

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**POLİETİLENİMİN YÜKLÜ MEZOGÖZENEKLİ SİLİKA MALZEMELERİN CO₂
ADSORPSİYON PERFORMANSININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA ŞENER

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. ADİFE ŞEYDA YARGIÇ

BİLECİK, 2022

10512394

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**POLİETİLENİMİN YÜKLÜ MEZOGÖZENEKLİ SİLİKA MALZEMELERİN CO₂
ADSORPSİYON PERFORMANSININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA ŞENER

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. ADİFE ŞEYDA YARGIÇ

BİLECİK, 2022

10512394

BEYAN

“Polietilenimin Yüklü Mezogözenekli Silika Malzemelerin CO₂ Adsorpsiyon Performansının Araştırılması” adlı yüksek lisans tezimin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	x	DESTEK ALINMAMIŞTIR	
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum;			
Destek Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)	x	2021-01. BŞEÜ.01-06	
2- TÜBİTAK			
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:		/.....	

Mustafa ŞENER

Tarih

.....

İmza

.....

ÖNSÖZ

Lisans eğitimimden bugüne kadar zamanını, desteğini, ilgisini esirgemeyen ve daima yanımda olan, kendisini örnek aldığım, saygıdeğer danışmam hocam Doç. Dr. Adife Şeyda YARGIÇ'a,

Lisans eğitimimden bugüne kadar, her konuda desteğini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan değerli hocam Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY'a,

Tez çalışmam boyunca, her konuda desteğini esirgemeyen ve çok değerli fikirleri ile yön gösteren değerli hocam Doç. Dr. R. Zerrin YARBAY'a,

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde, 2021-01.BŞEÜ.01-06 numaralı proje ile maddi destek sağlayan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne,

Lisans eğitimimde yollarımızın kesiştiği ve halen devam eden, her zaman bir yolunu bulup yanımda olan çok değerli ablam, Kimya Yüksek Mühendisi Nehir ÇABUK KADINCI'ya,

Lisans eğitimimde yollarımızın kesiştiği ve şimdi aynı iş yerinde, aynı pozisyonda mesleğimi icra etmekten gurur duyduğum çok değerli abim, Kimya ve Makine Mühendisi İlker ÖZER'e,

Yüksek Lisans eğitimimde tanışma imkanı bulduğum, pozitif enerjisi ile beni yükselten, her zaman yanımda olan çok değerli arkadaşım Aydan TATMAN'a,

Çalışmam boyunca destek veren, bugünlere kadar gelmemi sağlayan, hayatımın en değerlileri ve vazgeçilmezleri, dedem Mustafa ŞENER, babaannem Gülseren ŞENER, annem Fatma ŞENER, babam Ali Hikmet ŞENER ve sevgili bir tanecik canım kardeşim Kaan ŞENER'e,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa ŞENER

2022

ÖZET

POLİETİLENİMİN YÜKLÜ MEZOGÖZENEKLİ SİLİKA MALZEMELERİN CO₂ ADSORPSİYON PERFORMANSININ ARAŞTIRILMASI

Proje kapsamında, gaz fazı sistemlerdeki CO₂ adsorplama kapasitesinin yüksek olduğu bilinen amin grubu emdirilmiş silika malzemelerin sentezi gerçekleştirilmektedir. Silika destek malzemesi türü (MCM-48 veya MSN), destek malzemesinin kalsine edilme durumu, kalsine numunelere yüzey aktif madde ilavesi ve amin grubu yükleme oranının (ağırlıkça %50 ve %70) adsorbanların yapısı üzerindeki etkisi incelenmektedir. Amin yapısı emdirilmiş silika malzemelerin karakterizasyonu için x-ışını kırınım, azot ve karbondioksit sorpsiyonu, FT-IR spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Analizi gerçekleştirilen numuneler göz önünde bulundurulduğunda, amin grubunun ilave edilmesi ile destek malzemesindeki gözeneklere polietileniminin nüfuz etmesi sonucu kristal yapının korunmasına rağmen karakteristik düzlem piki şiddetlerinde azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, destek malzemeleri üzerine polietilenimin katkılanması sonucu gözeneklerin tıkanmasına bağlı olarak yüzey alanında düşme gözlenmiştir. Morfolojik yapının incelendiği taramalı elektron mikroskopisi görüntülerinde de MSN-esaslı silika destek malzemelerin karakteristik olarak çubuk benzeri yapıya sahip olduğu, MCM-48 esaslı malzemelerin ise küresel yapıda olduğu ve amin yüklenmesi ile yüzeyin PEI tarafından kaplandığı belirlenmiştir. Adsorbanların gaz kirletici olarak CO₂ tutma yetenekleri incelendiğinde, PEI yüklenmemiş destek malzemelerin düşük kapasiteye sahip olduğu (*UC-MCM-48*: 0,48 mmol/g, *MCM-48*: 0,36 mmol/g, *UC-MSN*: 0,26 mmol/g, *C-MSN*: 0,50 mmol/g), amin grubunun yapıya ilavesi sonrasında optimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri *UC-MCM-48-50PEI* ve *UC-MSN-50PEI* için sırasıyla 2,26 mmol/g ve 3,31 mmol/g olmak üzere elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: CO₂ adsorpsiyonu, MCM-48, MSN, Polietilenimin.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF CO₂ ADSORPTION PERFORMANCE OF POLYETHYLENEIMINE CHARGED MESOPOROUS SILICA MATERIALS

Within the scope of the project, the synthesis of amine group impregnated silica materials, which are known to have high CO₂ adsorption capacity in gas phase systems, is carried out. The effect of silica support material type (MCM-48 or MSN), calcination state of the support material, surfactant addition to calcined samples and amine group loading ratio (50% and 70% by weight) on the structure of adsorbents are investigated. For the characterization of amine impregnated silica materials, methods such as x-ray diffraction, nitrogen and carbon dioxide sorption, FT-IR spectroscopy, scanning electron microscopy are used. Considering the analyzed samples, it was determined that, despite the preservation of the crystalline structure, a decrease in characteristic plane peak intensities occurred as a result of the penetration of polyethyleneimine into the pores in the support material with the addition of the amine group. However, a decrease in the surface area was observed due to the clogging of the pores as a result of doping polyethyleneimine on the support materials. In scanning electron microscope images in which the morphological structure was examined, it was determined that MSN-based silica support materials had a characteristic rod-like structure, while MCM-48-based materials were spherical in shape and the surface was covered by PEI with amine loading. When the CO₂ holding ability of adsorbents as a gaseous pollutant was examined, it was found that the PEI-loaded support materials had low capacity (*UC-MCM-48*: 0.48 mmol/g, *MCM-48*: 0.36 mmol/g, *UC-MSN*: 0.26 mmol/g, *C-MSN*: 0.50 mmol/g), after the addition of the amine group to the structure, maximum adsorption capacity values for *UC-MCM-48-50PEI* and *UC-MSN-50PEI* were obtained as 2.26 mmol/g and 3.31 mmol/g, respectively.

Keywords: CO₂ adsorption, MCM-48, MSN, Polyethyleneimine.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KARBONDİOKSİT YAKALAMA VE DEPOLAMA	10
2.1. Karbondioksit Ayırma Teknolojileri.....	12
2.1.1. Absorpsiyon.....	13
2.1.2. Adsorpsiyon.....	13
2.1.3. Membran Ayırma	14
2.1.4. Kriyojenik Ayırma.....	14
2.1.5. Hidrat Bazlı Ayırma	14
2.1.6. Kalsiyum Döngü Teknolojisi.....	15
2.2. Karbondioksit Depolama	17
3. GÖZENEKLİ MALZEMELER.....	18
3.1. Mikrogözenekli Malzemeler	19
3.2. Makrogözenekli Malzemeler	20
3.3. Mezogözenekli Malzemeler.....	20
3.3.1. Sol- jel Yöntemi.....	22
3.3.2. Şablon Destek Yöntemi	22
3.3.3. Mikrodalga Yöntemi.....	24
3.3.4. Kimyasal Aşındırma Yöntemi	25
3.4. Mezogözenekli Malzemelerin Karakterizasyonu	36
3.4.1. X-Işını Toz Kırınımı (XRD)	38
3.4.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR).....	38
3.4.3. Azot Adsorpsiyon / Desorpsiyon.....	38
3.4.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	39
3.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	39
3.4.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	39

3.4.7. Termogravimetrik Analiz (TG)	39
4. MCM-48	41
4.1. MCM-48 Karakterizasyonu	42
4.1.1. XRD Analiz.....	42
4.1.2. FTIR Analiz.....	43
4.1.3. SEM Analiz.....	43
4.1.4. TEM Analiz	44
5. MSN.....	45
5.1. MSN Karakterizasyonu	46
5.1.1. XRD Analiz.....	46
5.1.2. FTIR Analiz.....	46
5.1.3. SEM Analiz.....	47
5.1.4. TEM Analiz	48
6. AMİN-YÜKLENMİŞ SİLİKA MALZEMELER İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR.....	49
7. MATERYAL VE METOTLAR.....	58
7.1. MCM-48 Sentezi	58
7.2. MSN Sentezi	60
8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	62
8.1. SEM Analizi	62
8.2. XRD Analizi	64
8.3. Yapısal Analiz	70
8.4. FT-IR Spektrumları	80
8.5. CO ₂ Adsorpsiyonu	84
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	88
KAYNAKÇA	89

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Mezogözeqli Malzemelerin Sentez Mekanizması ve Malzeme Türü	32
Tablo 3.2. Farklı Yapıdaki Mezogözeqli Malzemeler ve Yapıları	33
Tablo 3.3. Mezogözeqli Malzemelerin Karakterizasyon Teknikleri ve Değerlendirme Parametresi	37
Tablo 8.1. Destek Malzemelerin Ve PEI-Yüklü Adsorbanların Yapısal Özellikleri	79



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Küresel ısınma ve iklim değişikliği	1
Şekil 1.2. İklim Değişikliğinin Sosyal ve Ekonomik Etkileri.....	3
Şekil 1.3. Ev Ve İşyerlerinden Salınan Karbondioksit Karbondioksit	4
Şekil 1.4. Sektöre ve Kişi Başına Göre Toplam Yıllık Fosil CO ₂ Emisyonları.....	4
Şekil 1.5. 1970-2020 Yılları Arasında En Çok CO ₂ Emisyonu Yayan Ülkeler.....	5
Şekil 1.6. Türkiye’deki Sektör Bazlı Sera Gazı Emisyonu.....	6
Şekil 1.7. Fosil Yakıtların Yanmasından Kaynaklanan Küresel Isınma ve İklim Değişikliğinin Evrimi.....	7
Şekil 2.1. Karbon Yakalama Teknolojileri	10
Şekil 2.2. Karbondioksit Ayırma Teknolojileri	12
Şekil 2.3. Sektörlere Göre Küresel CO ₂ Emisyonu	16
Şekil 2.4. Ülkelere Göre CO ₂ Emisyonu	16
Şekil 3.1. Gözenekli Malzemeler	18
Şekil 3.2. Gözenekli Malzemelerin Türleri.....	19
Şekil 3.3. Mezogözenekli M41S Malzemelerin Yapıları.....	20
Şekil 3.4. Gözenekli Malzemeler İçin İç Şablon Yöntemi	23
Şekil.3.5. Dış Şablonlama Yöntemi	23
Şekil 3.6. SBA-15’in LCTA Tekniği İle Sentezi	24
Şekil 3.7. Kimyasal Aşındırma Yöntemi	26
Şekil 3.8. Mezogözenekli Malzemelerin Kimyasal Sınıflandırması.....	27
Şekil 3.9. Mezogözenekli Malzemelerin Keşiflerinin Zaman Skalası.....	28
Şekil 3.10. Mezogözenekli Malzemelerin Çeşitli Biyomedikal Alanlarda Uygulanması	29
Şekil 3.11. Mezogözenekli Malzeme Sentezine Uygulanan Ana Yaklaşımlar.....	31

Şekil 3.12. Gözenekli Malzemelerin Adsorpsiyon İzotermi.....	34
Şekil 3.13. Gözenekli Malzemelerin Histerizis Döngüleri	35
Şekil 4.1. MCM-48 Kalsinasyon Önce ve Sonra XRD Analizi	42
Şekil 4.2. MCM-48 Kalsinasyon Önce ve Sonrası FTIR Analizi	43
Şekil 4.3. MCM-48 SEM Analiz	44
Şekil 4.4. MCM-48 numunelerinin TEM görüntüleri	44
Şekil 5.1. MSN XRD Analizi.....	46
Şekil 5.2. MSN FTIR Analizi	47
Şekil 5.3. MSN SEM Analizi.....	47
Şekil 5.4. MSN TEM Analizi.....	48
Şekil 7.1. MCM-48 Sentez işlemi.....	58
Şekil 7.2. MCM-48 Yıkama ve Kalsinasyon İşlemi	59
Şekil 7.3. MSN Sentezi	60
Şekil 7.4. MSN Yıkama ve Kalsinasyon İşlemi.....	60
Şekil 8.1. MSN Destekli Adsorbanların 10.00 ve 20.00 kx Büyütmede SEM Görüntüleri	63
Şekil 8.2. MCM-48 Destekli Adsorbanların 10.00 kX Büyütmede SEM Görüntüleri	64
Şekil 8.3. UC-MSN Destekli Adsorbanların X-Işını Kırınım Desenleri	66
Şekil 8.4. C-MSN Destekli Adsorbanların X-Işını Kırınım Desenleri	67
Şekil 8.5. UC-MCM-48 Destekli Adsorbanların X-Işını Kırınım Desenleri	68
Şekil 8.6. C-MCM-48 Destekli Adsorbanların X-Işını Kırınım Desenleri	69
Şekil 8.7. CY50-MCM-48 ve CY50-MSN Adsorbanların X-Işını Kırınım Desenleri	70
Şekil 8.8. UC-MCM-48 Destekli Adsorbanların Azot Sorpsiyon İzotermi.....	72
Şekil 8.9. C-MCM-48 Destekli Adsorbanların Azot Sorpsiyon İzotermi.....	73
Şekil 8.10. UC-MSN Destekli Adsorbanların Azot Sorpsiyon İzotermi.....	74
Şekil 8.11. C-MSN Destekli Adsorbanların Azot Sorpsiyon İzotermi	75
Şekil 8.12. UC-MCM-48 Destekli Sorbentlerin Gözenek Dağılım Grafikleri.....	76

Şekil 8.13. <i>C-MCM-48</i> Destekli Sorbentlerin Gözenek Dağılım Grafikleri.....	77
Şekil 8.14. <i>UC-MSN</i> Destekli Sorbentlerin Gözenek Dağılım Grafikleri	78
Şekil 8.15. <i>C-MSN</i> Destekli Sorbentlerin Gözenek Dağılım Grafikleri	79
Şekil 8.16. Polietileniminin FT-IR Spektrumu.....	83
Şekil 8.17. a) <i>UC-MCM-48</i> ve b) <i>C-MCM-48</i> Esaslı Adsorbanların FT-IR Spektrumları.....	84
Şekil 8.18. a) <i>UC-MSN</i> ve b) <i>C-MSN</i> Esaslı Adsorbanların FT-IR Spektrumları	85
Şekil 8.19. <i>CY50-MCM-48</i> ve <i>CY50-MSN</i> Adsorbanlarının FT-IR Spektrumları.....	86
Şekil 8.20. a) <i>UC-MCM-48</i> ve b) <i>C-MCM-48</i> Destekli Malzemelerin 75°C'deki CO ₂ Adsorpsiyon İzotermi.....	87
Şekil 8.21. a) <i>UC-MSN</i> ve b) <i>C-MSN</i> Destekli Malzemelerin 75°C'deki CO ₂ Adsorpsiyon İzotermi	88
Şekil 8.22. <i>CY50-MSN</i> ve <i>CY50-MCM-48</i> Adsorbanlarının 75 °C'deki CO ₂ Adsorpsiyon İzotermi	89
Şekil 8.23. <i>UC-MSN-50PEI</i> ve <i>UC-MCM-48-50PEI</i> Adsorbanlarının 100 °C'deki CO ₂ Adsorpsiyon İzotermi.....	89

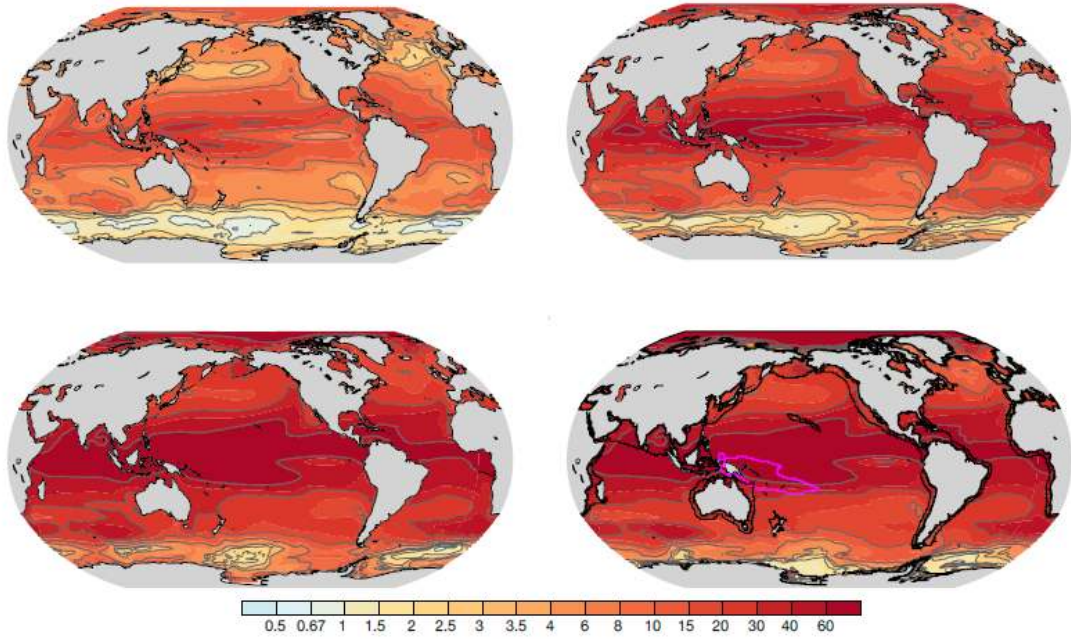
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

CFC	: Kloroflorokarbon
GHG	: Green House Gases (Sera gazı)
IPPC	: International Plant Protection Convention (Uluslararası Bitki Koruma Sözleşmesi)
CO₂	: Karbondioksit
CH₄	: Metan
N₂O	: Azot Protoksit
CCS	: Carbon Capture and Storage (Karbon Yakalama ve Depolama)
IEA	: International Energy Agency (Uluslararası Enerji Ajansı)
PEI	: Polietilenimin
TEPA	: Tetraetilenpentamin
DEA	: Dietanolamin
MEA	: Monoetilenamine
BZA	: Benzilamin
AEEA	: Aminoetiletanolamin
PEHA	: Polietilenhekzamin
APTES	: 3-aminopropiltrietoksisilan
RHA	: Rice Husk Ash (Pirinç Kabuğu Külü)
PSA	: Pessure Swing Adsorption (Basınç Salınımlı Adsorpsiyon)
TSA	: Temperature Swing Adsorption (Sıcaklık Salınımlı Adsorpsiyon)
ESA	: Electric Swing Adsorption (Elektrik Salınımlı Adsorpsiyon)
VSA	: Vacuum Swing Adsorption (Vakum Salınımlı Adsorpsiyon)

IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
Å	: Angstrom
MOF	: Metal Organic Framework (Metal Organik Çerçeve)
PAF	: Porous Aromatic Framework (Gözenekli Aromatik Çerçeve)
PMO	: Periodic Mesoporous Organosilica (Periyodik Mezogözenekli Organosilika)
COF	: Covalent Organic Framework (Kovalent Organik Çerçeve)
MCM	: Mobil Composition of Matter (Mezogözenekli Silika Malzeme)
MSN	: Mesoporous Silica Nanoparticles (Mezogözenekli Silika Nanoparçacıkları)
SBA	: Santa Barbara Amorphous
HMS	: Hollow Mesoporous Silica
LCTA	: Liquid Crystal Template Approach (Sıvı Kristal Şablon Yaklaşımı)
CTAB	: Cetyl Trimethyl Amonium Bromide (Setil Trimetil Amonyum Bromür)
TEOS	: Tetraetil Ortosilikat
XRD	: X-Işını Toz Kırınımı
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
TG	: Termogravimetrik Analiz
HTS	: Hidrotermal Sentez Metodu
SBET	: BET Özgül Yüzey Alanı
V_{toplam}	: Toplam Gözenek Hacmi

1.GİRİŞ

Canlılar, yıllardır belli periyotlar ile artarak devam etmekte olan küresel ısınma ve buna bağlı olarak iklim değişikliği ile karşı karşıya kalmıştır. Bununla birlikte, enerji üretimine hakim olan fosil yakıtlar ve bu yakıtların kullanılmasından kaynaklanan emisyonlar artış göstermektedir. Buna bağlı olarak, buzulların erimesi, deniz seviyesinin yükselmesi, sel olayları, hava koşullarının değişimi, bitki ve hayvan tür çeşitliliğinin azalması, ormansızlaşma, gıda ve su temini üzerindeki olumsuz etkiler ortaya çıkan olumsuz sonuçlar arasında yer almaktadır (ZEP, 201: 8).



Şekil 1.1. Küresel ısınma ve iklim değişikliği

Kaynak: (Frölicher, vd., 2018: 362)

Küresel ısınma, su buharı, metan, ozon, karbondioksit, kloroflorokarbonlar (CFC'ler) ve azot oksit gibi sera gazlarının (Green House Gases, GHG'ler) konsantrasyonundaki artış nedeniyle “dünyanın yüzey ortalama sıcaklığındaki artış” olarak tanımlanmaktadır (Al-Ghussain, 2019: 13). İklim Bilimcileri, dünyanın şu anda atmosferdeki artan sera gazı seviyelerinin neden olduğu hızlı bir ısınma dönemiyle karşı karşıya olduğuna inanmaktadır (Sodangi vd., 2011: 22).

Küresel ısınma, özellikle fosil yakıtların (kömür, petrol ve gaz) yakılması ve büyük ölçekli ormansızlaşma gibi insan faaliyetlerinin iklim üzerindeki etkisine atıfta bulunmaktadır. Bu faaliyetler sanayi devriminden bu yana muazzam bir şekilde artmış olup halen devam

etmektedir. Bahsedilen faaliyetler önemli miktarlarda metan, azot oksit ve kloroflorokarbonlar ile birlikte her yıl yaklaşık 7 milyar ton karbonun karbondioksit olarak atmosfere salınmasına yol açmaktadır. Bu gazlar sera gazları olarak bilinmektedir (Houghton, 2005: 1343).

Küresel ısınmanın etkileri arasında dünya çapında şiddetli hava olayları, büyük sel ve şiddetli kuraklıklar yer almaktadır. Etkilerin örnekleri Çin ve Hindistan'da bol miktarda bulunmaktadır. Örneğin Himalayalar'daki Tibet Platosu'ndaki buzullar erimekte ve 20-30 yıl içinde yok olacakları tahmin edilmektedir. Çin'in Baishui bölgesi tarafında yer alan, Antarktika ve Grönland'dan sonra en büyük üçüncü dev buzulların ise 1950-2050 yılları arasında %25 oranında küçüldüğü belirlenmiştir. Ayrıca bir Hint buzulunun uzunluğunun son on yılda yarı yarıya küçüldüğü bildirilmiştir (Diener ve Frank, 2010: 21).

Uluslararası Bitki Koruma Sözleşmesi (International Plant Protection Convention IPPC, 2007), iklim değişikliğini, ortalama veya özelliklerinin değişkenliğindeki değişikliklerle tanımlanabilen ve genellikle on yıllar veya daha uzun bir süre boyunca devam eden iklim durumundaki bir değişiklik olarak tanımlamaktadır (Akpodiogaga ve Odjugo 2010: 47). İklim değişikliğine biyotik süreçler, Dünya tarafından alınan güneş radyasyonundaki değişiklikler, levha tektoniği ve volkanik patlamalar gibi faktörler neden olmaktadır. Belirli insan faaliyetleri, genellikle küresel ısınma olarak adlandırılan iklim değişikliğinin başlıca nedenleri olarak tanımlanmıştır (Bhattacharya, 2019: 1).

İklim değişikliğinin biyolojik ve insan sistemlerini farklı şekillerde etkileyen birçok unsuru vardır. Bu etkilerinin önemli ölçüde mekansal heterojenliği geniş çapta incelenmiştir; *i*) küresel ortalama sıcaklık artışları, kara ve deniz arasındaki ve yüksek enlemler ile alçak bölgeler arasındaki sıcaklık artışındaki önemli farkları maskeleymektedir, *ii*) yağış artışları yüksek enlemlerde çok olasıyken, tropik ve subtropikal kara bölgelerinin çoğunda yağışta düşüş olmaktadır (Thornton vd., 2014: 3313).



Şekil 1.2. İklim değişikliğinin sosyal ve ekonomik etkileri

Kaynak: (Ighedosa, 2020:175).

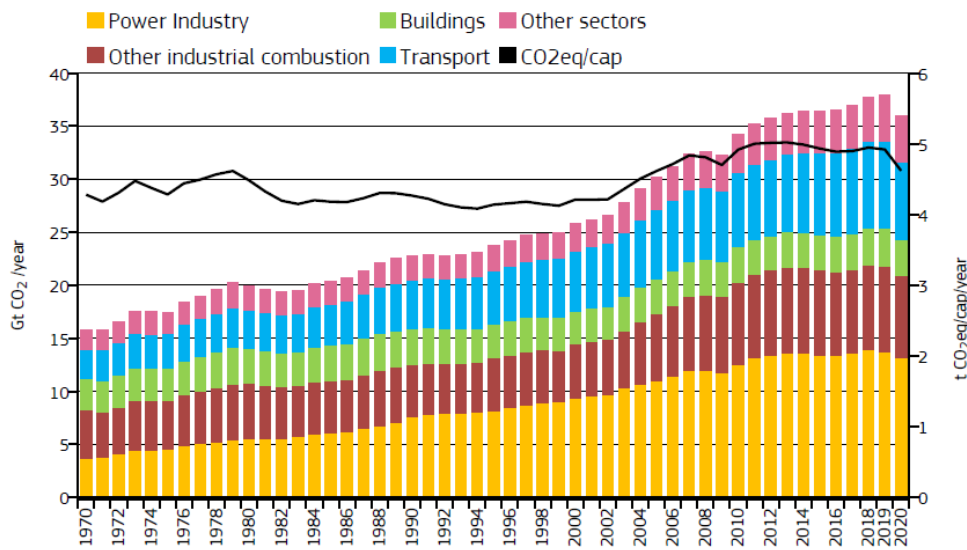
Karbondioksit, kovalent bağlı bir karbon ve iki oksijen atomundan oluşan moleküle sahip, normal koşullar altında gaz halinde bulunan bir bileşiktir. Karbondioksit, Dünya atmosferinde doğal olarak bulunan renksiz, tatsız, kokusuz bir gazdır. Tüm canlı organizmalar tarafından üretilir ve insanlarda solunan hava ile vücuttan atılır. Karbondioksit, insanlar, hayvanlar, bitkiler ve mikroplar gibi canlı organizmalar tarafından doğal olarak üretilir. Katı, gaz veya sıvı (basınç altında tutulduğunda) olarak üretilebilir ve kullanılabilir. Kuru buz olarak da bilinen katı karbondioksit, eşyaları serin tutmak için ve ayrıca sis makinelerinde kullanılır. Karbondioksit gazlı içeceklerde kabarcık oluşturmak için, soğutucu, koruyucu olarak ve yangın söndürücülerde kullanılmaktadır (ZEP, 2011: 8).

Karbondioksit dünyaya yayılan en önemli sera gazıdır. Doğal karbondioksit kaynakları arasında kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil yakıtlar yer almakta ve bu fosil yakıtları yakan fabrikalar veya elektrik santrallerinden kaynaklanan emisyonlardan doğaya karbondioksit salınımı gerçekleşmektedir. Karbondioksit seviyesini arttırabilecek diğer kaynaklar arasında orman yangınları, yanardağlar, motorlu taşıtlar ve evlerde ısınmak için petrol ve gazın yakılması yer almaktadır (Niehasus ve Williams, 1979: 3123).



Şekil 1.3. Ev ve işyerlerinden salınan karbondioksit
Kaynak: (GEA, 2022.)

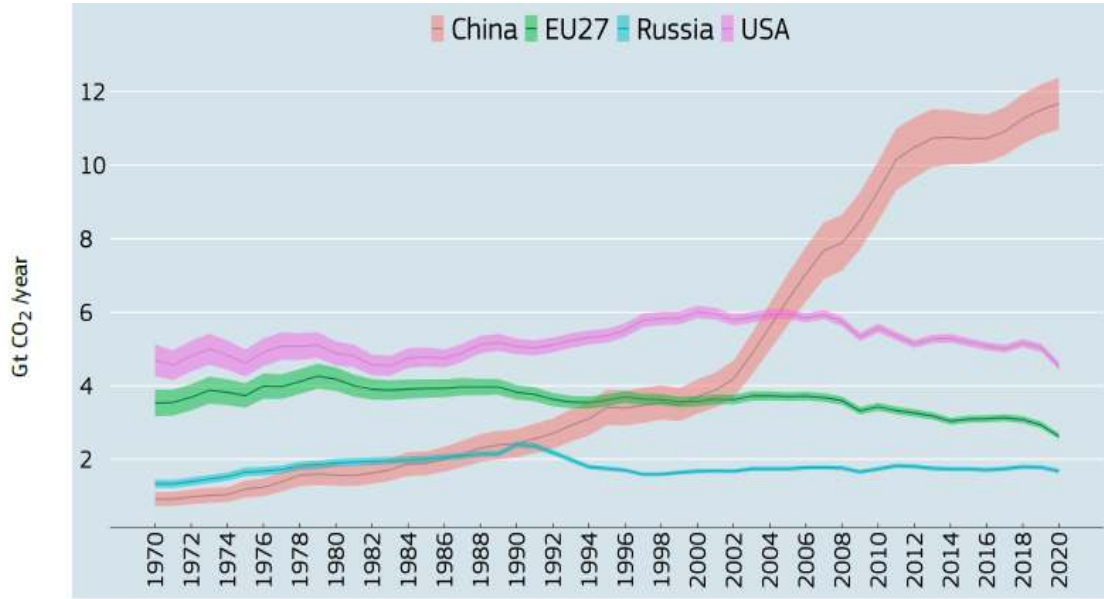
EDGARv6.0, sektör ve ülke başına üç ana sera gazı (CO_2 , CH_4 , N_2O) ve florlu gazların emisyonları hakkında bilgi sağlamaktadır. EDGAR v6.0 tarafından tahmin edilen küresel fosil CO_2 emisyonlarının 50 yıllık evrimi Şekil 1.4'te gösterilmektedir. Ana faaliyet sektörleri arasında enerji endüstrisi, ulaşım, binalar, diğer endüstriyel yanma ve diğer sektörler de gösterilmektedir. 2020'de küresel fosil CO_2 emisyonları, 2019 toplamının %5,1 altında olup 36 Gt'ye düşmüştür. Fosil yakıtlardan kaynaklı CO_2 emisyonlarında en büyük azalma yaklaşık %12 ile ulaşım sektöründe gözlenmiştir. 2020'de küresel kişi başına CO_2 emisyonları, 2005'teki 4,6 Gt CO_2 /kişi düzeyine geri dönmüştür (Crippa vd., 2021: 8).



Şekil 1.4. Sektöre (sol eksen) ve kişi başına (sağ eksen) göre Gt CO_2 /yıl cinsinden toplam küresel yıllık fosil CO_2 emisyonları göstermektedir.

Kaynak: (Crippa vd., 2021:9)

Şekil 1.5, Avrupa Birliğine bağlı 27 ülke (EU 27) ve en büyük emisyon salan üç ülke (Çin, Rusya ve Amerika Birleşik Devletleri) için toplam yıllık fosil CO₂ emisyonlarını göstermektedir.



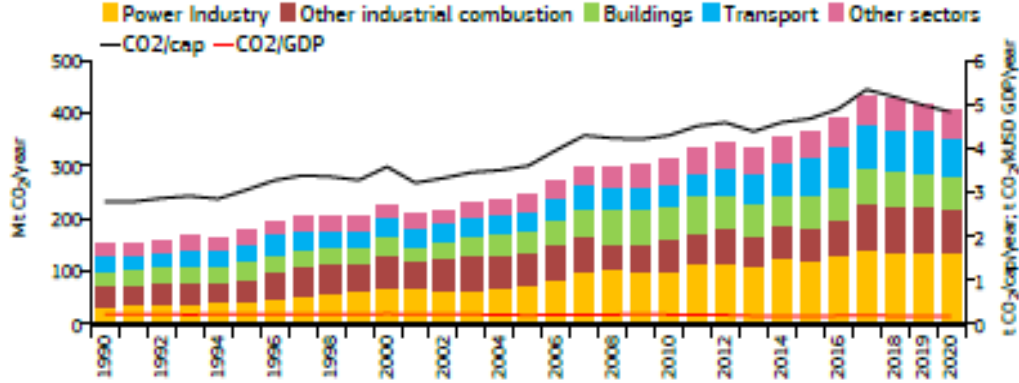
Şekil 1.5. 1970-2020 yılları arasında en çok CO₂ emisyonu yayan ülkeler

Kaynak: (Crippa vd., 2021:10)

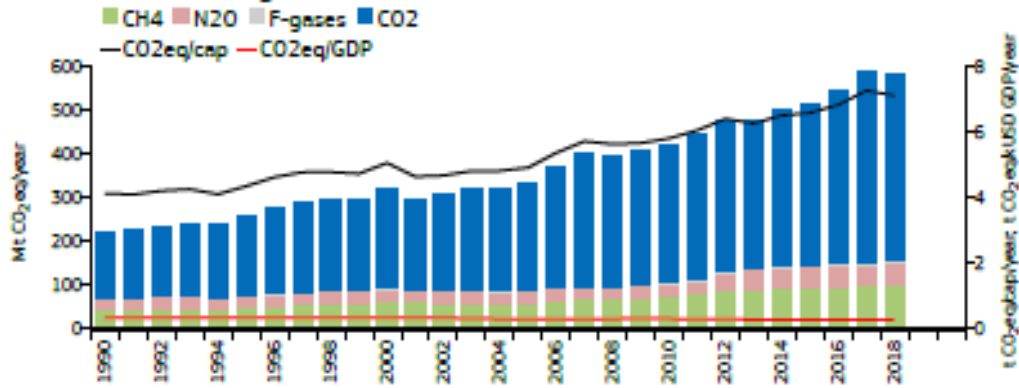
Dünya COVID-19 pandemisinde yeni bir aşamadan geçmektedir. Böyle küresel ölçekte bir olayın insan faaliyetleri üzerinde önemli bir etkisi olmuş ve sonuç olarak rapor edilen CO₂ emisyonu verilerinde de değişiklik olmuştur (Crippa vd., 2021: 19). Küresel emisyonların yaklaşık beşte birini oluşturan ulaşım, tüm büyük ülkelerde iyi bilinen kısıtlamaların ve buna bağlı olarak ulaşım talebindeki düşüşün ardından küresel düzeyde emisyon azaltımından en çok etkilenen sektör olmuştur. Emisyonların üçte birinden fazlasını oluşturan enerji sektöründe de, enerji tüketimindeki azalmaya benzer bir yüzde miktarıyla emisyonların %4,5 oranında azaldığı görülmüştür. Bina sektöründe ise, uygulanan yasaklar, fabrikaların üretime ara verip kapanması ve evden çalışma gibi durumlar nedeniyle fabrika veya ofis gibi binaların kullanımının azalmasından kaynaklanan emisyonlarda bir azalma görülmüştür (Crippa vd., 2021: 19). Aynı zamanda küresel emisyonların beşte birini oluşturan sanayi sektörü diğer sektörlerle paralel bir tepki vermiş, ekonomik kriz ve sonrasında da emisyonlarını yaklaşık %3 oranında azaltmıştır. Türkiye'deki bu durumun sektörlere göre dağılımı Şekil 1.6'da gösterilmiştir.

Turkey

Fossil CO₂ emissions by sector



Greenhouse gas emissions



Year	Mt CO ₂ /yr	GHG: Mt CO ₂ eq/yr	t CO ₂ /cap/yr	GHG: t CO ₂ eq/cap/yr	t CO ₂ /kUSD/yr
2020	405.203	n/a	4.833	n/a	0.169
2018	423.944	579.189	5.175	7.070	0.182
2005	244.606	331.437	3.602	4.881	0.197
1990	150.382	220.981	2.789	4.098	0.221

2020 vs 1990 (CO₂)

2018 vs 1990 (GHG)

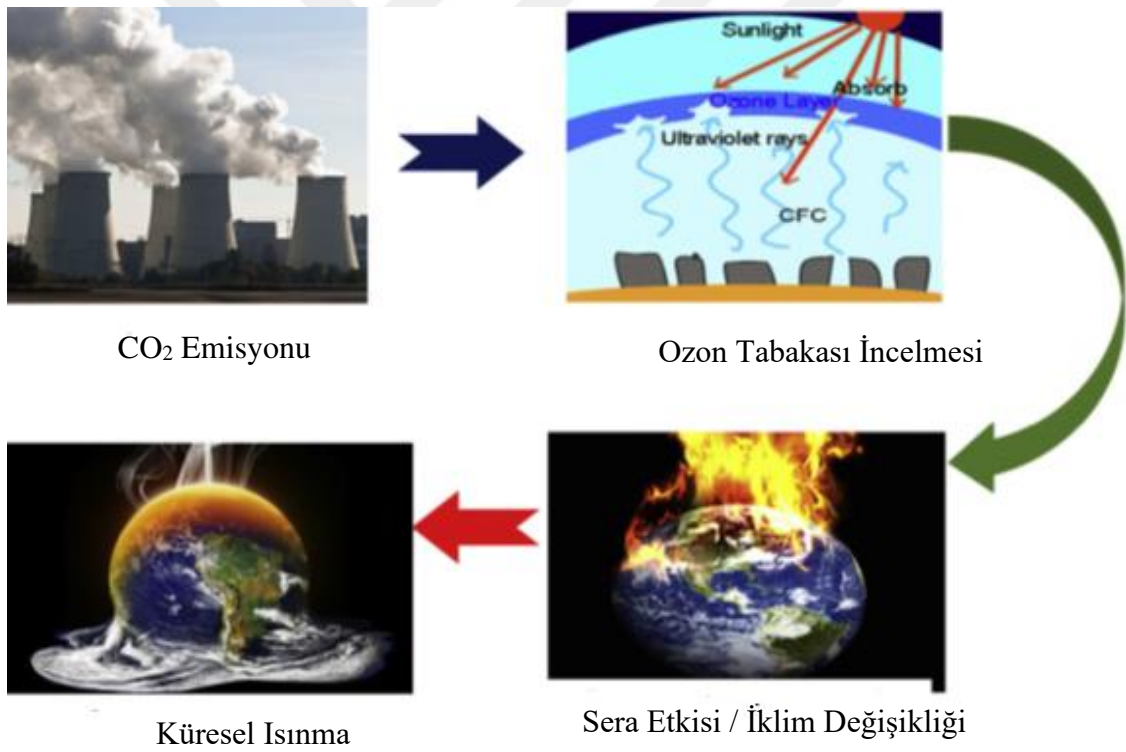
2018 vs 2005 (GHG)

	Power Industry	↗ +300%	↗ +314%	↗ +87%
	Other industrial combustion	↗ +116%	↗ +125%	↗ +40%
	Buildings	↗ +121%	↗ +106%	↗ +47%
	Transport	↗ +161%	↗ +186%	↗ +116%
	Other sectors	↗ +136%	↗ +133%	↗ +84%
	All sectors	↗ +169%	↗ +162%	↗ +75%

Şekil 1.6. Türkiye'deki sektör bazlı sera gazı emisyonu

Kaynak: (Crippa vd., 2021:232)

Küresel enerji talebindeki hızlı artış ile birlikte, enerji santrallerinde fosil yakıtların kullanılması nedeniyle karbondioksit (CO₂) emisyonu artmaktadır. Karbon yakalama ve depolama (Carbon Capture and Storage, CCS), enerji üretiminde fosil yakıtlar kullanılırken CO₂ emisyonunu azaltmak için uygulanan en faydalı yöntemler olarak kabul edilmiştir. Karbondioksit yanma sırasında oluşmakta ve yanma işleminin tipi, uygun CO₂ uzaklaştırma işleminin seçimini doğrudan etkilemektedir. Mevcut karbondioksit yakalama teknolojilerinin genel olarak maliyeti yüksektir. Yakalama, taşıma ve depolama dahil olmak üzere tam bir karbon yakalama ve depolama sisteminin toplam maliyetinin yaklaşık %70-80'ine katkıda bulunmaktadır. Bu nedenle önemli Ar-Ge çalışmalarında, işletme maliyetlerinin azaltılmasına yönelik çalışmalara odaklanılmıştır (Leung vd., 2014: 426). Farklı yanma süreçleri ile ilgili ilişkili olarak, *i*) yanma sonrası (post combustion), *ii*) yanma öncesi (pre-combustion) ve *iii*) oksî-yakıt yanma (oxy-fuel combustion) olmak üzere üç ana CO₂ yakalama sistemi vardır (Sifat ve Haseli, 2019: 2).



Şekil 1.7. Fosil yakıtların yanmasından kaynaklanan küresel ısınma ve iklim değişikliğinin evrimi

Kaynak: (Yoro ve Daramola, 2020:13)

Karbon yakalama ve depolama teknolojisi, üretilen CO₂'nin yakalanması ve daha sonra çevreyi etkilememesi için güvenli bir yerde saklanması işlemidir. Uluslararası Enerji Ajansı'na (International Energy Agency, IEA) göre karbon yakalama ve depolama teknolojileri kullanılarak 2035 yılına kadar düşük maliyetle %17'lik bir azalma yapılacağı ön görülmektedir (Sifat ve Haseli, 2019: 3).

CO₂ konsantrasyonundaki önemli ve sürekli artışın, dünya çapında bir sorun olarak görülen küresel iklim değişikliğine yol açtığı yaygın olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, verimli CO₂ yakalama teknolojileri geliştirmek son derece arzu edilmektedir. Günümüzde, CO₂ emisyonlarını azaltmanın en etkili yolu, enerji santrallerinin baca gazından CO₂ yakalamaktır. Büyük ölçekli CO₂ yakalama için en gelişmiş teknoloji, karbondioksiti ortam koşulları altında seçici olarak yakalayabilen amin çözeltilerini (metildietanolamin, dietanolamin ve monoetanolamin gibi) kullanmaktır. Son yıllarda alternatif CO₂ sorbentlerinin geliştirilmesi üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Zeolitler, gözenekli karbonlar veya metal oksitler gibi gözenekli katılar CO₂ yakalamak için oldukça iyi adaylar arasında yer almaktadır (Pandey ve Gupta, 2010: 19).

