

752979

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEOLİT FİMLERİNİN OLUŞUMU VE ÖZELLİKLERİ

DOKTORA TEZİ

Uğursoy OLGUN

Enstitü Ana Bilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Vahdettin SEVİNÇ

ARALIK 2004

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEOLİT FİMLERİNİN OLUŞUMU VE ÖZELLİKLERİ

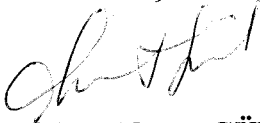
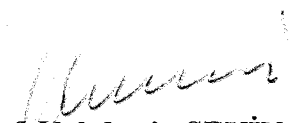
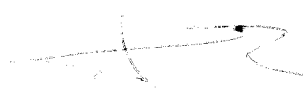
DOKTORA TEZİ



Uğursoy OLGUN

Enstitü Ana Bilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Vahdettin SEVİNÇ

Bu tez 29 / 12 / 2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Ahmet GÜL  **Prof. Vahdettin SEVİNÇ** 
Jüri Başkanı **Jüri Üyesi** **Jüri Üyesi**


Prof. Dr. Ali Osman AYDIN 
Jüri Üyesi **Jüri Üyesi**

TEŞEKKÜR

Doktora tezimin tüm aŐamalarında yardımcı olan, çalıŐmam süresince her türlü teŐvik ve fedakarlığı esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım çok değerli hocam ve danıŐmanım, Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Dekanı, sayın Prof. Vahdettin SEVİNÇ'e,

Doktoram süresince yardım ve ilgilerini esirgemeyen çok değerli hocalarım Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a, Prof. Dr. İ. Ayhan ŐENGİL'e,

Yüksek lisans sonrası akademik eğitim çalıŐmalarım ve doktoram sırasındaki araŐtırmalara sağladığı maddi ve manevi desteklerinden dolayı çok değerli hocam Prof. Dr. Dilhan M. KALYON'a,

Eğitim hayatımdaki unutulmaz katkı ve desteklerinden dolayı çok değerli hocalarım Prof. Dr. Francis T. JONES'a, Prof. Dr. Baki HAZER'e, Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŐ'a ve Prof. Dr. Erdal BAYRAMLI'ya,

Amerika Birleşik Devletleri'nde yüksek lisans bursu sağlayan Milli Eğitim Bakanlığı'na

Doktora çalıŐmam süresince desteklerini esirgemeyen aileme ve iÇ arkadaşlarıma,

daha uzun yıllar birlikte olmak dileği ile teŐekkürlerimi sunarım.

Uğursoy OLGUN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xv

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

ZEOLİTLER	11
2.1. Giriş	11
2.2. Zeolitlerin Kristal Yapısı	12
2.3. Zeolitlerin Sınıflandırılması	14
2.4. Zeolitlerin Özellikleri	14
2.4.1. Zeolitlerin kristal suyu dehidrasyonu	15
2.4.2. Zeolitlerin iyon değiştirici olarak kullanımı	15
2.4.3. Zeolitlerin faz dönüşümleri	16
2.4.4. Zeolitlerin reaksiyonları	16
2.5. Zeolitlerin Kullanım Alanları	17
2.6. Zeolit A'nın Kristalizasyonu	17

BÖLÜM 3.

ZEOLİT FİLMLER	19
3.1. Zeolit Filmlerin Hazırlanması	19

3.1.1. Çözeltilerden doğrudan kristalizasyon yöntemi	19
3.1.2. Prekursörlerin sekonder büyütülmesi yöntemi	21
3.1.3. Nano kolloidlerden kaplama yöntemi	22
3.2. Zeolit Filmlerin Kullanım Alanları	24
3.2.1. Ayırma membranları	24
3.2.2. Katalizör yüzeyleri	25
3.3. Zeolit Mikro Paternlerin Hazırlanması	27
BÖLÜM 4.	
KOLLOİDLER	30
4.1. Giriş	30
4.2. Kolloidlerin Sınıflandırılması	30
4.3. Kolloidlerde Kararlılık	31
4.4. Parçacıklar Arası Kuvvetler	32
4.5. Moleküler Adsorpsiyon	33
4.6. Kolloidlerde Kendiliğinden Yapılanma	36
BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE YÖNTEM	39
5.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler	39
5.2. Zeolit Filmlerin Hazırlanmasında Kullanılan Kaplar	40
5.3. Zeolit A'nın Hidrotermal Kristalizasyonu	41
5.4. Nano Kolloidlerin Hazırlanması	43
5.5. Kolloidlerden Mikropatren Filmlerin Hazırlanması	44
5.6. Hazırlanan Kolloidlerin Karakterizasyonu	45
5.7. Mikropatren Filmlerin Karakterizasyonu	45
5.8. Kullanılan Enstrümental Cihazlar	50
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL BULGULAR	51
6.1. Giriş	51
6.2. Mikropatren Zeolit A Filmlerin Hazırlanması	53
6.3. Mikropatren Klinoptilolit Filmlerin Hazırlanması	56

6.4. Mikropatern Nano Al Filmlerin Hazırlanması	59
6.5. Mikropatern Oluşumuna Etki Eden Faktörler	62
6.5.1. Parçacık boyutunun ve konsantrasyonun etkisi	62
6.5.2. Sedimentasyonun etkisi	67
6.5.3. Sıcaklığın etkisi	73
6.5.4. Substratın ve çözücünün etkisi	74
6.5.5. Reaktör şeklinin etkisi	77
6.6. Hızlı Mikropatern Hazırlama Yöntemleri	78
6.6.1. Mikrodalga ısıtma yöntemi	78
6.6.2. Hareketli kolloid yöntemi	80
6.7. Mikropatern Transferi	81
6.8. Çok Tabakalı Mikropaternler	82
6.9. Sıvı Ortamda Kendiliğinden Yapılanma	83
6.10. Kendiliğinden Yapılanma (Self Assembly)	84
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR	85
BÖLÜM 8.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER	93
KAYNAKLAR	94
Ek A. X-ışınları Toz Difraksiyonu Yöntemi Analiz Sonuçları	104
Ek B. FT-IR Spektroskopisi İnfrared Analiz Sonuçları	109
Ek C. UV Görünür Bölge Spektroskopisi Bulanıklık Ölçümleri	114
Ek D. UV Görünür Bölge Bulanıklık Ölçümleri Kalibrasyon Eğrileri	118
Ek E. UV Görünür Bölge Ölçümleri ile Belirlenen Sedimentasyon Eğrileri	123
Ek F. Kolloidlerin Çeşitli Kaplardan Yüzeğe Kaplanma Hızları	125
Ek G. Kolloidlerin Çeşitli Yöntemlerle Yüzeğe Kaplanma Hızları	130
Ek H. Hazırlanan Nano Toz Mikropaternlerin SEM Fotoğrafları	131
Ek I. Kristallerin Büyüme Teorisi	136
ÖZGEÇMİŞ.....	137

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

k	Boltzman sabiti
T	Sıcaklık
h	Plank sabiti
ν	Frekans (C/λ)
MEMS	Mikroelektromekanik Sistemler
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
F_A	Van der Waals çekim kuvveti
r	Parçacık yarıçapı
A_H	Hamaker sabiti
d	Parçacıklar arası uzaklık
F_R	Elektrostatik itme kuvveti
$(\epsilon\epsilon_0)$	Dielektrik sabiti
κ	Debye-Huckel parametresi
ξ	Parçacıklar üzerindeki zeta potansiyeli
F_T	Parçacık üzerine etki eden net kuvvet
q_p	Fizisorpsiyon ısısı
q_c	Kemisorpsiyon ısısı
E	Aktivasyon enerjisi
θ	Yüzeyin kaplanma oranı
x	Adsorplanan miktar
P	Basınç
F	Kapiler ıslatma kuvveti
F_D	Hidrodinamik kuvvet
J_w	Hidrodinamik akı
nano Al-INF	Nano alüminyum (80 nm., Inframat kaynaklı)
PDMS	Poli(dimetilsilioksan)

PE	Polietilen
PET	Poli(etilentereftalat)
POM	Poli(oksümetilen)
Naylon	Naylon 6,6
PTFE	Poli(tetrafloroetilen) (Teflon)
φ	Yoğunluk
PP	Polipropilen
HDPE	Yüksek yoğunluk polietilen
pH	$-\log[H^+]$
ϕ	Fenil grubu
TEM	Geçirimli elektron mikroskopu
FT-IR	Frouer Transform Infrared (Frouer Dönüşümlü Kızılötesi)
UV-VIS	Ultra Violet-Visible (Mor Ötesi-Görünür Bölge)
Z-A	Zeolit A
Z-K	Zeolit K (Klinoptilolit)
v	Kolloid çözeltisinin hareket hızı
C	Parçacık derişimi
N	Mikropatern filmdeki çizgi sayısı
N_i	Mikropatern ilk bölgedeki çizgi sayısı
N_o	Mikropatern orta bölgedeki çizgi sayısı
N_s	Mikropatern son bölgedeki çizgi sayısı
N'	Mikropatern birim yüzeyindeki çizgi sayısı, $N/(h \times l)$
h	Mikropatern genişliği (Mikro çizgilere dikey yükseklik)
l	Mikropatern çizgi uzunluğu
V	Hacim
dm	Kütle değişimi
γ	Yüzey gerilim katsayısı
γ_c	Kritik yüzey gerilimi
θ_{eq}	Denge konumundaki kapiler temas açısı
θ_t	t anındaki kapiler temas açısı
θ_c	Kritik kapiler temas açısı (atlama anındaki kapiler temas açısı)
f	Mikropatern oluşumundaki etkin kuvvet

f_{eq}	Denge konumundaki etkin kuvvet
f_c	Kritik noktadaki etkin kuvvet (atlama anındaki etkin kuvvet)
R	Çap
t	Zaman
X	Mikropatern çizgiler arasındaki uzaklık
ω	Mikropatern çizgi genişliği
LTA	Linde Türü Zeolit A (Linde Type A) kafes yapısı $[Na_{12}^+(H_2O)_{27}]_8[Al_{12}Si_{12}O_{48}]_8$
FAU	Faujasit (Faujasite) kafes yapısı $[(Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na_2^+)_{29}(H_2O)_{240}]_8[Al_{58}Si_{134}O_{384}]$
MFI	Silikalit ve ZSM-5 kafes yapısı $[Na_n^+(H_2O)_{16}][Al_nSi_{96-n}O_{192}]$, $n < 27$
ZSM-5	Yüksek Si içerikli sentetik moleküler elek (5 ° A gözenek çapı) $[Na_n^+(H_2O)_{16}][Al_nSi_{96-n}O_{192}]$, $n < 27$
TS-1	MFI kafes yapısına sahip sentetik zeolit U.S. Patent 4,410,501, (1983)

ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 2.1. Zeolit A'nın kristal yapısının gösterimi: a) Hekzagonlardan oluşan oktahedron yapı içerisinde zıt iyonların yerleştiği β kafesi (Bölge I), b) 8 üyeli halkadan oluşan ve zıt iyonun α kafesine (Bölge II) erişimini sağlayan pencere, c) α kafesini oluşturan birimlerin kübik yapısı 12
- Şekil 2.2. Zeolit A (Linde LTA) kristal yapısının birim hücre gösterimi 13
- Şekil 2.3. Zeolit A (Linde LTA) kristal yapısının x-ışınları toz difraksiyon paterni 13
- Şekil 2.4. Zeolit A kristallerinin SEM fotoğrafı ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 1,5 kullanılarak ve 80°C 'de 4 saat kristalizasyon ile hazırlanmıştır) 18
- Şekil 2.5. Zeolit A kristallerinin parçacık büyüklüğü dağılımına değişik süreli mikrodalga ısıtmanın etkisi (60°C 'de 3 saat kristalizasyon sonrasında) .. 18
- Şekil 3.1. Zeolit ince filmlerinin muhtemel oluşum mekanizması 20
- Şekil 3.2. Prekursör (aşırı kristalleri) tabakasının sekonder büyütülmesi ile Zeolit A filmlerinin oluşumu sırasında meydana gelen olaylar 21
- Şekil 3.3. Zeolit filmleri için önerilen kolloidlerden oluşum mekanizması 23
- Şekil 3.4. Zeolit parçacıkları içeren bir film içerisindeki üç çeşit gözenek yapısının şekilsel gösterimi: a) ulaşılabilen zeolit parçacıkları ile sonuçlanan çok küçük ve kalitesiz gözenek matriksi, b) zeolit kenarlarından sızmaya neden olan zeolit parçacığı etrafındaki çok geniş boş alan, c) zeolit parçacıklarına ulaşıp içinden zorunlu geçiş sağlayan tam ideal gözenek iskeleti. Bu üçüncü durumda zeolit kristalleri ve film malzemesi arasında iyi adhezyonun olması ayrıca gereklidir 25
- Şekil 3.5. Fotokatalitik aktivite mekanizması a) TiO_2 + akrilik film ve b) TiO_2 + Zeolit + akrilik film 26

Şekil 3.6. Zeolit yapıli mikro paternlerin üretim prosesi	27
Şekil 3.7. Litografi işleminde kullanılan krom camı maske ve üzerindeki μm boyutlu T şeklindeki patern	28
Şekil 3.8. Mikro reaktörlerin zeolit kaplanmasında kullanılan metotlar	29
Şekil 3.9. Mikro kanal yapıli AISI 316 paslanmaz çelik plakaların şekilsel gösterimi. a) Tek bir plakanın izometrik görüntüsü, b) birbirine yapıştırılmış iki plakanın önden görüntüsü, c) zeolit kaplı tek bir mikro kanal ve d) zeolit kaplamanın taramalı elektron mikroskopu görüntüsü	29
Şekil 4.1. Bir X_2 gaz molekülü ile M katı yüzeyinden oluşan model bir sistem için potansiyel enerji eğrisi. Kemisorpsiyon potansiyel enerji eğrileri (i) $\theta=0$ ve (ii) $\theta=0,8$ için verilmiştir. (iii) Eğrisi X_2 gaz moleküllerinin M yüzeyine fizisorpsiyonu sırasındaki potansiyel enerjilerini gösterir. q_p Fizisorpsiyon ısısı, q_c kemisorpsiyon ısısı ve E ise $\theta=0,8$ için aktivasyon enerjisidir	33
Şekil 4.2. Kemisorpsiyon olayında görülen tipik adsorpsiyon izotermi	35
Şekil 4.3. Model bir sistem için adsorpsiyon izobarı. Kesiksiz ABCD çizgisi ölçülen adsorpsiyon izobarını göstermektedir. ABB' çizgisi fizisorpsiyonun denge eğrisini göstermektedir ve C'CD kemisorpsiyonun denge eğrisidir	35
Şekil 4.4. Yüzey merkezli kübik simetriye sahip örnek bir koloidal kristal yapı	37
Şekil 4.5. Kapiler quadrapol ve hekzapol sistemlerden oluşan iki boyutlu (2D) sıralanma. Quadrapol ve hekzapol terimleri kapiler yük dağılımını göstermektedir	38
Şekil 4.6. Substrat yüzeyini ıslatabilen ince filmlerde küresel parçacıkların düzenlenmesi	38
Şekil 5.1. Mikropaternlerin hazırlanmasında kullanılan reaktör kaplar	40
Şekil 5.2. Zeolit A'nın hidrotermal kristalizasyonu işleminde kullanılan düzenek ..	41
Şekil 5.3. Kolloidlerden mikropatern film hazırlama işleminin şekilsel gösterimi ..	44
Şekil 5.4. Standart Zeolit A tozunun elektron mikroskopu görüntüsü ($10 \mu\text{m}$)	46
Şekil 5.5. Standart Zeolit A tozunun elektron mikroskopu görüntüsü ($1 \mu\text{m}$)	46

Şekil 5.6. Zeolit A kolloid kristallerinin elektron mikroskopu görüntüsü	47
Şekil 5.7. Hazırlanan Zeolit A-0 kolloidlerin elektron mikroskopu görüntüsü	47
Şekil 5.8. Hazırlanan Zeolit A-1 kolloidlerin elektron mikroskopu görüntüsü	48
Şekil 5.9. PDMS ile hazırlanan nano Al'un SEM görüntüsü (1 μm)	48
Şekil 5.10. PDMS ile hazırlanan nano Al tozunun SEM görüntüsü (100 nm)	49
Şekil 5.11. Nano alüminyum (nano Al-INF) tozunun TEM görüntüsü (60 nm)	49
Şekil 5.12. PDMS ile hazırlanan Nano alüminyum mikropatemi (200 μm)	50
Şekil 6.1. Zeolit A'nın cam üzerindeki kaplaması ($C_1=0,58$ mg/ml, $N=15$)	54
Şekil 6.2. Zeolit A'nın cam üzerindeki kaplaması ($C_2=0,29$ mg/ml, $N=26$)	54
Şekil 6.3. Zeolit A'nın cam üzerindeki kaplaması ($C_3=0,14$ mg/ml, $N=30$)	55
Şekil 6.4. Zeolit A'nın cam üzerindeki kaplaması ($C_4=0,07$ mg/ml, $N=0$)	55
Şekil 6.5. Klinoptilolit'in cam üzerindeki kaplaması ($C_1=0,79$ mg/ml, $N=7$)	57
Şekil 6.6. Klinoptilolit'in cam üzerindeki kaplaması ($C_2=0,39$ mg/ml, $N=12$)	57
Şekil 6.7. Klinoptilolit'in cam üzerindeki kaplaması ($C_3=0,19$ mg/ml, $N=17$)	58
Şekil 6.8. Klinoptilolit'in cam üzerindeki kaplaması ($C_4=0,10$ mg/ml, $N=0$)	58
Şekil 6.9. Nano alüminyum'un HDPE üzerine kaplanması ($C_1=1,31$ mg/ml, $N=1$)	60
Şekil 6.10. Nano alüminyum'un HDPE üzerine kaplanması ($C_2=0,65$ mg/ml, $N=5$)	60
Şekil 6.11. Nano alüminyum'un HDPE üzerine kaplanması ($C_3=0,32$ mg/ml, $N=7$)	61
Şekil 6.12. Nano Alüminyum'un HDPE üzerine kaplanması ($C_4=0,16$ mg/ml, $N=5$)	61
Şekil 6.13. Zeolit A-0'in cam üzerindeki kaplaması ($C_1=0,54$ mg/ml, $N=1$)	63
Şekil 6.14. Zeolit A-0'in cam üzerindeki kaplaması ($C_2=0,27$ mg/ml, $N=9$)	63
Şekil 6.15. Zeolit A-0'in cam üzerindeki kaplaması ($C_3=0,13$ mg/ml, $N=11$)	64
Şekil 6.16. Zeolit A-0'in cam üzerindeki kaplaması ($C_4=0,06$ mg/ml, $N=15$)	64
Şekil 6.17. Zeolit A-1'in cam üzerindeki kaplaması ($C_1=1,20$ mg/ml, $N=6$)	65
Şekil 6.18. Zeolit A-1'in cam üzerindeki kaplaması ($C_2=0,60$ mg/ml, $N=11$)	65
Şekil 6.19. Zeolit A-1'in cam üzerindeki kaplaması ($C_3=0,30$ mg/ml, $N=15$)	66
Şekil 6.20. Zeolit A-1'in cam üzerindeki kaplaması ($C_4=0,15$ mg/ml, $N=0$)	66
Şekil 6.21. Zeolit A-1'in cam üzerindeki kaplaması ($C_1=1,20$ mg/ml, $N_i=7$)	69

Şekil 6.22. Nano Alüminyum'un cam üzerindeki kaplaması ($C_1=1,31$ mg/ml, $N_i=9$)	69
Şekil 6.23. Zeolit A-1'in cam üzerindeki kaplaması ($C_1=1,20$ mg/ml, $N_o=12$)	70
Şekil 6.24. Nano alüminyum'un cam üzerindeki kaplaması ($C_1=1,31$ mg/ml, $N_o=13$)	70
Şekil 6.25. Zeolit A-1'in cam üzerindeki kaplaması ($C_1=1,20$ mg/ml, $N_s=11$)	71
Şekil 6.26. Nano Alüminyum'un cam üzerindeki kaplaması ($C_1=1,31$ mg/ml, $N_s=7$)	71
Şekil 6.27. Zeolit A'nın cam üzerindeki kaplaması ($C_1=0,58$ mg/ml, son bölge)	72
Şekil 6.28. Zeolit A'nın cam üzerindeki kaplaması ($C_2=0,29$ mg/ml, son bölge)	72
Şekil 6.29. Nano Al'un cam üzerindeki kaplaması ($T_1=20$ °C, $T_2=40$ °C)	73
Şekil 6.30. Klinoptilolit'in kuvars üzerindeki kaplaması ($C=0,59$ mg/ml, PP kap) .	75
Şekil 6.31. Klinoptilolit'in cam üzerindeki kaplaması ($C=0,59$ mg/ml, PP kap)	76
Şekil 6.32. Klinoptilolit'in çelik üzerindeki kaplaması ($C_1=0,59$ mg/ml, PP kap) ...	76
Şekil 6.33. Polistiren film yüzeyine aktarılarak üst üste getirilmiş Nano Al'un cam üzerindeki kaplaması	81
Şekil 6.34. Nano alüminyum'un çelik üzerindeki iki tabakalı kaplaması (Substrat 90° döndürülerek ikinci tabaka kaplama yapılmıştır)	82
Şekil 6.35. Nano alüminyum'un PDMS içerisinde ısıtılması sırasında ani yapılanma sonucu oluşan hegzagonal patern	83
Şekil 6.36. Nano parçacıklar için önerilen kendiliğinden yapılanma (self assembly) çeşitleri	84
Şekil 7.1. Mikropaternalerin oluşumunu açıklamak için önerilen mekanizma	88
Şekil 7.2. Hazırlanabilecek çeşitli mikropaternalerin şekil ve boyut dağılımları	89
Şekil 7.3. Nano parçacık yapılı kesikli mikropaternalerin şekilsel gösterimi	90
Şekil 7.4. Nano parçacık yapılı sürekli mikropaternalerin şekilsel gösterimi	91
Şekil 7.5. Nano parçacık yapılı üç boyutlu mikropaternalerin şekilsel gösterimi	92

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazı zeolitlerin bileşimleri, gözenek çapları ve bozunma sıcaklıkları	14
Tablo 6.1. Görüntülenen Z-A mikropaternalerdeki çizgi sayısının derişim ile değişimi	53
Tablo 6.2. Görüntülenen Z-K mikropaternalerdeki çizgi sayısının derişim ile değişimi	56
Tablo 6.3. Görüntülenen Al mikropaternalerdeki çizgi sayısının derişim ile değişimi	59
Tablo 6.4. Z-A-0 mikropaternalerdeki çizgi sayısının derişim ile değişimi	67
Tablo 6.5. Z-A-1 mikropaternalerdeki çizgi sayısının derişim ile değişimi	67
Tablo 6.6. Nano alüminyum mikro paternalerin çeşitli yüzeylerdeki özellikleri	74
Tablo 6.7. Mikrodalga ısıtma ile kolloidlerden mikropaternalerin hazırlanma şartları	79
Tablo 6.8. Mikrodalga ısıtma ile hazırlanan mikropaternalerin yapısal özellikleri	80
Tablo 6.9. Hareketli Al kollidi kullanılarak hazırlanan mikropaternalerin özellikleri	80

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Zeolit mikropatern, kendiliğinden yapılanma, ince film kaplama, kolloid, nano parçacık.

Zeolitler moleküler boyutlarda boşluklar ve kanal sistemleri taşıyan gözenekli kristal yapı malzemelerdir. Petrolün damıtılmasında ve petrokimyada katı asit katalizörü olarak yaygın kullanım alanları vardır. Membranlar, membran reaktörleri, ısı pompaları, katalizör kaplı reaktörler, kimyasal sensörler ve mikro elektronik cihaz parçaları gibi potansiyel kullanım alanlarının olması nedeniyle zeolit ince filmlerin hazırlanmasına yönelik çabalar giderek yoğunluk kazanmıştır. Çoğu zaman düzenli yapıya sahip filmler tercih edilmesine rağmen, günümüzde hazırlanabilen zeolit filmlerin çoğu gelişigüzel bir yapı göstermektedir. Son zamanlarda, düzenli ve sürekli zeolit A filmlerinin seramik destekler üzerinde hazırlanmasında aşılama dayalı büyütme yöntemi başarıyla uygulanmıştır. Bu yöntemde destek yüzey hidrotermal büyütme işleminden önce zeolit aş kristallerinden oluşan bir tabaka ile kaplanmaktadır.

Bu çalışmada, mikropatern zeolit filmlerin hazırlanmasını sağlayan yeni bir çeşit kendiliğinden yapılanma tekniği geliştirildi. Poli(dimetilsilioksan) ile kararlılık kazandırılmış nano zeolit ve alüminyum kolloidleri aseton içerisinde hazırlandı. Zeolit nano kristalleri çözücünün buharlaşması sırasında çeşitli katı destekler üzerinde kendiliğinden yapılanma sonucu düzenli mikropaternler oluşturdu. Aynı yarıçapa sahip dairesel tellerden oluşan paternler kapiler desteklerin, cam tüplerin ve beherlerin iç yüzeyinde hazırlandı. Bu kendiliğinden yapılanma tekniği kullanılarak iki boyutlu mikro kanallar ve karmaşık mikropaternler katı destekler üzerinde kolaylıkla üretilebilmektedir. Bu proses fotolitografik üretimde yer alan çok sayıdaki aşama ile paternin yüzeye aktarılması işlemi yerine geçmektedir. Bu yöntem metal, organik polimer, inorganik kristal ve seramik yapı kapilerlerin iç yüzeyinde patern hazırlamaya uygundur. Zeolit mikropaternlerin daha hızlı üretimi ise mikrodalga ısıtma kullanılarak veya kolloidlerin hareketi ile sağlandı. Kolloid parçacıkların yapılanması minyatür cihazların hazırlanması açısından umut vericidir.

FORMATION OF ZEOLITE FILMS AND THEIR PROPERTIES

SUMMARY

Keywords: Zeolite micropattern, self-assembly, thin film coating, colloid, nanoparticle.

Zeolites are crystalline porous solids with molecular-sized voids and channel systems. They are widely used in oil refining and petrochemistry as solid acid catalysts. Considerable efforts have been directed toward the preparation of zeolite thin films because of their potential application as membranes, membrane reactors, heat pumps, catalytic coating reactors, chemical sensors and components in microelectronic devices. Most of the zeolite films available today are randomly oriented even though a preferred orientation is often desirable. Recently, oriented continuous zeolite A films were successfully prepared on ceramic substrate with seeded-growth method in which a zeolite seed layer is deposited on the substrate prior to a hydrothermal treatment.

In this study, a novel type of self-assembly technique was developed for the preparation of micropattern zeolite films. Poly(dimethylsiloxane) stabilized colloids of zeolite and aluminum nanoparticles were prepared in acetone. Zeolite nanocrystals were self-assembled as organized micro patterns on various solid substrates during solvent evaporation. Circle shape wire patterns with uniform radius were built inside capillary substrates, glass vials and beakers. Two-dimensional microchannels and complex micropatterns can be easily fabricated on solid substrates using this self-assembly technique. This procedure replaces the multiple stages of photolithography and pattern registration involved in photolithographic fabrication. The method is also applicable to the patterning of metals, organic polymers, inorganic crystals, and ceramics on the inner walls of preformed capillaries. Faster production of zeolite micropatterns was also achieved by using microwave heating or by moving the colloid solutions. The assembly of colloidal particles holds promise for the miniaturization of many devices.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Zeolitler konusunda yapılan bilimsel çalışmalar oldukça eski bir tarihe sahip olmasına rağmen önemini asla kaybetmemiş, tersine gittikçe artan bir önem kazanmıştır. Bu durumun başlıca nedenleri; zeolitlerin malzeme olarak geniş bir çeşitlilik göstermesi, doğal ortamda bol miktarlarda bulunması, fizikokimyasal üstünlükleri ile sağladığı avantajlar ve farklı disiplinlerde geniş kullanım alanlarının bulunması gibi özelliklerdir. Bu çalışmada, zeolitlerin daha çok sentetik olarak kristallendirilmesi, ince filmlerinin hazırlanması ve çeşitli mikro paternlerinin üretimi konularındaki çalışmalar araştırılmıştır. Özellikle, Zeolit A türü ince filmlerin ve mikro paternlerin oluşumu kolloid kimyasındaki yeni “kendiliğinden yapılanma” (self-assembly) teknolojileri kapsamında incelenmiştir.

Zeolit A'nın sentez mekanizması ve sürekli üretim reaktöründeki kristalizasyon kinetiği daha önce detaylı olarak incelenmiştir [1]. Bir başka çalışmada Zeolit A kristallerinin yapısı ve sürekli üretim prosesi verilmiştir [2]. Zeolit kristallerinin ve bunların filmlerinin kullanım alanlarına göre farklı özelliklerde olması istenmektedir. Dolayısıyla son yıllarda bilimsel literatürde yer alan uygulamaya yönelik bazı çalışmalar üzerinde durmak ve bunlardan örnekler vermek yerinde olacaktır.

Örneğin, atık sulardan kirleticilerin giderilmesinde yüzeye bağlı fotokatalizör kullanımı gittikçe önem kazanmaktadır. TiO_2 fotokatalizörünün zeolit, cam, quartz ve aktif karbon gibi katı destekler üzerine bağlanmasına yönelik çok sayıda metot geliştirilmiştir [3].

Son zamanlarda alümina, çelik, seramik, silika, cam ve metal gibi çeşitli substratların üzerine zeolit filmlerin hazırlanmasına ilişkin bazı metotlar geliştirilmiştir. Bu tür zeolit filmler katalizör olarak ya da gaz ve sıvı ayırma işlemlerinde membran olarak geniş bir potansiyel kullanım alanına sahiptir. Nano

zeolitlerin bir destek yüzeyi üzerinde aşırı kristali olarak kullanılması ve çözüldükten sonra sekonder olarak büyütülmesi üzerinden 0,1-1,0 µm kalınlığında zeolit filmleri üretilmiştir. İnce nano zeolit filmlerin Pt ve cam karbon elektrot yüzeylerinde hazırlanmasında nano boyutlu zeolitlerin tabakalı kaplanması ve sekonder büyütme yöntemi kullanılmıştır [4]. Normal zeolit modifiye elektrotlara kıyasla nano zeolit film modifiye elektrotların yüksek zeolit/elektrot teması ve kısa cevap zamanı sağladığı gösterilmiştir.

Nano boyutlu silisyum tel ve noktalar üzerindeki araştırmalar her geçen gün yeni boyutlar kazanmaktadır ve bu tür malzemelerin homojen boyutlardaki sentezi için zeolit gözeneklerinden faydalanılmaktadır [5]. Silisyum yarı iletkenlerinin bu derece küçük boyutlardaki sentezi nano boyutlarda elektro-optik mekanizmaların ve cihazların gelişiminde önemli bir basamak olarak görülmektedir. Bir başka çalışmada ise gözenekli elmas filmlerinin hazırlanmasında zeolit substratlar üzerinde buhar fazdan nükleasyon yöntemi kullanılmıştır [6].

Zeolitler moleküler boyutta gözeneklere sahip olduğundan molekül ve gözenek çeperi arasında güçlü bir etkileşim ortaya çıkar. Bu etkileşimler film ve membran halindeki zeolitler üzerinde ilginç uygulamaların olmasına yol açmıştır. Özellikle LTA ve FAU türü zeolitler elektroanalitik performansı artırmak için kimyasal elektrotların yüzeyini modifiye etmek amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca reaktif gaz sensörlerinde seçiciliği artırmak için zeolit filmlerinden faydalanılmıştır [7].

Alüminyum klorür kullanılarak Zeolit A'nın hidrotermal yöntemle hazırlanması daha önce incelenmiştir [8]. Bunun yanında zeolit sentezinde yeni metodların geliştirilmesi konusunda da ilgi çekici bazı çalışmalar yapılmaktadır [9]. Bunun dışında, çelik yüzeylerin antibakteriyal özellik gösteren gümüş dolgulu Zeolit filmler ile kaplanması başarılı bir uygulama olarak ortaya konulmuştur [10].

Nano ve mikro yapı malzemelerin bir çok alanda potansiyel kullanım alanlarının olması nedeniyle son yıllarda kolloid parçacıklarının kontrollü olarak dizilmesi büyük ilgi toplamıştır. Substrat yüzeylerinde iki boyutlu kolloidal sıralanmanın sağlanması amacıyla, mikrolitografi, kendiliğinden düzenlenme (self-assembly) ve

elektroforetik kaplama gibi farklı teknikler geliştirilmiştir. Destek yüzeylerinde kolloid parçacıklarından kontrollü olarak oluşturulan bu tür kaplamalar çeşitli sensörlerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır.

Bir başka makalede camsı karbon elektrot yüzeylerinde zeolit filmlerin oluşumu elektroforetik yöntemle incelenmiştir [11]. Elektroforetik kaplama yüklü parçacıkların yüzeylere kaplanmasında kullanılan bir yöntem olup homojen kaplama, kontrollü kalınlık oluşumu ve sürekli işletim gibi avantajlara sahiptir. Zeolitler birbirleri ile bağlantılı olabilen çok sayıda gözenek ve kanal boşluklarının kristal yapı içerisinde oluşturduğu üç boyutlu sıralanmaları içeren alüminyum silikatlardır. Bu gözenek ve kanalların boyutu, yükü ve şekli bazı molekül ve iyonların seçici olarak giriş ve çıkışına izin verir.

Zeolitler nanometre boyutlu düzenli gözeneklere sahip mikro gözenekli kristallerdir. Zeolit gözeneklerinin yapısı kanallardan geçiş yapabilecek moleküllerin büyüklük ve şeklini sınırlamaktadır. Bu durum moleküler eleme özelliğinin ortaya çıkması demektir ve zeolitlerin kullanıldığı birçok reaksiyon ve ayırma işlemlerinde büyük önem taşır. Zeolitlerin özgün üç boyutlu iskelet yapısı ve yüksek iç yüzey alanı çok sayıdaki kimyasal reaksiyon için mükemmel bir katalizör ortamı oluşturur.

Zeolitler petrokimyasal malzemelerin üretiminde, farmakolojik ürünlerin sentezinde, kirlilik gidermede, membran reaktörlerinde, sensörlerde ve optoelektronik malzemelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda, zeolit yapılı mikro reaktörler ve membran mikro ayırıcılar üzerinde yapılan araştırmalar yoğunluk kazanmıştır. Zeolit yapılı mikro paternlerin fotolitografi yöntemiyle hazırlanması bu tür uygulamalar açısından büyük önem taşımaktadır [12]. Bu çalışmalar henüz oluşum aşamasında olan mikro kimyasal sistemler adlı yeni bir teknolojinin önemli bir parçası durumundadır. Diğer mikro cihazlar, mikro karıştırıcılar, mikro ısı değiştiriciler, mikro pompalar ve mikro sensörler bu teknolojinin önemli yapı taşlarını oluşturmaktadır. En sonunda bu birimlerin bir araya getirilmesi ile mikro analitik laboratuvarlar, taşınabilir üretim tesisleri ve minyatür yakıt pilleri oluşturulması hedeflenmektedir. Bu tür yeni teknolojiler gittikçe artan oranda

hareketlilik kazanan toplumun ihtiyaçlarına daha iyi cevap verecek niteliklere sahip olacaktır.

Zeolitler gaz veya sıvı fazda kirliliğe neden olan ağır metallerin ve bazı organik maddelerin giderilmesinde geniş kullanım alanlarına sahiptir. Çeşitli amaçlarla kullanılan benzen türevi maddelerin doğal ortamda birikmesini önlemek ve giderilmesini sağlamak için bozunmayı hızlandıran fotokatalizörler önerilmiştir. Yaygın olarak kullanılan TiO_2 fotokatalizörüne zeolit ilave edilmesinin benzenin bozunmasını artırdığı görülmüştür [13].

Zeolitlerin sentez işleminde reaktant kompozisyonu, kristalizasyon şartları ve çevresel faktörler kristallerin şeklini etkileyen önemli faktörler olarak bilinmektedir [14]. Örneğin, silikalitin büyüme hızı ve kristal morfolojisi sentez sırasında kullanılan karışımın kompozisyonuna büyük oranda bağıllık göstermiştir. Ayrıca hidrojel içerisindeki alkali miktarının artması, prizmatik kristallerin büyük ölçüde uzamasına yol açmıştır. Zeolit kaplamaların hazırlanmasında genellikle iki farklı metot kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi kaplamanın doğrudan oluşturulduğu tek aşamalı senteze dayalı metottur. Diğeri ise önceden yüzeye aş kristallerinin yerleştirilmesini ve daha sonra büyütülmesini içeren metottur. Bu metotlar kullanılarak, teflon, çelik ve gümüş substurat yüzeylerinde ZSM-5 filmlerinin oluşumu sağlanmıştır.

Hem öğütülmüş zeolit tozları hem de zeolit kolloidler aş kristali olarak kullanılmaktadır. Bu aş kristalleri çeşitli tekniklerle destek yüzeye sürülmekte ve homojen bir tabaka şeklinde yüzeye yayılmaktadır. Bu tür yüzeylerde seyreltik çözeltilerden hazırlanan zeolit membranlar genellikle (101) yüzeyi düzlem dışına doğru gelecek şekilde oryantasyona sahip olurlar fakat kristalizasyon sıcaklığı daha yüksektir (448 K). Yani zeolitler destek yüzeyinde c-eksenleri aş kristallerinin oluşturduğu tabakaya dik olacak biçimde şekillenirler.

İyonik yüzey aktif maddelerin potansiyometrik analizinde zeolit-polimer membranlardan yararlanılmıştır [15]. Bir başka çalışmada plazma metan dönüşüm işleminde zeolit A kullanılmıştır [16]. Zeolit filmlerin hazırlanmasında Langmuir–

Blodgett tekniği incelenmiş ve bununla ilgili bulgular ortaya konulmuştur [17]. Nano boyutlu zeolit filmler buhar hassasiyeti olan malzemelerin geliştirilmesinde önem kazanmaktadır [18].

Zeolit ince filmlerinin membranlar, membran reaktörleri, ısı pompaları, katalitik yüzeyli reaktörler, kimyasal sensörler ve mikroelektronik cihaz parçaları yapımında potansiyel kullanım alanlarının olması bu konuda yapılan çalışmalara yoğunluk kazandırmıştır. Zeolit filmlerinde kristallerin belirli bir oryantasyonu tercih edilmesine rağmen, çok sayıdaki film kristallerin rastgele ve düzensiz bir şekilde bir araya gelmesinden oluşan bir yapıya sahiptir.

Bununla beraber, son zamanlarda Zeolit A ve MFI filmlerinde kristallerin kontrollü dizilişi aşı kristallerinin kullanılması ile sağlanmıştır. Bu yöntemle hazırlanan MFI filmlerde kristaller c-ekseni substurat yüzeyine dik olacak şekildedir, oysa kristallerde yer alan düz kanal yapısı sadece b-ekseni yönündedir. Bu nedenle pratik uygulamalar açısından b-ekseni yönünde oryantasyona sahip MFI kristallerin yüzey filmleri büyük önem taşımaktadır ve bunların tek tabaka olarak metal yüzeylere kaplanması daha önce çalışılmıştır [19].

Son yıllarda, moleküler boyutlarda homojen gözenekler içeren ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı zeolit membranlar üzerindeki çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Zeolit parçacıklarının çoğunlukla substurat yüzeylerinde kristallenmesinin nedeni suyun buharlaşmasından kaynaklanan bölgesel aşırı doymuşluktur. Başka bir çalışmada, nano boyutlu Zeolit L'nin kolloidal süspansiyonu kullanılarak petri kabı üzerine seffaf filmlerin oluşumu sağlanmıştır. Alternatif bir metot olarak zeolit parçacıkları polimer içerisine iyice karışmış olarak üretilebilmektedir. Bu yöntemle hazırlanan membranlar içerisinde zeolit yüzeyleri polimer kaplı olacağından tam olarak kullanılamazlar. Dolayısıyla, kristallerden oluşan zeolit membranlar kompozit membranlara göre daha fazla etkinlik gösterirler.

Seramik kompozit filmlerin oluşumunda, parçacıklar arası kuvvetler ve sulu fazın kurutulma şartları seramik süspansiyonların reolojik davranışlarına etki eden önemli faktörlerdendir. Nano boyutlu zeolitlerin bir uygulaması olarak TS-1 zeolit

filmlerinin oluşumu ve bunların NO'nun fotokatalitik bozunmasında kullanımı incelenmiştir. Film oluşumu sırasında etkin olan parçacıklar arası kuvvetlerin belirlenebilmesi için ZSM-5 zeolit filmlerinin oluşumu suyun dışındaki hidrokarbon türü çözücüler kullanılarak da çalışılmıştır [20]. Sonuç olarak su ve formaldehit gibi polaritesi yüksek çözücüler (zeolitleri çok iyi dispers edebilen çözücüler) film oluşumunda oldukça olumlu sonuçlar verirken, daha az polar olan aseton kullanımında film oluşum kalitesi çok daha düşük olarak bulunmuştur. Ayrıca, film oluşumunu etkileyen diğer şartlar da optimize edilmiştir. Örneğin, film oluşumu için süspansiyonların optimum zeolit içeriği ağırlıkça % 0,1-0,2 ve optimum sıcaklık 80-100 °C olarak belirlenmiştir.

Zeolit türü malzemelerin film ve membran olarak hazırlanması ve bunların kullanım alanlarına ilişkin araştırmalar devam etmektedir [21]. Zeolit bir membranın ideal yapısı gözenekli metal veya seramik destek üzerine hatasız zeolit kristalinin ince bir kesitinin eklenmesi ile oluşturulabilir. Membran üzerinden maksimum akış zeolit tabakasının mümkün olduğunca ince olması ile sağlanır.

Çeşitli destek yüzeylerinde hazırlanan zeolit türü kaplamalar geniş kullanım alanlarına sahiptir. Dolayısıyla yeni ince film teknolojilerinin geliştirilmesinde zeolit kaplamaların daha düşük sıcaklıklarda hazırlanmasına yönelik çalışmalar ayrı bir önem taşımaktadır. Örneğin, 45 °C de kuartz ve çelik yüzeylerin ince Zeolit 4A tabakası ile kaplanması ile ilgili olumlu sonuçlar elde edilmiştir [22].

Nano boyutlu zeolit kristallerinin negatif yüklü 4-8 µm polistiren kürecikleri üzerine kaplanması incelenmiştir [23].

Mikro reaktörlerin ve ayırma sistemlerinin üretimine yönelik bir kaç teknoloji mevcuttur [24]. Bu konudaki en popüler teknik bilinen yarı iletkenlerin üretim yöntemidir. Bu metot diğer MEMS cihazlarının sisteme kolaylıkla eklenmesine imkan tanımaktadır. Bununla beraber, malzeme olarak silikon kullanımı ile sınırlıdır ve sadece iki boyutlu dizayn imkanı sağlar. Diğer bir proses olan litografi, elektrolitik kaplama (elektroplating) ve kalıp kullanımı (molding) yüksek boyut farkı olan mikro aşındırma işlemlerinde kullanılan yöntemlerdir. Bu işlemler karmaşık

teknikler ve cihazlar gerektirmektedir. Mikropatern oluşumunda kullanılan diğer önemli teknikler lazer kullanımına dayalı işleme ve “kalem” (dip pen) nanolitografidir.

Paslanmaz çelik üzerinde önceden hazırlanan 0,5 mm genişlikteki mikro kanalların ZSM-5 türü zeolit tabakası ile kaplanması incelenmiştir [25]. Hazırlanan örneklerin NO'in seçici katalitik indirgenmesinde etkin olarak kullanılabilmesi gösterilmiştir. Büyük boyutlu zeolit tek kristallerinin sentezindeki zorluklar nedeniyle, zeolit kristallerinin oluşturduğu ince filmler üzerindeki araştırmalar ilgi toplamıştır.

Homojen kristalizasyon yerine ZSM-5 türü kaplamaların oluşumunun sağlandığı sentez şartları daha önce belirlenmiştir. Bununla beraber, sadece substrat yüzeyinde değil sentez için kullanılan sıvı içerisinde de kristallenme eğiliminin olması ve oluşan kristallerin yüzeye çökerek tutunması bu yöntemle kontrollü film oluşumunu karmaşık hale getirmektedir. Sonuç olarak bu konudaki pratik uygulamalara yönelik daha etkin ve kullanılabilir film hazırlama tekniklerinin geliştirilmesi istenmektedir.

Kompozit matrislere KNaA ve NaX türü zeolitlerin karıştırılması ile elde edilen malzemeler cam substrat yüzeylerine kaplanarak azot adsorpsiyon özellikleri ölçülmüştür [26]. Zeolitin türü, matrisi oluşturan malzemelerin oranı ve sentez sonrası uygulanan işlemler kullanılarak hazırlanan filmin etkin gözenek boyutları kontrol edilebilmektedir. Gözenek boyutunun yanında mekanik ve termal dayanıklılık gibi film özellikleri seçici ayırma membranlarının ve sensör cihazlarının performansını etkileyen önemli faktörlerdir.

Destek olarak kullanılan malzemenin yapısı ve yüzey kimyası zeolit filmlerin oluşumunda önemli rol oynamaktadır. Zeolit kristallerinin çekirdeklenmesi, büyümesi ve destek yüzeye adhezyonu substrat yüzeyin özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Yaklaşık 20 nm boyutlu metal ve oksit tabakalarının etkisi, $-SiO_2$, $-OH$ ve $-COOH$ gibi yüzey fonksiyonel grupların etkisi, yaşlanma ve aşılamanın etkisi film oluşumu bakımından detaylı olarak incelenmiştir [27]. Ayrıca ZSM-5 tabakasının farklı tür gözeneksiz desteklere adhezyonu daha önce incelenmiştir. Sonuç olarak

gümüş ve çelik en kuvvetli adhezyon sağlarken poli(tetrafloroetilen) en kötü adhezyon özelliği göstermiştir.

Destek malzeme üzerine zeolit kaplanması sırasında önce çekirdekleşme olması gerekir. Destek yüzeyinde çekirdekleşme ile oluşan aşırı kristalleri, yüzeyin kimyasal özelliklerine göre değişim gösterir. Yüzeyde bulunan karbonik maddeler ve diğer kirleticiler (Cl gibi) zeolit nükleasyonu açısından bozucu etki gösterirler ve iyi film oluşumu için temizlenmeleri gereklidir. Yüzeydeki oksitler özellikle demir(III) oksit zeolit nükleasyonunu artırıcı etki göstermiştir. Aynı zamanda oksijen içeren -OH ve -COOH gibi grupların zeolit nükleasyonu için uygun merkezler oluşturduğu görülmüştür. Destek yüzeyin aşırı kristalleri ile kaplanması durumunda, doğrudan zeolitlerin büyümesi ile film oluşumu başlamıştır ve bu yöntem yüzeyin film oluşumuna etkisini azaltmıştır.

Destegin asit ile muamele edilmesi kirletici tabakanın yüzeyden temizlenmesinde faydalı olmaktadır. Ayrıca destek yüzeylerindeki mikron boyutlu çukurların artırılması film adhezyonunu artırmaktadır. Yüzeyin ince metal veya oksit tabakası ile kaplanması zeolit filmlerinin mikro yapısını doğrudan kontrol etmeye yarayan basit bir yöntemdir. Burada yüzeyde oluşacak nükleasyonun türü ve sayısı yüzey kimyasının değiştirilmesi ile kontrol edilmektedir. Yüzey aktif maddeler ile destek malzemesinin modifiye edilmesi önemli bir diğer yöntemdir. Destek yüzeyin önceden aşırı kristalleri ile kaplanması, film oluşumu sırasında destek yüzeylerin etkisini azaltan ve farklı yüzeylerin kullanımına imkan sağlayan önemli bir tekniktir. Bu yöntemde zeolit aşırı kristallerinin yüzeye etkin olarak tutunması gerekir ve bu da genellikle destek yüzeyinin önemli ölçüde modifiye edilmesini gerektirmektedir.

Daha önce de bahsedildiği gibi aşırı kristali kullanımına dayalı film oluşumu genellikle sürekli ve bazen de düzenli oryantasyon ile sonuçlanmaktadır. Bu yöntem düzlemsel yüzeylerde daha iyi sonuç vermektedir. Düzlemsel olmayan destek yüzeylerin kaplanması konusunda daha az sayıda çalışma yapılmıştır. Küresel substratların moleküler elek özelliği taşıyan zeolit ile kaplanmasında lazer kullanımına dayalı bir kaplama yöntemi kullanılmıştır [28].

Zeolit yapılı mikro paternlerin hazırlanması ve kullanımına ilişkin yeni çalışmalar önem kazanmıştır [29].

Düzenli zeolit A filmlerinin hazırlanmasında aşırı kristali kullanımı ve ikincil büyütme yöntemi literatürde başarılı uygulamaları olan bir yöntem olarak dikkat çekmektedir [30]. Bu metot ilk olarak 0,2 µm kalınlığında Zeolit L türü filmlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu yöntemde aşırı kristallerinden oluşan prekürsör tabakasının hazırlanması ve daha sonra sürekli film oluşturacak şekilde büyütülmesi kontrol edilmesi gereken iki önemli basamaktır. Bu noktada kararlı zeolit kolloidlerin hazırlanması ve bunların farklı substrat yüzeylerine aktarılması konusundaki son gelişmeler üzerinde durmak gerekir.

Sulu ortam içerisinde zeta potansiyelleri -43 mV ve $+40$ mV olan negatif ve pozitif yüklü Zeolit A kolloidleri hazırlanmış ve bu kristallerin zıt yüklü destek yüzeylere aktarılması sağlanmıştır. Substrat yüzeylerin modifikasyonu işleminde anyonik veya katyonik polimerlerden faydalanılmıştır. Kolloidlerin destek yüzeyindeki konvektif hareketine dayanan kaplama yöntemi de kullanılmaktadır. Örneğin, Exxon şirketindeki araştırmacılar polimer katkı maddesi ile modifiye edilmiş Zeolit süspansiyonlarının iki farklı yöntemle (daldırma ve dönme türü (dip ve spin) kaplama teknikleri ile) destek yüzeylere kaplanmasını incelemiştir.

Zeolitlerin hidrotermal metot kullanılarak sentezi [31] ve film oluşumunun yüksek yerçekimi ortamında incelenmesi [32] ile ilgili bulgular yayınlanmıştır. Zeolitlerin sentezi ve özellikleri konusunda oldukça zengin bir bilgi birikimi sağlayan bir kaynak da D.W. Breck tarafından hazırlanmıştır [33].

Bir başka çalışmada MFI Zeolit tabakasının aktif karbon üzerine kaplanması incelenmiştir [34]. Karbon destek üzerinde zeolit nükleasyon merkezleri sağlamak amacı ile karbon substrata montmorillonit ilavesi yapılmıştır.

Zeolitlerde iyon değişimi konusunda hazırlanan bir başka çalışmada ise zeolitlerin gözenek boyutu, iyon seçiciliği ve endüstriyel kullanım alanları verilmiştir [35].

Sıcaklık sensörü, gaz sensörü, spektrometre ve kalorimetre gibi cihazların nano boyutlarda yeniden dizaynı fonksiyonel ince film teknolojileri konusundaki araştırmaların önemini göstermektedir [36].

Literatürde zeolit filmlerin sentezi, karakterizasyonu ve özellikleri konusunda son yıllarda yayınlanan çok sayıda önemli çalışma yer almaktadır [37-50].

Ülkemizde de zeolitlerin önemi gerek bilimsel açıdan gerekse endüstriyel açıdan giderek artmaktadır. Bunun bir sonucu olarak da zeolitler konusunda hazırlanan tez çalışmalarının sayısında paralel bir artış gözlenmiştir [51-62].

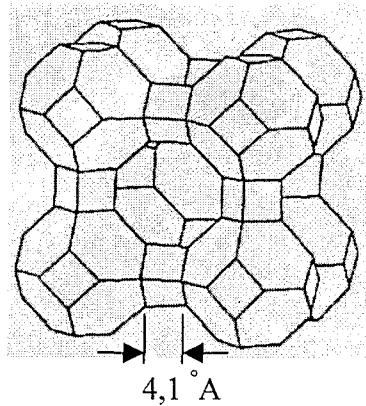
Zeolit filmler konusunda yukarıda bahsedilen yayınlara ek olarak son zamanlarda yayınlanan diğer bazı önemli araştırmalar örnek bilgi için referans olarak verilmiştir [63-78].

BÖLÜM 2. ZEOLİTLER

2.1. Giriş

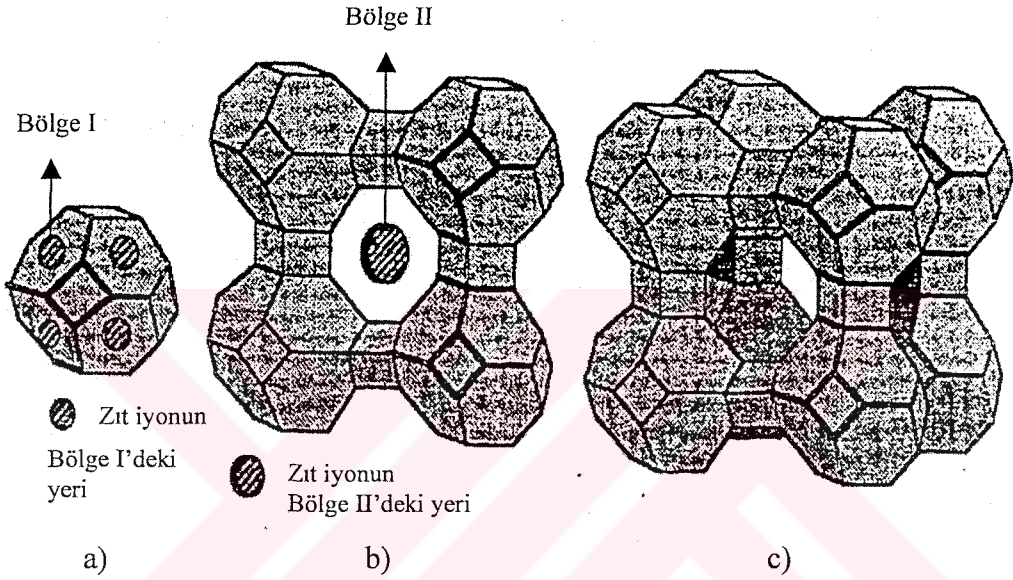
1756 yılında A.F. Cronstedt tarafından bulunan zeolitler, ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyu dışarıya verirken köpürürler ve bundan dolayı bu tür minerallere “kaynayan taş” anlamına gelen “zeolit” adı verilmiştir. Zeolitler alkali ve toprak alkali metal katyonları ile birlikte su molekülleri içeren alüminyum silikat kristalleridir. Alüminyum, silisyum ve oksijenden meydana gelen kristal iskeletinin en küçük yapı birimi $[\text{SiO}_4]^{4-}$ veya $[\text{AlO}_4]^{5-}$ dörtyüzlüdür. Kristal yapı içerisinde aşağıda gösterildiği gibi 2-8 Å arasında değişen boşluklar ve düzenli kanallar yer almaktadır. Zeolitler kimyasal yapıları, adsorpsiyon ve katalitik özellikleri nedeniyle günümüzde endüstriyel açıdan önemli bir yere sahiptir [1].

Zeolitler 350-400 °C’de birkaç saat ısıtılırsa, su gözeneklerden ayrılır. Kanallardan geçebilecek büyüklükteki moleküller kanal içerisine sızarak ve gözenek yüzeylerinde tutunurlar. Daha büyük moleküller ise zeolit yapıya giremeyerek dışarıda kalırlar. Bu olaya zeolitlerin moleküler eleme özelliği denir. Örneğin 4,3 Å çaplı pentan, 4,5 Å gözeneklere sahip CaA tipi sentetik zeolite girerken, 5 Å çaplı izopentan giremez. Zeolit A yapısının basit gösterimi aşağıdaki gibidir [2].



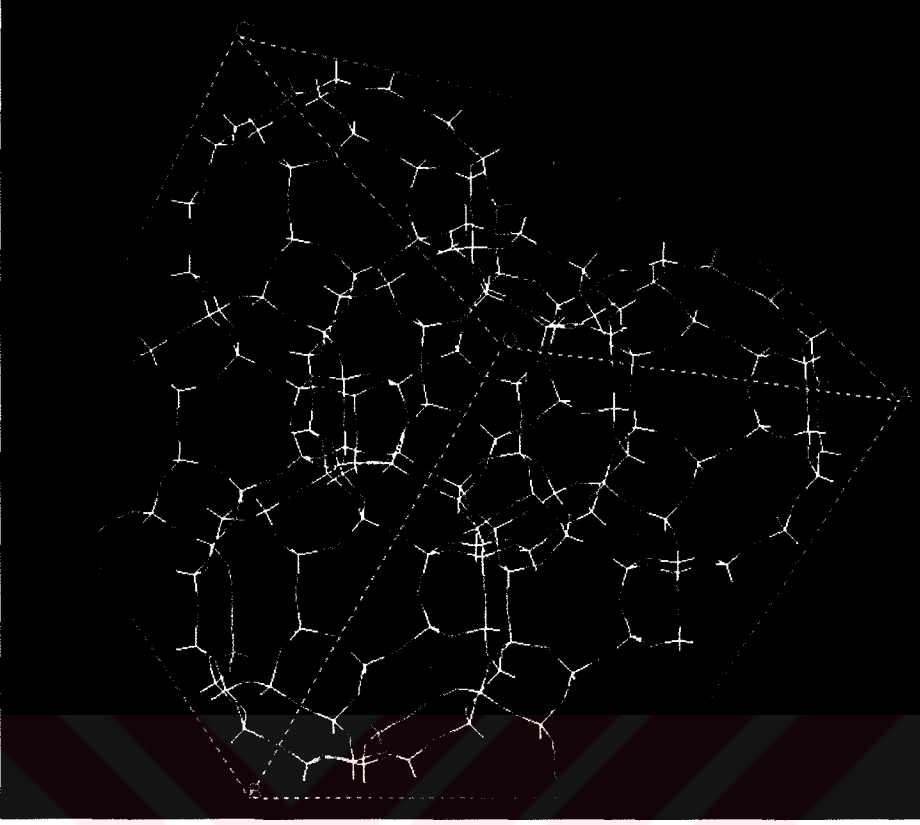
2.2. Zeolitlerin Kristal Yapısı

Genel olarak zeolitler $M_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ formülü ile gösterilirler. Burada x; genellikle iki yada daha büyük bir sayı, n; M katyonunun koordinasyon değeri ve y; zeolit boşlukları içerisinde bulunan su miktarıdır. Zeolit A'nın kristal yapısı aşağıda Şekil 2.1'de detaylı olarak verilmiştir [79].

