



T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ  
SONUÇ RAPORU FORMU



T.C.  
BİLECİK ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ SONUÇ RAPORU

TABAKALI SİLİKATLARDAN TÜRETİLEN ORTA-  
GÖZENEKLİ HETERO-YAPILI SİLİKATLARIN  
SENTEZİ VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ : Doç. Dr. Erdal EREN  
ARAŞTIRMACILAR : Arş. Gör. Hüseyin GÜMÜŞ  
BAŞLAMA TARİHİ : 19.09.2010  
BİTİŞ TARİHİ : 04.05.2012

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

BİLECİK, 2012



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**SONUÇ RAPORU FORMU**

i

**TABAKALI SİLİKATLARDAN TÜRETİLEN ORTA-GÖZENEKLİ HETERO-YAPILI SİLİKATLARIN SENTEZİ VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**ÖZET**

Bu çalışmada, DS (ham sepiyolit),  $Mn(NO)_3$  ve  $H_2O_2$ ' den bazik çözelti ortamında oda sıcaklığında mangan oksit kaplı sepiyolit sentezi için hafif kimyasal bir metod geliştirildi. Numuneler, X-ray floresans (XRF), X-ray diffraction (XRD), infrared (IR) ve termal analiz (TA) kullanılarak karakterize edildi. 600 °C den yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında,  $\gamma$ - $MnO_2$  fazı yavaş yavaş  $Mn_2O_3$  fazına dönüştü. 400 – 600 °C arasında  $\gamma$ - $MnO_2$  in  $Mn_2O_3$ 'e dönüşümünü TA gösterdi. Mangan oksitin infrared spektrumu, 400 ve 650  $cm^{-1}$  arasında Mn-O örgü titreşimlerinden ileri gelen işaret bantları gösterdi. Numunelerin asitliğinin tahmini için, piridinin termal desorpsiyonu IR ve TA teknikleri ile takip edildi. DS ve HYS üzerinde formik asidin bozunması 100 – 400 °C de IR spektroskopisi ile çalışıldı. 100 – 300 °C arasında formik asidin adsorpsiyonundan sonra tekdişli simetrik ve asimetrik formatları gözlemlendi.

**Anahtar kelimeler:** Sepiyolit,  $\gamma$ - $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ , Formik asit, Termal analiz.



T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ  
SONUÇ RAPORU FORMU

ii

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHYSICO-CHEMICAL  
PROPERTIES OF POROUS MEDIUM HETERO-STRUCTURED  
SİLİCATES DERIVED FROM LAYERED SİLİCATES**

**ABSTRACT**

In this study, a mild chemical method was developed to synthesize manganese oxide coated sepiolite from DS,  $Mn(NO_3)_2$  and  $H_2O_2$  in an alkaline solution at room temperature. The samples were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), infrared (IR) and thermal analysis (TA). After heating up to 600 °C, the structure of the  $\gamma$ - $MnO_2$  phase gradually transformed into the  $Mn_2O_3$  phase. TA indicated the transformation of  $\gamma$ - $MnO_2$  into  $Mn_2O_3$  between 400 and 600 °C. IR spectra of manganese oxides showed signature bands between 400 and 650  $cm^{-1}$  due to Mn-O lattice vibrations. The thermal desorption of pyridine was followed by IR and TA techniques to estimate the acidity of the samples. Decomposition of formic acid over DS and HYS was studied by IR spectroscopy at 100–400 °C. Monodentate symmetric and asymmetric formates were observed after formic acid adsorption between 100 and 300 °C.

**Keywords:** Sepiolite,  $\gamma$ - $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ , Formic acid, Thermal analysis.



**T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ  
SONUÇ RAPORU FORMU**

iii

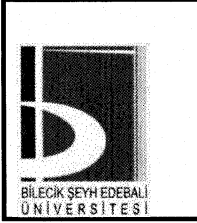
**TEŞEKKÜR**

Bu projeye maddi destek veren; her türlü yardımı yapan ve sonraki projelerin de desteklenebileceği ümidini veren Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne sonsuz teşekkür ederiz.



## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	
ABSTRACT.....	
TEŞEKKÜR.....	
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	
TABLolar DİZİNİ.....	
KISALTMALAR VE GÖSTERİMLER.....	
1. GİRİŞ.....	
2. AMAÇ ve KAPSAM.....	
3. DENEYSEL.....	
3.1 Materyaller.....	
3.2 HYS'nin Hazırlanması.....	
3.3 Karakterizasyon.....	
3.4 Adsorpsiyon ve Bozunma Prosedürleri.....	
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	
4.1 Materyal Karakterizasyonu.....	
4.2 Sepiyolit Numunelerinin Yüzey Asitliği.....	
4.3 Sepiyolit Numunelerinden Formik Desorpsiyonu.....	
5. SONUÇ.....	
6. KAYNAKLAR.....	



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**SONUÇ RAPORU FORMU**

v

**ŞEKİLLER DİZİNİ**

	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 1</b> Ham ve modifiye örneklerin X ışını kırınım örnekleri.....	4
<b>Şekil 2</b> (a) DS, (b) HYS ve (c) BAS örneklerinin IR spektumları.....	7
<b>Şekil 1</b> Ham ve modifiye örneklerin termal analiz eğrileri .....	9
<b>Şekil 4</b> (a) DS, (b) $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> , (c) Hava ortamında 200 °C de 20 dk. ısıtılmış HYS, (d) Hava ortamında 400 °C de 20 dk. ısıtılmış HYS, (e) Hava ortamında 600 °C de 20 dk. ısıtılmış HYS örneklerinin IR spektumları.....	11
<b>Şekil 5</b> Piridinin sepiyolit örneklerinden 100 ve 400 °C’de desorpsiyonuna ait IR spektumları .....	12
<b>Şekil 6</b> Formik asit sepiyolit örneklerinin termal analiz eğrileri.....	15
<b>Şekil 7</b> 100 ve 400 °C aralığında sepiyolit örnekleri üzerinde adsorbe olmuş formik asit türlerinin IR spektumları.....	16



**T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ  
SONUÇ RAPORU FORMU**

vi

**TABLolar DİZİNİ**

**Sayfa**

**Tablo 1** Sepiyolit örnekleri için d–alanları ve yansıma şiddetleri..... 5



T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ  
HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ  
SONUÇ RAPORU FORMU

vii

**KISALTMALAR VE GÖSTERİMLER**

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
BAS	Baz Aktive Edilmiş Sepiyolit
HYS	Hetero Yapılı Sepiyolit
IR	İnfrared Spektrumu
DS	Ham Sepiyolit
TA	Termal Analiz



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**SONUÇ RAPORU FORMU**

1

## 1. GİRİŞ

Mangan, farklı oksidasyon basamaklarından dolayı, çeşitli oksit formlarını alabilir. Mangan oksitlerin bu karmaşık kimyası, ilginç katalitik özellikler sağlar (Berends et al., 2011; Kovanda and JirátoVá, 2011; Yao et al., 2006). Mangan oksitler, NH<sub>3</sub> ile NO<sub>x</sub> in seçici katalitik indirgenmesi (Tang et al., 2010), ozonun katalitik bozunması (Gao et al., 2009) ve uçucu organik bileşiklerin katalitik yanması (Kim and Shim, 2010) gibi reaksiyonlar için yüksek katalitik aktivite göstermektedir. Karboksilik asitlerin kirli sulardaki hissedilebilir miktarı, çeşitli ticari ürünlerin hazırlanmasında karboksilli asitlere önem kazandırmaktadır. Bazı çalışmalar, okzalik asit, asetik asit ve formik asit gibi asitlerin bu şekilde yüksek sıcaklık ve basınç altında katalitik olarak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O ye yükseltgendiğini gösterdi. (Gomes et al., 2000; Yang et al., 2010). Öte yandan, CO<sub>2</sub> derişiminin yükselmesi, yeryüzündeki çevre ve havanın denge şartlarını önemli derecede etkilemektedir. Temiz akış üretmek için kısa zincirli asitlerin parçalanma mekanizmasını karakterize etmek önemlidir. Formik asit, gaz ve sulu fazdaki organik atıkların oksidasyonunun ara ürünüdür. Kil minerallerinin varlığında kısa zincirli asitlerin parçalanma yolunu anlamaya yönelik çok fazla çalışma yoktur. Bu nedenle formik asidin parçalanma sürecinde ham ve mangan oksit kaplanmış sepiyolit numuneleri çalışıldı.

