlanabilir.

Aynı karbonizasyon sıcaklığında farklı şeker oranları kullanılarak bulunan numuneler için ise beklendiği gibi şeker oranının artışı ile yüzey alanı artmıştır. Bu durum elde edilen numunelerde şeker oranının artışı ile karbon yüzdesinin de artmasına bağlanmıştır. Şeker yüzdesi 1’den 5’e arttığında yüzey alanı yaklaşık 8,4 kat artarken, 5’den 10’a arttığında artış oranı 1,2’de kalmıştır. Buna göre sentez sırasında şeker miktarının daha fazla artırılmasının karbonun yüzey alanını çok fazla değiştirmeyeceği söylenebilir.

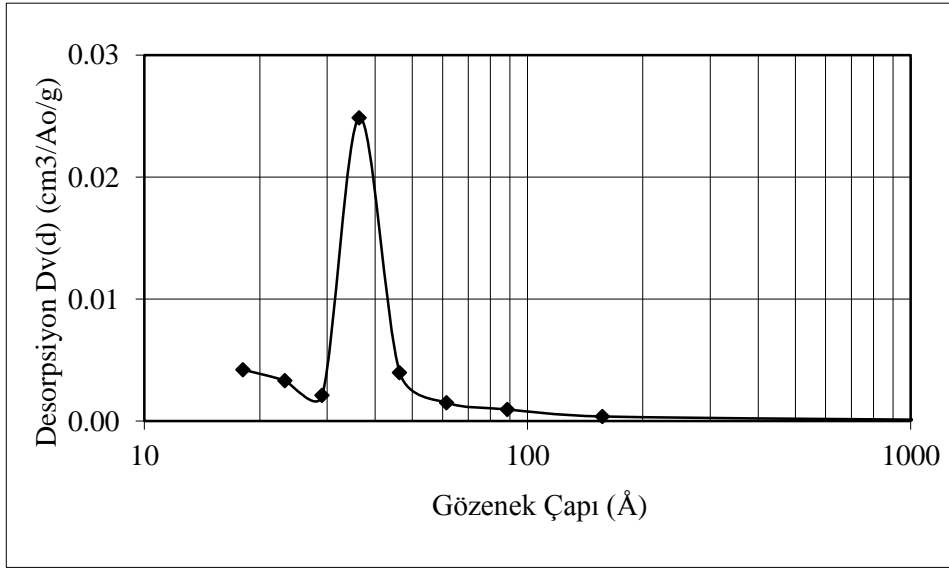
Gözenek hacimlerini ve çaplarını karşılaştırabilmek için oluşturulan Şekil 7.7 incelendiğinde karbonizasyon sıcaklığındaki artışla mezo gözenek hacmi dolayısıyla da ortalama gözenek çapı artmış, mikro gözenek hacmi ise karbonizasyon sıcaklığı 800°C’den 900°C’ye arttığında belirgin şekilde azalmıştır.



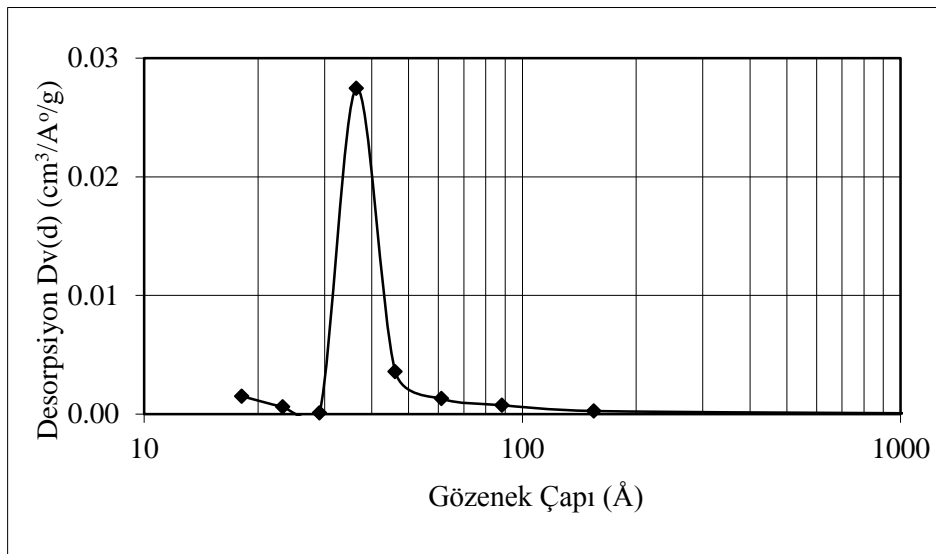
Şekil 7.7 Mikro ve mezo gözenek hacmi ile ortalama gözenek çapının karbonizasyon sıcaklığı ile değişimi

Farklı şeker oranlarında hazırlanan numunelerde şeker miktarının artmasıyla gözenek çapı küçülmüş bunun sonucunda da mikro gözenek hacmi artmıştır.

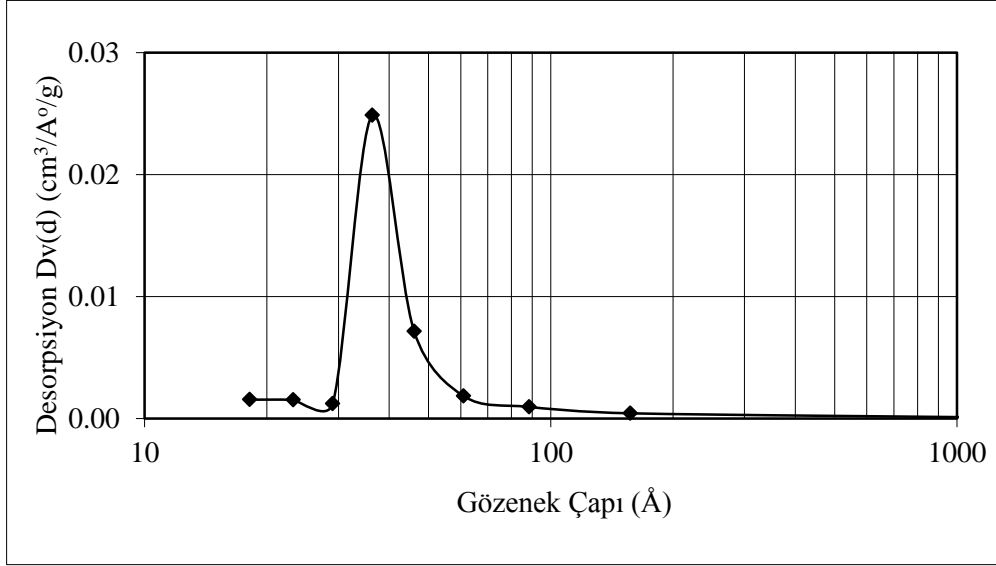
Mezo gözenekli maddelerin gözenek boyut dağılımı genellikle BJH metoduna göre belirlenir. Numunelerin BJH metoduna göre gözenek boyut dağılımları Şekil 7.8-7.13'te verilmiştir.



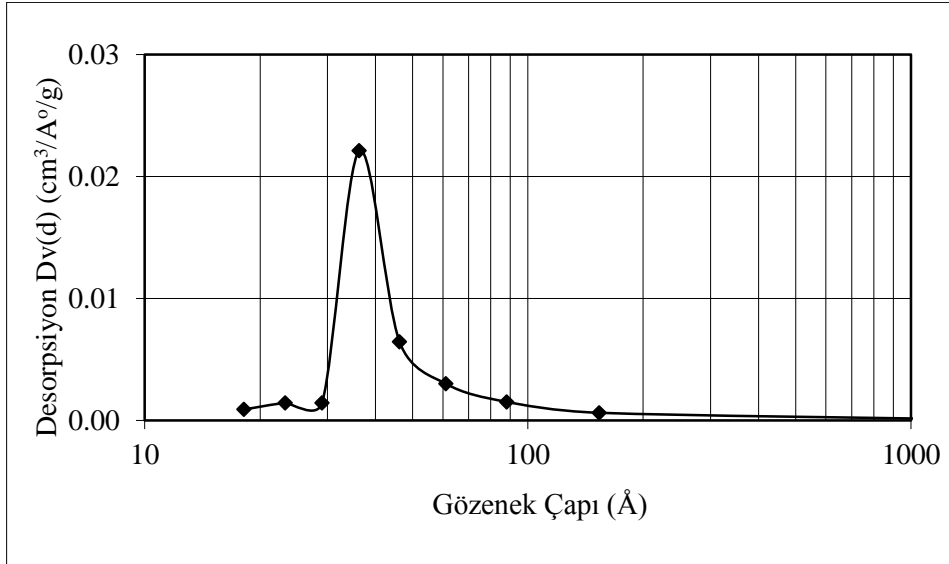
Şekil 7.8 B/Ş 1-600'un BJH metoduna göre belirlenen gözenek boyut dağılımı



