

**TAŞIT EMİSYONLARININ AZALTILMASINDA
ZnO NANOTEL DİZİMLERİNİN KATALİZÖR
AKTİF METAL TAŞIYICISI OLARAK
KULLANILMASI**

**2016
DOKTORA TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ**

Mehmet ŞEN

**TAŞIT EMİSYONLARININ AZALTIKMASINDA ZnO NANOTEL
DİZİNLERİNİN KATALİZÖR AKTİF METAL TAŞIYICISI OLARAK
KULLANILMASI**

Mehmet ŞEN

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

Makine Mühendisliği Anabilim Dalında

Doktora Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

KARABÜK

Mayıs 2016

Mehmet ŞEN tarafından hazırlanan “TAŞIT EMİSYONLARININ AZALTILMASINDA ZnO NANOTEL DİZİNLERİNİN KATALİZÖR AKTİF METAL TAŞIYICISI OLARAK KULLANILMASI” başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarız.

Prof. Dr. Mustafa Bahattin ÇELİK
Tez Danışmanı, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Yrd.Doç.Dr. Alaattin Osman EMİROĞLU
Tez Danışmanı, Abant İzzet Baysal Üniversitesi



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Makine Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir. 27/ 05/ 2016

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

Başkan : Prof.Dr. İsmet ÇELİKTEN (GÜ)
Üye : Prof.Dr. Mustafa Bahattin ÇELİK (KBÜ)
Üye : Doç.Dr. Abdurrazzak AKTAŞ (KBÜ)
Üye : Doç.Dr. Bülent ÖZDALYAN (KBÜ)
Üye : Yrd.Doç.Dr. Ahmet KESKİN (AİBÜ)

İmzası



...../...../2016

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu Tez ile, Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü





“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Mehmet ŞEN

ÖZET

Doktora Tezi

TAŞIT EMİSYONLARININ AZALTILMASINDA ZnO NANOTEL DİZİNLERİNİN KATALİZÖR AKTİF METAL TAŞIYICISI OLARAK KULLANILMASI

Mehmet ŞEN

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanları:

Prof. Dr. Mustafa Bahattin ÇELİK

Yrd. Doç. Dr. Alaattin Osman EMİROĞLU

Mayıs 2016, 129 sayfa

Bu çalışmada, katalitik konvertörlerde kullanılan geleneksel taşıyıcı malzemelerden farklı olarak, çinko oksit nanotel dizinleri katalizör taşıyıcı malzemesi olarak seçilmiştir. Çünkü ZnO nanotel dizinleri, geleneksel katalitik konvertörlerde kullanılan gözenekli yapılara kıyasla çok daha açık bir yüzey morfolojisine sahiptirler. Böylece, egzoz emisyon gazları nanotel üzerine kaplanmış olan aktif metallerde daha rahat ulaşmakta ve katalizör aktivitesi artmaktadır. Ayrıca, kordiyerit tabaka üzerindeki nanotel kaplama kalınlığı, alümina kaplama kalınlığına kıyasla çok daha ince olması, daha az basınç düşmesine neden olduğundan motor gücündeki kayıp azalmaktadır.

Bu amaçla, öncelikle üzerine herhangi bir kaplama yapılmamış çıplak kordiyerit üzerinde hidrotermal yöntemle ZnO nanotel kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, katalitik olarak aktif olan paladyum ve rodyum tek başlarına ve birlikte nanotel üzerine sulu emdirme yöntemiyle emdirilerek Pd/ZnO, Rh/ZnO ve Pd-Rh/ZnO katalizörleri hazırlanmıştır. Numuneler üzerinde, nanotel kaplama ve aktif metal emdirme işlemlerinden sonra SEM, SEM-EDS, TEM ve XRD analizleri yapılarak, işlemlerin başarılı bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Hazırlanan katalizör numuneleri quartz tüp içerisine yerleştirildikten sonra, benzinli motorların egzoz emisyonlarını simule eden gaz karışımı, sıcaklık kontrolü sağlanan tüp fırın içerisine gönderilerek katalizörlerin CO ve C₃H₈ oksidasyonu ile NO indirgeme performansları değişik sıcaklık ve karışım oranlarında test edilmiştir. Oksidasyon tepkimelerinde paladyum içeren katalizörlerin, indirgenme tepkimelerinde ise rodyum içeren katalizörlerin daha aktif olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, ZnO nanotel dizinlerinin geleneksel aktif metal taşıyıcı malzemelere alternatif olabilme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Anahtar Sözcükler : Egzoz emisyonları, katalizör, ZnO, nanotel, paladyum, rodyum, CO, NO, C₃H₈, oksidasyon, indirgeme.

Bilim Kodu : 914.1.038

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE USE OF ZnO NANOWIRE ARRAYS AS AN ACTIVE METAL CARRIER OF CATALYST IN THE REDUCING OF VEHICLE EMISSIONS

Mehmet ŞEN

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Thesis Advisors:

Prof. Dr. Mustafa Bahattin ÇELİK

Assist. Prof. Dr. Alaattin Osman EMİROĞLU

May 2016, 129 pages

In this study, the zinc oxide nanowire arrays have been chosen as the catalyst carrying material, which is different from the traditional carrying materials, which is used in catalytic convertors. Because, ZnO nanowire arrays have much open surface morphology when compared with the porous structures used in traditional catalyst convertors. By doing so, exhaust emission gases reach the active metals that are coated on nanowire more easily, and the catalyst activity increases. In addition, since the nanowire coating thickness on the cordierite layer much thinner than the alumina coating thickness, it causes much lower pressure decrease, and thus the losses in the engine power decreases also.

For this purpose, firstly, ZnO nanowire coating process was applied with hydrothermal method on bared cordierite, which does not have any coating. Then, palladium and rhodium, which are active in catalytic process, are impregnated on the nanowires alone and together by using wetness impregnation method, and the Pd/ZnO, Rh/ZnO and Pd-Rh/ZnO catalysts were prepared. After the nanowire coating and active metal impregnation processes on the samples, the SEM, SEM-EDS, TEM and XRD analyses were made, and it has been determined that all of the processes were occurred successfully.

After the prepared catalyst samples were placed in quartz tube, the gas mixture, which simulates the exhaust gasses of gasoline engines, was sent to the tubular furnace in which the temperatures were controlled, and the CO and C₃H₈ oxidation of the catalysts and the NO reduction performances were tested in different temperature and mixture ratios. It has been determined that the catalysts which included palladium is more active in oxidation reactions; and the catalysts which included rhodium is more active in reduction reactions. The results obtained have showed that the ZnO nanowire arrays have the potential of being the alternative to traditional active metal carrying materials.

Key Words : Exhaust emissions, catalyst, ZnO, nanowire, palladium, rhodium, CO, NO, C₃H₈, oxidation, reduction.

Science Code : 914.1.038

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım boyunca s¼rekli desteğini g¼rd¼ę¼m danıŐman hocalarım Prof. Dr. Mustafa Bahattin ÇELİK ve Yrd. Doç. Dr. Alaattin Osman EMİROğLU'na t¼m yardım ve iyi niyetleri için teŐekk¼rlerimi sunarım. Ayrıca tez çalıŐmam esnasında maddi ve manevi desteklerini g¼rd¼ę¼m t¼m aileme Ő¼kranlarımı sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	7
LİTERATÜR TARAMASI.....	7
BÖLÜM 3	13
İÇTEN YANMALI MOTOR EGZOZ EMİSYONLARI.....	13
3.1. HC EMİSYONLARI.....	16
3.2. CO EMİSYONLARI.....	18
3.3. NO _x EMİSYONLARI	19
3.4. PM EMİSYONLARI.....	20
3.5. SO _x EMİSYONLARI	21
3.6. CO ₂ EMİSYONLARI.....	22
3.7. EGZOZ EMİSYON STANDARTLARI	23
3.8. EMİSYON KONTROL YÖNTEMLERİ.....	25
3.8.1. Kaynak Öncesinde Alınan Önlemler	25
3.8.2. Kaynağında Alınan Önlemler	26
3.8.3. Kaynağından Sonra Alınan Önlemler.....	27

	<u>Sayfa</u>
3.9. KATALİTİK KONVERTÖRLER	27
3.9.1. Altlık Malzeme	30
3.9.1.1. Küresel Tanecikli Sistem	30
3.9.1.2. Seramik Petek Altlık	31
3.9.1.3. Metal Petek Altlık	32
3.9.2. Taşıyıcı Ara Tabaka.....	34
3.9.2.1. Al ₂ O ₃	34
3.9.2.2. SiO ₂	36
3.9.2.3. TiO ₂	37
3.9.2.4. Zeolit	37
3.9.2.5. CeO ₂	38
3.9.3. Aktif Metal Tabaka.....	38
3.9.4. Katalitik Konvertör Çeşitleri	39
3.9.4.1. Oksidasyon Katalitik Konvertörleri.....	40
3.9.4.2. Çift Yataklı Üç Yollu Katalitik Konvertör	40
3.9.4.3. Tek Yataklı Üç Yollu Katalitik Konvertörler	41
 BÖLÜM 4	 46
ZnO NANO YAPILAR	46
4.1. ZnO NANO YAPILARIN SENTEZLENMESİ	46
4.1.1. Çökeltme Yöntemi.....	47
4.1.2. Hidrotermal Yöntem.....	47
4.1.3. Solvotermal Yöntem.....	48
4.1.4. Sol-Jel Yöntemi	48
4.1.5. Elektrokimyasal Yöntem	49
4.1.6. Sonokimyasal Yöntem.....	49
4.1.7. Lazer Ablasyonu Yöntemi.....	49
4.1.8. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi.....	50
4.1.9. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi	50
4.2. ZnO NANO YAPILARIN KULLANIM ALANLARI.....	50
4.2.1. Güneş Hücreleri	51
4.2.2. Piezoelektrik	51
4.2.3. Işık Yayan Diyot (LED)	51

	<u>Sayfa</u>
4.2.4. Transistör Üretimi	52
4.2.5. Gaz Sensörü	52
4.2.6. Polimer Endüstrisi.....	52
4.2.7. İlaç Ve Kozmetik Sanayi	53
4.2.8. Tekstil Endüstrisi	53
4.2.9. Foto Katalizör	54
4.2.10. Diğer Uygulamalar	54
BÖLÜM 5	55
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	55
5.1. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI.....	55
5.1.1. Katalizör Hazırlama Aşamasında Kullanılan Malzemeler	55
5.1.2. Katalizör Hazırlama İşlemi.....	59
5.2. KATALİZÖR KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	62
5.3. KATALİZÖR AKTİVİTE TESTLERİ	63
5.3.1. Katalizör Aktivite Testlerinde Kullanılan Ekipmanlar.....	63
5.3.2. Katalizör Aktivite Testlerinin Yapılışı	65
BÖLÜM 6	68
SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	68
6.1. KARAKTERİZASYON SONUÇLARI.....	68
6.2. AKTİVASYON SONUÇLARI.....	85
6.2.1. Pd/ZnO Katalizörün Aktivasyon Sonuçları	89
6.2.2. Rh/ZnO Katalizörün Aktivasyon Sonuçları.....	93
6.2.3. Pd-Rh/ZnO Katalizörün Aktivasyon Sonuçları	98
6.2.4. Aktivasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması	103
BÖLÜM 7	112
GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	112
KAYNAKLAR	115
ÖZGEÇMİŞ	129

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Katalizör şematik resimleri.....	4
Şekil 1.2. Monolit kordiyerit kesitinin SEM görüntüleri.....	5
Şekil 3.1. İstanbul ilindeki emisyonların kirletici kaynaklara göre dağılımı.....	14
Şekil 3.2. Buji ile ateşlemeli bir motordan kaynaklanan emisyonların hava yakıt oranına göre değişimleri.....	15
Şekil 3.3. Reaktantların ürüne dönüşmesi için gerekli reaksiyon enerjileri.....	28
Şekil 3.4. Üç yollu katalitik konvertörün yapısı.....	30
Şekil 3.5. Seramik bilyeli sistem.....	31
Şekil 3.6. Seramik petek altlık sistemi.....	32
Şekil 3.7. Metal petek altlık sistemi.....	33
Şekil 3.8. Taşıyıcı ara tabaka sinterleşmesinin şematik gösterimi.....	35
Şekil 3.9. γ -Al ₂ O ₃ taşıyıcı ara tabakaya sahip katalizörün farklı çözünürlüklerdeki SEM görüntüsü.....	36
Şekil 3.10. Katalizör aktif metal sinterleşmesinin şematik gösterimi.....	39
Şekil 3.11. Oksidasyon katalizörünün şematik gösterimi.....	40
Şekil 3.12. Çift yataklı katlizörün şematik gösterimi.....	41
Şekil 3.13. Tek yataklı üç yollu katlizörün şematik gösterimi.....	42
Şekil 3.14. Hava fazlalık katsayısının katalitik konvertör verimine etkisi.....	43
Şekil 3.15. Kapalı devre lamda kontrol sisteminin şematik resmi.....	44
Şekil 3.16. Yeni ve kullanılmış katalitik konvertörlerin dönüşüm verimleri.....	44
Şekil 5.1. Kordiyerit numune örneği.....	55
Şekil 5.2. Analitik terazi.....	57
Şekil 5.3. Kamara tipi kül fırın.....	58
Şekil 5.4. Peristaltik pompa.....	58
Şekil 5.5. Termometreli manyetik karıştırıcılı ısıtıcı.....	59
Şekil 5.6. Yatay tüp fırın.....	63
Şekil 5.7. Egzoz emisyon analiz cihazı.....	64
Şekil 5.8. Kütle akış kontrol ediciler.....	65
Şekil 5.9. Katalizör aktivite test düzeneğinin şematik resmi.....	66
Şekil 6.1. Kaplamasız kordiyerit numunesi 10 µm ölçekli SEM görüntüsü.....	69

Şekil 6.2. Ticari katalizörün SEM görüntüsü.....	70
Şekil 6.3. ZnO kaplı kordiyerit numunesi 500 µm ölçekli SEM görüntüsü	70
Şekil 6.4. ZnO kaplı kordiyerit numunesi 10 µm ölçekli SEM görüntüsü	71
Şekil 6.5. ZnO kaplı kordiyerit numunesi 1 µm ölçekli SEM görüntüsü	72
Şekil 6.6. Hidrotermal yöntemle büyütülmüş ZnO nanotel dizinlerine ait farklı çözünürlüklerde elde edilmiş SEM görüntüleri	73
Şekil 6.7. 600 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş numunenin SEM görüntüsü.....	74
Şekil 6.8. 800 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş numunenin SEM görüntüsü.....	75
Şekil 6.9. 1000 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş numunenin SEM görüntüsü.....	75
Şekil 6.10. 1200 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş numunenin SEM görüntüsü.....	76
Şekil 6.11. Saf su ile hazırlanan Pd çözeltisine ait numunenin SEM görüntüsü	77
Şekil 6.12. HCl ile hazırlanan Pd çözeltisine ait numunenin SEM görüntüsü.....	78
Şekil 6.13. Damlatma yöntemi ile etil alkol-Pd çözeltisi emdirilen numunenin SEM görüntüsü.	78
Şekil 6.14. Daldırma yöntemi ile etil alkol-Pd çözeltisi emdirilen numunenin SEM görüntüsü	79
Şekil 6.15. Pd/ZnO TEM görüntüsü	80
Şekil 6.16. ZnO/Kordiyerit ve Pd/ZnO/Kordiyerit katalizörün XRD desenleri.	80
Şekil 6.17. Rodyum emdirilmiş numunenin SEM görüntüsü.	81
Şekil 6.18. ZnO/Kordiyerit ve Rh/ZnO/Kordiyerit katalizörün XRD desenleri.	82
Şekil 6.19. Rh/ZnO'nun TEM görüntüsü.....	82
Şekil 6.20. Paladyum ve rodyum emdirilmiş numunenin SEM görüntüsü.....	83
Şekil 6.21. ZnO/Kordiyerit ve Pd-Rh/ZnO/Kordiyerit katalizörün XRD desenleri. .	84
Şekil 6.22. Pd-Rh/ZnO'nun TEM görüntüsü	84
Şekil 6.23. Farklı Pd emdirme yöntemiyle hazırlanmış numunelerin C ₃ H ₈ dönüşüm verimleri	86
Şekil 6.24. Bekleme süresinin dönüşüm verimine etkisi	86
Şekil 6.25. ZnO nanotel ve ZnO nano tabaka HC dönüşüm verimleri	87
Şekil 6.26. Farklı yüzey hızları için HC dönüşüm verimleri.	88
Şekil 6.27. Farklı yüzey hızları için CO dönüşüm verimleri	88
Şekil 6.28. Pd/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre HC dönüşüm verimleri.....	89
Şekil 6.29. Pd/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre CO dönüşüm verimleri.....	90
Şekil 6.30. Pd/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre NO dönüşüm verimleri	91