## 2. AMAÇ ve KAPSAM

Proje ile elde edilen yüzeylerin yüzey yükleri, kimyasal ve mineralojik, gözeneklilik, katyon değiştirme kapasitesi özellikleri araştırılacaktır. Böylece sentezlenen yüzeylerin değişik endüstriyel uygulamalarında büyük önem arz eden fizikokimyasal özellikleri ortaya konacaktır. Fe, Mn, Mg ve Al oksitler ile modifiye edilmiş heteroyapıların yüzey ve gözenek yapıları X-ışını spektrumu ve N<sub>2</sub> tutunma eş-sıcaklık eğrileri kullanılarak teşhis edilecektir. Tutunma işleminden sonra kullanılan yüzeye ait tabaka ve gözenek bulguları kullanılarak tutunmanın doğası belirlenecektir.



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**SONUÇ RAPORU FORMU**

2

Belirlenen sonuçlar daha sonraki yüksek alıkoyma performansına sahip yeni gelişmiş adsorbanların sentezi için zemin oluşturacaktır.

Bu proje kapsamında Bilecik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Fizikokimya Araştırma Laboratuvarı kurulmasının ilk temelleri atılacaktır. Proje konusu daha önceki çalışmalarımızın devamı niteliğinde olup literatüre kazandırmış olduğumuz modifiye edilmiş yüzeylere yenilerini ilave ederek daha büyük tutma kapasite ve hızına sahip yeni tip modifiye alumina/silikat yüzeyleri hazırlanması hedeflenmektedir. Böylece hetero yapıların geleneksel kullanımı dışında yüzeyde oluşan yeni yapılar ve tutunma mekanizmalarının aydınlatılması hedeflenmektedir. Sentezlenecek farklı heteroyapılı silikat nanobileşenlerinin tutma davranışlarına etki eden parametreler ve yapısal değişimler IR, termik analiz, porozite ve XRD sonuçları ile desteklenerek tutunmanın doğası ortaya konacaktır. Çalışmaların farklı yönleri sahip olması amaca ulaşılmasında büyük kolaylık sağlayacak ve sonuçların yorumlanması daha fazla bilgiye dayanacağından çalışmanın değeri bir kat daha artmış olacaktır.

### **3. DENEYSEL**

#### **3.1. Materyaller**

$\text{KNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  gibi tüm reaktifler analitik saflıkta ve tüm çözeltiler çift destile su ile hazırlanmıştır.

#### **3.2. HYS'nin Hazırlanması**

20 gram DS 250 ml 2,0 M  $\text{NaOH}$  sulu çözeltisi içerisinde 4 saat karıştırıldı ve reaksiyon sıcaklığının  $90^\circ\text{C}$  olması sağlandı. Baz aktive edilmiş DS, 150 ml 0,1 M  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi içinde dağıtıldı. 300 ml 0,1 M  $\text{NaOH}$  sulu çözeltisi 1ml/saat damlama hızı ile yavaşça eklendi. Karbonat oluşumu gibi beklenmedik reaksiyonları minimize etmek için titrasyon azot akışı ortamında gerçekleştirildi. Elde edilen toz, sepiyolit dıő yüzeyinde çökelen aşırı  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  i gidermek için 0,01 M  $\text{HCl}$  ile ve daha sonra deiyonize su ile yıkandı. Oksidasyon oda sıcaklığında sulu ortamda



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**SONUÇ RAPORU FORMU**

3

gerçekleştirildi.  $Mn(OH)_2$ , 50 ml 1,5 M  $H_2O_2$  çözeltisi içerisinde pH 10 da dağıtıldı ve şiddetli karıştırıldı. Numunenin rengi aniden orijinal açık renginden, mangan hidroksitin oksite yükseltgenmesini gösteren koyu kahverengine döndü. Dengeye ulaşmak için koloidal çözelti daha sonra 24 saat daha karıştırıldı. Ürün deiyonize su ile iyice yıkandı ve yüzen kirlilikler süzüldü. Katı materyaller, süzütünün elektrik iletkenliği 1-2  $\mu S/cm$  olana dek tekrar tekrar deiyonize su ile yıkandı (Eren, 2008).

### 3.3. Karakterizasyon

Infrared spektrumları, Perkin Elmer Spektrum-100 spektroskopi cihazı ile 4000 – 450  $cm^{-1}$  bölgesinde kaydedildi. TG ve DTA eğrileri, Perkin Elmer PRIS Diamond TG/DTG cihazı ile statik hava atmosferinde (platin kroze, ~10 mg kütle ile ve 30 – 1000 °C sıcaklık aralığında alındı. XRD analiz bilgileri Rigaku, Minifleks ZD13113 difraktometre ve Cu  $K\alpha$  ışınları ( nikel filtre ) ile alındı. Numunenin esas elementleri Spektro X-Lab 2000 XRF spektrometresi ile belirlendi. XRD, XRF ve BET analizleri Dumlupınar Üniversitesi seramik mühendisliği bölümünde yapıldı.

### 3.4. Adsorpsiyon ve Bozunma Prosedürleri

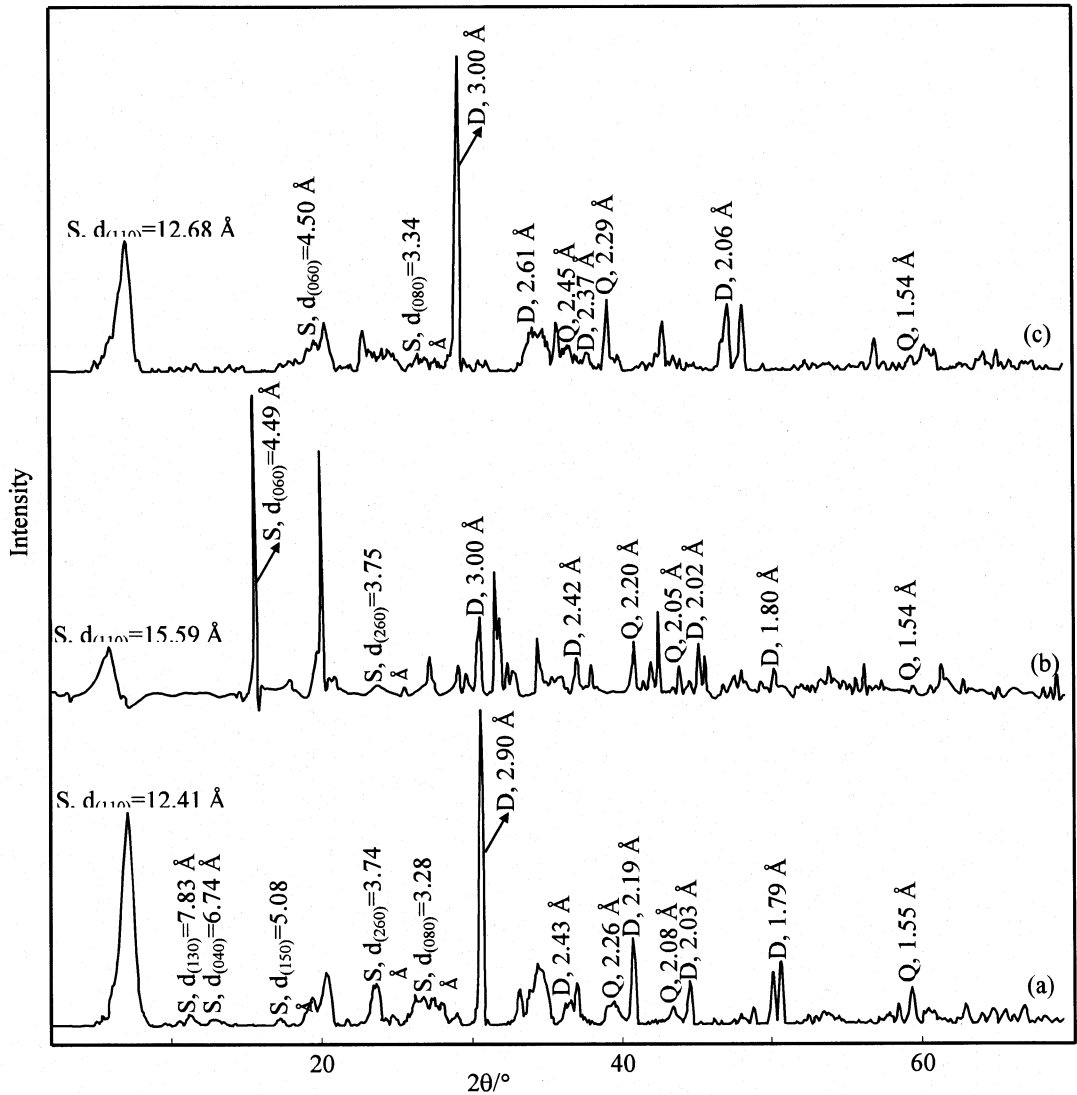
Batch adsorpsiyon deneyleri 0,05 g adsorbanın 50 ml formik asidin istenilen konsantrasyonları ( $1,2 \times 10^{-2}$  –  $6 \times 10^{-2}$  M) ile oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Dengelenme zamanı 120 dakika olarak belirlendi. Dengelenmeden sonra süspansiyon 5 dakika 3000 rpm de santrifüj edildi. Süzüntü, formik asit miktarının belirlenmesi için fenolftalein indikatörlüğünde titre edildi. brønsted ve lewis asit kısımları kimyasal olarak tutunmuş piridin ile IR spektroskopisi kullanılarak belirlendi. Bu amaç için, sepiyolit numuneleri piridin adsorpsiyonundan önce 24 saat 100 °C de kurutuldu. 50 mg numuneler 0,1 mL piridin ile direkt olarak temas ettirildi. Ardından, fiziksel olarak tutunmuş piridini uzaklaştırmak için 1 saat 100°C de tutuldu. Oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra 20 dakika boyunca çeşitli sıcaklıklarda ( 100, 200, 300, 400 °C) adsorplanan piridin desorbe edildi. Ölçüm için numuneler, 0,9 mg numune 70 mg KBr