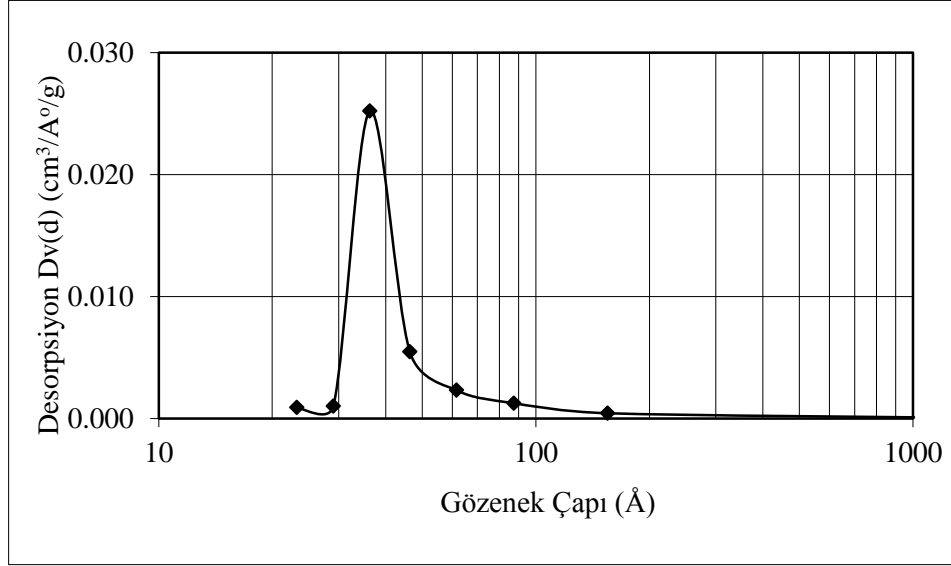
Şekil 7.9 B/Ş 1-700'un BJH metoduna göre belirlenen gözenek boyut dağılımı



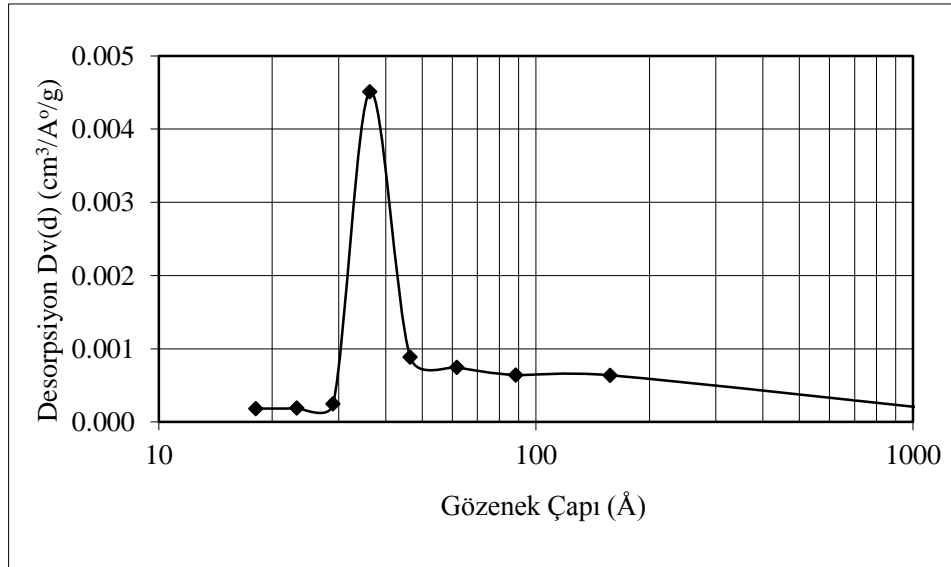
Şekil 7.10 B/Ş 1-800'un BJH metoduna göre belirlenen gözenek boyut dağılımı



Şekil 7.11 B/Ş 1-900'un BJH metoduna göre belirlenen gözenek boyut dağılımı



Şekil 7.12 B/Ş 2-700'un BJH metoduna göre belirlenen gözenek boyut dağılımı



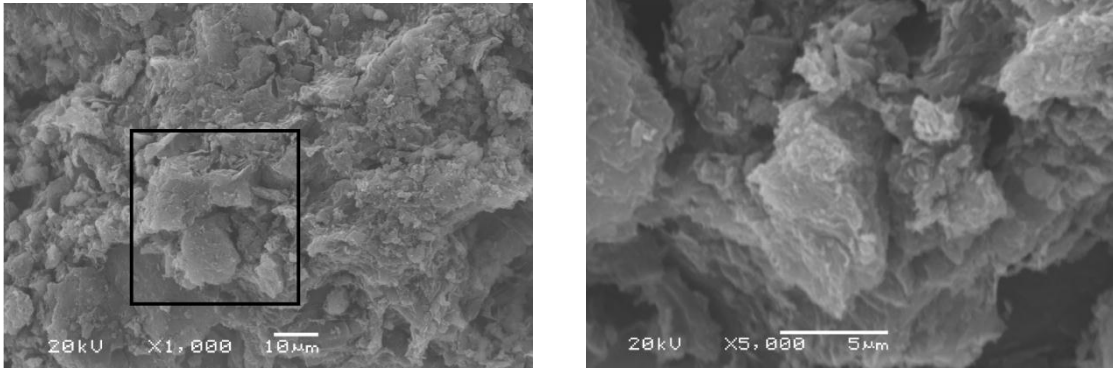
Şekil 7.13 B/Ş 10-700'un BJH metoduna göre belirlenen gözenek boyut dağılımı

Şekil 7.8-11'den farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen karbonların gözenek boyut dağılımlarının birbirine benzer olduğu görülmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça 3-4 nm çaplı gözeneklerin hacmi azalmakta 5-10 nm çaplı gözeneklerin

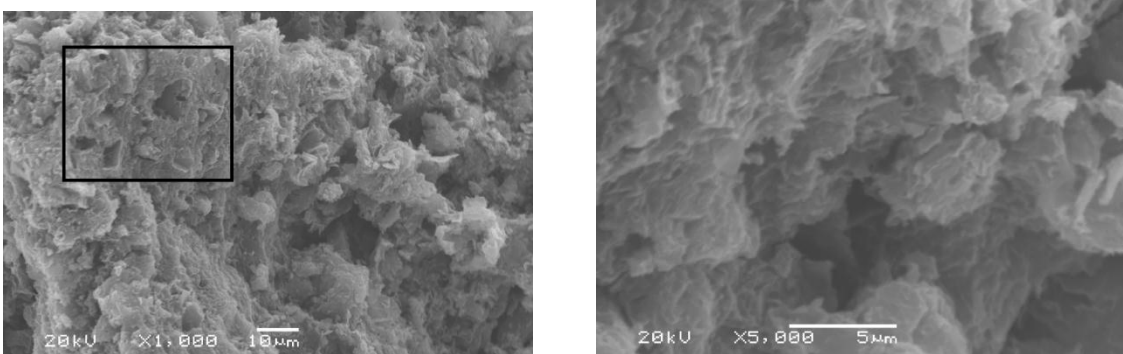
ise hacmi ise artmaktadır. Farklı şeker oranlarında ise B/Ş 1 için 3-4 nm çaplı gözeneklerin hacmi B/Ş 2'ninkinden biraz daha büyük iken, 5-10 nm çaplı gözeneklerin hacminde bu durum terse dönmüştür. B/Ş 10 ise tüm gözenek boyut aralığında diğer örneklere göre oldukça düşük gözeneklilik sunmaktadır.

7.2 SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analizi

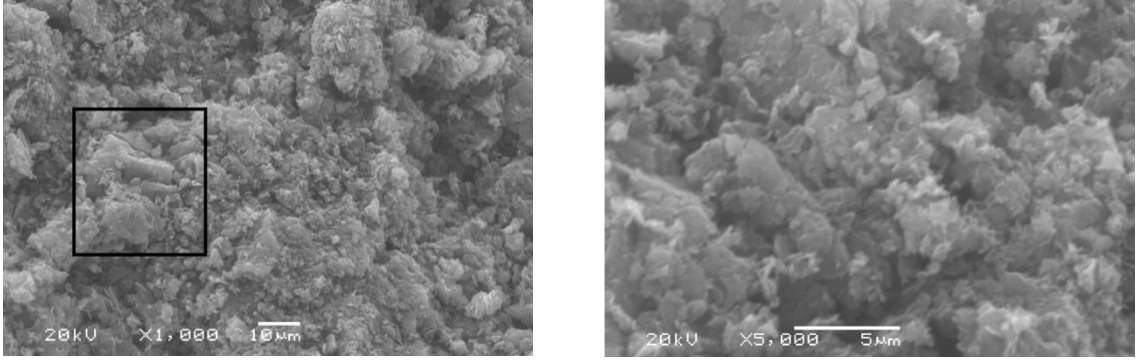
Numunelerin morfoloji ve boyutları SEM yardımıyla gözlemlenmektedir. Numunelerin SEM fotoğrafları aşağıdaki şekillerde görülmektedir. (Şekil 7.14-7.19)