Şekil 6.31. Pd/ZnO katalizörün fakir karışımdaki ($\lambda=1,05$) dönüşüm verimleri	91
Şekil 6.32. Pd/ZnO katalizörün stokiyometrik karışımdaki ($\lambda=1$) dönüşüm verimleri	92
Şekil 6.33. Pd/ZnO katalizörün zengin karışımdaki ($\lambda=0,95$) dönüşüm verimleri	93
Şekil 6.34. Rh/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre HC dönüşüm verimleri	94
Şekil 6.35. Rh/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre CO dönüşüm verimleri	95
Şekil 6.36. Rh/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre NO dönüşüm verimleri	95
Şekil 6.37. Rh/ZnO katalizörün fakir karışımdaki ($\lambda=1,05$) dönüşüm verimleri	96
Şekil 6.38. Rh/ZnO katalizörün stokiyometrik karışımdaki ($\lambda=1$) dönüşüm verimleri	97
Şekil 6.39. Rh/ZnO katalizörün zengin karışımdaki ($\lambda=0,95$) dönüşüm verimleri ...	97
Şekil 6.40. Pd-Rh/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre HC dönüşüm verimleri	99
Şekil 6.41. Pd-Rh/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre CO dönüşüm verimleri	99
Şekil 6.42. Pd-Rh/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre NO dönüşüm verimleri	100
Şekil 6.43. Pd-Rh/ZnO katalizörün fakir karışımdaki ($\lambda=1,05$) dönüşüm verimleri	101
Şekil 6.44. Pd-Rh/ZnO katalizörün stokiyometrik karışımdaki ($\lambda=1$) dönüşüm verimleri	101
Şekil 6.45. Pd-Rh/ZnO katalizörün zengin karışımdaki dönüşüm verimleri	102
Şekil 6.46. Katalizörlerin fakir karışımdaki ($\lambda=1,05$) HC dönüşüm verimleri	103
Şekil 6.47. Katalizörlerin stokiyometrik karışımdaki ($\lambda=1$) HC dönüşüm verimleri	104
Şekil 6.48. Katalizörlerin zengin karışımdaki ($\lambda=0,95$) HC dönüşüm verimleri	105
Şekil 6.49. Katalizörlerin fakir karışımdaki ($\lambda=1,05$) CO dönüşüm verimleri	106
Şekil 6.50. Katalizörlerin stokiyometrik karışımdaki ($\lambda=1$) CO dönüşüm verimleri	106
Şekil 6.51. Katalizörlerin zengin karışımdaki ($\lambda=0,95$) CO dönüşüm verimleri	107
Şekil 6.52. Katalizörlerin fakir karışımdaki ($\lambda=1,05$) NO dönüşüm verimleri	108
Şekil 6.53. Katalizörlerin stokiyometrik karışımdaki ($\lambda=1$) NO dönüşüm verimleri	108
Şekil 6.54. Katalizörlerin zengin karışımdaki ($\lambda=0,95$) NO dönüşüm verimleri	109
Şekil 6.55. Katalizörlerin 600 °C'deki HC dönüşüm verimleri	110
Şekil 6.56. Katalizörlerin 600 °C'deki CO dönüşüm verimleri	110

Şekil 6.57. Katalizörlerin 600 °C’deki NO dönüşüm verimleri 111



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1. Benzinli motorlarda işletme şartlarına göre egzoz miktarları.....	15
Çizelge 3.2. Ağır vasıtalar için getirilen EURO standartları	24
Çizelge 3.3. Binek türü dizel taşıtlar için EURO standartları (g/km)	24
Çizelge 3.4. Binek türü benzinli taşıtlar için EURO standartları (g/km).....	25
Çizelge 5.1. Katalizör üretiminde kullanılan kimyasallar.....	56
Çizelge 5.2. Analitik terazi özellikleri	56
Çizelge 5.3. Egzoz gazı analiz cihazı özellikleri.....	64
Çizelge 5.4. Test gazları ve akış kontrol edici özellikleri	65
Çizelge 6.1. Pd katalizörün karışım oranlarına göre T50 ve T90 sıcaklıkları.....	93
Çizelge 6.2. Rh katalizörün karışım oranlarına göre T50 ve T90 sıcaklıkları	98
Çizelge 6.3. Pd-Rh katalizörün karışım oranlarına göre T50 ve T90 sıcaklıkları....	103

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$: Hekza metilen tetramin
$(\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})$: Rodyum(III) nitrat, hidrat
Al_2O_3	: Alümina
Ar	: Argon
Ba	: Baryum
BaO	: Baryum oksit
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$: Poli etilenemin
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: Etanol
$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$: Mono etanolamin
C_3H_6	: Propen
C_3H_8	: Propan
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$: Tersiyer bütül alkol
Ce	: Seryum
CeO_2	: Seriya
CH_3OH	: Metanol
CH_4	: Metan
Co	: Kobalt
Co_3O_4	: Kobalt oksit
cpsi	: İnç karedeki kanal sayısı
H_2S	: Hidrojen sülfür
H_2SO_3	: Sülfaroz asit
H_2SO_4	: Sülfirik asit

HCl	: Hidro klorik asit
HNO ₃	: Nitrik asit
Hz	: Hertz
La	: Lantan
La ₂ O ₃	: Lantana
Mn	: Manganez
N ₂ O	: Diazot monoksit
N ₂ O ₃	: Diazot trioksit
NH ₃	: Amonyak
Ni	: Nikel
NO	: Azot oksit
NO ₂	: Azot dioksit
NO _x	: Azot oksitler
O ₃	: Ozon
Pd	: Paladyum
PdCl ₂	: Paladyum klorür
ppm	: Milyonda bir
Pt	: Platin
Rh	: Rodyum
SiO ₂	: Silika
SO ₂	: Kükürt dioksit
SO ₃	: Kükürt trioksit
T50	: %50 dönüşümün elde edildiği sıcaklık
T90	: %90 dönüşümün elde edildiği sıcaklık
TiO ₂	: Titanya
V ₂ O ₅	: Vanadyum pentoksit
Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·2H ₂ O	: Çinko asetat di hidrat
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	: Çinko nitrat hekza hidrat
ZnCl ₂	: Çinko klorür
ZnO	: Çinko oksit
Zr	: Zirkonyum
ZrO ₂	: Zirkonya
λ	: Lamda

KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzeme Kurumu)
CNG	: Compressed Natural Gas (Sıkıştırılmış Doğal Gaz)
COHb	: Karboksi Hemoglobini
EDS	: Energy Dispersive Spectroscopy (Enerji Dağılım Spektrometresi)
EGR	: Egzoz Gaz Resirkülasyonu
FET	: Field Effect Transistor (Alan Etkili Transistor)
GaN	: Galyum Nitratlı
LNG	: Liquefied Natural Gas (Sıvılaştırılmış Doğal Gaz)
LPG	: Liquefied Petroleum Gas (Sıvılaştırılmış Petrol Gazı)
MMT	: Metilsiklopentadiyel Manganez Trikarbonil
MTBE	: Metil Tersiyer Bütil Eter
NMHC	: Non-Methane Hydrocarbon (Metan Olmayan Hidrokarbon)
NMVOC	: Non-Methane Volatile Organic Compounds (Metan Dışı Uçucu Organik Bileşik)
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PM	: Partikül Madde
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TEM	: Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
THC	: Total Hydrocarbons (Toplam Hidrokarbon)
TWC	: Three Way Catalyst (Üç Yollu Katalitik Konvertör)
UV	: Ultra Viyole
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınım Yöntemi)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde hava kirliliği çevre için tehlikeli boyutlara ulaşmıştır. Motorlu taşıtlar bu hava kirliliğinin başlıca kaynaklarından biridir. Taşıtlardaki kirleticilerin en önemli kısmını ise motor içinde yanma sonucu oluşan egzoz gazları oluşturmaktadır. Benzinli motorların başlıca egzoz emisyonlarından karbonmonoksit (CO), yanmamış veya kısmen yanmış hidrokarbonlar (HC) ve azotoksitler (NO_x) insan sağlığını ve çevre kalitesini doğrudan veya dolaylı olarak tehdit etmektedir. Dolayısıyla bu kirleticilerin kontrolü kaçınılmaz bir hal almıştır. Gelişmiş ülkelerde motorlu taşıt emisyonlarına sınırlamalar getirilmiş ve bu bağlamda birçok emisyon standardı geliştirilmiştir. Gittikçe artan bu standartları karşılamak için, kirletici emisyonların kontrolü önem kazanmıştır [1].

Motor ve yanma teknolojisindeki gelişmelere rağmen, kirletici emisyonların, katalizör kullanılmadan tatmin edici bir şekilde uzaklaştırılması mümkün olmamaktadır [2]. Soy metal esaslı üç-yollu katalitik konvertörler (three-way-catalysts, TWC), günümüzde ticari olarak motorlu taşıt egzoz emisyonlarının kontrolünde yaygın olarak kullanılan katalitik teknolojiler arasındadır. HC, CO ve NO_x emisyonları, hava/yakıt oranının (H/Y) stokiyometrik orana yakın olduğu dar bir pencerede TWC kullanılarak, eşzamanlı olarak büyük oranda uzaklaştırılabilmektedirler [3]. Bu katalizör sisteminde üç temel yapı vardır. En altta katalizörün şeklini veren altlık malzeme (support, substrate), onun üzerinde katalizörün gözenekliliğini ve yüzey alanını arttırmak için kullanılan, taşıyıcı ara tabaka (carrier, wash-coat), en üstte ise, nano parçacık yapılı, çok ince aktif metal bulunmaktadır. Ticari uygulamalarda sadece yüksek aktiviteye ve ısıl bozulmaya karşı yüksek dirence sahip olan soy metaller kullanılır. Platin (Pt) ve paladyum (Pd) daha çok HC ve CO'nun oksidasyon reaksiyonlarında aktifken, rodyum (Rh) ise NO_x 'in indirgenme reaksiyonlarında daha aktiftir.

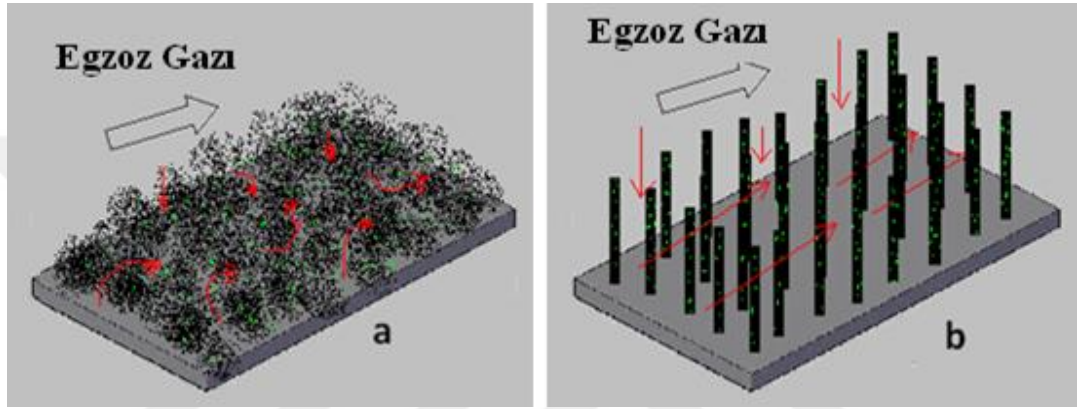
Yüksek egzoz debilerinde bile çok az basınç düşmesine neden olduğu için monolit yapıda petekli katalizör altlıkları sıklıkla kullanılmaktadır. Monolit temelli katalizörler, daha fazla açık ön cephe alanına ve düzgün paralel kanallara sahip olduğundan pellet tipi katalizörlere kıyasla daha az akış direncine sahiptirler [4,5]. Bu durum, mobil uygulamalarda güç kaybının azalmasına neden olmaktadır. Kordiyerit, ($2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$), ısıl genleşme katsayısı çok düşük olması, erime noktasının $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde olması, ayrıca yüksek ısıl ve kimyasal dayanıklılık göstermesi sebebiyle, sıcak egzoz ortamı için ideal malzemelerden biridir. Bu nedenlerle, kordiyerit, günümüzde motorlu taşıtların katalitik konvertör uygulamalarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [4].

Endüstriyel katalitik süreçlerde, birim zamanda ürüne dönüşen gaz molekül sayısı, tepkimeye giren moleküllerin ulaşabildikleri katalitik aktif nokta sayısı ile yakından ilişkilidir. Bu sebeple, katalitik maddelerin dağıldığı aktif noktaların sayısının mümkün oldukça artırılması gerekmektedir. Tepkimeye giren moleküllerin kimyasal adsorpsiyonuna ve reaksiyonuna imkân veren bu aktif bölgelerin yüzey alanını artırmak için, aktif metallerin dağıtılacağı, yüksek yüzey alanlı taşıyıcılar kullanılır. Katalitik olarak aktif maddeler, alümina (Al_2O_3), silika (SiO_2), titanya (TiO_2), lantana (La_2O_3), zirkonya (ZrO_2), seriya (CeO_2) gibi metal oksit yapısındaki mezo gözenekli taşıyıcılar, zeolit malzemeler veya metal-organik kafesler üzerine dağıtılabilir. Katalizör taşıyıcı malzemeler, genellikle tek başlarına sözü geçen reaksiyonlarda katalitik olarak doğrudan aktif özellik göstermezler. Fakat taşıyıcı malzemeler, katalizör aktivitesinin ve seçiciliğinin belirlenmesinde ve katalizör kararlılığının ve dayanımının sürdürülmesinde önemli bir rol oynamaktadırlar [6]. Bu taşıyıcı sistemler arasında, çevre uygulamaları için en yaygın olarak kullanılan malzeme gama alümina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)'dır [7,8]. Mezo gözenekli yapısı nedeniyle, bu malzemenin, özgül yüzey alanı $200\text{ m}^2/\text{g}$ 'in üzerinde olabilmektedir. Gözenek boyutları ise, $2\text{-}20\text{ nm}$ arasındadır [3]. Özgül yüzey alanının artması, aktif metallerin dağılacağı yüzey miktarını da arttıracığı için, bu istenen bir durumdur. Fakat gözenek çapının çok küçük olması durumunda, difüzyon direnci sorun olmaya başlayabilmektedir. Karmaşık kanal yapısı ve gözenek çapının darlığı, gazların aktif bölgelere difüzyonunu zorlaştıracığından, düşük sıcaklıklardaki reaksiyon hızı azalabilmektedir [2].

Nano teknoloji, fizik, yaşam ve mühendisliğin tüm alanları için gün geçtikçe daha çok öneme sahip olmaya başlamıştır. Enerjiden sağlığa, elektronikten çevre ve uzay teknolojilerine kadar geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır. Nano teknoloji, maddelerin makro yapılarından farklı olarak ölçü ve şekillerinin nanometre boyutunda kontrol etme imkânı sunarak daha kullanışlı ve eşsiz özelliklere sahip cihaz ve malzemelerin üretilmesini sağlayan bir teknolojidir [9,10]. Nano teknoloji, sadece laboratuvar alanında bir çalışma olmakla kalmayıp, pek çok ülkenin üzerine araştırmalar yaptığı ve ticarileştirmek için mücadele ettikleri uluslararası bir konudur. Birçok devlet nano teknoloji alanında oldukça fazla yatırımlar yapmaktadırlar. 2002 yılında Japonya nano teknoloji alanında altı yüz milyon dolar harcayan ABD'yi geride bırakarak dokuz yüz milyon dolarlık yatırım yapmıştır [11]. 1992'den 2002'ye kadar dünya çapında nano teknoloji alanındaki patentlerin sayısı % 229 artmıştır [12]. Pek çok devlet ve sanayinin nano teknoloji konusunda bu kadar ilgilenmeleri gelecekte nano teknolojinin öneminin ne kadar artacağına göstergesi olmaktadır. ZnO nanoteller, sahip olduğu optik, elektrik, piezoelektrik, katalitik özellikler ve şekil ve boyutlarının kolayca kontrol edilebilmesinden dolayı nano teknoloji sahasında en çok uygulama alanına sahip olanıdır.

Bu çalışmanın amacı, motorlu taşıtlardan kaynaklanan egzoz emisyonlarının uzaklaştırılmasında geleneksel gözenekli yapılardan farklı bir yüzey yapısına sahip çinko oksit (ZnO) nanotellerin alternatif bir aktif metal taşıyıcısı olarak kullanılabilirliğini incelemektir. Alümina gibi geleneksel gözenekli yapıların, sinterleşme ve difüzyon direnci gibi olumsuzluklarını ortadan kaldıracabilecek tamamen farklı yüzey morfolojisine sahip bir yapıya ihtiyaç duyulmaktadır. Egzoz gazı moleküllerinin aktif bölgelere rahatça ulaşması için, katalizör taşıyıcı malzemesi geniş gözenekli seçilmeli ve aktif maddeler mümkün olduğunca yüzeye yakın olmalıdır. Gözenek çapının çok küçük olması durumunda, difüzyon direnci sorun olmaya başlamaktadır. Şekil 1.a'da şematik olarak görüldüğü gibi, alümina yüksek yüzey alanına sahip olmasına rağmen, dar gözeneklere ve dolambaçlı bir kanal yapısına sahip olduğundan difüzyon direnci fazladır. Bundan dolayı, gazların taşıyıcı malzeme kanallarının dip kısımlarındaki aktif bölgelere ulaşması güçlüklerle gerçekleşmektedir. Şekil 1.b'de şematik olarak görülen ZnO nanotel dizinleri ise, geleneksel katalizör taşıyıcı malzemelerine kıyasla çok daha yüksek gözenekliliğe

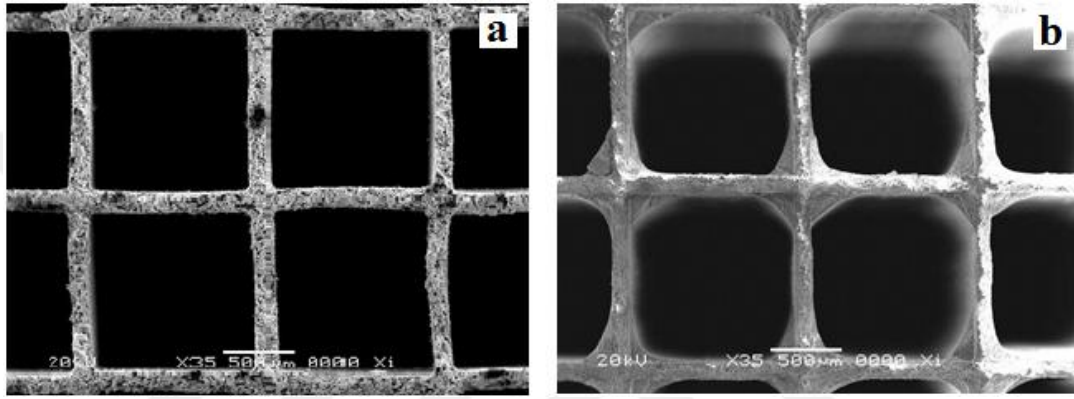
(boşluk hacmi/toplam hacim), daha geniş gözenek çapına ve daha kısa bir difüzyon yoluna sahiptir. Nanotel dizinlerinin gözeneklerini, nanoteller arasındaki boşluklar oluşturmaktadır ve nanoteller arasındaki mesafe, nanotel çapının 2-3 katı kadardır. Gözenek çapı olarak ta ifade edilen 200-300 nm civarındaki bu mesafe, mezo gözenekli ($1 \text{ nm} < r < 25 \text{ nm}$) alüminaya kıyasla oldukça fazladır. Bu yüzden, egzoz emisyon gazları nanotel üzerine emdirilmiş aktif metallere daha rahat ulaşabilmektedir.