ile karıştırılıp preslenerek hazırlandı. IR spektrumları 64 taramalı şekilde,  $2 \text{ cm}^{-1}$  ayırma gücünde,  $1400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  arasında kaydedildi. Gaz halindeki formik asit ve sepiyolit arasındaki reaksiyon oda sıcaklığında 2 saatte desikatör içerisinde tamamlandı. Ayrıca desorpsiyon çalışmaları yüksek sıcaklıklarda ( $100 - 400^\circ\text{C}$ ) 10 dakika boyunca yapıldı.

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

##### 4.1. Materyal Karakterizasyonu

Şekil 1 de DS, HYS, ve BAS numunelerinin XRD analiz sonuçları sunulmuştur.



Şekil 1 X ışını kırınım örnekleri (a) DS (b) HYS ve BAS (S: sepiyolit, D: Dolomit, Q:quartz)



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**SONUÇ RAPORU FORMU**

5

SiO<sub>2</sub> içeriği referans olarak alınmıştır, çünkü SiO<sub>2</sub>, mangan oksit kaplaması prosesi sırasında sepiyolit in değişmediği varsayılan, yapısal elementidir. DS in toplam SiO<sub>2</sub> ve MgO bileşimi %85,05 ve SiO<sub>2</sub>/MgO oranı 1,81 dir. HYS nin toplam SiO<sub>2</sub> ve MgO bileşimi %41,48 ve SiO<sub>2</sub>/MgO oranı 2,88 dir. Bu sonuç mangan oksit kaplama prosesi sırasında sepiyolitten Mg<sup>2+</sup> katyonlarının ekstraksiyonu gösterdi.

DS'in XRD örneği için, 2°<2θ<8° bölgesinde bir yansıma gözlemlenmiştir (Şekil 1a) . Bu tabakalar arası mesafenin 12,41 Å olduğu 7,12° (2θ) pikine karşılık gelmektedir. XRD sonuçları mangan oksit kaplama sürecinin sepiyolit örneklerinde yapısal değişikliklere sebep olduğunu gösterdi. Mangan oksit kaplama süreci başlıca 0,01 yansımaları etkiledi, 110 ve 260 yansımalarının şiddetleri azaldı ve ham sepiyolit in 130, 040, 150 ve 080 yansımaları oksit kaplama sürecinden sonra kayboldu (Tablo 1).

**Tablo 1** Sepiyolit Örnekleri İçin d–Alanları ve Yansıma Şiddetleri

Reflection	DS		HYS		BAS	
	d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>
d <sub>110</sub>	12.41	78	15.59	12	12.68	55
d <sub>130</sub>	7.83	3	-	-	-	-
d <sub>040</sub>	6.74	2	-	-	-	-
d <sub>150</sub>	5.08	3	-	-	-	-
d <sub>060</sub>	-	-	4.49	10	4.50	13
d <sub>260</sub>	3.74	13	3.75	8	-	-
d <sub>080</sub>	3.28	12	-	-	3.34	8



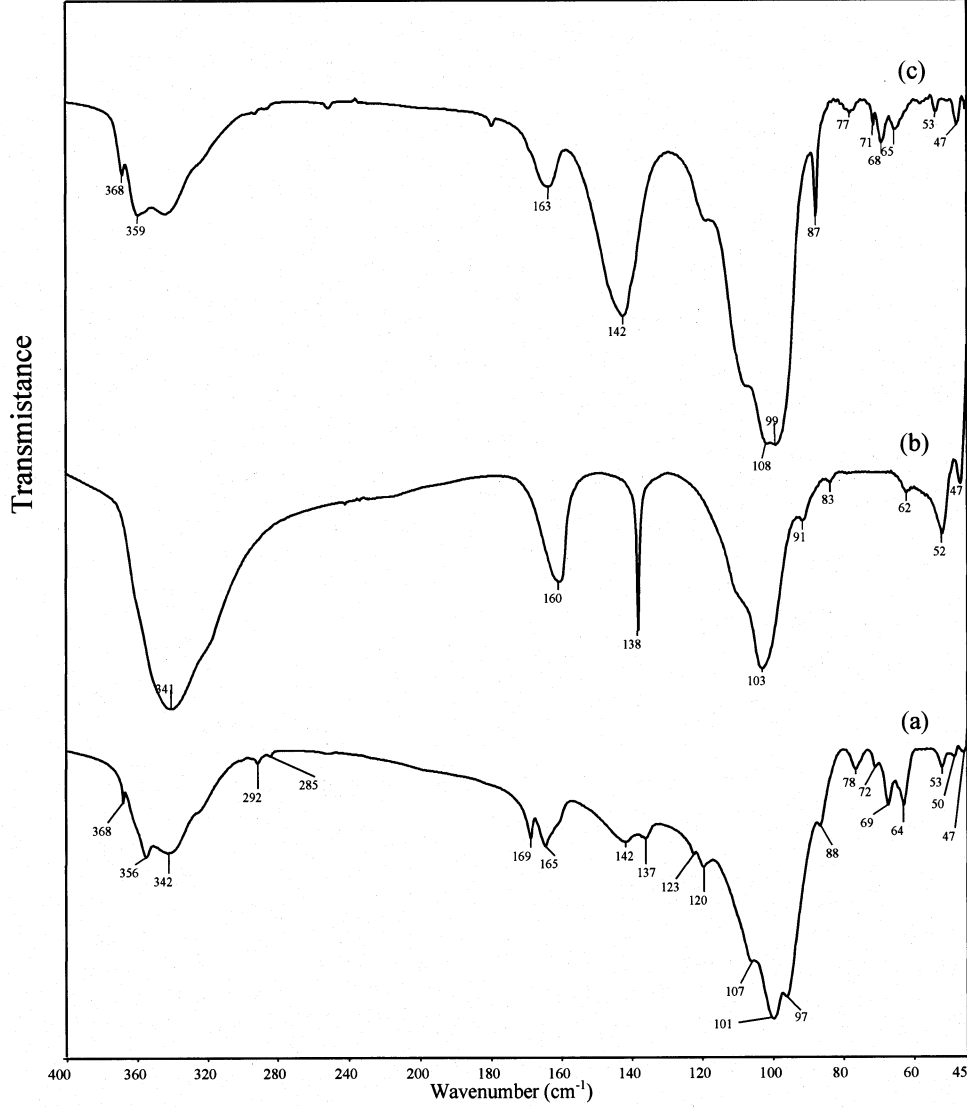
**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**SONUÇ RAPORU FORMU**

6

Yeni yapıların oluşumu HYS'nin düşük açılardaki i.e.  $<5.66^\circ$  ( $15.59 \text{ \AA}$ ) XRD örneklerinde beliren piklerle gösterildi. Baz aktivasyonundan sonra DS yapısındaki değişiklik  $12,41 \text{ \AA}$  daki 110 yansımasının şiddetindeki azalma ve  $15 \text{ \AA}$  'da zayıf simektit pikinin oluşması (Şekil 1b) ile gösterilmektedir.

