

Makalenin Geliş Tarihi : 15.01.2010  
Makalenin Kabul Tarihi : 16.03.2010

## **MCM-41 VE MCM-48 TÜRÜ KATALİZÖRLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Yeşim GÜÇBİLMEZ<sup>1</sup>

**ÖZET :** Bu makalede, mezo-gözenekli, nano-yapılı MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörler doğrudan hidrotermal sentez (DHS) ve oda sıcaklığında sentez (OSS) metotları ile üretilmiştir. MCM-41 türü katalizörler için her iki sentez metodunun da başarılı olduğu ve düzgün kristal gözenek yapısına sahip katalizörler üretildiği görülmüştür. MCM-48 türü katalizörlerin sentezinde ise OSS metodu ile sentezlenen katalizörün kristal gözenek yapısının önemli ölçüde bozulduğu görülmüştür. BET sonuçları incelendiğinde, altıgen gözenekli MCM-41 katalizörleri için OSS ve kübik gözenekli MCM-48 katalizörleri için DHS metodunun daha yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri verdiği tespit edilmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER :** Hidrotermal Sentez, MCM-41, MCM-48, Oda Sıcaklığında Sentez

## **PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF MCM-41 AND MCM-48 TYPE CATALYSTS**

**ABSTRACT :** In this paper, mesoporous, nano-structured MCM-41 and MCM-48 type catalysts were synthesized by direct hydrothermal synthesis (DHS) and room temperature synthesis (RTS) methods. It was seen for MCM-41 type catalysts that; both DHS and RTS methods were successful yielding catalysts with regular crystalline pore structures. In the case of MCM-48 type catalysts, however, the catalyst produced by the RTS method had significant loss of crystalline pore structure. Investigation of BET results showed that MCM-41 catalysts synthesized by the DHS method and MCM-48 catalysts synthesized by the RTS method had higher surface area and higher pore volume values than their counterparts.

**KEYWORDS :** Hydrothermal Synthesis, MCM-41, MCM-48, Room Temperature Synthesis

---

<sup>1</sup> Anadolu Üniversitesi, Mimarlık Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İki Eylül Kampüsü, ESKİŞEHİR

## I. GİRİŞ

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

MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörler kendi başlarına (saf silikat formunda) benzen, karbon dioksit ve metan gibi çevre sağlığını tehdit eden bileşiklerin adsorpsiyonunda [4-6], atık su arıtımında [7-9], farmasötik ve medikal uygulamalarda [10] ve membran üretiminde [11] kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte, pek çok reaksiyon ve uygulama için saf silikat formundaki MCM-41 ve MCM-48'in katalitik aktivitesi yeterli olmamakta ve katalitik etkiyi artırmak için yapıya metal, metal oksit veya heteropoli asit gibi element ve bileşikler eklenmektedir. Bu metotla aktivitesi artırılan katalizörler, oksidasyon [12-14], hidrojenleme [15], eterleşme [16], esterleşme [17] ve izomerleşme [18] gibi pek çok farklı reaksiyonda yüksek seçicilik ve verim değerleri ile kullanılabilirler.

MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörler literatürde sıklıkla doğrudan hidrotermal sentez [19-24] ve oda sıcaklığında sentez [23-27] metotları ile üretilmiştir. Elde edilen katalizörlerin fizikokimyasal özelliklerinin yüzey aktif madde konsantrasyonu; jel oluşum pH değeri; yıkama pH değeri, yardımcı yüzey aktif maddenin varlığı, çeşidi ve çözünme sıcaklığı; kalsinasyon hızı, sıcaklığı ve süresi gibi parametrelere bağlı olduğu bilinmektedir [28-33]. Buna ek olarak, kimi çalışmalarda katalizör sentezi için geri besleme ve mikrodalga metotları kullanılmıştır [33-36]. Doğrudan hidrotermal sentez metodu kullanıldığında; silika kaynağı, yüzey aktif madde, mineralleştirici malzeme gibi sentez bileşenleri sulu çözelti içinde belli bir sıra ile reaksiyona girerek bir sentez jeli oluştururlar. Bu jel otoklavlandıktan sonra yaklaşık  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 3-5 gün bir etüvde bekletilir. Bu ısı sürecinin varlığı ve çözelti olarak su kullanılması nedeni ile, sentez metodu "hidrotermal sentez" ismini almıştır. Hidrotermal sentez ile üretilen katalizörler

düzenli kristal yapıya, yüksek yüzey alanına ve yüksek gözenek hacmine sahiptir. Bununla birlikte, sentez süresinin uzun olması ve ısı süreç gerekliliği DHS metodunun dezavantajlarıdır. Oda sıcaklığında sentez metodu sentez süresini kısaltmakla ve ısı süreç gerekliliğini ortadan kaldırmakla birlikte elde edilen katalizörlerin kristal yapılarında bozulmalar görülmüştür [33]. Bu makalede, yüksek yüzey alanına sahip MCM-41 ve MCM-48 katalizörleri, doğrudan hidrotermal sentez (DHS) ve oda sıcaklığında sentez (OSS) metodları ile sentezlenmiş ve XRD, BET ve SEM metodları ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları incelenerek, sentez metodlarının başarısı karşılaştırılmıştır.

Literatürde DHS ve OSS metodları ile sentezlenen ve karakterize edilen MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörlere ait farklı çalışmalar bulunmaktadır [19-27]; ancak bu çalışmalarda oda sıcaklığında jel oluşumu ve vakum altında kurutma gibi benzer sentez koşulları kullanılmış ve yıkama pH'sı göz önünde bulundurulmamıştır. Bu çalışma kapsamında ise jel oluşum sıcaklığı oda sıcaklığından 30 °C'ye çıkarılmış, kurutma işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve yıkama işlemi pH değeri 7 olana kadar devam ettirilmiştir. Bu değişiklikler ile yapının iyileştirilmesi, yüzey alanı ve gözenekliliğin artırılması amaçlanmıştır. Literatür çalışmalarında kristalleşme süresi ve kalsinasyon hızı gibi sentez parametrelerinden bir kısmı seçilerek; sadece seçilen parametrelerin karakterizasyon sonuçlarına ve katalizör özelliklerine etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada, sentez parametrelerinin hepsinin katalizör özelliklerine etkileri irdelenmiş ve buna ek olarak OSS ve DHS metodlarının başarıları karşılaştırılmıştır.

## ***II. MATERYAL VE METOT***

MCM-41 ve MCM-48 katalizörlerinin sentezi için silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisi (27 % SiO<sub>2</sub> ve 14 % NaOH, Aldrich) ve TEOS (98%, Merck); yüzey aktif malzeme olarak CTMABr (Sigma); mineralleştirici malzeme olarak NaOH (1 M, Merck), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4 M/laboratuarda hazırlanmıştır), amonyum hidroksit çözeltisi (32%, Merck), HCl (1 M, Merck) ve EtOH (1 M, Merck); çözücü olarak ise distile su kullanılmıştır. Katalizörlerin sentez metodları Çizelge 1'de özetlenmiştir.