Şekil 1.1. Katalizör şematik resimleri a) Geleneksel taşıyıcı, b) ZnO nanotel dizinleri.

Bir diğer husus ise; kordiyerit üzerinde çinko oksit nanotel kaplama kalınlığının, alümina kaplama kalınlığına kıyasla çok daha az olmasından dolayı, gaz akışının gerçekleştiği katalizörün açık ön cephe alanı daha fazla olmaktadır. Şekil 1.2'de taramalı elektron mikroskobu (SEM, Scanning Electron Microscope) fotoğraflarında görüldüğü üzere $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün kordiyerit altlık üzerindeki kaplama kalınlığı ortalama $40 \mu\text{m}$ (kanal duvarının düz kısmında $20 \mu\text{m}$, köşelerinde $100 \mu\text{m}$ olmak üzere) civarındadır. ZnO nanotel kaplama kalınlığı ise yaklaşık $1 \mu\text{m}$ kadardır. Bu ise taşıt uygulamalarında daha az basınç düşmesine neden olacağından, basınç düşmesinden kaynaklanan motor gücündeki kaybı da azaltmaktadır. Başka bir ifadeyle, ekstra bir basınç düşmesi olmadan, daha fazla kanal yoğunluğuna sahip katalizör altlıkları üretilebilmesine imkân vermektedir. Bu durum ise, aktif bölge miktarını arttırdığından, aynı katalizör performansı için katalizör boyutlarının daha da küçülmesine imkân verir.

ZnO nanotel kaplama kalınlığının, alümina kaplama kalınlığına kıyasla çok daha kısa olmasının bir diğer avantajı da, aktif metallerin egzoz gazlarının rahatça ulaşabilmesine imkân verecek şekilde yüzeye daha yakın olmasıdır. Dolayısıyla, tepkiyen ve ürün gaz moleküllerinin yüzey/yüzey altı difüzyon yolu uzunluklarını azaltacağından dolayı tepkimeye girenlerin reaksiyon süresini ve ürünlerin katalizörden ayrılma sürelerini kısaltmaktadır. Bunun neticesinde, aktif bölgeler daha etkin kullanılabilirdiği için, gerekli olan değerli metal miktarı da azalmaktadır.



Şekil 1.2. Monolit kordiyerit kesitinin SEM görüntüleri a) ZnO nanotel b) γ -Al₂O₃.

Katalizörlerin yüksek aktiviteleri yanında, dayanımlarının da yüksek olması istenmektedir. Benzin motorlarında ilk çalışma esnasında açığa çıkan HC emisyonlarını, hızlı bir şekilde % 50 dönüşümün elde edildiği sıcaklığa (T50, light-off temperature) ulaşarak daha etkin bir şekilde uzaklaştırmak amacıyla kullanılan, motora yakın katalitik konvertörlerde sıcaklık değerleri 1100 °C'nin üzerine çıkmaktadır. Bu yüksek egzoz sıcaklıklarında, yüzey alanı oldukça fazla olan γ -Al₂O₃'nin kristal yapısı kalıcı bir değişime uğrayarak, yüzey alanı önemli ölçüde azalmaktadır. Yüksek yüzey alanına sahip alümina yapıların, düşük yüzey alanlı yapılara dönüşmesi, gözeneklerin giriş ağızlarının kapanmasına veya daralmasına (taşıyıcı malzeme sinterleşmesi) neden olur. Bu ise, gözenek içerisindeki katalitik bölgelerin ulaşılabilir olmasına ve katalizörün aktivasyon kaybına neden olmaktadır. Aktif metal ve taşıyıcı malzemenin termal kararlılığını ve yüksek sıcaklıklarda sinterleşme direncini artırmak için, alüminaya eklenen bazı dengeleyici destek metallere, sinterleşmeyi yavaşlatmakta fakat tamamen ortadan kaldıramamaktadır. ZnO nanotel dizinlerinde ise, çinko oksit nanotellerin sahip olduğu yüksek ısı

kararlılıktan dolayı, katalizörün ısıl dayanımı daha yüksek olmaktadır. ZnO nanotel dizinlerinin gözenek boyutlarının ve termal kararlılıklarının yüksek olmasından dolayı, yüksek sıcaklıklarda bile yüzey yapısı korunmaktadır.

Bu amaçla, öncelikle üzerine herhangi bir kaplama yapılmamış çıplak kordiyerit üzerinde hidrototermal yöntem ile ZnO nanotel kaplama işlemi gerçekleştirilecektir. Daha sonra, katalitik olarak aktif olan paladyum ve rodyum tek başına ve ikisi birlikte nanotel üzerine hidrotermal yöntem ile kaplanarak Pd/ZnO, Rh/ZnO ve Pd-Rh/ZnO katalizörleri hazırlanacaktır. Numuneler üzerinde, nanotel kaplama ve aktif metal emdirme işlemlerinden sonra, SEM, enerji dağılım spektrometresi (EDS, Energy-Dispersive Spectroscopy), geçirimli electron mikroskobu (TEM, Transmission Electron Microscope) ve X-ışını kırınım yöntemi (XRD, X-Ray Diffraction) analizleri yapılarak, işlemlerin başarılı bir şekilde gerçekleşip gerçekleşmediği tespit edilecektir. Katalizör hazırlama işlemiyle birlikte eş zamanlı olarak katalizör performans testleri değişik sıcaklık, lamda ve egzoz debilerinde gerçekleştirilecek ve katalizör performansı üzerindeki etkileri incelenecektir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR TARAMASI

Üç yollu katalitik konvertör aktif metal taşıyıcıları hakkında yapılan çalışmaların büyük bir kısmı γ - Al_2O_3 üzerine seryum (Ce), lantan (La), zirkonyum (Zr) ve barium (Ba) gibi geçiş metalleri ile katalizörün termal dayanımını arttırmak ve taşıyıcıya farklı katalitik özellikler eklenmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

Beck ve ark., Al_2O_3 , % 5 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve % 8,6 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ üzerine paladyum emdirerek hazırladıkları katalizörün aktivitesini egzoz gazını simüle ettikleri test düzeneğinde araştırmışlardır. Hazırladıkları test düzeneğinde zengin ve fakir karışım ayarı için bilgisayar kontrollü bir valf kullanmışlardır. Egzoz gaz bileşimindeki hidrokarbonlar içinde alkenlerin bol bulunmasından, propeni örnek gaz olarak seçmişlerdir. Kullandıkları örnekleri 600 °C'de azot gazı ile kararlı hale getirmişler ve 20 °C/dk. 100 °C'ye soğuyuncaya kadar simüle ettikleri egzoz gazına tabii tutmuşlardır. Egzoz gazı bileşenleri olarak 300 ppm propen (C_3H_6), % 0,77 CO, 500 ppm NO % 0,2-1 oksijen (O_2) ve taşıyıcı gaz olarak azot (N_2) kullanmışlardır [13].

Fernández-García ve ark., hazırladıkları $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ katalizörlerini C_3H_6 ve CO'nun oksidasyonunda kullanmışlardır. Yapılan deneylerde egzoz gazı simülasyonu için 30000 1/h akış hızında % 0,1 C_3H_6 + % 1 CO + % 0,9 O_2 + % 0,1 NO ve taşıyıcı gaz olarak N_2 kullanmışlardır. Aktivite testlerinden önce numuneleri N_2 ile dengelenen % 2,5 O_2 gaz akışında 500 °C'de kararlı hale getirmişlerdir. Aktivite testini numuneleri gaz akışı içinde 25 °C den 550 °C'ye kadar 5 °C/dk. ısıtarak yapmışlardır. Hazırladıkları numuneler içerisinde en iyi dönüşümü $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ katalizöründe, T50 sıcaklığını C_3H_6 için 475 °C, CO için 400 °C, NO için 500 °C olarak bulmuşlardır [14].

Kim ve ark., γ -Al₂O₃ üzerine sulu emdirme yöntemi ile La, Ce ve Pd kaplamışlardır. Hazırladıkları numuneleri stokiyometrik hava yakıt oranında (14,7), 72000 l/h hızında simüle ettikleri egzoz gaz karışımı (N₂ ile dengelenmiş 6000 ppm CO, 1500 ppm NO, 500 ppm C₃H₆, 3000 ppm hidrojen (H₂), 6000 ppm O₂ ve % 13 su (H₂O)) ile test edip, CO, NO ve C₃H₆ için T50 sıcaklıklarını tespit etmişlerdir. Ayrıca 1000 °C hava akışında on saat süre ile katalizörlere yaşlandırma işlemi uygulayarak yüzey alanı değişimini incelemişlerdir. Her üç emisyon için en aktif katalizörün Pd/La-Ce/ γ -Al₂O₃ olduğunu (T50 sıcaklıkları NO = 510 °C, CO = 461 °C, C₃H₆ = 553 °C), yaşlandırma işleminden sonra ise T50 sıcaklığı ile yüzey alanının en az La/Pd ile hazırlanan katalizörlerde değiştiğini rapor etmişlerdir [15].

Kandilli ise, yaptığı doktora çalışmasında 22 mm çap ve 13 mm yüksekliğindeki kordiyerit monolit üzerine beraber çöktürme yöntemiyle CeO₂-ZrO₂ ve sol-jel yöntemiyle CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ numuneleri sentezleyip, aktif metal olarak Pd ve Rh emdirmiştir. Numunelerin katalitik aktivitelerini, bilgisayarla donatılmış ve temel olarak gaz akış kontrolü ve şartlandırma üniteleri, split fırın, kuvars reaktör, kütle spektrometresi ve CO analizöründen oluşan test sisteminde test etmiştir. Egzoz gazını simüle etmek için N₂ ile dengelenmiş 370 ppm C₃H₆, 120 ppm propan (C₃H₈), % 1 CO, 1500 ppm NO, 2300 ppm H₂, % 10 karbon dioksit (CO₂) karışımına fakir karışım durumu için % 0,949, zengin karışım için % 0,585 ve stokiyometrik oran için % 0,767 O₂ ilave ederek 50000 l/h akış hızında, 1 Hz frekansında salınım yaptırmıştır. Reaktör içindeki monolitik katalizörleri 150 °C ve 600 °C arasında sıcaklıklarda test etmiştir. Testler sonucunda CO ve C₃H₆ dönüşümlerinin S şeklinde eğri çizecek şekilde kolaylıkla, NO ve C₃H₈ dönüşümlerinin ise yavaşça artan eğri şeklinde zorlukla olduğunu belirtmiştir. Yaşlandırma sonucu ise katalizörlerin partikül boyutunun büyürken yüzey alanının düştüğünü, 900 °C kadar aktivite kaybının sınırlı iken 1000 °C'de ise bariz bir şekilde arttığı fakat CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ numunesinde C₃H₈'in dönüşümünün arttığını belirlemişlerdir [16].

Xiao ve ark., 1 mm x 1 mm kare kanala sahip ve duvar kalınlığı 100 µm olan kordiyeritten 1" çapında 1 cm boyunda silindirik numuneler hazırlayarak hidrotermal yöntemle ZnO nanotel ile kaplamışlardır. ZnO nanotel kaplama işlemini çekirdeklenme ve büyütme olmak üzere iki aşamada gerçekleştirmişlerdir.

Çekirdeklenme işlemi için numuneyi 20 mM çinko asetat dihidrat [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] etil alkol çözeltisine daldırarak mikrodalgada 1 dk bekletmişler ve bu işlemi on defa tekrarlamışlardır. ZnO çekirdeklerinin (002) yönünde büyümesi için numuneyi 350 °C'de 5 saat tavlamışlardır. Büyütme işlemi için ise 200 mL deiyonize su içerisinde üç farklı molaritede (12,5-25-50 mM) çinko nitrat hekza hidrat [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] ve hekza metilen tetramin çözeltisi hazırlamış ve çekirdeklenme işlemi yapılan numuneler üç farklı sıcaklıkta (70, 80 ve 90 °C) altı saat bekletilmiştir. Büyütme işlemi gerçekleşen numuneler 80 °C 'de kurutulmuştur. SEM fotoğraflarının incelenmesiyle, çözelti konsantrasyonunun ve sıcaklığının artmasıyla birlikte nanotellerin uzunluğunun ve çapının arttığını, en/boy oranının ise 90 °C ve 25 mM'da yaklaşık 10 olduğunu belirtmişlerdir [17].

Consonni ve ark., ticari ZnO üzerine yaş emdirme yöntemiyle ağırlıkça % 5 Pt emdirip krotan aldehitten hidrojen üretiminde kullanmışlardır. H_2PtCl_6 öncülü ile hazırladıkları numunede Pt-Zn alaşımı olduğu ve düşük sıcaklıklarda bile iyi bir seçicilik ve dönüşümü sahip olduğunu tespit etmişlerdir [18].

Al-zaidi ve ark., cam altlık üzerine ZnO nanotel yetiştirip üzerine Pd emdirerek hidrojen gaz sensörü olarak kullanmışlardır. ZnO kaplamasını, 100 mL distile su ile 0,1 M çinko klorür ($ZnCl_2$) çözeltisi hazırlayarak 450 °C ısıtılan cam altlık üzerine püskürterek gerçekleştirmişlerdir. Pd emdirme işlemi için ise, 50 cm³, % 1 paladyum klorür ($PdCl_2$) içeren çözeltisi hazırlamışlar ve bu çözeltiliye numuneleri 2-3 saniye süre ile batırıp 30 °C'de 2 dk. kurutmuşlar ve bu işlemi 20 defa tekrarlamışlardır. Son işlem olarak ise Pd emdirilen numuneler 230 °C fırında bir saat bekletilmiştir. Hazırlanan numunelerin XRD incelemesinde ise Zn nanotellerin baskın olarak (002) yönünde yetiştikleri ve Pd emdirmesinin bu yapıyı bozmadığını belirtmişlerdir [19].

Kordiyerit üzerine çinko oksit nanotel kaplayıp üzerine paladyum emdiren Danwittayakul ve Dutta hazırladıkları katalizörleri buhar reformasyonu ile metanolden hidrojen elde etmek için kullanmışlardır. ZnO kaplama işlemi için öncelikle çekirdeklenme için küp şeklinde 1 cm³ kordiyerit numunesi 2 mM çinko asetat çözeltisine batırılarak 350 °C fırında bekletilmiş ve bu işlem birkaç kez tekrarlanmıştır. Daha sonra numuneler fırında 350 °C beş saat bekletilmiştir. Nanotel

büyütme işlemi için ise 5 mM, 10 mM ve 20 mM çinko nitrat ve hekzamin deiyonize su çözeltisinde 100 °C'de 5 saat bekletilmiş ve bu işlem tekrarlanmıştır. Büyütme işlemi gerçekleştirilen numuneler deiyonize su ile yıkanıp 350 °C fırında 1 saat tavlansmıştır. Pd emdirme işlemi için ise sadece 10 mM çözelti ile hazırlanan numuneler kullanılmıştır. 1 mM PdCl₂ deiyonize su çözeltisi hazırlanarak, numuneler oda sıcaklığında 1 saat çözelti içerisinde bekletildikten sonra 450 °C fırında bir saat klor ve nitrat bileşenlerinden arındırılmıştır. Hazırlanan numunelerin SEM incelemesinde 20 mM çözeltide hazırlanan numunelerde 263 nm çapında ve 3 µm boyunda ZnO nanotellerin kordiyeriti homojen bir şekilde kapladığı ve Pd nanoparçacıklarının ≤20 nm boyutunda başarılı bir şekilde nanotellere tutunduğu tespit edilmiştir [20].

Nascimento ve ark., 3,5 cm boyunda, 2,5 cm çapında silindirik yapıdaki kordiyerit üzerine sol-jel metodu kullanarak, 100-300 nm büyüklüğünde küresel boyutta tanecikler şeklinde CeO₂-ZnO sentezlemişlerdir. Ürettikleri katalizörün, dizel motorlarından kaynaklı is emisyonununun % 70 oranında azalttığını rapor etmişlerdir [21].

Ren ve ark., nanotoz halindeki kobalt oksit (Co₃O₄) ile kordiyerit üzerine Co₃O₄ nanotel kaplayıp NO dönüşümünü karşılaştırmışlardır. Co₃O₄ nanotel kaplı numune nanotoza göre NO dönüşüm verimini % 20 arttırıp 275 °C'de % 80 dönüşüm sağlamıştır. Böylece üç boyutlu yapılara nanotel kaplamanın dönüşüm verimini arttırdığını belirtmişlerdir [22].