DS in  $d_{110}$  pik pozisyonundaki ( $12,41$  den  $15,60 \text{ \AA}$ ) kayma şiddetindeki %78 den %55 değerine azalmaya (Tablo 1) eşlik etmektedir. Sepiyolitin  $26,24^\circ$ 'deki ( $3,34 \text{ \AA}$ ) zayıf yansıma piki küçüldü ve ( $7,83, 6,74, 5,08$  ve  $3,74$ )  $\text{ \AA}$ 'da  $130, 040, 150$  ve  $260$  kırınımındaki pikler tamamen kayboldu. DS'in mangan oksit kaplama ve baz aktivasyonu işlemleri DS de olmayan  $4,49 \text{ \AA}$  ( $2\theta=19,68^\circ$ ) yansımali  $d_{060}$  pik değerini vermiştir. Yeni yansımaların belirmesi genişleyebilen fazları ve tabakalar arası genişlemeleri göstermektedir.

Sepiyolitin temel yansıması yoğun ve  $2\theta = 7,7^\circ$  de ortaya çıktı.  $\gamma\text{-MnO}_2$  in  $36,5^\circ$  yansıması sepiyolitin (110) yansımasından biraz daha yüksektir. Mangan oksitin XRD sonuçları,  $\gamma\text{-MnO}_2$  düzlemlerinin sırasıyla iyi tanımlanmış  $120, 131, 230, 160, 242$  yansımaları gösterdi (Şekil 1b). HYS nin XRD sonucundaki sepiyolitin yansıması  $\gamma\text{-MnO}_2$  in kin den daha küçüktür.  $\gamma\text{-MnO}_2$   $2\theta = 19,2^\circ, 37,1^\circ, 39,4^\circ, 56,3^\circ, 67,5^\circ$  deki yansımalarının kesitleri genişledi.  $\gamma\text{-MnO}_2$  fazının varlığında  $2\theta = 66,8^\circ$  de bir yansıma gösterildi. Yansımaların genişlemesi ve onların şiddetlerinin azalması, sepiyolitin yüzeylerindeki  $\gamma\text{-MnO}_2$  partiküllerinin dağılmasına yorulabilir. XRD sonuçlarına göre (Şekil 2c), 20 dakika  $200^\circ\text{C}$  de ısıtılmasından sonra  $\gamma\text{-MnO}_2$  yapısı değişmedi, bu durum kristal suyun desorpsiyonunun  $\gamma\text{-MnO}_2$  yapısını bozmadığını gösterir.  $400^\circ\text{C}$  ye ısıtılmasının ardından, HYS nin XRD sonuçları,  $332, 431, 440$  ve  $444$  de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e ait yansımalar gösterdi (Zhu and Hill, 2002). Yansımaların genişlemesi, partiküllerin küçük ve / yada düşük kristallenme olduğunu gösterdi.



Şekil 2 (a) DS, (b) HYS ve (c) BAS örneklerinin IR spektrumları

DS'in IR spektrumlarındaki bantları (şekil 2) şu şekilde özetlenebilir.

i-Mg<sub>3</sub>OH in üç köprülü grup bandı 3686 cm<sup>-1</sup>

ii- yapısal olarak absorplanmış su bandı 3560 cm<sup>-1</sup> da görüldü

iii-3428 cm<sup>-1</sup> gerilmeleri ve 1660 cm<sup>-1</sup> OH eğilmeleri zeolitik su ile bağdaştırılır.

Kafes titreşimleri şekildeki gibi verilmektedir.



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**SONUÇ RAPORU FORMU**

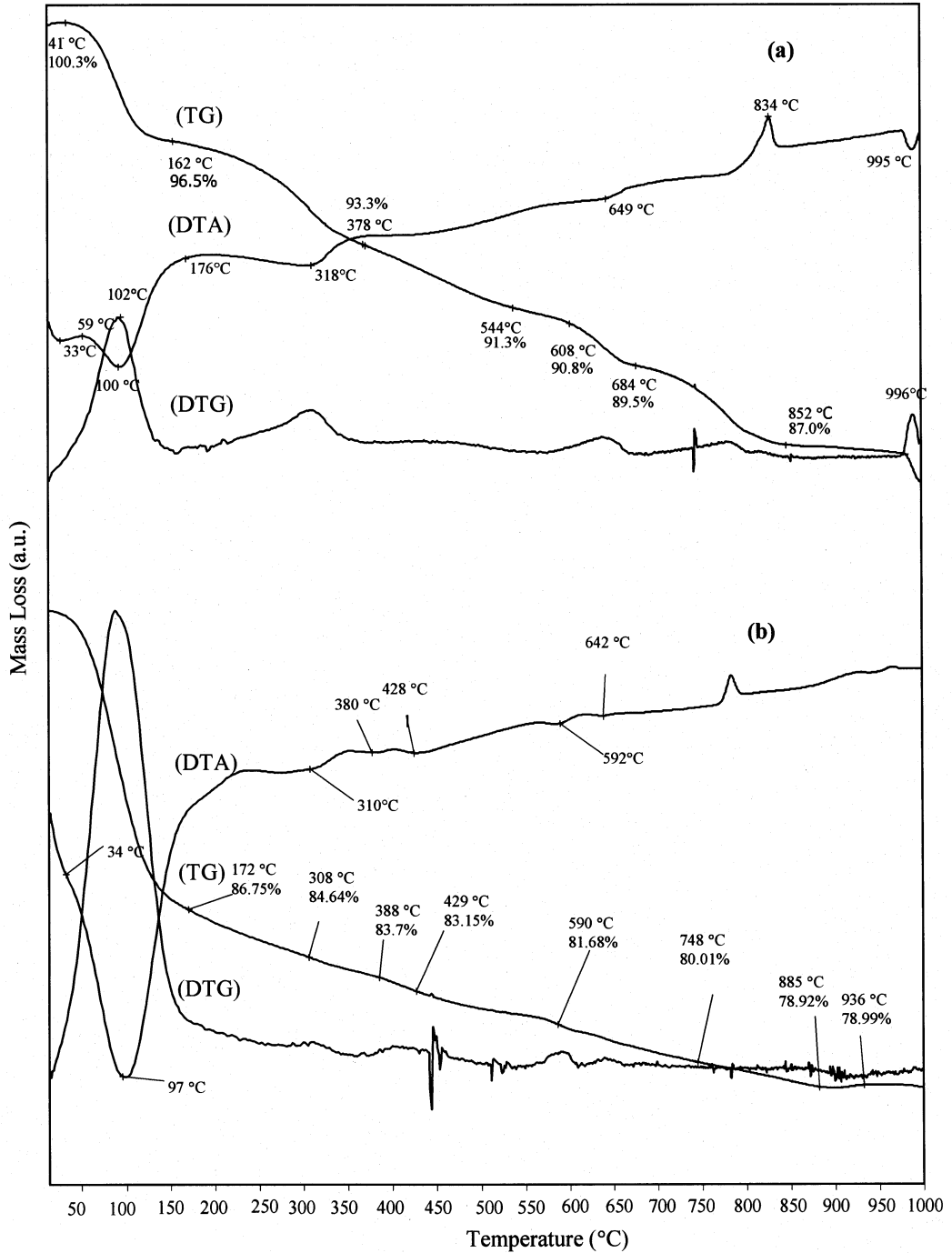
8

a- Si-O bütünleşme bandı (1207, 1072 and 967)  $\text{cm}^{-1}$ ; b- Si-O-Si alan titreşimleri ile oluşan tetrahedral birimlerin temel alanları 1014 ve 474  $\text{cm}^{-1}$  c-  $\text{Mg}_3\text{OH}$  eğilme titreşimleri 647  $\text{cm}^{-1}$  dir. Dolomit kirlilikleri 1429  $\text{cm}^{-1}$  bandını oluşturdu. DS, HYS'e dönüşürken örneğin IR absorpsiyon bandları (3686, 3560, and 3428)  $\text{cm}^{-1}$  de kaydedildi (Şekil 2b). Modifikasyon sonucu zeolitik sudan kaynaklanan 3560  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş bant kayboldu. 1698 ve 1656'daki iki bant 1609  $\text{cm}^{-1}$  pikinde birleşti ve 1014  $\text{cm}^{-1}$  yanındaki Si-O esneme bandı genişledi. Buna ek olarak, DS'deki dolomite ait 1429  $\text{cm}^{-1}$  karbonat piki HYS'de 1384  $\text{cm}^{-1}$ 'e yer değiştirdi. 783, 727 ve 691  $\text{cm}^{-1}$  deki OH geçiş bantları kayboldu. DS'in 1072  $\text{cm}^{-1}$  deki Si-O esneme titreşimleri 1032  $\text{cm}^{-1}$ 'e yer değiştirdi. HYS'nin IR spektrumu 523  $\text{cm}^{-1}$  de Mn-O titreşim bandını barındırır ve  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  türleri için titreşim bandı 627  $\text{cm}^{-1}$ 'de yer almaktadır. Şekil 3'ten görüldüğü üzere baz aktivasyonu sonucu sepiyolit benzeri bir ürün elde edilmiştir. 1429 ve 1381  $\text{cm}^{-1}$ de oluşan iki pik, dolomit kirliliği kaynaklıdır.