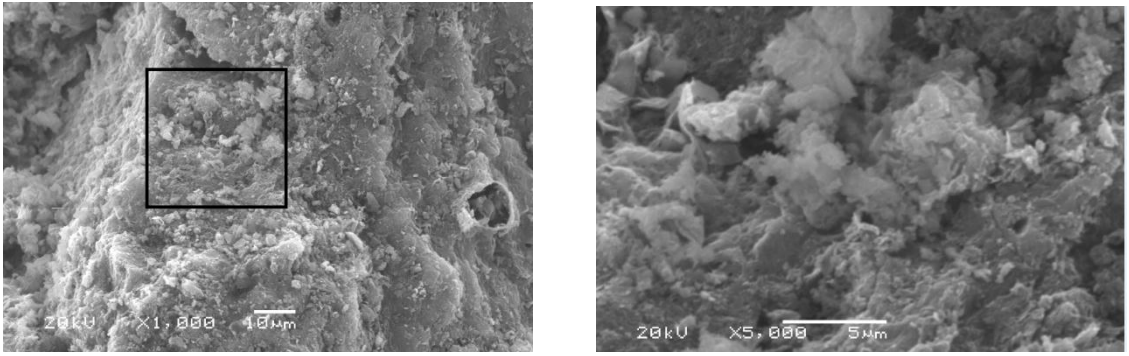
Şekil 7.14 B/Ş 1-600' nin SEM görüntüsü a) x1000 b) x5000



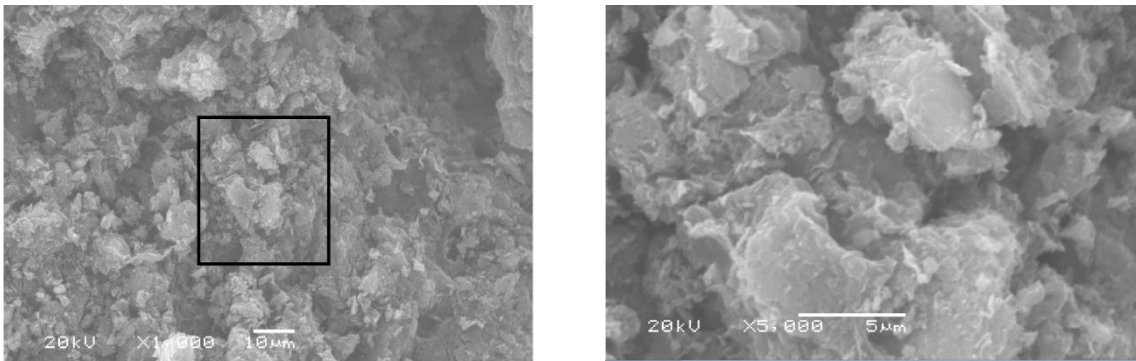
Şekil 7.15 B/Ş 1-700' nin SEM görüntüsü a) x1000 b) x5000



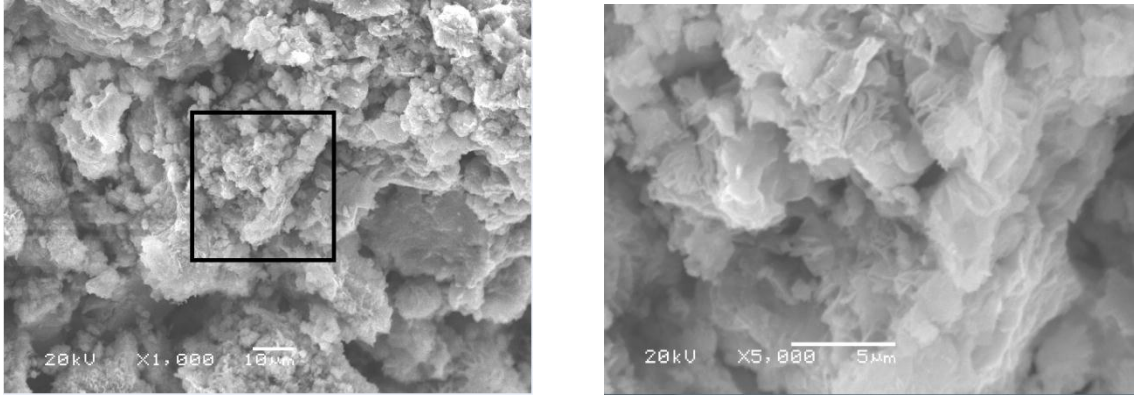
Şekil 7.16 B/Ş 1-800' nin SEM görüntüsü a) x1000 b) x5000



Şekil 7.17 B/Ş 1-900' nin SEM görüntüsü a) x1000 b) x5000



Şekil 7.18 B/Ş 2-700' nin SEM görüntüsü a) x1000 b) x5000

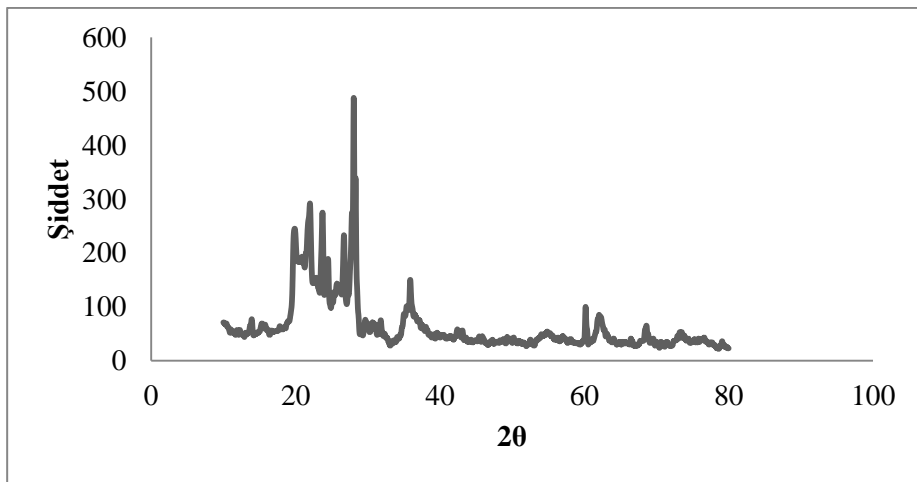


Şekil 7.19 B/Ş 10-700' nin SEM görüntüsü a) x1000 b) x5000

Karbonların SEM sonuçları incelendiğinde, karbonların mısır gevreği görüntüsünde olduğu görülmektedir. Bunun yanında karbon sentezinde şablon olarak seçilen kilin tabakalı yapısının sentezlenen numunelerde sergilediği gözlemlenmiştir (Bakandritsos et al, 2003).

7.3 X-Işınları Kırınım Metodu (XRD)

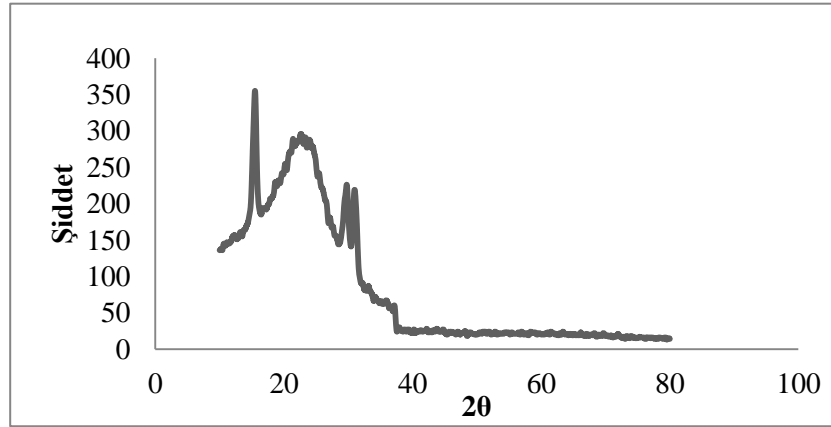
Deneysel çalışmada kullanılan şablon olarak kullanılan bentonitin XRD spektrumu Şekil 7.20'de verilmiştir.