Wang ve ark. ise, hazırladıkları ZnO/LaBO₃ (B = kobalt (Co), manganez (Mn), Nikel (Ni)) kaplı kordiyerit ile geleneksel LaMnO₃ kaplı monolitin propan oksidasyonunu karşılaştırmışlardır. Öncelikle hazırladıkları 1 cm x 1 cm kordiyerit örneklerine Xiao ve ark. [17] kullandıkları yöntemle ZnO kaplamışlar ve bu numuneleri hazırladıkları Co, Mn ve Ni çözeltilerine daldırarak mikrodalgada 1 dakika ardında kül fırında 300 °C'de 10 dakika kurutmuşlar ve bu işlemi sekiz defa tekrarlamışlardır. Hazırlanan numuneler aktivite testinden önce 500 mL/min azot gazı akışında 150 °C'de 30 dakika bekletmişlerdir. Aktivite testi için ise azotla dengelenmiş % 1 C₃H₈ ve % 8 O₂ kullanmışlardır. Aktivite testi sonucunda, en iyi dönüşüm verimini geleneksel

LaMnO₃'e göre (T50 = 550 °C) ZnO/LaCoO₃ numunesinin sağladığı (T50 = 500 °C) sonucuna ulaşmışlardır [23].

Guo ve ark., 1 mm x 1 mm kare kanala sahip ve duvar kalınlığı 100 µm olan kordiyeritten 1" çapında 1 cm boyunda silindirik numuneler hazırlayarak üzerine ZnO kaplamışlar ve koloidal biriktirme yöntemiyle kordiyerite göre ağırlıkça % 0,1 Pt numuneleri hazırlamışlardır. Hazırlanan numuneler CO oksidasyonunda test edilmiştir. Oksidasyon testi 20-500 °C arasında % 1 CO, % 10 O₂, % 9 N₂ ve % 80 argon (Ar) gazı ile 50 sccm gaz akışında gerçekleştirilmiş ve T50 sıcaklığını 250 °C olarak tespit edilmiştir. Numunelerin termal dayanımını tespit etmek için ise 100 saat boyunca 800 °C sıcaklıkta bekletmişlerdir. Test sonucunda numunelerin % 1'den daha az kütle kaybına uğradıkları ve özgül yüzey alanında (6 m²/g) % 5 azalma olduğu belirlenmiştir. SEM incelemesinde nanotel köşelerinin düzgünleşmesine rağmen yapıda bir bozulma olmadığı ve XRD incelemesinde ise ZnO fazının korunduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca nanotellerin yüzeye tutunma ve mekanik kararlılığını test etmek için numuneler 50 L/dk hava akışına on gün maruz bırakılmıştır. Yapılan SEM incelemesinde ZnO nanotel morfolojisinin bozulmadığı ve kütle kaybının çok az miktarda (%1 den daha az) olduğunu bildirmişlerdir [24].

Baker ve ark., silisyum plaka üzerinde hidrotermal yöntemle ZnO nanotel yetiştirmişler ve üzerine saçırma yöntemi ile Pt ve Pd kaplayarak katalizör hazırlamışlardır. Hazırlanan katalizörün C₃H₆ oksidasyon aktivitesini test etmişlerdir ve nanotel dizinlerinin katalizör aktivitesine olumlu katkı yaptığını rapor etmişlerdir [25].

Literatürde çinko oksit nanotel üzerine paladyum emdirilerek hazırlanan katalizörlere çoğunlukla hidrojen gaz rejenerasyonu ve hidrojen sensörleri çalışmalarında rastlanmaktadır. Altlık olarak genellikle cam, kordiyerit veya silisyum kullanılmıştır. ZnO kaplama işlemi için püskürtme, sol-jel, kimyasal buhar depolama veya hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Aktif metal olarak çoğunlukla oksidasyon özelliklerinin iyi olması sebebiyle Pd ve Pt kullanılmıştır.

ZnO nanotel dizinlerin katalizör taşıyıcı malzemesi olarak, kaplama sonrasındaki yapısal ve performans özelliklerinin, sistematik bir şekilde incelenmesine ve optimizasyonuna dair literatürde kısıtlı bilgiler bulunmaktadır. Yapılan bu çalışmalarda ise aktif metal olarak platin kullanılmış ve sadece CO oksidasyon aktivitesi incelenmiştir. Bu çalışma ile ZnO nanotel üzerine paladyum ve rodyum emdirilerek hazırlanan katalizörlerde HC ve CO oksidasyonu ve NO indirgenme aktiviteleri literatürde ilk defa gerçekleştirilmiştir.



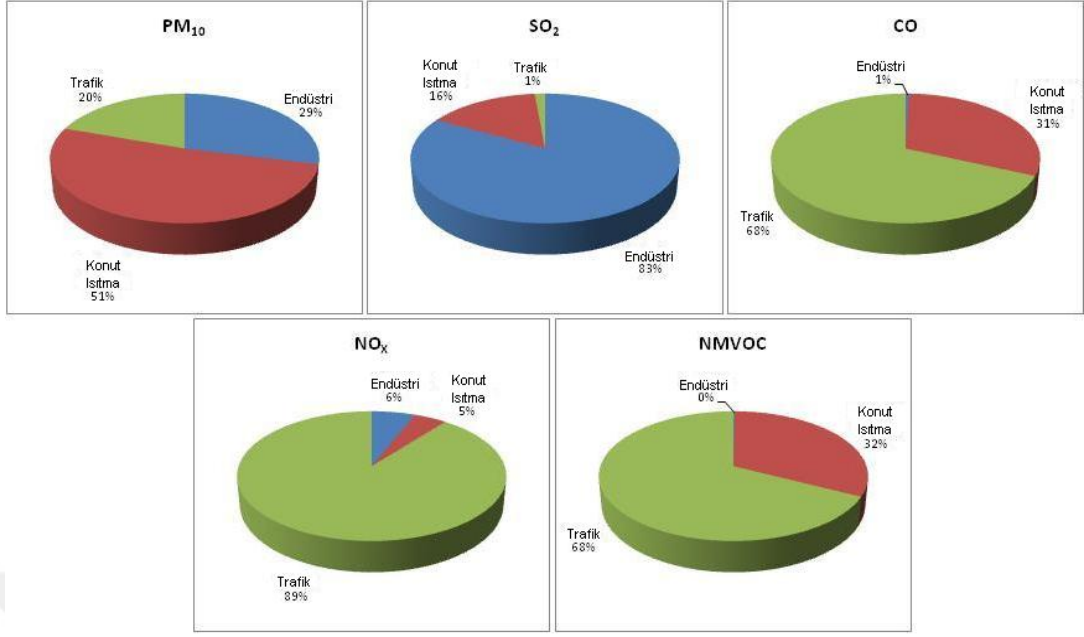
BÖLÜM 3

İÇTEN YANMALI MOTOR EGZOZ EMİSYONLARI

Hava kirliliği, hava içerisinde bulunan doğal bileşenlerin içerisinde yabancı maddelerin girmesi sonucu, canlı sağlığına zarar vermesi ve huzurun bozulması olarak tanımlanabilir. Hava içerisindeki bu bozulmaya, buhar, gaz, koku, toz, kül, kurum vb. şeyler etki eder.

Hava kirliliğini oluşturan temel etkenler endüstri tesisleri, konut ısınması ve trafik olarak sayılabilir. Trafikte seyreden araçlar şehirlerde hava kirliliğinin başlıca kaynaklarıdır. Taşıt motorlarından kaynaklanan emisyonlar, buji ile ateşlemeli motorlar için HC, CO ve NO_x'dir. Dizel motordan kaynaklanan emisyonlar ise CO, NO_x ile partikül madde (PM) ve yine yakıt bileşimine bağlı olarak kükürtdioksit (SO₂) emisyonlarıdır. Ayrıca yanma ürünü olarak ortaya çıkan CO₂ sera etkisi nedeniyle emisyonlardan sayılabilir.

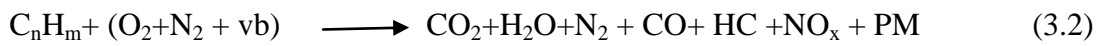
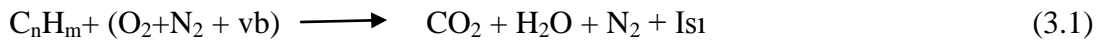
Şekil 3.1'de, emisyonların kirlетici kaynaklara göre dağılımı görülmektedir. İstanbulda 2006 yılında yapılan bu araştırma sonuçlarına göre, PM emisyonlarının % 20'sinin, SO₂ emisyonlarının % 1'inin, CO emisyonlarının % 68'inin, NO_x emisyonlarının % 89'unun ve metan dışı uçucu organik bileşik (NMVOC) emisyonlarının % 68'inin taşıt kaynaklı olduğu saptanmıştır [26].



Şekil 3.1. İstanbul ilindeki emisyonların kirletici kaynaklara göre dağılımı [26].

Taşıtlardan kaynaklanan HC emisyonunun kaynaklarından biri yakıtın buharlaşmasıdır. Taşıtlardaki kirleticilerin en büyük kısmını, motor içinde yanma sonucu oluşan egzoz gazları oluşturmaktadır. Parafin ve aromatik hidrokarbonları içeren benzinin tam yanması ile eşitlik 3.1'de görüldüğü üzere teorik olarak dışarı H₂O, N₂ ve CO₂ çıkmaktadır.

Eşitlik 3.2'de kimyasal formülü verilen eksik yanma olması durumunda ise egzoz gazı bileşiminde hava kirletici olarak azotoksitler, karbonmonoksit, yanmamış veya kısmen yanmış hidrokarbonlar bulunur. Ayrıca sera etkisi yapan CO₂ gazı da motorlu taşıt egzoz emisyonları içerisinde yer almaktadır [27].

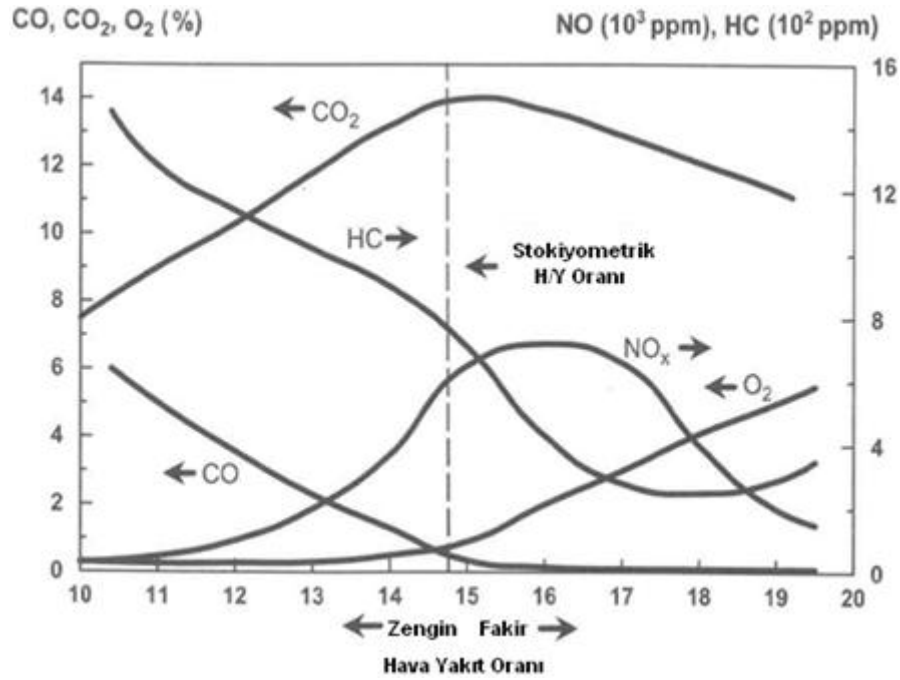


Motor içerisinde üretilen zararlı bileşenler belirli koşullara bağlıdır. Bunlar; motorun yapısal özellikleri, motorun çalışma koşulları (motor ayarları ve işletme koşulları), taşıt üzerinde alınmış olan emisyon önlemleri ve yakıt özellikleridir. Çizelge 3.1’de tipik bir benzinli motorun sürüş şartlarına göre emisyon değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Benzinli motorlarda işletme şartlarına göre emisyon miktarları [28].

Bileşenler	Rölanti	Hızlanma	Seyir	Yavaşlama
HC (ppm)	30-1000	300-800	250-550	3200-10000
CO (%)	4-9	1-8	1-4	3-4
NO ₂ (ppm)	10-50	1000-3000	1000-2000	5-40
N ₂ (%)	70-72	74-77	72-75	70-74
O ₂ (%)	1-1,5	0,1-0,3	0,5-2,6	1-1,5
H ₂ (%)	0,5-4	0,1-0,2	0,2-0,3	0,5-2
CO ₂ (%)	6,5-10	9-12	10-13	5-10

Motorun çalışma şartlarından en çok hava yakıt oranı emisyonları etkilemektedir. Şekil 3.2 buji ile ateşlemeli bir motordan kaynaklanan emisyonların hava yakıt oranına göre değişimini göstermektedir.



Şekil 3.2. Buji ile ateşlemeli bir motordan kaynaklanan emisyonların hava yakıt oranına göre değişimleri [2].

Hava yakıt oranını göstermek için kullanılan lamda (λ) terimi gerçek hava yakıt oranının tam yanma için gerekli hava yakıt oranına (stokiyometrik oran) bölünmesi ile elde edilir (Eşitlik 3.3).

$$\lambda = (H/Y)_{\text{gerçek}} / (H/Y)_{\text{stokiyometrik}} \quad (3.3)$$

Zengin karışımı ifade etmek için $\lambda < 1$, fakir karışım için ise $\lambda > 1$ kullanılır. Zengin karışımda yanma için yeterli oksijen bulunmamasından CO ve HC değerleri yükselirken yanma sonu sıcaklığının düşmesinden dolayı NO_x değeri düşer. Stokiyometrik oran civarında ise yeterli hava ile birlikte CO ve HC değerleri düşerken yanmanın iyileşmesi dolayısıyla yanma sonu sıcaklığının yükselmesi ile birlikte NO_x değeri de yükselmeye başlar. Lamdanın 1,1 olduğu fakir karışım oranlarında ise silindir içi sıcaklığıyla birlikte NO_x değeri maksimuma ulaşır.

Emisyonların atmosfer, baca veya egzoz gazı içindeki miktarı kirleticinin cinsine göre, yüzde (%), milyonda (ppm) veya birim hacimdeki kütleli miktar (mg/m³) şeklinde tanımlanır. Farklı birim kullanılmasının nedeni, ölçüm yapılan yerlerde kirletici konsantrasyonu arasında büyük farklar olmasıdır. Her koşul ve bileşen için aynı birim kullanılırsa, konsantrasyonlar kullanışsız olan (çok büyük veya çok küçük) sayılarla belirtilmek zorunda kalınır. Bu nedenle konsantrasyon göreceli olarak yüksekse %, düşükse ppm kullanılır. Partiküller (katı ve sıvılar) ise genelde ağırlıksal olarak mg/m³ olarak ifade edilir [29]. Bu nedenle CO₂, O₂ ve CO % ile, NO_x ve HC ppm ile ifade edilir.

3.1. HC EMİSYONLARI

Hidrokarbonlar veya daha uygun ifadeyle organik emisyonlar, yakıtın ya eksik yanması ya da direkt dışarı atılması sonucunda oluşan ürünlerdir. Bu ürünlerin yaklaşık yarısını oksijenle hiç reaksiyona girmeyen çiğ yakıt, diğer yarısını ise yakıtın oksijenle kısmi reaksiyonu sonucu oluşan bileşenler oluşturur. Bunlar etan, eten, propan, metan, formaldehid, benzen, izobütan, toluen, ve bütan gibi ürünlerdir. Bunların birçoğu insan sağlığına zararlı etkilere sahiptir [27].

Yakıt bileşenindeki iç deriyi tahriş edici özelliğe sahip olan parafinler, olefinler ve kanser yapıcı özelliğe sahip aromalar ve kısmi yanma sonucu oluşan aldehitler keskin kokuları nedeni ile göz ve burun için rahatsız edici özelliklere sahiptir. Ayrıca hidrokarbonlar güneş ışığı altında azot oksitlerle birleşerek fotokimyasal sis-smog olarak adlandırılan bir sis tabakası oluştururlar. Bu tabaka gözlerin yanması ve sulanmasına ve solunum sistemlerinin etkilenmesine neden olur ve bitkilere de zarar verir [28]. HC'lerin sağlık üzerine önemli ölçüde etki gösteren polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH)'ın ise kanserojenik etkisi kesin olarak belirlenmiştir. Yüzlerce çeşit PAH arasında en çok bilineni benzopirendir. Benzopiren, motorlu araçlardan atmosfere yayılır. Solunum aracılığıyla vücuda alınan PAH'ların akciğer kanserine neden olduğu tespit edilmiştir [29].

En önemli HC kaynak mekanizmaları; yanma odası içinde bulunan boşlukların yakıt-hava karışımı ile dolması, yakıtın yağ tabakaları içine karışması, kalıntıların yağ filmi etkisi göstermesi, silindir içinde sıvı yakıt kalması ve supap yatak boşluklarındaki sızıntılardır. Bir motorun normal yanma sürecinde, motor silindiri içine gönderilen yakıtın % 9'u yanmadan kalır ve bu miktar silindir dışına % 1,8-2,0 oranında motor dışı HC emisyonları olarak çıkar. Bununla birlikte, atık gazlar ve kompresyon kaybı nedeniyle yanmayan miktarın net % 7 olduğu söylenebilir. Bu mekanizmalardan; boşluklar % 38, yağ tabakaları ve kalıntılar % 16, alevin sönümü % 5, silindir içindeki sıvı yakıt % 20, egzoz supap yataklarından olan sızıntı % 7 oranında, motor dışı toplam HC emisyonuna etki eder [30].