689 ve 651  $\text{cm}^{-1}$  absorpsiyonları DS'in absorpsiyonlarından daha zayıftır, bu belirtilen bölgelerde daha az sayıda ve zayıf bağların absorpsiyon yaptığına, BAS' in DS'e göre daha fazla düzensiz kristale sahip olduğuna işaret etmektedir (şekil 2a).

DS in TG verilerine göre, dehidroksilasyon ve adsorplanmış suyun uzaklaşmasından kaynaklanan, 30 – 376 °C arasında %6,8, 376 – 987°C arasında ise %6,5 kütle kaybı gözlemlendi (Karamanis et al., 2011). HYS de sırasıyla, 30 – 376 °C ve 376 – 972°C arasında % 14,9 ve %6,2 kütle kaybı gözlemlendi. HYS nin 30 – 200 °C arasındaki kütle kaybı DS den daha büyüktü. HYS 97, 310, 428 ve 592 °C de endotermik piklere sahipti (Şekil 3b). 97 °C deki endotermik pik adsorplanmış suyun buharlaşmasına bağlandı. 200 – 350 °C arasındaki, % 1,9 luk kayıp, kimyasal bağlı suyun ayrışmasına, güçlü bağlı mikropor sularına ve örgü içindeki hidroksil gruplarına atfedildi (Malankar et al., 2010). 600 °C ye ısıtmadan sonra elde edilen XRD analizine göre,  $\text{MnO}_2$  nin  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e kısmi dönüşümünü gerçekleştirdi. 592 °C deki endotermik pik  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  den  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 'e hal değişiminin 428 °C de tamamlanmadığını ve  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

yavaşça dönüştüğünü gösterdi. DS ve HYS için 834 ve 810 °C de gözlenen ekzotermik pikler, sepyolit in enstatite ( $MgSiO_3$ ) faz dönüşümüne bağlanmıştır. HYS nin düşük enstatite oluşum sıcaklığı, oktahedral tabaka içerisindeki Mg katyonunun pozisyonu ve oranındaki değişmeyi gösterdi (Kulbicki, 1959).



Şekil 2 Ham ve modifiye örneklerin termal analiz eğrileri (a)RS, (b) HYS

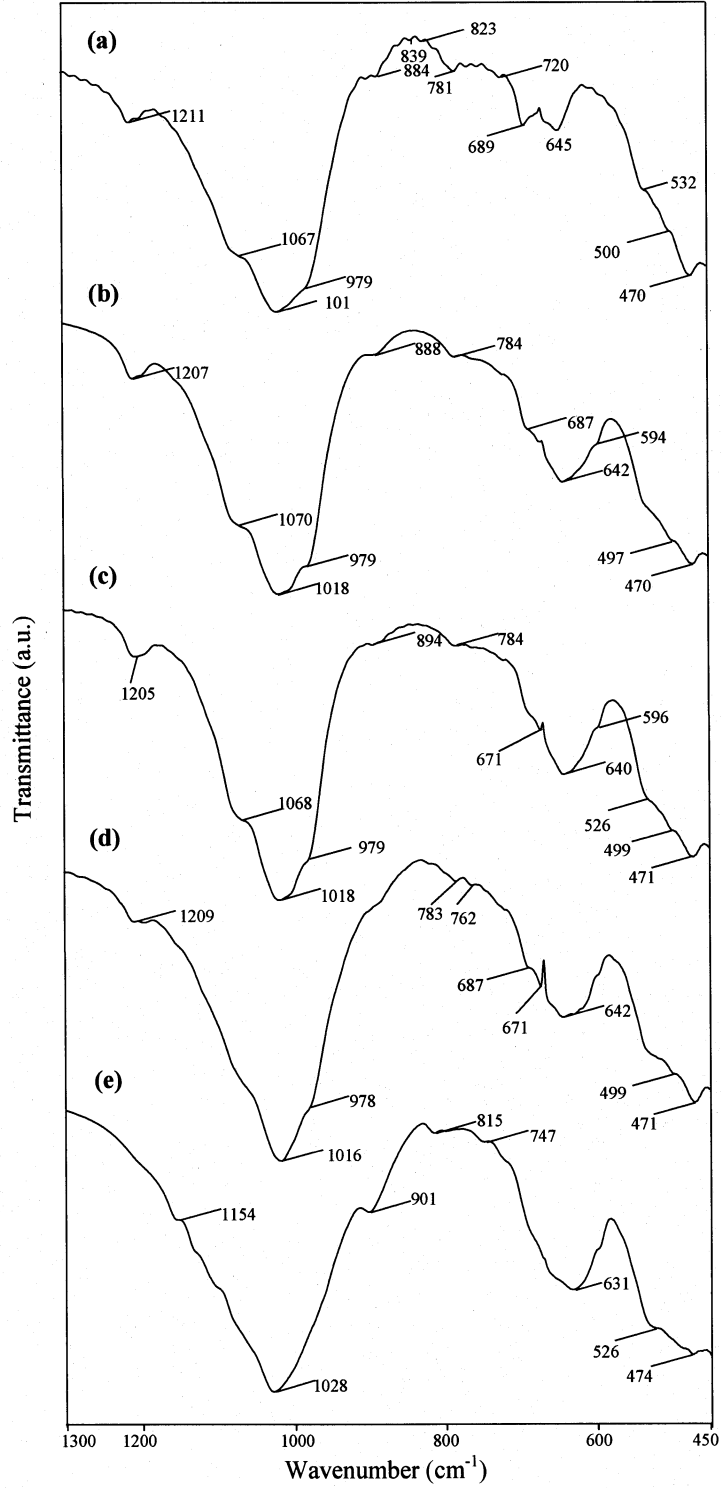


**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**SONUÇ RAPORU FORMU**

10

HYS nin IR spektrumları, mangan oksit kaplamasından sonra  $1206 \text{ cm}^{-1}$  deki bandın değişmediğini gösterdi (Şekil 2) ve bu sepiyolit ve poligorskit dizileri arasındaki Si-O-Si bağlarından kaynaklandı (Frost et al., 2010). HYS için  $900$  ve  $400 \text{ cm}^{-1}$  arasında bant pozisyonlarında fark edilebilir değişimler belirlendi.  $532 \text{ cm}^{-1}$  de  $524 \text{ cm}^{-1}$  e küçük kayma, kaplama prosesinde Si-O bağlarının karışmasını gösterdi (Sarı et al., 2007, 2010). DS için  $645 \text{ cm}^{-1}$  ve  $689 \text{ cm}^{-1}$  deki absorpsiyon bandları  $\text{Mg}_3\text{OH}$  eğilmelerinden kaynaklandı (Chahi et al., 2002; Suárez and García-Romero, 2006). Kaplama prosesinden sonra,  $\text{Mg}_3\text{OH}$  eğilme bandları geniş ve asimetrik banda dönüştü ve  $683 \text{ cm}^{-1}$  e kaydı (Şekil 2).