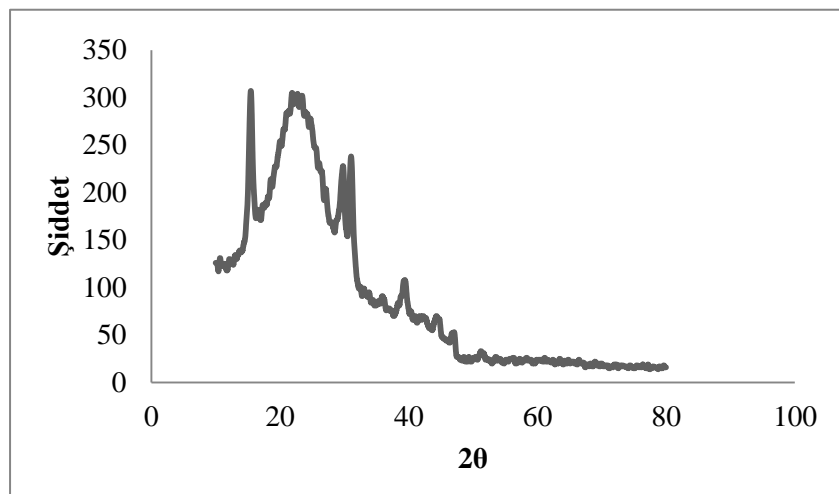
Şekil 7.20 Bentonitin XRD spektrumu

Montmorillonit mineralinin karakteristik piki 20-30° aralığında gözlenen piktir. XRD spektrumunda pikin tepe noktası 28,04°'e denk gelmektedir. Bu sonuç süreli yayınlardaki bilgilerle uyumludur (Iwashita, et al., 2004). Spektrumdan okunan değer ve Bragg denklemi ($d = n \cdot \text{dalga boyu} / 2 \cdot \sin \Theta$) kullanılarak, kilin tabakalar arası uzaklık değeri bulunur. Hesaplanan değer 3,179 Å dur. Süreli yayınlarda aynı kil için hesaplanan tabakalar arası uzaklık değeri 3,35 Å dur (Sakintuna, et al., 2004).

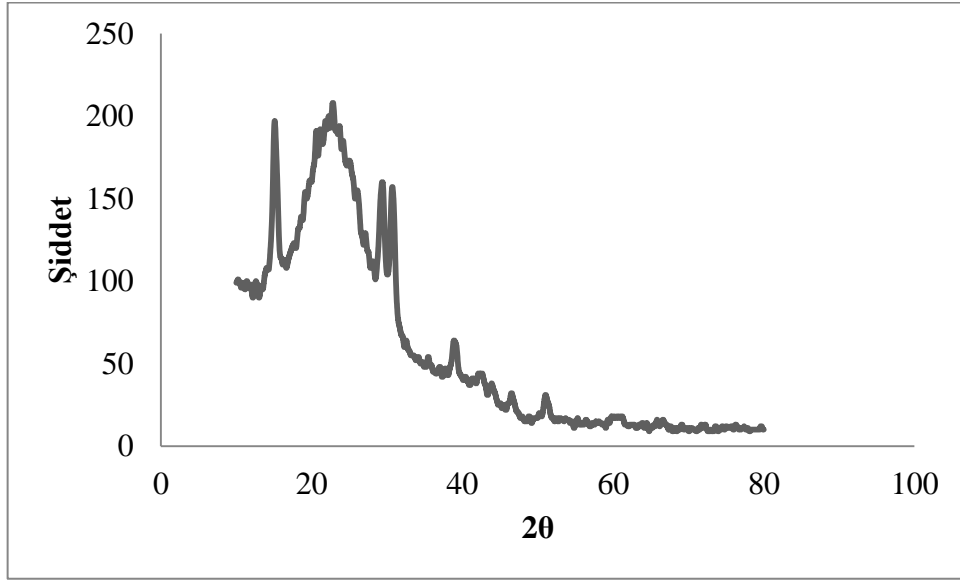
Sentezlenen karbon numunelerinin XRD spektrumları şekil 7.20-7.26'da verilmiştir.



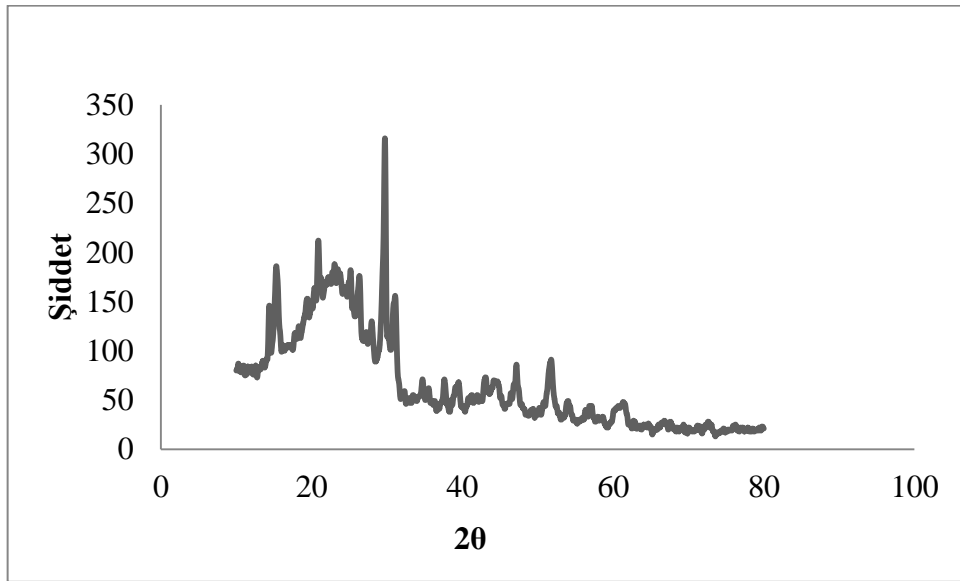
Şekil 7.21 B/Ş 1-600 için XRD spektrumu



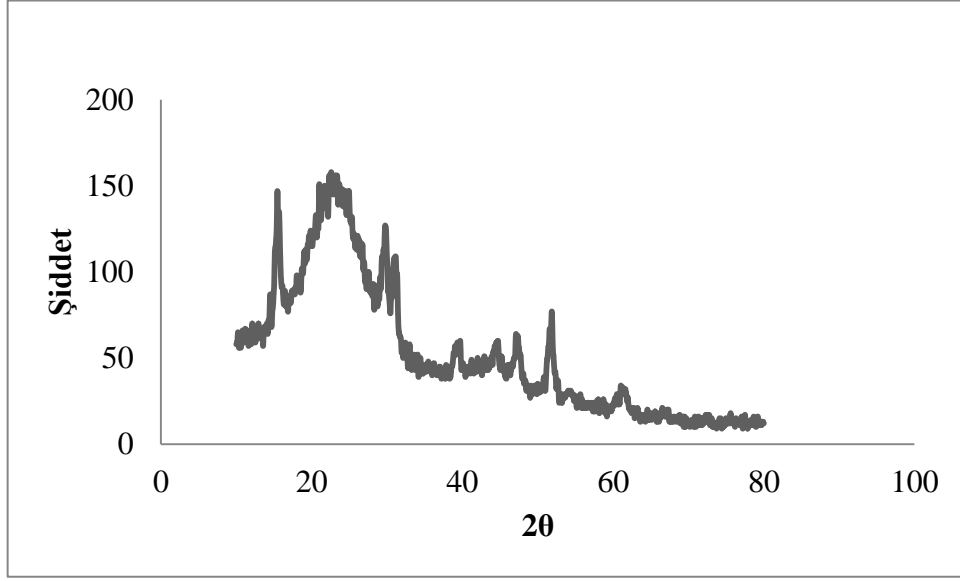
Şekil 7.22 B/Ş 1-700 için XRD spektrumu



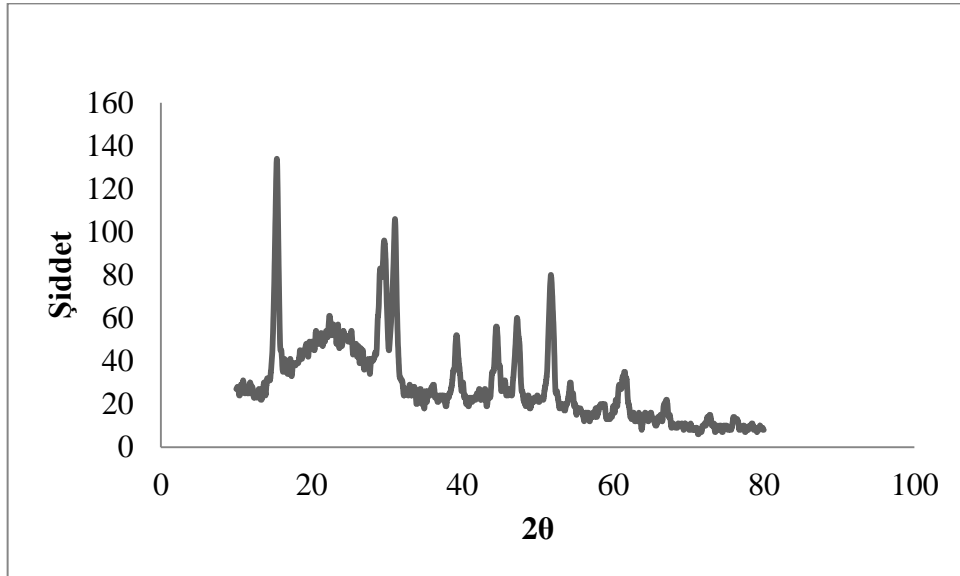
Şekil 7.23 B/Ş 1-800 için XRD spektrumu



Şekil 7.24 B/Ş 1-900 için XRD spektrumu



Şekil 7.25 B/Ş 2-700 için XRD spektrumu



Şekil 7.26 B/Ş 10-700 için XRD spektrumu

Sonuçlara bakıldığında 600, 700, 800 ve 900°C karbonizasyon sıcaklığına tabi tutulan 10% şeker yüklü numunelerin XRD spektrumları da birbirleri ile çok benzer olduğu görülmektedir. Bu numunelerin karakteristik pikleri şablon olarak seçilen bentonitin pik aralığı olan 20-30° aralığındadır. Sırasıyla karakteristik pikin tepe noktaları; 21,3; 21,76; 22,66 ve 29,68°'dir ve bu değer saf bentonitin sahip olduğu 28,04 değerine çok yakındır. Bragg yasasına göre bu değerler kullanıldığında atomik boyutta tabakalar arası uzaklık hesaplanmış ve Çizelge 7.2 de verilmiştir.

