

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL OKSİT VE POLİMER DESTEKLİ NANOKATALİZÖRLERİN
SENTEZİ VE ANALİTİK UYGULAMASI**

ESRA YILMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. GÖKSEL AKÇİN**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL OKSİT VE POLİMER DESTEKLİ NANOKATALİZÖRLERİN
SENTEZİ VE ANALİTİK UYGULAMASI

Esra YILMAZ tarafından hazırlanan tez çalışması 20.06.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Göksel AKÇİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Göksel AKÇİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Deniz UZUNSOY
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2010- 01- 02-YL01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca engin bilgi ve deneyimleri ile bu çalışmanın ortaya çıkmasında büyük emeği olan ve her konuda yardımlarını esirgemeyip bana yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Göksel AKÇİN'e;

Çalışmam boyunca bilgi, fikir ve yardımları ile desteğini esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Nurgül A. ÖNEL'e;

Değerli fikirleri ve yardımları ile çalışmamıza katkı sağlayan Sayın Doç. Dr. Deniz UZUNSOY'a;

Lisans bitirme tezimde birlikte çalıştığım, yüksek lisans öğrenimim süresince de desteği ile her zaman yanımda olan Ege Üniverite'si Öğretim Üyesi Değerli Hocam Prof. Dr. Dr. Mithat YÜKSEL'e;

TÜBİTAK MAM'da TEM, SEM ve EDS analizlerini yapan Sayın Dr. Özgür DUYGULU'ya;

BET yüzey alanı ve partikül büyüklüğü analizlerini yapan Yıldız Teknik Üniversite'si Merkez Laboratuvarı analistleri Yeliz İPEK, Ebru D. CEYLAN ve Sinem GÖKÇEN'e;

Nanobilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Laboratuvarlar'ında çalışmama olanak sağlayan ve yardımlarını esirgemeyen Çanakkale Onsekiz Mart Üniversite'si Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Nurettin ŞAHİNER'e; çalışmalarım süresince yardımları, misafirperverlikleri ve dostça yaklaşımları için lisansüstü öğrencileri Sultan BÜTÜN ve Necdet KARAKOYUN'a;

Tüm hayatım boyunca yanımda olan, beni destekleyen, bana her zaman inanan ve güvenen canım annem Fadime YILMAZ' a, canım babam Mustafa YILMAZ' a, canım ablam Ema YILMAZ' a ve canım abim Celal YILMAZ' a; kadim dostlarım Sare KARATAŞ, Merve AKIŞ ve Deniz SÖYLEV'e teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca 2010-01-02-YL01 numaralı bu projeye destek vererek çalışmalarımın gerçekleşmesine büyük katkıda bulunan Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2011

Esra YILMAZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT.....	xvi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	3
NANOTEKNOLOJİ	3
2.1 Nanoteknolojinin Tarihi Gelişimi ve Amaçları.....	5
2.2 Nanoteknolojinin Uygulama Alanları	7
2.2.1 Nanomateriyaller	10
2.2.1.1 Fullerenler	10
2.2.1.2 Karbon Nanotüpler	11
2.2.1.3 Dendrimerler	11
2.3 Nanoyapıların Özellikleri ve Etkileri	12
2.4 Nanoteknoloji ve Kimya	15
2.5 Katalizör	16

2.6	Nanokatalizörler.....	19
2.6.1	Nanokatalizörler İçin Destek Maddeleri	20
2.6.2	Katalizör Hazırlama Yöntemleri	25
2.6.2.1	Emdirme Yöntemi (Impregnation)	26
2.6.2.2	Biriktirme Yöntemi (Deposition)	26
2.6.2.3	Birlikte Çöktürme (Co- Precipitation).....	27
2.6.2.4	Mikroemülsiyon Yöntemi.....	27
2.6.2.5	Spray Piroлиз Yöntemi	27
2.6.2.6	Sol-Jel Yöntemi.....	28
2.7	Nanokatalizörlerin Karakterizasyonu.....	29
2.7.1	Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM).....	29
2.7.2	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	30
2.7.3	Enerji Saçılmalı X-Işını Spektrometresi (EDS).....	32
2.7.4	X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD).....	32
2.7.5	Sıcaklık Programlı İndirgeme Spektroskopisi (TPR)	32
2.7.6	BET Yüzey Alanı Analizi	33
2.7.7	Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi (Dynamic Light Scattering - DLS) ..	34
2.8	Suyun Dezenfeksiyonu	34
2.8.1	Ultraviyole Işınları ile Dezenfeksiyon.....	35
2.8.2	Ozon ile Dezenfeksiyon.....	35
2.8.3	Potasyum Permanganat ile Dezenfeksiyon	35
2.8.4	Mikro ve Ultra Filtrasyon ile Dezenfeksiyon	35
2.8.5	Klorla Dezenfeksiyon.....	36
2.8.5.1	Sulu Ortamdaki Halometanların Giderilmesi	37
2.9	Çalışmada Kullanılan Metaller ve Destek Maddeleri.....	39
2.9.1	Titanyum Dioksit (TiO ₂).....	39
2.9.2	Polianilin (PANI)	40
2.9.3	Altın (Au)	41
2.9.4	Gümüş (Ag)	43
2.9.5	Palladyum (Pd)	44
2.10	Önceki Çalışmalar.....	46
2.11	Çalışmaların Akım Şemaları	49
BÖLÜM 3		53
DENEL BÖLÜM		53
3.1	Kullanılan Materyal ve Malzemeler, Kimyasallar ve Hazırlanan Çözeltiler. 53	
3.1.1	Kullanılan Materyal ve Malzemeler	53
3.1.2	Kullanılan Kimyasallar	54
3.1.3	Kullanılan Çözeltiler	54
3.1.3.1	Hazırlanan Çözeltiler	54
3.2	Titanyum Oksit Destek Maddeli Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi	55
3.2.1	%0,5 Pd - %4 Ag - TiO ₂ Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi	55
3.2.2	%1,5 Pd - %4 Ag - TiO ₂ Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi	55
3.2.3	%0,5 Pd - %6 Ag - TiO ₂ Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi	56
3.2.4	%1 Pd - %6 Ag - TiO ₂ Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi	56
3.2.5	%1,5 Pd - %6 Ag - TiO ₂ Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi	56

3.2.6	%0,5 Pd - %7 Ag - TiO ₂ Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi	57
3.2.7	%1 Pd - %7 Ag - TiO ₂ Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi	57
3.2.8	%1,5 Pd - %7 Ag - TiO ₂ Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi	57
3.3	Polianilin Destek Maddeli Nano Katalizörlerin Sentezi.....	58
3.3.1	%0,5 Au- Polianilin Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi.....	58
3.3.2	%1 Au-Polianilin Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi.....	58
3.4	Katalitik Uygulamalar	58
3.4.1	%1 Pd - %6 Ag - TiO ₂ Nanokatalizörü ile Kloroformun Hidrodeklorasyonu	58
3.4.2	%0,5 Au - PANI Nanokatalizörü ile Kloroformun Hidrodeklorasyonu .	59
3.5	Sentezlenen Nanokatalizörlerin Karakterizasyonu	60
3.5.1	BET Yüzey Alanı Analizi	60
3.5.2	DLS Partikül Büyüklüğü Analizi.....	61
3.5.3	SEM-EDS Analizi	62
3.5.4	TEM Analizi.....	67
3.6	Katalitik Uygulama Bulguları	73
BÖLÜM 4		75
SONUÇ VE ÖNERİLER		75
KAYNAKLAR		78
EK-A		85
HESAPLAMALARA ÖRNEK		85
EK-B		88
SENTEZLENEN KATALİZÖRLERİN DİĞER FOTOĞRAFLARI		88
EK-C		93
SENTEZLENEN KATALİZÖRLERİN DİĞER TEM GÖRÜNTÜLERİ		93
ÖZGEÇMİŞ		97

SİMGE LİSTESİ

$(\text{\AA})$	Angstrom
atm	Atmosfer Basınç Birimi
E_a	Aktivasyon Enerjisi
EA	Elektron Afinitesi
g/mL	Yoğunluk
K	Kelvin
m^2/g	Özgül Yüzey Alanı
μ	Mikron
nm	Nanometre
Pa	Pascal

KISALTMA LİSTESİ

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
AIST	Ulusal İleri Endüstri Bilimi ve Teknolojisi Enstitüsü
AOC	Asimile Edilebilir Organik Karbon
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CF	Kloroform
CT	Karbontetraklorür
CVD	Kimyasal Buhar Depozisyonu
DCM	Diklorometan
DLS	Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi
DNA	Deoksiribonükleik Asit
DOD	Amerika Birleşik Devletleri Savunma Bakanlığı
DOE	Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı
DYÜ	Dezenfeksiyon Yan Ürünleri
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
GAC	Granül Aktif Karbon
HAA	Haloasetik Asit
HAN	Haloasetonitril
HK	Haloketonlar
HR-TEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
IBM	Uluslararası İş Makinaları
JRCAT	Atom Teknolojisi Ortak Araştırma Merkezi
MIT	Massachusetts Teknoloji Enstitüsü
MRI	Manyetik Rezonans İmajlama
NMP	n-metil Prolidinon
NNI	Nanoteknoloji İnciyatifi
NRI	Nanoteknoloji Araştırma Enstitüsü
NSF	Ulusal Bilim Vakfı
PAC	Toz Aktif Karbon
PANI	Polianilin
PCB	Klorlanmış Bifenil
PMMA	Polimetilmetakrilat
PS	Polistiren
PVC	Polivinilklorür
RIKEN	Fizik ve Kimya Araştırma Enstitüsü

SDS	Sodyumdodesilsülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SMSI	Güçlü Metal-Destek Maddesi Etkileşimi
STM	Tarama Tünel Mikroskobu
TCP	Triklorofenol
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
THM	Trihalometan
TPD	Sıcaklık Programlı Desorpsiyon Spektroskopisi
TPR	Sıcaklık Programlı İndirgeme Spektroskopisi
TTHM	Toplam Trihalometan
UNAM	Uluslararası Nano Araştırma Merkezi
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü
UV	Ultra Viyole
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı Yöntemi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1	Değişik uzunluk ölçüleri [1]	3
Şekil 2. 2	C60 fullerenin görüntüsü [10].	10
Şekil 2. 3	Karbon nanotüp görüntüsü [17]	11
Şekil 2. 4	Dendrimer görüntüsü [10]	11
Şekil 2. 5	Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlardaki potansiyel enerji değişimi	17
Şekil 2. 6	Basit katalitik dönüşüm şeması.....	18
Şekil 2. 7	Katalizörler ve nanokatalizörler için kullanılan destek maddeleri	21
Şekil 2. 8	Destek maddesi olarak kullanılan polimerler.....	22
Şekil 2. 9	Polimerlerin yapısı [40]	23
Şekil 2. 10	Au (III) kompleks iyonlarının polimerlerin elektriksel çift tabakasında indirgenmesi [29].....	24
Şekil 2. 11	Chitosanın yapısı	25
Şekil 2. 12	TEM' in şematik yapısı.....	30
Şekil 2. 13	SEM' in şematik yapısı.....	31
Şekil 2. 14	TiO ₂ 'in anataz, rutil ve brukit kristal yapıları.....	39
Şekil 2. 15	Polianilin'in genel kimyasal yapısı.....	41
Şekil 2. 16	Au elementinin kristal yapısı.....	42
Şekil 2. 17	Ag elementinin kristal yapısı	43
Şekil 2. 18	Pd elementinin kristal yapısı	44
Şekil 2. 19	Sentezlenen nanokatalizörlerin şematik gösterimi	49
Şekil 2. 20	Pd - Ag - TiO ₂ nanokatalizörlerin sentezinin şematik gösterimi	50
Şekil 2. 21	Au - PANI nanokatalizörlerin sentezinin şematik gösterimi	51
Şekil 2. 22	Katalitik uygulamaların şematik gösterimi.....	52
Şekil 3. 1	%0,5 Pd - %4 Ag - TiO ₂ SEM görüntüsü 1µm.....	62
Şekil 3. 2	%0,5 Pd - %4 Ag - TiO ₂ SEM görüntüsü 10 µm	63
Şekil 3. 3	%1 Pd - %4 Ag - TiO ₂ SEM görüntüsü 1 µm	63
Şekil 3. 4	%1 Pd - %4 Ag - TiO ₂ SEM görüntüsü 1 µm	64
Şekil 3. 5	%0,5 Pd - %4 Ag - TiO ₂ nanokatalizörlerine ait EDS analizi	65
Şekil 3. 6	%1 Pd - %4 Ag - TiO ₂ nanokatalizörlerine ait EDS analizi	66
Şekil 3. 7	TiO ₂ destek maddesinin TEM görüntüsü 20 nm.....	67
Şekil 3. 8	TiO ₂ destek maddesinin TEM görüntüsü 50 nm.....	67
Şekil 3. 9	%4 Ag- TiO ₂ katalizörün TEM görüntüsü 100 nm	68

Şekil 3. 10	%4 Ag - TiO ₂ katalizörün TEM görüntüsü 100 nm	68
Şekil 3. 11	%1 Pd - %4 Ag - TiO ₂ katalizörün TEM görüntüsü 100 nm	69
Şekil 3. 12	%1 Pd - %4 Ag - TiO ₂ katalizörün TEM görüntüsü 50 nm	69
Şekil 3. 13	%7 Ag - TiO ₂ katalizörün TEM görüntüsü 50 nm.....	70
Şekil 3. 14	%7 Ag - TiO ₂ katalizörün TEM görüntüsü 50 nm.....	70
Şekil 3. 15	%1 Pd - %7 Ag - TiO ₂ katalizörün TEM görüntüsü 100 nm	71
Şekil 3. 16	%1 Pd - %7 Ag - TiO ₂ katalizörün TEM görüntüsü 50 nm	71
Şekil 3. 17	%1 Au - PANI katalizörün TEM görüntüsü 0,2 µm	72
Şekil 3. 18	%1 Au - PANI katalizörün TEM görüntüsü 100 nm	72
Şekil 3. 19	%1 Pd - % 6 Ag - TiO ₂ katalizörü ile kloroformun konsantrasyonunun zamanla değişimi	73
Şekil 3. 20	%1 Pd - % 6 Ag - TiO ₂ katalizörü ile kloroformun zamanla metana dönüşümü.....	73
Şekil 3. 21	%0,5 Au - PANI katalizörü ile kloroformun konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	74
Şekil 3. 22	%0,5 Au - PANI katalizörü ile kloroformun zamanla metana dönüşümü ..	74

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1	Makro ölçekli teknolojiler ile nano ölçekli teknolojilerin kıyaslanması [20]	12
Çizelge 2. 2	Dezenfeksiyon sonunda oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri [62]	37
Çizelge 3. 1	Pd - Ag - TiO ₂ Katalizörlerinin Yüzey Alanları.....	60
Çizelge 3. 2	Au - PANI Katalizörlerinin Yüzey Alanları	60
Çizelge 3. 3	Pd - Ag - TiO ₂ Katalizörlerinin Partikül Büyüklükleri.....	61
Çizelge 3. 4	Au - PANI Katalizörlerinin Partikül Büyüklükleri	61

**METAL OKSİT VE POLİMER DESTEKLİ NANOKATALİZÖRLERİN
SENTEZİ VE ANALİTİK UYGULAMASI**

Esra YILMAZ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Göksel AKÇİN

Bu tez çalışmasında metal oksit ve polimer destek maddeli metal nano katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve analitik uygulamaları konusunda çalışmalar yapılmıştır.

Metal oksit destek maddesi olarak TiO_2 , polimer destek maddesi olarak ise polianilin (PANI) kullanılmıştır. TiO_2 üzerine farklı konsantrasyonlardaki Ag metali ve onun üzerine de farklı konsantrasyonlarda Pd metali emdirme (impregnation) yöntemi ile çöktürülmüş ve H_2 indirgenme reaktifi ile indirgenerek nano ölçekli Pd- Ag- TiO_2 bimetallik nanokatalizörleri sentezlenmiştir.

Polimer destek maddesi PANI üzerine, Au nanopartiküllerinin biriktirme (deposition) yöntemi ile biriktirilmesi ve NaBH_4 indirgeme reaktifi kullanımı ile farklı konsantrasyonlarda Au- PANI nanokatalizörleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen nanokatalizörler, taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirmeli elektron mikroskobu (TEM), enerji dağılım spektroskopisi (EDS), BET yüzey alanı analizi ve dinamik ışık saçılımı spektrometresi (DLS) yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

Sentezlenen bu nano katalizörlerin analitik uygulamasını incelemek üzere sulu ortamda bulunan ve kanserojen madde grubunu oluşturan kloroformun hidrodeklorasyonu konusunda ön çalışmalar yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nanokatalizör, metal oksit destekli katalizör, polimer destekli katalizör, Pd- Ag- TiO_2 , Au- PANI

ABSTRACT

SYNTHESIS OF METAL OXIDE AND POLYMER SUPPORTED NANOCATALYSTS AND ANALYTICAL APPLICATION

Esra YILMAZ

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Göksel AKÇİN

In this research study it has been performed on the implementations of metal oxide and polymer supported metal nanocatalysts synthesis, characterization and analytical applications.

TiO₂ and polyaniline (PANI) were utilized for metal oxide support substance and polymer support substance, respectively. Nano-scaled Pd- Ag- TiO₂ bimetallic nanocatalysts were synthesized by reducing H₂ reduction reagent after different concentrations of Ag and Pd metals were deposited on TiO₂ and then different concentrations of Pd metal were precipitated by impregnation method on Ag- TiO₂.

To synthesize different concentrations of Au- polymer nanocatalysts, Au nanoparticles were directly deposited by the deposition method and adding NaBH₄ agent on PANI beads.

Synthesized nanocatalysts were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), BET surface area and dynamic light scattering spectrometer (DLS).

To examine the analytical application of this naocatalysts we carried out pre-studies related to hydrodechlorination of chloroform, which consists of the carcinogenic substances and in an aqueous medium.

Key words: Nanocatalysts, metal oxide supported catalyst, polymer supported catalyst, Pd- Ag- TiO_2 , Au- PANI.

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Nanoteknoloji, her türlü nesnenin yapı taşı olan atomları, istenilen şekilde düzenleme şansına sahip olmayı ve her alanda, daha dayanıklı, daha hafif ve doğaya daha az zarar vererek üretim yapılmasını sağlayacak bir teknolojidir.

Günümüzde nanokimya ile kimyasal sentez yöntemleri kullanılarak değişik büyüklük, şekil, bileşim ve yüzey yapısında nanoboyutlu yapı taşlarını, atom ve molekülden başlayarak elde etmek mümkündür. Nanometre boyutlarında sentezlenen ve fiziksel yöntemler ile oluşturulan bu malzemeler, yeni ve yığın yapılı benzerlerinden daha üstün özelliklere sahiptir.

Günümüzde alternatif arıtma teknikleri ve üretim kaynaklı çevre kirliliğinin azaltılması ve daha az atık üretimini sağlayan, daha az hammadde ile üretim yapılan teknolojilere ihtiyaç vardır. Nanoteknoloji kirlilik kontrolü yöntemlerinde kilit bir öneme sahip olmaktadır. Nano materyaller (karbon nanotüp, TiO_2 , fulleren, dendrimer, vs.) ve nano-cihazlar sayesinde enerji ve ürün verimliliği arttırılabilmekte, gerekli kimyasal kullanımı ve atık üretimi önemli bir şekilde azaltılabilmektedir.

Sularının dezenfeksiyonu amacıyla uygulanan klorlama işleminin sonunda meydana gelen trihalometanların (THM) kanserojen etkisi üzerindeki iddiaların yaygınlaşması üzerine dezenfeksiyon işleminin yeniden gözden geçirilmesi zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Halojenli organik kirliliklerin sulardan giderilmesi için klasik yöntemler kullanılmaktadır. Bu klasik yöntemler kullanıldığında halojenli organik kirliliklerin tamamı giderilememekte ancak miktarı azaltılabilmekte ve bir takım problemle karşılaşılabilir.

1.2 Tezin Amacı

Metal oksit (TiO_2) ve polimer (PANI) destek maddeleri kullanarak farklı konsantrasyonlarda Pd- Ag- TiO_2 bimetallik nanokatalizörlerin ve Au- PANI metal nanokatalizörlerin sentezlenmesi, sentezlenen bu katalizörleri uygulama alanında kullanmak üzere sulu ortamda bulunan ve kanserojen madde grubunu oluşturan kloroformun halojenlerinin giderilmesi (hidrodehalojenasyon) konusunda ön çalışmaların yapılmasıdır.

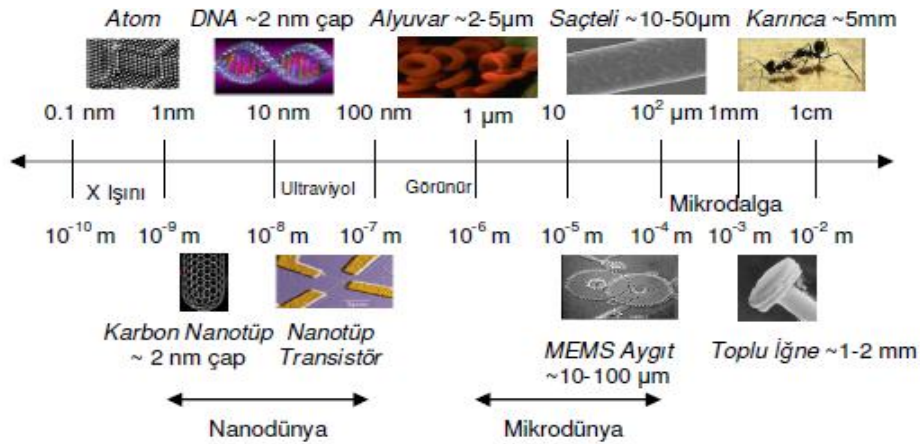
1.3 Hipotez

Klasik yöntemlerde karşılaşılan problemler nedeniyle, halojenli organik bileşiklerin halojenlerinin giderilmesi için hidrojen gazı ve nano ölçekli metal katalizör kullanımı son yıllarda büyük önem kazanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Katalizör olarak nano boyutta metaller kullanıldığında, sulardaki halojenli organik kirliliklerin giderilmesi daha etkili yapılabilmektedir. Bunun nedeni metal nano katalizörlerin sahip oldukları geniş yüzey alanları ve aktif merkezlerinin çoğunu yüzeyde bulundurma özelliklerinden dolayı reaksiyonlarda yüksek katalitik aktivite sağlamalarıdır.

NANOTEKNOLOJİ

Nanoteknolojiye ait tanımlar her zaman açık değildir ya da bunlarla ilgili gerçek bir anlaşma sağlanabilmiş değildir. Nano kelimesi, Yunanca “cüce” anlamındaki “nanos” tan gelmekte olup, herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamındadır. Nano yapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 10- 100 atomluk sistemlere (10^{-9} metre) karşılık gelmektedir.

İnsan saç teli çapının yaklaşık 100,000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılmaktadır. Bir başka deyişle, bir nanometre içine yan yana ancak 2- 3 atom dizilebilmektedir; yaklaşık 100- 1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesneyi oluşturmaktadır. Nanoteknoloji de bu bağlamda ‘çok küçük maddelerin teknolojisi’ olmaktadır. Nanometrenin büyüklüğünün daha iyi anlaşılması amacıyla şekil 2. 1’de değişik uzunluk ölçüleri gösterilmiştir.



Şekil 2. 1 Değişik uzunluk ölçüleri [1]

Bu boyutlarda sistemlerin fiziksel davranışlarında normal sistemlere kıyasla farklı özellikler gözlenmektedir. Nanobilim ve nanoteknoloji olarak nitelendirilen bu farklılıklar yaklaşık 10 yıldan beri sivil-askeri bilim ve teknoloji stratejilerini belirler hale gelmiştir. Nanoteknoloji; maddenin atomik-moleküler boyutta mühendisliğinin yapılarak yepyeni özelliklerinin açığa çıkarılarak, nano boyuttaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesidir.

Nanoteknoloji, her türlü nesnenin yapıtaşı olan atomları, istenilen şekilde düzenleme şansına sahip olmayı ve her alanda, daha dayanıklı, daha hafif ve doğaya daha az zarar vererek üretim yapılmasını sağlayacak bir teknolojidir [2].

Malzemelerin özellikleri nano ölçekte, makroskopik ölçekten tamamen farklı olup nano-ölçeğe yaklaştıkça birçok yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Örneğin, iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) artık sürekli olarak değil ancak kesikli olarak tarif edilmektedir [3]. Benzer olarak, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil kuantum olarak tanımlanmaktadır.

Günümüzde maddeyi nanometre seviyesinde işleyerek ve ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak, yeni teknolojik nano-ölçekte aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmaktadır. Örneğin, tarama ve atomik kuvvet mikroskoplarını kullanarak yüzey üzerinde atomları iterek birbirlerinden ayırmak ve istenilen şekilde dizmek mümkün olmaktadır.

Bütün bu gelişmeler, 19. yüzyılda dünyayı yeniden şekillendiren sanayi devrimine eşdeğer bir bilimsel ve teknolojik devrim başlatmıştır. Bu şekilde atom ve moleküller ile oynayarak tek molekülden oluşan transistör ve elektronik aygıtlar gerçekleştirilmiştir. Tüm bu çalışmalar ve gelişmeler elektronik, kimya, fizik, malzeme bilimi, uzay ve sağlık bilimlerini ortak noktada buluşturmuştur. Önümüzdeki birkaç on yıl içerisinde nanoteknoloji sayesinde süper bilgisayarlara mikroskop altında bakılabilecek, insan vücudunun içinde hastalıklı dokuyu bulup iyileştiren, ameliyat yapan nano robotlar bulunabilecek, insan beyninin kapasitesi ek nano hafızalarla güçlendirilebilecektir.

Bu çalışmada da inceleneceği gibi kirliliği gideren nano parçacıklar sayesinde su dezenfeksiyonunda kolaylık ve avantaj sağlanacaktır. Ayrıca kirliliği önleyen nanoyapılarla fabrikaların çevreyi çok daha az kirleteceği ifade edilmektedir.

Ulusal güvenliği ilgilendiren konularda nano malzeme bilimi, yeni savunma sistemlerinin geliştirilmesinde, haber alma / gizlilik konularına yönelik çok küçük boyutlarda aygıtların yapılmasında da kullanılabilecektir.

Nano bilim ve nano teknolojinin odak noktaları, kuantum etkileri gibi temel fizik araştırması içeren konuların yanında, atomik boyutlarda görüntülemeye deneysel yöntemlerin geliştirilmesi, Angstrom altı (1- 10 metreden küçük) boyutlarda ölçüm yapabilme teknikleri, düşük boyutlarda eş tip malzeme üretebilme, malzeme yapısını atomik boyutlarda kontrol edebilme, kızıl ötesi ve mor ötesi radyasyonlara karşı tepkisi kontrol edilebilir malzeme ve özel amaca yönelik aygıt geliştirme yöntemleridir [2].

2.1 Nanoteknolojinin Tarihi Gelişimi ve Amaçları

Nanoteknoloji, yaklaşık son on yılda ortaya atılan bir kavram olmakla birlikte, dünyada konu ile ilgili 1950’li yıllardan beri çok yoğun araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Nanometre birimi ile ölçülen boyutlara sahip bu yeni teknolojinin, mevcut teknolojik kazanımları çok daha ileri düzeylere taşıyacağı öngörülmektedir. Mevcut teknolojiler, maddelerin bilinen fiziksel özelliklerini konu almakla birlikte, nano boyutlara inildiğinde kuantum etkisi diye adlandırılan ve malzemenin büyüklüğü ile değişen yeni özellikler ortaya çıkmaktadır.

Maddelerin minyatürleştirilmesi kavramı, ünlü fizikçi Richard P. Feynman (1918-1988) tarafından ortaya atılmıştır. Feynman, kuantum elektro dinamiği sahasında yapmış olduğu çalışmalarla, 1965 yılında Fizik Nobel ödülünü kazanmıştır. Feynman tarafından 29 Kasım 1959’da, Amerikan Fizikçiler Cemiyeti yıllık toplantısında “There’s Plenty of Room at the Bottom- An Invitation to Enter a New Field of Physics; Aşağıda Çok Yer Var: Fiziğin Yeni Bir Sahasına Davet” başlığı altında yapılan konuşma, nanobilim ve nanoteknoloji çağının başlangıç noktası olarak kabul edilmektedir. Feynman, gelecekte pek çok atomun istenilen şekilde düzenlenebileceği öngörüsünü yapmış, Britanica Ansiklopedi’sinin tamamının bir iğnenin ucu kadar küçültülebileceğini, yapılması gereken tek şeyin ansiklopedi de yazan tüm yazıları 25.000 kez küçültmek olduğunu belirtmiştir. Feynman ayrıca, dünyada o ana kadar elde edilmiş olan tüm bilgilerin, 35 sayfada toplanabileceğini iddia etmiştir [4].

Feynman konuşmasında; atom ve moleküler boyutta üretim yapılabilirse birçok yeni keşiflerin yapılabilirliğini, bu kapsamda öncelikle nano ölçekte özel ölçme ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesi gerektiğini belirtmiştir. Feynman, gelişmiş mikroskoplar ve yeni üretim metotları gibi günümüz nanoteknolojisinin önemli etmenlerinin geliştirilmesi

yönünde öngörülerde bulunmuş, doğal yaşamdan örnekler vererek çok küçük bir hacme ne kadar çok fonksiyon ve bilginin sığdırılabileceğini göstermiştir.

Feynman, küçük yapıların üretilmesinden sağlanacak avantajları örnekler vererek açıklarken, “2000’li yıllara gelindiğinde insanlar geriye dönüp baktıklarında, 1960’lı yıllara kadar hiç kimsenin bu yönde neden ciddi bir çalışma yapmadıklarını merak edecekler” diyerek konunun ne denli önem arzettiğini belirtmiştir.

Nanoteknoloji, 1970 yılların sonunda geleceğin anahtar teknolojileri arasında görülmeye başlanmıştır. Nanoteknoloji terim olarak ilk defa Japon bilim adamı Norio Taniguchi’nin “Nanoteknolojinin Temel Konsepti Üzerine (On the Basic Concept of Nanotechnology)” adlı makalesinde kullanılmıştır. Feynman’ın öngörü içeren hipotezleri K. Eric Drexler’in 1986’da yayımlanan “Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology - Motorların Yaratılışı: Nanoteknolojinin Yaklaşan Çağı” isimli kitabında daha iyi anlaşılmaya başlanmıştır. Drexler, atomlarla, canlı hücrelerden çok daha küçük, mevcut makinalardan çok daha güçlü, hafif ve kendi kendini kopyalayan nano ölçek seviyesinde makinalar üretilebileceğini iddia etmiştir [5].

1975 yılında, ABD Ulusal Bilim Vakfı tarafından mikron seviyesinin altındaki yapılar için üniversite tabanlı araştırma ve geliştirme tesisleri kurulması önerisi ileri sürülmüştür. Bu konuda Massachusett Teknoloji Enstitüsü (MIT), Berkeley, Cornell Üniversiteleri başta olmak üzere birçok üniversite, çalışma yapmak üzere mevcut tesislerini (temiz odalar, mikroüretim tesisleri vb.) geliştirmeye başlamışlardır. Söz konusu bu üniversiteler, mikron-altı konularda daha fazla öğrenci yetiştirilmesi yönünde bölümler ve kurslar açmışlar, bu konuda yüksek lisans - doktora seviyesinde öğrenci yetiştirmişlerdir [6]. 1981 yılında Heinrich Rohrer ve Gerd Karl Binning tarafından, elektron mikroskobuyla görülemeyen atom parçacıklarını 2000 kez büyütme özelliği bulunan ve atomik ölçekte çözünürlük sağlayan Tarama Tünel Mikroskobu (STM) keşfedilmiştir. Müteakiben 1986 yılında; G. Binnig, C. F. Quate ve Ch. Gerber, Atomik Kuvvet Mikroskobu’nu (AFM) keşfetmişlerdir. Heinrich Rohrer ve Gerd Karl Binning, Tarama Tünel Mikroskobu’nun keşfi sebebiyle fizik alanında nobel ödülü kazanmışlardır. 1989 yılında IBM’de teorik kimyacı olan ve moleküler elektronik ile ilgilenen Ari Aviram, mikro üretim ve moleküler elektronik alanlarında uzmanların biraraya geldiği yıllık konferanslar serisini başlatmıştır. Bu konferanslar sayesinde toplumda nanoteknoloji farkındalığı yaratılmaya başlanmıştır. 1990 yılında ise, IBM’de çalışan Don Eigler ve Erhard Schweizer isimli bilim adamları, 35 Xenon atomunu işleyerek nikel bir yüzeye

“IBM” logosunu yazmışlardır. Bu logonun cümle sonuna konulan nokta işaretinin kapladığı alana yaklaşık 350 milyon kez sığabileceği açıklanmıştır.

1991 yılı içerisinde Japon araştırmacı Sumio Lijima, 1985 yılında keşfedilen karbon nanotüpleri üretmiştir. Ayrıca 1986 yılında keşfedilen Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) ilk kez canlı hücreler üzerinde kullanılmış, antikorların etkileri ve canlı alyuvarların tuzluluk değişimleri gözlemlenmiştir. 2000 yılı, ABD ve nanoteknolojinin geleceği açısından önemli bir yıl olmuştur. Nanoteknoloji konusunda önemli bir adım olarak nitelendirilen Ulusal Nanoteknoloji İnisiyatifi, dönemin ABD Başkanı Bill Clinton’un direktifleriyle oluşturulmuştur. Bu tarihten itibaren dünyada birçok ülke kendi inisiyatiflerini oluşturmaya başlamışlardır. 2002 yılında, askeri alanda nanoteknoloji ürünleri üretmek maksadıyla Massachusetts Teknoloji Enstitüsü bünyesinde Askeri Nanoteknoloji Enstitüsü kurulmuştur [7].

2006 yılında ise, kansere karşı ilaç dağıtımı için nanoparçacıklar kullanılarak vücudun belirli bölgelerine müdahale etme yeteneği geliştirilmiştir. Bu konuda Harvard Tıp Fakültesi, MIT, Harvard Kanser Nanoteknoloji Mükemmeliyet Merkezi ve Gwangju Bilim ve Teknoloji Enstitüsü (Kore)’nden bilim adamları, nanoparçacıkların kanser tedavisinde başarıyla kullanıldığını açıklamışlardır.

Nanoteknoloji, nano ölçeğinde atom üstüne atom koyarak cisimler yaratmayı, elmas benzeri karbon kristalleriyle, bilye yatakları ve eksenler oluşturmaya amaçlar. Bu sayede çok hafif, yüksek mukavemetli, akıllı, çok ucuz, temiz materyaller elde edilmektedir.

Nanoteknolojinin başlıca amaçları;

- Nanometre ölçekli yapıların analizi,
- Yeni nano ölçekli fonksiyonel malzemeler oluşturulması,
- Nanometre boyutundaki yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
- Nano ölçekli cihazların geliştirilmesi ve bu boyuttaki maddenin kontrol edilmesi,
- Uygun yöntemler bularak nanoskopik ve mikroskopik dünya arasındaki bağın kurulmasıdır [8].

2.2 Nanoteknolojinin Uygulama Alanları

Nano teknoloji elektronik ve yarı iletken teknolojisinden, biyosensörlere, nano tüplerden nano tanecik sistemlerine, katalizörden akıllı moleküllere, yüzey kaplamalardan, nano

boyutta boyalara, mikro cerrahiden nano robotlara kadar birçok alanda kullanım alanı bulmuştur. Bu uygulamaların başlıcaları şöyle açıklanabilir;

Endüstriyel Üretim: Mikro makineler, mikro pompalar, mikro sensörler geliştirme, opto-elektronik elemanların üretimi, bir araya getirilmesi, nano boyutlu kaplamalar, monolayer katalizörler ile tepkimelerin kontrolü, nano boyutlu elemanlar arası bağlantılar, cip ve CD üretimi [9].

Tıp ve Sağlık: Mikro-nano cerrahi (özellikle göz ve beyin cerrahisi), diyagnostik kitler, hücre, doku ve moleküler (DNA gibi) hasar belirlenmesi ve onarımı, biyo sensörler, floresans ve fosforesans nano tanecik sistemleri içeren yarı iletken maddeleri kullanarak antikor ve DNA detektörlerinin geliştirilmesi, bu sistemleri kullanarak kan örneklerinde birçok patojenik ve hasarlı yapıların aynı anda ve paralel belirlenmesi [9].

Bilimsel Araştırmalar: Yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, yüzey işlemleri, nano litografi, akıllı moleküllerin geliştirilmesi, atom ve moleküllerin istenilen yere taşınması veya ayırıştırma-birleştirilme işlemleri, mikroorganizmaların taşınması, DNA modifikasyonu yanında, bu alanlarda nanoteknolojinin yeni kullanımının araştırılması [9].

Cevresel Uygulamalar: Günümüzde alternatif arıtma teknikleri, üretim kaynaklı çevre kirliliğinin azaltılması ve daha az atık üretimini sağlayan, daha az hammadde ile üretim yapılan teknolojilere ihtiyaç vardır. Nanoteknoloji kirlilik kontrolü yöntemlerinde kilit bir öneme sahip olmaktadır. Nano-materyaller (karbon nanotüp, metal oksit, fulleren, dendrimer, vs.) ve nano-cihazlar sayesinde enerji ve ürün verimliliği arttırılabilmekte gerekli kimyasal kullanımı ve atık üretimi önemli bir şekilde azaltılabilmektedir.

Nanoteknoloji enerji ve hammadde gibi kaynakların verimli bir şekilde kullanılmasının yanı sıra çevre dostu alternatif enerji kaynaklarının da etkin biçimde kullanılmasını sağlamaktadır. Çeşitli alternatifler arasında hidrojen en uygun aday olarak görülmektedir. Hidrojen gazının küçük ölçekli sistemlerde yakıt olarak kullanılmasında nanoteknolojiden büyük beklentiler mevcuttur [10].