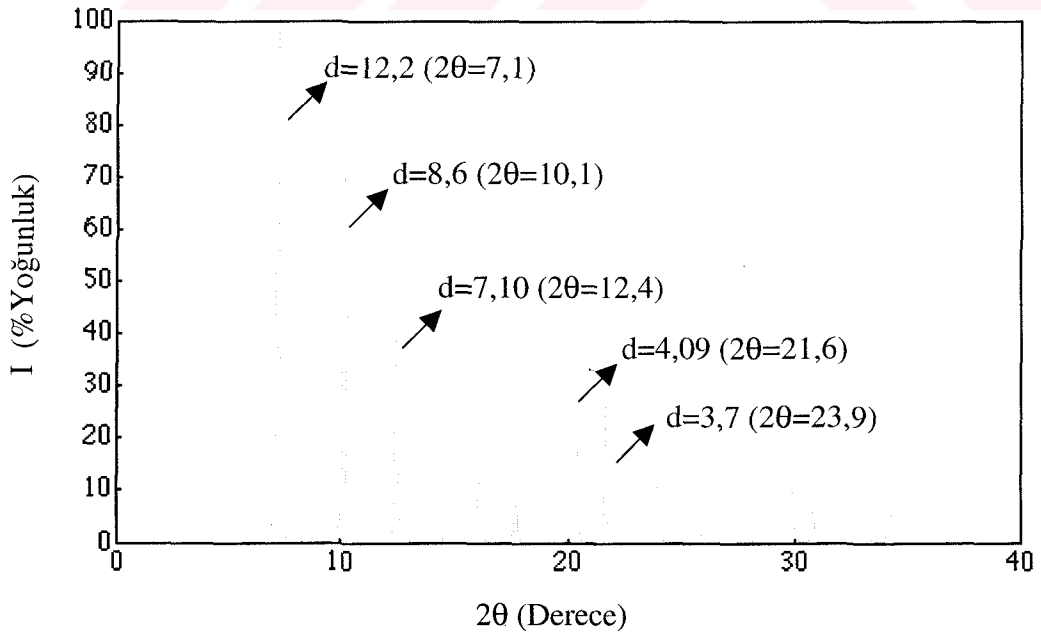


Şekil 2.1. Zeolit A'nın kristal yapısının gösterimi. a) Hekzagonlardan oluşan oktahedron yapı içerisinde zıt iyonların yerleştiği β kafesi (Bölge I). b) 8 üyeli halkadan oluşan ve zıt iyonun α kafesine (Bölge II) erişimini sağlayan pencere. c) α kafesini oluşturan birimlerin kübik yapısı [79]

Zeolit yapısı içerisindeki kanallar ve boşluklar ikincil yapı ünitelerinin birleşmeleri ile oluşurlar. Kristal yapıda yer alan kanal açıklıkları mevcut katyonun türüne, sıcaklığa ve yapısal oluşum şartlarına bağlı olarak farklı boyutlardadır. Pencere boyutları ise halkaları oluşturan atom sayısı ile orantılı olarak değişir. Zeolitlerin bu özellikleri moleküler elek olarak kullanılmalarını sağlar. Zeolit A kristallerinin en küçük yapısını temsil eden birim hücre gösterimi Şekil 2.2'de verilmiştir [80]. Şekilde Si atomları sarı, Al atomları mor ve O atomları kırmızı renkli olarak gösterilmiştir. Bu tür bir zeolit kristal yapısı için x-ışınları difraksiyon paterni Şekil 2.3'de gösterildiği gibidir [80].



Şekil 2.2. Zeolit A (Linde LTA) kristal yapısının birim hücre gösterimi [80]



Şekil 2.3. Zeolit A (Linde LTA) yapısının x-ışınları toz difraksiyon paterni [80]

2.3. Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitlerin gözenek boyutu kristal yapısına ve türüne göre belirli bir aralıkta değişim göstermektedir. Yaygın olan bazı zeolitler için birim hücre bileşimi, gözenek çapı ve ısı bozunma sıcaklıkları aşağıda Tablo 2.1’de gösterilmiştir [35].

Tablo 2.1. Bazı zeolitlerin bileşimleri, gözenek çapları ve bozunma sıcaklıkları [35]

Tip	Birim Hücre Bileşimi	Boşluk Hacmi (ml/ml)	Gözenek Çapı (Å)	Isıl Bozunma Sıc. (°C)	Si/Al Oranı
Zeolit A	$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$	0,47	4,2	700	1
Zeolit X	$\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}$	0,50	7,4	772	1,23
Zeolit Y	$\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$	0,48	7,4	793	2,43
Mordenit	$\text{Na}_8(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}$	0,28	6,7x7,0	1000	5,0
Zeolit ZSM-5	$(\text{Li,Na})_2(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_{3,2m}$	0,53	-	-	>10
Klinoptilolit	$\text{Na}_6(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}$	0,34	8(3,3x4,6) 10(3,0x7,6)	-	5
Silikalit-1	$\text{Si}_{96}\text{O}_{192}\text{F}_4(\text{TPA})_4$	-	5,4	-	∞

2.4. Zeolitlerin Özellikleri

Oldukça geniş bir uygulama alanı olan zeolitler spesifik kullanımlarını sağlayan, karakteristik kristal yapılarına ve özelliklere sahiptirler. Bu özellikler başlıca aşağıdaki şekilde sıralanabilir [33]:

1. Dehidrate olmuş kristaller içerisindeki düzgün moleküler boyutlu kanal sistemleri,
2. Katyon değişim özellikleri,
3. Gaz ve su buharı absorpsiyonu,
4. Katalik özellikleri,
5. Elektriksel iletkenlik,
6. Yüksek hidrasyon enerjisi, düşük yoğunluk ve boşluk hacmi.

2.4.1. Zeolitlerin kristal suyu dehidrasyonu

Zeolitlerin çoğu kristal yapılarında önemli bir değişme olmadan dehidrasyona uğratılabilir. Daha sonra sıvı ya da buhar fazdan tekrar su adsorpsiyonu ile yeniden hidrat kristallerine dönüşürler. Çok sayıda zeolit tamamen dehidrasyona uğradığı zaman geri dönüşü mümkün olmayan yapısal değişiklikler oluşur ve kristal yapının tamamen çökmesinden zarar görür. Zeolit mineralleri üzerinde yapılan ilk çalışmalar dehidrasyon olayı ve bunun optik özelliklere etkisi ile ilgilidir.

2.4.2. Zeolitlerin iyon değiştirici olarak kullanımı

Zeolitler bilindiği gibi yapılarındaki suyu tersinir olarak kaybetme ve kazanma, iyon değiştirme ve düzenli kanallar üzerinden moleküler eleme gibi önemli özelliklere sahiptir. Zeolit kristalleri daha önce de geniş olarak açıklandığı gibi metal katyonları ve su molekülleri ile dolu birbiri ile kanallarla bağlı boşluklar içermektedir. Bu boşluklara suyun ve uygun boyutlardaki çözünmüş iyonların serbestçe girip çıkması mümkündür.

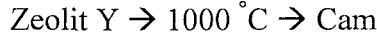
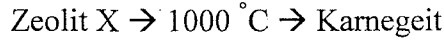
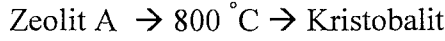
Zeolit kristallerinde Al atomunun kısmen Si atomları ile yer değiştirmiş olması yapıda bir yük dengesizliğine neden olur ve bu durum boşluklarda başka metal katyonlarının bulunmasını gerektirir. Örneğin, doğal zeolitlerde Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ve Ba^{2+} gibi katyonlar zeolit boşlukları içerisinde yer almaktadır. Zeolitlerin katyon değişim özellikleri aşağıdaki parametrelere bağlıdır [1, 33]:

- Zeolitin kristal yapısına yani türüne,
- Katyonun cinsine, boyutuna ve yüküne,
- Çözeltideki katyonun derişimine,
- Çözeltide katyonla birleşen anyonun türüne,
- Sıcaklık ve çözücüye.

Zeolit A'nın bazı iyonlarla yer değiştirmesi büyükten küçüğe göre $\text{Ag}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Rb}^+ > \text{Li} > \text{Cs}^+$ şeklindedir.

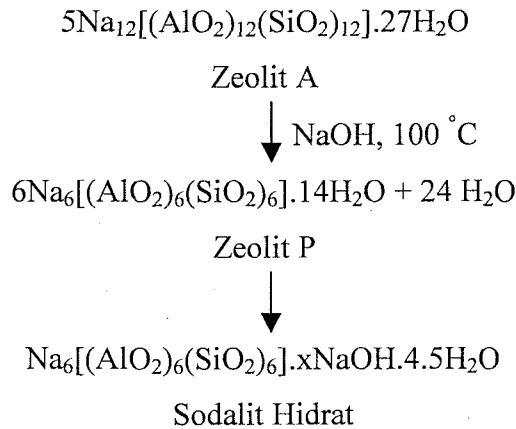
2.4.3. Zeolitlerin faz dönüşümleri

Doğal zeolit mineralleri ve sentetik olarak elde edilen zeolitler kristal yapılarına göre ısıya karşı farklı kararlılık davranışları gösterirler (Tablo 2.1). Artan sıcaklıkla beraber önce kristal yapıdaki boşlukları dolduran su molekülleri ortamdaki uzaklaşır ve gözenekli bir yapı meydana gelir. Isıtma işlemine daha yüksek sıcaklıklarda devam edilirse zeolit yapısının bozulması ile amorf bir katı meydana gelir veya faz dönüşümü ile farklı bir kristal yapı ortaya çıkar. Bu mekanizmaya örnek olarak aşağıda verilen termal dönüşüm reaksiyonları gösterilebilir [33].



2.4.4. Zeolitlerin reaksiyonları

Zeolit kristalleri çözelti ortamında asit ve bazlara karşı duyarlıdır ve ortamdaki iyon derişimine göre farklı reaksiyonlar verebilirler. Zeolit minerallerinde Si/Al oranı 1,5'den daha yüksek ise asidik ortamda genellikle bozularak hidrosilika çökeleği oluştururlar. Bu oranın 1,5'den daha düşük olduğu zeolit yapılar kuvvetli asidik ortamda ya jelleşirler ya da jel oluşturmaksızın çözünebilir silikaya ayrılırlar. Zeolit A kristalleri HCl içinde bozularak jel oluşturur. Mordenit gibi bazı türler ise asitlere karşı dirençlidir. Zeolit A seyreltik NaOH ortamında sıcakta bekletildiği zaman Zeolit P'ye dönüşür ve aşağıda verilen reaksiyolar gerçekleşir [33].



2.5. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitler geniş kullanım alanlarına sahiptir. Başlıca kullanım alanları kirlilik kontrolü, enerji, tarım ve hayvancılık, madencilik, kimya ve metalurji gibi farklı endüstri kollarını içine almaktadır. Zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları aşağıda verilmiştir [51-62]:

1. Kirlilik kontrolü: Radyoaktif atıkların temizlenmesi, atık suların, baca gazlarının, petrol sızıntılarının, çöp alanlarının, su ve havanın temizlenmesi önemli kullanım alanlarını oluşturmaktadır,
2. Enerji üretimi: Kömürden enerji elde edilmesi, doğal gazın saflaştırılması, güneş enerjisinden faydalanma, petrol ürünlerinin üretimi bu kapsamda düşünülmektedir,
3. Tarım ve hayvancılık: Gübreleme, tarımsal ilaçlama, besicilik ve kirlilik kontrolü gibi farklı kullanımları mevcuttur,
4. Madencilik, kimya ve metalürji endüstrilerinde kullanılmaktadır,
5. Kağıt, inşaat, deterjan ve sağlık sektörlerinde geniş uygulamaları bulunmaktadır.

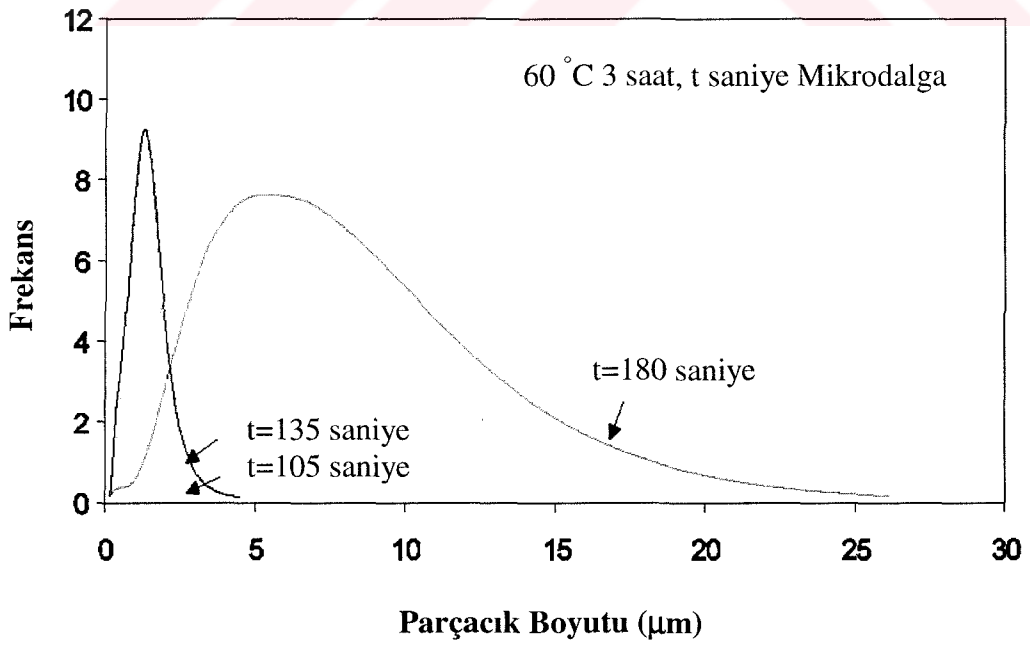
2.6. Zeolit A'nın Kristalizasyonu

Zeolit A'nın sentezinde kullanılan çok sayıda yöntem bulunmaktadır. Zeolit A'nın sentez mekanizması daha önceden yapılan çalışmalar ile ortaya konulmuştur [1]. Zeolit A kristallerinin sürekli proses reaktörü ile üretimi ve kristalizasyon kinetiği ile ilgili çeşitli çalışmalar da mevcuttur [1,2]. Trietanolamin ilavesi ile Na-Zeolit A'nın sentezi A. Sacco Jr. ve arkadaşları tarafından 1989 yılında yayınlanmış ve trietanolaminin kristallerin büyüklüğünü artırıcı etki yaptığı gösterilmiştir [1]. Denge konumunda kristallerin büyümesi yüzey enerjisini azaltacak yönde gerçekleşir (Ek I).

Zeolit kristallerinin üretiminde mikrodalga ısıtma işlemine dayalı çalışmalar bulunmaktadır [81,82]. Bu tür bir yöntemin kristallerin çok daha kısa sürelerde büyütülmesi için oldukça elverişli olduğu görülmektedir. Şekil 2.4'de 4 saatlik bir kristalizasyon ile 80 °C'de üretilen kristaller görülmektedir. Şekil 2.5'de ise kristal büyüklüğüne 105, 135 ve 180 saniyelik mikrodalga enerjinin etkisi verilmiştir [82].



Şekil 2.4. Zeolit A kristallerinin SEM fotoğrafı ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 1,5 kullanılarak ve 80°C 'de 4 saat kristalizasyon ile hazırlanmıştır) [82]



Şekil 2.5. Zeolit A kristallerinin parçacık büyüklüğü dağılımına değişik süreli mikrodalga ısıtmanın etkisi (60°C 'de 3 saat kristalizasyon sonrasında) [82]

BÖLÜM 3. ZEOLİT FİMLER

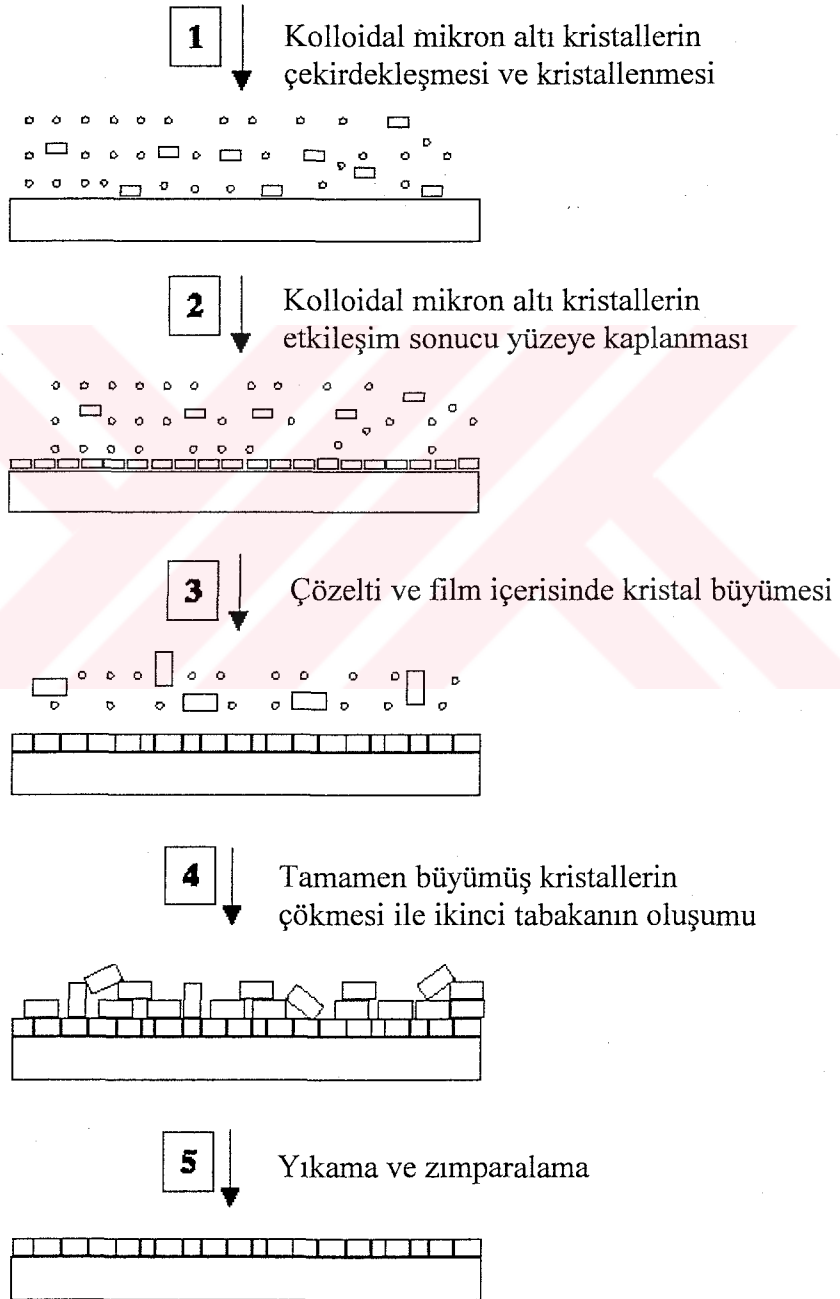
3.1. Zeolit Filmlerin Hazırlanması

3.1.1. Çözeltiden doğrudan kristalizasyon yöntemi

Çözeltilerden doğrudan kristalizasyon yöntemi ile zeolit filmlerin hazırlanması tek aşamalı bir proses olması bakımından önemlidir. Filmin oluşturulacağı substurat üzerinde kristallerin nükleasyonu ve daha sonra da büyütülmesi esasına dayanmaktadır. Kaplanacak substurat kristalizasyon çözeltisi içerisine dikey veya yatay olarak yerleştirilmektedir. Bu yöntemde genellikle polikristalin filmler elde edilmektedir ve film içerisinde kristallerin belirli bir oryantasyonu ve düzeni yoktur. Bu metodun başka bir dezavantajı da kristalizasyon işleminin sadece yüzeyde değil çözelti içerisinde de paralel olarak meydana gelmesidir. Dolayısıyla nükleasyon işlemi kontrol edilmesi daha zor ve karmaşık bir mekanizma üzerinden gerçekleşir.

Zeolit MFI kristallerinin sadece b-ekseni yönünde düz boşluklar içermesi nedeniyle, bu tür zeolit filmlerinin b-ekseni oryantasyonuna sahip olması istenmektedir [19]. Bu konuda yapılan bir çalışmada zeolitlerin çözeltiden belirli bir düzenle büyütülmesine ilişkin mekanizma ortaya konulmuştur (Şekil 3.1). Tek tabakalı ince film oluşum süreci beş basamak altında incelenmektedir. İlk basamak çözelti içerisindeki çok küçük nano taneciklerin bir araya gelmesi ve kümeleşmesi ile nano kolloidal mikron altı ($<0,5 \mu\text{m}$) kristallerin oluşmasıdır. İkinci aşama substurat yüzeyine yakın kolloidlerin elektrostatik ve Van der Waals kuvvetleri etkisi ile yüzeye yapışmasını ve kısmen sürekli bir tabaka oluşturmasını kapsar. Burada mikron altı MFI kristalleri disk plaka (a-c düzlemi en geniş yüzey) şeklinde olduğu için en kararlı durum b-oryantasyonu ile sağlanmaktadır. Bu düzen kristal ve substurat yüzeyi arasında tercih edilen etkileşimin maksimum olmasını sağlamaktadır. Üçüncü aşama hem yüzeydeki

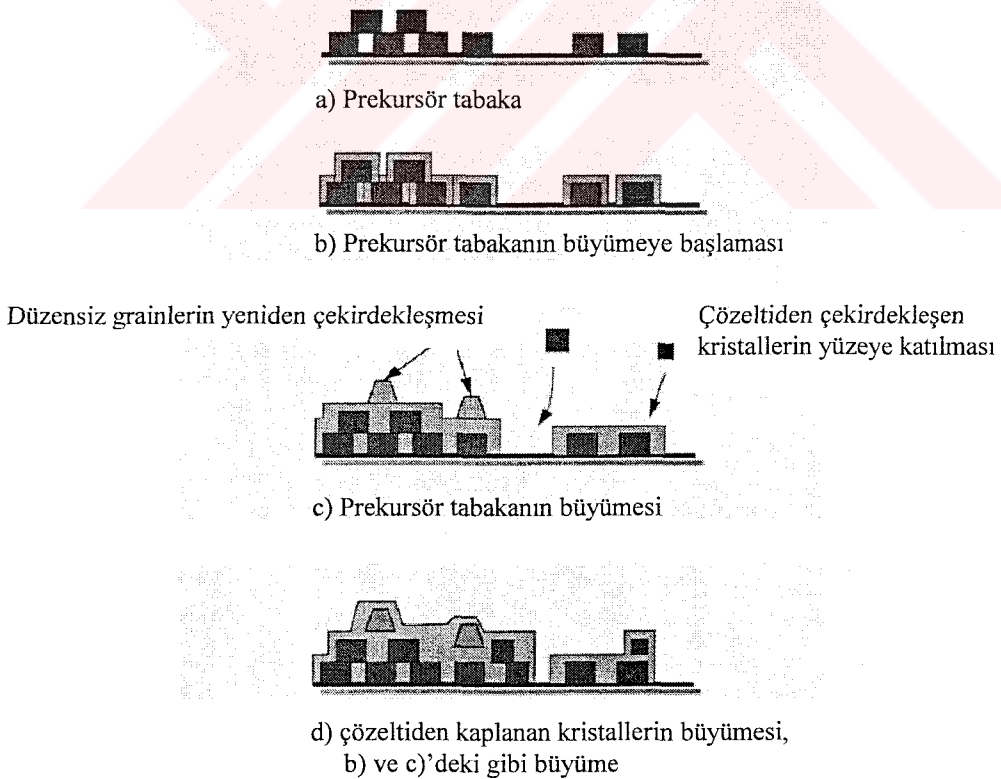
hem de çözeltideki kristallerin büyümesini içermektedir. Yüzeysel sınırlı bir alana sahip olduğundan kısa sürede sürekli bir film tabakası ile kaplanmış olur. Çözeltideki kristaller daha fazla büyümeye devam eder ($>1\mu\text{m}$) ve dördüncü aşamada yerçekimi etkisi ile çökmeye başlar. Yüzeğe çöken kristaller daha zayıf bağlı ikinci bir tabakanın oluşumu ile sonuçlanır. Beşinci ve son aşama, üst tabakaların yıkama ve silme ile yüzeyden uzaklaştırılmasını içermektedir.



Şekil 3.1. Zeolit ince filmlerinin muhtemel oluşum mekanizması [19]

3.1.2. Prekursörlerin sekonder büyütülmesi yöntemi

Zeolitlerin çözültiden substurat yüzeyine kaplanmasında yüzey herhangi bir aşırı kristali içermiyorsa, substuratın yapısı ve daha önceden ne tür bir ön işlem gördüğü önem kazanır. Bu durumda zeolitlerin ya doğrudan yüzeyde nükleasyonu gerçekleşir ya da nükleasyon önce çözültide meydana gelir ve oluşan ufak kristaller daha sonra yüzeye yapışır. Yüzeye tutunan bu kristal tanecikleri zamanla büyümeye devam eder ve sürekli bir film tabakası halini alır. Herhangi bir aşırı tabakasının yüzeyde bulunması halinde ise bu kristallerin doğrudan büyümesi ve bunların üzerinde yeni nükleasyon merkezlerinin meydana gelmesi görülür. Aşırı kristalleri arasındaki boşluklarda da yeni nükleasyonların oluşumu muhtemeldir. Sekonder büyütme işlemi sonucunda ulaşılan yüzey kaplama oranı, hem aşırı kristallerinin tek başına yüzey kaplama oranından hem de çözültiden doğrudan büyütme ile ulaşılan kaplama oranından daha büyüktür. Böyle bir sekonder büyütme yönteminde zeolit ince filmlerinin oluşum mekanizması özet olarak Şekil 3.2’de verilmiştir [30].



Şekil 3.2. Prekursör (aşırı kristalleri) tabakasının sekonder büyütülmesi ile Zeolit A filmlerinin oluşumu sırasında meydana gelen olaylar [30]

3.1.3. Nano kolloidlerden kaplama yöntemi

Nano kolloidlerin film oluşumunda kullanımı yeni bir metot olarak dikkat çekmektedir ve bu konuda şu ana kadar az sayıda çalışma yapılmıştır. Bu yöntemin zeolit filmlerin hazırlanmasında kullanımı ZSM-5 türü zeolit için incelenmiş ve elde edilen bulgulara göre Şekil 3.3'de verilen oluşum mekanizması önerilmiştir [20]. Bu mekanizma aşağıda verilen bölümleri içermektedir.

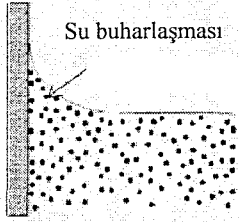
a) Nano boyutlu zeolit parçacıkların dispersiyonu: Zeolit parçacıkları polar bir çözücü içerisinde kolaylıkla yayılarak kolloidal bir sistem oluştururlar. Bu durumda itme kuvveti veya termal enerji (kT) nano parçacıklar arasındaki çekim enerjisinden çok daha fazladır (Şekil 3.3.a). Bununla beraber, zeolit parçacıkları mikron boyutlara büyüdüğü zaman, artan yerçekimi etkisi ile çökmeye ve üç boyutlu olarak kümeleşmeye başlar. Bu aşamada çözücünden ileri gelen yüzey özellikleri ve parçacık boyutu film oluşumu açısından önemlidir.

b) Yüzeyin kaplanması ve katı-sıvı ara yüzeyinden sıvının buharlaşması: Mikron boyutlu zeolit parçacıkları yüzey kuvvetin etkisi ile kabın çeperine yapışırlar. Nano parçacıklarda yüzey kuvveti çok daha fazla olduğundan yüzey kısa sürede parçacıklar ile kaplanmaya başlar. Kolloid çözeltisi cam bir test tüp içerisine koyulduğunda menisküs meydana gelir ve yüzeyden çözücü buharlaşmaya başlar (Şekil 3.3.b). Bu durumda parçacıklar kapiler kuvvetin etkisi ile katı-sıvı ara yüzeyine sürüklenerek burada birikmeye başlar.

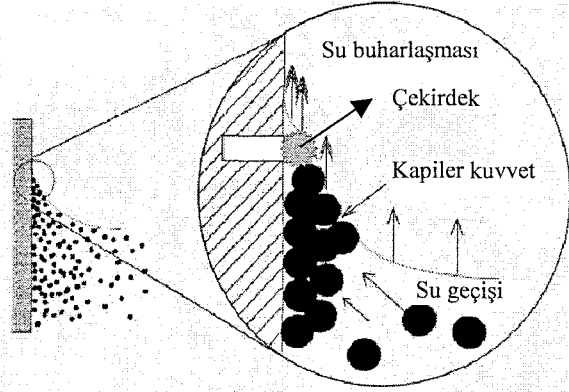
c) Zeolit film oluşumu: Daha sonra zamanla çözücünün buharlaşması ile bu katı-sıvı ara yüzeyi geride yüzeye yapışmış çok sayıda parçacık bırakarak aşağıya doğru hareket eder. Bu durumda parçacıkların yüzeyleri arasındaki hidrojen bağları yapışmayı güçlendirici bir etki yapar. Böylece çözücü olan suyun buharlaşması ve kapiler kuvvetin etkisi ile yüzeyde sürekli bir film oluşumu sağlanmış olur (Şekil 3.3.c,d).

d) Zeolit film yoğunlaşması: Son aşamada ise sıcaklık 550°C 'ye kadar yükseltilerek sinterleme işlemi yapılır (Şekil 3.3.e,f).

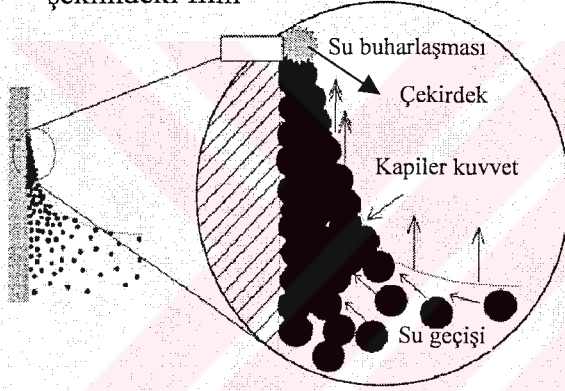
a) Dispersiyon



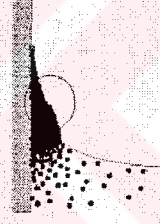
b) Kuruma



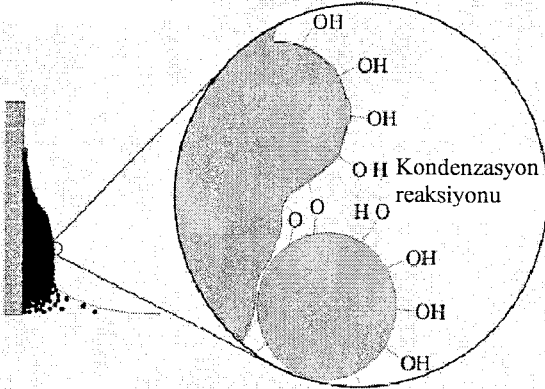
c) Sağ üçgen şeklindeki film



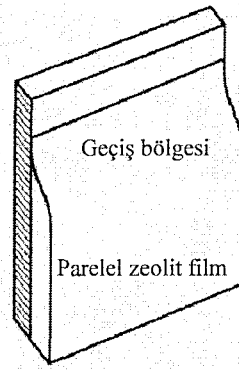
d) S şeklindeki film



e) Parelel film



f) Yoğunlaşma



Şekil 3.3. Zeolit filmleri için önerilen kolloidlerden oluşum mekanizması [20]

3.2. Zeolit Filmlerin Kullanım Alanları

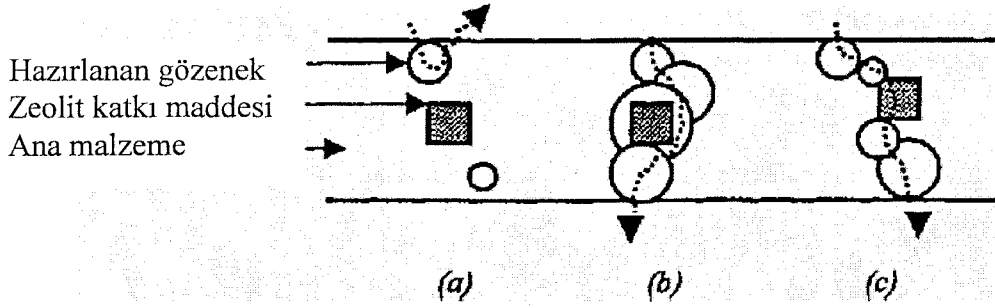
3.2.1. Ayırma membranları

Zeolitler özellikle moleküler boyutlardaki düzenli gözeneklerin varlığı ve yüksek ısı dayanıklılığı ile çok sayıdaki araştırmaya konu olmuştur. Zeolit içerikli membran sentezinde yaygın olarak kullanılan yöntem makro gözenekli bir destek yüzeyinin zeolit sentez çözeltisine hidrotermal şartlarda daldırılarak kristallerin yüzeyde büyümesinin sağlanması esasına dayanmaktadır. Bu metot genellikle çok sayıda kristalin rastgele bir araya gelerek oluşturduğu bir film oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Kristaller arasındaki sınır bölgeleri kristallerin yani film kalınlığının daha da büyütülmesi ile kapatılabilmektedir. Fakat rastgele şekillenmiş kristaller arasındaki bağlanma oldukça zayıf olmaktadır. Aşı kristallerinin çözeltiye ilavesi ile kısmi bir oryantasyon sağlanmaya çalışılmıştır fakat yine de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Zeolit membran sentezinde kullanılan bu yaklaşım ile ilgili karşılaşılan problemler aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

- a) Kristaller arası sınırlar boyunca oluşan çok sayıdaki boşluk ve bozukluk,
- b) Kristaller arası sınırlar boyunca oldukça zayıf mekanik dayanıklılık,
- c) Zeolit tabakasının kalın olmasından kaynaklanan gazların düşük geçişi ve sızması,
- d) Gözeneklerin sızma yönüne dik ve gelişigüzel olarak şekillenmesinden ileri gelen düşük seçicilik,
- e) Substrat ve zeolitler arasındaki zayıf adhezyon.

Seçici zeolit tabakasından sızmayı artırmak amacıyla tabaka kalınlığının küçültülmesi mekanik dayanıklılığın da azalmasına neden olmaktadır çünkü rastgele şekillenmiş kristaller arasında bir bağlanma yoktur. Polimer ile zeolit kristallerinin karıştırılması ile hazırlanan filmler ise kırılğan ve genellikle düşük ısı dayanıklılığı gösterirler. Kompozit bir zeolit filmde matriksi oluşturan gözeneklerin ideal boyutu ve zeolit parçacıklarının film içerisindeki düzeni aşağıda Şekil 3.4'de gösterildiği gibidir [26].



Şekil 3.4. Zeolit parçacıkları içeren bir film içerisindeki üç çeşit gözenek yapısının şekilsel gösterimi: a) ulaşılamayan zeolit parçacıkları ile sonuçlanan çok küçük ve kalitesiz gözenek matrisi, b) zeolit kenarlarından sızmaya neden olan zeolit parçacığı etrafındaki çok geniş boş alan, c) zeolit parçacıklarına ulaşıp içinden zorunlu geçiş sağlayan tam ideal gözenek iskeleti. Bu üçüncü durumda zeolit kristalleri ve film malzemesi arasında iyi adhezyonun olması ayrıca gereklidir [26]

Yukarıda bahsedilen güçlüklerle rağmen zeolit membranların kullanımı aşağıdaki nedenlerden dolayı oldukça önemli ve ilgi çekicidir [35]:

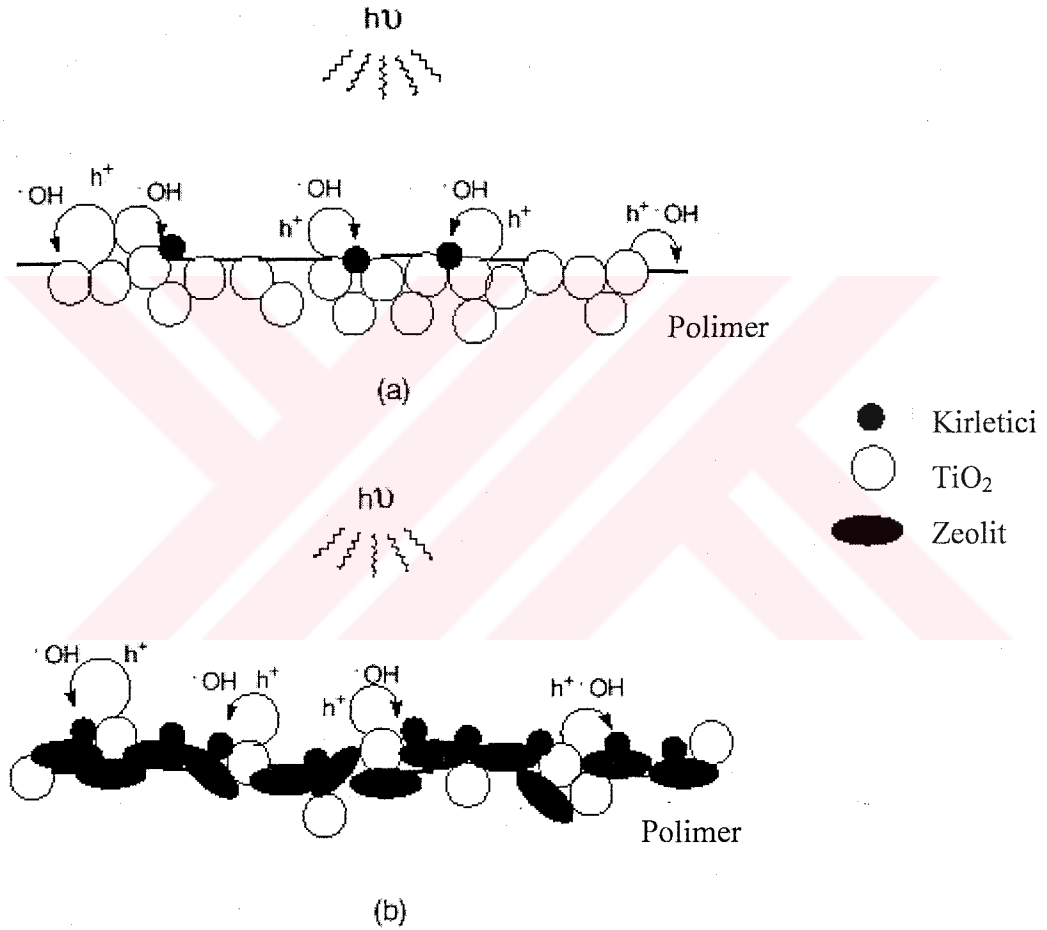
- Yüksek seçicilik,
- Küçük gaz molekülleri (H_2 , CO_2 , CH_4 gibi) için yüksek geçirgenlik,
- Yüksek kimyasal dayanıklılık ve ısıl kararlılık,
- Hidrotermal sentez yönteminin parçacıkların kaplanmasına uygun olması.

3.2.2. Katalizör yüzeyleri

Zeolitlerin katalizör olarak kullanılması 1960'lı yıllarda petrokimya endüstrisindeki uygulamalar ile başlamıştır. Son zamanlarda ise katalitik reaktörlerin düzenli zeolit yapılar ile kaplanması konusundaki çalışmalar büyük ilgi toplamıştır [25].

Dikkat çekici diğer bir nokta da katalitik reaksiyonların sadece bir bölümünün zeolit iskeleti üzerindeki atomlar tarafından katalizlenmesidir. Geriye kalan reaksiyonlarda katalizör görevini zeolitler içerisindeki boşluklara doldurulan metal parçacıkları, iyonik veya metal oksitler ve organometalik kompleksler görmektedir.

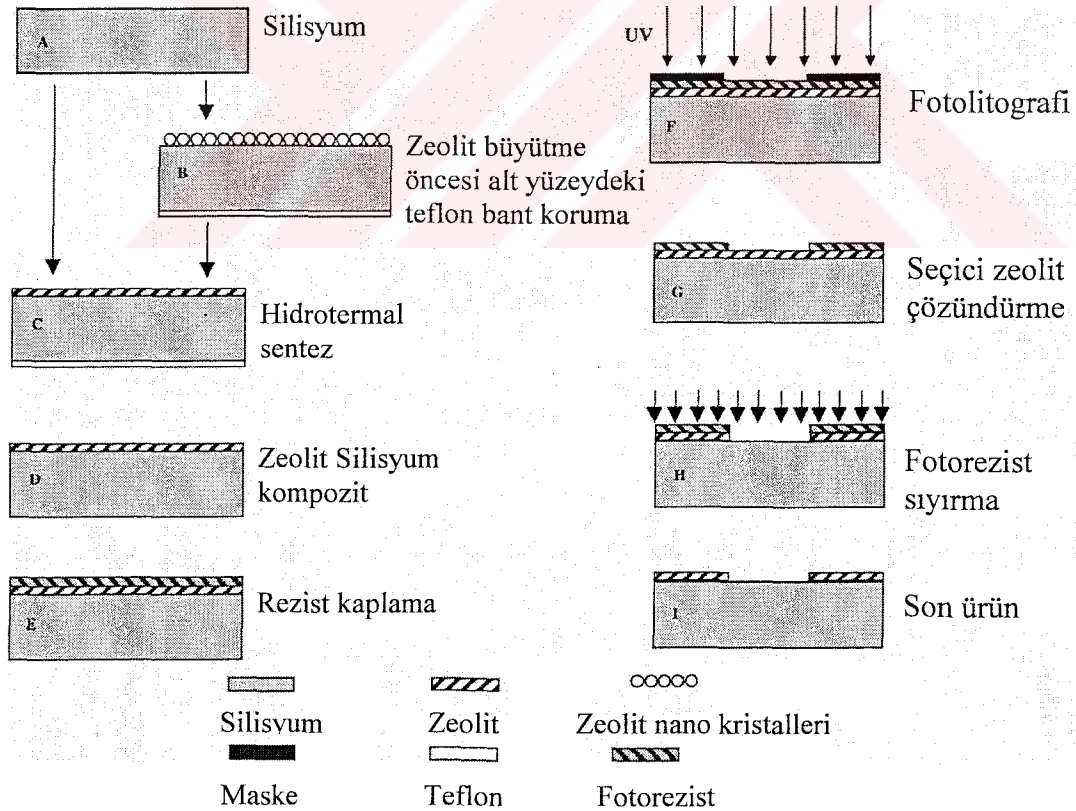
TiO₂'nin immobilizasyonunun yani destek yüzeye bağlanmasının, fotoaktivitenin azalmasına neden olduğu yaygın olarak ortaya konulmuştur. Bununla beraber, TiO₂/HZSM-5 içeren ince filmlerin fenolik atık suların fotokatalitik bozunmasında zeolit içermeyen filmlere göre daha aktif olduğu bulunmuştur [3]. Bu durumun kirletici molekülleri kendine doğru çeken destek yüzeyin adsorpsiyon özelliğinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Fotokatalitik aktivite mekanizması a) TiO₂ + akrilik film ve b) TiO₂ + Zeolit + akrilik film [3]

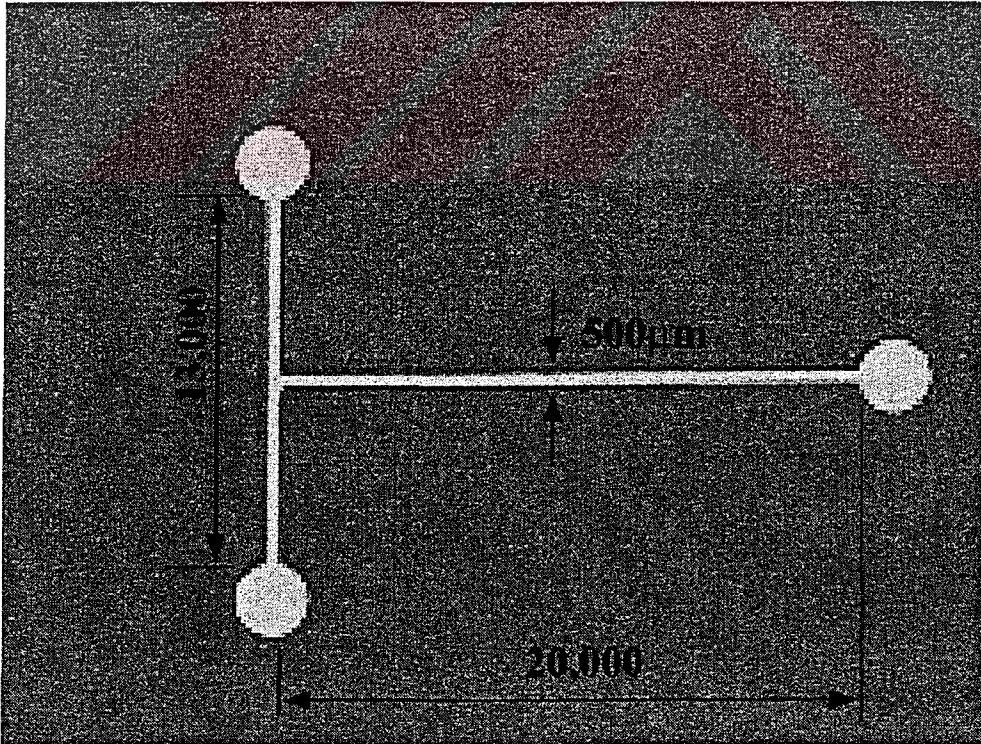
3.3. Zeolit Mikro Paternlerin Hazırlanması

Düzlemsel bir yüzey üzerinde ince zeolit filmlerinin büyütülmesi işleminde hidrotermal sentez yöntemi kullanılmaktadır. Yüzey eğer istenirse önceden aşırı kristalleri ile kaplanmaktadır. Son zamanlarda yapılan bir çalışmada 100 μm düzeyindeki mikro yapıların hazırlanmasında, mikro yapıları yüzeyinde içeren polielektrolit tabakasından faydalanılmış ve boşluklara zeolit kristallerinin adhezyonu sağlanmıştır. Yine bir başka çalışmada, zeolit ince film teknolojileri ve mikroelektronik fabrikasyon kullanılarak zeolitlerin düzenli mikro yapıları elde edilmiştir. Burada da mikro kanalların oluşumu fotolitografi yöntemiyle Şekil 3.6'da gösterildiği gibi fotorezist tabakası ve mikro yapıları içeren bir maske kullanılarak yapılmıştır [12]. Bu üretim tekniklerinin dışında lazer mikro işleme (laser micromachining) ve kalem nanolitografi (dip pen nanolithography) gibi teknikler de kullanılmaktadır.

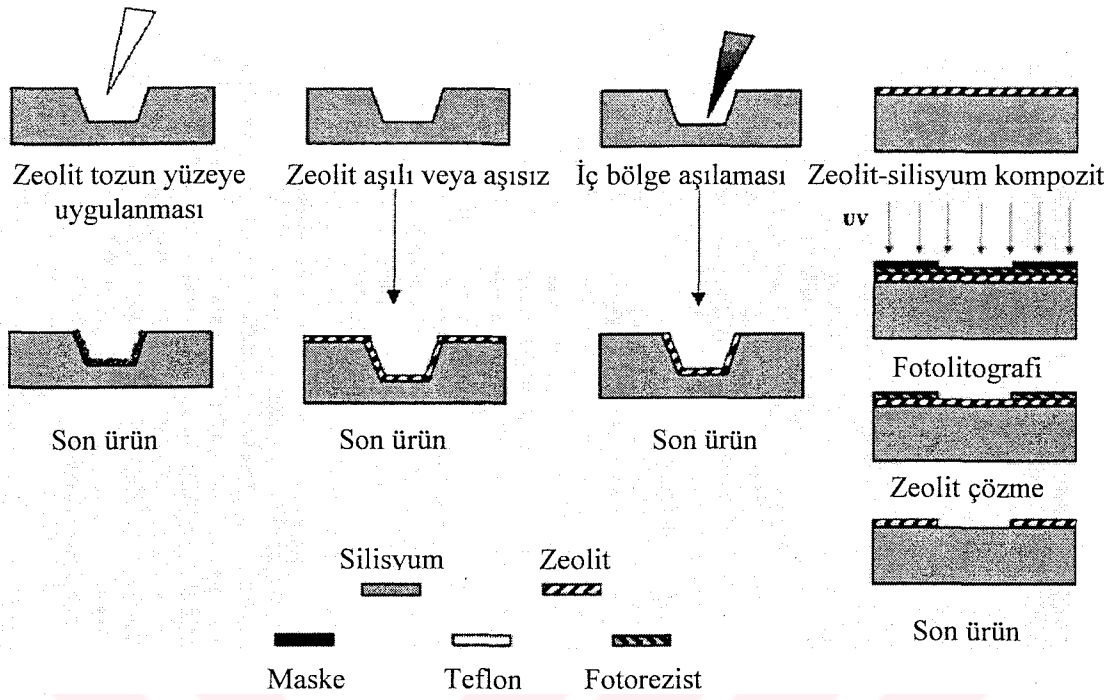


Şekil 3.6. Zeolit yapıları mikro paternlerin üretim süreci [12]

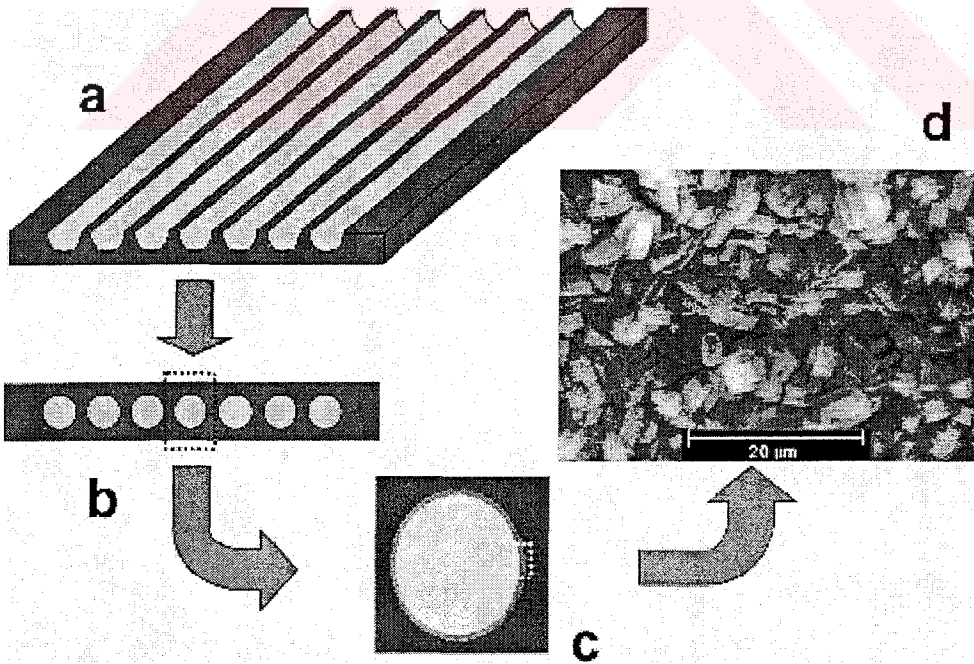
Mikroelektromekanik sistemler (MEMS) normal motor, türbin ve pompa gibi makinelerin minyatür boyutlardaki versiyonlarını temsil etmektedir. Son zamanlarda mikron boyutlu sensörler, ısı değıştirciler ve sıvı transfer cihazları da bu kapsamda düşünölmektedir. Bu tür mikro sistemler enerjinin daha etkin ve verimli olarak kullanıldığı yeni kimyasal proseslerin dizayn edilmesine imkan sağlayacaktır. Mikro karıştırıcılar, mikro ayırma sistemleri ve mikro reaktörler ile ilgili sağlanan son gelişmeler masa üstü minyatür fabrikaların, mikro eczanelerin ve nano öğütücülerin gerçekleşmesini daha da yakınlaştırmıştır. Ekstraksiyon ve membran ayırma işlemleri minyatür boyutta uygulaması yapılan kimya mühendisliği proseslerine örnek olarak verilebilir. Dolayısıyla, mikro reaktörlerin ve ayırma sistemlerinin hazırlanması ve zeolit kaplanması büyük önem taşımaktadır [24]. Aşağıda verilen Şekil 3.7 fotolitografi işleminde kullanılan bir maskenin yapısını göstermektedir. Şekil 3.8’de mikro reaktörlerin zeolit kaplanmasında kullanılan yöntemler basit olarak gösterilmiştir. Başka bir araştırmada 0,5 mm genişliğindeki çelik mikro kanalların zeolit tabakası ile kaplanması çalışılmıştır (Şekil 3.9) [25].



Şekil 3.7. Litografi işleminde kullanılan krom camı maske ve üzerindeki μm boyutlu T şeklindeki patern [24]



Şekil 3.8. Mikro reaktörlerin zeolit kaplanmasında kullanılan metotlar [24]



Şekil 3.9. Mikro kanal yapılı AISI 316 paslanmaz çelik plakaların şekilsel gösterimi. a) Tek bir plakanın izometrik görüntüsü, b) birbirine yapıştırılmış iki plakanın önden görüntüsü, c) zeolit kaplı tek bir mikro kanal ve d) zeolit kaplamanın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü [25]

BÖLÜM 4. KOLLOİDLER

4.1. Giriş

Normal çözeltilerde çözünen katı molekülleri ile çözücü molekülleri birbirleri ile kıyaslanabilir yakınlıkta büyüklüklere sahiptir ve çözücü moleküllerinin ortalama olarak çözücü içerisinde homojen olarak yayıldığı düşünülmektedir. Bunun yanında çok önemli bir malzeme türü olan kolloid dispersiyonlarda ise çözücü içerisinde yayılan fazın kinetik boyutu çözücü moleküllerine kıyasla oldukça büyüktür.

Eğer A maddesi B maddesi içerisinde çözünmüyorsa, A maddesini çok ufak parçalara ayırıp B maddesi içerisine az çok homojen olacak şekilde yaymak mümkündür. Burada A maddesi dispers faz ve B maddesi de dispersiyon ortamı olarak adlandırılır. Genellikle A ve B maddeleri katı, sıvı ve gaz olabilmektedir. Bu tür kolloid dispersiyonlar için minimum boyut 1 nm ve maksimum boyut yaklaşık 1 µm olarak verilebilir. Bir diğer dispersiyon da asosiyasyon kolloidleridir. Buna örnek olarak çok sayıdaki sabun molekülünün bir araya gelerek oluşturduğu misel yapısını verebiliriz. Kolloid sistemlerin ayırt edici belirgin özelliği dispers parçacıklar ile dispersiyon ortamı arasındaki temas yüzeyinin çok büyük olmasıdır. Dolayısıyla bu ara yüzeyin oluşturulması ve muhafaza edilmesi önemli miktarda bir enerjiye karşılık gelir [83].

4.2. Kolloidlerin Sınıflandırılması

Freundlich, 1926 yılında yayınlanan bir kitabında kolloidal dispersiyonları iki sınıfa ayırmıştır [83]:

- a) Liyofilik (çözücüye seven),
- b) Liyofobik (çözücüye sevmeyen).

Bu ayırım kolloid sistemin kurutulduktan sonra yeniden dispers edilebilme özelliğine göre yapılmıştır. Kruyt 1952 yılında aynı sınıflandırmayı kullanmış ve bunları dönüşümlü (liyofilik) ve dönüşümsüz (liyofobik) sistemler olarak tanımlamıştır. Eger dispersiyon ortamı su ise hidrofilik ve hidrofobik kavramları kullanılmaktadır. Liyofilik kolloid çözeltileri termodinamik olarak kararlıdır, çünkü katı fazın yayılması Gibbs serbest enerjisinin azalmasına neden olur. Svedberg 1928 yılında kolloid dispersiyonların hazırlanmasını iki kategoriye ayırmıştır [83]:

- a) Dispersiyon (Dağılma) yöntemi: Büyük parçacıkların uygun ortamda öğütülmesi.
- b) Kondenzasyon (Yoğunlaşma) yöntemi: Buharın yoğunlaşması ve çöktürme gibi.

4.3. Kolloidlerde Kararlılık

Daha önce de anlatıldığı gibi kolloidleri ayrı ayrı taneciklerin sürekli bir faz (genellikle bir sıvı) içerisinde yayıldığı sistemler olarak düşünebiliriz. Eğer parçacıklar yeterince küçük ise Brown hareketi içinde sürekli birbirleri ile çarpışma halinde bulunurlar. Eğer çarpışmalar bir kümelenme ile sonuçlanmazsa herbir parçacık ayrı bir şekilde sistem içindeki hareketini sürdürür [83].

Bu bölümde kolloidal kararlılık kavramı liyofobik yani dönüşümsüz (irreversibil) kolloidal sistemler üzerinde ele alınacaktır. Bu tür kolloidlerde serbest enerji parçacıkların birbirine yapışarak büyük bir küme oluşturması durumunda en düşük değerine ulaşır. Bu tür sistemler parçacıkların çarpışmaları sırasında yapışmalarını önleyen bir mekanizma var ise kararlılık kazanırlar ve sadece bu şekilde parçacıklar kümeleşmeden kalabilirler. Bunu sağlamak için aşağıda verilen iki tür mekanizma etkili olur [83]:

- a) Elektrostatik kararlılık: Parçacıklara elektriksel yük kazandırılır. Parçacıklar aynı yüklü olduklarından yaklaştıkları zaman birbirlerini iterler.
- b) Sterik kararlılık: Parçacıklar yüzeyde absorbe olabilen polimer gibi bir malzeme ile kaplanır. Bu yüzey tabakası parçacıkların birbirlerine yaklaşmasına engel olur.