### ***II.1. MCM-41 katalizörlerinin sentezi***

MCM-41-1 katalizörü doğrudan hidrotermal sentez metodu ile üretilmiştir. 10,5 gram sodyum silikat çözeltisi kullanılan sentezde öncelikle CTMABr 50 ml distile suda 30°C’de manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. Bu çözeltiye, 30°C’de karıştırmaya devam ederek, sodyum silikat eklenmiştir. Bu aşamada 1,0SiO<sub>2</sub>:0,50CTMABr:58H<sub>2</sub>O molar kompozisyonunda bir jel oluşumu gözlenmiş [21] ve jelin pH’sı 4 M’lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak 11’e düşürülmüştür. Elde edilen bazik jel bir saat daha karıştırıldıktan sonra otoklavlanarak 120 °C’ de 96 saat süresince etüvde bekletilmiştir. Baz alınan orijinal reçeteden farklı olarak katalizörün yıkama ve kurutma işlemleri modifiye edilmiş ve elde edilen çözelti-çökelti karışımı ve malzemedan geçen suyun pH’sı 7’ye düşene kadar yıkandıktan sonra oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra katı ürün 823 K’de, 1 L/dakika sürekli kuru hava akışı ile 6 saat kalsine edilmiştir.

MCM-41-2 katalizörü oda sıcaklığında sentez metodu ile üretilmiştir. 2,60 gram TEOS kullanılan sentezde; ilk olarak CTMABr 0,1 M’lık 36 mL NaOH çözeltisinde 30°C’de manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. Bu çözeltiye 30°C’de karıştırmaya devam edilerek silika kaynağı TEOS eklenmiştir. 2 saat daha 30°C’de karıştırılmaya devam edilmiş; bu süre sonunda molar kompozisyonu 1,0TEOS:0,125CTMABr:0,32NaOH:160H<sub>2</sub>O [24] ve pH değeri 11,0 olan bir çökelti-çözelti karışımı elde edilmiştir. Elde edilen bu karışım süzölmüş ve malzemedan geçen suyun pH’sı 7 olana kadar vakum altında distile su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden elde edilen katı ürün oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurutulmuş ve son olarak 823 K’de, 1L/dakika sürekli kuru hava akışı ile 6 saat süresince kalsine edilmiştir. Bu sentez metodu, hidrotermal sentez basamağı bulunmadığı için, oda sıcaklığında sentez ismini almıştır; ancak bu çalışma kapsamında, yüzey aktif maddenin daha iyi çözülmesi ve yüzey aktif madde ile silika etkileşiminin daha iyi olması için jel oluşum basamağındaki sıcaklık oda sıcaklığından 30 °C’ye çıkarılmıştır.

### ***II.2 MCM-48 katalizörlerinin sentezi***

MCM-48-1 katalizörü doğrudan hidrotermal sentez metodu ile üretilmiştir. 10 gram TEOS kullanılan sentezde; NaOH ve CTMABr manyetik karıştırıcıda 30 °C’de 50 mL distile su içinde çözülmüş ve homojen bir çözelti elde edildikten sonra TEOS eklenmiştir. TEOS eklendikten

sonra 1,0TEOS:0,48CTMABr:0,48NaOH:55H<sub>2</sub>O molar kompozisyonunda ve pH'sı 12 olan bir jel elde edilmiştir [22]. Elde edilen jel 1 saat daha 30 °C'de karıştırılmış ve otoklavlanarak 100°C'de 72 saat süresince etüvde bekletilmiştir. Bu süre sonunda etüvden alınan çözelti-çökelti karışımının pH'sı 12,50 olarak okunmuş, karışım oda sıcaklığına soğutulurak pH'ı HCl ile 7'ye düşürülmüştür. Elde edilen yeni çözelti-çökelti karışımı tekrar otoklavlanarak 100 °C'de 2 gün daha etüvde bekletilmiştir. Etüvden alınan ürün vakum altında, malzemedен geçen suyun pH'ı 7'ye düşüncüye kadar distile su ile yıkanmış ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında kurutulmuştur. Katı ürün son olarak tüp fırında; 823 K'de 6 saat boyunca 1 L/dakika kuru hava akışı ile kalsine edilmiştir.

MCM-48-2 katalizörü oda sıcaklığında sentez metodu ile üretilmiştir. 10 mL TEOS kullanılan sentezde ilk olarak CTMABr manyetik karıştırıcıda 30 °C'de 140 mL distile su ile çözülerek homojen bir çözelti elde edilmiştir. Bu çözeltiliye sırasıyla etanol ve amonyum hidroksit çözeltisi eklenerek 10 dakika karıştırılmıştır. Son olarak silika kaynağı TEOS'un eklenmesiyle 1,0TEOS:0,4CTMABr:54EtOH:12,5NH<sub>4</sub>OH:174H<sub>2</sub>O molar kompozisyonunda ve pH'sı 13,5 olan bir süspansiyon elde edilmiş ve bu süspansiyon iki saat daha 30°C'de karıştırılmıştır [23]. Karıştırma sonucunda çöken katı süzölmüş ve malzemedен geçen suyun pH'sı yaklaşık 7 olana kadar vakum altında yıkanmıştır. Oda sıcaklığında 24 saat kurutulan ürün; 823 K'de, 6 saat boyunca 1 L/dakika kuru hava akışı ile kalsine edilmiştir [23].

MCM-41-2 katalizörünün sentezinde olduğu gibi bu katalizör için de jel oluşum basamağındaki sıcaklık yüzey aktif maddenin daha iyi çözölmüş ve yüzey aktif madde ile silika etkileşiminin daha iyi olması için oda sıcaklığından 30°C'ye çıkarılmıştır.

MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörlerin sentezinde literatürdeki reçeteler [21-24] baz alınmış ancak jel oluşumu sırasındaki sentez sıcaklığı 30°C'ye çıkarılmış ve yıkama, kurutma ve kalsinasyon süreçleri modifiye edilerek kristal yapının iyileştirilmesi, yüzey alanı ve gözenekliliğinin artırılması amaçlanmıştır.