Nano-ölçekli materyaller, küçük boyutları, yüksek yüzey alanları ve özgün kristal şekilleri sayesinde makroskopik ölçekli malzemelerden daha reaktiftirler. Klorlanmış bifeniller (PCB), pestisit ve halojenli organik çözücüler gibi birçok kirlenici türlerinin etkin ve fizibil olarak giderimi için Fe/Pd, Fe/Ag ve Zn/Pd gibi nanomateryal bazlı yeni arıtma teknolojileri araştırılmaktadır [11]. Önemli bir kirlenici sınıfı olan klorlanmış organik bileşiklerin

taşımasında nano-materyaller başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Laboratuvar çalışmaları, çeşitli klorlanmış hidrokarbonların gideriminde nano-ölçekli demir kullanımı ile yüksek verimler elde edildiğini ortaya koymuştur. Ayrıca arıtma işlemi sonucu oluşan yan ürünler en aza indirilmiştir [12]. Ayrıca titanyum oksit bazlı nano-materyaller ile çeşitli klorlanmış bileşiklerin ve diğer mikrokirleticilerin fotokatalitik degradasyonu konusunda çalışmalar devam etmektedir [13], [14].

Bu konu ile ilgili daha geniş literatür araştırması 2. 10'da "Önceki Çalışmalar"da verilmiştir.

Türkiye'de ve Dünya'da Nanoteknoloji: Nanoteknoloji dünyanın her yerinde hızla popüler hale gelirken ülkemizde de önce bilim çevrelerinde, daha sonra sanayi kuruluşlarında önemi vurgulanmaya, medyada sık sık yer almaya başlamıştır. Son yıllarda nanoteknoloji konusunda hızlı gelişmeler karşısında T.C. Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Bilkent Üniversitesi'nden sunulan UNAM Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi projesi aracılığı ile ulusal nitelikte bir nanoteknoloji merkezi kurulması için destek sağlamıştır. Nanoteknolojideki yönelimler ve gelişmelere uygun olarak UNAM'ın araştırma konularına nanobiyoteknoloji, nano malzeme ve kimya, enerji ve hidrojen ekonomisi, nanotribooloji, yüzey kaplama, katalizör tasarımı gibi çok güncel konular da eklenmiştir. Ayrıca disiplinler arası çalışmayı geliştirmek amacı ile UNAM'daki araştırmalara paralel olarak yürütülen "Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji" yüksek lisans ve doktora programı açılmıştır. Bu program ile nanoteknolojinin en aktif araştırma konularında uzman yetiştirilmeye başlanmıştır. 2005 yılında başlayan çalışmalar sonucu 2007 yılının başında Bakanlar Kurulu Kararı ile UNAM Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Enstitüsü'ne dönüştürülmüştür.

Ülkemizdeki birçok üniversite ve araştırma merkezinde bu konu ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır.

Nanoteknoloji konusunda çalışmalar yapan dünyadaki bazı ülkelerin çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

ABD'de, "Nanoteknoloji İnisiyatifi" (NNI) 2002 yılında kurulmuştur ve amacı, nanoteknolojiyi acil ulusal bir görev olarak desteklemektir. Mali desteğin en büyük kısmı Ulusal Bilim Vakfı'na (NSF) ve Savunma Bakanlığı'yla (DOD) Enerji Bakanlığı'na (DOE) aittir. Ayrıca yedi ayrı bakanlığın da kendi nanoteknoloji bütçeleri vardır. Neredeyse tüm büyük bilim-teknoloji üniversitelerinde ve kısmi olarak da üniversite-dışı alanlarda, yüzden fazla nanoteknoloji araştırma merkezi kurulmuştur.

Japonya, kamu tarafından finanse edilen nanoteknolojik araştırmada dünya çapında lider bir konuma sahiptir. Hem uygulamaya yönelik hem de temel araştırma alanlarında, çok sayıda nanoteknoloji araştırma programı kurulmuştur. Japonya'daki en önemli iki nanoteknoloji araştırma kuruluşu "Atom Teknolojisi Ortak Araştırma Merkezi (JRCAT)" ve "Fizik ve Kimya Araştırma Enstitüsü (RIKEN)"dir. Buarada, Japonya'daki nanoteknoloji faaliyetlerinin merkezi olan, "Ulusal İleri Endüstri Bilimi ve Teknolojisi Enstitüsü"ne (AIST) ait "Nanoteknoloji Araştırma Enstitüsü" (NRI) de kurulmuştur.

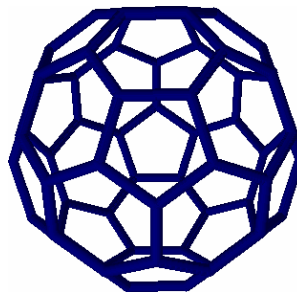
Birçok diğerk ülkenin kendi ulusal teknoloji stratejisi ve finansman programı bulunmaktadır. Örneğın İsviçre'nin güçlü nanoteknoloji aktiviteleri vardır. Bunlardan biri olan nanoteknoloji araştırma inisiyatifi "TOP Nano 21"ın (2000- 2003) amacı, pazarlanmak üzere hazır olan ürünlere teknolojik buluşların verimli olarak aktarılması ve üniversitelerle endüstri ortakları arasındaki ortak projelerin desteklenmesidir.

Rusya ve Ukrayna, özellikle gelişmiş malzemelerin sentezlenmesi ve işlenmesi üzerindeki araştırma aktivitelerine devam etmektedir ve Doğu Avrupa'da yeni programlar duyurulmaktadır [15].

2.2.1 Nanomateryaller

2.2.1.1 Fullerenler

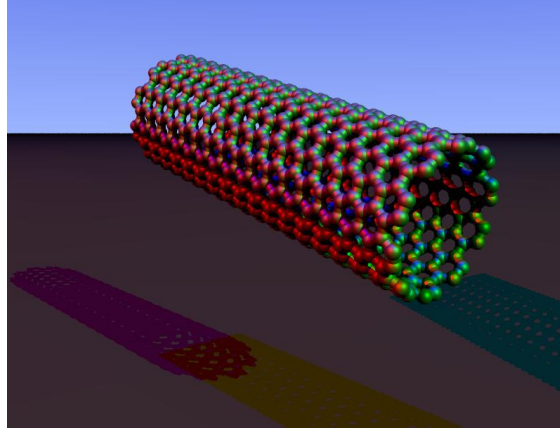
Fullerenler (Buckyballs), grafit ve elmas ile beraber karbon molekülleri ailesine aittirler ve kre, eliptik ya da silindirik karbon atomu konfigürasyonlarına sahiptirler. Yalnızca bir fullerene; 20 altıgen ve 12 beşgen şeklinde dizili 60 karbondan oluşmaktadır (C60) ve sadece 1 nanometre çapındadır. Her ne kadar fullerene doğa tarafından üretiliyor olsalar da, doğal fullerene miktar olarak az bulunmaktadır. Fullerene, yağlama yüzeyleri için tasarlanmış, madde taşıyıcı araçlar ve elektronik devreler gibi birkaç uygulama alanı olan, olağanüstü güçlü moleküllerdir [16].



şekil 2. 2 C60 fullerenin görüntüsü [10].

2.2.1.2 Karbon Nanotüpler

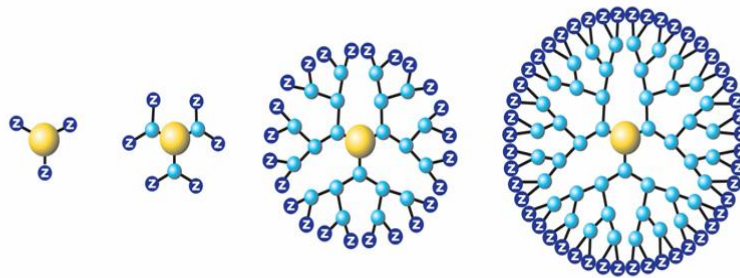
Karbon nanotüp iki boyutunda nano ölçeğindedir. Nanometre çaplarında saf karbon molekülü birkaç telden ve bir kümes teli levhasını andıran, birbirilerine bağlı birçok mikron uzunluktan oluşmaktadır. Tek-duvarlı karbon nano tüp, nanometre boyutunda içi boş bir silindir oluşturacak şekilde yuvarlanmış, tek atom katmanlı kalın bir grafit levhasından oluşur. Çok-duvarlı karbon nano tüpler, iç içe geçmiş birkaç eşmerkezli karbon tüpten oluşmaktadır [15].



Şekil 2. 3 Karbon nanotüp görüntüsü [17]

2.2.1.3 Dendrimerler

Dendrimerler; fonksiyonellikleri kolaylıkla kontrol edilebilen ve değiştirilebilen basit dallı monomer birimlerinden, adım adım oluşturulan üç boyutlu sentetik moleküllerdir. Dendrimer, nano boyutta bir makro moleküldür ve (a) bir çekirdek, (b) dendron da denilen tekrarlayan dal-hücre birimlerinden oluşan kabuklardan bir öz ve (c) periferin dış kabuğu olarak adlandırılan terminal fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır [18].



Şekil 2. 4 Dendrimer görüntüsü [10]

2.3 Nanoyapıların Özellikleri ve Etkileri

Yeni gelişmekte olan bu alanda nanoteknolojiye ait tanımlar her zaman açık değildir ya da bunlarla ilgili gerçek bir anlaşma sağlanabilmiş değildir. Ayrıca nanoteknoloji birçok durumda, teknolojiden çok öncelikle temel araştırma boyutundadır. Bununla beraber nanoteknolojinin, hassas boyutlu yanal yapılar, katmanlar, moleküler birimler, içsel sınır katmanları ve yüzeylerin üretimi, incelenmesi ve uygulanmasıyla ya da 100 nm'den atomik büyüklüğe kadar üretim olanaklarıyla ilgilendiği konusunda genel bir fikir birliği sağlanmıştır. Ancak, nanoteknolojiyle uğraşırken yalnızca geometrik yönlerin göz önünde bulundurulması şart değildir. Nanoteknolojinin önemli bir yönü, nanometre ölçeğinde, malzeme özelliklerinde ve fiziksel olgularda önemli değişikliklerin meydana gelmesidir. Çizelge 2. 1, nanoteknolojiyle kıyaslandığında, geleneksel makro-ölçekteki teknolojilerde meydana gelen değişiklikleri özetlemektedir [19].

Çizelge 2. 1 Makro ölçekli teknolojiler ile nano ölçekli teknolojilerin kıyaslanması [20]

Makro-ölçekli Teknolojiler	Nano-ölçekli Teknolojiler
Klasik Sürekli Fizik	Kuantum Fiziği
Katı Faz Özellikleri	Bağlama Özellikleri
Egemen Kütlesel Özellikler	Egemen Yüzeysel Özellikler
Geleneksel Malzemeler/Karışımlar	Yeni Bileşikler ve Karışımlar
İstatistikî Topluluklar	Tek Tek Parçacıklar
Elverişli Yüksek Enerji Aralıkları	Termal Dalgalanmalı Enerji Aralıkları
Orta Derecede Alan Kuvveti	Aşırı Derecede Yüksek Alan Kuvveti

Özgül Yüzey Alanı (m^2/g): Nanoparçacıkların boyutları azaldıkça, yüzeylerinin hacimlerine olan oranı da artar. Özgül yüzey alanı, yüzey alanının stabilizasyonu, nanopartiküllerin topolojisi (pürüzsüzlük) ve destek malzemeye ara yüzey gibi özelliklerle ilgili olduğu gibi, asıl olarak katalitik aktivite ve diğer benzer özelliklerle (sensörler vb.) de ilgilidir. Buna verilebilecek uygun örnekler, özellikle son teknoloji ile üretilen katalizörlerin aktivitesiyle karşılaştırma yapıldığında, büyük yüzey alanı ve büyük destek porozitenin, üstün katalitik

aktiviteye neden olduğu soy metallere dayalı katalizörlerdir. Bu özellikten ayrıca metal oksit katalizörlerde de yararlanılmaktadır. Metal parçacıkların yüzey alanı arttıkça, belirli uygulamalardaki biyolojik aktiviteleri de yüzeydeki enerjinin artması sonucunda artabilir. Örneğin, gümüş nanoparçacıkları, anti-mikrobiyel uygulamalar için kullanılmaktadır. Bu çalışmada da metal oksit destek maddesi üzerine değişik konsantrasyonlarda Ag ve Pd tutturulmuş ve H₂ ile nano boyuta indirgenerek yüzey alanı arttırılmıştır.

Polimer dolgusu olarak kullanımda, büyük yüzey alanı, güçlü polimer/dolgu etkileşimine neden olur ve daha düşük yüklemelerde daha verimli güçlendirmeye olanak sağlar. Bu da, gelişmiş malzeme performansı sağlar ve daha az malzeme kullanımına olanak tanıyarak maliyetin düşmesine yardımcı olur. Ancak nanoparçacık üretiminin maliyeti, az malzeme kullanarak sağlanan bu kârı dengeleyebilir [20].

Manyetik Özellikler: Parçacık boyutunun nano-boyuta düşmesi, sıklıkla manyetik davranışta gelişmeye neden olur. Örneğin, nano-boyuttaki yapı taşlarından oluşan mükemmel yumuşak kıvamlı manyetik malzemeler (transformatörler, çeşitli sensörler vs. gibi uygulamalarda) bulunduğu gibi, sert manyetik malzemeler de bulunmaktadır.

Yukarıdaki özelliklerden yararlanan iki ana uygulama, yüksek yoğunluklu bilgi depolanması ve medikal uygulamalardır. Nanomalzemeler, bir matriste ya da sübstratta düzenli dağıtılmışlarsa, veri depolama malzemeleri olarak kullanılabilirler. Metal nanoparçacıklar, bio-yakıtlar için pazar malzemeleri (ferro akışkanlar) olarak kullanılabilirler. Tek başlarına metalik manyetik nanoparçacıklar (genellikle çekirdek/kabuk yapısında), süper-manyetik davranış sergileyebilir ve ilaç taşıyıcı sistemler (Ni ve Fe), hipertermi ve Manyetik Rezonans İmajlama (MRI) kontrast reaktifleri gibi çeşitli medikal uygulamalarda kullanılabilirler. ZnO, TiO, CdS, CdSe, ZnSe ve PbSe gibi nanoparçacıklar içeren polimer kompozitleri de medikal imajlaşmada ve genetik malzeme manipölasyonunda kullanılabilirler [20].

Optik Özellikler: Soğurma ya da emilim dalga-boyu, boyut seçimiyle ve ligandlar ile kontrol edilebilir. Örneğin, nanoparçacık boyutu ışığın kritik dalga-boyundan daha küçükse, saydamlık elde edilebilir. Bu da nanomalzemeleri (örneğin metaller, silikatlar ya da metal oksit seramikler), saydamlık ve diğer özellikleri (UV, IR- soğurma, iletkenlik, mekaniksel güç vs.) birleştirerek, bariyer filmler ve kaplama uygulamaları için oldukça uygun hale getirmektedir. Ayrıca, bazı optik (ışık soğurma / filtre etme) özellikler kozmetik uygulamalarda da kullanılabilir [20].

Mekanik Özellikler: Kompozitlerde, nanoparçacığın kimyasına, en boy oranına, dağılma ve polimer matrisiyle fazlar arası etkileşimlere (yüzey kaplamayla ve polimer formülasyonuna eklenen uyumlulaştırıcı maddelerle düzenlenen) bağlı olarak, nihai kompozitlerin mekanik özelliklerinde farklı güçlendirme oranları elde etmek mümkündür.

Metal oksit seramik nanoparçacıkları, özel aşımelerde mekanik gücü artırabilir ve bu da ayrıca daha düşük ağırlıktaki malzemelerin elde edilmesine neden olur. Metal oksidin kimyasına bağlı olarak, morfolojisinde, matris materyalle arasındaki fazlar- arası etkileşimlerde, son kompozitin mekanik özelliklerinde farklı etkiler elde edilebilir (örneğin yüksek ya düşük oranda katılık, güç, sertlik vs.). Bu nispeten düşük parçacık hacim oranlarında elde edilebilir.

Silikat nanoparçacıkları, kompozitlerdeki mekanik gücü geliştirmek için kullanılırlar ve böylece daha-düşük ağırlıklı ancak bunun yanında da hala güçlü olan malzemeler elde etmeye olanak tanırırlar. Silikatların mekanik özellikleri, daha büyük parçacıkların başaramayacağı biçimde artırdığı kanıtlanmıştır. Özellikle, güçlendirici parçacıklar kullanıldığında gerçekleşen etki gücündeki orantılı düşüşe neden olmadan büyük elastik modülü elde edilebilir. Sonuç olarak bu, düşük-maliyetli termoplastiklerin, şimdiye kadar yalnızca çok daha pahalı olan polimerlerin kullanıldığı alanlardaki kullanımını genişletebilir. Böylece, tabakalı silikatardan oluşan nanokompozitler, saf polimerlere göre daha gelişmiş mekanik özelliklere sahip olabilirler (örneğin, modül, çekme direnci ve su dayanırlığı). Bu özellikler paketleme ya da enjeksiyon kalıplama parçaları için önemli olabilirler.

Metal nanoparçacıkları da, meta-seramik nanokompozitlerinde mekanik güçlendirme (geliştirilmiş sertlik) olarak kullanılabilirler. Oksit olmayan seramik nanoparçacıkları da daha gelişmiş modül, kırılma sertliği ve tabakalar arası güce neden olur. Tüm bunlara rağmen, bazı uzmanların görüşlerine göre, belirli nanoparçacık-bazı kompozitler kısa süreli bir “altın çağ” yaşayacaklar ve ardından da yerlerini nanotüp kompozitlere bırakacaklardır. Şu konuda şüphe yoktur ki, mekanik özellikler söz konusu olduğunda, hâlihazırda birçok araştırma grubu tarafından da gösterilmiş olduğu gibi, nanotüpler bu alana çok önemli bir katkı sağlamak üzere hazırlanmaktadır [20].

Kimyasal Özellikler: Kataliz ve ilgili uygulamalar (sensörler vs.) için en önemli özellik reaktivite olarak kabul edilmektedir. Reaktivite ve katalitik aktivitenin birleştirilmesiyle, yakıtlar (ve yakıt katkı maddeleri), yakıt pilleri ve patlayıcılar gibi bazı mühim uygulama alanları için kritiktir. Kataliz, büyük yüzey alanı/hacim oranı ve olası homojen nanoparçacık

dağılımıyla gelişmektedir. Bu da, genellikle kullanılmakta olan platin grubu, değerli metallerin (yakıt pilleri ve katalitik dönüştürücülerde fazlasıyla kullanılan) ihtiyaç duyulan miktarlarının azaltılmasında yardımcı olur ve yalnızca nanoparçacık halindeyken etkili katalizör olabilen altının ve bunun gibi daha az kullanılan diğer metallerin de kullanımını artırır.

Metal nanoparçacıkları biosit uygulamalarında kullanılabilirler. Daha önce de sözü edildiği gibi, kararlı haldeki gümüş nanoparçacıkları, su bazlı biosit polimerik kaplamalar için uygun bir formda üretilebilirler. Ayrıca, banyo demirbaşlarına yönelik anti bakteriyel seramiklere ve sargı bezlerine de eklenmektedirler. Kaplamaların koruyucu özelliklerinde artış, ayrıca metal nanoparçacıklar (örneğin Zn, Pb ve Mn) eklenerek de elde edilebilir. Metal parçacıkları, nispeten kolaylıkla işlevselleştirilebilirler; bu da kendiliğinden düzenlenmeyi tetiklemek için ya da substratlara bağlanmak için (biyolojik sensörler) kullanılabilir.

Nadir toprak oksitler, havadaki neme ve başka kirleticilere karşı hassastırlar. Bu nedenle de kimyasal reaktivite, yüzey özelliklerini - özellikle de yüzeydeki dopantların ışığı soğurması- önemli miktarda etkileyebilir. Ayrıca, büyük yüzey / hacim oranı bu etkiyi daha da artırır ve nanometre ölçekten yararlanmayı kritik hale getirir. Silikat nanoparçacıkları, kolaylıkla iyon değişimine uğrayabilir ve bu özellik de bunların, düşük maliyette kompozit üretmek için birçok polimerle uyumlu (gelişmiş uyumluluk) olduklarını gösterir. Kimyasal direnç, inşaat endüstrisinde yararlanılabilecek bir özelliktir. Ayrıca sensör uygulamaları için de elverişlidir [20].

2.4 Nanoteknoloji ve Kimya

Nano teknolojinin kimya ile ilişkisine tekrar değinilecek olunursa; kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin ve biyokatalitik (enzimatik) olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, yüzey kimyası ve yüzeyin araştırılması, bu tekniklere uygun analiz ve kontrol tekniklerinin geliştirilmesi, çağımız kimyacılarını özellikle analitik kimyacılarını nanoteknolojiye yönelmeye zorlamıştır [21], [9].

Nanokimya; kimyasal sentez yöntemleri kullanılarak değişik büyüklük, şekil, kompozisyon ve yüzey yapısında nanoboyutlu yapı taşlarını atom ve molekülden başlayarak yapmaktır. Bu yapıtaşları kendi halinde olacağı gibi kimyasal, fiziksel veya biyolojik metotlarla bir araya getirilerek de önemli bir fonksiyonu meydana getirmektedir.

Nanoboyutlu malzemelerin sentezi kolay olmasına rağmen tek boyut ve şekilde sentezlemek, bunları bir araya getirerek yeni cihazlar tasarlamak ve akıllı bir fonksiyon oluşturmalarını

sağlamak henüz kolay değildir. Bu malzemelerin düzenlenmesi, işlenmesi, uygun şekil ve boyutlarda bir araya getirilmesi gerekmektedir. Nanomalzemeleri oluşturan atomların önemli bir bölümü yüzeydedir. Bu malzemelerin yüzeylerini, dolayısıyla yüzey özelliklerini kimyasal yöntemlerle kontrol etmek, atom ve molekül boyutlarında kaplayarak yeni özellikler kazandırmak, belirli bir fonksiyona duyarlı hale getirmek günümüzdeki önemli nanokimya araştırma konularıdır [22].

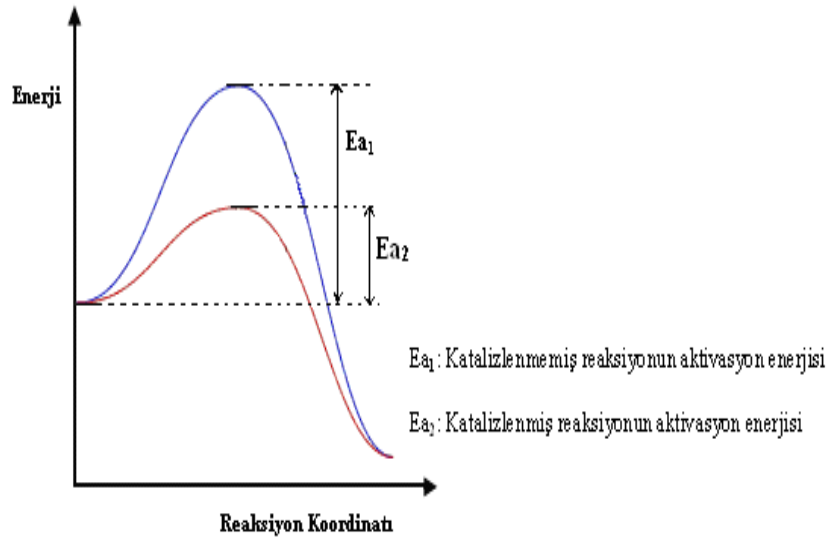
Nanomalzemeleri düzenleyerek veya doğrudan kullanarak ya da bunlardan yeni malzemeler tasarlayarak, ileri elektronik, optik, manyetik, sensör, katalizör, fotokatalizör, antibakteriyel, boya ve bunun gibi malzemeler hazırlamak mümkündür. Nanomalzeme tasarımında değişik kimyasal metotlar geliştirilmiş ve halen geliştirilmektedir. Bu metotlardan önemli bir tanesi, kendi kendini düzenleyen organik molekülleri kimyasal tepkimeleri yönlendirmek amacıyla kullanmaktır. Bu akıllı molekülleri kullanarak yüksek yüzey alanlarına sahip çok fonksiyonlu ileri anorganik malzemeler sentezlemek mümkündür. Bu malzemelerin yüzey özellikleri, yüzey alanları, optik ve elektronik özellikleri nanometre boyutlu nanomalzemelerle aynıdır. Yüzey aktif olarak bilinen bu moleküller, su ortamında kendi kendilerini düzenleyerek bir araya gelirler [23], [24].

2.5 Katalizör

Katalizör, çok küçük miktarı büyük değişikliklere sebep olan ve kimyasal işlemlerde harcanmadan reaksiyon hızını arttıran madde olarak tanımlanmaktadır. “Katalizör” terimi ilk olarak 1835’de Berzelius tarafından türetilmiştir. Berzelius katalizörü kimyasal hareketlenmeyi varlığı ile harekete geçiren ve yokluğunda bir kimyasal hareketlilik olmayan madde olarak tanımlamaktadır. Berzelius’dan 60 yıl sonra W. Ostwald’a göre katalizör, kimyasal reaksiyon sırasında kendi kendini değiştirmeyen, tükenmeyen ve varlığı ile termodinamik olarak mümkün reaksiyonları hızlandıran madde olarak tanımlanmaktadır. Bu temel çalışma 1909 yılında kimya dalında Nobel Ödülü almıştır.

Katalizör bir tepkimenin termodinamiğini değiştirmemektedir. Yani termodinamik olarak kendiliğinden yürümeyen bir tepkimeyi kendiliğinden yürür hale getirmemekte; yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlamaktadır [25]. Kimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi için reaktan moleküllerinin kritik aktivasyon enerjisine sahip olması gerekmektedir. Bu enerji Şekil 2. 5’ deki gibi gösterilmektedir.

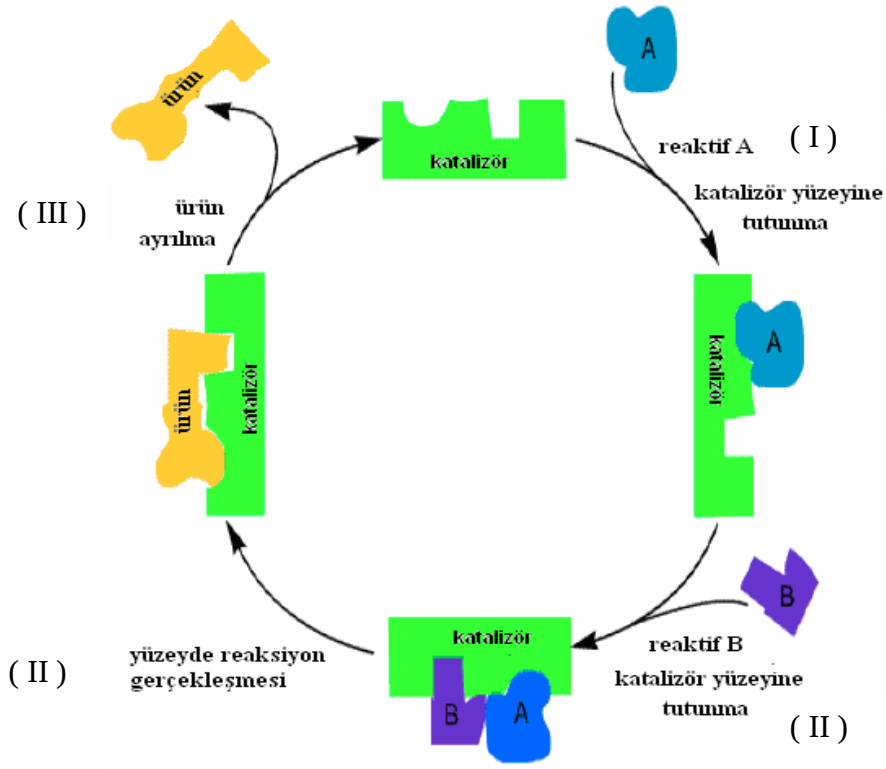
Reaktanların ve ürünlerin ortalama potansiyel enerjileri arasında bir enerji bariyeri bulunmaktadır. Bu teoriye göre katalizörün görevi reaksiyonun gerçekleşebilmesi için aktivasyon enerji bariyerini düşürerek reaksiyonun hızını yükseltmektir.



Şekil 2. 5 Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlardaki potansiyel enerji değişimi

Katalizörlerin çalışma mekanizması günümüzde de tam olarak bilinmemekle beraber katalizörlerin çalışmasının genel ve basit olarak şekil 2. 6'da verildiği gibi şu basamaklardan yürüdüğü ileri sürülmektedir:

- Reaktanların katalizörün yüzeyine difüzyonu
- Reaktanların katalizörün yüzeyindeki aktif bölgelere tutunması (I),
- Reaksiyonun gerçekleşmesi (II),
- Ürün moleküllerinin yüzeyden ayrılması (III), [26].



Şekil 2. 6 Basit katalitik dönüşüm şeması

İyi bir katalizörün, reaktifleri kendi yüzeyine reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetli, ancak ürünlerin yüzeyden ayrılabilmesi kadar zayıf bağlayabilmesi gereklidir. Örneğin gümüş yüzeyinde reaktif molekülleri yeterince kuvvetli tutamaz. Tungsten ise bu durumun tam tersi şeklinde davranarak reaktif molekülleri aşırı kuvvetli bir şekilde yüzeyinde tutar ve ürün moleküllerin yüzeyden ayrılması güçleşir. Bu iki durum nedeniyle bu iki metal iyi birer katalizör değildir. Platin ve nikel metalleri ise reaktifleri yüzeylerinde reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetli, ürünleri de yüzeyden ayrılabilmesi kadar zayıf tutarlar.

Katalizörler metal, oksit, sülfid, karbid, organometalik kompleks ve enzim olabilir. Katalizörlerin en önemli özellikleri; aktivitesi, seçiciliği ve kararlılığıdır. Aktivite katalitik sistemlerde reaktanların ürünlere dönüşümündeki hızını; seçicilik katalizörün tercih edilen bir reaksiyonu katalizlemesine olan yeteneğini; kararlılık ise katalizörün ne kadar süre aktivitesini yerine getireceğini göstermektedir.

Katalizör yapısına kimyasal güçlendiriciler eklenerek katalizörün aktivitesini arttırmak mümkündür. Yapısal güçlendiriciler katalizörün mekanik özelliklerini arttırmakta ve katalizörü sinterleşmeye karşı kararlı hale getirmektedir.

Katalizörler kullandıkları proseslere göre sınıflandırılmaktadır. En genel olarak 3 sınıfa ayrılmaktadırlar: Heterojen katalizörler, homojen katalizörler ve negatif katalizörler [27].

Heterojen Katalizörler: Katalizör fazının reaksiyon ortamının fazından belirgin bir şekilde farklı olduğu durumdaki katalizörler heterojen katalizör olarak adlandırılmaktadır. Heterojen katalizör çoğunlukla katı halde olup gaz ve sıvı reaktantlarla temas etmektedir. Heterojen katalizörler yüzeylerinde katalitik olarak aktif uçlara sahip olan maddelerdir ve tepkimeye giren maddelerle yalnızca yüzeyde temas etmektedirler [28].

Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitler ve asitlerdir. Metal katalizör olarak Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu metalleri kullanılmaktadır [29]. Metalik katalizörlerin çoğunun d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorplayabilmektedirler. En çok kullanılan metal oksit katalizörleri Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO , NiO ve Fe_2O_3 'dir [27].

Homojen katalizörler: Tepkenlerle aynı fazda bulunan katalizörler “homojen” olarak adlandırılır; buradan katalizörün sıvı tepkime karışımında çözünen bir katı olduğu anlaşılır. [27]. Homojen katalizörlerin heterojen katalizörlere üstünlükleri vardır. Bu üstünlükler, tepkimelerin daha ılımlı koşullarda gerçekleşmesi nedeniyle üretim maliyetinin düşük olması; tepkimelerin seçimli olması ve yan ürün oluşmaması; yapısı bilindiği için katalizör üzerinde ince ayarların yapılabilmesi olarak özetlenebilir. Bu üstünlüklerine karşın, homojen katalizörler ürün(ler)den kolay ayrılamaz ve yeniden kullanılma şansları yoktur [31].

Negatif katalizör: Reaksiyon hızını yavaşlatan katalizöre negatif katalizör denmektedir. Negatif katalizör; reaksiyon hızını düşüren madde ve “reaksiyon inhibitörü” olarak da tanımlanmaktadır. Negatif katalizörün hareket mekanizması çoğu pozitif katalizörden farklıdır. Negatif katalizörler, zincirleme reaksiyonlardaki bir basamağa etki ederek bunu takip eden basamakları durdururlar. Mesela katalizör, reaksiyon ortamındaki maddelerden biriyle birleşerek reaksiyonun devamına mani olur. Aynı zamanda negatif katalizörler, pozitif katalizörlerle birleşerek onun tesirini yok edebilir [32].

2.6 Nanokatalizörler

Nanoteknolojinin mikroelettronik, bilgisayar, ilaç maddeleri, biyokimya, çevre, enerji ve kimya endüstrisindeki malzemeler üzerinde büyük etkisinden dolayı son zamanlarda nanokatalizörlerle ilgili çalışmalara çok fazla ilgi duyulmaktadır. Nanoteknoloji ile katalizörler

birbirini tamamlamaktadır. Böylelikle nanokatalizörler nanoteknolojinin çok önemli bir parçası olmuştur.

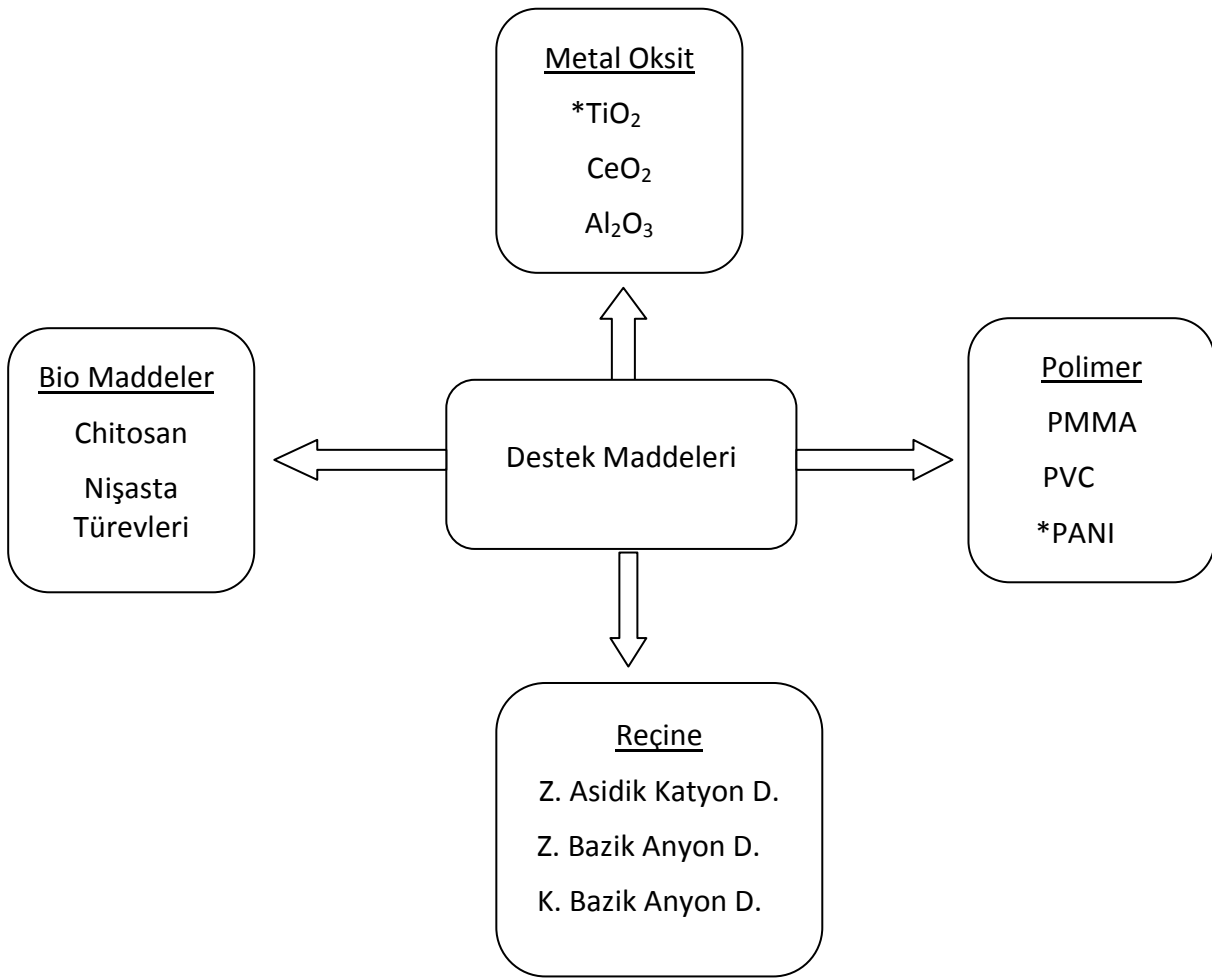
Thomas vd.,'nin [33] te de belirttiği gibi; katı katalizörler ile gerçekleşen kimyasal süreçlerde reaksiyonlar, gözenekli yapıları bir katalizör için katalizörün iç ve dış yüzeyinde gerçekleşir. Ürün oluşum hızı katalizör yüzeyinde ulaşılabilen alan ile doğrudan ilişkilidir. Reaktanlar ne kadar çok katalizör yüzeyine ulaşırlarsa birim katalizör miktarı başına birim zamanda ürüne dönüşen reaktan miktarı da o kadar fazladır. Önemli olan metal katalizörleri uygun yüksek yüzey alanlı, gözenekli destek maddelerinin yüzeyinde homojen bir şekilde dağıtmaktır. Hazırlama şartlarına bağlı olarak metal oksit katalizörleri reaksiyonda doğrudan kullanılabilecek kadar geniş yüzey alanlarına sahip olabilir. Yukarıda bahsedilen genel katalizör bilgileri nano seviyede değerlendirildiğinde, parçacık boyutu küçüldükçe birim kütle için yüzey alanı artışının, malzemenin kimyasal etkinliğini artıracak beklenir. Bu yüzden nano- malzemeler yakıt hücreleri ve pillerde katalizör görevi görebilmektedir. Sahip oldukları geniş yüzey alanları ve aktif merkezlerinin çoğunu yüzeyde bulundurma özelliklerinden dolayı nanoparçacıklar kimyasal reaksiyonlarda yüksek katalitik aktivite sağlarlar [34].

2.6.1 Nanokatalizörler İçin Destek Maddeleri

Metaller gibi katalitik olarak aktif bileşenlerin, az miktarlarda, çoğunlukla katı inert gözenekli katıların yüzeyine uygulandığı heterojen katalizörlere destekli katalizörler denmektedir [35]. Destek maddeleri halka, tane ve tanecik şeklinde özel yapılara sahip olabilirler. Prensip olarak destek maddesinin üç ana görevi vardır;

- Katalitik malzemenin yüzey alanını arttırmak,
- Katalitik malzemenin sinterlenmesini azaltmak; termal, hidrofobik, hidrolitik ve kimyasal kararlılığı arttırmak,
- Katalizörün kullanım ömrünü uzatmak [36].

