

SİLİKA İLE MİKROENKAPSÜLE EDİLMİŞ Fe_2O_3 İÇERİKLİ KÜRELERİN ÜRETİM PROSESİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ VE KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ

Gamze GÜNDÜZ, Levent DEĞİRMENCI

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, 11210, Bilecik
gamze.gunduz@bilecik.edu.tr, levent.degirmenci@bilecik.edu.tr

(Geliş/Received: 21.05.2015; Kabul/Accepted: 12.08.2015)

ÖZET

Mikro kürelerin sentezinde izlenen ve ısı muamele, kalsinasyon ve yüzey aktif madde kullanımı gibi pek çok basamak içeren sentez prosedürleri endüstriyel uygulamalarda bir takım zorluklara ve maliyet artışlarına neden olmaktadır. Bu zorlukların üstesinden gelmek ayrıca sentez şartlarındaki ek işlemlerden kaynaklanan maliyetlerin azaltılması amacıyla, Fe_2O_3 içerikli mezo gözenekli mikro kürelerin sentezine yönelik yüzey aktif madde kullanımı ve kalsinasyon işlemi gerektirmeyen oldukça ekonomik ve pratik bir prosedür geliştirilmiştir ve farklı Fe_2O_3 yükleme oranlarında uygulanmıştır. Mikro küre yapısında yer alan kristal Fe_2O_3 fazlarının varlığı ve homojen demir (Fe) dağılımına sahip düzenli mikro küre oluşumu karakterizasyon analizleri ile gösterilmiştir. H_2O_2 'nin dekompozisyon reaksiyonunda test edilen mikro kürelerin katalitik olarak aktif oldukları görülmüştür. Çalışmada yeni prosedür ile sentezlenmiş Fe_2O_3 içerikli mezogözenekli katalizörlerin asidik katalizör kullanılan reaksiyonlar için alternatif oluşturabilecekleri anlaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: Mikro küre, Fe_2O_3 , katalizör

IMPROVEMENT OF PRODUCTION PROCEDURE AND DETERMINATION OF CATALYTIC ACTIVITY FOR Fe_2O_3 CONTAINING MICROSPHERES ENCAPSULATED WITH SILICA

ABSTRACT

The procedures followed in the synthesis of microspheres including heat treatment, calcination and the use of surfactant cause increase in costs and difficulties in industrial applications. In order to overcome these difficulties and to minimize the costs arising from additional steps in synthesis, a facile procedure that did not require the use of surfactant and calcination steps, for the synthesis of Fe_2O_3 containing, mesoporous microspheres was developed and applied with varying amounts of Fe_2O_3 in the structure. The presence of crystal Fe_2O_3 phases in microsphere and formation of regular microspheres with homogeneous iron (Fe) dispersion were illustrated with characterization analyses. Microspheres, tested in liquid phase decomposition of H_2O_2 , were shown to be catalytically active. Evaluation of results indicated that Fe_2O_3 containing microspheres synthesized with this new procedure had been promising as an alternative for use in acid catalyzed reactions.

Keywords: Microsphere, Fe_2O_3 , catalyst

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Mikro enkapsülasyon yöntemi, özellikleri bilinen bir maddenin mikro küre içine entegre edilmesine bağlı olarak yeni fonksiyonel maddelerin sentezine olanak sağlamaktadır [1]. Mikro küreler ile ilgili ilk araştırmalar mikro kürenin, içinde bulunan kimyasalın kontrollü bir biçimde dış ortama salınmasına olanak veren kontrollü ilaç salınım sistemlerine yönelik olmuştur [1-4]. Mezogözenekli mikro kürelerin başlıca uygulama alanları arasında katalizör sentezi,

kontrollü ilaç salınımı, su arıtım işlemleri yer almaktadır. Mezogözenekli yapılar özellikle MCM-41'in keşfedilmesi sonrasında sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır [2, 4, 5]. Amorf yapıdaki silikat (SiO_2) yüksek sıcaklıklarda yüksek yapısal kararlılığa sahip olması nedeniyle katalizör sentezinde destek maddesi olarak kullanıma uygundur. SiO_2 'nin, kimyasal ve biyolojik olarak inert olması, içinde barındırdığı aktif madde için etkili bir koruma ortamı oluşturmaktadır [1, 6]. Mezogözenekli mikro küreler izole bir ortamda formunu koruyan "emülsiyon damlacıkları"