Değişken çalışma şartlarında H/Y oranı, egzoz gazlarının tekrar çevrime gönderilme miktarı, ateşleme zamanlaması gibi faktörler tam olarak kontrol edilemediklerinden, yanma kalitesi düşer ve yakıtın bir kısmı hiç yanmayabilir veya kısmen yanabilir. Bu gibi durumlarda HC emisyonları otomobilden dışarı atılan yanmamış gazlardır ve supap bindirmesi esnasındaki gaz kaçakları, silindir iç cidarları üzerinde kalan yanmamış gazın egzoz çevrimi esnasında dışarı atılması, kötü yanma sonrasında yanmamış gazların mevcudiyeti, tüm alev cephesinin yanma odasının duvarlarına ulaşmasından önce alevin sönmesi ve yetersiz yanma zamanı veya hava-yakıt karışımının çok zengin veya çok fakir olması durumunda tamamlanamayan yanmanın oluşturduğu yanmamış gazlar vb. sebeplerden kaynaklanır. Ayrıca karışım

zenginleştikçe tam yanmanın gerçekleşebilmesi için yeterli oksijen bulunmadığından HC emisyonları artacaktır. Karışım fakirleştiği durumda ise belirli noktadan sonra düşük alev yayılma hızından dolayı yakıtın tamamı yanmadan dışarı atılacak ve böylelikle de yine HC emisyonları artacaktır [27].

3.2. CO EMİSYONLARI

Yakıtların tam olarak yanmamasından oluşan CO renksiz, kokusuz ve havanın ortalama molekül ağırlığına eşit bir gaz olup kaynaklandığı yerin etrafında iyi dağılmayan ve varlığı fark edilemeyen zehirli bir yanma ürünüdür. Atmosferdeki CO konsantrasyonu oldukça düşüktür. Atmosferde kolayca yok olmayan bir gaz olan CO emisyonları yanma tesislerinde birçok parametreye bağlı olmakla beraber yakıtın yanması sırasında yanmaya katılan hava miktarı ile değişim göstermektedir. Gaz sıcaklığının düşük olması, yanma için yeterli oksijenin bulunmaması CO miktarını artırmaktadır [31,32].

Teorik olarak, H/Y oranının ihtiyacı olan miktardan fazla oksijen var ise CO üretimi olmamalıdır. Ancak gerçekte bu durumda bile CO üretimi olmaktadır. Bunun nedenleri ise, CO'nin CO₂'e dönüşüm süresinin kısa olmasından dolayı yanmanın tamamlanmamış olması, yakıtın yanma odası içerisinde homojen dağılmaması ve silindir iç cidarlarında sıcaklığın az olması nedeniyle yeterli yanmanın olmamasıdır [33,34].

CO gazının özellikle insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri görülmektedir. Karbon monoksit, oksijen taşıma kapasitesini azalttığı için solunuma karıştığı zaman kanın oksijen taşımamasını büyük ölçüde engelleyerek kandaki oksijen yetersizliği sebebiyle kan damarlarının çeperleri, beyin kalp gibi hassas organ ve dokularda fonksiyon bozuklukları meydana getirmek suretiyle insan sağlığını etkilemektedir. Hemoglobine birleşme kabiliyeti oksijene göre 200 kat fazla olduğundan hızla hemoglobine bağlanır ve karboksi hemoglobini (COHb) oluşturur. COHb ise kanın oksijen taşıma kabiliyetini azaltır. Ayrıca CO ile birleşmeyen hemoglobinin taşıdığı oksijenin hücrelere transferini de engeller. Yüksek ısıda beyin, kalp, iskelet kası ve fetüs gibi oksijen kullanan doku ve organlara zarar vererek yaşamsal tehlike

oluşturur. Normal bir insanın vücudunda çeşitli mekanizmalarla % 0,4 seviyesinde COHb bulunurken bu seviye sigara ve egzoz gibi dış kaynaklarla yükselir. Az miktarda teneffüs edilen CO gazı baş dönmesi, bulantı ve görmede bulanıklık meydana getirir ve çok miktarda teneffüs edilmesi durumunda ise öldürücü özellik göstermektedir [31,32].

3.3. NO_x EMİSYONLARI

Azot oksit renksiz, kokusuz bir gaz olup sıvı halde mavi renklidir. Havanın yapısında eser miktarda bulunur. Azot dioksit (NO₂) gaz halde kahverengi, sıvı halde sarı renkli olup, NO oksidasyonu ile oluşur. Ultraviyole ışınlarını absorbe edebilmektedir. Azot oksit gazının iki önemli kaynağı, yakıt yanan sabit kaynaklar ve motorlu taşıtlardır. Ayrıca doğal olarak orman yangınları ile de oluşur. Büyük ölçüde termik santrallerden kaynaklanmakta olup doğalgazdan açığa çıkan miktar % 23'tür. Azot ve oksijen gazlarının değişik moleküllerinin birleşmesi ile NO, NO₂, diazot monoksit (N₂O), diazot trioksit (N₂O₃) vb. gibi çeşitli gazlar ortaya çıkar ki bunların hepsine birden "Azot oksitler" denir [32].

Yanma sırasında O₂ parçalanarak 2 O oluşur ve sonra Zeldovich mekanizmasına göre, O+N₂ ↔ NO+N denklemi ile daha sonra da N+O₂ ↔ NO+O serbest radikallerle NO oluştuğu kabul edilmektedir. Bu reaksiyonların aktivasyon enerjileri büyük olduğundan her iki reaksiyonun da düşük sıcaklıklardaki hızları oldukça düşük olmaktadır. Azot oksit oluşumunu etkileyen birçok faktör bulunmasına rağmen iyi bir yanma sonucunda sıcaklık yükselmekte ve sıcaklık 1800 °C'nin üzerine çıktığı zaman ve buna bağlı olarak da oksijen moleküllerinin ayrılması ile beraber NO_x oluşum hızı da artmaktadır [31].

NO_x emisyonlarını azaltmak için; hem yanma odası içindeki sıcaklığın 1800 °C'ye ulaşmasını önlemek ve yüksek sıcaklıklara ulaşılan süreleri kısa tutmak, hem de oksijen konsantrasyonunu düşürmek gerekir. H/Y oranının stokiometrik orandan daha zengin olmasıyla NO_x konsantrasyonunun düşmesinin nedeni oksijen miktarının azalması, oldukça fakir karışımlarda düşmesinin nedeni ise yanmanın yavaş olması ve maksimum sıcaklığın düşük olmasıdır. Ateşleme zamanına avans

veya rötör verilmesi, yanma odasında oluşan maksimum sıcaklığı değiştirdiğinden NO_x konsantrasyonu da değişir [33].

Yanma esnasında alev cephesi silindir içerisinde ilerlerken NO'nun esas olarak alevin arkasında yüksek sıcaklıklı yanmış gaz bölgesinde meydana geldiği kabul edilmektedir. Yine genişleme kursu süresince yanmış gazlar soğurken, NO'nun ayrışma reaksiyonları sona erdiğinden, egzoz koşullarındaki denge durumunda olması gerekenden daha yüksek konsantrasyonda NO oluşumu söz konusudur [33].

Kararlı ve kararsız olan azot oksit bileşikleri atmosferdeki oksitleyici maddelerle reaksiyona girer ve bu kimyasal reaksiyonlar sonucu fotokimyasal sis oluştururlar. Atmosferdeki nitrik asit (HNO₃) ise asit yağmurlarının oluşmasına yardımcı olmaktadır. Azot dioksit gaz halinde bulunduğu için solunum yolu ile canlıların sağlığı üzerinde bir çok etkileri bulunmaktadır. Gaz halinde bulunan azot dioksit solunum yolu ile alındığı zaman canlıların solunum yollarında birikerek alt solunum yollarına zararlı etkiler meydana getirmektedir. Azot dioksitin bulunduğu ortamlarda diğer kirleticilerin ve özellikle ozonun bulunması durumunda, bu kirleticiler arasında oluşan reaksiyonlar sebebiyle insan sağlığında olumsuz etkileşimler artarak akciğerlerin bakteriyel enfeksiyonlara karşı hassasiyetleri yükselmekte ve biyokimyasal değişimler meydana gelmektedir [31,32].

3.4. PM EMİSYONLARI

Atmosferde veya bir gaz kütlesinde, molekülden büyük (0,2 nm) ve 500 μm'den küçük, katı veya sıvı halde bulunan maddelerdir. Çapları 2,5 μm' den küçük olanlar ince partiküllerdir ve sadece elektron mikroskobu ile görülebilirler. Motorlu taşıtlardan, sanayi işlemlerinden, doğal kaynaklardan ve yanma neticesinde atmosfere salınır. Motorlu taşıtlarda özellikle dizel motorlu araçlardan açığa çıkmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda ise özellikle asit-baz banyolarından, metal ergitme ve kaplama tesislerinde oluşmaktadır. Partiküller irilik, yoğunluk ve kimyasal yapılarına göre; aerosol, duman, sis, is, pus, buhar, sprey ve toz şeklinde tanımlanmıştır [32].

Egzoz gazının duman yoğunluğu, dizel yakıtının yanması sonucunda oluşan PM'lerin yoğunluğuna bağlıdır. PM sayısı ne kadar fazlaysa egzoz gazı o kadar yoğun ve çevre kirliliği açısından o denli önemli olur [35]. Partiküllerin sağlık üzerine etkileri partikül büyüklüğü ve konsantrasyonuna bağlıdır. Özellikle 10 µm'nin altındaki partiküller önemlidir. Akut etkileri; solunum sistemi hastalıklarında artış, öksürükte artış, solunumda azalmadır. Bronşit, amfizem gibi kronik solunum hastalıklarına yol açar. Özellikle burun, soluk borusu ve bronşlar tarafından tutulmaktadır. 0,01-1µm arasındaki partiküller akciğer içinde alveollere nüfus etmekte ve büyük oranda birikmeleri neticesinde akciğerlere zarar vermektedir. Kanın içindeki karbon dioksitin oksijene dönüşümünü yavaşlatarak kalbin daha fazla çalışmasını gerektirerek kalp üzerinde ciddi bir baskı oluşturmaktadır. Kurum, uçucu kül, benzin ve dizel egzoz partikülleri benzopiren gibi kanser yapıcı maddeler içerdiklerinden bunların uzun süre solunması durumunda kanser yaptığı bilinmektedir. Yapı ve malzemelerde korozyon ve aşınmaya yol açar. Havada güneş ışınlarını yayararak görüş mesafesini azaltır [32].

3.5. SO_x EMİSYONLARI

Hava kirliliği bakımından önemli olan kimyasal maddelerden biri de kükürttür. Kükürt genellikle katı yakıtların bünyesinde organik ve anorganik olmak üzere iki şekilde bulunmaktadır. Anorganik kükürt sülfat halinde toprakta bulunur ve organik kükürt ise yakıtın bünyesindeki karbonun yanmasından sonra SO₂'ye dönüşerek atmosfere atılmaktadır. SO₂, renksiz, boğucu kokuda bir gazdır. Atmosferdeki konsantrasyonu 785 µg/m³'e (300 ppb) ulaştığında tadı, 1305 µg/m³ (500 ppb) değerine ulaştığında ise kokusu algılanır. Suda oldukça fazla çözünür. Atmosferde kalış süresi 2 ila 4 gün arasında değiştiğinden çok uzun mesafelere taşınabilmektedir. Dolayısı ile sadece bulunduğu yerde değil, taşındığı mesafelerde de olumsuz etkiler yaratmaktadır. Atmosferde fotokimyasal ve katalitik reaksiyonlar neticesinde, kükürt trioksit (SO₃) ile asitlere ve bunların tuzlarına dönüşür. SO₃ ise sıcak ve soğuk suda eriyen reaktif bir gazdır. SO₃ suyla havada hızlı bir biçimde birleşerek sülfirik asit meydana getirir. Egzoz emisyonlarının içindeki partikül madde ile beraber kükürt elementi de bulunur ve yakıtın yoğunluğu ile kükürt miktarı doğrusal olarak değişmektedir. İçten yanmalı motorların egzoz

emisyonlarında bulunan kükürt miktarı, dizel yakıtının yoğunluğu ve setan sayısı ile yakından ilgili bulunmakta ve yakıtın yoğunluğunun düşük olması halinde partikül maddenin içindeki kükürt miktarı da düşük olmaktadır [31,32].

Kükürt oksitlerin kaynakları; fosil yakıtların yanması, organik maddelerin bozunma ve yanmaları, okyanus üzerindeki deniz serpintisi ve volkanlardır. Ayrıca sabit kaynakta yanma ile termik santraller ve endüstriyel işlemlerde ise bakır ergitme tesisleri, pigment üretim tesisleri, sıcak asfalt üretim tesisleri, sülfirik asit imalatı, kaplama ve fosfatlı gübre imalatından kaynaklanır [32].

Solunan yüksek konsantrasyondaki SO₂'nin % 95'i üst solunum yollarında absorbe olarak tahribata sebep olur. Bunun sonucunda bronşit, amfizem ve diğer akciğer hastalık belirtileri meydana gelir. İnsanlar SO₂ gazını hava ile birlikte teneffüs ettiği zaman akciğerlerde bulunan nem ile birleşerek sülfuroz aside (H₂SO₃) ve daha sonra sülfirik aside (H₂SO₄) dönüşmektedir. Bu asit solunum yollarını tahriş ederek solunum yolu ve solunum organlarına bağlı olan hastalıkları meydana getirmektedir. SO₂ gazının yoğunluğu ve etki süresine bağlı olarak solunum organlarına verdiği zararın derecesi insanın ölümüne bile sebep olmaktadır. Kalp ve solunum sistemine bağlı ölümlerde artışa yol açar. Astımlılar en duyarlı gruptur. Sinir sisteminde tahribata yol açar. Asit yağmurlarının oluşmasına sebep olması bölgesel ölçekte meydana getirdiği önemli etkiler arasındadır. Bitki örtüsü ve malzemelere önemli zararlar verir [31,32].

3.6. CO₂ EMİSYONLARI

Taşıtlardan kaynaklanan gaz emisyonları içinde en zararsızlarından biri olarak görülmekte ise de, küresel ölçekte atmosferde karbon dioksitin sürekli olarak artması iklim değişikliklerine neden olmaktadır. On yedinci yüzyılda keşfedilen karbondioksit, renksiz bir gazdır ve atmosferde % 0,03 oranında bulunmaktadır. Temel olarak, karbon içeren maddelerin (kömür, petrol, doğal gaz vb.) yakılmasıyla, fermantasyonla, hayvan ve bitkilerin solunum yoluyla üretilmektedir [27,33].

CO₂ yeryüzüne gelen uzun dalga boylu kızıl ötesi ışınları absorbe etme özelliğine sahiptir. CO₂, metan, su buharı ve diğer sera gazları bu ısı radyasyonunun bir bölümünü tutarak, dünyada canlıların yaşaması için gerekli olan ısıyı dengelemektedir. Buna karşılık CO₂ kısa dalga boyundaki radyasyonun atmosferdeki geçişine de izin vermektedir. CO₂ miktarının artması ile daha fazla kızılötesi ışınlar absorbe edilerek bu ışınların atmosferin dışına çıkması engellenir. Sera etkisi olarak bilinen bu olay atmosferin daha fazla ısınmasına yol açarak küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Küresel ısınmaya sebep olan gazların emisyonlarını azaltmak için gerekli tedbirler alınmadığı takdirde, yeryüzünde ısının her yıl aratacağı ve buna bağlı olarak gelecek yüzyılda 2 ile 5 °C'lik bir sıcaklık artışı olacağı beklenmektedir. Buna göre küresel ısınma ile beraber kutuplardaki buzulların erimesi ile deniz seviyesinin yükseleceği, kara parçalarının bir kısmının sular altında kalmasına sebep olacağı beklenmektedir [31].

Taşıt motorlarının egzozundan çıkan toplam yanma ürünleri içindeki karbondioksitin payı % 18,1'dir. CO₂ gazı tam yanma ürünüdür. Gerçekte havadaki oksijen ile hidrokarbonlar (yakıt) karışır ve tamamen yanarak CO₂ oluşur. CO₂'in sera etkisini azaltması için hedef, kullanılan toplam yakıt miktarını azaltmak olmalıdır. Motorlar hem H/Y oranını tam olarak kontrol etmeli hem de genel verimi artırıcı şekilde tasarlanmalıdır. Örneğin aynı motor performansını üretmek için daha az yakıt kullanılmalıdır. Bunun yanında performanstaki az bir düşüş kabul edilebilmelidir. Bu kullanılan yakıt miktarının ve dolayısıyla toplam CO₂ emisyonunun azalmasına sebep olacaktır [27,36].

3.7. EGZOZ EMİSYON STANDARTLARI

Hava kirliliği ile ilgili ilk yasal önlemler 15 Ekim 1910'da Fransa'da çıkarıldı. 1921'de İngiltere'de buhar makinelerinin sağladığı insan sağlığına ilişkin zararlarla ilgili, 1981 de ABD'de yoğun hava kirliliğine ilişkin yasa ve daha sonra benzer yasalar çıkarıldı. 1952 yılında şehir tabakasının üzerindeki ozon (O₃) miktarının normalin üzerinde olması ile HC ve NO_x'lerin güneş ışığı etkisi ile oluştuğu belirlenmiş ve bu kirleticilerin de daha çok taşıtlardan kaynaklandığı tespit edilmiştir. 1960 yılında taşıt emisyonlarının azaltılmasına yönelik çalışma Kaliforniya

eyaletinin Los Angeles şehrinde başlatılmıştır. Daha sonraki yılda karter havalandırması ile ilgili çalışmalara girilmiştir ve 1963 yılında da taşıtlarda kullanılması mecburi hale getirilmiştir. 1966 yılından itibaren trafiğe çıkan taşıtlarda CO ve HC ile ilgili sınırlamalar getirilmiş ve lambda değerlerinin 1-1,05 arasında ayarlanarak belirtilen kirleticilerin düşürülmesi sağlanmıştır. Daha sonraki ölçümlerde NO_x ve O₃ emisyonlarının arttığı tespit edilmiştir. NO_x'in artma nedeninin, $\lambda > 1$ olması durumunda motor iç sıcaklığının yükselmesiyle olduğu araştırmalar sonucu tespit edilmiştir. Bundan sonra, CO, HC ile NO_x emisyonlarının beraber ele alınmasına karar verilmiş ve 1971 yılında çıkarılan kanunla uygulamaya konulmuştur [28].