Şekil 2. 7'de katalizörler ve nanokatalizörler için kullanılan destek maddeleri şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2. 7 Katalizörler ve nanokatalizörler için kullanılan destek maddeleri

* Çalışmada kullanılan destek maddeler

Metal Oksit Destek Maddeleri:

Destekli katalizör sentezinde metal oksit maddeler olarak genellikle indirgenebilen oksitlerden TiO_2 , Fe_2O_3 , CeO_2 , ve termal kararlılığa sahip oksitlerden Al_2O_3 , SiO_2 , kullanılmaktadır. Metal katalizörlerin metal oksit ile desteklenmesiyle sentezlenen katalizörlerin aktivitesindeki artış metal ile destek maddesi arasındaki etkileşimden (SMSI- The Strong Metal- Support Interaction) kaynaklanmaktadır [37], [38].

Metal- destek maddesi arasındaki etkileşime katkıda bulunan ana faktörler;

- Elektronik
- Geometrik faktörler'dir.

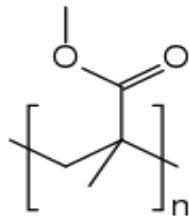
Elektronik faktör pertürbasyon (matematiksel metodlar içeren teori) ile metal ve metal oksit arasındaki yük transferinden, metal katalizörün elektronik yapısının incelenmesiyle saptanır. Geometrik faktör ise indirgenen metal oksit tabakasının fiziksel olarak, metal partikülleri ile kaplanmasıyla (dekorasyon model) metal yüzeyin aktif katalitik bölgelerinin bloke (kapatılması) olması sonucudur [38].

Bu çalışmada metal oksit destek maddesi olarak TiO_2 kullanılması ile farklı konsantrasyonlarda Pd- Ag- TiO_2 nanokatalizörleri sentezlenmiştir.

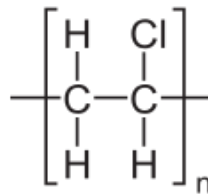
Polimer Destek Maddeleri:

Polimer destekli metal nano katalizörlerin yüksek katalitik aktiviteye sahip olmaları bu katalizörlerin hazırlanmasına ilginin artmasını sağlamıştır [39].

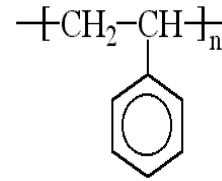
Polimer destek maddeli katalizör sentezinde genellikle polistiren (PS), polianilin (PANI), polimetilmetakrilat (PMMA), polivinilklorür (PVC) gibi polimerler destek maddesi olarak kullanılmaktadır [40].



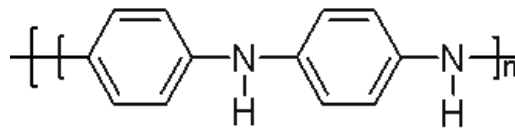
PMMA



PVC



PS



PANI

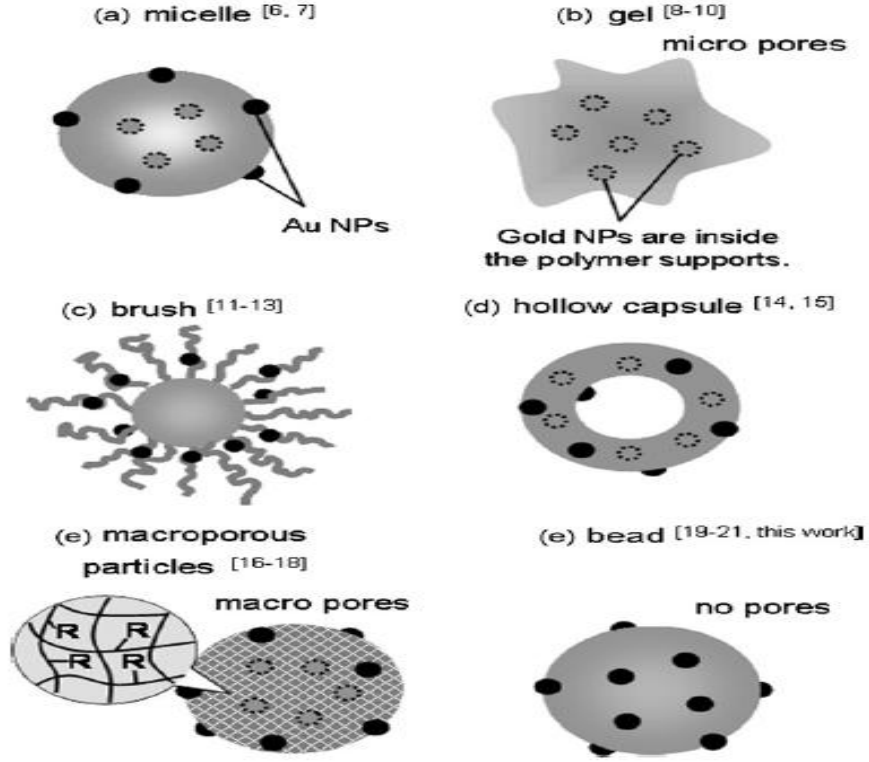
Şekil 2. 8 Destek maddesi olarak kullanılan polimerler

Polimerlerin yapısı, nanopartiküllerin polimer üzerinde birikmesinde ve katalitik aktivitesinde önemli rol oynamaktadır. Şekil 2. 9’da verildiği gibi polimer destek maddeleri yapı olarak şöyle sınıflandırılmaktadır;

a) Misel Polimerler

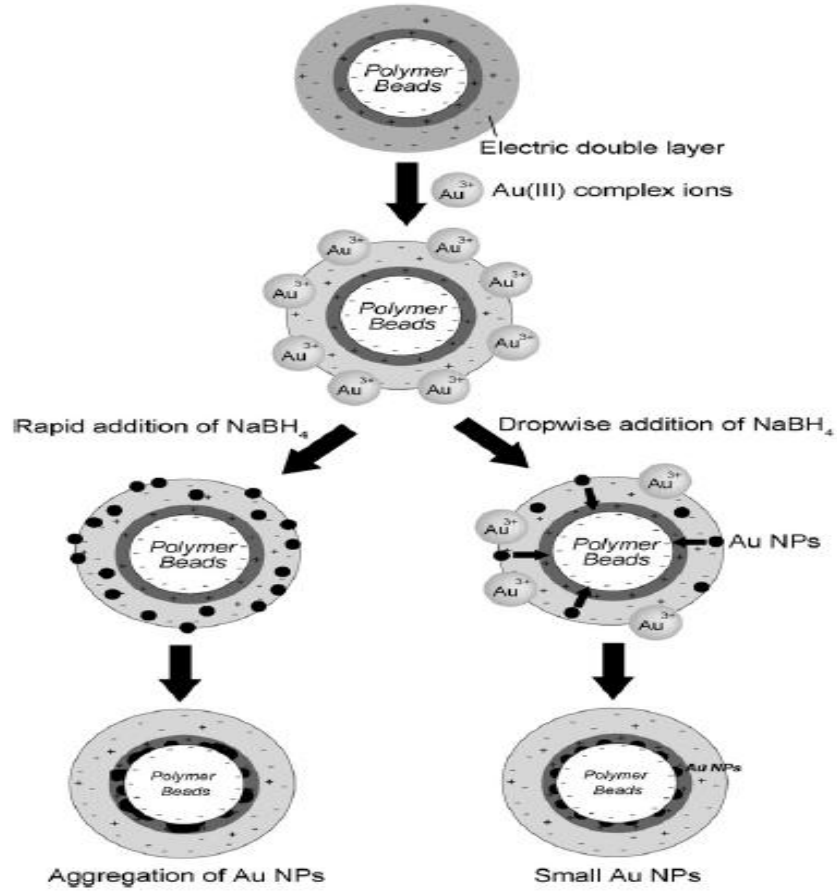
b) Jeller Polimerler

- c) Brush ya da Yıldız Polimerler
- d) Çukur Kapsül Polimerler
- e) Büyük Gözenekli Polimerler
- f) Bead (Boncuk) Polimerler [40].



Şekil 2. 9 Polimerlerin yapısı [40]

Ayrıca polimerlerin yüzeylerinde sahip oldukları fonksiyonel gruplar ile metal partiküller arasındaki elektronik etkileşim katalitik aktiviteyi etkilemektedir [41], [42]. Haruta vd.,'nin [29] da çalışmasına göre, polimerlerin elektriksel çift tabakası ile Au (III) kompleks iyonları arasındaki elektrostatik etkileşim ve Au iyonlarının bu tabakadaki indirgenmesi şematik olarak şekil 2. 10'da gösterilmektedir.



Şekil 2. 10 Au (III) kompleks iyonlarının polimerlerin elektriksel çift tabakasında indirgenmesi [29]

İndirgeyici reaktiflerin reaksiyon ortamına eklenme hızları nanopartiküllerin büyüklüğünü etkilemektedir. Şekil 2. 10'da görüldüğü gibi Haruta vd.,'nin [29] da yaptıkları çalışmada indirgeyici reaktiflerin reaksiyon ortamına hızlı eklenmesi ile metal partikülleri komşu metal partikülleri ile koagüle olarak büyük partiküllerin oluşmasına neden olmuştur. Bunun nedeni polimer ve metal nanopartiküller arasındaki etkileşimin zayıf olmasıyla metal kristal çekirdeklerinin polimer üzerine çökmeden önce aglomera olmasıdır. İndirgeyici reaktiflerin reaksiyon ortamına damla damla eklenmesi dıştaki tabakada Au nanopartikül çekirdeklerinin oluşumunu azaltır ve Au nanopartiküllerin koagüle olmasını engeller. Oluşan Au nanopartiküller elektrostatik etkileşim ile polimer yüzeyine taşınır. Böylece indirgeme reaktifinin reaksiyon ortamına damla damla eklenmesi ile küçük Au nanopartiküller oluşur. Bu çalışmada Au-polimer nano katalizör sentezinde polimer destek maddesi olarak boncuk (bead) yapısında bulunan PANI kullanılmıştır.

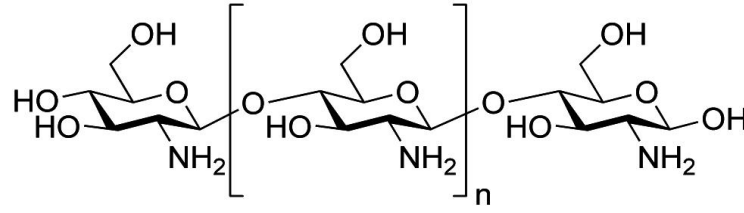
Recineler:

Reçine destekli katalizör hazırlamada genellikle zayıf asidik katyon değıştirciler (IRC748, FPC3500 v.b.); zayıf bazik anyon değıştirciler (IRA743, IRA96SB v.b.) ve kuvvetli bazik anyon değıştirciler (HPA25 v.b.) kullanılmaktadır [43]. Reçine destekli katalizörler oldukça kararlıdır ve genel çalışma koşulları altında (oda sıcaklığı, asidik ortam vs.) yüksek aktivite gösterirler [44].

Bio Maddeler:

Katalizör destek maddesi olarak en çok kullanılan bio maddelere nişasta türevleri olan aljinat, jelatin, selüloz türevleri ve chitosan örnek verilebilmektedir. Ancak bunlardan chitosan kullanımı daha çok tercih edilmektedir. Bunun nedeni ise şöyle açıklanabilir;

- Metal iyonlarına yüksek afinitesi
- Pt, Pd ve Cu gibi metallerine olan yüksek sorpsiyon kapasitesi [45].
-



Şekil 2. 11 Chitosanın yapısı

2.6.2 Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalizör hazırlamada kullanılacak yöntemler, istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere ve hangi fonksiyonun amaçlandığına bağlıdır. Katı katalizörler aktif alumina gibi tek bileşenden ya da hidrojenlenme çalışmalarında kullanılan metal filmleri gibi birçok bileşenden oluşabilirler. Literatür araştırmalarına göre kimyasal kompozisyon tek başına tasarlanan katalitik aktivite için bir kriter değildir. Destek çeşidi, yüzey alanı, gözenek boyutu gibi özellikler üretilen katalizörün katalitik aktivitesine etki etmektedir. Aynı zamanda aktif katalizör hazırlamak için birçok hazırlama işlemi ve metodu geliştirilmiştir [32]. Bu yöntemler;

- Emdirme Yöntemi (Impregnation)
- Biriktirme (Deposition)

- Birlikte Çöktürme Yöntemi (Co- Precipitation)
- Mikroemülsiyon Yöntemi
- Spray Piroliz Yöntemi
- Sol- Jel Yöntemi'dir.

2.6.2.1 Emdirme Yöntemi (Impregnation)

Emdirme yöntemi çok bilinen yöntemlerden birisidir. Aktif bileşeni ya da destek üzerindeki bileşenleri kapsamaktadır. Amaç gözenekleri yeterli konsantrasyonda metal tuzunun çözeltisiyle doldurmaktır. Emdirme yönteminde, desteğin gözenekleri metal tuzunun çözeltisi ile doldurulmakta, daha sonra çözücünün (çoğunlukla su) buharlaşması sağlanmakta ve daha sonra metal tuzunun indirgenmesi ya da parçalanması sağlanmaktadır [46]. Gözeneklerin içini dolduracak kadar ve parçacıkların dış yüzeyini ıslatacak kadar çözelti kullanılmaktadır. Metal konsantrasyonu, aktif bileşenin ardışık emdirme işlemleri ara basamaklarda verilmesi ile arttırılabilmektedir. Çok basit bir prosedür olarak görünmesine rağmen üretilcek katalizörün aktivitesine destek maddesi ve metal tuzu seçimi gibi birçok değişken etki etmektedir [47].

Bu çalışmada emdirme yöntemi kullanılarak farklı konsantrasyonlarda Pd- Ag- TiO_2 nanokatalizörlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

2.6.2.2 Biriktirme Yöntemi (Deposition)

Biriktirme işlemi destekli katalizör sentezinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem katalitik olarak aktif bileşenlerin, destek maddesinin dış yüzeyinde biriktirilmesi esasına dayanır. Bu yöntem ile metal buharlarının destek maddesi üzerine çok iyi bir şekilde dağıtılması ile de katalizör hazırlamak mümkündür. Bu yöntem kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi olarak adlandırılır. Ancak bu işlem yüksek vakum altında yapıldığından, bu teknik "model" katalizörlerin hazırlanması için daha yararlı olabilir [48].

Bu çalışmada biriktirme yöntemi kullanılarak farklı konsantrasyonlarda Au- PANI nanokatalizörlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

2.6.2.3 Birlikte Çöktürme (Co- Precipitation)

Birlikte çöktürme işlemi, başlangıçta iki veya daha fazla çözelti karışımının karıştırılması ile gerçekleştirilmektedir. Genel olarak metal iyonu içeren bir çözelti, bir alkali hidroksit çözeltisi veya alkali karbonat çözeltisi ile temas ettirilmekte ve karıştırılmaktadır. Çöken bileşikler süzülüp ayrıldıktan sonra ısıtma işlemi ile kolayca oksitlere dönüştürülebilmektedir.

Çöktürme işleminde başlangıçtaki çözeltilerin derişimi üretilecek olan katalizörün bileşimini belirlemektedir. Çözelti konsantrasyonu, pH, iyonik kuvvet, çöktürme süresi gibi özellikler çekirdekleşme ve kristal büyüme hızını ve dolayısıyla çökeltinin özelliklerini etkilemektedir. Karıştırma hızının çok iyi kontrol edilmesi ve uygun sıcaklıkta çökeltme işleminin gerçekleştirilmesi ile etkin kristal büyüklüğüne sahip katalizörler üretilebilmektedir. Çöktürme, birden fazla bileşen içeren katalizör hazırlamak için yaygın biçimde kullanılmaktadır [32].

2.6.2.4 Mikroemülsiyon Yöntemi

Mikroemülsiyon yöntemi, su ve suda çözünmeyen bir organik madde (yağ) karışımında damlacıkların organik madde içinde su (w/o) ya da su içinde organik madde şeklinde hazırlanıp yüzey aktif maddeler ile stabilize edilmesi olarak tanımlanan bir yöntemdir. Genelde kolloidal manyetik parçacıkların hazırlanmasında kullanılmaktadır. Genellikle mikroemülsiyon içerisinde parçacıklar küresel veya küresele yakın şekilde çökeltme gösterirler. Ancak bunun yanı sıra elips, hegzagonal veya silindirik yapılar da elde etmek mümkündür. Oluşan miselin şekli, yüzey aktif maddelerinin moleküler geometrisine, polarlığına, çözelti içindeki derişimine, sıcaklık, pH ve iyonik dirence bağlıdır. Mikroemülsiyon tekniği nanoparçacıkların büyüklüğünü ve şeklini çözelti içinde kontrol etmeyi amaçlar. Apolar bir çözücü içinde, nanometre büyüklüğünde dağılmış su damlacıklarına ters misel denir. Yağ içinde su (ters misel tekniği) mikroemülsiyon tekniğinin esası bir yüzey aktif madde ile organik fazda tutulmuş su damlalarının kullanılmasıdır [49].

2.6.2.5 Spray Piroliz Yöntemi

Spray piroliz yönteminde, başlangıç maddesi mikron seviyesinde atomize edilir ve alev içerisine püskürtülür. Alev ile karışan damlacıklarda bulunan çözücü ısının etkisi ile buharlaşır, başlangıç maddeleri yoğunlaşır, kimyasal reaksiyon ve sentez gerçekleşir. Sentez

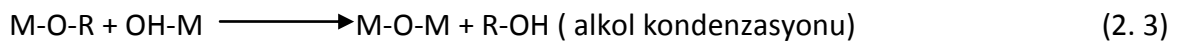
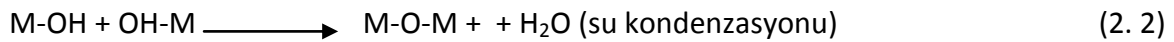
esnasında ürün çekirdek yapıdan başlayarak büyür ve yoğunlaşır. Bu yöntemle parçacıkların yığın halinde çökelmeleri engellenmiş olur. Başlangıç derişimi değiştirilerek, ürünün saflığı, morfolojisi ve kristal yapısı kontrol edilebilmektedir [50].

2.6.2.6 Sol-Jel Yöntemi

Genellikle sol-jel yönteminde metal alkoksit, su ve alkol içeren çözeltiler kullanılır. Çözeltinin erken gelişen jelleşme reaksiyonlarını ve tanecik oluşum reaksiyonlarını ayarlamak üzere çok az bir miktar baz veya asit katalizörü kullanılır. Sıvı fazda süspansiyon halinde bulunan katı parçacıkların (sol) su ya da alkol çıkışı sonucu farklı bir faz (jel) oluşturmaları esasına dayanan yöntemdir. Sol-jel yönteminin basamakları:

- Alkoksit hidrolizi
- Polimerizasyon
- Jel eldesi
- Kalsinasyon / Sinterleme'dir.

Bu yöntemde metal organik başlangıç maddesi, su ilavesi ile kontrollü pH ve sıcaklık altında hidrolizlenir. Hidroliz ve polimerizasyon başladığında, yaklaşık 10 nm çapında kolloidal parçacıklar oluşmaya başlar ve bu parçacıklar metal oksit jeli oluşuncaya kadar büyümeye devam eder. Çözücünün sıcaklık etkisiyle havaya açık ortamda uzaklaştırılması ile kserojel, otoklavda süperkritik koşullarda uzaklaştırılması ile aerojel halinde elde edilir. Sol-jel yönteminde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



(M = Si, Zr, Ti)

Bu yöntemde en etkin parametreler R= su/alkoksit oranı ve Alkol/su oranıdır. Bu yöntemin tercih edilmesinin en büyük nedeni homojen bir gözenek dağılımı elde edilebilmesidir. Homojen gözenek dağılımına sahip yapıların düşük sıcaklıklarda kolayca sentezlenebilmesi bu yöntemin bilinen avantajlarından [51].

2.7 Nanokatalizörlerin Karakterizasyonu

Nano yapılar için çeşitli karakterizasyon tekniklerindeki gelişmeler ve buluşlar, nano yapıların atomik boyuta kadar görüntülenmesine izin vermektedir. Yapısal, optik ve elektron geçiş özellikleri gibi nano yapıların birçok özelliği incelenebilmektedir. Bu gelişmeler sonucunda artık günümüzde atomları görüntülemek mümkündür. Geliştirilen bazı cihazlar ve bunların çalışma prensipleri aşağıda verilmektedir;

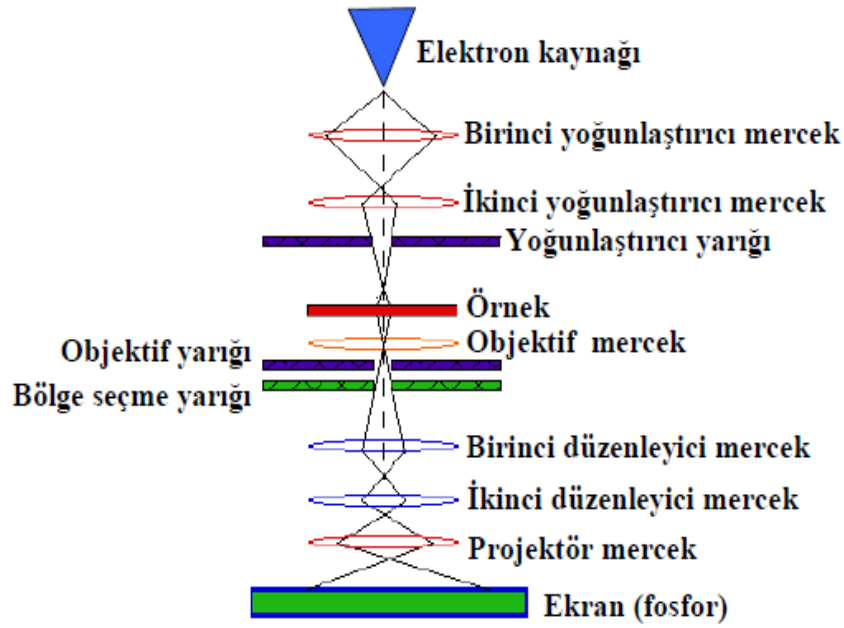
- Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
- Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)
- X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)
- Sıcaklık Programlı İndirgeme Spektroskopisi (TPR)
- BET Yüzey Alanı Analizi
- Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi ile Partikül Büyüklüğü Analizi (DLS)

2.7.1 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar bir numune üzerine gönderilirse, elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur ve numuneden değişik enerjide elektronlar ve x-ışınları çıkar. Bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesi elektron mikroskobunun prensibini oluşturur. Eğer hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderilmiş ise, elektronların bir kısmı etkileşmeden diğer kısmı da Bragg şartları sonucu kırınımına uğrayarak numunenin alt yüzünden dışarı çıkar. Kırınımına uğrayan elektronlar difraksiyon paterni oluşturarak malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verirler. Numuneden geçen elektronlar ise malzeme içindeki atomları ile etkileşime bağlı olarak hem atomik yapı hem de malzeme kusurları hakkında bilgi verirler. TEM ile;

- Mikroyapı incelemeleri
- Arayüzey incelemeleri
- Kristal yapısı belirleme
- Çok küçük bölgelerden kimyasal analizler yapılabilir [52].

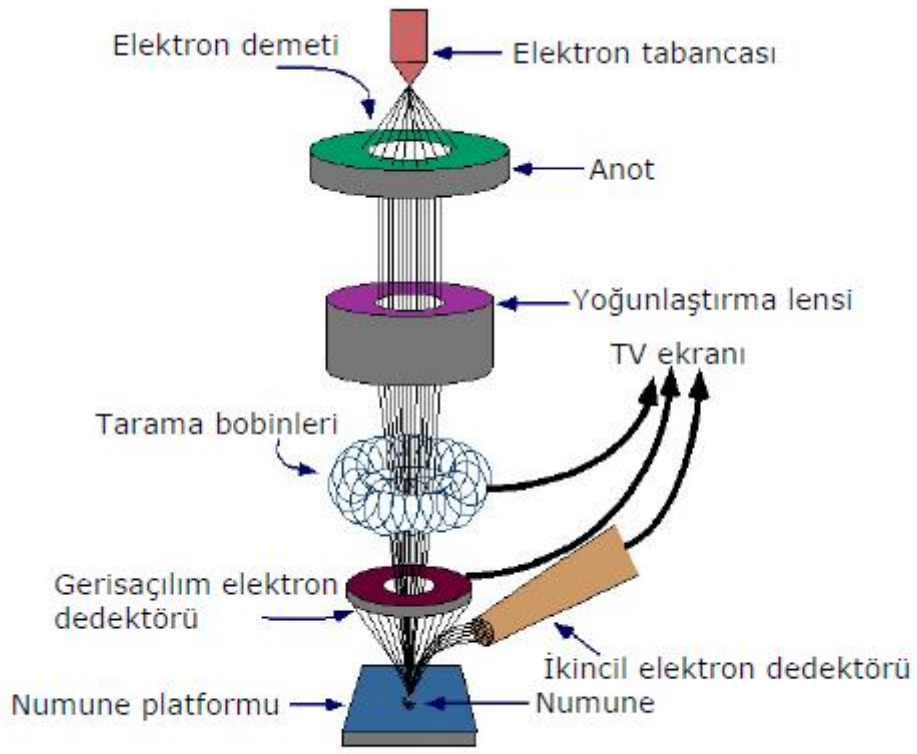
Bu çalışmada sentezlenen metal oksit ve polimer destekli nanokatalizörlerin karakterizasyonu TEM kullanılarak yapılmıştır



Şekil 2. 12 TEM' in şematik yapısı

2.7.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Şekil 2. 13'de şematik yapısı verilen taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır.



Şekil 2. 13 SEM' in şematik yapısı

Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerine odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatürler ve elektron demetinin numune üzerini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır.

Mercek sistemleri elektromagnetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [53], [54].

Bu çalışmada sentezlenen farklı destek maddeli nano katalizörlerin karakterizasyonu SEM kullanılarak yapılmıştır.

2.7.3 Enerji Saçılmalı X-Işını Spektrometresi (EDS)

EDS, numuneden çıkan karakteristik x-ışınlarının enerjilerinin toplanması ve değerlendirilmesine dayalı bir tekniktir. Bu amaçla SEM'e takılan ve sıvı azot ile soğutulan bir detektör kullanılır. Malzeme içindeki atomlar yüksek enerjili elektronlar tarafından iyonize olduklarında, karakteristik x-ışınları yayarlar. Bu x-ışınları, EDS dedektöründe bulunan bir Si(Li) kristali tarafından elektronik sinyallere çevrilir ve sonuçlar numune içinde bulunan atomların x-ışınları enerji histogramlarına dönüştürülür. EDS analizi ile örneğin içeriği ve varsa alt bileşenleri hakkında kalitatif ve yarı kantitatif bilgi elde edilir [55].

Bu çalışmada sentezlenen farklı destek maddeli nano katalizörlerin karakterizasyonunda EDS kullanılmıştır.

2.7.4 X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)

X-ışını kırınımı yöntemi (XRD) malzemenin içerdiği fazları belirlemekte, nicel faz analizinde, sıcaklık, basınç v.s. fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde, tanecik boyutu belirlemede, tanecik yönelimi belirlemede, kimyasal kompozisyonu belirlemede ve örgü sabitlerini bulmada çokça kullanılan bir yöntemdir.

Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik x-ışını fotonu olarak yayınlanır. X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansması olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansması olayından çok farklıdır. Kırınım olayında gelen x-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir [56].

2.7.5 Sıcaklık Programlı İndirgeme Spektroskopisi (TPR)

İndirgeme metalik katalizörlerin hazırlanmasında çok önemli basamaktır. İndirgeme işlemi doğru yapılmadığı zaman katalizör sinterleşebilmekte ya da optimum indirgenme haline ulaşamamaktadır.

TPR çok yararlı ve kullanışlı bir tekniktir. Metalik katalizörlerin hızlı bir şekilde karakterizasyonuna olanak sağlamaktadır. TPR çalışması ile katalizörün tamamının

indirgenmesi için gerekli olan sıcaklık belirlenmektedir. Hidrojeni emdirme işleminden sonra kalan fazlar hakkında ve indirgemenin en son derecesi hakkında bilgi elde edilmektedir. Bimetalik katalizörlerin TPR eğrileri katalizörlerde bir ya da iki bileşenin karışıp karışmadığını göstermektedir. TPR çalışmasından indirgenme aktivasyon enerjisi ve indirgenme mekanizması ile ilgili bilgi elde edilmektedir. TPR eğrisi altında kalan alan toplam hidrojen tüketimini göstermektedir. Bu alan birim metal atom molekülündeki tüketilen hidrojen mol miktarı olarak ifade edilmektedir. Desteklenmiş bimetalik katalizörlerin TPR eğrileri iki metalin etkileşimde olup olmadığını göstermektedir [57].

2.7.6 BET Yüzey Alanı Analizi

Maddelerin özgül yüzey alanlarının ölçümü için kullanılan temel bir analiz tekniği olan BET teorisi, maddenin yüzeyi üzerine gaz moleküllerinin fiziksel olarak adsorplanması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde genellikle 1 atm altındaki basınçlar altında, normal kaynama noktasında (-195,8°C) dengede adsorplanan azot miktarı ölçülür.

Gözlemlenen hacimler standart sıcaklık ve basınçta (0°C ve 1 atm) cm³ cinsine dönüştürülür ve mm basınç değerlerine karşılık adsorplanan gaz hacmi grafiği elde edilir. Brunauer ve Emmett bu çalışmayı silika üzerinde gerçekleştirmiş ve çeşitli gazların silika üzerinde adsorpsiyon izotermelerini elde etmiştir. Adsorpsiyon izoterminden yola çıkılarak katı katalizörün yüzey alanını hesaplamak için BET yöntemi, Langmuir izotermine ait denklemi çok tabakalı adsorpsiyona (multilayer adsorption) uyarlayarak genişletmiştir. Bu denklemin geliştirilmesi kısaca anlatılmıştır;

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{p}{V_m} \quad (2.4)$$

Denklemin Langmuir izotermine başka bir formda düzenlenmiş halidir. Bu denklemde p, gazın kısmi basıncı; K, adsorpsiyon denge sabiti; V, katı yüzey üzerine adsorplanan gaz hacmi değerlerini göstermektedir. V_m değeri katı yüzey üzerinde bütün aktif sitelerin kaplandığı düşünüldüğünde gerçekleşen adsorplanmış hacmi yani gazın bir tek moleküler tabakaya (monomolecular layer) tamamen adsorplanmasıyla oluşan hacmi vermektedir [58].

Bu çalışmada sentezlenen nanokatalizörlerin BET yüzey alanları analiz edilmiştir.

2.7.7 Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi (Dynamic Light Scattering - DLS)

Dinamik ışık saçılımı yöntemi (DLS) partikül büyüklüklerinin belirlenmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. DLS seyreltik çözelti içerisindeki küçük parçacıklardan saçılan ışığın şiddetinin ve değişiminin ölçülmesi temeline dayanır. Saçılan ışığın şiddetindeki değişim, parçacığın hareketine, buna bağlı olarak da parçacığın büyüklüğüne, ortamın viskozitesine ve sıcaklığa bağlıdır. Kolloidal süspansiyonlar iki temel ışık saçılımı yöntemiyle karakterize edilir. Statik ışık saçılımı yöntemi polimerlerin molekül ağırlığı, dönme yarıçapı ve ikinci viral katsayı belirlenmesinde kullanılır. Dinamik ışık saçılımı yöntemi hidrodinamik büyüklük, difüzyon katsayısı, dağılım indeksi ve parçacık büyüklüğü dağılımının elde edilmesinde kullanılır. İki tekniğin birleştirilmesi, çözelti içerisindeki parçacığın yapısının belirlenmesi için bilgi verir.

DLS yöntemi mikron düzeyindeki parçacıklar, nano büyüklükteki parçacıklar ve makromoleküller için uygundur. Polimer çözeltileri, kolloidal sistemler, kümeler, miseller, biyolojik sistemler (proteinler, hücreler, lipozomlar), pigmentler, boyalar, yapıştırıcılar ve petrol ürünleri analizleri yapılmaktadır [59].

Bu çalışmada sentezlenen nanokatalizörlerin partikül büyüklükleri DLS ile belirlenmiştir.

2.8 Suyun Dezenfeksiyonu

Bir suyun, içerdiği patojenik mikroorganizmaların elemine edilerek, emniyetle içilebilecek hale getirilmesine suyun dezenfeksiyonu adı verilir.

İçme sularının arıtılmasında kullanılan koagülasyon, flokülasyon, çökeltme, filtrasyon, kireç-soda ile yumuşatma, karbon ile adsorpsiyon prosesleri aynı zamanda suda bulunan mikroorganizmaların tutulup sistemden uzaklaştırılmasına da hizmet ederler. Arıtma için uygulanan prosesler ile sudaki patojenik mikroorganizmaların %60 - %80 oranındaki bir bölümü giderilebilir. Ülkemizde arıtma sistemlerinin az olması nedeniyle dezenfeksiyon çoğu kez ham suya uygulanır. Ham sudaki kolloid maddeler fazla ve su bulanık ise dezenfeksiyon işlemi güçleşir. Çünkü organik maddeler mikroorganizmaları içlerine gizleyerek dezenfektan maddeyi kendileri kullanarak yükseltgenirler. Böylece dezenfektan madde esas özelliğini yapamaz ve organik maddelerce tüketilir.

İçme sularının dezenfeksiyonu için bugüne kadar çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bunların en önemlileri aşağıda kısaca açıklanmaktadır.

Bunlardan başka hidrojen peroksit, gümüş bileşikleri, kaynatma çok yüksek ve çok düşük pH ortamı yaratmak gibi pahalı ve uygulanması güç yöntemlerde vardır [60].

2.8.1 Ultraviole Işınları ile Dezenfeksiyon

Ultraviole; virüs, mantar, bakteri ve diğer organizmaları UV ışınlarına maruz bırakarak öldüren dezenfeksiyon yöntemidir. Isı ve kimyasal madde kullanılmadan dezenfeksiyon yapıldığı için suyun tadında ve kimyasal bileşiminde bir değişiklik meydana getirmez. UV kullanımı dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturmaması açısından cazip olmakla birlikte, suda dezenfeksiyon sürekliliğinin sağlanması için ikinci bir kimyasal dezenfektana ihtiyaç duyulmaktadır [61].

2.8.2 Ozon ile Dezenfeksiyon

Ozon çok özel oksidant bir elemandır. Diğer bütün oksidant elemanlar okside ettikleri ortama, oksijenden başka elemanlar verdikleri halde ozon yalnız oksijen verir. Diğer zayıf dezenfektanlardan daha az temas süresi ve konsantrasyon dezenfeksiyonu sağlayan güçlü bir oksidanttır. Fakat dağıtım sisteminde dezenfeksiyon sürekliliğini sağlamadığı için yalnızca primer dezenfektan olarak tercih edilip klor, kloramin veya klor dioksit gibi dezenfektanlarla dezenfeksiyon tamamlanmalıdır [61].

2.8.3 Potasyum Permanganat ile Dezenfeksiyon

Potasyum permanganat, sulu çözeltide kullanılan zayıf bir dezenfektan tuz olup içme suyu dezenfeksiyonunda pek fazla kullanılmaz. Daha ziyade mangan giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Bu tip arıtımın avantajı kullanılan tesisin basitliği ve çözeltinin düşük zehirli olmasıdır. Suyu koku ve tat vermez. Fakat bazen az bir renk verebilir [60].

2.8.4 Mikro ve Ultra Filtrasyon ile Dezenfeksiyon

Mikro ve ultra filtrelerle yapılan dezenfeksiyonun prensibi, filtre gözeneklerinin tutulması gereken mikroorganizmalardan daha küçük olması ile mikroorganizmaların yüzeyde tutulması esasına dayanır. Böylece filtreden çıkan su, kirliliğini bırakarak çıkmış olacaktır. Hemen akla gelen avantajı suya herhangi bir katkı maddesi vermemesi, artık madde bırakmaması, istenmeyen oksidatif maddeleri üretmemiş olmasıdır. Dezavantajları ise,

çoğunun tuttıkları parçacıklardan dolayı tıkanınca atılacak olmasından dolayı pahalı olmasıdır [60].

2.8.5 Klorla Dezenfeksiyon

Çok yaygın kullanımı olan klor, tüm yeraltı ve yüzeysel su arıtma sistemlerinde dezenfektan olarak tercih edilmektedir. Kloru pek çok kullanıcı için cazip hale getiren özellikleri suda bulunan patojenlerin büyük bir kısmını etkin bir şekilde inaktive etmesi, kolay ölçülüp kontrol edilebilen kalıntı bırakması ve ekonomik olmasıdır. Bununla birlikte klor kullanımını kısıtlayan faktörler de mevcuttur. Bunlar:

- Suda doğal olarak bulunan organik ve inorganik bileşiklerle reaksiyona girerek istenmeyen dezenfeksiyon yan ürünlerini meydana getirmesi
- Klor kullanımına özellikle de klor gazına bağlı olarak meydana gelen tehlikeli bileşiklerin özel arıtma işlemlerini gerektirmesi
- Yüksek klor dozlarının tat ve koku problemlerine yol açmasıdır.

Klorla dezenfeksiyonda klorun üç formu olan klor gazı (Cl_2), sodyum hipoklorit (NaOCl) veya kalsiyum klorit (Ca(OCl)_2) kullanılmaktadır [62].

Klorun suda bulunan doğal organik maddeler ile reaksiyona girerek “dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ)” olarak tanımlanan ve insan sağlığına zararlı etkileri olabilen bazı organik bileşiklerin oluşumuna neden olduğu bilinmektedir. DYÜ arasında en fazla rastlanılan gruplar trihalometanlar (THM), haloasetik asitler (HAA), haloasetonitriller (HAN) ve halojenli ketonlardır (HK) [63]. Çizelge 2. 2’de dezenfeksiyon sonunda oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri verilmektedir.