vasıtasıyla oluşurlar. Bu damlacıklar, içindeki silikanın oluşumunu sağlayan ve ardışık olarak gerçekleşen hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları için bir mikro reaktör vazifesi görmektedirler. Emülsiyonlar basit olarak bir sıvının karışmadığı başka bir sıvı içinde dağılımı ile oluşmaktadır. Bu sıvılar su/yağ veya yağ/su tipi emülsiyonlar olarak adlandırılmaktadırlar. Mezogözenekli silikat sentezinde silikat suda çözünmekte aktif madde de sudaki veya yağ fazındaki çözünürlüğüne bağlı olarak aynı fazda veya karşı fazında yer almaktadır [1, 7-9]. Katalizör uygulamalarında mikro küreler aktif madde için bir taşıyıcı görevi görmektedirler. Aktif madde uygulanan sentez koşuluna bağlı olarak mikro kürenin merkezinde veya kenarlarına yakın kısımlarında yer alabilmektedir [6, 10]. Aktif madde için pek çok seçenek söz konusudur. Aktif madde Majewski ve ark. tarafından [6] yapılan bir çalışmada olduğu gibi mikro kürenin merkezinde yer alan bir metal bileşiği veya Değirmenci ve ark. tarafından [10] yapılan bir çalışmada olduğu gibi mikro kürelerin gözenekleri içinde yer alan bir heteropoli asit de olabilir. Her durumda, mikro küre kullanımında temel amaç mikro küre içinde yer alan aktif madde için korunaklı bir ortam sağlamaktır [1, 10].

Yapılan literatür araştırması neticesinde mikro küre sentezinde kullanılan pek çok sentez prosedürünün olduğu görülmüştür [11-14]. Bu prosedürlerden birisinde “polimerizasyon-uyarılmış kolloid çökeltme” metodu Han ve ark. tarafından uygulanmıştır [11]. Belirtilen metoda göre demir hidroksit bileşeni kolloid başlatıcı olarak, üre ve formaldehit polimer sentezinde monomer olarak kullanılmıştır. Uygulanan metod sentezlenen polimer üzerine demir hidroksitin çöktürülmesine dayanmaktadır. Prosedür genel olarak incelendiğinde sentez sırasında pek çok ısıtma ve soğutma basamağının yer aldığı görülmüştür [11]. Bazı prosedürlerde, $FeCl_3$ ve $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ile Fe_3O_4 prekürsörleri bir arada kullanılarak Fe_2O_3 bileşenini elde etmek amacıyla sentez çözeltisinin atmosferik ortamda veya otoklav içinde ısıtılması sonrasında elde edilen katının kalsinasyonu gerekmektedir [12-14]. Bazı prosedürlerde ise düzenli mikro küre oluşumunun sağlanması amacıyla yüzey aktif madde kullanılmıştır [15, 16]. Prosedürler genel olarak incelendiğinde ısıtma, kalsinasyon, yüzey aktif madde kullanımının ayrı ayrı veya bir arada kullanıldığı görülmektedir. Bu şekliyle uygulanan prosedürler çok fazla aşamaya sahiptir ve uygulanmaları hem maliyeti arttırmakta hem de işlemlerin fazlalığı deneysel hatalara zemin hazırlamaktadır. Sunulan çalışma yukarıda sözü edilen dezavantajları ortadan kaldıracak, uygulanması pratik olan bir sentez prosedürünün geliştirilmesi ile ilgilidir. Prosedürde aktif madde olarak Fe_2O_3 doğrudan kullanılması ve sentez sırasında çözeltiye metal prekürsör eklenmesi ile ısıtma ve kalsinasyon basamakları elimine edilmiştir. Uygulanan prosedür sonucunda yüzey aktif madde kullanımına gerek kalmadan düzenli mikro küre oluşumu sağlanmıştır. Yüzey aktif madde mikro

küre içinde sentez sonrası bir kirlilik kaynağı oluşturmakta ve kalsinasyon işlemi ile dahi giderilmeyebilmektedir. Geliştirilen prosedür kontaminasyonu gidermesi ve kalsinasyon işlemi elimine etmesi bakımlarından büyük önem taşımaktadır. Sentezlenen mikro kürelerin yapıları ve fiziksel özellikleri Brunauer-Joyner-Halanda (BET), Barret-Joyner-Halanda (BJH) metodları, X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizleri ile belirlenmiştir. Mikro küre içindeki demir miktarı ICP analizleri ile bulunmuş yapıdaki demirin dağılımı ise “EDX-Mapping” analizi ile saptanmıştır. Sentezlenen mikro kürelerin katalizör olarak kullanımı sıvı fazda oda sıcaklığında gerçekleştirilen H_2O_2 dekompozisyon reaksiyonu ile incelenmiştir.

