



MAKÜ FEBED  
ISSN Online: 1309-2243  
<http://dergipark.ulakbim.gov.tr/makufebed>

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 7(Ek Sayı 1): 215-222 (2016)  
*The Journal of Graduate School of Natural and Applied Sciences of Mehmet Akif Ersoy University 7(Supplementary Issue 1): 215-222 (2016)*

**Araştırma Makalesi / Research Paper**

## **Demir Yüklemenin MCM-41 ve MCM-48 Mezo Gözenekli Yapıların Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi**

Suna BALCI

Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ankara

*Geliş Tarihi (Received): 07.09.2016, Kabul Tarihi (Accepted): 07.10.2016*

✉ *Sorumlu Yazar (Corresponding author): sunabalci@gazi.edu.tr*

☎ +90 312 5923506 📠 +90 312 2308434

### **ÖZ**

Bu çalışmada MCM-41 ve MCM-48 mezogözenekli yapılar sentezlenmiş ve yapılarına değişik Fe/Si oranlarında yaş emdirme ile demir yüklenmiştir. X-ışını kırınım desenleri tek boyutlu düzenli silika matriksi ile MCM-41 ve üç boyutlu silika matriksi ile MCM-48 yapıların oluşumunu göstermiştir. Düzenli mezo gözenek yapısını sergileyen ilk pik, her iki yapıda  $2\theta$  değerinin  $2.6^\circ$  değerinin altında keskin bir şekilde gözlenmiş ve demir emdirme ile pik şiddetinde azalma meydana gelmiştir. Amorf silika duvar varlığı MCM-41 yapı için  $10-40^\circ$  arasında gözlenirken MCM-48 için daha geniş bir aralıkta sergilenmiştir. Demirin yapıya oksit formunda yüklendiği X-ışını kırınım desenleri ile belirlenirken, enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) demir yükleme başarısının %95 değerlerine ulaştığı göstermektedir. Demir yüklemesi, MCM-41 ve MCM-48 için sırasıyla 1073 ve 1200  $m^2/g$  olarak belirlenen yüzey alan değerlerinde %25'e varan azalmaya neden olmuştur. Taramalı elektron mikroskopu nispeten homojen parçacık boyutlarının oluşumunu ve emdirme işlemi ile kümeleşmenin meydana geldiğini, MAP görüntüsü ise demir bileşiklerinin silika duvar üzerinde homojen dağıldığının göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Mezo gözenek, düzenli yapı, yaş emdirme, yapısal özellikler, kimyasal özellik

## **Effect of Iron Incorporation on Physicochemical Properties of MCM-41 and MCM-48 Structures**

### **ABSTRACT**

In this study MCM-41 and MCM-48 mesoporous structures were synthesized and iron was incorporated to the structures by wet impregnation. X-ray diffraction patterns showed the formation of MCM-41 by one-dimensional ordered structure and MCM-48 by three-dimensional silica matrix structures. The first peak exhibiting the ordered structure, was observed sharply at  $2\theta$  value less than  $2.6^\circ$  in both structures and reduction in intensity occurred with iron impregnation. While the existence of amorphous silica wall was observed in  $10-40^\circ$  range for MCM-41 structure, it was displayed in a wider range for MCM-48. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) showed that iron loading success reached up to 95% while it was determined that it was incorporated as oxide form by X-ray diffraction patterns. Iron loading caused reduction of surface area values up to 25% which were determined as 1073 and 1200  $m^2/g$  for MCM-41 and MCM-48, respectively. Scanning electron microscope showed the formation of relatively uniform particle sizes and occurrence of agglomerations with impregnation, MAP image showed the distribution of iron species uniformly on the silica wall.

**Keywords:** Mesopore, ordered structure, wet impregnation, structural properties, chemical properties



## GİRİŞ

MCM-41 ve MCM-48 Mobil Araştırma ve Geliştirme Ortaklığı (Mobil Research and Development Corporation) araştırmacıları tarafından sentezlenen moleküler elek özelliğine sahip M41S olarak adlandırılan malzeme grubununun popüler üyeleri arasında yer almaktadır (Ciesla, 1999; Øye ve diğerleri, 2001; Selvam ve ark., 2001; Glanville ve ark., 2003; Nur ve ark. 2004; Taguchi ve Schüth, 2005; Gaydhankar ve ark., 2005; Endud ve Wong., 2007; Meylen ve ark., 2009). MCM-41 türü tek boyutlu altıgen, MCM-48 türü ise üç boyutlu kübik yapıda uzun düzenli iskelet özelliklerinde mezo gözenekler içeren silika malzemelerdir. Tek boyutlu gözenek sistemi daha kararlı ve düzenli yapı sergilerken üç boyutlu gözenek yapısı gözeneklerin tamamının ulaşılabilir olması avantajını sağlamaktadır. MCM-41 sentezi sıvı kristal kalıp mekanizması ile Beck ve arkadaşları tarafından açıklanmış olup bu mekanizma MCM-48 sentezini de açıklamaktadır (Beck ve ark. 1992; Ciesla, 1999; Meynen ve ark., 2009). Yapı oluşumu, hidrofilik ve hidrofobik uçlara sahip olan yüzey aktif maddenin su içinde kalıp misel oluşumu ve pozitif yüklü uç üzerine silika kondenzasyonu ile gözenek duvarının teşkil edilmesi prensibine dayanmaktadır. Kalsinasyon ile karbon kalıbın uzaklaştırılması ile düzenli mezo gözenekler açığa çıkmaktadır. Sentez kolaylığına sahip olan bu iki yapı sentezinde temel fark yüzey aktif madde/silika oranının MCM-48'de nispeten daha yüksek olmasıdır. Son üründe gözenek boyutu kontrol altına alınabilmekte olup kullanılan şablonun geometrisine göre 1.5-4 nm arasında değişim göstermektedir. Her iki yapıda amorf silika duvarları içerisinde bulunan mikro gözenekler ile 1000 m<sup>2</sup>/g ve üzerine ulaşan yüzey alan ve 1 cm<sup>3</sup>/g değerlerine ulaşan gözenek hacim değeri sergilemektedir. Kullanılan silika kaynağı ve sentez parametreleri duvar kalınlığı ve mikro gözeneklilik üzerinde etkilidir (Beck ve ark., 1992; Ciesla, 1999; Nur ve ark., 2004; Taguchi ve Schüth, 2005; Gaydhankar ve ark., 2005; Endud ve Wong., 2007; Meylen ve ark., 2009). Kimyasal inert avantajına rağmen, nötür özelliklere sahip bu yapıların katalitik aktivitesi metal yüklemesi ile artırılmaktadır ve yükleme tek aşamalı hidrotermal veya sentez sonrası emdirme işlemleri ile yürütülmektedir (Kohn ve Fröba, 2001; Pena ve ark., 2001; Güçbilmez ve ark., 2005; Solmaz ve ark., 2011; Endud ve ark., 2007; Zhao, 2007; Fu ve ark., 2015; Qian ve ark., 2015; Romero ve ark., 2016). MCM-41 ve MCM-48 yapıya metal yüklemesinin çoğunlukla hidrotermal sentez ile yapıya yüklendiği görülmektedir. Hidrotermal sentez ile homojen metal dağılımı sağlanmakla birlikte, aktif merkezlerin büyük kısmının amorf silika duvar içerisinde gömülü kaldığı görülmektedir.