Çizelge 2. 2 Dezenfeksiyon sonunda oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri [62]

Serbest Klor	1,1 dikloropropanon
Kloraminler	Hegzanoik asit
Kloroform	3- kloro- 4- dimetil- 5- hidroksi- furanon
Bromodiklorometan	Hidrojen peroksit
Dibromoklorometan	Formaldehit
Bromoform	Asetaldehit Kloropkrin
Monokloroasetik asit	Kloral hidrat
2-klorofenol	n- organokloramin
2,4 diklorofenol	Amonyak
Dikloroasetonitril	Klorat iyonu
Bromokloroasetonitril	Klorit iyonu

Metan türevi olarak adlandırılan THM'lar metandaki (CH_4) hidrojen atomlarının yerine klor, brom ve iyot halojenlerinden bir veya birkaçının bağlanması ile oluşmaktadır [64]. En sık rastlanan THM bileşikleri; kloroform (CHCl_3), bromodiklorometan (CHBrCl_2), dibromoklorometan (CHBr_2Cl) ve bromoform (CHBr_3) olup, genellikle toplam (TTHM) olarak ifade edilmektedirler [65]. İçme suyunda DYÜ'nin bulunması ile çeşitli hastalıkların görülmesi arasındaki ilişkiyi inceleyen araştırmaların sonuçlarına göre mesane, kalın bağırsak, mide ve kan kanseri gibi kanser türleri ile düşük gibi doğum anomalilerinde artış olduğu bulunmuştur [66], [67].

2.8.5.1 Sulu Ortamdaki Halometanların Giderilmesi

Suda meydana gelen THM bileşiklerinin sudan tamamen uzaklaştırılması mümkün olamamaktadır. Ancak uygulanan bazı yöntemler ile suyun içerisinde bulunabilen halometanların miktarı düşürülmektedir.

-Havalandırma Yöntemi: Suyun içeriğindeki halometanlar, hava/su oranı 1/20 olacak şekilde havalandırılarak %50 oranına kadar azaltılabilmektedir. Havalandırma yöntemi etkilidir, fakat genellikle yüksek enerji maliyeti gerektirirken, klorlama sonrası insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen ve uçucu olmayan organiklerin klorlu yan ürünleri üzerinde etkili olmamaktadır [68].

-Aktif Karbon: Aktif karbon kullanımı havalandırma gibi, organik kontaminantların giderilmesinde oldukça etkili olmaktadır. Bilindiği gibi aktif karbon toz halinde (PAC) veya granül halde (GAC) olmak üzere iki farklı şekilde kullanılabilir. PAC THM'yi %50 azaltmaktadır. Toz halindeki karbonun etkili olabilmesi için yüksek dozlarda (50- 60 mg/L) uygulanmasını gerektirmekte, dolayısıyla maliyeti arttırmakta ayrıca çamur problemine neden olmaktadır [68].

- Suların normal arıtma proseslerinde koagülasyon, flokulasyon, filtreleme, uygulamalarının iyi bir şekilde gerçekleştirilebilmesi halinde, başlangıçta bakterileri öldürmek ve bazı maddelerin yükseltgenmesi amacıyla suya ilave edilen klor nedeniyle meydana gelmiş halometan bileşikleri % 30- 60 oranında azaltılabilmektedir.

Bu yöntemler kirliliği su ortamından hava ortamı gibi diğer ortama taşıdıkları için tekrar bir arıtma gereklidir bu da ekstra masraf gerektirmektedir. Kirliliklerin ikinci bir kirlilik oluşturmadan zararsız bileşiklere dönüştürülmesini içeren arıtma yöntemleri tercih edilmelidir. Günümüzde halojen içeren bileşiklerin zararsız bileşiklere dönüştürüldüğü birkaç yöntem vardır. Bunlardan; termal prosesler oldukça pahalıdır ve fazla miktarda enerji gerektirir ve sonuçta zararlı bileşikler oluşabilir. Biyolojik prosesler etkilidir ancak mikroorganizmaların yetiştirme aşaması gibi aşamalar çok dikkatli takip edilmelidir, bu yüzden pratik değildir. Bu nedenle daha pratik olan, kolay uygulanan, enerji tasarrufu sağlayan yöntemler kullanılmalıdır. Klasik yöntemlerde karşılaşılan problemler nedeniyle, hidrojen gazı ve metal katalizör kullanımıyla organik bileşiklerin halojenlerinin giderilmesi su ortamındaki organik kirliliklerin giderimi için kullanımı son yıllarda oldukça büyük önem kazanmıştır [69].

Bu çalışmada da buna benzer şekilde metal oksit ve polimer destek maddeleri kullanılarak sentezlenen Pd- Ag- TiO₂ bimetallik ve Au- Polimer monometallik nano katalizörleri ve H₂ kullanımıyla su ortamındaki kloroformun halojenlerinin giderilmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

2.9 Çalışmada Kullanılan Metaller ve Destek Maddeleri

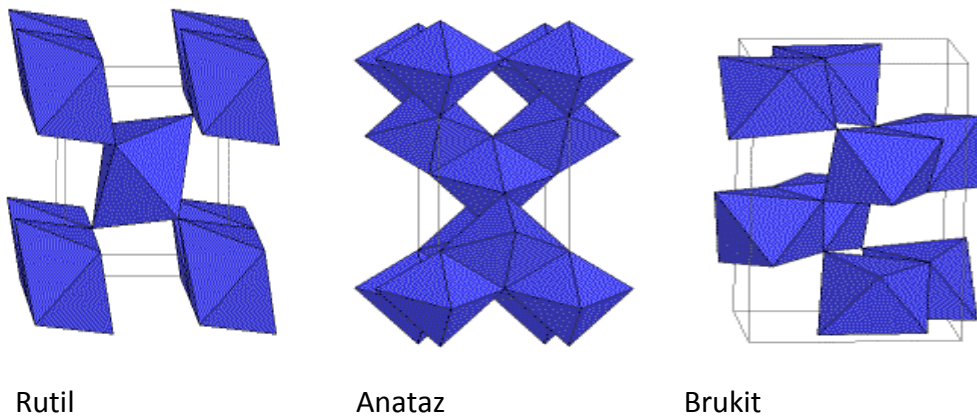
İki kısımdan oluşan bu çalışmada ilk olarak titanyum dioksit (TiO_2) destek maddesi üzerine gümüş (Ag) ve gümüşün üzerine de palladyum (Pd) metalleri çöktürülmüş ve H_2 / N_2 gaz fazı reaktifi ile nanoboyuta indirgeme işlemleri sonucunda Pd- Ag- TiO_2 nano katalizörleri sentezlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise diğer bir destek maddesi olan PANI üzerine Au partiküllerinin biriktirilmesi ve NaBH_4 indirgen reaktifi kullanımı ile nano boyutta Au- PANI katalizörleri sentezlenmiştir.

Bu bölümde çalışmada kullanılan TiO_2 , PANI, Ag, Au ve Pd hakkında bilgi verilmektedir.

2.9.1 Titanyum Dioksit (TiO_2)

Doğal olarak meydana gelen, titanyumun oksit formu olan titanyum dioksit (TiO_2); titania olarakta bilinmekte, doğada saf olarak bulunmamakta ve demir titanyum dioksit (Fe_3TiO_3) cevherlerinden üretilmektedir. Beyaz toz formunda bulunan TiO_2 ; ürünün teknolojik özelliklerini geliştirmek için küçük miktarlarda alüminyum ve/veya silika ile kaplanabilen saf titanyum dioksit içerebilmektedir. Isı ve ışık stabilitesi yüksek olan titanyum dioksit; su ve organik çözügenlerde çözünmemekte, hidroflorik asit ve sıcak derişik sülfürik asit çözeltisinde ise yavaş çözünmektedir [70]. TiO_2 , kristal ve amorf yapıda bulunmaktadır. Ayrıca, anataz, rutil ve brukit olmak üzere başlıca üç polimerik kristal yapıdadır (şekil 2. 14). Anataz ve rutil tetragonal yapıda iken brukit ortorombik yapıya sahiptir. Hepsi oktahedral TiO_6 yapısını içermektedir, fakat bağ bağlanmaları farklıdır ve bu da fazların farklılığını göstermektedir [71].



Şekil 2. 14 TiO_2 'in anataz, rutil ve brukit kristal yapıları

Anataz daha düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısı olup yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Rutil ise yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır [72].

TiO₂'in kullanım alanları arasında gıda, kozmetik ve eczacılık ürünleri gelmekte, ayrıca boya, plastik, kağıt endüstrilerinde de beyazlık ve opaklık sağlayan pigment olarak yaygın uygulama bulmaktadır. TiO₂ ucuz, stabil olması ve sudaki zararlı organik bileşikleri UV ışınlaması altında oksijen, su ve CO₂ gibi zararsız bileşiklere dönüştürmesi nedeniyle literatürde en çok kullanılan yarı iletken madde olup içme suyunda dezenfeksiyon ve organik madde arıtımı amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Titanyum dioksit su dezenfeksiyonunda ileri oksidasyon süreçlerinde katalizör olarak kullanılır [73]. Genellikle anataz formundaki TiO₂ diğer TiO₂ türlerine göre daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir [72].

Bu çalışma kapsamında olduğu gibi TiO₂'i metal nanokatalizör sentezinde destek maddesi olarak kullanmak da mümkündür [74].

Bu çalışmada metal oksit destek maddesi olarak TiO₂ Degussa P90 (%90 anataz- %10 rutil) kullanılarak, metal nanokatalizörler sentezlenmiştir.

2.9.2 Polianilin (PANI)

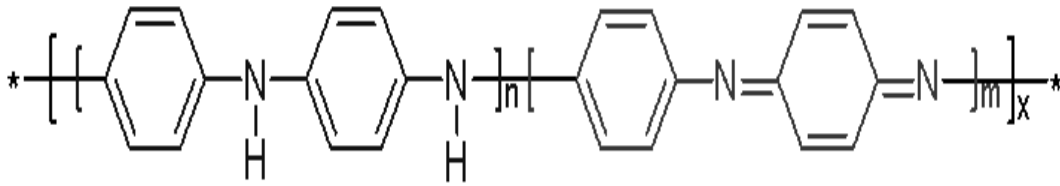
İletken polimerlerin önemli bir sınıfı olan jenerik polimer polianilinin (PANI) keşfedilmesi bir çok çalışmayı başlatmıştır. Polianilin belki de bilinen en eski sentetik organik polimerlerden birisi olup, anilinin kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu elde edilmektedir [75].

İlk çalışmalar PANI'nin bileşiminin belirsizliği ile alakalı olan problemler ile ilgilenmiştir. İlerlemiş, daha iyi karakterize edilmiş maddelerin elde edilmesi için kayda değer temel çalışmalar 1980'lerin ortalarına kadar mümkün olmamıştır. "Anilin siyahı" olarak bilinen polianilinin ilk çalışmaları temel olarak boya sentezleri üzerine odaklanmıştır. Nietski [75] anilin siyahını pamuğu boyamak için sentezlemişlerdir.

Polianilin asit ve bazlarla kolayca doyurulabilir (dope) ve uzaklaştırılabilir (de-dope). Polianilinin baz formu n-metil pirolidinon (NMP) de çözülebilir ve polianilin iyi çevresel kararlılığa sahiptir [76].

Polianilinin kimyasal polimerizasyonunda dopant olarak hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit, okzalik asit, p-toluen sülfonik asit gibi değişik asitler; yükseltgen olarak ise demir (III) klorür, hidrojen peroksit, potasyum bikromat, potasyum permanganat gibi kimyasallar kullanılmaktadır. Polianilin erimez ve çözünmez karakterdedir [77].

İletken polianiline “emeraldin tuzu” adı verilir. Emeraldin tuzu uygun bir bazla uzaklaştırıldığında (dedope) edildiğinde, iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına dönüşür. Şekil 2. 15’de genel kimyasal yapısı verilen polianilin çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır çünkü istenilen şekil verilerek diğer polimerler ile kolayca birleştirilmektedir. Bilgisayar endüstrisinin serbest statik depolama, esnek elektronik komponentler v.s alanlarında ve elektromanyetik radyasyona karşı koruma testlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca polianilin inşaat uygulamalarında ve sıklıkla çeşitli yüzeyler için aşınma dayanımı uygulamalarında ilgi toplamaktadır.



Şekil 2. 15 Polianilinin genel kimyasal yapısı

Bu çalışmanın ikinci kısmını oluşturan metal-polimer nano katalizörlerin sentezinde polimer destek maddesi olarak PANI kullanılarak farklı konsantrasyonlarda Au- PANI nanokatalizörleri sentezlenmiş ve bu katalizörlerle kloroformun hidrodeklorinasyonu üzerine ön denemeler yapılmıştır.

2.9.3 Altın (Au)

Atom numarası: 79

Atom ağırlığı: 196.96655 g / mol

Oda koşullarında (25°C 298 K): Parlak sarı renkli yumuşak

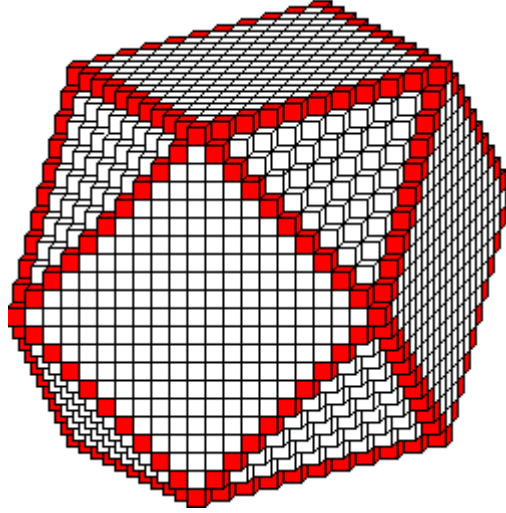
Yoğunluğu: 19.300 g / mL

Erime noktası: 1064.18°C (1337.33K)

Kaynama noktası: 2856 °C (3129K)

Elektron dizilimi: [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s¹

Altın, kimyada Au sembolü ile gösterilen, yumuşak, parlak sarı renkte metalik bir elementtir ve isometrik- heksoktahedral kristal yapısına (şekil 2. 16) sahiptir.



Şekil 2. 16 Au elementinin kristal yapısı

Altının parlak sarı rengi, asitlere karşı dayanıklılığı, doğada serbest halde bulunabilmesi ve kolay işlenebilmesi gibi özellikleri, insanların ilk çağlardan beri ilgisini çekmiştir. Üstelik kolay kolay tepkimeye girmeyen çok kararlı bir element olduğu için havadan ve sudan etkilenmemektedir. Bu yüzden hiçbir zaman paslanmaz, kararmaz ve donuklaşmaz. Bir başka özelliği de saf haldeyken çok yumuşak olmasıdır; bu nedenle kolayca dövülerek biçimlendirilebilir. Altın bütün bu özellikleriyle tarih boyunca en kıymetli metallerden sayılmıştır [78].

Kimyasal olarak tepkimeye girmediği için, soy bir metal olan ve nesiller boyu hiç bozulmadan kalabilen altın metal, mücevher ve takı üretiminde gözde malzeme olarak hep en başta yer almıştır. Ancak, geçtiğimiz bir kaç yıl içinde yapılan, nanoteknoloji çalışmaları, altının kimyasal talihini değiştirmiştir. Bu nanoteknoloji çalışmalarına göre [79], [80] tipik olarak yaklaşık trilyon kere trilyon ($\sim 10^{23}$ - 10^{24}) altın atomunun bir araya gelmesiyle oluşan makroskopik miktarlardaki altın, kimyasal olarak soy özellikler göstermesine rağmen; sadece birkaç bin (veya daha az sayıda) altın atomu içeren altın nanoparçacıkları, beklenmedik bir şekilde yüksek katalitik aktivite göstermiştir [81].

Bu çalışmada da nano boyuttaki Au'nın yüksek katalitik özelliğinden faydalanılarak PANI destek maddesi üzerinde Au nanopartiküllerin biriktirilmesi ile farklı konsantrasyonlarda Au-PANI nanokatalizörleri sentezlenmiş ve bu katalizörlerle kloroformun hidrodeklorasyonu üzerine ön denemeler yapılmıştır.

2.9.4 Gümüş (Ag)

Atom numarası: 47

Atom ağırlığı: 107.8682 g / mol

Oda koşullarında (25°C 298 K): Gümüş renkli katı

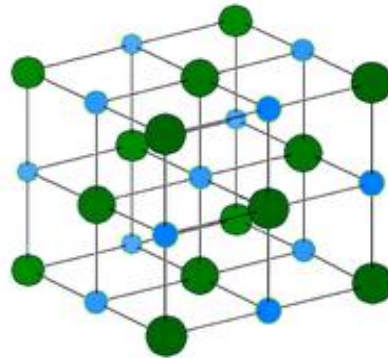
Yoğunluğu: 10.490 g / mL

Erime noktası: 961.78 °C (1234.93K)

Kaynama noktası: 2162°C (2435K)

Elektron dizilimi: [Kr] 4d¹⁰ 5s¹

Gümüş, elementlerin periyodik tablosunda simgesi Ag olan, kıymetli bir metalik elementtir. Yüzey merkezli kübik kristal yapısına (şekil 2. 17) sahip olan Ag, ışığı çok iyi yansıtan, dövülebilen, yumuşak bir metaldir.



Şekil 2. 17 Ag elementinin kristal yapısı

Atmosferde oksitlenmeye karşı büyük bir mukavemet gösteren Ag, bakırdan daha zor, altından ise daha kolay oksitlenir. Asitlere ve birkaç organik maddeye karşı dayanıklıdır. Fakat nitrik asit ve derişik sıcak sülfürik asitte kolayca erilmektedir [78].

Gümüş; ayakkabı, otomotiv, boya, meşrubat, tekstil ve elektronik endüstrisinde oldukça geniş kullanım alanına sahiptir.

Gümüşün hem metalik formda hem de bileşik formlarında çok güçlü bir antibakteriyel malzeme olduğu uzun zamandan beri bilinmekte olup, bakteriler üzerindeki inhibitör etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmektedir. Ag nanopartikülleri antibakteriyel

uygulamalarının yanı sıra, biyosensör uygulamalarında da sıklıkla tercih edilmekte ve biyosensörlerin hassasiyetini arttırmada önemli rol oynamaktadırlar [82].

Bu çalışmada Pd'un katalitik aktivitesini arttırmak amacıyla Ag metali kullanılmış ve ağırlıkça farklı Ag içeriğine sahip Pd- Ag- TiO₂ nanokatalizörleri sentezlenmiştir. Bu sentezlenen katalizörler içerisinde bazıları kloroformun hidroklorinasyonu için yapılan ön denemelerde kullanılmıştır.

2.9.5 Palladyum (Pd)

Atom numarası: 46

Atom ağırlığı: 106.42 g / mol

Oda koşullarında (25°C 298 K): Gümüşümsü beyaz renkli metalik katı

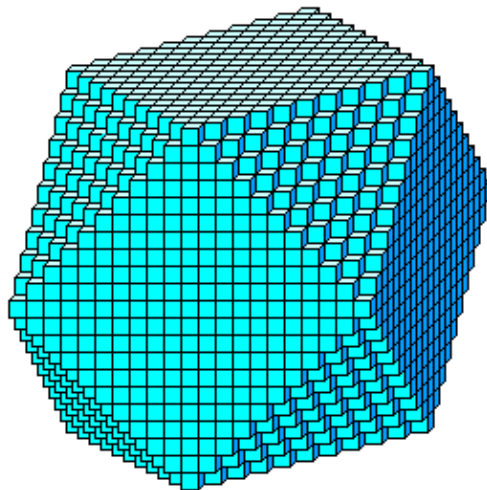
Yoğunluğu: 12.023 g / mL

Erime noktası: 1554.9 °C (1828.05K)

Kaynama noktası: 2963°C (3236K)

Elektron dizilimi: [Kr] 4d¹⁰

Pd işaretiyle bilinen, platine benzeyen palladyum metali d- blok elementidir. 1803'de William Hyde Wollaston tarafından bulunan palladyum metali Platinden sonra bu gruptaki metallerin en önemlisidir ve isometrik- heksoktahedral kristal yapısına (şekil 2. 18) sahiptir.



Şekil 2. 18 Pd elementinin kristal yapısı

Kıymetli metallere sayılan Pd, beyaz altın elde edilmesinde kullanılmaktadır. Gümüş gibi parlak olan Pd, gayet ince dağılmış bir halde iken, periyotlar sisteminde kendisinin üstünde bulunan nikelde daha fazla hidrojen gazını çözmektedir. Pd çözünmüş bulunan hidrojen nikelde olduğu gibi çok aktif bir haldedir ve doymamış organik bileşikler hidrojenlendirebilmektedir. Hiçbir gazı geçirmeyen levha halindeki Pd, hidrojen gazını geçirir. Pd, tuzlarında çoğunlukla +2 değerlidir, bunlar kahverengidirler. Kahverengi ve nem kapıcı billurlardan oluşan karbon monoksit tarafından koloidal şekilde bulunan ve siyah renkte olan Pd metale indirgenmektedir [78].

Pd, beyaz altın gibi altın alaşımlarını renksizleştirmede, hidrojen gazı saflaştırmada, hidrojenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak, diş protezlerinde, saat ve ameliyat aletlerinin yapımında kullanılmaktadır [83].

Bu çalışmada Pd, PdCl₂ tuzu formunda kullanılarak Ag'ün yüzey alanını arttırmak ve dolayısıyla Pd- Ag- TiO₂ nano katalizörlerinin katalitik aktivitesini arttırmak amacı ile kullanılmıştır.

2.10 Önceki Çalışmalar

Lee vd., tarafından [84] te yapılan çalışmada sol- jel metodu ile indirgen reaktif kullanılarak nano ölçekli Ag- TiO₂ partikülleri sentezlemiştir. Sentezlenen bu nanopartiküller EDS, HR-TEM, XRD ile karakterize edilmiştir.

Kumar ve Raza tarafından [85] te yapılan çalışmada emdirme yöntemi ile Ag- TiO₂ partikülleri sentezlenmiş ve bu partiküller 550°C'de 24 saat süre ile hava geçirilerek kalsinasyon işlemine tabii tutularak nano boyuta indirgenmiştir. Bu nanopartiküller XRD, SEM ve TEM ile karakterize edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre 10- 20 nm büyüklüğündeki Ag partikülleri 30- 70 nm büyüklüğündeki TiO₂ üzerine çöktürülmüştür. Ayrıca bu nanopartiküller suyun dezenfeksiyonunda fotokatalizör olarak kullanılarak bakteriyel aktiviteleri test edilmiştir. Çalışmalar sonunda Ag- TiO₂ nanopartiküllerinin bakteriyel aktivitelerinin oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir.

Kontapakdee vd., tarafından [86] da verilen çalışmada anataz ve rutil fazdaki TiO₂ destek maddeleri kullanılarak Pd / TiO₂ nano katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlere Ag ekleyerek asetilenin hidrojenasyonunda kullanmışlardır. Ag eklenmesi ile destek maddesi olarak anataz fazda TiO₂ kullanılan katalizörlerin seçiciliğinin arttığı, rutil fazda TiO₂ kullanılan katalizörlerin seçiciliğinin azaldığı gözlenmiştir.

Qu vd., tarafından [87] de yapılan çalışmada Ag / SiO₂ katalizörünün seçici CO oksidasyonu için katalitik aktivitesine destek çeşidinin, gümüş yüklemesinin, oksijen konsantrasyonunun ve reaksiyon sıcaklığı gibi değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Gümüş katalizörü için SiO₂ ve saf silika zeolit destekleri en iyi destek çeşitleri olarak bulunmuştur. Katalitik aktivite gümüş yüklemesinin artmasıyla yükselmiştir. Stokiometrik oksijen ortamında ve düşük sıcaklıkta en iyi aktivite ve seçicilik elde edilmiştir. %60- 80 arasında değişen seçicilik değerine düşük reaksiyon sıcaklıklarında ulaşılmıştır.

Venezia vd., tarafından [88] de yapılan çalışmada pumik destek maddesi kullanılarak Pd- Ag katalizörü sentezlemiş ve CO'in oksidasyonu için katalitik aktivitesi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar tek metalli Pd ve Ag katalizörlerinin aktiviteleri ile kıyaslanmıştır. Katalizörün aktivitesinin Ag / Pd oranının yükselmesiyle düştüğü, mono metalik Pd-pumik katalizörünün en iyi katalitik performansı gösterdiği gözlenmiştir.

Haruta vd., tarafından [29] da yapılan çalışmada sulu ortamdaki dietilendiamin altın (III) kompleksinin PMMA, PANI, PVC ve PS polimerleri üzerinde biriktirilmesi ve NaBH_4 indirgen reaktifi kullanımı ile nano ölçekli Au / polimer katalizörleri sentezlenmiştir. Au / polimer katalizörleri H_2O_2 'li ortamda glukozun oksidasyonunda kullanılarak katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Sonuç olarak Au/polimer nano katalizörlerin glukozun oksidasyonuna karşı katalitik aktiviteleri şu şekilde kıyaslanmıştır: PMMA > PS > PVC > PANI.

Haruta vd., tarafından [40] da yapılan çalışmada ortamdaki dietilendiamin altın (III) kompleksinin PMMA üzerinde biriktirilmesi ile Au/PMMA katalizörleri sentezlenmiş ve bu katalizörlerin, 4- Nitrofenol'ün 4- Aminofenol'e indirgenmesi reaksiyonundaki katalitik aktivitesi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar bu katalizörlerin katalitik aktivitesinin oldukça yüksek olduğunu göstermiştir.

Haruta vd., tarafından [43] te yapılan çalışmada katyon ve anyon değiştirici reçineler üzerine sulu ortamda Au nanopartiküllerin depozisyonu ile Au / iyon değiştirici katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin 4-nitrofenol'ün 4-aminofenol'e indirgenmesi reaksiyonundaki katalitik aktivitesi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar [40] da yapılan çalışma ile kıyaslandığında Au / iyon değiştirici katalizörlerin daha düşük katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir.

Wang vd., tarafından [89] da yapılan çalışmada Pd / Fe bimetallik nanopartikülleri kullanılarak diklorometan (DCM), kloroform (CF) ve karbontetraklorürün (CT) klorlarının giderilmesi sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre klorlanmış metanların deklorinasyon hızları şöyledir; CT > CF > DCM. Görüldüğü gibi klorlanmış metanların içerdiği klor atomları sayısı azaldıkça deklorinasyon hızı da azalmıştır.

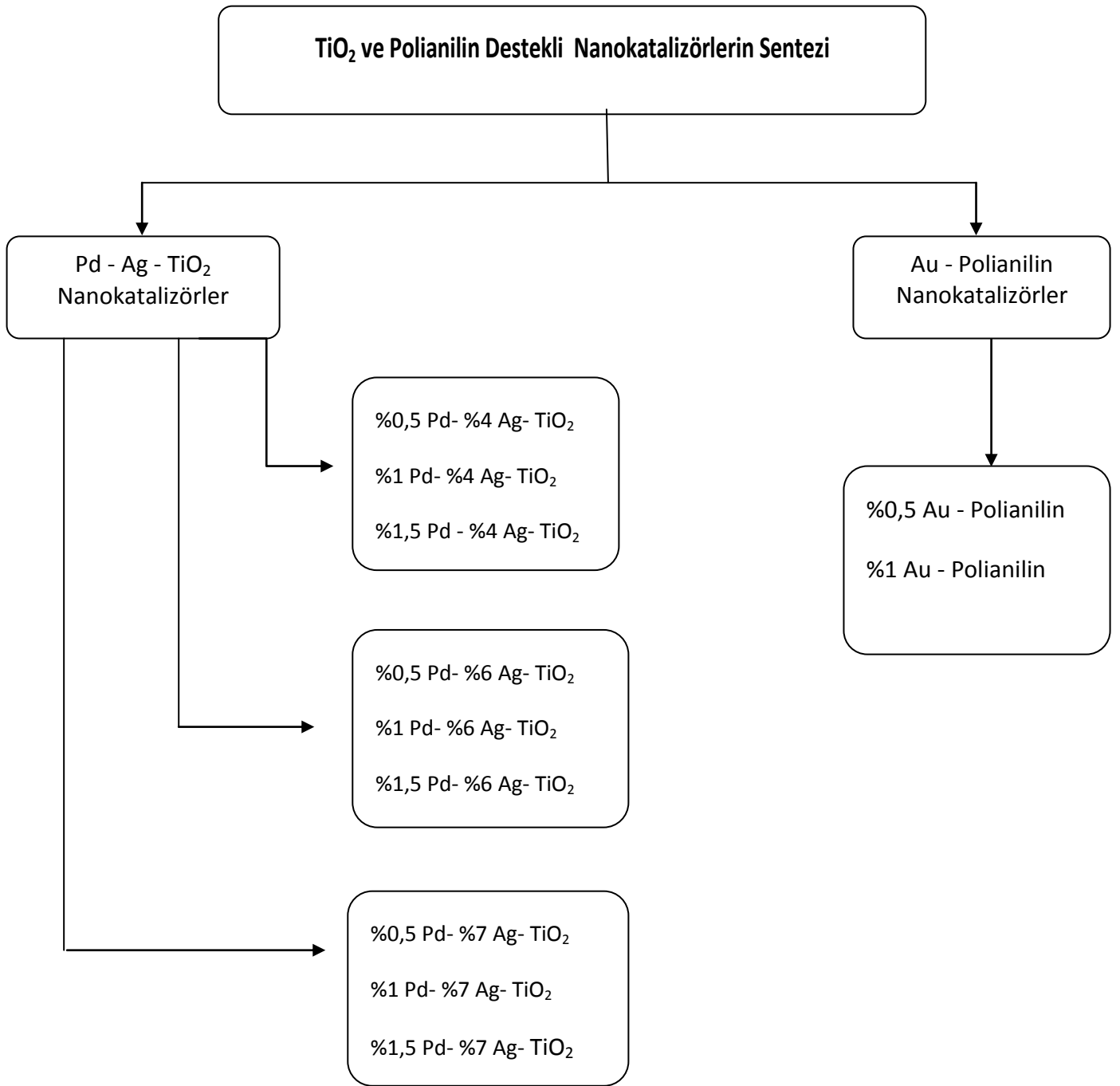
Elliot ve Zhang tarafından [12] de yapılan çalışmada Fe / Pd nano ölçekli bimetallik partiküller sentezlenmiş ve sentezlenen bu nano partiküller klorlanmış hidrokarbonların gideriminde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar mikro ölçekli Fe / Pd partiküllerin katalitik aktiviteleri ile kıyaslanmıştır. Nano ölçekli Fe / Pd partiküllerin katalitik aktivitelerinin mikro ölçekli Fe/Pd partiküllerden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Rengaraj ve Li tarafından [90] da yapılan çalışmada sol- jel yöntemi ile %0,1 Ag- TiO_2 , %0,5 Ag- TiO_2 , %1 Ag- TiO_2 , %1,5 Ag- TiO_2 , %2 Ag- TiO_2 nanokatalizörleri sentezlenmiş ve 2,4,6

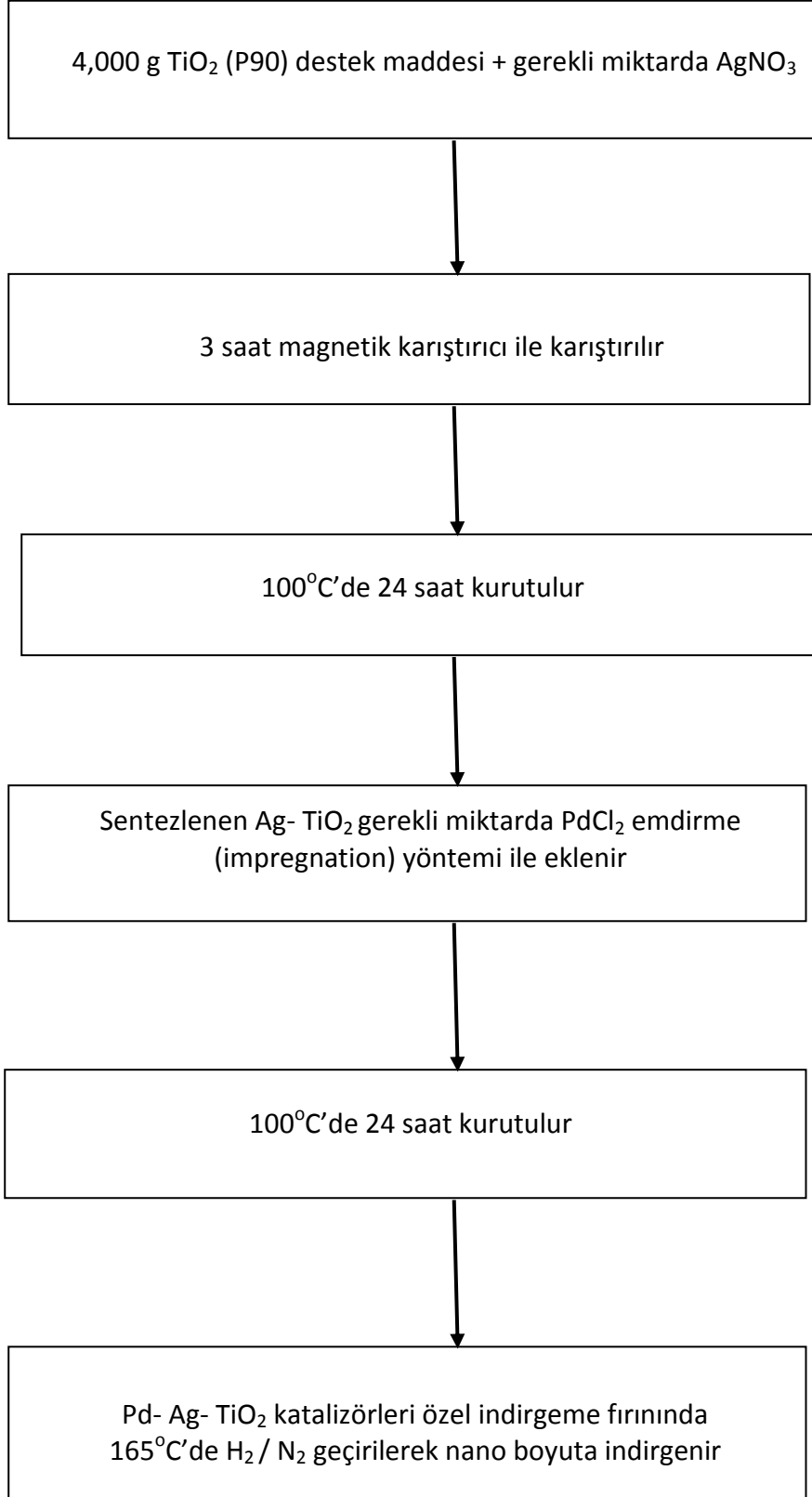
triklorofenol (TCP)'ün sulu ortamdaki degradasyonu için fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en iyi katalitik aktivite %0,5 Ag içeriğine sahip %0,5 Ag- TiO₂ nanokatalizörü ile sağlanmıştır.

Wongwisate vd., tarafından [91] de yapılan çalışmada sol-jel yöntemi kullanılarak %0,05 Au- TiO₂, %0,1 Au- TiO₂, %1 Au- TiO₂, %1,5 Au- TiO₂, % 0,05 Ag- TiO₂, %0,1 Ag- TiO₂, %1 Ag- TiO₂, %1,5 Ag- TiO₂, %0,1 Au-%0,1 Ag- TiO₂ fotokatalizörleri sentezlenmiş ve sentezlenen katalizörler 4-klorofenol'ün fotokatalitik degradasyonunda kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar küçük miktarda (%0,1) Au ve Ag içeriğine sahip katalizörlerin fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde arttırdığını ancak %0,1 Au- %0,1 Ag- TiO₂ katalizörünün katalitik aktiviteyi çok az etkilediğini göstermiştir.