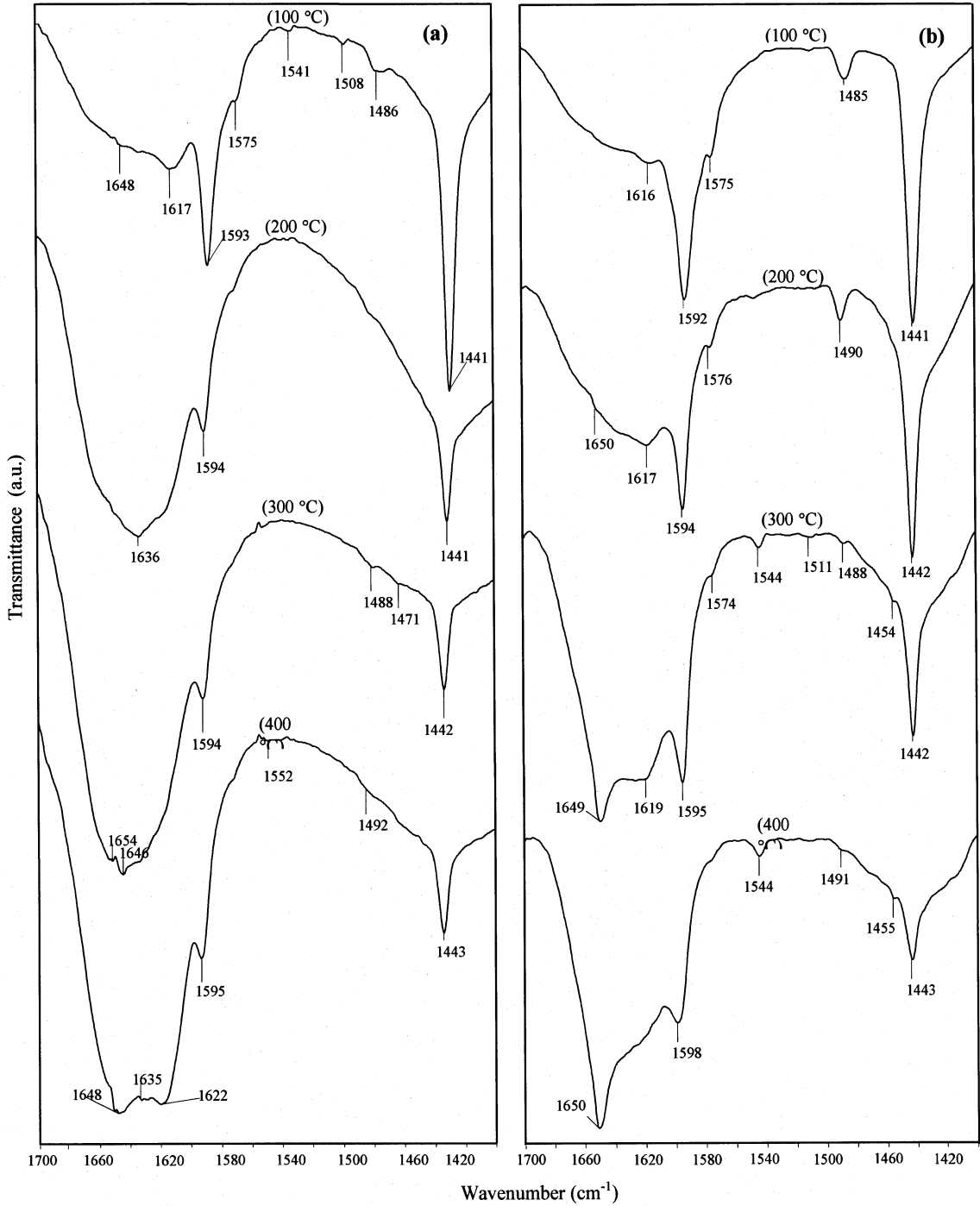
Pozisyonlarda ve şiddetlerdeki bazı değişimler, ısıtma ile HYS nin yapısal değişimlerini gösterdi.  $671$  ve  $642 \text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkan bandlarla ilgili olan titreşimsel mod mangan oksit yapısı için karakteristiktir (Wu et al., 2010; Zhang et al., 2007). Sıcaklık  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  ye yükseldiğinde,  $671 \text{ cm}^{-1}$  deki band,  $\text{MnO}_2$  nin  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e dönüşümünü doğrular bir şekilde, XRD ve TA verileri ile de uyumlu olarak, neredeyse yok oldu (Şekil 4).



Şekil 4 (a) DS, (b)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, (c) Hava ortamında 200 °C de 20 dk. ısıtılmış HYS, (d) Hava ortamında 400 °C de 20 dk. ısıtılmış HYS, (e) Hava ortamında 600 °C de 20 dk. ısıtılmış HYS örneklerinin IR spektrumları.

#### 4.2. Sepiyolit Numunelerinin Yüzeysel Asitliği

Adsorplanmış piridin'in termal desorpsiyonundan sonraki 1400 ve 1700  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki IR spektrumu şekil 5 te gösterilmektedir.



Şekil 5 Piridin'in sepiyolit örneklerinden 100 ve 400°C'de desorpsiyonu (a) DS, (b) HYS



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**SONUÇ RAPORU FORMU**

13

DS/Py için 1443 ve 1595  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler 400 °C de desorpsiyon sırasında değişmedi, bundan dolayı, 100 °C kadar düşük sıcaklıklarda desorbe olan piridin hidrojen bağına atfedilmedi (Shimizu et al.2008; Zaki et al., 2001). 200 ve 400 °C ye ısıtıldığında, DS/PY nin levis kısımlarına bağlı piridin ve su ile ilgili olan 1640  $\text{cm}^{-1}$  civarında çok geniş bir bant gözlemlendi. 400 °C de 1622  $\text{cm}^{-1}$ , 1595  $\text{cm}^{-1}$ , 1443  $\text{cm}^{-1}$  olarak gösterilen, levis kısımlarına adsorplanmış pikler tekrar gözlemlendi. 1622  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki bant diğer bir tip levis kısmına atfedilebilir (Risemana et al., 1985;Scokart et al., 1979). Bundan dolayı DS nin asit kısımları ağırlıklı olarak levis asit karakterlidir. HYS/Py durumunda da benzer bantlar gözlemlendi (Şekil 5). 400 °C de desorpsiyonun ardından, 1441  $\text{cm}^{-1}$  deki levis asit kısımlarını gösteren bant 1443  $\text{cm}^{-1}$  e kaydı. 300 °C ye ısıttıktan sonra, metal kanyonlarına doğrudan koordine olan 2 tip piridini gösteren, 1595  $\text{cm}^{-1}$  ve 1619  $\text{cm}^{-1}$  bantları gözlemlendi. Aynı sıcaklıkta, 1544  $\text{cm}^{-1}$  deki bant piridin, brønsted asit bağıyla ilgilidir. Ayrıca, 1544  $\text{cm}^{-1}$  bandı ile gösterilen, brønsted kısımlarına adsorplanmış piridin 400 °C de hala kararlıdır. Bu sonuç, HYS nin hidroksil gruplarının, piridini protonlamaya yetecek kadar asidik olduğunu gösterir.

Desorbe olmuş piridin miktarı, numune üzerindeki asit kısımlarının miktarı olarak düşünülebilir. 1000 °C deki toplam kütle kaybı, HYS/Py için %19,9 ve DS/Py için %32,7 olarak yükseldi (Şekil 6). Bundan dolayı DS, HYS den daha yüksek miktarda kayıp ve daha yüksek miktarda asit kısım gösterdi. Ancak DS/Py numunesi için, piridin numunesinin temel miktarı düşük asidik şiddet bölgesinde gerçekleşti (30 – 250°C) (Campelo et al., 2002; Thomas and Sugunan, 2006). Desorbe olan piridin miktarı, 250 °C de DS/Py için %66 ya, HYS/Py için ise ~ %46 ya yükseldi. 250 – 400 °C arasında desorbe olan piridin miktarı DS/Py için %10, HYS/Py için ise ~ %22 oldu. 250 – 400 °C adsorplanmış piridinin desorplanması, piridinin çoğunlukla brønsted asit kısımlarına bağlı olduğunu gösterdi. Bundan dolayı, bu sonuç ayrıca, brønsted asitliğinin mangan oksit kaplaması ile yükseldiğini gösterdi.