Avrupa Birliği ülkelerinde ağır vasıta üreticileri için 1988'de getirilen EURO 0 standardı gün geçtikçe artırılarak 2005 yılında ise EURO 5'e geçilmiştir. Çizelge 3.2'de görüldüğü gibi ilk standarttan günümüze PM yaklaşık % 95, HC % 82, CO % 88 ve NO_x % 87 oranında düşürülmüştür.

Çizelge 3.2. Ağır vasıtalar için getirilen EURO standartları [28].

Emisyon (g/kWh)	Euro 0	Euro I	Euro II	Euro III	Euro IV	Euro V
PM		0,40	0,15	0,10	0,02	0,02
HC	2,60	1,23	1,10	0,66	0,46	0,46
CO	12,30	4,90	4,00	2,10	1,50	1,50
NO _x	15,80	9,00	7,00	5,00	3,50	2,00

Binek türü taşıtlar için dizel (Çizelge 3.3) ve benzinli (Çizelge 3.4) motorlar için ayrı sınırlamalar getirilmiştir. HC için toplam hidrokarbon (THC) ve metan olmayan hidrokarbon (NMHC) olmak üzere iki kategoride, EURO 2'ye kadar HC ve NO_x beraber, EURO 3'ten sonra ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

Çizelge 3.3. Binek türü dizel taşıtlar için EURO standartları (g/km) [28].

Yakıt	CO	THC	NMHC	NO _x	HC+NO _x	PM
Dizel						
Euro 1	2,72	-	-	-	0,97	0,14
Euro 2	1,0	-	-	-	0,7	0,08
Euro 3	0,64	-	-	0,50	0,56	0,05
Euro 4	0,50	-	-	0,25	0,30	0,025
Euro 5	0,50	-	-	0,180	0,230	0,005
Euro 6	0,50	-	-	0,080	0,170	0,005

Çizelge 3.4. Binek türü benzinli taşıtlar için EURO standartları (g/km) [28].

Yakıt	CO	THC	NMHC	NO _x	HC+NO _x	PM
Benzin						
Euro 1	2,72	-	-	-	0,97	-
Euro 2	2,2	-	-	-	0,5	-
Euro 3	2,3	0,20	-	0,15	-	-
Euro 4	1,0	0,10	-	0,08	-	-
Euro 5	1	0,100	0,068	0,060	-	0,005
Euro 6	1	0,100	0,068	0,060	-	0,005

3.8. EMİSYON KONTROL YÖNTEMLERİ

Emisyon kaynağı yanmanın gerçekleştiği motor sistemidir. Emisyon değerlerini azaltmak için motordan önce yakıtta yapılacak iyileştirmeler ile alınacak tedbirlere kaynak öncesinde alınan önlemler, motor tasarımında yapılacak iyileştirmelere kaynağında alınan önlemler ve yanma neticesi oluşan emisyonların egzoz sisteminde zararsız hale getirilmesi işlemi ise kaynağından sonra alınan önlemler olarak adlandırılır.

3.8.1. Kaynak Öncesinde Alınan Önlemler

Motorda yanma sonucu oluşacak emisyonları azaltmak için yakıt kalitesinin iyileştirilmesi, alternatif yakıt kullanımı gibi yöntemlerdir. Yakıt kalitesinin artırılması egzozdan çıkan zararlı emisyonları azalttığı gibi yakıt tüketimini de azaltmaktadır. Yakıt bileşiminde yapılacak değişiklik yanma sonucu oluşacak

emisyona değerini direk olarak etkilemektedir. Bunun en bariz rneği eskiden benzin yakıtında oktan sayısını yükseltmek için kullanılan kurşun bileşiklerinin günümüzde yakıt bileşiminden çıkarılarak oluşacak kurşun emisyonlarının önüne geçilmesidir. Oktan sayısını arttırabilmek için içerisinde oksijen bulunan hidrokarbon bileşiklerine ve diğer bazı katkı maddelerine yönelinmiştir. Bunlardan bazıları, etanol (C₂H₅OH), metanol (CH₃OH), tersiyer bütil alkol (TBA, C₄H₉OH), metil tersiyer bütil eter (MTBE), metilsiklopentadiyel manganez trikarbonil (MMT) gibi sıralanabilir [29].

Ayrıca içten yanmalı motorlarda, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), alkoller, sıkıştırılmış doğal gaz (CNG), sıvılaştırılmış doğal gaz (LNG) ve hidrojen gibi yakıtlar da kullanılarak emisyon değerleri azaltılmıştır [37].

3.8.2. Kaynağında Alınan nlemler

Motorlarda yapılan farklı tasarımlar emisyonların azaltılmasına katkıda bulunmaktadır. Bunlardan bazıları yanma odasında yapılan şekil, yüzey/hacim oranı gibi değişiklikler, enjeksiyonlu tip motorlarda püskürtme basıncı, püskürtme açısı, enjektör konumu gibi değişikler, sıkıştırma oranının değiştirilmesi, emme kanalının şekli, supap zamanlaması ve ateşleme sisteminde yapılan değişikliklerdir. Ayrıca emisyonları ve yanma performansını doğrudan etkileyen, hava fazlalık katsayısı, ateşleme ya da püskürtme avansı gibi parametrelerin ayarında olmasını sağlayan periyodik bakımların zamanında yapılması önemli bir etkidir. Ayrıca son yıllarda yapılan içten yanmalı motorun çeşitli bileşenlerle termal kaplama yöntemi de bu önlemlere dahil edilebilir.

Karter tarafına kaçan gaz kaçaklarının atmosfere atılmasını önleyen pozitif karter havalandırma sistemi, depoda buharlaşan yakıtın filtre edilerek motorun çalışması esnasında sisteme verilmesini sağlayan depo havalandırma, NO_x emisyonlarını düşürmek için egzoz gazının bir kısmının soğutulularak taze dolguya katılmasını sağlayan egzoz gaz resirkülasyonu (EGR) sistemleri de kaynağında alınan önlemler içerisinde değerlendirilmektedir.

3.8.3. Kaynağından Sonra Alınan Önlemler

Kaynağından önce ve kaynağında alınan önlemlerle belli sınırlara çekilen emisyonlar, motorda yanma gerçekleştiikten sonra egzoz sistemine verilmektedir. Egzoz sistemindeki bu emisyonların zararsız hale getirilmesi emisyon standartlarını sağlamak için yapılan çalışmaların en önemlilerindendir. Kaynağından sonra alınan önlemler olarak adlandırılan bu sistemler partikül filtreler ve katalitik konvertörlerdir.

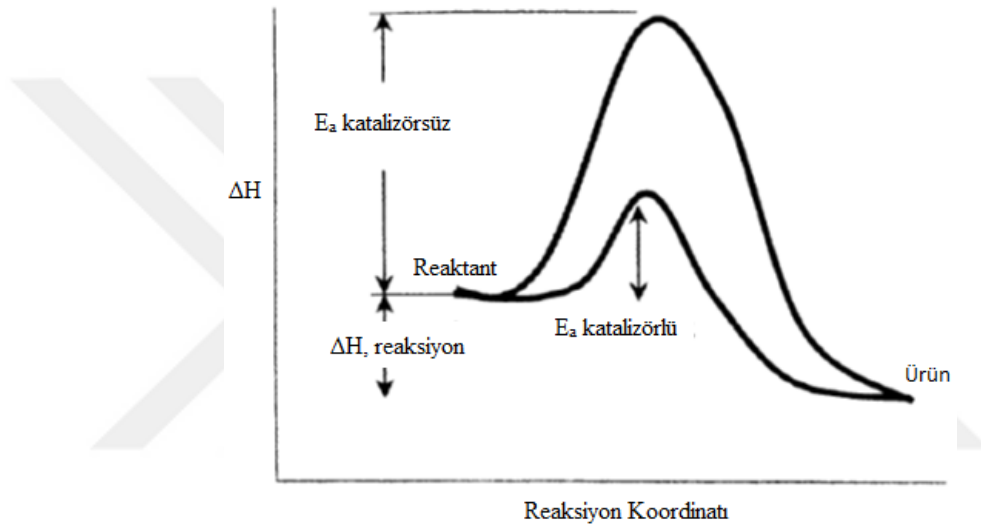
Dizel partikül filtreleri, PM'nin azaltılmasında teknik olarak en uygun çözümlerden biridir. Dizel partikül filtresi egzoz gazlarının sistem boyunca geçişine izin verirken katı ve sıvı partikül madde emisyonlarını biriktirmek için tasarlanıp egzozu yerleştirilmektedir. Genellikle bir yanma sonrası PM kontrol sistemi, dizel egzozundaki PM veya is tutabilen gözenekli metal veya seramik bir filtreden oluşur. Filtreden düşük bir basınç azalması ve yüksek is tutma kapasitesine sahip olması istenir. Günümüzde ticarileşmiş dizel partikül filtreleri silikon karpit, kordiyerit veya metalden yapılmaktadır [38].

3.9. KATALİTİK KONVERTÖRLER

Katalitik konvertörler ilk olarak 1970'lerin ortalarında Kaliforniya'daki hava kirliliğini azaltma çalışmaları sonucunda yönergelerle kullanılmaya başlanmıştır. Genel anlamda katalizör kimyasal reaksiyonların hızını artıran, reaksiyon boyunca aktif olarak reaksiyona girmeyen ve reaksiyon sonunda değişmeden kalan kimyasal bir maddedir. Katalizörler motor egzozunda oldukça yavaş ilerleyen reaksiyonları hızlandırarak, emisyonların kontrol edilebilmesini sağlarlar [27]. Reaksiyon oranı genellikle sıcaklık ve tepkimeye giren maddelerin konsantrasyonuna bağlıdır. Katalizörsüz reaksiyon hızı oldukça yavaştır. Şekil 3.3'de tepkimeye giren maddelerin ürüne dönüşebilmesi için gerekli enerjinin reaksiyon esnasında katalizör kullanılması durumunda katalizör kullanılmaması durumuna göre düşük olduğu görülmektedir. Katalizörsüz reaksiyon kinetik olarak Arrhenius profili ile tanımlanabilir:

$$k=k_0.\text{Exp}(-E/RT) \quad (3.4)$$

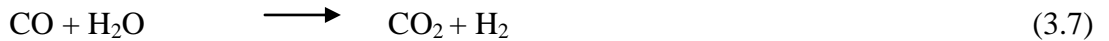
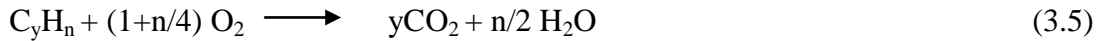
Eşitlik 3.4’de verilen Arrhenius eşitliğinde reaksiyon oranı sabiti (k), aktivasyon enerjisinin (E_a) eksponensiyeli ile ters orantılıdır dolayısıyla reaksiyon sabitinin azalması aktivasyon enerjisini arttırmaktadır. Eşitlikte T mutlak sıcaklığı, R üniversal gaz sabitini, k_0 ise üstel öncesi sabiti göstermektedir. Şekil 3.3’de reaktantların ürüne dönüşmesi için gerekli reaksiyon enerjilerinde görüleceği üzere katalizörlü reaksiyonun aktivasyon enerjisi düşük olduğundan reaksiyon oranı artmaktadır [2].



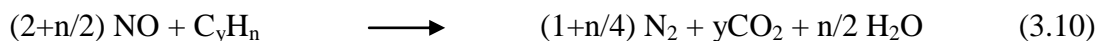
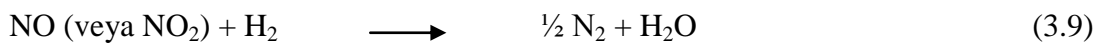
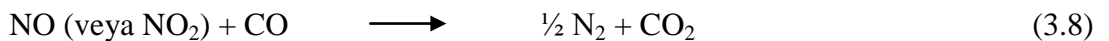
Şekil 3.3. Reaktantların ürüne dönüşmesi için gerekli reaksiyon enerjileri [2].

Otomobil katalizörlerinde gerçekleşen temel reaksiyonlar Eşitlik 3.5’den 3.10’a kadar aşağıda verilmiştir.

Oksidasyon Reaksiyonları:

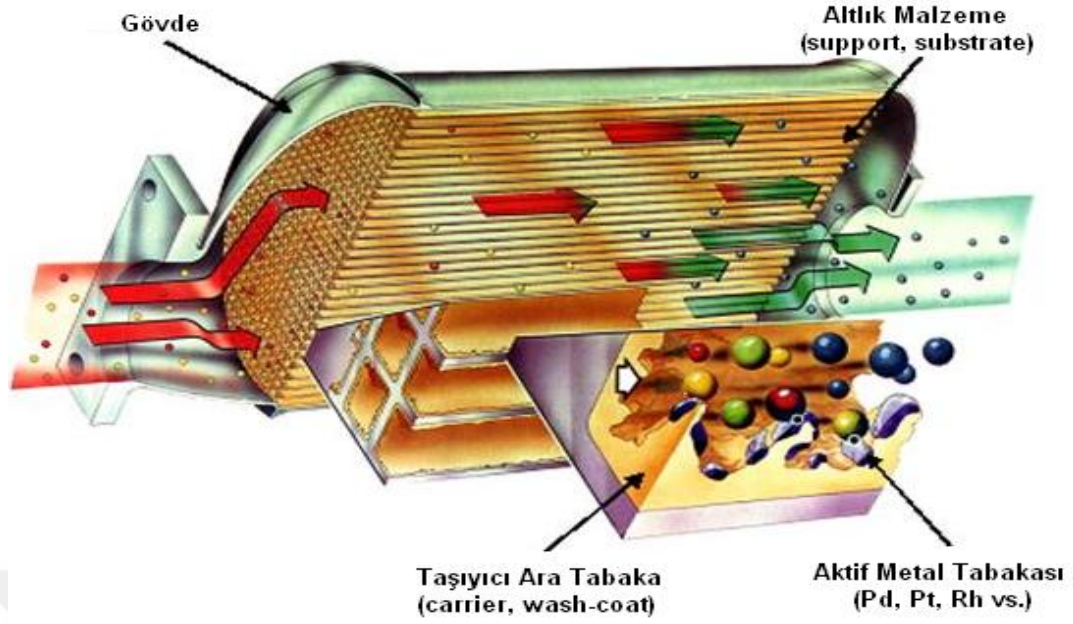


İndirgeme Reaksiyonları:



Eşitlik 3.6'yı inceleyecek olursak katalizörsüz reaksiyonda O_2 moleküllerinin O atomlarına ayrışmasına böylece CO ile reaksiyona girerek CO_2 'ye dönüşmesine bağlıdır. O_2 moleküllerinin O atomlarına dönüşebilmesi için gerekli sıcaklık olan $700\text{ }^\circ\text{C}$ üzerine çıkmasıyla reaksiyon hızla tamamlanır. O_2 'nin ayrışması dolayısıyla CO'nun CO_2 'ye dönüşmesi için aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır. Reaksiyon, yeterli O_2 molekülü aktivasyon enerji bariyerini aşmak için gerekli enerjiye sahip olduğunda gerçekleşir. Aktivasyon oranı Arrhenius eşitliği (Eşitlik 3.4) ile uyumludur. Aynı miktar CO ve O_2 'nin bir katalizör içeren reaktörden geçtiğini ele alırsak platin gibi bir katalizörün varlığında, O_2 ve CO molekülleri kimyasal soğurum (kemisorpsiyon) olarak adlandırılan katalizör yüzeyi ile reaktantlar arasında kimyasal bir bağın oluştuğu işleme ayrı bölgelere emilir. Soğurulan O_2 molekülleri oda sıcaklığında bile O atomlarına hızla ayrışabilir. Pt bölgesinde kimyasal bağ oluşturan CO molekülleri O atomları ile hızla reaksiyona girerek CO_2 'ye dönüşür ve reaksiyonu tamamlayarak katalizörden ayrılır ve katalizör diğer çevrim için hazır hale gelir. Dolayısıyla Pt kullanılan bir katalizörde aktivasyon enerjisi önemli ölçüde düşmektedir [3].

Katalitik konvertörler, dış etkenlerden korumak için metal gövde içerisine yerleştirilirler. Tipik bir katalitik konvertörün yapısı Şekil 3.4'de verilmiştir. Sistemde üç temel yapı vardır. En altta katalizörün şeklini veren altlık malzeme (support, substrate), onun üzerinde katalizörün gözenekliliğini ve yüzey alanını arttırmak için kullanılan, taşıyıcı ara tabaka (carrier, wash-coat), en üstte ise, nanoparçacık yapılı, çok ince aktif metal tabakası bulunur [39].



Şekil 3.4. Üç yollu katalitik konvertörün yapısı [40].