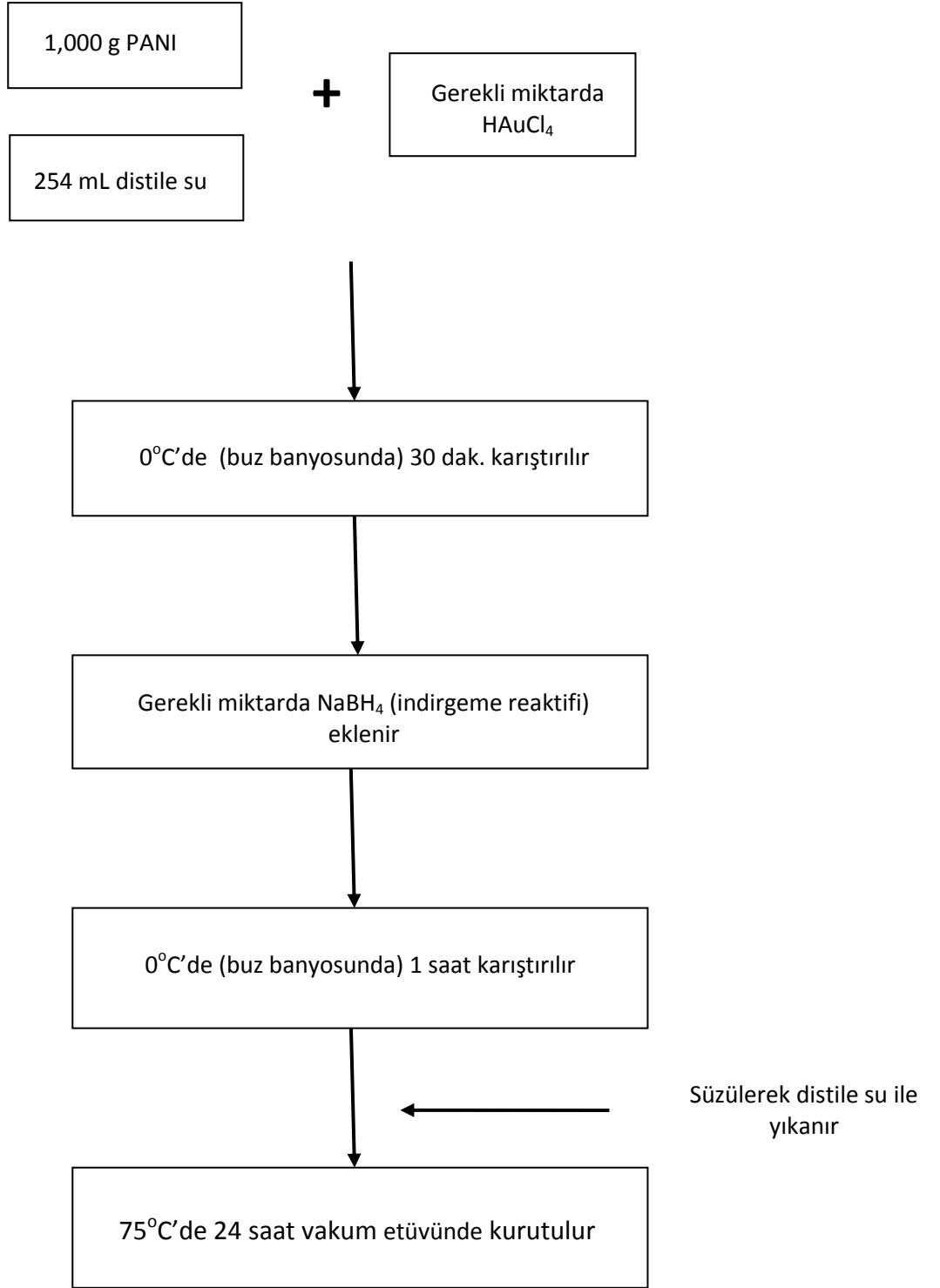
2.11 Çalışmaların Akım Şemaları



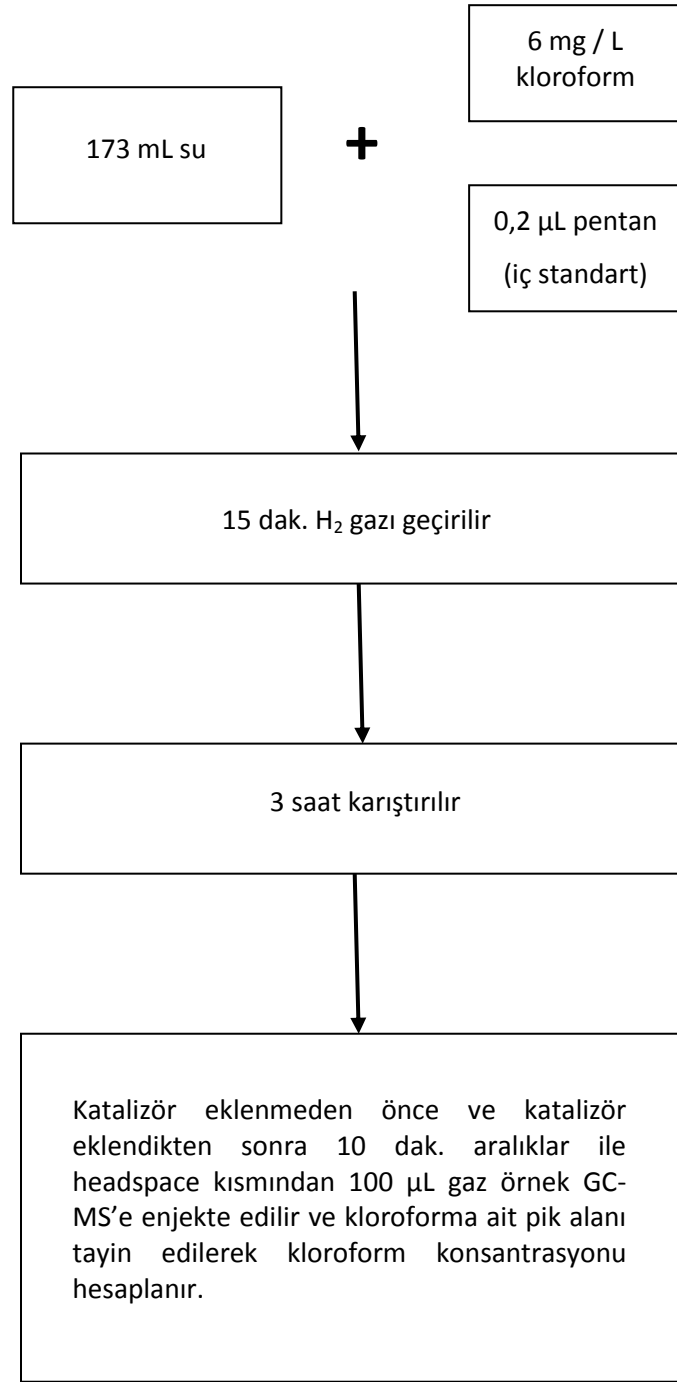
Şekil 2. 19 Sentezlenen nanokatalizörlerin şematik gösterimi



Şekil 2. 20 Pd- Ag- TiO₂ nanokatalizörlerin sentezinin şematik gösterimi



Şekil 2. 21 Au- PANI nanokatalizörlerin sentezinin şematik gösterimi



Şekil 2. 22 Katalitik uygulamaların şematik gösterimi

DENEL BÖLÜM

Bu bölümde, 2.6.2.1 ve 2.6.2.2’de açıklanan nanopartikül sentezleme yöntemlerinden, emdirme (impregnation) ve biriktirme (deposition) yöntemleri kullanılarak metal oksit ve polimer destekli nano ölçekli katalizörlerin sentezi ile ilgili yapılan çalışmalar ve kloroformun hidrodeklorinasyonu için yapılan ön çalışmalar anlatılmaktadır.

3.1 Kullanılan Materyal ve Malzemeler, Kimyasallar ve Hazırlanan Çözeltiler

3.1.1 Kullanılan Materyal ve Malzemeler

- Etüv: Heraeus
- İndirgeme Fırını: Protherm
- Analitik Terazisi: Sartorius A 200S
- Magnetik Karıştırıcı: Velp. Scientifica Arex Heating
- Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi: Agilent N6890
- Mekanik Karıştırıcı: Heidolph RZR 1
- BET Yüzey Analiz Cihazı: Quantachrome Quadrasorb SI
- Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi: Malvern Nano- ZS
- Geçirimli Elektron Mikroskobu: Jeol TEM 2010
- Taramalı Elektron Mikroskobu: Jeol JSM 6335- F

3.1.2 Kullanılan Kimyasallar

- Merck. Gümüş Nitrat 1,01510
- Degussa P90 Titanyumdioksit
- Paladyum (II) Klorür 7647- 10- 1, %99,9
- Merck. Hidroklorik Asit 1,00319, % 32
- Polianilin (Mw > 15,000; 3- 100 µm) S78502- 449
- Hidrojen Tetrakloroaurat(III) trihidrat 16961- 25- 4, % 99,99 (metal) Au %49,5
- Sodyum Borhidrür 16940- 66- 2, % 98
- Triklorometan (Riedel-de Haen AG. D- 3016 Seeize 1)
- Merck. n- Pentan K34391277 509

3.1.3 Kullanılan Çözeltiler

- 0,1 M Gümüş Nitrat Çözeltisi
- 0,097 M Paladyum Klorür Çözeltisi
- 0,01 M Altın Tetraklorür Çözeltisi
- 0,01 M Sodyum Borhidrür Çözeltisi

3.1.3.1 Hazırlanan Çözeltiler

0,1 M Gümüş Nitrat (AgNO_3) Çözeltisinin Hazırlanması

8,4962 g AgNO_3 ($M_A = 169,872 \text{ g / mol}$) tartım alınarak distile su ile çözülüp, 500 mL hacmine tamamlanmıştır.

0,097 M Paladyum Klorür (PdCl_2) Çözeltisinin Hazırlanması

0,8862 g PdCl_2 ($M_A = 177,306 \text{ g / mol}$) tartım alınarak bir miktar derişik HCl'de çözülüp, 51,5 mL hacmine distile su ile tamamlanmıştır.

0,01 M Altın Tetraklorür (HAuCl_4) Çözeltisinin Hazırlanması

0,392 g $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M_A = 393,832 \text{ g / mol}$) tartım alınarak distile su ile çözülüp, 10 mL hacmine tamamlanmıştır.

0,01 M Sodyum Borhidrür (NaBH₄) Çözeltisinin Hazırlanması

0,0956 g NaBH₄ (M_A= 37,832 g / mol) tartım alınarak distile su ile çözülüp, 250 mL hacmine tamamlanmıştır.

3.2 Titanyum Oksit Destek Maddeli Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi

3.2.1 %0,5 Pd - %4 Ag - TiO₂ Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi

4,0001 g Degussa P90 TiO₂ tartılmış ve üzerine 0,1 M 15,4 mL AgNO₃ çözeltisi eklenerek manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. 3 saat süre sonunda 100°C'de 24 saat süre ile kurutularak %4 Ag- TiO₂ sentezlenmiştir.

Burada sentezlenen Ag-TiO₂'in üzerine aşağıda belirlenen oranda Pd ile impregnation yapılmıştır.

Sentezlenen %4 Ag- TiO₂'den 1,0003 g tartım alınarak 0,097 M 485 µL PdCl₂ çözeltisi ile impregnation yapılmıştır. 24 saat 100°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

Sentezlenen bu %0,5 Pd- %4 Ag- TiO₂ katalizörü indirgeme fırınında 165°C'de H₂ / N₂ geçirilerek nano boyuta indirgenmiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda da indirgeme işlemi için yukarıda belirtilen koşullarda çalışılmıştır.

3.2.2 %1,5 Pd - %4 Ag - TiO₂ Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi

4,0001 g Degussa P90 TiO₂ tartılmış ve üzerine 0,1 M 15,4 mL AgNO₃ çözeltisi eklenerek manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. 3 saat süre sonunda 100°C'de 24 saat süre ile kurutularak %4 Ag- TiO₂ sentezlenmiştir.

Sentezlenen %4 Ag- TiO₂'den 1,0002 g tartım alınarak 0,097 M 1475 µL PdCl₂ çözeltisi ile impregnation yapılmıştır. 24 saat 100°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

Sentezlenen %1,5 Pd- %4 Ag- TiO₂ katalizörler indirgeme fırınında 165°C'de H₂ / N₂ geçirilerek nano boyuta indirgenmiştir.

3.2.3 %0,5 Pd - %6 Ag - TiO₂ Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi

4,0000 g Degussa P90 TiO₂ tartılmış ve üzerine 0,1 M 23,7 mL AgNO₃ çözeltisi eklenerek manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. 3 saat süre sonunda 100°C'de 24 saat süre ile kurutularak %6 Ag- TiO₂ sentezlenmiştir.

Sentezlenen %6 Ag- TiO₂'den 1,0003 g tartım alınarak 0,097 M 485 µL PdCl₂ çözeltisi ile impregnation yapılmıştır. 24 saat 100°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

Sentezlenen %0,5 Pd- %6 Ag- TiO₂ katalizörler indirgeme fırınında 165°C'de H₂ / N₂ geçirilerek nano boyuta indirgenmiştir.

3.2.4 %1 Pd - %6 Ag - TiO₂ Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi

4,0000 g Degussa P90 TiO₂ tartılmış ve üzerine 0,1 M 23,7 mL AgNO₃ çözeltisi eklenerek manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. 3 saat süre sonunda 100°C'de 24 saat süre ile kurutularak %6 Ag- TiO₂ sentezlenmiştir.

Sentezlenen %6 Ag- TiO₂'den 1,0002 g tartım alınarak 0,097 M 980 µL PdCl₂ çözeltisi ile impregnation yapılmıştır. 24 saat 100°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

Sentezlenen %1 Pd- %6 Ag- TiO₂ katalizörler indirgeme fırınında 165°C'de H₂ / N₂ geçirilerek nano boyuta indirgenmiştir.

3.2.5 %1,5 Pd - %6 Ag - TiO₂ Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi

4,0001 g Degussa P90 TiO₂ tartılmış ve üzerine 0,1 M 23,7 mL AgNO₃ çözeltisi eklenerek manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. 3 saat süre sonunda 100°C'de 24 saat süre ile kurutularak %6 Ag- TiO₂ sentezlenmiştir.

Sentezlenen %6 Ag- TiO₂'den 1,0002 g tartım alınarak 0,097 M 1475 µL PdCl₂ çözeltisi ile impregnation yapılmıştır. 24 saat 100°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

Sentezlenen %1,5 Pd- %6 Ag- TiO₂ katalizörler indirgeme fırınında 165°C'de H₂ / N₂ geçirilerek nano boyuta indirgenmiştir.

3.2.6 %0,5 Pd - %7 Ag - TiO₂ Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi

4,0008 g Degussa P90 TiO₂ tartılmış ve üzerine 0,1 M 27,90 mL AgNO₃ çözeltisi eklenerek manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. 3 saat süre sonunda 100°C'de 24 saat süre ile kurutularak %7 Ag- TiO₂ sentezlenmiştir.

Sentezlenen %7 Ag- TiO₂'den 1,0001 g tartım alınarak 0,097 M 485 µL PdCl₂ çözeltisi ile impregnation yapılmıştır. 24 saat 100°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

Sentezlenen %0,5 Pd- %7 Ag- TiO₂ katalizörler indirgeme fırınında 165°C'de H₂ / N₂ geçirilerek nano boyuta indirgenmiştir.

3.2.7 %1 Pd - %7 Ag - TiO₂ Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi

4,0008 g Degussa P90 TiO₂ tartılmış ve üzerine 0,1 M 27,90 mL AgNO₃ çözeltisi eklenerek manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. 3 saat süre sonunda 100°C'de 24 saat süre ile kurutularak %7 Ag- TiO₂ sentezlenmiştir.

Sentezlenen %7 Ag- TiO₂'den 1,0002 g tartım alınarak 0,097 M 980 µL PdCl₂ çözeltisi ile impregnation yapılmıştır. 24 saat 100°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

Sentezlenen %1, Pd- %7 Ag- TiO₂ katalizörler indirgeme fırınında 165°C'de H₂ / N₂ geçirilerek nano boyuta indirgenmiştir.

3.2.8 %1,5 Pd - %7 Ag - TiO₂ Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi

4,0008 g Degussa P90 TiO₂ tartılmış ve üzerine 0,1 M 27,90 mL AgNO₃ çözeltisi eklenerek manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. 3 saat süre sonunda 100°C'de 24 saat süre ile kurutularak %7 Ag- TiO₂ sentezlenmiştir.

Sentezlenen %7 Ag- TiO₂'den 1,0003 g tartım alınarak 0,097 M 1475 µL PdCl₂ çözeltisi ile impregnation yapılmıştır. 24 saat 100°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

Sentezlenen %1,5 Pd- %7 Ag- TiO₂ katalizörler indirgeme fırınında 165°C'de H₂ / N₂ geçirilerek nano boyuta indirgenmiştir.

3.3 Polianilin Destek Maddeli Nano Katalizörlerin Sentezi

3.3.1 %0,5 Au- Polianilin Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi

1,0001 g ticari polianilin tartılıp üzerine 254 mL su eklenerek oluşturulan süspansiyon çözeltisine 0,01 M 2,5 mL HAuCl_4 çözeltisi eklenerek, 0°C 'de yarım saat karıştırılmıştır. Yarım saat sonunda 0,01 M 3,8 mL NaBH_4 çözeltisi eklenerek 0°C 'de 1 saat karıştırılmıştır. Sonra 0,45 μm süzgeç kağıdından süzülüp su ile yıkanmıştır. 75°C 'de 24 saat vakum etüvünde kurutulmuştur.

3.3.2 %1 Au-Polianilin Nano Katalizörlerin Sentezlenmesi

1,0004 g ticari polianilin tartılıp üzerine 254 mL su eklenerek oluşturulan süspansiyon çözeltisine 0,01 M 5,1 mL HAuCl_4 çözeltisi eklenerek, 0°C 'de yarım saat karıştırılmıştır. Yarım saat sonunda 0,01 M 7,8 mL NaBH_4 çözeltisi eklenerek 0°C 'de 1 saat karıştırılmıştır. Sonra 0,45 μm süzgeç kağıdından süzülüp su ile yıkanmıştır. 75°C 'de 24 saat vakum etüvünde kurutulmuştur.

3.4 Katalitik Uygulamalar

3.4.1 %1 Pd - %6 Ag - TiO_2 Nanokatalizörü ile Kloroformun Hidrodeklorinasyonu

250 mL'lik cam şişeye 173 mL saf su ve magnetik bar konularak şişenin ağız kısmı teflon bant ile kapatılmıştır. Reaksiyonun hidrojen ortamında gerçekleşmesi ve ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak amacıyla reaksiyon şişesinden 15 dak. süre H_2 gazı geçirilmiştir. 15 dak. süre sonunda 6 mg / L kloroform ve 0,2 μL pentan eklenmiş ve 3 saat süre ile karıştırılmıştır. 3 saat sonunda katalizör eklenmeden önce ve daha sonra 0,5004 g %1 Pd- %6 Ag- TiO_2 katalizörü eklendikten sonra 10'ar dakika arayla head space kısmından alınan 100 μL örnek "alev iyonlaşma dedektörü" ve "DB- VRX 20 m, 0.18 mm, 1.00 u" kolon bulunan Agilent N6890 gaz kromatografisi- kütle spektrometresine enjekte edilmiştir. Pik alanlarından yararlanılarak katalizör enjekte etmeden önceki ve katalizör enjekte ettikten sonraki konsantrasyon hesaplanmıştır.

3.4.2 %0,5 Au - PANI Nanokatalizörü ile Kloroformun Hidrodeklorasyonu

250 mL'lik cam şişeye 173 mL saf su ve magnetik bar konularak şişenin ağız kısmı teflon bant ile kapatılmıştır. Reaksiyonun hidrojen ortamında gerçekleşmesi ve ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak amacıyla reaksiyon şişesinden 15 dak. süre H_2 gazı geçirilmiştir. 15 dak. süre sonunda 6 mg / L kloroform ve 0,2 μ L pentan eklenmiş ve 3 saat süre ile karıştırılmıştır. 3 saat sonunda katalizör eklenmeden önce ve daha sonra 0,5004 g %0,5 Au- PANI katalizörü eklendikten sonra 10'ar dakika arayla head space kısmından alınan 100 μ L örnek "alev iyonlaşma dedektörü" ve "DB- VRX 20 m, 0.18 mm, 1.00 μ " kolon bulunan Agilent N6890 gaz kromatografisi- kütle spektrometresine enjekte edilmiştir. Pik alanlarından yararlanılarak katalizör enjekte etmeden önceki ve katalizör enjekte ettikten sonraki konsantrasyon hesaplanmıştır.

3.5 Sentezlenen Nanokatalizörlerin Karakterizasyonu

3.5.1 BET Yüzey Alanı Analizi

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen nano katalizörlerden %4 Ag- TiO₂, %0,5 Pd- %4 Ag- TiO₂, %1 Pd- %4 Ag- TiO₂, %6 Ag- TiO₂, %1 Pd- %6 Ag- TiO₂, %7 Ag- TiO₂, %1 Pd- %7 Ag- TiO₂, %0,5 Au- PANI, %1 Au- PANI katalizörlerinin ve destek maddeleri TiO₂ ve PANI'nin BET yüzey alanları azot adsorpsiyon / desorpsiyon yöntemi ile belirlenmiştir. Elde edilen değerler çizelge 3. 1 ve 3. 2'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1 Pd- Ag- TiO₂ Katalizörlerinin Yüzey Alanları

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
TiO ₂	90,00
%4 Ag- TiO ₂	83,268
%0,5 Pd- %4 Ag- TiO ₂	80,514
%1 Pd- %4 Ag- TiO ₂	89,713
%6 Ag- TiO ₂	91,305
%1 Pd- %6 Ag- TiO ₂	84,873
%7 Ag- TiO ₂	85,686
%1 Pd- %7 Ag- TiO ₂	84,947

Çizelge 3. 2 Au-PANI Katalizörlerinin Yüzey Alanları

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
PANI	6,125
%0,5 Au- PANI	6,712
%1 Au- PANI	7,612

3.5.2 DLS Partikül Büyüklüğü Analizi

Sentezlenen nano katalizörlerden %4 Ag- TiO₂, %0,5 Pd- %4 Ag- TiO₂, %1 Pd- %4 Ag- TiO₂, %6 Ag- TiO₂, %1 Pd- %6 Ag- TiO₂, %7 Ag- TiO₂, %1 Pd- %7 Ag- TiO₂, %0,5 Au- PANI, %1 Au- PANI katalizörlerinin ve destek maddeleri TiO₂ ve PANI'nin ve partikül büyüklükleri ölçümleri dinamik ışık kırınımı yöntemi ile yapılmıştır. Elde edilen değerler çizelge 3. 3 ve 3. 4'de verilmiştir. Analiz sırasında partiküllerin düzgün ve homojen dağılımını sağlamak için sodyum dodesilsülfat (SDS) eklenmiş ve 2 dak. ultrasonik karıştırma yapılmıştır.

Çizelge 3. 3 Pd-Ag-TiO₂ Katalizörlerinin Partikül Büyüklükleri

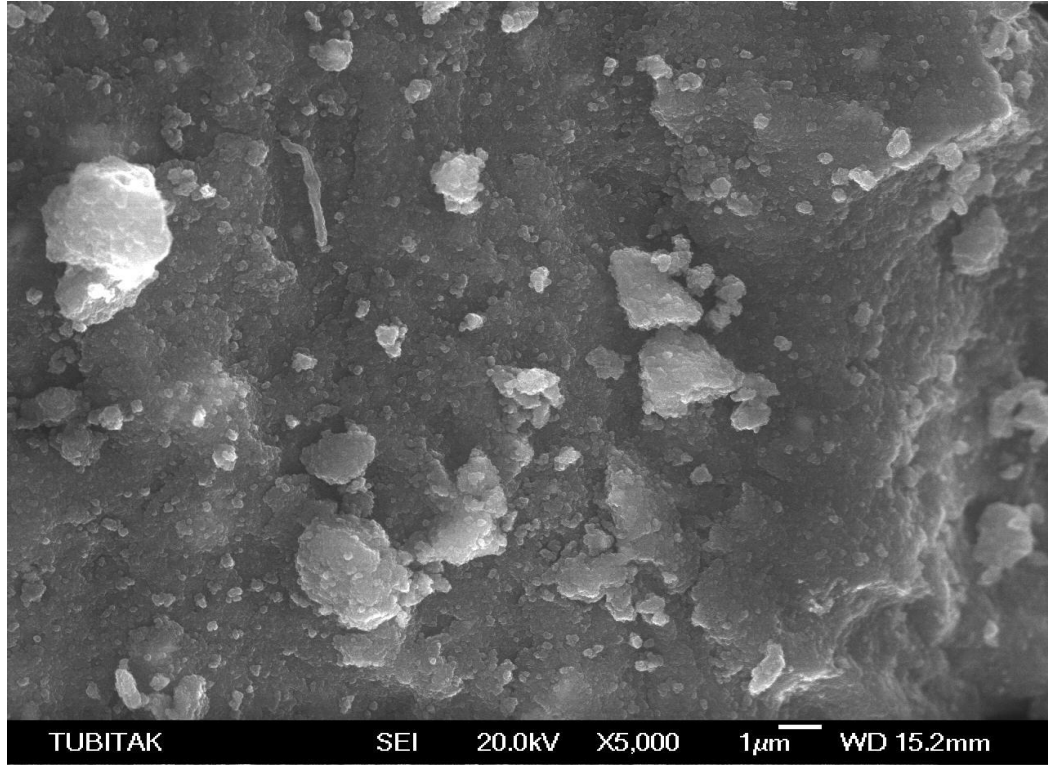
Katalizör	Partikül Büyüklüğü (nm)
TiO ₂	91,28
%4 Ag- TiO ₂	28,21
%0,5 Pd- %4 Ag- TiO ₂	122,40
%1 Pd- %4 Ag- TiO ₂	50,75
%6 Ag- TiO ₂	59,90
%1 Pd- %6 Ag- TiO ₂	141,80
%7 Ag- TiO ₂	32,67
%1 Pd- %7 Ag- TiO ₂	58,77

Çizelge 3. 4 Au-PANI Katalizörlerinin Partikül Büyüklükleri

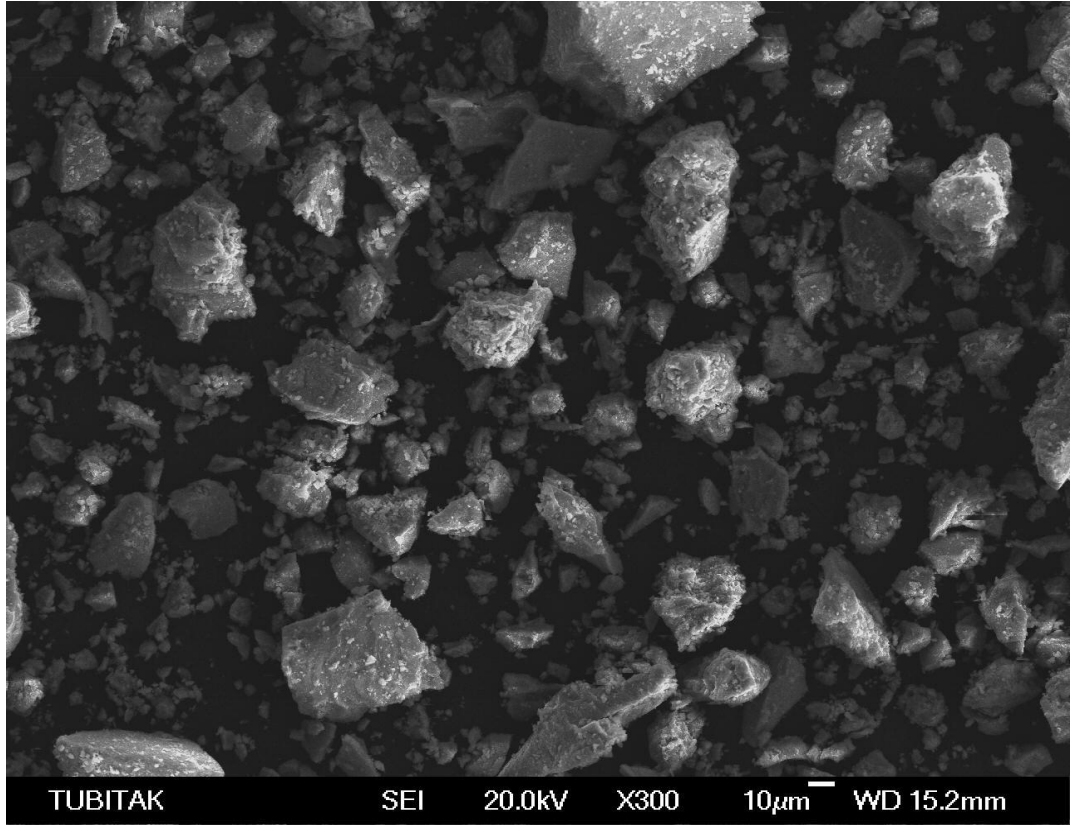
Katalizör	Partikül Büyüklüğü (nm)
PANI	91,28
%0,5 Au- PANI	50,75
%1 Au- PANI	57,23

3.5.3 SEM-EDS Analizi

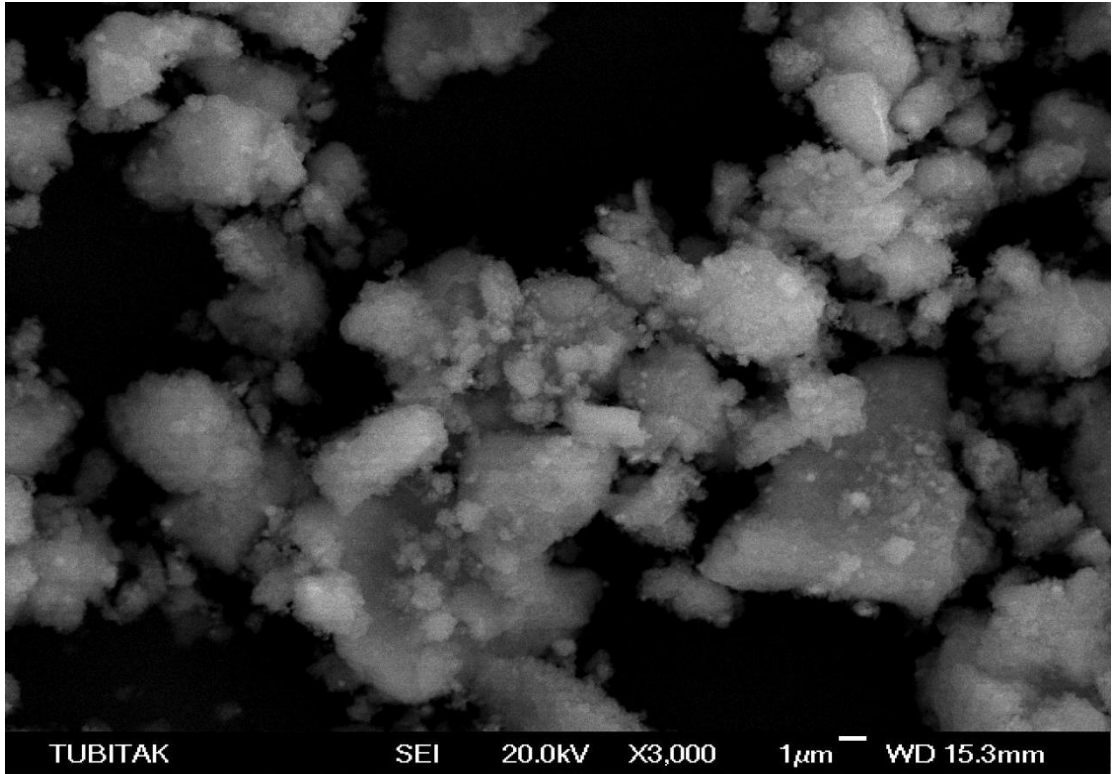
Sentezlenen katalizörlerden %0,5 Pd- %4 Ag- TiO₂ ve %1 Pd- %4 Ag- TiO₂ katalizörlerinin SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. SEM çalışmaları, katalizörlerin farklı büyütme oranlarında ve değişik bölgeleri içeren fotoğrafları çekilmiştir. SEM- EDS çalışmaları, birçok bölge taraması sonucunda, katalizörleri en iyi temsil ettiği düşünülen bölgelerin analizi yapılmıştır. Örneklerin hemen hemen hepsi için 1- 10 µm'de genel görüntü 100 nm'de detaylı görüntü alınmıştır. Katalizörleri en iyi temsil ettiği düşünülen bölgelere ait SEM görüntüleri şekil 3. 1- 3. 4 arasında görülmektedir.



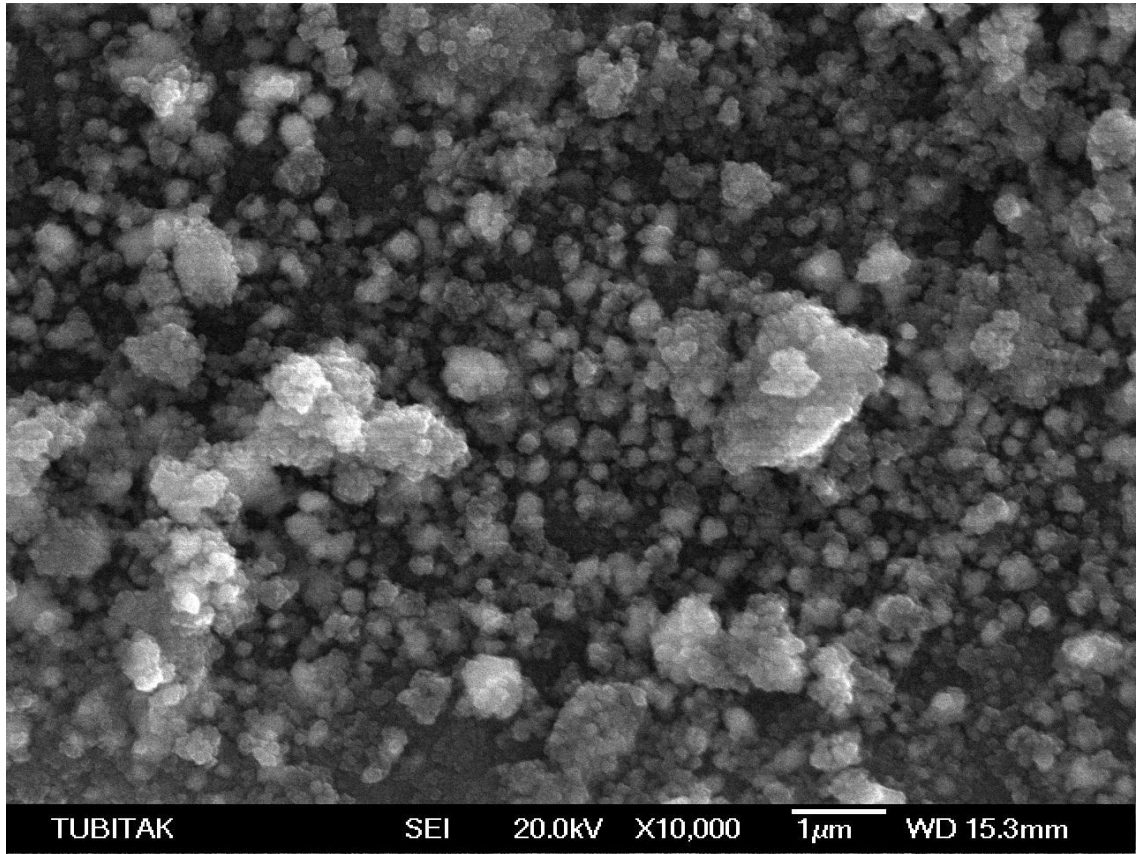
Şekil 3. 1 %0,5 Pd- %4 Ag- TiO₂ SEM görüntüsü 1µm



Şekil 3. 2 %0,5 Pd- %4 Ag- TiO₂ SEM görüntüsü 10 µm

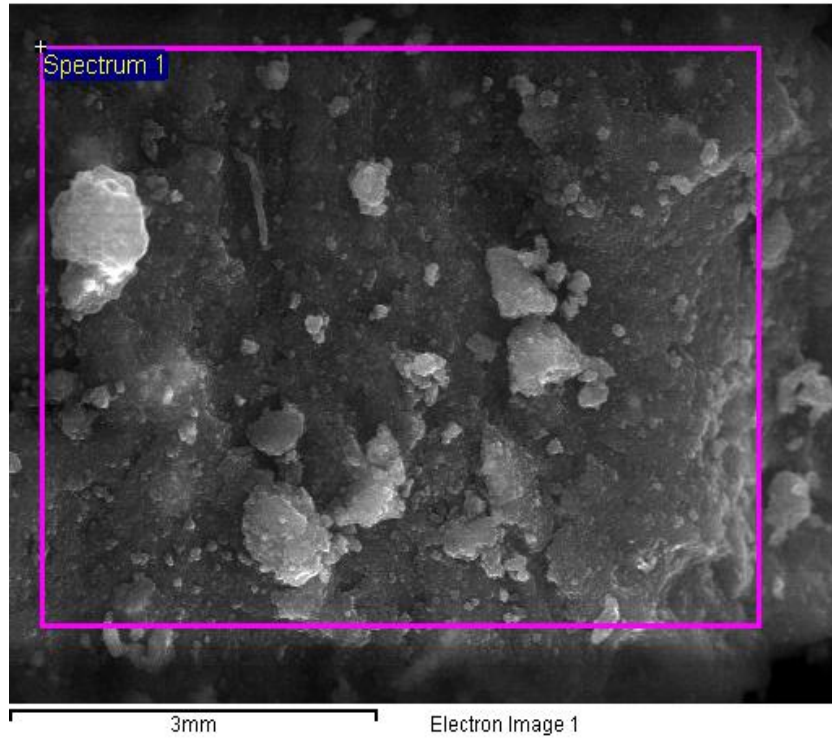


Şekil 3. 3 %1 Pd- %4 Ag- TiO₂ SEM görüntüsü 1 µm

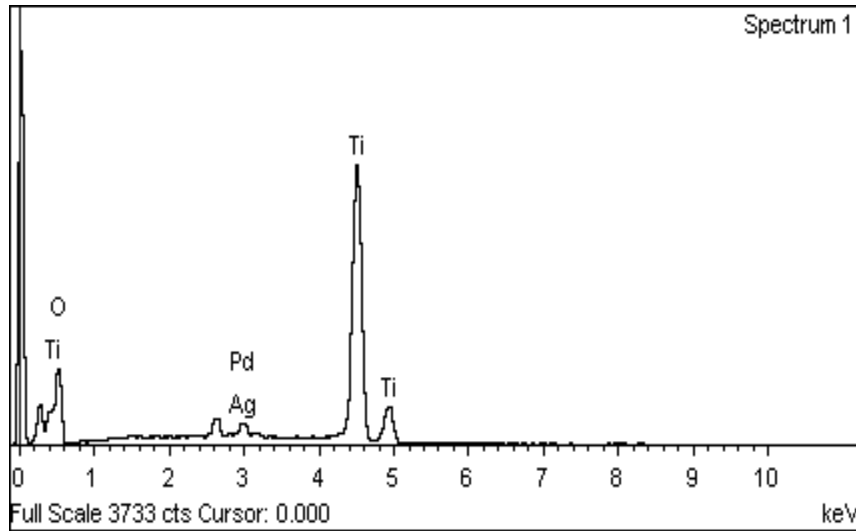


Şekil 3. 4 %1 Pd- %4 Ag- TiO₂ SEM görüntüsü 1 μm

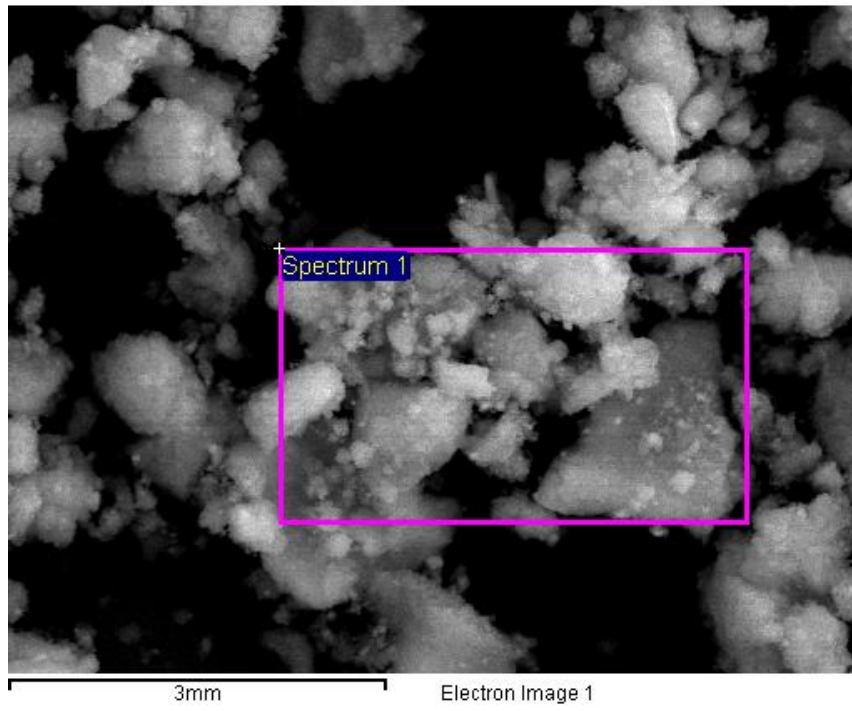
%0,5 Pd- %4 Ag- TiO₂ ve %1 Pd- %4 Ag- TiO₂ katalizörlerine ait EDS analizi sonuçları şekil 3. 5 ve şekil 3. 6'da verilmektedir.