Sulu-amin absorbanlar ve katı gözenekli adsorbanlara ait dezavantajları önlemek için, çeşitli amin-işlevli gözenekli sorbentler geliştirilmiştir. Bu tip sorbentler, CO₂ yakalama ayırma prosesleri sırasında genellikle yüksek seçicilik ve yenilenebilirlik gösteren “moleküler sepet” katı amin sorbent olarak adlandırılmıştır. İlk olarak, polimerik reçineler, alümina, karbon ve zeolit üzerinde desteklenen aminler CO₂ yakalama amacıyla kullanılan katı sorbentler olarak bildirilmiştir. CO₂’yi yakalamak için yeni bir katı amin sorbenti (mezogözenekli silika MCM-41 üzerinde destekli polietilenimin) geliştirilmiş ve 75 °C’de saf CO₂’de 3,0 mmol/g CO₂ yakalama kapasitesi elde edilmiştir (Jarmolinska vd.,2020: 1). Daha sonra, MCM-41 (Loganathan ve Ghosal, 2017: 827), SBA-15 (Sanz vd., 2010: 5323), SBA-16 (Jiao vd., 2016: 9), SBA-12 (Ullah vd., 2015: 22), MCM-48 (Mukherjee ve Samanta, 2022: 209) gibi malzemeler CO₂ yakalama performansını iyileştirmek için amin destekleri olarak kullanılmıştır. Gözenek hacmi, gözenek boyutu ve gözenek ara bağlantısı gibi destek yapılarının bu sorbentlerin CO₂ yakalama performanslarını önemli ölçüde etkileyebileceği bilinmektedir (Wang vd.,2015: 286).

Katı gözenekli malzemelerin karbondioksit karşı düşük seçicilik göstermesi bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Son zamanlarda, birkaç araştırma grubu tarafından CO₂’nin uzaklaştırılması için amin tipi CO₂ yakalama maddesi ile birleştirilmiş mezo gözenekli silika malzemelerin mükemmel performansları bildirilmiştir. Bu malzemeler hazırlama yöntemlerine bağlı olarak gruplandırılmaktadır: *i*) çeşitli amin türleri ile aşılama ve *ii*) polietilenimin (PEI), tetraetilenpentamin (TEPA) veya dietanolamin (DEA) kullanarak mezogözenekli silikalar üzerine emdirme işlemi uygulanması. Bu amin destekli sistemlerin her ikisinde de, amin türleri mezogözenekli destek malzemesinin gözenekleri içinde dağılmakta ve böylece yığın aminlerinkine göre gelişmiş CO₂ yakalama performansı sergilenmektedir (Lou vd.,2020: 2).

Tez çalışması kapsamında, polietilenimin (PEI) yüklenmiş silika malzemelerin gaz sistemlerinde adsorban olarak kullanılabildiği göz önünde bulundurularak, kalsine edilmemiş ya da kalsine edilmiş farklı destek malzemelerin (mezogözenekli silika nanopartikül-MSN ve MCM-48) ve farklı PEI yükleme oranlarının (ağırlıkça %50 ve %70) adsorban özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Son aşamada ise, adsorbanların 75 °C’de CO₂ adsorplama kapasiteleri belirlenmiş ve en etkili adsorbanın CO₂ tutma kapasitesi üzerinde adsorpsiyon sıcaklığının etkisi (100 °C) karşılaştırılmıştır.



2. KARBONDİOKSİT YAKALAMA VE DEPOLAMA

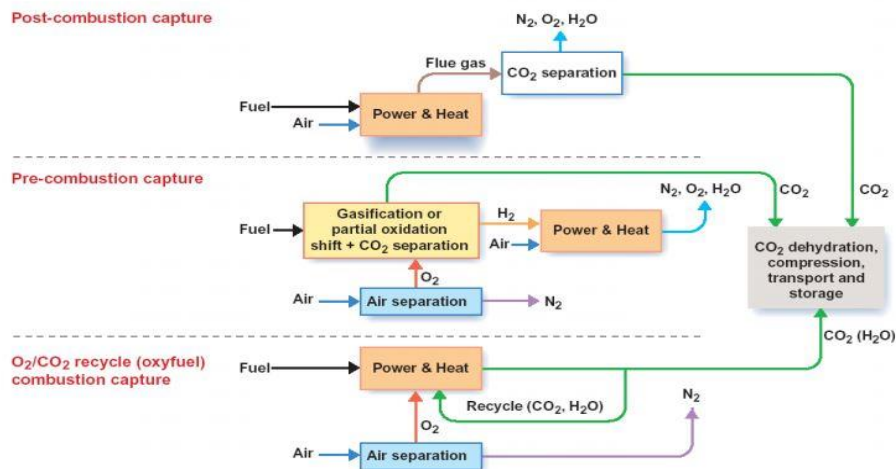
Küresel enerji talebindeki hızlı artışla birlikte, enerji santrallerinde fosil yakıtların kullanılması nedeniyle CO₂ emisyonu artmaktadır. Karbon yakalama ve depolama, enerji üretiminde fosil yakıtları kullanırken CO₂ emisyonlarını azaltmak için en faydalı yöntemler olarak kabul edilmiştir.

Karbondiyoksit yanma sırasında oluşur ve yanma işleminin tipi, uygun karbondiyoksit uzaklaştırma işleminin seçimini doğrudan etkilemektedir. Karbondiyoksit yakalama teknolojileri piyasada mevcuttur, fakat genel olarak maliyeti yüksektir. Yakalama, taşıma ve depolama dahil olmak üzere tam bir karbon yakalama ve depolama sisteminin toplam maliyetinin yaklaşık %70-80'ine katkıda bulunmaktadır. Bu nedenle önemli Ar-Ge çalışmalarında, işletme maliyetlerinin azaltılmasına yönelik çalışmalara odaklanılmıştır (Leung vd., 2014: 426). Farklı yanma süreçleri ile ilişkili üç ana CO₂ yakalama sistemi vardır. Bunlar;

- Yanma sonrası (Post-combustion)
- Yanma öncesi (Pre-combustion)
- Oksi-yakıt yanmadır (Oxy-fuel combustion).

Karbon yakalama ve depolama teknolojisi, üretilen CO₂'nin yakalanması ve daha sonra çevreyi etkilememesi için güvenli bir yerde saklanması işlemidir. Uluslararası Enerji Ajansı'na (International Energy Agency, IEA) göre karbon yakalama ve depolama teknolojileri kullanılarak 2035 yılına kadar düşük maliyetle %17'lik bir azalma yapılacağını ön görülmektedir (Sifat ve Haseli, 2019: 2).

Bu üç teknoloji Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Karbon yakalama teknolojileri
Kaynak: Hu, (2011:2)

- Yanma Öncesi (Pre-combustion);

Bu yöntem, yakıtı doğrudan yakmanın bir alternatifini ifade etmektedir. İlk başta, yakıt yanıcı bir gaza dönüştürülür ve bu gaz elektrik üretimi için kullanılır. CO₂, yanmadan önce fosil yakıttan üretilen bu gazdan ayrıştırılmakta ve tutulmaktadır (Sifat ve Haseli, 2019: 2).

- Oksi-yakıt yanma (Oxy-fuel combustion);

Oksi-yakıt yanmasında, yanma için hava yerine oksijen kullanılmaktadır. Bu, egzoz gazında bulunan ve sonraki ayırma sürecini etkileyen azot miktarını azaltmaktadır. Termal NO_x'teki önemli azalma, bu işlemin bir başka avantajıdır.

- Yanma sonrası (Post-combustion);

Yanma sonrası yakalama ilkesi, CO₂'nin baca gazlarından ayrılmasıdır. Tipik bir kömür yakıtlı enerji üretim sisteminde, buhar üretmek için bir kazanda yakıt hava ile yakılmaktadır. Buhar, elektrik üretmek için bir türbini çalıştırmaktadır. Kazan egzozu veya baca gazı esas olarak N₂ ve CO₂'den oluşmaktadır. Özellikle kömürle çalışan enerji santralleri için, yanma sonrası yakalama işlemi, mevcut en iyi teknoloji olarak görülmektedir. Baca gazından düşük konsantrasyonda CO₂ yakalamak için itici güç çok düşüktür. Büyük hacimli baca gazlarını işlemek için büyük boyutlu ekipman ve yüksek sermaye maliyeti gereklidir. Bu nedenle, baca gazından CO₂ yakalamanın uygun maliyetli bir yolunun tanımlanması gerekmektedir. Baca gazının yüksek sıcaklığına dayanacak ekipman tasarımı gereklidir. CO₂'yi ayırmadan önce gaz temizlenmelidir (Pandey, ve Gupta, 2010: 2).

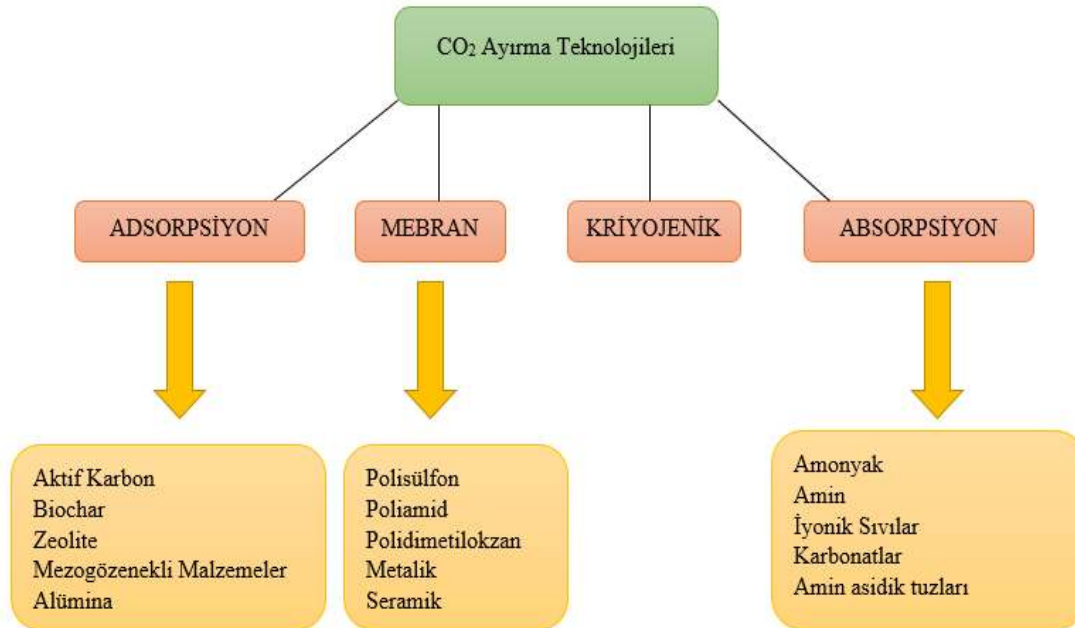
Kömür toz haline getirilmekte ve ısı üretmek için hava ile yakılmaktadır. Bu ısı, çeşitli basınçlardaki üç farklı buhar türbini aracılığıyla güç üreten buhar üretmek için kullanılmaktadır. Düşük kaliteli egzoz buharı bir kondenserde yoğunlaştırılmakta ve tekrar kazana gönderilmektedir. Kazandan çıkan egzoz baca gazı, kükürt, kül, NO_x ve diğer safsızlıkları gidermek için temizleme işleminden geçirilmektedir. Temizlemenin son aşamasından sonra gaz, CO₂ yakalama işlemine gönderilmektedir.

Doğal gaz, sıkıştırılmış hava ile yakılır ve ürün, güç üretmek için bir gaz türbini vasıtasıyla genişletilir. Gaz türbininin egzozu yüksek sıcaklıkta kalmaktadır. Bu yüksek sıcaklıktaki baca gazı buhar yapmak için kullanılmaktadır. Bir buhar türbini aracılığıyla ek güç üretmektedir. Soğutulan baca gazı daha sonra CO₂ yakalama işlemine geçirilmektedir. Genellikle monoetilenamine (MAE) kullanılmaktadır ve emici kolondaki baca gazından CO₂, MEA ile temizlenerek sıyrıcı kolondan egzozu temiz gaz bırakılmakta ve depolama için

sıkıştırılmaktadır. MEA kullanmak, CO₂'yi baca gazından ayırmak için en yaygın yöntemdir. CO₂'yi gaz karışımından ayırmak için Bölüm 2.1'de açıklanacak olan başka teknolojiler de kullanılmaktadır (Leung vd., 2014: 426).

2.1. Karbondioksit Ayırma Teknolojileri

CO₂'yi gaz karışımlarından ayırmak için birçok ayırma teknolojisi mevcuttur. Ana teknolojiler beş farklı sektöre ayrılabilir. Bunlar absorpsiyon, adsorpsiyon, klatrat hidrat işlemi, membran teknolojisi ve kalsiyum döngülü karbon yakalamadır. Absorpsiyon süreci için, araştırmalarda temel olarak farklı çözücülerin geliştirilmesi ve performans artışına odaklanılmıştır. Adsorpsiyon teknolojisi, yeni ve değiştirilmiş malzemeleri vurgulamaktadır. Klatrat hidrasyon ayırma işlemi, daha iyi performans için farklı termodinamik hızlandırıcılarla denenmektedir. Membran tabanlı araştırmalarda, gelişmiş performans için kompozit ve hibrit membran dahil olmak üzere farklı malzemelerden üretilmiş membran kullanılmaktadır (Sifat ve Haseli, 2019: 8).



Şekil 2.2. Karbondioksit ayırma teknolojileri
Kaynak: (Ochedi, 2021:78)

2.1.1. Absorpsiyon

Absorpsiyon, öncelikle kimya ve petrol endüstrilerinde kullanılan iyi kurulmuş bir CO₂ yakalama sistemidir. Çözücü temizleme, baca gazındaki CO₂ ile reaksiyona giren ve daha

yüksek sıcaklıkta yeniden üretilen, sıkıştırma ve depolamaya uygun saflaştırılmış bir CO₂ akımı üreten bir kimyasal çözücünün kullanımını içermektedir. Egzoz gazı önce soğutulur, ardından amin içerikli çözücünün kimyasal reaksiyonla CO₂'yi emdiği absorpsiyon kolonuna beslenmeden önce partikülleri ve diğer safsızlıkları gidermek için işlenmektedir. CO₂ bakımından zengin çözelti, CO₂'yi serbest bırakmak için sıcaklığın artırıldığı (yaklaşık 120 °C'ye) kolona beslenmektedir. Serbest bırakılan CO₂ sıkıştırılır ve yenilenen absorpsiyon çözeltisi, kolona geri döndürülmektedir (Pandey ve Gupta, 2010: 5).

2.1.2. Adsorpsiyon

Katı bir yüzey kullanılarak bir karışımdan belirli bir bileşeni çıkarma işlemi olan adsorpsiyon ile gaz ayrımı için aktif karbonlar, zeolitler ve mezogözenekli silikatlar, alümina, metal oksitler gibi katı adsorbanlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon proseslerinden farklı olarak, katı faz adsorban yüzeyi ile CO₂ arasında fiziksel veya kimyasal bağların oluşumu gerçekleşmektedir. Katı yüzeyler ve gaz arasındaki moleküller arası kuvvetler, adsorpsiyon için itici güçtür (Leung vd., 2014: 431).

Adsorbanın gözenek boyutu, sıcaklık, basınç ve yüzey kuvvetine göre gazın tek veya çoklu katmanlar üzerindeki emilimi farklılık göstermektedir. Adsorpsiyon işleminde ilk olarak, bir kolon adsorbanla doldurulmaktadır. Daha sonra CO₂ taşıyan gaz akımı bu kolondan geçirilmekte, adsorban doygunluğa ulaşana kadar karbondioksit akış sırasında adsorbanın katı yüzeyine yapışmaktadır. Yüzey CO₂ ile doygun hale geldiğinde çıkarılmakta ve CO₂ adsorpsiyonu için farklı döngüler yoluyla desorbe edilmektedir. Genel olarak, tek yataklı CO₂ adsorpsiyonu için dört farklı rejenerasyon döngüsü kullanılmaktadır. Bunlar, basınç salınlı adsorpsiyon (Pessure Swing Adsorption, PSA), sıcaklık salınlı adsorpsiyon (Temperature Swing Adsorption, TSA), elektrik salınlı adsorpsiyon (Electric Swing Adsorption, ESA) ve vakum salınlı adsorpsiyondur (Vacuum Swing Adsorption, VSA) (Leung vd.,2014: 431).

Son çalışmalarda, CO₂ yakalaması için sorbentler geliştirmek için endüstriyel ve tarımsal işlemlerden kalan kalıntıların kullanılması, toplam yakalama maliyetlerini azaltmak için önemli ölçüde dikkat çekmiştir (Leung vd., 2014: 431).

2.1.3. Membran Ayırma

Membranların çalışması, gazlar arasındaki fiziksel veya kimyasal etkileşimlerdeki farklılıklara dayanır ve bir bileşenin membrandan diğerine göre daha hızlı geçmesine izin verecek şekilde membran malzemesi değiştirilmektedir. Membran modülleri ya geleneksel membran ayırma üniteleri olarak ya da bir gaz absorpsiyon kolonu olarak kullanılabilir.

İlk durumda, membranin CO₂ ve ilgili diğer gazlar arasındaki içsel seçiciliği nedeniyle CO₂ giderimi sağlanmaktadır. İkinci durumda ise, CO₂ uzaklaştırma, genellikle mikro gözenekli, hidrofobik ve seçici olmayan membranların CO₂ transferi için sabit bir arayüz olarak kullanıldığı gaz absorpsiyonu ile gerçekleştirilmektedir. Bir membran kullanılarak uygulanan gaz ayırma yöntemi nispeten yenidir ve enerji tüketimi yüksek iken seçicilik genellikle düşüktür (Leung vd., 2014: 431).

2.1.4. Kriyojenik Ayırma

Bu işlem, soğutma ve yoğunlaşmaya dayalı bir ayırma ilkesini kullanmaktadır. Gaz karışımının bileşenlerini (kaynama noktaları farklı olduğu için) sıvı olarak ayırmak için kullanılması dışında, diğer geleneksel damıtma işlemlerine benzeyen, çok düşük sıcaklık ve yüksek basınçta damıtma kullanan bir gaz ayırma işlemidir. CO₂ ayrımı için, CO₂ içeren baca gazı, desüblimasyon sıcaklığına (100–135 °C) soğutulur ve daha sonra katılaştıran CO₂, diğer hafif gazlardan ayrılır ve 100-200 atmosferik basınç gibi yüksek bir basınçta sıkıştırılmaktadır. Geri kazanılan CO₂ miktarı baca gazının %90-95'ine ulaşmaktadır. Damıtma son derece düşük sıcaklık ve yüksek basınçta yapıldığından, sıvı halde geri kazanılan ton CO₂ başına 600-660 kWh olduğu tahmin edilen yoğun enerji gerektiren bir işlemdir (Leung vd., 2014: 431).

2.1.5. Hidrat Bazlı Ayırma

Hidrat bazlı CO₂ ayrımı, CO₂ içeren egzoz gazının yüksek basınç altında suya maruz bırakılarak hidratlar oluşturduğu yeni bir teknolojidir. Egzoz gazındaki CO₂ seçici olarak hidrat kafeslerine girmekte ve diğer gazlardan ayrılmaktadır. Mekanizma, N₂ gibi daha kolay hidrat oluşturabilen diğer gazlarla CO₂'nin faz dengesi farklılıklarına dayanmaktadır (Leung vd., 2014: 431).

2.1.6. Kalsiyum Döngü Teknolojisi

Kalsiyum döngülü karbon yakalama sisteminde, bir gaz akımından CO₂'yi yakalamak için farklı bir teknik kullanılmaktadır. Bu yöntemde CO₂ ve CaO arasında doğrudan bir reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon, diğer gazlardan kolayca ayrılabilen katı kalsiyum karbonat üretir. Bu işlem için ana geri dönüşümlü reaksiyon aşağıdaki gibidir.



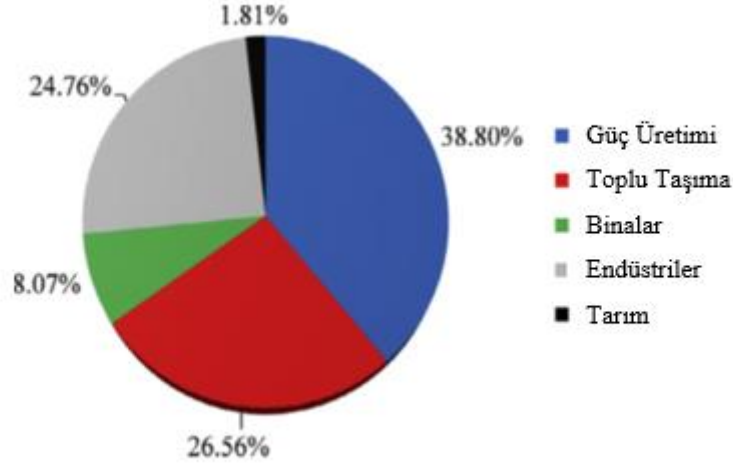
Yakma öncesi karbon yakalama, kalsiyum döngü işlemi kullanmanın bazı avantajlarına sahiptir. CaCO₃ ve CaO, yakıt olarak hidrojen kullanıldığında kompleks olan katranı yok etme

oranını arttırmaktadır. CO₂'nin gaz karışımından çıkarılması ayrıca CH₄ ve CO'dan H₂'ye dönüşüm oranını da arttırmaktadır (Sifat ve Haseli, 2019: 13).

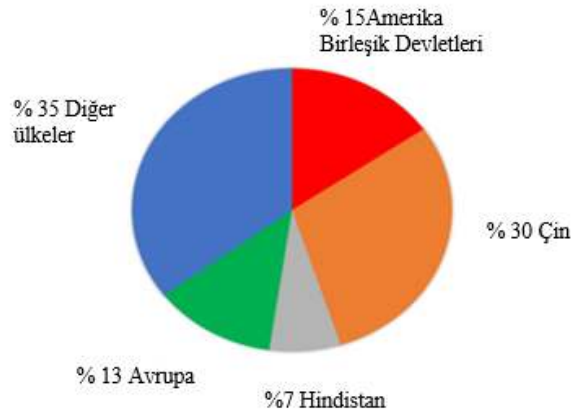
Karbondioksit yakalama teknolojilerinde en yaygın olarak kullanılan üç yöntemden, spesifik CO₂ yakalama teknolojisinin bu seçimi, büyük ölçüde CO₂ üreten tesisin türüne ve kullanılan yakıta bağlı olmaktadır. CO₂ emisyonu, CO₂ yakalama, depolama ve kullanma yoluyla en aza indirilebilir (Sifat ve Haseli, 2019: 14). Yanan fosil yakıtlardan CO₂ ve diğer sera gazlarının salınımı aşağıdaki ana alanlarda devreye girmektedir:

- **Enerji Endüstrisi:** Fosil yakıtla çalışan enerji santrallerinde elektrik üretimi, çoğunlukla enerji için fosil yakıtların (örneğin, kömür ve doğalgaz) yakılması ile sağlanmaktadır. Kömürle çalışan enerji santrallerinde yanma sırasında kömürün biyokütle malzemeleriyle birlikte gazlaştırılması, CO₂ emisyonunu azaltmak için kanıtlanmış başka bir seçenektir.
- **Ulaştırma Endüstrisi:** Otomobilleri (örneğin arabalar, kamyonlar, trenler) ve jetleri çalıştırmak için fosil yakıtların (örneğin kömür, dizel, benzin) yakılması da atmosferde küresel ısınmaya ve iklim değişikliğine yol açan yüksek CO₂ seviyelerine katkıda bulunmaktadır. Otomobillerden kaynaklanan ve yüksek miktarda CO₂ içeriği bilinen emisyonlar durağan değildir. Şimdiye kadar, otomobil yakıtlarının biyo-esaslı malzemelerle harmanlanması veya otomobillere güç sağlamak için biyo-yakıtların veya elektriğin tamamen kullanılmasına geçiş, bu sektörden kaynaklanan CO₂ emisyonlarını azaltmak için en umut verici seçenek olmuştur.
- **İnşaat Endüstrisi:** İşletmelerden, evlerden ve endüstrilerden kaynaklanan sera gazı emisyonları (örneğin, CO₂, CH₄, SO₂) esas olarak atık bertarafından, enerji kullanımı için fosil yakıtların yakılmasından ve sera gazı içeren belirli malzemelerin kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bugüne kadar, evlerden ve diğer işletmelerden kaynaklanan CO₂ emisyonunu azaltmak için kesin bir teknoloji rapor edilmemiştir.

Sektörlere göre küresel CO₂ emisyonunun genel bir temsili yüzde olarak ifade edilmiş ve Şekil 2.3'de sunulmuştur. Ayrıca, ülkelere göre CO₂ emisyonunun yüzdelik dağılımı Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Sektörlere göre küresel CO₂ emisyonu
Kaynak: (Yoro ve Daramola, 2020:13)



Şekil 2.4. Ülkelere göre CO₂ emisyonu
Kaynak: (Ochedi vd., 2021:78)

Sanayi devriminden bu yana kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar en önemli enerji kaynakları olmuştur ve hala da öyle devam etmektedir. Sonuç olarak, atmosferik CO₂ konsantrasyonu kademeli olarak artmaktadır. CO₂ konsantrasyonundaki önemli ve sürekli artışın, dünya çapında bir sorun olarak görülen küresel iklim değişikliğine yol açtığı yaygın olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, verimli CO₂ yakalama ve büyük ölçekte ayırma teknolojileri geliştirmek son derece arzu edilmektedir. Şu anda, CO₂ emisyonlarını azaltmanın en etkili yolu, enerji santrallerinin baca gazından CO₂ yakalamaktır (Yoro ve Daramola, 2020: 3).

2.2. Karbondioksit (CO₂) Depolama

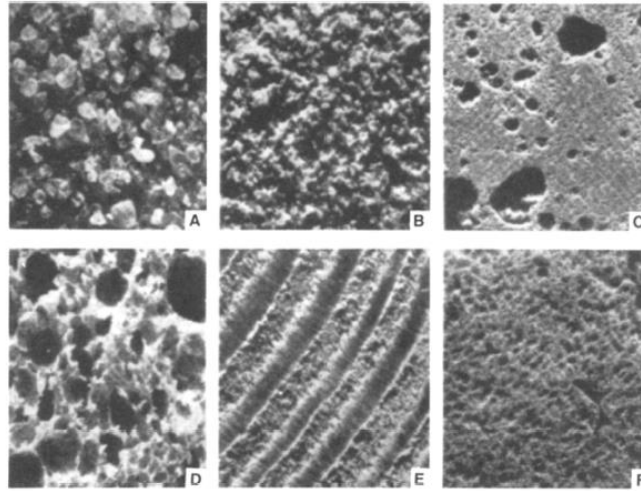
Jeolojik oluşumların, endüstrilerde üretimden kaynaklanan CO₂'nin depolanması için ideal bir yer olduğu kanıtlanmıştır. Petrol rafinerileri, enerji santralleri, çimento fabrikaları, demir-çelik fabrikaları ve çeşitli kimya fabrikaları gibi endüstriler atmosfere çok büyük miktarlarda CO₂ salmaktadır. Karbon yakalama ve depolama teknolojisi, bu karbondioksiti yayılmadan önce yakalamak ve güvenli bir şekilde yer altı oluşumlarına atmak için kullanılabilmektedir. CO₂ depolama alanları, CO₂ sızıntısını önlemek için yer kabuğunun hareketi nedeniyle çatlaklara eğilimli olduğundan, CO₂ depolama alanları sabit olmalıdır. Jeolojik depolama seçenekleri arasında tükenmiş petrol ve gaz rezervuarları, tuzlu su birikintileri ve çıkarılamayan kömür damarları bulunmaktadır. Üç seçenekten tuzlu su birikintilerinin depolama için en büyük kapasiteyi sunduğu gösterilmiştir.

Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılan araştırmalar sonucunda, tuzlu akiferlerde tahmini 1 milyar ton potansiyel karbondioksit depolama değeri vardır. CO₂ depolaması için çoğu jeolojik depolama kapasitesi seçeneğinin tuzlu birikintileri bulunması gerçeğinden dolayı petrol ve gaz rezervuarları olan ikinci en önemli jeolojik depolama seçeneği ile karşılaştırma ile sınırlandırmaktadır. Tuzlu su birikintileri, gözenek boşlukları içinde ve kaya taneleri arasında tuzlu sıvı içeren, gözenekliliği ve geçirgenliği olan rezervuar kayalardır. Akifer içeren portatif sudan daha derinlerde bulunmaktadır. Şu anda Kuzey Denizi'nde Norveç'e yakın olan Sleipner sahası, tuzlu su birikintilerinde dünya çapında tek CO₂ depolama durumudur. Kum taşları veya kireçtaşı, tuzlu akiferlerin bulunabileceği yaygın formlardır (Babarinde ve Adio, 2020: 2).

3. GÖZENEKLİ MALZEMELER

Gözenek, katı malzemelerin içerisinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklar olarak tanımlanabilmektedir. Derinlikleri genişliklerinden daha büyük olan boşluk veya kanallar bulunduran katılar da *gözenekli katılar* olarak adlandırılmaktadır (Rouquerol vd., (1999: 84). *Gözeneklilik* kavramı ise toz veya tanecikte bulunan gözeneklerin toplam hacminin toz veya taneciğin görünen hacmine oranı olarak tanımlanabilmektedir (Oye vd., (2001: 439). Günlük hayatta, teknolojiye ve doğada karşılaşılan bir malzemenin gözenekli ortam olarak adlandırılabilmesi için aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekmektedir (Dullien, 1992: 24).

- i) Malzeme kendi boyutları ile karşılaştırıldığında içerisinde çok küçük ve birbiri ile bağlantılı boşluklar içermelidir.
- ii) Boşluklar, hava, su gibi akışkanlar veya farklı akışkanlardan oluşan karışımlar bulundurmaktadır.
- iii) Akışkan, katı malzemenin bir ucundan girip öbür ucundan çıkabilmelidir.
- iv) Doğal bir gözenekli ortam içinde bulunan boşlukların büyüklüğü ve şekli düzensizdir (Dullien, 1992: 24).

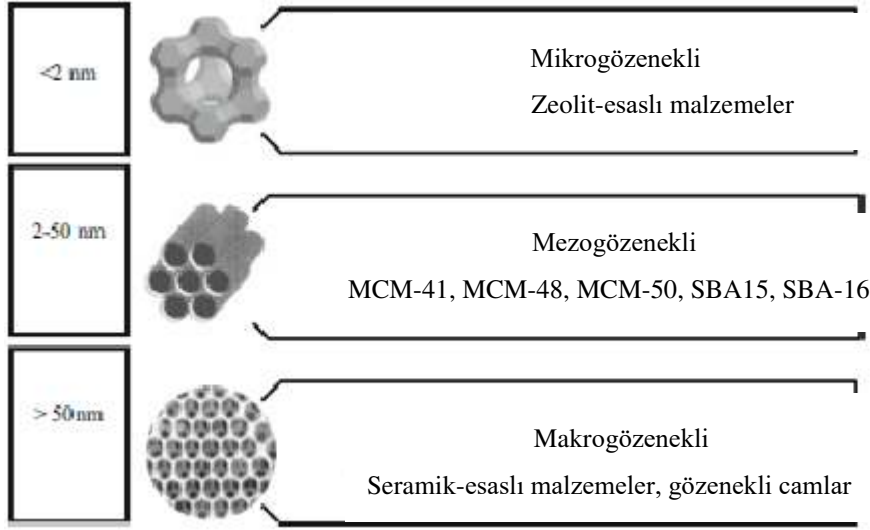


Şekil 3.1. Gözenekli malzemeler

Kaynak: (Mondal ve Sibanda, 2016: 3643)

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) gözenekli malzemeleri gözenek çaplarını göz önünde bulundurarak üç grupta incelemektedir. Gözenek genişliği 20 Å'den küçük olan malzemeler mikrogözenekli, gözenek boyutu ölçüsü 20-500 Å aralığında olan malzemeler mezogözenekli,

500 Å'den büyük olanlar ise makrogözenekli malzemeler olarak adlandırılmaktadır (Özaydın, 2007: 1; Oye, 2001: 439; Tosun, 2005: 1; Taguchi, 2004: 1; Akça, 2006: 1; Baytaş, 2006: 1).



Şekil 3.2. Mikrogözenekli, mezogözenekli, makrogözenekli malzemeler
Kaynak: (Chaudhary, V., & Sharma, S. 2017:742)

3.1. Mikrogözenekli Malzemeler

Gözenekli malzemeler hem temel hem de teknolojik perspektiflerden büyük ilgi görmektedir. Çeşitli gözenekli malzeme türleri arasında yer alan örneğin zeolitler, metal-organik çerçeveler (metal organic frameworks, MOF'ler), kovalent organik çerçeveler (covalent organic frameworks, COF'ler) ve gözenekli aromatik çerçeveler (porous aromatic frameworks, PAF'ler) mikrogözenekli malzemeler (gözenek çapı <2 nm) olarak tanımlanmıştır. Mikrogözenekli malzemeler yüksek spesifik yüzey alanları, büyük gözenek hacimleri ve şekil seçicilik etkileri göz önünde bulundurulduğunda kataliz, gaz ayırma/saflaştırma, iyon değişimi, gaz depolama ve algılama dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalar için sentezlenmektedir (Li vd., 2020: 1).

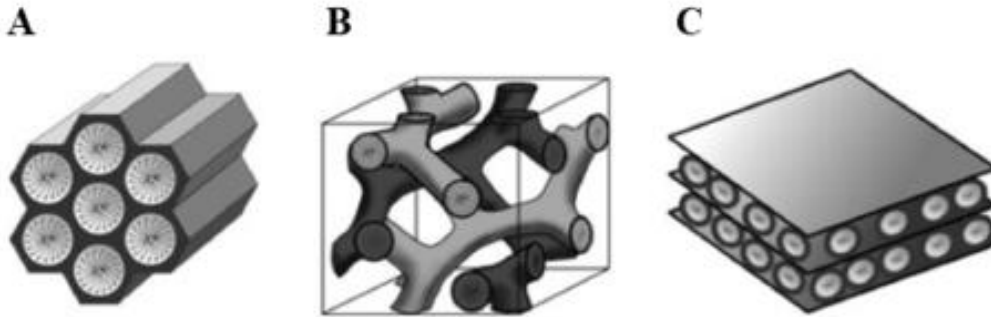
Mikrogözenekli malzemeler çok çeşitli deneysel koşullar altında sentezlenmektedir. Tipik olarak, termal koşullar altında (sıcaklık aralığı 80–250 °C, basınç aralığı 30–910 bar) Teflon kaplı çelik reaktörde birkaç saat ile 30 gün arasında sentezlenmektedir. Farklı ürünler geliştirilmesi amacıyla çok sayıda parametre sentez aşamasında değişmektedir. Bunlar arasında mikrogözenekli malzemenin oluşturacağı belirli başlangıç bileşikleri, bu başlangıç bileşiklerinin çözünürlüğü, sentez karışımının pH'ı, reaksiyon sıcaklığı ve basıncı, herhangi bir mineralleştirici maddenin varlığı, reaksiyon süresi gibi faktörler yer almaktadır (Li vd., 2020: 1).

3.2. Makrogözenekli Malzemeler

Makrogözenekli malzemeler, optik, kataliz ve absorpsiyondaki geniş uygulamaları nedeniyle oldukça dikkat çekmiştir. Bilindiği üzere, düzenli gözenekli yapıya sahip olan makrogözenekli malzemelerin çoğu, şablon olarak kolloid kristallerde uygulanabilir bir şekilde hazırlanabilmekte ve gözenek yapıları şablonlar değiştirilerek yapay olarak da değiştirilebilmektedir. Bu sebepten dolayı, gözenekli yapının kontrol edilebilirliği, makrogözenekli malzemelerde olumlu avantaj sağlamaktadır. Genellikle optik malzemeler üzerinde makrogözenekli malzemeler fotonik durdurma bantlarına sahiptir. Bu nedenle optik makrogözenekli malzemeler ilgi çekici fonksiyonel malzemeler sınıfı haline gelmektedir (Fan vd., 2011: 582).

3.3. Mezogözenekli Malzemeler

Mobil Araştırma Grubu tarafından 1992 yılında farklı morfolojik özelliklere sahip malzeme olan mezogözenekli silika (Mobil Composition of Matter, MCM) tasarlandığında büyük bir etki yaratılmıştır (Antonio Cecilia, J., 2019: 2). Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği mezogözenekli malzemeyi, çapları 2 ila 50 nm arasında olan gözenekler içeren malzeme olarak tanımlamaktadır. Şekil 3.3'te gösterildiği gibi MCM-41 altıgen dolgulu çubuk şeklinde misel, MCM-48 kübik ve MCM-50 lamel yapı formundadır (Ali, 2010: 35).



Şekil 3.3. Mezogözenekli M41S malzemelerin yapıları a) hekzagonal, MCM-41, b) kübik, MCM-48, c) lamel, MCM-50

Kaynak: (Erigoni ve Diaz, 2021:5)

Mezogözenekli malzeme, bir mezo-yapıda düzenli veya düzensiz olabilir. Mezogözenekli malzemeler iki kategoriye ayrılabilir;

- Silika-esaslı mezogözenekli malzemeler,
- Silika-esaslı olmayan mezogözenekli malzemeler.

Silika-esaslı mezogözenekli malzemeler, mezogözenekli silikatlar olarak adlandırılır ve ayrıca biri saf silikatlar ve diğeri modifiye edilmiş olanlar olmak üzere iki kategoriye

ayrılabilir. MCM, SBA (Santa Barbara Amorphous), HMS (Hollow Mesoporous Silica) saf silikat malzemeler iken, silika-esaslı olmayan mezogözenekli malzemeler arasında geçiş metal oksitleri (zirkonya, titanyum dioksit, kalay oksit, manganez oksit, niyobyum oksit, tantal oksit vb.) ve metalik olmayan (fosfat, sülfat ve mezogözenekli karbon vb.) oksitler yer almaktadır (Kumar vd., 2017: 350).

Silika-esaslı olmayan diğer gözenekli malzeme türleri, gözenekli karbon ve ilişkili katıları veya gözenekli heteropolianyon tuzlarıdır. Sıralı gözenekli karbon yüzeylerinin hidrofobik doğası, kimyasal eylemsizlik, iyi mekanik ve termal kararlılık gibi membranlar, tüpler veya lifler oluşturma avantajlarına sahip olması gibi bazı benzersiz özelliklerinden dolayı ilginç bir malzemedir. Silika-esaslı olmayan mezogözenekli malzemelerin, geçiş durumu özelliklerinden dolayı katalizör olarak kullanılmaları çok önemlidir. Ancak bu tür mezogözenekli malzemeler kararlı değildir. Bu malzemelerin mezogözenekleri sentez sırasında çökebilmektedir. Buna bağlı olarak kalsinasyonları ve sentez teknikleri de karmaşıktır. Buna dayalı zorluklardan dolayı, araştırmacıların çoğu silika bazlı mezogözenekli malzemelere odaklanmaktadır. Genel olarak mezogözenekli malzemeler silika, alümina ve mezogözenekli geçiş metal oksitler içeren malzemelerdir (Kumar vd., 2017: 350).

Mezogözenekli malzemelerin bazı önemli özellikleri şunlardır:

- Uzun-erimli düzenli gözenekli yapıya sahiptirler.
- Gözenek boyutu dağılımları genellikle oldukça dardır ve gözenek boyutu sentez karışımının veya yüzey aktif maddelerin bileşimi değiştirilerek 2 nm ila 30 nm arasında değiştirilebilir.
- Geniş yüzey alanlarına sahiptirler, sorpsiyon işlemlerine olanak sağlarlar.
- Farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak bu malzemelerin çubuk, levha ve 3-boyutlu yapılar gibi farklı yapıları elde edilebilir.
- Modifikasyondan sonra yüksek termal ve hidrotermal kararlılık elde edilebilir.

Mezogözenekli malzemeler;

- ❖ Sol-jel yöntemi,
- ❖ Şablon destek yöntemi
- ❖ Mikrodalga yöntemi,
- ❖ Kimyasal aşındırma yöntemi gibi farklı teknikler ile sentezlenebilmektedir.

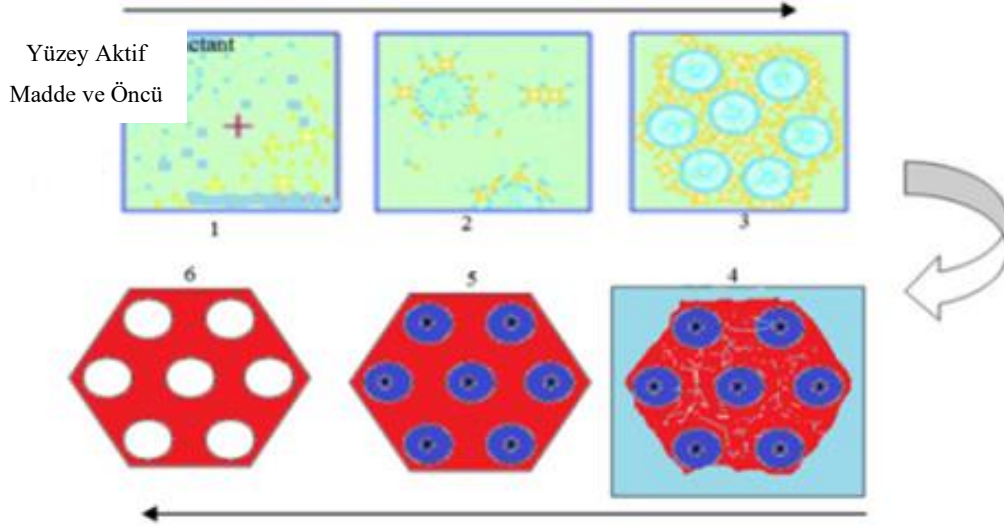
3.3.1. Sol-jel Yöntemi

Sol-jel işlemi, malzeme bilimi ve seramik mühendisliği alanlarında yaygın olarak kullanılan bir yaş kimyasal tekniktir. Bu işlem için kullanılan diğer bir isim ise kimyasal çözelti biriktirme yöntemidir. Sol-jel işleminde, inorganik yapının büyümesi için bir kolloidal süspansiyon (“sol” olarak adlandırılır) hazırlanır ve daha sonra sürekli bir sıvı fazda (“jel” olarak adlandırılır) bir yapı oluşturmak için solun jelleşme işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu kolloidleri sentezlemek için kullanılan öncüler genellikle çeşitli reaktif iyonlarla çevrili bir metal veya metaloid elementten oluşmaktadır. Başlangıç materyali, dağılabilir bir oksit oluşturmak üzere işlenir ve su veya seyreltik asit ile temas halinde bir sol oluşturur. Soldan sıvının uzaklaştırılması için jeli üretir; partikül boyutu ve şekli sol/jel geçişi ile kontrol edilmektedir. Sol-jel kimyasında yer alan reaksiyonlar, esas olarak, oksitlere ve farklı stokiometriye sahip karışık oksitlere karşılık gelen metal alkoksitlerin yoğunlaştırılmasını takip eden hidroliz işlemine dayanmaktadır. Günümüzde bu yöntem, farklı morfolojilere sahip mezogözenekli malzemeleri sentezlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sol-jel işlemi ile mezo gözenekli malzemenin sentezi için, katyon-iyon yüzey aktif maddeler, triblok kopolimerler ve organik küçük moleküller gibi yapı yönlendirici maddeler olarak farklı şablonlar kullanılabilmektedir (Kumar vd., 2017: 353).