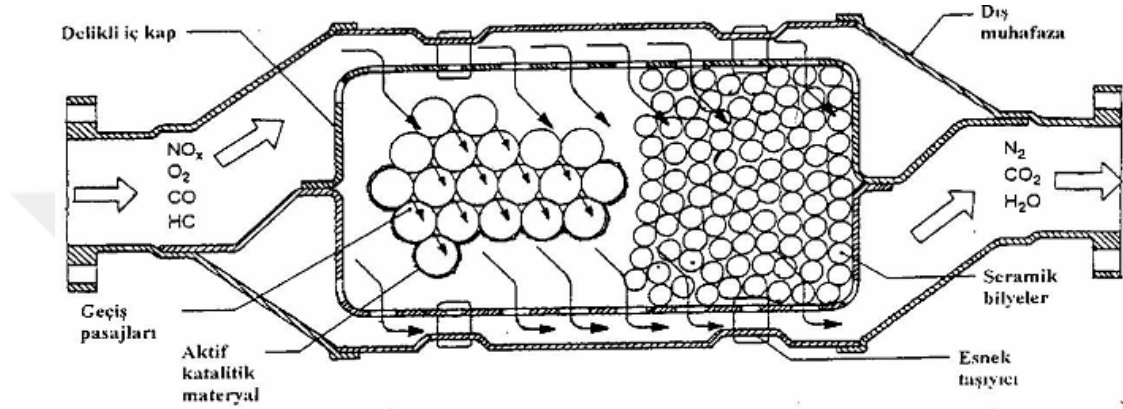
3.9.1. Altlık Malzeme

Katalitik konvertöre şeklini veren altlık malzemenin yapısı motor gücünü ve yakıt ekonomisini etkileyen egzoz geri basıncını minimuma indirmeli ve kısa sürede değişen egzoz aşırı sıcaklıkları ve korozyif etkilerine karşı dayanıklı olmalıdır. Bu amaçla küresel tanecikli (pelet tipi), seramik petek (monolit) ve metalik petek (monolit) olmak üzere üç tip altlık sistem tasarımı bulunmaktadır. Yüksek egzoz debilerinde bile çok az basınç düşmesine neden olduğu için petekli katalizör altlıkları yani monolitler sıklıkla kullanılmaktadır. Monolit temelli katalizörler, geniş açık ön cephe alanına ve düzgün paralel kanallara sahip olduğundan, pelet tipi katalizörlere kıyasla daha az akış direncine sahiptirler. Bu durum, mobil uygulamalarda güç kaybının azalmasına neden olmaktadır [4,41].

3.9.1.1. Küresel Tanecikli Sistem

Bu tip altlıklar genellikle birbiri üzerinde duran, çapı 0,32 ile 0,64 cm arasında değişen, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ malzemeden yapılan küresel taneciklerden yapılıdır. Şekil 3.5'te tipik bir seramik bilyeli sistemin yapısı gösterilmiştir. Egzoz gazlarına maruz kalan geniş yüzeyler ve geçiş yolları, aktif haldeki katalitik madde ile kaplanmış bilyelerin

küresel temas yüzeleriyle çevrelenmiştir. Bilye yüzeyindeki katalitikler aşırı ısınma neticesinde kullanılmaz hale gelirler ve bu yüzden bilyelere 20 µm derine kadar aktif metal (soy metal) emdirilir. Bu seramik bilyeler, 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara kadar maruz bırakıldıklarında dahi iyi bir darbe ve absorpsiyon direncine sahip olurlar. Bilyeler yol şartlarında meydana gelen şok darbelerinden zarar görmemesi için konvertör muhafazasının iç tarafında bir kapta bulunur [2].



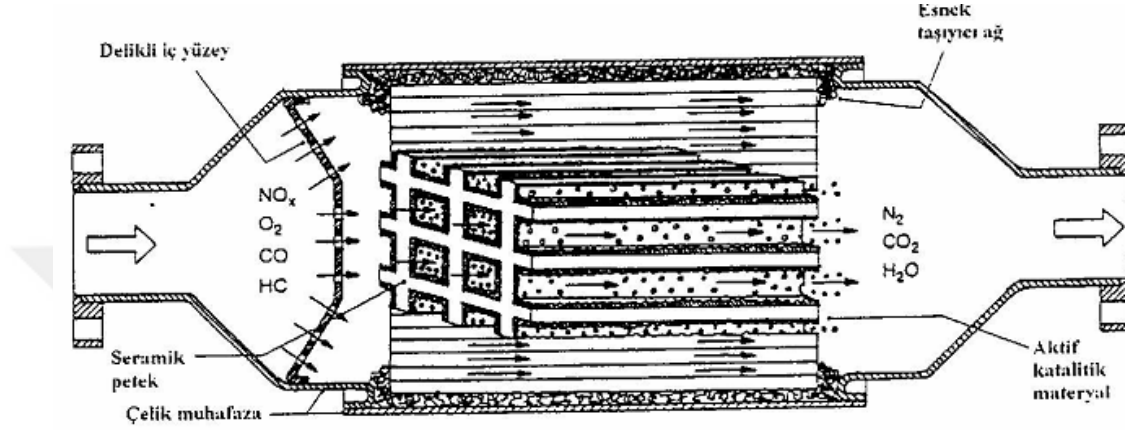
Şekil 3.5. Seramik bilyeli sistem [42].

3.9.1.2. Seramik Petek Altılık

Seramik petek tip altlıklar birbirine paralel ve bal peteği veya kare şeklindeki açık kanallardan oluşur. Seramik tek parça katalitik konvertörlerde seramik gövde, silindirik veya elips şeklinde yapılmaktadır. Kanal yapısı, kanal yoğunluğu ve geometrik boyutlarına göre farklılık gösterir. Halen kullanılmakta olan katalizörlerde inç karedeki kanal sayısı (cps), 300 - 400 adettir. Kanal yoğunluğunun artması geometrik yüzey alanını artırırken kesitini düşürmektedir. Ayrıca kanal yoğunluğunun artması egzoz geri basıncını da arttırmaktadır. Kanal duvarlarının kalınlığı ise 0,3 - 0,4 mm civarındadır [2,43].

Seramik petek yapıları kırılabilirler ve bu yüzden seramik bloğun dış kısmı ya örme tel veya yüksek sıcaklığa dayanıklı elyaflarla sarılarak iç muhafaza içinde yataklandırılır. Daha sonra dış muhafazaya çelik bir sac ile birleştirilir. Şekil 3.6'da üç yollu seramik esaslı katalitik konvertörün yapısı gösterilmiştir.

Kordiyerit, ($2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$), ısıl genleşme katsayısı çok düşük olması, erime noktasının $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde olması, ayrıca yüksek ısıl ve kimyasal dayanıklılık göstermesi sebebiyle, sıcak egzoz ortamı için ideal altlık malzemelerden biridir. Bu nedenlerle, kordiyerit, günümüzde motorlu taşıtların katalitik konvertör uygulamalarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [4].

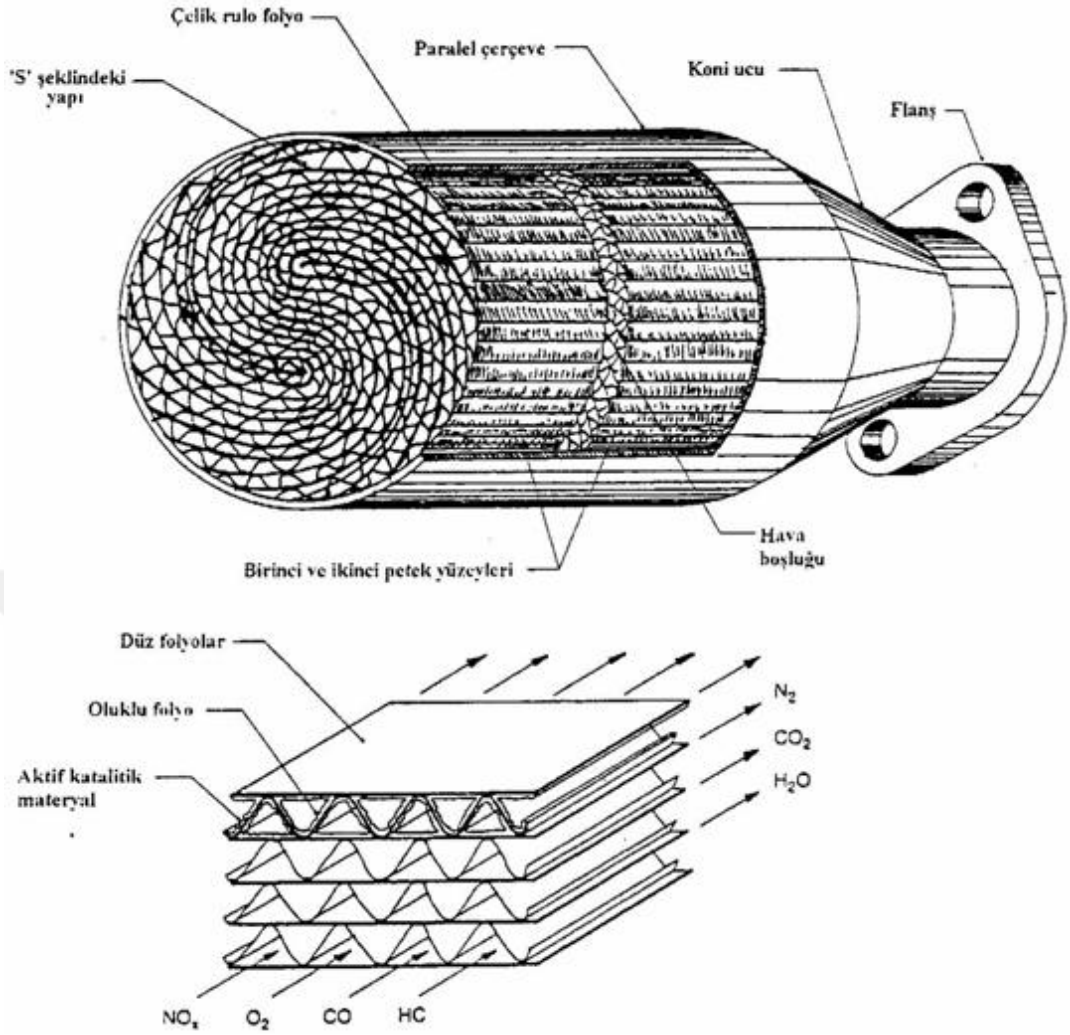


Şekil 3.6. Seramik petek altlık sistemi [42]

3.9.1.3. Metal Petek Altlık

Metallik petek katalitik konvertörler çelik saçların üçgen, trapez, balıksırtı gibi belirli şekiller verilerek bükülmeleri sonucunda imal edilirler. Petek yüzeyi kalınlığı $0,04$ ve $0,05$ mm arasında değişen oluklu yada üst üste binmiş ince çelik folyolardan oluşur. Bu folyo rulo ya da "S" şeklinde olabilir. Genellikle iki ayrı petek yüzeyi vardır ve aralarında ise küçük bir boşluk bırakılmıştır. Bu boşluk ikinci yüzeyde taze bir laminer akış oluşumu ve egzoz gazlarının içerden kolayca akışını sağlar. Böylece kirleticiler konvertör yardımıyla kolayca zararsız hale getirilirler.

Spiral ya da "S" şeklindeki metallik yüzey termal genişlemenin sebep olduğu tansiyon dağıtımını daha iyi sağlar ve böylece konvertörün metallik dengesini ve ömrü artırılmış olur. Düz ve kanallı folyo arasında yüksek sıcaklığa maruz kalan temas bölgesinde katı bir lehimleme de gereklidir [27,42]. Şekil 3.7'de metal petek altlık sistemi görülmektedir.



Şekil 3.7. Metal petek altlık sistemi [42].

Metal taşıyıcılar seramik taşıyıcılara oranla daha ince duvar kalınlığında üretilebilirler. Örneğin 400 cpsi metal taşıyıcı seramik taşıyıcıya oranla % 25 daha düşük duvar kalınlığına sahiptir. Aynı hücre yoğunluğuna sahip metal taşıyıcıda katalizör açık ön cephe alanı % 90 iken seramik taşıyıcıda % 70 dir. Dolayısıyla metal taşıyıcılar, düşük basınç düşmesine sahip yüksek kanal yoğunluklu katalizör yapımına imkân sağlar. Ayrıca ısıl iletkenlikleri seramiğe göre 15-20 kat daha fazla olduğundan daha hızlı ısınırlar, dolayısıyla motorun ilk çalışması esnasında HC ve CO emisyonlarının oksidasyonunu daha çabuk sağlarlar. Egzoz manifoldunda, motora yakın bir konuma monte edilebilirler. Ayrıca bu özelliklerinden dolayı bazı sistemlerde, ilave olarak ana katalizörün önünde, motorun ısınma süresindeki verimi arttırmak amacıyla kullanılırlar. Seramiğe göre daha pahalı olmaları, taşıyıcı ara

tabakanın metale yapışma sıkıntısı ve yüksek sıcaklıklarda buharın çeliği korozyona uğratması gibi olumsuzluklar kullanımını kısıtlamıştır [2,42].

3.9.2. Taşıyıcı Ara Tabaka

Endüstriyel katalitik süreçlerde, birim zamanda ürüne dönüşen gaz molekül sayısı, tepkimeye giren moleküllerin ulaşabildikleri katalitik aktif nokta sayısı ile yakından ilişkilidir. Bu sebeple, katalitik maddelerin dağıldığı aktif noktaların sayısının mümkün oldukça artırılması gerekmektedir. Tepkimeye giren moleküllerin kimyasal adsorpsiyonuna ve reaksiyonuna imkân veren bu aktif bölgelerin yüzey derişimini artırmak için, aktif metallerin dağıtılacağı, yüksek yüzey alanlı taşıyıcılar kullanılır [6].

Egzoz gaz moleküllerinin aktif bölgelere rahatça ulaşması için, katalizör taşıyıcı malzemesi, uygun gözenek boyutlarına sahip malzemeler arasından seçilmeli ve aktif noktalar, mümkün oldukça yüzeye iyi dağıtılmalıdır. Ayrıca katalizör taşıyıcı kalınlığının az olması, tepkiyen ve ürün gaz moleküllerinin yüzey/yüzey altı difüzyon yolu uzunluklarını sınırlayacağı için; tepkimeye girenlerin reaksiyon süresini ve ürünlerin katalizörden ayrılma sürelerini kısıltacaktır [44].

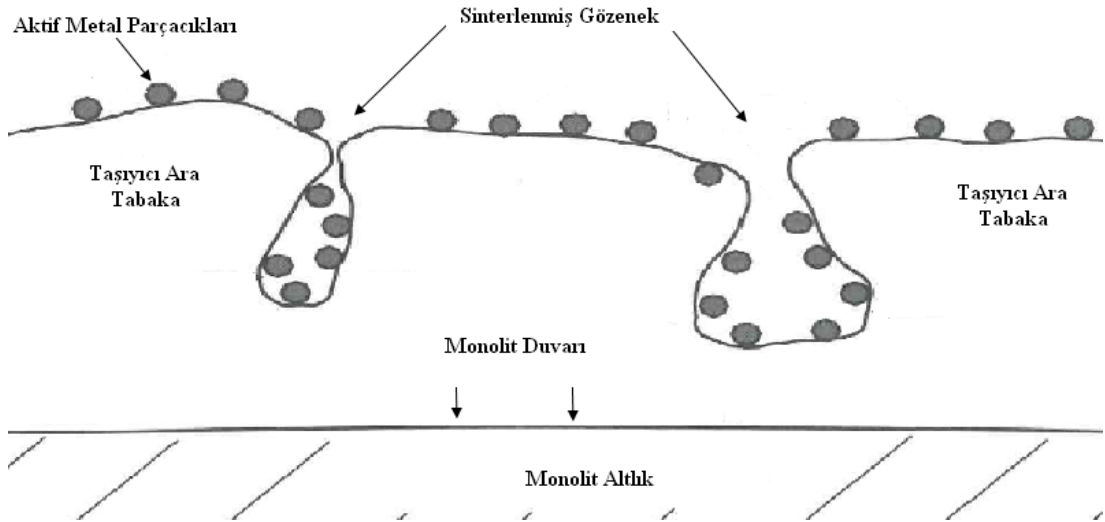
Katalitik olarak aktif maddeler; Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 gibi metal oksit yapısındaki mezo-gözenekli taşıyıcılar, zeolit malzemeler veya metal-organik kafesler üzerine dağıtılabilir. Katalizör taşıyıcı malzemeler, genellikle, tek başlarına, sözü geçen reaksiyonlarda, katalitik olarak doğrudan aktif özellik göstermezler. Fakat taşıyıcı malzemeler, katalizör aktivitesinin ve seçiciliğinin belirlenmesinde ve katalizör kararlılığının ve dayanımının sürdürülmesinde önemli bir rol oynamaktadırlar [6].

3.9.2.1. Al_2O_3

Taşıyıcı sistemler arasında, çevre uygulamaları için en yaygın olarak kullanılan malzeme $\gamma-Al_2O_3$ 'dir [7,8]. Mezo-gözenekli yapısı nedeniyle, bu malzemenin özgül yüzey alanı $200 m^2/g$ 'in üzerinde olabilmektedir. Gözenek boyutları ise, 2-20 nm

arasındadır [3]. Özgün yüzey alanının artması, aktif metallerin dağılacığı yüzey miktarını da arttıracığı için, bu istenen bir durumdur. Fakat gözenek çapının çok küçük olması durumunda, difüzyon direnci sorun olmaya başlayabilmektedir. Karmaşık kanal yapısı ve gözenek çapının darlığı, gazların aktif bölgelere difüzyonunu zorlaştıracığından, düşük sıcaklıklardaki reaksiyon hızı azalabilmektedir [2].