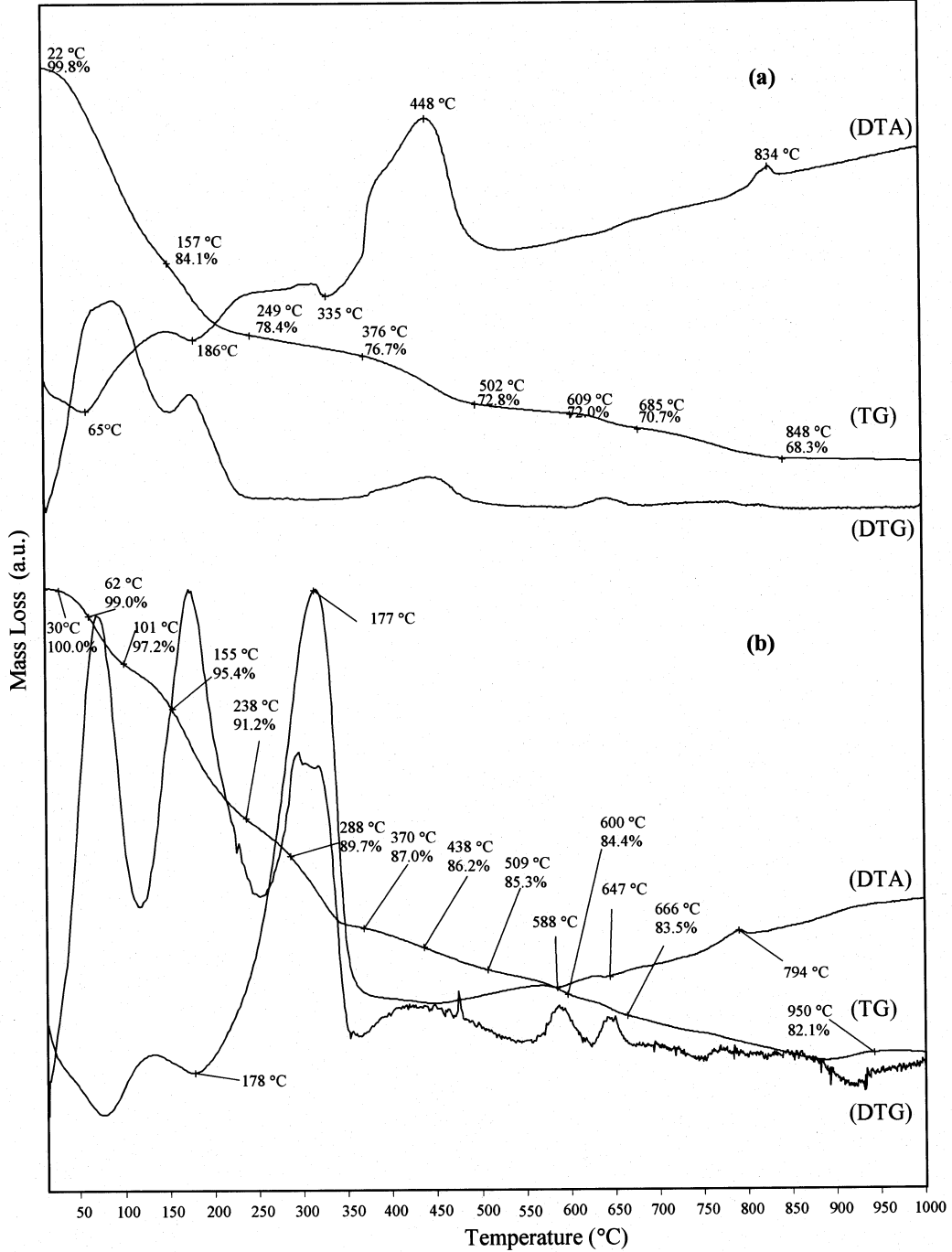
**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**SONUÇ RAPORU FORMU**

14

### 4.3 Sepiyolit Numunelerinden Formik Asidin Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu

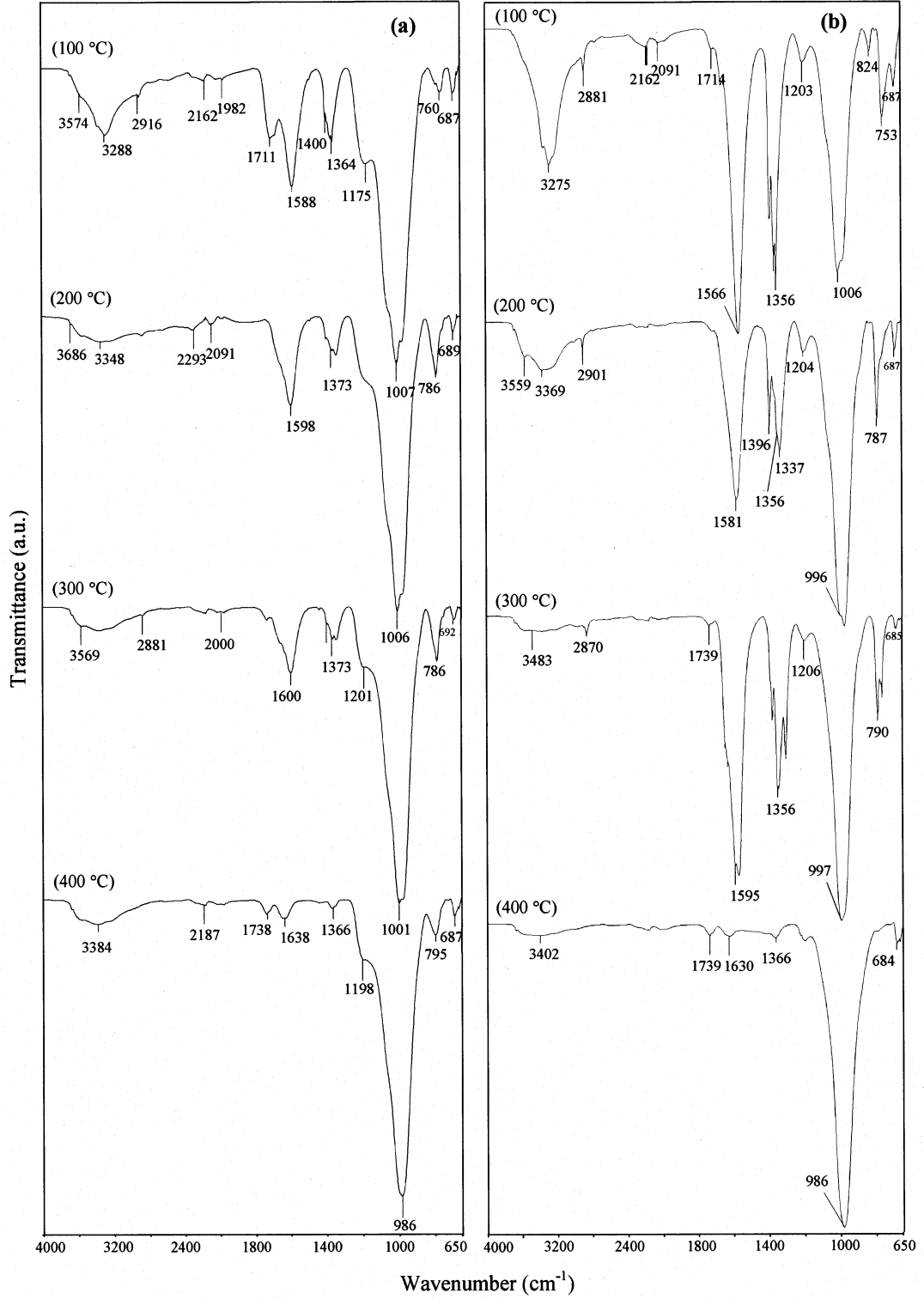
HYS (96,13 mg/g) nin langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi, DS (63.08 mg/g) in kinden daha büyük olarak bulundu. Formik asit adsorplamış DS ve HYS için farklı sıcaklıklarda elde edilen IR spektrumları, şekil 7 de gösterildi. Daha yüksek sıcaklıklara ısıtma sonrasında, 1200 ve 4000  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki piklerin şeklinde bazı değişiklikler gözlemlendi. C-H gerilme titreşimlerinin analiz edilmesi ile, format türlerinin oluşumu araştırıldı (2900  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pikler). Şekil 7 de görüldüğü gibi, 2881 deki, C-H gerilme titreşimi, format türlerinin varlığını doğruladı (Araujo et al., 2008; Pigos et al., 2007). 300 °C ye ısıtıldıktan sonra, C-H eğilme titreşimlerinin şiddeti azaldı ve 400 °C nin üzerinde kayboldu.

HYS/FA numunesi için 2162  $\text{cm}^{-1}$  deki bant, formik asidin ayrışması sonucu oluşan karbon monoksit olarak yorumlandı. 1566 – 1581  $\text{cm}^{-1}$  ve 1337 – 1356  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler, OCO formatın simetrik ve asimetric eğilme titreşimlerinin karşılığıdır (Miller et al., 2010). 100 den 200 °C ye ısıtılmanın sonrasında, asimetric OCO bandı, 1566  $\text{cm}^{-1}$  den 1581  $\text{cm}^{-1}$  e yer değiştirdi, 1356  $\text{cm}^{-1}$  deki simetrik OCO bandı ise genişledi ve 2881  $\text{cm}^{-1}$  deki format C-H bandı 2901  $\text{cm}^{-1}$  e yer değiştirdi. 1364 ve 1588  $\text{cm}^{-1}$  deki bantların şiddetlerindeki düşüş, 100 °C de format türlerinin miktarının maksimum değer aldığını ve 300 °C de son derece azaldığını gösterdi (Cazata and Primet, 1986; Edwards and Schrader, 1985; Fonseca et al. 2004). Format iyonlarının yüzeydeki dizilişleri, simetrik ve asimetric OCO eğilme titreşimlerinin arasındaki farklar incelenerek türetildi ve simetrik OCO eğilme titreşim bantları, sulu ortamdaki iyonik format ( $\Delta v_{\text{ionic}}=201 \text{ cm}^{-1}$ ) ile karşılaştırmalı bir şekilde,  $\Delta v_{\text{as-s}}$  olarak gösterildi (Dolamic and Burgi, 2006; Miller et al., 2010). Miller et al. (2010).  $\Delta v_{\text{as-s}}$  ve format iyonlarının dizilişi  $\Delta v_{\text{as-s}} > \Delta v_{\text{ionic}} = \text{monodentate koordinasyon}$ ;  $\Delta v_{\text{as-sb}} \Delta v_{\text{ionic}} = \text{chelating yada bidentate köprü}$ ;  $\Delta v_{\text{as-sbb}} \Delta v_{\text{ionic}} = \text{bidentate chelating}$ . 100 den 200 °C ye ısıtılmanın ardından asimetric OCO bandı 1566  $\text{cm}^{-1}$  den 1592  $\text{cm}^{-1}$  e, simetrik OCO bandı ise 1356  $\text{cm}^{-1}$



Şekil 6 Formik asit sepiyolit örneklerinin termal analiz eğrileri (a) DS, (b) HYS

den  $1337 \text{ cm}^{-1}$  e kaydı.  $\Delta v_{\text{as-s}}$  değeri sıcaklık artışı ile 210 dan  $255 \text{ cm}^{-1}$  e yükseldi. Bundan dolayı, format HYS yüzeyinde tekdişli yapıda adsorplandı.