Demir ve demir oksit temelli katalizörler gerek metal oksit katalizör gerekse destek yapılara yüklenmiş halle-

riyle değişik oksidasyon değerliklerinden dolayı alkolle- rin ve hidrokarbonların seçici oksidasyonunda (Zhang, 2009, Wang, 2006, Chavez ve ark., 2016), dehidrasyonunda (Zaki, 2005) etkin olduğu gibi NO<sub>x</sub> indirgeme (Zhou ve ark., 2016; Xiong ve ark., 2016) kükürt dioksitin oksidasyonu (Schüth ve ark., 2001; Wingen ve ark., 2000) benzeri çevreci katalizör uygulamalarına da sahiptir.

Bu çalışmada MCM-41 ve MCM-48 destek yapıların sentezi ve farklı oranlarda demirin yaş emdirme ile bu yapılara yüklenmesi gerçekleştirilmiştir. Ürünlerin fizikokimyasal özellikleri çeşitli karakterizasyon teknikleri ile belirlenmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### MCM-41 ve MCM-48 Destek Yapıların Sentezi

MCM-41 sentezinde Solmaz ve ark. (2011) tarafından kullanılan yöntem ve sentez parametreleri kullanılırken Köhn ve Fröba (2001) ile Gies ve ark. (2003) tarafından kullanılan yöntemlerde bazı değişiklikler yapılarak MCM-48 sentezi yürütülmüştür. Sentezde kullanılan kimyasallar laboratuvar saflığında Merck markadır. Her iki yapının sentezinde silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisi (Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>; kütlece %27 SiO<sub>2</sub>, %14 NaOH, %49 H<sub>2</sub>O) ve yüzey aktif madde olarak setiltrimetil amonyum bromid (CTMABr; C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBr) kullanılmıştır. Sentezler 100 mL başlangıç çözeltisi ile yürütülmüştür. MCM-41 sentezinde CTMABr/H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> molar oranı 0,51/55/1 ve MCM-48 sentezinde CTMABr/H<sub>2</sub>O/NaOH/SiO<sub>2</sub> molar oranı 0,65/62/0,5/1 alınmıştır. MCM-41 sentezinde yüzey aktif madde su içerisinde çözündürüldükten sonra silika kaynağı üzerine karıştırma altında yavaş yavaş ilave edilmiştir. MCM-48 sentezinde ise silikanın kısmi ön hidrolizinin gerçekleştirilmesi için yüzey aktif madde diğer bileşenlerin 10 dakika karıştırılması sonrası çözeltiye ilave edilmiştir. Jel oluşumu sonrası seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak her iki jelin pH değeri 11'e düşürülmüş ve bir saat daha karıştırıldıktan sonra teflon kaplama çelik otoklava alınarak 120°C' de MCM-41 sentezinde 96 saat ve MCM-48 sentezinde 72 saat süresince etüvde bekletilmiştir. Filtre ile ayrılan katı ürün süzüntü pH değeri 7.0'ye ulaşınca kadar vakumlu filtrasyon sistemi yardımıyla deiyonize su ile yıkanmıştır. Bir gün süreyle oda sıcaklığında kurutulan katının tüp fırında oda sıcaklığından 550°C'ye kadar 1°C/dakika ısıtma hızıyla kuru hava ortamında ısıtılması ve ulaşılan son sıcaklıkta 6 saat bekletilmesi ile kalsinasyon yürütülerek yapıdaki organik şablon uzaklaştırılmıştır. Gözeneklerde karbon yoğunlaşmasının önlenmesi için oda sıcaklığına soğutulana kadar numune üzerinden kuru hava geçirilmeye devam edilmiştir.