2. YÖNTEM (EXPERIMENTAL)

2.1 Deneylede Kullanılan Kimyasallar (Chemicals Used in Experiments)

Silika kaynağı olarak kullanılan tetra etil orto silikat (TEOS) Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. TEOS'un ardışık hidrolizi ve kondenzasyonunda katalizör olarak kullanılan ağırlıkça %25'lik NH_3 çözeltisi Merck firmasından alınmıştır. Emülsiyon hazırlamada yağ fazı olarak kullanılan 2-propanol JT Baker firmasından, aktif madde olarak mikro kürenin içinde yer alacak Fe_2O_3 ise Pancreac firmasından temin edilmiştir. Mikro kürelerin katalitik aktivitelerinin incelendiği reaksiyon deneylerinde Merck firmasından temin edilen hacimce (v/v) %35'lik H_2O_2 çözeltisi kullanılmıştır. Titrasyonda kullanılan H_2SO_4 ve $KMnO_4$ alımları sırasıyla Honeywell ve Merck firmalarından gerçekleştirilmiştir.

2.2 Mikroenkapsülasyon İşlemi (Microencapsulation)

Fe_2O_3 içeren mikro küreler modifiye edilmiş bir sol-jel yöntemi uyarınca sentezlenmiştir. İlk olarak önceden belirlenen oranlarda Fe_2O_3 , 20 ml de-iyonize suda ultrasonifikasyon işlemi ile homojen olarak dağıtılmıştır. 30 dakikalık işlem sonunda homojen çözelti 48 ml 2-propanol ve 60 ml sulu amonyaktan (v/v %25) oluşan bir karışıma eklenmiş, hemen sonrasında çözeltiye 5 ml TEOS eklenmiştir. Elde edilen sonuç çözelti oda sıcaklığında 6 saat süresince karıştırılmıştır. Elde edilen ürün de iyonize su ile 3 kez yıkanmış, ilk olarak oda sıcaklığında 24 saat sonrasında liyofilizatörde 24 saat kurutularak gözenekli yapı elde edilmiştir. Kurutma işleminde, sentez sonucu elde edilen gözenekli yapının korunması amacıyla ısıl uygulamadan özellikle kaçınılmıştır. Mikro kürelerde yer alan aktif madde Fe_2O_3 miktarları 0,25, 0,5 ve 0,75g olarak belirlenmiştir. Sonuçların rahatlıkla takip edilebilmesi amacıyla katalizörler yükleme oranlarındaki artışa paralel olarak C1, C2 ve C3 olarak isimlendirilmiştir.

2.3 Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

Mikro kürelerin XRD kırınım desenleri Panalytical Empyran HT-XRD cihazında, CuK_α radyasyonu kullanılarak 0,066 adım aralığı ve 0°<2θ<80° aralığında gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımları BET yöntemi ile belirlenmiştir. Katalizörlerin SEM görüntüleri ve yapıdaki demire (Fe) ait Mapping analizleri Zeiss Supra V40 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerdeki Fe miktarı Perkin Elmer DRCII model ICP cihazı ile belirlenmiştir.

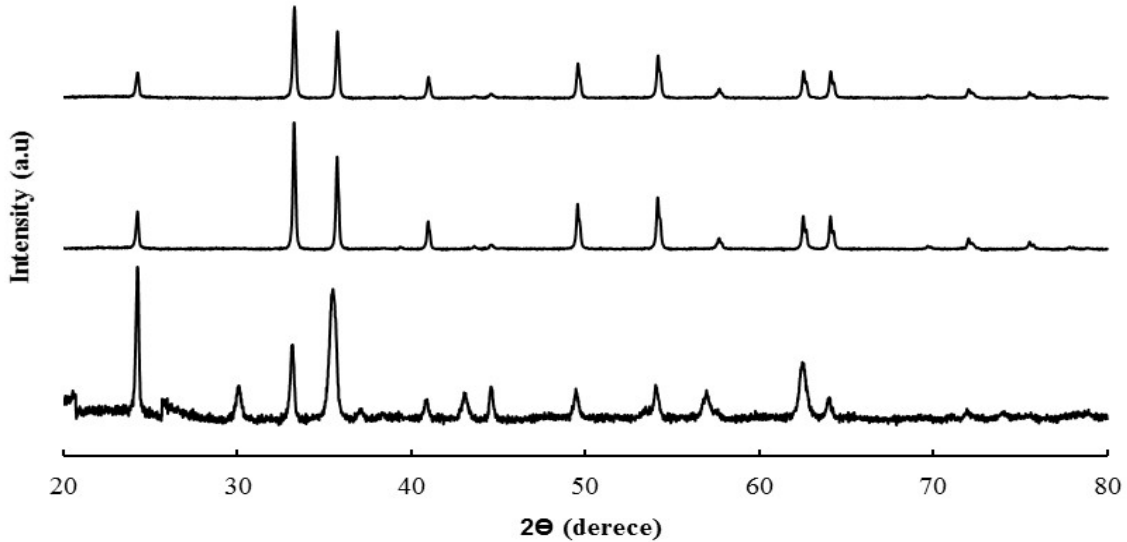
2.4 Katalitik Aktivitenin Belirlenmesi (Catalytic Activity Measurement)