Şekil 7 100 ve 400 °C aralığında sepiyolit örnekleri üzerinde adsorbe olmuş formik asit türlerinin IR spektrumları (a) DS, (b) HYS



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**SONUÇ RAPORU FORMU**

17

## 5. SONUÇ

Kullanışlı materyallerin geri kazanımı ve kirlilik kontrolü bakımından kirli sulardan karboksilik asitlerin ayrılması için etkili ve güçlendirilebilir bir teknolojinin geliştirilmesi zorunludur. Kimya endüstrilerinde, formik asit temel bileşiktir. Bu çalışma, formik asidin parçalanması için katalizör geliştirilmesine odaklandı. Sepiyolit, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile bir kil minerali ve mangan oksit katalizör olarak seçildi. HYS basit sentez tekniğiyle hazırlandı. HYS numunesi üzerine formik asit adsorpsiyonu DS üzerine adsorpsiyonundan yaklaşık 1,5 kat daha yüksektir. HYS'nin bu yüksek formik asit adsorpsiyonundan ve termal parçalanmasından dolayı, mangan oksit kaplanmış sepiyolit çevre uygulamaları için yüksek potansiyele sahiptir.



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**SONUÇ RAPORU FORMU**

18

## 6. KAYNAKLAR

Araujo, J.C.S., Zanchet, D., Rinaldic, R., Schuchardt, U., Horid, C.E., Fierroe, J.L.G., Bueno, J.M.C., 2008. The effects of  $\text{La}_2\text{O}_3$  on the structural properties of  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  prepared by the sol-gel method and on the catalytic performance of  $\text{Pt/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  towards steam reforming and partial oxidation of methane. *Appl. Catal. B-Environ.* 84, 552-562.

Argast, S., 1989. Expandable Sepiolite from Ninetyeast Ridge, Indian Ocean. *Clays Clay Miner.* 37, 371-376.

Berends, H-M., Homburg, T., Kunz, I., Kurz, P., 2011. K10 montmorillonite supported manganese catalysts for the oxidation of water to dioxygen. *Appl. Clay Sci.* 53, 174-180.

Campelo, J.M., Leon, R.M., Luna, D., Marinas, J.M., Romero, A.A., 2002. Catalytic activity, deactivation and re-use of Al-MCM-41 for N-methylation of aniline. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142, 1299-1306.

Carter, R. O., Poindexter B. D., Weber W. H., 1991. Vibrational spectra of copper formate tetrahydrate, copper formate dihydrate and three anhydrous forms of copper formate. *Vib. Spectrosc.* 2, 125-134.

Cazata, J. T., Primet, M., 1986. Surface species involved during the hydrogenation of CO on a Rh/ $\text{ThO}_2$  catalyst. *Appl. Catal.* 24, 163-174

Chahi, A., Petit, S., Decarreau, A., 2002. Infrared evidence of dioctahedral-trioctahedral site occupancy in palygorskite. *Clay Clay Miner.* 50, 306-313.

Dolamic, I., Burgi, T., 2006. Photoassisted decomposition of malonic acid on  $\text{TiO}_2$  studied by in situ attenuated total reflection infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. B.* 110, 14898-14904.



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**SONUÇ RAPORU FORMU**

19

Edwards, J. F., Schrader, G. L., 1985. Methanol, formaldehyde, and formic acid adsorption on methanol synthesis catalysts. *J. Phys. Chem.* 89, 782–788

Eren, E., 2008. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *J.Hazard. Mater.* 159, 235-244.

Eren, E., Afsin, B., 2008. An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study. *J. Hazard. Mater.* 151, 682-691.

Fonseca, A.A., Gardner, P., Torbati, R., Sakakini, B.H., Waugh, K.C., 2004. The determination of desorption rate constants by monitoring of the time dependence of the decay of infrared bands-dynamic infrared spectroscopy. *J. Catal.* 221, 313-318.

Frost, R. L., Xi, Y., He, H., 2010. Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption. *J. Colloid Interf. Sci.* 341, 153-161.

Gao, L., Zhai, Y., Ma, H., Wang, B., 2009. Degradation of cationic dye methylene blue by ozonation assisted with kaolin. *Appl. Clay Sci.* . 46, 226-229.

Gomes, H. T., Figueiredo, J. L., Faria, J. L., 2000. Catalytic wet air oxidation of low molecular weight carboxylic acids using a carbon supported platinum catalyst. *Appl. Catal. B-Environ.* 27, L217-L223.

Hassan, M. S., Abdel-Khalek, N. A., 1998. Beneficiation and applications of an Egyptian bentonite. *Appl. Clay Sci.* 13, 99–115.

Karamanis, D., Ökte, A.N., Vardoulakis, E., Vaimakis, T., 2011. Water vapor adsorption and photocatalytic pollutant degradation with TiO<sub>2</sub>-sepiolite nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 53 (181-187)





**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**SONUÇ RAPORU FORMU**

21

Scokart, P. O., Selim, S. A., Damon, J. P., Rouxhet, P. G., 1979. The chemistry and surface chemistry of fluorinated alumina. *J. Colloid Interf. Sci.* 70, 209-222.

Shimizu, K., Higuchi, T., Takasugi, E., Hatamachi, T., Kodama, T., Satsuma, A., 2008. Characterization of Lewis acidity of cation-exchanged montmorillonite K-10 clay as effective heterogeneous catalyst for acetylation of alcohol. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 284, 89-96.

Suárez, M., García-Romero, E., 2006. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. *Appl. Clay Sci.* 31, 154-163.

Tang, X., Li, J., Sun, L., Hao, J., 2010. Origination of N<sub>2</sub>O from NO reduction by NH<sub>3</sub> over  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Appl. Catal. B-Environ.* 99, 156-162.

Thomas, B., Sugunan, S., 2006. Rare-earth (Ce<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, and Re<sup>3+</sup>) exchanged Na-Y zeolites and K-10 clay as solid acid catalysts for the synthesis of benzoxazole via Beckmann rearrangement of salicylaldehyde. *Micropor. Mesopor. Mater.* 96, 55-64.

Wu, F. Li, J., Qin, Q., Li, Z., Huang, X., 2010. Facile synthesis of  $\gamma$ -MnOOH micro/nanorods and their conversion to  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *J Alloy Compd.* 492, 339-346.

Yang, S., Besson, M., Descorme, C., 2010. Catalytic wet air oxidation of formic acid over Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts at low temperature and atmospheric pressure. *Appl. Catal. B-Environ.* 100, 282-288.

Yao, S., Yuan, S., Xu, J., Wang, Y., Luo, J., Hu, S., 2006. A hydrogen peroxide sensor based on colloidal MnO<sub>2</sub>/Na-montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 33, 35-42.

Yuan M. He, Ekerd, J.G., 1984. Infrared studies of the adsorption of synthesis gas on zirconium dioxide. *J. Catal.* 7, 381-388.



**T.C.**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ**  
**HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME YÖNERGESİ**  
**SONUÇ RAPORU FORMU**

22

Zaki, M. I., Hasan M. A., Al-Sagheer, F. A., Pasupulety, L., 2001. In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{CeO}_2$ : general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. Colloid Surface A. 190, 261-274.

Zhang, L., Liu, Z-H., Tang, X., Wang, J., Ooi, K., 2007. Synthesis and characterization of  $\beta\text{-MnO}_2$  single crystals with novel tetragonous morphology. Mater. Res. Bull. 42, 1432-1439.

Zhu, H.J., Hill, R.H., 2002. The photochemical metal organic deposition of manganese oxide films from films of manganese(II) 2-ethylhexanoate: a mechanistic study. J Non-Cryst Solids 311,174-184.