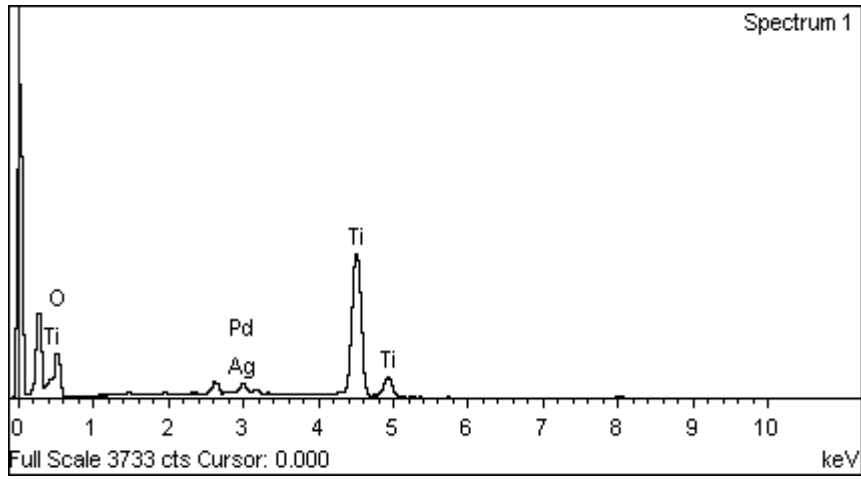
Element	Weight %	Atomic %
O K	46.82	73.39
Ti K	48.95	25.63
Pd L	0.88	0.21
Ag L	3.35	0.78
Totals	100.00	



Şekil 3. 5 %0,5 Pd- %4 Ag- TiO₂ nanokatalizörlerine ait EDS analizi



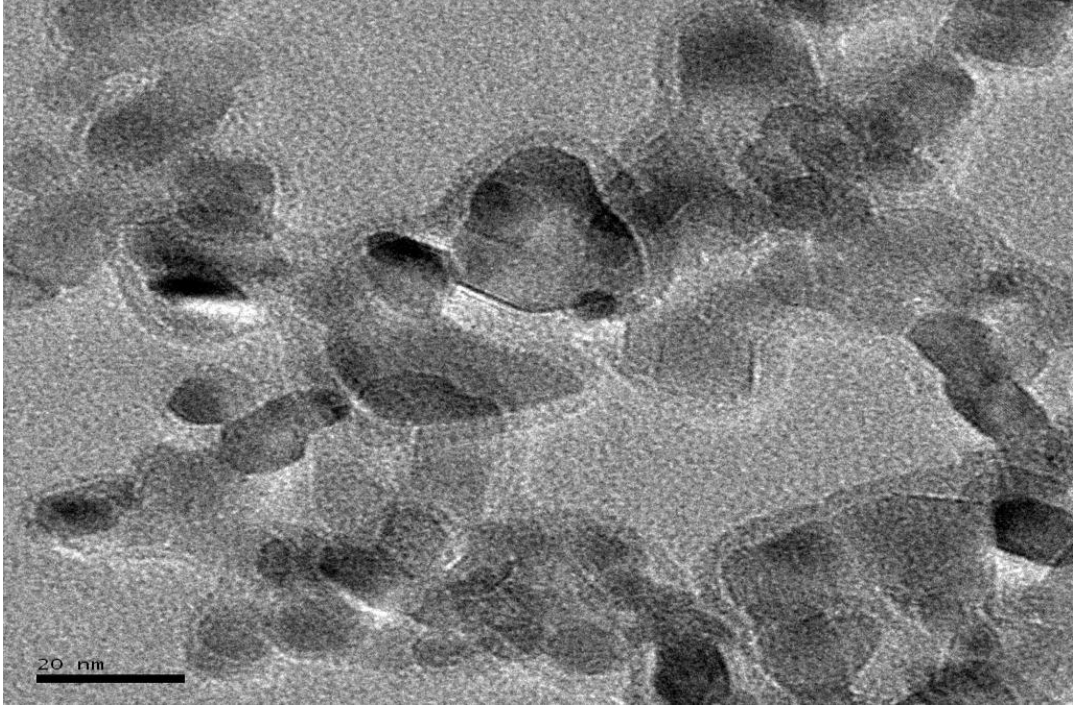
Element	Weight %	Atomic %
O K	46.97	73.75
Ti K	47.65	24.99
Pd L	1.38	0.33
Ag L	4.00	0.93
Totals	100.00	



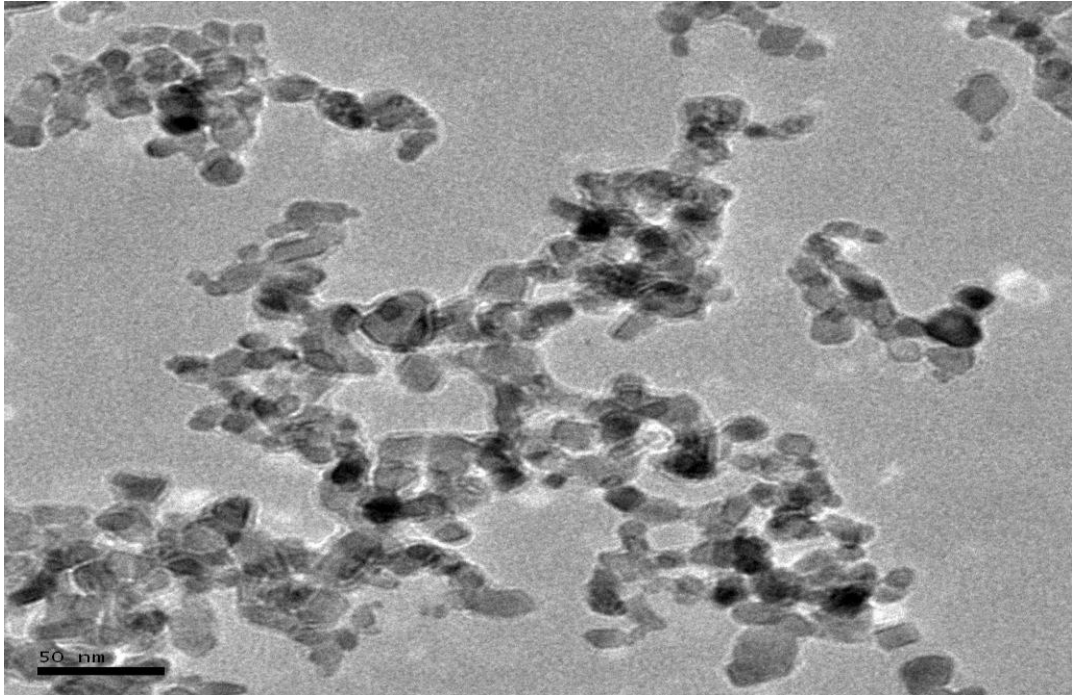
Şekil 3. 6 %1 Pd- % 4 Ag- TiO₂ nanokatalizörlerine ait EDS analizi

3.5.4 TEM Analizi

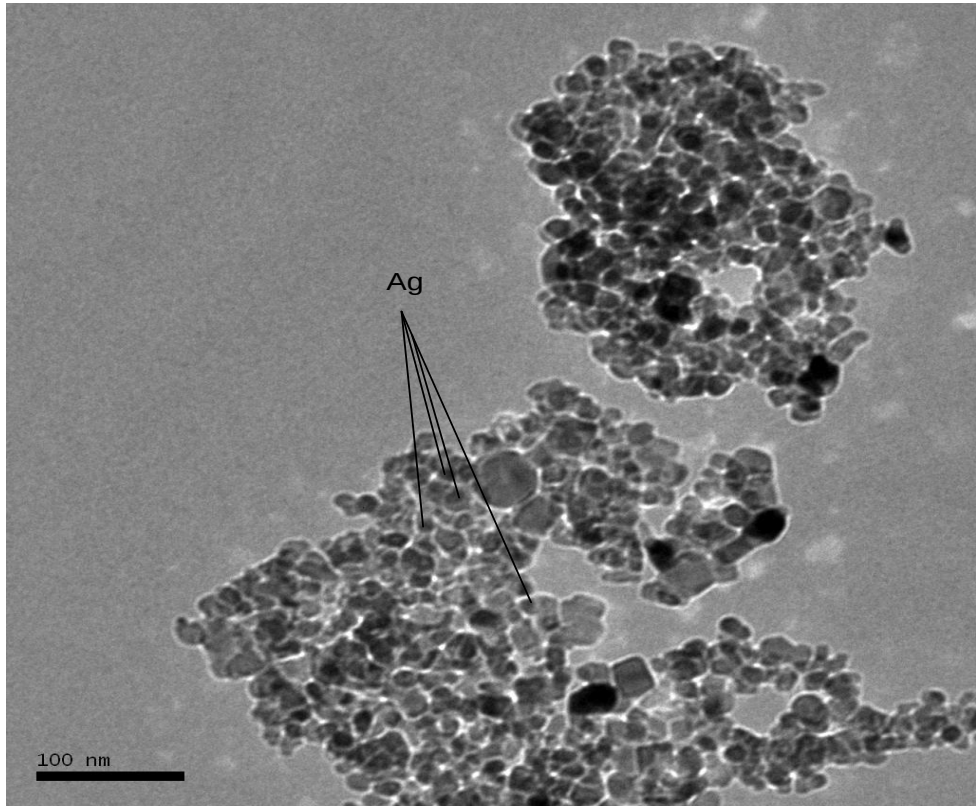
Sentezlenen katalizörlerden % 4 Ag- TiO_2 , %1 Pd- %4 Ag- TiO_2 , %7 Ag- TiO_2 , %1 Pd- %7 Ag- TiO_2 , %1 Au- PANI katalizörlerinin ve TiO_2 destek maddesinin TEM analizleri yapılmıştır. Şekil 3. 7- 3. 18 arasında TEM fotoğrafları verilmektedir.



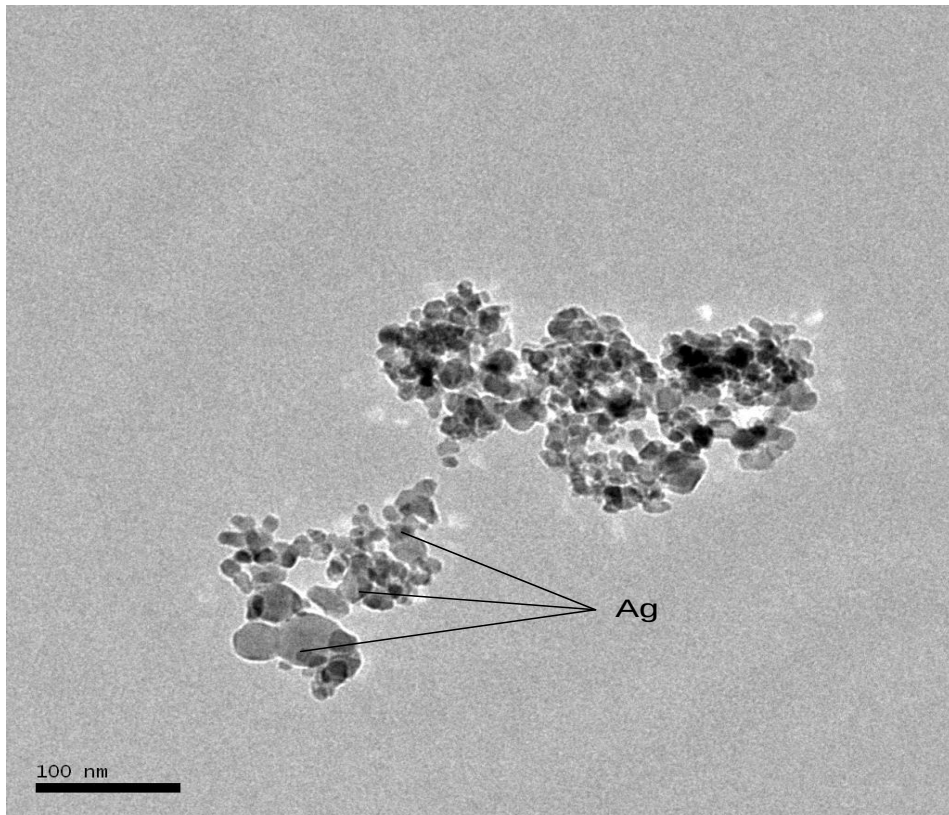
Şekil 3. 7 TiO_2 destek maddesinin TEM görüntüsü 20 nm



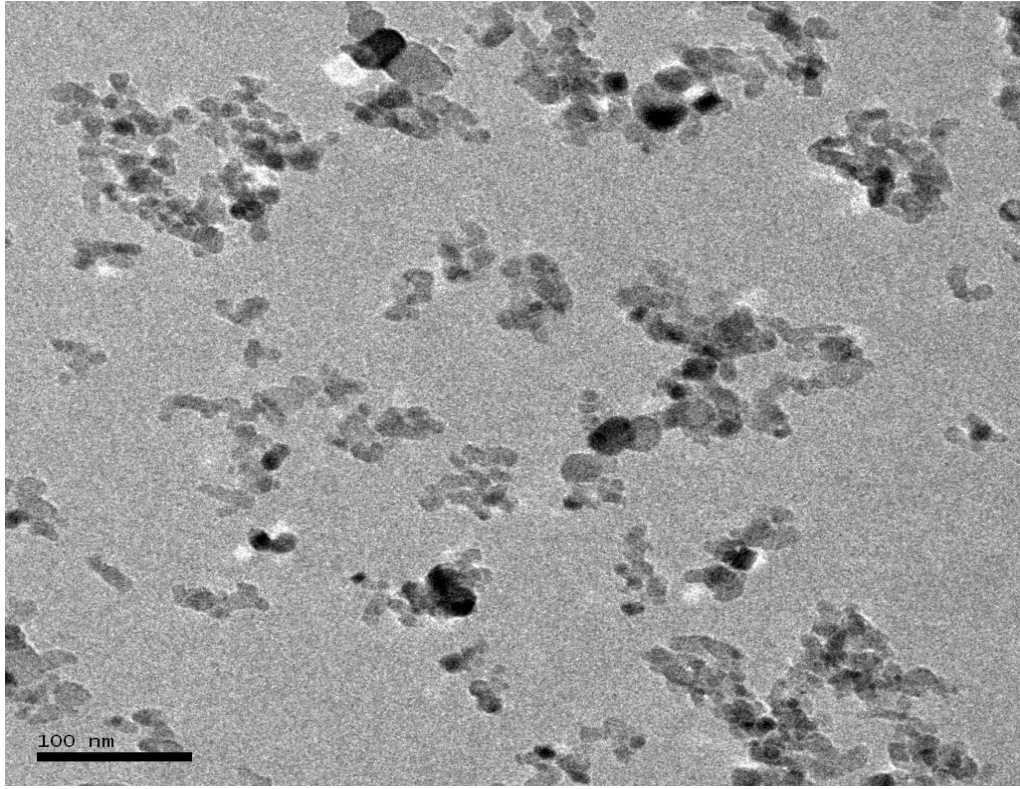
Şekil 3. 8 TiO_2 destek maddesinin TEM görüntüsü 50 nm



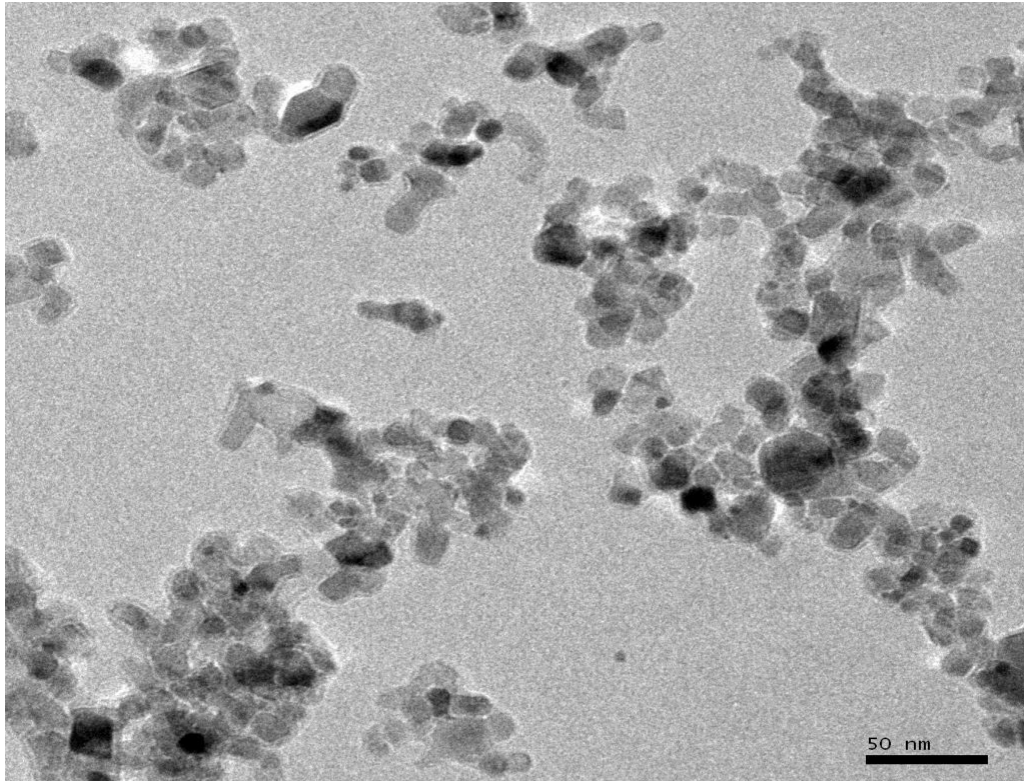
Şekil 3. 9 %4 Ag- TiO₂ katalizörün TEM görüntüsü 100 nm



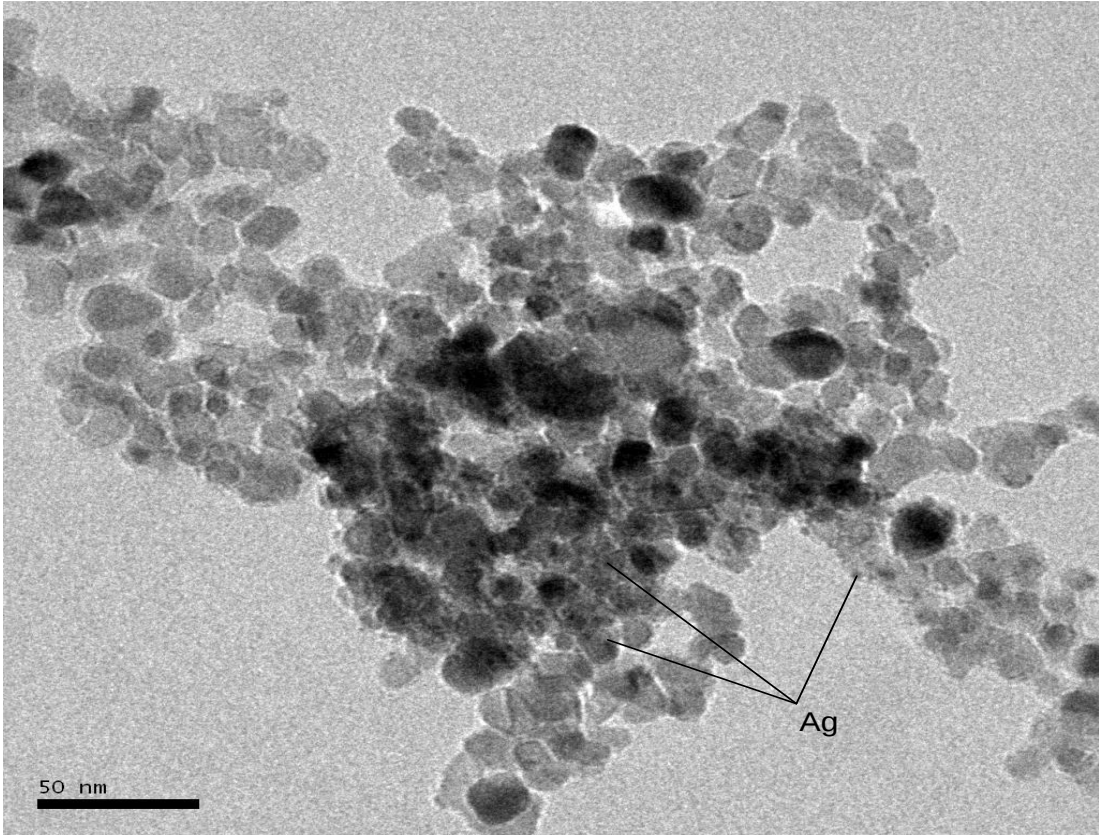
Şekil 3. 10 %4 Ag- TiO₂ katalizörün TEM görüntüsü 100 nm



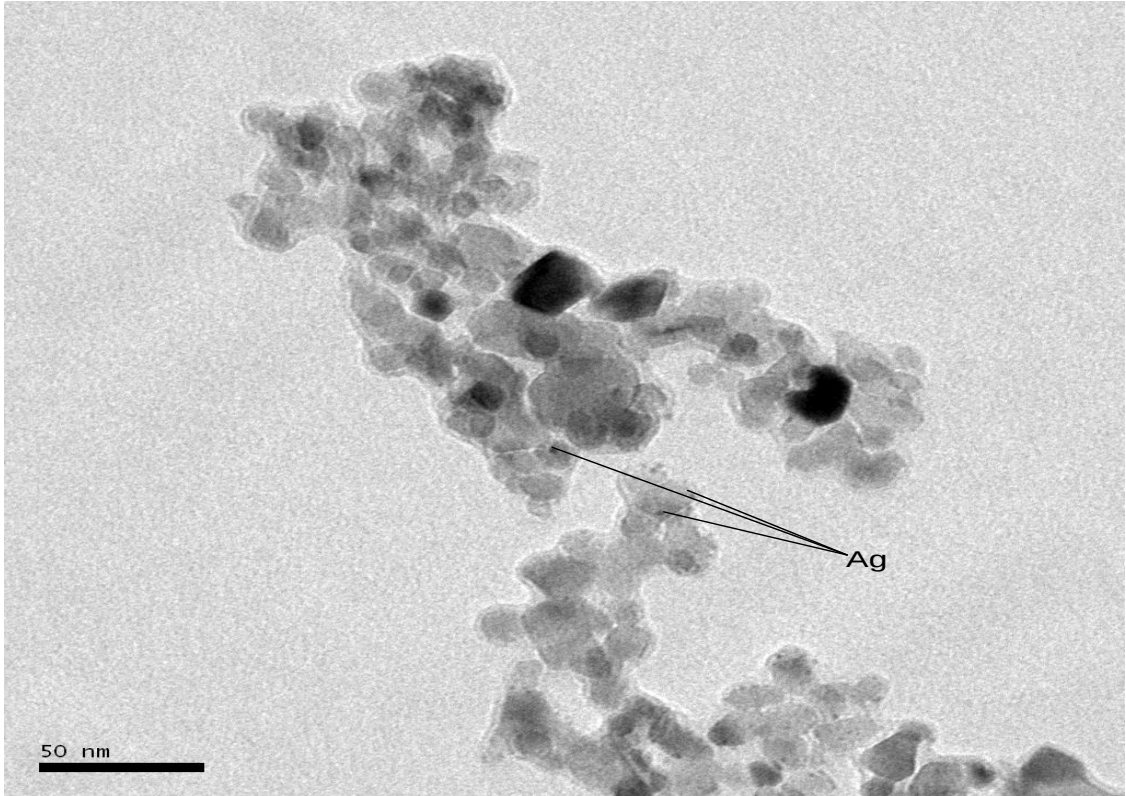
Şekil 3. 11 %1 Pd- %4 Ag- TiO₂ katalizörün TEM görüntüsü 100 nm



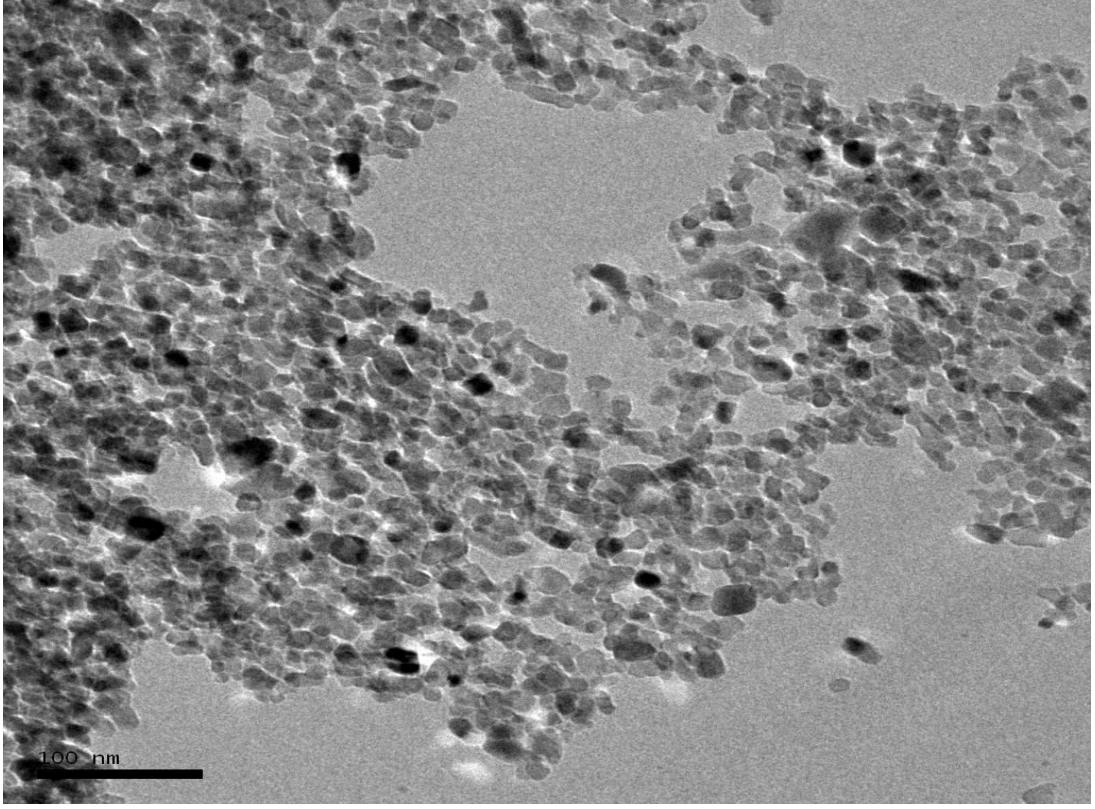
Şekil 3. 12 %1 Pd- %4 Ag- TiO₂ katalizörün TEM görüntüsü 50 nm



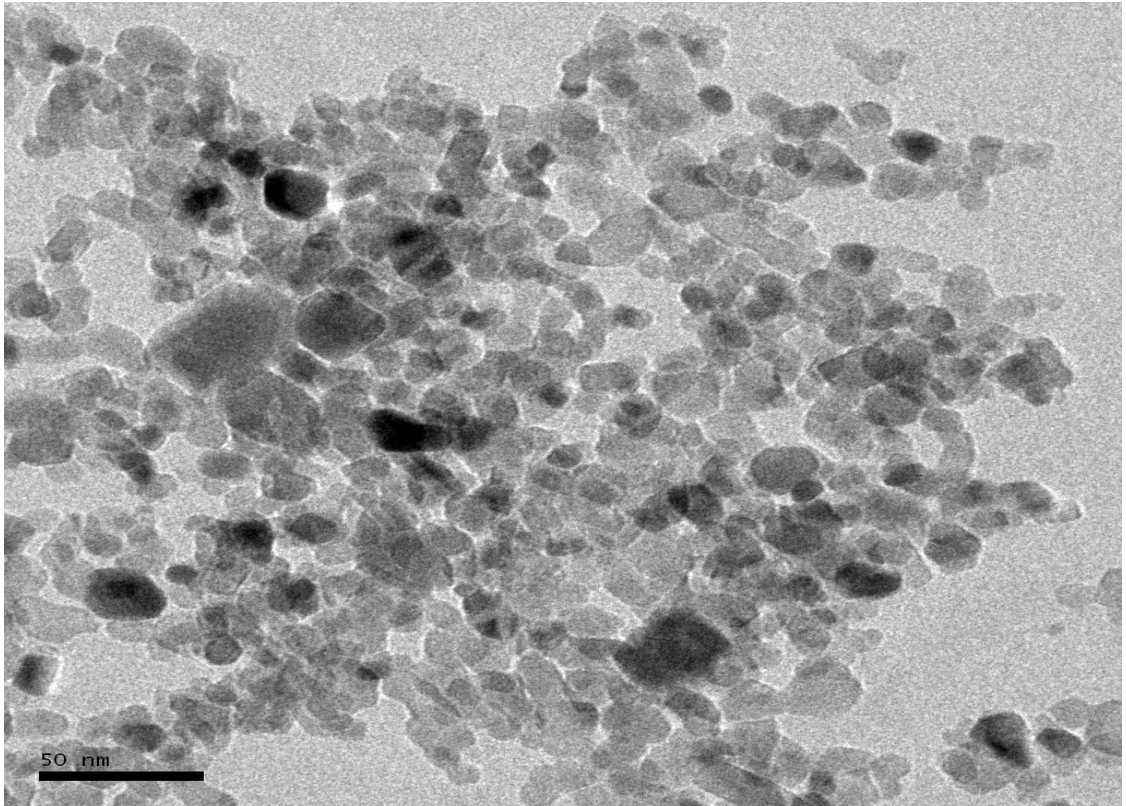
Şekil 3. 13 %7 Ag- TiO₂ katalizörün TEM görüntüsü 50 nm



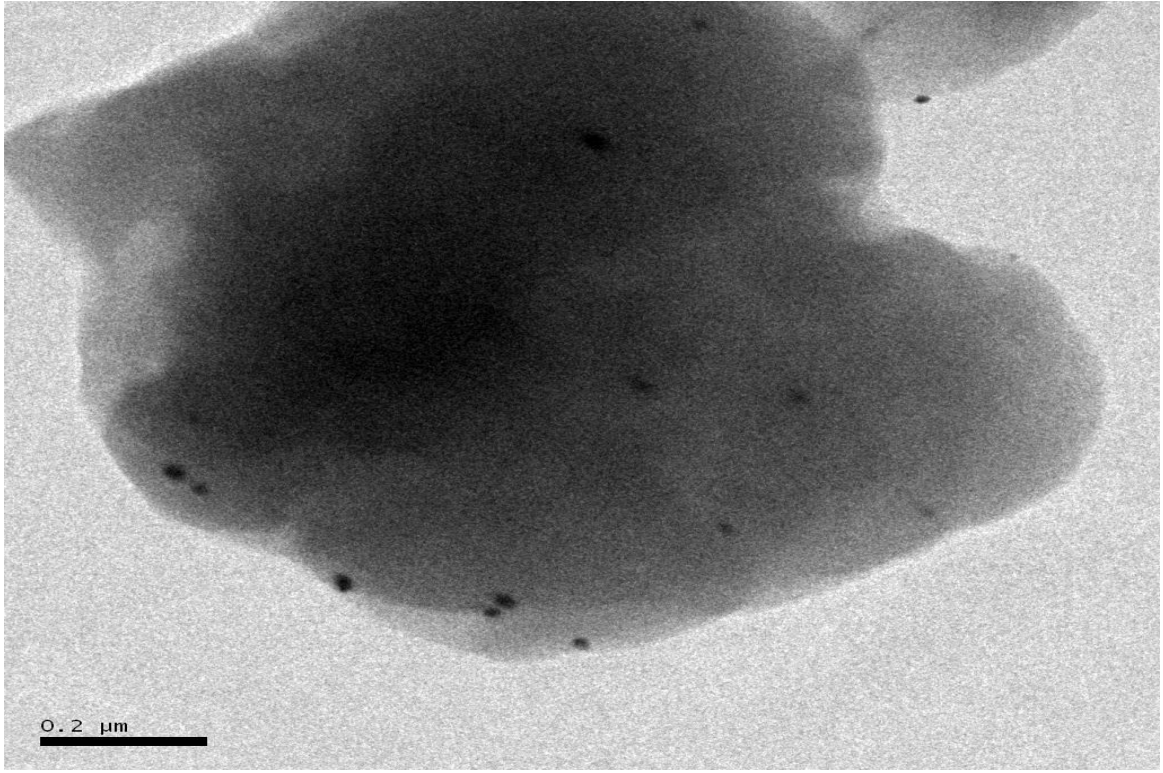
Şekil 3. 14 %7 Ag- TiO₂ katalizörün TEM görüntüsü 50 nm



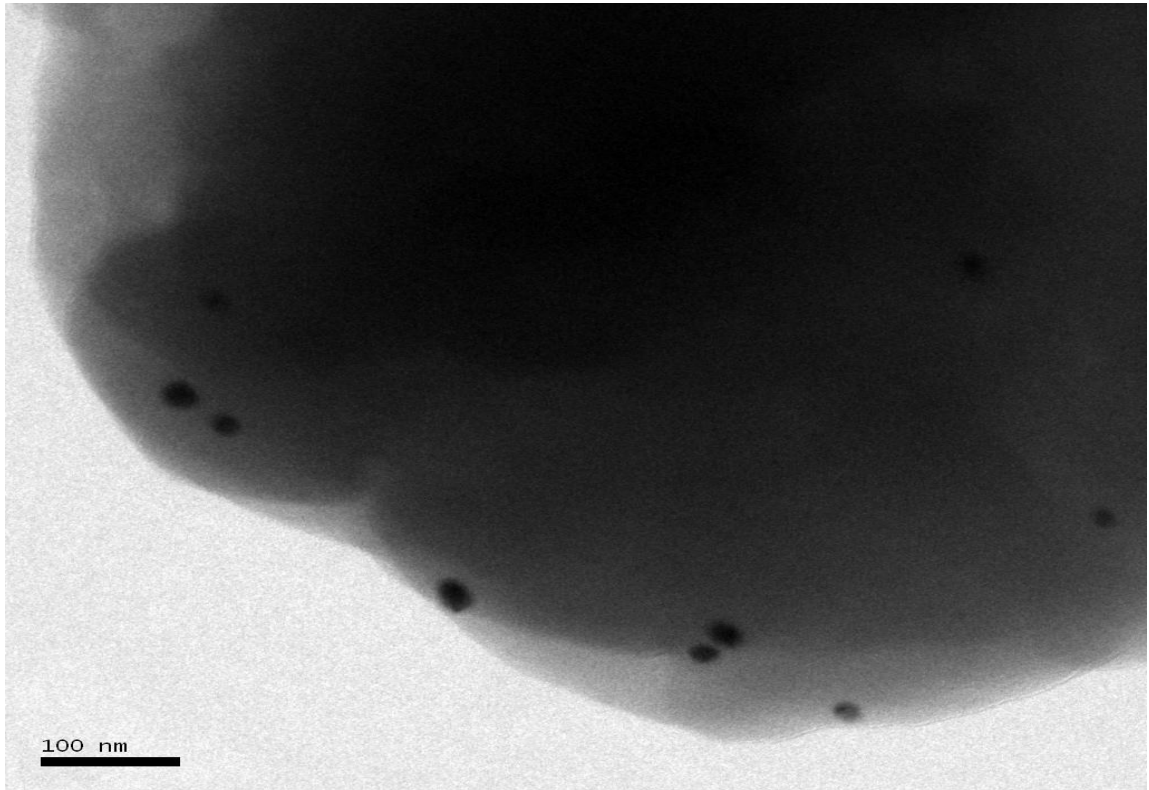
Şekil 3. 15 %1 Pd- %7 Ag- TiO₂ katalizörün TEM görüntüsü 100 nm



Şekil 3. 16 %1 Pd- %7 Ag- TiO₂ katalizörün TEM görüntüsü 50 nm



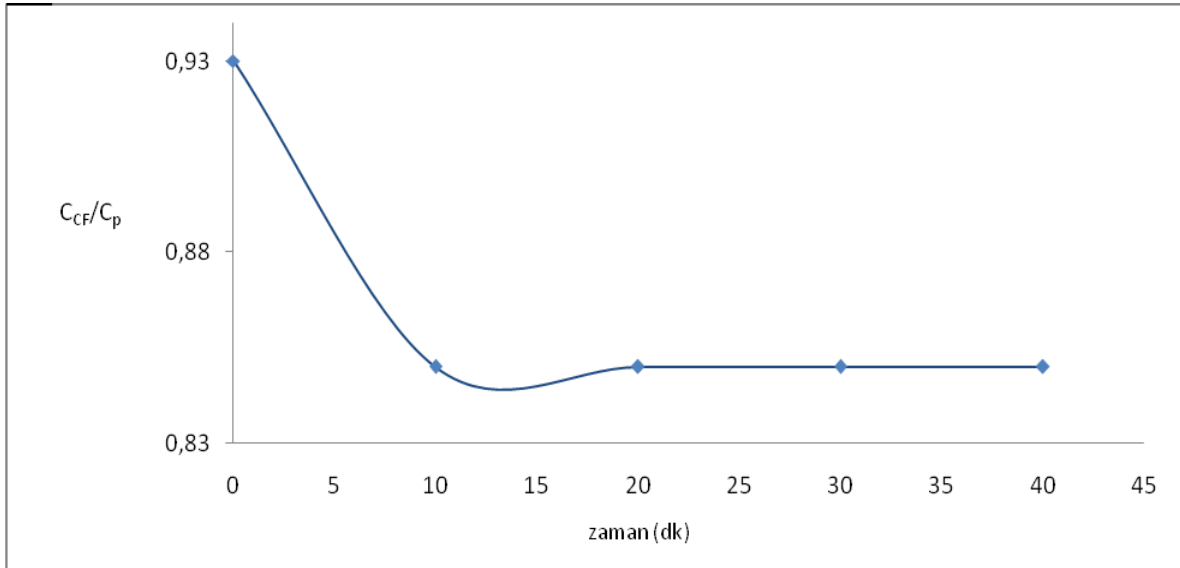
Şekil 3. 17 %1 Au- PANI katalizörün TEM görüntüsü 0,2 μm



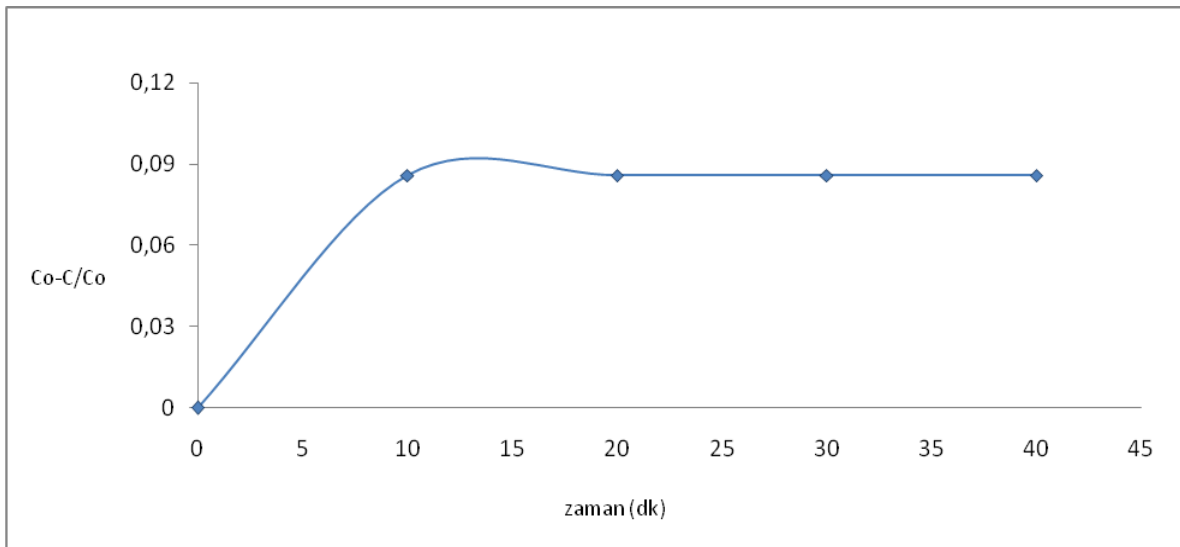
Şekil 3. 18 %1 Au- PANI katalizörün TEM görüntüsü 100 nm

3.6 Katalitik Uygulama Bulguları

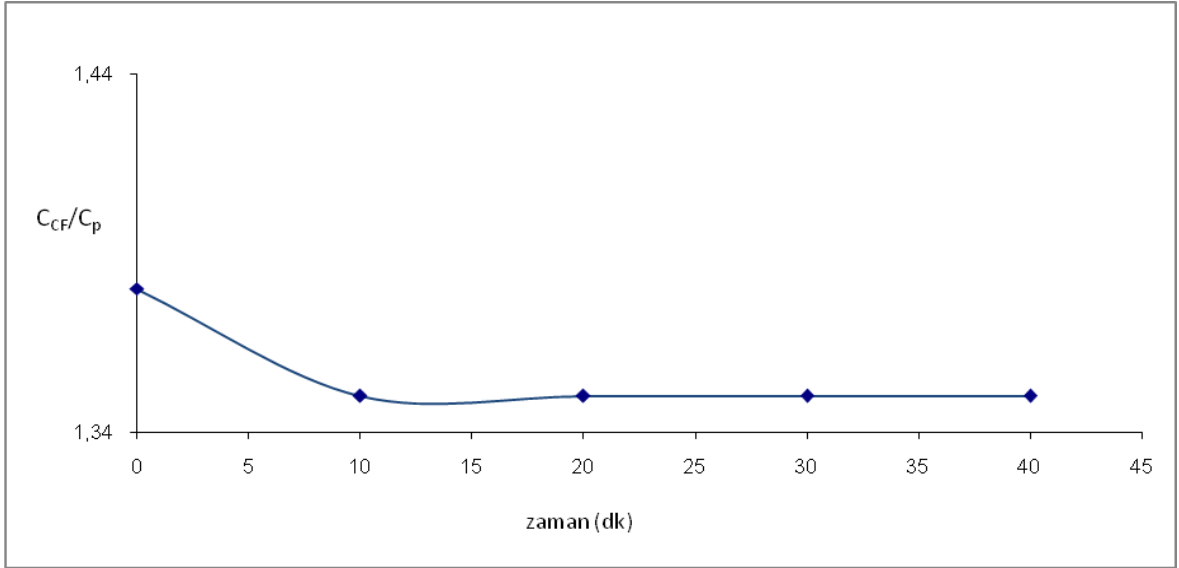
%1 Pd- %6 Ag- TiO_2 ve %0,5 Au- PANI katalizörlerinin kullanımıyla kloroformun hidrodeklorinasyonu için yapılan katalitik testlerin sonuçları şekil 3. 19 ve şekil 3. 20 verilmiştir.