*Çizelge 1. Sentezlenen katalizörlerin reçete özellikleri*

Katalizör	Metod	Jel molar kompozisyonu	Kalsinasyon süresi ve sıcaklığı
MCM-41-1	Hidrotermal sentez (120 °C- dört gün)	1SiO <sub>2</sub> :0,5CTAB:58H <sub>2</sub> O	6 saat, 823 K
MCM-41-2	Oda sıcaklığında sentez	1TEOS.:0,125CTAB:0,32NaOH:160H <sub>2</sub> O	6 saat, 823 K
MCM-48-1	Hidrotermal sentez (120 °C- beş gün)	1TEOS:0,48CTAB:0,48NaOH:55H <sub>2</sub> O	6 saat, 823 K
MCM-48-2	Oda sıcaklığında sentez	1TEOS:0,4CTAB:54EtOH: 12,5NH <sub>4</sub> OH:174H <sub>2</sub> O	6 saat, 823 K

Jel oluşum basamağı oda sıcaklığı yerine 30°C'de gerçekleştirilerek yüzey aktif maddenin çözünürlüğü artırılmış ve böylece silika-yüzey aktif madde etkileşiminin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bununla birlikte, silika kaynağı eklenmeden önce kıvamlı bir jel oluşumunun engellenmesi için 30°C üzerine çıkılmamıştır. Literatürde ise MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörler için jel oluşumu sıklıkla oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir [21-36].

Literatürdeki reçetelerden farklı olarak katalizörlerin yıkama işlemleri malzemeden geçen suyun pH' sı 7 olana kadar devam ettirilmiştir. Yıkamanın nötr pH değerlerine kadar devam ettirilmesiyle yapıda kalan ve gözenekleri tıkayan yüzey aktif madde ile diğer bazik bileşiklerin büyük ölçüde giderilmesi ve bu sayede, kalsinasyon veriminin artırılması hedeflenmiştir [37].

Yine literatürdeki reçetelerin çoğundan farklı olarak kurutma işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir; bunun nedeni kurutma hızının düşmesiyle birlikte gözenekliliğin ve yüzey alanının arttığı bilinmesidir [38].

Son olarak kalsinasyon sıcaklığı, süresi ve ısıtma hızı da literatürdeki kimi reçetelerden farklı alınmıştır. Kalsinasyon süreci uzun tutulmuş ( 15 saat), ısıtma hızı düşük seçilmiş (1°C/dk), sıcaklık ise 550°C olarak seçilmiştir. Literatür çalışmalarından kalsinasyon hızı düştükçe ve kalsinasyon süresi arttıkça kristal yapının iyileştiği [39] ve optimum kalsinasyon sıcaklığının 550°C civarında olduğu bilinmektedir [40].

### II.3. Katalizörlerin karakterizasyonu

Katalizörlerin XRD grafikleri Rigaku Rint 2000 difraktometresinde CuK ışıması ( $\lambda=0,15406$  nm) kullanılarak 0,02 basamak değişimi ve 0,025 ( $2\theta/s$ ) tarama hızı ile 40 kV voltaj ve 30 mA akım değerlerinde  $2\theta = 2-10^\circ$  aralığında elde edilmiştir.

Katalizörlerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Quantochrome 1C cihazı ile sıvı azot sıcaklığında elde edilmiştir. Ölçümler başlatılmadan önce katalizörler yüksek vakum altında  $200^\circ\text{C}$ 'de 18 saat süresince degas işlemine tabi tutulmuştur. Ölçümlere  $P/P_0$  oranının yaklaşık  $10^{-6}$  olduğu noktada başlanılmıştır. Katalizörlerin BET yüzey alan değerleri  $P/P_0$ 'ın 0,05 ile 0,30 aralığındaki adsorpsiyon verilerinden belirlenmiştir. Katalizörlerin gözenek dağılımları Monte Carlo/DFT (Density Functional Theory) metodu kullanılarak çizilmiştir. Katalizörlerin toplam gözenek hacimleri,  $V_t$ , mezo gözenek hacimleri,  $V_{\text{mezo}}$ , ve makro gözenek hacimleri,  $V_{\text{makro}}$ , DFT metodu kullanılarak bulunmuştur. Mikro gözenek hacimleri,  $V_{\text{mikro}}$ , ise hem DFT metodu em de mikro gözenekli malzemelerin analizinde sıklıkla kullanılan DR (Dubinin-Radushkevich) metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Katalizörlerin ortalama gözenek çapları DFT metodu kullanılarak çizilen grafiklerden belirlenmiştir.

Katalizörlerin SEM fotoğrafları Zeiss Supra 50 VP cihazında 20 kV'lık hızlandırma voltajı ile 10 mm çalışma uzaklığında elde edilmiştir.

## III. BULGULAR

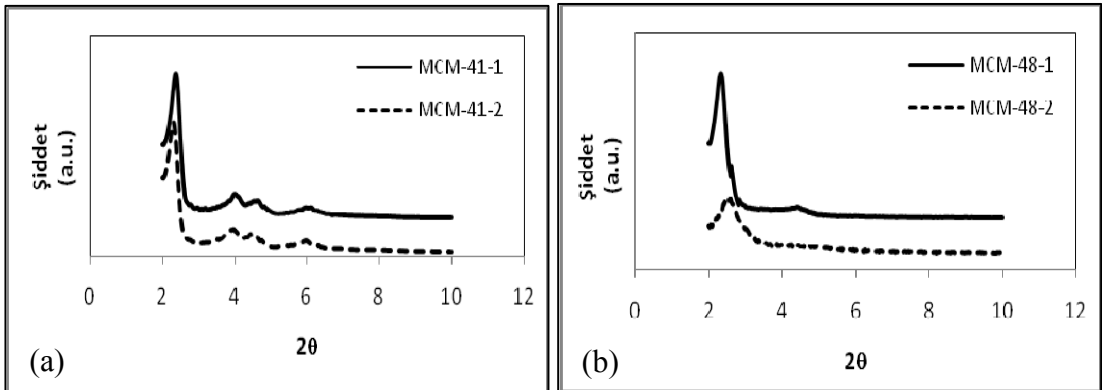
### III.1 XRD bulguları

MCM-41 ve MCM-48 türü mezo-gözenekli katalizörler karakteristik XRD piklerini düşük açılı aralığında ( $2\theta = 2-10^\circ$ ) verirler. Şekil 1.a'da MCM-41-1 ve MCM-41-2 katalizörlerinin XRD grafikleri, Şekil 1.b.'de ise MCM-48-1 ve MCM-48-2 katalizörlerinin XRD grafikleri ve Çizelge 2'de katalizörlerin kristal özellikleri verilmiştir. Çizelge 2'deki değerlerin hesaplanmasında kullanılan eşitlikler Çizelge 3'de verilmiştir [41-44]. Çizelge 3'de  $d_{100}$  ve  $d_{211}$  sırasıyla MCM-41 ve MCM-48 için kristal düzlemler arasındaki mesafeyi; "a" karakteristik örgü parametresini, "t" gözenek duvar kalınlığını, "d<sub>p</sub>" ortalama gözenek çapını, "V<sub>t</sub>" toplam gözenek hacmini ifade etmektedir; "x<sub>0</sub>" sabit bir sayıdır ve değeri 3,02'dir; "t" gözenek duvarları için yoğunluk değeridir ve MCM-48 katalizörleri için ortalama  $2,2 \text{ g/cm}^3$  olarak

alınabilir. [41-43].  $V_t$  ve  $d_p$  değerleri ise adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm verileri kullanılarak DFT metodu ile belirlenebilir.