## Demir İçerikli MCM-41 ve MCM-48 Katalizörlerin Sentezi

Demir kaynağı olarak demir nitrat ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılarak  $n_{\text{Fe}}/n_{\text{Si}}$  oranı 0,02; 0,1 ve 0,3 değerlerinde ıslak emdirme yöntemi ile yükleme işlemi yürütülmüştür. 1 gram katı için yeterli miktarda metal kaynağı 15 mL su içinde çözülmüş ve elde edilen çözelti katının tamamı ıslanincaya kadar katıya damla damla ilave edildikten sonra sabit ağırlık değerine ulaşıncaya kadar  $100^\circ\text{C}$  sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. İslatma/kurutma işlemi 3 kez tekrarlanarak metal çözeltisinin tamamı yapıya emdirilmiştir. Metal fazlalıklarının giderilmesi için vakum altında yıkama işlemi yapıldıktan sonra oda sıcaklığında kurutma işlemi yapılmış ve  $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$  ısıtma hızıyla kuru hava ortamında  $400^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtıldıktan sonra bu sıcaklıkta 6 saat bekletilerek kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

## Karakterizasyon

Sentezlenen katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri (XRD)  $0,02$  adım aralığında  $0,025$  ( $2\theta/s$ ) tarama hızı ile  $\text{CuK}\alpha$  ışın kaynağı ( $\lambda = 0,15406$  nm) ile Philips PW 3040 difraktometre ile  $2\theta$ 'da  $10^\circ$  ile  $90^\circ$  arasında alınmıştır. Destek yapı ve demir içerikli katalizörlerin tek nokta BET (Brunauer-Emmet-Teller) yüzey alan değerleri  $-196^\circ\text{C}$  de Quantachrome Monosorb Surface Area Analyzer cihazında %30 azot-helyum karışımının sürekli akışı ortamında adsorbsiyon işleminin yürütülmesi ile elde edilmiştir. Ölçüm öncesi 12 saat  $\pm 105^\circ\text{C}$ 'de etüvde örneklerin nemi giderildikten sonra gaz akışı altında  $300^\circ\text{C}$ 'sıcaklıkta 4 saat süre ile degas işlemine tabi tutulmuştur. JEOL-JSM-6360-LV taramalı elektron mikroskobu monte edilen enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) yardımıyla demir yüklü örneklerin kimyasal analizleri gerçekleştirilerek demir yükleme başarısı tespit edilmiştir. MCM-48 örneklerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri JEOL-JSM-6360-LV taramalı elektron mikroskobu ile alınırken en

düşük demir yüklemeli örneğin MAP görüntüsü de alınmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### XRD Analizi

Sentezlenen MCM-41 ve MCM-48 yapıların X-ışını kırınım desenleri sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2'de ve verilerin kullanımı ile belirlenen kristal parametreleri Tablo 1'de verilmektedir. Her iki yapı için elde edilen yansımalar literatürde farklı silika kaynakları ve kimyasal oranları kullanımı ile sentezlenen örnekler ile uyumlu bulunmuştur (Kim ve ark., 1998; Ciesla ve Schüth, 1999; Köhn ve Fröba, 2001; Pena ve ark., 2001; Gies ve ark., 2003; Nur ve ark., 2004; Ziolk ve ark., 2004; Gaydhankar ve ark., 2005; Solmaz ve ark., 2011; Fu ve ark., 2015). Düşük açı ( $1-10^\circ$ ) X-ışını kırınım desenleri yapıya ait silika matriksinin simgelemektedir (Şekil 1A, 2A). MCM-41 yapıda altıgen düzenli gözeneklerin varlığını destekleyen karakteristik (100), (110) ve (200) düzlemlerine ait pikler sırasıyla  $2\theta$  açısının  $2,46$ ;  $4,11$  ve  $4,68$  değerlerinde gözlemlenmiştir. MCM-48'in kübik üç boyutlu gözenekli yapısını tanımlayan (211) düzlemine ait ana pik  $2\theta$  açısının  $2,54^\circ$  değerinde keskin bir şekilde, (220) düzlem yansıması küçük bir pik ile  $3,08^\circ$  açısında belirlenirken daha yüksek Bragg açı bölgesindeki ( $4,0-6,0^\circ$ ) yapıya ait zayıf karakteristik yansımalar da gözlemlenmiştir. MCM-41 için  $d_{100}$  ve MCM-48 için  $d_{211}$  yansımalarında gözlenen dar ve keskin pikler her iki yapıda düzenli gözeneklerin varlığını desteklerken,  $2\theta$  açısının  $20-40^\circ$  aralığında geniş yayvan pik ise amorf silika duvarın oluşumunu göstermektedir. Tipik MCM-41 ve MCM-48 yapıların sentezi sırasıyla  $1073$  ve  $1200$   $\text{m}^2/\text{g}$  olarak gözlenen tek nokta yüzey alan değerleri ile de desteklenmiştir. Bu çalışmada elde edilen değerler literatür verilerine yakın ve bir kısım literatür verilerinden ise yüksek bulunmuştur (Köhn ve Fröba, 2001; Gies ve ark., 2003; Gaydhankar ve ark., 2005; Solmaz ve ark., 2011).