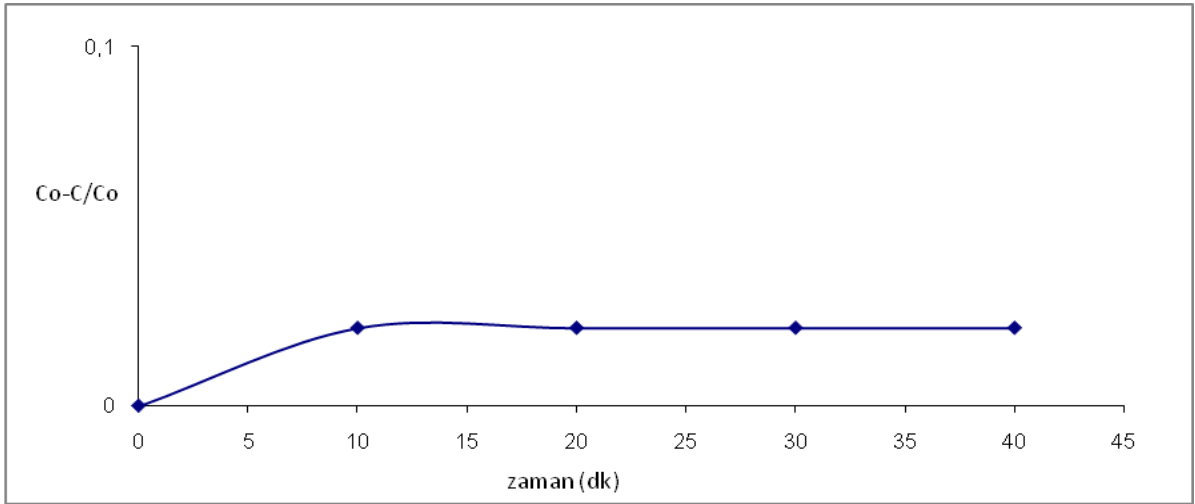
Şekil 3. 19 %1 Pd- % 6 Ag- TiO_2 katalizörü ile kloroformun konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 3. 20 %1 Pd- % 6 Ag- TiO_2 katalizörü ile kloroformun zamanla metana dönüşümü



Şekil 3. 21 %0,5 Au- PANI katalizörü ile kloroformun konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 3. 22 %0,5 Au- PANI katalizörü ile kloroformun zamanla metana dönüşümü

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada metal oksit ve polimer destek maddeli metal nanokatalizörler sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve uygulama olarak, kanserojen etkisi olan sulu ortamdaki kloroformun organik halojenlerinin giderimi ile ilgili ön çalışmalar yapılmıştır.

Metal oksit destek maddesi olarak TiO_2 kullanılmış ve farklı konsantrasyonlarda Pd- Ag- TiO_2 nanokatalizörleri sentezlenmiştir. Bu çalışmalarda Kumar ve Raza'nın [85] teki çalışması bir ön araştırma olarak göz önüne alınmıştır. Kumar ve Raza [85] te emdirme yöntemi ile %4 Ag- TiO_2 partikülleri sentezlemiş ve bu partikülleri 550°C 'de 24 saat süre ile hava geçirerek kalsinasyon yöntemi ile nano boyuta indirgemıştır. Bu çalışmada ise Kumar ve Raza'nın [85] teki çalışması genişletilerek Ag miktarları değiştirilmiş ve Pd ilavesi ile daha aktif katalizör sentezi amaçlanmıştır. Emdirme yöntemi ile literatürden farklı olarak %0,5 Pd- %4 Ag- TiO_2 , %1 Pd- %4 Ag- TiO_2 , %1,5 Pd- %4 Ag- TiO_2 , %0,5 Pd- %6 Ag- TiO_2 , %1 Pd- %6 Ag- TiO_2 , %1,5 Pd- %6 Ag- TiO_2 , %0,5 Pd- %7 Ag- TiO_2 , %1 Pd- %7 Ag- TiO_2 ve %1,5 Pd- %7 Ag- TiO_2 katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizörler literatürden farklı olarak kalsinasyon yöntemi yerine H_2/N_2 gaz fazı indirgeme reaktifi kullanımı ile nano boyuta indirgenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında polimer destek maddesi olarak PANI kullanılmış ve farklı konsantrasyonlarda Au- PANI nanokatalizörleri sentezlenmiştir. Bu çalışmalarda Haruta vd., [29] daki çalışması bir ön araştırma olarak göz önüne alınmıştır. Haruta vd., [29] da Au'nun PANI üzerinde biriktirilmesi ile %0,5 Au- PANI nanokatalizörleri sentezlemişlerdir. Bu çalışmada ise %0,5 Au- PANI ve literatürden farklı olarak %1 Au- PANI nanokatalizörleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonunu belirlemek için katalizörler içerisinde %4 Ag- TiO₂, %0,5 Pd- %4 Ag- TiO₂, %1 Pd- %4 Ag- TiO₂, %6 Ag- TiO₂, %1 Pd- %6 Ag- TiO₂, %7 Ag- TiO₂, %1 Pd- %7 Ag- TiO₂, %0,5 Au- PANI ve %1 Au- PANI katalizörlerinin ve destek maddeleri TiO₂ ile PANI'nin yüzey alanı ve partikül büyüklükleri incelenmiş ve çizelge 3. 1 ve çizelge 3. 2'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1'de verilen Pd- Ag- TiO₂ katalizörlerinin yüzey alanı analizleri değerlendirildiğinde en yüksek yüzey alanının %6 Ag- TiO₂ (91,305 m²/ g) katalizörüne ait olduğu görülmüştür. Katalizörlerdeki gümüş oranının en düşük olduğu %4 Ag- TiO₂ katalizörünün yüzey alanının daha düşük olduğu gözlenmiştir. Katalizörlere Pd eklenmesi ile %1 Pd- %4 Ag- TiO₂ (89,713 m²/ g) dışındaki tüm katalizörlerin yüzey alanlarında azalma görülmüştür. Bir başka deyişle Pd eklenmesi ile katalizörlerin yüzey alanlarının arttığı görülmüştür.

Çizelge 3. 2'de verilen Au- PANI katalizörlerinin yüzey alanı analizleri değerlendirildiğinde ise Au oranının artması ile katalizörlerin yüzey alanlarının arttığı gözlenmiştir.

Partikül büyüklüğüne ilişkin analiz sonuçları çizelge 3. 3 ve çizelge 3. 4'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre metal oksit destekli katalizörlerin partikül büyüklükleri 28- 142 nm arasında değişirken; polimer destekli katalizörlerin partikül büyüklükleri 50- 57 nm arasında değişmektedir.

Sentezlenen katalizörlerden %0,5 Pd- %4 Ag- TiO₂ ve %1 Pd- %4 Ag- TiO₂ katalizörleri için SEM-EDS analizleri yapılmış ve bu katalizörlere ait SEM görüntüleri şekil 3. 1- 3. 4 arasında verilmiştir. Görüntülerde metallerin çoğunlukla homojen dağılımının olduğu ancak yer yer heterojen dağılımın da olduğu gözlenmiştir.

Şekil 3. 5'de verilen %0,5 Pd- %4 Ag- TiO₂ nanokatalizörlerine ait EDS analiz sonuçlarına göre, katalizörler %0,88 Pd ve %3,35 Ag içermektedir. TiO₂ destek maddesi üzerine tutturulmak istenen Pd ve Ag nano partiküllerinin varlığı gözlenmiş ancak metallerin miktarları Pd için istenenden fazla iken Ag için istenenden azdır. Şekil 3. 6'da verilen, %1 Pd- %4 Ag- TiO₂ nanokatalizörlerine ait EDS analiz sonuçlarında ise, katalizörler %1,38 Pd ve %4,00 Ag içermektedir. Ag ağırlıkça istenen miktarda olmasına rağmen Pd miktarı istenenden fazladır. Metallerin ağırlıklarındaki bu farklılığa metallerin kümeleşerek yığın bir yapı oluşturmuş olmasının neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca %0,5 Pd- %4 Ag- TiO₂ ve %1 Pd- %4 Ag- TiO₂ katalizörlerine ait EDS spektrumlarında sadece Ti, O, Ag ve Pd pikleri tespit edilmiş, böylece saf Pd- Ag- TiO₂ nano yapılarının elde edildiği gözlenmiştir.

Sentezlenen katalizörlerden %4 Ag- TiO₂, %1 Pd- %4 Ag- TiO₂, %7 Ag- TiO₂, %1 Pd- %7 Ag- TiO₂, katalizörlerine ve TiO₂ destek maddesine ait TEM görüntüleri şekil 3. 7- 3. 16 arasında verilmiştir. Şekil 3. 9, şekil 3. 10, şekil 3. 13 ve şekil 3. 14 te verilen %4 Ag- TiO₂ ve %7 Ag- TiO₂ katalizörlerine ait görüntülerin Teoh vd.,'nin [92] de, Menendez-Flores vd.,'nin [93] te, Kim ve Kang'ın [94] te verilen çalışmalarında elde ettikleri görüntüler ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Sentezlenen polimer destekli katalizörlerden %1 Au- PANI katalizörüne ait TEM görüntüleri ise şekil 3. 17 ve şekil 3. 18'de verilmiştir. Görüntülerdeki siyah tanecikler Au nanopartiküllerdir. Elde edilen TEM görüntüleri Haruta vd., [29] daki çalışmasında elde ettiği sonuçlar ile karşılaştırıldığında; literatürde elde edilen TEM görüntülerinde Au nanopartiküllerin kümeleştiği görülmüştür. Bizim elde ettiğimiz sonuçlarda ise küçük Au nanopartikülleri görülmüştür. Bu da indirgeyici reaktifin ortama eklenme hızının doğru ayarlandığını göstermektedir.

Sentezlenen katalizörleri analitik uygulamaları yönünden incelemek için %1 Pd- %6 Ag- TiO₂ ve %0,5 Au- PANI katalizörleri ile kloroformun hidroklorinasyonu konusunda ön çalışmalar yapılmış, sonuçlar şekil 3. 19- 3.22 arasında verilmiştir. Şekil 3. 19'da %1 Pd- %6 Ag- TiO₂ katalizörü ile elde edilen sonuçlara göre reaksiyonun ilk 10 dakikasında kloroform konsantrasyonunda yaklaşık %9 azalma görülmesine rağmen daha sonra kloroform konsantrasyonunda herhangi bir değişiklik görülmemiştir. Şekil 3. 21'de %0,5 Au- PANI katalizörü ile elde edilen sonuçlara göre reaksiyonun ilk 10 dakikasında kloroform konsantrasyonunda yaklaşık %2 azalma görülmüş, daha sonra kloroform konsantrasyonunda herhangi bir değişiklik görülmemiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda %1 Pd- %6 Ag- TiO₂ ve %0,5 Au- PANI katalizörlerinin bu reaksiyon için seçici olmadığı yada reaksiyon için çalışılan koşulların yeterli olmadığı düşünülmektedir.

Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında çalışma koşulları değiştirilerek katalitik çalışmalar yapılacaktır. Bu çalışmalar sonunda da katalizörlerin kloroformun hidroklorinasyon için seçici olmadığı gözlenirse başka halojenli organik kirlilikler için çalışmalar yapılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Roco, M.C., (2005). "International Perspective on Government Nanotechnology Funding in 2005", Journal of Nanoparticle Research, 7: 707- 712.
- [2] Çıracı, S., Özbay E., Gülseren, D., Demir, H. V., Bayındır, M., Oral, A., Senger, T., Aydınli, A., ve Dana, A., (2006). "Yeni Ufuklara, Türkiye’de Nanoteknoloji", Bilim ve Teknik Dergisi.
- [3] Rajendran, P., ve Gunasekaran, P., (2007). "Nanotechnology for Bioremediation of Heavy Metals", Environmental Bioremediation Technologies, 211- 221.
- [4] Feynman, R.P., There's Plenty of Room at the Bottom, <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>, 2 Nisan 2011.
- [5] Hunt, G., ve Mehta, M., (2006). "Nanotechnology: Risks, Ethics and Law", Nanoethics (2008) 2: 99- 100, London.
- [6] Uldrich, J., ve Newberry D., (2008). "Nanoteknoloji Gelecekteki İşlerinizi Nasıl Değiştirecek? Sıradaki Büyük Şey Aslında Çok Küçük, (Çev. Tolga Alıcı), Ledo Yayınları, İstanbul.
- [7] Roco, M.C., (2007). "National Nanotechnology Initiative-Past, Present and Future", Handbook on Nanoscience, Engineering and Technology, 2nd ed.
- [8] <http://www.nanoteknolojisi.net/Nano-Teknolojinin-Amaclari/>, 15 Temmuz 2010.
- [9] Doğan, M., (2005). "Kimyada Nanoteknoloji Devri", Kimya Teknolojileri Dergisi, 57: 20 24.
- [10] USEPA, (2007). "Nanotechnology White Paper", Science Policy Council, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, 100/B- 07/001.
- [11] Masciangioli, T. ve Zhang W.X., (2003). "Environmental Technologies at the Nanoscale", Environmental Science and Technology, 37(5): 102- 108.

- [12] Elliott, D.W., ve Zhang, W.X., (2001). "Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment", *Environmental Science and Technology*, 35: 4922- 4926.
- [13] Chen, M. S., Kumar, D., Yi, C. W., ve Goodman D. W., (2005), "The Promotional Effect of Gold in Catalysis by Palladium-Gold" *Science* 310, 5746(5): 291-293.
- [14] Wiesner, M.R., Lowry, G.V., Alvarez, P., Dionysiou, D., ve Bisawas, P., (2006). "Assessing the Risks of Manufactured Nanomaterials", *Environmental Science and Technology*, 40(14): 4336- 4345.
- [15] Menciloğlu, Y.Z., ve Kırca, M.B., (2008), "Uluslararası Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye", *Tüsiad Rekabet Stratejileri Dizisi-11*, Kasım 2008, Sabancı Üniversitesi, İstanbul.
- [16] Holister, P., Roman, C., ve Harper, T., (2003). "Fullerenes", *Technology White Papers* nr. 7, October 2003
- [17] Vikipedi, Karbon Nanotüp, http://tr.wikipedia.org/wiki/Dosya:Carbon_nanotube_armchair_povray.PNG, 2 Nisan 2011.
- [18] Tomalia, D.A., (2004). "Birth of New Macromolecular Architecture: Dendrimers as Quantized Building Blocks for Nanoscale Synthetic Organic Chemistry", *Aldrichimica ACTA* 2004, 37(2): 39- 57.
- [19] Luther, W., (2004). "International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology", *VDI Technologiezentrum*.
- [20] Willems D., ve Willenberg V.D., (2005). "NRM Nanoroadmap Project: Roadmap Report on Nanoparticles", *The 6th Framework Programme (FP6) of the European Commission*.
- [21] Dağ, Ö., (2006). "Kimyasal Yöntemlerle Nanomalzeme Sentezi ve Nanoteknoloji", *Kimya ve Sanayi*, 39: 20- 22.
- [22] Ozin, G.A., ve Arsenault, A.C., (2005). "A Chemical Approach to Nanomaterials", *Nanochemistry*, Royal Society of Chemistry Publisher.
- [23] Kresge, C.T., Leonowichz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., ve Beck, J.S., (1992). "Ordered Mesoporous Molecular-Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism", *Letters To Nature*, 359: 710- 712.
- [24] Tütünoğlu, Ç., (2007). *Nanoteknolojik Prosesler ile Nikel Tozu Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [25] Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., ve Turek, T., (2009). "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts", *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, DOI: 10.1002/14356007.a05_313.pub2.

- [26] Pirkanniemi, K., ve Sillanpaa, M., (2002). "Heterogeneous Water Phase Catalysis as an Environmental Application: A Review", *Chemosphere*, 48: 1047- 1060.
- [27] Şişman, F.Y., (2007). Süperkritik CO₂ Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [28] Dufaud, V., ve Davis, M.E., (2003). "Design of Heterogeneous Catalysts via Multiple Active Site Positioning in Organic-Inorganic Hybrid Materials", *Journal American Chemical Society*, 125(31): 9403- 9413.
- [29] Haruta, M., Ishida, T., Kuroda, K., Kinoshita, N., ve Minagawa, W., (2008). "Direct Deposition of Gold Nanoparticles onto Polymer Beads and Glucose Oxidation with H₂O₂", *Colloid and Interface Science*, 323: 105- 111.
- [30] Nur, H., (2007). "The Design and Synthesis of Heterogeneous Catalyst Systems for Synthesis of Useful Organic Compounds", *Akta Kimindo*, 3(1): 1- 10.
- [31] Çetinkaya, B., (2002). *Bilim ve Teknik Dergisi*, 88- 89.
- [32] Balıkçı, F., (2007). Gümüş Kobalt Seryum Karışık Oksit Katalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Düşük Sıcaklıkta Seçici Karbon Monoksit Oksidasyonunun Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [33] Thomas, J.M., ve Thomas W.J., (1997). "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis", VCH, Weinheim, Germany.
- [34] Wang, L. Z., Liu, Y. ve Zhang, Z., (2000), "Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials", Volume I, Kluwer Academic Plenum Publishers, New York.
- [35] Köhler, K., (2006). "Preparation of Supported Catalysts", *Lecture Series Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research*, Fritz Haber Institute, TU Berlin & HU Berlin.
- [36] Matatov-Meytal, Y.I., ve Sheintuch M., (1998). "Catalytic Abatement of Water Pollutants", *Ind. Eng. Chem. Res.* 36(10): 4374- 4380.
- [37] Tauster, S.J., Fung, S.C., ve Garten, R.L., (1978). "Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂", *Journal of American Chemical Society*, 100: 170- 175.
- [38] Fu, Q., ve Wagner, T., (2007). "Interaction of Nanostructured Metal Overlayers with Oxide Surfaces", *Surface Science Reports*, 62: 431- 498.
- [39] Komathi, S., Manesh, M.K., Gopalan, A.I., ve Lee, K.P., (2010). "Silver Nanoparticles Distributed into Polyaniline Bridged Silica Network: A Functional Nanocatalyst Having Synergistic Influence for Catalysis", *Catalysis Communications*, 11: 913- 918.

- [40] Haruta, M., Ishida, T., ve Kuroda, K., (2009a). "Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol over Au Nanoparticles Deposited on PMMA", *Journal of Molecular Catalysis*, 298: 7- 11.
- [41] Liu, W., Yang, X., ve Huang, W., (2006). "Catalytic Properties of Carboxylic Acid Functionalized Polymer Microsphere-Stabilized Gold Metallic Colloids", *Journal of Colloid and Interface Science*, 304: 160- 165.
- [42] Liu, W., Yang, X., ve Xie, L., (2007). "Size-Controlled Gold Nanocolloids on Polymer Microsphere-Stabilizer Via Interaction Between Functional Groups and Gold Nanocolloids", *Journal of Colloid and Interface Science*, 313: 494- 502.
- [43] Haruta, M., Ishida, T., Okamoto, S., ve Makiyama, R., (2009b). "Aerobic Oxidation of Glucose and 1-Phenylethanol Over Gold Nanoparticles Directly Deposited on Ion-Exchange Resins", *Applied Catalysis*, 353: 243- 248.
- [44] Yu, L., Chen, D., Li, J., ve Wang P. G., (1997). "Preparation, Characterization, and Synthetic Uses of Lanthanide(III) Catalysts Supported on Ion Exchange Resins", *Journal of Organic Chemistry*, 62: 3575- 3581.
- [45] Guibal, E., (2005). "Heterogeneous Catalysis on Chitosan-Based Materials: A Review", *Progress in Polymer Science*, 30: 71- 109.
- [46] Maillard, F., Eikerling, M., Cherstiouk, O.V., Schreier, S., Savinova, E., Stimming, U., (2004). "Size Effects on Reactivity of Pt Nanoparticles in CO Monolayer Oxidation: The Role of Surface Mobility", *Faraday Discuss*, 125: 357- 377.
- [47] Bock, C., Halvorsen H., ve MacDougall B., (2008). "Catalyst Synthesis Techniques", *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalysts Layers Fundamentals and Applications*, Springer London Publisher, 447- 485.
- [48] Acres, G.J.K., Bird, A.J., Jenkins J.W., ve King, F., (1979). "The Design and Preparation of Supported Catalysts", In: (2nd edn. ed.), B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs and J. Poncelet, Editors, *Preparation of Catalysts II*, Elsevier, Amsterdam, 1- 30.
- [49] Schmid, G., (2004). "Nanoparticles: From Theory to Applications", *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Germany*.
- [50] Karthikeyan, J., Berndt, C.C., Tikkanen, J., Reddy, S., ve Herman, H., (1997). "Plasma Spray Synthesis of Nanomaterial Powders and Deposits", *Materials Science and Engineering*, 238: 275- 286.
- [51] Gürkaynak A.T., (2007). Nanoboyutlu Bakır İçeren İkili Katalizörlerin Hazırlanması ve Tanımlanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [52] Kaya, A.A., (2009). Elektron Mikroskobu ile Analiz Yöntemleri Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- [53] Purdue University, Radiological & Environmental Management, <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>, 7 Şubat 2011.
- [54] Scanning Electron Microscope - Instrumentation, http://www.phy.cuhk.edu.hk/course/surfacesci/mod5/m5_s3.pdf, 12 Nisan 2011.
- [55] Uzunsoy, D., (2009). Elektron Mikroskobu ile Analiz Yöntemleri Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [56] Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., ve Yılmaz, H., (1998). Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, 394- 397.
- [57] Niemantsverdriet, J.W., (2000). "Spectroscopy in Catalysis An Introduction", Second Completeley Revised Edition, Wiley-Vch, Weinheim, 39- 60, 138- 139, 169- 17.
- [58] Braunauer, S., Emmet, P.H., ve Teller, E., (1938). "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", Journal American Chemical Society, 60(2): 309- 319.
- [59] Berne, B.J., ve Pecora, R., (1990). "Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics", R.E. Krieger Pub. Co. Malabar, 143- 144.
- [60] Kayabek, C.Y., <http://www.kayabek.net>, 20 Temmuz 2010.
- [61] Teksoy, A., (2006). İçme Sularından Organik Madde Giderimi ve Trihalometan Oluşumunun Önlenmesi İçin Arıtma Proseslerini Optimizasyonu, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [62] USEPA, (1999). "Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual", 815-R-99014.
- [63] Rizzo, L., Selçuk, H., Nikolaou, A., Belgiorno, V., Bekbolet, M., ve Meriç, S., (2005). "Formation of Chlorinated Organics in Drinking Water of İstanbul (Turkey) and Salerno (Italy)" Global NEST Journal, 7(1): 95- 105.
- [64] Najm, I.N., Patania, N.L., Jacangelo, J.G., ve Krasner, S.W., (1994). "Evaluating Surrogates for Disinfection by-Products", 86(6): 98- 106.
- [65] Rodriguez, M.J., ve Serodes, J.B., (2001). "Spatial And Temporal Evolution of Trihalomethanes in Three Water Distribution Systems", Water Research, 35(6): 1572- 1586.
- [66] Calderon, R. L., (2000), "The Epidemiology of Chemical Contaminants of Drinking Water" Food and Chemical Toxicology, 38:13-20.
- [67] Gallard, H. ve Von Gunten, U., (2002). "Chlorination of Natural Organic Matter: Kinetics of Chlorination and of THM Formation", Water Research, 36: 65- 74.

- [68] White, C.C., (1986). Handbook of Chlorination, Consulting Eng. Inc., Van Nostrand Reinhold Co. 2, New York.
- [69] Schreier C.G., ve Reinhard, M., (1995). "Catalytic Hydrodehalogenation of Chlorinated Ethylenes Using Palladium and Hydrogen for the Treatment of Contaminated Water", Chemosphere, 31: 3475- 3487.
- [70] Yılmaz Kimya, www.yilmazkimya.com.tr/dosyalar/.../TITANYUM%20DIOKSIT.doc, 20 Temmuz 2010.
- [71] Khanna, P.K., Singh, N., Charan, S., (2007). "Synthesis of Nano-Particles of Anatase-TiO₂ and Preparation of Optically Transparent Film in PVA", Materials Letters, 61: 4725- 4730.
- [72] Fujishima, A., Rao, T.N. ve Tryk, D.A., (2000). "TiO₂ Photocatalysts and Diamond Electrodes", Electrochimica Acta, 45: 4683- 4690.
- [73] Yiğit, Z., İnan, H., ve Selçuk, H., (2007). "Su Arıtımında Nanopor Titanyumdioksitin Fotokatalitik/Fotoelektrokatalitik Proseslerinde Kullanılması", 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Yaşam Çevre Teknoloji, 24- 27 Ekim 2007, İzmir.
- [74] Moreau, F., ve Bond, G.C., (2006). "Gold on Titania Catalysts, Influence of Some Physicochemical Parameters on The Activity and Stability for The Oxidation of Carbon Monoxide", Applied Catalysis, 302: 110- 117.
- [75] Genies, E.M., Boyle, A., Lapkoeski, M., ve Tsintavis, C., (1990). "Polyaniline-A Historical Survey", Synthetic Metals, 36: 139- 182.
- [76] De Barros, R.A., De Azevedoa, W.M., ve De Aguiarb F.M., (2003). "Photo-Induced Polymerization of Polyaniline", Materials Characterization, 50: 131- 134.
- [77] Stejskal, J., Sapurina, I., ve Trchova, M., (2010). "Polyaniline nanostructures and the Role of Aniline Oligomers in Their Formation", Progress in Polymer Science, 35: 1420- 1481.
- [78] Vikipedi, <http://tr.wikipedia.org>, 20 Temmuz 2010.
- [79] Chen, M.S., ve Goodman, D.W., (2004). "The Structure of Catalytically Active Gold on Titania" Science 306, 5694: 252- 255.
- [80] Chen, M.S., Kumar, D., Yi, C.W., ve Goodman D.W., (2005). "The Promotional Effect of Gold in Catalysis by Palladium-Gold" Science 310, 5746: 291- 293.
- [81] Özensoy, E., (2006). "Yeni Ufuklara, Türkiye’de Nanoteknoloji" Bilim ve Teknik Dergisi.
- [82] Ren, X., Meng X., Chen D., Tang F., ve Jiao J., (2005). "Using Silver Nanoparticle to Enhance Current Response of Biosensor", Biosensors and Bioelectronics, 21: 433- 437.

- [83] Kimyaevi, <http://www.kimyaevi.org>, 20 Temmuz 2010.
- [84] Lee, M.S., Hong, S.S., ve Mohseni, M., (2005). "Synthesis of Photocatalytic Nanosized TiO₂-Ag Particles with Sol-Gel Method Using Reduction Agent", *Journal of Molecular Catalysis*, 242: 135- 140.
- [85] Kumar, R.V., ve Raza, G., (2009). "Photocatalytic Disinfection of Water with Ag-TiO₂ Nanocrystalline Composite", *Ionics*, 15: 579- 587.
- [86] Kontapakdee, K., Panpranot, J., ve Praserttham, P., (2007). "Effect of Ag Addition on the Properties of Pd-Ag/TiO₂ Catalysts Different TiO₂ Crystalline Phases", *Catalysis Communications*, 8: 2166- 2170.
- [87] Qu, Z., Cheng, M., Shi, C., ve Bao, X., (2005). "Low-Temperature Selective Oxidation of CO in H₂-Rich Gases over Ag/SiO₂ Catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239: 22-31.
- [88] Venezia, A.M., Liotta, L.F., Deganello G., Schay Z., Horváth D., ve Gucci L., (2001). "Catalytic CO Oxidation over Pumice Supported Pd-Ag Catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 211: 167- 174.
- [89] Wang, X., Chen, C., Chang, Y., ve Liu H., (2009). "Dechlorination of Chlorinated Methanes by Pd/Fe Bimetallic Nanoparticles", *Journal of Hazardous Materials*, 161: 815- 823.
- [90] Rengaraj, S., ve Li X.Z., (2006). "Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ by Doping with Ag for Degradation of 2, 4, 6-Trichlorophenol in Aqueous Suspension", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 243: 60- 67.
- [91] Wongwisate, P., Chavadej, S., Gulari, E., Sreethawong, T., ve Rangsunvigit, P., (2011). "Effects of Monometallic and Bimetallic Au-Ag supported on sol-gel TiO₂ on Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol and its Intermediates", *Desalination*, 272: 154- 163.
- [92] Teoh, W.Y., Amal, R., ve Madler, L., (2010). "Flame Spray Pyrolysis: An Enabling Technology for Nanoparticles Design and Fabrication, *The Royal Society of Chemistry, Nanoscale*, 2: 1324- 1347.
- [93] Menéndez-Flores, V.M., Friedmann, D., ve Bahnemann, D.W., (2008). "Durability of Ag-TiO₂ Photocatalysts Assessed for the Degradation of Dichloroacetic Acid", *International Journal of Photoenergy*, 1- 11, DOI: 10.1155/2008/280513.
- [94] Kim, Y.H., ve Kang, Y.S., (2004). "Synthesis and Characterization of Ag Nanoparticle, Ag-TiO₂ Nanoparticle and Ag-TiO₂ Chitosan Complex and Their Application to Antibiosis and Deodorization", *Materials Research Society*, 820: 1- 6.

HESAPLAMALARA ÖRNEK

3.6.1 0,1 M 500 mL AgNO₃ çözeltisi için;

$$\begin{array}{rcl} & 0,1 \text{ mol} & 169,872 \text{ g} \\ ? \text{ g AgNO}_3 = & \frac{\quad}{1000 \text{ mL}} \times \frac{\quad}{1 \text{ mol}} \times 500 \text{ mL} = 8,4962 \text{ g AgNO}_3 \end{array}$$

3.6.2 0,097 M 51,5 mL PdCl₂ Çözeltisi İçin;

$$\begin{array}{rcl} & 0,097 \text{ mol} & 177,306 \text{ g} \\ ? \text{ g PdCl}_2 = & \frac{\quad}{1000 \text{ mL}} \times \frac{\quad}{1 \text{ mol}} \times 51,5 \text{ mL} = 0,8862 \text{ g PdCl}_2 \end{array}$$

3.6.3 %4 wt Ag İçin Hesaplama;

$$A = 4 / 100 \times (4 + A)$$

$$A = 0,166 \text{ g Ag}$$

1 mol AgNO₃ 107,868 g Ag içeriyorsa

0,1 mol AgNO₃ 10,7868 g Ag içerir.

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ L} & 10,7868 \text{ g Ag} & \\
 x & 0,166 \text{ g Ag} & \\
 \hline
 x = 0,0153 \text{ L} = 15,4 \text{ mL AgNO}_3 \text{ çözeltisi} & &
 \end{array}$$

%6 wt Ag için Hesaplama:

$$\begin{aligned}
 A &= 6 / 100 \times (4 + A) \\
 A &= 0,2553 \text{ g Ag} \\
 1 \text{ mol AgNO}_3 & 107,868 \text{ g Ag içeriyorsa} \\
 0,1 \text{ mol AgNO}_3 & 10,7868 \text{ g Ag içerir.}
 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ L} & 10,7868 \text{ g Ag} & \\
 x & 0,2553 \text{ g Ag} & \\
 \hline
 x = 0,0237 \text{ L} = 23,7 \text{ mL AgNO}_3 \text{ çözeltisi} & &
 \end{array}$$

%7 wt Ag için:

$$\begin{aligned}
 A &= 7 / 100 \times (4 + A) \\
 A &= 0,3010 \text{ g Ag} \\
 1 \text{ mol AgNO}_3 & 107,868 \text{ g Ag içeriyorsa} \\
 0,1 \text{ mol AgNO}_3 & 10,7868 \text{ g Ag içerir.}
 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ L} & 10,7868 \text{ g Ag} & \\
 x & 0,3010 \text{ g Ag} & \\
 \hline
 x = 0,0279 \text{ L} = 23,90 \text{ mL AgNO}_3 \text{ çözeltisi} & &
 \end{array}$$

%0,5 Pd Impregnation için:

$$A = 0,5 / 100 \times (1 + A)$$

$$A = 5,025 \times 10^{-3} \text{ g Pd}$$

1 mol PdCl₂ 106,4 g Pd içeriyorsa

0,097 mol PdCl₂ 10,3208 g Pd içerir.

1 L	10,3208 g Pd
x	$5,025 \times 10^{-3} \text{ g Pd}$

$$x = 4,868 \times 10^{-4} \text{ L} = 486,8 \text{ } \mu\text{L PdCl}_2 \text{ çözeltisi} \approx 485 \text{ } \mu\text{L PdCl}_2 \text{ çözeltisi alınmıştır.}$$

%1 Pd Impregnation İçin;

$$A = 1 / 100 \times (1 + A)$$

$$A = 0,0101 \text{ g Pd}$$

1 mol PdCl₂ 106,4 g Pd içeriyorsa

0,097 mol PdCl₂ 10,3208 g Pd içerir.

1 L	10,3208 g Pd
x	0,0101 g Pd

$$x = 9,786 \times 10^{-4} \text{ L} = 978,6 \text{ } \mu\text{L PdCl}_2 \text{ çözeltisi} \approx 980 \text{ } \mu\text{L PdCl}_2 \text{ çözeltisi alınmıştır.}$$

%1,5 Pd Impregnation İçin;

$$A = 1,5 / 100 \times (1 + A)$$

$$A = 0,0152 \text{ g Pd}$$

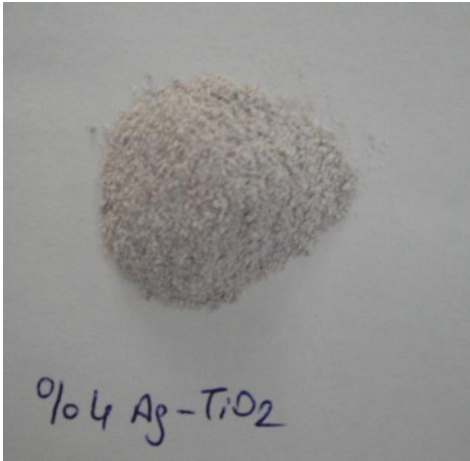
1 mol PdCl₂ 106,4 g Pd içeriyorsa

0,097 mol PdCl₂ 10,3208 g Pd içerir.