4.4. Parçacıklar Arası Kuvvetler

Kısa mesafeli çekim kuvvetleri olan Van der Waals ve elektrostatik kuvvetlerin etkisi ile birbirlerine yeterince yakın konumda bulunan parçacıkların yapışarak birleşmesi mümkündür. Bu mekanizmanın küçük parçacık boyutlarında daha da etkin olacağı açıktır. Fiziksel olarak, bir çözeltideki parçacık aglomerasyonu iki ana kuvvet tarafından kontrol edilmektedir [82]:

a) Van der Waals Çekim kuvveti: Kısa mesafelerde etkili olan güçlü bir çekim kuvvetidir. Bu tür çekim kuvveti bir enerji çukuruna karşılık gelir ve birkaç nanometrelik çok yakın mesafelerde güçlü bir itme kuvvetine dönüşür. Birbirinin aynı ve yarıçapı r olan iki küre şeklindeki parçacık arasındaki Van der Waals kuvveti aşağıdaki formüle göre değişmektedir.

$$F_A = \frac{-rA_H}{12d^2}$$

Burada d , parçacıklar arası uzaklık; A_H , ise Hamaker sabiti olup parçacıkların ve ortamın dielektrik geçirgenliği ve refraktif indeksine bağlıdır.

b) Elektrostatik İtme Kuvveti: Bu tür bir itme kuvveti parçacıklar üzerindeki yük yani zeta potansiyeline doğrudan bağlıdır. Ayrıca ortamın iyonik şiddeti ve elektriksel geçirgenliği, itme kuvvetinin gücünü büyük oranda belirleyen diğer faktörlerdir. Aynı büyüklükteki iki parçacık arasındaki itme kuvveti zeta potansiyelinin bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi değişmektedir.

$$F_R = \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0\kappa\xi^2}{1 + e^{\kappa H}}$$

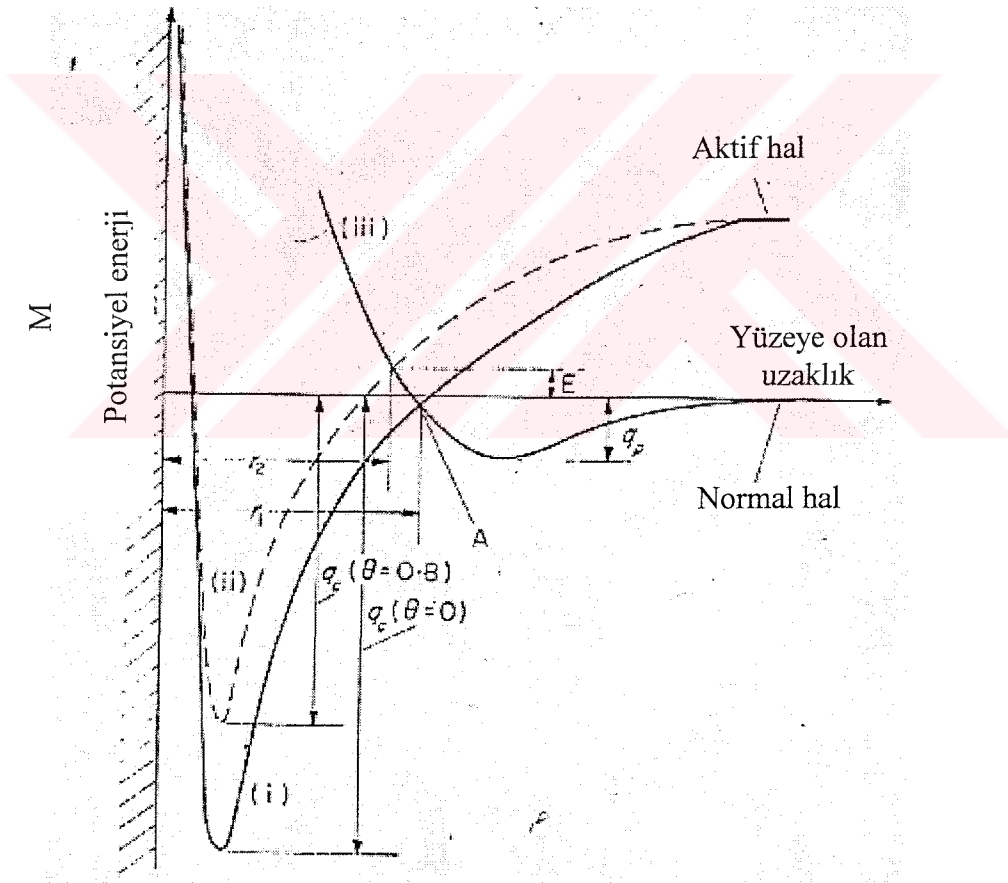
Burada κ , Debye-Huckel parametresi, $(\epsilon\epsilon_0)$, dielektrik sabiti ve ξ ise parçacıklar üzerindeki zeta potansiyelidir.

Dolayısıyla bir parçacık üzerine etki eden net kuvvet, $F_T = F_A + F_R$ olur.

4.5. Moleküler Adsorpsiyon

Adsorpsiyon gaz veya sıvı fazda bulunan moleküllerin genellikle katı bir yüzey tarafından fiziksel veya kimyasal olarak tutulması olayıdır. Dolayısıyla katı yüzeyindeki bağlanmanın türüne göre adsorpsiyonu fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon olarak ikiye ayırabiliriz. Adsorplanan nötral veya iyonik haldeki moleküle adsorbat, adsorpsiyon olayının gerçekleştiği katı yüzeye de adsorbent adı verilir.

Moleküler adsorpsiyon olayını daha detaylı olarak anlayabilmek için örnek bir potansiyel enerji diyagramı aşağıda gösterilen Şekil 4.1'de verilmiştir [84].



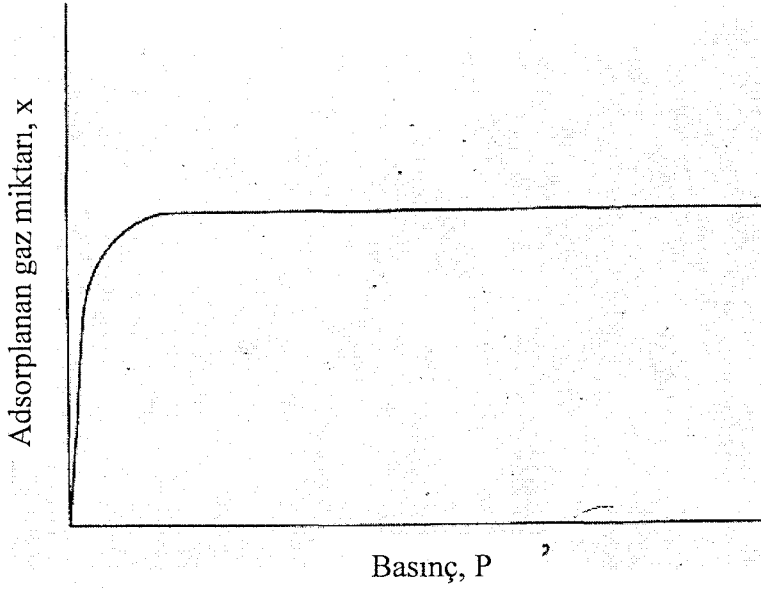
Şekil 4.1. Bir X_2 gaz molekülü ile M katı yüzeyinden oluşan model bir sistem için potansiyel enerji eğrisi. Kemisorpsiyon potansiyel enerji eğrileri (i) $\theta=0$ ve (ii) $\theta=0,8$ için verilmiştir. (iii) Eğrisi X_2 gaz moleküllerinin M yüzeyine fizisorpsiyon potansiyel enerjilerini gösterir. q_p Fizisorpsiyon ısısı, q_c kemisorpsiyon ısısı ve E ise $\theta=0,8$ için aktivasyon enerjisidir [84]

Kemisorpsiyon elektronların adsorbat molekülü ile altındaki yüzey arasında paylaşılmasına dayanır. Adsorplanan molekül ile yüzey arasında kimyasal bir valans bağı oluşur. Dolayısıyla, kemisorpsiyon tabakasının kalınlığı tek bir molekülün büyüklüğünden fazla olamaz. Diğer taraftan, fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) Van der Waals, dispersiyon ve Coulomb kuvvetlerinin etkisi ile meydana gelir. Burada, elektronların adsorban tarafına yaklaşması veya uzaklaşması sözkonusudur, fakat gerçek bir elektron paylaşımı yoktur [84].

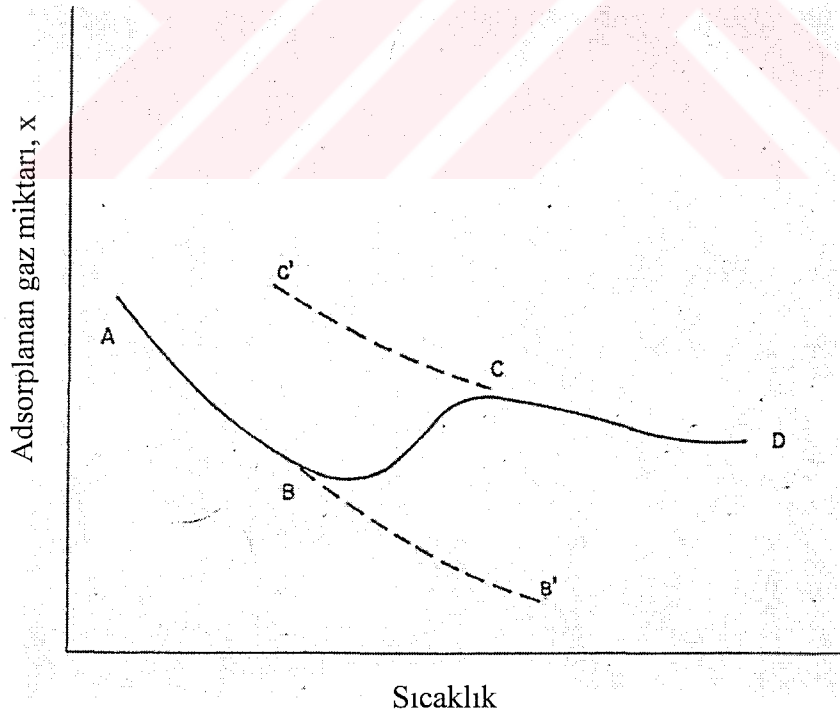
Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farkı belirlemek için birtakım deneysel yöntemler vardır. Bu yöntemlerden belki de en iyi bilineni adsorpsiyon ısısıdır. Genellikle, kimyasal adsorpsiyondaki diferansiyel adsorpsiyon ısısı q fiziksel adsorpsiyona göre çok daha büyüktür. Fiziksel adsorpsiyon ısısı çok nadiren yoğunlaşma ısısının iki katından fazla olurken, kemisorpsiyon ısısı genellikle çok daha büyüktür. Örneğin, karbon monoksitin bir tür krom katalizörü üzerindeki adsorpsiyonunda, kemisorpsiyon ısısı -183 K 'de $12,7\text{ kcal/mol}$, fizisorpsiyon ısısı 6 kcal/mol ve yoğunlaşma ısısı $1,4\text{ kcal/mol}$ 'dür. Diğer taraftan, kemisorpsiyon ısısının düşük ve fizisorpsiyon ısısının yüksek olduğu durumlar da vardır [84]. Buna örnek olarak adsorbat moleküllerinin adsorbent tarafından net bir şekilde çevrelendiği moleküler elekler verilebilir.

Kemisorpsiyon ısısının yüksek olmasının bir sonucu olarak adsorplanan miktar düşük basınçlarda bile yüksektir: Kemisorpsiyon izotermi oldukça dik bir yükselme gösterir (Şekil 4.2). Düz olan bölüm yani plato tek tabakanın tamamlanmasını göstermektedir ve genellikle bu noktaya düşük relatif basınçlarda ulaşılır. Bu basınç genellikle sature edilmiş buhar basıncının $0,01$ 'inden daha büyük değildir. Diğer taraftan, fiziksel adsorpsiyonda, tek tabaka $0,1$ 'in altındaki relatif basınçlarda nadiren tamamlanır [84].

Kimyasal bir proses olarak kemisorpsiyon genellikle bir aktivasyon enerjisi gerektirir ve bundan dolayı da sıcaklık ile hızla artar. Dolayısıyla kemisorpsiyona uğrayan madde miktarının sıcaklıkla arttığı anormal bir durum ile genelde karşılaşılır. Bu tür bir durum Şekil 4.3 yardımı ile gösterilebilir. Bu şekilde adsorpsiyon izobarı, yani sabit basınçta adsorbe olan madde miktarı sıcaklığa karşı çizilmiştir [84].



Şekil 4.2. Kemisorpsiyon olayında görülen tipik adsorpsiyon izotermi [84]

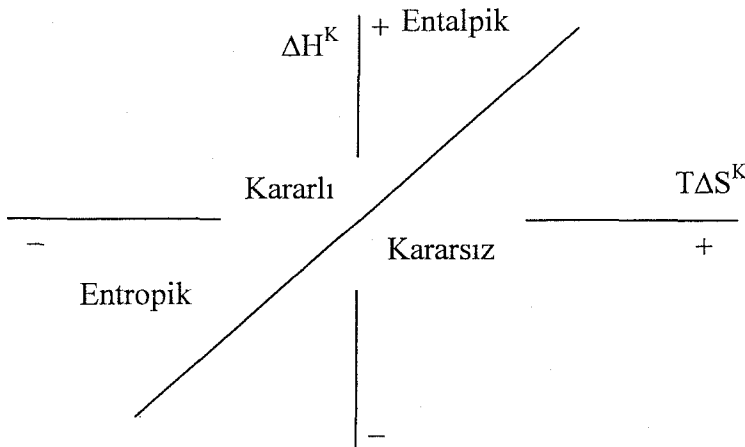


Şekil 4.3. Model bir sistem için adsorpsiyon izobarı. Kesiksiz ABCD çizgisi ölçülen adsorpsiyon izobarını göstermektedir. ABB' çizgisi fizisorpsiyonun denge eğrisini göstermektedir ve C'CD kemisorpsiyonun denge eğrisidir [84]

Fiziksel adsorpsiyon bir katının yüzey alanının tespit edilmesinde kullanılan önemli bir tekniktir. Burada bahsedilen alan adsorbat moleküllerinin yerleşebileceği toplam alandır. Yani dış yüzey alanının tamamı ile adsorbat moleküllerinin sızabileceği gözeneklerin toplam alanı kadardır. Yüzeyde belirli bir özelliğe sahip olan kısmın alanı ise zıt kemisorpsiyon yolu ile belirlenebilir. Örneğin destekli katalizde metal kısmın alanı veya alümina yüzeyindeki asidik bölge sayısı ve asitlik gücü bu yöntemle bulunabilir.

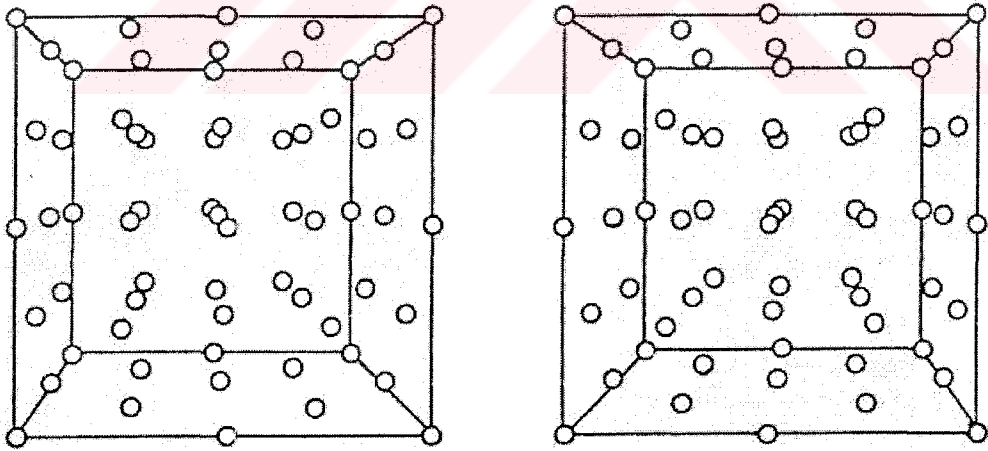
4.6. Kolloidlerde Kendiliğinden Yapılanma

Sterik kararlılık gösteren kolloidlerde kararsız bir durum oluşturabilmek için dispersiyon ortamında yer alan kararlılık verici grupların çözünürlüğünü azaltmak gerekir. Bu durum en az üç farklı şekilde sağlanabilir: sıcaklığı değiştirerek, basıncı azaltarak ve kararlılık sağlayan grupların çözünürlüğünü azaltmak için dispersiyon ortamına karışabilen fakat çözücü olmayan başka bir çözücü ekleyerek. Bir sıcaklık değişimi sözkonusu ise uzun vadeli kararlı halin bozulması ve flokülasyonun başlaması kritik flokülasyon sıcaklığı (KFS)'na ulaşıldığında aniden meydana gelir. Kararlılık, birbirine yaklaşan parçacıklar için serbest enerji değişiminin pozitif olması anlamına gelmektedir. Dolayısıyla, buradaki durumda polimer zincirlerinin karışmasının serbest enerjisi sözkonusudur ($\Delta G^K = \Delta H^K - T \Delta S^K$, K: karışım). Farklı şekillerdeki sterik kararlılık olayının entalpi-entropi diyagramı üzerindeki gösterimi aşağıdaki gibi verilmiştir[83].



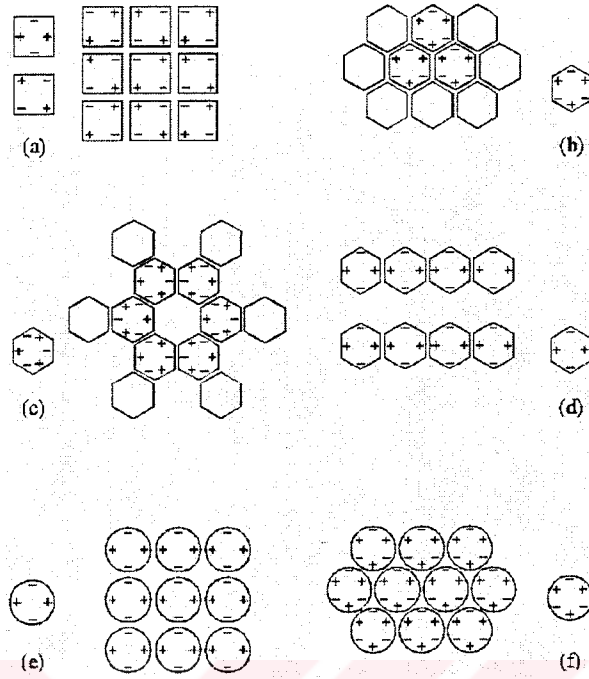
Pozitif serbest enerji değişimi, karışım olayının pozitif entalpi değişimi veya negatif entropi değişimi göstermesinden kaynaklanabilir. ΔH^K ve ΔS^K 'nin birlikte pozitif olduğu sistemler entalpik kararlılık gösterirler ve bu sistemlerde sıcaklığın üst kritik flokülasyon sıcaklığı (KFS)'na artırılması flokülasyona neden olur. ΔH^K ve ΔS^K 'nin birlikte negatif olduğu sistemler ise entropik kararlılık gösterirler ve bu sistemlerde sıcaklığın alt kritik flokülasyon sıcaklığı (KFS)'na dūřürölmesi flokülasyona yol aęar. Eęer ΔH^K pozitif ve ΔS^K negatif ise sistem hem entalpik hem de entropik kararlılık göstermektedir ve bu sistemlerde flokülasyon sıcaklığın değiştirilmesi ile sağlanamaz (ancak ΔH^K veya ΔS^K 'nin sıcaklık değişiminden büyük miktarda etkilenerek işarat değiştirmesi durumunda mümkün olabilir) [83].

Dispersiyon ortamındaki paręacıkların termal enerjileri nedeniyle çözeltili içindeki yapılanmalar sürekli olarak bozulup yeniden oluşmaktadır. Eğer paręacıklar arasındaki itme kuvveti termal enerjiye kıyasla yeterince güçlü ise paręacıklar arası mesafeyi maksimum yapmak üzere paręacıklar düzenli bir yapı oluşturarak kristalize olurlar. Bu şekilde oluşan örnek bir kolloidal kristal yapı şekil 4.4'de gösterilmiştir.

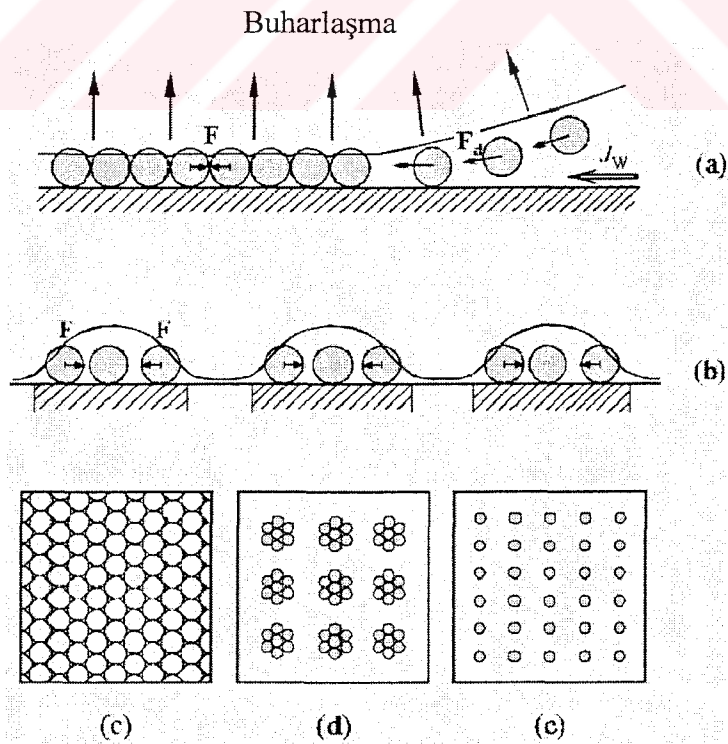


şekil 4.4. Yüzey merkezli kübik simetriye sahip örnek bir kolloidal kristal yapı [83]

Kolloidal sistemlerdeki paręacıklar şekillerine ve üzerlerindeki yük dağılımına göre farklı şekillerde bir araya gelebilirler (şekil 4.5) [85]. Bunun yanında çözücünün yüzeyden sürekli olarak buharlaşarak kuruması paręacıkların katı bir destek üzerinde farklı şekillerde sürüklenerek yapışmasına neden olur (şekil 4.6) [85].



Şekil 4.5. Kapiler quadrapol ve hekzapol sistemlerden oluşan iki boyutlu (2D) sıralanma. Quadrapol ve hekzapol terimleri kapiler yük dağılımını göstermektedir [85]



Şekil 4.6. Substrat yüzeyini ıslatabilen ince filmlerde küresel parçacıkların düzenlenmesi [85]

BÖLÜM 5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Zeolitler: Zeolit A standardı Ege Kimya'dan sağlanmıştır. Doğal zeolit olan Klinoptilolit ise Etibank İşletmesi'nden alınmıştır. Bu numunelerin nano tozları öğütme yoluyla hazırlanmıştır. Nano parçacık boyutlu zeolit A örnekleri olan zeolit A-0 ve Zeolit A-1 ise hidrotermal kristalizasyon yoluyla sentezlenmiştir.

Nano Alüminyum: Nano alüminyum Al folyo yüzeyinden sıvı PDMS kullanılarak mekanik yöntemle hazırlanmıştır. Yaklaşık 80 nm boyutlu standart nano alüminyum (nano Al-INF) örneği Inframmat Inc., ABD'den temin edilmiştir.

Nano toz dispersiyon ajanı olarak kullanılan polimerler: Poli(dimetilsilioksan) (PDMS) yapılı sıvılar olan DMS-T02(2 cst) ve DMS-T11(10 cst) ABCR Inc., Almanya'dan temin edilmiştir.

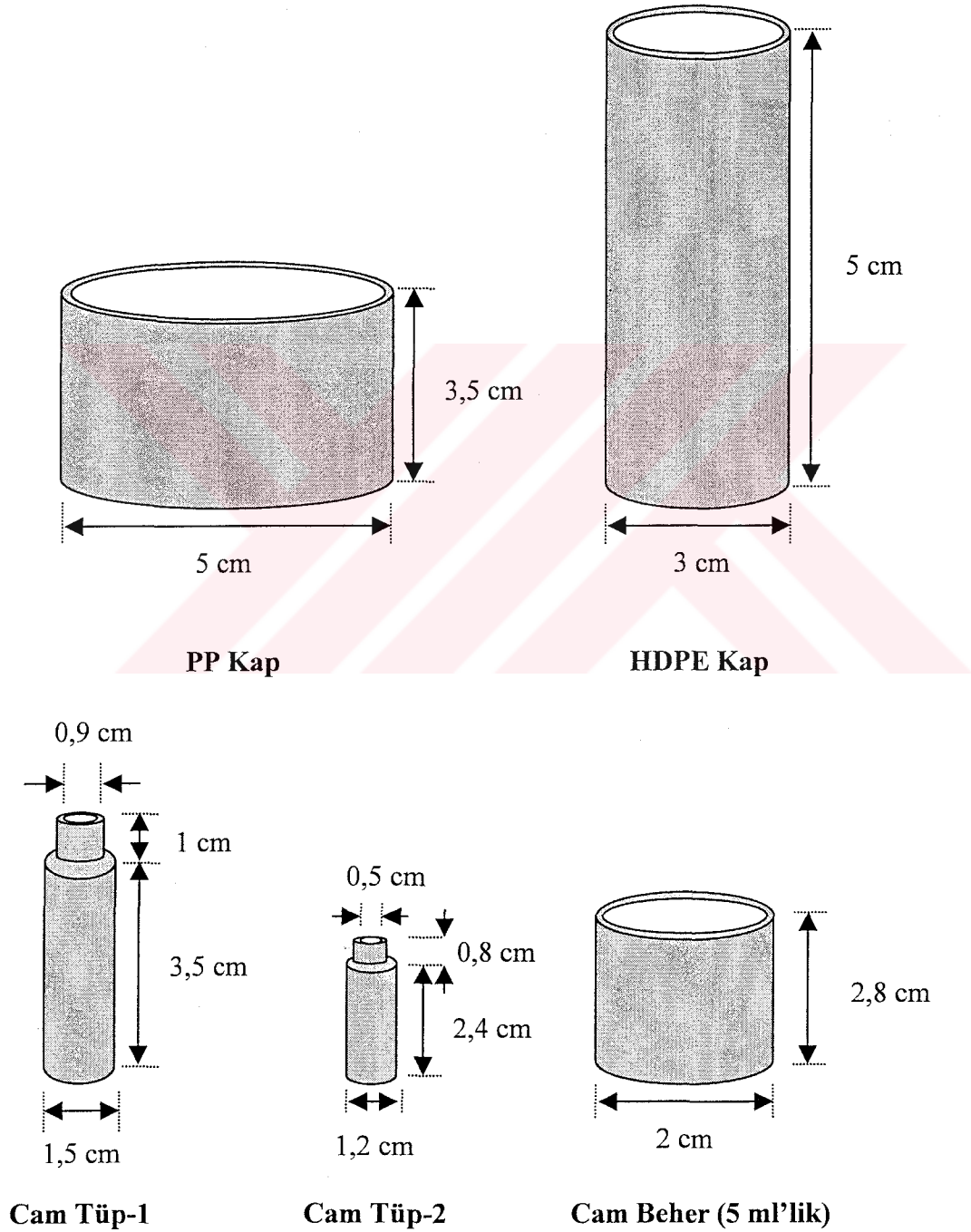
Çözücüler: Aseton ve kloroform Merck Inc.'den alınarak kullanılmıştır.

Substratlar: Polimerik substratlar olan polietilen (PE), poli(etilentereftalat) (PET), poli(oksümetilen) (POM), naylon ve poli(tetrafloroetilen) (Teflon) Penn Fibre (Ft. Washington, PA, Amerika)'dan temin edilerek kullanılmıştır. Cam lam ve lameller Iso Lab.'dan alınarak kullanılmıştır.

Diğer Malzemeler: Zeolit sentezinde kullanılan Na_2SiO_3 ($d=1,37$ kg/L, Na_2O : %7,5-8,5 ve SiO_2 : %25,5-28,5) Merck'den ve NaOH Aldrich'den temin edilmiştir. Deneyleerde kullanılan alüminyum folyo günlük kullanım için marketlerde satılan türde olup bölgesel ticari kaynaklardan alınmıştır.

5.2. Zeolit Filmlerin Hazırlanmasında Kullanılan Kaplar

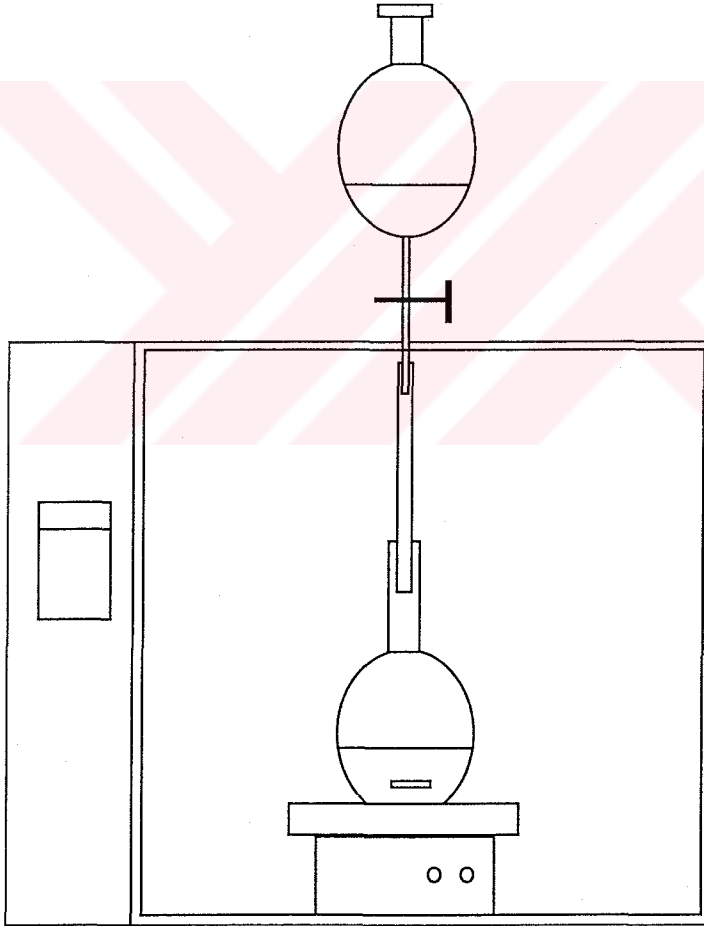
Zeolit mikropatern filmlerin hazırlanmasında aşağıda Şekil 5.1'de gösterilen boyutlardaki kaplar reaktör olarak kullanılmıştır. Kaplardan aseton buharlaşma hızları Ek F'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Mikropaternlerin hazırlanmasında kullanılan reaktör kaplar

5.3. Zeolit A'nın Hidrotermal Kristalizasyonu

Zeolit A'nın sentez mekanizması daha önce yapılan çok sayıda çalışmada araştırılmıştır [1]. Zeolit A kristallerinin sürekli üretim prosesi ve büyüme kinetiği ile ilgili bazı çalışmalar da bulunmaktadır [1, 2]. Ortama trietanolamin ilavesinin kristallerin büyüklüğünü artırıcı etki yaptığı A. Sacco Jr. ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir [1]. Zeolit A'nın kristalizasyonu için mikrodalga enerjinin kullanımı ise daha önce 100 ml'lik kaplar kullanılarak incelenmiş ve kısa sürede Zeolit A sentezi sağlanmıştır [81]. Bu çalışmada zeolit A'nın kristallendirme işlemi Şekil 5.2'deki düzenek kullanılarak aşağıdaki gibi yapıldı:



Şekil 5.2. Zeolit A'nın hidrotermal kristalizasyonu işleminde kullanılan düzenek

a) Sodyum Alüminat çözeltisi

1,2753 g Al folyo

4,1497 g NaOH

35,1768 g H₂O

NaOH az miktarda suda çözülüp üzerine Al folyo yavaş yavaş ilave edilerek tamamen çözüldü. Koyu siyah renkli çözülden çöken az miktardaki siyah kolloid süzülerek ayrıldı ve oluşan berrak çözelti (pH=14,5) zeolit A sentezinde kullanıldı.

b) Sodyum Silikat çözeltisi

7,0593 g Na₂SiO₃.H₂O

1,5034 g NaOH

66,7350 g H₂O

Sodyum silikat üzerine katı NaOH ilave edilip daha sonra su eklendi. Karıştırılıp oluşan berrak çözelti süzildükten sonra kullanıldı.

c) Kristallendirme

Zeolit A'nın kristalizasyonu 75 ±5 °C'de sabit sıcaklıktaki etüv içerisine yerleştirilmiş 250 ml'lik plastik (Kartel) bir kap içerisinde yapıldı. Bunun için Şekil 5.2'de gösterilen düzenek kullanıldı. Taze olan çözeltiler hazırlandıktan yaklaşık 1 saat sonra aşağıda anlatıldığı gibi karıştırılmaya başlandı. 75 °C'ye ısıtılan sodyum silikat çözeltisi manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken üzerine oda sıcaklığındaki sodyum alüminat çözeltisi bir huni yardımı ile damlatılarak 10 dakika içinde ilave edildi. Meydana gelen beyaz bulanık çözelti 75 °C'de toplam 5 saat boyunca karıştırıldı. Çözeltiler karıştırıldıktan 30 dakika sonra standart Zeolit A (8 mg/3 ml H₂O) ile aşılama yapıldı. 5 saat sonunda karışım oda sıcaklığına soğutulup 50 ml'lik bir kısım alınarak süzüldü ve kristaller nötralliğe kadar saf su (300-400 ml) ile yıkanıp 110 °C'de 4 saat kurutulduktan sonra ağzı kapalı bir kaptaki muhafaza edildi (Zeolit A-0).

Kalan miktar 10 ml.'lik 5 kısma ayrıldı ve aşağıdaki şartlarda statik olarak 14 saat bekletilerek kristallerin büyümeleri gözlemlendi. Böylece aşağıda parantez içinde gösterilen farklı zeolit örnekleri hazırlandı:

- a) 75 °C'de cam bir kap içerisinde (Zeolit A-1),
- b) 75 °C'de cam bir kap içerisinde 0,1 g H₂NSO₃H ilave edilerek (Zeolit A-2),
- c) 75 °C'de cam bir kap içerisinde 0,1 g H₃C-φ-COCl ilave edilerek (Zeolit A-3),
- d) 75 °C'de cam bir kap içerisinde 0,3 g PDMS (2 cst.) ilave edilerek (Zeolit A-4).

14 saat sonunda oluşan kristaller sırayla 50 ml su ile iki kez, 50 ml etanol ve 50 ml aseton ile yıkanarak oda sıcaklığında bekletilerek kurutuldu. Daha sonra tekrar 50 ml. su ile yıkanarak 110 °C'deki etüvde 4 saat kurutulup sabit nem ortamında desikatörde soğutulup saklandı. Oda sıcaklığında tutulan kristallere göre 75 °C'de kristallerin önemli ölçüde büyüdüğü görüldü. Hazırlanan kristallerin x-ışınları toz difraksiyon analizleri ve FT-IR spektrumları Ek A ve Ek B'de verilmiştir

5.4. Nano Kolloidlerin Hazırlanması

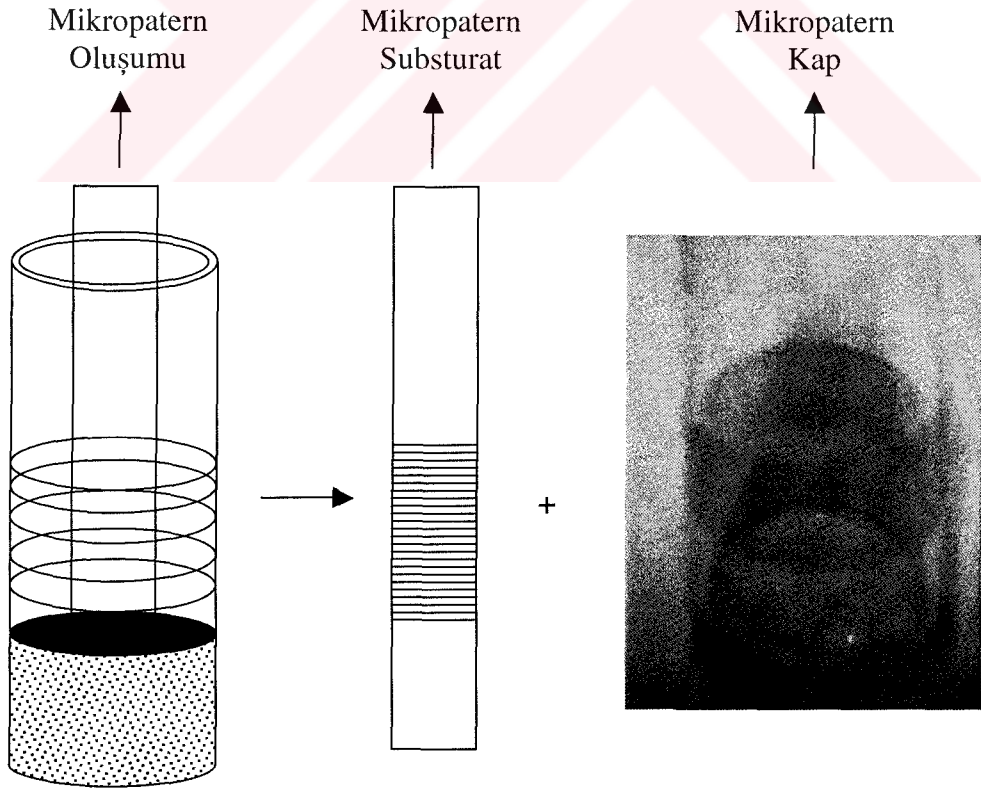
Nano zeolit kolloidlerin hazırlanması için yaklaşık 20 mg Zeolit numunesi 2-3 ml PDMS içerisinde karıştırılarak ezilir ve daha sonra üzerine 20-30 ml aseton ilave edilir. Bulanık karışım halindeki kolloid çözeltisi dibe çöken büyük parçacıklardan dekantasyonla ayrılır.

Nano Al kolloidlerin hazırlanmasında nano boyutlu Al parçacıkları Al folyo yüzeyinden çelik bir spatül yardımıyla mekanik olarak aşındırılarak PDMS ortamına alınır. Toz halindeki nano Al-INF ise karıştırılarak PDMS içinde dağıtılır. Yaklaşık 2-3 ml nano alüminyum dolgulu PDMS bir pipetle behere alınır ve 20-30 ml aseton ilave edilerek parçacık derişimi ayarlanır. Hazırlanan çözeltiler mikropatern hazırlama işleminin yapılacağı kaba hafifçe çalkalanarak alınır.

5.5. Kolloidlerden Mikropatren Filmlerin Hazırlanması

Nano süspansiyonlar kullanılarak ZSM-5 zeolit filmlerinin oluşum mekanizması incelenmiş ve çözücü polaritesi, parçacık konsantrasyonu, sıcaklık gibi faktörlerin etkili olduğu gözlenmiştir [20]. Bu çalışmada Zeolit A filmlerinin oluşumu değişik substrat ve çözücüler kullanılarak incelendi. Ayrıca düzenli mikro yapılara sahip yüzeyler kullanılarak filmlerin mikron boyutunda oluşumu araştırıldı.

Zeolit A filmlerinin hazırlanmasında, nano kolloidlerden yüzey kaplama (Şekil 5.3), hareketli kolloid yöntemi ve mikrodalga ısıtma gibi teknikler kullanıldı (Ek G). Zeolit filmlerin cam ve metal gibi çeşitli substurat yüzeylerinde oluşum özelliklerinin incelenmesi amaçlandı. Ayrıca, substurat yüzeylerinde nanoalüminyum kaplama ile oluşturulan mikro gözeneklerin film oluşumuna etkisi incelendi. Zeolit-polimer, zeolit-nanoalüminyum ve zeolit-polimer-nanoalüminyum kompozit filmlerinin düzenli mikro yapılar oluşturacak şekilde hazırlanması araştırıldı.



Şekil 5.3. Kolloidlerden mikropatren film hazırlama işleminin şekilsel gösterimi

5.6. Hazırlanan Kolloidlerin Karakterizasyonu

Standart olarak satın alınan örneklerin ve deneysel olarak bu çalışmada hazırlanan numunelerin parçacık boyutu ve morfolojisi taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile geçirimli elektron mikroskopu (TEM) kullanılarak analiz edildi. Zeolitlerin yapılarının aydınlatılmasında X-ışınları toz difraksiyonu ve FT-IR spektroskopisi kullanıldı. Parçacık derişimleri Ek C ve Ek D’de verilen UV görünür bölge bulanık ölçümleri ile belirlendi. Sedimentasyon hızları Ek C ve Ek E’de verilmiştir

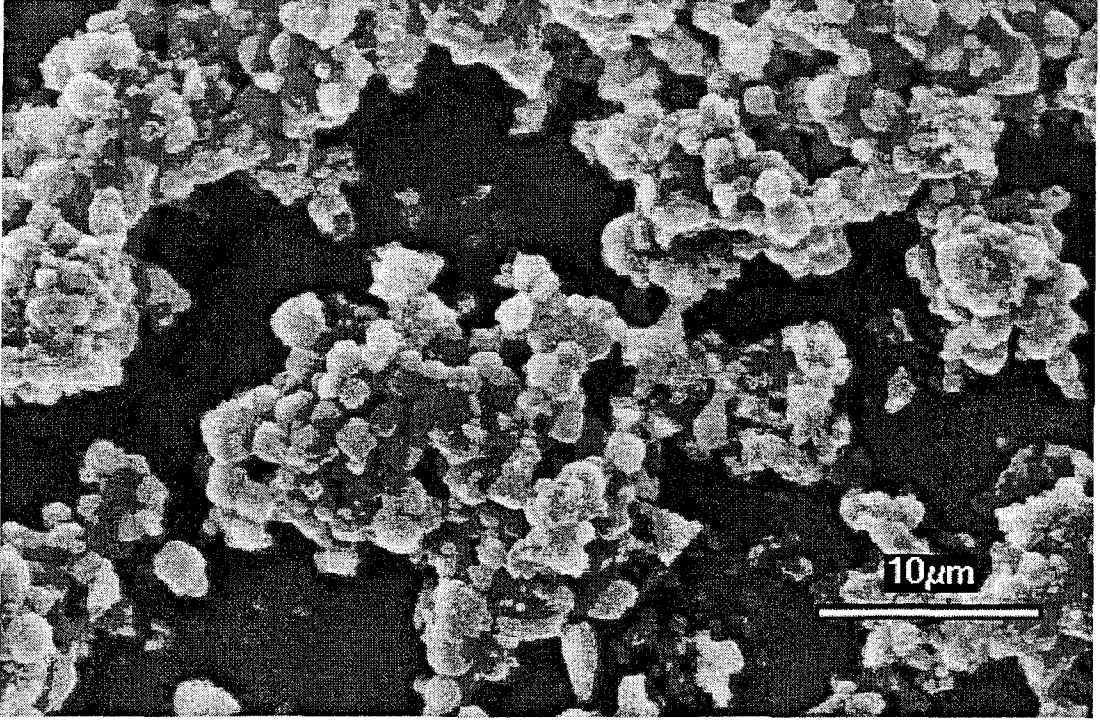
Şekil 5.4 ve Şekil 5.5 deneylerde kullanılan standart zeolit A numunesinin elektron mikroskopu ile görüntülenen yapısını göstermektedir. Kristallerin çoğunlukla 1-2 μm civarında olduğu söylenebilir. Bununla beraber bir miktar 1 μm ’nin altında büyüklüğe sahip kristaller de gözükmemektedir. Standart zeolit A tozu PDMS içerisinde öğütülerek parçacık boyutu 0,25-0,5 μm olan kolloidler hazırlandı (Şekil 5.6).

Şekil 5.7 yaklaşık 5 saatlik kristalizasyon ile hazırlanan zeolit A-0 örneğinin kullanılması ile hazırlanan kolloidlere ait parçacıkların mikroskop görüntüsünü vermektedir. Kristallerin çok küçük (0,1 μm altı) olduğu ve oldukça homojen bir dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Şekil 5.8 ise zeolit A-1 kristallerinin kolloid çözeltilerindeki büyüklüğünü göstermektedir. Kristal boyutunun kabaca 0,1-0,25 μm aralığında olduğu görülmektedir.

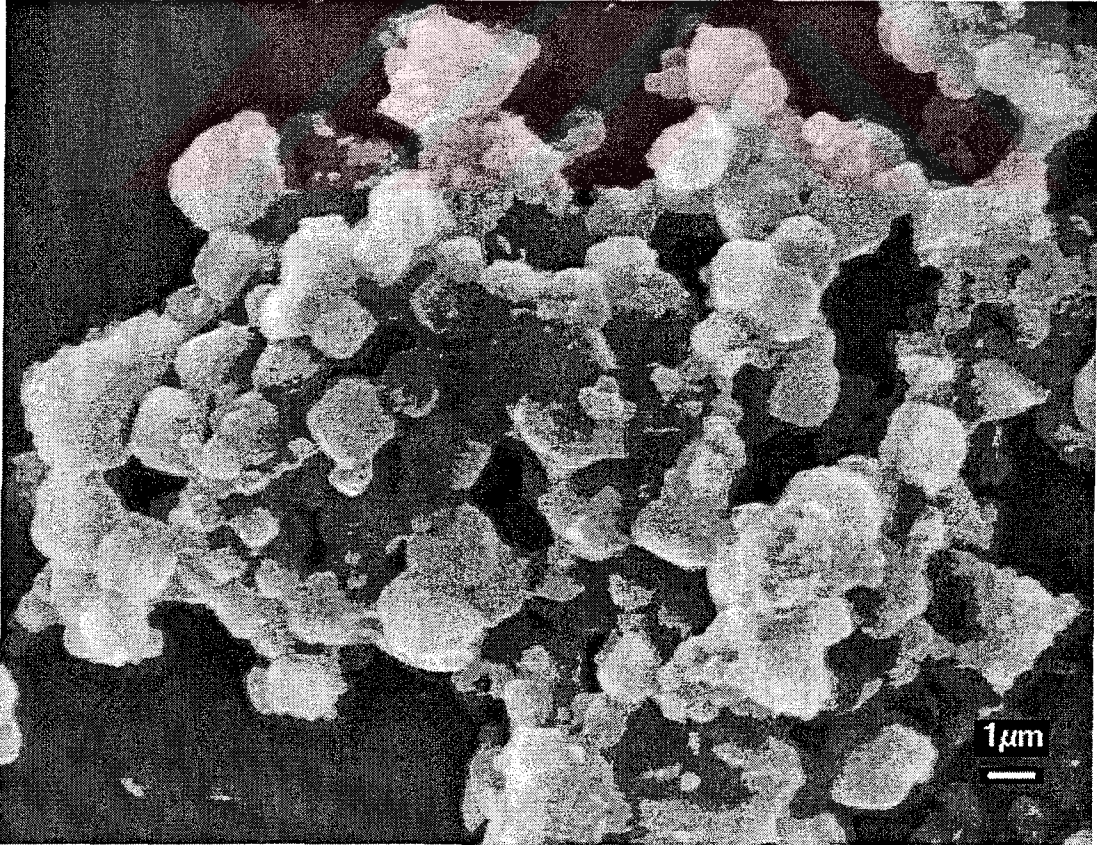
PDMS ile hazırlanan nano alüminyumun elektron mikroskopu görüntüleri Şekil 5.9 ve Şekil 5.10’da verilmiştir. Görüntülerin incelenmesinden 0,1 μm ’nin altında çok sayıda parçacığın varlığı ve sınırlı sayıda da daha büyük parçacığın olduğu görülmektedir. Nano Al-INF tozunun TEM görüntüleri Şekil 5.11’de verilmiştir.

5.7. Mikropatren Filmlerin Karakterizasyonu

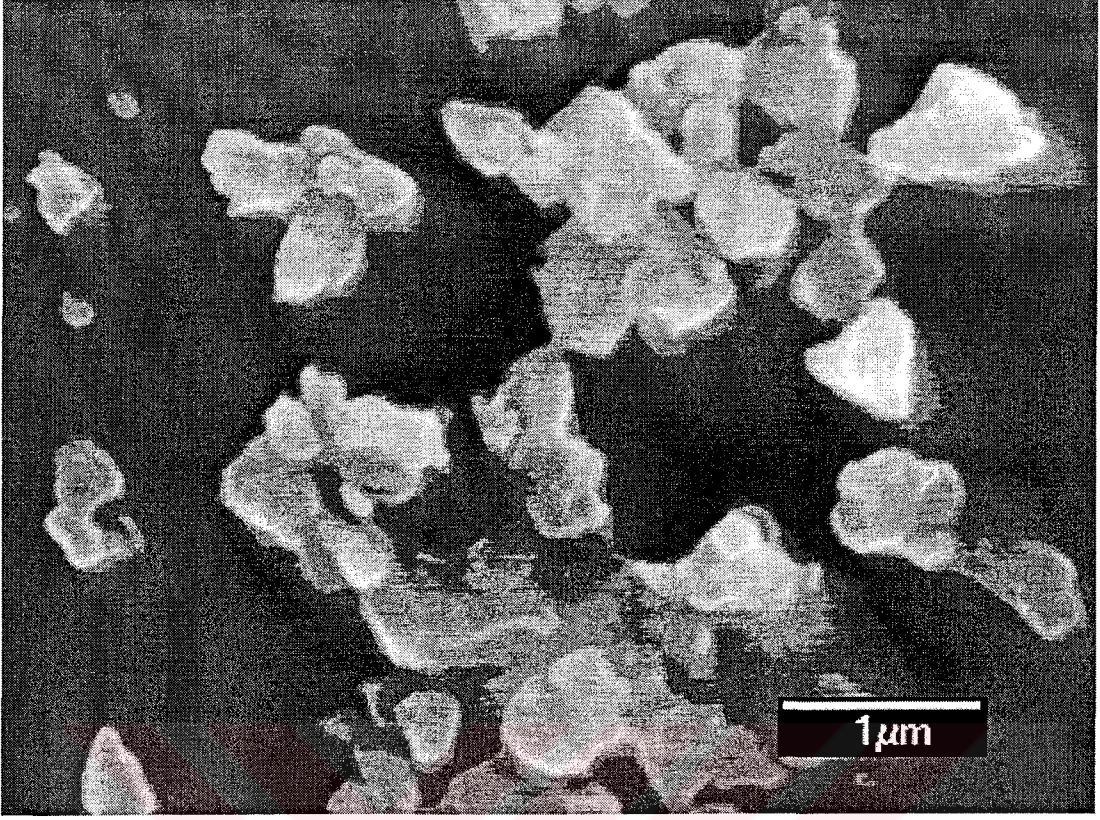
Hazırlanan mikropatren zeolit filmlerinin yüzeyi, mikro yapısı, kristallerin büyüklüğü ve morfolojisi optik mikroskop ile taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak analiz edildi (Ek H). Örnek mikropatren yapısı Şekil 5.12’de verilmiştir.



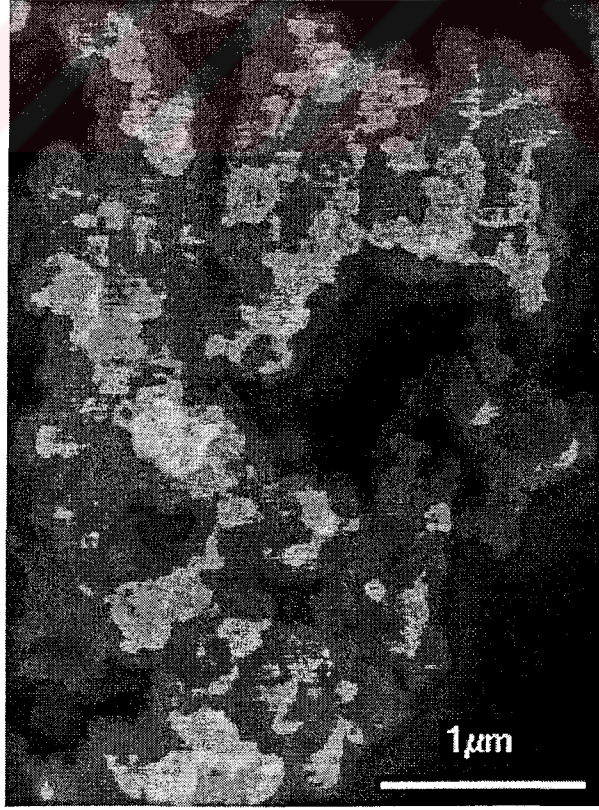
Şekil 5.4. Standart Zeolit A tozunun elektron mikroskobu görüntüsü (10 μm)



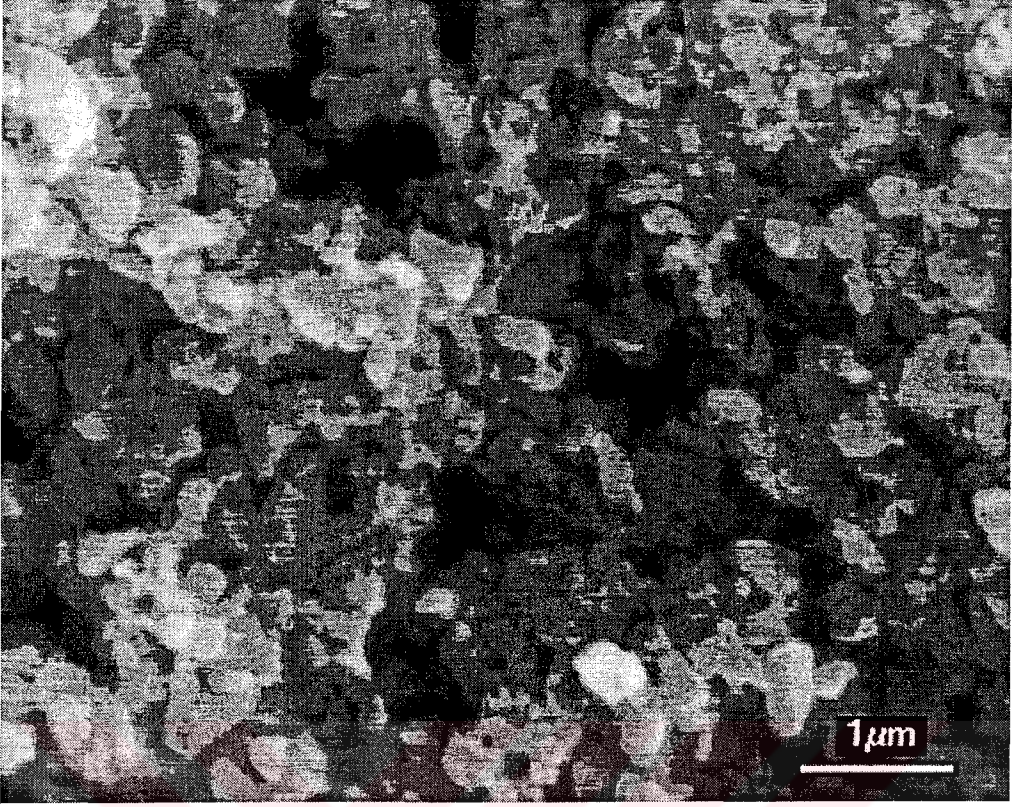
Şekil 5.5. Standart Zeolit A tozunun elektron mikroskobu görüntüsü (1 μm)



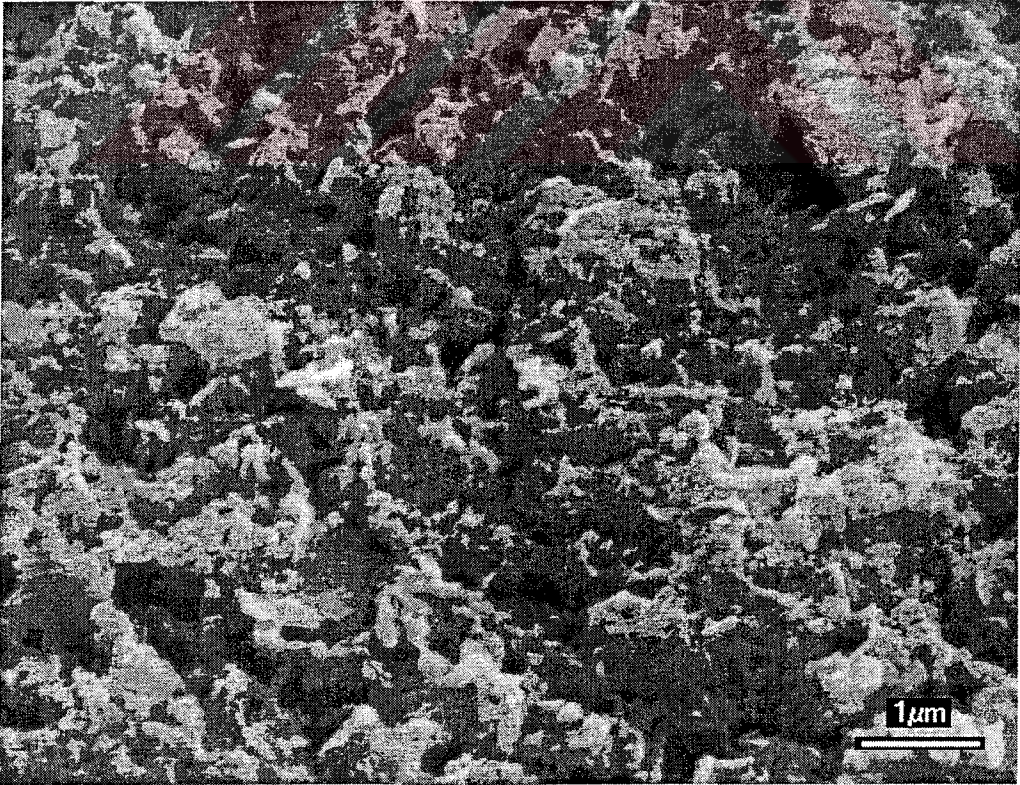
Şekil 5.6. Zeolit A Kolloid kristallerinin elektron mikroskobu görüntüsü



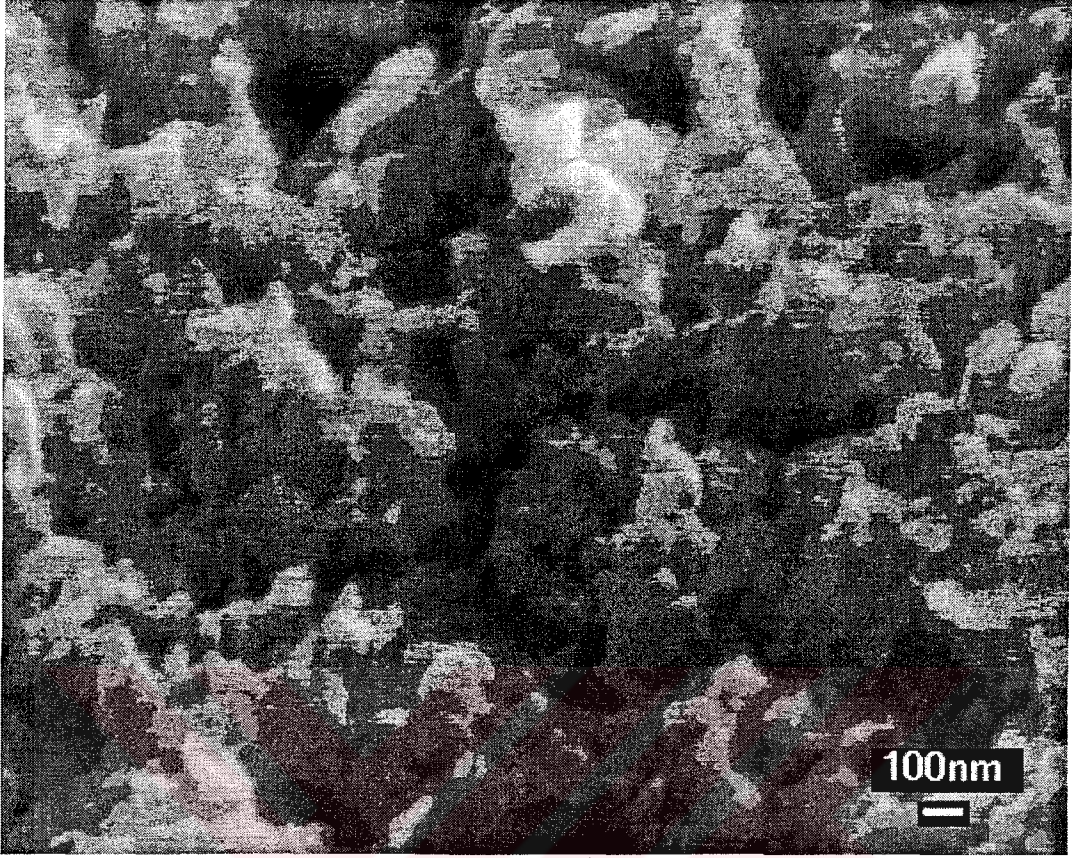
Şekil 5.7. Hazırlanan Zeolit A-0 kolloidlerin elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 5.8. Hazırlanan Zeolit A-1 kolloidlerin elektron mikroskopi görüntüsü



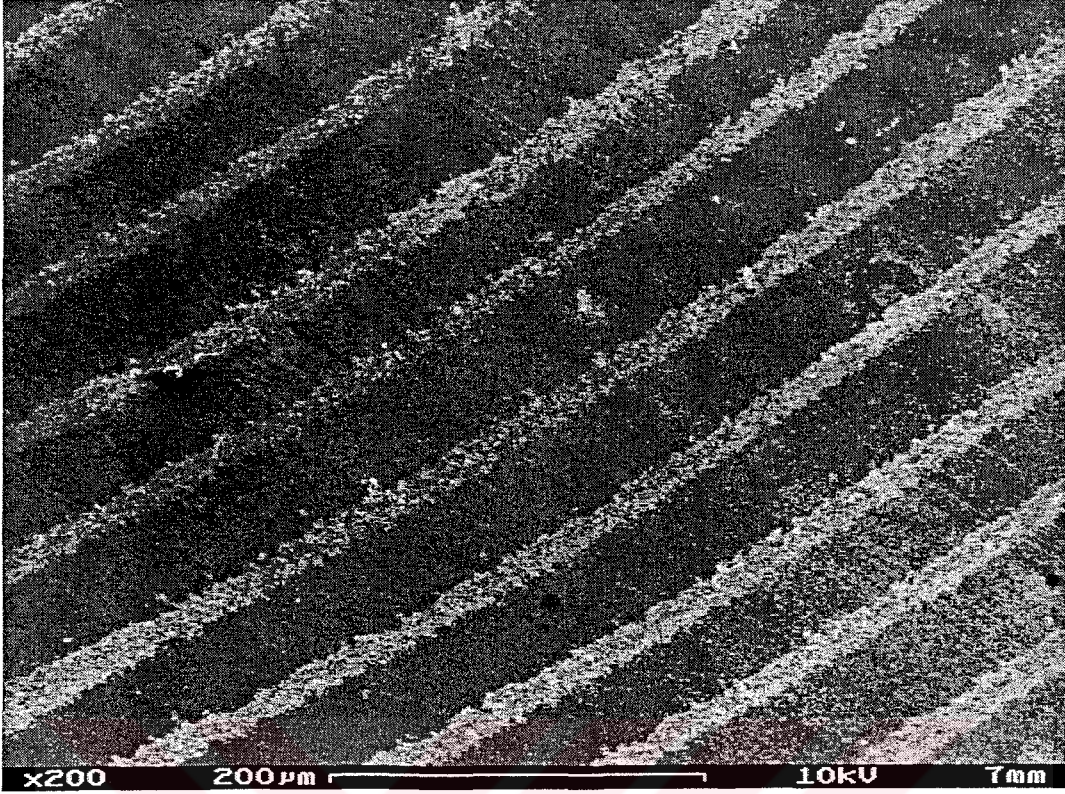
Şekil 5.9. PDMS ile hazırlanan nano Al'un SEM görüntüsü (1 μm)



Şekil 5.10. PDMS ile hazırlanan nano Al tozunun SEM görüntüsü (100 nm)



Şekil 5.11. Nano alüminyum (nano Al-INF) tozunun TEM görüntüsü (60 nm)



Şekil 5.12. PDMS ile hazırlanan nano alüminyum mikropatemi (200 μm)

5.8. Kullanılan Cihazlar

- a) X-ışınları toz difraksiyonu patern çekimleri Shimadzu XRD-6000 X-ray Diffractometer ile yapıldı.
- b) FT-IR analizleri, KBr ile disk hazırlama yöntemiyle Mattson Infinity Series FT-IR cihazı ile elde edildi.
- c) UV-görünür bölge analizleri ve bulanıklık ölçümleri Shimadzu UV-2401 PC UV-VIS Spectrophotometer cihazı ile yapıldı.
- d) Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope) görüntüleri, örneklerin kaplama cihazı Edwards Sputter Coater S150B ile Au kaplanması sonrasında JEOL JSM-6335F Field Emission Scanning Electron Microscope ile çekilmiştir. TEM analizi için JEOL TEM-100C cihazı kullanıldı.
- e) Dijital kamera ile bilgisayara bağlı Olympus marka optik mikroskop refleksiyon modunda mikropatemi'nin görüntü çekimlerinde ve analizinde kullanıldı.
- f) Bosch marka mikrodalga fırın 2450 MHz'de ve Oriel hareketli plaka kullanıldı.

BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR

6.1. Giriş

Zeolit filmlerin hazırlanması işleminde yaygın olarak kullanılan yöntemler daha çok sürekli film oluşumuna yönelik çalışmaları kapsamaktadır. Büyük ilgi gören zeolit mikropatrenler ve mikroreaktör sistemler ise dolaylı olarak fotolitografi gibi yöntemler kullanılarak elde edilebilmektedir. Bu yöntemler bazen zararlı kimyasal maddelerin kullanımını gerektirmekte ve çoğu zaman uzun ve karmaşık işlemler içermektedir. Ayrıca, literatürde bulunan teknikler UV lambası, mikropatren maske, yüksek enerjili lazer ışını veya elektron tabancası gibi özel alet ve cihazlar gerektirmektedir. Dolayısıyla daha basit, ucuz ve kısa sürede çok sayıda örneğin üretimine imkan sağlayan seri üretim yöntemlerine büyük ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenlerle kendiliğinden organize olabilen ve düzenli şekiller oluşturan akıllı nano parçacıkların hazırlanması yeni “kendiliğinden yapılanma” teknolojilerinin gelişimini sağlayacaktır. Bu çalışmada, bir ilk olarak nano boyutlu zeolit parçacıkların kendiliğinden yapılanması yöntemiyle çeşitli zeolit mikropatrenleri hazırlanmıştır.

Zeolit mikropatrenler, özel olarak hazırlanmış kolloidlerden çözücünün buharlaşması sırasında zeolit nano parçacıkların dikey olarak yerleştirilen substrat yüzeyinde kendiliğinden yapılanarak düzenli mikro çizgiler oluşturması esasına dayanmaktadır. Deneysel bulgular ilk olarak polidimetilsiloksan ile hazırlanmış nano alüminyum parçacıkları kullanılarak 2000-2002 yılları arasında Amerika Birleşik Devletleri’nde Stevens Institute of Technology adlı üniversitede bulunan Highly Filled Materials Institute’de yapılan çalışmalar sonunda elde edilmiştir. Daha sonra, Sakarya Üniversitesi’nde sürdürülen çalışmalar sırasında, geliştirilen tekniğin zeolit mikropatrenlerin hazırlanmasında kullanımı araştırıldı. Yapılan incelemeler parçacık

türünün self assembly açısından pek de önemli olmadığını ve yöntemin nano Al yanında çeşitli zeolitler için de uygulanabilir olduğunu göstermiştir. Bu bölümde konuyla ilgili deneysel bulgular ve elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Önce zeolit A, zeolit K ve Nano Al mikropatern filmlerin hazırlanması farklı parçacık konsantrasyonlarında incelenmiştir. Daha sonra aşağıda verilen deneysel parametrelerin mikropatern oluşumuna etkileri üzerinde yapılan çalışmalara yer verilmiştir. Mikropatern oluşumuna etki eden faktörleri maddeler halinde şöyle sıralamak mümkündür:

- a) Parçacık boyutunun etkisi,
- b) Parçacık konsantrasyonunun etkisi,
- c) Sedimentasyonun etkisi,
- d) Sıcaklığın etkisi,
- e) Substratın etkisi,
- f) Reaktör şeklinin etkisi.

Mikro çizgilerden oluşan filmlerin hazırlanması sırasında çözücü olarak kullanılan asetonun buharlaşması için oda sıcaklığında 2-3 saat kadar beklemek gerekmektedir. Mikropatern filmlerin daha da kısa sürede üretimini sağlayabilecek alternatif mekanizmalar üzerinde durulmuş ve oldukça başarılı sonuçlara ulaşılmıştır. Mikrodalga ısıtmanın çok büyük bir hızla mikropaternlerin oluşumunu sağladığı görüldü. Homojen ve hızlı olarak çözücünün ısıtılarak ortamdan uzaklaştırılması çok sayıda mikro çizginin (20-30) bir iki dakika gibi oldukça kısa bir sürede oluşumuna imkan sağlamıştır. Bunun yanında çözeltinin veya substratın hareket ettirilmesi ayrı bir metot olarak araştırıldı. Bu yöntemde çözelti sabit bir hızda (v : yaklaşık 1-2 $\mu\text{m/s}$) aşağıya doğru hareket ettirildi ve destek yüzeyler üzerinde mikropatern filmlerin oluşumu sağlandı. Bu yöntemde ise bekleme zamanı istenilen mikro çizgi sayısına göre değişmekle beraber yaklaşık olarak 10-20 dakika kadardır.

Son aşamada ise daha kompleks ve çok tabakalı mikropaternlerin hazırlanmasına yönelik araştırmalar yapıldı. Burada mikro çizgilerin destek yüzeyden koparılarak bir matriks film içerisine alınması ve daha sonra başka bir substrat yüzeyine taşınması

incelendi. Bu yöntem mikropatern filmlerin üst üste istenilen oryantasyonda yerleştirilmesini sağlamaktadır. Bir başka çalışmada da mikropatern kaplı bir yüzeyin ikinci bir mikropatern tabakası ile kaplanması araştırıldı. Burada da substurat ikinci aşamada 90 derece döndürülerek mikro elek yapılı patern doğrudan elde edildi. Son olarak, nano parçacıkların farklı yapılanma yöntemleri belirlendi.

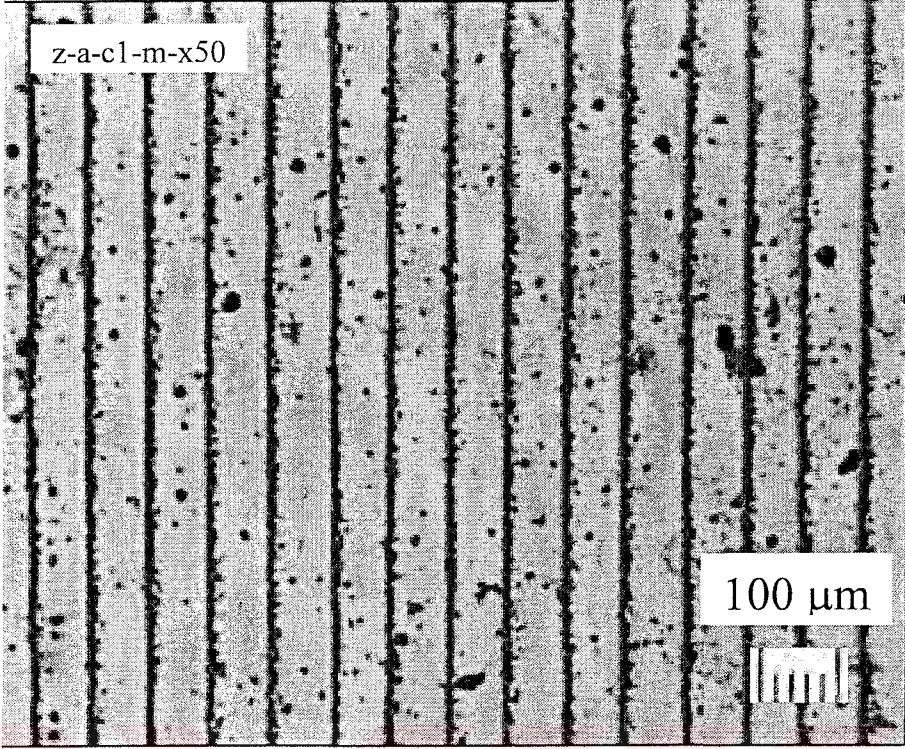
6.2. Mikropatern Zeolit A Filmlerin Hazırlanması

Mikropatern zeolit A çizgilerinden oluşan filmlerin hazırlanması işleminde HDPE kaplar kullanıldı. Kolloid çözeltinin hazırlanması amacıyla standart Zeolit A (Z-A) numunesi PDMS içerisinde ezilerek üzerine aseton ilave edildi. Bu işleme paralel olarak yapılan bulanıklık ölçümü ile parçacık konsantrasyonu 0,58 mg/ml olarak belirlendi (Ek C ve Ek D). Daha sonra parçacık derişimi her seferinde aseton ilavesi ile yarıya seyreltilerek 0,29, 0,14 ve 0,07 mg/ml olan zeolit kolloidleri hazırlandı. Substurat olarak kullanılan mikroskop lamı cam yüzeyler dikey olarak ayrı ayrı HDPE kaplar içerisine yerleştirildi. Hazırlanan kolloid çözeltilerinden 5'er ml alınarak kaplar içerisine aktarıldı. Cam yüzeylerin kaplanması oda sıcaklığında yaklaşık olarak 12 saat süresince devam ettirildi ve daha sonra substuratlar incelenmek üzere dışarı çıkartılıp muhafaza edildi.

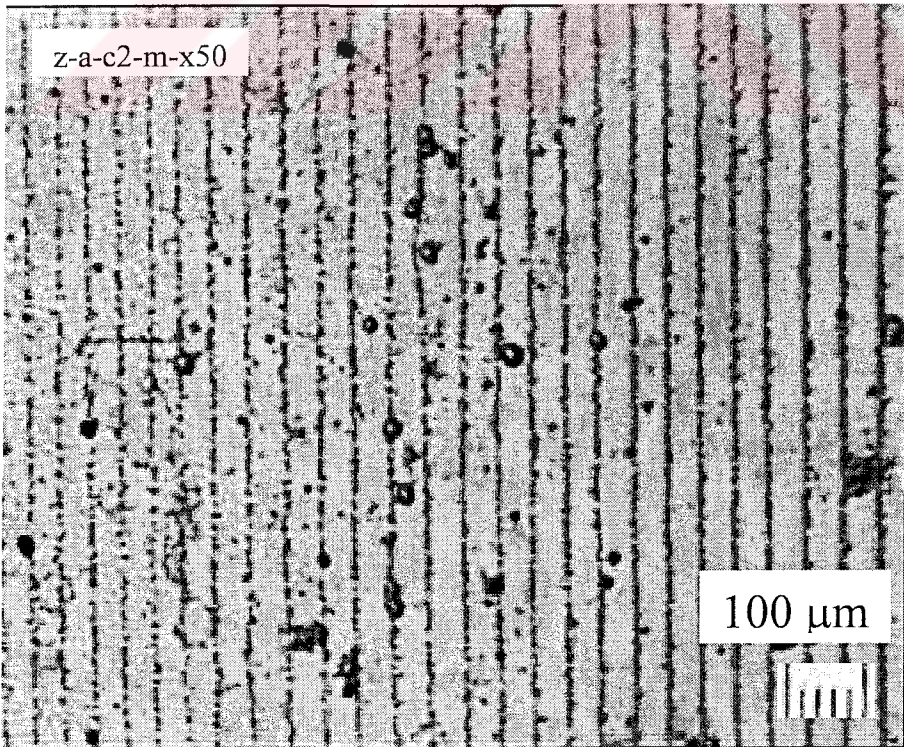
Hazırlanan mikropatern zeolit A filmler optik mikroskop ile refleksiyon modunda incelenerek Şekil 6.1, Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'de gösterilen resimler elde edildi. Görüntülerin incelenmesinden parçacık derişiminin azaltılmasının çizgileri birbirine yaklaştırdığı ve birim yüzeydeki çizgi sayısını artırdığı sonucuna varıldı. Ayrıca, parçacık derişimi 0,07 mg/ml olduğunda çizgi oluşumu görülmedi. Dolayısıyla mikropatern oluşumu için gerekli minimum zeolit A derişimi yaklaşık 0,14 mg/ml olarak belirlendi. Mikropatern oluşumu için tavsiye edilen optimum derişim 0,29-0,58 mg/ml'dir. Deney sonuçları aşağıdaki tabloda özetlenmiştir:

Tablo 6.1. Görüntülenen Z-A mikropaternlerdeki çizgi sayısının derişim ile değişimi

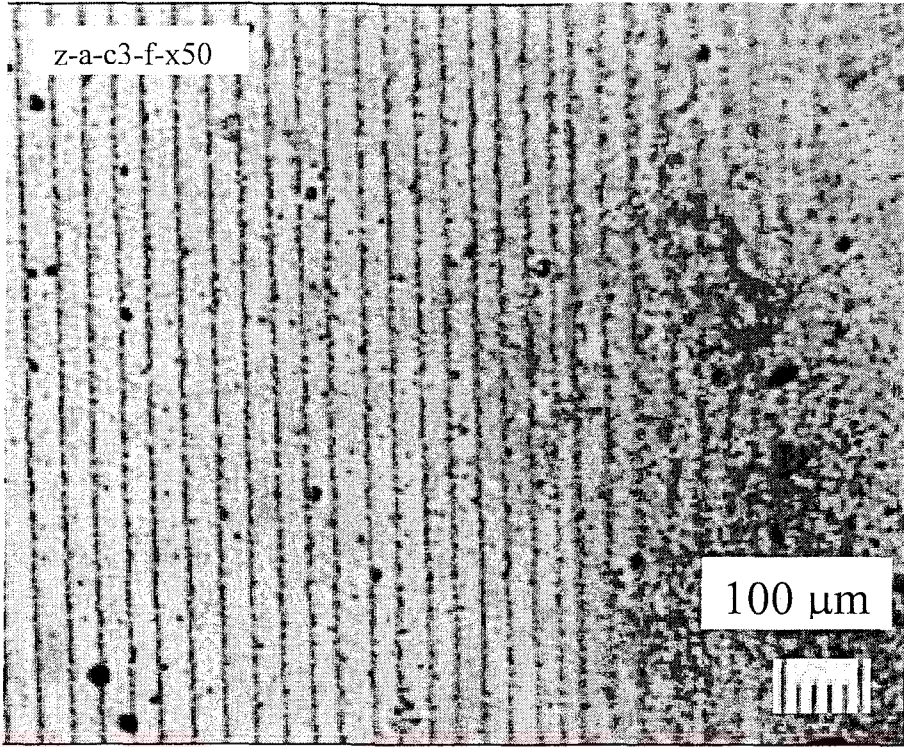
C Derişim (mg/ml)	0,58	0,29	0,14	0,07
N (çizgi sayısı)	15	26	30	0



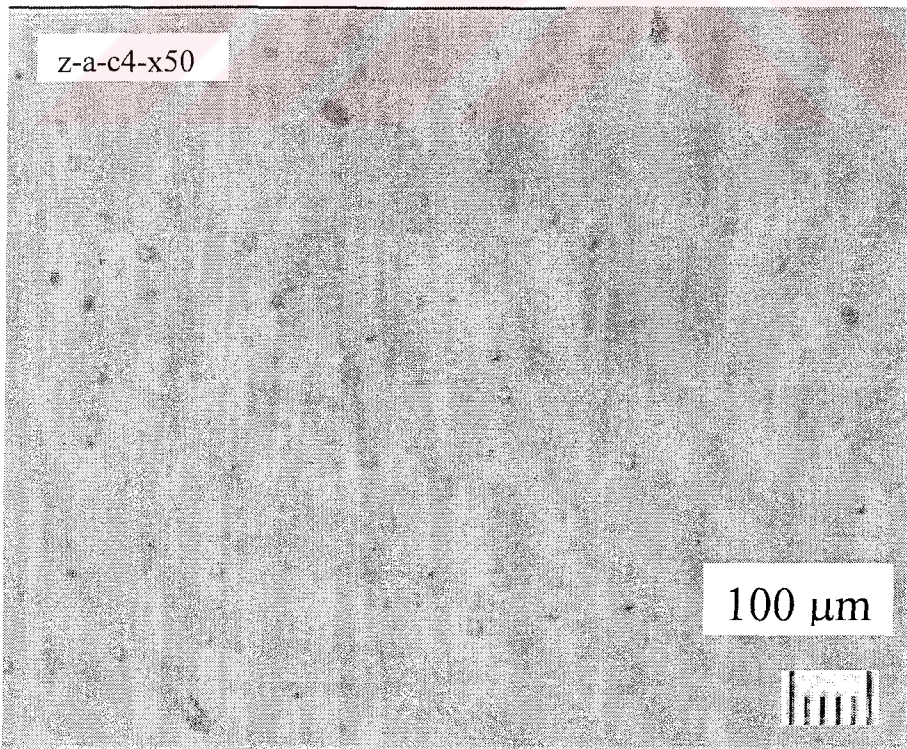
Şekil 6.1. Zeolit A'nın cam üzerindeki kaplaması ($C_1=0,58$ mg/ml, $N=15$)



Şekil 6.2. Zeolit A'nın cam üzerindeki kaplaması ($C_2=0,29$ mg/ml, $N=26$)



Şekil 6.3. Zeolit A'nın cam üzerindeki kaplaması ($C_3=0,14$ mg/ml, $N=30$)



Şekil 6.4. Zeolit A'nın cam üzerindeki kaplaması ($C_4=0,07$ mg/ml, $N=0$)

6.3. Mikropatern Klinoptilolit Filmlerin Hazırlanması

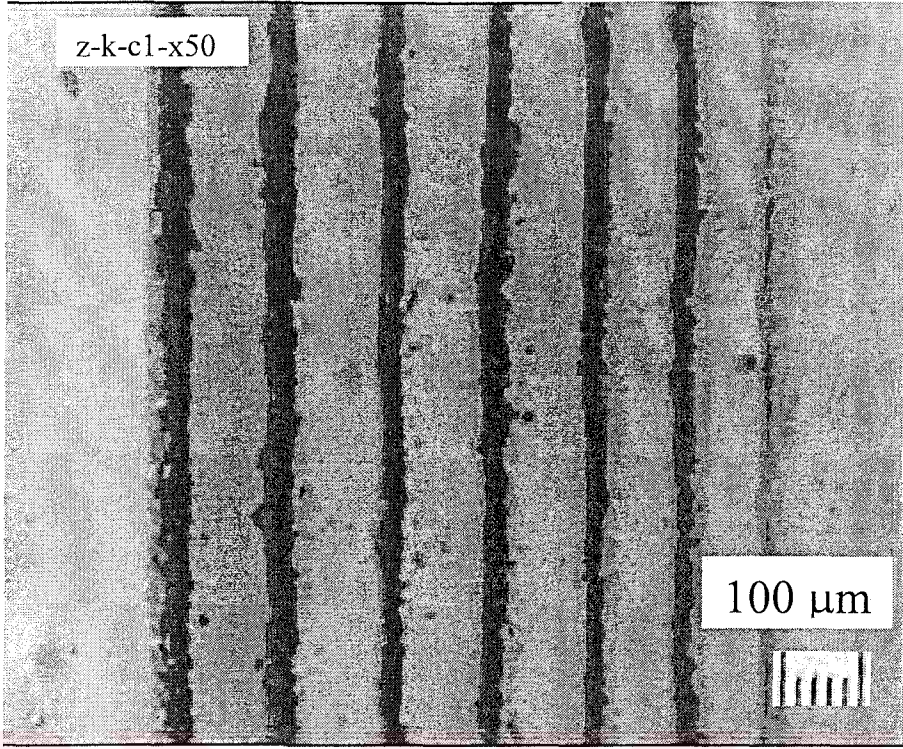
Zeolit Klinoptilolit (Z-K) mikropatern filmlerin hazırlanması işleminde yukarıdaki ile aynı HDPE kaplar kullanıldı. Kolloid çözeltinin hazırlanması işleminde klinoptilolit numunesi PDMS içerisinde ezilip daha sonra üzerine aseton ilave edildi. Ayrıca, yapılan bulanıklık ölçümü ile parçacık derişimi 0,79 mg/ml olarak belirlendi (Ek C ve Ek D). Bir sonraki aşamada parçacık derişimi her seferinde aseton ilavesi ile yarıya seyreltilerek 0,39, 0,19 ve 0,10 mg/ml olan klinoptilolit kolloidleri hazırlandı. Substrat olarak kullanılan mikroskop lamı cam substratlar yine aynı şekilde dikey olarak ayrı ayrı HDPE kaplar içerisine yerleştirildi. Hazırlanan kolloid çözeltilerinden sırasıyla 5'er ml alınarak kaplara aktarıldı. Cam substratların kaplanmasına oda sıcaklığında yaklaşık olarak 1 saat süresince devam edildi ve daha sonra incelenmek üzere çözeltilerden dışarıya alınıp saklandı.

Böylece hazırlanan zeolit klinoptilolit mikropatern filmleri optik mikroskop ile refleksiyon modunda incelenerek Şekil 6.5, Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de verilen görüntüler çekildi. Mikropaternlerin incelenmesinden parçacık derişiminin azaltılmasının daha önce zeolit A'da olduğu gibi çizgileri birbirine yaklaştırdığı ve birim yüzeydeki çizgi sayısını artırdığı gözlemlendi. Bunun yanında, parçacık derişimi 0,19 mg/ml.'nin altında olduğunda çizgi oluşumunun kısmen bozulduğu görüldü. Dolayısıyla mikropatern oluşumu için tavsiye edilen optimum zeolit klinoptilolit derişimi en az 0,39-0,79 mg/ml olarak belirlendi. Elde edilen deney sonuçları aşağıdaki tabloda özet olarak verilmiştir:

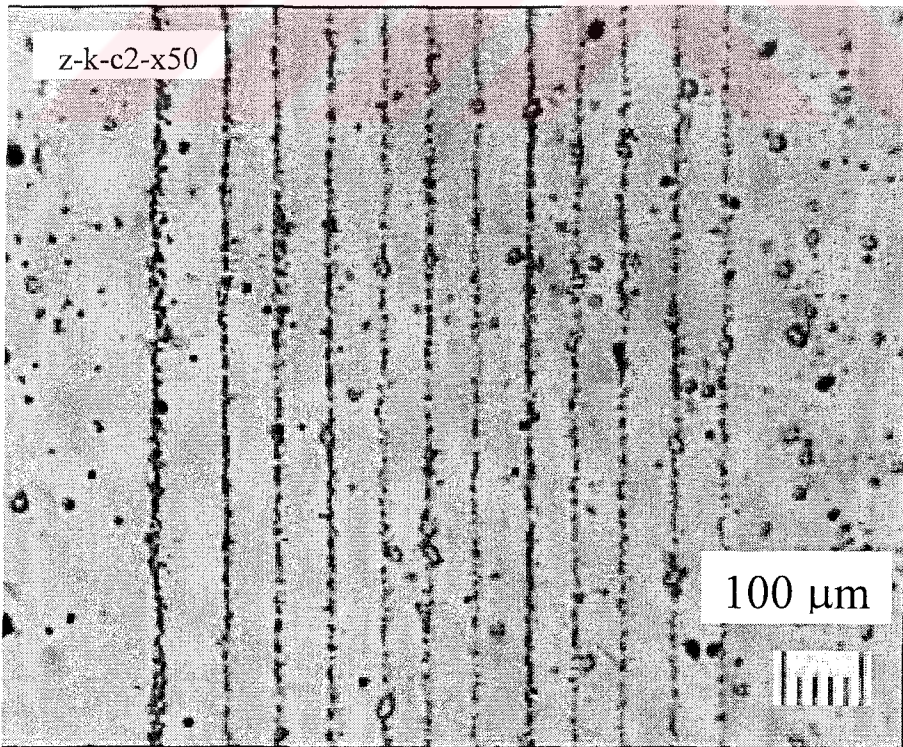
Tablo 6.2. Görüntülenen Z-K mikropaternlerdeki çizgi sayısının derişim ile değişimi

C Derişim (mg/ml)	0,79	0,39	0,19	0,10
N (çizgi sayısı / 1 saat)	7	12	17	0

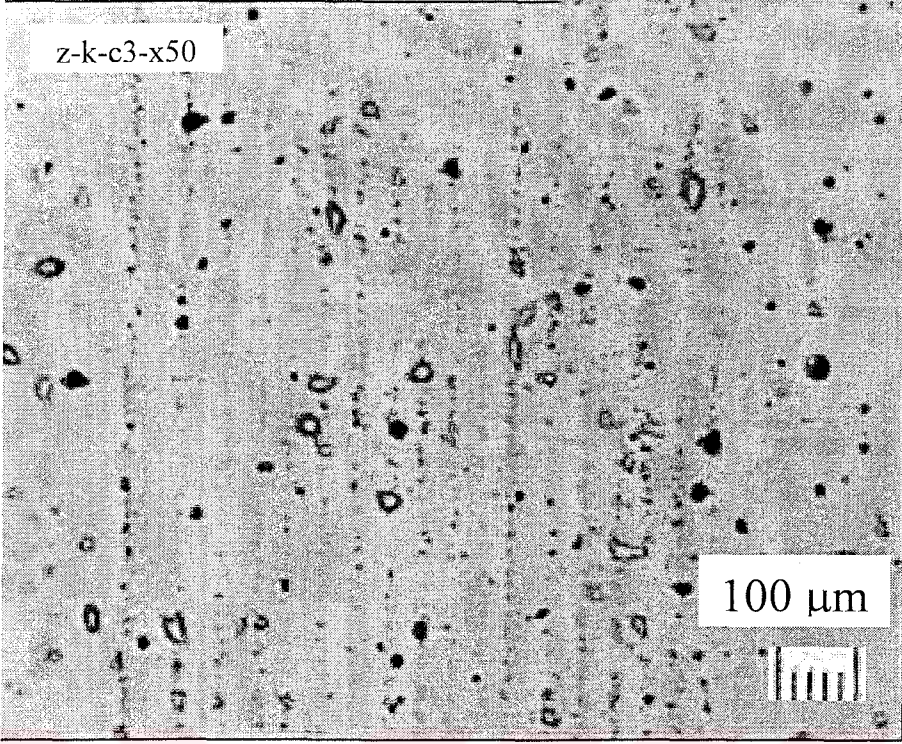
Şekil 6.5'de dikkat çekici bir diğer nokta da çizgi kalınlığının 1 saat içerisinde zamanla ne şekilde azaldığını göstermesidir. İlk çizgi diğerlerine oranla daha kalın olmasına rağmen diğer çizgiler birbirlerine yakın genişliktedir. Bu da ilk anda etkin parçacık derişiminin yüksek olduğunu ve daha sonra ise büyük parçacıkların sedimentasyonu ile belirli bir düzeyde sabit kaldığına işaret etmektedir.



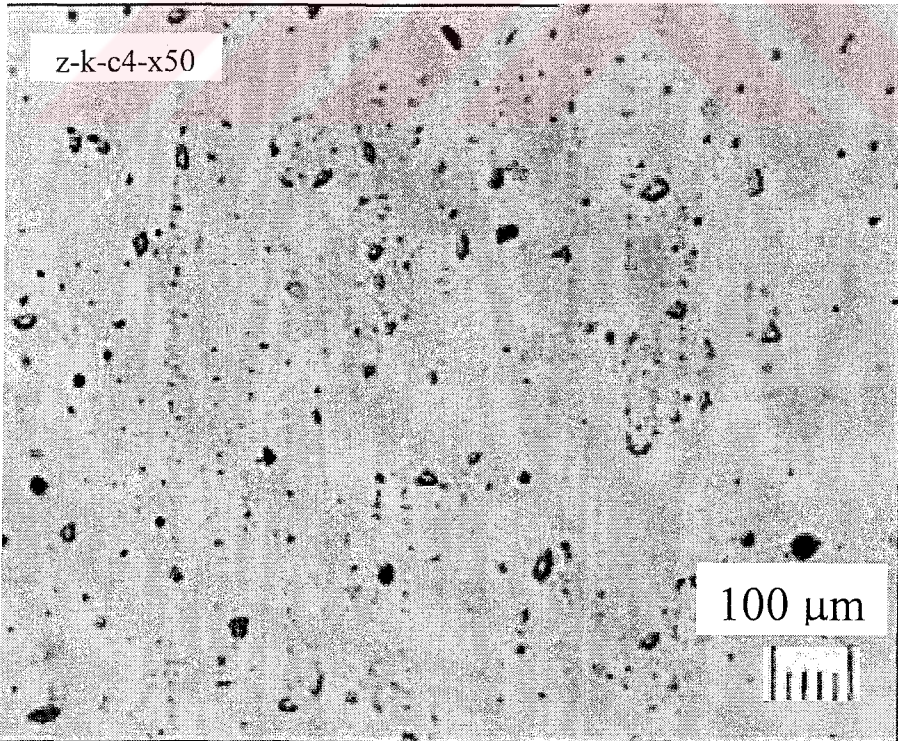
Şekil 6.5. Klinoptilolit'in cam üzerindeki kaplaması ($C_1=0,79$ mg/ml, $N=7$)



Şekil 6.6. Klinoptilolit'in cam üzerindeki kaplaması ($C_2=0,39$ mg/ml, $N=12$)



Şekil 6.7. Klinoptilolit'in cam üzerindeki kaplaması ($C_3=0,19$ mg/ml, $N=17$)



Şekil 6.8. Klinoptilolit'in cam üzerindeki kaplaması ($C_4=0,10$ mg/ml, $N=0$)

6.4. Mikropatern Nano Al Filmlerin Hazırlanması

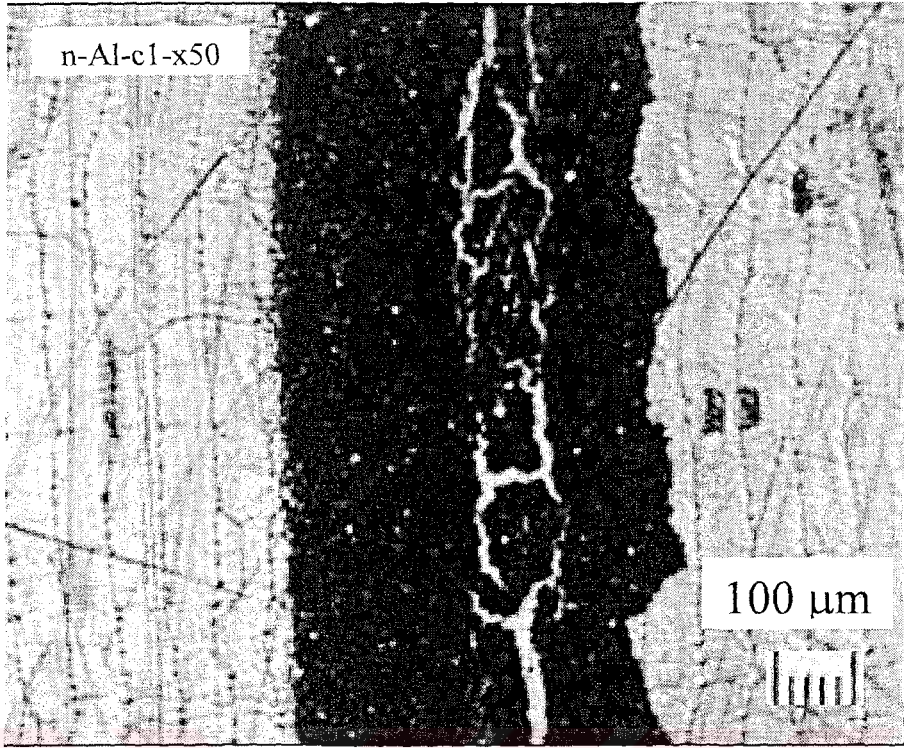
Nano alüminyum mikropatern filmlerin hazırlanması işleminde HDPE kaplar kullanıldı. Kolloid çözeltinin hazırlanması işleminde nano Al numunesi PDMS içerisinde önceden anlatıldığı gibi mekanik yöntemle hazırlandı ve daha sonra üzerine aseton ilave edildi. Yapılan bulanıklık ölçümü ile parçacık derişimi 1,31 mg/ml olarak tespit edildi (Ek C ve Ek D). Daha sonra parçacık derişimi her seferinde aseton eklenerek yarıya seyreltildi ve 0,65, 0,32 ve 0,16 mg/ml olan nano alüminyum kolloidler hazırlandı. Substrat olarak çözeltilerin koyulduğu HDPE kapların iç yüzeyi kullanıldı. Kolloid çözeltilerinden sırasıyla 5'er ml alınarak kaplara dolduruldu. HDPE yüzeylerin kaplanması işlemi oda sıcaklığında yaklaşık olarak 1 saat devam ettirildi ve daha sonra çözeltiler boşaltılıp kaplar incelenmek üzere saklandı.

Hazırlanan nano alüminyum mikropatern filmleri optik mikroskop kullanılarak refleksiyon modunda incelendi. Yapılan mikroskop incelemesi sonucunda Şekil 6.9, Şekil 6.10, Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de verilen görüntüler elde edildi. Mikropatern çizgilerin incelenmesinden parçacık derişiminin azaltılmasının zeolitlerde olduğu gibi çizgileri birbirine yaklaştırmadığı fakat çizgi kalınlığında küçülmeye sebep olduğu gözlemlendi. Dikkat çekici başka bir nokta da, parçacık derişimi 1,31 mg/ml olduğunda çizgi oluşumu yerine geniş ve sürekli bir filmin meydana gelmesidir. Sonuç olarak mikropatern oluşumu için uygun nano Al derişimi 0,16-0,65 mg/ml olarak önerilebilir. Ulaşılan deneysel bulgular aşağıdaki tabloda özetlenmiştir:

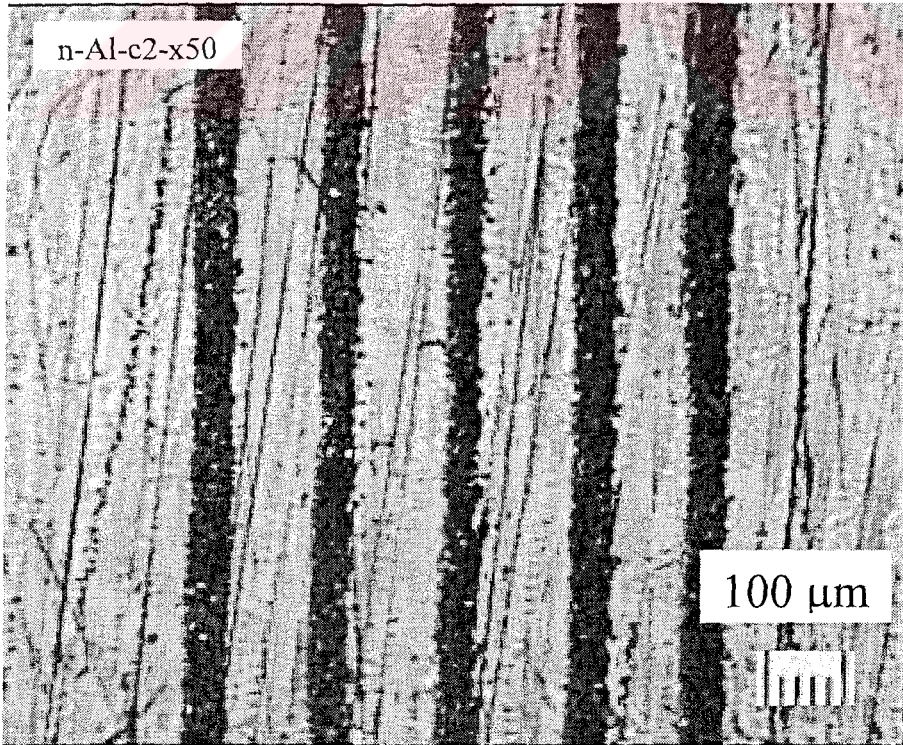
Tablo 6.3. Görüntülenen Al mikropaternlerdeki çizgi sayısının derişim ile değişimi

C Derişim (mg/ml)	1,31	0,65	0,32	0,16
N (çizgi sayısı / 1 saat)	1	5	7	5

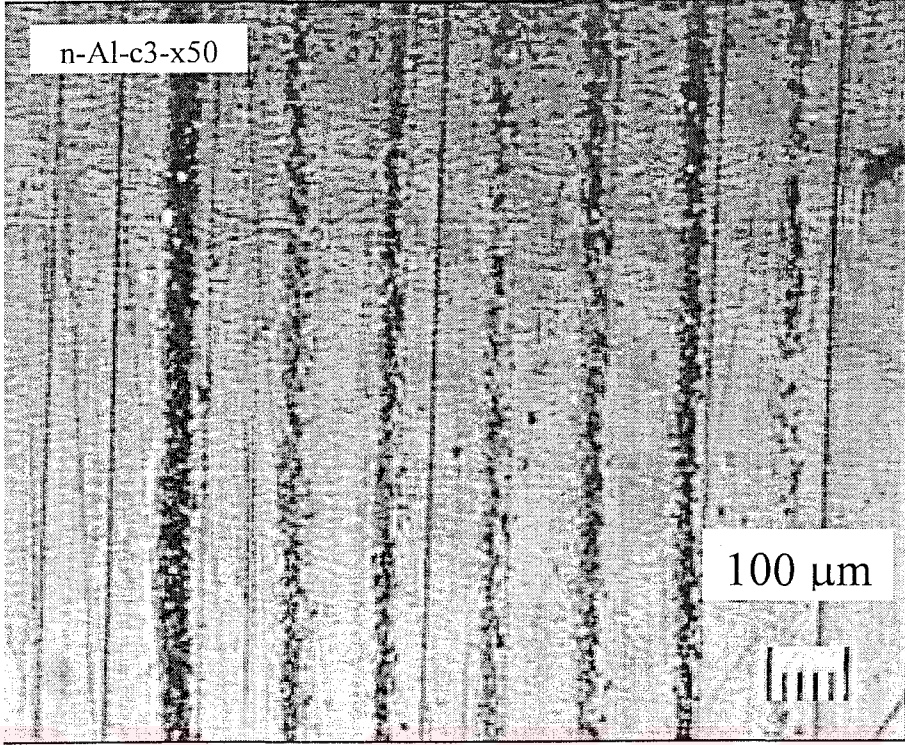
Şekil 6.9'da gözlenen tek çizgi üzerindeki çatlamlar iç yüzeyin görüntülenmesi amacıyla substratın kesilmesi sırasında meydana gelmiş olabilir. Bunun yanında çizgi genişliklerinin zamanla çok fazla değişmediği ve yaklaşık 100 µm olan çizgiler arası mesafelerin parçacık derişiminine hassas olmadığı söylenebilir.



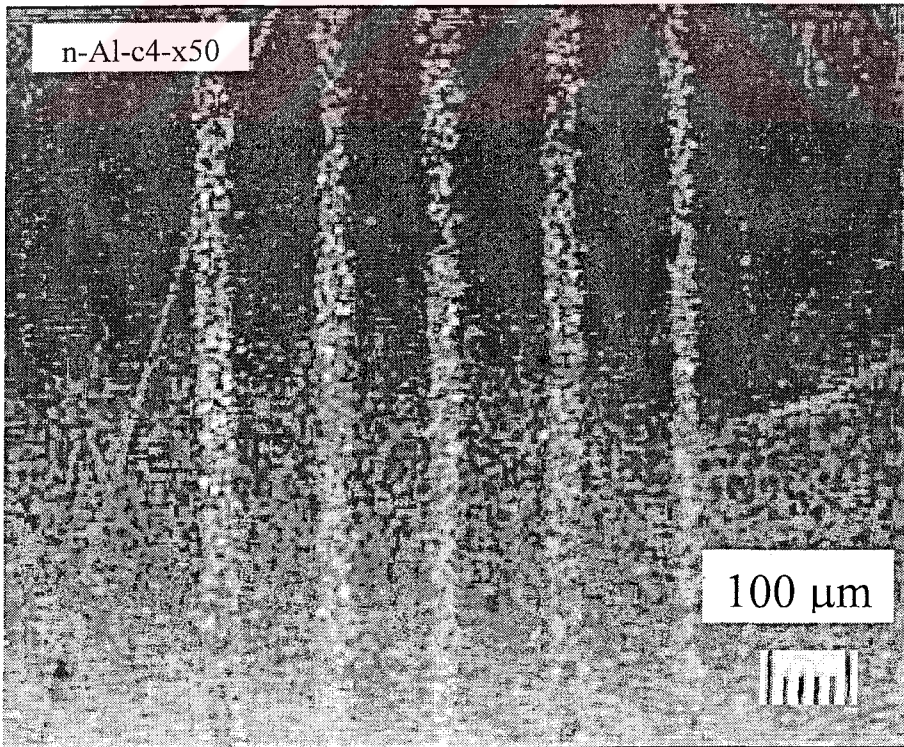
Şekil 6.9. Nano alüminyum'un HDPE üzerine kaplanması ($C_1=1,31$ mg/ml, $N=1$)



Şekil 6.10. Nano alüminyum'un HDPE üzerine kaplanması ($C_2=0,65$ mg/ml, $N=5$)



Şekil 6.11. Nano alüminyum'un HDPE üzerine kaplanması ($C_3=0,32$ mg/ml, $N=7$)



Şekil 6.12. Nano Alüminyum'un HDPE üzerine kaplanması ($C_4=0,16$ mg/ml, $N=5$)

6.5. Mikropatern Oluşumuna Etki Eden Faktörler

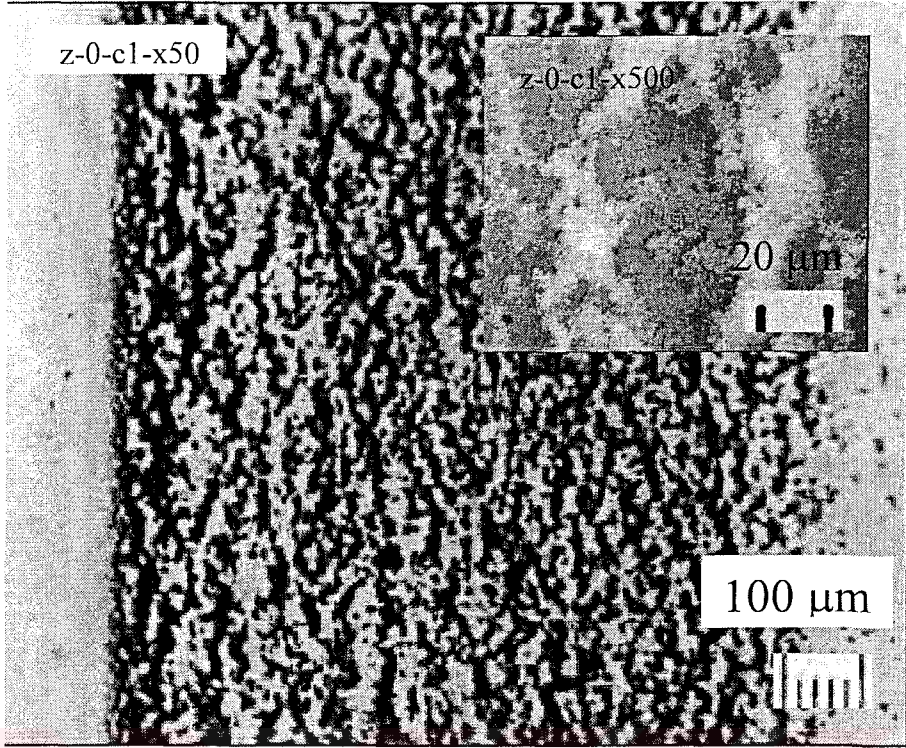
6.5.1. Parçacık boyutunun ve konsantrasyonun etkisi

Zeolit parçacık boyutunun mikropatern film oluşumuna etkisini incelemek amacıyla üç farklı zeolit A numunesi kullanılmıştır. Hazırlanan örnekler önce PDMS içerisinde kısmen ezilip daha sonra kaplama işlemine başlanmıştır. Yüzey filmlerin hazırlanmasında kullanılan kolloid örneklerini aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz:

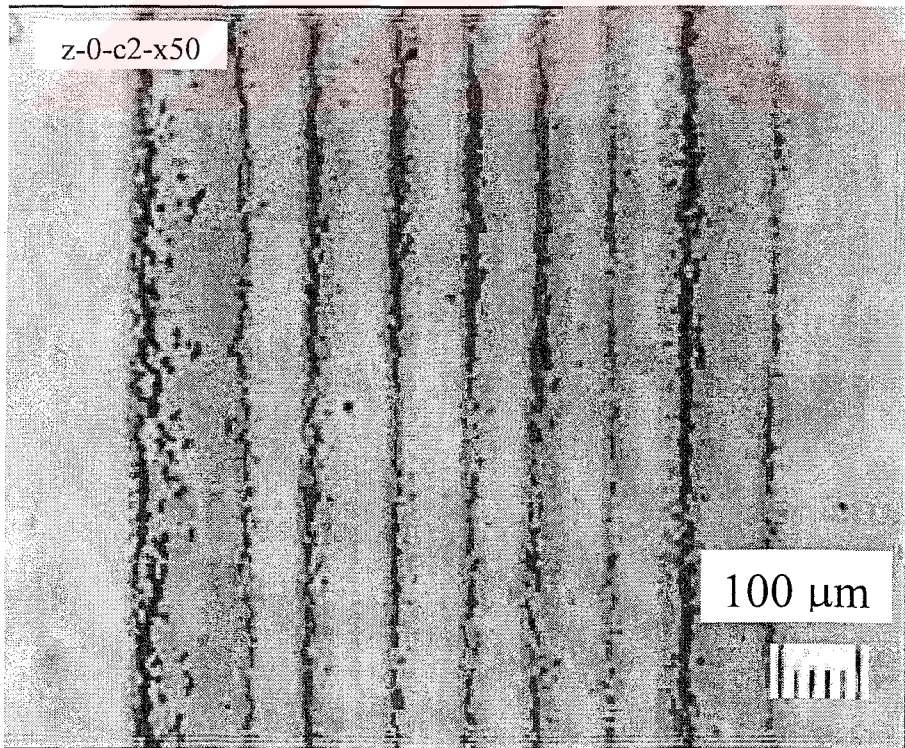
- a) Zeolit A standart (Z-A): 0,25-0,5 μm (Şekil H.1, Şekil H.2),
- b) Zeolit A-0 (Z-A-0): 0-0,1 μm (Şekil H.3, Şekil H.4),
- c) Zeolit A-1 (Z-A-1): 0,1-0,25 μm (Şekil H.5, Şekil H.6).

Farklı boyutlardaki zeolit A örneklerinin değişik konsantrasyonlardaki kolloidleri hazırlanarak yüzey kaplama işlemleri yapılmıştır. Zeolit A standart (Z-A) ile 0,58, 0,29, 0,14 ve 0,07 mg/ml derişimlerde hazırlanan kolloidlerin kullanılması sonucu elde edilen bulgular sırasıyla Şekil 6.1, Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'de gösterilmiştir. Zeolit A-0 (Z-A-0) örneği ile 0,54, 0,27, 0,13 ve 0,06 mg/ml derişimlerde hazırlanan kolloidlerin kullanılması sonucu ulaşılan bulgular sırasıyla Şekil 6.13, Şekil 6.14, Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'de gösterilmiştir. Yüksek parçacık konsantrasyonunda Z-A'nın tersine küçük boyutlu Z-A-0'ın Şekil 6.13'de görülen sürekli film oluşumuna neden olduğu anlaşılmaktadır. Daha düşük derişimlerde ise ufak boyutlu Z-0 örneğinin kullanımı, mikro çizgiler arası uzaklığı artırmakta buna karşılık da birim yüzeydeki çizgi sayısını azaltmaktadır.

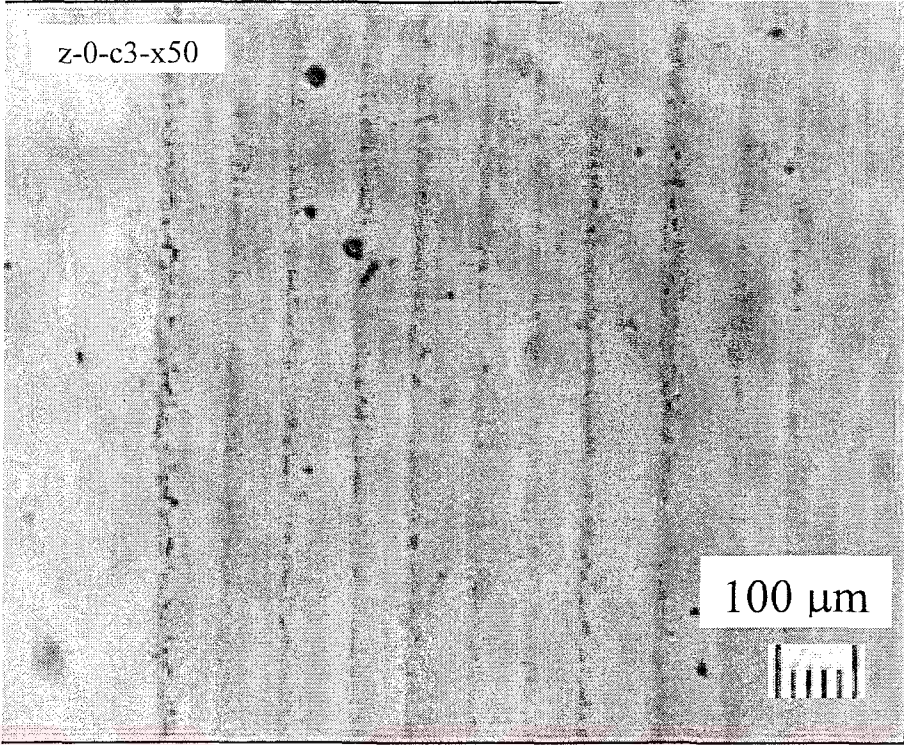
Orta boyutlu örnek olan zeolit A-1 (Z-A-1) ile 1,20, 0,60, 0,30 ve 0,15 mg/ml derişimlerde hazırlanan kolloidlerin kullanılması sonucu elde edilen bulgular sırasıyla Şekil 6.17, Şekil 6.18, Şekil 6.19 ve Şekil 6.20'de gösterilmiştir. Burada verilen görüntülerin incelenmesinden parçacık boyutundaki artışın parçacıklar arası etkileşimi azalttığı ve sedimentasyonu artırdığı anlaşılmaktadır. Bu durumda optimum mikropatern film oluşumu için ya daha yüksek konsantrasyonlar kullanmak ya da kaplanacak yüzeyin alanını azaltmak önerilebilir.