3.3.2. Şablon Destek Yöntemi

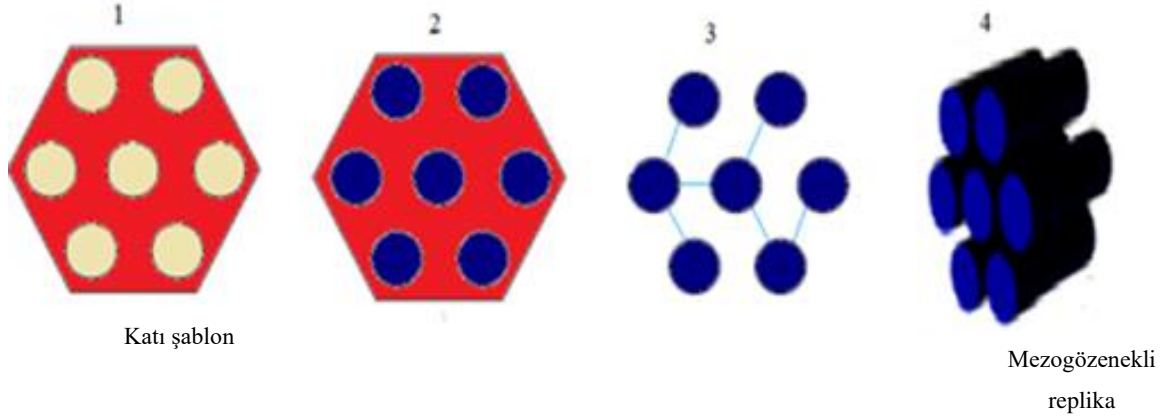
Şablon destek yöntemi, mezogözenekli malzemeleri sentezlemek için iyi bilinen ve daha ucuz bir tekniktir. Bu teknikte, mezogözenekli malzemeleri sentezlemek için şablon kullanılmaktadır. Biri dış şablonlama yöntemi (sert madde şablonlama) ve diğeri iç şablonlama (yumuşak madde şablonlama) olmak üzere iki kategoride sınıflandırılmaktadır. İç şablonda, sıralı mezogözenekli malzemelerin sentezi için şablon olarak bir yüzey aktif madde (yapı yönlendirme maddesi) kullanılmaktadır.

İç şablonda hiçbir katı şablon kullanılmaz ve bu nedenle şekilde gösterilen yumuşak madde şablonlama yöntemi olarak da adlandırılmaktadır (Kumar vd., 2017: 354).



Şekil 3.4. Gözenekli malzemeler için iç şablon (yumuşak madde şablonlama) yöntemi
Kaynak: (Kumar vd., 2017:354)

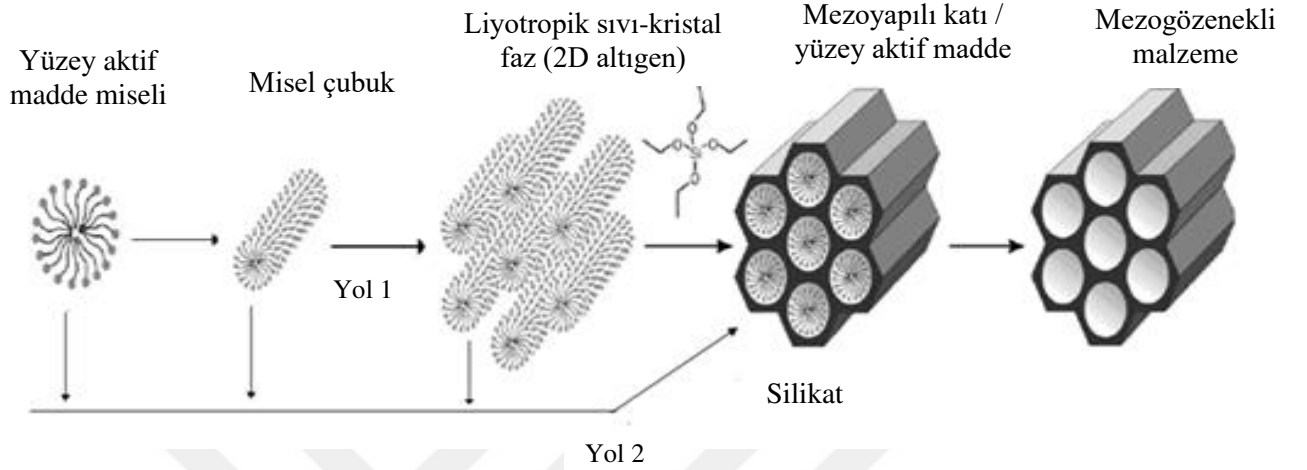
Dış şablon yönteminde (“nano döküm”), yüzey aktif madde yerine şablon olarak gözenekli bir katı kullanılır. Bu nedenle, bu yöntem aynı zamanda “sert madde şablonlama” olarak da bilinmektedir.



Şekil 3.5 Dış şablonlama (sert madde şablonlama yaklaşımı)
Kaynak: (Kumar vd., 2017:354)

Sıvı kristal şablon yaklaşımı (liquid crystal template approach, LCTA) yönteminde, yüzey aktif madde molekülleri, silika fazının yapısını yönlendirmek için şablon olarak kullanılır. Bu yöntemde katı şablon kullanılmamaktadır. Bu nedenle yumuşak madde şablonlama yöntemi olarak da adlandırılmaktadır. 1992 yılında, bu yöntem ilk olarak MCM-41 sentezi için kullanılmış ve mezogözenekli yapının oluşumu için iki farklı yol denenmiştir. Birinci yolda, yüzey aktif madde, silika öncüsü eklenmeden önce altıgen yapı oluşmaktadır. Silika çerçeve bu şablonun etrafında çökelerek mezogözenekli yapıyı oluşturmaktadır. Yüzey aktif madde kalsinasyon işlemi ile uzaklaştırılmakta ve mezogözenekli yapı elde edilmektedir.

İkinci yolda ise, silika kaynağı eklendikten sonra altıgen yapı oluşturulmuştur. Daha sonra bu sentez yöntemi ayrıntılı olarak incelenmiş ve mezogözenekli yapının ikinci yoldan oluştuğu sonucuna varılmıştır. Örnek olarak, SBA-15 sentezi için olası sentez yolları (LCTA tekniği) Şekil 3.6’da gösterilmiştir (Kumar vd., 2017: 354).



Şekil 3.6. SBA-15'in LCTA tekniği ile sentezi
Kaynak: (Kumar vd., 2017:355)

3.3.3. Mikrodalga Yöntemi

1992 yılında keşfedilen mikrodalga hidrotermal prosesi çok sayıda seramik oksit, hidroksillenmiş faz, gözenekli malzeme ve metal tozlarının hızlı sentezi için kullanılmaktadır. Moleküler elekleri hazırlamak için uygulanan mikrodalga-destekli sentez, araştırma teknolojisi alanında nispeten yeni bir tekniktir. Bu proses kullanılarak çeşitli zeolit türleri (zeolit A, Y, MCM-41 vb.) üretilmektedir. Geleneksel proses ile karşılaştırıldığında, bu tekniğin kristalizasyon sıcaklığına kadar hızlı ısıtma, çökelen jellerin hızlı çözünmesi ile hızlı süper doygunluk ve geleneksel otoklav ısıtmasına kıyasla daha kısa kristalizasyon süresi gibi birçok avantajı vardır.

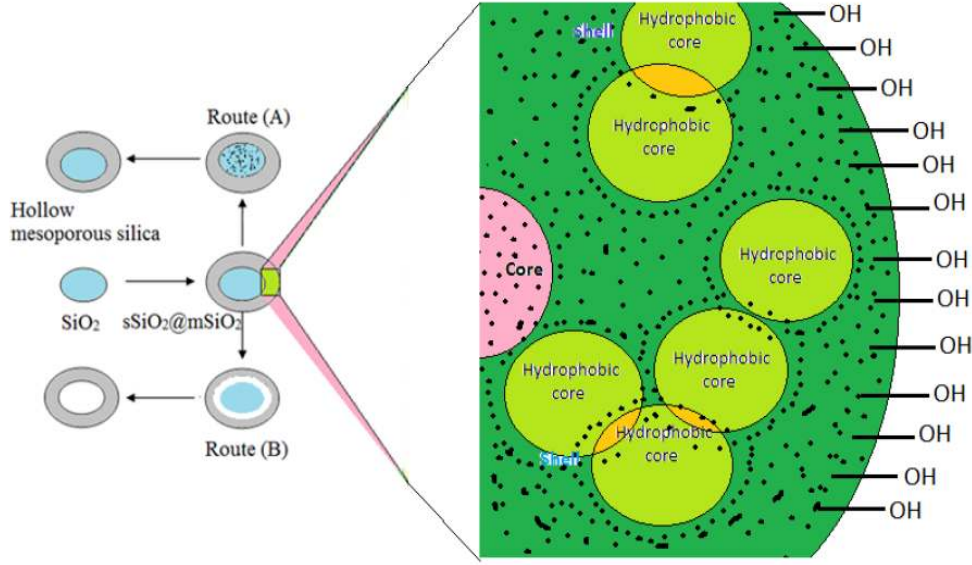
Mezogözenekli malzemelerin sentezi için mikrodalga destekli teknikler de kabul edilmiştir. MCM-41 mezogözenekli malzemelerin, şablon olarak setil trimetil amonyum bromür (Cetyl Trimethyl Amonium Bromide, CTAB) kullanılarak mikrodalga ısıtma yoluyla elde edilebileceği ve mikrodalga ısıtma sonucunda yüksek seviyeli mezogözenekli malzemelerin çok kısa sürede sentez işlemi gerçekleşmektedir (Kumar vd., 2017: 355).

3.3.4. Kimyasal Aşındırma Yöntemi

Bu teknikte mezogözenekler, içi boş iç kısımlar oluşturmak için bir silika çekirdek/mezogözenekli silika yapısının çekirdeği ve kabuğu arasındaki yapısal farklılıklar temelinde oluşturulur. Bu tekniği kullanarak, antikanser ilacı (doksorubisin) için yüksek yükleme kapasitesi (1222 mg/g) sağlayan bir taşıyıcı olarak kullanılabilen, kontrol edilebilir gözenek boyutuna sahip yüksek oranda dağılmış içi boş mezogözenekli silika sentezlenebilmektedir.

Çekirdek olarak Au, Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ nanoparçacıkları gibi inorganik nanokristaller ve kabuk olarak mezogözenekli silika ile farklı türde heterojen içi boş tip nanoyapılar hazırlamak için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yumuşak/sert şablonlama yöntemleri, mezogözenekli malzemeleri hazırlamak için kendi kendini şablonlayan malzemeler gibi geleneksel yöntemler, parçacık/gözenek boyutu kontrolü, morfoloji kontrolü hazırlamada sınırlı başarıya sahiptir (Kumar vd., 2017: 355).

İçi boş malzemeler için geleneksel yumuşak/sert şablonlama yöntemlerinde, tek tip yumuşak/sert şablonların üretimi gereklidir ve bunların yüzey işlevselleştirmesi, heterojen kabukların biriktirilmesi ve yumuşak şablonlama yöntemi ile çekirdeklerin çıkarılması için kalsinasyon işlemi, büyük ölçüde bileşimsel varyasyonlara bağlıdır. Ancak kimyasal aşındırma tekniğinde, gözenekli yapıyı üretmek ve benzersiz çekirdek/kabuk yapısı oluşturmak için homojen bir şablonlama yolu, yani “yapısal farklılığa dayalı seçici dağılama” uygulanır. Uygun bir dağılama maddesi kullanıldığında, dış kabuk çoğunlukla bozulmadan kalırken iç kısımda seçici dağılama gerçekleşir ve Şekil 3.7’de gösterildiği gibi içi boş bir yapı oluşmaktadır (Kumar vd., 2017: 355).

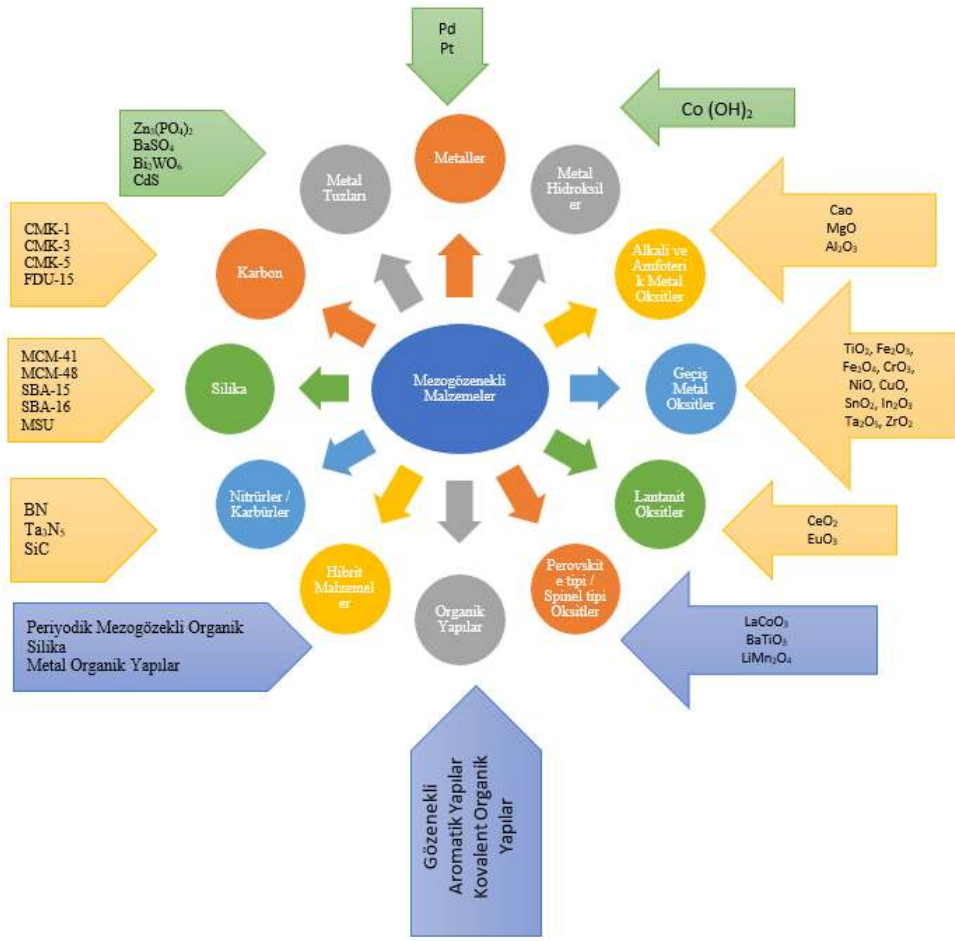


Şekil 3.7. Kimyasal aşındırma yöntemi
Kaynak: (Kumar vd., 2017:356)

“A” yolu, Na_2CO_3 çözeltisi ve “B” yolu hidrotermal işlem altındaki amonyak çözeltisi için seçici-aşındırma prosedürünü temsil etmektedir.

Mezogözenekli malzemeler, geniş yüzey alanına, daha yüksek yükleme kapasitesi için büyük gözenek hacmine ve değişik uygulamalar için farklı fonksiyonel grup ekleme yeteneklerine sahip oldukları için çeşitli yöntemlerle sürekli olarak sentezlenmektedir. Mezogözenekli silika sentezi için uygulanan yöntemler arasındaki şablonlama yöntemi diğer yöntemlere göre daha popülerdir çünkü yapıyı yönlendiren ajan fonksiyonel grubu kullanılarak aşılama sonrası kolayca eklenerek gözenek boyutu ve yüzey alanı kontrol edilmektedir. Kimyasal aşındırma tekniğinde içi boş yapı oluşturmak için seçici bir aşındırıcı gerekir, bazen aşındırıcı gözenek yapısını bozabilmektedir. Mikrodalga tekniği mezogözenekli silika malzemelerin hızlı bir şekilde sentezini sağlar, ancak bazen hızlı ısınma nedeniyle gözenek yapısı azalabilir. Bu nedenle, belirli bir uygulama için özel bir yöntem kullanılmalıdır. Araştırmacılar sürekli olarak sentezin kısıtlamalarını azaltmakta ve mezogözenekli malzemeler için yeni yöntemler geliştirmektedir (Moritz ve Geszke-Moritz, 2015: 114).

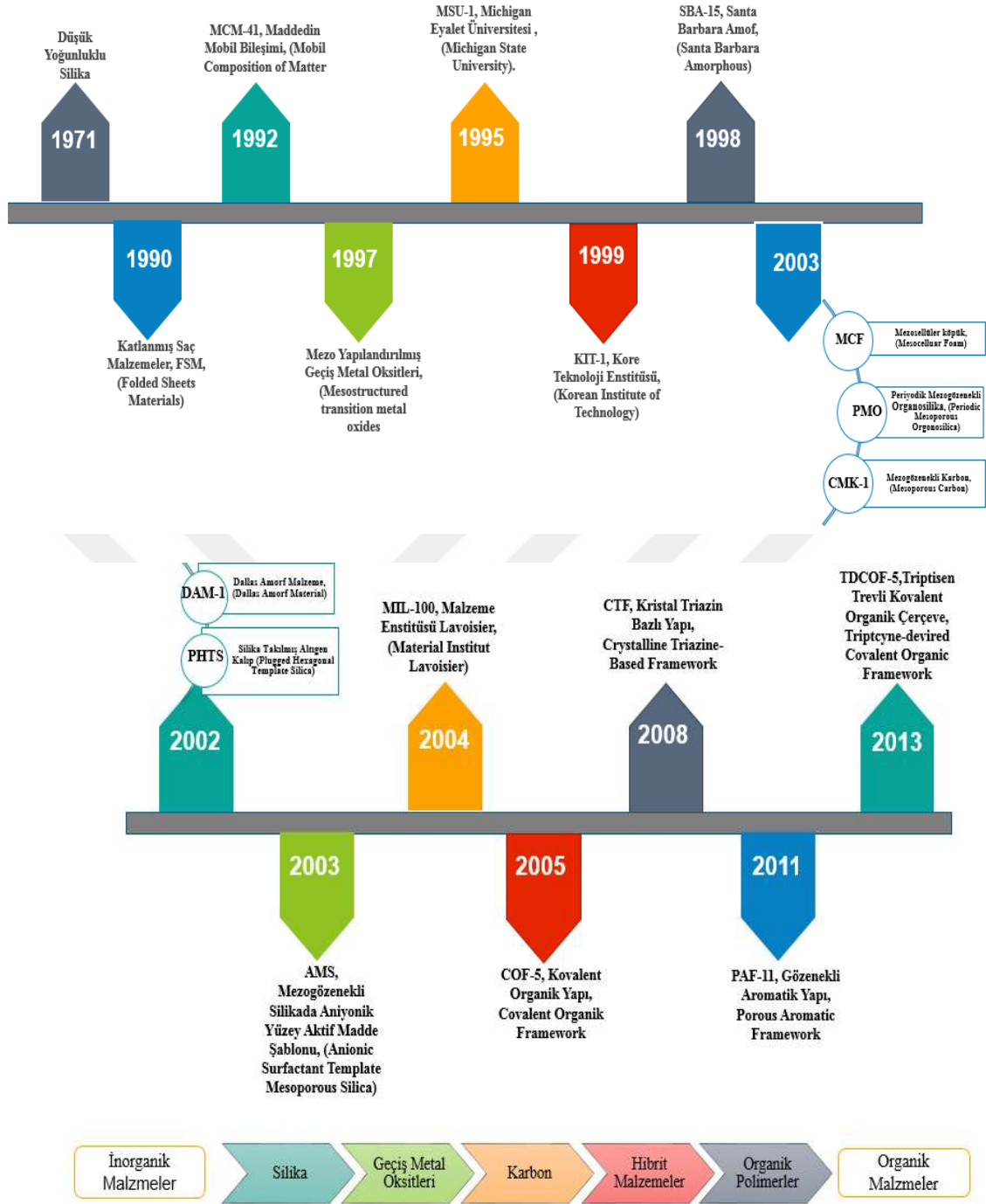
Mezogözenekli yapılar, silika, metal oksitler, metal hidroksitler, metal tuzları, karbon yapıları, hibrit malzemeler, organik yapılar ve diğerleri dahil olmak üzere geniş bir malzeme sınıfını kapsamaktadır. Mezogözenekli malzemelerin ayrıntılı sınıflandırması Şekil 3.8’de sunulmuştur.



Şekil 3.8. Mezogözenekli malzemelerin kimyasal sınıflandırması
Kaynak: (Moritz ve Geszke-Moritz, 2015:115)

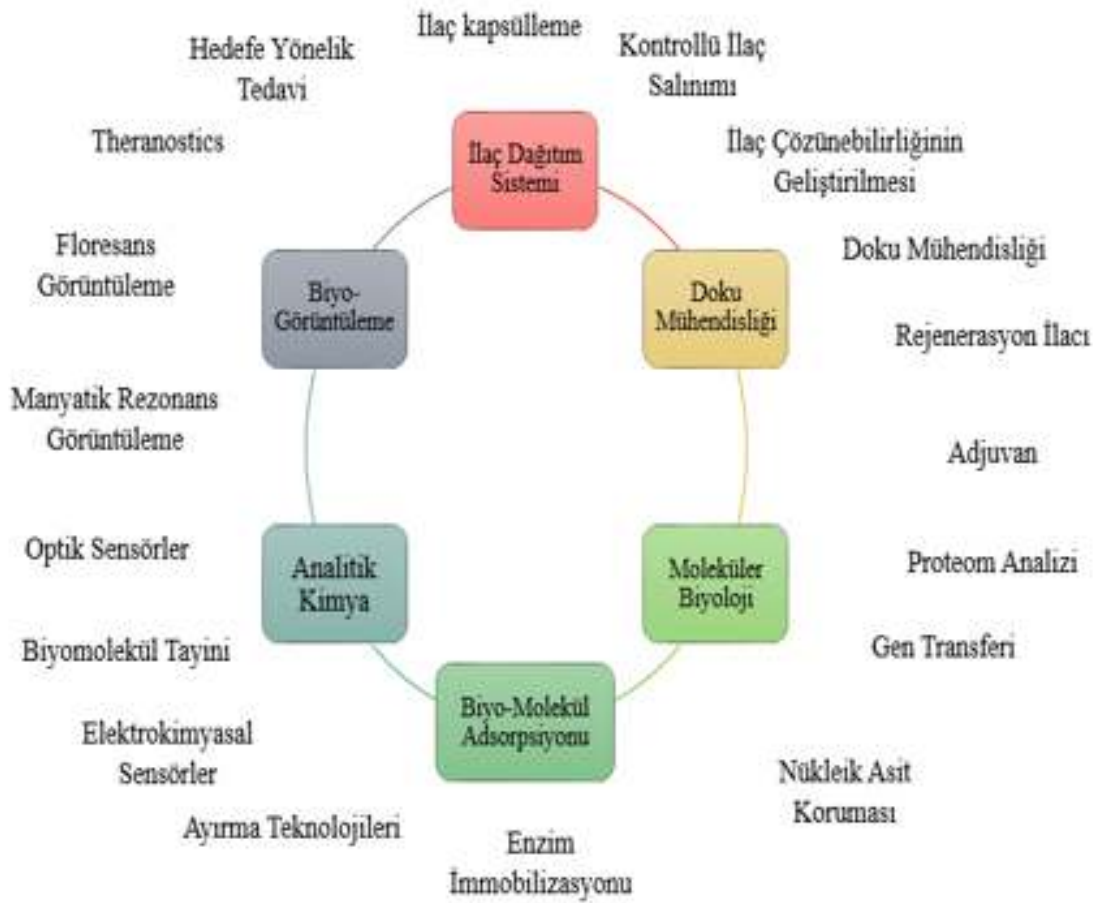
Mezogözenekli malzeme gelişimdeki eğilimler, silika ve metal oksitler gibi inorganik yapılardan, periyodik mezogözenekli organosilika (PMO) ve metal organik çerçeveler (MOF'ler) dahil olmak üzere hibrit malzemeler aracılığıyla gözenekli organik çerçeveler (POF'ler) gibi saf organik malzemelere yönelmiştir. Kovalent organik çerçeveler (COF'ler), gözenekli aromatik çerçeveler (PAF'ler) ve kristalin triazin esaslı çerçeveler (CTF'ler) tarafından temsil edilen POF'lerin, mezogözeneklere kıyasla büyük hacimli mikrogözeneklerle karakterize edilmesi dikkat çekmiştir (Moritz, M., 2015: 114).

Mevcut araştırmalar, daha büyük gözenek çapına sahip organik mezogözenekli yapıların sentezine odaklanmaktadır. Mezogözenekli malzemeler, kataliz, elektronik, fotokatalitik hidrojen üretimi, güneş pilleri ve pil bileşenleri gibi teknik bilimlerdeki çok çeşitli uygulamalar için oldukça çekici olmuştur.



Şekil 3.9. Mezogözenekli malzemelerin keşiflerinin zaman skalası
Kaynak: (Moritz ve Geszke-Moritz, 2015:116)

Yüksek özgül yüzey alanı, geniş gözenek hacmi, ayarlanabilir gözenek boyutu, kimyasal kararlılık ve yüzey modifikasyonu olasılığı gibi benzersiz özelliklerinden dolayı mezogözenekli malzemelerin biyomedikal uygulamaları üzerinde kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Ayrıca kimyasal yapılarına bağlı olarak bu yapılar floresan, manyetik veya iletken özelliklere sahiptir. Bu nedenle, mezogözenekli maddeler, ilaç ve gen iletimi, hücre görüntüleme, biyo-algılama, biyo-molekül ayırma ve diğerleri dahil olmak üzere biyomedikal uygulamalar alanında büyük ilgi görmüştür. Şekil.3.10'da mezogözenekli malzemelerin çeşitli biyomedikal uygulamaları özetlenmektedir (Moritz ve Geszke-Moritz, 2015: 116).



Şekil 3.10. Mezogözenekli malzemelerin çeşitli biyomedikal alanlarda uygulanması

Kaynak: (Moritz ve Geszke-Moritz, 2015:116)

Adsorpsiyon, iyon değiştirme kapasitesi, moleküler eleme ve asitlik özellikleri nedeniyle, sıralı mezogözenekli malzemelerin aşağıdaki çeşitli alanlarda uygulamaları vardır:

- ✓ Atık su arıtma,
- ✓ Nükleer atık ve serpinti,
- ✓ Tıbbi,

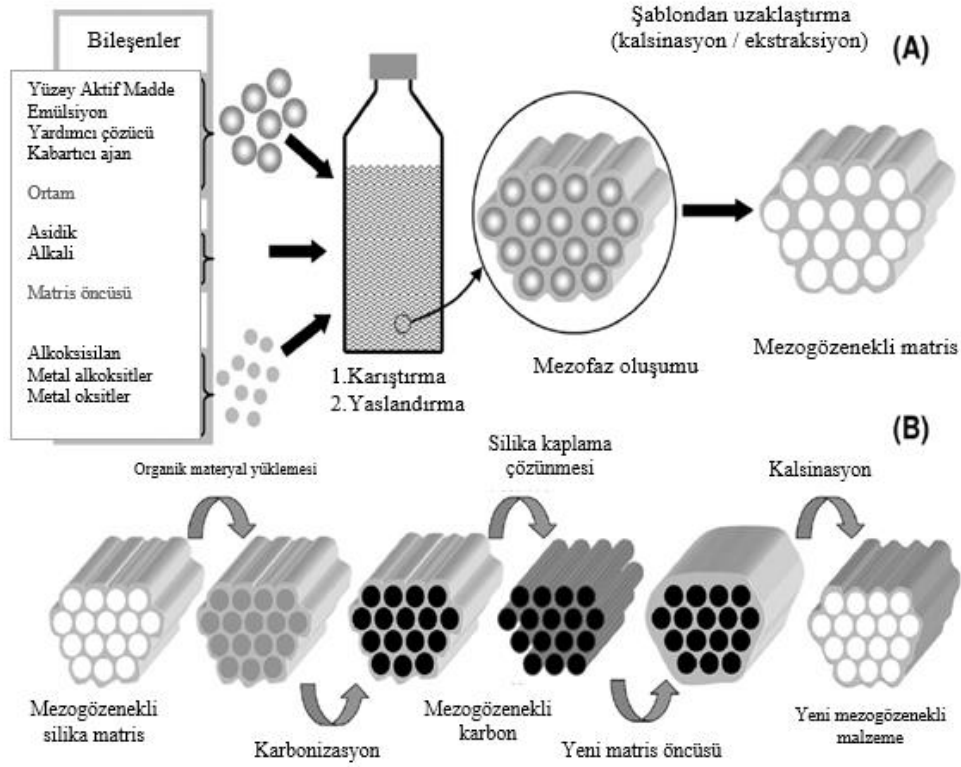
- ✓ Gazların arıtılması ve ayrılması,
- ✓ Kataliz.

Mezogözenekli malzemeler, mezogözeneklerde adsorbantın kılcal yoğunlaşması ile ilişkili karakteristik histerezis döngüsüne sahip tip IV azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile karakterize edilmektedir (Moritz ve Geszke-Moritz, 2015: 116).

Mezogözenekli malzeme sentezinin birkaç stratejisi vardır. Bunların çoğu, öncünün çevresinde yoğunlaştığı yapı yönlendirici ajanlar olarak organik şablon moleküllerin kullanımına dayanmaktadır. Bu sözde-yumuşak şablonlama yöntemidir. Bu yaklaşımda, mezofaz oluşumundan sonra organik şablon kalsinasyon veya ekstraksiyon yoluyla uzaklaştırılmaktadır. Şablonun çıkarılması, şablon olarak farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak mezogözenek boyutları ayarlanabilen düzenli mezogözenekli yapıların üretilmesiyle sonuçlanmaktadır. Şablon oluşumunda kullanılan çeşitli malzemeler arasında katyonik, amfifilik ve anyonik yüzey aktif maddeler, kiral peptit modifiyeli yüzey aktif maddeler, emülsiyonlar, vitamin türevleri, iyonik sıvılar ve biyolojik malzemeler yer almaktadır (Moritz ve Geszke-Moritz, 2015: 116).

Yumuşak şablonlama sentez yaklaşımında, mezogözenekli matris öncülleri tetraalkoksisilanlar, organo-fonksiyonelleştirilmiş alkoksisilanlar, metal alkolanlar ve isli silika kullanılabilmektedir.

İkinci yöntem, diğer mezogözenekli malzeme hazırlaması için sert şablonun (örneğin mezogözenekli silika) kullanımını içermektedir. Bu strateji genellikle mezogözenekli karbonların sentezinde uygulanır. Bu durumda, mezogözenekli şablon organik malzemelerle (örneğin sakaroz) yüklenmekte ve organik dolgu vakumda karbonize edilmektedir. Silika kabuğun sodyum hidroksit veya hidroflorik asit ile çözünmesi, karbon çerçevesinin ortaya çıkmasıyla sonuçlanmaktadır. Sert şablonlama yöntemleri grubunda, çift çoğaltma prosedürü tanımlanmaktadır. Bu hazırlama tekniğinde, mezo-yapılı silika, mezogözenekli karbon için bir şablon olarak kullanılabilir ve bu sert karbon matrisi, mezogözenekli metal oksit için bir çoğaltma matrisi olarak hizmet edebilir. Şekil.3.11’de mezogözenekli malzemelere yumuşak ve sert şablonlama sentez yaklaşımlarının şematik bir temsili gösterilmektedir.



Şekil 3.11. Mezogözenekli malzeme sentezine uygulanan ana yaklaşımların şematik gösterimi (a) Yumuşak şablonlama yöntemi, (b) Sert şablonlama yöntemi

Kaynak: (Moritz ve Geszke-Moritz, 2015:119)

Farklı özelliklere sahip mezogözenekli malzemelerin geliştirilmesi için sürekli olarak yeni stratejiler ve modifikasyon teknikleri araştırılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan bazı geleneksel yöntemler arasında sıvı kristal şablonlama mekanizması, yük yoğunluğu eşleştirme mekanizması, katlanmış levha mekanizması, silika mekanizması vb. bulunmaktadır. Farklı mekanizmalar, farklı morfolojiye sahip malzemeler vermektedir (Tablo 3.1.) Tüm bu mezogözenekli malzemelerin sentezi, yüzey aktif maddelerin (şablon) farklı modellenmesine göre dayanmaktadır. Bunlar, bazik veya asidik koşullarda anyonik veya katyonik yüzey aktif maddelerin mevcudiyetinde normal koşullar altında hazırlanmaktadır. Tipik reaksiyon koşulları altında, bu yüzey aktif maddeler solüsyonda misel olarak bulunmakta ve şablon solüsyona bir silika öncüsü eklenerek mezogözenekli silika oluşumu başlamaktadır. Silika kaynağının mezofaz ve polikondenzasyon reaksiyonu arasındaki etkileşimleri etkilemenin farklı yolları vardır. Tablo 3.2’de farklı tipte mezogözenekli malzemelerin özellikleri ve sentez koşulları özetlenmiştir (Vadia ve Rajput, 2019: 1).

Tablo 3.1. Mezogözekli malzemelerin sentez mekanizması ve malzeme türü

Sentez Mekanizması	İtici güç	Malzemenin Karakteristiği
Sıvı kristal	Yüzey aktif maddenin hidrokarbon zincir uzunluğu	Altıgen, kübik ve katmanlı yapılar
Yük yoğunluğu-Eşleştirme	Anyonik silikalar ve katyonik yüzey aktif madde arasındaki elektrostatik etkileşimi	Altıgen mezoyapı
Katlanmış levha-Mekanizma	Yüksek pH'ta katyonik yüzey aktif madde ve ara silikat fazlar arasındaki etkileşimi	Çok gözenekli altıgen yapı
Silika sıvı kristaller	3D yapıda inorganik ve organik moleküler türlerin organizasyonu	3D gözenekli yapı
Yumuşak şablon (iç şablon)	Organik molekül kullanımı	İyi derecede şekil, boyut ve karakteristiğe sahip mezogözenekli malzeme
Sert şablon (dış şablon)	İnorganik molekül kullanımı	Düzensiz ve homojen olmayan morfolojiye sahip mezogözenekli malzeme

Kaynak: (Vadia ve Rajput 2019:3)

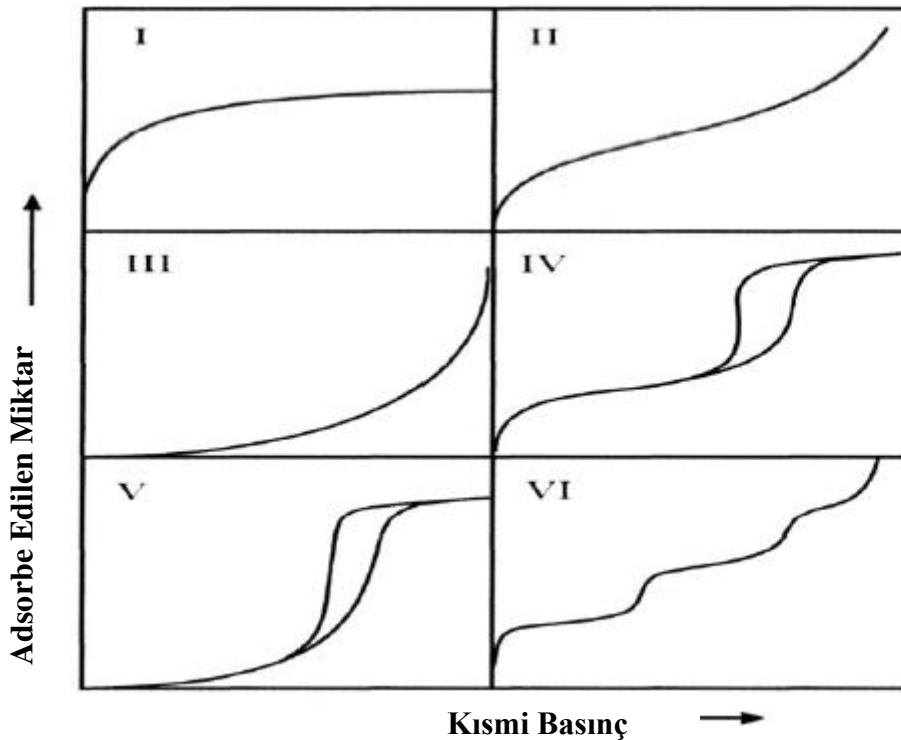
Tablo 3.2. Farklı yapıdaki mezogözenekli malzemeler ve yapıları

Mezogözenekli Malzeme	Yapı	Yapı Yönlendirme Ajanı	Ortam	Özellikler
MCM-41	p6m, Altıgen	Setil Trimetil Amonyum Bromür (CTAB) (katyonik)	Bazik (pH~11-13)	Tek boyutlu mezogözenekler (2-10 nm), hidrotermal olarak kararlı değil, duvar kalınlığı (1,10 nm).
MCM-48	Ia3d, Kübik	Setil Trimetil Amonyum Bromür (CTAB) (katyonik)	Bazik (pH~11-13)	Üç boyutlu mezogözenekler, hidrotermal olarak daha az kararlı ve düşük duvar kalınlığı.
MCM-50	p2, Katmanlı	Setil Trimetil Amonyum Bromür (CTAB) (katyonik)	Bazik (pH~11-13)	Uzun erimli düzenli gözenekler, yüksek yüzey alanı (>700 m ² /g), hidrotermal olarak çok kararlı değil.
HMS	Solucan/sünger türü Çerçevesi	Aminler, örn. Dodesilamin (C ₁₂ H ₂₇ N) (non-iyonik)	Bazik (pH~9)	Gözenek boyutu dağılımları, MCM-41'e kıyasla biraz daha geniş, daha yüksek termal kararlılık, duvar çerçevesi daha kalın ve MCM-41'den daha küçük kristalit boyutludur.
SBA-15	p6m, 2D Altıgen	Pluronic P123 (EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀) (non-iyonik)	Asidik (pH~1)	Yüksek yüzey alanı (400–900 m ² /g), daha kalın gözenek duvarları (3,1–6,4 nm), ayarlanabilir gözenek boyutu (4–30 nm), yüksek yüzey/hacim oranı, değişken çerçeve bileşimleri ve yüksek termal kararlılık.
SBA-16	Im3m, 3D Kübik	Pluronic F127 (EO ₁₀₆ PO ₇₀ EO ₁₀₆) (non-iyonik)	Asidik (pH~1)	Yüksek yüzey alanı, üç boyutlu mezogözenekli, daha kalın gözenek duvarları, büyük hücre parametresi ve yüksek termal kararlılık.

Kaynak: (Chaudhary ve Sharma 2017:743)

Gözenekli malzemeler ayrıca adsorpsiyon özellikleri açısından da tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon terimi, absorpsiyonda olduğu gibi, gazın yığına girişinin aksine, serbest bir yüzey üzerinde yoğunlaşmasını ifade eder. Bununla birlikte, bu ayrım sıklıkla gözlenmez ve bir gazın gözenekli malzemeler tarafından alınması genellikle adsorpsiyon olarak adlandırılır veya ilgili fiziksel mekanizmadan bağımsız olarak basitçe sorpsiyon da denilmektedir.

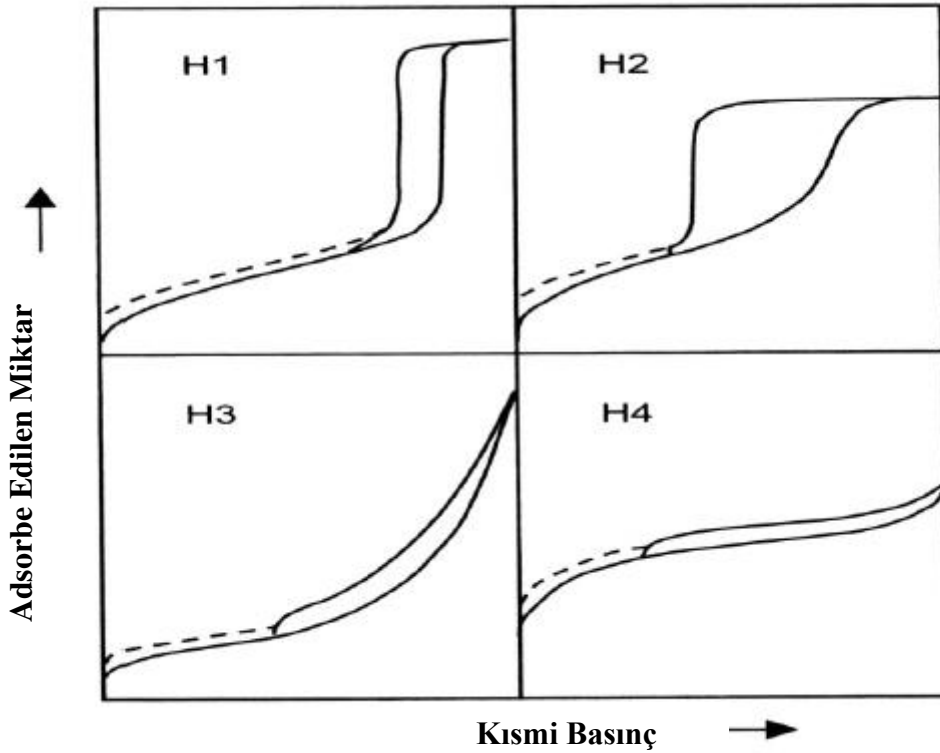
Bir gazın gözenekli bir malzeme tarafından adsorpsiyonu, bir adsorpsiyon izotermiyle nicel olarak tanımlanmaktadır. Bu, malzeme tarafından basıncın bir fonksiyonu olarak sabit bir sıcaklıkta adsorbe edilen gaz miktarıdır. Gözenekli malzemeler çoğunlukla gaz sorpsiyon verilerinden elde edilen gözenek boyutları açısından karakterize edilmektedir. Gözenek boyutları ve gözeneklilik ile sorpsiyon arasındaki ilişkiyi yansıtan gaz sorpsiyon izotermelerini sınıflandırmak için IUPAC kuralları önerilmiştir. Adsorpsiyon izotermlerinin IUPAC sınıflandırması Şekil 3.12’de gösterilmiştir. Altı tip izoterm (IUPAC sınıflandırması), mikrogözenekli (tip I), gözeneksiz veya makrogözenekli (tip II, III ve VI), mezogözenekli (tip IV ve V) olan adsorbanların karakteristiğini oluşturmaktadır (Alothman, 2012: 2879).