Şekil 1 incelendiğinde; DHS metoduyla sentezlenen katalizörlerin birincil piklerinin oda sıcaklığında sentezlenen katalizörlerin birincil piklerine oranla daha şiddetli olduğu görülmektedir; bu beklenen bir sonuçtur çünkü ısı işlem uygulamanın kristal yapıyı iyileştirdiği ve kararlılığı artırdığı bilinmektedir [33]. Buna ek olarak, literatür çalışmalarından, farklı silis kaynakları kullanmanın da yapı kararlılığını ve XRD sonuçlarını etkilediği bilinmektedir. Örneğin Mokhonoana ve Coville [45], farklı silis kaynaklarının katalizör özelliklerine etkilerini inceledikleri çalışmalarında, TEOS ile üretilen katalizörün kristal yapısının sodyum silikat ile üretilen katalizöre oranla daha kötü olduğunu, birincil pikin genişlediğini ve bu pikin şiddetinin düştüğünü rapor etmişlerdir. Bu nedenle, Şekil 1.a'daki yapı farklılıkları hem kullanılan üretim metodlarının hem de kullanılan silis kaynaklarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır ve TEOS ile üretilen MCM-41-2 katalizörü için (100) pikinin şiddetinde sodyum silikat ile üretilen MCM-41-2 katalizörüne oranla düşme olduğu görülmektedir.

İkincil pikler incelendiğinde, MCM-41-1 ve MCM-41-2 katalizörlerinin her ikisi için de düzenli altıgen gözenek yapısına işaret eden (100), (110) ve (200) piklerinin elde edildiği görülmektedir. MCM-48 katalizörleri için Şekil 1.b. incelendiğinde; (211), (220) ve (420) piklerine sahip olan MCM-48-1 katalizörünün istenilen kübik gözenekli yapıda olduğu, MCM-48-2 katalizöründe ise (211) pikinin şiddetinde önemli ölçüde düşme olduğu ve ikincil piklerin oluşmadığı görülmektedir. Bu bulgular, MCM-41 türü katalizörlerin üretiminde her iki sentez



**Şekil 1.** Sentezlenen katalizörlerin XRD grafikleri  
(a) MCM-41-1 ve MCM-41-2 (b) MCM-48-1 ve MCM-48-2



Çizelge 2. MCM-41 ve MCM-48 katalizörlerinin kristal özellikleri

Katalizör	2 (°)			d <sub>100</sub> ve d <sub>211</sub> (nm)	a (nm)	(nm)
	(100) <sup>a</sup>	(110) <sup>a</sup>	(200) <sup>a</sup>			
	(211) <sup>b</sup>	(220) <sup>b</sup>	(420) <sup>b</sup>			
MCM-41-1	2,36	4,00	4,64	3,69 <sup>c</sup>	4,26	1,70
MCM-41-2	2,30	3,96	4,56	3,83 <sup>c</sup>	4,40	1,84
MCM-48-1	2,34	2,62	4,42	3,77 <sup>d</sup>	9,23	0,87
MCM-48-2	2,50	-	-	3,53 <sup>d</sup>	8,65	1,46

<sup>a</sup>MCM-41 katalizörünün karakteristik pikleri, <sup>b</sup>MCM-48 katalizörünün karakteristik pikleri, <sup>c</sup>d<sub>100</sub>, <sup>d</sup>d<sub>211</sub>

Çizelge 3. Kristal parametrelerin hesaplanmasında kullanılan eşitlikler

Katalizör	d <sub>100</sub> ve d <sub>211</sub> (nm)	a(nm)	(nm)
MCM-41-1 MCM-41-2	n = 2d <sub>100</sub> sin	a= 2d <sub>100</sub> / 3	= a-0,95d <sub>p</sub>
MCM-48-1 MCM-48-2	n = 2d <sub>211</sub> sin	a=d <sub>211</sub> 6	= a/x <sub>o</sub> (1-(V <sub>t</sub> / (1+V <sub>t</sub> ) )

Kaynak: [41-44]

metodunun da başarılı olduğunu, MCM-48 türü katalizörlerin üretiminde ise DHS metodunun daha iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir. Bunun nedeni, MCM-48 türü katalizörlerin üç boyutlu kübik gözenek yapısını elde etmenin MCM-41 katalizörlerinin iki boyutlu altıgen gözenek yapısını elde etmekten daha güç olmasıdır. MCM-48-1 katalizörünün MCM-48-2 katalizöründen daha düzenli yapıda olmasının diğer bir nedeni ise katalizörlerin farklı pH değerlerinde sentezlenmiş olmasıdır. MCM-48-1 için ilk sentez pH'sı 12 olup, kristalleşme sırasında pH 7'ye düşürülmüştür. MCM-48-2 için ise ilk sentez pH'sı 13,5 olarak ölçülmüştür. Literatür çalışmalarından pH değeri düştükçe yapı kararlılığının arttığı bilinmektedir [22].

Çizelge 2'deki duvar kalınlığı, “ ”, değerleri, OSS metodu ile sentezlenen katalizörlerin duvar kalınlıklarının DHS metodu ile sentezlenen katalizörlere oranla daha yüksek olduğunu

göstermektedir. Bunun nedeni OSS metodu ile sentez sırasında, DHS metoduna oranla, “yüzey aktif madde/silika” molar oranlarının daha düşük tutulmasıdır (bkz. Çizelge 1). Bu molar oran elde edilen katalizörün duvar kalınlığını ve kararlılığını belirlemekte ve özellikle 0,06-0,1 gibi düşük değerlerde duvar kalınlığı önemli ölçüde artmaktadır [46, 47].

Çizelge 2’de kristal örgü parametresi, “a”, değerleri verilmiştir. Kristal örgü parametresi yapıdaki birim kristal hücrenin boyutları hakkında bilgi vermektedir. MCM-41-1 ve MCM-41-2 katalizörleri için “a” değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu bulgu ışığında, MCM-41 türü katalizörler için her iki sentez metodu ile benzer büyüklükte birim kristal hücreler elde edildiği söylenebilir. MCM-48 türü katalizörler için ise DHS metodu ile üretilen katalizörün daha geniş kristal hücrelere sahip olduğu görülmektedir.

### **III.2 Adsorpsiyon/desorpsiyon bulguları**

Katalizörlerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 2’de verilmiştir. Şekil 2 incelendiğinde; tüm katalizörlerin, literatür sonuçlarıyla [1-3, 19-27] uyumlu olarak, BDDT sınıflandırmasına göre IV. tip izoterm olarak isimlendirilen izoterme sahip olduğu görülmektedir. IV. tip izoterm yapısında mezo ve mikro gözenekler içeren katılara ait adsorpsiyon/desorpsiyon izotermidir.

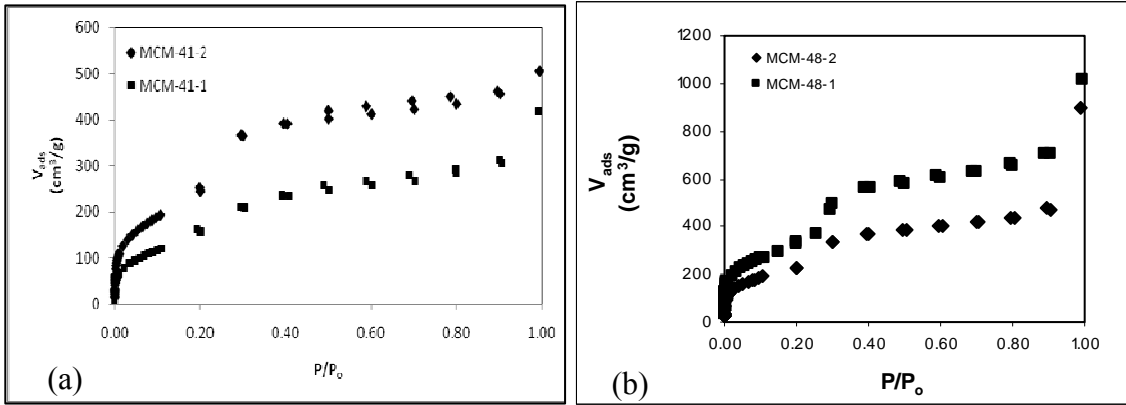
MCM-41-1 ve MCM-41-2 katalizörlerinin izotermi karşılaştırıldığında kimi farklılıklar olduğu görülmektedir. Her iki katalizörün izotermi de  $0,2 < P/P_0 < 0,35$  aralığında adsorplanan hacimde bir artış göstermektedir. Ancak; bu artış MCM-41-2 katalizörü için çok daha belirgindir. Bu nedenle, MCM-41-2 katalizörü daha düzenli mezo-gözenek dağılımına sahiptir ve bu bulgu Şekil 3.a’daki grafikler ile de kanıtlanmıştır. Her iki katalizör için  $P/P_0 > 0,9$  bölgesinde adsorplanan hacimde bir artış görülmüştür ve bu artış MCM-41-1 için çok daha belirgindir. Bu bulgu iki katalizörde de makro-gözeneklilik (parçacıklar arası boşluklar) bulunduğunu ancak MCM-41-1’deki makro gözenek hacminin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Çizelge 4 incelendiğinde de bu bulgunun doğruluğu kanıtlanmaktadır.

MCM-48-1 ve MCM-48-2 katalizörlerinin izotermi incelendiğinde, MCM-48-1 için  $0,2 < P/P_0 < 0,3$  aralığında ve MCM-48-2 için  $0,2 < P/P_0 < 0,35$  aralığında adsorplanan hacimde bir artış olduğu görülmektedir. Bu bulgu ve Şekil 3.b’deki veriler her iki katalizörde düzenli mezo-gözenek dağılımı olduğunu göstermektedir. Bu artış, MCM-48-1 katalizörü için daha belirgindir

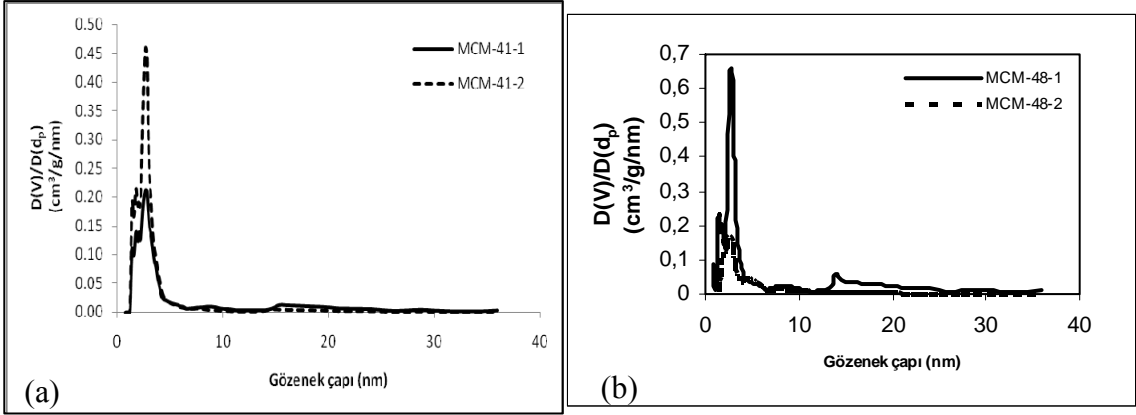
ve bu nedenle, Şekil 3.b'de de görüldüğü gibi, MCM-48-2 için mezo-gözenek dağılımı MCM-48-1'e oranla daha homojendir. Her iki katalizör için  $P/P_0 > 0,9$  bölgesinde adsorplanan hacimde belirgin bir artış görülmüştür ve bu artış iki katalizörde de önemli ölçüde makro-gözeneklilik olduğunu göstermektedir. Bu bulgu, Çizelge 4'teki makro gözenek hacmi değerleri ile de kanıtlanmıştır.

MCM-41-1, MCM-41-2, MCM-48-1 ve MCM-48-2 katalizörlerinin BET yüzey alanları çok noktalı BET metodu kullanılarak, sırasıyla  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $831 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $1098 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $388 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunmuştur. Bu bulgular ışığında, MCM-41-1'in iki boyutlu altıgen gözenek yapısını elde etmek için oda sıcaklığında sentez metodunun da başarılı olduğu ancak MCM-48'in daha karmaşık olan üç boyutlu kübik gözenek yapısının elde edilmesi için hidrotermal sentez basamağının önemli olduğu görülmüştür.

Son olarak, Şekil 2.a ve Şekil 2.b'de görüldüğü gibi katalizörlerin izotermelerinde önemli bir histeris bölgesi oluşmaması (katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon grafiklerinin büyük ölçüde birbiri ile çakışması) tüm katalizörler için gözenek şekillerinin çoğunlukla homojen olduğunu göstermektedir.



**Şekil 2.** Sentezlenen katalizörlerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri  
(a) MCM-41-1 ve MCM-41-2 (b) MCM-48-1 ve MCM-48-2



**Şekil 3.** Sentezlenen katalizörlerin gözenek dağılım grafikleri

(a) MCM-41-1 ve MCM-41-2 (b) MCM-48-1 ve MCM-48-2

Katalizörlerin DFT metoduyla hesaplanan gözenek dağılım grafikleri Şekil 3’de verilmiştir. DFT metodu mikro-, mezo- ve makro-, gözeneklerin dağılımının incelenmesinde kullanılan istatistiksel mekanik temellerine dayanan gelişmiş bir modelleme metodudur. Metodun temel prensibi, gözenekler için spesifik bir şekil belirlenerek bu şekle uygun parametre ve etkileşimlerin hassas olarak hesaplanmasıyla örnek izoterm oluşturulmasıdır. Örnek izoterm verileri, birer birer deneysel izoterm verileriyle karşılaştırılarak deneysel sonuçlarla en iyi uyumu sağlayan izoterm seçilmekte ve bu izoterm kullanılarak gözenek dağılımı hesaplanmaktadır.

Şekil 3’te verilen grafiklerden tüm katalizörlerin düzenli gözenek dağılımına sahip olduğu ve ortalama gözenek çaplarının, literatürle uyum içinde olarak, mezo gözenek

Çizelge 4. Katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek hacmi dağılımları

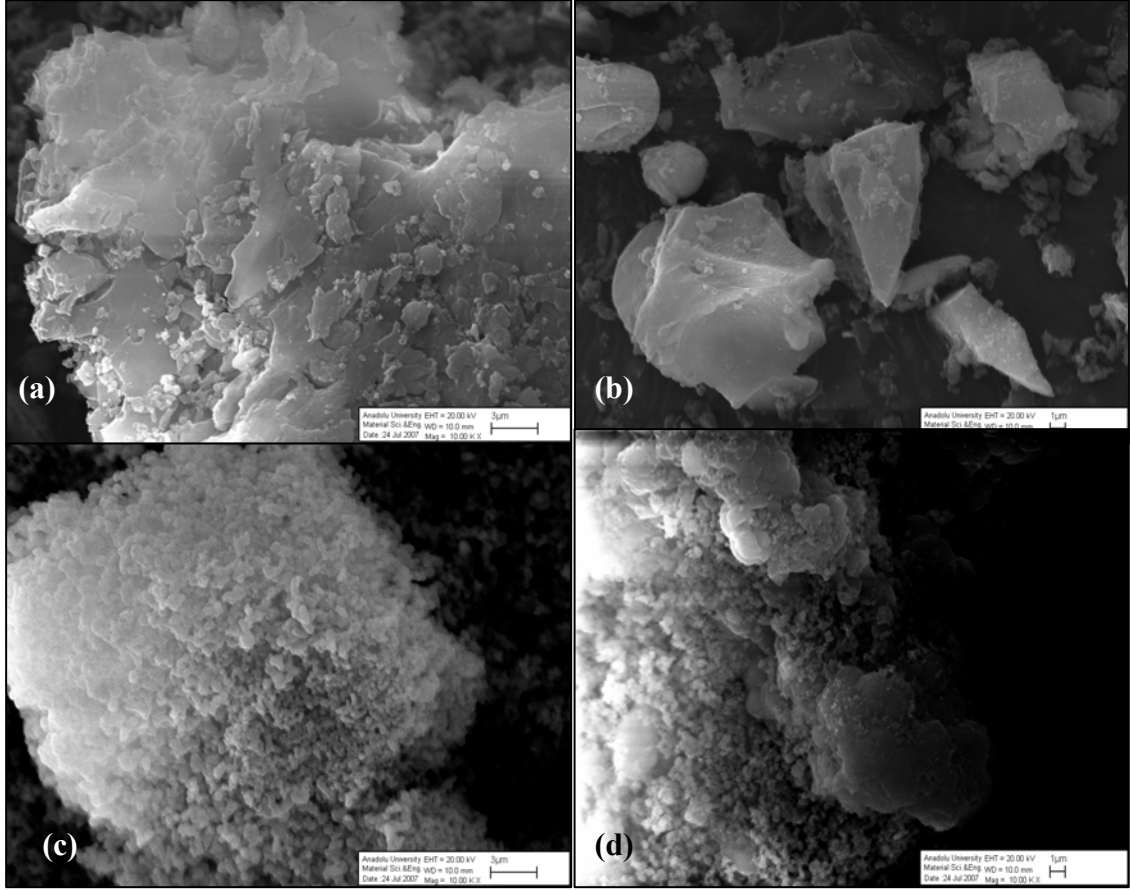
Katalizör	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek Çapı (nm)	V <sub>mikro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)		V <sub>mezo</sub> (cm <sup>3</sup> /g) DFT	V <sub>makro</sub> (cm <sup>3</sup> /g) DFT	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g) DFT
			DR	DFT			
MCM-41-1	500	2,7	0,163	0,080 (%14)	0,287 (%52)	0,189 (%34)	0,556
MCM-41-2	832	2,7	0,238	0,135 (%19)	0,477 (%68)	0,091 (%13)	0,703
MCM-48-1	1098	2,8	0,351	0,171 (%13)	0,655 (%49)	0,524 (%39)	1,350
MCM-48-2	388	2,8	0,090	0,038 (%8)	0,255 (%56)	0,162 (%36)	0,455

bölgesinde ve 3 nm civarında olduğu görülmektedir. Şekil 3 ve Çizelge 4 incelendiğinde OSS metodu ile üretilen katalizörlerin DHS metodu ile üretilen katalizörlere oranla daha yüksek gözenekliliğe sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4'te mikro gözenek hacimlerinin, hem DFT hem de DR metoduyla hesaplandığı ve bu iki metot ile bulunan değerlerin çok yakın olmadığı görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur çünkü DFT metodu her boyutta gözenek analizi için kullanılmaktadır; DR metodu ise özellikle mikro gözenekli katıların incelenmesinde kullanılmaktadır. Bu nedenle, DR metoduyla elde edilen verilerin daha hassas olduğu bilinmektedir.

### III.3. SEM Sonuçları

Katalizörlerin SEM Sonuçları incelendiğinde, MCM-41-1 ve MCM-41-2 katalizörlerinin parçacıklarının kristal yapıda olduğu ancak homojen olmadığı görülmektedir. MCM-48-1 katalizörünün homojen ve küresel parçacıklardan oluştuğu, parçacıkların ortalama büyüklüğünün 0,6 nm olduğu ve parçacıkların birbirleriyle birleşerek kümeleşmediği görülmektedir. MCM-48-2 katalizörünün ise çoğunlukla küresel parçacıklardan oluştuğu ancak parçacık boyutunun homojen olmadığı ve parçacıkların birleşerek kümeleştiği görülmektedir.



**Şekil 3.** Sentezlenen katalizörlerin SEM fotoğrafları

(a) MCM-41-1 (b) MCM-41-2 (c) MCM-48-1 (d) MCM-48-2

#### IV. SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörler OSS ve DHS metotları ile sentezlenmiş ve karakterizasyon sonuçları incelenerek metotların başarısı karşılaştırılmıştır. Literatürdeki sentez metotlarından farklı olarak, jel oluşum sıcaklıkları 30°C'ye çıkarılmış, katalizör kurutma işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve yıkama işlemi malzemenin geçen suyun pH'sı 7 olana kadar devam ettirilmiştir. Bu modifikasyonlar ile yapı kararlılığı, gözeneklilik ve yüzey alanının artırılması amaçlanmıştır. Bu modifikasyonlar sonucunda, istenildiği gibi, tüm katalizörlerin yüksek BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerine (388-

1098 m<sup>2</sup>/g ve 0,56-1,35 cm<sup>3</sup>/g) sahip olduğu görülmüştür. Buna ek olarak, sentezlenen tüm katalizörler için birincil XRD pikleri elde edilmiş ancak DHS ile üretilen katalizörlerin OHS ile üretilen katalizörlere oranla daha düzgün kristal yapıda olduğu görülmüştür.

Tüm katalizörlerin ağırlıklı olarak mezo gözenekli olduğu, gözenek çaplarının 3 nm civarında olduğu ve OSS metodu ile üretilen katalizörlerin DHS metodu ile üretilen katalizörlere oranla yüksek yüzey alanlarına ve gözenek hacimlerine sahip olduğu görülmüştür.

Son olarak, SEM fotoğraflarında, DHS metodu ile üretilen MCM-48-1 katalizörünün daha homojen ve düzenli yapıda olduğunu ve parçacıkların kümeleşmediği, OSS metodu ile üretilen MCM-48-2 katalizöründe ise parçacıkların kümeleştiği ve homojenliğin bozulduğu görülmüştür.

## **V. TEŞEKKÜR**

Deneysel çalışmalardaki katkılarından dolayı bitirme projesi öğrencilerim Selime Varlı, Sibel Aslan, Fulya Ulu, Gülenay Uyar, Elif Eroğlu ve Uğur Fidan'a; makalenin hazırlanmasındaki önerilerinden dolayı yüksek lisans öğrencim Şeyda Güler'e, XRD ve SEM analizlerinin gerçekleştirildiği Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne ve BET analizlerinin gerçekleştirildiği Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürü borç bilirim.

## **VI. KAYNAKLAR**

- [1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli ve J.S. Beck, "Ordered mesoporous molecular synthesized by a liquid-crystal template mechanism", *Nature*, Vol. 359, pp. 710-712, 1992.
- [2] J.S. Beck, J.C.Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson ve E.W. Sheppard, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 114, No. 27, pp. 10834-10843, 1992.

- [3] G. Oye, J. Sjöblom ve M. Stöcker, “Synthesis, characterization and potential applications of new materials in mesoporous range”, *Adv. In Coll. and Inter. Sci.*, Vol. 89-90, pp. 439-466, 2001.
- [4] W. G. Shim, D. Y. Choi, S. P. Choi, J-W. Lee ve H. Moon, “Column Dynamics of Benzene Vapor Adsorption on MCM-48”, Vol. 11, No. 1, pp. 503-507, 2005.
- [5] H. T. Janga, Y. Park, Y. S. Koc, J. Y. Lee ve B. Margandan, “Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO<sub>2</sub> adsorption”, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, Vol. 3, No. 5, pp. 545-549, 2009.
- [6] X-W. Liu, L. Zhou, H. Chang, Y. Sun ve Y-P. Zhou, “Methane sorption on large-pore MCM-41 in the presence of water”, *J. Porous Media*, Vol. 9, No. 8, pp. 769-777, 2006.
- [7] L- L.C. Juang, C-C. Wang ve C-K. Lee, “Adsorption of basic dyes onto MCM-41”, *Chemosphere*, Vol. 64, No. 11, pp. 1920-1928, 2006.
- [8] Q. Qin, J. Ma ve K. Liu, “Adsorption of anionic dyes on ammonium-functionalized MCM-41”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 162, No. 1, pp. 133-139, 2009.
- [9] S. G. Wang ve J. L. Li, “Thiol-functionalized MCM-48: An effective absorbent of mercury ions”, *Chinese Chem. Lett.*, Vol. 17, No. 2, pp 221-224, 2006.
- [10] J. W. Lee, D. L. Cho, W. G. Shim ve H. Moon, “Application of mesoporous MCM-48 and SBA-15 materials for the separation of biochemicals dissolved in aqueous solution”, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 21, No. 1, 2004.
- [11] C. Liu, J. Wang ve Z. Rong, “Mesoporous MCM-48 silica membrane synthesized on a large-pore  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic tube”, *J. Membrane Sci.*, Vol. 287, No. 1, pp. 6-8, 2007.
- [12] Y. Gucbilmez, T. Dogu ve S. Balci, “Activity comparison of MCM-41 and V-MCM-41 catalysts for ethanol selective oxidation and DRIFTS analysis”, *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, Vol. 7, A63, 2009.
- [13] Y. Gucbilmez, T. Dogu ve S. Balci, “Ethylene and acetaldehyde production by selective oxidation of ethanol using mesoporous V-MCM-41 catalysts”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, No. 10, pp. 3496–3502, 2006.
- [14] M. Pirouzmand, M.M. Amini ve N. Safari, “Immobilization of iron tetrasulfophthalocyanine on functionalized MCM-48 and MCM-41 mesoporous silicas:



- catalysts for oxidation of styrene”, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 319, No. 1, pp. 199-205, 2008.
- [15] M. Chatterjee, F. Y. Zhao ve Y. Ikushima, “Effect of synthesis variables on the hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt-MCM-48 in supercritical CO<sub>2</sub> medium”, *App. Catal. A: General*, Vol. 262, No. 1, pp. 93-100, 2004.
- [16] J. -M. Clacens, Y. Pouilloux ve J. Barrault, “Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts”, *App. Catal. A: General*, Vol. 227, No 1-2, pp. 181-190, 2002.
- [17] A. Sakthivel, K. Komura ve Y. Sugi, “MCM-48 Supported Tungstophosphoric Acid: An Efficient Catalyst for the Esterification of Long-Chain Fatty Acids and Alcohols in Supercritical Carbon Dioxide”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 47, No. 8, pp. 2538–2544, 2008.
- [18] V. Nieminen, N. Kumar, T. Salmi ve D. Yu. Murzin, “n-Butane isomerization over Pt-H-MCM-41”, *Catal. Commun.*, Vol. 5, No. 1, pp. 15-19, 2004.
- [19] M. Horňáček, P. Hudec ve A. Smiešková, “Synthesis and characterization of mesoporous molecular sieves”, *Chem. Pap.*, Vol. 63, No 6, pp. 689-697, 2009.
- [20] L. Wang, Y. Shao, J. Zhang ve M. Anpo, “Improvement of the hydrothermal stability of MCM-48 mesoporous molecular sieves”, *Res. Chem. Intermed.*, Vol. 34, No. 2-3, pp. 267-286, 2008.
- [21] Q. Zhang, Y. Wang, Y. Ohishi, T. Shishido ve K. Takehiro, “Vanadium-containing MCM-41 for partial oxidation of lower alkanes”, *J. Catal.*, Vol. 202, No. 2, pp. 308–318, 2001.
- [22] S. Wang, D. Wu, Y. Sun ve B. Zhong, ”The Synthesis of MCM-48 with high yields”, *Mater. Res. Bull.*, Vol. 36, pp. 1717-1720, 2001.
- [23] J. Choma, S. Pikus ve M. Jaroniec, “Adsorption characterization of surfactant-templated ordered mesoporous silicas synthesized with and without hydrothermal treatment”, *App. Surf. Sci.*, Vol. 252, No. 3, pp. 562-569, 2005.
- [24] Q. Chai, W. Lin, F. Xiao, W. Pang, X. Chen ve B. Zou, “The Preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, Vol. 32, No. 9, pp. 1-15, 1999.
- [25] D. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grün ve K. K. Unger, “MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and

- characterisation”, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 187-188, pp. 109-116, 2001.
- [26] C. Galacho, M.M.L. Ribeiro Carrott ve P.J.M. Carrott, “Evaluation of the thermal and mechanical stability of Si-MCM-41 and Ti-MCM-41 synthesised at room temperature”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, Vol. 108, No. 1-3, pp. 283-293, 2008.
- [27] T.R. Gaydhankar, V. Samuel, R.K. Jha, R. Kumar ve P.N. Joshi, “Room temperature synthesis of Si-MCM-41 using polymeric version of ethyl silicate as a source of silica”, *Mater. Res. Bullet.*, Vol. 42, No. 8, 2007, pp. 1473-1484, 2007.
- [28] Q. Huo, D.I. Margolese ve G.D. Stucky, “Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials”, *Chem. Mater.*, Vol. 8, No. 5, pp. 1147-1160, 1996.
- [29] S. Che, S. Lim, M. Kaneda, H. Yoshitake, O. Terasaki ve T., Tatsumi, “The effect of the counteranion on the formation of mesoporous materials under the acidic synthesis process”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 124, No. 47, pp. 13962-13963, 2002.
- [30] X.S. Zhao, G.Q. (Max) Lu ve G.J. Millar, “Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 35, No. 7, 2075-2090, 1996.
- [31] P. Selvam, S.K. Bhatia ve C.G. Sonwane, “Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 40, No. 15, pp. 3237-3261, 2001.
- [32] A. Davidson, “Modifying the walls of mesoporous silicas prepared by supramolecular-templating”, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 7, No. 1-2, pp. 92-106, 2002.
- [33] R.S. Somani, C.H. Ko, S.S. Han ve S.H. Cho, “Textural and structural properties of mesoporous silica synthesized under refluxing conditions”, *J. Porous Mater.*, Vol. 12, No. 2, pp. 87-94, 2005.
- [34] R.A.A. Melo, M.V. Giotto, J. Rocha ve E.A. Urquieta-Gonzalez, “MCM-41 ordered mesoporous molecular sieves synthesis and characterization”, *Mat. Res.*, Vol. 2, No. 3, pp. 173-179, 1999.
- [35] C.G. Wu, T. Bein, “Microwave synthesis of molecular sieve MCM-41”, *Chem. Commun.*, No. 8, pp. 925-926, 1996.
- [36] M. Bandyopadhyay ve H. Gies, “Synthesis of MCM-48 by microwave-hydrothermal process”, *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 8, No. 3-4, pp. 621-626, 2005.

- [37] A.S. Araujo ve M. Jaroniec, “Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis”, *Thermochimica Acta*, Vol. 363, No. 1-2, pp. 175-180, 2000.
- [38] L. Pei, K.-I. Kurumada, M. Tanigaki, M. Hiro ve K. Susa, “Effect of drying rate on mesoporous silica morphology templated from PEO-PPO-PEO block copolymer assemblies”, *J. Mater. Sci.*, Vol. 39, pp. 4045 – 4047, 2004.
- [39] W. Thitsartarna, E. Gularib ve S.Wongkasemjita, “Synthesis of Fe-MCM-41 from silatrane and FeCl<sub>3</sub> via sol–gel process and its epoxidation activity”, *Appl. Organometal. Chem.*, Vol. 22, pp. 97–103, 2008.
- [40] G. Zhang, L. Tao ve G. Zhang “MCM-41 prepared with ionic liquid and cetyltrimethylammonium bromide as co-templates”, *J. Mater. Sci.*, Vol. 24, No. 1, pp. 25-29, 2009.
- [41] P.I. Ravikovitch ve A.V. Neimark, “Relations between structural parameters and adsorption characterization of templated nanoporous materials with cubic symmetry”, *Langmuir*, Vol. 16, No. 6, pp. 2419-2423, 2000.
- [42] Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*; Wiley: New York, 1979.
- [43] M. Kruk, M. Jaroniec ve A.J. Sayari, “Adsorption Study of Surface and Structural Properties of MCM-41 Materials of Different Pore Sizes”, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 101, No. 4, pp. 583-589, 1997.
- [44] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo ve S.H. Joo, S.H., “Characterization of ordered mesoporous carbons synthesized using MCM-48 silicas as templates”, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 104, pp. 7960-7968, 2000.
- [45] M.P. Mokhonoana ve N.J. Coville, “Synthesis of [Si]-MCM-41 from TEOS and water glass: the water glass-enhanced condensation of TEOS under alkaline conditions”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, in press, 2010.  
(<http://www.springerlink.com/content/hq718712624k1232/fulltext.pdf>)
- [46] J. Yu, J.L. Shi, L.Z. Wang, M.L. Ruan ve D.S. Yan, “Preparation of high thermal stability MCM-41 in the low surfactant/silicon molar ratio synthesis systems”, *Mater. Lett.*, Vol. 48, No. 2, pp. 112-116, 2001.
- [47] H. Chen ve Y. Wang, “Preparation of MCM-41 with high thermal stability and complementary textural porosity”, *Ceram. Int.*, Vol. 28, pp. 541-547, 2002.