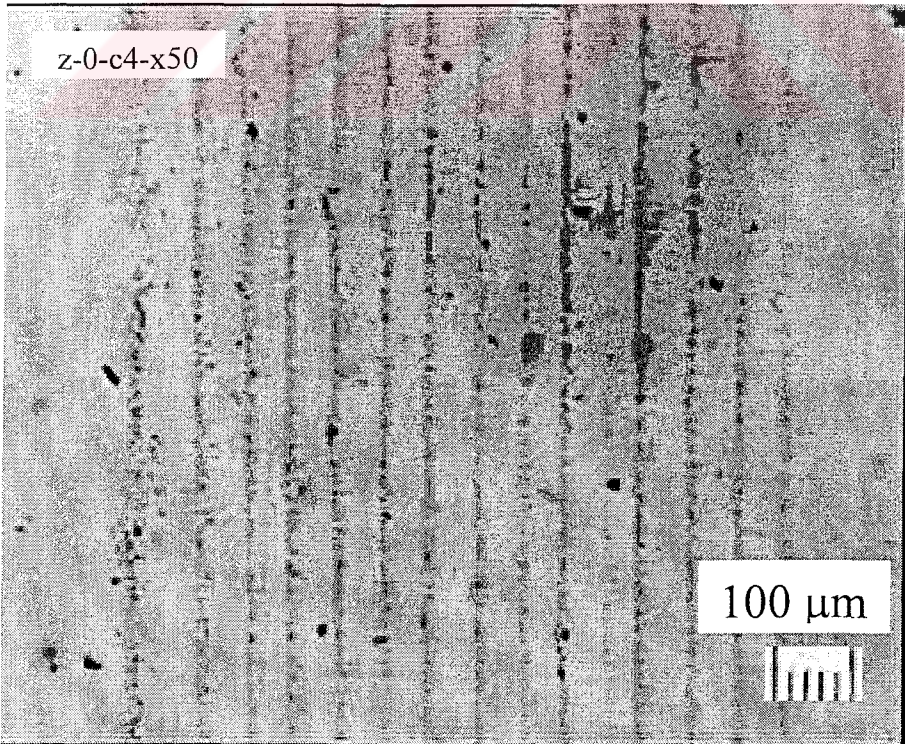
Şekil 6.13. Zeolit A-0'nin cam üzerindeki kaplaması ($C_1=0,54$ mg/ml, $N=1$)



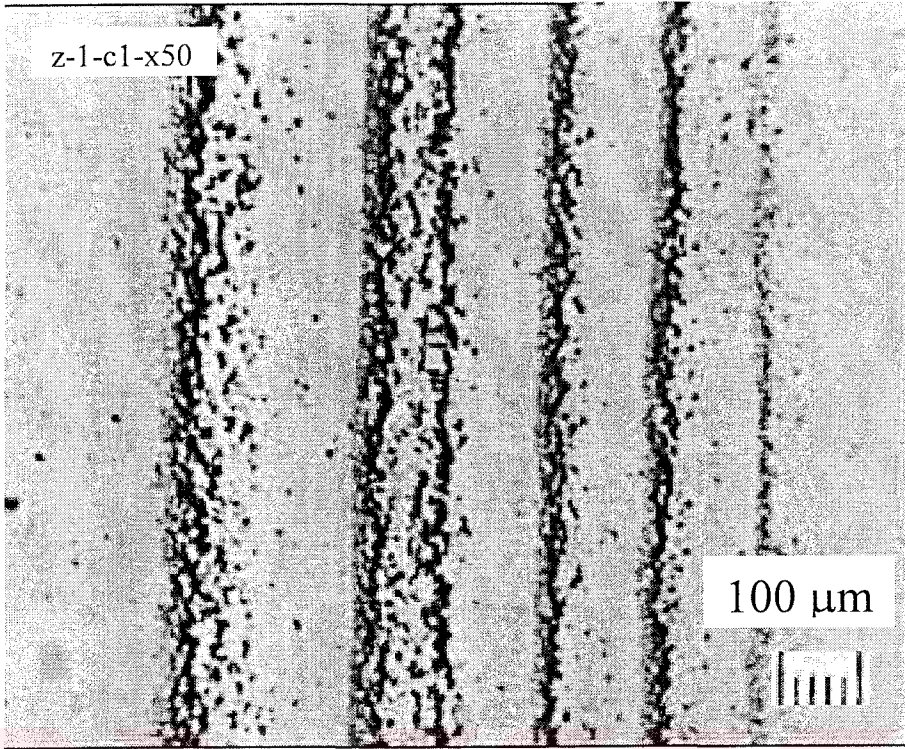
Şekil 6.14. Zeolit A-0'nin cam üzerindeki kaplaması ($C_2=0,27$ mg/ml, $N=9$)



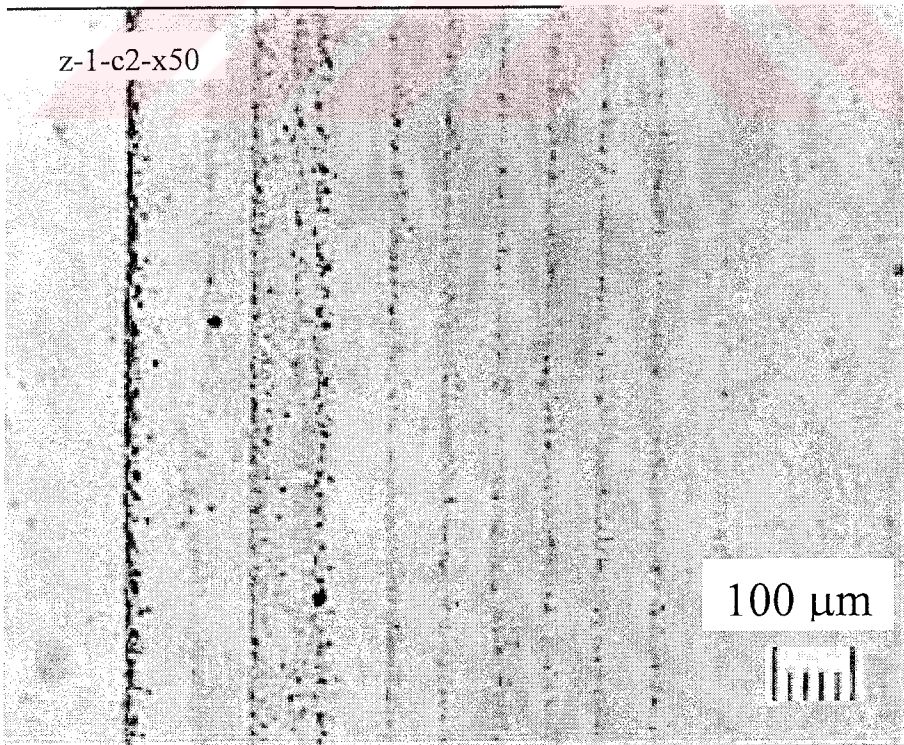
Şekil 6.15. Zeolit A-0'ın cam üzerindeki kaplaması ($C_3=0,13$ mg/ml, $N=11$)



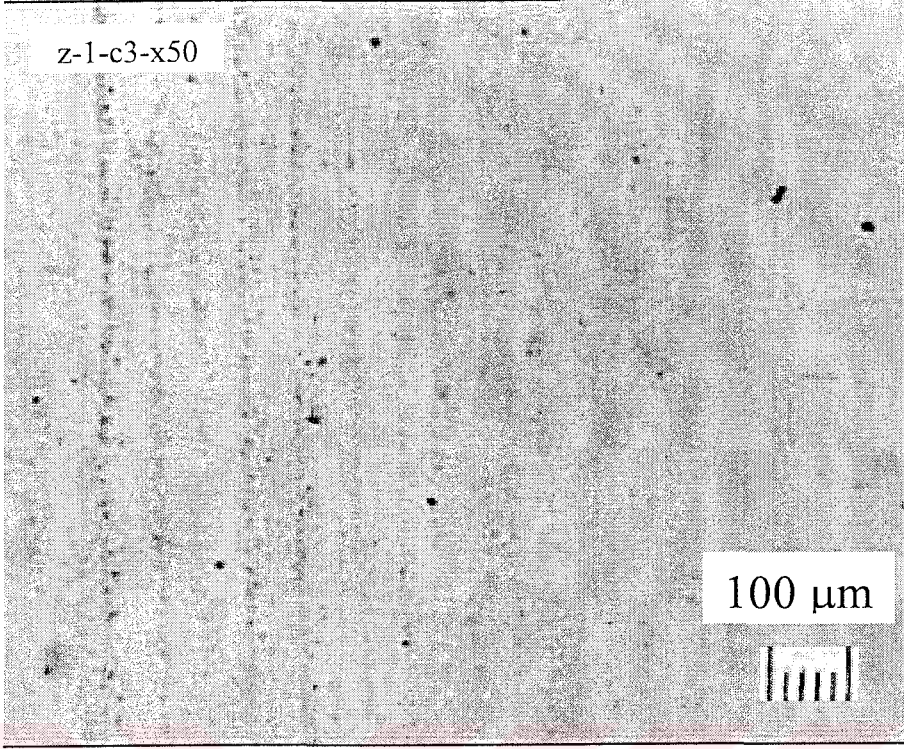
Şekil 6.16. Zeolit A-0'ın cam üzerindeki kaplaması ($C_4=0,06$ mg/ml, $N=15$)



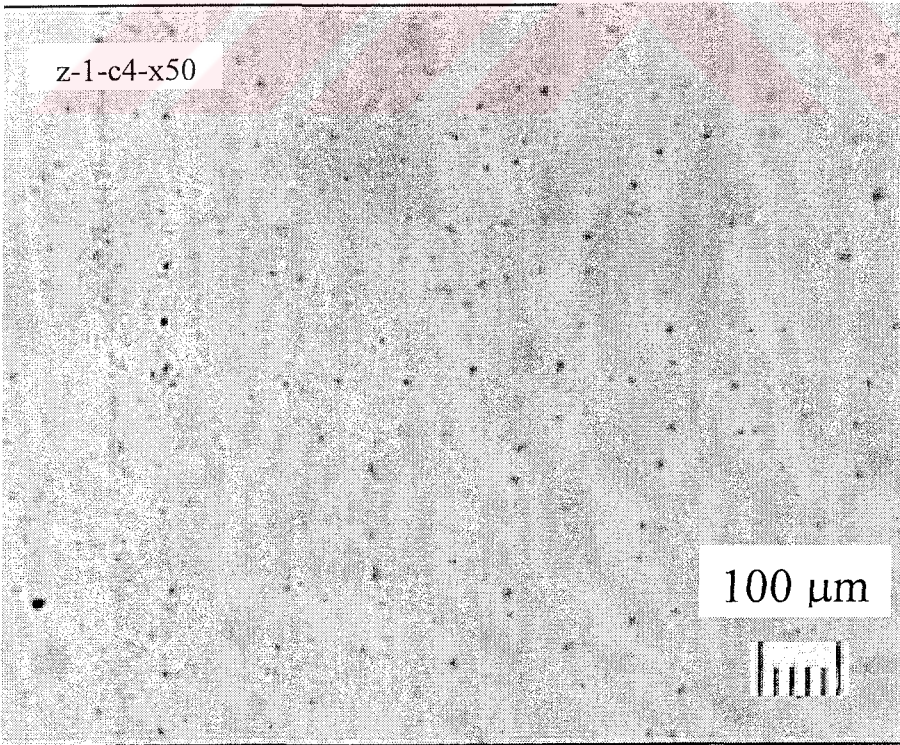
Şekil 6.17. Zeolit A-1'in cam üzerindeki kaplaması ($C_1=1,20$ mg/ml, $N=6$)



Şekil 6.18. Zeolit A-1'in cam üzerindeki kaplaması ($C_2=0,60$ mg/ml, $N=11$)



Şekil 6.19. Zeolit A-1'in cam üzerindeki kaplaması ($C_3=0,30$ mg/ml, $N=15$)



Şekil 6.20. Zeolit A-1'in cam üzerindeki kaplaması ($C_4=0,15$ mg/ml, $N=0$)

Z-A-0 ve Z-A-1 örnekleri ile aynı şartlar altında HDPE kaplar kullanılarak yapılan deneyler sonucunda cam yüzeylerde 1 saatte oluşan mikropaternalerdeki çizgi sayıları aşağıda gösterilen Tablo 6.3 ve Tablo 6.4’de verilmiştir.

Tablo 6.4. Z-A-0 mikropaternalerdeki çizgi sayısının derişim ile değışimi

C Derişim (mg/ml)	0,54	0,27	0,13	0,06
N (çizgi sayısı / 1 saat)	1	9	11	15

Tablo 6.5. Z-A-1 mikropaternalerdeki çizgi sayısının derişim ile değışimi

C Derişim (mg/ml)	1,20	0,60	0,30	0,15
N (çizgi sayısı / 1 saat)	6	11	15	0

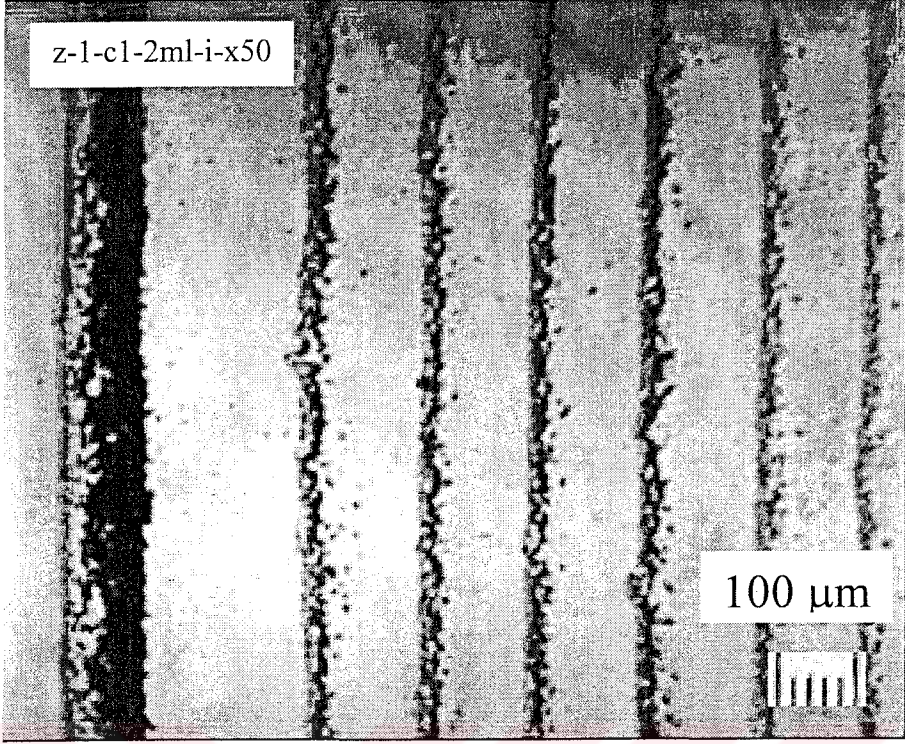
6.5.2. Sedimentasyonun etkisi

Kolloidlerin hazırlanmasından sonra çözelti iyice karıştırılarak kaplama işleminin yapılacağı kap içerisine aktarılmakta ve substurat ile ilk temas bu noktada sağlanmaktadır. Bu andan başlayarak sıvı seviyesi yavaş yavaş alçalmakta ve paralel olarak da mikropaternaler yüzeyde oluşmaktadır. İlk temas anında çözelti hacmi ve yüzeydeki etkin parçacık konsantrasyonu en büyük değere sahiptir (Ek C ve Ek E). Dolayısıyla ilk oluşan mikro çizgiler diğerlerine oranla biraz daha kalın olmaktadır.

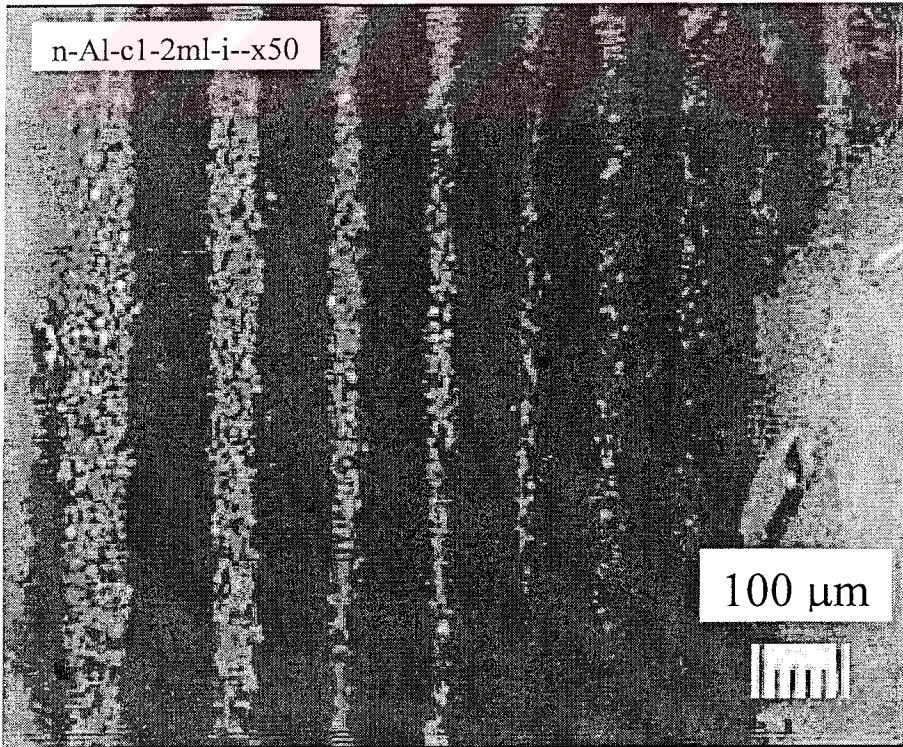
Sedimentasyonun etkisi Cam Tüp-2 içerisinde 2 ml zeolit A-1 ve nano alüminyum kolloidleri kullanılarak incelenmiştir. Bu durum Şekil 6.21 ve Şekil 6.22’de sırasıyla zeolit A-1 ve nano alüminyum mikropaternalerin ilk oluşmaya başladığı bölgeler içerisinde görülmektedir. Daha sonra oluşan orta bölgeler ise Şekil 6.23 ve Şekil 6.24’da gösterildiği gibidir ve çizgi kalınlıkları sabit olup çok fazla değişmemektedir. Bu bölge ortalama denge derişiminine karşılık gelmektedir. Sona yakın bölgelerde ise mikropaternaleri oluşturan çizgi genişlikleri Şekil 6.25 ve Şekil 6.26’de görüldüğü gibi belirgin bir artış göstermiştir.

Zamanla çözücünün buharlaşması ile hacim azalmakta, buna karşılık da parçacıkların yüzeydeki etkin konsantrasyonu büyük parçacıkların dibe doğru çökmesi ile bir miktar azalmaktadır. Bu iki etki sonucu kaplama işlemi süresince ortalama bir parçacık konsantrasyonu etkili olmaktadır. Örneğin yeterince uzun süre beklenirse ortamdaki çözücünün tamamına yakın bir kısmı buharlaşmakta ve böylece hacimdeki azalma maksimum değere ulaşmaktadır. Bu noktadan itibaren etkin parçacık konsantrasyonu gittikçe artarak oluşan mikro çizgilerin kalınlaşmasına neden olmaktadır.

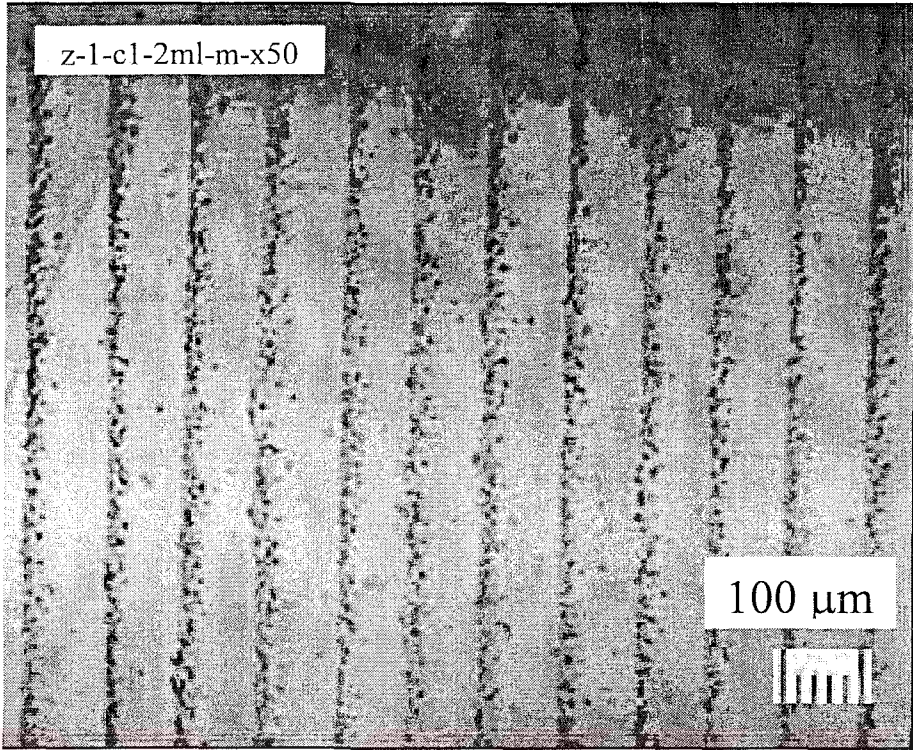
HDPE kap içerisinde 5 ml Zeolit A kolloidi kullanılarak cam yüzeylerde mikropaternalerin oluşumu iki farklı parçacık derişiminde çalışılmıştır. Mikropaternal zeolit A çizgilerin kalınlaşarak belirli bir noktadan sonra sürekli film oluşturmaya başlaması Şekil 6.27 ve Şekil 6.28'de gösterilmiştir. Bu etki yüksek parçacık konsantrasyonunda (0,58 mg/ml) son üç mikro çizgi üzerinde daha net olarak görülmektedir. Derişim 0,29 mg/ml olduğunda ise mikro çizgilerin genişlemesi çok daha küçük miktarlardadır.



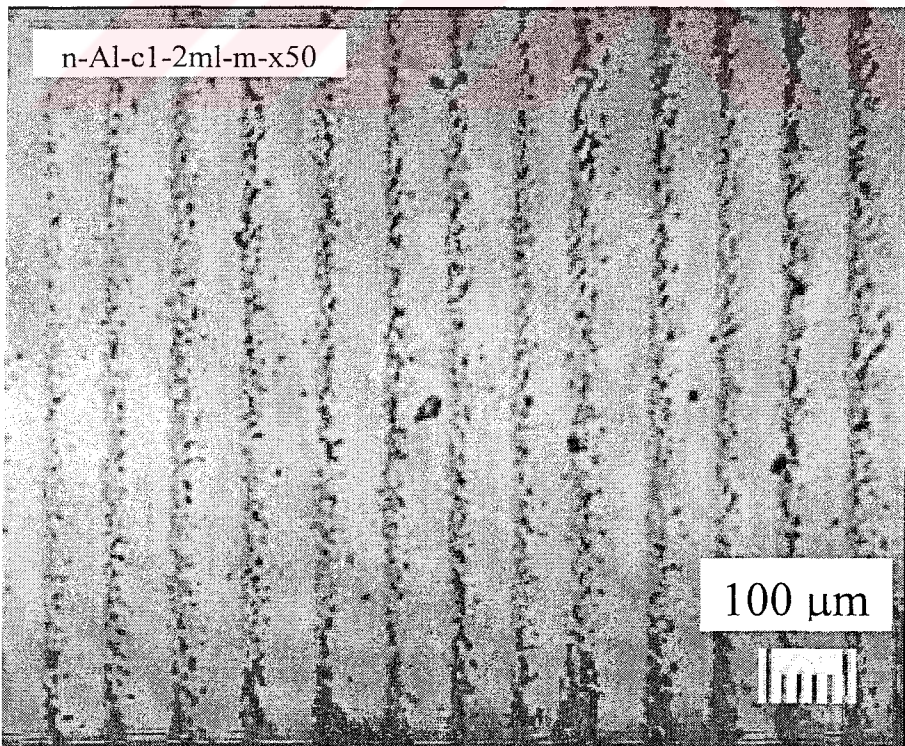
Şekil 6.21. Zeolit A-1'in cam üzerindeki kaplaması ($C_1=1,20$ mg/ml, $N_i=7$)



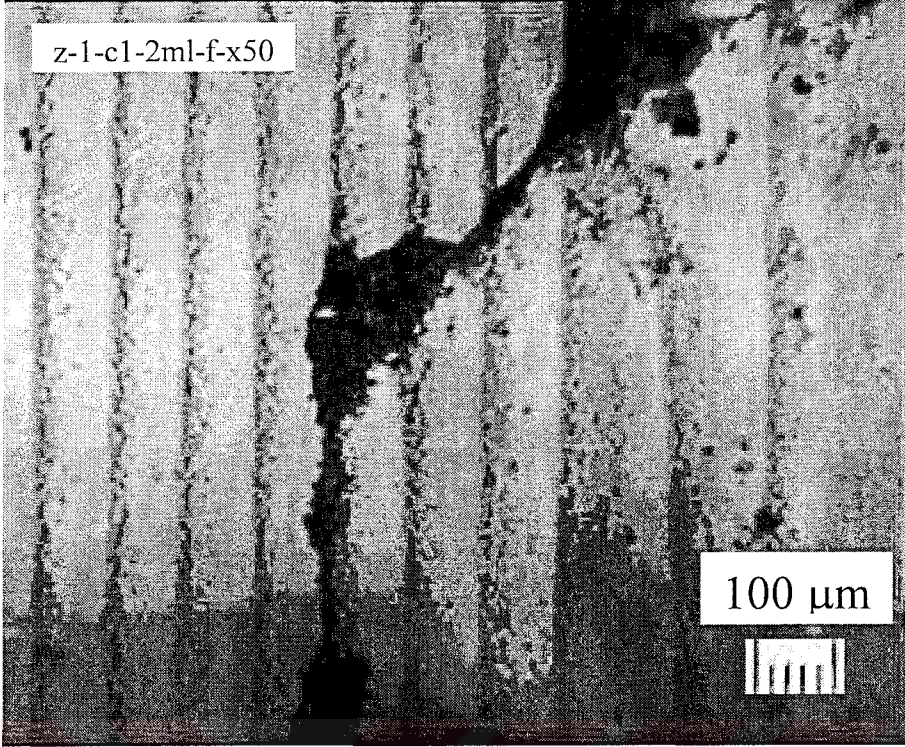
Şekil 6.22. Nano Alüminyum'un cam üzerindeki kaplaması ($C_1=1,31$ mg/ml, $N_i=9$)



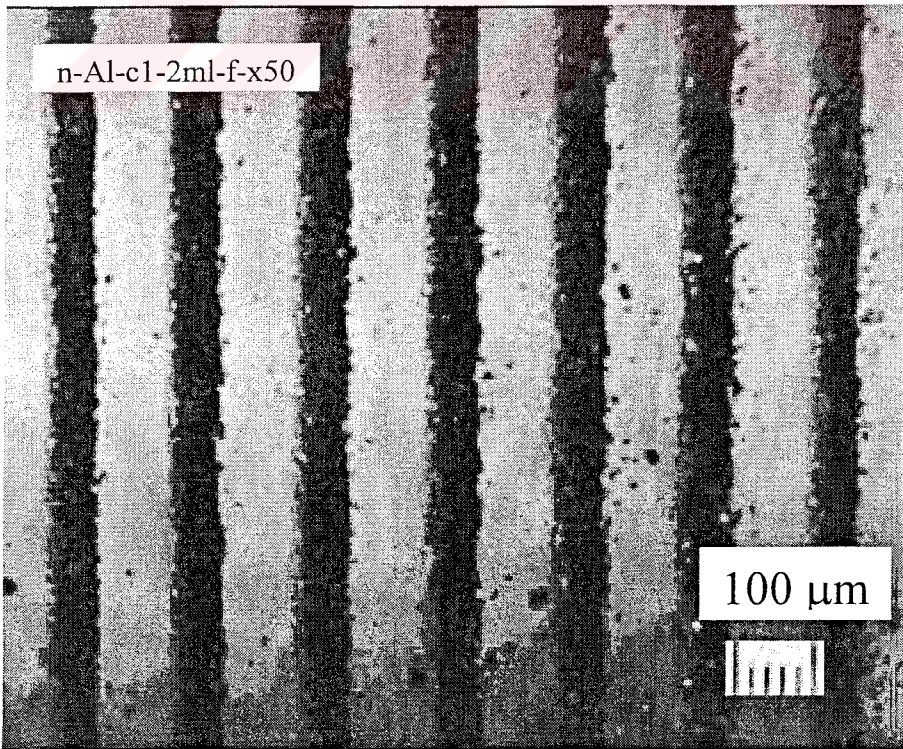
Şekil 6.23. Zeolit A-1'in cam üzerindeki kaplaması ($C_1=1,20$ mg/ml, $N_0=12$)



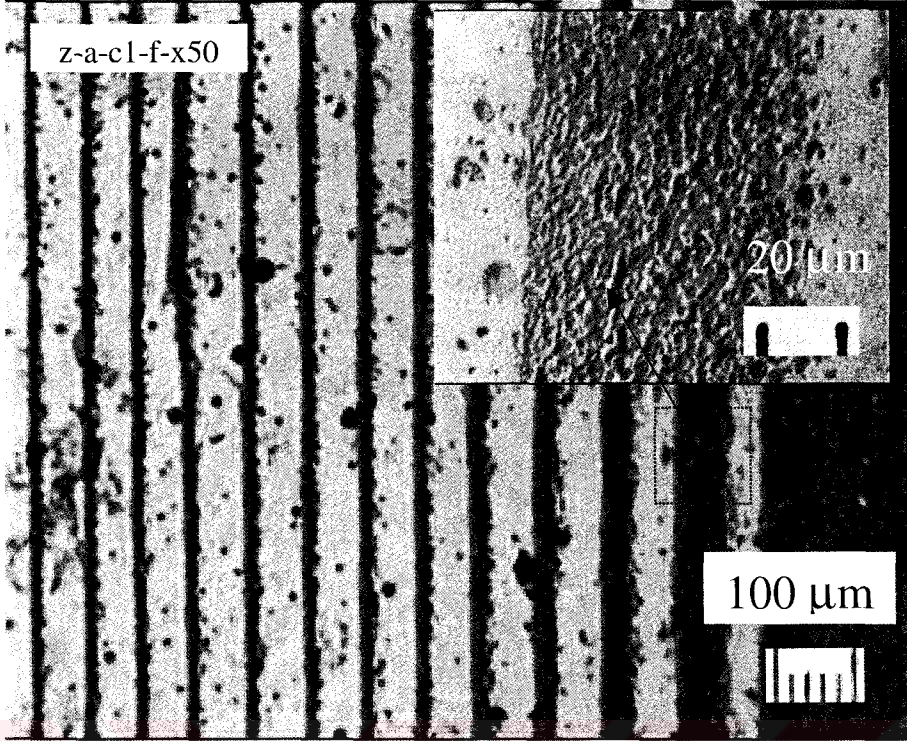
Şekil 6.24. Nano alüminyum'un cam üzerindeki kaplaması ($C_1=1,31$ mg/ml, $N_0=13$)



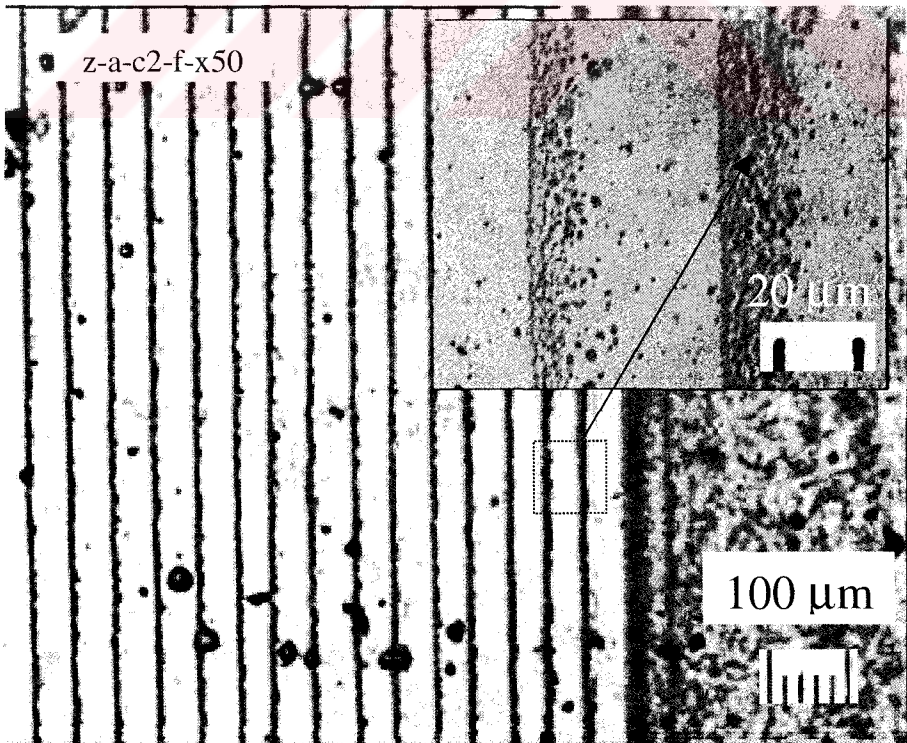
Şekil 6.25. Zeolit A-1'in cam üzerindeki kaplaması ($C_1=1,20$ mg/ml, $N_s=11$)



Şekil 6.26. Nano Alüminyum'un cam üzerindeki kaplaması ($C_1=1,31$ mg/ml, $N_s=7$)



Şekil 6.27. Zeolit A'nın cam üzerindeki kaplaması ($C_1=0,58$ mg/ml, son bölge)

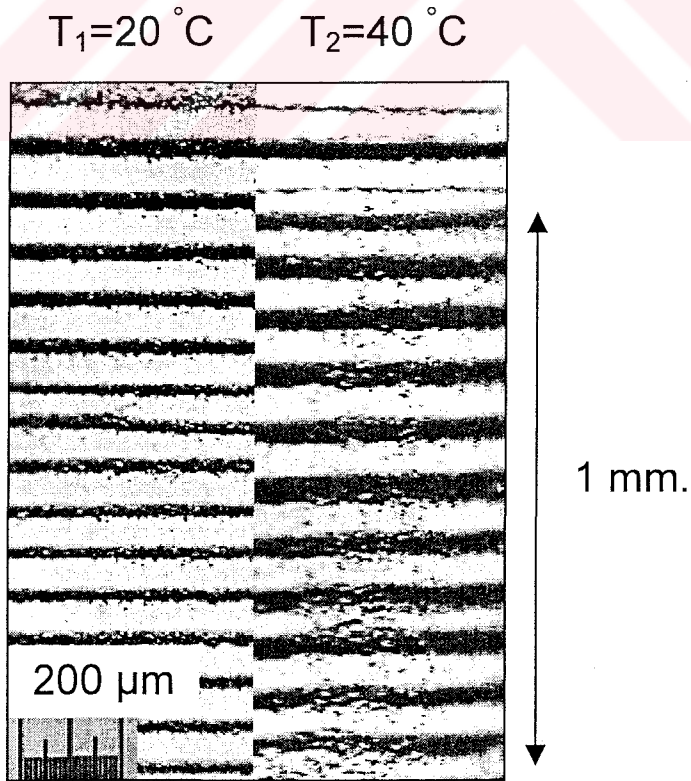


Şekil 6.28. Zeolit A'nın cam üzerindeki kaplaması ($C_2=0,29$ mg/ml, son bölge)

6.5.3. Sıcaklığın etkisi

Mikropatrenlerin oluşumuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla nano Al kolloidler kullanıldı. Birbirinin aynı iki kap (Cam tüp-1) içerisine eşit miktarlarda kolloid çözeltisi konulup biri 20 °C'de diğeri ise 40 °C'de bekletilerek asetonun buharlaşması sağlandı. Cam yüzeyinde meydana gelen mikropatren çizgiler aşağıda Şekil 6.29'da gösterilmiştir.

En üst kısımdaki ilk çizgilerin kalınlığının aynı olması etkin parçacık derişiminin başlangıçta aynı olduğunun bir işaretidir. 20 °C'de hazırlanan kaplamada aşağıya doğru inildikçe mikro çizgilerin önce biraz inceldiği daha sonra ise sabit bir kalınlıkta kaldığı gözükmemektedir. Oysa 40 °C'de mikro çizgilerin aşağıya doğru gidildikçe incelmeyip aynı kaldığı hatta biraz kalınlaştığı görülebilir. Genel olarak 40 °C'de oluşan mikro çizgiler 20 °C'ye kıyasla yaklaşık iki kat daha kalın gözükmemektedir. Bu durum yüksek sıcaklıkta parçacıkların daha hareketli olması ve sedimentasyon etkisinin ortadan kalkması ile açıklanabilir.



Şekil 6.29. Nano Al'un cam üzerindeki kaplaması ($T_1=20\text{ }^\circ\text{C}$, $T_2=40\text{ }^\circ\text{C}$)

6.5.4. Substratın ve çözücünün etkisi

Substratın kimyasal yapısının mikropatren filmlerin oluşumuna etkisini incelemek amacıyla farklı yüzeylerin kaplanması araştırılmıştır. Substratın kullanılabilmesi için çözücü içerisinde çözünmüyor olması gerekmektedir. Şu ana kadar yaptığımız çalışmalar sadece aseton ve kloroform'un mikropatren oluşumu için uygun çözücüler olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Dolayısıyla seçilen substrat bu çözücülerde çözünmemelidir. Diğer çözücülerin çoğunda ya parçacıkların aglomerasyon sonucu dibe çöktüğü ya da substrat yüzeyine yapışmadığı veya rastgele yapıştığı görüldü. Bu sistemde zeolit kolloidlerin sadece cam ve metal yüzeylere kaplaması yapılmıştır. Bu durum muhtemelen zeolit parçacıklar ile polimer yüzeyler arasındaki etkileşimin zayıf olmasından kaynaklanmaktadır.

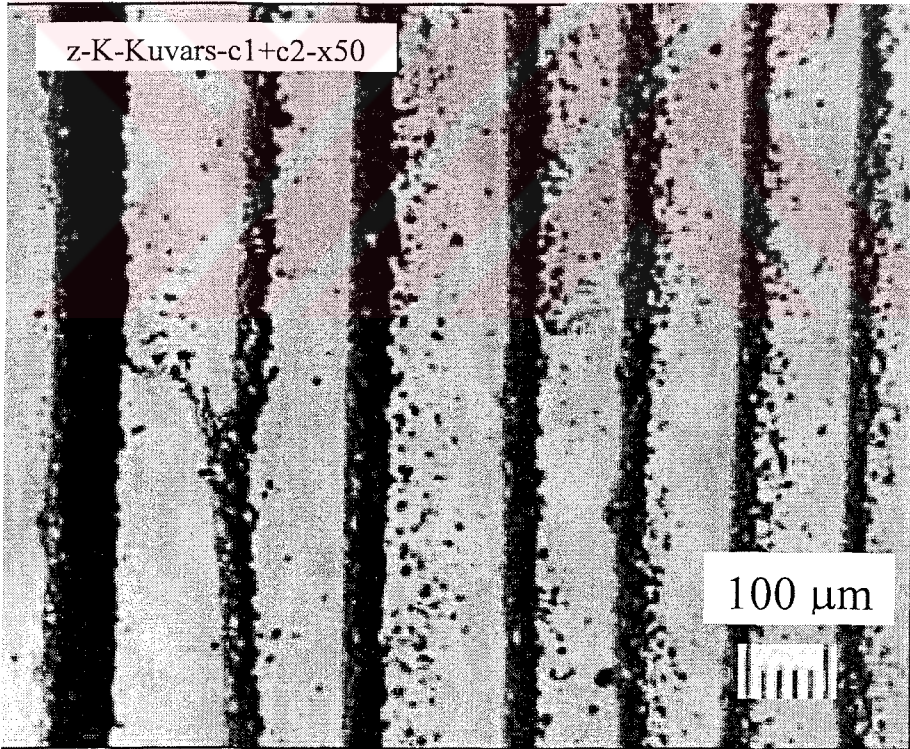
Nano alüminyum kaplamalar için çeşitli polimer, cam ve metal malzemeler substrat olarak kullanılmıştır. Substratların yüzeylerinde mikro patren kaplamaların oluşumu paralel kendiliğinden yapılanma yöntemi kullanılarak PP kap içerisinde çalışılmıştır. Yaklaşık 3 mm. mesafedeki mikro çizgi sayıları Tablo 6.6'da gösterilerek, substrat yüzey enerjileri ile kıyaslanmıştır. Bu yöntemde, kaplanacak substratların tamamı aynı kap içerisindeki kolloid çözeltisi ile temas ettirilir. Böylece, çizgilerin oluşumu aynı şartlarda (derişim, sıcaklık, buharlaşma hızı, ...gibi) ve aynı sürede gerçekleşir.

Tablo 6.6. Nano alüminyum mikro patrenlerin çeşitli yüzeylerdeki özellikleri

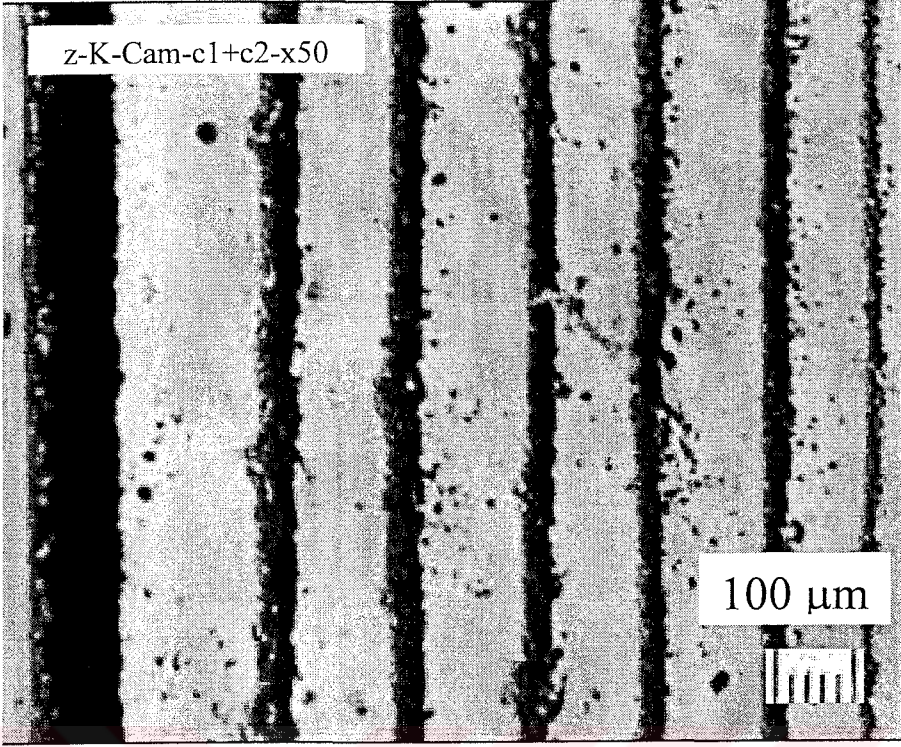
Destek Yüzey	İlk bölge N/ 3 mm	Orta bölge N/ 3 mm	Son bölge N/ 3 mm	Kritik Yüzey Gerilimi γ_c (dyn/cm)
Cam	27	33	27	-
PE	30	36	36	31
PET	30	33	30	43
POM	30	42	30	47
Naylon	36	36	33	46
Kuvars	27	36	30	-
Al	33	42	33	≈ 500
PTFE	15	18	27	18

Klinoptilolit mikro patern filmlerin kuvars, cam ve elik yüzeylerde oluşumu yukarıda anlatıldığı gibi yine paralel self assembly yöntemiyle PP kap içerisinde çalışılmıştır. Derişimi 0,59 mg/ml olan doğal zeolit çözeltisi kullanılarak yapılan deney sonucu Şekil 6.30, Şekil 6.31 ve Şekil 6.32’de gösterilen mikro patern kaplamalar elde edildi.

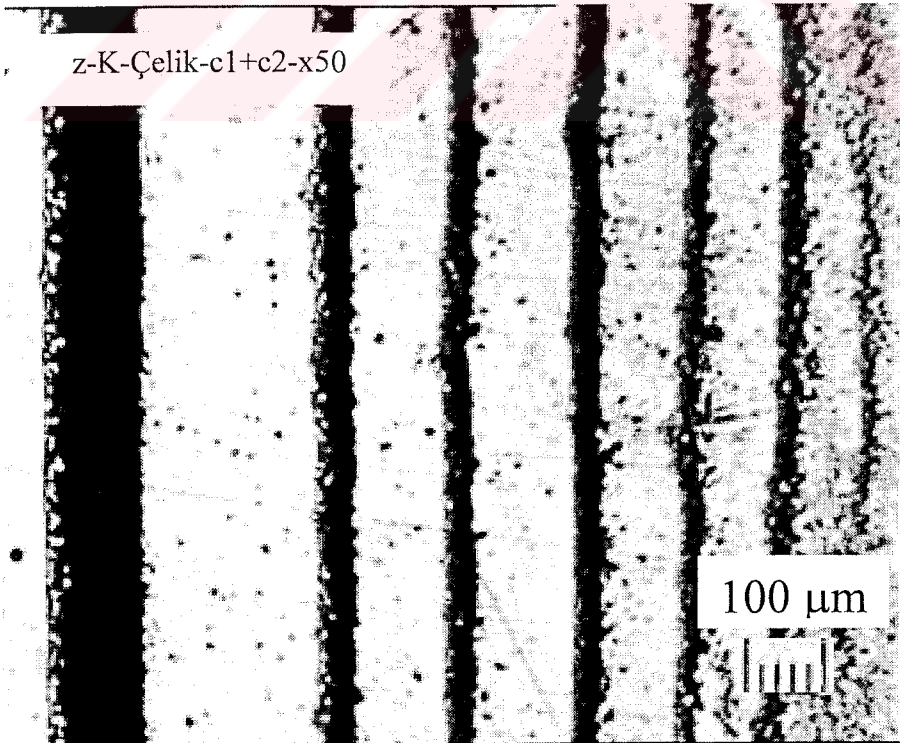
Mikro çizgilerin kullanılan yüzeylerde benzer özellikte olduğu ve çok fazla değişmediği görülmektedir. Dikkat çekici bir diğer nokta da sedimantasyondan dolayı ilk çizgiye kıyasla diğer çizgilerin çok daha ince olmasıdır. Ayrıca, HDPE kap kullanılarak yapılan klinoptilolit kaplamalara (Şekil 6.5) kıyasla çizgi aralıklarının biraz daha geniş olduğunu söylenebilir.



Şekil 6.30. Klinoptilolit’in kuvars üzerindeki kaplaması (C=0,59 mg/ml, PP kap)



Şekil 6.31. Klinoptilolit'in cam üzerindeki kaplaması ($C=0,59$ mg/ml, PP kap)



Şekil 6.32. Klinoptilolit'in çelik üzerindeki kaplaması ($C_1=0,59$ mg/ml, PP kap)

6.5.5. Reaktör şeklinin etkisi

Nano alüminyum ve zeolit A-1 mikropatrenlerin hazırlanması işleminde aynı parçacık derişimlerinde (1,31 mg/ml nano Al, 1,20 mg/ml zeolit A-1) hem HDPE kap (5 ml kolloid ile dolu), hem de Cam Tüp-2 (2 ml kollid ile dolu) kullanılmıştır.

Nano Al için elde edilen mikro patrenlerin (HDPE kap: Şekil 6.9: $N=1$, Cam Tüp-2: Şekil 6.22 : $N_i=9$, Şekil 6.24: $N_o=13$, Şekil 6.26: $N_s=7$) incelenmesinden 1,31 mg/ml derişiminde mikropatren oluşumu için Cam Tüp-2'nin kullanılması daha uygundur diyebiliriz. Çünkü Cam Tüp-2'den çözücünün buharlaşma hızı HDPE kaba göre çok daha yavaş olduğundan (Şekil F.2, Şekil F.4) etkin parçacık derişimi sedimentasyon sonucu mikropatren oluşumuna uygun bir değere ulaşmaktadır.

Zeolit A-1 kullanılarak elde edilen mikro patrenler (HDPE kap: Şekil 6.17: $N=6$, Cam Tüp-2: Şekil 6.21 : $N_i=7$, Şekil 6.23: $N_o=12$, Şekil 6.25: $N_s=11$) incelendiğinde 1,20 mg/ml derişiminde mikropatren oluşumunun her iki kapta da meydana geldiği ancak Cam Tüp-2'nin kullanılması durumunda çizgilerin daha belirgin ve düzenli olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum muhtemelen kaplanacak yüzey alanındaki küçülmeden kaynaklanmaktadır ve böylece birim yüzey alanına düşen parçacık sayısı daha fazla olur. HDPE kap kullanılması durumunda daha derişik zeolit A-1 çözeltisi veya sedimentasyon etkisini azaltmak için ufak boyutlu zeolit A-0 kullanımı önerilebilir. Çünkü, Z-A-0 beklendiği üzere 0,27 mg/ml gibi düşük derişimlerde dahi belirgin ve düzenli çizgi oluşumu göstermiştir (Şekil 6.14: $N=9$). Bu durumun başka bir nedeni de parçacıklar arasındaki çekim kuvvetlerinin ufak boyutlarda daha da artması olabilir.

Klinoptilolit ile hazırlanan mikropatrenlerin oluşumunda HDPE kap yerine daha büyük çaptaki PP kap kullanılması ise mikro çizgilerin aralıklarının daha büyük olmasına sebep olmuştur (Şekil 6.5: 0,79 mg/ml, Şekil 6.31: 0,59 mg/ml). Cam Tüp-1, Cam Tüp-2 ve Cam Beher sırasıyla 1, 2 ve 4 ml nano alüminyum kolloid ile 1 saat boyunca kaplandı ve yine sırasıyla 9, 10 ve 19 çizgiden oluşan mikropatrenler elde edildi. Bu kaplar kullanılarak oda sıcaklığında buharlaştırma ve mikrodalga ısıtma yöntemiyle elde edilen bulgular Tablo 6.7 ve Tablo. 6.8'de verilmiştir.

6.6. Hızlı Mikropatern Hazırlama Yöntemleri

Mikropaternlerin hazırlanması işleminde üretim açısından büyük önem taşıyan bir diğer parametre de filmlerin hazırlanma hızıdır. Geliştirilen bu prosesin en önemli avantajlarından biri paralel olarak çok sayıdaki yüzeyin aynı patern ile kaplanmasına ve çoklu üretime imkan sağlamasıdır. Bununla beraber, mikro çizgilerin oluşum hızı çözücü olarak kullanılan asetonun buharlaşma hızı ile sınırlıdır. Bu nedenle kullanılan yöntemin daha hızlı ve kontrol edilebilir bir proses olarak optimize edilerek geliştirilmesi özel bir önem taşımaktadır. Aşağıda bu konuda yapılan iki farklı çalışma incelenerek bu araştırmada geliştirilen ileri nanoteknolojilerin sınırları ve uygulama alanları daha da genişletilmiştir.

6.6.1. Mikrodalga ısıtma yöntemi

Mikrodalga enerji kullanılarak çok sayıdaki kimyasal reaksiyon daha kısa sürelerde ve yüksek ürün verimi sağlanarak gerçekleştirilmektedir. Malzemelerin seçici olarak ısıtılmasına imkan tanınması, homojen ve hızlı sıcaklık artışı sağlaması, ucuz ve pratik olması mikrodalga enerjisinin önemli avantajlarıdır.

Çözücü olarak kullanılan asetonun daha hızlı bir şekilde kollid ortamından uzaklaştırılması mikropatern filmlerin daha kısa sürede hazırlanmasına olanak sağlamaktadır. Mikrodalga ortamında yapılan deneysel çalışmaların sonuçları oldukça ilgi çekicidir. Genel olarak, mikro çizgilerin daha ince fakat aralarındaki mesafenin oda sıcaklığındakine göre daha geniş olduğu gözlenmiştir. Mikropatern filmlerin hazırlanma yönteminin mikrodalga ortamında da düzenli yapılmaya elverişli olması hiç şüphesiz yeni ve ilginç uygulamaları da beraberinde getirecektir.

Farklı boyutlardaki kaplar ile değişik hacimlerdeki nano Al ve zeolit A kolloid çözeltileri kullanılması ile elde edilen aseton buharlaşma hızları hem oda sıcaklığında (60 dakika sonunda) hem de mikrodalga ortamında (2 dakika sonunda) ölçülmüştür (Ek G). Elde edilen bulgular Tablo 6.7'de gösterilmiştir. Belirtilen süreler sonunda buharlaşan aseton miktarları kıyaslandığında, mikrodalga

kullanımında Cam tüp-1 için 14 kat, Cam tüp-2 için 16 kat ve Cam beher (5 ml'lik) için yaklaşık 3 kat daha fazla buharlaşma olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 6.7'de verilen şartlarda hazırlanan nano Al ve zeolit A mikropaternalerine ait yapısal özellikler Tablo 6.8'de özetlenmiştir. Oda sıcaklığında 1 saatlik kaplamaya kıyasla mikrodalgada 2 dakikalık kaplama sonucu hazırlanan mikropaternaler yüzeyin büyüklüğü yükseklik olarak Cam tüp-1 ve Cam tüp-2 için yaklaşık 10 kat ve Cam beher (5 ml'lik) için yaklaşık 2 kat daha fazladır.

Mikropaternalerdeki Zeolit A çizgi sayıları kıyaslandığında oda sıcaklığında 1 saat sonunda Cam tüp-1 ve Cam tüp-2 içerisinde genişçe tek bir çizgi görüldü (mikropaternal oluşumu yok, sürekli film oluşumu, $h=0,5$ mm) cam beher içerisinde ise 5 adet mikro çizgi ($h=2$ mm) görüldü. Cam tüplerden oda sıcaklığında buharlaşma oldukça yavaş olduğundan zeolit A sedimentasyon sonucu kısmen dibe çökmüş olabilir, bu durum mikropaternal oluşumunu engellemiş olabilir. Mikrodalga ortamında 2 dakika sonunda Cam tüp-1'de 16 çizgi ($h=5$ mm), Cam tüp-2'de 25 tane çizgi ($h=8$ mm) ve Cam beher'de 11 çizgi ($h=4$ mm) içeren mikropaternaler hazırlandı. Zeolit A ile hazırlanan mikro çizgilerin yoğunluğunun hem oda sıcaklığında hem de mikrodalga ortamında yaklaşık 3 mikro çizgi/mm olduğu söylenebilir. Bu da çizgiler arasındaki mesafenin nano Al'a kıyasla çok daha fazla olduğunu göstermektedir. Nano Al paternalerdeki çizgi yoğunluğu ortalama 9-15 çizgi/mm aralığındadır (Şekil H.10). Burada ulaşılan sonuçların sadece genel eğilimi yansıttığı ve burada kullanılan deney şartlarında geçerli olduğu unutulmamalıdır.

Tablo 6.7. Mikrodalga ısıtma ile kolloidlerden mikropaternalerin hazırlanma şartları

Kap türü	20 °C	20 °C	Mikrodalga	Mikrodalga
	Başlangıç V (ml nano Al)	dm/1 saat (g aseton)	Başlangıç V (ml Zeolit A)	dm/2 dakika (g aseton)
Cam Tüp-1	1	0,0339	1	0,4902
Cam Tüp-2	2	0,0582	2	0,9532
Cam Beher	4	0,3198	2	0,9051

Tablo 6.8. Mikrodalga ısıtma ile hazırlanan mikropaternalerin yapısal özellikleri

Kap türü	20 °C	20 °C	Mikrodalga	Mikrodalga
	1 saat	1 saat	2 dakika	2 dakika
	h mm nano Al	N (nano Al)	h mm Zeolit A	N (Zeolit A)
Cam Tüp-1	0,5	9 (1) ^a	5	16
Cam Tüp-2	0,5	10 (1) ^a	8	25 [*]
Cam Beher	2	19 (5) ^a	4	11 (35) ^b (14) ^c

*: orta bölgede biraz düzensiz ve daha yakın mikro çizgiler görüldü.

a: Parantez içindeki rakam aynı şartlarda Zeolit A için bulunan değerdir.

b: Parantez içindeki rakam aynı şartlarda nano Al için bulunan değerdir.

c: Parantez içindeki rakam aynı şartlarda Quartz substurat için bulunan değerdir.

6.6.2. Hareketli kolloid yöntemi

Hareketli kolloid yönteminde, substurat çözelti içerisine daldırılıp sabit tutulurken kolloid çözeltisi ile dolu kap yavaş yavaş sabit bir hızla aşağı doğru çekilerek hareket ettirilmektedir (Ek G). Böylece çözücünün buharlaşması beklenmeden mikropaternal oluşumunun gerçekleştiği kolloid-hava ara yüzeyi substurat üzerinde hareket ettirilmiş olur. Bu yöntem kullanılarak çözücüyü buharlaştırmaya gerek kalmadan kolloid içerisindeki parçacıklar substurat üzerine düzenli mikropaternal filmler oluşturacak şekilde aktarılmış olur. Değişik kalınlıklardaki cam teller üzerine aynı anda paralel olarak hazırlanan Al mikropaternalerin özellikleri Tablo 6.9'daki gibidir.

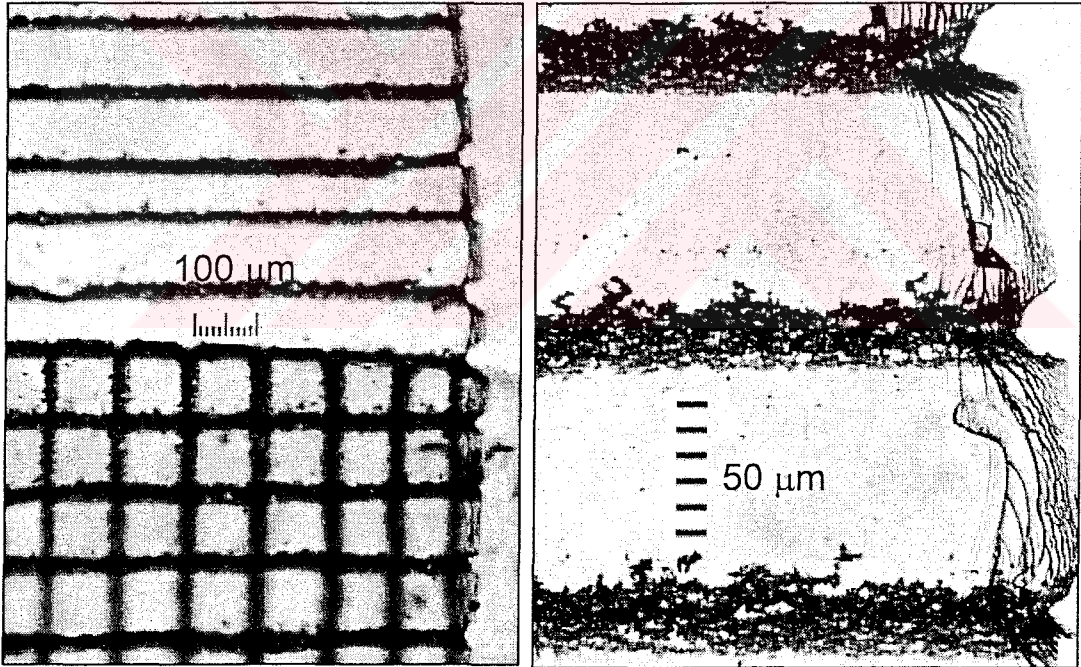
Tablo 6.9. Hareketli Al kolloidi kullanılarak hazırlanan mikropaternalerin özellikleri

Substurat (çap)	Hareket	T=20 °C	Çizgi	Çizgi
	Hızı	20 dakika	Sayısı	Yoğunluğu
	v (µm/s)	h (mm)	N	N' (mm ⁻¹)
Cam Tel-1 (0,8 mm)	5,8	7	112	16
Cam Tel-2 (1,1 mm) ^a	5,8	7	75	11
Cam Tel-3 (4,5 mm)	5,8	7	60	9

a: Şekil H.9'da nano Al kaplamanın SEM fotoğrafı gösterilmiştir.

6.7. Mikropatren Transferi

Hazırlanan mikropatrenlerin destek yüzeyden koparılması, başka bir yüzeye aktarılması ve kontrollü olarak dizilmesi amacıyla mikropatren transfer yöntemi kullanılmaktadır. Asetonda çözünmesinden dolayı polistiren substrat yüzeyinde mikropatrenlerin doğrudan hazırlanmasına imkan yoktur. Bu sebeple cam yüzeyinde hazırlanan mikropatren filmin üzeri bilinen tekniklerle ince polistiren filmi ile kaplanmakta ve daha sonra film yüzeyden mikropatreni içine alacak şekilde koparılmaktadır. Böylece mikropatrenin aktarımı ve başka bir ortama taşınması sağlanmış olur. Aşağıda bu şekilde polistiren yüzeyine aktarılmış bir mikropatren ile, üst üste getirilmiş iki tabakadan oluşan ve çok sayıda ufak kareden meydana gelen mikro elek yapısı gösterilmiştir (Şekil 6.33).