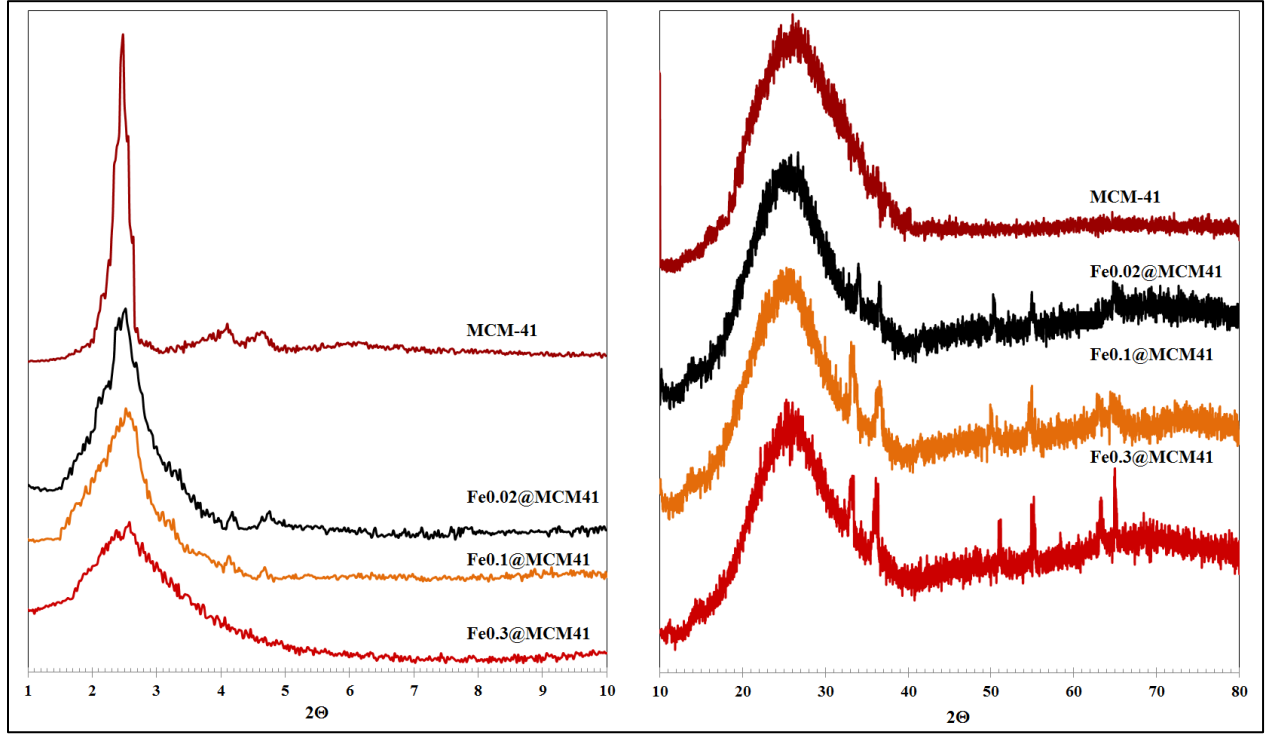
Tablo 1. Destek yapı ve demir yüklemeli katalizörlerin yapısal özellikleri

Numune kodu	Emdirme oranı $n_{Fe}/n_{Si}$	YAPISAL ÖZELLİKLER		KİMYASAL ÖZELLİKLER				
		$d_{100}$ veya $d_{211}$ (nm)	BET ( $m^2/gr$ )	% Si (kütlece)	% O (kütlece)	% Fe (kütlece)	Katıda $n_{Fe}/n_{Si}$	Fe yükleme başarısı (%)
MCM-41	–	3,74	1073	–	–	–	–	–
0.02Fe@MCM-41	0,02	3,50	927	46,01	52,38	1,61	0,017	85
0.1@MCM-41	0,1	3,43	849	39,02	56,00	4,98	0,064	64
0.3@MCM-41	0,3	3,42	797	36,05	51,68	12,27	0,171	57
MCM-48	–	3,47	1200	–	–	–	–	–
0.02Fe@MCM-48	0,02	3,42	1074	47,61	50,59	1,80	0,019	95
0.1Fe@MCM-48	0,1	3,36	976	38,94	55,86	5,20	0,067	67
0.3Fe@MCM-48	0,3	3,19	897	37,28	47,05	15,67	0,211	70