Şekil 3.12. Gözenekli Malzemelerin Adsorpsiyon İzotermi
Kaynak: (Alothman, 2012:2879)

Şekil 3.12’deki tip IV ve V adsorpsiyon histerezisleri sınıflandırılmıştır ve histerezis döngüsünün şekli ile mezogözenekli bir malzemenin dokusu (örneğin, gözenek boyutu

dağılımı, gözenek geometrisi ve bağlanabilirlik) arasında bir korelasyon olduğu yaygın olarak kabul edilmektedir. Histerezis döngülerinin ampirik bir sınıflandırması, de Boer tarafından daha önceki bir histerezis sınıflandırmasına dayanan IUPAC tarafından verilmiştir. Şekil.3.13’de gösterilen IUPAC sınıflandırmasına göre, H1 tipi genellikle iyi tanımlanmış silindirik benzeri gözenek kanalları veya yaklaşık olarak tek tip küreler içeren yığınlardan oluşan gözenekli malzemelerle ilişkilendirilmektedir. Tip H2, gözenek boyutu ve şeklinin dağılımının iyi tanımlanmadığı ve ayrıca darboğaz daralmalarının göstergesi olduğu durumlarda genellikle düzensiz olan malzemeleri tanımlanmaktadır (Alothman, 2012: 2879). H3 histerezisinin desorpsiyon eğrisi, sözde gerilme mukavemeti etkisinden dolayı histerezis döngüsü üzerindeki bir kuvvetle ilişkili bir eğim içerir (77 K’de azot için 0,4 ila 0,45 bağıl basınç aralığında meydana gelmektedir). Öte yandan, H4 tipi histerezis de genellikle dar yarık gözeneklerle ilişkilidir.



Şekil 3.13. Gözenekli Malzemelerin Histerizis Döngüleri

Kaynak: (Alothman, 2012:2880)

Şekil 3.13’de gösterilen histerezis döngülerindeki kesikli eğriler, sert olmayan gözeneklerin şişmesi veya moleküllerin gözeneklerde geri döndürülemez alımı gibi adsorbanın hacmindeki değişikliklerle ilişkili olabilen düşük basınçlı histerezisi yansıtmaktadır. Adsorpsiyon

molekölünün genişliği ile aynı genişliktedir. Gözenekli malzemeler yapısal olarak amorf, para-kristal veya kristal olabilmektedir. Silika jel veya alümina jel gibi amorf malzemeler uzun erimli düzene sahip değildir, oysa γ - veya α - Al_2O_3 gibi para-kristal katılar, x-ışını kırınım modellerindeki geniş piklerle kanıtlandığı gibi yarı düzenlidir. Her iki malzeme sınıfı da ağırlıklı olarak mezogözenekli aralıkta geniş bir gözenek dağılımı sergilemektedir. Bu geniş gözenek boyutu dağılımı, amorf ve para-kristal katılardan hazırlanan adsorbanların, iyon değiştiricilerin ve katalizörlerin şekil seçiciliğini ve etkinliğini sınırlamaktadır (Alothman, 2012: 2880).

3.4.Mezogözenekli Malzemelerin Karakterizasyonu

Düşük açılı toz x-ışını kırınımı (XRD), FT-IR spektroskopisi, azot adsorpsiyonu/desorpsiyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), nükleer manyetik rezonans (NMR), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) gibi teknikler kullanılarak mezogözenekli malzemelerin içyapısı, parçacık ve gözenek morfolojisi ve yüzey özellikleri karakterize edilmektedir.

Adsorpsiyon analizi malzemelerin gözenekliliği ve yüzey alanı hakkında bilgi verirken, SEM partikül boyutu ve morfolojisi hakkında bilgi vermektedir. Kırınım teknikleri, FT-IR ve TEM, yapısal düzenin derecesi hakkında fikir vermektedir. DSC ölçümleri, mezogözenekli malzemenin gözeneklerine ilaç yüklemesi ile ilgili ayrıntılar sağlar. Tüm enstrümantal tekniklerin değerlendirme parametrelerine göre özetlenen uygulamalar Tablo 3.3'te sunulmaktadır (Vadia ve Rajput, 2019: 4).

Tablo 3.3. Mezogözenekli malzemelerin karakterizasyon teknikleri ve değerlendirme parametresi

Karakterizasyon Teknikleri	Değerlendirme Parametresi
X-Işını Toz Kırınımı (XRD)	Gözenek yapısı
Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)	Yapısal detayların incelenmesi
Azot adsorpsiyon / desorpsiyon	Gözenek boyutu, gözenek hacmi ve yüzey alanı
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Dış yapısal morfoloji
Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	İç yapısal morfoloji
Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak fiziksel değişimler
Termogravimetrik Analiz (TG)	Sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesi

Kaynak: (Vadia ve Rajput, 2019:4)

3.4.1. X-Işını Toz Kırınımı (XRD)

Toz x-ışını kırınımı, mezogözenekli ve mikrogözenekli malzemelerin yapı düzenini, faz saflığını, kristallik derecesini ve birim hücre parametrelerini belirlemek ve ölçmek için kullanılan en önemli araçtır. Ayrıca moleküler eleklerin oluşum kinetiğinin incelenmesine de yardımcı olmaktadır. Toz yapıdaki moleküler elek yapısının parmak izi olduğundan, sentezlenen moleküler eleğin faz saflığı ve kristallik yüzdesi, araştırılan moleküler eleğin standart modeli ile karşılaştırılarak tespit edilmektedir. Mikrogözenekli katılar $2\theta=5-50^\circ$ aralığında karakteristik pikler gösterirken, mezogözenekli malzemeler $2\theta=1,5-10^\circ$ arasındaki düşük açılı bölgede karakteristik pikler sergilemektedir (Taralkar vd., 2008: 2075).

3.4.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Kızılötesi spektroskopisi, yüzey reaksiyonlarının yüzey türlerini ve kinetiğini belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Tipik olarak, fonksiyonel grupların karakteristik titreşimlerini inceleyerek yüzeydeki değişiklikleri takip edilebilmektedir. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, bir moleküldeki kimyasal bağların elementlere ve bağ türlerine bağlı olarak çeşitli frekanslarda titreşmesiyle ilgilenmektedir. Gelen elektromanyetik radyasyonu emdikten sonra, bir bağın titreşim frekansı artmakta ve temel durum ile farklı uyarılmış durumlar arasında geçişe yol açmaktadır. Bu geçişlere karşılık gelen enerji, elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesi ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) ile ilişkilidir.

Gözenekli silikatlar söz konusu olduğunda, FT-IR spektrumları $300-1500\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında kaydedilmektedir. Bu, yapısal ayrıntılar ve belirli mezogözenekli malzeme üzerindeki silika gruplarının varlığı hakkında bilgi sağlamaktadır (Vadia ve Rajput, 2019: 4).

3.4.3. Azot Adsorpsiyon / Desorpsiyon

Gaz moleküllerinin veya sıvıların düşük sıcaklıkta ve yüksek basınçta adsorpsiyonları hidrofilitik/hidrofobiklik özellikleri, yüzey alanları, gözenek boyutları ve gözenek hacimleri hakkında bilgi verirken, bunların desorpsiyonu mezogözenekli malzemelerin gözenek boyutu dağılımı hakkında bilgi vermektedir. Mezogözenekli malzemelerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımını ölçmek için kullanılan en yaygın yöntem, adsorban olarak azot kullanılarak Brunauer, Emmett ve Teller (BET) tarafından geliştirilmiştir. Adsorplanan veya desorbe edilen azot gazı miktarının ölçümü, mezogözeneklerin gözenek boyutu dağılımını belirlemek için en yaygın olarak kullanılan yöntem olmuştur. Azot, argon vb. kullanılarak BET hacimsel gaz adsorpsiyon tekniği, yüzey alanlarının, moleküler eleklerin gözenek hacimlerinin ve gözenek boyut dağılımının belirlenmesi için standart bir yöntemdir. Adsorplanan miktar ile

sabit sıcaklıkta gazın denge basıncı arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanmaktadır. MCM-41 ve MCM-48'in N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi IV tipi izotermdir (Vadia ve Rajput, 2019: 4).

3.4.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

TEM tarafından atomik çözünürlükte elde edilen bilgiler, altıgen (MCM-41), kübik (MCM-48) ve katmanlı (MCM-50) mezogözenekli malzemelerin çeşitli fazlarının yapısal karakterizasyonunun tanımlanmasındaki aşamalar için anahtar bir yöntem olmuştur. TEM, gözenek çapının ve gözenek kalınlığının doğrudan, kesin ve eş zamanlı ölçümünü vermektedir (Vadia ve Rajput, 2019: 5).

3.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskopları, küçük kristallerin veya parçacıkların büyütülmüş görüntülerini oluşturmak için yüksek enerjili elektron demetini kullanan aletlerdir. Bir elektron tabancası, elektronları çok ince bir noktaya veya numuneye odaklayan bir dizi manyetik mercekten geçen yüksek enerjili bir elektron ışını yaymaktadır.

SEM ve TEM arasındaki temel fark, SEM'in bir yüzeyin topolojisi nedeniyle kontrast görmesidir, oysa TEM tüm bilgileri nanometre çözünürlüğünde iki boyutlu bir görüntüde yansıtmaktadır (Vadia ve Rajput, 2019: 5).

3.4.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), çok çeşitli maddelerin termo-fiziksel özelliklerini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. DSC, özellikle farmasötik formülasyonlarda erime noktası, erime ısısı, yüzde kristallik, yumuşama sıcaklığı noktası, kristalleşme derecesi, geri dönüşüm ürünlerinin varlığı, bileşim ve uyumluluk çalışmaları gibi önemli özellikleri ölçebilmektedir. DSC, mezogözenekli gözeneklerin içindeki ilaç yüklemesini kontrol etmek için kullanışlı bir araçtır (Vadia ve Rajput, 2019: 5).

3.4.7. Termogravimetrik Analiz (TG)

Önemli bir termal analitik teknik olan termogravimetri (TG) ve onun türevi diferansiyel termal gravimetriyi (DTG) kapsayan termal analiz (TG-DTG), sentezlenmiş mikrogözenekli ve mezogözenekli moleküler eleklerin termal stabilitesi hakkında bilgi almak için yaygın olarak kullanılmıştır.

Ayrıca, suyun uzaklaştırıldığı, moleküler eleklerin gözeneklerinde ve kanallarında tıkanmış organik katyonların oksidatif bozunması ve moleküler eleklerin kanallarında Si-OH

gruplarının dehidroksilasyonunun gerçekleştiği sıcaklık hakkında bilgi sağlamaktadır (Vadia ve Rajput, 2019: 5).



4. MCM-48

M41S ailesinden MCM-48, üç boyutlu bir kanal sistemine sahiptir ve MCM-41'in tek boyutlu bir kanal sistemine sahip olması nedeniyle çeşitli adsorpsiyon ve katalitik reaksiyonlarda MCM-48'in MCM-41'e göre birçok avantajı vardır (Taralkar vd., 2008: 2075). Son zamanlarda, MCM-48, araştırmacıların artan ilgisini çekmektedir. MCM-48, oldukça yüksek özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve dar gözenek boyutu dağılımı ile farklı yollarla sentezlenebilmektedir. 750 °C'ye kadar yüksek termal kararlılık göstermektedir (Schumacher vd., 2000). Üç boyutlu açık gözenekli MCM-48, reaktifler ve katalitik sistemler arasındaki etkileşimlerin sayısını artırarak, daha yüksek bir aktivite ve gözenekleri tıkamaya karşı direnç sağlamaktadır (Xu vd., 1998: 3690; Nascimento vd., 2016: 413).

MCM-48'in iskeletine Al, Cu, Zn, Cr, Mn, Mo, Zr ve Ti gibi çeşitli heteroatomlar dahil edilmesiyle katalitik davranışları ayarlanabilmektedir. MCM-48'in adsorpsiyon, kataliz, kromatografi ve gaz ayırma uygulamaları için verimli olduğu kanıtlanmıştır (Nascimento vd., 2016: 416).

MCM-48 sentezinde, reaksiyon ortamının pH'ı, kullanılan katalizör, reaksiyon süresi ve sıcaklık farklılık göstermektedir. MCM-48 oluşumunda, setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) bir yapı yönlendirme ajanı kaynağı olarak kullanıldığında, daha yüksek yüzey aktif madde/silika oranlarına (>0,65) sahip bir hidrojel den elde edilmektedir. Ayarlanabilir mezogözenekli yapısı sayesinde, gözenek yapısının uygun hale getirilip, termal ve hidrotermal kararlılığın iyileştirilmesine, bir fazın diğerine dönüştürülmesine, heteroatomların silikat çerçeveye izomorf şekilde ikame edilmesine, MCM-48'in sentez modifikasyonuna ve çeşitli alanlarda uygulanmasına olanak sağlamaktadır (Schumacher vd., 2000: 4648).

MCM-48 ve MCM-41 arasındaki karşılaştırmalar şu şekilde özetlenebilmektedir:

- MCM-48, MCM-41 kadar kolay sentezlenebilmektedir
- MCM-48'in gözenekliliği, MCM-41'inkine benzemektedir.
- MCM-48'in parçacıkları MCM-41'den çok daha iyi organize edilmiştir.
- MCM-41'deki tek boyutlu kanal sisteminin aksine MCM-48 üç boyutlu kanal sistemine sahiptir.
- MCM-48 ve MCM-41 benzer termal kararlılığa sahiptir.

MCM-41 ve MCM-48 türü katalizörler kendi başlarına (saf silikat formunda);

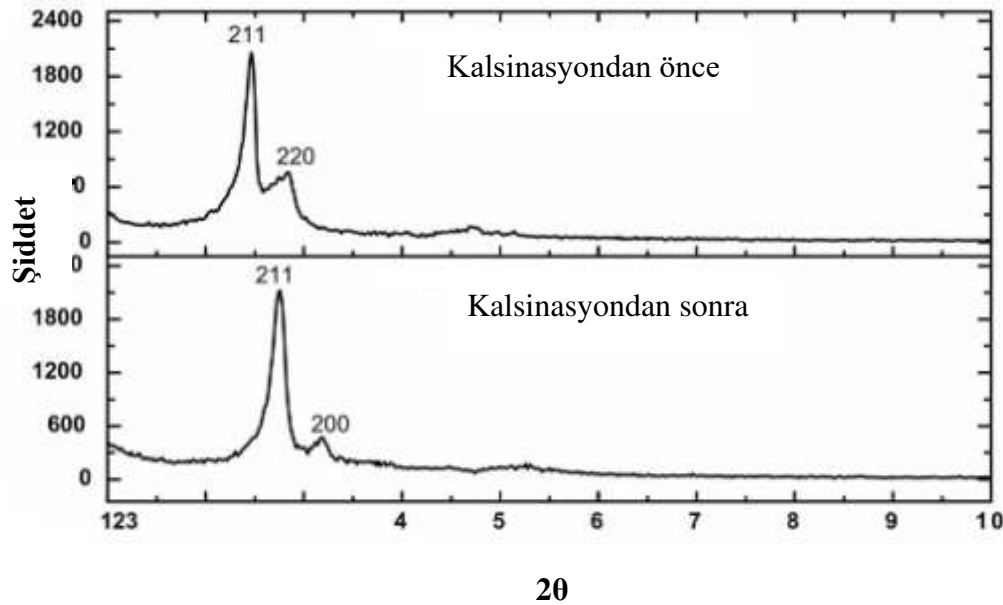
- ✚ Benzen, karbon dioksit ve metan gibi çevre sağlığını tehdit eden bileşiklerin adsorpsiyonunda,
- ✚ Atık su arıtımında,
- ✚ Farmasötik ve medikal uygulamalarda,
- ✚ Membran üretiminde kullanılmaktadır (Güçbilmez, 2010: 63).

4.1. MCM-48 Karakterizasyonu

4.1.1. XRD Analizi

Basumatary vd., 2017'deki çalışmalarında, MCM-48'in XRD profilini hem kalsinasyon öncesi hem de kalsinasyon sonrası incelemiştir. MCM-48'in XRD profili Şekil 4.1'de gösterilmektedir. (211) ve (220) düzlemlerine karşılık gelen $2,76^\circ$ ve $3,15^\circ$ 'de iki keskin kırınım pikine sahip 2θ değerinin konumu, MCM-48'in kübik yapısının mezogözenekli fazının varlığını göstermiştir (Basumatary vd., 2017: 66).

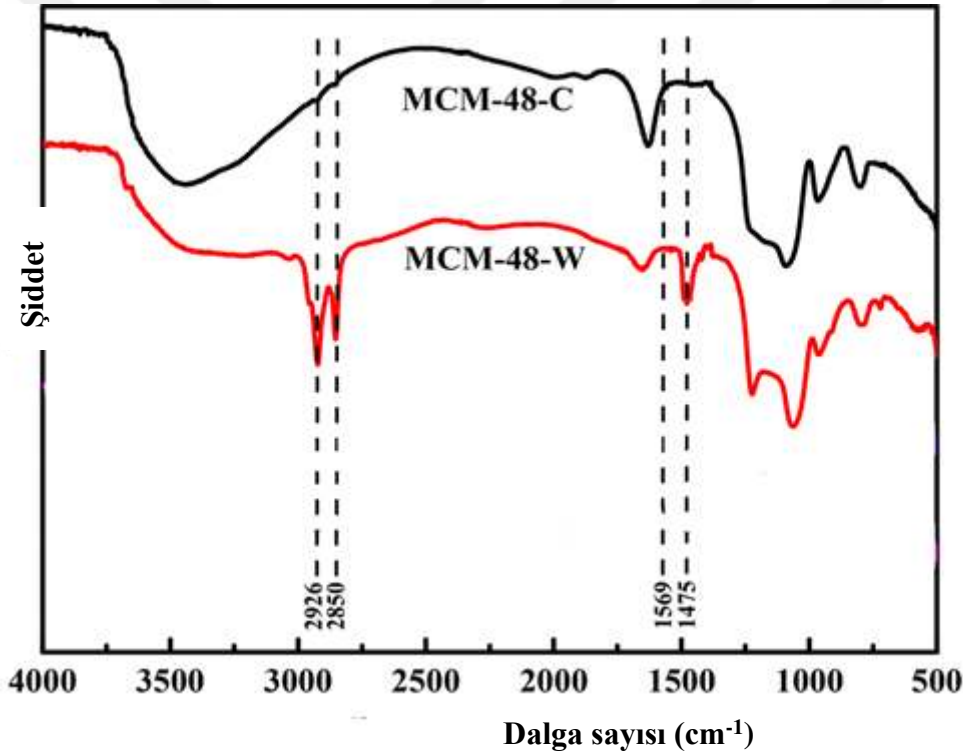
Pik şiddeti, sentezlenen örnekle (kalsinasyon öncesi) karşılaştırıldığında kalsinasyondan sonra artmaktadır. Dolayısıyla, şiddetin düzenlenme derecesinin, yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması nedeniyle geliştirildiği belirlenmiştir.



Şekil 4.1. MCM-48 Kalsinasyon önce ve sonra XRD analizi
Kaynak: (Basumatary vd., 2017:70)

4.1.2. FTIR Analizi

Qian vd., 2019 yılında yapmış oldukları çalışmada MCM-48'i kalsinasyondan önce ve kalsinasyondan sonra olmak üzere iki farklı durumda incelemişlerdir. Kalsinasyondan önce olan MCM-48'i MCM-48-W, kalsinasyondan sonra olan MCM-48'i ise MCM-48-C olarak adlandırmışlardır. İncelenen FT-IR analizi spektrumları Şekil 4.2'de gösterilmektedir. MCM-48-W ve MCM-48-C'nin 2926 ve 2850 cm^{-1} 'deki IR bantları, CH_2 gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1475 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı bir C-H gerilmesine karşılık gelmektedir. 2926, 2850 ve 1475 cm^{-1} 'de gözlemlenen IR pikleri CTAB ve PEI'nin karbon zincirinin varlığından kaynaklanabilmektedir. TG analizi, XRD analizi ve N_2 sorpsiyon analizinden elde edilen sonuçlara karşılık gelen MCM-48-W'de CTAB'nin varlığını doğrulamaktadır (Qian vd., 2019: 10979).

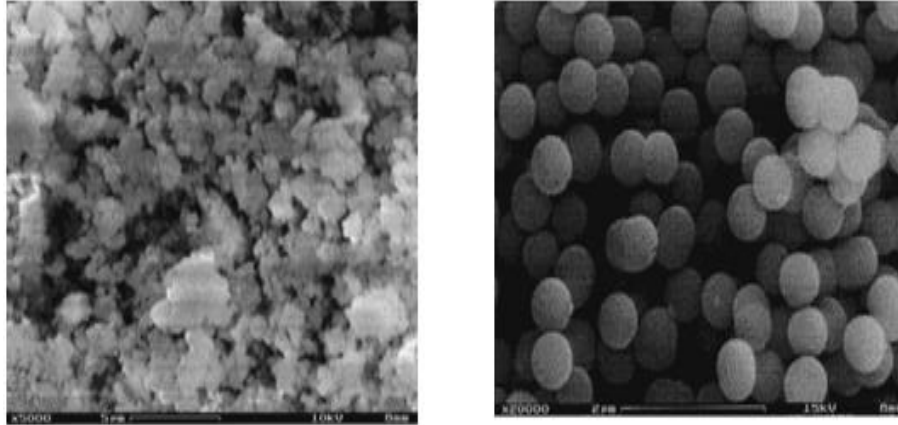


Şekil 4.2. MCM-48 Kalsinasyon önce ve sonrası FTIR analizi
Kaynak: (Qian vd., 2019: 10979)

4.1.3. SEM Analizi

Schumacher vd., 2000 yılında MCM-48'i iki farklı yolla sentezlemişlerdir. Hidrotermal sentez ve oda sıcaklığında sentez ile hazırlanan MCM-48 numunelerinin taramalı elektron görüntüleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Küresel olmayan düzgün küreler oda sıcaklığı yöntemiyle elde edilirken, düzensiz şekilli parçacıklar hidrotermal sentezle elde edilmiştir. Küresel parçacık morfolojisi, muhtemelen, bir morfoloji katalizörü olarak bilinen amonyak

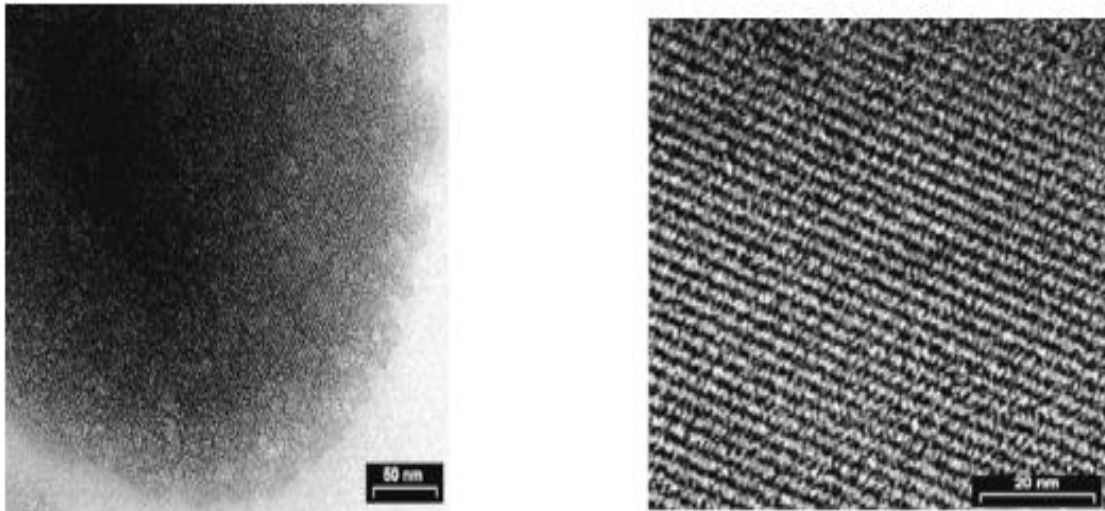
varlığından kaynaklanmaktadır, ancak reaksiyon mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır (Schumacher vd., 2000: 4653).



Şekil 4.3. MCM-48 SEM analiz. (a) Hidrotermal sentez (b) Oda sıcaklığında sentez
Kaynak: (Schumacher vd., 2000: 4653)

4.1.4. TEM Analizi

Schumacher vd., 2000'deki bu çalışmalarında sentezlenmiş oldukları MCM-48'in TEM analizini incelemişlerdir. Geçirimli elektron mikroskobu, gözenek yapısının görselleştirilmesini sağlamaktadır. Kalsine MCM48'in ince kesitleri Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Küresel partikülün bir kısmı, Şekil 4.4.a'daki mikroskopta gösterilmektedir. Gözenek yapısı tüm parçacık üzerinde düzenlidir. Şekil 4.4.b'de kübik yapı düzlem boyunca gözenek yapısını göstermektedir. TEM resmi, gözenek boyutunun (~ 30 Å) ve gözenek duvar kalınlığının (~ 10 Å) tahmin edilmesini sağlamıştır (Schumacher vd., 2000:4654).



Şekil 4.4. MCM-48 numunelerinin TEM görüntüleri. a) Oda sıcaklığında sentez b) Kübik düzlem boyunca görünümü

Kaynak: (Schumacher vd., 2000:4654)

5. MSN

Mezogözenekli silika nanoparçacıkları (mesoporous silica nanoparticles, MSN), kararlı ve genişlemiş mezogözenekler elde etmek için sol-jel ve hidrotermal sentez ile elde edilen silikatlara dayalı mezogözenekli malzemelerdir (Rameli vd., 2018: 2).

MNS'yi sentezlemek için yaygın olarak kullanılan yüzey aktif madde-şablon yöntemi, ilk olarak 1992'de Exxon Mobil'deki bilim adamları tarafından kurulmuştur. Yüzey aktif maddeler, miseller oluşturabildikleri için MSN'yi sentezlemek için kullanılan tipik şablonlardandır. Bu reaksiyonda silika kaynağı misellerin etrafında toplanarak silika ağları oluşturmaktadır. Yakın zamana kadar, organik tuzlardan oluşan iyonik sıvılar (ionic liquids, IL'ler), örneğin iyi çözünürlük ve amfifilik özellikler gibi bildirilen çok yönlülüklerinin ardından MSN hazırlamak için alternatif şablonlar olarak kullanılmaktadır (Rameli vd., 2018: 2).

MSN'ler, iyi tanımlanmış boyutlara ve tek biçimli şekillere sahip gözenekler gibi özelliklerle bilinmektedir. Ayrıca, MSN'lerin gözenek boyutu, şablon molekülün uzunluğu değiştirebilme özelliklerine de sahiptir. Silika kaynakları, yüzey aktif maddeler veya reaksiyon koşulları (sıcaklık, yaşlandırma süresi, reaktantların mol oranı ve ortamın pH'ı) değiştirilerek yeni mezogözenekli sistem de üretilebilmektedir.

Silika öncülerinden tetraetil ortosilikat (TEOS) suda çözünmez, bu nedenle genellikle reaksiyonda homojenleştirici bir ajan olarak etanol eklenmesi gerekmektedir. Bu sorunu çözmek için, suda çözünebilir bir kalıntıya, yani etilen glikol içeren yeni bir silika öncüsü olan tetrakis (2-hidroksietil) ortosilikat (THEOS) kullanılabilmektedir.

Son zamanlarda silika, alümina, titanyum, zirkonya, silisyum nitrür ve silisyum karbürden yapılan inorganik nanopartiküllerin biyomedikal ve farmasötik uygulamalarında başarıyla kullanıldığı bildirilmiştir (Singh ve ark, 2014). Bununla birlikte, ilaç dağıtımı için mezogözenekli silika nanopartiküller (MSN'ler), 2001 yılında MCM-41 tipi MSN'ler hakkındaki ilk rapordan bu yana birçok araştırmacının dikkatini çekmeyi başarmıştır. Mezogözenekli yapı olan MSN'ler geniş yüzey alanına ve 2 ila 50 nm aralığında çapa sahiptirler (Mehmood vd., 2019: 1805).

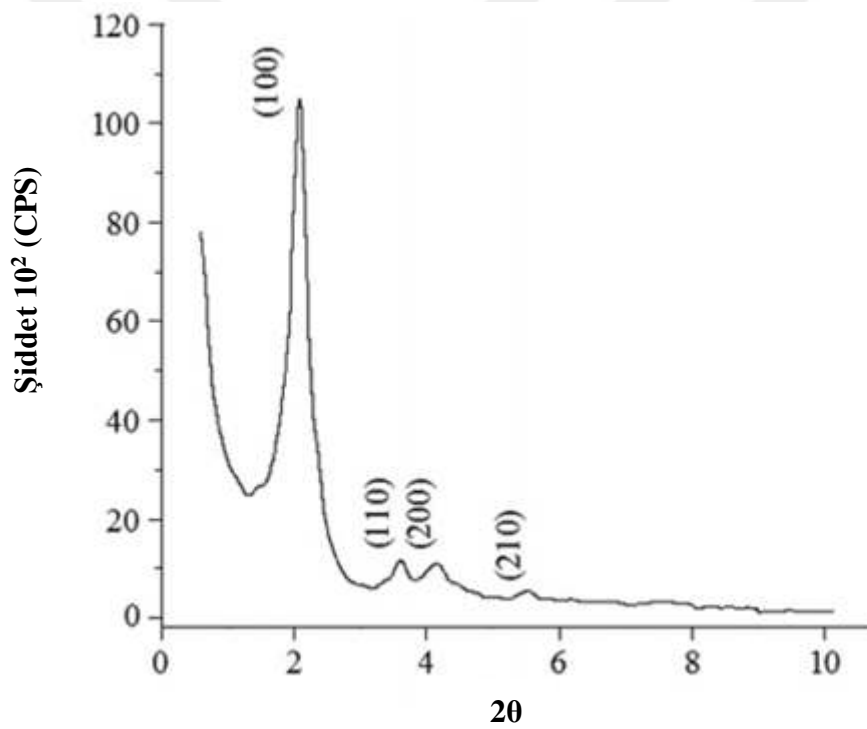
Düzenli yapıları, yüksek yüzey alanları ve gözenek hacmi, uygulanabilir gözenek boyutu ve gözenek boyutu dağılımı, ayarlanabilir bileşim ve yüzey kimyası ile mezogözenekli inorganik malzemeler, kataliz, ayırma, optik, enerji üretimi ve depolama, biyomedikal, tarım ve yarı iletken nanoyapılar gibi birçok kullanım alanında yer almaktadır. Tüm bu yapısal

özellikler nedeniyle, mezogözenekli silika nanopartiküller (MSN'ler) ilaç dağıtımı, teşhis ve algılama uygulamalarında oldukça aranan malzeme olarak yerini almıştır (Li vd., 2022: 3).

5.1. MSN Karakterizasyonu

5.1.1. XRD Analizi

Ferreira Soares vd., 2014'te yapmış oldukları çalışmada mezogözenekli silika nanopartiküllerin toz XRD analizini incelemişlerdir. MSN'lerin altıgen yapısından dolayı daha düşük açılarda kırınım pikleri göstermektedir. İyi düzenlenmiş bir yapının oluşumunu gösteren 100, 110, 200 ve 210 düzlemlerine ait iyi tanımlanmış dört pik oluşumu gözlenmektedir. Ayrıca, XRD pikleri, mezogözenekli bir silika ağı ile uyumlu altıgen bir kafes yapısına endekslenebilmektedir (Ferreira Soares vd., 2014: 333).

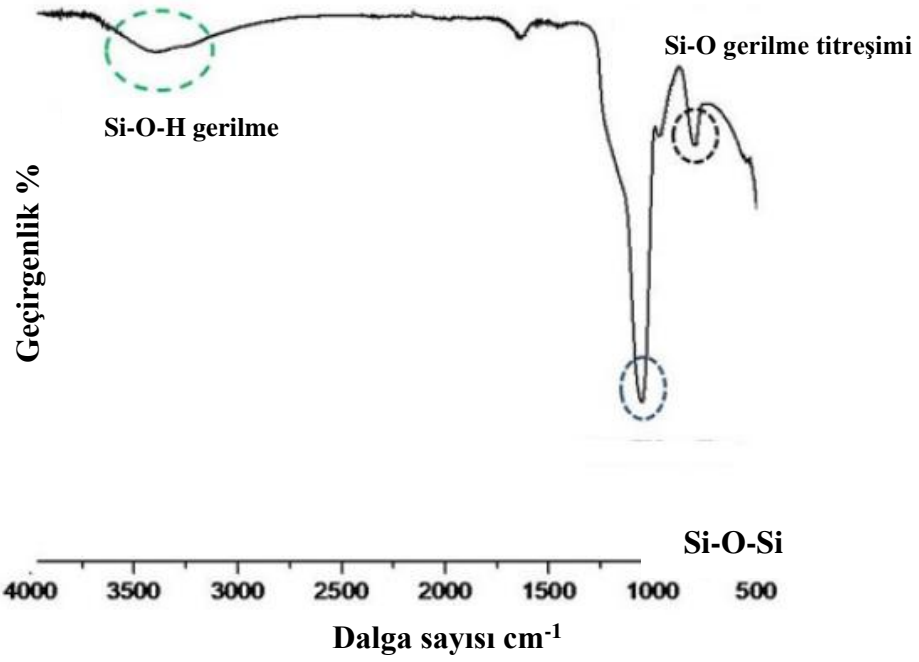


Şekil 5.1. MSN XRD analizi
Kaynak: (Ferreira Soares vd., 2014:333)

5.1.2. FTIR Analizi

Mehmood vd., 2019 yılındaki bu çalışmalarında FTIR spektroskopisini incelemişlerdir. FTIR spektroskopisi, mezogözenekli parçacıkların sentezi için kullanılan çeşitli bileşenler arasındaki olası etkileşimleri incelemek ve optimal parçacıklardaki silikat grubunu belirlemek için kullanılmıştır. 2 cm^{-1} çözünürlükte $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ spektral aralığı üzerinde FTIR spektrumları gözlenmiştir (Mehmood vd., 2019: 1807). Si-O-OH yapısı yaklaşık 3500 cm^{-1} 'de,

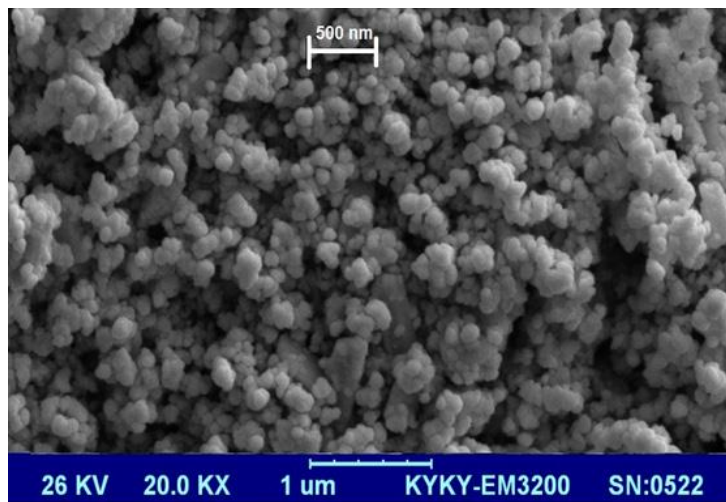
germe titreşiminden kaynaklı Si-O yapısı yaklaşık 750 cm^{-1} 'de ve Si-O-Si yapısı yaklaşık 1000 cm^{-1} 'de görünmektedir.



Şekil 5.2. MSN FTIR Analizi
Kaynak: (Mehmood, Y., 2019:1807)

5.1.3. SEM Analizi

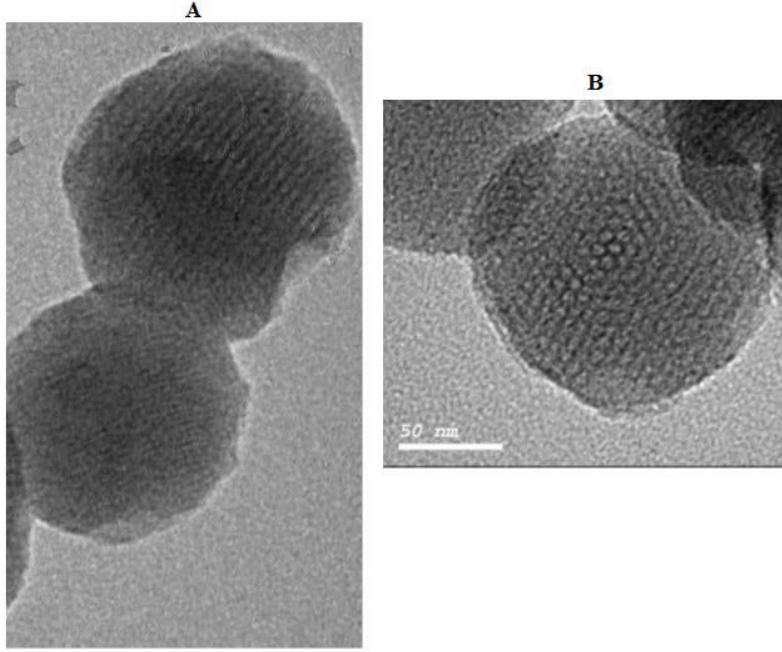
Mohseni vd., 2015'deki çalışmalarında MSN'nin SEM analizini incelemişlerdir. Saf MSN parçacıklarının taramalı elektron mikroskopunda yaklaşık 200 nm büyüklüğünde küçük küresel partiküllerden oluştuğu gözlenmektedir (Mohseni vd., 2015: 30).



Şekil 5.3. MSN SEM analizi
Kaynak: (Mohseni vd., 2015:30)

5.1.4. TEM Analizi

Shawky vd., 2016’da yaptıkları çalışmada, MSN’ye ait TEM analiz görüntüsünde bir petek yapıyı anımsatan gözenekli yapıyı tespit etmişlerdir. Bu yapıda sıralı gözenekler ile altıgen paketlenmiş kanallar görünmektedir (Shawky vd., 2016: 4).



Şekil 5.4. MSN TEM analizi
Kaynak: (Shawky vd., 2016:4)

6. AMİN-YÜKLENMİŞ SİLİKA MALZEMELER İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR

Mukherjee ve Samanta (2021) yapmış oldukları çalışmada, karbondioksitin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için farklı oranlarda benzilamin (BZA), monoetanolamin (MEA) ve aminoetiletanolamin (AEEA) emdirilmiş MCM-48 kullanmışlardır. Elde etmiş oldukları numuneler BET, XRD, TGA, FT-IR, FESEM ve elemental analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. CO₂ adsorpsiyonu, 25–80 °C ve 0–30 bar sıcaklık ve basınç aralıklarında yüksek basınçlı sorpsiyon ekipmanı kullanılarak ölçülmüştür. %30 AEEA emdirilmiş MCM-48 adsorbanı, sentezlenen MCM-48’den (0,637 mmol/g) 5,2 kat daha yüksek olan 3,33 mmol/g maksimum CO₂ adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Ayrıca %40 BZA-MCM-48 (0,94 mmol/g) ve %50 MEA-MCM-48 (1,67 mmol/g) adsorbanları da MCM-48’den daha iyi sonuç göstermiştir (Mukherjee ve Samanta, 2021).

Ravutsov vd. (2021) yaptıkları çalışmada halka yapılı amin (morfolin ve 1-metilpiperazin) ile yapılandırılmış mezogözenekli MCM-48 silika malzemelerin CO₂ adsorpsiyon kapasitelerini incelemişlerdir. Malzemeler XRD, N₂ fizisorpsiyon, termal analiz ve katı hal NMR ile karakterize edilmiştir. Elde edilen malzemelerin CO₂ adsorpsiyonu dinamik ve denge koşulları altında test edilmiştir. MCM-48, 2 mmol/g’lık referans değerinin üzerinde uzanan ve 1-metilpiperazin ile modifiye edilmiş MCM-48 durumundan olağanüstü bir artışla 4,4 mmol/g’ye uzanan yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir (Ravutsov vd., 2021).

Anbia vd. (2012) yapmış oldukları çalışmada, %35PEHA & %15DEA-MCM-48, %30PEHA & %20DEA-MCM-48 ve %25PEHA & %25DEA-MCM-48 olmak üzere farklı kombinasyon ile modifiye edilmiş mezogözenekli silika MCM-48 içeren üç nanokompozitin karbon dioksit (CO₂) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Düşük açılı x-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) analizi ile malzemeler karakterize edilmiştir. 1 bar ve 298 K’de optimize edilmiş adsorban olarak %35PEHA&%15DEA-MCM-48 malzemesi 0,51 mmol CO₂/g adsorban CO₂ adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir (Anbia vd., 2012).

Gil vd. (2011) yapmış oldukları çalışmada, mezogözenekli kübik MCM-48 sentezlemişler ve 3-aminopropiltrietoksilan (APTES) ile farklı koşullar altında fonksiyonel hale getirdikleri malzemeyi CO₂ adsorpsiyonu için kullanmışlardır. İşlevselleştirmeden önce ve sonra malzemeler farklı tekniklerle (XRD, TEM, TGA, N₂ ve CO₂’nin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi) karakterize edilmiştir. Sonuçlar, amino modifiye malzemelerde CO₂

adsorpsiyonunun hem kimyasal adsorpsiyon hem de fizisorpsiyon içerdiğini doğrulamıştır. Sentezlenmiş olan bu malzeme 1 atm basınçta 1,68 mmol/g maksimum CO₂ adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir (Gil vd., 2011).

Bhagiyalakshmi vd. (2010) mezogözenekli MCM-48'i, silika kaynağı olarak pirinç kabuğu külü (rice husk ash, RHA) kullanılarak elde etmişlerdir. Kusurlu –OH bölgelerini 3-kloropropil amin hidroklorür (3-CPA) ile aşılamaşlar ve x-ışını toz kırınımı (XRD), Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve BET teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Bu sonuçlar, geleneksel silika kaynaklarından sentezlenenlerle benzerliklerini ortaya koymuştur. Yapılmış olan deneysel sonuçlarda aşılamaş MCM-48'in CO₂ adsorpsiyon kapasitenin 1,1 mmol/g olduğu görülmüştür (Bhagiyalakshmi vd., 2010).

Qian vd. (2019) gözenekleri setiltrimetil amonyum bromür (uzun alkil zincirli CTAB) ile kaplanmış ve polietilenimin (PEI) emdirilmiş kalsinasyonsuz MCM-48 numunelerinin, kalsinasyon işlemi yapıp PEI emdirilmiş geleneksel MCM-48 numunelerinden daha verimli CO₂ adsorbanları olduğunu deneysel çalışmalarında göstermişlerdir. Numuneler, termogravimetrik analiz (TGA), x-ışını toz kırınımı (XRD), azot adsorpsiyon-desorpsiyon ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, sentezlenen PEI destekli malzemeler üzerinde CO₂ adsorpsiyon performansını ortaya çıkarmak için adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon termodinamiği ve adsorban kararlılığı dahil olmak üzere CO₂ adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, MCM-48-W'nin CO₂ adsorpsiyonunun ve amin verimliliğinin, aynı PEI yüklemesinde her zaman geleneksel MCM-48 numunelerinkinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ağırlıkça %40 PEI emdirilen MCM-48-W (MCM-48-W(40)) numunesinin 2,59 mmol/g CO₂ adsorpsiyon kapasitesi (6,9 mmol CO₂/g PEI) sergilediği belirlenmiştir. Bu değer, PEI emdirilmiş MCM-48 için saf CO₂ içinde şimdiye kadar bildirilen en yüksek amin verimliliğidir. Bunun nedeni olarak, uzun alkil zincirlerinin varlığının PEI yüklemesinin dağılımını geliştirmesi gösterilmiştir. Yüksek verimli CO₂ adsorpsiyonu için uzun alkil zincirleri şablonuyla MCM-48 üzerinde PEI dağılımının iyileştirilmesi için daha az PEI tüketimi ve kalsinasyon adımının atlanması avantajları ile basit bir strateji sunmuşlardır (Qian vd., 2019).

Tae Jang vd. (2009) mezogözenekli MCM-48'i katyonik-nötr yüzey aktif madde karışımı ve silika kaynağı olarak pirinç kabuğu külü (RHA) kullanarak sentezlemişlerdir. MCM-48 numuneleri, x-ışını toz kırınımı (XRD), Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), N₂ fizisorpsiyon ve SEM ile karakterize edilmiştir. Ortaya çıkan MCM-48'in x-ışını kırınım deseni, tipik kübik Ia3d mezofaz modelini ortaya çıkarmıştır. BET sonuçları, MCM-

48'in 1024 m²/g yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir ve FT-IR analizi yaklaşık 3460 cm⁻¹'de bir silanol fonksiyonel grubunun varlığını ortaya çıkarmıştır. Malzemenin CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin incelenmesinde sıcaklık 298 K'dan 348 K'ye yükseldikçe CO₂ için geçiş süresinin azaldığı görülmüştür. Gözlemlenen dik eğimler, CO₂ adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekleştiğini, sadece minimum kütle transfer etkisi ve çok hızlı kinetik ile olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlara göre, pirinç kabuğu külünden sentezlenen MCM-48'in CO₂ giderimi için faydalı bir şekilde uygulanabileceği ön görülmüştür (Jang vd., 2009).

Son vd. (2008) MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-16 ve KIT-6 olmak üzere bir dizi mezogözenekli silika malzeme sentezlemişler ve malzemelerin performanslarını değerlendirmek için metanol içinde ağırlıkça %50 polietilenimin (PEI) emdirmişlerdir. PEI yüklü mezogözenekli silika malzemeler, PEI emdirme öncesi ve sonrasında dokusal özelliklerinin izlenmesi için XRD, N₂ adsorpsiyon izotermi, TGA ve TEM/SEM ile karakterize edilmiştir. Tüm PEI yüklü mezogözenekli silika numuneleri, %99 geri kazanım ile tersinir CO₂ adsorpsiyon-desorpsiyon davranışları sergilemiştir. Malzemelerin CO₂ adsorpsiyon kapasitelerinin saf PEI'den (79 mg CO₂/g adsorban) önemli ölçüde daha yüksek olduğu görülmüştür. Sentezlenen bu malzemeler arasından %50 PEI MCM-48'in CO₂ adsorpsiyon kapasitesi 119 mg/g adsorban olarak sonuçlanmıştır (Son vd., 2008)

Henao vd. (2019) yapmış oldukları çalışmada, farklı gözenek yapılarına sahip SBA-15 (2D altıgen), SBA-11 (3D kübik) ve SiO₂ (d) (düzensiz) amin işlevli gözenekli silikaların CO₂ adsorpsiyon davranışını incelemişlerdir. Sentezlemiş oldukları malzemelerde, silika kaynağı olarak pirinç kabuğu külü (RHA) kullanmışlar ve ardından ıslak emdirme yoluyla polietilenimin (PEI) ile işlevselleştirmişlerdir. Hazırlanan adsorbanlar arasında %40 PEI-SBA-15 malzemesi 61,6 mgCO₂/g adsorban olarak en yüksek CO₂ adsorplama sonucunu sergilemiştir. %40 PEI-SBA-11'in kapasitesi ise 32,9 mgCO₂/g adsorban şeklinde sonuçlanmıştır. %40 PEI-SBA-15'in olağanüstü performansı, CO₂ kütle aktarım direncini azaltan ve gözenek ağı boyunca PEI dağılımını destekleyen, CO₂ akışı ile etkileşimi artıran silindirik mezogözeneklerin tek tip 2D altıgen düzenine atfedilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin daha fazla değerlendirilmesi, CO₂ adsorplanmasının adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak kinetik ve termodinamik rejimlerden farklı derecelerde etkilendiğini göstermiştir (Henao vd., 2019).

Rao vd. (2017) çalışmalarında MCM-41'i hidrotermal yöntemle sentezlemişler, %40, %50 ve %60 oranlarında polietilenimin (PEI) emdirilerek hazırlamışlardır. Diğer üç adsorbanı, MCM-41'e 3-aminopropiltrietoksilan (APTS) aşılansarak hazırlamışlardır. Hazırlamış

oldukları adsorbanları, XRD, FT-IR, SEM, TGA ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon teknikleri ile karakterize etmişlerdir. İki tür amin modifiyeli yöntemle hazırlanan adsorbanların döngüsel kararlılığını, döngüsel adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri kullanılarak karşılaştırmışlardır. Karakterizasyon sonuçları, hedef adsorbanların başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermiştir. Farklı iki tür amin modifiyeli MCM-41'in 25 °C'de ve 1 atm basınç altında 3,53 mmol/g (%50-PEI-MCM-41) ve 2,41 mmol/g (%50-APTS-MCM-41) maksimum CO₂ adsorpsiyon kapasitelerine ulaşıldığı görülmüştür. Elde etmiş oldukları bu sonuç malzemelerin adsorplama kapasitesinin MCM-41'den sırasıyla 4,7 kat ve 3,2 kat daha büyük olduğunu sergilemiştir (Rao vd., 2017).

Kishor ve Ghoshal (2016) yapmış oldukları çalışmada, yüksek moleküler ağırlıklı polietileniminin (PEI) üç boyutlu mezogözenekli KIT-6'ya emdirilmesiyle, orta sıcaklıkta ve düşük kısmi basınçta yüksek kararlılıkta yüksek CO₂/N₂ seçici ayırma için yeni bir sorbent hazırlamışlardır. PEI'nin yüksek sorpsiyon kapasitesinden yararlanmak için, KIT-6 malzemesi ıslak emdirme yöntemi ile farklı Mw (800, 1200 ve 25.000) sahip dallı bir PEI ile işlevselleştirilmiştir. TEM mikrografı, gözeneklerin PEI ile kaplandığını ve adsorbanın orijinal yapısını bozmadan yüzeyinde bir PEI tabakasının oluştuğunu göstermektedir. TGA analizi, PEI'nin artan moleküler ağırlığı ile adsorbanın termal kararlılığının arttığını doğrulamıştır. Sıcaklık formunun 30 °C'den 120 °C'ye yükseltilmesiyle sorpsiyon kapasitesi artırılmış ve CO₂ denge izotermelerinin doğası yardımıyla adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmıştır. Çok yüksek CO₂/N₂ seçici adsorban K/250PEI <K/12PEI <K/8PEI sırasını takip etmiş ve maksimum çalışma adsorplama kapasitesi 105 °C'de ve 100 kPa'da 3,0 mmol CO₂/g K/8PEI adsorban şeklinde sonuçlanmıştır (Kishor ve Ghoshal, 2016).

Kishor ve Ghoshal 2017'de yapmış oldukları çalışmada, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve mezogözenekli silikanın spesifik yüzey alanı gibi yapısal parametrelerin, çeşitli amin işlevli adsorbanların CO₂ sorpsiyon performansı üzerindeki rolünü araştırmışlardır. Farklı yapısal özelliklere sahip KIT-6, MCM-41, SBA-15 ve HV-MCM-41 mezogözenekli silika sentezlemişler ve ıslak emdirme yoluyla pentaetilenheksamin (PEHA) ile işlevselleştirmişlerdir. Sorbentlerin CO₂ sorpsiyon performansları, yüksek basınçlı gaz adsorpsiyon analizörü kullanılarak değerlendirilmiştir. Adsorbanların adsorplama kapasitesi 105 °C ve 1 bar basınçta, MCM-41 <HV-MCM-41 <SBA-15 ≈ KIT-6 olmak üzere sıralanmıştır. Daha büyük gözenek boyutu, kütle transfer direncini azaltmış ve büyük gözenek hacmi, gözenekler içindeki PEHA dağılımını iyileştirmiştir. Yüksek özgül yüzey alanı, adsorpsiyon sırasında çok az etkiye sahiptir. KIT-6, birbirine bağlı gözeneklere sahip 3 boyutlu

yapısı nedeniyle, adsorpsiyon sırasında en düşük rejenerasyon ısısını (57,8 kJ/mol CO₂) göstermiştir. PEHA emdirilmiş KIT-6 (K-60 PEHA), 105 °C ve 1 bar'da en yüksek adsorplama kapasitesini 4,48 mol CO₂/g adsorban olarak göstermektedir. Ayrıca 90–105 °C sıcaklık aralığında 10 adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsüne kadar oldukça kararlı sorpsiyon performansı sergilemiştir (Kishor ve Ghoshal, 2017).

Vu vd. (2018) yaptıkları çalışmada, CO₂ yakalama için bir dizi verimli adsorbanı, ıslak emdirme yöntemiyle hazırlamışlardır. Mezo-yapılandırılmış hücresel silika köpüğün (MF) CO₂ adsorpsiyon kapasitesini geliştirmek için bir tetraetilenpentamin (TEPA) ve imidazoller (Im) karışımı ile modifiye etmişlerdir. Farklı aminlerin ve adsorpsiyon sıcaklığının CO₂ adsorpsiyon performansı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bazı Im'ler, adsorpsiyon/desorpsiyon performansı ile ilgili olarak TEPA ile sinerjik bir etki göstermiştir. MF'nin bu tür Im'ler ve TEPA ile emdirilmesi, yalnızca TEPA emdirilmiş MF için elde edilenlere kıyasla CO₂ adsorpsiyon performansını arttırmış olup, adsorpsiyon ısısını da azaltmıştır. Ağırlıkça %30 4-metilimidazol ve ağırlıkça %40 TEPA ile modifiye edilen MF, 100 kPa ve 40 °C'de 4,88 mmol/g'lik CO₂ adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Vakum rejenerasyonunun ardından, aynı koşullar için 4,15 mmol/g çalışma kapasitesi gözlenmiştir (Vu vd., 2018).

Mukherjee ve Samanta (2018) yaptıkları çalışmada, farklı aminlerin CO₂ adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla bir kompozit mezogözenekli silika malzeme MCM-41'i monoetanolamin (MEA), benzilamin (BZA) ve etanolamin (AEEA) ile emdirerek sentezlemişler. MCM-41 ve amin emdirilmiş MCM-41 numunelerinin CO₂ adsorpsiyon performansları, 1 bar CO₂ kısmi basıncına ve 25–60 °C sıcaklık aralığına kadar incelenmiştir. Amin yüklemeleri (% emdirme), maksimum CO₂ alımı için optimize edilmiştir. Malzemeler, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, termogravimetrik (TGA) ve elementel (CHNS) analiz kullanılarak karakterize edilmiştir. MCM-41-40%AEEA, MCM-41-40%BZA ve MCM-41-50%MEA numuneleri 2,34 mmol/g, 0,908 mmol/g ve 1,47 mmol/g CO₂ adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir (Mukherjee ve Samanta 2019).

Sanz vd. (2015) gözenekleri genişletilmiş bir MCM-41 mezo-yapılandırılmış silika malzemeyi (PE-MCM-41), endüstriyel yanma sonrası uygulamalar için CO₂ adsorbanları elde etmek amacıyla amino grupları içeren moleküller ile çift işlevselleştirme yoluyla modifiye etmişlerdir. PE-MCM-41 malzemesi aminopropil (AP), etilendiamino (ED) ve dietilentriamino (DT) organosilanlarla aşılama ile polietilenimin (PEI), pentaetilenheksamin (PEHA) ve tetraetilenpentaminle (TEPA) ise emdirme yöntemiyle modifiye edilmiştir. 45 °C'de 1 bar

basınçta; aşılı numuneler PE-MCM-AP 38,2 mgCO₂/g adsorban, PE-MCM-ED 66,4 mgCO₂/g adsorban, PE-MCM-DT 76,9 mgCO₂/g adsorban şeklinde sonuçlanmıştır. Emdirilen numuneler; PE-MCM-PEI (50) 96,9 mgCO₂/g adsorban, PE-MCM-PEHA (50) 88,2 mgCO₂/g adsorban, PE-MCM-TEPA (50) 88,3 mgCO₂/g adsorban şeklinde sonuçlar göstermiştir (Sanz vd., 2015).

Wang vd. (2015) yeni bir hibrit 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTS) ve tetraetilenpentamin (TEPA) modifiyeli MCM-41 sorbenti iki aşamalı bir yöntemle sentezlemişlerdir. APTS önce MCM-41'e aşılanmış ve ardından TEPA emdirilmiştir. Hazırlanan numuneler, x-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), termogravimetrik analiz (TGA) ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon teknikleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen kompozitler arasında ağırlıkça %30 APTS ve ağırlıkça %40 TEPA (MCM-41-APTS30%-TEPA40%) ile modifiye edilmiş MCM-41, maksimum 3,50 mmol-CO₂/g-sorbent adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. MCM-41-APTS30%-TEPA40% sorbenti, on adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra iyi döngüsel yenilenebilirlik sergilemiştir (Wang vd., 2015).

Liu vd. (2010) yapmış oldukları çalışmada, CO₂ yakalama için sentezlenmiş mezo-hücreli silika köpük (MSF) üzerine tetraetilenpentaminin (TEPA) doğrudan dahil edilmesini gerektiren oldukça verimli ve kararlı bir katı adsorban geliştirmişlerdir. Tipik olarak 2,0 mmol/g'den daha az CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri sergileyen çoğu amin işlevli silikanın aksine, bu tür organik şablonla doldurulmuş mezogözenekli silika-amin kompozitleri, 348 K ve 1 atm'de 4,5 mmol/g'a kadar yüksek CO₂ alımı sergilemiştir. Ayrıca, nem varlığında kompozit malzemelerin CO₂ adsorpsiyon kapasitelerinde dikkate değer artışlar gözlemlemişlerdir. Döngüsel adsorpsiyon-desorpsiyon ile gerçekleştirilen dayanıklılık testi, zamanla adsorpsiyon kapasitesinde hafif bir düşüş olmasına rağmen, bu tür adsorbanların da mükemmel kararlılığa sahip olduğunu ortaya koymuştur (Liu vd., 2010).

Wang vd. (2011) tetraetilenpentamin (TEPA) kullanarak mezogözenekli MSU sentezlemişlerdir. Karbon dioksit adsorpsiyonunda kullanımı için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bir adsorban olan TEPA/MSU-1'i oluşturmak için silika kaynağı olarak sodyum silikat kullanmışlardır. Adsorbanlar, x-ışını kırınımı (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, termogravimetri (TG) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. XRD sonuçları, TEPA yüklendikten sonra adsorbanların MSU-1'in mezo yapısını koruduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, yüzey alanında bir azalma görülmüştür, bu da gözeneklerin amin tarafından işgal edildiğini

göstermektedir. TG modelleri, adsorbanların 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda termal olarak kararsız olduğunu göstermiştir. Farklı sıcaklıklarda ölçülen CO₂ adsorpsiyon izotermi, optimum adsorpsiyon sıcaklığının 75 °C olduğunu göstermiştir. CO₂'nin sıcaklık programlı desorpsiyonu (TPD), CO₂ desorpsiyonunun yaklaşık 100 °C'de maksimum desorpsiyon hızına ulaştığını ve dolayısıyla CO₂'nin baca gazından termal salınımlı adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, MSU-1 üzerinde desteklenen ağırlıkça %50 TEPA'nın 3,87 mmol/g adsorban ile en yüksek kapasiteye ulaştığı sergilenmiştir (Wang vd., 2011).

Yan vd. (2011) çalışmalarında farklı gözenek boyutlarına sahip üç mezo-hücreli silika köpük (MCF) malzemesi hazırlamış ve CO₂ adsorbanları olarak kullanılmak üzere polietilenimin (PEI) ile işlevselleştirmişlerdir. Hazırlanan adsorbanlar, XRD, TEM, SEM, azot adsorpsiyon/desorpsiyon ve termogravimetrik (TG) analizlerle karakterize edilmiştir. CO₂ yakalama, atmosferik basınçta çalıştırılan sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, MCF substratlarının gözenek boyutu ile CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermiştir. Sonuçlar, MCF substratlarının açıklık boyutu ile CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermiştir. En büyük açıklık boyutuna sahip olan MCF malzemesi, 75 °C ve atmosfer basıncında N₂ atmosferindeki %15,1 (h/h) CO₂ koşulları altında ağırlıkça %50 PEI yüklemesi ile 152,0 mg/g adsorban (304,0 mg/g PEI) ile en büyük CO₂ tutulumunu sergilemiştir. Kullanılan yukarıdaki koşullar altında şimdiye kadar literatürde bildirilen PEI gramı başına en yüksek adsorplama kapasitelerinden biri olduğunu görmüşlerdir. Tekrarlanan adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri, PEI tarafından modifiye edilen MCF'nin, iyi döngüsel kararlılığa sahip CO₂ için iyi bir adsorban olduğunu ortaya çıkarmıştır (Yan vd., 2011).

Niu vd. (2016) çalışmalarında, saf halloysit nanotüpler (HNT'ler) ile mezogözenekli silika nanotüpler (MSiNT'ler) üretmek için ön işleme tabi tutmuşlardır. Bunlar, CO₂ yakalama için ortaya çıkan bir nanokompozit MSiNT'ler/PEI (MP) hazırlamak üzere polietilenimin (PEI) ile emdirilmiştir. PEI yükleme miktarının ve adsorpsiyon sıcaklığının nanokompozitin CO₂ adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkilerini analiz etmek için termogravimetrik analiz (TGA) kullanmışlardır. MSiNT'lerin Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alanının (S_{BET}), HNT'lerinkinden altı kat daha yüksek olduğu ve karşılık gelen gözenek hacminin HNT'lerinkinden iki kat daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır. MSiNT'lerin nanotüpleri içinde PEI'nin iyi dağılımının, daha fazla CO₂ gazı adsorpsiyonuna fayda sağladığı ve nanokompozitin adsorpsiyon kapasitesinin 2 saat boyunca 85 °C'de 2,75 mmol/g'ye ulaştığı görülmüştür. Nanokompozit üzerindeki CO₂ adsorpsiyonunun iki aşamalı bir süreçle gerçekleştiği gösterilmiştir: başlangıçta, keskin bir lineer ağırlık artışı ve daha sonra nispeten

yavaş bir adsorpsiyon adımıyla olmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi 2 dakika içinde %70'e kadar çıkabilmektedir (Niu vd., 2016).

Liu ve Yu (2018) yapmış oldukları çalışmada, KIT-6 mezogözenekli silikanın gözeneklerine pentaetilenhekzamin (PEHA) yükleyerek amin işlevli bir adsorban hazırlamışlardır. Hazırlanan adsorbanların yapısal özelliklerini analiz etmek için azot adsorpsiyon/desorpsiyon, termogravimetrik analiz ve x-ışını toz kırınımı kullanmışlardır. Sonuçlar, KIT-6'da PEHA yüklemesinden sonra adsorbanların gözenek boyutunun, gözenek hacminin ve yüzey alanının azaldığını, temel KIT-6 gözenek yapısının değişmediğini ortaya koymaktadır. Amin ile işlevselleştirilmiş KIT-6'nın CO₂ adsorpsiyon performansı, izotermal CO₂ adsorpsiyonu, adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü rejenerasyon testi ve çoklu döngü testleri ile incelenmiştir. Absorbe edilen CO₂ miktarı, 303–343K sıcaklık aralığında artan sıcaklıkla artmış olup ve 343K'da maksimum 3,2 mmol/g adsorban adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. 343K'dan yüksek sıcaklıklar için adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklıkla azaldığı görülmüştür. Adsorplanan CO₂ miktarı, 10 adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra neredeyse sabit kalmıştır (Liu ve Yu, 2018).

Karbon yakalama ve depolama (CCS) yöntemi ile karbon tutma, atmosferdeki CO₂ emisyonlarını düşürmenin en kullanışlı yöntemlerinden biridir. Fasial vd. (2021) yapmış oldukları çalışmada, mezogözenekli karbonu (MC) etilendiamin (EDA) ve trietilentetramin (TETA) ile modifiye ederek CO₂ depolama malzemesi olarak başarıyla sentezlemişlerdir. MC'ye eklenen çeşitli EDA veya TETA konsantrasyonlarının yanı sıra aktif karbonun (AC) CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkisi, bir besleme olarak yüksek saflıkta CO₂ ve adsorbe edilen CO₂ miktarını nicel olarak ölçmek için bir titrasyon yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçlar, 60 dakikalık adsorpsiyon süresi içinde, en yüksek CO₂ kapasitesi adsorpsiyonunu MCE-DA49'un (19,68 mmol/g) verdiğini, ardından MC-TETA30'un (11,241 mol/g) verdiğini göstermiştir. Düşük TETA yüklemelerinde CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin geliştirilmesi, TETA'daki dört amin fonksiyonel grubunun CO₂ adsorpsiyonuna bir avantaj sağladığını göstermiştir. TETA ile işlevselleştirilmiş MC'nin, düşük konsantrasyonda CO₂ depolama malzemesi olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu gösterilmiştir (Fasial vd., 2021).

Jia vd. (2022) destek olarak ZSM-5/SBA-16 (ZS) ve değiştirici olarak tetraetilenpentamin (TEPA) kullanarak emdirme yöntemiyle CO₂ yakalama için kararlı ve etkili bir amin modifiyeli adsorban hazırlamışlardır. CO₂ adsorpsiyon performansı, 30-90 °C'de karışık gazlarda (%15 CO₂ ve %85 N₂) termal gravimetrik analiz (TGA) ile araştırılmıştır. 60

°C’de ZS, %60 TEPA yüklemesinde 2,80 mmol/g’lik en yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesini sergilemiştir. Adsorpsiyon kinetiği analizi, aminle modifiye edilmiş ZS’nin adsorpsiyon prosesine hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonların hakim olduğunu göstermektedir. Beş adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra, ZS-T-60 kompozit malzemesinin denge adsorpsiyon kapasitesi ile orijinal adsorpsiyon kapasitesinden %11,1 daha düşük olan 2,486 mmol/g ile daha iyi kararlılık sağlanmıştır. Kükürt gidermeden sonra gerçek baca gazından CO₂ adsorpsiyonu için kompozit malzeme ZS adsorbanlarının gelecek vaat eden iyi CO₂ yakalama yeteneği gösterdiği savunulmuştur (Jia vd., 2022).

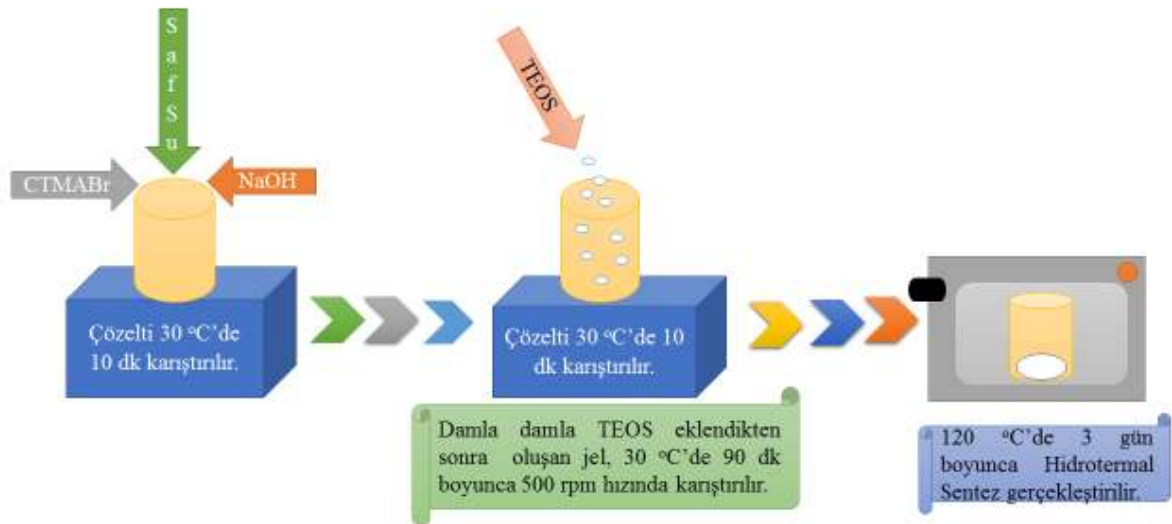


7. MATERYAL VE METOTLAR

7.1. MCM-48 Sentezi

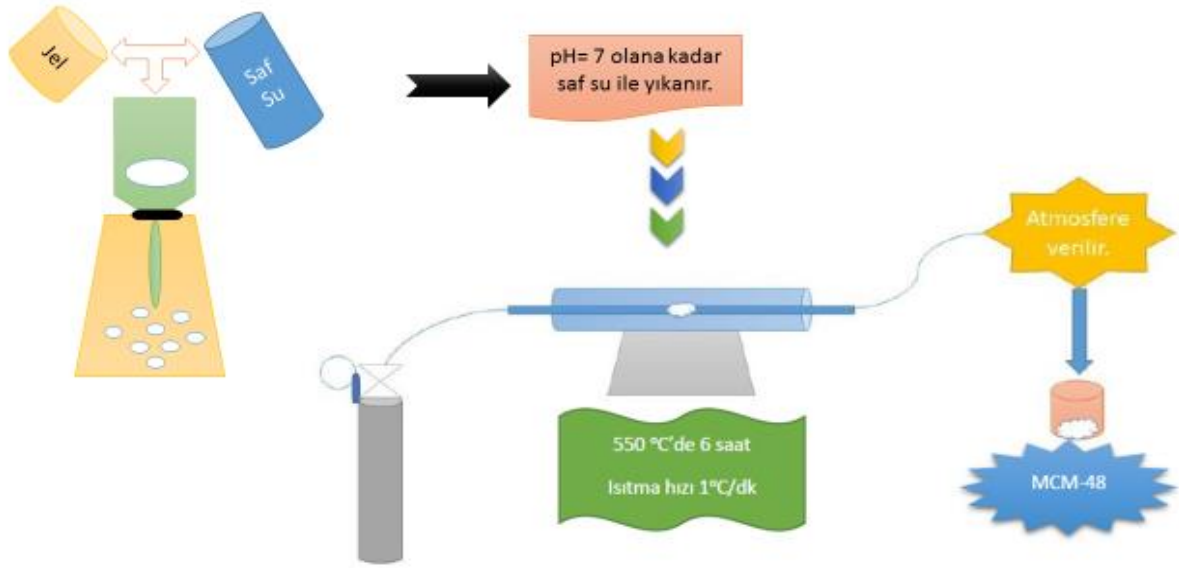
- Geleneksel hidrotermal sentez metodu (HTS) ile bazik ortamda MCM-48 eldesi için sentez sırasında molar kompozisyonu 1,0 TEOS: 0,48 NaOH: 0,4 CTMABr: 55 H₂O olan bir jel hazırlanmıştır (Yargıç, 2011:46; Li vd., 2006: 33).
- CTMABr (98%, Alfa Aesar) 30 °C’de distile su kullanılarak tamamen çözünmüş, üzerine sırasıyla NaOH ($\geq 98\%$, Iso Lab) ve TEOS (98%, Acros Organics) ilave edildikten sonra karışım 90 dakika boyunca karıştırılarak jel haline getirilmiştir.
- Reaksiyon karışımı teflon şişeye aktarıldıktan sonra 120 °C’ye ayarlanmış etüvde 3 gün boyunca hidrotermal sentez gerçekleştirilmiştir.
- Destek malzemesi sentez ortamından vakumlu filtrasyon sistemi kullanılarak ayrılmış, pH nötr olana kadar distile su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.
- Hazırlanan MCM-48’in bir kısmı kalsine edilmeden ayrılmış ve “UC-MCM-48” olarak kodlanmıştır. Malzemenin “C-MCM-48” olarak kodlanan diğer kısmı ise 1 °C /dk ısıtma hızı ile 550 °C’ye ısıtılmış ve 6 saat boyunca kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

MCM-48 Sentez İşlemi



Şekil 7.1. MCM-48 sentez işlemi

MCM-48 Yıkama ve Kalsinasyon İşlemi

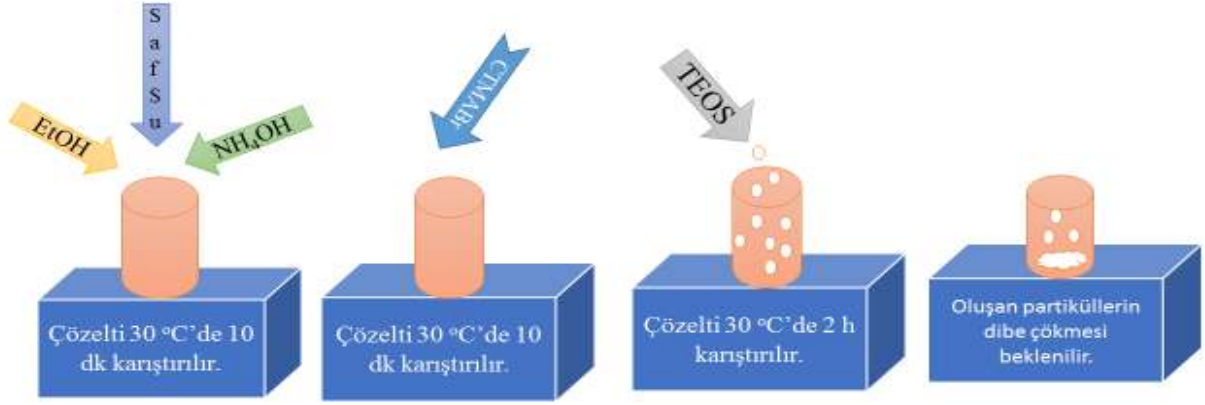


Şekil 7.2. MCM-48 yıkama ve kalsinasyon işlemi

7.2. MSN Sentezi

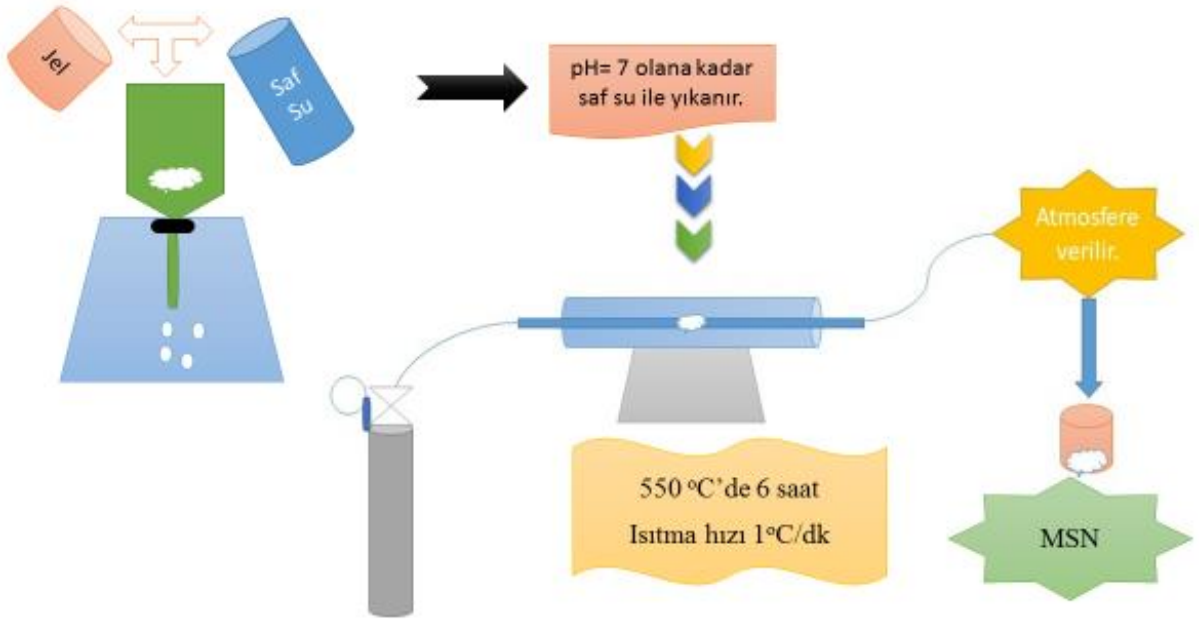
- Mezogözenekli silika nanopartikül (MSN) (Vazquez vd., 2017: 139) tarafından önerilen reçete doğrultusunda sol-jel yöntemi ile molar kompozisyonu, 1,0 TEOS: 20 EtOH: 1200 H₂O: 10,4 NH₃.H₂O: 0,3 CTMABr olacak şekilde hazırlanmıştır.
- Etanol (≥98%, Honeywell), distile su ve amonyak çözeltisi (25%, Carlo Erba) karıştırılarak silika çözeltisi hazırlanmış, ardından üzerine CTMABr (98%, Alfa Aesar) ve damla damla TEOS (98%, Acros Organics) eklenmiştir.
- Karışım oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırıldıktan sonra süzülüş, partiküller pH nötr olana kadar distile su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.
- Hazırlanan MSN'nin bir kısmı kalsine edilmeden ayrılmış ve "UC-MSN" olarak kodlanmıştır.
- Malzemenin "C-MSN" olarak kodlanan diğer kısmı ise 1 °C /dk ısıtma hızı ile 550 °C'ye ısıtılmış ve 6 saat boyunca kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

MSN Sentez İşlemi



Şekil 7.3. MSN sentez işlemi

MSN Yıkama ve Kalsinasyon İşlemi



Şekil 7.4. MSN yıkama ve kalsinasyon işlemi

7.3. CTMABr Katkılı CMCM-48 ve CMSN Hazırlanması

Kalsine edilen silika malzemelere ağırlıkça %40 yüzey aktif madde emdirilerek CY-MCM-48 ve CY-MSN kodlu destek malzemeler hazırlanmıştır (Yue vd., 2006: 1717). Bu kapsamda, belirlenen miktardaki CTMABr metanolde çözüldükten sonra üzerine kalsine edilmiş silika malzemeler eklenerek 6 saat boyunca karıştırılmış ve 80 °C'lik etüvde 12 saat boyunca kurutulmuştur.

7.4. PEI Yüklü Adsorbanların Hazırlanması

CO₂ adsorpsiyonunda etkili olduğu bilinen amin katkılı silika malzemelerin hazırlanması amacıyla ağırlıkça %50 ve %70 olmak üzere iki farklı yükleme oranında polietilenimin (PEI, dallanmış, M.W. 1200, (99%, Alfa Aseaer) ilavesi yapılmıştır. İstenilen amin katkı oranına göre tartılan PEI metanolde çözüldürüldükten sonra üzerine kalsine edilmemiş (UC-), kalsine edilmiş (C-) veya kalsine edilmiş + CTMABr katkılanmış (CY-) destek malzemeler ilave edilmiştir. 6 saat boyunca gerçekleştirilen karıştırma işleminden sonra, çözücünün uzaklaştırılması amacıyla 80 °C'lik etüvde 12 saat boyunca kurutma işlemi uygulanarak PEI emdirilmiş silika-esaslı adsorbanlar üretilmiştir (Yan vd., 2011: 918).

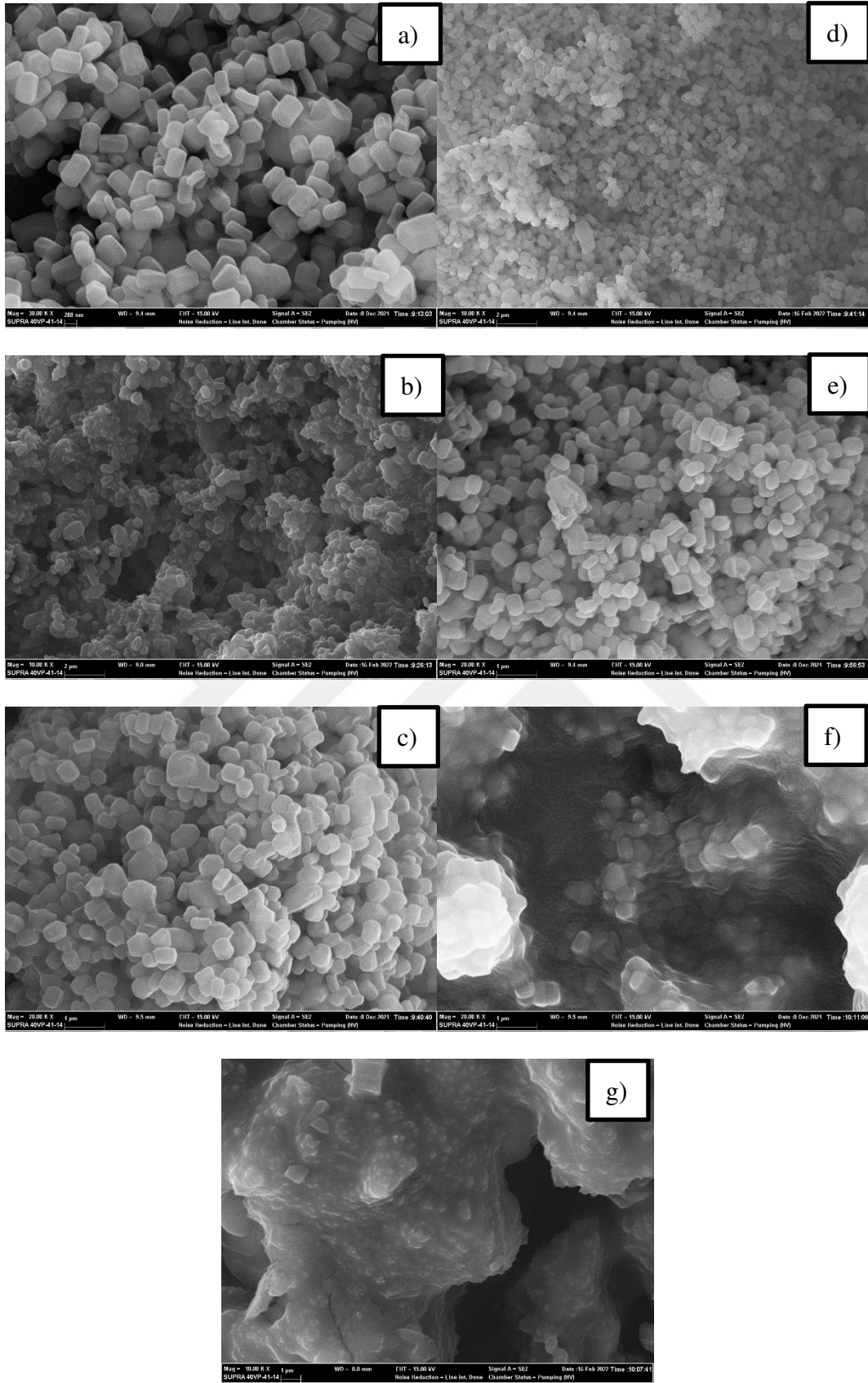
8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, MCM-48 ve MSN destek malzemelerine PEI emdirilmesi ile gaz fazı sistemlerde CO₂ tutma kapasitesi yüksek adsorban üretimi gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Adsorban özellikleri üzerinde silika destek malzemesi türü, kalsinasyon durumu, yüzey aktif madde katkısı ve amin yükleme oranı etkisinin incelenmesi amacıyla karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

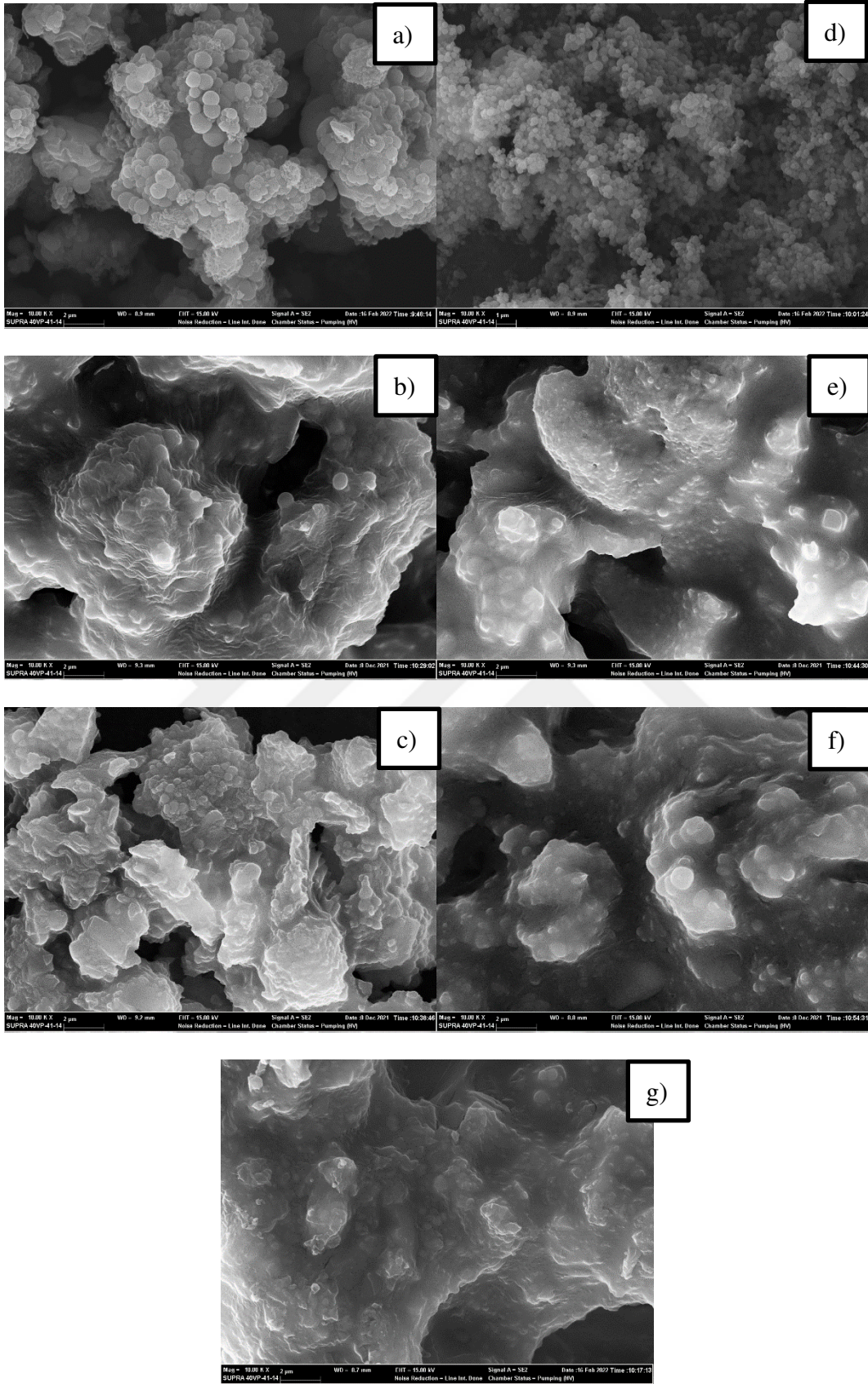
8.1. SEM Analizi

Silika destek malzemesi olarak MCM-48 ve MSN kullanılması ile üretilen adsorbanların SEM görüntüleri alınarak morfolojik yapıları incelenmiştir (Şekil 8.1 ve 8.2).

MSN destekli adsorbanların Şekil 8.1’de sunulan SEM görüntülerine göre, kalsine edilmemiş MSN destek malzemesinin 210-450 nm aralığında değişen uzunluğa sahip çubuk benzeri yapıda olduğu, kalsinasyon işlemi sonrasında da yapının korunduğu belirlenmiştir. MSN sentezinde kullanılan yüzey aktif madde ve su konsantrasyonunun dokusal morfolojiyi etkilediği bilinmektedir. Bunun nedeni ise, misel oluşum mekanizmaları ve CTMABr’nin düzenlenmesinin öncü madde formülasyonundan etkilenmesidir. Su miktarının artırılması ile misel konfigürasyonunun ardından silika parçacıkları uzamakta ve büyümektedir. Sentez çözeltisinin seyreltilmesi, silika öncü maddesini içine alarak TEOS’un hidrolizinin azalmasına neden olan agregaları oluşturan yüzey aktif madde misellerinin konfigürasyonunu değiştirmekte ve gözenek hizalamasına dik yönde mezogözenekli silika partikülünün büyümesini desteklemektedir (Vazquez vd., 2017: 139). Şekil 8.2’de verilen MCM-48 destekli adsorbanların SEM görüntülerine göre, *UC-MCM-48* malzemesinin (Şekil 8.2a) aglomere olmuş küresel parçacıklardan oluştuğu, buna karşılık kalsinasyon işlemi ile yapıdan yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması sonucu elde edilen *C-MCM-48* kodlu silika destek malzemesinin (Şekil 8.2d) *UC-MCM-48*’e göre daha küçük ve düzgün şekilli küresel morfolojiye sahip olduğu ve farklı boyutlarda partikül içerdiği belirlenmiştir. Amin grubunun yapıya emdirilmesi ile hem kalsine edilmeyen hem de kalsine edilen partiküllerin yüzeyinin yapışkan bir yapıya sahip PEI tarafından kaplandığı görülmüştür.



Şekil 8.1. MSN destekli adsorbanların 10.00 ve 20.00 kX büyütmede SEM görüntüleri (a) UC-MSN, (b) UC-MSN-50, (c) UC-MSN-70, (d) C-MSN, (e) C-MSN-50, (f) C-MSN-70 ve (g) CY50-MSN.

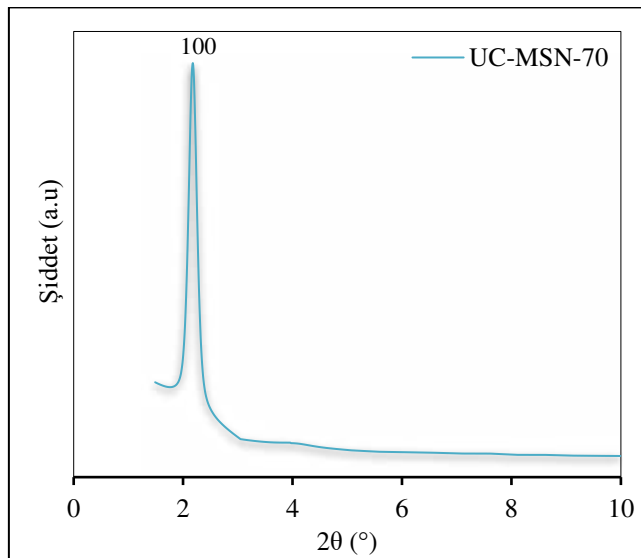
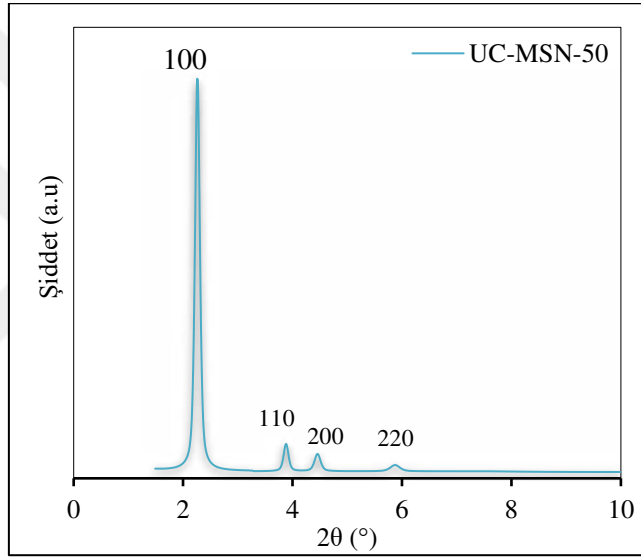
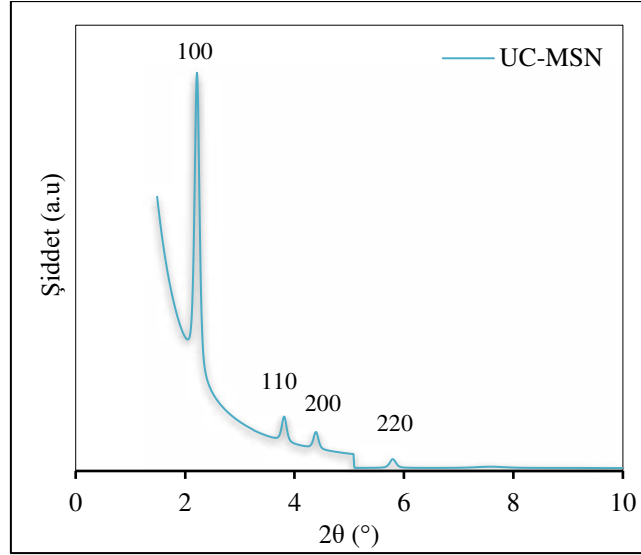


Şekil 8.2. MCM-48 destekli adsorbanların 10.00 kX büyütmede SEM görüntüleri (a) UC-MCM-48, (b) UC-MCM-48-50, (c) UC-MCM-48-70, (d) C-MCM-48, (e) C-MCM-48-50, (f) C-MCM-48-70 ve g) CY50-MCM-48.

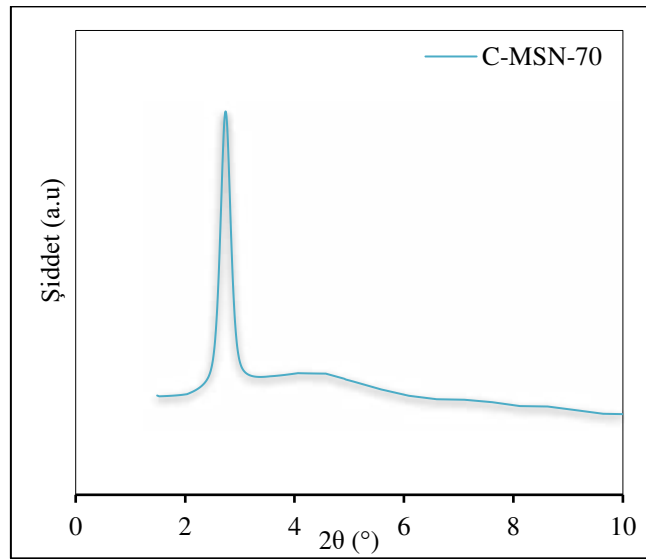
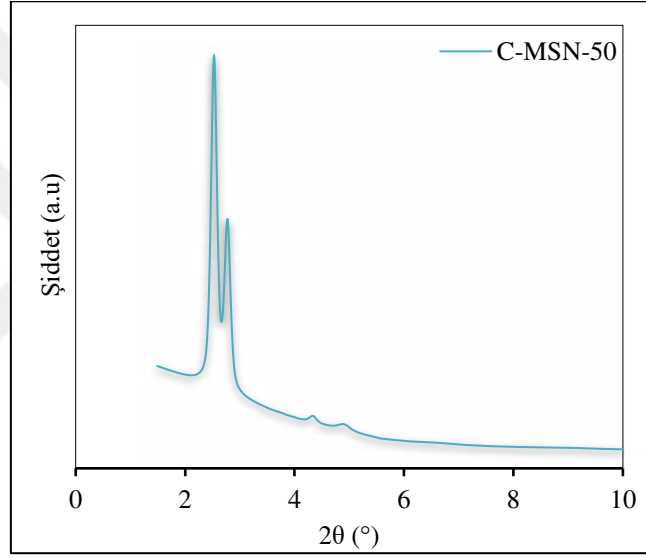
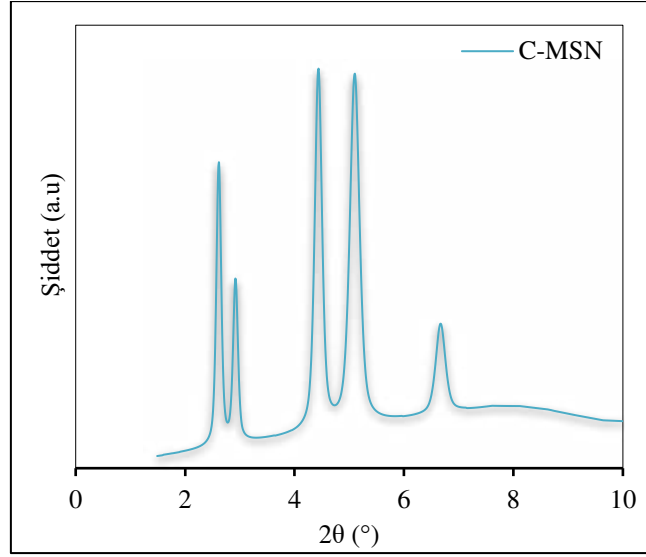
8.2. XRD Analizi

Gözenekli malzemelerin kristal yapıları (amorf, kristal veya yarı kristal) hakkında bilgi edinmek için x-ışınları kırınım metodu kullanılmaktadır. MSN ve MCM-48 destekli adsorbanların x-ışını kırınım desenleri Şekil 8.3-8.7’de verilmiştir. MCM-48 ve MSN silika malzemelerinin en yüksek şiddete sahip karakteristik pikleri sırasıyla (2 1 1) ve (1 0 0) yansımalarına aittir (Pirouzmand vd., 2013: 1864).

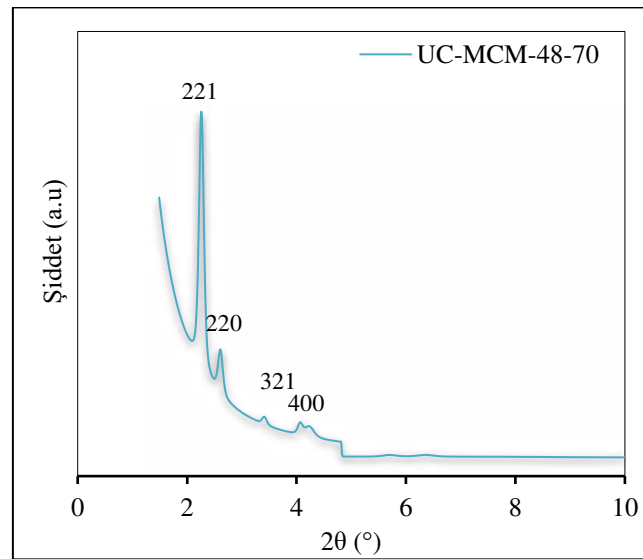
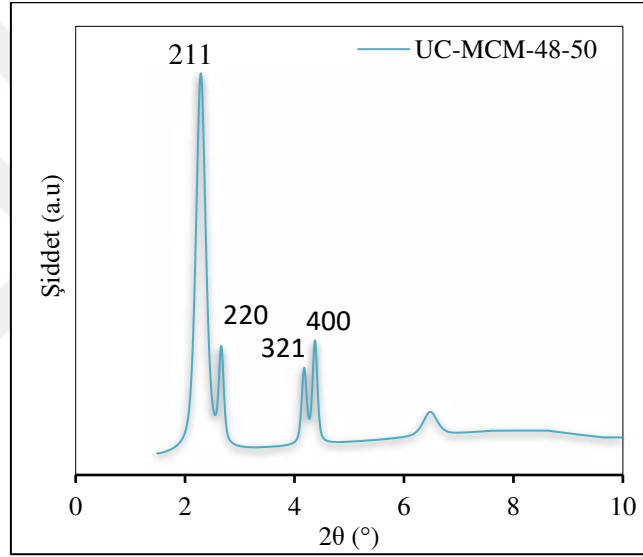
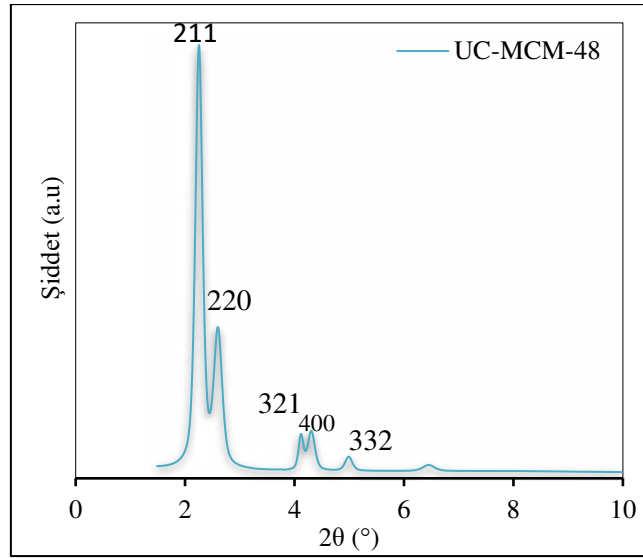
Mezogözenekli silika nanopartikül destek malzemelerin düzenli gözenek yapısına sahip oldukları XRD desenlerinde $2\theta=2,3^\circ$ civarında gözlenen ve altıgen yapıyı doğrulayan (1 0 0) karakteristik piki ile desteklenmektedir. Düşük 2θ aralığında, 4° ve $4,5^\circ$ civarında gözlenen zayıf kırınım pikleri sırasıyla (1 1 0) ve (2 0 0) düzlemlerine işaret etmektedir (Verlooy vd., 2009: 4287; Alsyouri vd., 2013: 1). Üç kristal yüzün kırınım pikleri MCM-41 mezogözenekli silikanın karakteristik kırınım pikleri ile tutarlıdır. Bu durum, sentezlenen MSN’nin uzun-erimli düzene sahip altıgen-fazlı bir gözenek yapısı içerdiğini göstermektedir (Xu vd., 2020: 6), (1 0 0), (1 1 0) ve (2 0 0) düzlemlerine ait piklerin varlığı yaklaşık 3,9 nm’lik d_{100} aralığına sahip iki boyutlu altıgen ($p6mm$) yapısının varlığını doğrulamaktadır (Sazegar vd., 2017: 27506). Ayrıca, (2 2 0) düzlemine ait zayıf kırınım piki ise $2\theta=6^\circ$ civarında gözlenmiştir (Das vd., 2004: 152). $2\theta=2,3^\circ$ civarındaki dar kırınım piki, gözenek boyutu ve gözeneklerin düzeninin benzer olduğunu göstermekte, kırınım pikinin daha geniş olması durumunda ise mezoyapı düzenliliğinin azaldığı bilinmektedir. XRD kırınım desenlerinde belirgin bir şekilde kırınım pikinin gözlenmemesi, numunenin zayıf düzenli veya düzensiz mezoskopik yapıda olduğunu göstermektedir (Han vd., 2013: 5718). Bu durumda, pik şiddetindeki artış, malzemelerin yüksek derecede düzenli ve kristal yapıya sahip olduğunun göstergesidir (Das vd., 2016: 13217). X-ışını kırınım desenlerinde, yapıya amin grubu emdirilmesi sonucu (1 0 0) pikinin şiddetinin azaldığı ve pik pozisyonunun değiştiği belirlenmiştir. X-ışını şiddetinin azalması, saçılma etkisi oluşturan PEI partiküllerinin destek malzemesindeki gözenek boşluklarına yerleşmeye başlaması ile ilişkili olarak artan düzen kaybı ve belirgin bir faz-bozulması olgusunun birleşik etkisine bağlanmalıdır (Das vd., 2016: 13217; Fernández vd., 2008: 5).



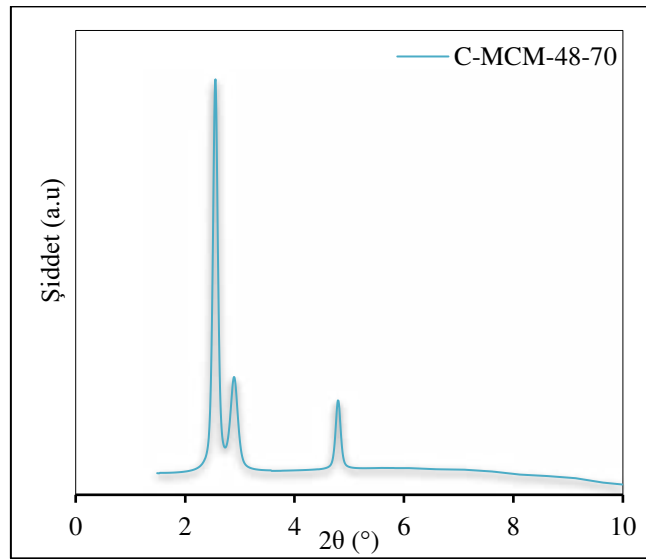
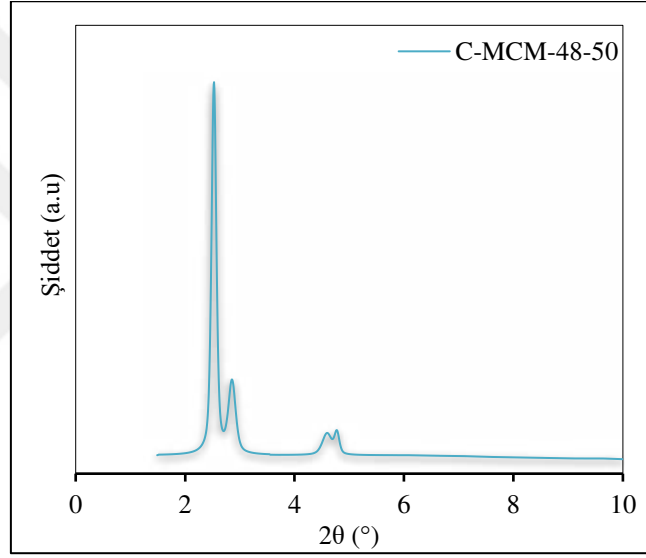
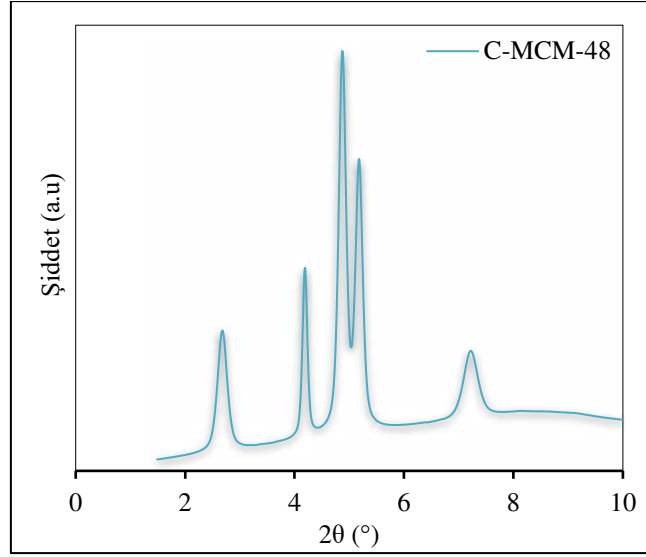
Şekil 8.3. UC-MSN destekli adsorbanların x-ışını kırınım desenleri



Şekil 8.4. C-MSN destekli adsorbanların x-ışını kırınım desenleri

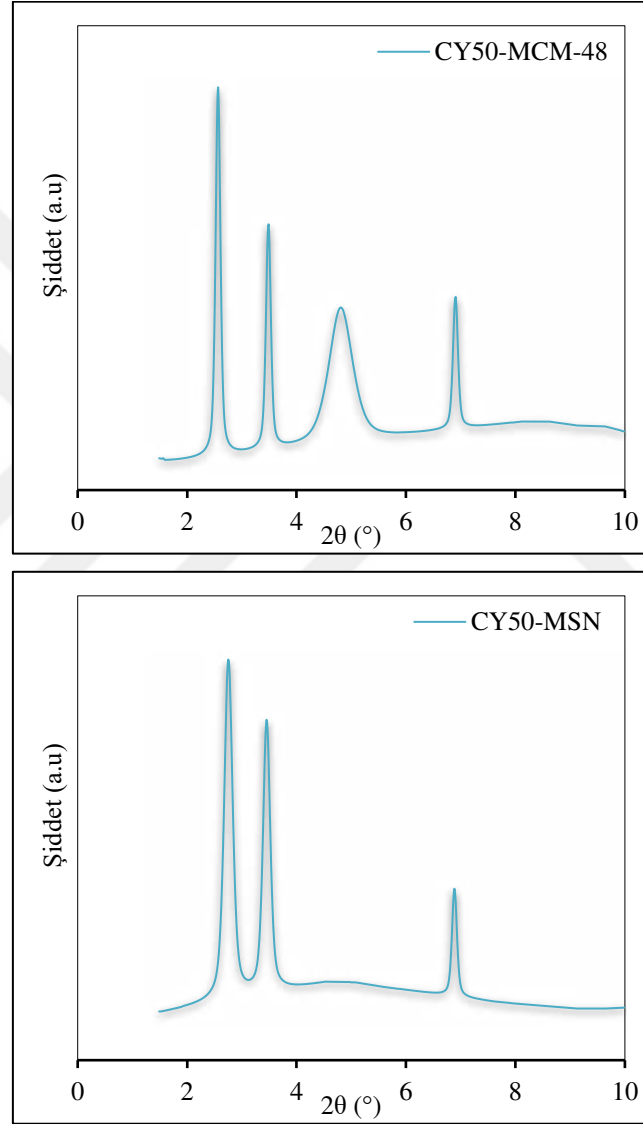


Şekil 8.5. UC-MCM-48 destekli adsorbanların x-ışını kırınım desenleri



Şekil 8.6. C-MCM-48 destekli adsorbanların x-ışını kırınım desenleri

MCM-48 yapılarında ise kübik mezofaz MCM-48'e ait $Ia3d$ uzay grubuna karşılık gelen 211, 220, 420 ve 332 düzlemlerine ait pikler gözlenmiştir (Wang vd., 2012: 199; Yun vd., 2011: 421; Hua vd., 2011: 729). Şekil 8.5 ve 8.6'da gözlenen XRD desenlerine göre MCM-48 malzemelerinin oldukça düzenli bir yapıda üretildiği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, artan PEI içeriği ile temel kırınım pikinin (2 1 1) daha yüksek 2θ değerlerine kaydığı belirlenmiştir. Bu durum, yapıya amin grubu eklenmesi ile kırınım yüzeyleri arasındaki mesafe olan d -boşluğunun azaldığının göstergesidir (Shao vd., 2008: 271).



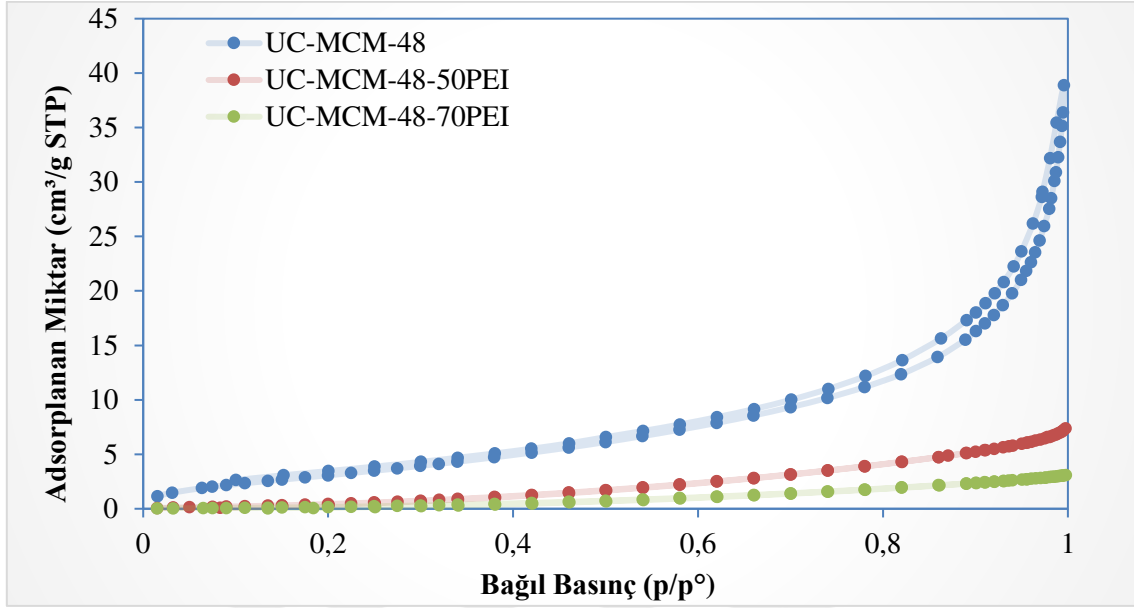
Şekil 8.7. CY50-MCM-48 ve CY50-MSN adsorbanlarının x-ışını kırınım desenleri

Silika-esaslı destek malzemelere PEI emdirildikten sonra her malzemenin karakteristik Bragg kırınım piklerinin konumunun hemen hemen sabit kalması, silika malzemelerin mezogözenekli yapılarının PEI'nin eklenmesinden sonra da korunduğunu göstermektedir (Son vd., 2008: 31).

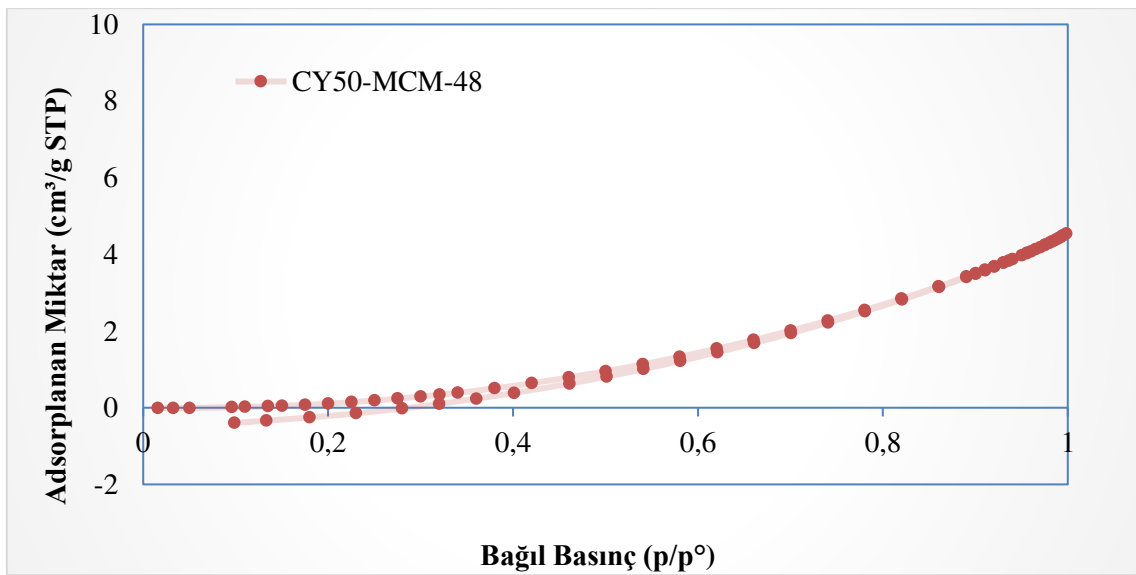
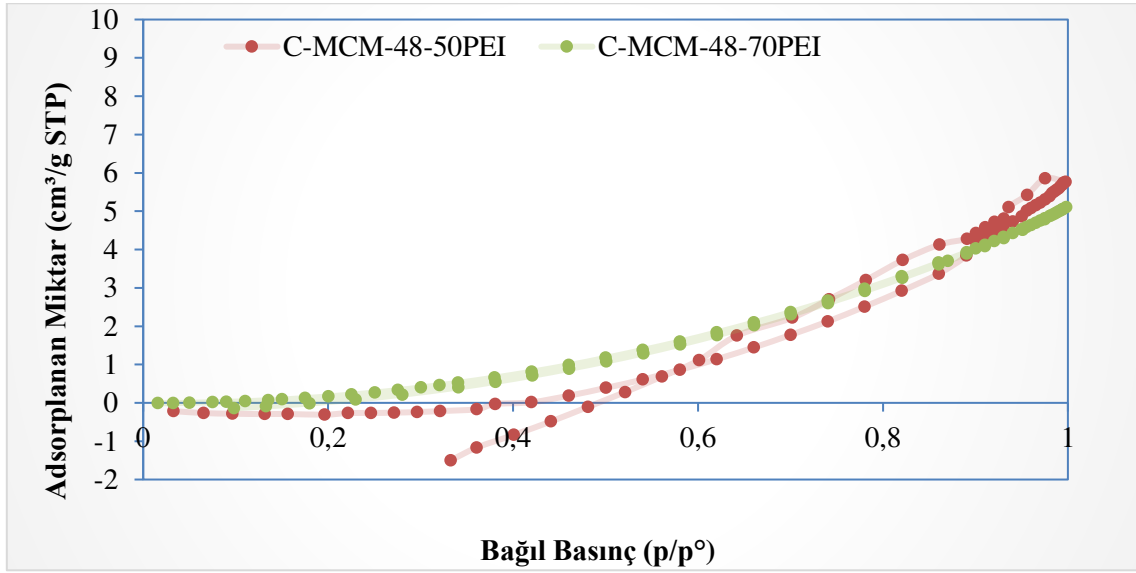
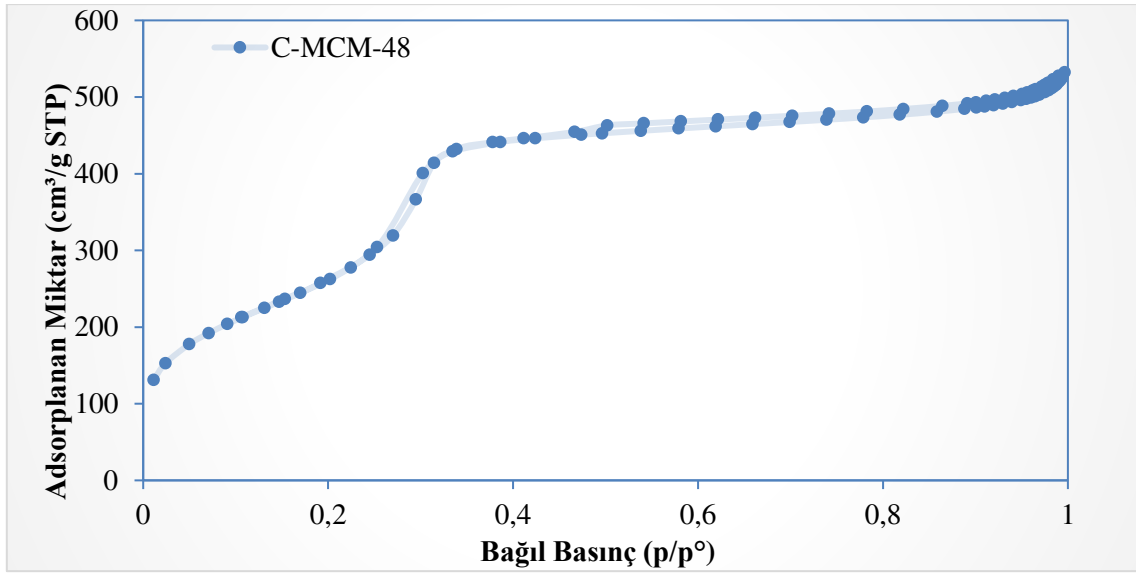
8.3. Yapısal Analiz

Silika-esaslı sorbentlerin yapısal özelliklerinin araştırılması için 77 K'de N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi kullanılmıştır (Şekil 8.8-8.11). Ayrıca, malzemelerin gözenekli yapısının nitel bir değerlendirmesini yapmak amacıyla izoterm türleri incelenmiştir. *MSN* ve *MCM-48* esaslı kalsine edilmemiş ve kalsine edilmiş destek malzemelerin IUPAC sınıflandırmasının Tip IV azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine sahip oldukları görülmüştür. *UC-MSN* ve *UC-MCM-48* izotermi, yarık şeklinde gözeneklere yol açan plaka benzeri partikül kümelerinin varlığında ortaya çıkan ve yüksek bağıl basınçta herhangi bir sınırlayıcı adsorpsiyon sergilemeyen Tip H3 histerezis döngüsüne sahip olduğu gözlenmiştir (Sing, 1982). *C-MSN* ve *C-MCM-48* izotermi, yaklaşık olarak $0,40 < P/P_0 < 0,99$ aralığında Tip H4 histerezis döngüsü sergilemiş olup, bu histerezisin yapıdaki düzensiz yarık-benzeri gözeneklerin (Kuila ve Prasad, 2013: 341; Kruk ve Jaroneic, 2001: 3169; Hunter, 2001: 146) ve ikincil (daha büyük) mezogözeneklerin (Gregg ve Sing, 1982: 2; Gucbilmez vd., 2012: 1) varlığını belirttiği bilinmektedir. *C-MCM-48-50* ve *UC-MSN-70* adsorbanlarının da H4 histerezis yapısı içeren Tip II azot izotermi sergilediği belirlenmiştir. Bununla birlikte, silika destek malzemelerinkilerden farklı olarak PEI-yüklü adsorbanlardan *UC-MCM-48-50*, *UC-MCM-48-70*, *C-MCM-48-70*, *UC-MSN-50*, *C-MSN-50* ve *C-MSN-70* neredeyse tersine çevrilebilir Tip II azot izotermi sergilemiştir. İzoterm şekli, PEI-yüklü tüm adsorbanların temel olarak makro-gözenekli olduğunu ve yapıda mikro/mezo-gözenekler bulunmadığını tanımlamıştır. Histerezislerin son derece dar olması küçük makro-gözeneklerin varlığını desteklemektedir. Düşük-bağıl basınçta ($P/P_0 < 0,01$) adsorbe edilen miktarın çok düşük olması, PEI-yüklü malzemelerin mikro-gözeneklere sahip olmadığını veya bu gözeneklerin sayısının ihmal edilebilir düzeyde olduğunu göstermektedir (Kuila ve Prasad, 2013: 341). Silika destek malzemeleri PEI ile modifiye edildiğinde, adsorbanların adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerindeki histerezis döngüsünün belirmemesi destek malzemesindeki kanalların PEI tarafından doldurulduğunu göstermektedir (Zhang vd., 2019: 516). Bazı adsorbanlarında düşük bağıl basınç değerlerinde kademeli desorpsiyon kolu içeren açık-histerezis döngüsüne sahip izoterm sergilediği gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak, benzer büyüklükteki açık gözeneklerden daha düşük basınçta boşalan tıkalı mezo-gözeneklerin varlığı gösterilmektedir (Krzyżak vd., 2020: 1; Groen vd., 2003: 1). Azot adsorpsiyon/desorpsiyon eğrilerinin tersinmez olması her iki uçta açık silindirik gözeneklere ve her yönde paralel plaka-şekilli deliklere karşılık gelmektedir. Bu histerezislerdeki en belirgin durum, histerezis döngüsünün düşük P/P_0 'da kapanmamasıdır. Buna göre, açık-histerezis döngüsüne sahip adsorbanların,

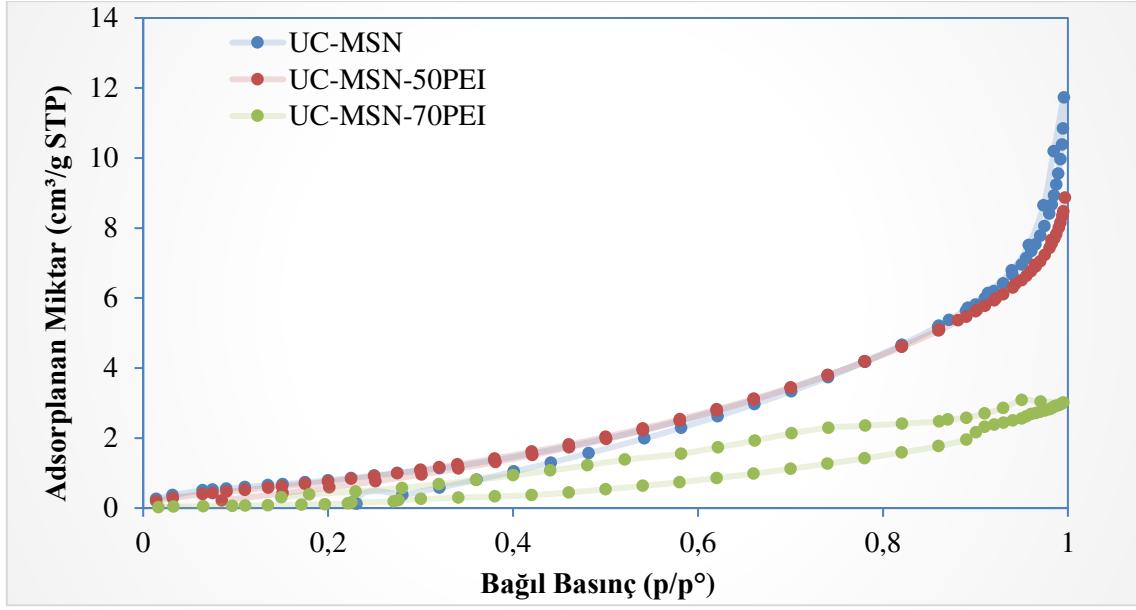
desorplama yapması kolay olmayan daha gelişmiş süper mikro-gözenekleri sayesinde kapalı-döngü histeresize sahip adsorbanlardan daha büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir (Ren vd., 2020: 126).



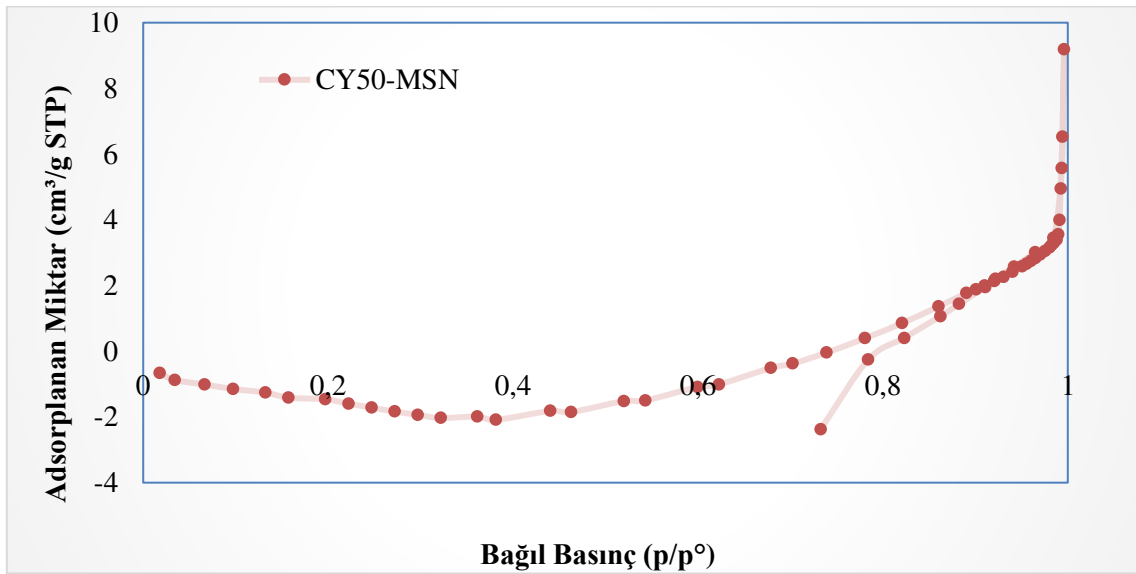
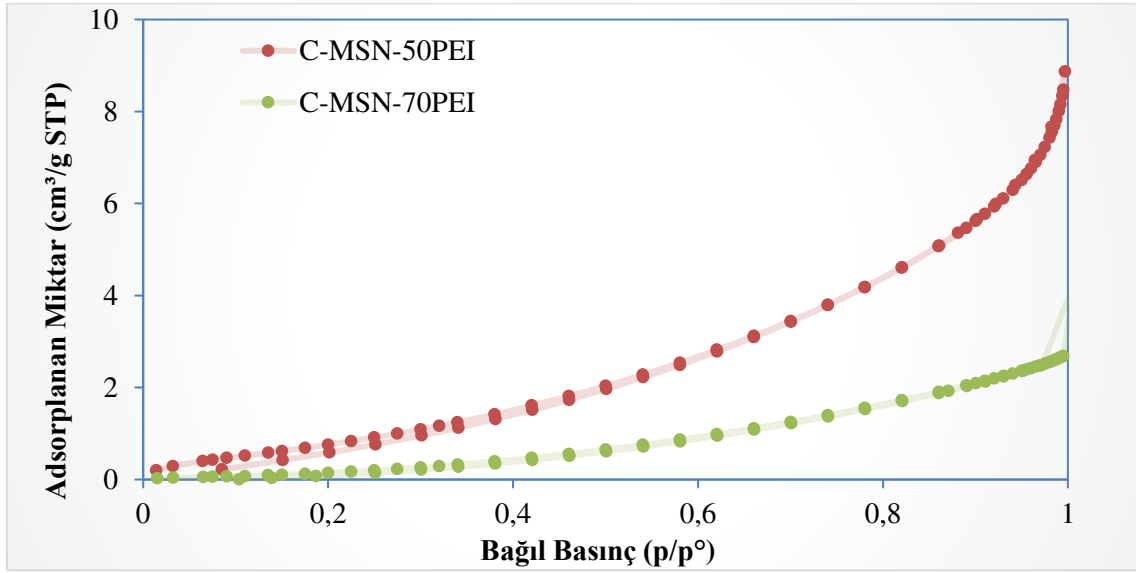
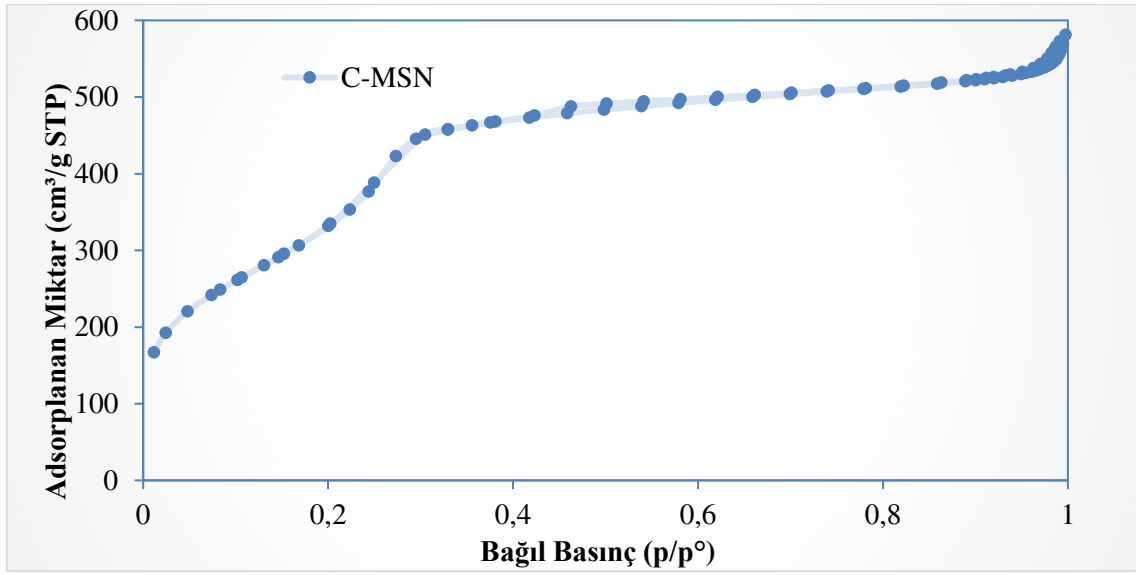
Şekil 8.8. UC-MCM-48 destekli adsorbanların azot sorpsiyon izotermi



Şekil 8.9. C-MCM-48 destekli adsorbanların azot sorpsiyon izotermeleri



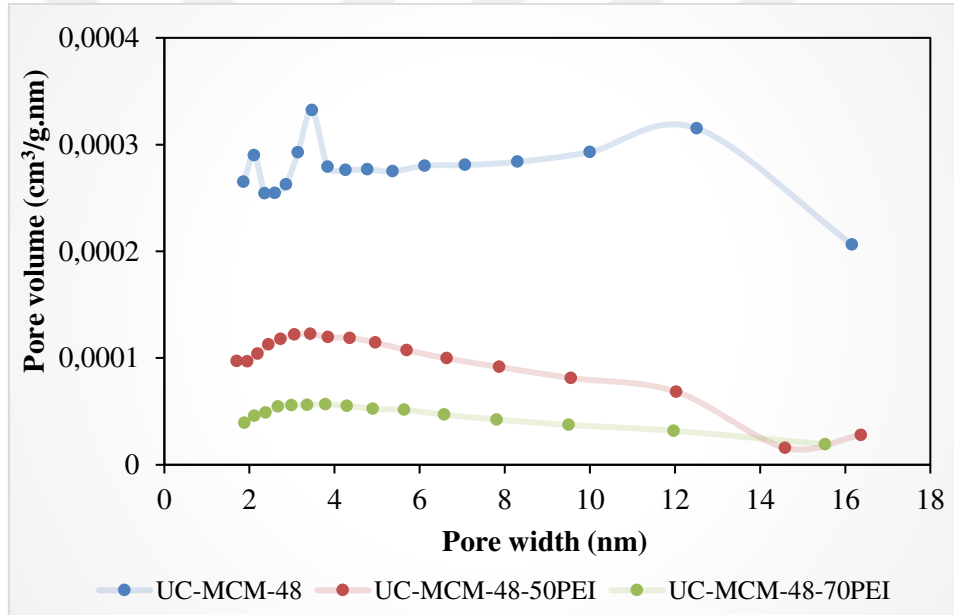
Şekil 8.10. UC-MSN destekli adsorbanların azot sorpsiyon izotermi



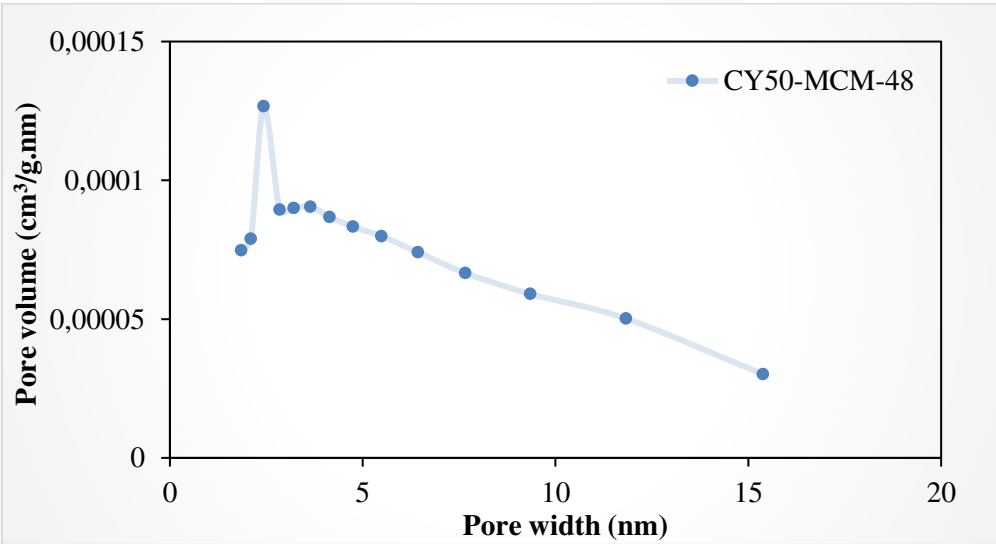
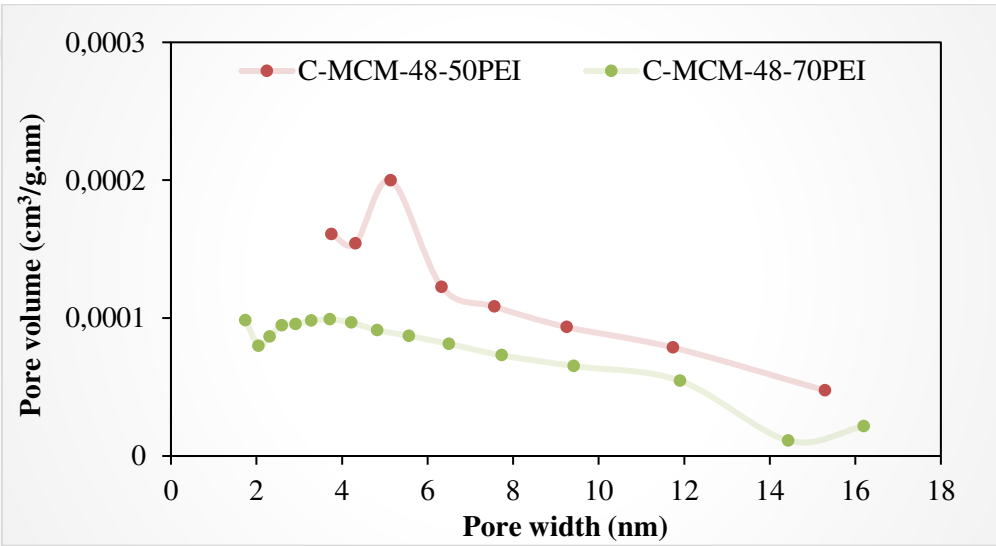
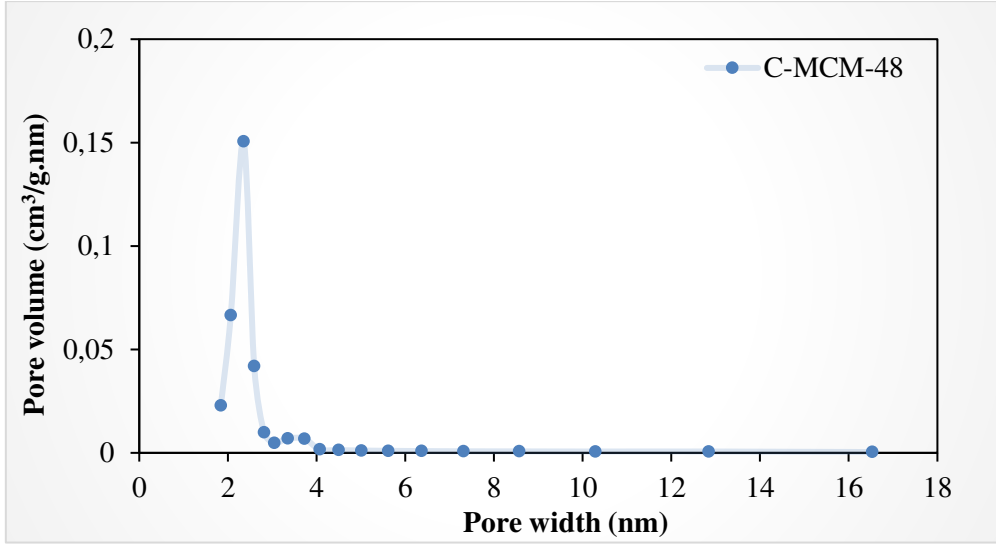
Şekil 8.11. C-MSN destekli adsorbanların azot sorpsiyon izotermi

BJH yöntemi ile desorpsiyon kolundan hesaplanan gözenek boyutu dağılım eğrileri de Şekil 8.12-8.15'te verilmiştir. PEI-yüklü sorbentler (*UC-MCM-48-50PEI*, *UC-MCM-48-70PEI*, *C-MCM-48-70PEI*, *UC-MSN-70PEI*, *C-MSN-50PEI* ve *C-MSN-70PEI*), benzer özelliklere sahip mezo-gözenek bölgesinde geniş bir gözenek boyutu dağılımı gösterirken; *UC-MCM-48*, *C-MCM-48*, *C-MCM-48-50PEI*, *CY50-MCM-48*, *UC-MSN*, *UC-MSN-50PEI* ve *C-MSN* esasen dar, keskin ve homojen dağılım eğrisi sergilemiştir. *UC-MCM-48* için 2,11 ve 3,47 nm civarında iki farklı tepe noktasına sahip iki modlu bir dağılımın varlığı söz konusudur.

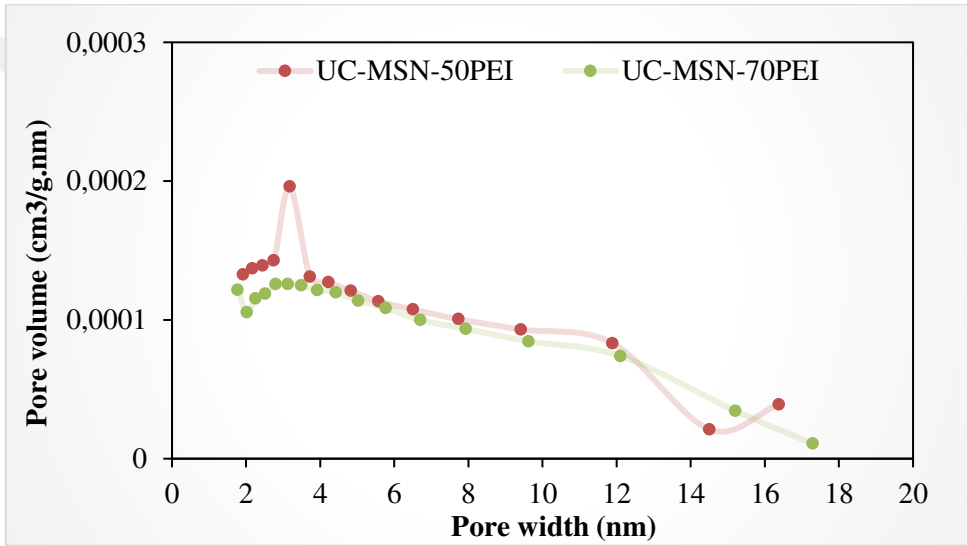
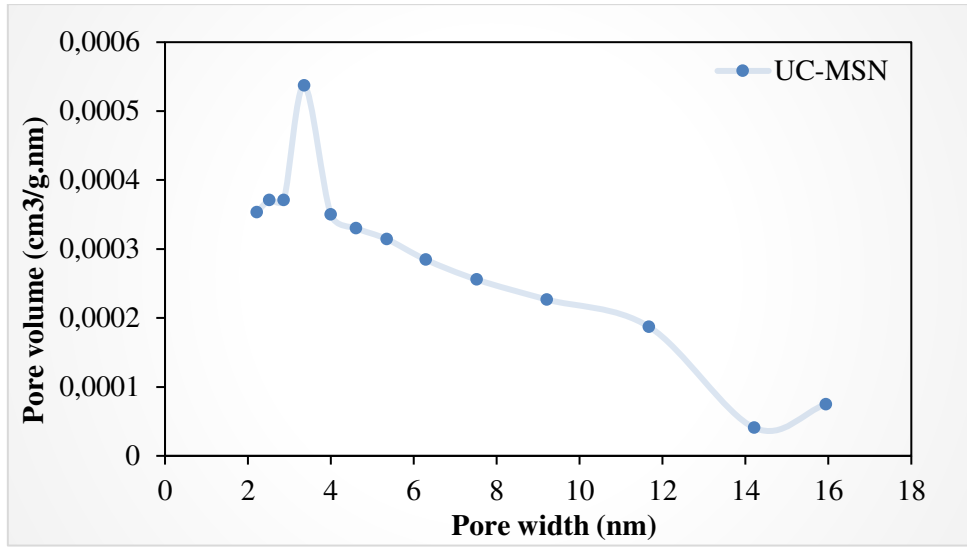
Gözenek boyutlarının *C-MCM-48* için 2,35 ve 3,35 nm, *C-MCM-48-50PEI* için 5,14 nm, *CY50-MCM-48* için 2,10 nm, *UC-MSN* için 3,36 nm, *UC-MSN-50PEI* için 3,18 nm, *C-MSN* için 2,50 ve 3,86 nm civarında kümелendiği belirlenmiştir. PEI emdirilen adsorbanların gözenek boyut dağılım grafiklerinde belirgin şekilde pik oluşmaması, yapıdaki kanalların neredeyse aminlerle dolu olduğunu göstermektedir (Zhang vd., 2019).



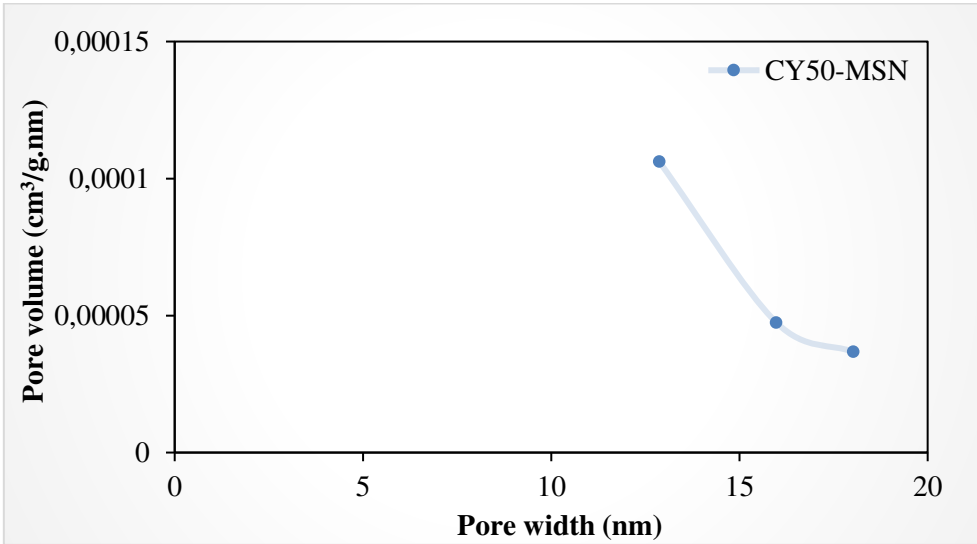
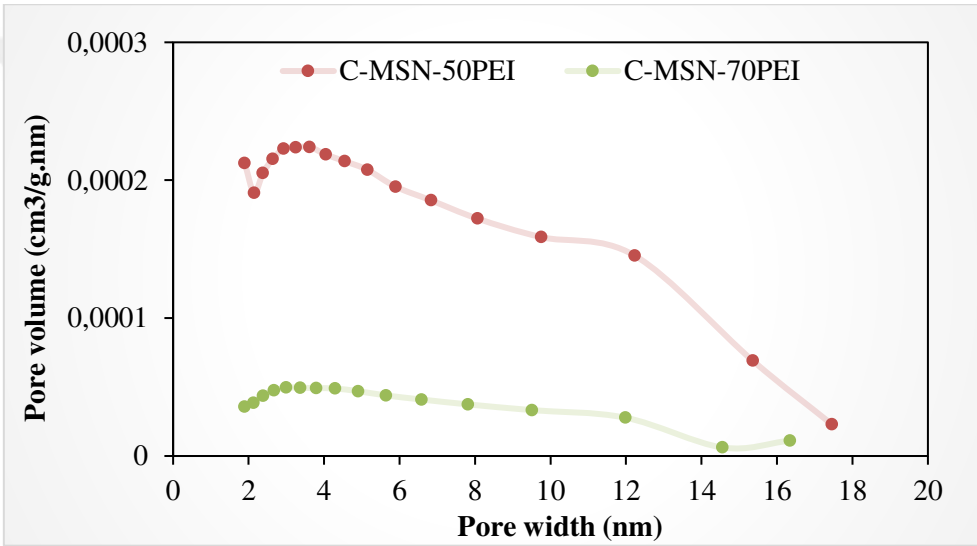
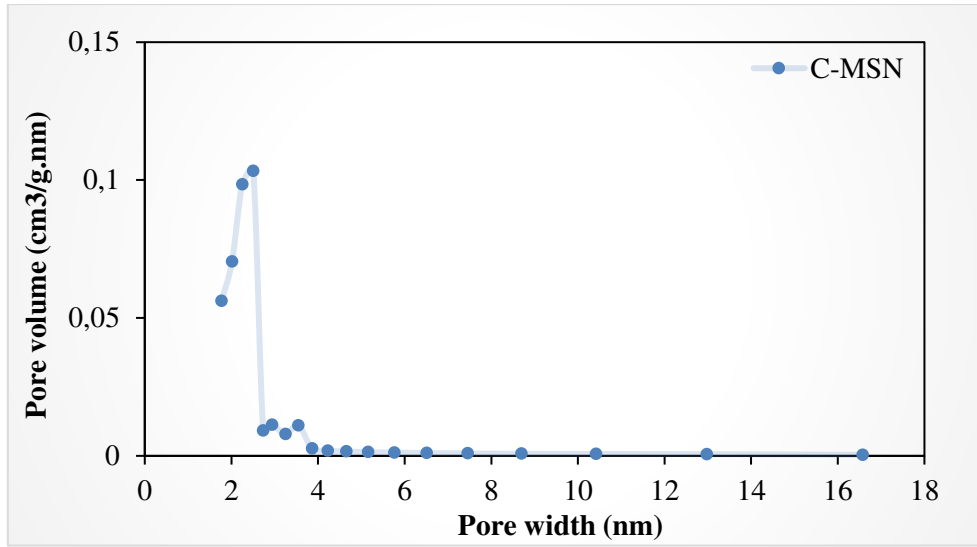
Şekil 8.12. *UC-MCM-48* destekli sorbentlerin gözenek dağılım grafikleri



Şekil 8.13. C-MCM-48 destekli sorbentlerin gözenek dağılım grafikleri



Şekil 8.14. UC-MSN destekli sorbentlerin gözenek dağılım grafikleri



Şekil 8.15. C-MSN destekli sorbentlerin gözenek dağılım grafikleri

BJH-yöntemi kullanılarak, ortalama gözenek çaplarının *MSN* ve *MCM-48*-esaslı sorbentler için sırasıyla 2,43-5,12 nm ve 2,49-5,62 nm aralıklarında mezo-gözenek bölgesinde değiştiği belirlenmiştir. Adsorbanların BET yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve ortalama gözenek boyutları Tablo 8.1’de verilmiştir. *UC-MCM-48* ve *UC-MSN*’nin yüzey alanları sırasıyla $\sim 13,29 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $4,07 \text{ m}^2/\text{g}$, *C-MCM-48* ve *C-MSN*’nin yüzey alanları ise sırasıyla yaklaşık $1153 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $1473 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. *UC-MCM-48*’e ağırlıkça %50 ve %70 amin emdirildikten sonra gözenek tıkanmasına bağlı olarak yüzey alanlarının sırasıyla %62 ve %81 oranlarında azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca, toplam gözenek hacminin de $0,0265 \text{ cm}^3/\text{g}$ ’dan sırasıyla $0,0078$ ve $0,0035 \text{ cm}^3/\text{g}$ ’a düştüğü gözlenmiştir (Tablo 8.1). Benzer şekilde, *UC-MSN*’ye ağırlıkça %50 ve %70 amin emdirilmesi ile sırasıyla %11 ve %79 oranlarında yüzey alanında düşüş gerçekleşmiştir. Kalsine edilen malzemelere amin emdirilmesi sonucu yüzey alanlarında oldukça yüksek oranlarda azalma meydana gelmiştir. Örneğin, %70-PEI emdirilmesi ile yüzey alanlarında *C-MSN* için $1473 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dan $1,7599 \text{ m}^2/\text{g}$ ’a düşüş bulunmaktadır. *C-MCM-48* destek malzemesinin yüzey alanı $1153 \text{ m}^2/\text{g}$ değerinde iken, PEI emdirilmesi sonucu gözenek tıkanmasına bağlı olarak BET yüzey alanı ölçümü yapılamamıştır. Ayrıca, kalsine edilen *MCM-48* ve *MSN* destek malzemelerine PEI emdirilirken CTMABr yüzey aktif maddesinin eklenmesi ile elde edilen *CY50-MCM-48* ve *CY50-MSN* kodlu adsorbanların tek noktalı yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Buna göre, *CY50-MCM-48* adsorbanının $0,7479 \text{ m}^2/\text{g}$ değerinde yüzey alanına sahip olduğu belirlenirken, *CY50-MSN*’nin yüzey alanı ölçülememiştir. Bununla birlikte, *CY50-MSN* ve *CY50-MCM-48*’in ortalama gözenek çapı değerlerinin sırasıyla 14,64 nm ve 4,89 nm olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 8.2. Destek malzemelerin ve PEI-yüklü adsorbanların yapısal özellikleri

Adsorban kodu	S _{BET} (m ² /g)	V _{toplam} (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
MSN-esaslı malzemeler			
UC-MSN	4,0729	0,008273	4,83
UC-MSN-50PEI	3,6400	0,008434	5,01
UC-MSN-70PEI	0,8578	0,018945	5,12
C-MSN	1472,8365	0,926896	2,43
C-MSN-50PEI	8,2756	0,015581	5,05
C-MSN-70PEI	1,7599	0,003056	5,01
MCM-48-esaslı malzemeler			
UC-MCM-48	13,2888	0,026499	5,62
UC-MCM-48-50PEI	5,0475	0,007805	4,82
UC-MCM-48-70PEI	2,5645	0,003462	4,98
C-MCM-48	1153,2536	0,796852	2,49
C-MCM-48-50PEI	--	0,006536	6,64
C-MCM-48-70PEI	--	0,005951	4,82
CTMABr katkılı Adsorban kodu	S_{single point} (m²/g)	V_{toplam} (cm³/g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
CY50-MSN	-	0,002787	14,64
CY50-MCM-48	0,7479	0,005276	4,89

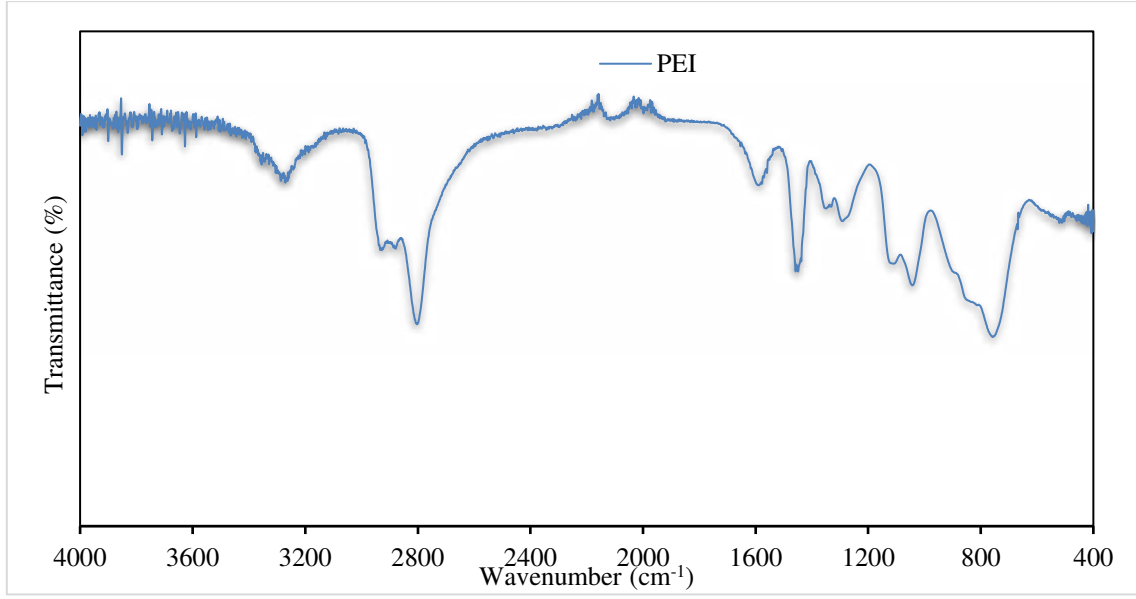
8.4. FT-IR Spektrumları

Şekil 8.16'daki saf polietilenimine ait spektrum incelendiğinde, polietileniminin kimyasal yapısındaki -NH veya -CH₂ radikalının varlığını gösteren 3420, 2925 ve 2852 cm⁻¹ dalga sayılarında piklerin sergilendiği belirlenmiştir (Xing vd., 2014: 487).

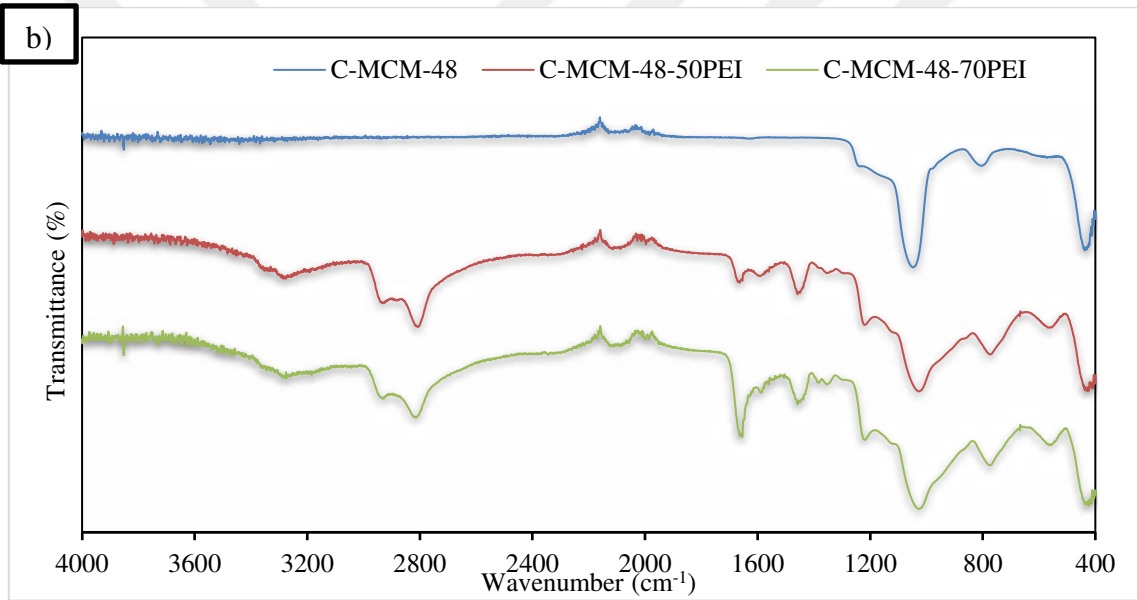
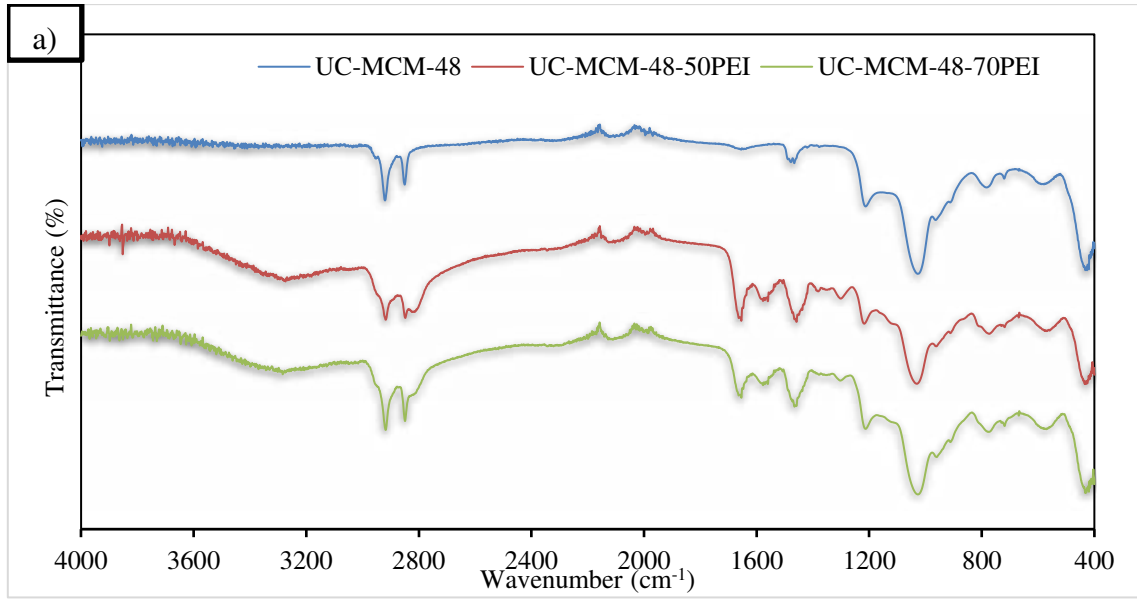
UC-MCM-48 ve UC-MSN'nin FT-IR spektrumlarında (Şekil 8.17a ve 8.18a), 2851 ve 2921 cm⁻¹'de yer alan iki bant sırasıyla CH₂ gruplarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerini simgelemektedir (Taba vd., 2017: 3). -O-H ve C-H eğilme titreşimleri için 1650 ve 1460 cm⁻¹'de iki pik daha tanımlanmıştır. Spektrumda C-H gerilme ve eğilme titreşimleri ile ilgili piklerin bulunması, yapıyı yönlendiren ajanlar olarak kullanılan yüzey aktif maddelerin varlığını göstermiştir. 1212 ve 1024 cm⁻¹'deki şiddetli pikler, Si-O-Si gruplarının asimetrik gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmiştir (Taba vd., 2018: 5). Silikat lattisindeki kusurlu Si-

OH titreşimi 956 cm^{-1} 'de belirlemiştir (Venkatachalam vd.,2012: 478). 778 ve 430 cm^{-1} 'deki zayıf bantlar, sırasıyla Si–O–Si bağlarının simetrik gerilme titreşimine ve bunların eğilme moduna karşılık gelmektedir (Dapurkar ve Selvam, 2003 239; Venkatachalam vd.,2012: 478). 795 cm^{-1} civarındaki bant ayrıca serbest silikaya karşılık gelebilmektedir. Kalsine edilen adsorbanların spektrumları da benzer bantları ve bağ gerilme özelliklerini göstermektedir. Kalsine edilen saf destek malzemelerde (PEI emdirilmemiş *C-MCM-48* ve *C-MSN*) organik gruplara ait tüm bantların kaybolması, kalsinasyon işlemi sırasında numunelerden yüzey aktif maddenin tamamen uzaklaştırıldığını kanıtlamaktadır (Loganathan vd., 2013: 827).

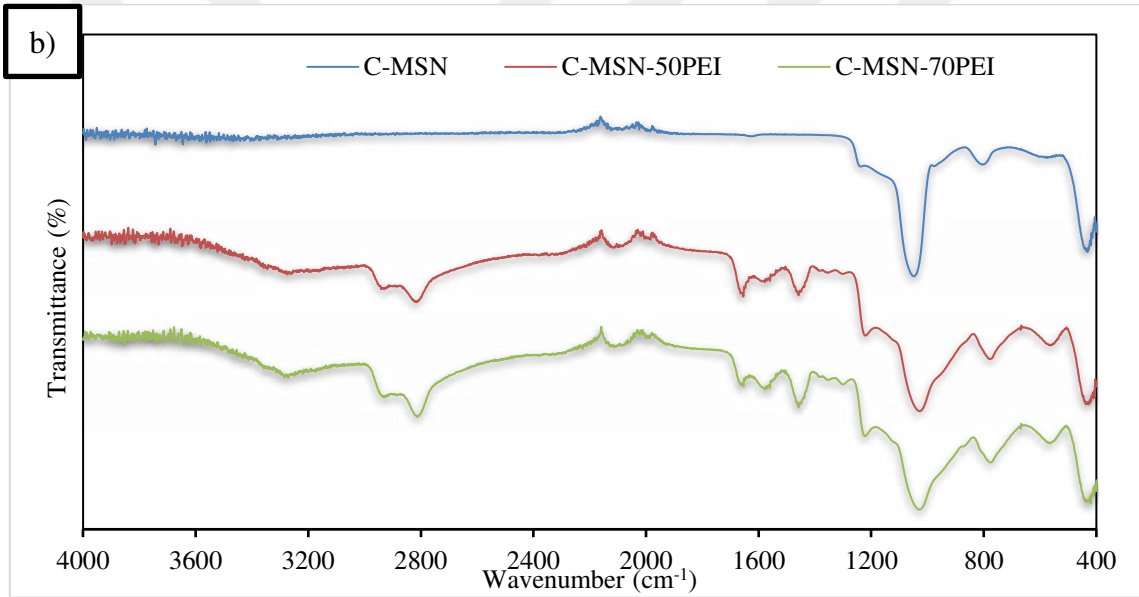
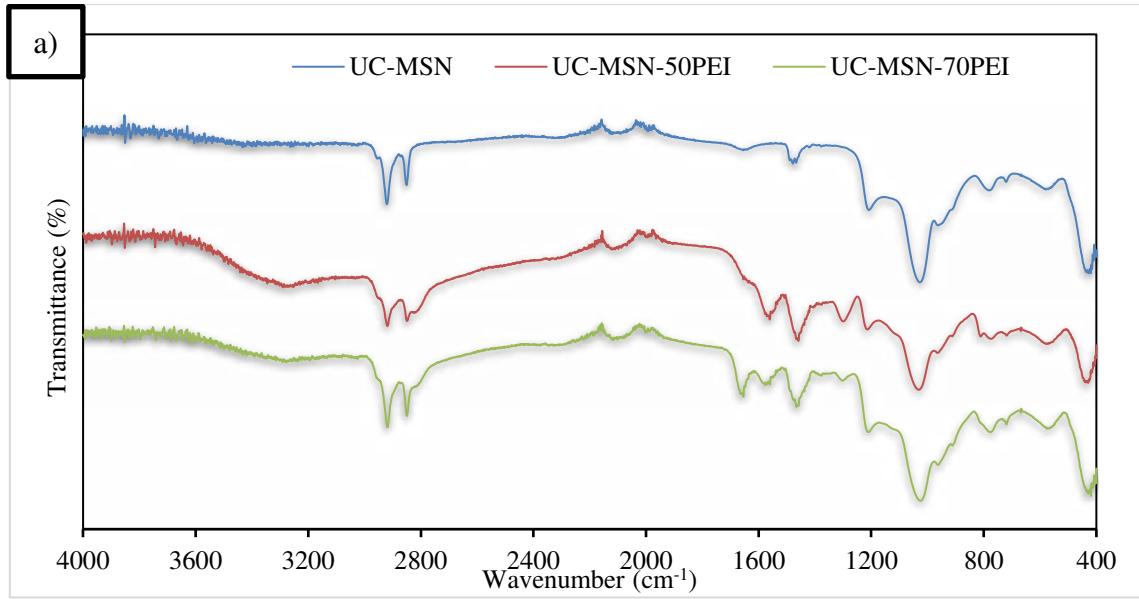
PEI emdirilmiş tüm malzemelerin (Şekil 8.17-8.19), suyun –OH gerilme titreşimini belirten 3000 ile 3600 cm^{-1} aralığında yoğun geniş bir zarfa sahip olduğu bulunmuştur (Aghaei vd., 2014: 7355). Kusurlu Si–O–H gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklanan piki, suyun –OH gerilme titreşiminin geniş bandı tarafından maskelenmiştir (Malhis vd., 2018: 270). Ayrıca, 1560 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler, PEI-yüklü sorbentlerin FT-IR spektrumunda amino eğilme titreşimini tanımlamış ve amin gruplarının başarıyla katkıldığını doğrulamıştır. Son olarak, amino grubunun varlığı 1665 cm^{-1} 'de beliren pik tarafından da desteklenmiştir (Du vd., 2013: 123). Emdirme işleminden sonra, 1650 - 1300 cm^{-1} aralığında oluşan yeni pikler adsorbanda PEI'nin varlığını desteklemektedir. 1315 ve 1400 cm^{-1} 'deki diğer pikler, karbamatın (NCOO^-) iskelet titreşimi ve karbamatın –NC grubunun gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. PEI zincirinde bulunan C–H'nin gerilme titreşimi ve CH_2 'nin eğilme titreşimi, sırasıyla 2950 - 2860 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} pikler ile tanımlanmaktadır (Kishor ve Ghoshal, 2016: 236; Al-Marri vd., 2015: 3569; Zelenak vd., 2008: 359; Srikanth ve Chuang, 2013: 9196) 3200 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} (C–N gerilme titreşimi), 1606 cm^{-1} (N–H eğilme) ve 550 cm^{-1} 'deki (N–H sallama) pikler de polietileniminin silika destek malzemeler üzerinde bağlandığını doğrulamıştır (Ahmad vd., 2018: 1).



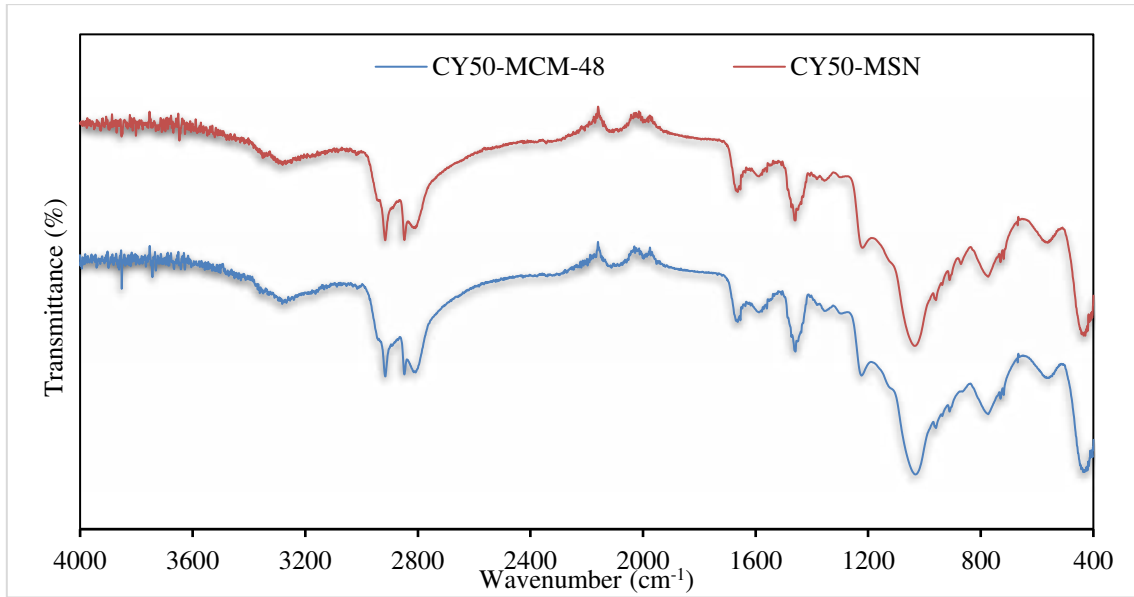
Şekil 8.16. Polietileniminin FT-IR spektrumu



Şekil 8.17. a) UC-MCM-48 ve b) C-MCM-48 esaslı adsorbanların FT-IR spektrumları



Şekil 8.18. a) UC-MSN ve b) C-MSN esaslı adsorbanların FT-IR spektrumları

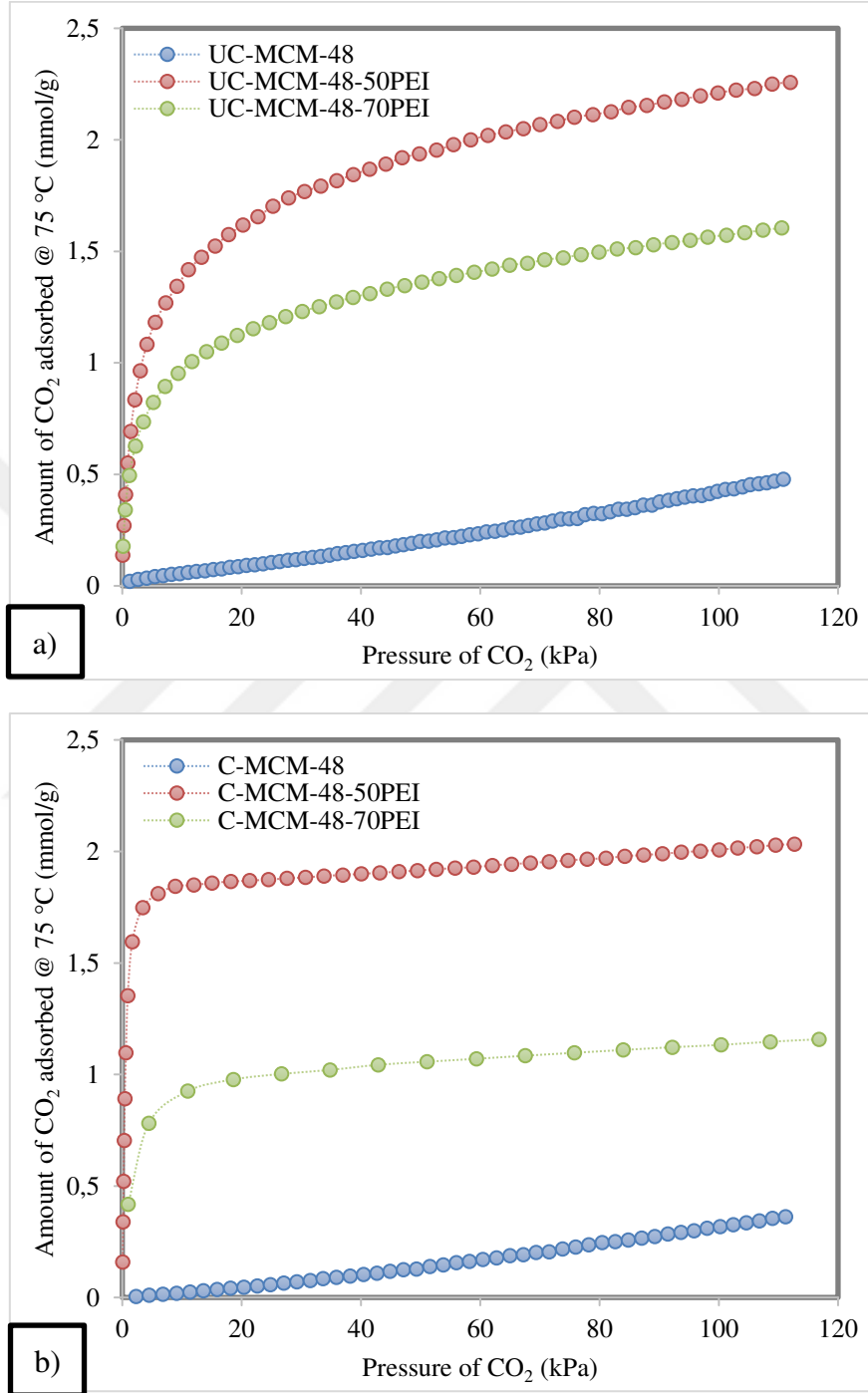


Şekil 8.19. CY50-MCM-48 ve CY50-MSN adsorbanlarının FT-IR spektrumları

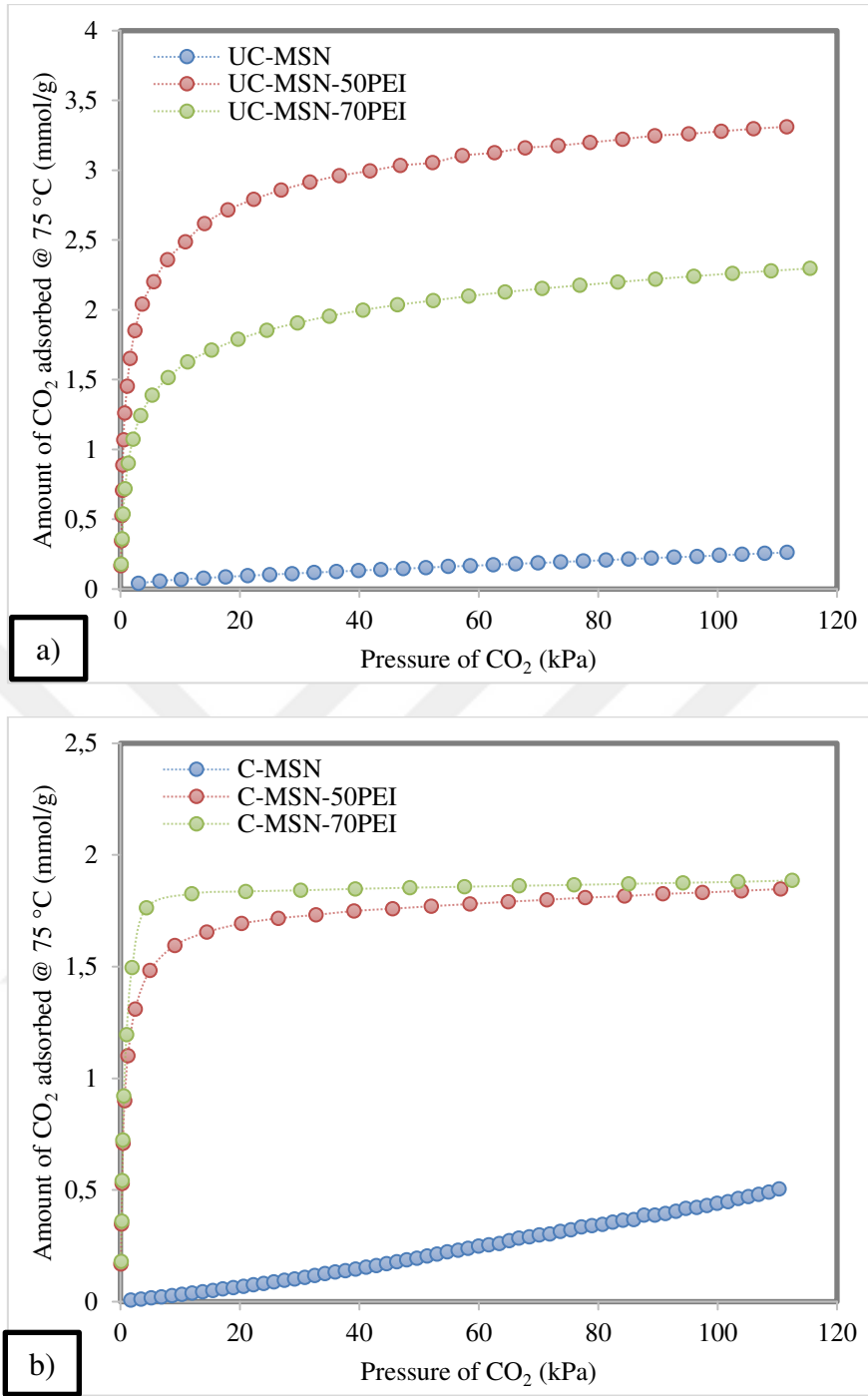
8.5. CO₂ Adsorpsiyonu

MCM-48 ve MSN destekli adsorbanların karbon dioksit adsorpsiyon kapasitesini incelemek için 75 °C’de yapılan analizlerin izotermeleri Şekil 8.20 ve 8.21’de verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, *UC-MCM-48* adsorbanının kapasitesi 0,48 mmol/g iken, %50 polietilenimin ilaveli *UC-MCM-48-50PEI* adsorbanının 2,26 mmol/g ile en yüksek CO₂ tutma kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Adsorbanların yüzey alanı ile ters orantılı olarak, %50 ve %70 PEI katkılı malzemelerin CO₂ tutma kapasiteleri, sentezlenen *UC-MCM-48*’in sırasıyla 4,71 ve 3,35 katı olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, *C-MCM-48*’in CO₂ tutma kapasitesi 0,36 mmol/g olarak ölçülmüş, *C-MCM-48-50PEI* ve *C-MCM-48-70PEI* adsorbanları ise sırasıyla 2,03 mmol/g ve 1,16 mmol/g değerlerinde CO₂ adsorplamıştır. Şekil 8.21 incelendiğinde, *UC-MSN* ve *C-MSN*’nin adsorplama kapasiteleri sırasıyla 0,26 mmol/g ve 0,50 mmol/g olarak belirlenmiştir. *UC-MSN-50PEI* malzemesinin 3,31 mmol/g olan adsorplama kapasitesi *UC-MSN*’nin 12,73 ve *UC-MSN-70PEI*’nin 1,44 katıdır. Son olarak, *C-MSN* destek malzemesine %50 ve 70 oranlarında polietilenimin katılanması ile 1,85 mmol/g ve 1,89 mmol/g olmak üzere birbirine çok yakın adsorplama kapasitesine sahip adsorbanların elde edildiği görülmüştür. Şekil 8.22’de gösterilen CO₂ adsorpsiyon eğrilerine göre, kalsine edilen destek malzemelerine amin grubu ile birlikte CTMABr yüzey aktif maddesinin eklenmesi ile elde edilen *CY50-MSN* ve *CY50-MCM-48* adsorbanlarının 75 °C’deki CO₂ adsorplama kapasiteleri sırasıyla 1,83 mmol/g ve 1,95 mmol/g olarak ölçülmüştür. Sıcaklık etkisinin araştırılması amacıyla, optimum olarak seçilen iki malzemenin 100 °C’de CO₂ adsorplama kapasiteleri incelenmiştir (Şekil 8.23). Buna göre, *UC-MSN-50PEI*’nin 75 °C ve 100 °C’de sırasıyla

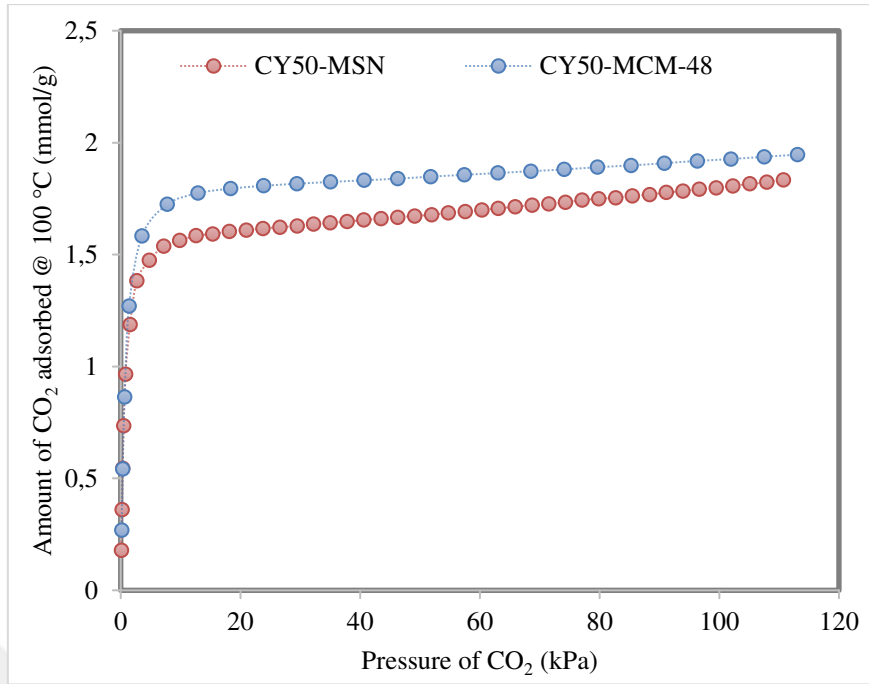
birbirine çok yakın olmak üzere 3,31 mmol/g ve 3,43 mmol/g değerlerinde CO₂ adsorpladığı belirlenmiştir. *UC-MCM-48-50PEI*'nin ise 75 °C'de 2,26 mmol/g olan adsorplama kapasitesinin 100 °C'de 1,72 mmol/g'a düştüğü gözlenmiştir.



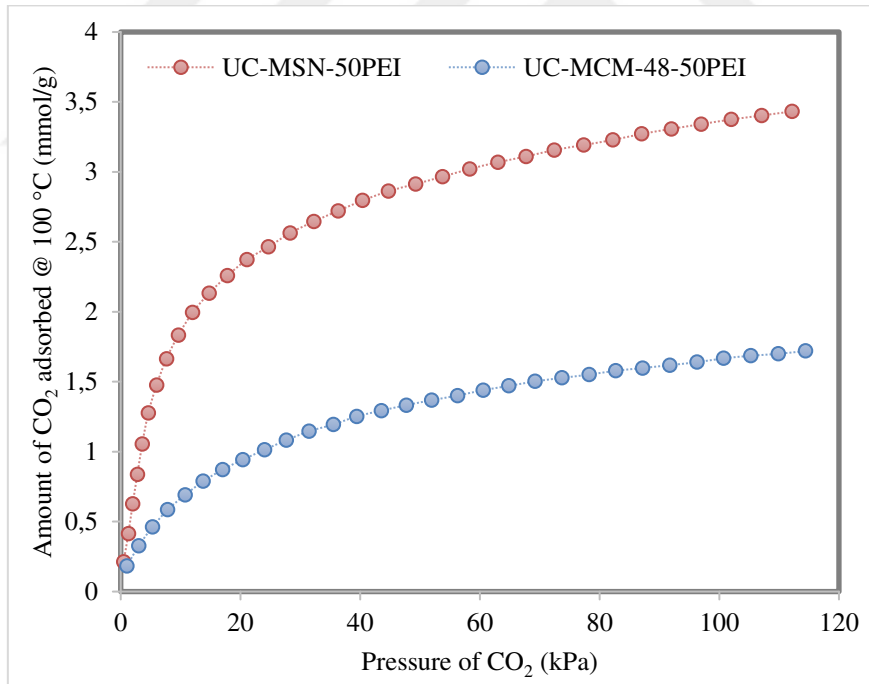
Şekil 8.20. a) *UC-MCM-48* ve b) *C-MCM-48* destekli malzemelerin 75 °C'deki CO₂ adsorpsiyon izotermi



Şekil 8.21. a) UC-MSN ve b) C-MSN destekli malzemelerin 75 °C'deki CO₂ adsorpsiyon izotermi



Şekil 8.22. CY50-MSN ve CY50-MCM-48 adsorbanlarının 75 °C'deki CO₂ adsorpsiyon izotermi



Şekil 8.23. UC-MSN-50PEI ve UC-MCM-48-50PEI adsorbanlarının 100 °C'deki CO₂ adsorpsiyon izotermi

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında, gaz fazı sistemlerdeki CO₂ adsorplama kapasitesinin yüksek olduğu bilinen amin grubu emdirilmiş silika malzemelerin sentezi gerçekleştirilmiş ve x-ışını kırınım, FT-IR spektroskopisi, azot sorpsiyon ve taramalı elektron mikroskopi gibi yöntemler kullanılarak adsorbanların yapısı aydınlatılmıştır. Silika destek malzemesi olarak kullanılan kalsine edilmemiş *UC-MCM-48* ve *UC-MSN* ile kalsine edilmiş *C-MCM-48* ve *C-MSN* üzerine farklı oranlarda (ağırlıkça %50 ve %70) ilave edilen polietileniminin adsorban özellikleri üzerindeki etkisi araştırıldığında, PEI yükleme oranı arttıkça yüzey alanının belirgin bir şekilde azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca, amin grubunun yapıya katılması sonrasında bile, MCM-48'in kristal yapısı ile ilişkili olan en yüksek şiddete sahip (2 1 1) düzlemine ait, MSN'nin ise (1 0 0) düzlemine ait karakteristik kırınım piklerinin varlığının korunması dikkat çekmiştir. Adsorbanların gaz kirletici olarak CO₂ tutma yetenekleri incelendiğinde, PEI yüklenmemiş destek malzemelerin düşük kapasiteye sahip olduğu (*UC-MCM-48*: 0,48 mmol/g, *MCM-48*: 0,36 mmol/g, *UC-MSN*: 0,26 mmol/g, *C-MSN*: 0,50 mmol/g), amin grubunun yapıya ilavesi ile sırasıyla 2,26 mmol/g ve 3,31 mmol/g olmak üzere *UC-MCM-48-50PEI* ve *UC-MSN-50PEI* için kapasite değerinin iyileştiği belirlenmiştir. CO₂ adsorpsiyon eğrilerine göre, kalsine edilen destek malzemelerine amin grubu ile birlikte CTMABr yüzey aktif maddesinin eklenmesi ile elde edilen *CY50-MSN* ve *CY50-MCM-48* adsorbanlarının 75 °C'deki CO₂ adsorplama kapasiteleri sırasıyla 1,83 mmol/g ve 1,95 mmol/g olarak ölçülmüştür. Sıcaklık etkisinin araştırılması amacıyla, optimum olarak seçilen iki malzemenin 100 °C'de CO₂ adsorplama kapasiteleri incelenmiştir. Buna göre, *UC-MSN-50PEI*'nin 75 °C ve 100 °C'de sırasıyla birbirine çok yakın olmak üzere 3,31 mmol/g ve 3,43 mmol/g değerlerinde CO₂ adsorpladığı belirlenmiştir. *UC-MCM-48-50PEI*'nin ise 75 °C'de 2,26 mmol/g olan adsorplama kapasitesinin 100 °C'de 1,72 mmol/g'a düştüğü gözlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında, sentezlenmiş mezogözenekli silika-esaslı destekler üzerine PEI yüklenerek elde edilmiş malzemelerin adsorplama kapasitelerinin literatür ile uyumlu olduğu ve gaz fazı adsorplama sistemlerinde CO₂ tutma amacıyla kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. İlerleyen çalışmalarda, destek malzemesi, amin türü ve amin katkılama oranının değiştirilmesi ile adsorpsiyon performansının araştırılmasına yönelik çalışmaların yapılması önerilmektedir.

KAYNAKÇA

- Aghaei, H., Nourbakhsh, A. A., Karbasi, S., JavadKalbasi, R., Rafienia, M., Nourbakhsh, N., & Mackenzie, K. J.** (2014). Investigation on Bioactivity and Cytotoxicity of Mesoporous Nanocomposite MCM-48 Hydroxyapatite for Ibuprofen Drug Delivery. *Ceramics International*, 40(5), 7355-7362
- Ahmad, H., Umar, K., Ali, S., Singh, P., Islam, S., & Khan, H.** (2018). Preconcentration and Speciation of Arsenic by Using a Graphene Oxide Nanoconstruct Functionalized with a Hyperbranched Polyethyleneimine. *Microchimica Acta*, 185(6), 1-7.
- Akça B.** (2006). *Synthesis and Characterization of Co-Pb/SBA-15 Mesoporous Catalysts*. (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ali B.A.,** (2010). *Sorption of C₈ Aromatics on MCM-41*. (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Akpodiogaga, P., & Odjugo, O.** (2010). General Overview of Climate Change Impacts in Nigeria. *Journal of Human Ecology*, 29(1), 47-55.
- Al-Ghussain, L.** (2019). *Global Warming: Review on Driving Forces and Mitigation*. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38(1), 13-21.
- Al-Marri, M. J., Khader, M. M., Tawfik, M., Qi, G., & Giannelis, E. P.** (2015). CO₂ Sorption Kinetics of Scaled-up Polyethylenimine-Functionalized Mesoporous Silica Sorbent. *Langmuir*, 31(12), 3569-3576.
- AlOthman, Z. A.** (2012). A review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 5(12), 2874-2902.
- Alsyouri, H. M., Abu-Daibes, M. A., Allassali, A., & Lin, J.** (2013). Ordered Mesoporous Silica Prepared by Quiescent Interfacial Growth Method-Effects of Reaction Chemistry. *Nanoscale Research Letters*, 8(1), 1-15.
- Anbia, M., Hoseini, V., & Mandegarzar, S.** (2012). Synthesis and Characterization of Nanocomposite MCM-48-PEHA-DEA and Its Application as CO₂ Adsorbent. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(12), 1776-1781.
- Babarinde, F., & ADIO, M.** (2020). A Review of Carbon Capture and Sequestration Technology. *Journal of Energy Technology and Environment*, 1-11.

- Basumatary, A. K., Vinoth Kumar, R., Pakshirajan, K., & Pugazhenth, G.** (2017). Removal of Trivalent Metal Ions From Aqueous Solution Via Cross-Flow Ultrafiltration System Using Zeolite Membranes. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(1), 66-76.
- Baytaş A.C.,** (2006). “Gözenekli Ortamlarda Taşınım Olayı”, İTÜ Fen Bilimleri Dergisi, 4:3-13.
- Bhagiyalakshmi, M., Yun, L. J., Anuradha, R., & Jang, H. T.** (2010). Synthesis of Chloropropylamine Grafted Mesoporous MCM-41, MCM-48 and SBA-15 from Rice Husk Ash: their application to CO₂ chemisorption. *Journal of Porous Materials*, 17(4), 475-484.
- Bhattacharya, A.** (2019). Global Climate Change and Its Impact on Agriculture. Changing Climate and Resource Use Efficiency in Plants, 1-50.
- Chaudhary, V., & Sharma, S.** (2017). An Overview of Ordered Mesoporous Material SBA-15: Synthesis, Functionalization and Application in Oxidation Reactions. *Journal of Porous Materials*, 24(3), 741-749.
- Crippa, M., Guizzardi, D., Solazzo, E., Muntean, M., Schaaf, E., Monforti-Ferrario, F., & Vignati, E.** (2019). GHG Emissions of All World Countries. Luxemburg: *Publication Office of the European Union*.
- Dapurkar, S. E., & Selvam, P.** (2003). Mesoporous H-AlMCM-48: Highly Efficient Solid Acid Catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 254(2), 239-249.
- Das, D., Lee, J. F., & Cheng, S.** (2004). Selective synthesis of Bisphenol-A over mesoporous MCM silica catalysts functionalized with sulfonic acid groups. *Journal of Catalysis*, 223(1), 152-160.
- Das, S., Manam, J., & Sharma, S. K.** (2016). Role of Rhodamine-B Dye Encapsulated Mesoporous SiO₂ in Color Tuning of SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ Composite Long Lasting Phosphor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(12), 13217-13228.
- Diener, B. J., & Frank, W. P.** (2010). The China-India Challenge: A Comparison of Causes and Effects Of Global Warming. *International Business & Economics Research Journal (IBER)*, 9(3).
- Dullien, F.A.L.,** (1992). “Porous Media, Fluid Transpor and Pore Structure”, 24-28. Academic Press, San Diego.

- Do Nascimento, A. R., Medeiros, R. D. A., Melo, M. D. F., Melo, D. D. A., & de Souza, M. J. B.** (2016). Optimization of MCM-48 Synthesis Using Factorial Design. *Cerâmica*, 62, 413-417.
- Du, Y., Du, Z., Zou, W., Li, H., Mi, J., & Zhang, C.** (2013). Carbon Dioxide Adsorbent Based on Rich Amines Loaded Nano-Silica. *Journal of colloid and interface science*, 409, 123-128.
- Erigoni, A., & Diaz, U.** (2021). Porous Silica-Based Organic-Inorganic Hybrid Catalysts: A Review. *Catalysts*, 11(1), 79.
- Fan, W., Feng, J., Song, S., Lei, Y., Dang, S., & Zhang, H.** (2011). Synthesis and Luminescent Properties of Organic-Inorganic Hybrid Macroporous Materials Doped with Lanthanide (Eu/Tb) Complexes. *Optical Materials*, 33(3), 582-585.
- Faisal, M., Pamungkas, A. Z., & Krisnandi, Y. K.** (2021). Study of Amine Functionalized Mesoporous Carbon as CO₂ Storage Materials. *Processes*, 9(3), 456.
- Fernández, L., Garro, N., El Haskouri, J., Pérez-Cabero, M., Álvarez-Rodríguez, J., Latorre, J., ... & Amorós, P.** (2008). Mesosynthesis of ZnO-SiO₂ Porous Nanocomposites with Low-Defect ZnO Nanometric Domains. *Nanotechnology*, 19(22), 225603.
- Ferreira Soares, D. C., De Sousa Andrada, A., & Andrade Ramaldes, G.** (2015). Silica Nanoparticles Containing Gadolinium Complex as Potential Alternative to Anticancer Radiotherapy. *Particulate Science and Technology*, 33(4), 331-338.
- Frölicher, T. L., Fischer, E. M., & Gruber, N.** (2018). Marine Heatwaves Under Global Warming. *Nature*, 560(7718), 360-364.
- Geo Explainer Archives (GEA)** (2022). How Carbon Emission Impact Climate 2022. [Erişim:09.05.2022, <https://geographical.co.uk/climate-change/geo-explainer-how-carbon-emissions-affect-climate>]
- Gil, M., Tiscornia, I., de la Iglesia, Ó., Mallada, R., & Santamaría, J.** (2011). Monoamine-Grafted MCM-48: An Efficient Material for CO₂ Removal at Low Partial Pressures. *Chemical Engineering Journal*, 175, 291-297.
- Güçbilmez, Y.** (2010). MCM-41 Ve MCM-48 Türü Katalizörlerin Üretimi Ve Karakterizasyonu. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23(1), 63-81.

Gucbilmez, Y., Yargic, A. S., & Calis, I. (2012). A Comparative Characterization of The HPA-MCM-48 Type Catalysts Produced by The Direct Hydrothermal And Room Temperature Synthesis Methods. *Journal of Nanomaterials*, 2012.

Gregg, S. J., Sing, K. S. W., & Salzberg, H. W. (1967). Adsorption Surface Area and Porosity. *Journal of The electrochemical society*, 114(11), 279Ca.

Groen, J. C., Peffer, L. A., & Pérez-Ramírez, J. (2003). Pore size determination in modified micro-and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 60(1-3), 1-17.

Han, L., Zhou, Y., He, T., Song, G., Wu, F., Jiang, F., & Hu, J. (2013). One-pot Morphology-Controlled Synthesis of Various Shaped Mesoporous Silica Nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 48(17), 5718-5726.

Henao, W., Jaramillo, L. Y., López, D., Romero-Sáez, M., & Buitrago-Sierra, R. (2020). Insights into the CO₂ Capture Over Amine-Functionalized Mesoporous Silica Adsorbents Derived from Rice Husk Ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104362.

Houghton, J. (2005). Global Warming. Reports on Progress in Physics, 68(6), 1343.

Hu, Y. (2011). CO₂ Capture from Oxy-Fuel Combustion Power Plants (Doctoral Dissertation, KTH Royal Institute of Technology).

Hua, D., Chen, S., Yuan, G., & Wang, Y. (2011). Synthesis and Characterization of Tungsten-Incorporated Mesoporous Molecular Sieve MCM-48 By One Step. *Journal of Porous Materials*, 18(6), 729-734.

Hunter, R. J. (2001). *Foundations of Colloid Science*. Oxford university press.

Ighedosa, S. U. (2020). Social Mobilization to Reduce Vulnerability to Adverse Impacts of Climate Change in the Niger Delta Region of Nigeria

Jang, H. T., Park, Y., Ko, Y. S., Lee, J. Y., & Margandan, B. (2009). Highly Siliceous MCM-48 from Rice Husk Ash for CO₂ Adsorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3(5), 545-549.

Jarmolińska, S., Feliczak-Guzik, A., & Nowak, I. (2020). Synthesis, Characterization and Use of Mesoporous Silicas of the Following Types SBA-1, SBA-2, HMM-1 And HMM-2. *Materials*, 13(19), 4385.

- Jia, Y., Wei, J., Yuan, Y., Geng, L., Chen, S., & Liao, L.** (2022). Tetraethylenepentamine impregnated composite material ZSM-5/SBA-16 for CO₂ adsorption. *Journal of Materials Research*, 37(2), 543-553.
- Jiao, J., Cao, J., Xia, Y., & Zhao, L.** (2016). Improvement of Adsorbent Materials for CO₂ Capture by Amine Functionalized Mesoporous Silica with Worm-Hole Framework Structure. *Chemical Engineering Journal*, 306, 9-16.
- Kishor, R., & Ghoshal, A. K.** (2016). High Molecular Weight Polyethyleneimine Functionalized Three Dimensional Mesoporous Silica for Regenerable Co₂ Separation. *Chemical Engineering Journal*, 300, 236-244.
- Kishor, R., & Ghoshal, A. K.** (2017). Amine-Modified Mesoporous Silica for CO₂ Adsorption: the role of structural parameters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(20), 6078-6087.
- Kuila, U., & Prasad, M.** (2013). Specific Surface Area and Pore-Size Distribution in Clays and Shales. *Geophysical Prospecting*, 61(2-Rock Physics for Reservoir Exploration, Characterisation and Monitoring), 341-362.
- Kumar, S., Malik, M. M., & Purohit, R.** (2017). Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials. *Materials Today: Proceedings*, 4(2), 350-357.
- Kruk, M., & Jaroniec, M.** (2001). Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials. *Chemistry of materials*, 13(10), 3169-3183.
- Krzyżak, A. T., Habina-Skrzyniarz, I., Machowski, G., & Mazur, W.** (2020). Overcoming the barriers to the exploration of nanoporous shales porosity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 298, 110003.
- Leung, D. Y., Caramanna, G., & Maroto-Valer, M. M.** (2014). An Overview of Current Status of Carbon Dioxide Capture and Storage Technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 426-443.
- Li, H., Wang, S., Ling, F., & Li, J.** (2006). Studies On MCM-48 Supported Cobalt Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244(1-2), 33-40.
- Li, S. H., Lafon, O., Wang, W. Y., Wang, Q., Wang, X. X., Li, Y., Xu, J., Deng, F.,** (2020). Recent Advances of Solid-State NMR Spectroscopy for Microporous Materials. *Adv. Mater.* 2020, 32, 2002879.

- Li, Y., Tiwari, A. K., Ng, J. S., Seah, G. L., Lim, H. K., Suteewong, T., & Tan, K. W.** (2022). One-Pot Synthesis of Aminated Bimodal Mesoporous Silica Nanoparticles as Antibacterial Nanocarrier and CO₂ Capture Sorbent.
- Liu, S. H., Wu, C. H., Lee, H. K., & Liu, S. B.** (2010). Highly Stable Amine-Modified Mesoporous Silica Materials For Efficient CO₂ Capture. *Topics in Catalysis*, 53(3), 210-217.
- Liu, Y., & Yu, X.** (2018). Carbon Dioxide Adsorption Properties and Adsorption/Desorption Kinetics of Amine-Functionalized KIT-6. *Applied energy*, 211, 1080-1088.
- Loganathan, S., Tikmani, M., & Ghoshal, A. K.** (2013). Novel Pore-Expanded MCM-41 for CO₂ Capture: Synthesis and Characterization. *Langmuir*, 29(10), 3491-3499.
- Loganathan, S., & Ghoshal, A. K.** (2017). Amine Tethered Pore-Expanded MCM-41: A Promising Adsorbent for CO₂ Capture. *Chemical Engineering Journal*, 308, 827-839.
- Lou, F., Zhang, A., Zhang, G., Ren, L., Guo, X., & Song, C.** (2020). Enhanced Kinetics for CO₂ Sorption in Amine-Functionalized Mesoporous Silica Nanosphere With Inverted Cone-Shaped Pore Structure. *Applied Energy*, 264, 114637.
- Malhis, A. A., Arar, S. H., Fayyad, M. K., & Hodali, H. A.** (2018). Amino-and Thiol-Modified Microporous Silicalite-1 And Mesoporous MCM-48 Materials as Potential Effective Adsorbents for Pb (II) in Polluted Aquatic Systems. *Adsorption Science & Technology*, 36(1-2), 270-286.
- Mandal, S., Ghosh, S., Mukherjee, S., De, C. K., Roy, D., Samanta, T., & Mandal, P. K.** (2021). Unravelling Halide-Dependent Charge Carrier Dynamics in CsPb (Br/Cl) 3 Perovskite Nanocrystals. *Nanoscale*, 13(6), 3654-3661.
- Martin P.** (2002). *Attfield Science Progress*, Microporous Materials, 85 (4), 319–345.
- Mehmood, Y., Khan, I. U., Shahzad, Y., Khalid, S. H., Asghar, S., Irfan, M., & Hussain, T.** (2019). Facile Synthesis of Mesoporous Silica Nanoparticles Using Modified Solgel Method: Optimization and in Vitro cytotoxicity studies. *Pak. J. Pharm. Sci*, 32(4), 1805-1812.
- Mohseni, M., Gilani, K., & Mortazavi, S. A.** (2015). Preparation and characterization of rifampin loaded mesoporous silica nanoparticles as a potential system for pulmonary drug delivery. *Iranian journal of pharmaceutical research: IJPR*, 14(1), 27.

- Mondal, S., & Sibanda, P.** (2016). Computational Study On Convective Flows In Presence Of Chemical Reaction And Thermal Radiation In Porous/Non-Porous Cavities. *Global Journal Of Pure And Applied Mathematics*, 12(4), 3641-3671.
- Moritz, M., & Geszke-Moritz, M.** (2015). Mesoporous Materials as Multifunctional Tools In Biosciences: Principles And Applications. *Materials Science and Engineering: C*, 49, 114-151.
- Mukherjee, S., & Samanta, A. N.** (2022). Low to High-Pressure CO₂ Separation Using Amine-Functionalized Mobile Composite Matter, Isotherm Modelling and Heat of Adsorption Study. *Separation Science and Technology*, 57(2), 209-224.
- Mukherjee, S., & Samanta, A. N.** (2019). Amine-impregnated MCM-41 in post-combustion CO₂ capture: Synthesis, characterization, isotherm modelling. *Advanced Powder Technology*, 30(12), 3231-3240.
- Nascimento, A. R., Medeiros, R. D. A., Melo, M. D. F., Melo, D. D. A., & de Souza, M. J. B.** (2016). Optimization of MCM-48 synthesis using factorial design. *Cerâmica*, 62, 413-417.
- Niehaus, F., & Williams, J.** (1979). Studies of Different Energy Strategies in Terms of Their Effects on The Atmospheric CO₂ Concentration. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 84(C6), 3123-3129.
- Niu, M., Yang, H., Zhang, X., Wang, Y., & Tang, A.** (2016). Amine-impregnated Mesoporous Silica Nanotube as an Emerging Nanocomposite for CO₂ Capture. *ACS applied materials & interfaces*, 8(27), 17312-17320.
- Ochedi, F. O., Yu, J., Yu, H., Liu, Y., & Hussain, A.** (2021). Carbon Dioxide Capture Using Liquid Absorption Methods: A Review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(1), 77-109.
- Oye, G., Sjöblom, J., ve 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.
- Özaydın, Z.,** (2007). “Mezogözenekli Cu-MCM-41 İle Yüksek Sıcaklıkta Proses Gazı Desülfürizasyonu”. (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi) Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Pandey, S, N., & Gupta, S, K.** (2010). Post Combustion Carbon Capture Technology. National Conference on Eco Friendly Manufacturing for Sustainable Development November 19-21, 2010, GLA University, Mathura, U.P., India.

- Pirouzmmand, M., Amini, M. M., Safari, N., & Hamoule, T.** (2013). Immobilization of Cobalt Phthalocyanine and Tetrasulfophthalocyanine onto MCM-41 and MCM-48: Effect of Immobilization Method on Catalytic Activity. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24, 1864-1870.
- Qian, X., Yang, J., Fei, Z., Liu, Q., Zhang, Z., Chen, X., & Qiao, X.** (2019). A Simple Strategy to Improve PEI Dispersion on MCM-48 with Long-Alkyl Chains Template for Efficient CO₂ Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(25), 10975-10983.
- Rameli, N., Jumbri, K., Wahab, R. A., Ramli, A., & Huyop, F.** (2018). Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica Nanoparticles Using Ionic Liquids as A Template. *In Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1123, No. 1, p. 012068). IOP Publishing.
- Rao, N., Wang, M., Shang, Z., Hou, Y., Fan, G., & Li, J.** (2018). CO₂ Adsorption by Amine-Functionalized MCM-41: A Comparison Between Impregnation and Grafting Modification Methods. *Energy & Fuels*, 32(1), 670-677.
- Rouquerol F., Rouquerol, J. ve Sing, K.,** (1999). “Adsorption by Powders and Porous Solid”, Academic Press, Great Britian, 205.
- Ravutsov, M., Mitrev, Y., Shestakova, P., Lazarova, H., Simeonov, S., & Popova, M.** (2021). CO₂ Adsorption on Modified Mesoporous Silicas: The Role of the Adsorption Sites. *Nanomaterials*, 11(11), 2831.
- Ren, J., Weng, H., Li, B., Chen, F., Liu, J., & Song, Z.** (2022). The Influence Mechanism of Pore Structure of Tectonically Deformed Coal on the Adsorption and Desorption Hysteresis. *Unconventional Natural Gas Geoscience*.
- Sanz, R., Calleja, G., Arencibia, A., & Sanz-Pérez, E. S.** (2010). CO₂ Adsorption on Branched Polyethyleneimine-Impregnated Mesoporous Silica SBA-15. *Applied Surface Science*, 256(17), 5323-5328.
- Sanz, R., Calleja, G., Arencibia, A., & Sanz-Perez, E. S.** (2015). CO₂ capture with Pore-Expanded MCM-41 Silica Modified with Amino Groups by Double Functionalization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 209, 165-171.
- Sazegar, M. R., Dadvand, A., & Mahmoudi, A.** (2017). Novel protonated Fe-containing mesoporous silica nanoparticle catalyst: excellent performance cyclohexane oxidation. *RSC Advances*, 7(44), 27506-27514.

- Schumacher, K., Ravikovitch, P. I., Du Chesne, A., Neimark, A. V., & Unger, K. K.** (2000). Characterization of MCM-48 Materials. *Langmuir*, 16(10), 4648-4654.
- Shawky, S. M., Abo-ElHassan, A. A., Lill, H., Bald, D., & EL-Khamisy, S. F.** (2016). Efficient Loading and Encapsulation of Anti-Tuberculosis Drugs using Multifunctional Mesoporous Silicate Nanoparticles. *Res Development*, an open access journal ISSN: 2311-3278 [14, 16-20].
- Shao, Y., Wang, L., Zhang, J., & Anpo, M.** (2008). Synthesis and Characterization of High Hydrothermally Stable Cr-MCM-48. *Microporous and mesoporous materials*, 109(1-3), 271-277.
- Sifat, N. S., & Haseli, Y.** (2019). A Critical Review of CO₂ Capture Technologies and Prospects for Clean Power Generation. *Energies*, 12(21), 4143.
- Sodangi, I. A., Izge, A. U., & Maina, Y. T.** (2011). Climate Change: Causes and Effects on African Agriculture.
- Son, W. J., Choi, J. S., & Ahn, W. S.** (2008). Adsorptive Removal of Carbon Dioxide Using Polyethyleneimine-Loaded Mesoporous Silica Materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 113(1-3), 31-40.
- Srikanth, C. S., & Chuang, S. S.** (2013). Infrared Study of Strongly and Weakly Adsorbed CO₂ on Fresh and Oxidatively Degraded Amine Sorbents. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(18), 9196-9205.
- Taba, P., Budi, P., & Puspitasari, A. Y.** (2017). Adsorption of Heavy Metals On Amine-Functionalized MCM-48. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 188, No. 1, p. 012015). IOP Publishing.
- Taba, P., Mustafa, R. D. P., Ramang, L. M., & Kasim, A. H.** (2018, March). Adsorption of Pb²⁺ on Thiol-Functionalized Mesoporous Silica, SH-MCM-48. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 979, No. 1, p. 012058). IOP Publishing.
- Taguchi, A., & Schüth, F.** (2004). "Ordered Mesoporous Materials In Catalysis". *Microporous and Mesoporous Materials*, 77:1-45.
- Taralkar, U. S., Kasture, M. W., & Joshi, P. N.** (2008). Influence of Synthesis Conditions on Structural Properties of MCM-48. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(8), 2075-2081.

- Thornton, P. K., Ericksen, P. J., Herrero, M., & Challinor, A. J.** (2014). Climate Variability and Vulnerability to Climate Change: A Review. *Global Change Biology*, 20(11), 3313-3328.
- Tosun N.,** (2005). “Mezozözenekli Katıların Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi”. (Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi) Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ullah, R., Atilhan, M., Aparicio, S., Canlier, A., & Yavuz, C. T.** (2015). Insights of CO₂ Adsorption Performance of Amine Impregnated Mesoporous Silica (SBA-15) At Wide Range Pressure and Temperature Conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 43, 22-32.
- Vadia, N., & Rajput, S.** (2019). Applications of Mesoporous Material for Drug Delivery. *Importance and Applications of Nanotechnology*, 1-14.
- Vazquez, N. I., Gonzalez, Z., Ferrari, B., & Castro, Y.** (2017). Synthesis of Mesoporous Silica Nanoparticles by Sol–Gel as Nanocontainer for Future Drug Delivery Applications. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56(3), 139-145.
- Venkatachalam, K., Visuvamithiran, P., Sundaravel, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V.** (2012). Catalytic Performance of Al-MCM-48 Molecular Sieves for Isopropylation of Phenol with Isopropyl Acetate. *Chinese Journal of Catalysis*, 33(2-3), 478-486.
- Verlooy, P., Aerts, A., Lebedev, O. I., Van Tendeloo, G., Kirschhock, C., & Martens, J. A.** (2009). Synthesis of highly stable pure-silica thin-walled hexagonally ordered mesoporous material. *Chemical Communications*, (28), 4287-4289.
- Vu, Q. T., Yamada, H., & Yogo, K.** (2018). Exploring the Role of Imidazoles in Amine-Impregnated Mesoporous Silica for CO₂ Capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(7), 2638-2644.
- Wang, J., Lu, J., Yang, J., Xiao, W., & Wang, J.** (2012). Synthesis of Ordered MCM-48 by Introducing Economical Anionic Surfactant as Co-Template. *Materials Letters*, 78, 199-201.
- Wang, L., Yao, M., Hu, X., Hu, G., Lu, J., Luo, M., & Fan, M.** (2015). Amine-Modified Ordered Mesoporous Silica: The Effect of Pore Size On CO₂ Capture Performance. *Applied Surface Science*, 324, 286-292.
- Wang, X., Li, H., Liu, H., & Hou, X.** (2011). AS-Synthesized Mesoporous Silica MSU-1 Modified with Tetraethylenepentamine for CO₂ Adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(2-3), 564-569.

- Weiqiang, F., Jing, F., Shuyan, S., Yongqian L., Song, D., Hongjie, Z.** (2011). Synthesis and Luminescent Properties of Organic–Inorganic Hybrid Macroporous Materials Doped With Lanthanide (Eu/Tb) Complexes. China.
- Xing, H. B., Pan, H. M., Fang, Y., Zhou, X. Y., Pan, Q. I. N., & Li, D. A.** (2014). Construction of a Tumor Cell-Targeting Non-Viral Gene Delivery Vector with Polyethylenimine Modified with RGD Sequence-Containing Peptide. *Oncology letters*, 7(2), 487-492.
- Xu, J., Luan, Z., He, H., Zhou, W., & Kevan, L.** (1998). A Reliable Synthesis of Cubic Mesoporous MCM-48 Molecular Sieve. *Chemistry of Materials*, 10(11), 3690-3698.
- Xu, Y., Xiao, L., Chang, Y., Cao, Y., Chen, C., & Wang, D.** (2020). pH and Redox Dual-Responsive MSN-SS-CS as A Drug Delivery System in Cancer Therapy. *Materials*, 13(6), 1279.
- Yan, X., Zhang, L., Zhang, Y., Qiao, K., Yan, Z., & Komarneni, S.** (2011). Amine-Modified Mesocellular Silica Foams for CO₂ Capture. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 918-924.
- Yoro, K. O., & Daramola, M. O.** (2020). CO₂ Emission Sources, Greenhouse Gases, and The Global Warming Effect. In *Advances In Carbon Capture* (Pp. 3-28). Woodhead Publishing.
- Yue, M., Chun, Y., Cao, Y., Dong, X., & Zhu, J.** (2006). CO₂ Capture by As-Prepared SBA-15 with an Occluded Organic Template. *Advanced Functional Materials*, 16(13), 1717-1722
- Yun, M. H., Yeon, J. W., Kim, J. H., Lee, H. I., Kim, J. M., Kim, S., & Jung, Y.** (2011). Preparation and Application of Chelating Polymer-Mesoporous Silica Composite for Europium-Ion Adsorption. *Macromolecular Research*, 19(5), 421-426.
- Zelenak, V., Halamova, D., Gaberova, L., Bloch, E., & Llewellyn, P.** (2008). Amine-Modified SBA-12 Mesoporous Silica for Carbon Dioxide Capture: Effect of Amine Basicity on Sorption Properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116(1-3), 358-364.
- ZEP, Z. E. P.** (2011). The Costs of CO₂ Transport.
- Zhang, G., Zhao, P., Hao, L., Xu, Y., & Cheng, H.** (2019). A Novel Amine Double Functionalized Adsorbent for Carbon Dioxide Capture Using Original Mesoporous Silica Molecular Sieves As Support. *Separation and Purification Technology*, 209, 516-527.