Katalizörlerin katalitik aktiviteleri model olarak seçilen H₂O₂ dekompozisyon reaksiyonu ile belirlenmiştir. Deneylerde 0,5g katalizör kullanılmış, H₂O₂'nin oda sıcaklığında kararlı olduğunu göstermek amacıyla aynı koşullarda katalizör kullanılmadan da deneyler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar bir cam reaktör içerisinde 10 ml 0,036M H₂O₂ çözeltisi ile 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon en fazla 240 dakika süresince devam ettirilmiş ve farklı zaman aralıklarında aynı deneysel koşullarda reaksiyon

deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her reaksiyonun sonunda 10 ml çözelti içinden 2,5 ml alınarak 0,01 KMnO₄ çözeltisi ile literatürde uygulanan prosedür uyarınca [17] titre edilmiştir. 240 dakika süresince devam ettirilen reaksiyon deneyi 4 kez tekrar edilerek sonuçların tekrarlanabilir olduğu gösterilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Katalizörlere ait XRD kırınım desenleri Şekil 1'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde 24.3°, 33.3°, 35.8°, 41°, 49.6°, 54.2°, 57.8°, 62.5°, 64.1°, 72.4°, 75.8° değerlerinde belirlenen 12 adet difraksiyon piki belirlenmiştir. Söz konusu pik değerleri sırasıyla (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214), (300), (208), (1010), (220) düzlemlerine karşılık gelmekte ve α-Fe₂O₃'ün saf, hegzagonal fazda kristal yapısını tanımlamaktadır [12, 13]. Mikro küre yapısındaki Fe artışına bağlı olarak γ-Fe₂O₃ fazına ait 3 adet difraksiyon piki, 30.1°, 43.1° ve 44.7° değerlerinde belirlenmiştir (Şekil 1c'de kutu içinde gösterilen pik değerleri) [18-20]. Katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. BET yüzey alanlarında ve gözenek hacimlerinde yapıdaki Fe₂O₃ miktarının artmasına bağlı olarak azalma görülmüştür. Bu sonuçtan aktif maddenin

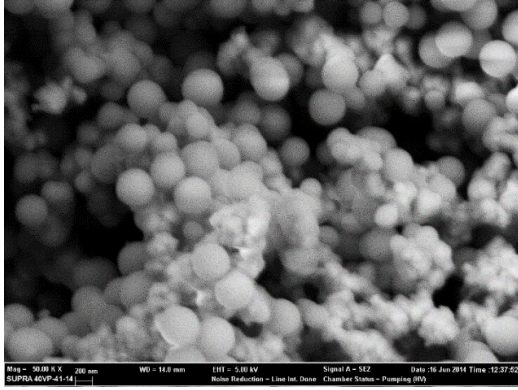


Şekil 1. a) C1 b) C2 ve c) C3 katalizörlerine ait XRD kırınım desenleri (XRD patterns of a) C1 b) C2 and c) C3 catalysts)

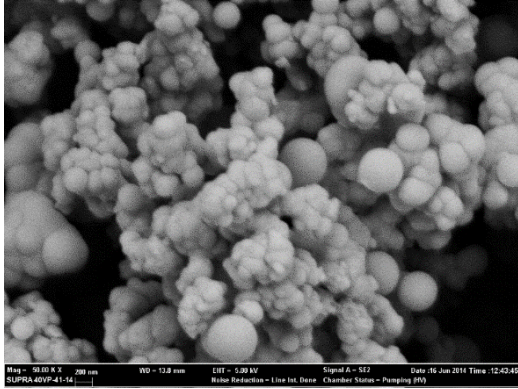
Tablo 1. Katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri (Textural and structural properties of the catalysts)

Katalizör	BET yüzeyalanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Gözenek çapı (Å)
C1	206,6	0,12	40,96
C2	197,1	0,12	40,26
C3	138.1	0,09	36,43