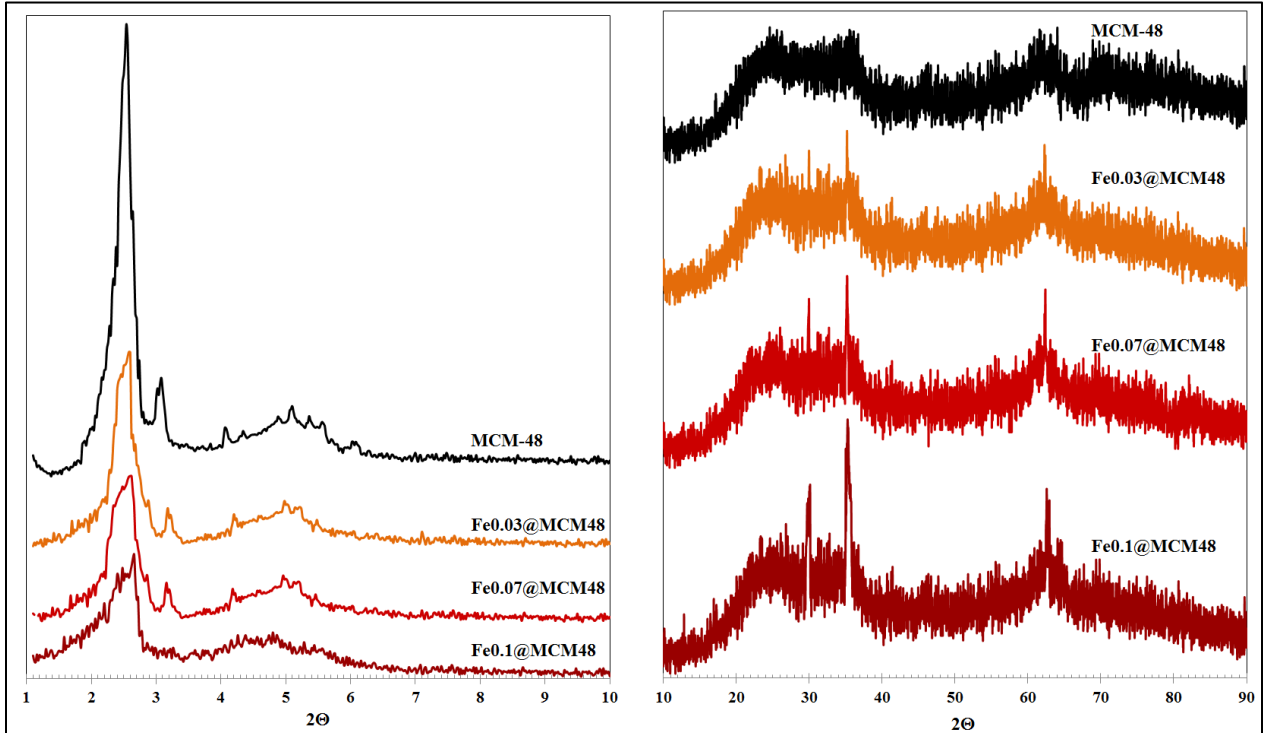
Düşük açılı X-ışını kırınım desenleri demir yüklemesi sonrasında destek yapı özelliklerinin korunduğunu göstermektedir. Bununla birlikte yükleme ile destek yapıların tipik yansıma şiddetlerinde azalma meydana gelmiş ve artan metal konsantrasyonu ile daha da belirginleşmiştir. MCM-41 yapının 100 ve MCM-48 yapının 211 düzlem yansımalarında gözlenen bu düşme ve kısmen meydana gelen yayvanlaşma düzenli mezo gözenek yapısında bozulmaları temsil etmektedir. Metalin mezo gözenek duvarına yerleşmesi silika matriksinin duvar kalınlığının artışı ile ilk yansıma açılarının daha yüksek değerlere kaymasına da yol açmıştır ve metal konsantrasyonunun artışı ile az da olsa bu değerlerde artış meydana gelmiştir. Literatür çalışmaları da bu çalışmada gözlenen sonuçları desteklemekte, metal emdirme sonrası yansımalarda metal cinsi ve konsantrasyonuna göre azalma gösterdiğini ve bu azalmanın yüzey alan değerlerine yansıdığını göstermektedir (Köhn ve Fröba, 2001; Köhn ve ark., 2003; Fu ve ark., 2015). X-ışının kırınım desenlerinde duvara yerleşen metal bileşikleriyle düzenli mezo gözenek yapı ve boyutlarında değişimi ile uyumlu olarak yüzey alan değerleri de değişim sergilemiştir. Emdirme ile mezo gözenek duvarında birikme ile bazal aralık değerleri azalırken mikro gözeneklerin kısmen tıkanmasına yol açarak yüzey alan değerlerinde düşüşe neden olmuştur (Tablo 1). MCM-48 yapıda kristal yapı bozulmasının MCM-41 yapıya göre nispeten az olması, desteğin üç boyutlu gözenek yapısından kaynaklanmaktadır. Emdirme işlemi sırasında metalin MCM-41'in uzun tek boyutlu gözeneklerinin derinlikleri-

ne kadar ulaşamadığı gözenek ağızlarında birikmeye yol açmasından kaynaklandığı söylenebilir. MCM-48'in üç boyutlu gözenek yapısı, metal çözeltisinin yapı derinliklerinde bulunan gözeneklere ve gözenek içerisindeki her yere ulaşmasına olanak sağlayarak kısmi birikmelerin yol açtığı silika matriksindeki bozulmaları sınırlamaktadır. Bu çalışmada farklı silika kaynağı kullanılmasına rağmen literatürde yakın derişim değerleri ile hazırlanan Fe@MCM-48 örnekleri ile tutarlı yüzey alan değerleri elde edilmiştir (Köhn ve Fröba, 2001; Köhn ve ark., 2003; Fu ve ark., 2015; Huang ve ark., 2015)

Geniş açı (10–80°) X-ışını kırınım desenlerinden demirin yapıya demir oksit formunda yüklendiği tespit edilmiştir (Şekil 1B ve 2B). MCM-48 yapıda  $I/I_0$  değerleri  $Fe_2O_3$  için 100, 53, 34 ve  $Fe_3O_2$  için 100, 40, 30 yansımaları birbirine yakın Bragg açı değerlerinde olup örneklerde bu yansımalar gözlemlenmiş ve artan demir konsantrasyonu ile şiddetlerinde artış meydana gelmiştir (JCPDS No: 04-0755; JCPDS No 19-0629). Demirin silika duvar ile bileşik yapması MCM-48 sentezinde kullanılan yüksek şablon oranı ile sınırlanmıştır. MCM-41 desteğe demir yükleme ile demir bileşiklerine ait nispeten farklı yansımalar gözlenmiştir. Fe@MCM-48 yapısındaki yansımalara ilave olarak 20'nin yaklaşık 65 ve 55° değerlerinde demir oksit oluşumuna ve 50 ve 36° civarında  $FeSi_2$  oluşumuna ait yansımalar da ortaya çıkmıştır.