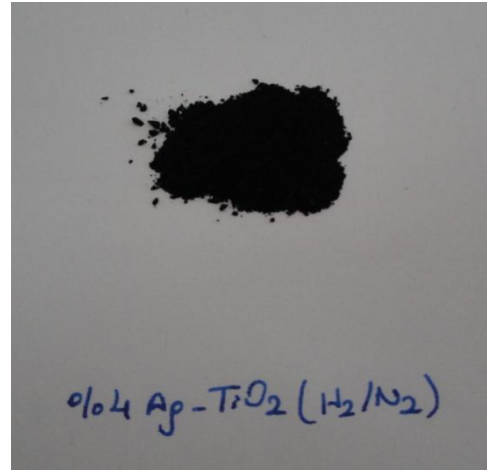
1 L	10,3208 g Pd
x	0,0152 g Pd

$$x = 1,472 \times 10^{-3} \text{ L} = 1472 \text{ } \mu\text{L PdCl}_2 \text{ çözeltisi} \approx 1475 \text{ } \mu\text{L PdCl}_2 \text{ çözeltisi alınmıştır.}$$

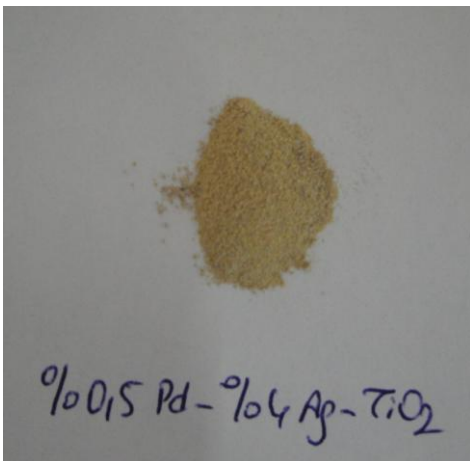
SENTEZLENEN KATALİZÖRLERİN DİĞER FOTOĞRAFLARI



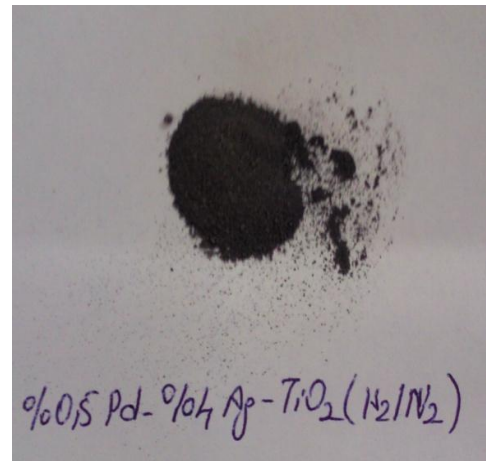
Şekil B. 1 %4 Ag- TiO₂



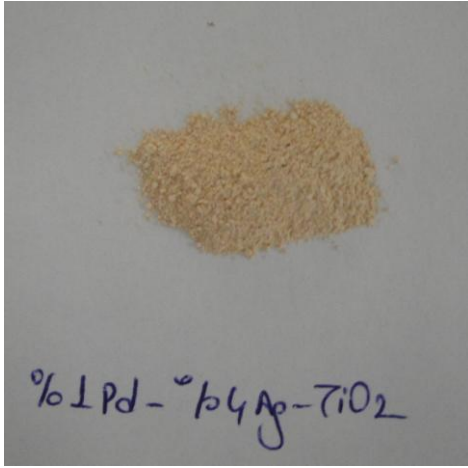
Şekil B. 2 %4 Ag- TiO₂ (H₂ / N₂)



Şekil B. 3 %0,5 Pd- %4 Ag- TiO₂



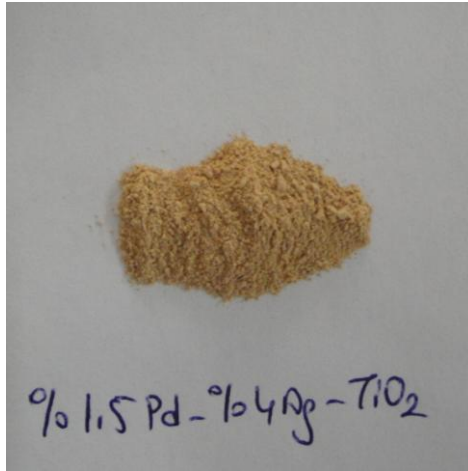
Şekil B. 4 %0,5 Pd- %4 Ag- TiO₂ (H₂ / N₂)



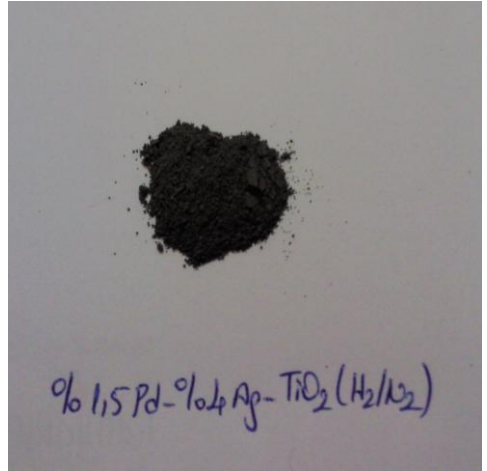
Şekil B. 5 %1 Pd- %4 Ag- TiO₂



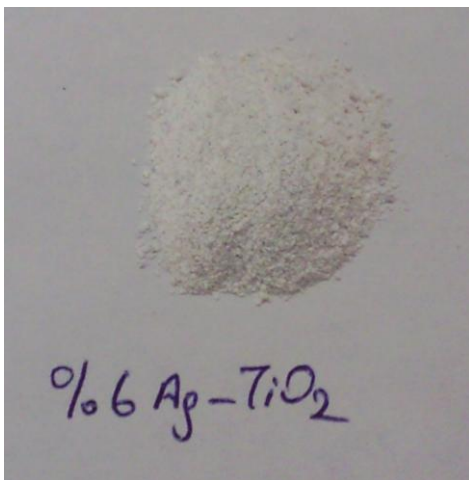
Şekil B. 6 %0,5 Pd- %4 Ag- TiO₂ (H₂ / N₂)



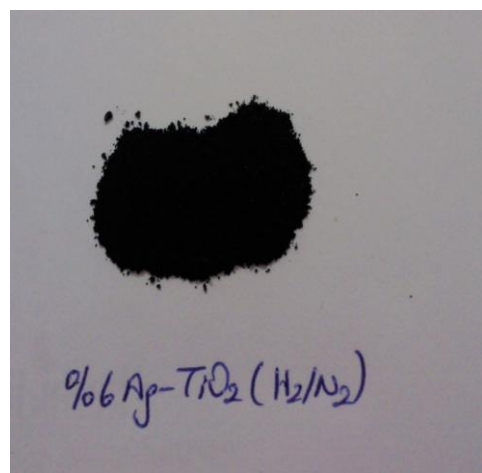
Şekil B. 7 %1,5 Pd- %4 Ag- TiO₂



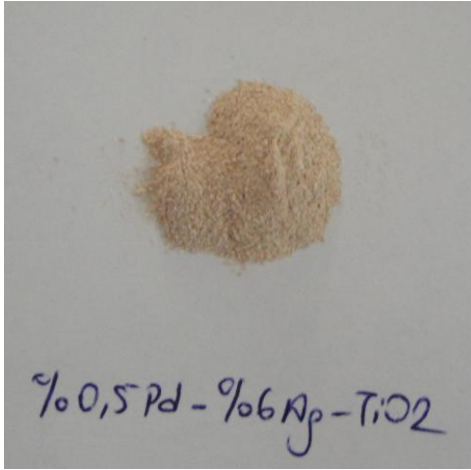
Şekil B. 8 %1,5 Pd- %4 Ag- TiO₂ (H₂ / N₂)



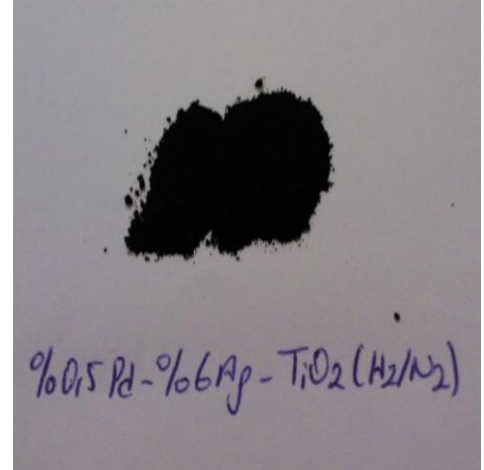
Şekil B. 9 %6 Ag- TiO₂



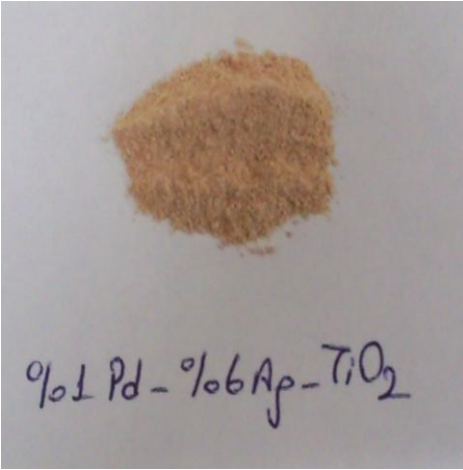
Şekil B. 10 %6 Ag- TiO₂ (H₂ / N₂)



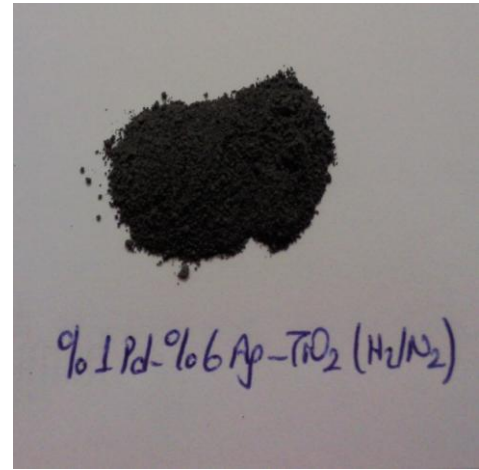
Şekil B. 11 %0,5 Pd- %6 Ag- TiO₂



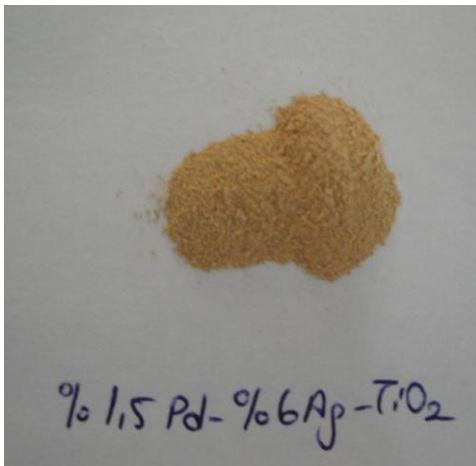
Şekil B. 12 %0,5 Pd- %6 Ag- TiO₂ (H₂ / N₂)



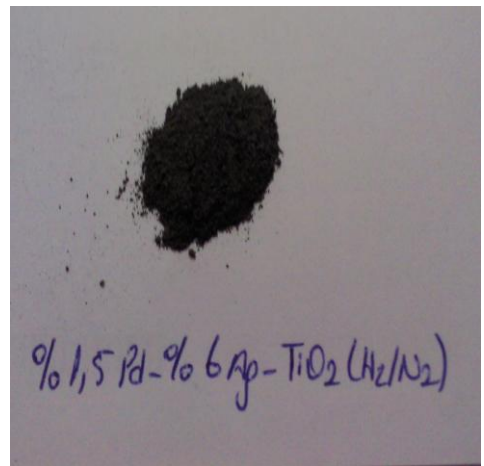
Şekil B. 13 %1 Pd- %6 Ag- TiO₂



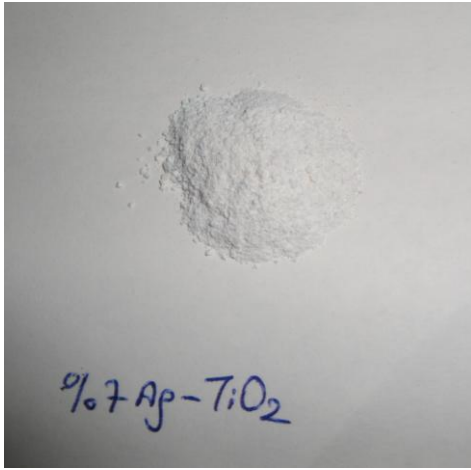
Şekil B. 14 %1 Pd- %6 Ag- TiO₂ (H₂ / N₂)



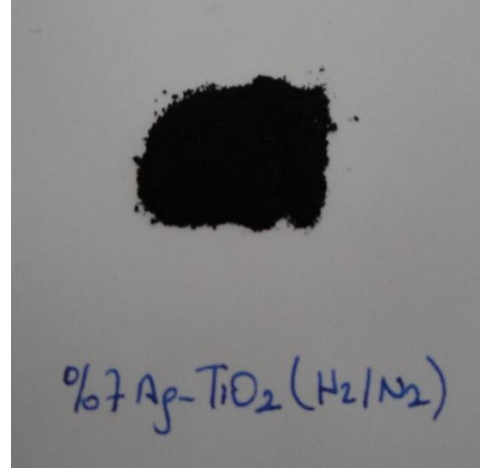
Şekil B. 15 %1,5 Pd- %6 Ag- TiO₂



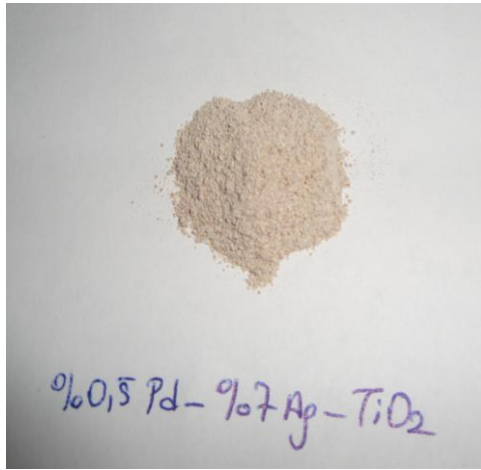
Şekil B. 16 %1,5 Pd- %6 Ag- TiO₂ (H₂ / N₂)



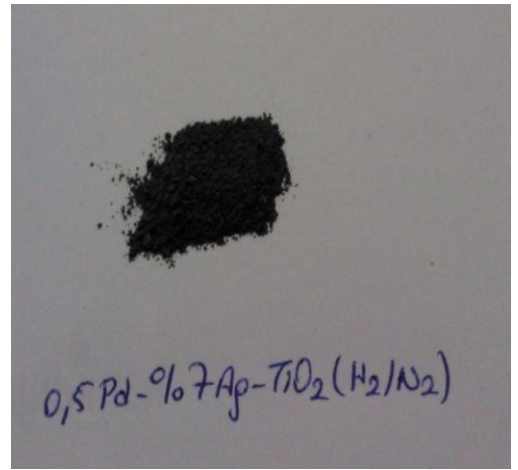
Şekil B. 17 %7 Ag- TiO_2



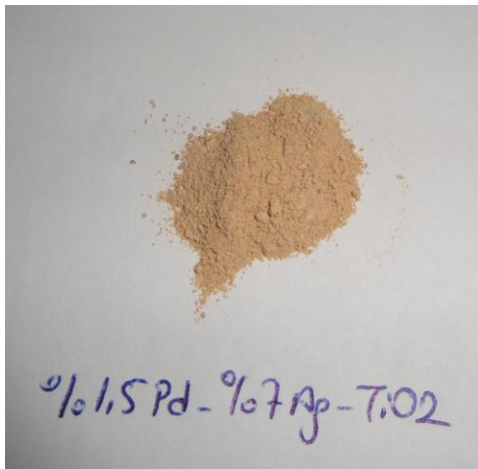
Şekil B. 18 %7 Ag- TiO_2 (H_2 / N_2)



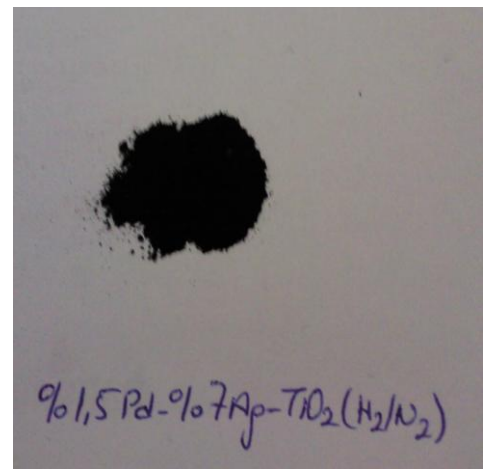
Şekil B. 19 %0,5 Pd- %7 Ag- TiO_2



Şekil B. 20 %0,5 Pd- %7 Ag- TiO_2 (H_2 / N_2)



Şekil B. 21 %1,5 Pd- %7 Ag- TiO_2



Şekil B. 22 %0,5 Pd- %7 Ag- TiO_2 (H_2 / N_2)

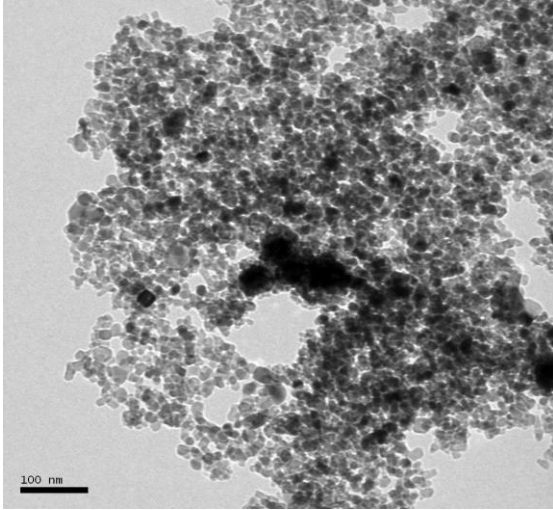


Şekil B. 23 %0,5 Au- PANI

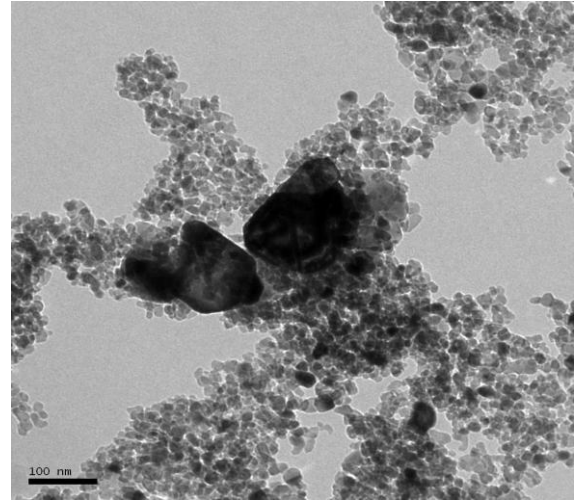


Şekil B. 24 %1 Au- PANI

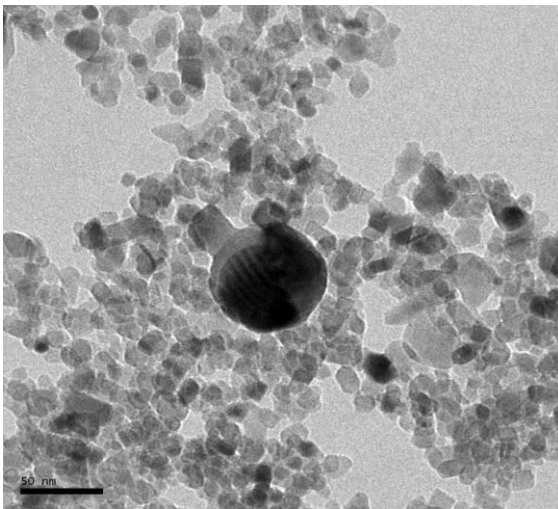
SENTEZLENEN KATALİZÖRLERİN DİĞER TEM GÖRÜNTÜLERİ



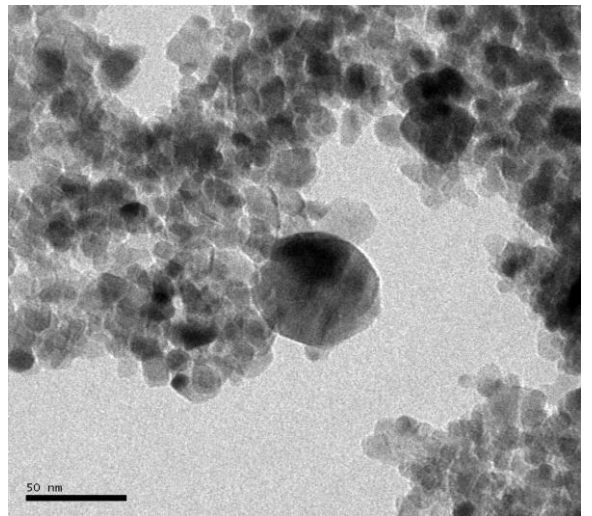
Şekil C. 1 %4 Ag- TiO₂ 100 nm



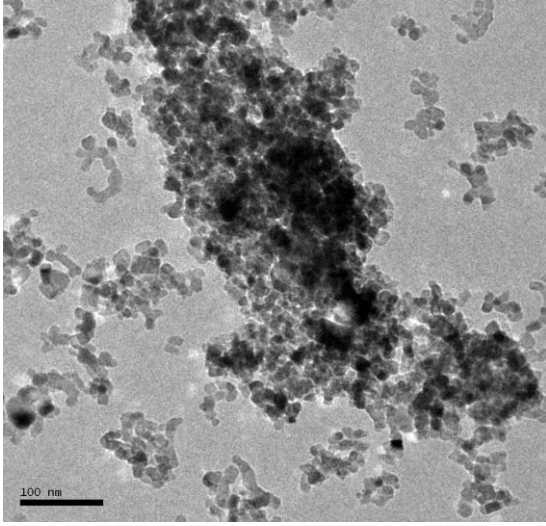
Şekil C. 2 %4 Ag- TiO₂ 100 nm



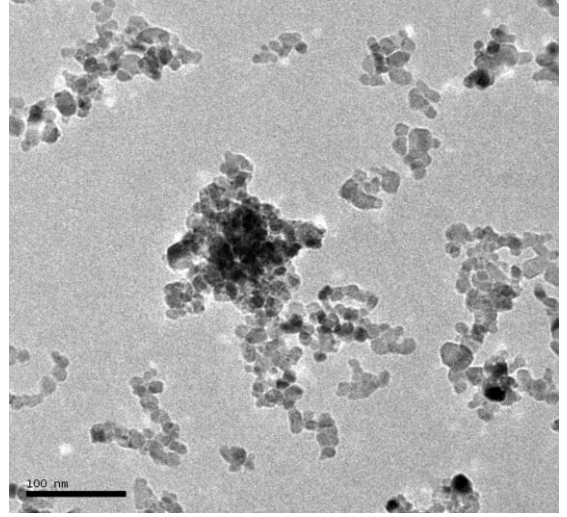
Şekil C. 3 %4 Ag- TiO₂ 50 nm



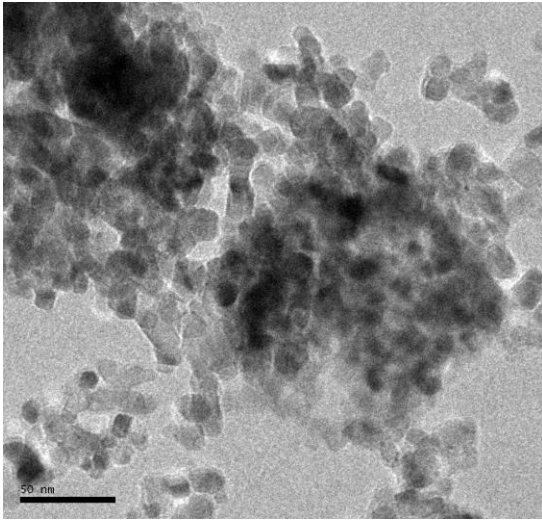
Şekil C. 4 %4 Ag- TiO₂ 50 nm



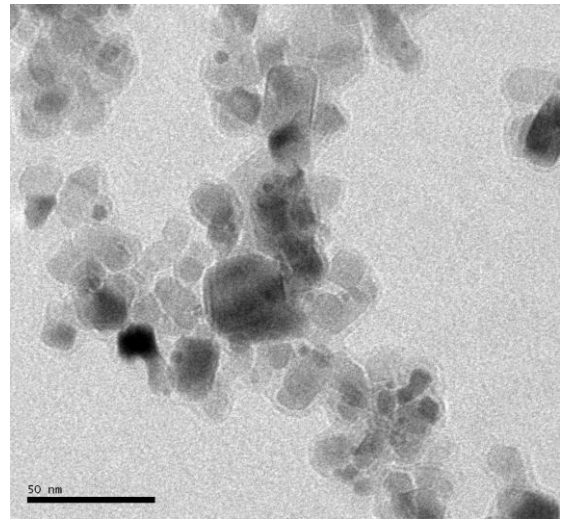
Şekil C.5 %1 Pd- %4 Ag- TiO₂ 100 nm



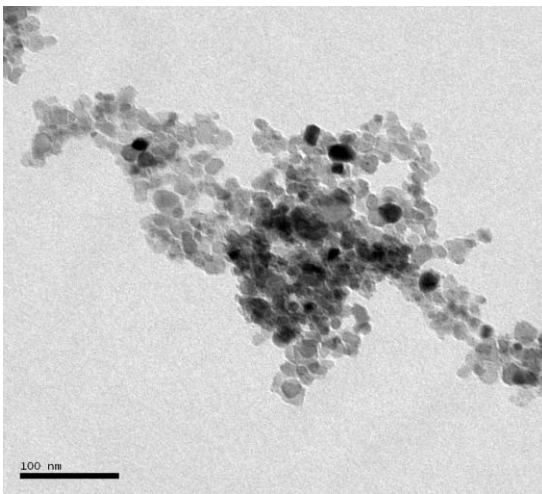
Şekil C. 6 %1 Pd- %4 Ag- TiO₂ 100 nm



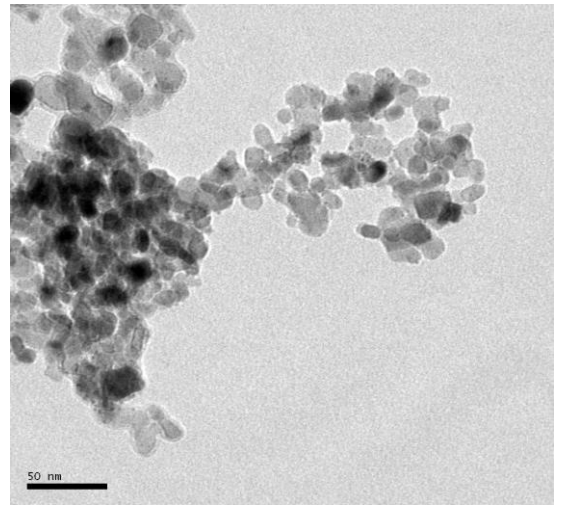
Şekil C. 7 %1 Pd- %4 Ag- TiO₂ 50 nm



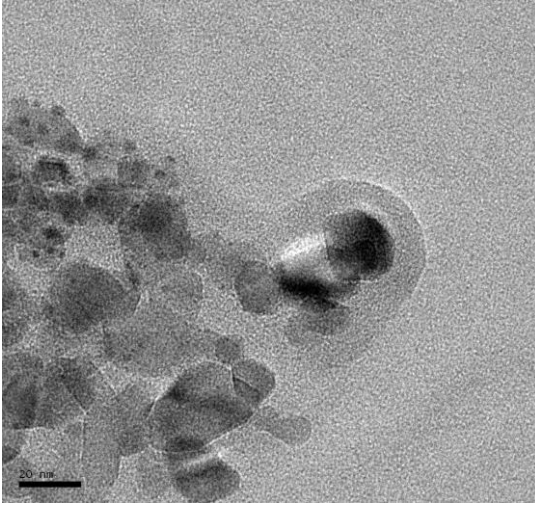
Şekil C. 8 %1 Pd- %4 Ag- TiO₂ 50 nm



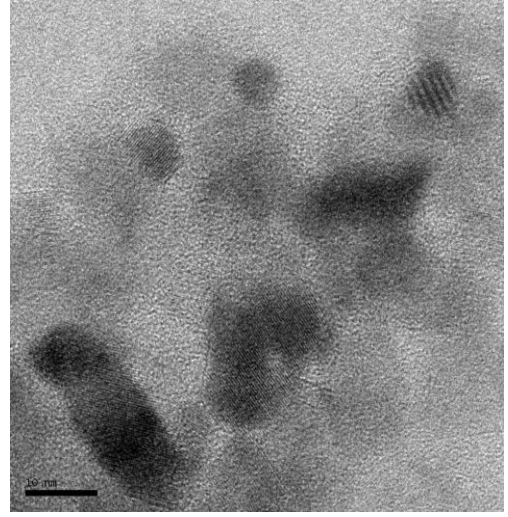
Şekil C. 9 %7 Ag- TiO₂ 100 nm



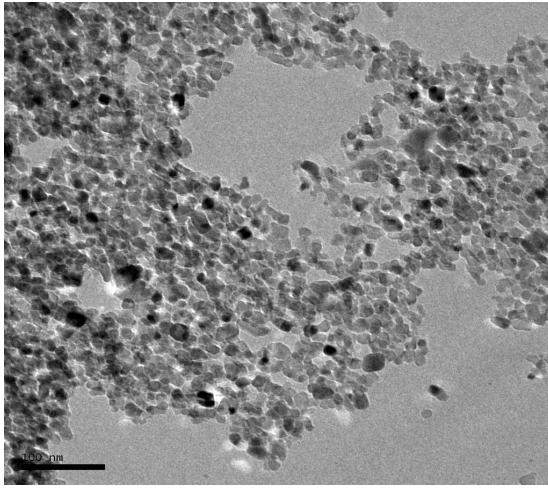
Şekil C. 10 %7 Ag- TiO₂ 50 nm



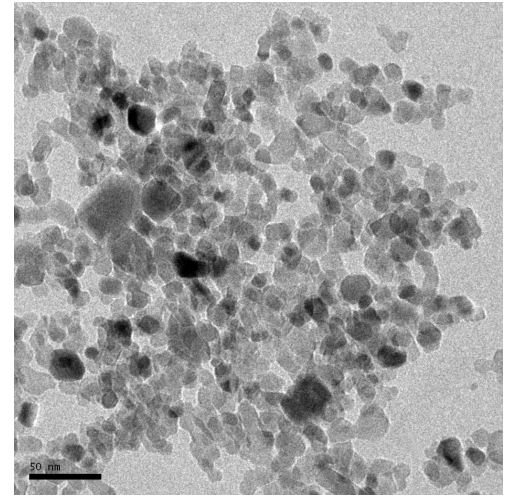
Şekil C. 11 %7 Ag- TiO₂ 20 nm



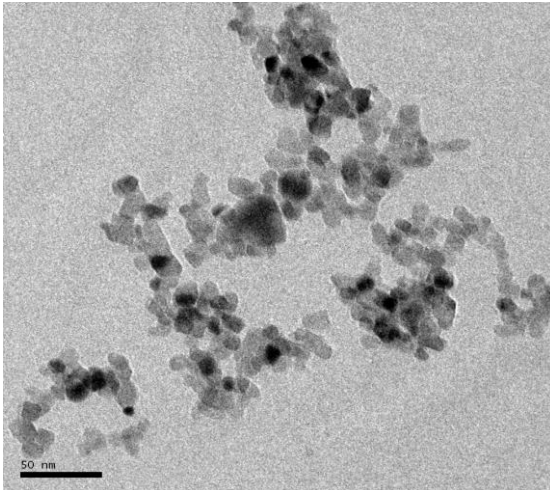
Şekil C. 12 %7 Ag- TiO₂ 10 nm



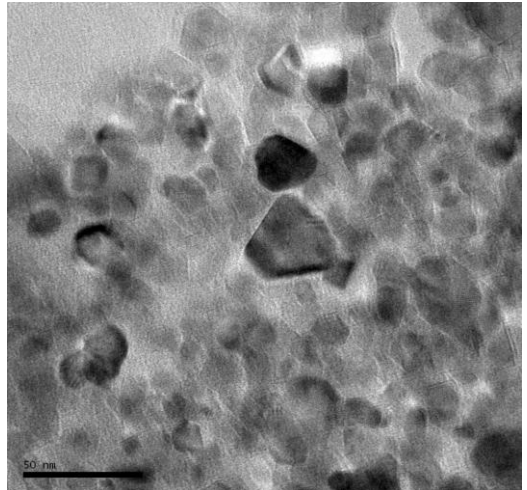
Şekil C. 13 %1 Pd- %7 Ag- TiO₂ 100 nm



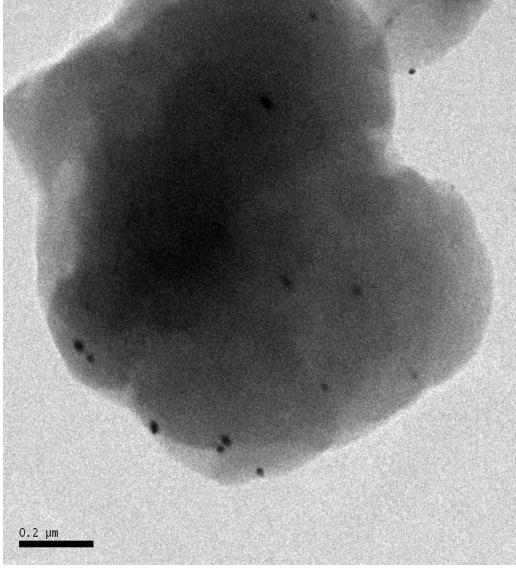
Şekil C. 14 %1 Pd- %7 Ag- TiO₂ 50 nm



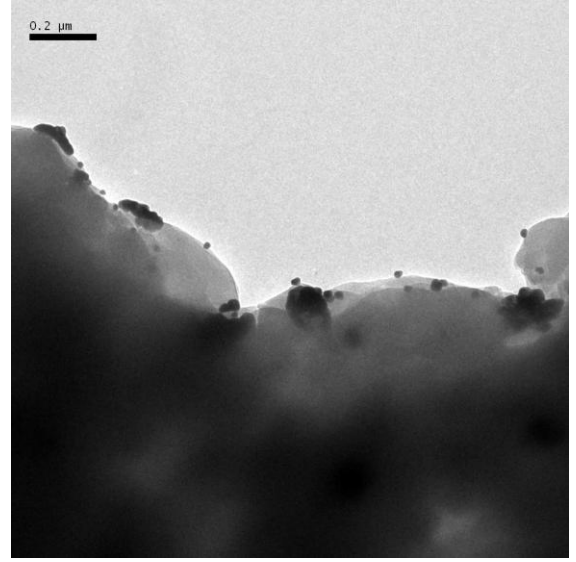
Şekil C. 15 %1 Pd- %7 Ag- TiO₂ 50 nm



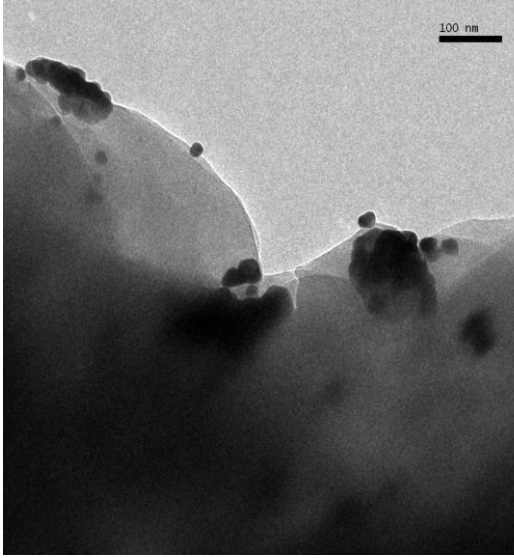
Şekil C. 16 %1 Pd- %7 Ag- TiO₂ 50 nm



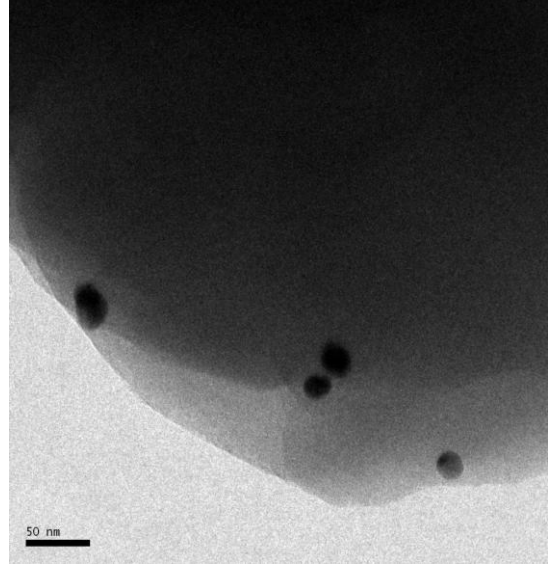
Şekil C. 17 %1 Au- PANI 0,2 μm



Şekil C. 18 %1 Au- PANI 0,2 μm



Şekil C. 19 %1 Au- PANI 100 nm



Şekil C. 20 %1 Au- PANI 50 nm

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Esra YILMAZ

Doğum Tarihi ve Yeri : 02.10.1984 / Malatya

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : esrayilmaz.ey@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Bölümü	Ege Üniversitesi	2008
Lise	Fen Bilimleri	Özel Çınar Lisesi	2002

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2008-2010	Yıldız Teknik Üniversitesi	Asistan Öğrenci
2007	Taha Giyim sanayi ve Ticaret A.Ş	Stajyer

YAYINLARI

Bildiri

1. **Yılmaz, E.**, Akçin, G., “Synthesis of Metal Oxide Assisted Metal Nanocatalyst”, International Science & Technology Conference, (2010).

Proje

1. **Yılmaz, E.**, Akçin, G., “Metal Oksit ve Polimer Destekli Nanokatalizörlerin Sentezi ve Analitik Uygulaması”, 2010-01-02-YL01, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi.