

# Nanotanelerden silikalit-1 sentezinin mekanizmasının araştırılması

**Begüm TOKAY\***, Ayşe ERDEM ŞENATALAR

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

## Özet

*Silikalit-1 sentez karışımlarında başlangıçta oluşan nanotaneceklerin çekirdeklenme ve kristal büyümesi süreçlerindeki rolleri bilinmemektedir. Bu çalışmada, sentez sırasında meydana gelen olayların ayrıntılı olarak izlenmesi yoluyla çekirdeklenme ve tanecek büyümesi süreçlerinin aydınlatılması için 9TPAOH-480H<sub>2</sub>O-25SiO<sub>2</sub> bileşimi ile hazırlanan sentez çözeltisi kullanılarak, 100°C'de deneyler yapılmıştır. Ortalama tanecek boyutlarının zamanla değişimlerinin izlenmesi için dinamik ışık saçılımı (DLS) yönteminden, faz analizleri için x-ışını kırınımından (XRD), fonksiyonel grupların belirlenmesi için de Fourier Transform Infrared spektroskopisinden (FTIR) yararlanılmıştır. TPA<sup>+</sup> kationunun örneklerin yapılarındaki yerinin belirlenmesi için termal gravimetrik analiz (TGA) uygulanmıştır. Azot adsorpsiyonu ile örneklerin mikrogözenek hacimleri ve gözenek boyutu dağılımları belirlenmiş, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile son ürünün boyutu ve morfolojisi görüntülenmiştir. Sentezin başında çözeltide bulunduğu belirlenen, ortalama boyutları 2 nm olan taneceklerin, sıcaklığın artırılmasıyla kısa bir süre içinde, yerlerini ortalama boyu 20 nm olan taneceklerden oluşan ikinci bir popülasyona bıraktığı görülmüştür. Bu popülasyonun ortalama tane boyutunun belirli bir süre boyunca sabit kaldığı, ancak bu süre içinde tanelerin bileşimleri ve yapılarının değiştiği belirlenmiştir. Daha sonra ortalama boyutlar gerçekleşen aglomerasyon sonucunda aniden artmış ve ortaya lineer olarak büyümeye başlayan üçüncü bir tane popülasyonu çıkmıştır. XRD ve TGA sonuçları kristalinitenin ilk belirtilerinin bu noktada oluştuğunu göstermiştir. Büyüme mekanizması olarak tanecek eklenmesinin geçerli olduğu görülmüş, tüm analizler bu sonucu doğrulamıştır.*

**Anahtar Kelimeler:** Silikalit-1 sentezi, nanotaneler, çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Begüm Tokay. tokaybe@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 35 39.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "Nanotanelerden silikalit-1 sentezinin mekanizmasının araştırılması" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 26.04.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 26.06.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Investigation of silicalite-1 synthesis mechanism from nanoparticles

### Extended Abstract

*Zeolites are crystalline microporous aluminosilicates. They have gained importance in catalysis, adsorption and ion-exchange applications due to their pores and channels of molecular dimensions. The achievement of the synthesis of colloidal zeolites with increased external surface areas and shortened diffusion paths, made the use of these materials in new emerging fields such as microelectronics, biochemistry and membrane separations possible and attractive. The possibilities of synthesizing zeolites from clear solutions instead of heterogeneous mixtures containing gel phases, and the applicability of light scattering techniques to these solutions have allowed the monitoring of nucleation and particle growth during synthesis, which has been an impetus for the studies in this field.*

*Silicalite-1 has been the first zeolite synthesized with colloidal dimensions from clear solutions. The roles of nanoparticles, formed at the very beginning in silicalite-1 synthesis mixtures, in nucleation and crystal growth processes are not well-known. The purpose of this study was to investigate the nucleation and crystal growth mechanisms of silicalite-1 and to shed light on the roles of the nanoparticles during crystallization.*

*Experiments were performed at 100 °C using a reaction mixture with the composition of 9TPAOH-480H<sub>2</sub>O-25SiO<sub>2</sub>. Dynamic light scattering technique (DLS) was used to observe the variation of average particle size with time, X-ray diffraction (XRD) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used for phase identification. Thermal gravimetric (TG) analyses were performed to determine the position of the TPA<sup>+</sup> cation in the structures of the samples. The micropore volume and the pore size distribution of the samples were determined by nitrogen adsorption while the size and morphology of the final product were imaged by atomic force microscopy (AFM). Additionally, the alkalinity of the solution and the surface charges of the particles, which may be helpful in explaining the mechanism, were monitored by pH and zeta potential measurements.*

*It was observed that the particles present in the solution at the beginning of the synthesis, having an average size of 2 nm, were replaced by a second*

*population consisting of particles with an average size of 20 nm, shortly after the temperature was increased. The average particle size of this population remained constant for some period, while the compositions and structures of the particles were observed to change according to the TG analyses. Afterwards, a sudden increase was observed in the particle size, due to agglomeration, giving rise to a third population growing at a constant rate.*

*XRD, FTIR and TG analyses showed that the first indications of crystallinity appeared at this point. This results indicate that the evolution of crystallinity started right at the point of sudden increase in particle size. Before the sudden increase in particle size, the samples were basically mesoporous in nature but also contained micropores to some extent, according to the nitrogen adsorption isotherms. In parallel to the crystallinity increase, starting with the growth of the particles, the zeolitic micropore volume increased while the mesopores decreased.*

*The variations in pH and zeta potential values were very informative about the course of crystallization. pH values increased parallel to the increase in the crystallinity of the growing particles (third population) and then remained constant. Two sudden drops were observed in the zeta potential of the particles. The first one occurred when particle size increased suddenly and the second one took place when the particle growth stopped. The first sudden decrease in zeta potential when the particle size exhibited a sudden increase was the indication of the increase in negative surface charge, due to loss in surface area as a result of the sudden agglomeration that took place at that stage in the course of crystallization.*

*AFM analyses applied to the final product indicated that the growth process took place mainly by particle addition to the growing crystals. Size growth stopped when the solution was depleted of the growth units, probably as a result of the decrease in silica concentration and increase in the pH of the solution. The continuing increase in the crystallinity of the particles after size growth stopped implied that monomer addition from solution also took place.*

**Keywords:** *Silicalite-1 synthesis, nanoparticles, nucleation and growth mechanisms.*

## **Giriş**

Zeolitler mikrogözenekli, kristal yapıda alüminyum silikatlardır. Sahip oldukları molekül boyutlarındaki gözenekleri ve kanalları sayesinde kataliz, adsorpsiyon ve iyon değiştirme alanlarındaki uygulamalarda önem kazanmışlardır. Özellikle son on yılda harcanan çabalar sonucunda, dış yüzey alanları artırılmış ve difüzyon yolları kısaltılmış olan kolloidal boyutlarda zeolitlerin sentezlenmeleri, bu malzemelerin mikroelektronik, biyokimya ve membran ayırma gibi yeni alanlarda kullanımlarını da çekici ve olanaklı hale getirmiştir.

Kolloidal boyutlarda ve berrak çözeltilerden ilk olarak silikalit-1 sentezlenmiştir (Persson vd., 1994). Bundan sonra, öncelikle zeolit A, sonrasında da zeolit Y (Schoeman vd., 1994a),  $\beta$  (Landau vd., 1999), sodalit (Schoeman vd., 1994b), ZSM-2 ve ZSM-5'in (Persson vd., 1995) nanometre boyutlarında üretilmesi çalışmaları yürütülmüşse de, bugüne kadar nano boyutlarda sentezi en çok ilgi gören ve araştırılan zeolit silikalit-1 olmuştur. Sentez bileşiminde alüminyum olmadığı için, silikalit-1 sentezinde denetlenmesi gereken parametre sayısı azalmaktadır. Sentezin, konvansiyonel zeolit sentezinde olduğundan farklı olarak, jel faz yerine berrak çözeltide gerçekleşmesi de, bu sistemde zeolitlerin çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarının incelenmesini olanaklı kılmaktadır.

Çoğu çalışmada, silikalit-1 sentez çözeltisi, silika kaynağı olarak kullanılan tetra etil orto silikatın (TEOS), alkali kaynağı olan ve yapı yönlendirici özelliğe sahip tetra propil amonyum hidroksit (TPAOH) çözeltisi ve su ile hidrolizi sonucu hazırlanmış ve elde edilen berrak çözelti hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Çeşitli parametrelerin sentez üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan bir kısmında reaktan kaynağı (Li vd., 2001) ve miktarı ile sentez sıcaklığı değiştirilmiş (Schoeman vd., 1994a), bazılarında yaşlandırma işlemi yapılmış (Li vd., 2000) ya da aşırı kristali eklenmiştir. Sonuçlar incelenen parametrelerin ürünün boyutunda ve veriminde, çekirdeklenme

zamanında, büyüme hızında ve sentez süresinde farklılıklara yol açtığını göstermiştir. Dinamik ışık saçılımı (DLS) yöntemi ve geçirimli elektron mikroskobu kullanılarak yapılan çalışmalarda, hidrotermal işlem öncesinde sentez çözeltisinin boyutu 2-5 nm olan tanecikler içerdiği tespit edilmiştir (Schoeman, 1997; Schoeman, 1998). Analizlere göre, taneciklerin boyutu sıcaklığın artırılması ile hemen 5 nm'ye yükselmiş, bunda da Ostwald olgunlaşma mekanizmasının rol oynadığı ileri sürülmüştür. Sentezin ilerleyen saatlerinde küçük tanecikler ortamda bulunduğu halde, analizlerde ikinci bir tanecik popülasyonu daha tespit edilmiştir. İkinci popülasyonun sabit hızla büyümeye başladığı görülmüş; bunların büyüyen kristaller olduğu ileri sürülmüştür. Küçük taneciklerinse sentezin sonuna kadar olmasa da bir süre daha varlıklarını sürdürdükten sonra analizlerden kayboldukları gözlenmiştir. Bunların kristal büyümesine katkıda buldukları düşünülmüş, fakat bunun nasıl gerçekleştiği konusu aydınlatılamamıştır.

Literatürde, çekirdeklenme ve kristal büyümesi süreçlerinin ve başlangıçta çözeltide bulunduğu belirlenen taneciklerin yapıları ile bu süreçlerdeki rollerinin aydınlatılması amacıyla yürütülmüş çok sayıda çalışma bulunmaktadır. İlgili çalışmaların bir kısmında tanecik büyümesinin çözeltiden gerçekleştiği, bir başka deyişle, kristallerin çözünmüş silika türlerinin eklenmesi yoluyla büyüdüğü ifade edilmiştir (Schoeman, 1997). Diğer bazı çalışmalarda ise sentez öncesi çözeltide bulunduğu gözlenen taneciklerin silikalit-1 kristal yapısına sahip oldukları iddia edilmiş ve kristal büyümesinin, bu taneciklerin büyüyen kristallere eklenmeleri yoluyla gerçekleştiği öne sürülmüştür (De Moor vd., 1997; Knight ve Kinrade, 2002; Kirschhock vd., 1999a; Kirschhock vd. 1999b; Yang vd., 2004). Öte yandan, başlangıçta oluşan taneciklerin, belirli şekilleri olmayan amorf yapılar olduklarının iddia edildiği çalışmalar ile çekirdeklenmenin bu taneciklerin geçirdiği bir dizi agregasyon ve yoğunluk artışı sonucunda ortaya çıktığını öne süren çalışmalar da bulunmaktadır (Kragten vd., 2003; Nikolakis vd., 2000; Davis vd., 2006).

Yapılmış olan çok sayıda çalışmaya karşın, ne sentezin ilk aşamalarında gerçekleşen çekirdeklenme olayı ile ne de kristal büyümesi ile ilgili kesin yargılara ulaşılamamıştır. Zeolit sentezi ile ilgili olarak öngörü gücümüzün artırılması için bu olayların detaylı olarak anlaşılması büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, kolloidal boyutta silikalit-1 sentezi ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Çalışmanın amacı, sentez sırasında meydana gelen olayların ayrıntılı olarak izlenmesi yoluyla çekirdeklenme ve tanecik büyümesi süreçlerinin aydınlatılması olarak belirlenmiştir. Böylece sentezin denetlenebilmesi, hangi koşullarda, hangi boyut ve özelliklerde ürünün sentezlenebileceğinin bilinmesi, mümkün olan en kısa zamanda ve en küçük boyutta % 100 kristalin silikalit-1 sentezlemenin yolunun açılabilmesi hedeflenmektedir.

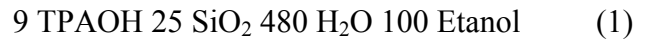
Çalışmada, daha önce yapılmış olan araştırmalardan farklı olarak, sadece sentezin sonundaki ve başındaki örneklerin değil, sentez boyunca ürünün özelliklerinin değişimi izlenmiştir. Belirli aralıklarla sentez çözeltisinden alınan sıvı örnekler içindeki ortalama tanecik boyutları dinamik ışık saçılımı (DLS) ile izlenmiş ve sentez açısından kritik olan zamanlar tespit edilmiştir. Bu saatlerde toplanan örnekler santrifüjle ayrılarak çeşitli yöntemlerle analiz edilmiştir. Örneklerin faz analizleri için x-ışını kırınımından (XRD), fonksiyonel grupların belirlenmesi için de Fourier Transform Infrared spektroskopisinden (FTIR) faydalanılmıştır. TPA<sup>+</sup> katyonunun zeolit yapısındaki yerinin belirlenmesi için termal gravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır. Azot adsorpsiyonu ile örneklerin mikrogözenek hacimleri ve gözenek dağılımları belirlenmiştir. Son ürünün boyutu ve morfolojisi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile görüntülenmiştir. Ayrıca, özellikle mekanizmanın açıklanmasında önemli katkı sağlayabilecek olan, çözeltideki yüklerin ve taneciklerin yüzey yüklerinin değişimi, pH ve zeta potansiyeli ölçümleri ile takip edilmiştir.

## DeneySEL

Sentezlerde silika kaynağı olarak tetra etil orto siloksan (TEOS, Merck %98), alkali kaynağı ve

organik yapı yönlendirici olarak tetrapropil amonyum hidroksit (TPAOH, Fluka %20'lik sulu çözelti) kullanılmıştır. Suyun gerekli olduğu tüm işlemlerde deiyonize sudan faydalanılmıştır.

Sentez çözeltisi, öncelikle suyun TPAOH ile karıştırılması ve kuvvetli karıştırılan bu çözeltiye TEOS'un eklenmesi ile hazırlanmıştır. TEOS hidrolizi için 24 saat çalkalayıcıda tutulan çözelti, hidroliz sonunda toz ve benzeri kirleticileri uzaklaştırmak için 100 nm'lik membran filtreden (Millipore, PVDF) süzülmüştür. Kullanılan sentez bileşimi aşağıda verilmiştir:



Deneyler polipropilen erlenler içinde, sıcaklığı 373 K'de tutulan yağ banyosunda gerçekleştirilmiştir. Hidroliz sonucu oluşan etanolün sisteme geri dönmelerinin sağlanması için erlenlere geri soğutucu takılmıştır.

Analizi yapılacak kritik örneklerin seçimi büyüme eğrisine bakılarak yapılmıştır. Örneklerin çözelti fazından ayrılıp katı halde elde edilmesi için tane boyutuna göre Beckman Coulter marka Avanti J25-I model santrifüj (25.000 rpm / 75.600 x G) ve/veya Optima L-100 XP model ultrasantrifüj (100.000 rpm/ 802.600 x G) cihazlarından yararlanılmıştır. Taneleri pelet haline getirmek için gereken santrifüj süresi, rotor sürütünme faktörünün (k) tane için hesaplanan sedimantasyon katsayısına (s) bölünmesiyle bulunmuştur. Birinci santrifüj işleminden sonra santrifüj tüpünün dibinde toplanan katıya su eklenmiş, karışım ultrasonik banyoda dağıtılmış ve ikinci defa santrifüjlenmiştir. Bu prosedürün ardından, elde edilen katı 12 saat boyunca 323 K'de etüvde tutulmuş, daha sonra da nem dengesine ulaşması için 16 saat doymuş NH<sub>4</sub>Cl çözeltisi içeren desikatörde bekletilmiştir. Katı numuneler çeşitli analizler için hassas şekilde öğütülmüş ve ince toz haline getirilmiştir.

## Karakterizasyon yöntemleri

Tane boyutunun zamanla değişiminin tespiti için "geri saçılım" tekniği ile çalışan Malvern

Nano-S ( $\theta=173^\circ$ ) cihazı kullanılmıştır. Tane boyutu deneyleri sentezin başından itibaren iki saatte bir sentez çözeltisinden alınan örneklerin 298 K'e soğutulularak analiz edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Seyreltmenin derecesine birbirini takip eden seyreltmeler sonrasında yapılan analizlerin tekrarlanabilirliğine bakılarak karar verilmiştir.

Toz numunelerin yapılarının ve kristalinitelerinin belirlenebilmesi için, x-ışını kırınım analizleri Panaytical X'Pert MPD cihazında yapılmıştır. Taramalar  $5-50^\circ$  ( $2\theta$ ) arasında,  $0.0167^\circ$ lik artımlar verilerek gerçekleştirilmiştir. Cihaz 40 kV gerilim ve 40 mA akım altında çalıştırılmış, ışın kaynağı olarak  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) kullanılmıştır. Örneklerin kristaliniteleri ASTM D3906'ya göre hesaplanmıştır.

FTIR analizleri Perkin-Elmer Spectrum One spektrofotometresinde gerçekleştirilmiştir. KBr pelet tekniği ( $\sim \%1 \text{ w/w}$ ) ile her seferinde eşit miktarda örnek kullanılarak hazırlanan pelet cihaza yerleştirilerek  $350-4000 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında, geçirgenlik (transmitans) ölçümleri yapılmıştır.

Örneklere Shimadzu TGA 50 cihazında termogravimetrik analiz yapılarak ağırlık kayıpları incelenmiştir. Bunun için, sıcaklık, oksijen akışı (hacimsel debi:  $5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) altında dakikada 10 K artırılarak 923 K'e çıkarılmıştır. Literatürdeki bilgilere göre (Ardal, 1994), 288-373 K (1. sıcaklık bölgesi) arasındaki ağırlık kayıpları nemi, 373-473 K (2. sıcaklık bölgesi) arasındaki kayıplar jel fazdaki TPA'yı, 473-573 K (3. sıcaklık bölgesi) arasındaki kayıplar kristallerin dış yüzeyindeki (kabuk şeklinde) TPA'yı işaret etmektedir. Yapı oluşumunun habercisi olan kayıplar (zeolit kanalları içindeki TPA çıkışı) 573-723 K (4. sıcaklık bölgesi) arasında meydana gelmektedir. Son olarak, 723 K'in (5. sıcaklık bölgesi) üstündeki ağırlık kayıpları da yapıda bulunan kusurlu yerlerdeki (defekt merkezlerde) organik katyonun varlığını göstermektedir. Bahsedilen sıcaklık aralıklarının bir miktar ötelenmesi beklenebilir. Tüm bu bilgilerden

yola çıkılarak ağırlık kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklardan, organik yönlendirici katyonun sentezin değişik aşamalarındaki konumunun tespitine ve çekirdeklenme ve kristal büyümesi mekanizmalarına ilişkin bilgi edinilmesine çalışılmıştır.

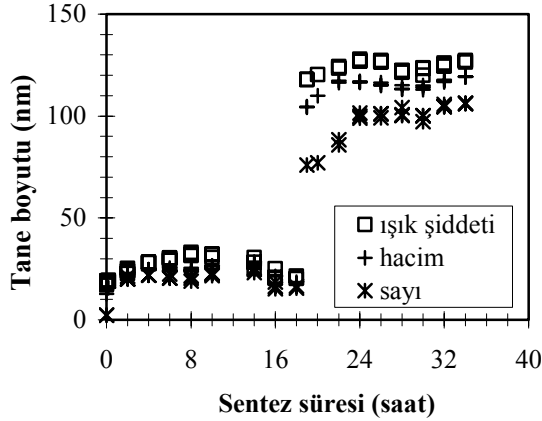
Adsorpsiyon deneyleri Micromeritics ASAP 2010 cihazında 77 K'de gerçekleştirilmiştir. Azot adsorpsiyonu deneylerinden önce örneklerin kanallarını dolduran organik yapı yönlendirici TPA'nın uzaklaştırılması gerekmektedir. Çünkü gözenekleri dolduran TPA, azot gazının adsorpsiyonuna engel teşkil ederek gerçek kapasitenin bulunmasına mani olmaktadır. Bunun için örneklere oksidasyon işlemi uygulanmış ve organik molekül yakılarak uzaklaştırılmıştır. Oksidasyon için örnekler, sıcaklığı dakikada 2K artırılan fırında,  $\text{O}_2$  gazı akışı altında (hacimsel debi=  $5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ) 823 K'e ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Örnekler adsorpsiyondan önce de 2 saat boyunca 523 K'de aktive edilmiştir. Analizler sonunda, BET yöntemi ile örneklerin toplam yüzey alanları, t-plot yöntemi ile de mikrogözeneklerin alanları ve hacimleri belirlenmiştir. Örneklerin gözenek dağılımlarının belirlenmesinde DFT yönteminden yararlanılmıştır.

Tanelerin yüzey yük yoğunluğunu gösteren zeta potansiyelinin zamanla değişiminin tespiti için sentez çözeltisinden iki saatte bir alınan örnekler Malvern Zetasizer 3000 HPPS'te 298 K'de analiz edilmiştir. Zeta potansiyeli değeri çözelti pH'ından çok etkilendiği için, verilerin pH ile birlikte sunulması gerekmektedir. Ayrıca pH değeri çözelti içindeki yükleri de gösterdiğinden sentez sırasındaki değişimi önemlidir. Bu sebeple, eş zamanlı olarak pH değişimi de izlenmiştir. Son ürün, Shimadzu 9500 J3 atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir. Burada DLS tekniği ile bulunan boyutların doğrulanması ve örneklerin morfolojik özelliklerinin anlaşılması amaçlanmıştır. Görüntülenecek örnekler, etanol içinde dağıtılmış ve örneğin boyutuna göre yeterli sürelerde karıştırılmıştır. Daha sonra, çözeltiler çelik plakalar üzerine damlatılmış ve hava ortamında kurumaya bırakılmıştır.

## Deneysel çalışma sonuçları

### Tane boyutu analizi

Silikalit-1 sentezinde tane boyutunun zamanla değişimi takip edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler, ışık şiddetine, tane hacmine ve sayısına göre oluşturulan tane boyutu-zaman grafikleri şeklinde verilmiştir (Şekil 1). Tartışmalarda kullanılan boyutlar, sayıca ortalama değerlerdir.



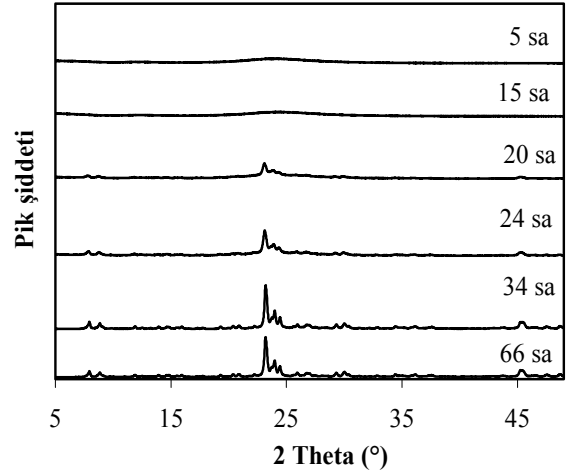
Şekil 1. Ortalama tane boyutunun zamanla değişimi

Şekil 1'de verilen tane boyutu-zaman grafiklerinde, sentezin başında (t=0 anında), ortalama boyutu 2 nm olan bir tanecik popülasyonu görülmektedir. Sıcaklığın artırılmasıyla birlikte, 2 saat sonunda, ilk popülasyon analizlerden kaybolmuş, yerini yeni tane popülasyonuna bırakmıştır. Bu ikinci popülasyonun ortalama tane boyutu 20 nm'dir ve bu boyut belirli bir süre boyunca genelde değişmemiştir. Bu durum, 19 saat sürmüştür ve boyutta meydana gelen ani sıçramayla son bulmuştur. Bu süreden sonra, ikinci popülasyon analizlerde görülmemiş, yerini sabit hızla büyüyen tanelerin oluşturduğu üçüncü popülasyona bırakmıştır. Sabit hızla büyüme bölgesi 26 saate kadar sürmüştür. Büyümenin durmasından sonra tane boyutları bir süre daha takip edilmiş ve sabit olduğundan emin olunmuştur. Sentez sonunda elde edilen ürünün ortalama tane boyutu 95 nm ve lineer büyüme hızı 5 nm/saat olarak belirlenmiştir.

### X-ışını kırınım analizi

X-ışını kırınım analizlerine (XRD) göre, örneklerin yapısı sıçramadan önce amorfudur (Şekil 2).

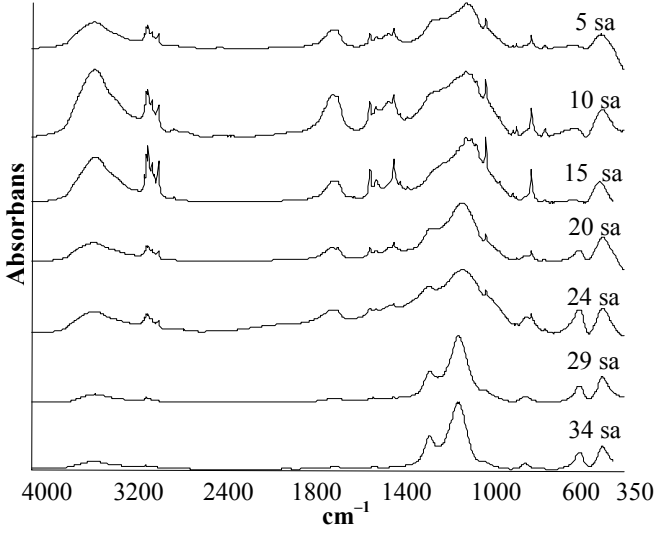
Silikalit-1 yapısının oluştuğunu gösteren pikler 20. saatte görülmeye başlamıştır. Bu noktada elde edilen örneğin kristalinitesi düşüktür. Bu saatten sonra kristalinite, büyüme 26 saatte durduğu halde artmaya devam etmiş ve ancak 34 saatte %100'e ulaşmıştır. 34 saatten sonra yapılan analizlerde kristalinitenin sabit kaldığı görülmüştür.



Şekil 2. Sentez boyunca farklı zamanlarda alınan örneklerin XRD desenleri

### Fourier transform infrared spektroskopisi

Spektrumlarda silikalit-1 yapısının oluşmasının en önemli işaretleri olan çiftli 5'li halka ( $550 \text{ cm}^{-1}$ ) bandının ve asimetric Si-O-Si ( $1220 \text{ cm}^{-1}$ ) gerilme bandının şiddetleri sıçrama öncesinde çok düşüktür (Şekil 3). Sıçrama noktasından itibaren, bu bantlar, spektrumlarda daha belirgin olarak görülmeye başlamıştır. Yaklaşık  $960 \text{ cm}^{-1}$  civarında bulunan ve tüketilmeleri yapı oluşumunun bir başka göstergesi olan silanollere ait gerilme bandının şiddeti ise, sıçrama noktasından sonra düşmeye başlamış, sentez sonunda da belli belirsiz hale gelmiştir. Ayrıca  $800 \text{ cm}^{-1}$ 'deki şiddeti çok zayıf simetric Si-O-Si titreşim bandı da spektrumlarda görülmüştür. Bu bandın şiddeti de, sıçrama noktasından sonra düşmektedir. Organik yapı yönlendirici katyonun CH bağlarına ait bükülme bantları da ( $1400, 1500, 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) spektrumlarda yerlerini almıştır. Bunların şiddetlerinin sıçrama noktasından sonra oldukça azaldığı gözlenmiş, sentez sonunda bu bantlar neredeyse kaybolmuştur.  $3600 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan ve suya ait olan bandın şiddetinin de yapının kristalinitesindeki artışa paralel olarak hızla azaldığı görülmüştür.



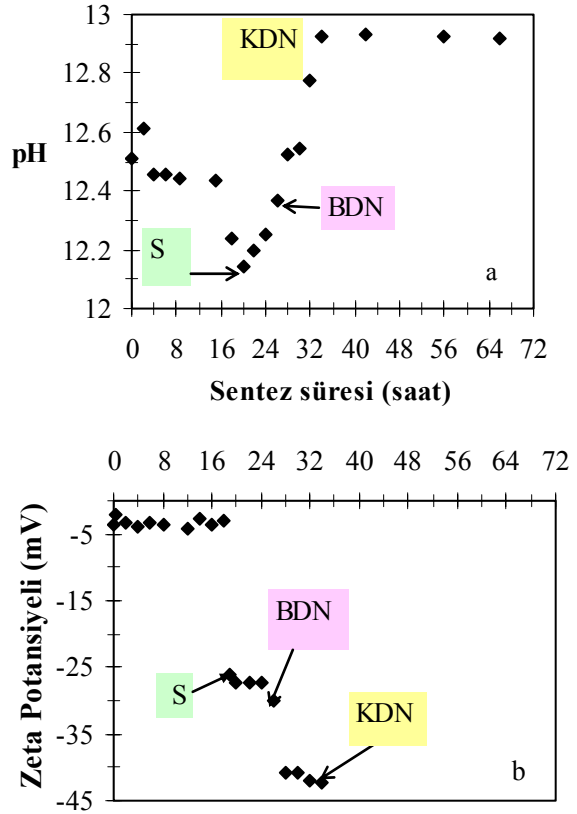
Şekil 3. FTIR spektrumlarının zamanla değişimi

### pH ve zeta potansiyeli ölçümleri

Toplanan örneklerin yapılarının araştırılması ve çözeltide meydana gelen olayların anlaşılması için pH (çözelti yüklerini gösteren) ve zeta potansiyeli (tanelerin yüklerini gösteren) ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4). pH değeri başlangıçtaki salınımın ardından reaksiyonun ilk zamanlarında neredeyse sabit kalmış fakat 18. saatten itibaren düşüşe geçmiştir (Şekil 4a). Tane boyutundaki ani sıçramanın (S) tespit edildiği 19 saatten sonra başlayan yükseliş, büyüme 26 saatte (BDN) durduğu halde, kristalinitenin %100'e ulaştığı 34 saate (KDN) kadar devam etmiştir. Bu saatten sonra pH değerlerinde değişiklik gözlenmemiştir.

Zeta potansiyeli de ilk 20 saat (S) değişmeden -5 mV değerinde kalmıştır. 20. saatte ilk ani düşüş gerçekleşmiş ve zeta değerleri 28 saate kadar sabit kalmıştır (Şekil 4b). BDN'den sonra, 28. saatte meydana gelen ikinci ani düşüşten sonra da zeta değeri sentez sonuna kadar ~ -40 mV olarak ölçülmüştür. Sıçrama öncesinde zeta potansiyeli değerinin neredeyse sabit kalması tanelerin yüzey yüklerinin değişmediğini göstermektedir. Bu durum, bu süre zarfında tane aglomerasyonunun olmadığı ya da tanelerin yüzey yüklerini değiştirmeyecek seviyede olduğu anlamına gelebilir. Tane boyutunun aniden arttığı sıçrama noktasındaki ani zeta düşüşü ise,

o noktada aglomerasyonun aniden gerçekleştiğini ve böylece yüzey alanı kaybına bağlı olarak yüzey yüklerinin arttığını işaret ediyor olabilir. Son zeta düşüşünün büyümenin durduğu nokta ile ilgili olması büyümenin durmasının esas olarak tanecik eklenmesi mekanizması ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Büyüme silika konsantrasyonunun azalmış ve pH'in artmış olması sonucunda, ortamdaki eklenebilecek taneciklerin tükenmesi sonucu duruyor olmalıdır.



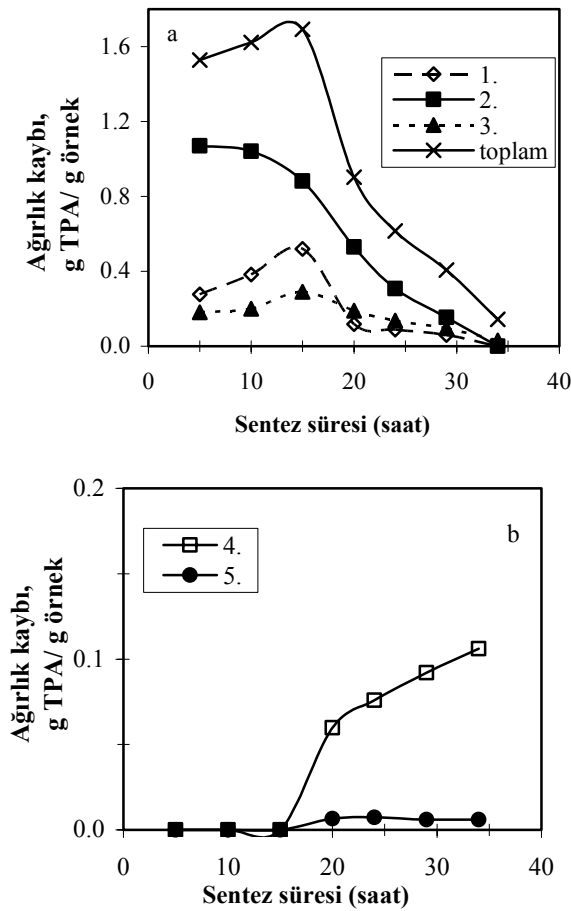
Şekil 4. Sentez süresince (a) çözelti pH'ındaki (b) zeta potansiyelindeki değişim

### Termal gravimetrik analiz

Örneklerin TGA sonuçları Şekil 5'te verilmiştir.

Sonuçlar, sıçrama noktasından (19 saat) önce, örneklerde sadece düşük sıcaklıkta meydana gelen ağırlık kayıpları olduğunu (1-3. bölge) göstermiştir (Şekil 5a). Grafiğe göre, sıçramadan önce, örneklerin su içeriği (1. bölge) artmaya başlamıştır. Jel fazdaki TPA miktarı (2. bölge) önce belli belirsiz, sonra daha belirgin ola-

rak azalmıştır. Tanelerin dış yüzeyinde kabuk şeklinde bulunan TPA miktarı ise önce çok hafif, sonra biraz daha hızlı artmıştır. Jel fazdaki TPA azalırken tanelerin dış yüzeyindeki TPA'nın artmasının anlamı, TPA'nın jel fazdan ayrılıp tanelerin dış yüzeyinde tutunması olabilir. Analizler, sıçramadan önce ortamda bulunan ve ortalama boyutunun 20 nm olduğu bilinen taneciklerin yapılarının değiştiğini göstermiştir. Örnekler, sıçramadan hemen önceki analizde (15 saat), 5 saate göre, daha fazla su ve dış yüzeyde bulunan TPA, daha az jel fazda TPA içermektedir.



Şekil 5. (a) 573K'den düşük (b) 573K'den yüksek sıcaklıklardaki ağırlık kayıpları

Sıçrama noktasından (19 saat) itibaren, düşük sıcaklıklarda meydana gelen kayıplar (1., 2., 3., bölgeler) azalmaya başlamıştır. Sonuçlara göre, jel fazdaki TPA hızlıca düşmüş ve KDN'de neredeyse hiç kalmadığı görülmüştür. Dış yüzeydeki TPA ise daha yavaş azalmış ve KDN'deki

analizde ağırlık kaybı olmamıştır. Su miktarı, sıçrama noktasında, oldukça düşük seviyeye inmiş; sentezin sonuna kadar da azalmaya devam etmiştir. Sentezin sonunda (KDN) örneğin yapısında su kalmamıştır. TPA'nın zeolit kanallarına girdiğini gösteren 4. bölgedeki ağırlık kayıpları ilk olarak 19 saat örneğinde görülmüştür (Şekil 5b). Bu saatten sonra, yapının TPA içeriği sürekli artmış ve kristalinitenin %100'e ulaştığı saatte (34 saat) birim ağırlık başına 0.106 g'a ulaşmış, zeolit birim hücre başına yaklaşık 4 tane TPA içerdiği hesaplanmıştır. Analizler, zeolit yapısında kusurlu merkezler olduğuna da işaret etmiştir. Çünkü sıçrama noktasında 5. bölgede de kayıplar tespit edilmiştir. Bu noktadan sonra belli belirsiz devam eden artış, büyümenin durmasından sonra (26 saat) çok hafif de olsa düşmüştür. Bu durum, BDN'den sonra yapının iyileşmeye başladığını ve kusurların azaldığını göstermektedir.

#### Azot adsorpsiyonu

Örneklerin mikrogözeneklerinin ne zaman oluştuğunun, yüzey alanlarındaki değişimin ve gözenek dağılımının anlaşılması için azot adsorpsiyonu yapılmış, elde edilen izotermeler Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekil 6(a)'da verilen 15 saat izotermi, sıçrama noktasından (19 saat) önce, örneklerin esas olarak mezogözenekli olduğunu, ancak düşük bağıl basınçlardaki adsorpsiyondan anlaşıldığı gibi mikrogözenekler de içerdiğini göstermektedir.

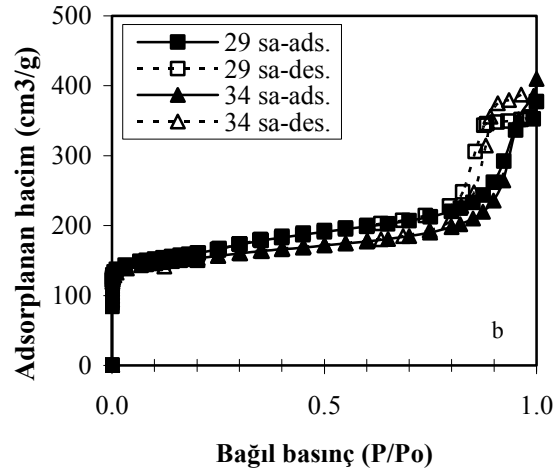
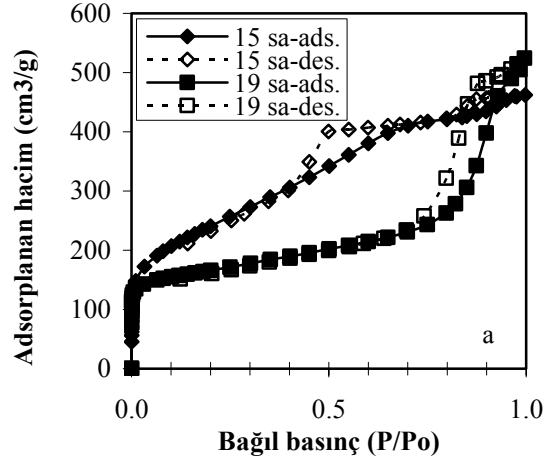
Bağıl basınç ( $P/P_0$ ) 0.01'den küçük olduğunda, izotermden okunan mikrogözenek hacmi  $148 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 0.01-0.2 arasında adsorplanan hacimdeki artış ise  $84 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dir. XRD'de amorf gözükene ve TGA'da da henüz zeolit yapısının oluşmadığı tespit edilen bu saatte, örnekte bulunan mikrogözenekler büyük olasılıkla zeolit yapısında değildir. Adsorpsiyon izotermine bağıl basıncın 0.68–0.72 olduğu aralıkta adımli olması ve adsorpsiyonun bağıl basıncın 0.2'yi aşmasından sonra da devam etmesi mezogözenekliliğin göstergesidir. Söz konusu adımın yüksek bağıl basınçlarda görülmesi ve dik olmaması mezogözeneklerin etkin çaplarının geniş bir aralıkta değiştiğini ve büyük oldu-



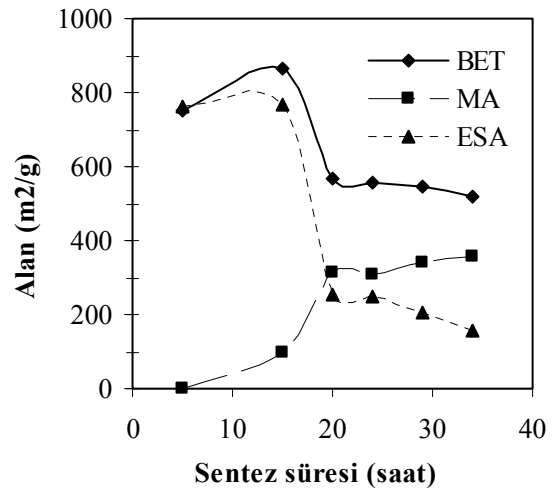
ğunu düşündürmektedir. Ayrıca desorpsiyon izoterminde biri 0.4–0.6 diğeri 0.82–0.92 bağıl basınçları arasında olmak üzere mezogözenekler ve tanecikler arasında kalan boşluklarla ilgili olabilecek 2 tane histerezis olayına rastlanmıştır. Taneciklerin boyutları nanometre mertebelerinde olduğu için örnekteki dış yüzey alanının da büyük olması beklenmektedir. Kristal yapı oluşumunun başlamasıyla (19 saat) ve sentezin ilerlemesiyle, izotermler, örneklerin mezogözenekliliğinin gitgide azaldığını (Şekil 6(a) ve 6(b)), son örnekte mezogözeneklerin neredeyse kalmadığını göstermektedir. Mikrogözenek hacmi ise 19 saatte biraz düşmüş, fakat daha sonra örneklerin kristaliniteleri artmaya devam ettiği için (29, 34 saat) artmıştır. Örneklere ait 3 izotermde (19, 29, 34 saat) yüksek bağıl basınçlarda histerezis olduğu görülmüştür. 19 ve 29 saatteki histerezisler H1 tipindeki histerezise benzemektedir. H1 tip histerezis, düzgün silindirik gözeneklere sahip malzemelerde görülebilmekte ya da küre şeklindeki tanelerin agregasyonu sonucu oluşabilmektedir (Lu, 2004). 29 saatteki 1. sebepten kaynaklanırken, 19 saatteki, büyük ihtimalle, 2. sebepten dolayı görülmektedir, çünkü 19 saatte düzgün kristal yapının tam olarak oluşmadığı bilinmektedir. 34 saat örneğinde görülen histerezisin kaynağının örneğin tane boyutu olduğu söylenmekte ve tane boyutu 200-300 nm arasında iken bu tip histerezislerin oluşabileceği belirtilmektedir (Lu, 2004). 34 saat örneğinin tane boyutu dağılımının 46–200 nm arasında değiştiği bilinmektedir. 29 saat izotermde, diğerlerinden farklı olarak, bağıl basıncın 0.2 olduğu değerden hemen sonra çok küçük bir adım görülmüştür. Bunun sebebinin kristaller arasındaki mezogözeneklerde meydana gelen kondenzasyon olabileceği bildirilmektedir (Lu, 2004).

BET yüzey alanının, t-plot yöntemi ile hesaplanan mikrogözenek (MA) ve dış yüzey (ESA) alanlarının zamanla değişimi de incelenmiş, sonuçlar Şekil 7’de verilmiştir. Grafiğe göre, sıçrama noktasında, tanelerin aglomerasyonu sonucunda, dış yüzey alanında (g örnek başına) büyük bir düşüş olmuştur. 19 ile 24 saat arasında değerlerin neredeyse sabit kaldığı dikkati

çekmektedir. Bu saatten sonra, kristalinitenin %100’e ulaştığı zamana kadar düşüş devam etmiştir.



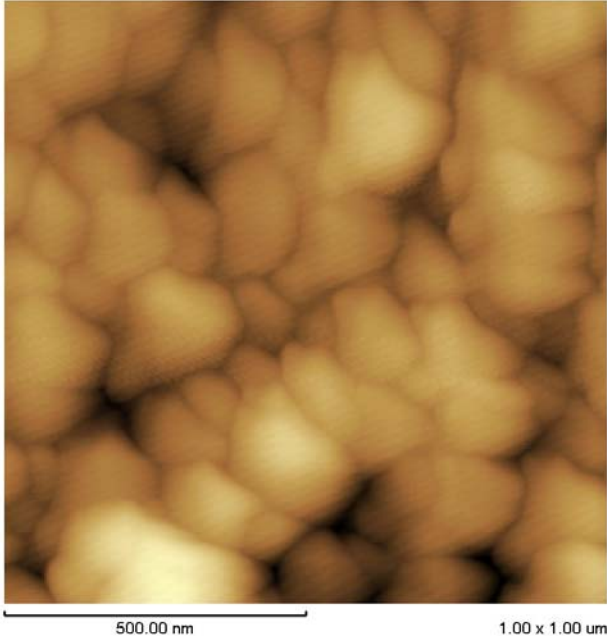
Şekil 6. (a)15, 19 saat, (b)29, 34 saat  $N_2$  adsorpsiyonu izotermelerinin zamanla değişimi



Şekil 7. Örneklerin alanlarının zamanla değişimi

### Atomik kuvvet mikroskopisi

% 100 kristal olan 34 saat örneğinin AFM görüntüsü Şekil 8’de verilmiştir.

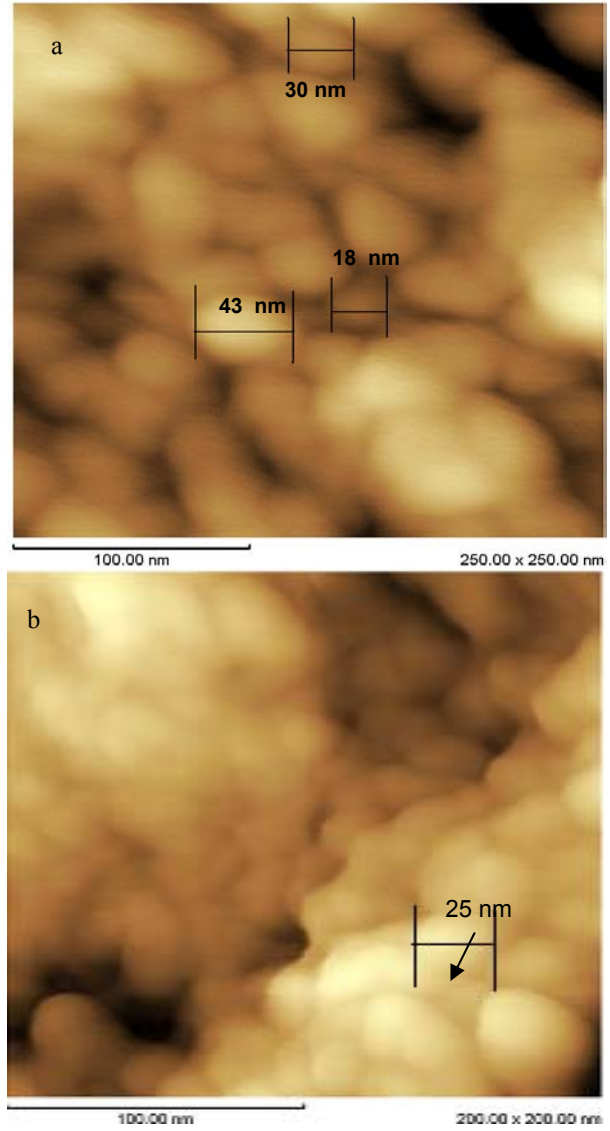


Şekil 8. 34 saat örneğinin AFM görüntüsü  
(1 x 1 µm)

Fotoğrafta, çok farklı boyutta taneler olduğu görülmektedir. Söz konusu örnek geniş bir tane dağılımına sahip olduğu için değişik boyutta taneler görmek şaşırtıcı değildir. Şekil 8’de görülen büyük tanelerin birkaç küçük tanenin birleşmesinden oluşmuş gibi görünmeleri, büyümenin tanelerin birleşmesi ile gerçekleştiğini desteklemektedir.

Sıçramadan sonra DLS’de görülmeyen 20 nm’lik popülasyonun varlığının detaylı araştırılması için de ölçümler yapılmıştır. Bunun için, sıçrama öncesine (18 saat) ve sonrasına (22 saat) ait örnekler 20 nm’lik taneleri çöktürecek koşullarda santrifüjlenmiş ve görüntülenmiştir (Şekil 9).

Sıçrama öncesinde alınan görüntüde, örneği oluşturan farklı boyutlardaki tanelerin yanında 20 nm’lik taneler de kolaylıkla seçilmiştir (Şekil 9a). Değişik boyuttaki taneler resimde işaretlenmiştir. Sıçramadan sonraki dağılıma bakıldığında ise 20 nm’lik tanelerin hala görüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 9b).



Şekil 9. Sıçrama (a) öncesi ve (b) sonrası AFM görüntüleri

### Sonuçlar

Bu çalışmada tane boyutu analizlerinde, sentez boyunca üç farklı tane popülasyonuna rastlanmıştır. Bunlardan ilki sentezin başında görülen ve sıcaklığın artırılmasıyla hemen kaybolan ~ 2–3 nm’lik popülasyon, ikincisi birinci popülasyonun kaybolmasıyla birlikte ortaya çıkan daha büyük tanelerin (20 nm) oluşturduğu popülasyon, üçüncüsü de ikinci popülasyonun kaybolduğu anda ortaya çıkan ve büyüyen tanelerin oluşturduğu popülasyondur. Sıçrama noktasından önce, her ne kadar FTIR analizlerinde çok zayıf da olsa kristalinite belirtileri görülse de, taneler XRD amorfudur. TGA sonuçları ise kesin

olarak tanelerin kristal yapısının sıçrama noktasından sonra oluşmaya başladığını ve boyut büyümesinin olmadığı dönemde ikinci popülasyona ait taneciklerin yapılarının sürekli değişime uğradığını göstermiştir.

AFM fotoğraflarından, DLS analizlerinden ve sıçrama noktasındaki ani zeta potansiyeli düşüşünden, ikinci popülasyonun sıçrama noktasında aglomerasyona uğradığı anlaşılmıştır. İlk kristal yapı işaretlerinin görüldüğü bu nokta “çekirdeklenme” noktasıdır. Bu noktadan itibaren hem taneler lineer hızla büyümeye başlamış hem de kristaliniteleri artmıştır. Sıçrama noktasından sonra devam eden zeta potansiyeli düşüşleri ve pH artışları, tanelerin aglomerasyonunun sürdüğünü ve tane büyümesinin, esas olarak, DLS analizlerinden kaybolan fakat AFM fotoğraflarında görülen 2. popülasyonun büyüyen tanelere eklenmesi yoluyla gerçekleştiğini göstermiştir. Büyümenin, silika konsantrasyonunun azalmış ve pH'nın artmış olması sonucunda, ortamdaki eklenebilecek taneciklerin tükenmesi sonucu duruyor olduğu düşünülmektedir. Tane büyümesinin durmasından sonra kristalinitenin artmaya devam ediyor olmasından, tanecik eklenmesinin yanı sıra, çözeltiden monomer eklenmesi mekanizmasının da gerçekleştiği anlaşılmıştır.

## Kaynaklar

Ardal, D.Y., (1994). H-ZSM-5 katalizörlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Davis, T.M., Drews, T.O., Ramanan, H., He, C., Dong, J., Schabegger, H., Katsoulakis, M.A., Kokkoli, E., McCormick, A.V., Lee Penn, R. ve Tsapatsis, M., (2006). Mechanistic principles of nanoparticle evolution to zeolite crystals, *Nature of Materials*, 1-9.

De Moor, P.-P. E. A., Beelen, T.P.M., Komanschek, B.U., Diat, O. ve van Santen R. A., (1997). Imaging the assembly process of the organic-mediated synthesis of a zeolite *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 11077.

Kirschhock, C.E.A., Ravishankar, R., Verspeurt, F., Grobet, P.J., Jacobs, P.A., ve Martens, J.A., (1999a). Identification of precursor in the formation of MFI zeolite in the TPAOH-TEOS-H<sub>2</sub>O

system, *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 4965.

Kirschhock, C.E.A., Ravishankar, R., Jacobs, P.A. ve Martens, J.A., (1999b). Aggregation mechanism of nanoslabs with zeolite MFI-type structure, *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 11021.

Knight C.T.G., Kinrade, S.D., 2002. Comment on “Identification of precursor species in the formation of MFI zeolite in the TPAOH-TEOS-H<sub>2</sub>O system”, *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 3329-3332.

Kragten D.D., Fedeyko J.M., Sawant K.R., Rimer J.D, Vlachos D.G, Lobo R.F, ve Tsapatsis M., (2003). Structure of the silica phase extracted from silica/(TPA)OH solutions containing nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 10006.

Landau, M.V., Tavor D., Regev, O., Kaliya, M. L., Herskowitz, M., Valtchev, V. ve Mintova, S., (1999). Colloidal nanocrystals of zeolite  $\beta$  stabilized in alumina matrix, *Chemistry of Materials*, **11**, 2030.

Li, Q., Creaser, D., Mihailova, B. ve Sterte, J., (2000). The nucleation period for crystallization of colloidal TPA-silicalite-1 with varying silica source, *Microporous and Mesoporous Materials*, **40**, 53.

Li, Q., Mihailova, B., Creaser, D., Sterte, J., (2001). Aging effects on the nucleation and crystallization kinetics of colloidal TPA-silicalite-1, *Microporous and Mesoporous Materials*, **43**, 51-59.

Lu, G.Q., (2004). Nanoporous Materials: Science and Engineering, Imperial College Press, London, GBR.

Nikolakis, V., Kokkoli, E., Tirrell, M., Tsapatsis, M. ve Vlachos, D.G., (2000). Zeolite growth by addition of subcolloidal particles: modeling and experimental validation, *Chemistry of Materials*, **12**, 845.

Persson, A.E., Schoeman, B.J., Sterte, J. ve Otterstedt, J. E., (1994). The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicate-1, *Zeolites*, **14**, 557.

Persson, A.E., Schoeman, B.J., Sterte, J. ve Otterstedt, J. E., (1995). Synthesis of stable suspensions of discrete colloidal zeolite (NA,TPA) ZSM-5 crystals, *Zeolites*, **15**, 611.

Schoeman, B.J., Sterte, J. ve Otterstedt, J. E., (1994a). The synthesis of colloidal zeolite hydroxysodalite sols by homogeneous nucleation. *Zeolites*, **14**, 3, 208.

Schoeman, B.J., Sterte, J. ve Otterstedt, J. E., (1994b). Colloidal zeolite suspensions. *Zeolites*, **14**, 2, 110.

- Schoeman, B.J., (1997). A spectroscopic study of the initial stage in the crystallization of TPA-silicalite-1 from clear solutions, Progress in Zeolite and Microporous Materials, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **105**, 647.
- Schoeman, B.J., (1998). Analysis of the nucleation and growth of TPA-silicalite-1 at elevated temperatures with the emphasis on colloidal stability, *Microporous and Mesoporous Materials*, **22**, 9.
- Yang, S., Navrotsky, A., Wesolowski, D.J. ve Pople, J.A., (2004). Study on synthesis of TPA-silicalite-1 from initially clear solutions of various base concentrations by in situ calorimetry, potentiometry and SAXS, *Chemistry of Materials*, **16**, 210.