Şekil 1. MCM-41 ve Fe@MCM-41 yapıların X-ışını kırınım desenleri

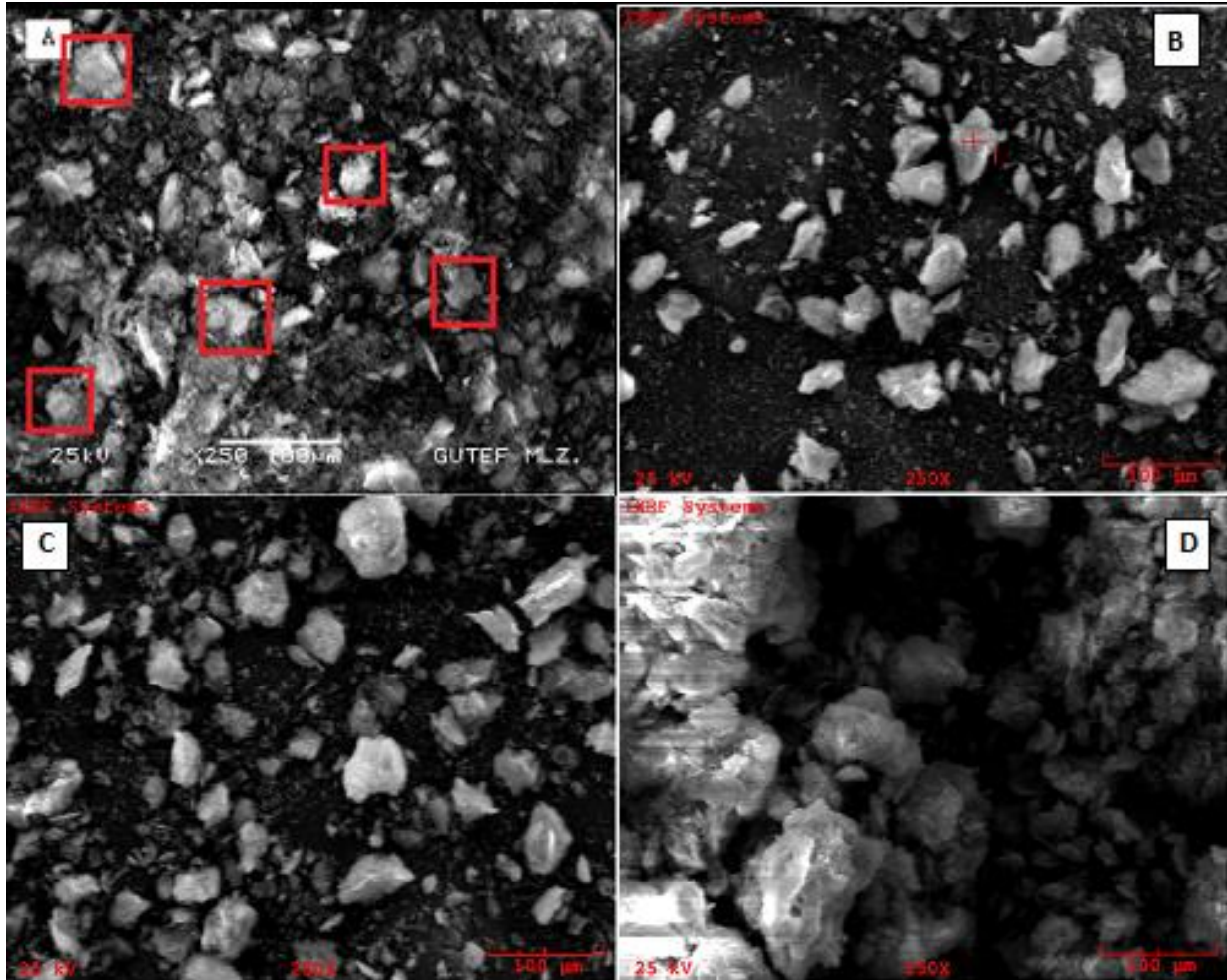


Şekil 2. MCM-48 ve Fe@MCM-48 yapıların X-ışını kırınım desenleri

### SEM/MAP ve EDS Analizleri

MCM-48 destek yapı ve Fe@MCM-48 katalizörlerin partikül boyut ve boyut dağılımını gözlemek için SEM analizinden yararlanılmıştır (Şekil 3). Alınan Saf-MCM-48 numunesine ait görüntülerde kimi yerlerde iri kübik oluşumlar gözlemlense de parçacıkların genelini homojen boyutlarda olduğu görülmektedir (Şekil 3 A). Partikül boyutları 10 ile 50 nm arasında değişmektedir. Demir emdirme parçacıkların birbirine yapışmasına

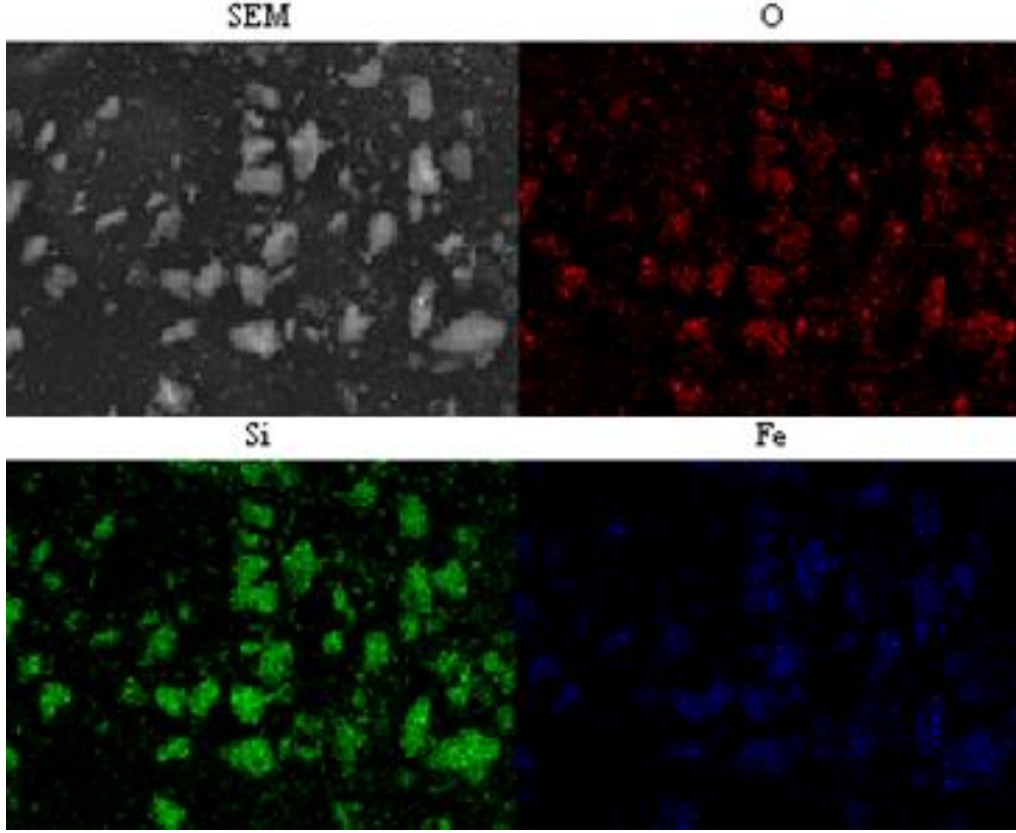
neden olarak özellikle derişim artışı ile daha büyük parçacıkların meydana gelmesine yol açtığı gibi parçacık boyut dağılımında da homojenliği azaltmıştır (Şekil 3B-D). Yüzey alan değerinde meydana gelen azalmanın bir kısmının da bu yapışma ile meydana gelen kümeleşmeden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Tablo 1).