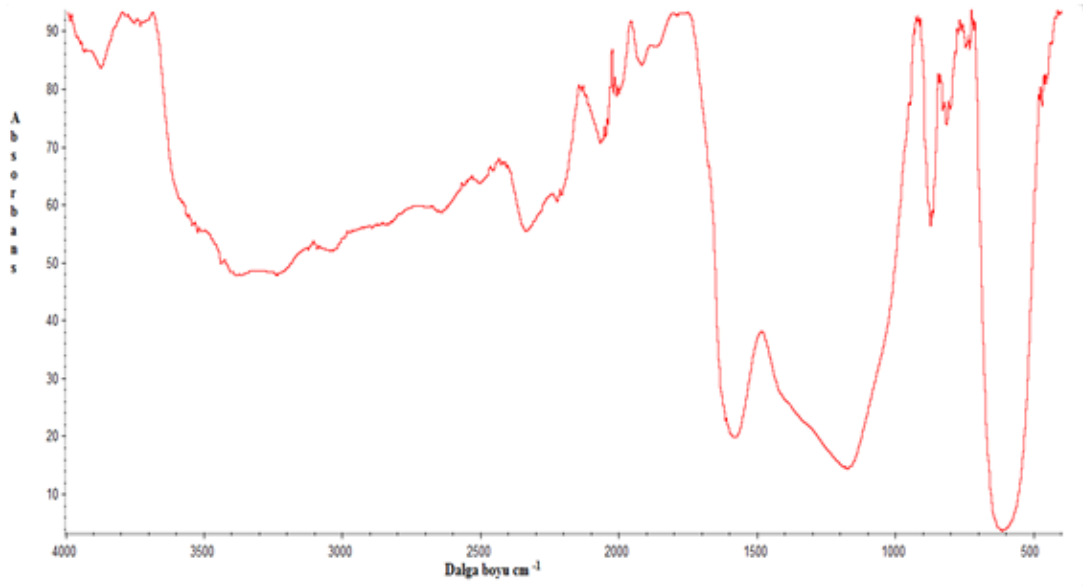
Çizelge 7.2: Numunelerin atomik boyutta tabakalar arası uzaklığı

Numune Adı	Şeker Miktarı	2θ	Atomik boyutta tabakalar arası uzaklık (Å)
B/Ş 1-600	%10	21,30	4,17
B/Ş 1-700	%10	21,76	4,08
B/Ş 1-800	%10	22,68	3,91
B/Ş 1-900	%10	29,68	3,00
B/Ş 2-700	%5	22,28	3,98
B/Ş 10-700	%1	29,50	3,03

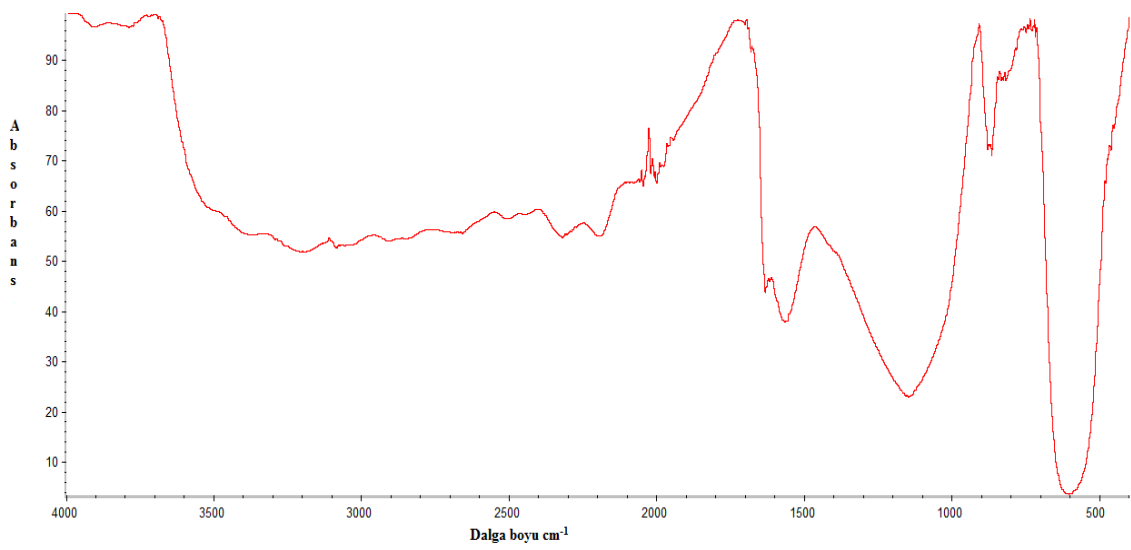
Atomik boyutta tabakalar arası uzaklık değerlerine bakıldığında bütün numunelerin birbirlerine yakın sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Bu değer şablon olarak kullanılan bentonitin değerine yakın değerlerdir. Bunun sebebi de oluşan yeni karbonun bu şablona sahip olmasıdır. Tabakalar arası uzaklığın fazla olması, tepkime sırasında oluşan polimerin tabakaların arasında daha rahat ilerlemesini ve kompozitin uygun bir şekilde sentezlenebilmesini sağlar. Karbonizasyon sıcaklığı artıkça tabakalar arası uzaklık az da olsa azalmış, 900°C için bu durum belirginleşmiştir. Şeker oranının azalmasıyla da yine tabakalar arası uzaklığın azaldığı ve şablonun değerine yaklaştığı belirlenmiştir.

7.4 FTIR (Fourier Transform Infrared)

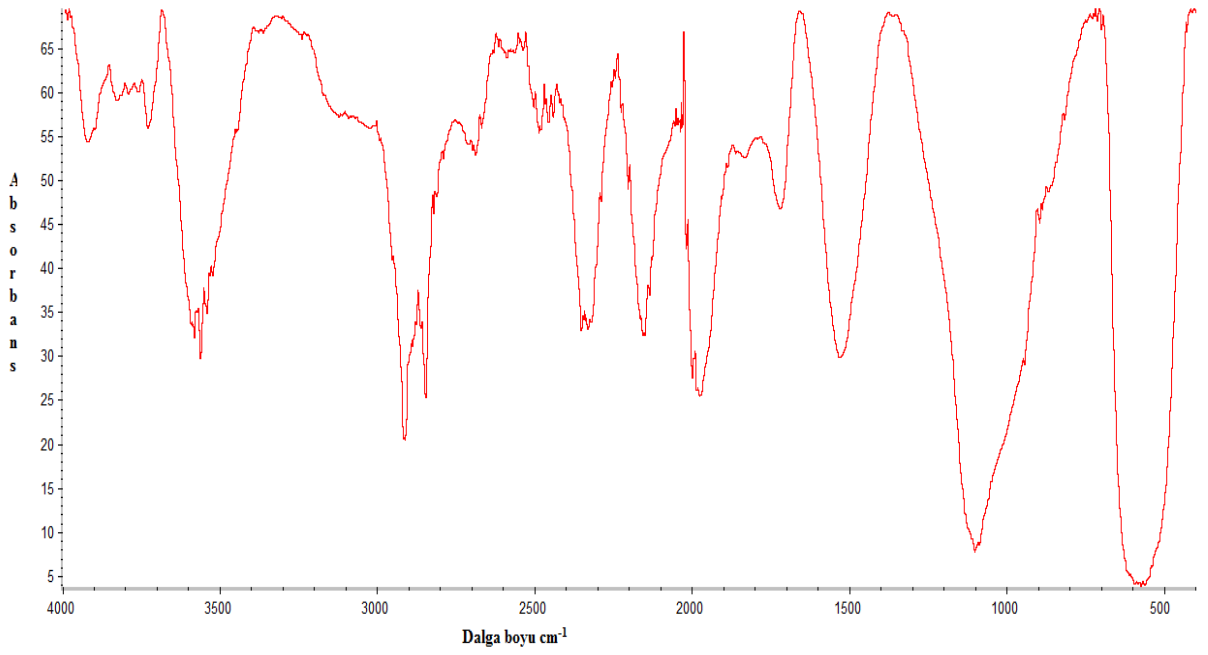
FTIR spektrumları Şekil 7.27 -7.33 de verilmiştir.