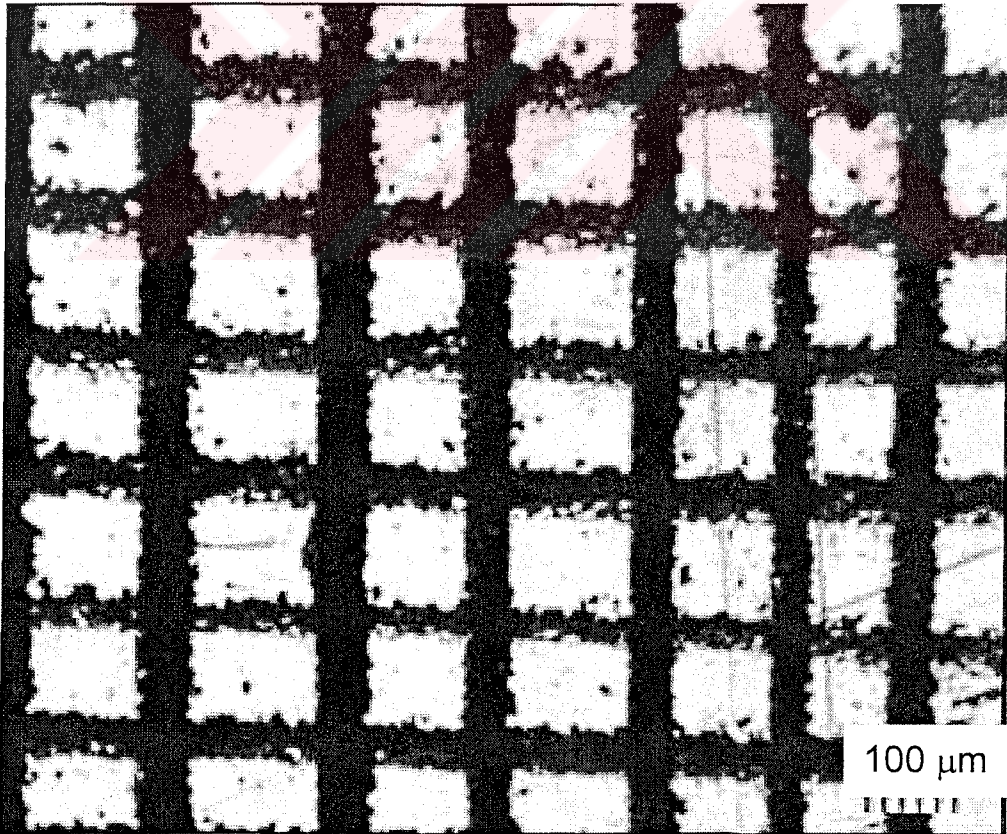


Şekil 6.33. Polistiren film yüzeyine aktarılarak üst üste getirilmiş Nano Al'un cam üzerindeki kaplaması

6.8. Çok Tabakalı Mikropaternaler

Çok tabakalı mikropaternalerin hazırlanması ile daha karmaşık ve üç boyutlu düzenliliğe sahip filmlerin hazırlanması mümkündür. Bu tür yapılar yukarıda bahsedilen mikropaternal transfer tekniği ile hazırlanabileceği gibi doğrudan kendiliğinden yapılanma yönteminin arka arkaya aynı substurat üzerinde uygulanması ile de hazırlanabilmektedir.

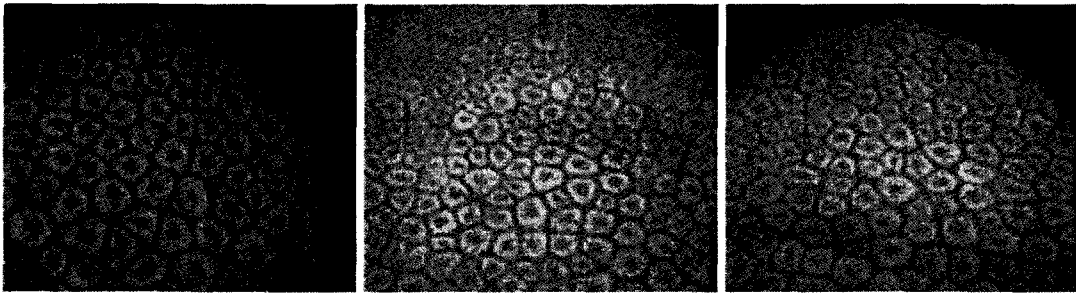
Çelik bir substurat üzerinde nano alüminyum parçacıklarının oluşturduğu düzenli mikro elek yapısı Şekil 6.34'de gösterilmiştir. Kaplama işlemi PP kap içerisinde yapılmıştır. Bu şekilde oluşturulan mikron boyutlu kareciklerin her biri ayrı ayrı kimyasal reaksiyonların yapıldığı birer mikro reaktör olarak düşünülebilir. Mikro çizgiler belirli bir süre için bir yönde büyütülüp daha sonra substuratın 90 derece döndürülmesi ile mikro çizgilerin öncekine dik doğrultuda büyümesi sağlanmış olur.



Şekil 6.34. Nano alüminyum'un çelik üzerindeki iki tabakalı kaplaması (Substurat 90° döndürülerek ikinci tabaka kaplama yapılmıştır)

6.9. Sıvı Ortamda Kendiliğinden Yapılanma

Daha önceki bölümlerde kendiliğinden gerçekleşen basamaklı ve paralel yapılanma (self-assembly) üzerindeki bulgular detaylı olarak açıklanmıştır. Bu tekniklerin her ikisinde de düzenli yapı katı substrat yüzeyinde meydana gelmektedir. Aşağıda bundan farklı olarak polidimetilsilioksan sıvısı içerisindeki nano alüminyum parçacıklarının sıcaklığın yükseltilmesi sonucu aniden bir araya gelerek oluşturduğu hegzagonal patern yapısına ait bazı örnek görüntüler verilmiştir (Şekil 6.35). Bu tür bir proses kendiliğinden ani yapılanma olarak düşünülebilir. Bu işlem enerji gerektiren bir olaydır ve belirli bir aktivasyon enerjisine sahip parçacıkların bir araya gelerek yapılanması sözkonusudur. Sistemin sıcaklığı yükseltildiğinde termal hareketlilik artacak ve aynı yüklü parçacıklar birbirlerinden maksimum uzaklıkta bulunarak toplam enerjilerini minimum değere düşürecek şekilde davranacaklardır. Bunun dışında nano Al parçacıkların yüzeyi kısa polimer zincirleri ile kaplanmış olabilir ve oluşan makroskopik yapılar kopolimer benzeri davranış gösteriyor olabilir. Açıklanan bu mekanizmaların birinin veya birkaçının birlikte etkili olması da mümkündür. Literatürde kolloidlerin bu şekilde sıvı bir ortamda yapılanması üzerine az da olsa bazı çalışmalar mevcuttur. Bu şekilde dışarıdan ısı verildiğinde belirli bir şekil alan kolloidler entalpik kararlılık gösteren kolloidler olarak tanımlanmıştır [83].

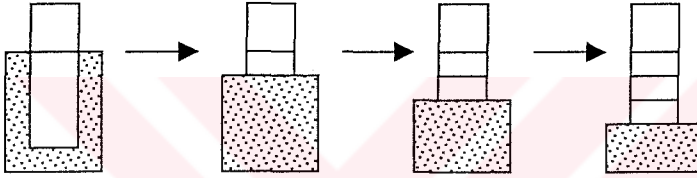


Şekil 6.35. Nano alüminyum'un PDMS içerisinde ısıtılması sırasında ani yapılanma sonucu oluşan hegzagonal patern

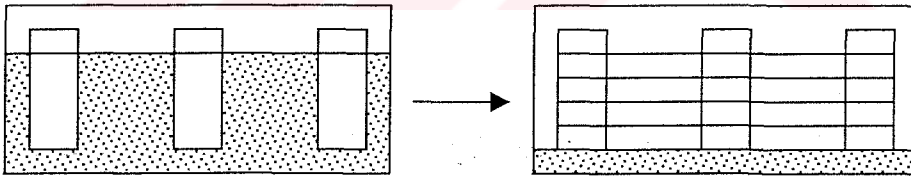
6.10. Kendiliğinden Yapılanma (Self Assembly)

Son yıllarda nano parçacıklardan kararlı kolloid çözeltilerin hazırlanması ve bunların kendiliğinden organize olarak düzenli yapılar oluşturması üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışma süresince elde edilen deneysel bulgular ışığında geliştirilen sisteme uygulanabilir kendiliğinden yapılanma yöntemleri aşağıda şekil olarak gösterilen üç ayrı bölüme ayrılmıştır (Şekil 6.36).

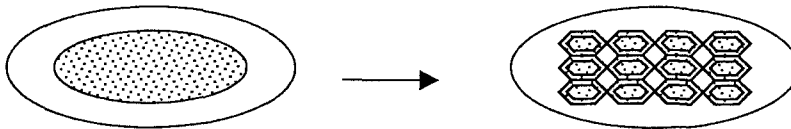
a) Basamaklı Kendiliğinden Yapılanma (Stepwise Self Assembly)



b) Paralel Kendiliğinden Yapılanma (Parallel Self Assembly)



c) Aniden Kendiliğinden Yapılanma (Spontaneous Self Assembly)



Şekil 6.36. Nano parçacıklar için önerilen kendiliğinden yapılanma (self assembly) çeşitleri

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Yapılan deneysel incelemeler ilk olarak nanoalüminyum ile elde edilen organize mikro yapıların zeolit parçacıkları kullanılarak da elde edilebileceğini gösterdi. Bu sonuçlar geliştirilen yüzey kaplama tekniğinin benzer yapıdaki birçok kimyasal madde için genel bir yöntem olarak kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır. Daha önceki deneysel bulgulara bağlı olarak yapılan son çalışmalar sayesinde kullanılan zeolit A kristallerinin türü, boyutu ve yapısal özellikleri hakkında detaylı bilgiler elde edildi. Çeşitli zeolit örneklerinin film oluşturma özellikleri değişik substrat yüzeylerinde, farklı parçacık konsantrasyonlarında, farklı oluşum hızlarında incelendi ve mikroyapıları karakterize edildi. Çalışmanın son aşamasında, bu bulgulara ek olarak, mikro çizgiler halinde düzenli paternlerin oluşumu, sabit hızla hareket ettirilen kolloidler ve mikrodalga enerji kullanılarak incelendi.

Deneysel çalışmalar sonucunda aşağıda verilen oldukça çarpıcı bulgulara ulaşıldı:

1. Daha önceki bölümlerde açıklandığı gibi, aynı yöntemle çeşitli türdeki zeolit parçacıklarından organize mikro çizgiler oluşturulabilmektedir. Yaklaşık 80 nm. boyutlu nano alüminyum standardı (nano Al-INF) test edildi ve bu malzemenin de benzer yöntemle düzenli mikro çizgilerden oluşan paterni hazırlandı. Bu bulgular, kendiliğinden yapılanma yönteminin genel olduğunu ve çeşitli türlerdeki toz numuneye uygulanabilir olduğunu göstermektedir.
2. Mikro çizgilerin elde edilmesi için hazırlanan zeolit kristallerinin yapısının saf Zeolit A olduğu x-ışınları toz difraksiyon analizi ile tespit edildi.
3. Zeolitlerin cam, quartz ve çelik yüzeylerde oldukça iyi kalitede mikro çizgilerden oluşan kaplamalar meydana getirdiği görüldü.
4. Mikro çizgileri oluşturan zeolit parçacıkları arasında çözücünün hapsedilmesi veya kısa mesafeli kopması sonucu oluşan boşlukların yer aldığı görüldü. Bu da gözenekli zeolit parçacıklarının çözücü ile daha fazla etkileşmesinin bir sonucudur denilebilir.

5. Mikro çizgileri oluşturan zeolit parçacıklarının yaklaşık boyutunun 500 nm ve altında olduğu görüldü. Bu durum büyük parçacıkların daha hızlı dibe çökmesinden ve substrat ile etkileşimlerinin daha düşük olmasından ileri gelmektedir.
6. Mikro çizgilerin oluşum hızları çözücünün buharlaşma hızına bağlı olduğundan, çok sayıdaki organize mikro çizginin daha kısa sürede elde edilebilmesi için farklı yöntemler incelendi ve oldukça başarılı sonuçların elde edildiği iki farklı metot geliştirildi. Bu yöntemler; mikrodalga enerji kullanımı ve sabit hızla nano kolloidlerin hareketidir.
7. Nano kolloidlerden organize mikro yapıların oluşumunda anahtar rolü PDMS'in oynadığı sonucuna varıldı. Çözücü olarak aseton ve kloroform olumlu sonuç verirken, etilasetat, dietileter, benzen, tetrahidrofuran, etanol ve metanol istenilen düzenliliği sağlamaktan uzak sonuçlar verdi. Su ise PDMS ile karışmadığından kullanılmadı.
8. Mikro çizgilerin oluşumu için nano parçacıkların yaklaşık olarak 500 nm'nin altında olması ve çözücü içerisinde kararlı kolloidler oluşturması gerekmektedir.
9. Birden fazla bileşenden oluşan filmler (Zeolit A ve nano Al gibi) için istenilen düzende farklı mikro yapılar elde edilebilmektedir.
10. Düz çizgi halinde veya dairesel mikro paternlerin elde edilmesine imkan sağlandı.
11. Mikro çizgiler arasındaki boşluklar teflonda en fazla cam, ve metallerde ise daha küçük olarak görüldü.
12. Mikro çizgiler yıkamaya dayanıklı iken istenilen bölgeler bastırılarak silinebilir.
13. Geliştirilen yöntem kullanılarak zeolit, alüminyum, alümina ve silika gibi farklı nano toz parçacıklarını içeren mikron boyutlarında çizgiler, kanallar ve gözenekli yapılar seri olarak üretildi. Mikropatrenler polimer filmi ile kaplandı, koparıldı ve taşınması sağlandı.
14. Kolloidlerin ve mikrodalga enerji kullanımının en hızlı mikropatren hazırlama tekniği olarak seri üretime elverişli bir yöntem sağlayacağı belirlendi.
15. Hareketli kolloid yöntemi ısıtma ve buharlaştırma gerektirmeyen alternatif bir metot olarak seri üretimde kullanılabilir özelliklere sahiptir.
16. Hazırlanan ince filmler yüksek elektriksel iletkenlik, ışık geçirgenliği ve yüzey alanı sağlayacağından, özellikle foto katalitik mikro reaktör, gaz sensörü ve paralel mikro sensör üretiminde büyük faydalar sağlama potansiyeline sahiptir.

Mikropaternalerin oluşumunu açıklamak için önerilen mekanizma Şekil 7.1’de detaylı olarak gösterilmiştir. Zeolit kolloid yüzeyinden çözücünün buharlaşması sırasında kapiler ve hidrodinamik kuvvetlerin etkisindeki nano parçacıklar dikey konumdaki substurat üzerinde birikmeye başlar. Bu şekilde yüzeyde çizgi şeklinde bir yapı meydana gelir. Burada oluşan kaplama çok geniş bir yüzey alanına ve gözenekli bir yapıya sahip olduğundan çözücü buharlaşması çizgi boyunca güçleşir. Açık yüzeyde ise hızlı bir buharlaşma sürekli devam etmektedir. Çözücünün boşalan bölgelere doğru sürüklenmesi ve hidrodinamik kuvvetler etkisiyle kararsız durumdaki sistem başlangıç durumundaki denge konumunu geri kazanmak üzere hareket eder. Sonuç olarak çözelti yüzeyde biriken parçacıklardan koparak alt bir seviyede yeni bir denge oluşturur. Bu olay kolloid çözeltisinin atlaması olarak adlandırılmıştır. Atlama öncesindeki hacim ile sonrasındaki hacim eşit olacağından, temas açısının değişiyor olması gerekir. Bu da temas açısının (θ) ve dolayısıyla etkin kapiler kuvvetin (f) zamanla artarak denge durumundan (θ_{eq} , f_{eq}) uzaklaştığı ve kopma anında kritik bir değere (θ_c , f_c) ulaştığı anlamına gelir. Bu olay sırasında yapılan deneysel gözlemler kopma olayının belirli bir noktadaki açılma ile başladığını ve bunun yatay olarak hızla büyüdüğünü göstermiştir (delik büyümesi). Bu teknikle hazırlanabilecek çeşitli mikropaternalerin şekilleri ve boyut dağılımları Şekil 7.2’de çizilmiştir.

Geliştirilen bu yöntem kullanılarak üretilebilecek filmlerin muhtemel mikro patern yapıları aşağıdaki bölümlere ayrılarak şematik olarak gösterilmiştir:

I. Nanoparçacık Yapılı Kesikli Filmler (Şekil 7.3):

- a) Mikro Kanal Yapılı Kesikli Filmler,
- b) Mikro Elek Yapılı Kesikli Filmler.

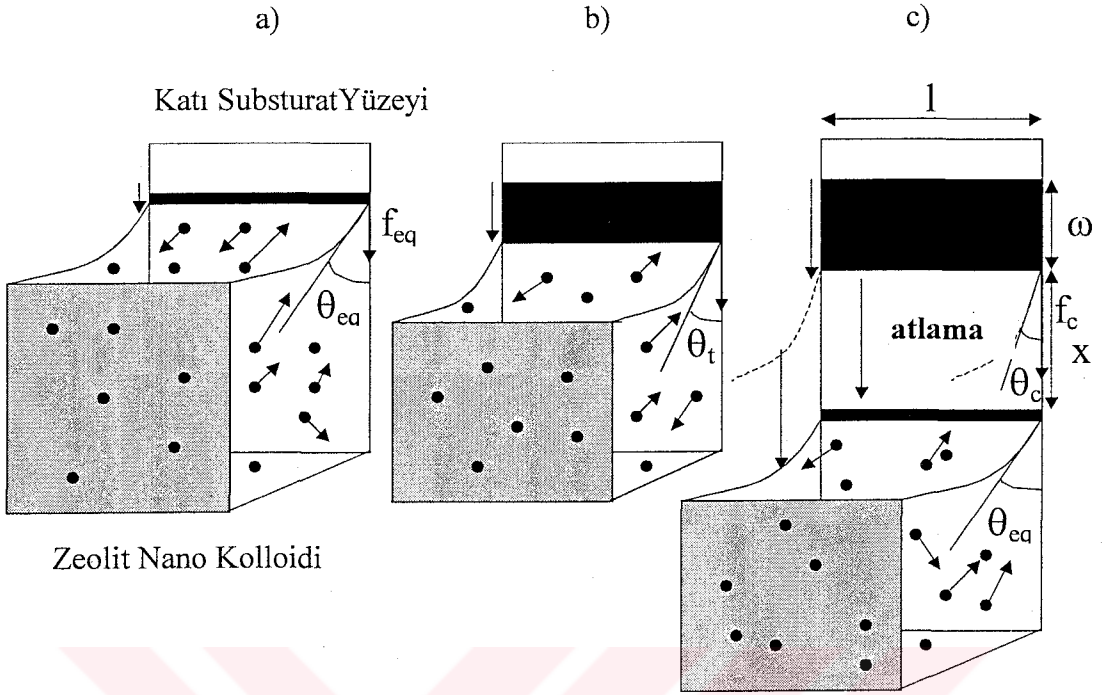
II. Nanoparçacık Yapılı Sürekli Filmler (Şekil 7.4):

- a) Mikro Kanal Yapılı Sürekli Filmler,
- b) Mikro Elek Yapılı Sürekli Filmler.

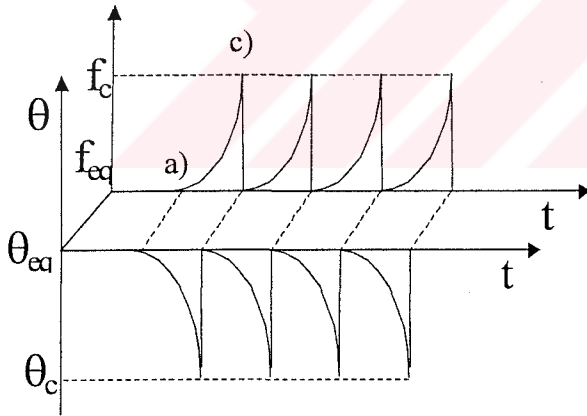
III. Nanoparçacık Yapılı Üç Boyutlu Filmler (Şekil 7.5):

- a) Üç Boyutlu Düzlemsel Mikro Filmler,
- b) Üç Boyutlu Dairesel Mikro Filmler.

I. Zeolit mikropatren çizgilerin oluşum mekanizması

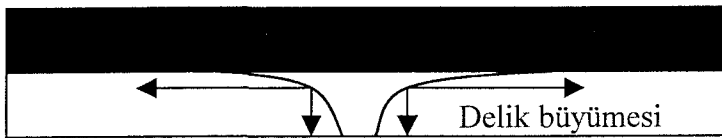


II. Temas açısı (θ) ve etkin kapiler kuvvetin (f) zamanla değişim grafiği

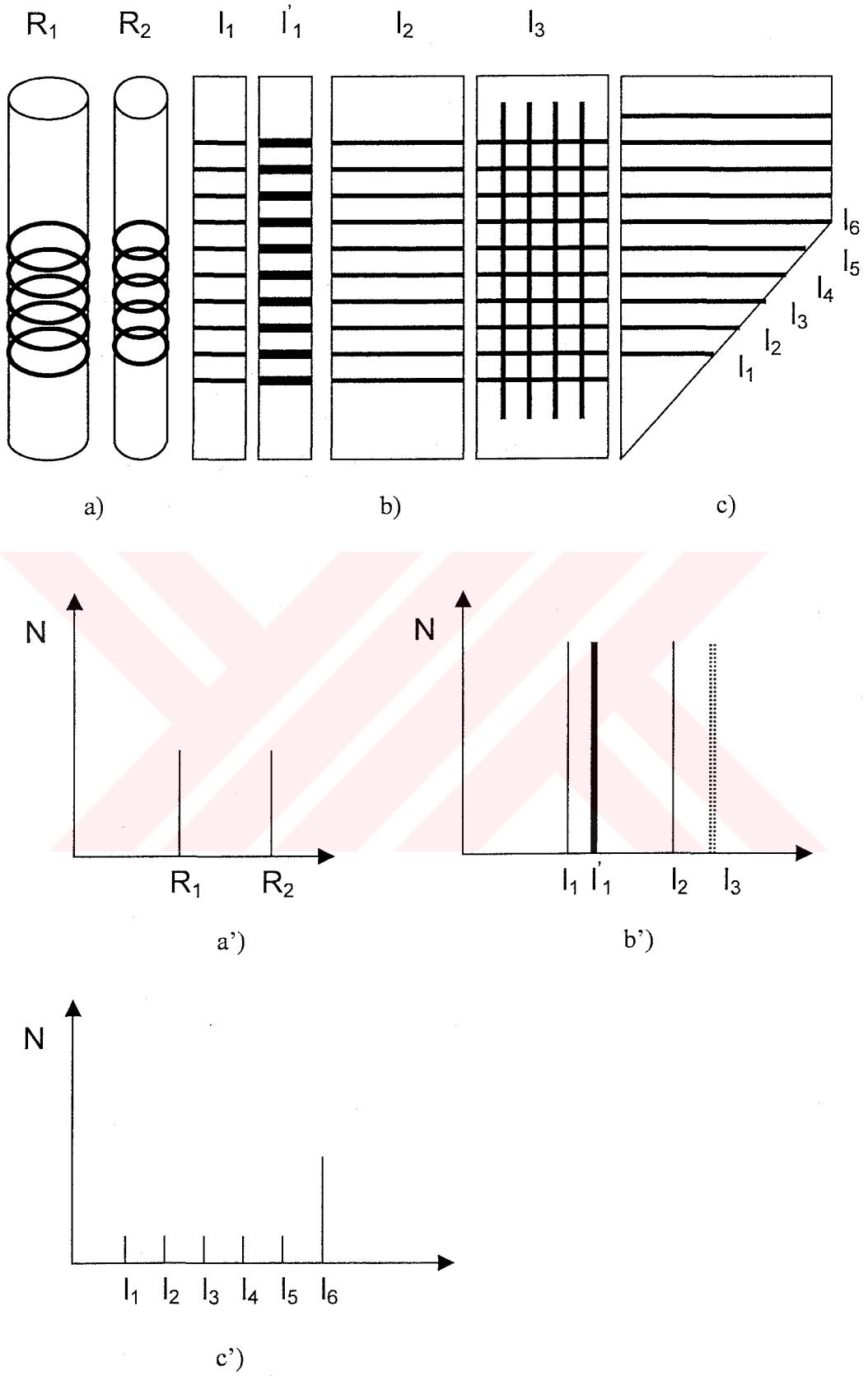


III. Delik büyümesi

Sıvı-hava arayüzey çizgisinin mikrofilm üzerinden koparak sıçraması noktasal bir delik oluşumu ve bunun hızla büyümesi üzerinden meydana gelir.

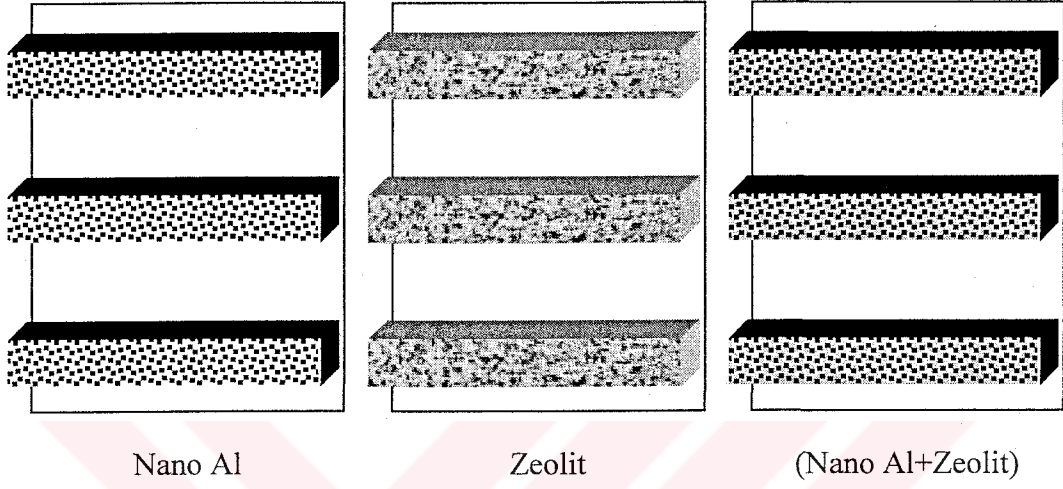


Şekil 7.1. Mikropatrenlerin oluşumunu açıklamak için önerilen mekanizma

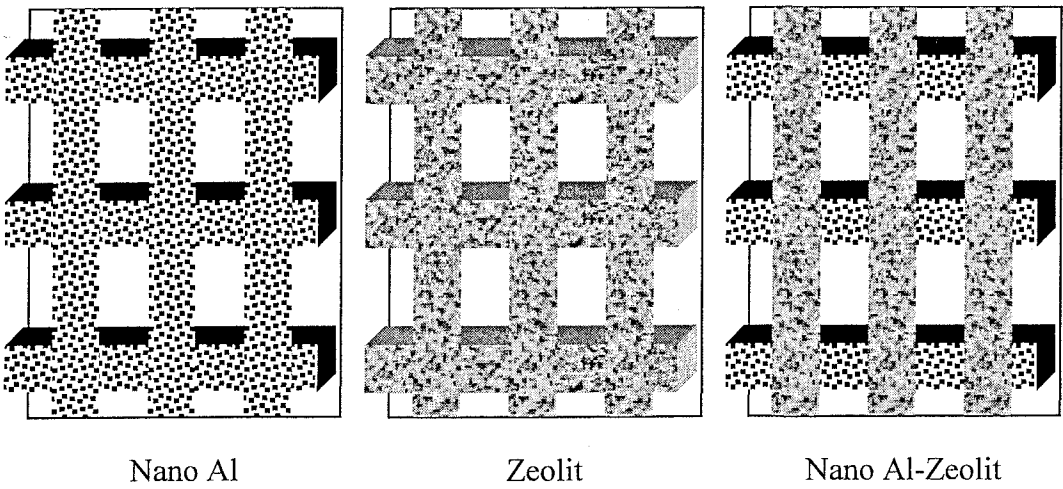


Şekil 7.2. Hazırlanabilecek çeşitli mikropatrenlerin şekil ve boyut dağılımları

a) Mikro Kanal Yapılı Kesikli Paternler

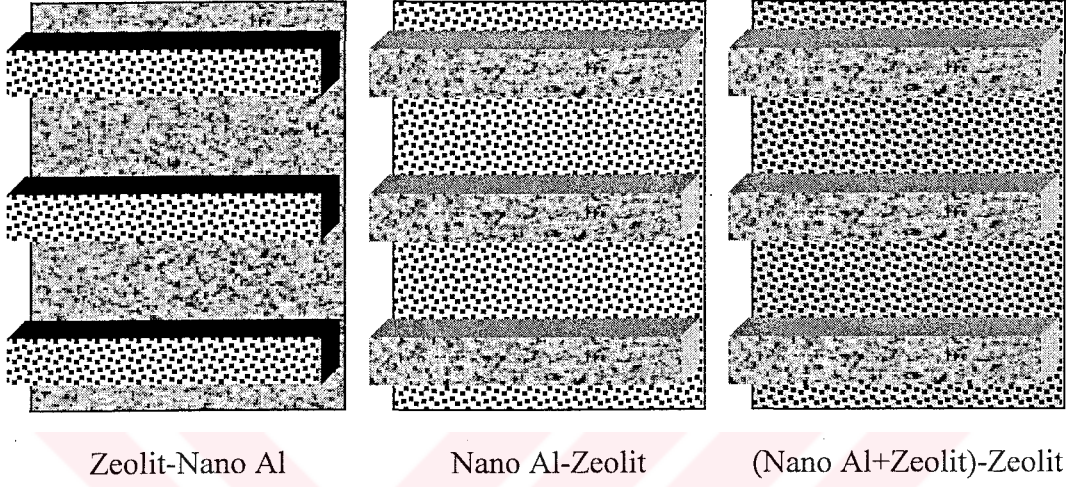


b) Mikro Elek Yapılı Kesikli Paternler

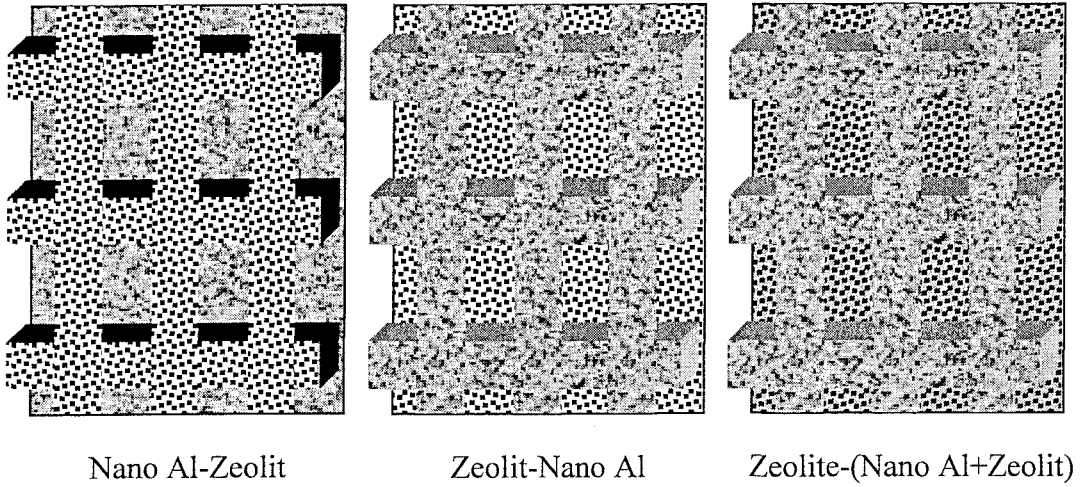


Şekil 7.3. Nano parçacık yapılı kesikli mikropatrenlerin şekilsel gösterimi

a) Mikro Kanal Yapılı Sürekli Paternler

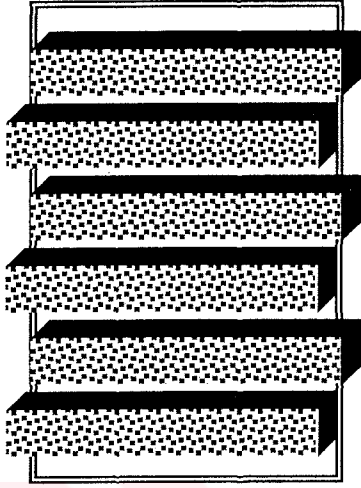


b) Mikro Elek Yapılı Sürekli Paternler

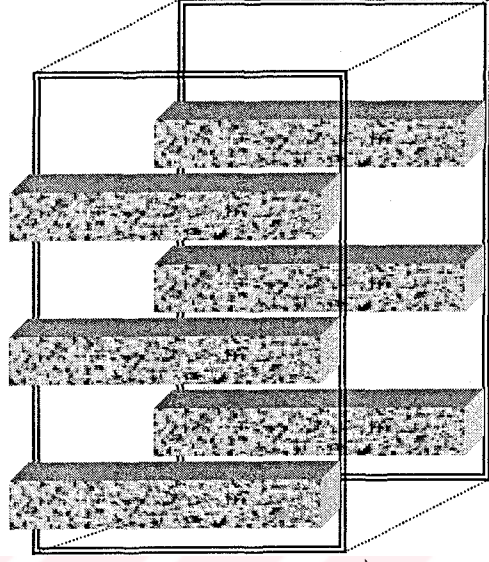


Şekil 7.4. Nano parçacık yapılı sürekli mikropatrenlerin şekilsel gösterimi

a) Üç Boyutlu Düzlemsel Mikropatrenler

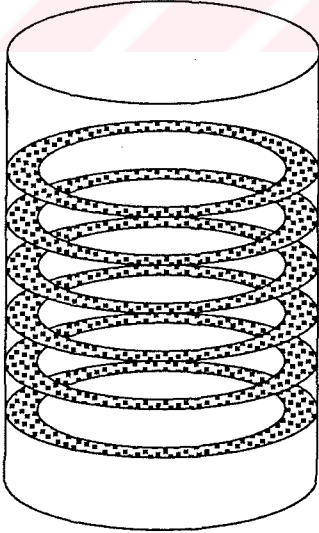


Nano Al

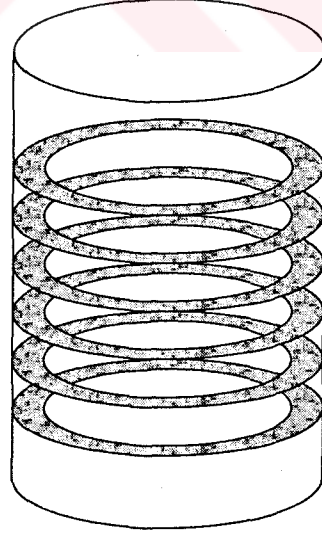


Zeolit

b) Üç Boyutlu Dairesel Mikropatrenler



Nano Al



Zeolit

Şekil 7.5. Nano parçacık yapılı üç boyutlu mikropatrenlerin şekilsel gösterimi

BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Günümüz dünyasındaki en son teknolojik ve bilimsel gelişmeler, daha önceden çok iyi bilinen ve hatta yaygın olarak kullanılan konular üzerindeki çalışmalara yeni bakış açıları kazandırmıştır. Bunun en iyi örneğini nano teknoloji alanındaki gelişmeler oluşturmaktadır. Daha önceden günlük hayatımızın bir parçası haline gelen çok sayıdaki plastik ve metal türü malzeme, ilaç ve sağlık endüstrisinde kullanılan kimyasallar ve daha yüksek teknolojiler gerektiren askeri, havacılık ve uzay sanayilerinde kullanılabilecek kompozit karışımlar nano teknoloji ışığında yeniden dizayn edilerek üretimleri yapılabilmektedir. Bu konudaki araştırmaların hızla artması, devlet ve özel sektör destekli yatırımlarla çok sayıda yeni şirketin kurulması ve ekonomik alanda getirdiği avantajlar, başka bir deyişle “yüksek kalite-düşük maliyet ilkesini” hızla yakalayabilme özelliği dikkate alındığında yakın zamanda “nano ekonomi” alanının küresel dünya düzeni ve stratejilerinde büyük önem taşıyacağı rahatlıkla söylenebilir.

Bu doktora çalışmasında sağlanan gelişmeler ve bulgular, ülkemizdeki nano teknoloji alanındaki araştırma ve geliştirme faaliyetlerine yeni kazanımlar ve bakış açıları sağlayacaktır. Bu çalışmada, geniş bir uygulama alanına sahip olan zeolit mikropatern filmlerinin kendiliğinden oluşumu bir ilk olarak ortaya konuldu ve bunların özellikleri incelendi. İleride yapılacak çalışmalarda mikropaternlerin çözültiden büyütülmesi, nano kompozitlerinin hazırlanması, magnetik, elektrik, optik, katalitik ve mekanik özelliklerinin modifiye edilmesi araştırılmaya devam edilecektir. Nano boyutlu zeolit ve alüminyum kullanılarak elde edilen deneysel sonuçların mikroeletromekanik sistemler (MEMS) ile nanoeletromekanik sistemlerin (NEMS) kullanıldığı yeni teknolojilerin (zeolit yapıli mikro reaktörler, mikro gözenekli katalizörler, mikro yapıli ilaç salım sistemleri, analitik sensörler, etkili su arıtım sistemleri, ...gibi) gelişimine katkıda bulunması hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] KATZER, J.R., "Molecular Sieves-II", ACS Symposium Series 40, ACS, Washington, D.C., 1977.
- [2] HART, I., LEROY, D., "Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook", 89-90, The American Ceramic Society, 1990.
- [3] NOORJAHAN, M., DURGA KUMARI, V., SUBRAHMANYAM M. and BOULE P., "A novel and efficient photocatalyst: TiO₂-HZSM-5 combine thin film", Applied Catalysis B: Environmental, In Press, Corrected Proof, 2003.
- [4] ZHANG, Y., CHEN, F., SHAN, W., ZHUANG, J., DONG, A., CAI, W. and TANG, Y., "Fabrication of ultrathin nanozeolite film modified electrodes and their electrochemical behavior", Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 65, 2-3, 277-285, 2003.
- [5] TEO B.K., "Doing chemistry on low-dimensional silicon surfaces: silicon nanowires as platforms and templates", Coordination Chemistry Reviews, Vol. 246, Issues 1-2, 229-246, 2003.
- [6] TITUS, E., SINGH, M.K., UNNI, K.N.N., TYAGI, P.K., DUA, A.K., ROY, M. and MISRA, D.S., "Diamond nucleation and growth on zeolites", Diamond and Related Materials, Vol. 12, Issues 10-11, 1647-1652, 2003.
- [7] VILASECA, M., CORONAS, J., CIRERA, A., CORNET, A., MORANTE, J.R. and SANTAMARIA, J., "Use of zeolite films to improve the selectivity of reactive gas sensors", Catalysis Today, Vol. 82, Issues 1-4, 179-185, 2003.

- [8] SEZGİN, Ö., ALTINTIĞ, E., SEVINÇ, V., “Alüminyum klorürden zeolit sentezi”, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6.Cilt, 2.Sayı, 169-171, 2002.
- [9] LEE, H., ZONES, S.I., DAVIS, M.E., “ A combustion-free methodology for synthesizing zeolites and zeolite-like materials”, Nature, Vol. 425, 385-388, 2003.
- [10] COWAN, M.M., ABSHIRE, K.Z., HOUK, S.L., EVANS, S.M., “Antimicrobial efficacy of a silver-zeolite matrix coating on stainless steel”, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, Vol. 30, 102-106, 2003.
- [11] YU, B. and KHOO, S.B., “Controllable zeolite films on electrodes—comparing dc voltage electrophoretic deposition and a novel pulsed voltage method”, Electrochemistry Communications, Vol. 4, Issue 10, Pages 737-742, 2002.
- [12] CHAU, J.L.H., WAN, Y.S.S., GAVRIILIDIS, A. and YEUNG, K.L., “Incorporating zeolites in microchemical systems”, Chemical Engineering Journal, Vol. 88, Issues 1-3, 187-200, 2002.
- [13] HISANAGA T. and TANAKA K., “Photocatalytic degradation of benzene on zeolite-incorporated TiO₂ film”, Journal of Hazardous Materials, Vol. 93, Issue 3, 331-337, 2002.
- [14] LAI S.M., AU, L.T.Y. and YEUNG, K.L., “Influence of the synthesis conditions and growth environment on MFI zeolite film orientation”, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 54, Issues 1-2, Pages 63-77, 2002
- [15] MATYSIK S., MATYSIK F.-M. and EINICKE W.-D., “A disposable electrode based on zeolite-polymer membranes for potentiometric titrations of ionic surfactants”, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 85, Issues 1-2, 104-108, 2002.

- [16] JIANG, T., Li, Y., Liu, C., Xu, G., ELIASSON, B. and XUE, B., "Plasma methane conversion using dielectric-barrier discharges with zeolite A", *Catalysis Today*, Vol. 72, Issues 3-4, 229-235, 2002.
- [17] MORAWETZ, K., REICHE, J., KAMUSEWITZ, H., KOSMELLA, H., RIES, R., NOACK, M. and BREHMER, L., "Zeolite films prepared via the Langmuir-Blodgett technique", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 198-200, 409-414, 2002.
- [18] MINTOVA, S. and BEIN, T., "Nanosized zeolite films for vapor-sensing applications", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 50, Issues 2-3, 159-166, 2001.
- [19] WANG, Z. and YAN, Y., "Oriented zeolite MFI monolayer films on metal substrates by in situ crystallization", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 48, Issues 1-3, 229-238, 2001.
- [20] JUNG, K.T. and SHUL, Y.G., "Preparation of ZSM-5 zeolite film and its formation mechanism", *Journal of Membrane Science*, Vol. 191, Issues 1-2, 189-197, 2001.
- [21] CHIANG, A.S.T. and CHAO, K., "Membranes and films of zeolite and zeolite-like materials", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 62, Issues 9-10, 1899-1910, 2001.
- [22] ÇETİN, T., TATLIER, M., ERDEM-ŞENATALAR, A., DEMİRLER, U. and ÜRGEN, M., "Lower temperatures for the preparation of thinner zeolite A coatings", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 47, Issue 1, 1-14, 2001.
- [23] VALTCHEV, V. and MINTOVA, S., "Layer-by-layer preparation of zeolite coatings of nanosized crystals", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 43, Issue 1, 41-49, 2001.

- [24] WAN, Y.S.S., CHAU, J.L.H., GAVRILIDIS, A. and YEUNG, K.L., "Design and fabrication of zeolite-based microreactors and membrane microseparators", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 42, Issues 2-3, 157-175, 2001.
- [25] REBROV, E.V., SEIJGER, G.B.F., CALIS H.P.A., DE CROON, M.H.J.M., VAN DEN BLEEK, C.M. and SCHOUTEN, J.C., "The preparation of highly ordered single layer ZSM-5 coating on prefabricated stainless steel microchannels", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 206, Issue 1, 125-143, 2001.
- [26] BERRY, M.B., LIBBY, B.E., ROSE, K., HAAS, K.H. and THOMPSON, R.W., "Incorporation of zeolites into composite matrices, *Microporous and Mesoporous Materials*", Vol. 39, Issues 1-2, 205-217, 2000.
- [27] CHAU, J.L.H., TELLEZ, C., YEUNG, K.L. and HO, K., "The role of surface chemistry in zeolite membrane formation", *Journal of Membrane Science*, Vol. 164, Issues 1-2, 257-275, 2000.
- [28] BALKUS JR., K.J. and SCOTT, A.S., "Molecular sieve coatings on spherical substrates via pulsed laser deposition", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 34, Issue 1, 31-42, 2000.
- [29] CHAU, J.L.H. et al., *Chemical Engineering Journal*, Vol. 88, 187-200, 2002.
- [30] BOUDREAU, L.C., KUCK, J.A. and TSAPATSI, M., "Deposition of oriented zeolite A films: in situ and secondary growth", *Journal of Membrane Science*, Vol. 152, Issue 1, 41-59, 1999.
- [31] WELLER, M.T. and DANN, S.E., "Hydrothermal synthesis of zeolites", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 3, Issue 2, 137-143, 1998.
- [32] XU, H.H., SHAH, D.B. and TALU, O., "Synthesis of ZSM-5 films at elevated gravity", *Zeolites*, Vol. 19, Issues 2-3, 114-122, 1997.

- [33] BRECK, D.W., "Zeolite Molecular Sieves", Robert E. Krieger Publishing Company, Inc., Malabar, FL ,USA, 1984.
- [34] VAN DER VAART, R., BOSCH, H., KEIZER, K. and REITH, T., "Preparation of an MFI zeolite coating on activated carbon", Microporous Materials, Vol. 9, Issues 3-4, 203-207, 1997.
- [35] ORHUN, Ö., "Zeolitlerde İyon Değişimi", Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, No:8, Eskişehir, 1997.
- [36] BERGER, R., GERBER, Ch., LANG, H.P. and GIMZEWSKI, J.K., "Micromechanics: A toolbox for femtoscale science: "Towards a laboratory on a tip"", Microelectronic Engineering, Vol. 35, Issues 1-4, 373-379, 1997.
- [37] UCHIUMI, Y., IMAI, T. and FUJIMORI, N., "Zeolite films and their synthesis", Zeolites, Vol. 18, Issues 2-3, 233, 1997.
- [38] MINTOVA, S., VALTCHEV, V. and KONSTANTINOV, L., "Adhesivity of molecular sieve films on metal substrates", Zeolites, Vol. 17, Issues 5-6, 462-465, 1996.
- [39] VALTCHEV, V., MINTOVA, S. and KONSTANTINOV, L., "Influence of metal substrate properties on the kinetics of zeolite film formation", Zeolites, Vol. 15, Issue 8, 679-683, 1995.
- [40] DESSAU, R.M., GRASSELLI, R.K. and LAGO, R.M., "Zeolite film", Zeolites, Vol. 15, Issue 8, 754, 1995.
- [41] SANO, Y., KAWAMURA, M. and MIZUKAMI, F., "Manufacture of zeolite film having different compositional surfaces", Zeolites, Vol. 15, Issue 7, 663, 1995.

- [42] YAMAZAKI, S. and TSUTSUMI, K., "Synthesis of an A-type zeolite membrane on silicon oxide film-silicon, quartz plate and quartz fiber filter", *Microporous Materials*, Vol. 4, Issues 2-3, 205-212, 1995.
- [43] SLANE, S. and SALOMON, M., "Composite gel electrolyte for rechargeable lithium batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 55, Issue 1, 7-10, 1995.
- [44] SANO, Y., MIZUKAMI, F. and YAGISHITA, H., "Manufacture of zeolite film", *Zeolites*, Vol. 15, Issue 4, 382-383, 1995.
- [45] VAN BEKKUM, H., BAKKER, W.J.W. and MOULIJN, J.A., "Continuous gas-tight zeolite films on porous substrates and membrane modules obtained by calcination of the films", *Zeolites*, Vol. 15, Issue 3, 284, 1995.
- [46] VALTCHEV, V. and MINTOVA, S., "The effect of the metal substrate composition on the crystallization of zeolite coatings", *Zeolites*, Vol. 15, Issue 2, 171-175, 1995.
- [47] MASUDA, T., HARA, H., KOUNO, M., KINOSHITA, H. and HASHIMOTO, K., "Preparation of an A-type zeolite film on the surface of an alumina ceramic filter", *Microporous Materials*, Vol. 3, Issues 4-5, 565-571, 1995.
- [48] MASUDA, T., SATO, A., HARA, H., KOUNO, M. and HASHIMOTO, K., "Preparation of a dense ZSM-5 zeolite film on the outer surface of an alumina ceramic filter", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 111, Issue 2, 142-150, 1994.
- [49] JIA, M.D., PLEINEMANN, K.V. and BEHLING, R.D., "Preparation and characterization of thin-film zeolite-PDMS composite membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 73, Issues 2-3, 119-128, 1992.
- [50] GEMBORYS, H.A. and SHAW, B.R., "Electrochemical behavior of methylviologen in zeolite particle films", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 208, Issue 1, 95-107, 1986.

- [51] TÜMSEK, F., “Doymuş hidrokarbonların A tipi zeolitlerde adsorpsiyonunda termodinamik parametrelerin gaz-katı kromatografisi ile belirlenmesi”, Doktora Tezi, 2001.
- [52] BEYAZIT, N., “Atık sularda ağır metal kirliliğinin doğal zeolit (klinoptilolit) ile gideriminin araştırılması”, Doktora Tezi, 2001.
- [53] İZCİ, E., “Gördes yöresi doğal klinoptilolitinin doğal ve çeşitli katyonik formlarının dielektrik özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, 2001.
- [54] TATLIER, M., “Metal yüzeyler üzerinde sentezlenen zeolit kaplamalarının kullanıldığı adsorpsiyon ısı pompaları”, Doktora Tezi, 2000.
- [55] ÖZDEMİR, N., “Radyoaktif atıkların saklanması zeolit ve bentonitin kullanılması”, Doktora Tezi, 1998.
- [56] DİRİM (AKTAŐ) S.N., “Gıdaların paketlenmesi için zeolit içeren polietilen esaslı bir paketleme malzemesinin üretilmesi”, Doktora Tezi, 2000.
- [57] YAVUZ, S.K., “Color removal from textile industry wastewater by adsorption process using natural zeolite”, Yüksek Lisans Tezi, 1998.
- [58] ÖMEROğLU, F., “Gözenekli destekler üzerinde zeolit kaplamaların hazırlanması ve karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, 1995.
- [59] KÖYOğLU, A., “Sürekli karıştırmalı tank reaktöründe zeolit A sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, 1996.
- [60] ALTAN, M., “Hidrojenin zeolitlerde depolanması” Yüksek Lisans Tezi, 1996.
- [61] YÖRÜKOğULLARI, E., “Güneş enerjisinin doğal zeolite depolanması”, Doktora Tezi, 1985.

[62] KARACA, H., "Modifiye Zn ve Li zeolitlerde havanın oksijence zenginleştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, 1998.

[63] WAKIHARA, T., YAMAKITA, S., IEZUMI, K., OKUBO, T., "Heteroepitaxial growth of a zeolite film with a patterned surface-texture", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, 41, 12388-12389, 2003.

[64] LI, Y.H., HUANG, S.Y., WU, S.M., et al., "Preparation and catalytic distillation testing of an acidic zeolite film catalytic packing for synthesis of ETBE", *Catal. Lett.*, Vol. 87, 1-2, 31-35, 2003.

[65] NAIR, S., TSAPATSIS, M., "Infrared reflectance measurements of zeolite film thickness, refractive index and other characteristics", *Micropor. Mesopor. Mat.*, Vol. 58, 2, 81-89, 2003.

[66] ZHANG, Y.H., CHEN, F., ZHUANG, J.H., et al., "Synthesis of silver nanoparticles via electrochemical reduction on compact zeolite film modified electrodes", *Chem. Commun.*, Vol. 23, 2814-2815, 2002.

[67] KORNIC, S., BAKER, M., "Nanoporous zeolite film electrodes", *Chem. Commun.*, Vol. 16, 1700-1701, 2002.

[68] MADHUSOODANA, C.D., DAS, R.N., KAMESHIMA, Y., et al., "Characterization and adsorption behavior of ZSM-5 zeolite film on cordierite honeycombs prepared by a novel in situ crystallization method", *J. Porous. Mat.*, Vol. 8, 4, 265-271, 2001.

[69] BREHM, A., ANTONS, U., BEKURDTS, A., "Preparation of ZSM-5 zeolite film on metal support", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 122, 451-453, 1999.

[70] MINTOVA, S., RADEV, D.D., VALTCHEV, V., "Influence of the metal substrate properties on zeolite film formation", *Metall*, Vol. 52, 7-8, 447-450, 1998.

[71] KIYOZUMI, Y., MIZUKAMI, F., MAEDA, K., et al., "Synthesis of oriented zeolite film on mercury surface", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 105, Part A-C, 2225-2232, 1997.

[72] JUNG, K.T., SHUL, Y.G., "Preparation of transparent TS-1 zeolite film by using nanosized TS-1 particles", *Chem. Mater.*, Vol. 9, 2, 420, 1997.

[73] KIYOZUMI, Y., MIZUKAMI, F., MAEDA, K., et al., "Synthesis of a zeolite film on a mercury surface", *Adv. Mater.*, Vol. 8, 6, 517, 1996.

[74] VALTCHEV, V., MINTOVA, S., VASILEV, I., "The effect of plastic-deformation and thermal annealing of the copper substrate on the zeolite film formation", *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, Vol. 8, 979-980, 1994.

[75] SANO, T., MIZUKAMI, F., TAKAYA, H., et al., "Growth-process of ZSM-5 zeolite film", *B. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 65, 1, 146-154, 1992.

[76] SANO T, KIYOZUMI Y, MIZUKAMI F, et al., "Steaming of ZSM-5 zeolite film", *Zeolites*, Vol. 12, 2, 131-134, 1992.

[77] SANO, T., KIYOZUMI, Y., KAWAMURA, M., et al., "Preparation and characterization of ZSM-5 zeolite film", *Zeolites*, Vol. 11, 8, 842-845, 1991.

[78] LI, J.Q., DONG, J.X., LIU, G.H., "Preparation and properties of a new kind of acid catalyst of zeolite coating on metal-surface", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 90, 327-331, 1994.

[79] TE HENNEPE, H.J.C., BARGEMAN, D., MULDER, M.H.V., SMOLDERS, C.A., "Permeation through zeolite filled silicone rubber membranes", *Characterization of Porous Solids*, Eds., UNGER, K.K., et.al., Elsevier, 411, 1988.

[80] www.iza-structure.org, www.iza-online.org, (International Zeolite Association).

[81] BONACCORSI, L., PROVERBIO, E., "Microwave assisted crystallization of zeolit A from dense gels", *Journal of Crystal Growth*, 247, 555-562, 2003.

[82] BRAR, T., "Novel ways of synthesizing zeolite A", Master of Science thesis, Department of Chemical Engineering, Univeristy of Cincinnati, 2000.

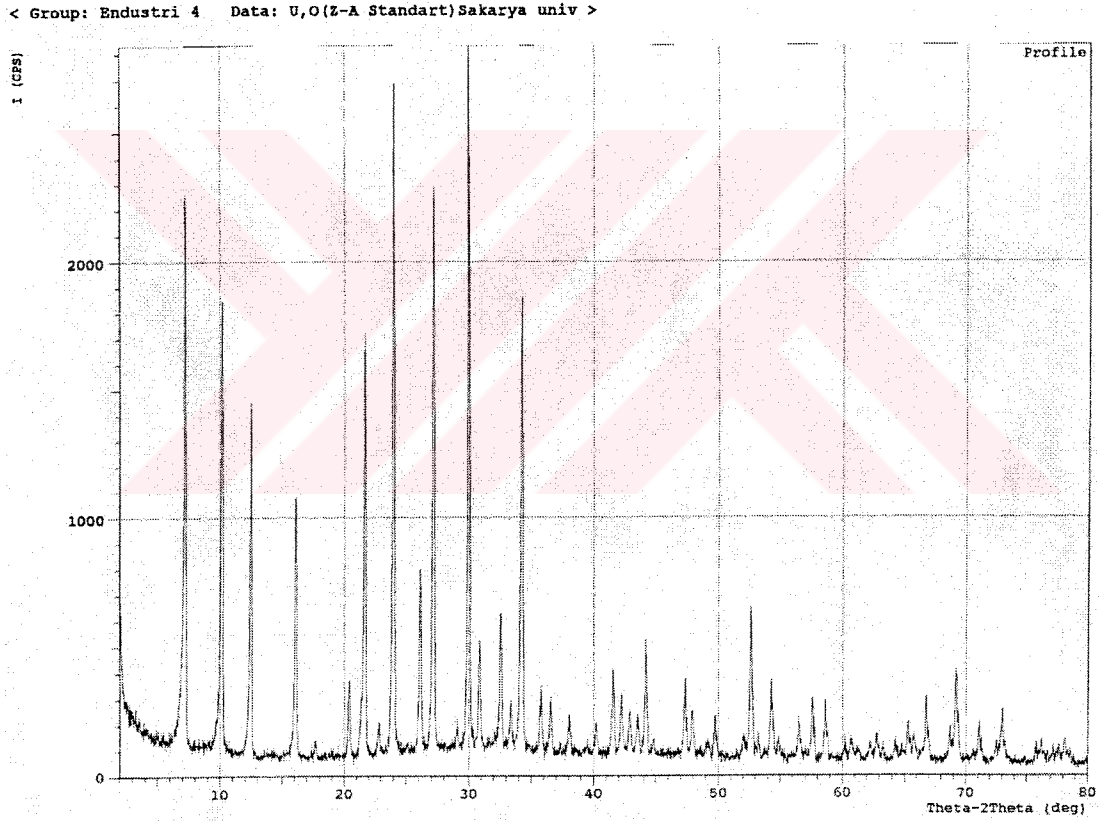
[83] HUNTER, R.J., "Foundations of Colloid Science, Second Edition, Oxford University Press, 2001.

[84] GREGG, S.J., SING, K.S.W, "Surface Area and Porosity", Academic Press, London,1967.

[85] KRALCHEVSKY, P.A., DENKOV, N.D., "Capillary forces and structuring in layers of colloid particles", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6, 383-401, 2001.