**Şekil 3.** MCM-48 destek yapı ve Fe@MCM-48 katalizörlerin SEM görüntüleri  
(A) MCM-48; (B) 0.07Fe@MCM-48; (C) 0.37Fe@MCM-48; (D) 1.18Fe@MCM-48

Düşük derişimde demir emdirme sonrası alınan MAP görüntüsü malzeme içerisine yerleştirilmiş olan demirin silisyum duvarında homojen dağıldığını ve duvarın neredeyse tamamını kapladığını göstermektedir (Şekil 4). EDS sonuçları metal konsantrasyonu artışı ile yapıya yüklenen demir miktarında artış olduğunu göstermektedir (Şekil 4). Bununla birlikte destek yapıya demir yükleme başarısının emdirme çözeltisindeki demir miktarının artmasına rağmen azaldığı görülmektedir (Tablo 1). Üç boyutlu gözenek yapısı ile kütle transfer limitasyonunda olası azalma MCM-48 yapıya nispeten daha

fazla demir yüklenmesini sağlamıştır. Düşük metal derişiminde neredeyse gözenek duvarlarının tamamına yakınının metal ile kaplandığını görülmüştür, artan metal derişimi ile yapıya metal yükleme başarısında düşme olasılığını göstermektedir. MAP görüntüsü ile tutarlı olarak düşük metal derişiminde yapıya metal yükleme başarısı %95'in üzerine ulaşırken, artan metal derişimi ile metal yükleme başarısı %57 mertebelerine kadar düşüş göstermiştir.



Şekil 4. 0.07Fe@MCM-48 katalizörün MAP görüntüsü

## SONUÇLAR

MCM-41 ve MCM-48 mezo gözenekli destek yapılar, literatürde verilen karakteristik özellikleri sergileyen şekilde başarı ile sentezlenmiş ve her iki yapıya farklı oranlarda demir, demir nitrat çözeltisinden yaş emdirme ile yüklenmiştir. Her iki yapıya ait karakteristik X-ışını kırınım pikleri gözlemlenmiştir. Metal yükleme ile özelliklere ilk yansımalar daha yüksek Bragg açısı değerlerine kaymış, pik şiddetlerinde azalma ve yayvanlaşma sergileyerek düzenli kristal gözenek yapı bozulmasının meydana geldiğini göstermiştir. Tipik amorf silisyum duvarının oluşumu, X-ışını kırınım desenlerinde sergilenirken, demir yüklemeli örneklerde demir bileşiklerine ait pikler gözlenmiştir.  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$  değerlerine ulaşan destek yapı tek nokta yüzey alan değerleri metal emdirme ile düşüş sergilemiştir. Yaş emdirme yöntemi parçacıkların birbirine yapışmasına neden olmuştur. Metal yükleme başarısı % 95 mertebelerine erişirken, MAP görüntüsü demir bileşiklerinin neredeyse silisyum duvarının tamamına yerleştiğinin resmini vermiştir.

## TEŞEKKÜR

Dr. Arzu SOLMAZ DİNLER ve Kimya Mühendisi Metin ÖZSOBACI'ya deneylerin yürütülmesindeki katkılarından dolayı teşekkür ederim.

## KAYNAKLAR

- Beck, J.S., Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W.C., Vartuli, J.C. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesis by a liquid-crystal template mechanism. *Letters to Nature*, 359: 710-712.
- Chavez, J. E., Crotti, C., Zangrando, E., Farnetti, E. (2016). Iron complexes with nitrogen bidentate ligands as green catalysts for alcohol oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 421: 189-195.
- Ciesla, U., Schüth, F. (1999). Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27: 131-149.
- Endud, S., Wong, K.L. (2007). Mesoporous silica MCM-48 molecular sieve modified with  $\text{SnCl}_2$  in alkaline medium for selective oxidation of alcohol. *Microporous and Mesoporous Materials*, 101: 256-263.
- Fu, Y., Zhan, W., Guo, Y., Wang, Y., Liu, X., Guo, Y., Wang, Y., Lu, G. (2015). Effect of surface functionalization of cerium-doped MCM-48 on its catalytic performance for liquid-phase free-solvent oxidation of cyclohexane with molecular oxygen. *Microporous and Mesoporous Materials*, 214: 101-107.



- Gaydhankar, T.R., Taralkar, U.S., Jha, R.K., Joshi, P.N., Kumar, R. (2005). Textural/structural, stability and morphological properties of mesostructured silicas (MCM-41 and MCM-48) prepared using different silica sources. *Catalysis Communications*, 6: 361-366.
- Gies, H., Grabowski, S., Bandyopadhyay, M., Grünert, W., Tkachenko, O.P., Klementiev, K.V., Birkner, A. (2003). Synthesis and characterization of silica MCM-48 as carrier of size-confined nanocrystalline metal oxides particles inside the pore system. *Microporous and Mesoporous Materials*, 60: 31-42.
- Glanville, Y.J., Pearce, J.V., Sokol, P.E., Newalker, B., Komarneni, S. (2003). Study of H<sub>2</sub> confined in highly ordered pores of MCM-48. *Chemical Physics*, 292: 289-293.
- Güçbilmez, Y., Doğu, T., Balci, S. (2005). Vanadium incorporated high surface area MCM-41 catalysts. *Catalysis Today*, 100: 473-477.
- Huang, B., Liu, B.S., Wang, F., Amin, R. (2015). Performance of Zn-Fe-Mn/MCM-48 sorbents for high temperature H<sub>2</sub>S removal and analysis of regeneration process. *Applied Surface Science*, 353: 1-10.
- Kim, J.M., Kim, S.K., Ryoo, R. (1998). Synthesis of MCM-48 single crystals. *Chemical Communications*, 259-260.
- Köhn, R., Fröba, M. (2001). Nanoparticles of 3d transition metal oxides in mesoporous MCM-48 silica host structures: synthesis and characterization. *Catalysis Today*, 68: 227-236.
- Köhn, R., Paneva, D., Dimitrov, M., Tsoncheva, T., Mitov, I., Minchev, C., Fröba, M. (2003). Studies on the state of iron oxide nanoparticles in MCM-41 and MCM-48 silica materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 63: 125-137.
- Meylen, V., Cool, P., Vansant, E.F. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 125: 170-223.
- Nur, H., Guan, L.C., Endud, S., Hamdan, H. (2004). Quantitative measurement of a mixture of mesophases cubic MCM-48 and hexagonal MCM-41 by <sup>13</sup>C CP/MAS NMR. *Materials Letters*, 58: 1971-1974.
- Qian, W., Wang, H., Chen, J., Kong, Y. (2015). Spherical V-Fe-MCM-48: The Synthesis, Characterization and Hydrothermal Stability. *Materials*, 8: 1752-1765.
- Øye, G., Sjöblom, J., Stöcker, M. (2001). Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. *Advances in Colloid and Interface Science*, 89-90: 439-466.
- Peña, M.L., Dejoz, A., Fornés, V., Rey, F., Vázquez, M.I., López Nieto, J.M. (2001). V-containing MCM-41 and MCM-48 catalysts for the selective oxidation of propane in gas phase. *Applied Catalysis A: General*, 209: 155-164.
- Romero, A., Alonso, E., Sastre, A., Nieto-Marquez, A. (2016). Conversion of biomass into sorbitol: Cellulose hydrolysis on MCM-48 and D-Glucose hydrogenation on Ru/MCM-48. *Microporous and Mesoporous Materials*, 224: 1-8.
- Schüth, F., Wingen, A., Sauer, J. (2001). Oxide loaded ordered mesoporous oxides for catalytic application. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45: 465-476.
- Selvam, P., Bhatia, S.K., Sonwane, C.G. (2001). Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40: 3237-3261.
- Solmaz, A., Balci, S., Dogu, T. (2011). Synthesis and characterization of V, Mo and Nb incorporated micro-mesoporous MCM-41 materials. *Materials Chemistry and Physics*, 125(1): 148-155.
- Taguchi, A., Schüth, F. (2005). Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 77: 1-45.
- Wang Y., Yang W., Yang L., Wang X., Zhang Q. (2006). Iron containing heterogeneous catalysts for partial oxidation of methane and epoxidation of propylene. *Catal. Today*, 117, 156-162.
- Wingen, A., Anastasievic, N., Hollnagel, A., Werner, D., Schüth, F., J. (2000). Fe-MCM-41 as a Catalyst for Sulfur Dioxide Oxidation in Highly Concentrated Gases. *Journal of Catalysis*, 193: 248-254.
- Xiong, Z., Hu, Q., Liu, D., Wu, C., Zhou, F., Wang, Y.Z., Jin, J., Lu, C. (2016). Influence of partial substitution of iron oxide by titanium oxide on the structure and activity of iron-cerium mixed oxide catalyst for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Fuel*, 165: 432-439.
- Zaki, T. (2005). Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts. *Journal of Colloid Interface Science*, 284: 606-613.
- Zhang Q., Li Y., An, D., Wang Y. (2009). Catalytic behaviour and kinetic features of FeOx/SBA-15 catalysts for selective oxidation of methane by oxygen. *Applied Catalysis A: General*, 356: 103-111.
- Zhao, W., Kong, L., Luo, Y., Li, Q. (2007). Study of the influence factors on the synthesis of Fe-MCM-48 with binary mixed cationic and anionic surfactants. *Microporous Mesoporous Materials*, 100: 111-117.
- Zhao, X. S., Lu, G.Q., Millar, G.J. (1996). Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. *Industrial Engineering Chemistry and Research*, 35(7): 2075-2090.
- Zhou, H., Zhou, M., Liu, Z., Cheng, M., Chen, J. (2016). Modeling NO<sub>x</sub> emission of coke combustion in iron ore sintering process and its experimental validation. *Fuel*, 179: 322-331.
- Ziolek, M., Nowak, I., Kilos, B., Sobczak, I., Decyk, P., Trejda, M., Volta, J.C. (2004). Template synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing various transition metal elements-TME (Cu, Fe, Nb, V, Mo). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65: 571-581.