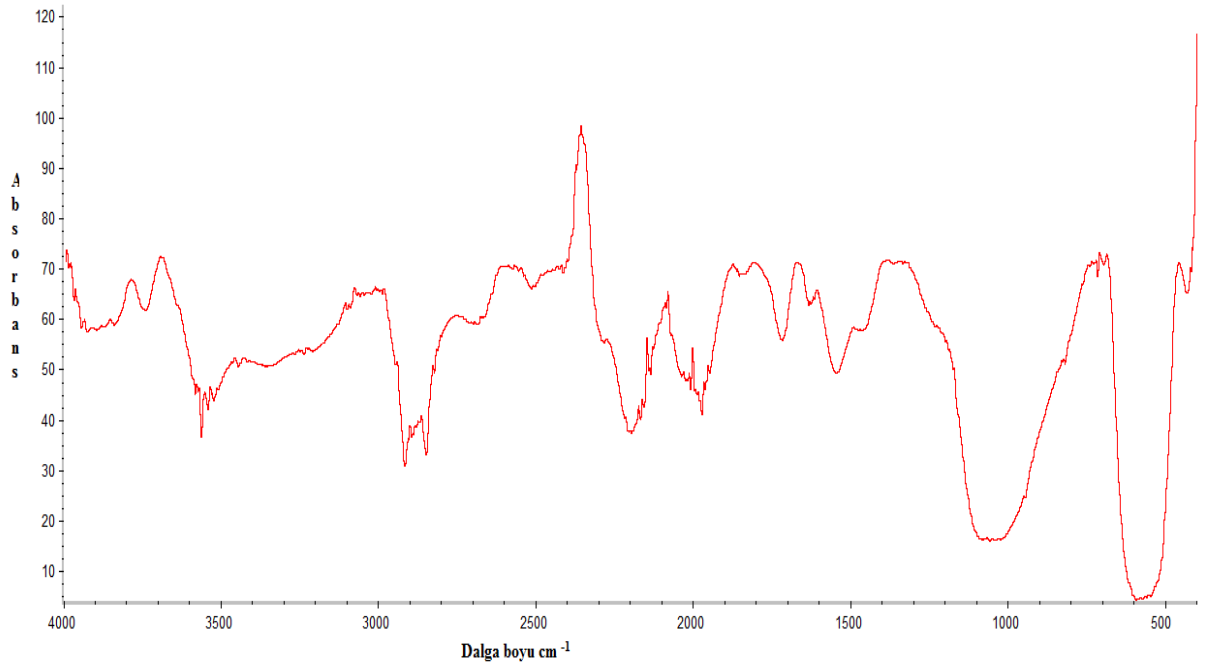
Şekil 7.27 B/Ş 1-600 için FTIR spektrumu



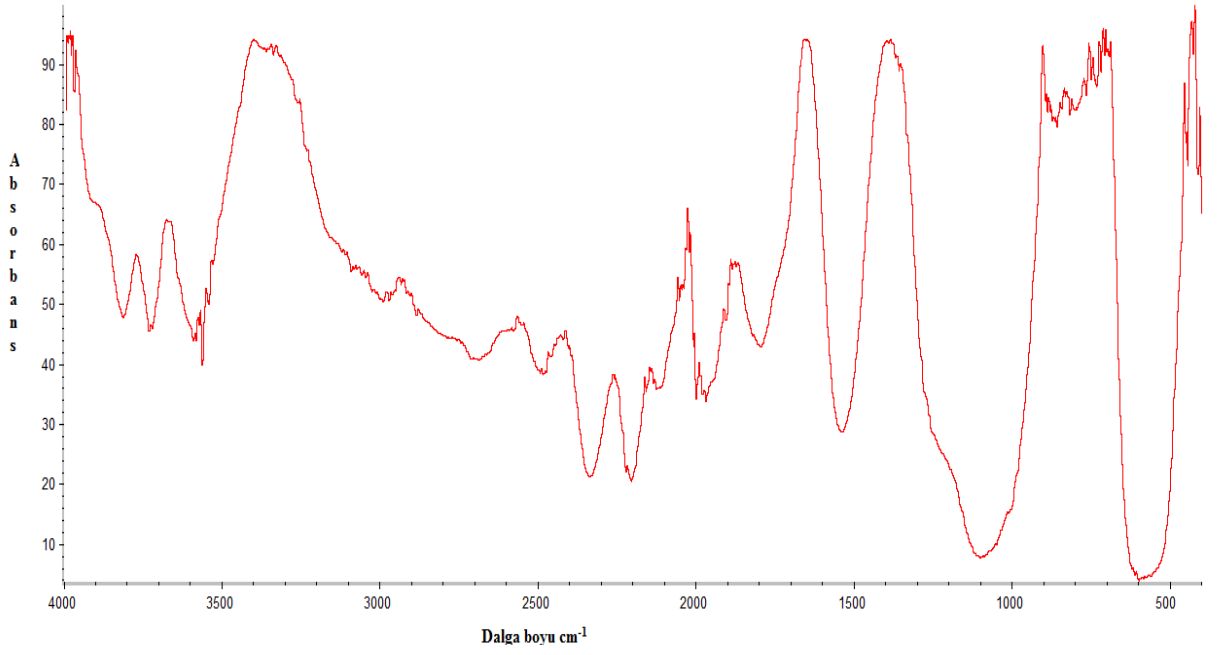
Şekil 7.28 B/Ş 1-700 için FTIR spektrumu



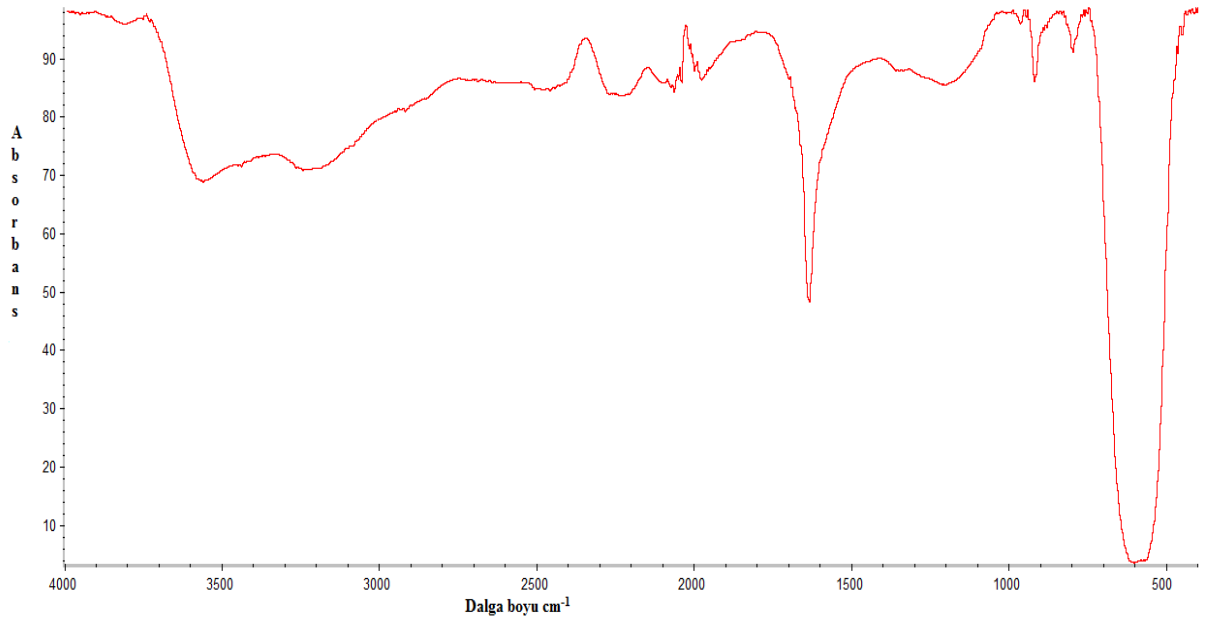
Şekil 7.29 B/Ş 1-800 için FTIR spekturumu