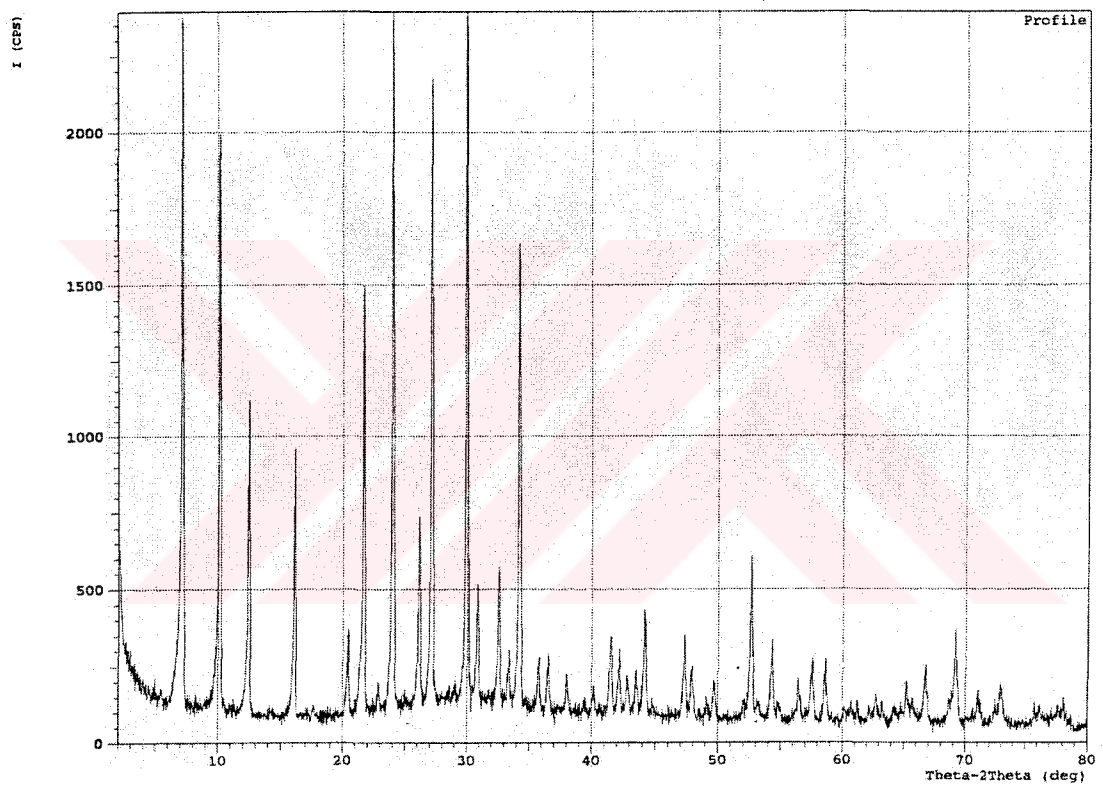
EKLER

Ek A. X-ışınları Toz Difraksiyonu Yöntemi Analiz Sonuçları



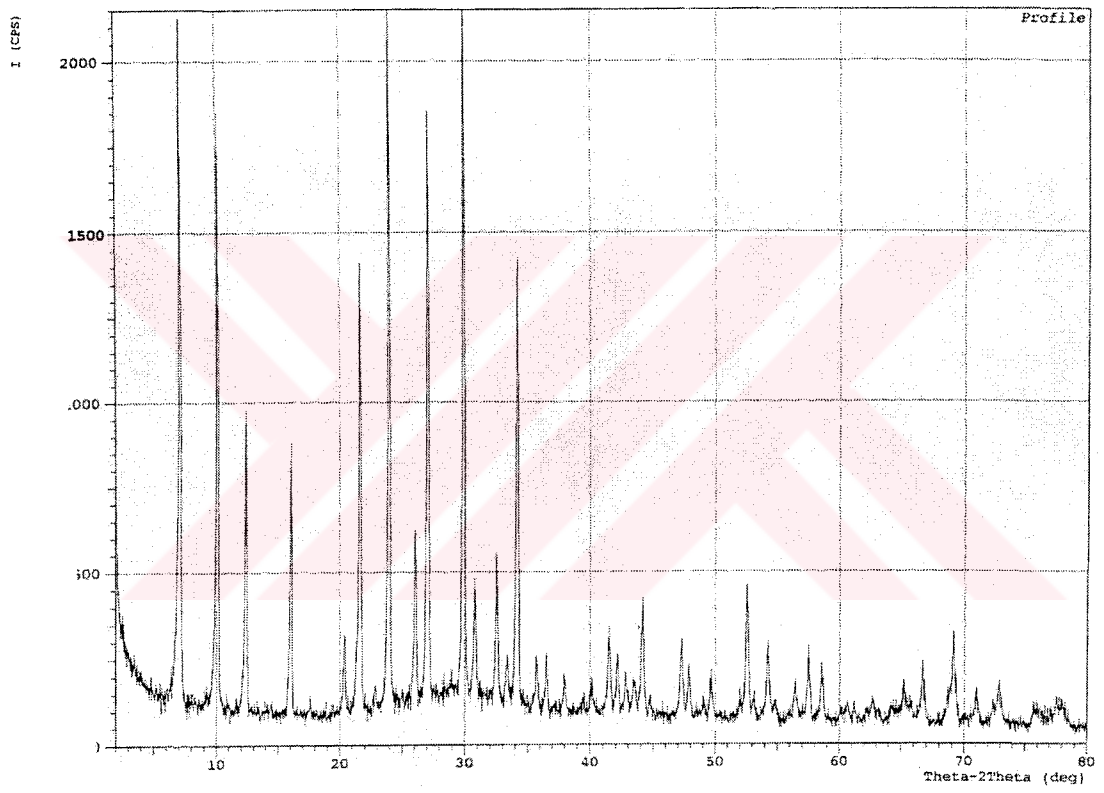
Şekil A.1. Zeolit A standart numunesi'nin X-ışınları difraksiyon paterni

Group: Endustri 4 Data: U,O(1)Sakarya univ >



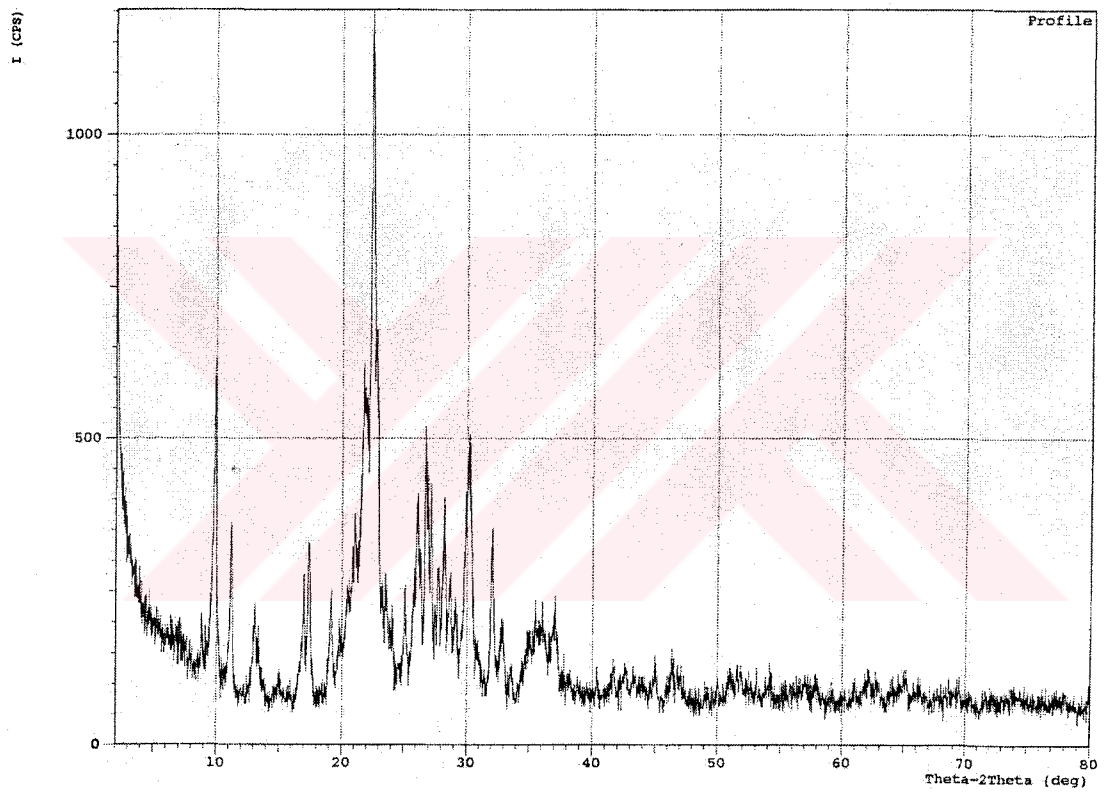
Şekil A.2. Zeolit A-1'in X-ışınları difraksiyon paterni

< Group: Endustri 4 Data: U,O(4)Sakarya univ >



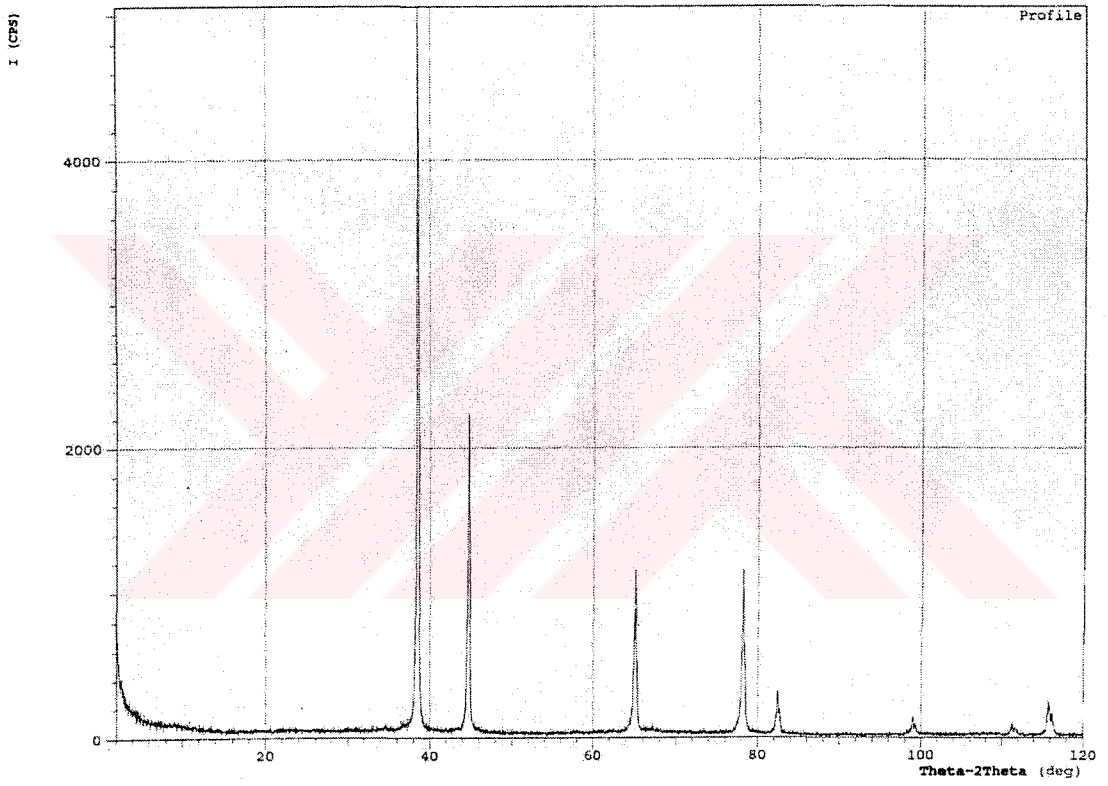
Şekil A.3. Zeolit A-4'ün X-ışınları difraksiyon paterni

< Group: Endustri 4 Data: U,O(Z-K) Sakarya univ >



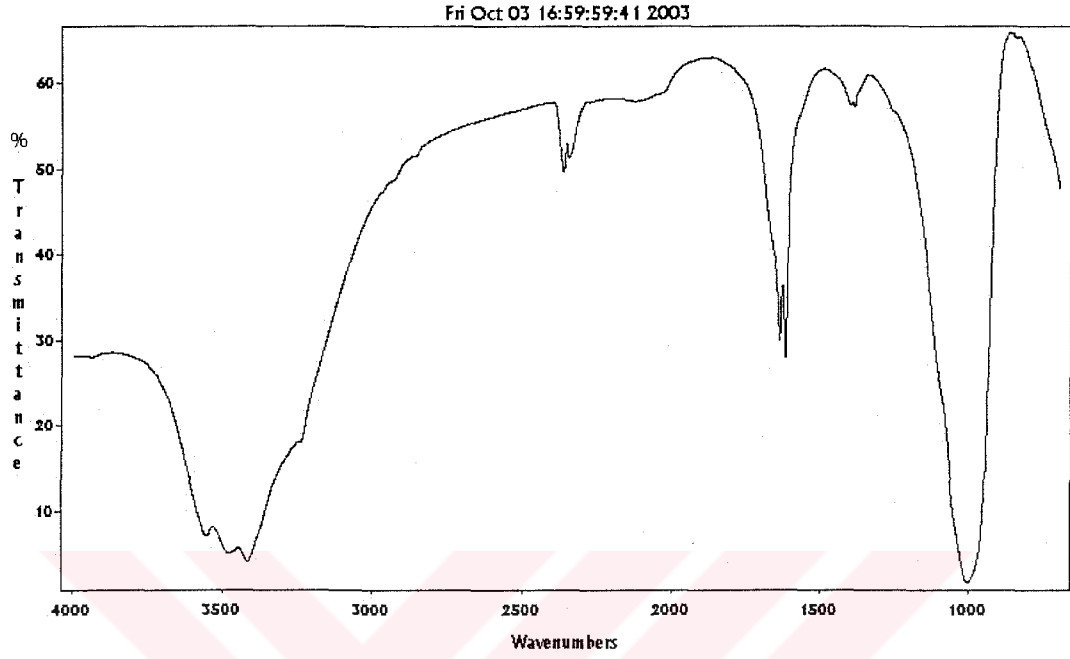
Şekil A.4. Klinoptilolit'in X-ışınları difraksiyon paterni

< Group: Endustri 4 Data: U,O(Al-Inf) Sakarya univ >

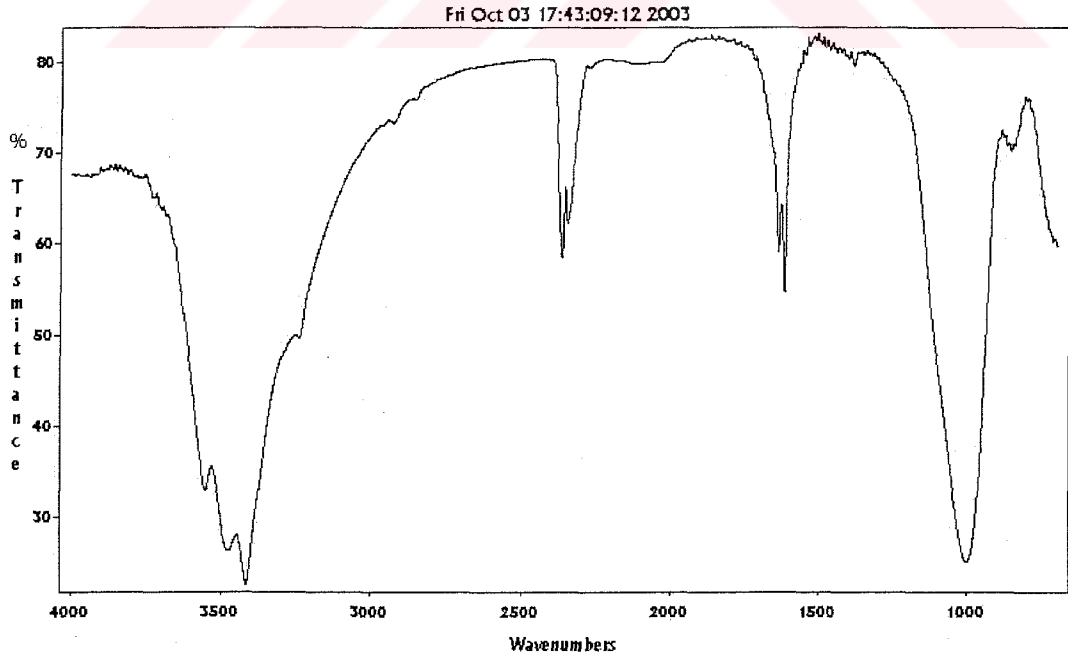


Şekil A.5. Nano alüminyum (Al-INF)'un X-ışınları difraksiyon paterni

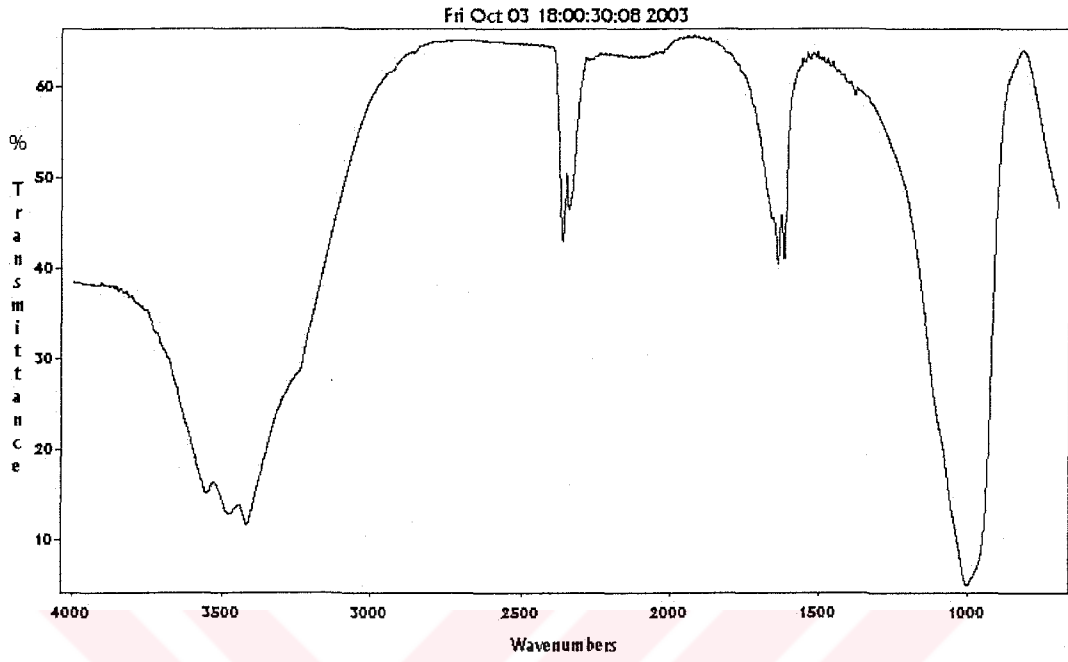
Ek B. FT-IR Spektroskopisi İnfared Analiz Sonuçları



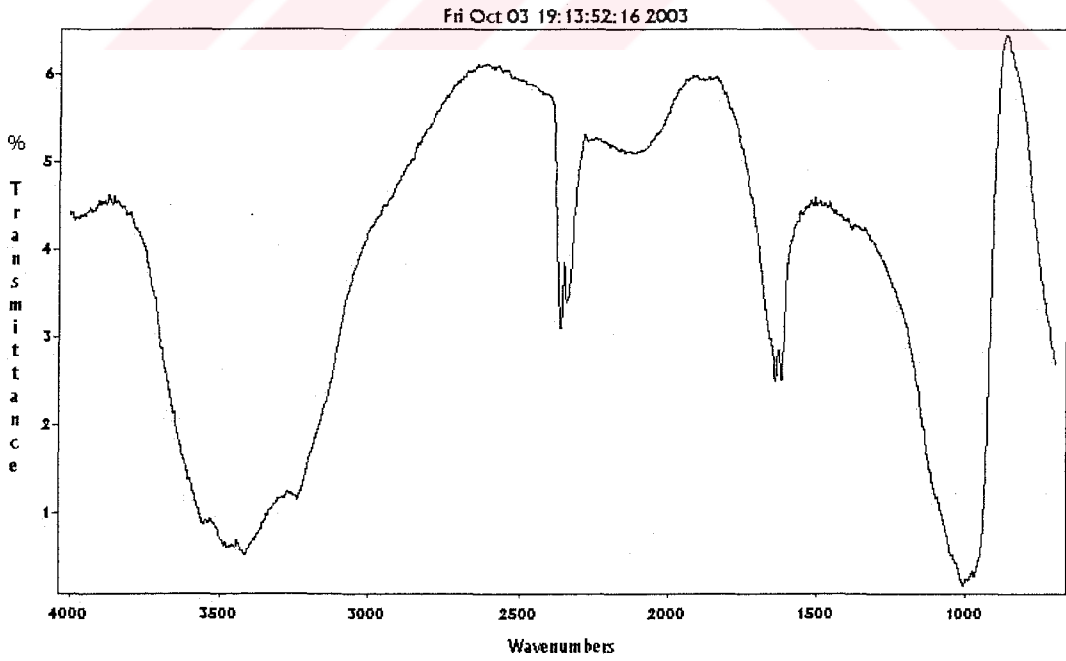
Şekil B.1. Zeolit A standart örneğinin FT-IR spektrumu



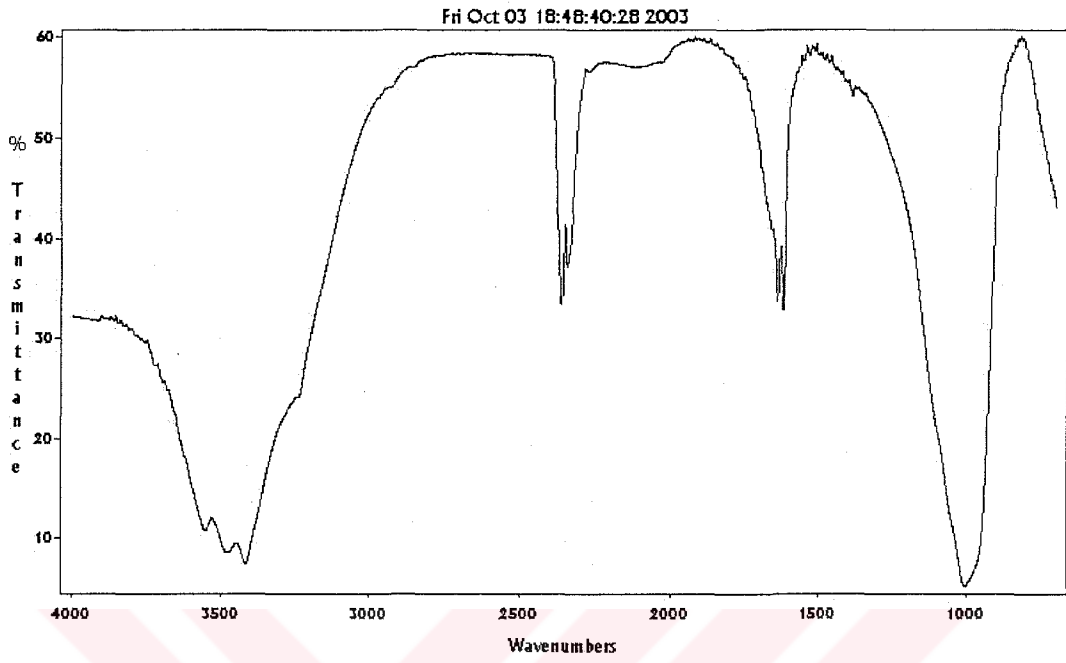
Şekil B.2. Zeolit A-0'ın FT-IR spektrumu



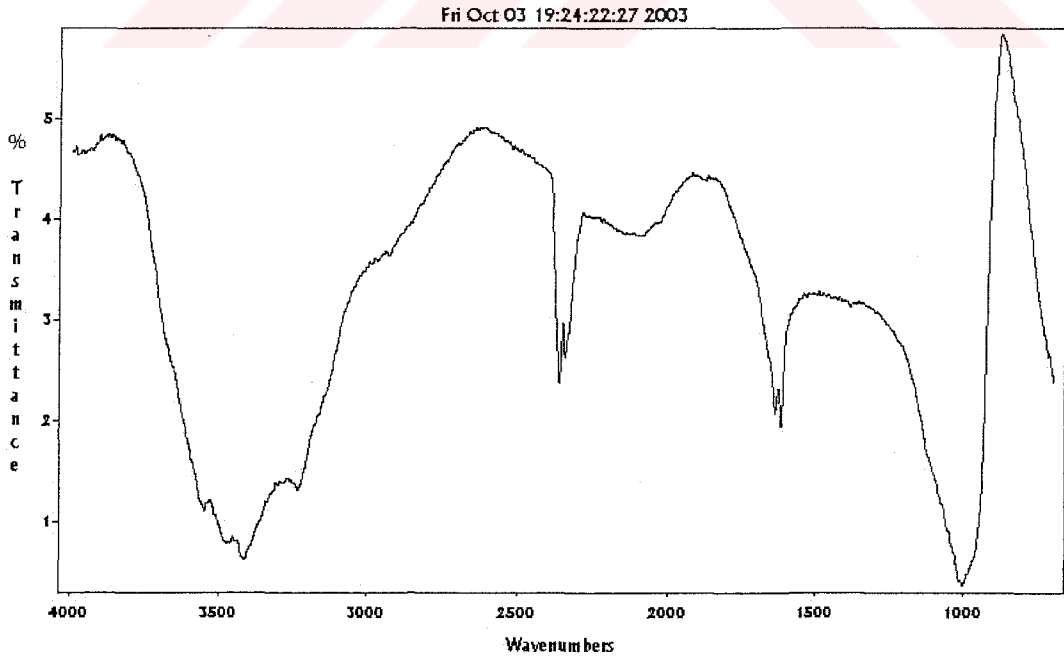
Şekil B.3. Zeolit A-1'in FT-IR spektrumu



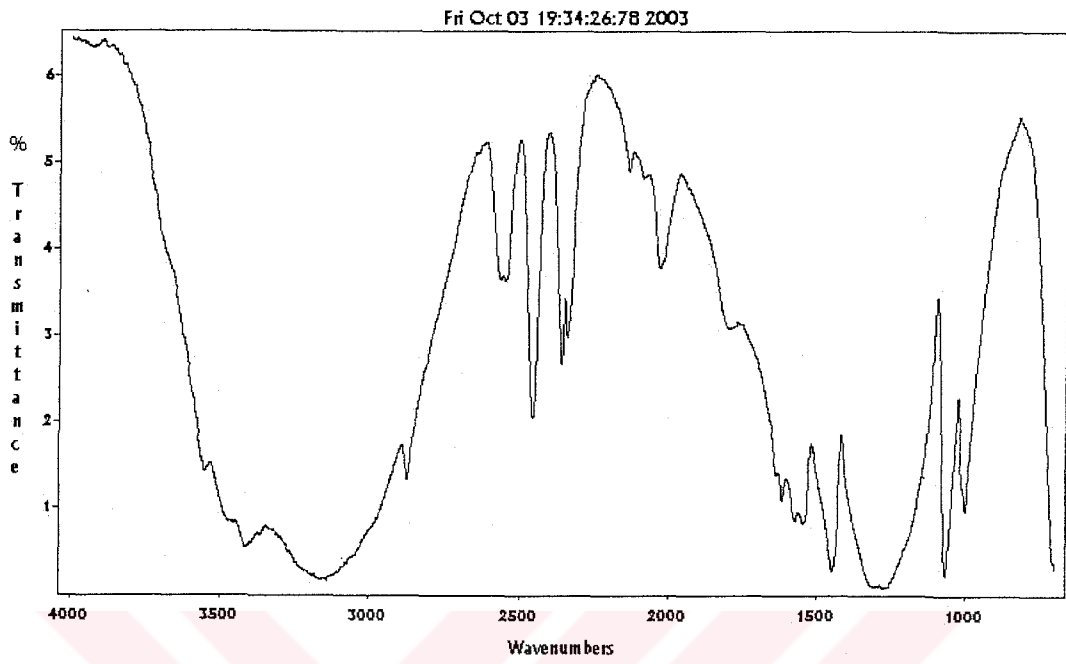
Şekil B.4. Zeolit A-2'nin FT-IR spektrumu



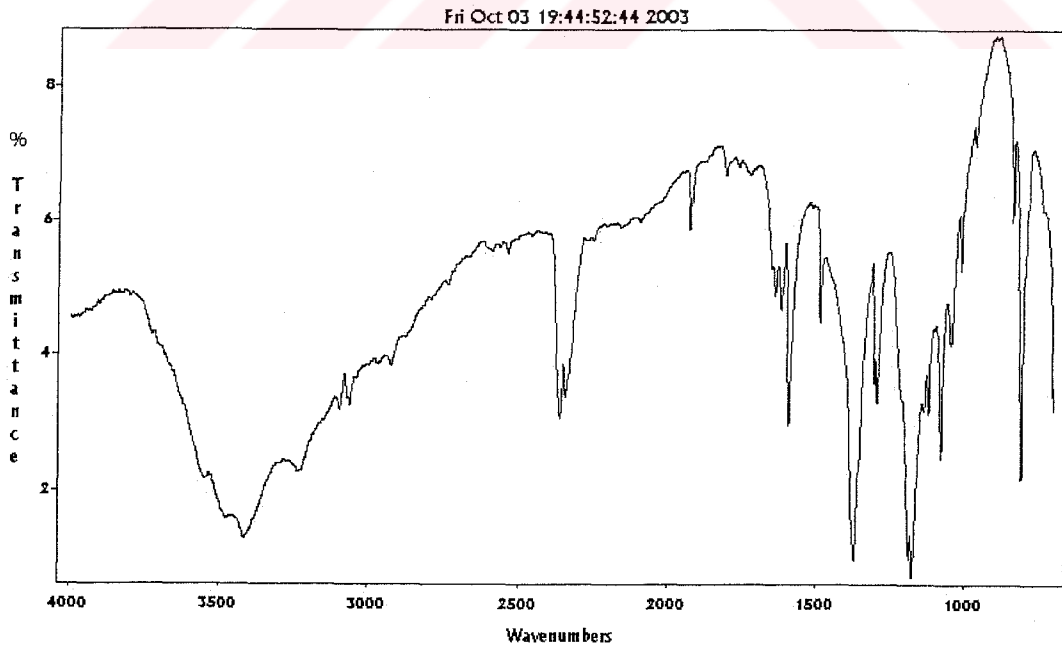
Şekil B.5. Zeolit A-3'ün FT-IR spektrumu



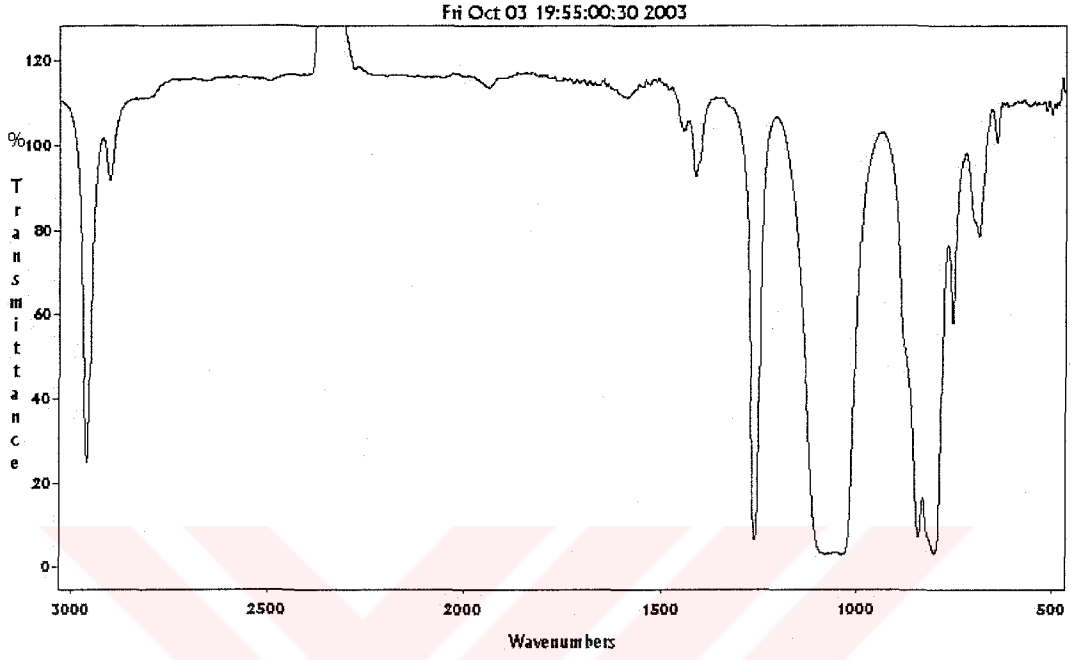
Şekil B.6. Zeolit A-4'ün FT-IR spektrumu



Şekil B.7. $\text{H}_2\text{N-SO}_3\text{H}$ 'in FT-IR spektrumu

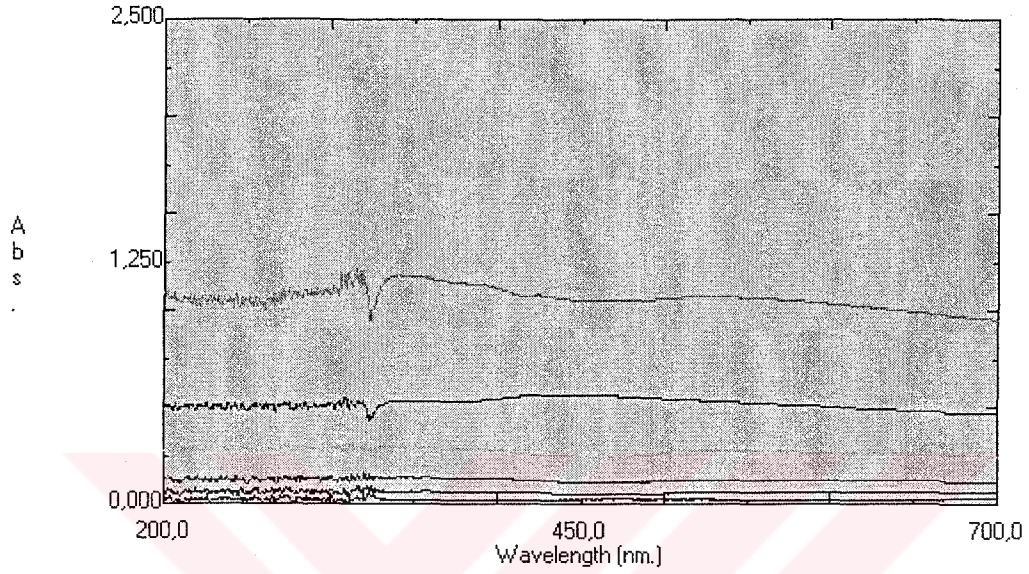


Şekil B.8. $\text{H}_2\text{N-}\phi\text{-COCl}$ 'ün FT-IR spektrumu

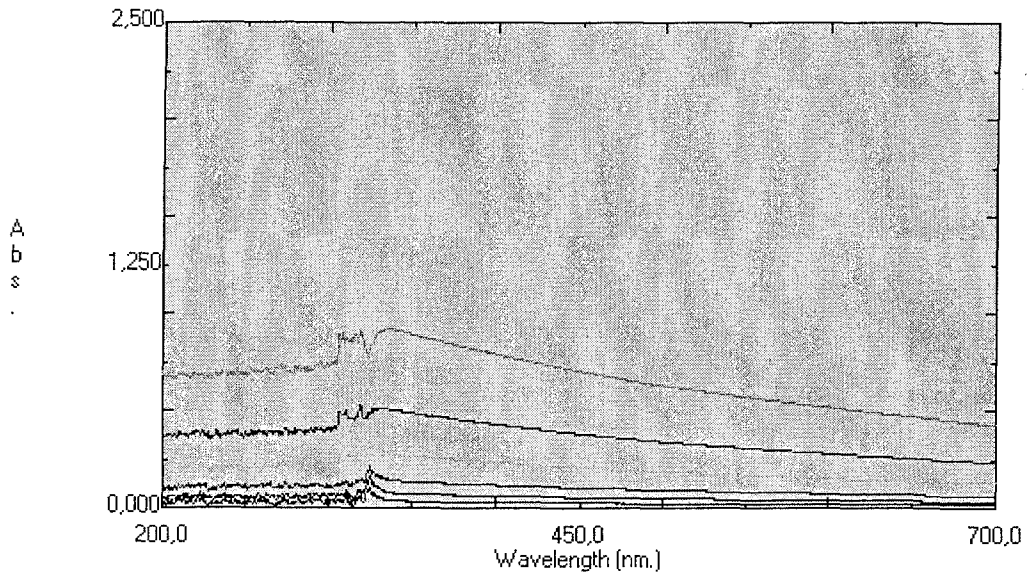


Şekil B.9. Polidimetilsilioksan (PDMS)'in FT-IR spektrumu

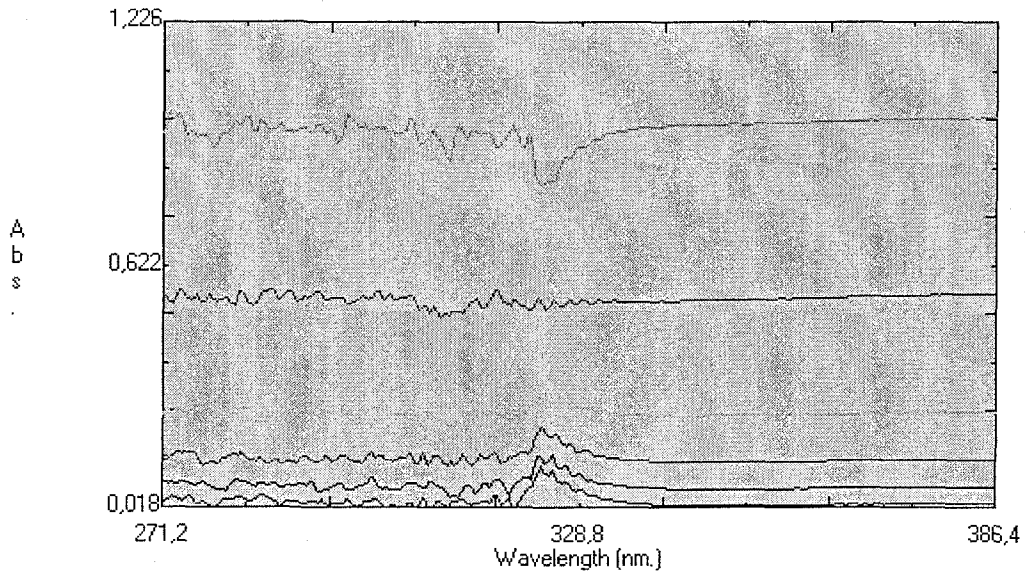
Ek C. UV Görünür Bölge Spektroskopisi Bulanıklık Ölçümleri



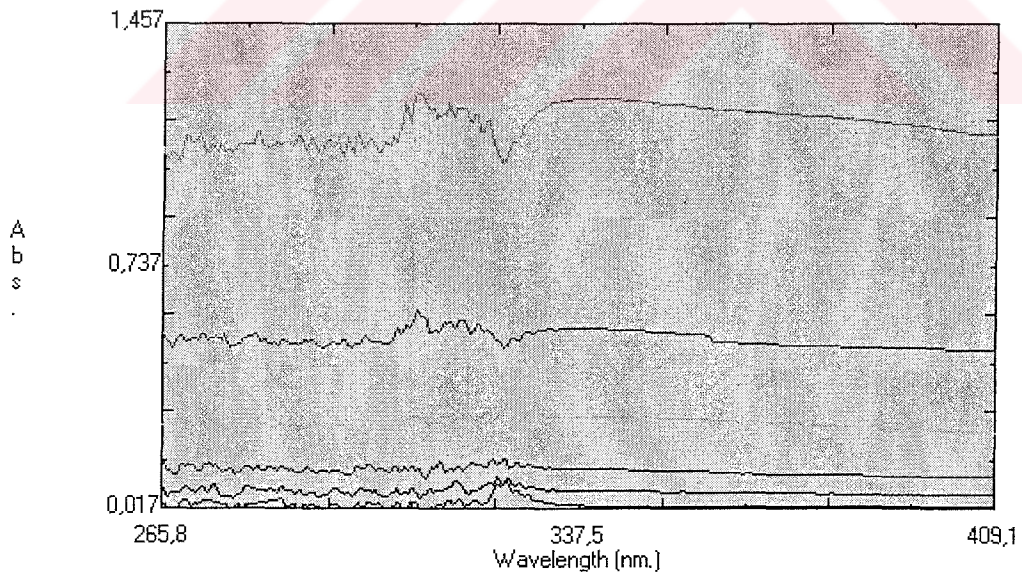
Şekil C.1. Zeolit A'nın UV spektrumu (C=0,58, 0,29, 0,14, 0,07, 0,03, 0,01 mg/ml)



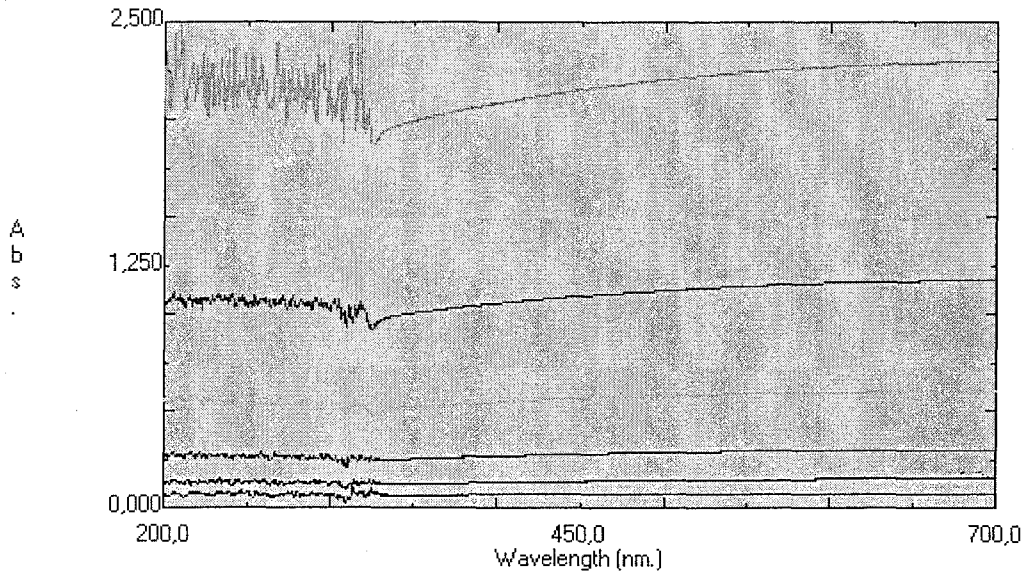
Şekil C.2. Zeolit A-0'nin UV spektrumu (C=0,54, 0,27, 0,13, 0,06, 0,03, 0,01 mg/ml)



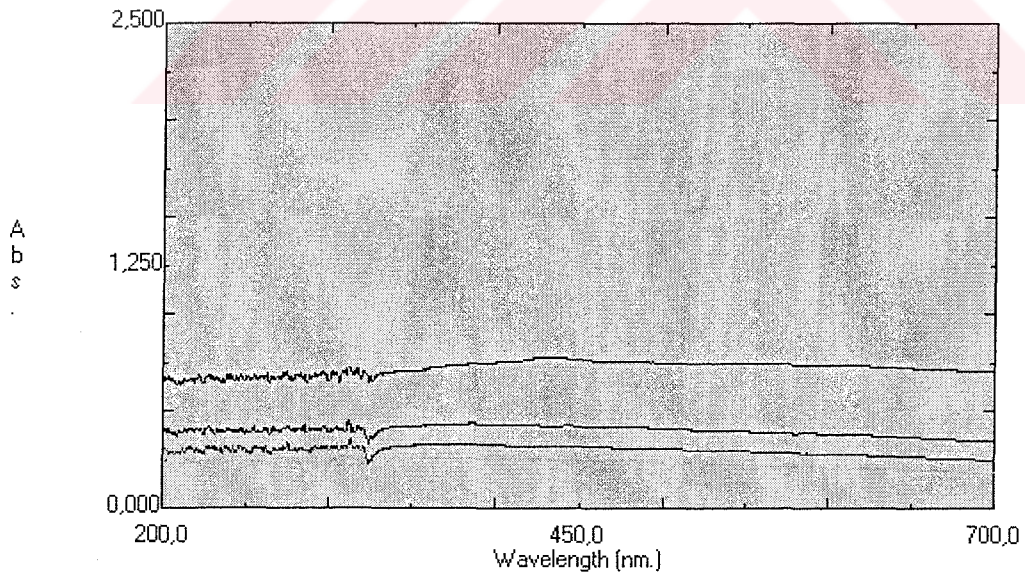
Şekil C.3. Zeolit A-1'in UV spektrumu (C=1,20, 0,60, 0,30, 0,15, 0,07, 0,03 mg/ml)



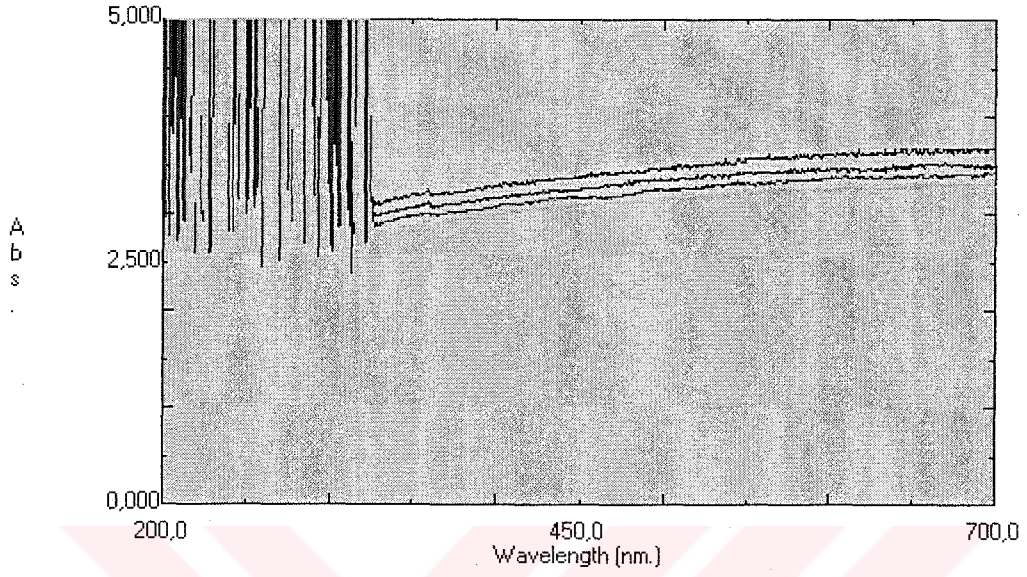
Şekil C.4. Klinoptilolit'in UV spektrumu (C=0,79, 0,39, 0,19, 0,1, 0,05, 0,02 mg/ml)



Şekil C.5. Nano Al'un UV spektrumu (C=0,65, 0,32, 0,16, 0,08, 0,04, 0,02 mg/ml)



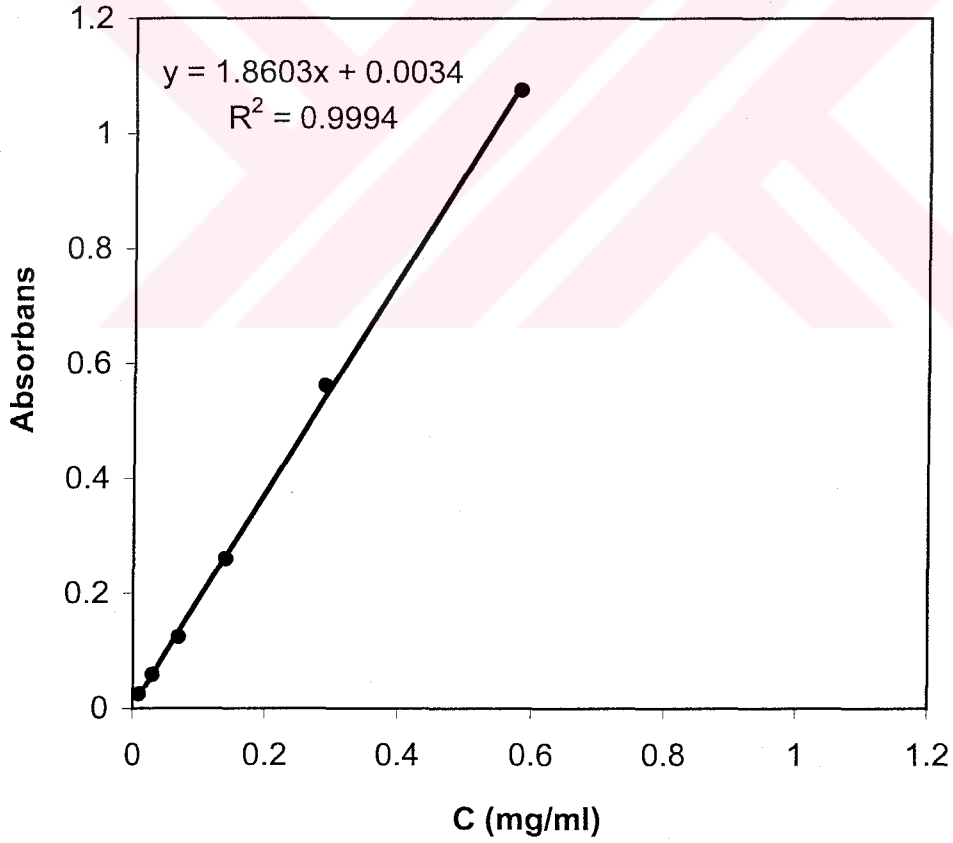
Şekil C.6. Zeolit A'nın UV spektrumu (C=0,41-0,13 mg/ml, t=0, 10, 20, 30 dak)



Şekil C.7. Nano Al'un UV spektrumu (C=0,90-0,82 mg/ml, t=0, 10, 20, 30 dak)

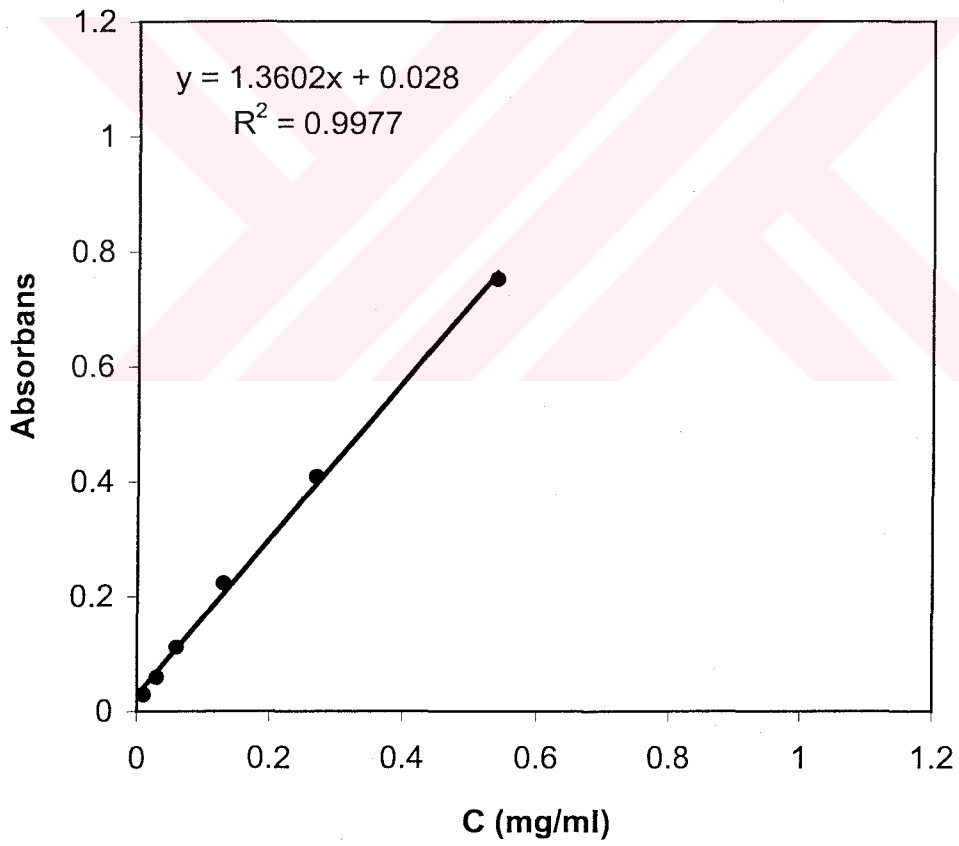
Ek D. UV Görünür Bölge Bulanıklık Ölçümleri Kalibrasyon Eğrileri

C (mg/ml)	A (420 nm)
0,58	1,0753
0,29	0,5614
0,14	0,2595
0,07	0,1238
0,03	0,0587
0,01	0,0252



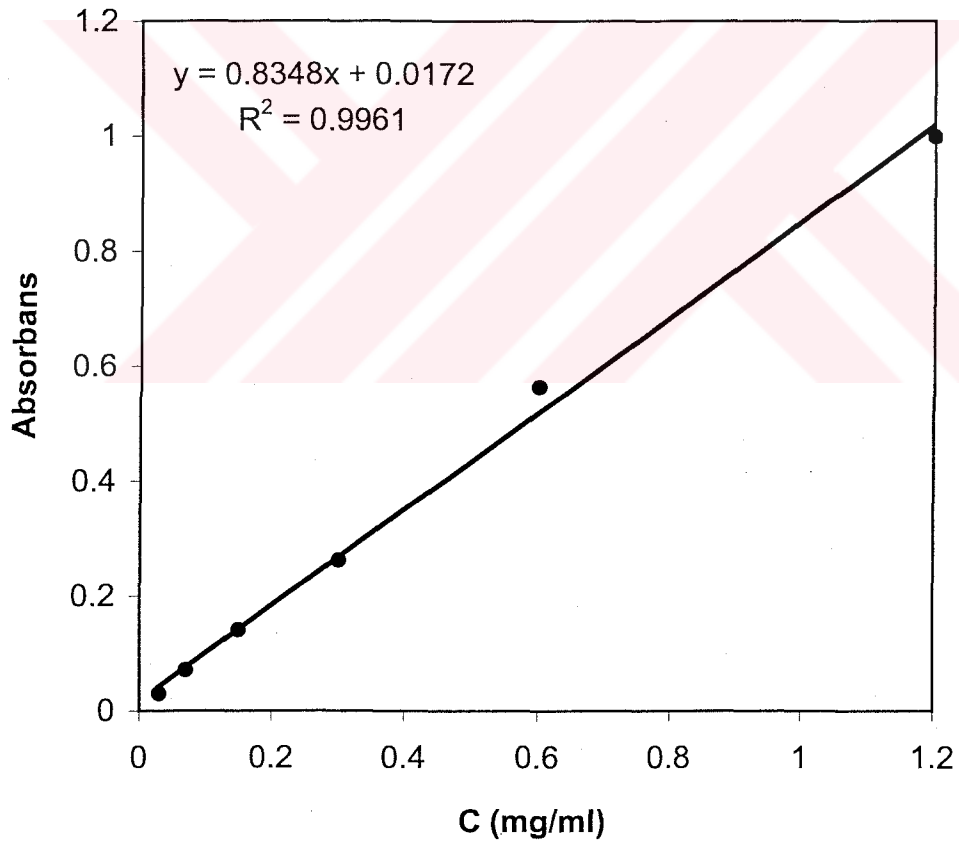
Şekil D.1. Zeolit A'nın UV spektrumu bulanıklık kalibrasyon eğrisi

C (mg/ml)	A (420 nm)
0,54	0,7522
0,27	0,4082
0,13	0,2231
0,06	0,1116
0,03	0,0588
0,01	0,0287



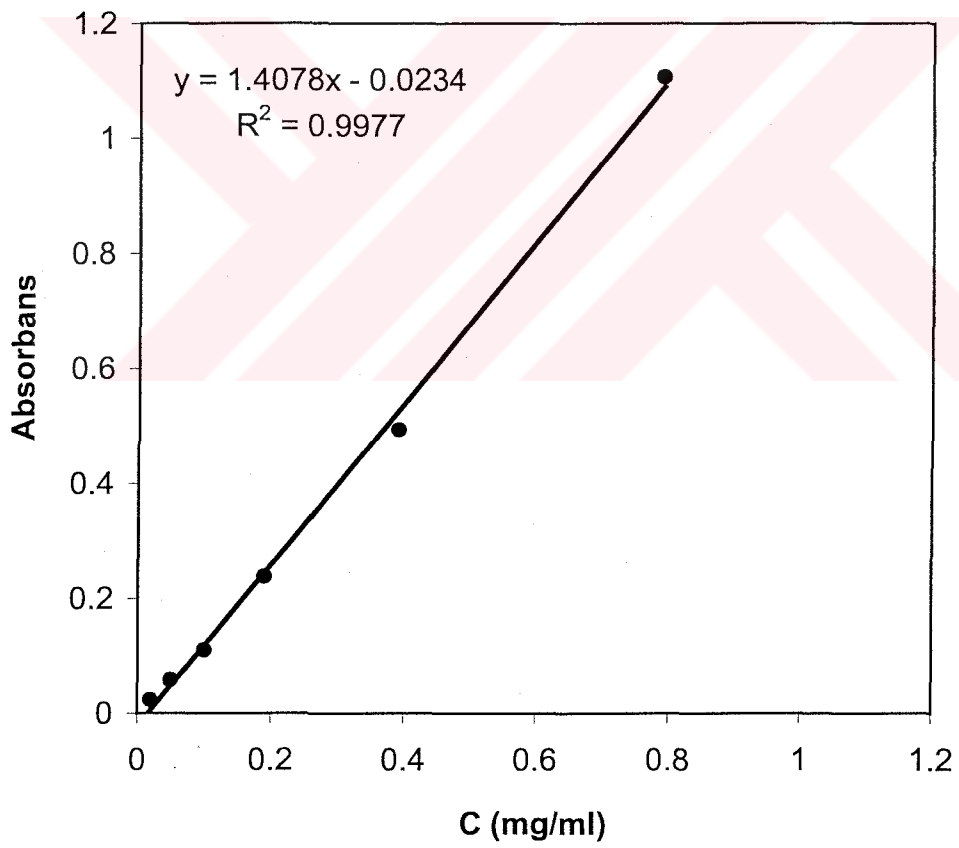
Şekil D.2. Zeolit A-0'nin UV spektrumu bulanıklık kalibrasyon eğrisi

C (mg/ml)	A (420 nm)
1,2	0,9986
0,6	0,5635
0,3	0,2619
0,15	0,141
0,07	0,0708
0,03	0,0295