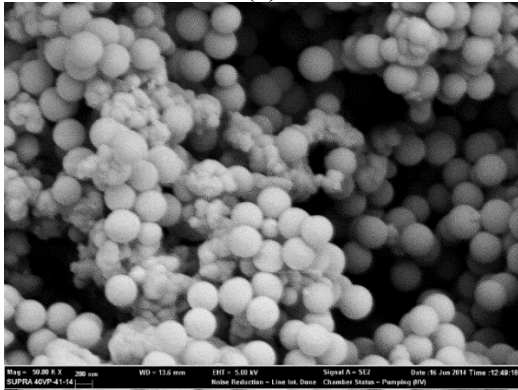
mikro küre içinde yer aldığı yorumu yapılabilir. Gözenek çapları 35-50 Å arasında değişmekte ve mikro kürelerin mezogözenekli olduğunu göstermektedir. Katalizörlere ait SEM görüntüleri incelendiğinde sentez sırasında yüzey aktif madde kullanılmamasına rağmen mikro küre oluşumu net olarak görülmüştür (Şekil 2). Katalitik aktivitenin sürekli olması için aktif maddenin mikro küre içinde homojen dağılması gerekmektedir. Aktif madde dağılımının belirlenmesi amacıyla yapılan Mapping analizleri yapıdaki Fe'nin mikro küre içinde homojen dağılım gösterdiğini net bir şekilde ortaya koymuştur (Şekil 3). Elde edilen homojen dağılım aynı zamanda sentez prosedürünün etkinliğini de göstermektedir.



(a)



(b)



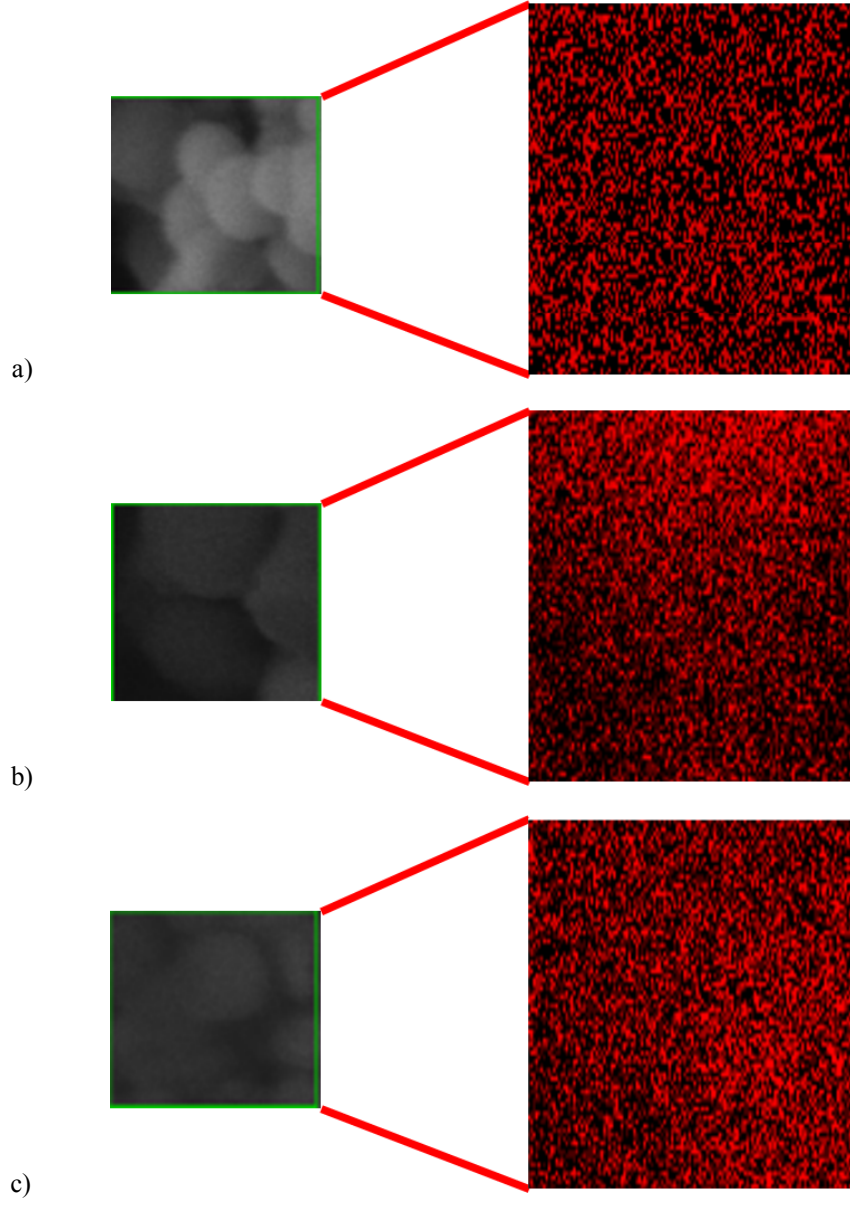
(c)