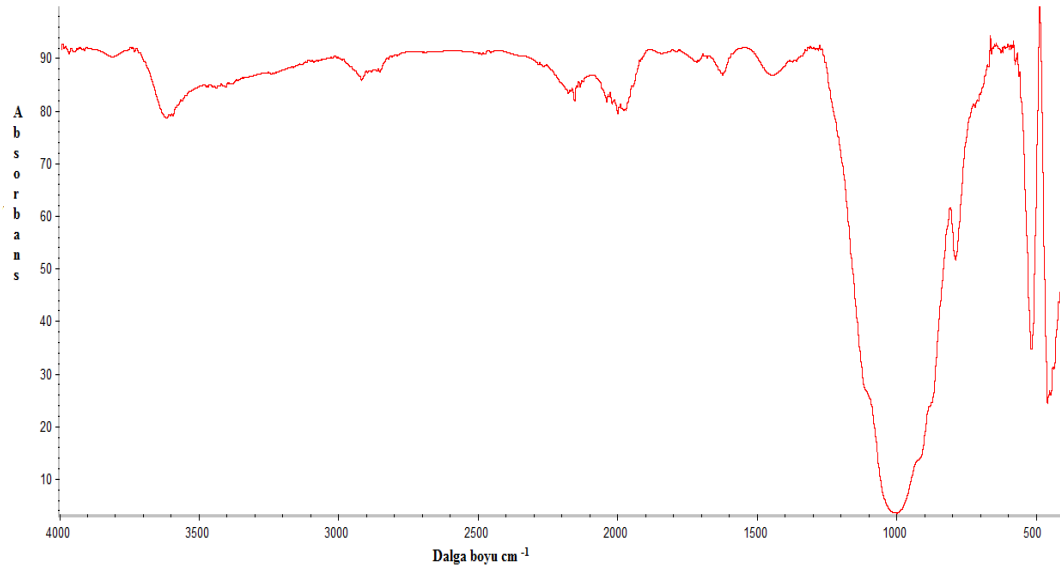
Şekil 7.30 B/Ş 1-900 için FTIR spekturumu



Şekil 7.31 B/Ş 2-700 için FTIR spektrumu



Şekil 7.32 B/Ş 10-700 için FTIR spektrumu



Şekil 7.33 Bentonitin FTIR spekturumu

Dalga boylarına göre belirlenen değer aralıkları Çizelge 7.3’ de gösterilmektedir. Yapılan incelemelerde karakteristik iki büyük pik görülmektedir. Bu piklerden birincisi 1050-1300 cm^{-1} aralığında çıkan C-O pikidir. Bu pik beklendiği üzere sırasıyla 1175,29 cm^{-1} , 1150,82 cm^{-1} , 1106,85 cm^{-1} , 1061,97 cm^{-1} , 1105,96 cm^{-1} ve 1205,39 cm^{-1} değerlerinde pik oluşturmuştur. Bu da numunemizdeki yüksek karbon içeriğini doğrulamaktadır. Diğer karakteristik pik ise şablon olarak seçilen bentonit pikidir ve 998,80 cm^{-1} civarında çıkmaktadır (Seydibeyoğlu ve Güner, 2009). B/Ş 1-800 ve B/Ş 2-700 kodlu numunelerde tipik silikat gerilmesi belirlenmiştir, bu pik istenen değere yakındır. Diğerlerinde ise bu pik şekilsel olarak benzerken dalga boyu olarak farklı değerdedir.

Çizelge 7.3 Numunelerin FTIR dalga boyları ve bağ titreşim aralıkları

Numune	Pik dalga boyları ve karşılık gelen bağlar için literatür değerleri			
	H Bağı (3700-3000 cm^{-1})	C-C Bağı (1580 cm^{-1} civarı)	C-O Bağı (1050-1300 cm^{-1})	Si-O-M Bağı (578-616 cm^{-1})
B/Ş 1-600	3244,98	1584,49	1175,29	616,90
B/Ş 1-700	3207,58	1569,24	1150,82	607,46
B/Ş 1-800	3545,12	1533,13	1106,85	578,16
B/Ş 1-900	3565,82	1548,86	1061,97	597,98
B/Ş 2-700	3565,12	1540,74	1105,96	602,36
B/Ş 10-700	3563,98	1638,20	1205,39	606,16

Bütün karbonlu maddelerin spektrumlarında genel olarak 1580 cm^{-1} de oluşan karbon – karbon titreşimi görülmektedir (Bakandritsos, et al., 2003). 1580 cm^{-1} civarında oluşan pik grafen tabakaları gibi hegzagonal karbon kafeslerin içindeki karbon atomlarının titreşiminde meydana gelir. Diğer bir sinyal ise 1340 cm^{-1} civarında oluşan genellikle karbon atomunun titreşimi ile düzensiz grafitik karbonun sonunda asılı duran bağlar tarafından oluşturulmuştur (Upare, et al., 2010). 1690 cm^{-1} de görülen C=O bandının görülmesidir. Bu bandın görülmesinin sebebidir H_2SO_4 'dir (Bakandritsos, et al., 2004).

7.5 Elementel Analiz

Elementel analiz için elde edilen veriler Çizelge 7.4' de verilmiştir.

Çizelge 7.4 Numunelerin elementel analiz sonuçları

Numune	% C	% H	% S	% N
B/Ş 1-600	62,13	2,31	0,38	-
B/Ş 1-700	60,02	1,93	0,51	-
B/Ş 1-800	58,31	1,16	1,92	-
B/Ş 1-900	60,30	1,11	1,03	0,31
B/Ş 2-700	55,12	1,62	0,68	0,25
B/Ş 10-700	11,62	1,52	0,50	-

Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında en yüksek karbon oranı 600°C de karbonize olmuş numunede görülmektedir. Bu numuneyi karbon içeriği bakımından takip eden numuneler ise B/Ş 1-900, B/Ş 1-700, B/Ş 1-800, B/Ş 2-700 ve B/Ş 10-700'dir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde bentonit oranı ve karbonizasyon sıcaklığı sabit iken, şeker oranı arttıkça karbon içeriğinde giderek arttığı görülmüştür. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü şeker karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Diğer bir açıdan bakıldığında ise karbonizasyon sıcaklığının oluşan karbon yüzdesi üzerinde çok etkili olmadığı söylenebilir.

7.6 Öneriler

Yaptığımız bu çalışmada:

- * Şablon olarak doğal bentonit, karbon kaynağı olarak şeker kullanılarak şablonlu sentez yöntemiyle gözenekli karbonlar elde edilmiş ve üretilen karbonların özellikleri üzerine karbonizasyon sıcaklığı ve şeker oranının etkisi incelenmiştir.
- * Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında 400-500 m²/g civarında yüzey alanına sahip karbonlar elde edilmiştir.
- * Gözenek boyut dağılımına göre karbonizasyon sıcaklığı ile karbonların mezogözenek hacmi artmakta, mikrogözenek hacmi ise azalmaktadır.
- * Şeker oranının artışı ise karbonların mikrogözenek hacmini dolayısıyla da yüzey alanını artırıcı etki yapmıştır.
- * SEM görüntülerinden karbonların, literatürde benzer ürünler için tanımlanan mısır gevreği (corn flakes) görüntüsüne sahip olduğu belirlenmiştir.
- * Şablon olarak seçilen bentonitin tabakalı yapısı SEM görüntülerinde de açıkça görülmektedir.
- * XRD verilerinden numunelerdeki tabakalar arası uzaklığın karbonizasyon sıcaklığı ile azaldığı, şeker oranı ile arttığı bulunmuştur.
- * FT-IR spektrumlarında bentonit yapısından gelen pik yanında karbon yapısını gösteren pik gözlenmiştir.
- * Sentez esnasında eklenen H₂SO₄ ve su dan gelen H bağı titreşimleri de literatürel olarak uyumlu değerlerde varlığını göstermiştir.
- * Elementel analiz sonuçlarına göre şeker oranının artışı ile numunelerdeki karbon yüzdesi artmış, farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen numunelerin %60 civarında karbon içerdiği belirlenmiştir.

Bu sonuçlar ışığında bundan sonraki çalışmalarda, şablon olarak kullanılmak üzere farklı doğal veya sentetik maddeler seçilerek oluşacak karbonlardaki şablonun etkisi incelenebilir. Bunun dışında yine farklı karbon kaynaklarının incelenmesi de oluşacak karbonların özelliklerinin ortaya konması için önemli olacaktır. Bu çalışmada farklı karbonizasyon sıcaklıkları ve farklı karbon kaynağı oranlarının oluşan ürünlerin özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bunun yanında emdirme süresinin etkisi, farklı yıkama çözeltileri, karbonizasyon süresinin etkisi gibi diğer deneysel parametreler de değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akbulut, A., 1996, Bentonit, MTA Yayınları, Ankara, 32, 78-79.
- Akgün, H., 2008, Poliüretan-karbon fiber kompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Anadão, P., Hildebrando, Ea., and Pajolli Ilr., Pereira, Kro., Wiebeck, H., and Díaz, Frv., 2011, Montmorillonite/carbon nanocomposites prepared from sucrose for catalytic applications, *Applied Clay Science*, 53, 288-290.
- Aranovich, G. and Donohue. M. 1998. Analysis of Adsorption Isotherms : Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for Gas-Solid Equilibria and Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior. *Journal of Colloid and Interface Science*. 200; 273-290.
- Bakandritsos, A., Streostis, Th., Petridis, D., 2003, High surface area montmorillonite-carbon composites and derived carbons, *Chem. Mater.*, 16, 1551-1552.
- Bakandritsos, A., Kouvelos E., Streostis, Th., Petridis, D., 2004, Aqueous and gaseous adsorption from montmorillonite-carbon composites and from derived carbons, *Langmuir*, 21, 2349-2355.
- Bruce, W. D., O'Hare, D., Walton, R. I., 2010, *Porous Material*, Wiley Press, p:229.
- Brunauer, S., 1945, *Physical Adsorption*, Princeton University Press, Princeton.
- Brundle, C.R., Evans, C.A. Wilson, Jr., S., 1992, *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann, 279-281p.
- Böhme, K., Einicke, W. D., Klepel, O., 2005, Templated synthesis of mesoporous carbon from sucrose- the way from the silica pore filling to the carbon material, *Carbon*, 43, 1918-1925.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Butt, H.J., Graf, K., Kappl, M., 2006, Physics and Chemistry of Interfaces, Wiley-VCH, Weinheim.
- Chen, L. F., Liang, H. W., Lu, Y., Cui, C. H., Yu, S.H., 2011, Synthesis of an attapulgite clay@carbon nanocomposite adsorbent by a hydrothermal carbonization process and their application in the removal of toxic metal ions from water, Langmuir, 27(14), 8998-9004.
- Cullity B.D., 1996, X ışınlarının Difraksiyonu, (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Dermokil, 2013, Kilin Yapısı, <http://www.dermokil.com.tr>, Erişim tarihi: 11.05.2013
- Flegler, S.L. Heckman, J.W., Klomparens, K.L., 1993, Scanning and Transmission Electron Microscopy, USA, p: 1-11.
- Gadiou, R., Didion, A., Gearba, R. I., Ivanov, D. A., Czekaj, I., Kotz, R., Vix- Guterl, C., 2008, Synthesis and properties of new nitrogen doped nanostructured carbon materials obtained by templating of mesoporous silicas with aminosugars, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69, p:1.
- Gottardi, G.,Galli, E.,1985, Natural zeolites, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 409p.
- Grim, R E., 1968, Clay Minerology, Mc – Graw Hill Company, New York.
- Gündüz, E., 1989, Modern Fiziğe Giriş, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, İzmir.
- Harben, P.W., 1995, Zeolite, The Industrial Minerals HandBook II, London, 200-203.
- Hard,P.,1996, Graphite, Applications and Developments, Industrial Minerals, March, p.69-72.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Harward, D.O. , Trapnel, B. M. W., 1964, Chemisorption, Butter worths, 2nd ed., 67-159, USA.
- Huo, Q., Margolese, D.I., Stucky G.D., 1996, Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials, Chem. Mater., 8, 1147-1160.
- Huo, Q., Margolese, D. I., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T. E., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P.M. Schüth, F., Stuky, G.D., 1994, Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores, Nature , 365, 317-321.
- Ishizaki, K. Komareni, S. Nanko, M., 1998, Porous materials-process technology and applications, Kluwer Academic Publishers, Boston.
- Iwashita, N., Park, C. R., Fujimoto, H., Shiraishi, M., Inagaki, M., 2004, Specification for a standard procedure of X-Ray diffraction measurements on carbon materials, Carbon, 42, 701-714.706.
- Jaynes, W. F., Boyd, S.A., 1991, Clay mineral type and organic compounds sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays, Soil Sci. and Am. J, 55; 43-48.
- Jones, W., Rao, C.N.R., 2002, Supramolecular organization and material design, Cambridge University Press, Cambridge.
- Kılıç, G. B., Karahan, A. G., 2010, Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve laktik asit bakterilerinin tanısında kullanılması, Gıda, 35(6), s: 445-452.
- Küçükgül, E., Y., 2004, Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6 (3), 41-56.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Küçükyıldırım, B., O., Eker, A., 2012, Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları, TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi, 53 (630), 34-44.
- Liang, C., Li, Z., Dai, S., 2008, Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification, Modern Carbon Materials, 47, 3696-3717.
- Lu, G. Q., Zhao, X. S., 2004, Nanoporous Materials, Science and Engineering, Series of chemical engineering, Vol.4, Imperial College Press, London, s:3 92-426.
- Lufrano, F., Staiti, P., 2010, Mesoporous carbon materials as electrodes for electrochemical supercapacitors, International Journal of Electrochemical Science, 5, 903 – 916.
- Manocha, S.M., 2003, Porous Carbons, Sadhana, India, 28, p:335–348.
- Metcalf, L., Eddy, H. P. 1972, Waste Water Engineering, Mc Graw Hill, USA, 346-353.
- Meynen, V., Cool, P., Vansant, E.F., 2009, Verified Synthesis of Mesoporous Materials, Microporous and Mesoporous Materials, 125, 17.
- Nalwa, H.S., 2003, Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites, Vol. 1, American Scientific Publishers, North Lewis Way.
- Nwokem, C. O., Nwokem N. C., 2010, Development and studies on deferrated kaolinite-template porous carbons from furfuryl alcohol, Researcher, 2(7),21-27.
- Oğuz, M. 1986. Fizikokimyasal Arıtım, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi Bilgi Dizini, 13, 188-201, Ankara.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Orillal, M. C., Abrams, N. M., Lee, J. DiSalvo F. J., Wieser U., 2008, Highly crystalline Inverse Opal Transition Metal Oxides via a Combined Assembly of Soft and Hard Chemistries, J Am. Chem. Soc.,130, 8882-8883.
- Özcan, A S., 2010, Doğal bentonitin karakterizasyonu ve kurşun (II) iyonlarını adsorpsiyon yeteneği, BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi, 12(2) 85-97.
- Öteyaka, B., Yılmaz, B., Uçar, A., Işık, İ., Aydın, A., 2009, The Production of the micro silica monolithic material, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 71-82 s.
- Putyera, K., Bandosz, T.J., Jagiello, J., Schwarz, J.A., 1994, Sorption properties of carbon composite materials formed from layered clay minerals, Clays and Clay Minerals, 42(1), p:1-6.
- Rodrigues B.P. M., Mays, T. J., Moggridge, G. D., 2003, Structured Carbon Adsorbents From Clay, Zeolite And Mesoporous Aluminosilicate Templates, Carbon, 41, 2231–2246.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.,1999, Adsorption by powders and porous solids, Academic Press, London, 467p.
- Ryoo, R., Joo, S. H., Kruk, M., Jaroniec M., 2001, Ordered Mesoporous Material, Adv. Mater., 13, 677-681.
- Sabiesiak, M., 2012, Thermal properties of monoporous carbons prepared by a template method using different polymeric and organic precursors, Carbon, 5, 337.
- Saçak, M., 2003, Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, Ankara.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Sakintuna, B., Aktaş, Z., Yürüm, Y., 2004, Templated synthesis of porous carbons and flower-like carbon fluorides using natural zeolite, Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 49(2), p: 696-697.
- Santos, C., Andrade, M., Vieira, A.L., Martins, A., Pires, J., Freire, C., Carvalho, A.P., 2010, Templated synthesis of carbon materials mediated by porous clay heterostructures, Carbon, 48, p: 4049–4056.
- Savaşkan, T., 1986, Elektron Mikroskoplarının Endüstriyel Problemlere Uygulanması, Karadeniz Üniversitesi Basımevi, Genel yayın no. 108, Fakülte yayın no. 35, Trabzon, s:3-5.
- Seydibeyoğlu, M. Ö. ve Güner, F. S., 2009, Poliüretan-hektorit nano kompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, İTÜ Dergisi, 8, 1,s:78.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.H.W., Moscou, L. Pierrotti, R.A., Rouquerlot, J., Siemieniowska, T.,1985, Adsorption Surface Area and Porosity, Pure Appl. Chem. 57, 603-619.
- Sonobe, N., Tomito, A., Tomito, A., 1988, Clays as Hard Template, Carbon, 26, 573.
- Storck, S., Bretinger, H., Maier, W., F., 1998, Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis, Applied Catalysis, 174,137-146.
- Thanh, N., Thanh, D., Bandosz, T., J., 2005, Metal-loaded carbonaceous adsorbents templated from porous clay heterostructures, Microporous and Mesoporous Materials, 92, 47–55.
- Termo Nicolet Corporation, 2001, Introduction To Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry, U.S.A., p:1-8.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Upare, D. P., Yoon, S., Lee, C. W., 2010, Nano- structure porous materials for catalysis and energy storage, *J. Chem. Eng*, 28 (3), 731-743.
- Vinu, A., Srinivasu, P., Takahashi, Mori, T., Balasubramanian, V. V., Ariga, K., 2007, Controlling the textural parameters of mesoporous carbon materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 100, 20-26.
- Yang, R.T., 2003, *Adsorbents, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 410p.
- Zarbin, A. J. G., Bertholdo, R., Oliveir, A.F.C.M., 2002, Preparation, characterization and pyrolysis of poly(furfurylalcohol)/porous silica glass nanocomposites: novel route to carbon template, *Carbon*, 40, 2413–2422.
- Zeng, H., Zhu, L., Hao, G., Sheng R., 1998., Synthesis of various forms of carbon nanotubes by arc discharge, *Carbon*, 36, 259–261.
- Zhang, Z., Liao, L., Xia, Z., Li, C., 2011, Montmorillonite-carbon nanocomposites with nanosheet and nanotube structure: Preparation, characterization and structure evolution, *Applied Clay Science*, 55, 75-82.