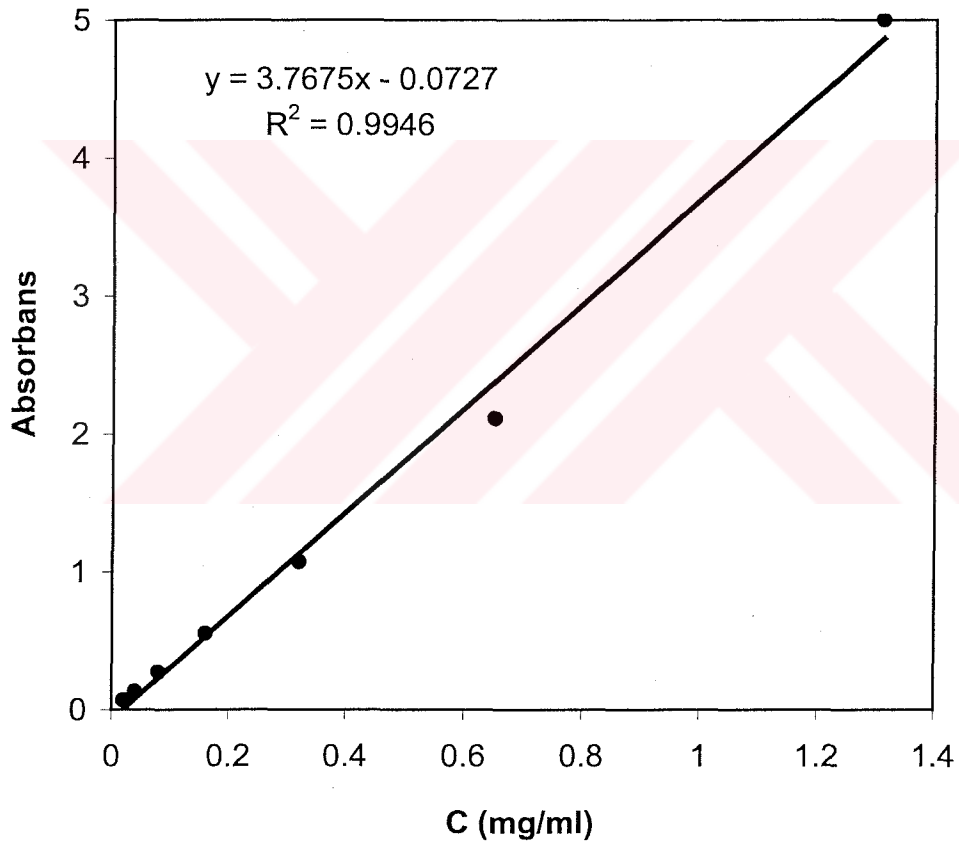
Şekil D.3. Zeolit A-1'in UV spektrumu bulanıklık kalibrasyon eğrisi

C (mg/ml)	A (420 nm)
0,79	1,1064
0,39	0,4928
0,19	0,2377
0,1	0,1097
0,05	0,0579
0,02	0,0233



Şekil D.4. Klinoptilolit'in UV spektrumu bulanıklık kalibrasyon eğrisi

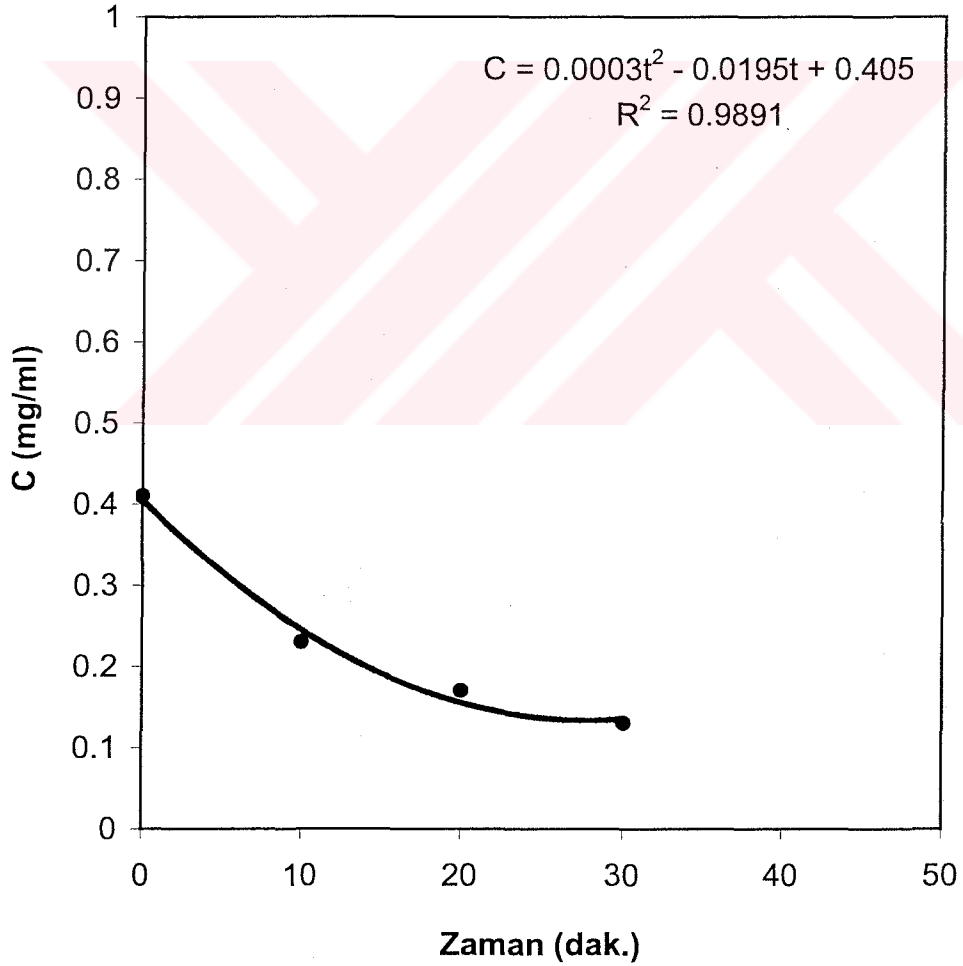
C (mg/ml)	A (420 nm)
1,31	5
0,65	2,1135
0,32	1,0713
0,16	0,5535
0,08	0,2711
0,04	0,1333
0,02	0,0686



Şekil D.5. Nano Al'un UV spektrumu bulanıklık kalibrasyon eğrisi

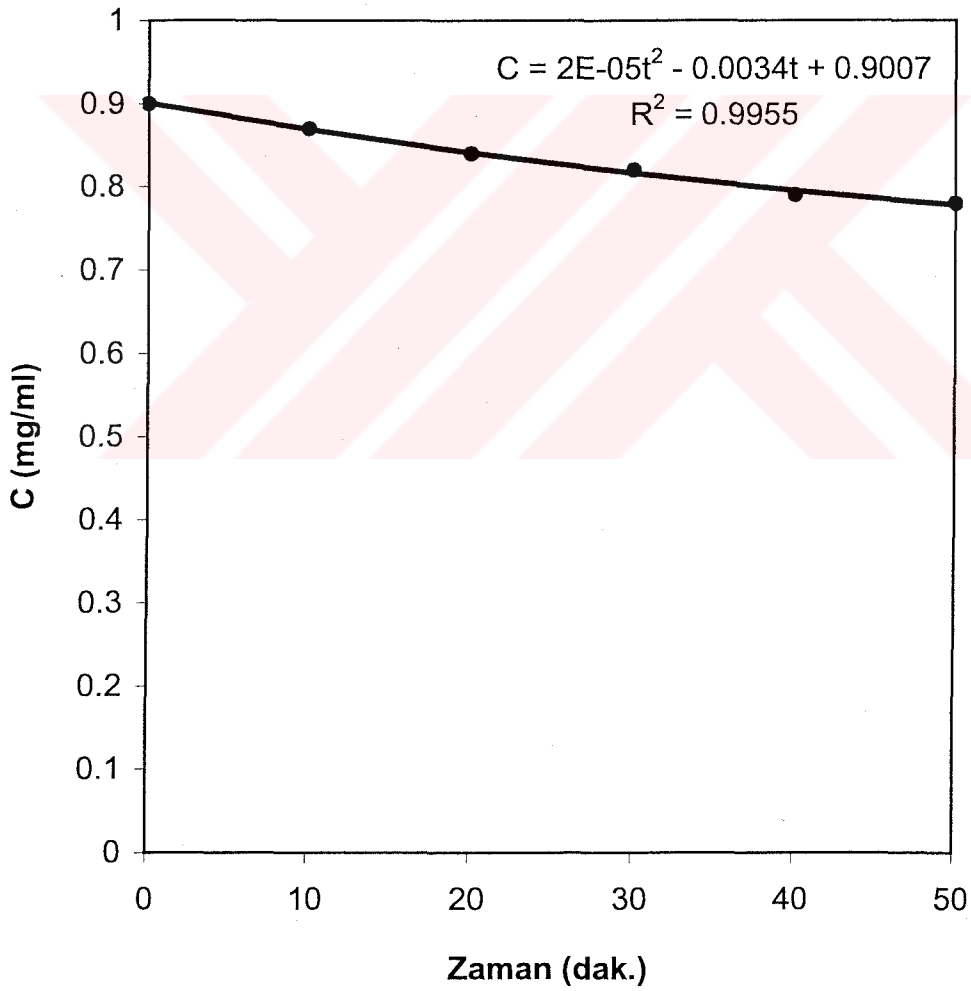
Ek E. UV Görünür Bölge Ölçümleri ile Belirlenen Sedimentasyon Eğrileri

zaman dak.	Hesap.	
	C mg/ml	Abs. 420 nm
0	0,41	0,7682
10	0,23	0,4282
20	0,17	0,3196
30	0,13	0,2539



Şekil E.1. Zeolit A'nın UV bulanıklık ölçümleri ile belirlenen sedimentasyon eğrisi

zaman dak.	Hesap.	
	C mg/ml	Abs. 420 nm
0	0,9	3,3258
10	0,87	3,2155
20	0,84	3,1091
30	0,82	3,0385
40	0,79	2,9199
50	0,78	2,8628



Şekil E.2. Nano Al'un UV bulanıklık ölçümleri ile belirlenen sedimentasyon eğrisi

Ek F. Kolloidlerin Çeşitli Kaplardan Yüzeğe Kaplanma Hızları

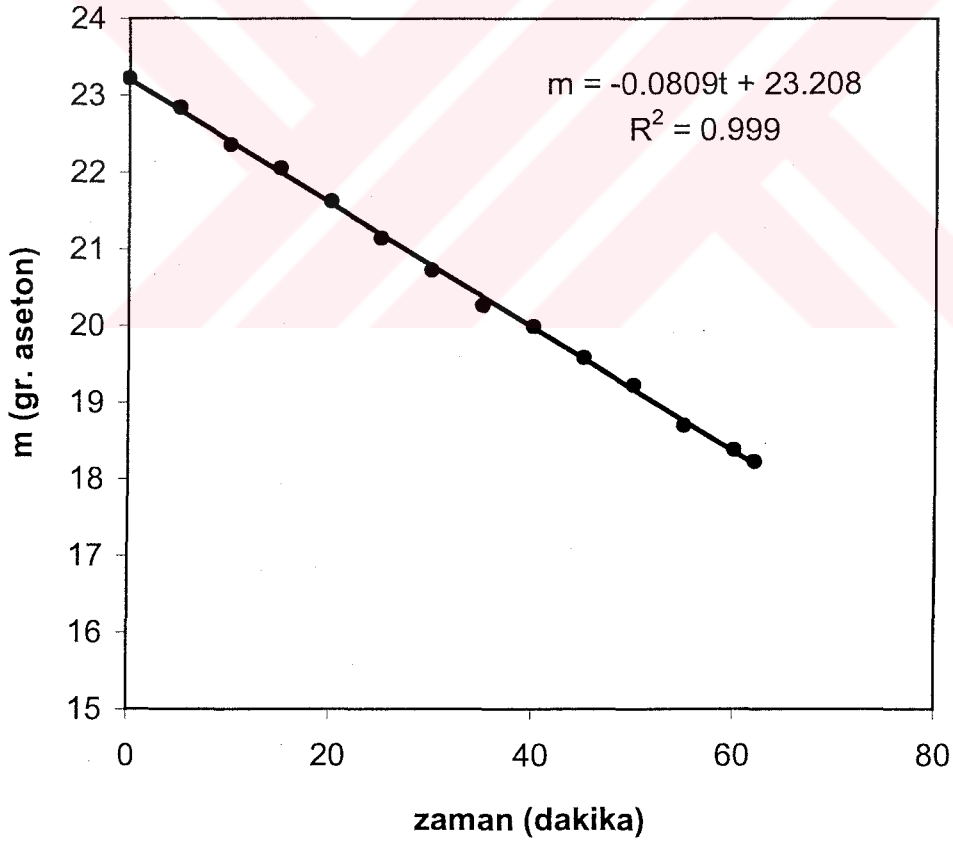
PP Kap: $R= 5,1 \text{ cm}$, $A= 3,14r^2= 20,4 \text{ cm}^2$, $h= 3,5 \text{ cm}$

$V= 2 \text{ ml PDMS} + 30 \text{ ml aseton} = 32 \text{ ml}$

$C= 23 \text{ mg. nano toz}/32 \text{ ml} = 0,72 \text{ mg/ml}$

Aseton buharlaşma hızı = $0,0809 \text{ g aseton/dak.} = 80,9 \text{ mg aseton/dak.}$
 $= 1,3 \text{ mg aseton/s.}$

1 saat içinde $4,85 \text{ g}$ aseton buharlaştı ve yaklaşık $h=3 \text{ mm}$ 'lik kaplama oluştu.



Şekil F.1. Hazırlanan kolloidlerin PP kap içinden yüzeğe kaplanma hızının belirlenmesinde kullanılan aseton miktarı-zaman grafiği

HDPE Kap: $R= 2,9 \text{ cm}$, $A= 3,14 \times r^2 = 6,6 \text{ cm}^2$, $h= 5 \text{ cm}$

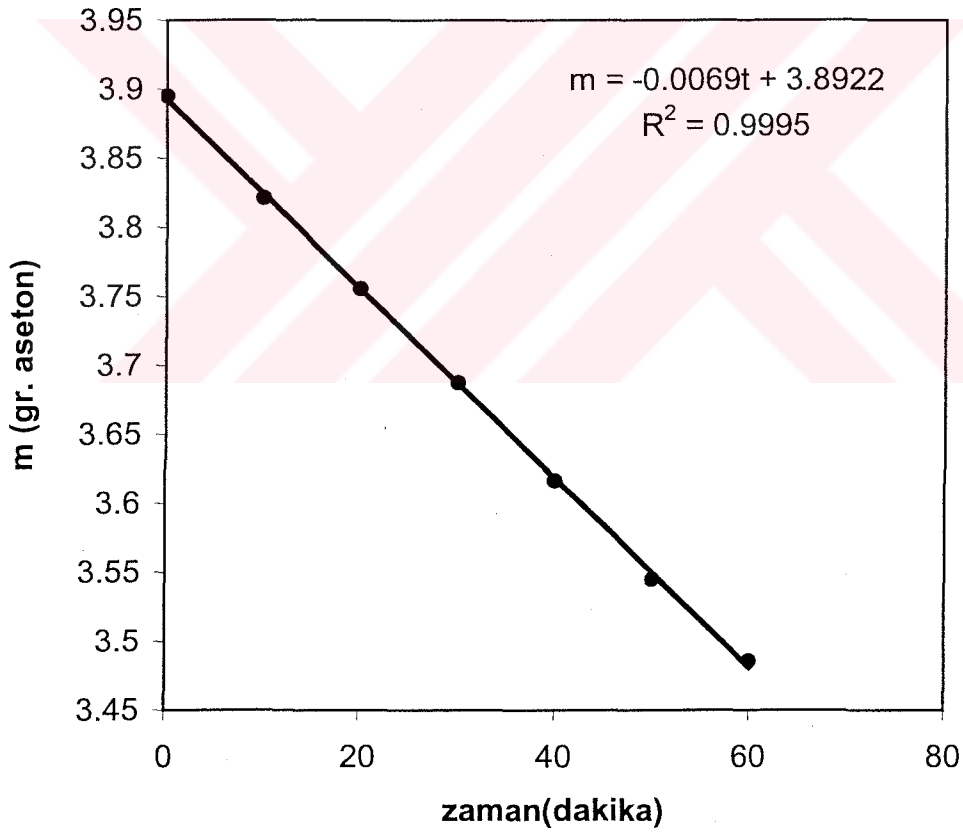
$V= 0,1 \text{ ml PDMS} + 4,9 \text{ ml aseton} = 5 \text{ ml}$

$C= 3 \text{ mg nano toz}/5 \text{ ml} = 0,6 \text{ mg/ml}$

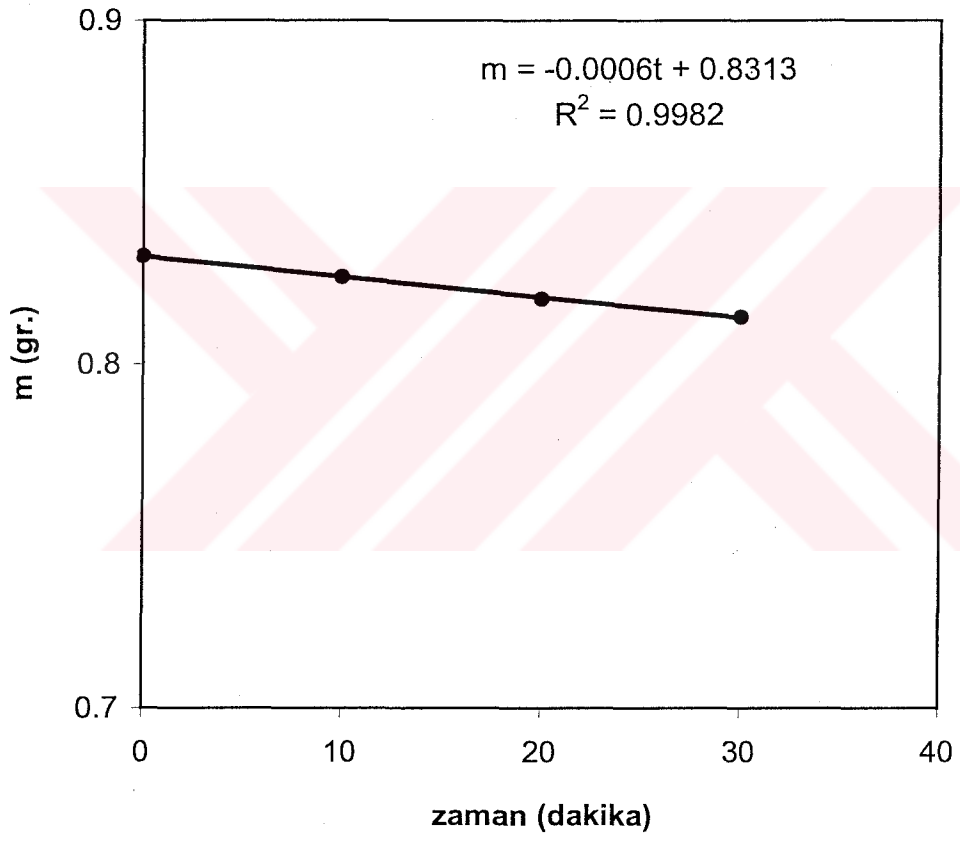
Aseton buharlaşma hızı = $0,0069 \text{ g aseton/dak.} = 6,9 \text{ mg aseton/dak.}$

= $0,115 \text{ mg aseton/s.}$

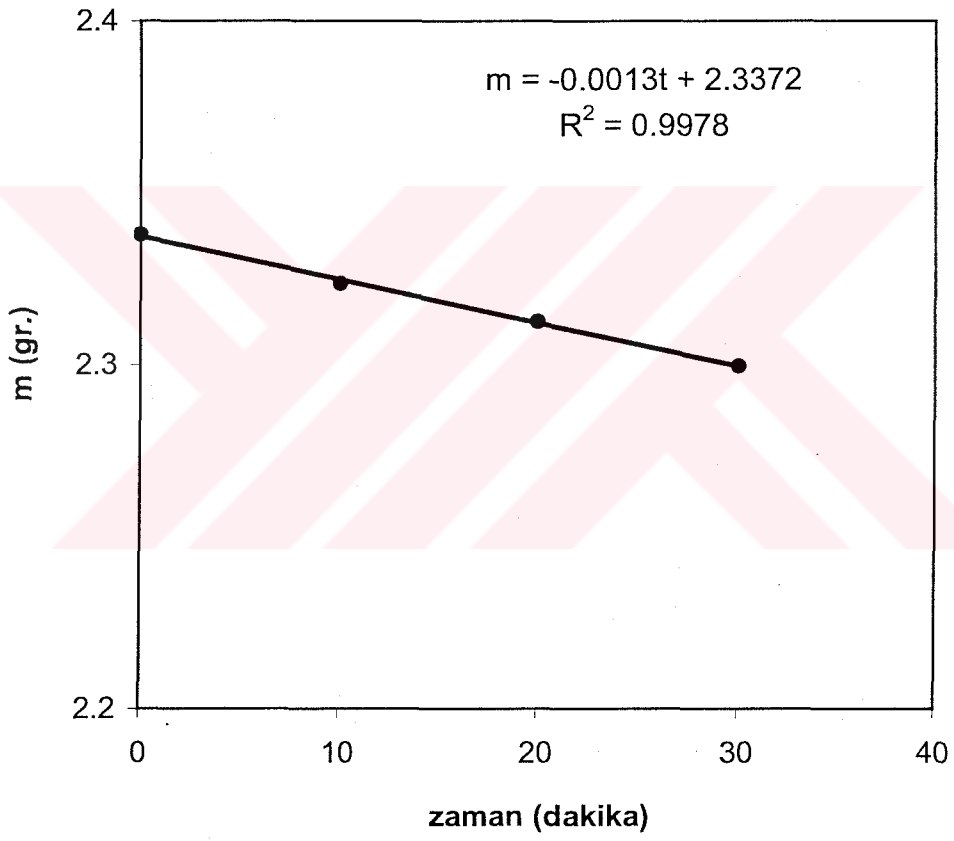
1 saat içinde $0,41 \text{ g aseton}$ buharlaştı ve yaklaşık $h=1 \text{ mm}$ 'lik kaplama oluştu.



Şekil F.2. Hazırlanan kolloidlerin HDPE kap içinden yüzeye kaplanma hızının belirlenmesinde kullanılan aseton miktarı-zaman grafiği

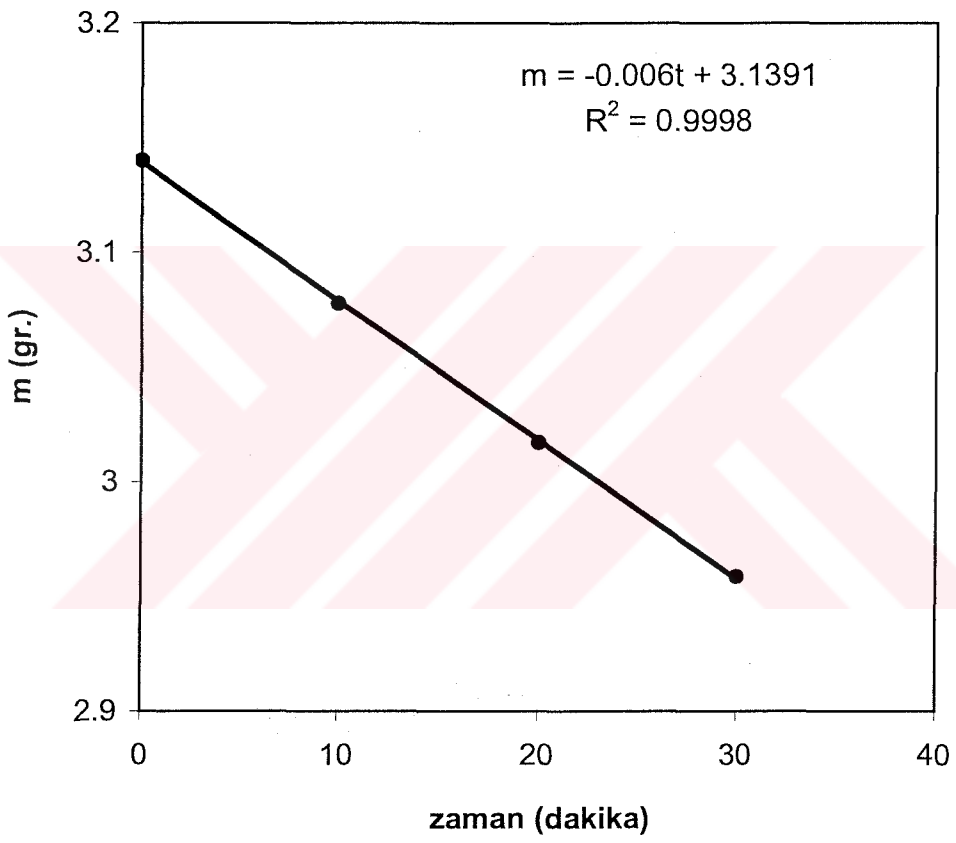
Cam Tüp-1:

Şekil F.3. Hazırlanan kolloidlerin cam tüp-1 içinden yüzeye kaplanma hızının belirlenmesinde kullanılan aseton miktarı-zaman grafiği

Cam Tüp-2:

Şekil F.4. Hazırlanan kolloidlerin cam tüp-2 içinden yüzeye kaplanma hızının belirlenmesinde kullanılan aseton miktarı-zaman grafiği

Cam Beher:

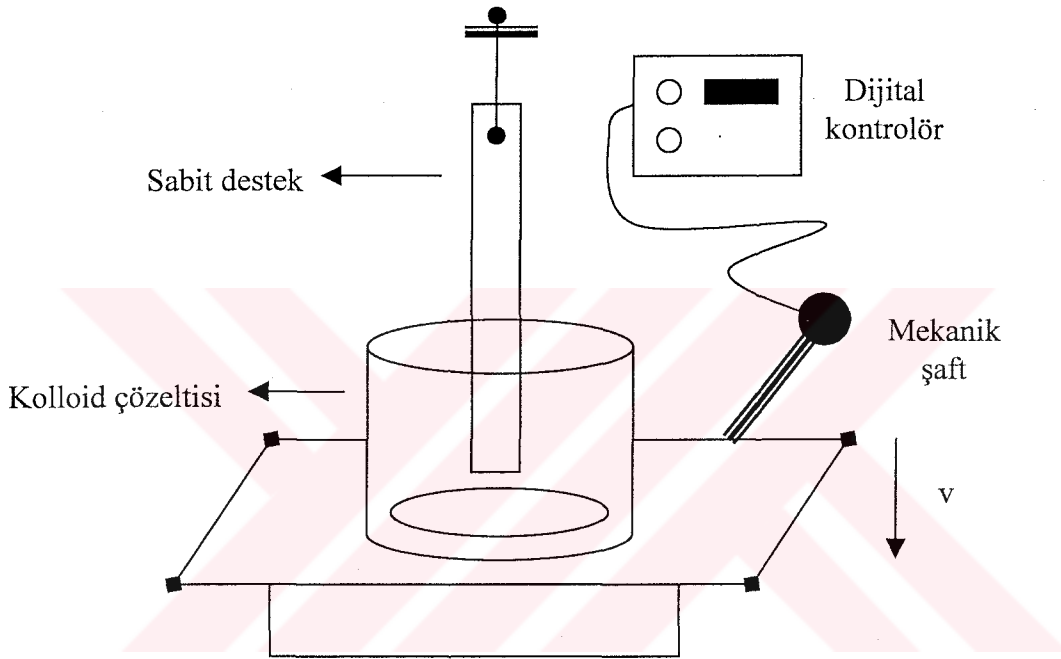


Şekil F.5. Hazırlanan kolloidlerin cam beher (5 ml'lik) içinden yüzeye kaplanma hızının belirlenmesinde kullanılan aseton miktarı-zaman grafiği

Ek G. Kolloidlerin Çeşitli Yöntemlerle Yüze Kaplanma Hızları

Hareketli Kap Kullanımı: Oriel marka mekanik hareket düzeneği kullanıldı.

20 dakikada çapı 1,1 mm olan cam tel üzerine $h=7$ mm'lik kaplama, $N=75$
Hesaplanan gerçek (kap+aseton buharlaşması) hareket hızı = $5,8 \mu\text{m/s}$



Şekil H.1. Hareketli kolloid yöntemi ile mikropatren hazırlama düzeneği

Mikrodalga Enerji Kullanımı: Bosch marka mikrodalga fırın, 2450 MHz.

Cam Tüp-1:

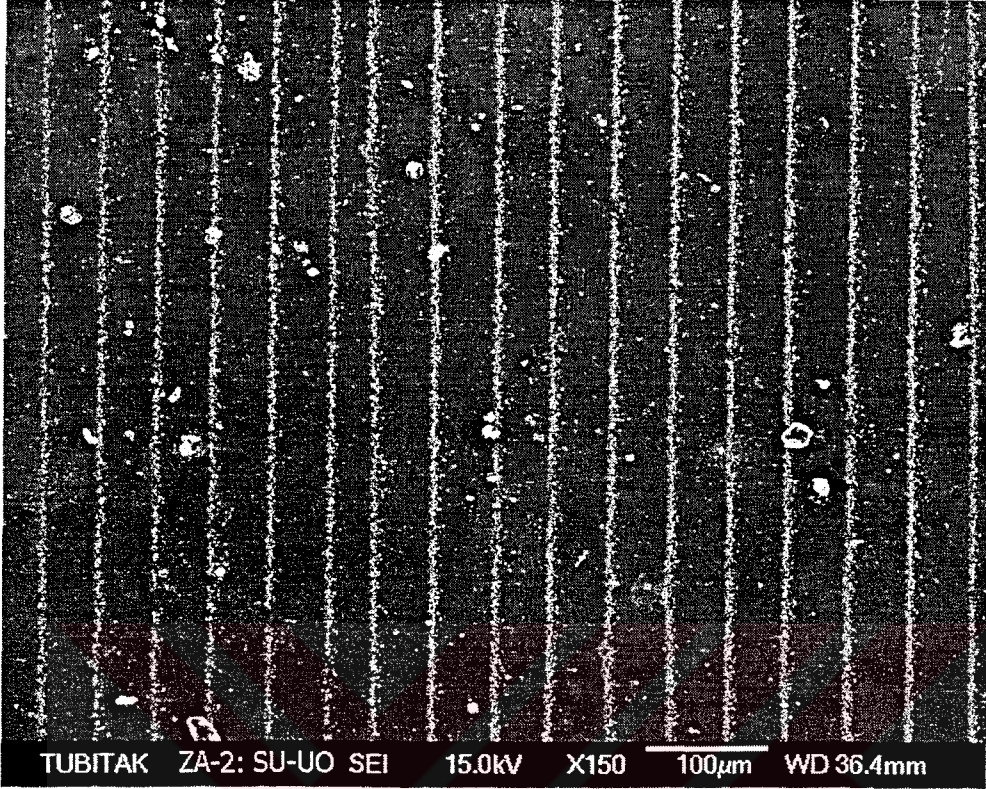
$V= 1\text{ ml'den } 0,4902 \text{ g aseton/ } 2 \text{ dakika, } 5 \text{ mm, } N=16 \text{ çizgi.}$

Cam Tüp-2:

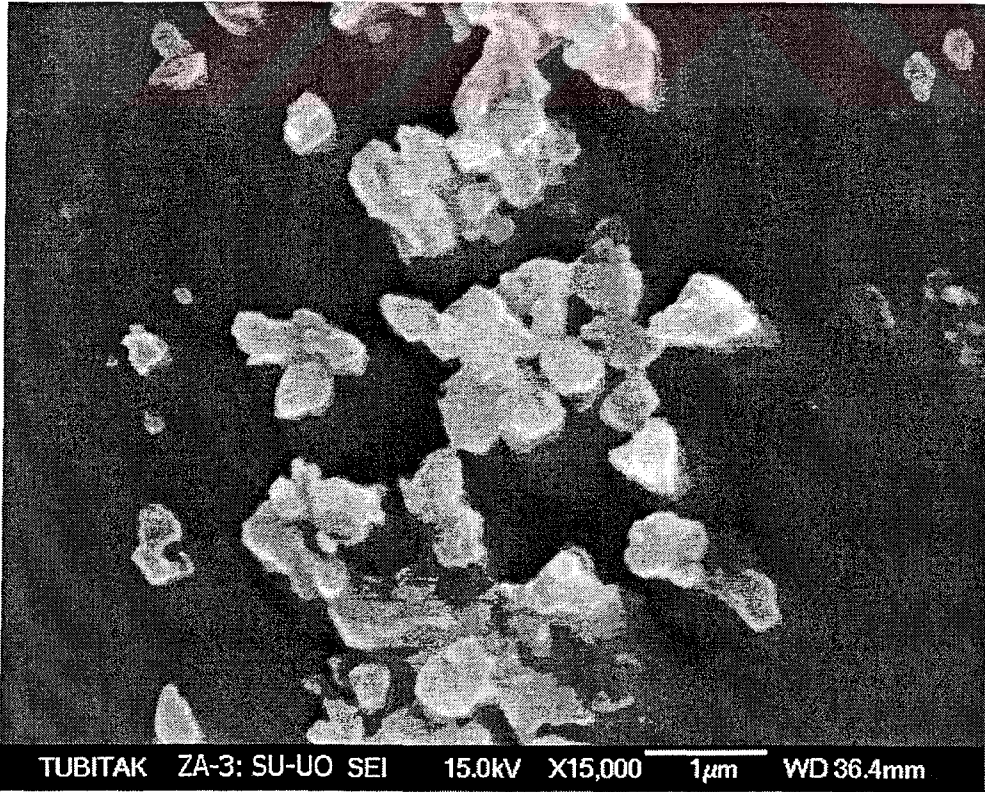
$V= 2 \text{ ml'den } 0,9532 \text{ g aseton/ } 2 \text{ dakika, } 8 \text{ mm, } N=>25 \text{ çizgi.}$

Cam Beher (5 ml'lik):

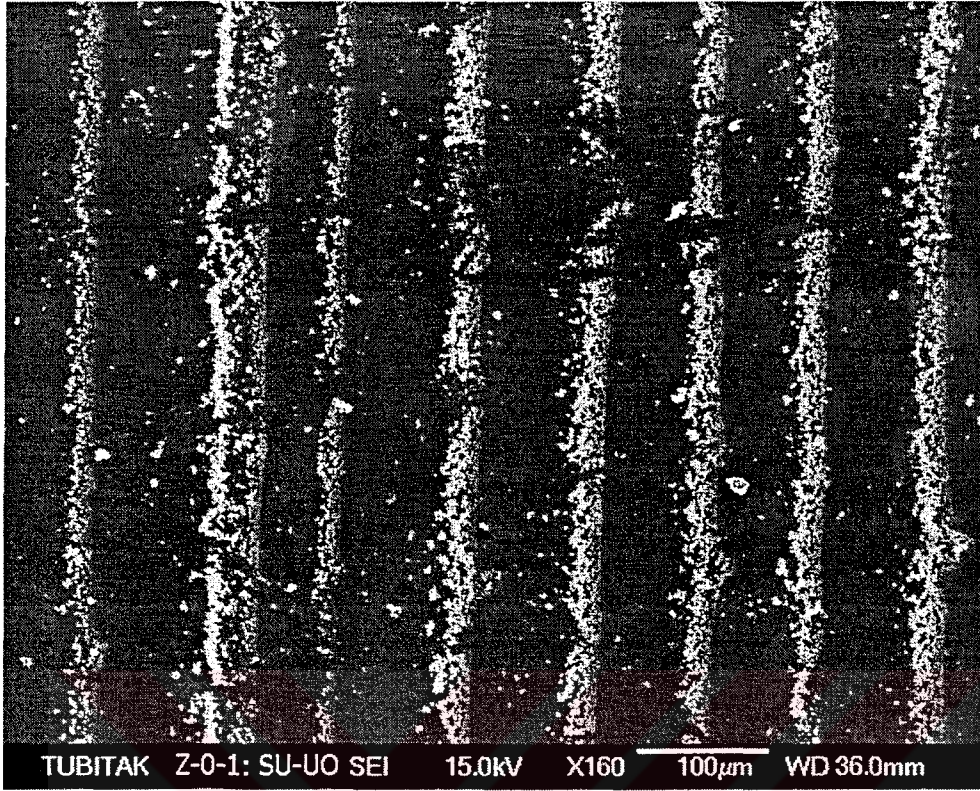
$V= 2 \text{ ml'den } 0,9051 \text{ g aseton/ } 2 \text{ dakika, } 4 \text{ mm, } N=11 \text{ çizgi.}$

Ek H. Hazırlanan Nano Toz Mikropatrenlerin SEM Fotoğrafları

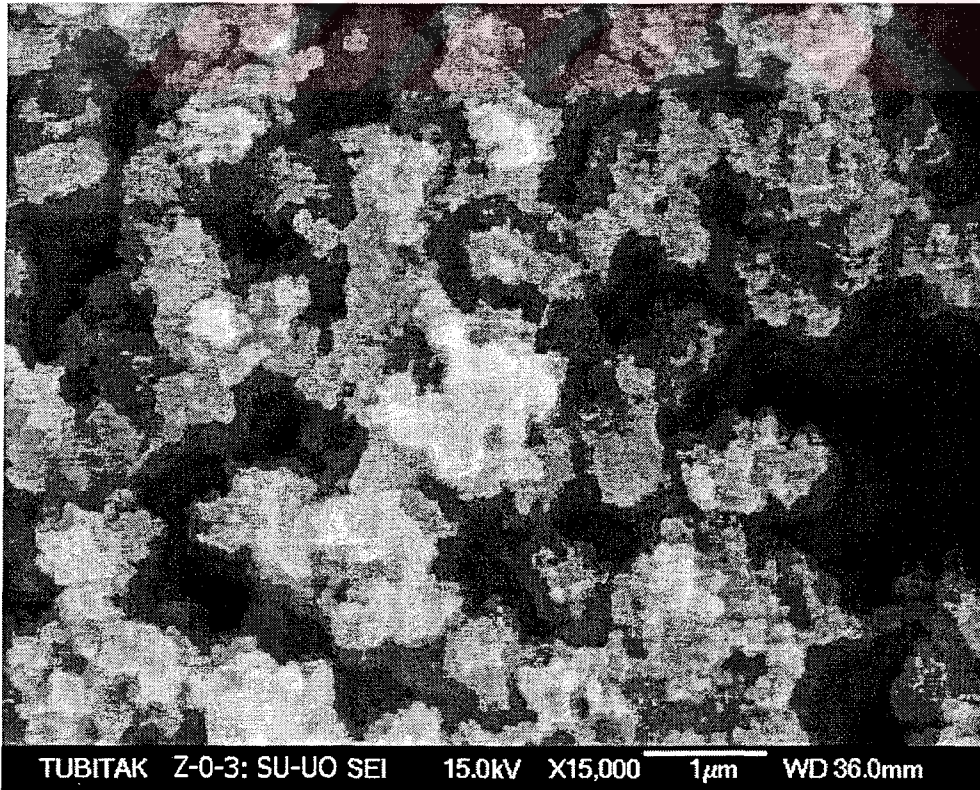
Şekil H.1. Zeolit A'nın cam yüzeyinde oluşturduğu mikro çizgiler (HDPE kap)



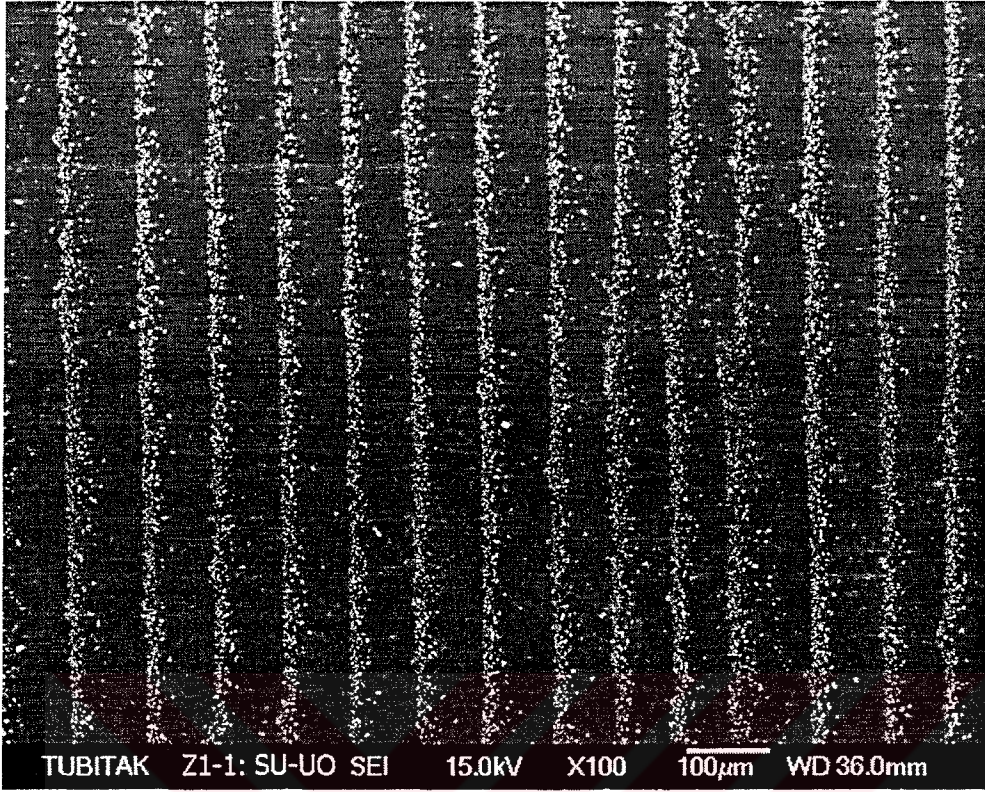
Şekil H.2. Zeolit A'nın cam yüzeyinde oluşturduğu mikro çizgi (HDPE kap)



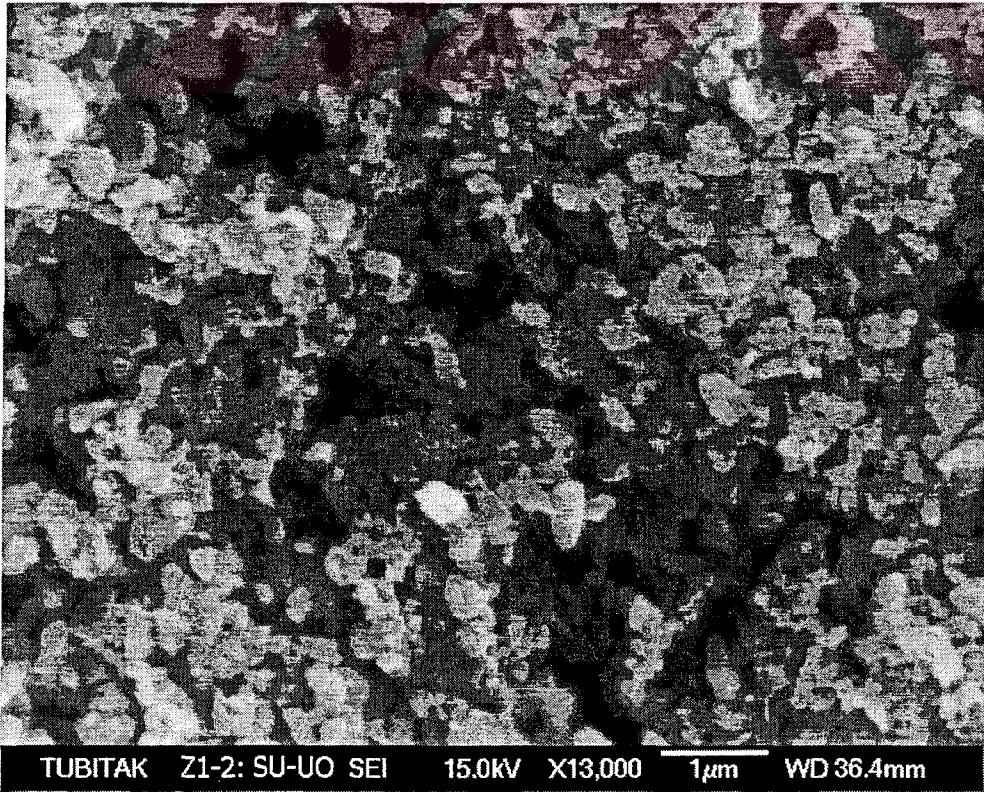
Şekil H.3. Zeolit A-0'ın cam yüzeyinde oluşturduğu mikro çizgiler (HDPE kap)



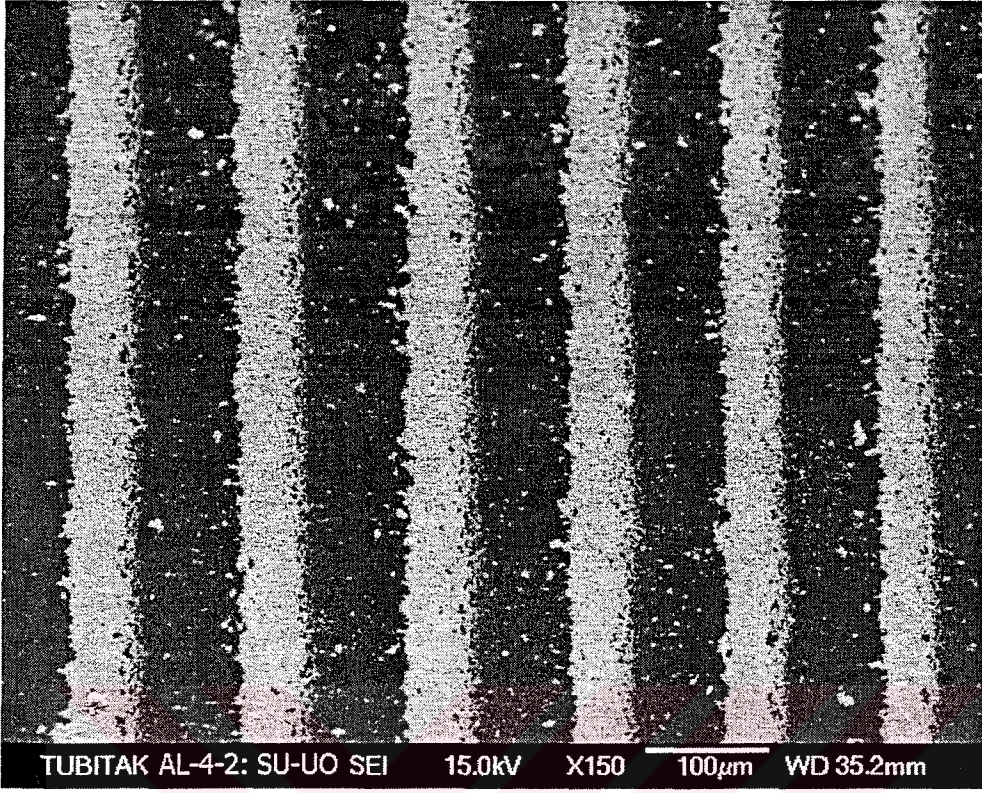
Şekil H.4. Zeolit A-0'ın cam yüzeyinde oluşturduğu mikro çizgi (HDPE kap)



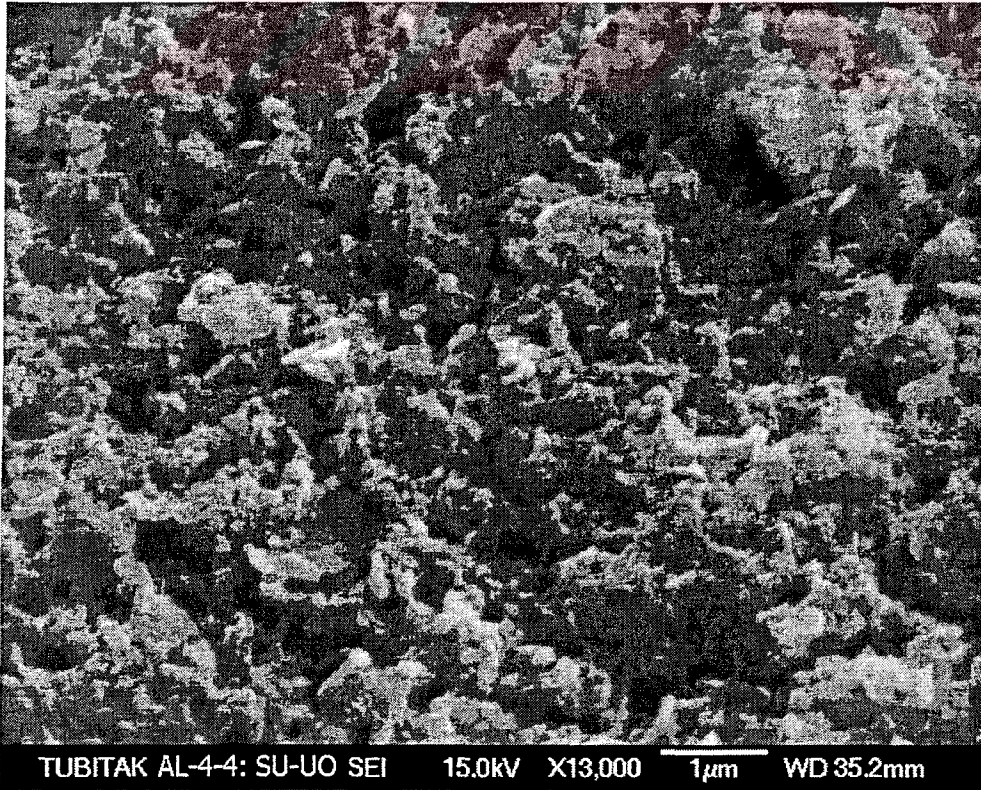
Şekil H.5. Zeolit A-1'in cam yüzeyinde oluşturduğu mikro çizgiler (HDPE kap)



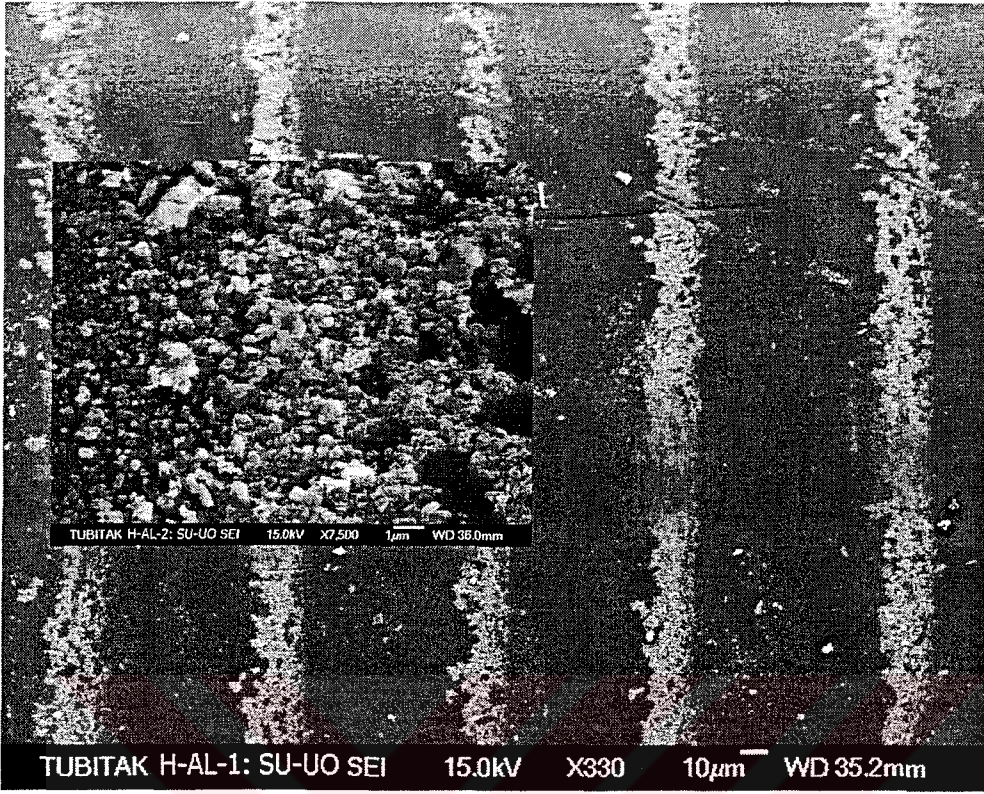
Şekil H.6. Zeolit A-1'in cam yüzeyinde oluşturduğu mikro çizgi (HDPE kap)



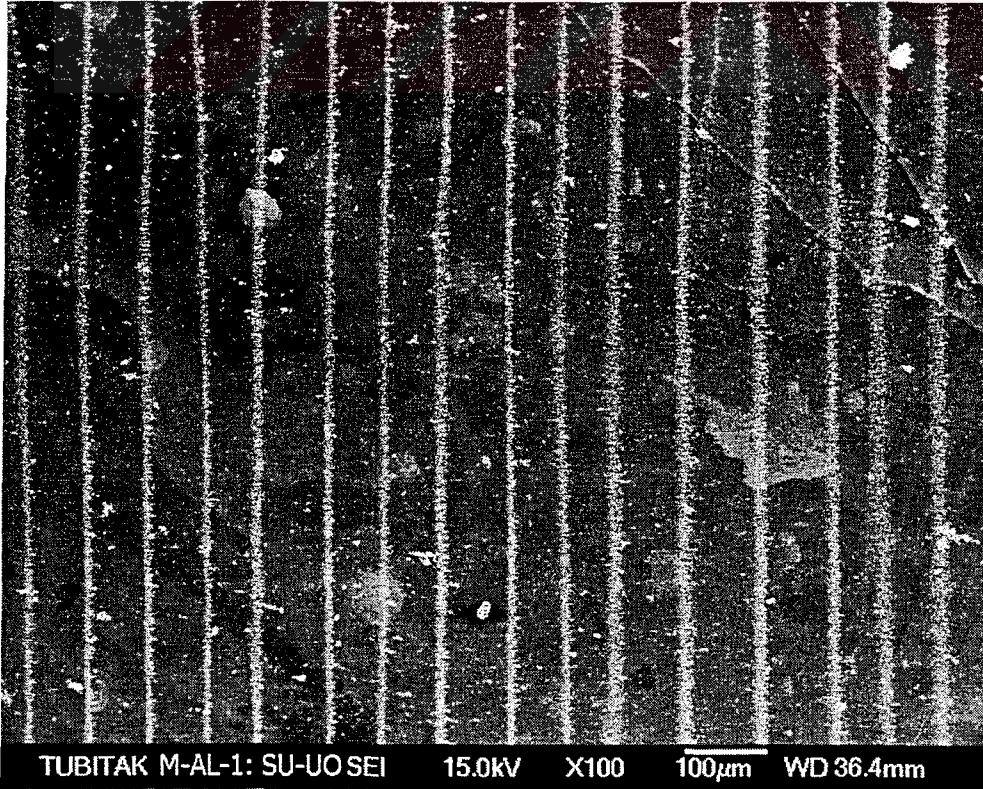
Şekil H.7. Nano Al'un cam yüzeyinde oluşturduğu mikro çizgiler (Cam tüp-2)



Şekil H.8. Nano Al'un cam yüzeyinde oluşturduğu mikro çizgi (Cam tüp-2)



Şekil H.9. Hareketli kap kullanımı ile hazırlanan nano Al mikro çizgileri (Cam tel-2)



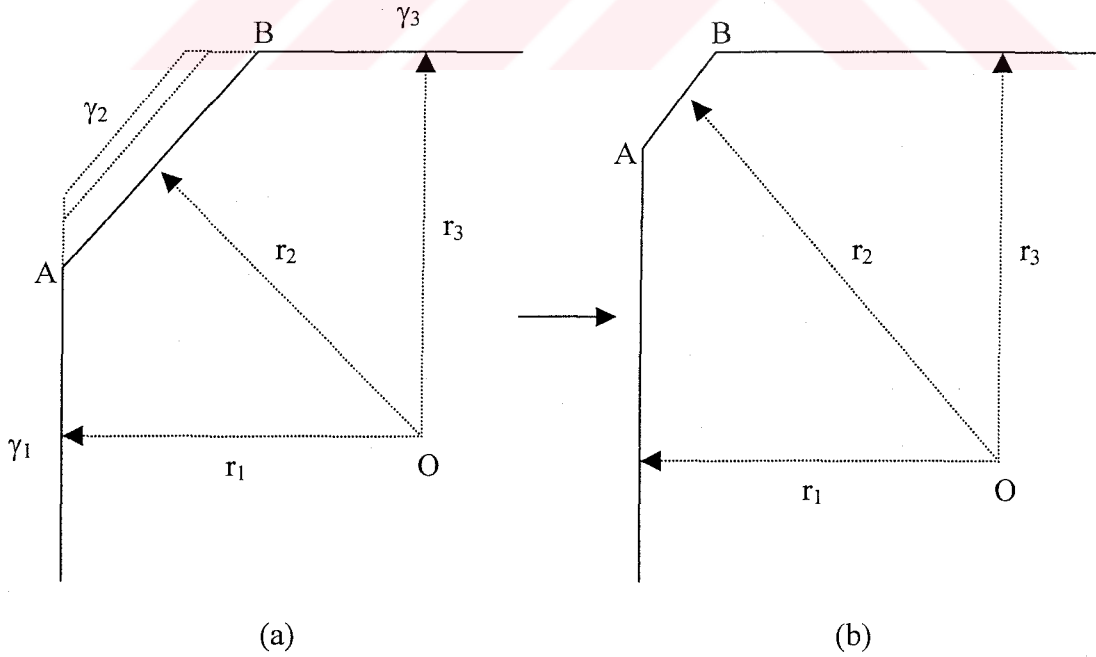
Şekil H.10. Mikrodalga ısıtma ile hazırlanan nano Al mikro çizgileri (Cam tüp-2)

Ek I. Kristallerin Büyüme Teorisi

Kristallendirme işlemi sırasında kristal yüzeyleri toplam yüzey enerjilerini azaltacak yönde büyüme gösterirler. Şekil I.1'de örnek bir kristal büyüme prosesini göstermektedir. Eğere AB yüzeyi yüksek enerjili ise, büyüme tercihen bu yüzeyde meydana gelir ve O merkez noktasından hızla uzaklaşarak büyüklüğü gittikçe azalır. Dolayısıyla kristallerin son hali en düşük enerjili yüzeylere sahiptir. Bu sonuç ilk olarak Wulff (1901) tarafından ortaya konulmuştur. Kristallerin denge konumundaki büyümeleri için aşağıdaki kriteri vermiştir [83].

$$\frac{\gamma_1}{r_1} = \frac{\gamma_2}{r_2} = \frac{\gamma_3}{r_3} = a$$

Burada γ_i farklı kristal yüzeylerin enerjisi, r_i yüzeylerin merkeze olan uzaklığı ve a bir sabittir.



Şekil I.1. Bir kristalin yüksek enerjili AB yüzeyini yok edecek yönde büyümesi [83]

ÖZGEÇMİŞ

Uğursoy OLGUN 1973 yılında Gümüşhane'nin Torul ilçesi Arılı köyünde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Trabzon'da tamamladı. 1989 yılında başladığı kimya tahsilini 1993 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun olarak tamamladı. 1994 yılında aynı üniversitede Araştırma Görevlisi olarak görev yaptı. Milli Eğitim Bakanlığı tarafından verilen yurt dışı Lisansüstü eğitimi bursunu kazandı ve 1995 yılında Amerika Birleşik Devletlerine giderek buradaki eğitimine başladı. Daha sonra araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladığı Stevens Institute of Technology'den 2000 yılında mezun olarak Master of Science derecesi aldı ve yüksek lisansını tamamladı. Bu üniversitede bulunan Highly Filled Materials Institute'de Araştırma Geliştirme'den sorumlu Kimyager olarak görev yaptı. Kimya ve kimya mühendisliği dallarında birçok projeye katılarak destek sağladı. Halen Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.