Şekil 2. a) C1 b) C2 ve c) C3 katalizörlerine ait SEM görüntüleri (SEM images of a) C1 b) C2 and c) C3 catalysts)

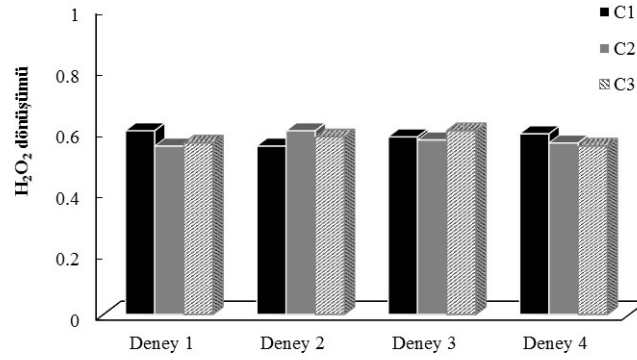
Katalizörün yapısında yer alan Fe miktarları ICP analizi ile belirlenmiştir. Sonuçlar C1, C2 ve C3

katalizörler için sırasıyla % 11,8, 21,1 ve 28,7 oranlarında Fe olduğunu göstermiştir. Deneysel olarak belirlenen yükleme oranları, teorik olarak sentez sırasında C1, C2 ve C3 katalizörleri için tayin edilen oranlar ile karşılaştırıldığında sentez sırasında kayıp miktarlarının C1, C2 ve C3 katalizörleri için sırasıyla % 0,01, 4,53 ve 1,5 olduğu görülmüştür. Sonuçlar, uygulanan sentez prosedürü sonucunda, sentez sırasında aktif madde kaybının ihmal edilebilir düzeyde olduğunu göstermiştir. Katalitik aktivitenin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen H_2O_2 dekompozisyon reaksiyonlarında 0,5g katalizör kullanılmış ve reaksiyonlar atmosferik ortamda, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon deneyleri öncesinde katalizör kullanılmadan yapılan denemelerde H_2O_2 'nin, en yüksek reaksiyon süresi olan 240 dakikanın sonunda yapıda bozulmadan kaldığı görülmüştür. 240 dakika süresince gerçekleştirilen deneyler 4 defa tekrar edilerek dönüşüm değerleri karşılaştırılmış ve sonuçların tekrarlanabilirliği incelenmiştir. Şekil 4'de 240 dakikanın sonunda H_2O_2 dönüşümünün, en yüksek değer olan %60 dönüşüme ulaştığı görülmüştür. Aynı koşullarda gerçekleştirilen deneyler, sonuçların tekrarlanabilir olduğunu ve deneysel hatanın ihmal edilebilir düzeyde olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 4). C1, C2 ve C3 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyon deneylerinde H_2O_2 dönüşümünün zamanla değişimi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde C1 katalizörü ile en yüksek dönüşüm değerine 80 dakika sonunda ulaşıldığı, buna karşılık C2 ve C3 katalizörleri varlığında en yüksek dönüşüm değerinin 10 dakika civarında elde edildiği görülmüştür. Sonuçlar en yüksek dönüşüm değerine, eklenen aktif madde miktarına bağlı olarak daha kısa sürede ulaşılabildiğini göstermiştir. Bir başka deyişle dönüşüm değeri katalizör yapısındaki aktif madde miktarına bağlı olarak artış göstermektedir. Sonuçlar aynı zamanda reaktanın, reaksiyon sırasında mikro küre içine difüzlenebildiğini ortaya koymuştur. Mapping analizlerinde elde edilen sonuçlar ile bir arada değerlendirildiğinde reaksiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar öngörülebilmektedir. Mikro küre yapısına eklenebilen aktif madde miktarı diğer prosedürlere kıyasla oldukça düşüktür. Bununla birlikte sonuçlar düşük aktif madde miktarı ile yüksek dönüşümün elde edilebildiğini ortaya koymuştur. Elde edilen yüksek dönüşüm değerleri, sentezlenen katalizörlerin asit katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlar için uygun adaylar olduğunu göstermiştir.

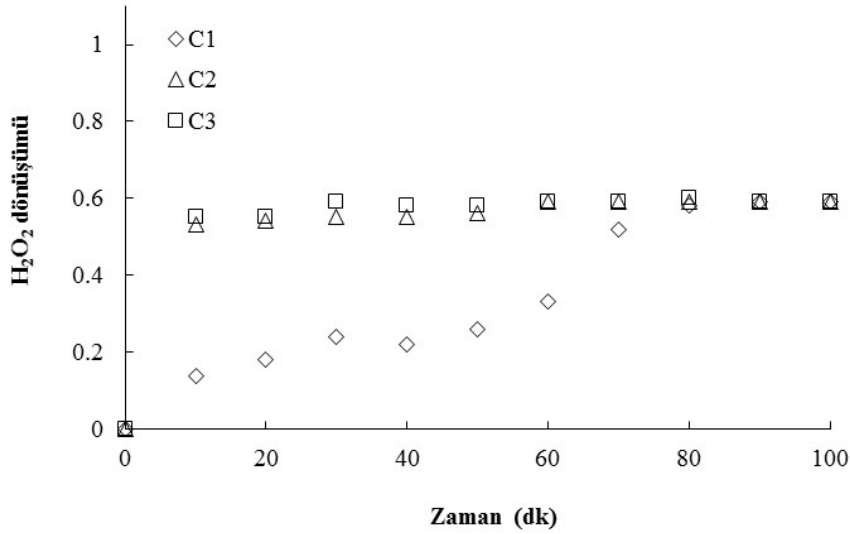
Sunulan çalışmada uygulanan sentez prosedürü uygulanması kolay basamaklardan oluşmaktadır. Sentez prosedüründe, uygun aktif madde seçimine bağlı olarak çözelti için bir ön ısıtma işleminin olmaması, yüzey aktif madde kullanımına ve kalsinasyon işlemlerine gerek duyulmaması önemli avantajlardır. Sözü edilen avantajlar, prosedürün ekonomik ve endüstriyel açıdan uygulanabilir olmasını sağlamaktadır.



Şekil 3. a) C1 b) C2 ve c) C3 katalizörlerine ait Fe Mapping analizleri (Fe MAPPING analyses of a) C1 b) C2 and c) C3 catalysts)



Şekil 4. Tekrarlı deneyler sonunda elde edilen H_2O_2 dönüşüm değerleri (Reaksiyon süresi: 240 dakika; Katalizör miktarı: 0,5g) (Hydrogen peroxide conversions obtained in repeated runs (Reaction time: 240 min.; Catalyst loading: 0.5g))



Şekil 5. C1, C2 ve C3 katalizörleri varlığında elde edilen H_2O_2 dönüşüm değerlerinin zamanla değişimi (Katalizör miktarı: 0,5g) Effect of time on Hydrogen peroxide conversions obtained in the presence of C1, C2 and C3 catalysts (Catalyst loading: 0.5g)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Fe_2O_3 içeren silika mikro kürelerin sentezi amacıyla pratik bir prosedür geliştirilmiş ve başarıyla uygulanmıştır. Sentez prosedüründe, çözelti için bir ön ısıtma işlemine gerek olmaması, yüzey aktif madde kullanımı ve kalsinasyon basamaklarının elimine edilmeleri prosedürün hem ekonomik olmasını sağlamakta hem de uygulamadaki hata payını en aza indirmektedir. Sentez sonrası katalizörlere uygulanan karakterizasyon analizleri sonucunda mikro küre oluşumu net bir şekilde görülmüş ve Mapping analizleriyle aktif maddenin küre içerisinde homojen dağılıma sahip olduğu ortaya konulmuştur. Katalitik aktivitenin H_2O_2 dekompozisyon reaksiyonu ile incelendiği çalışmada sonuçlar, reaktanın küre içine difüzelebildiğini ve katalizör yapısında artan aktif madde miktarına göre dönüşüm değerinde de artış olduğunu göstermiştir. Elde edilen yüksek katalitik aktivite katalizörün asit katalizli reaksiyonlar için önemli bir alternatif olduğunu ortaya koymuştur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Ciriminna, R., Sciortino, M., Alonzo, G., de Schrijver, A., ve Pagliaro, M., "From molecules to systems: sol-gel microencapsulation in silica-based materials", **Chem. Rev.**, 111, 765-789, 2011.
2. Yang, D., Wei, K., Liu, Q., Yang, Y., Guo, X., Rong, H., Cheng, M.L., ve Wang, G., "Folic acid-functionalized magnetic $ZnFe_2O_4$ hollow microsphere core/mesoporous silica shell composite particles: Synthesis and application in drug release", **Material Science and Engineering C**, 33, 2879-2884, 2013.
3. Zhang, C., Hou, T., Chen, J., ve Wen, L., "Preparation of mesoporous silica microspheres with multi-hollow cores and their application in sustained drug release", **Particology**, 8, 447-452, 2010.
4. Chen, X., "Core/shell structured silica spheres with controllable thickness of mesoporous shell and its adsorption, drug storage and release properties", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 428, 79-85, 2013.
5. Liu, H., Ji, S., Yang, H., Zhang, H., ve Tang, M., "Ultrasonic-assisted ultra-rapid synthesis of monodisperse *meso*- $SiO_2@Fe_3O_4$ microspheres with enhanced mesoporous structure", **Ultrasonics Sonochemistry**, Cilt 21, No 2, 505-512, 2014.
6. Majewski A.J., Wood, J., ve Bujalski, W., "Nickel-silica core@shell catalyst for methane reforming", **International Journal of Hydrogen Energy**, Cilt 38, No 34, 14531-14541, 2013.
7. Pal, R., ve Kundu, D., "Sol-gel synthesis of porous and dense silica microspheres", **Journal of Non-Crystalline Solids**, 355, 76-78, 2009.
8. Bean, K., Black, C.F., Govan, N., Reynolds, P., ve Sambrook, M.R., "Preparation of aqueous core/silica shell microcapsules", **Journal of Colloid and Interface Science**, 366, 16-22, 2012.
9. Mohamed, F., ve Van Der Walle C.F., "Engineering biodegradable polyester particles with specific drug targeting and drug release properties", **J. Pharm. Sci.**, Cilt 97, No 1, 71-87, 2008.

10. Degirmenci, L., ve Orbey, N., "Microencapsulation of Silicotungstic Acid To Retain Catalytic Activity", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 52, 16714-16718, 2013.
11. Han, L., Shan, Z., Chen, D., Yu, X., Yang, P., Tu, B., ve Zhao, D., "Mesoporous Fe_2O_3 microspheres: Rapid and effective enrichment of phosphopeptides for MALDI-TOF MS analysis", **Journal of Colloid and Interface Science**, 318, 315-321, 2008.
12. Zhu, D., Zhang, J., Song, J., Wang, H., ve Yu, Z., "Efficient one-pot synthesis of hierarchical flower-like $\alpha-Fe_2O_3$ hollow spheres with excellent adsorption performance for water treatment", **Applied Surface Science**, 284, 855-861, 2013.
13. Zhang, J., Sun, Y., Yao, Y., Huang, T., ve Yu, A., "Lysine-assisted hydrothermal synthesis of hierarchically porous Fe_2O_3 microspheres as anode materials for lithium-ion batteries", **Journal of Power Sources**, 222, 59-65, 2013.
14. Qu, L., Fang, S., Yang, L., ve Hirano, S., " Li_2FeSiO_4/C cathode material synthesized by template-assisted sol-gel process with Fe_2O_3 microsphere", **Journal of Power Sources**, 217, 243-247, 2012.
15. Yang, I., You, K.E., Kim, C., ve Oh, S.G., "Surfactant-assisted preparation of core-shell-type $TiO_2-Fe_2O_3$ composites and their photocatalytic activities under room light irradiation", **Applied Surface Science**, 316, 187-193, 2014.
16. Liu, X., Wang, H., Su, C., Zhang, P., ve Bai, J., "Controlled fabrication and characterization of microspherical $FeCO_3$ and $\alpha-Fe_2O_3$ ", **Journal of Colloid and Interface Science**, 351, 427-432, 2010.
17. Gupta, K.C., ve Abdulkadir, H.K., "Synthesis and Catalytic Activity of Polymer Supported Schiff Base Complexes of Copper(II) and Iron(III) Ions in Comparison to Unsupported Complexes", **Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry**, 45, 53-64, 2008.
18. Sahoo, S.K., Agarwal, K., Singh, A.K., Polke, B.G., ve Raha, K.C., "Characterization of γ - and $\alpha-Fe_2O_3$ nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route and rheological behaviour of $\alpha-Fe_2O_3$ ", **International Journal of Engineering Science and Technology**, Cilt 2, No 8, 118-126, 2010.
19. Layek, S., Pandey, A., Pandey, A., ve Verma, H.C., "Synthesis of $\gamma-Fe_2O_3$ nanoparticles with crystallographic and magnetic texture", **International Journal of Engineering Science and Technology**, Cilt 2, No 8, 33-39, 2010.
20. Kazeminezhad, I., ve Mosivand, S., "Phase Transition of Electrooxidized Fe_3O_4 to γ and $\alpha-Fe_2O_3$ Nanoparticles Using Sintering Treatment", **Acta Physica Polonica A**, 125, 1210-1214, 2014.