Taşıyıcı ara tabakaların malzemesinde yüksek sıcaklığın etkisiyle, Şekil 3.8'de şematik olarak gösterilen, malzeme yüzeyindeki gözeneklerin kapanmasına veya daralmasına neden olan sinterleşme önemli bir problemdir. Yüksek yüzey alanına sahip metal-oksit taşıyıcı yapıların, düşük yüzey alanlı yapılara dönüşmesi, gözeneklerin giriş ağızlarının kapanmasıyla veya daralmasıyla oluşur. Bu durum, gözenek içerisindeki katalitik bölgelerin tepkimeye girenler tarafından erişimini sınırlayarak, katalitik aktivite ve/veya seçicilik (selectivity) kaybına neden olabilir [2]. Örneğin 500 °C civarında 200-300 m²/g yüzey alanına sahip γ -Al₂O₃, sıcaklığın yükselmesiyle birlikte yüzey alanı 50-120 m²/g'a kadar düşerek 900 °C'de delta alüminaya (δ -Al₂O₃), 1050 °C'de teta alüminaya (θ -Al₂O₃) dönüşür. 1150 °C'de ise yüzey alanı 1-5 m²/g'a kadar düşerek yapı alfa alüminaya (α -Al₂O₃) dönüşür [45].

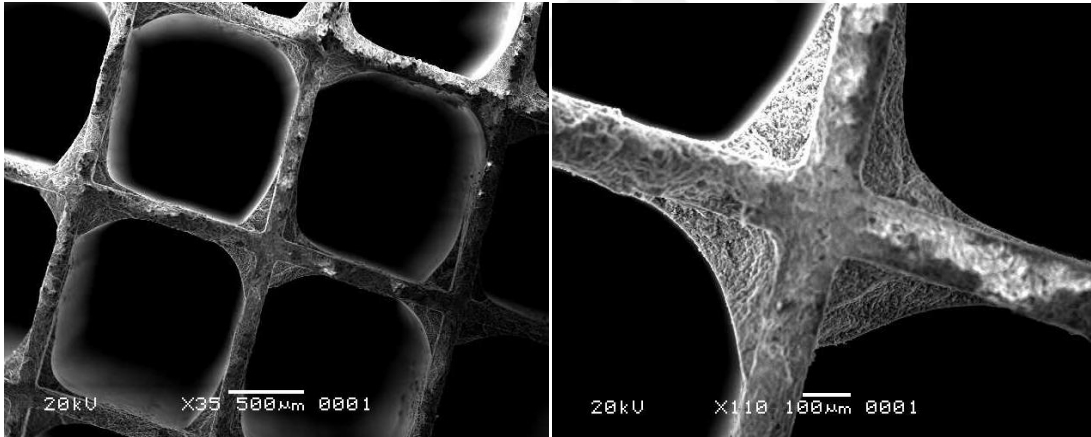


Şekil 3.8. Taşıyıcı ara tabaka sinterleşmesinin şematik gösterimi [2].

Taşıyıcı malzemenin termal kararlılığını arttırarak, yüksek sıcaklıklarda sinterleşmesini azaltmak ve taşıyıcıya farklı katalitik fonksiyonlar kazandırılması

(örneğin oksijen, NO_x , amonyak (NH_3) veya SO_x depolama veya yüzey asitliğinin modifikasyonu) için, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yapısındaki temel taşıyıcı malzeme, CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , baryum monoksit (BaO) veya SiO_2 gibi ikincil yapısal zenginleştirici metal-oksit katkı maddeleri ile işlevselleştirilmektedir [46-50].

Bir diğer nokta ise, taşıyıcı malzeme kaplamasının, gaz akışının gerçekleştiği monolit kanal çapını azaltması ve bu sebeple, istenmeyen bir şekilde, geri basıncın artmasıdır. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ taşıyıcı kaplamaların, monolit kanallarının iç yüzeyleri üzerindeki kalınlıkları, Şekil 3.9'da görüleceği üzere kanal duvarının düzlemsel kısmında 20 μm , köşelerinde ise 100 μm civarındadır [51]. Bu durum, kaplamasız monolite kıyasla açık ön cephe alanının % 7 civarında azalmasına karşılık gelmektedir [52]. Kaplamanın kalınlığına ve yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak, katalizörün neden olduğu geri basınç da, istenmeyen şekilde artmaktadır [3,4]. Taşıyıcı ara tabaka, seramik monolitin ağırlığının yaklaşık % 5-15'ini oluşturur [53].



Şekil 3.9. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ taşıyıcı ara tabakaya sahip katalizörün farklı çözünürlüklerdeki SEM görüntüsü.

3.9.2.2. SiO_2

Egzoz gazındaki sülfür oksit bileşenleriyle reaksiyona girmeme özelliği SiO_2 'yi uygun bir katalizör taşıyıcı malzemesi yapmaktadır. SO_x bileşenleri Al_2O_3 ile reaksiyona girerek taşıyıcının iç yüzeyini değiştirir ve bu ise katalizörün aktivasyonunu yitirmesine sebep olur. Yüksek yüzey alanına sahip SiO_2 malzemesinin özgül yüzey alanı 300-400 m^2/g 'a kadar ulaşmaktadır [2].

3.9.2.3. TiO₂

TiO₂ toksik olmayan, suda çözünebilir, sudan olumsuz etkilenmeyen, kararlı ve kolay ulaşılabilir bir malzemedir. Cam, elyaf, paslanmaz çelik, inorganik maddeler, kum ve aktive edilmiş karbon gibi çeşitli alt tabakalar üzerine yüklenebilir [54]. SO_x bileşenleri ile reaksiyona girmemesi ve yüzey özellikleri nedeniyle TiO₂ özellikle güç santrallerinden kaynaklı NO_x'in seçici katalitik indirgemesinde vanadya (vanadyum pentoksit, V₂O₅) için taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Anataz ve rutil olmak üzere iki kristal yapıya sahiptir. Anataz yapı, yüksek özgül yüzey alanına (50-80 m²/g) sahiptir ve ısı kararlılığını 500 °C'e kadar korur. Rutil yapı ise düşük özgül yüzey alanına (<10 m²/g) sahiptir ve 550 °C civarında V₂O₅ tıkararak deaktivasyona neden olur [2].

3.9.2.4. Zeolit

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementler içeren sulu alüminyum silikatlar olarak tanımlanmaktadır. Doğal olarak bulunabildiği gibi sentetik olarak da elde edilebilmektedir. Zeolitler kristal yapıları, fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle sanayinin önde gelen hammaddeleri arasında yer almaktadır [27].

Zeolitlerin gözenek ölçüleri 3 ila 8 Å civarında moleküler boyuttadır. Kesiti büyük olan moleküllerin zeolit kafesinden geçmeleri engellenir. Bu nedenle zeolitlere moleküler elek de denmektedir. Zeolitler iyi tanımlı kristal yapıları ve yüzey özelliklerinden dolayı büyük öneme sahiptir. Al₂O₃ ve SiO₂ her alüminyum ve silisyumun katyonunun dört oksijen anyonu ile bağ yaptığı dört yüzlü yapı ile bağlanmıştır. Zeolit bileşenindeki Al içeriğinin artırılması aktif bölgeleri artırırken ısı dayanımının düşmesine neden olur. Dolayısıyla zeolitler ilgilenilen reaksiyonda çok çeşitli aktif metaller için taşıyıcı malzeme olarak kullanılabilir [2]. Zeolitlerin katalizör olarak kullanılmalarının sebebi, iyon değişim yoluyla özelliklerinin değiştirilebilir olması, aktiflik, seçicilik, kararlılık vb. özelliklerini uzun süre koruyabilmeleri, rejenerasyonlarının oldukça kolay ve tekrarlanabilir olması ve sıcaklık, basınç vb. dış etkilere karşı dayanıklı olmalarıdır [55]. Zeolitlerden endüstride en yaygın kullanılan ZSM-5'tir. ZSM-5 katalizör olarak petrol

endüstrisinde hidrokarbon dönüşüm reaksiyonları için ve NO_x indirgeme katalizörlerinde kullanılmaktadır [56].

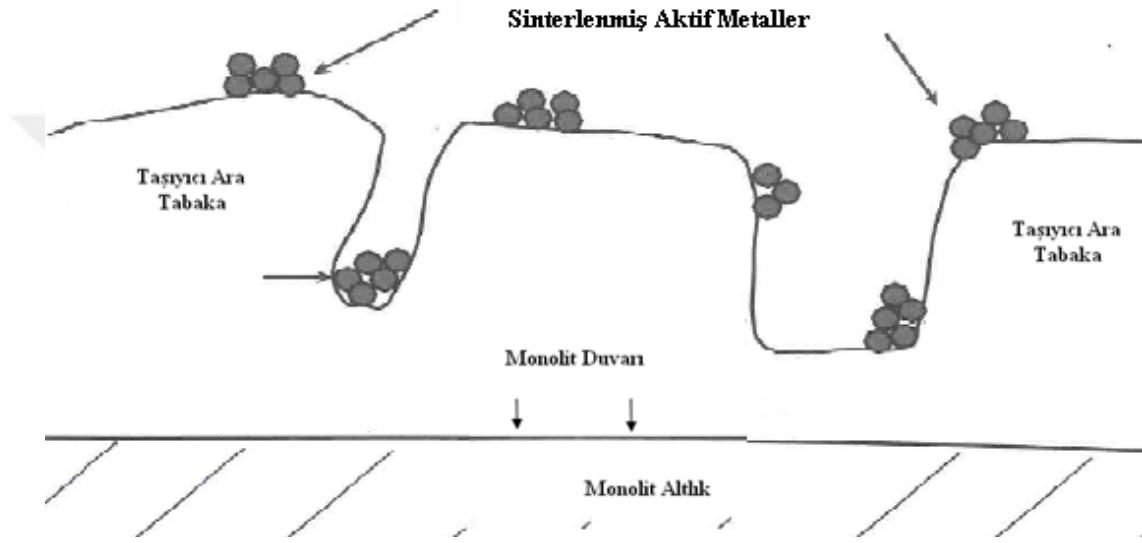
3.9.2.5. CeO₂

Otomotiv katalitik dönüştürücülerinde çeşitli oranlarda ZrO₂ gibi metal oksitlerle kombine edilen yüksek yüzey alanına sahip CeO₂ önemli bir oksijen depolama bileşenidir. Motor stokiyometrik oran civarında dalgalanırken fakir karışım esnasında oksijeni depolayan CeO₂ zengin karışım esnasında hızla depoladığı oksijeni serbest bırakır. Sonuç olarak çeşitli reaksiyonlarda katalizörün aktivitesini artırıcı etkisi olan bir taşıyıcı malzemedir [57].

3.9.3. Aktif Metal Tabaka

Aktif metal tabaka kimyasal reaksiyonların hızını artıran, reaksiyon boyunca aktif olarak reaksiyona girmeyen ve reaksiyon sonunda değişmeden kalan bakır, krom, nikel, kobalt gibi metal oksitler ve platin, paladyum, rodyum gibi soy metallerin taşıyıcı ara tabakaya nano parçacıklar halinde dağıtılmasıyla oluşur. Metal oksitler yüksek sıcaklıklarda etkilidir fakat yüksek egzoz sıcaklıklarında sinterleşir ve aktivasyonunu kaybederler. Bu nedenle, uygulamada sadece yüksek aktiviteye, ısıl bozulmaya karşı yüksek dirence sahip olan soy metaller kullanılır. Soy metaller pahalıdır fakat otomobil katalizörlerinde tipik olarak 1,8 g/L yani bir katalizörde yaklaşık 1-2 g civarında kullanılır. Oksidasyon için kullanılan Pt ve Pd'nin molar oranı genellikle 2/1 olarak seçilir. Paladyum, CO, olefinler ve metanın oksidasyonunda platine göre daha aktiftir. Aromatiklerin aktivasyonunda her iki soy metal benzer aktivite gösterirken, propandan yüksek olan parafin hidrokarbonların oksidasyonunda platin daha aktiftir. Paladyum 980 °C sıcaklık ve üzeri oksidasyon atmosferinde platine göre daha az sinterleşme eğilimindedir. Rodyum ise NO indirgenmesinde kullanılır. Üç yollu bir katalizörde Pt/Pd'nin rodyuma oranı yaklaşık 5/1 ila 10/1 arasındadır. Otomobil katalizöründeki aktif metal miktarı monolit ağırlığının % 0,1-0,15'i civarındadır [50,58].

Saf soy metaller 500 °C - 900 °C sıcaklık aralığında hızlı bir şekilde sinterlenir. Katalitik davranış yüzey atomları tarafından belirlendiği için soy metaller Al₂O₃ gibi taşıyıcı üzerine olabildiğince iyi bir şekilde yayılır. Katalizörde bulunan soy metal taneciklerin tane büyüklüğü katalizör yeni iken 50 nm'den daha küçüktür. Fakat katalizör egzoz gazlarının yüksek sıcaklıklarına maruz kaldığında 100 nm'ye yükselebilir [27]. Şekil 3.10'da katalizör aktif metal sinterleşmesi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Katalizör aktif metal sinterleşmesinin şematik gösterimi [2].

Egzoz gazındaki bileşenlerin katalizör yüzeyine birikmesiyle oluşan aktivite kaybına katalizör zehirlenmesi denir. Katalizör zehirlenmesi seçici ve seçici olmayan zehirlenme olmak üzere ikiye ayrılır. Yakıtların ve motor yağının içinde bulunan katkı maddeleri, taşıyıcı ara tabaka ve aktif metallerle reaksiyona girmesi seçici zehirlenme, bu bileşenlerin fiziksel olarak aktif metallerin üzerini ve ara tabaka gözeneklerini kaplamasına ise seçici olmayan zehirlenme denir [59].

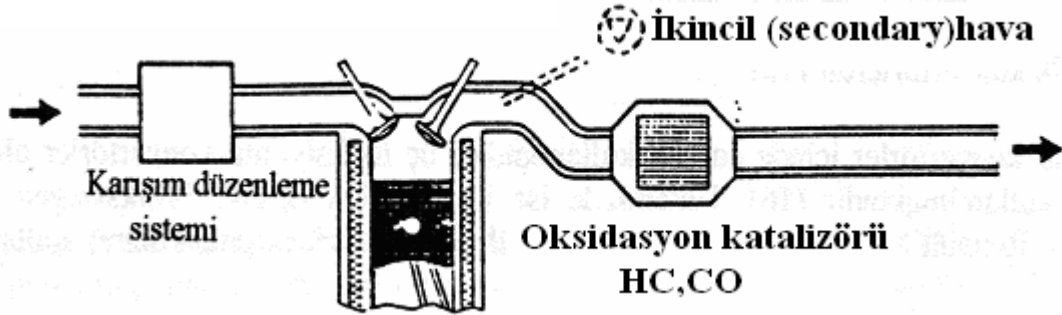
3.9.4. Katalitik Konvertör Çeşitleri

İlk nesil olarak adlandırılan oksidasyon katalitik konvertörleri, sadece HC ve CO emisyonlarını engellemek amacıyla kullanılmıştır. Oksidasyon katalizörüyle birlikte NO_x standardını sağlamak için ise EGR sistemleri kullanılıyordu. Daha sonra ise

hem HC ve CO oksidasyonunu hem de NO_x indirgemesi için çift yataklı üç yollu katalitik konvertörler kullanılmaya başlandı. İkinci nesil olarak adlandırılan tek yollu üç yollu katalitik konvertörler ise HC, CO ve NO_x emisyonlarını eşzamanlı olarak zararsız hale getirmektedir.

3.9.4.1. Oksidasyon Katalitik Konvertörleri

Oksidasyon katalitik konvertörleri fazla havayla çalışır ve hidrokarbon ve karbon monoksidi, su buharı ve karbon dioksite dönüştürür. Azot oksitler üzerinde etkisizdir. Yakıt enjeksiyon sistemine sahip motorlarda oksidasyon için gerekli oksijen fakir karışım ayarıyla elde edilir. Hava fazlalık katsayısı 1'den büyüktür. Karbüratörlü motorlarda ise ikincil (secondary) hava olarak isimlendirilen hava, motor tarafından veya self indiksiyon hava supabıyla tahrik edilen santrifüj bir pompa tarafından sağlanır. Şematik resmi Şekil 3.11'de verilen tek yataklı oksidasyon katalitik konvertörleri olarak da adlandırılan oksidasyon katalizörleri ilk olarak 1975'de Amerika'da araçlar için uygulanan egzoz gazlarına getirilen sınırlandırmaları sağlamak için kullanılmıştır [33].

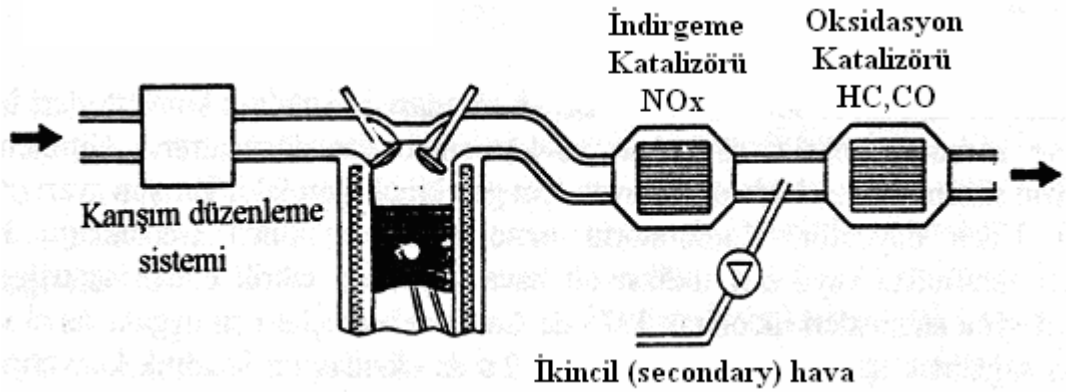


Şekil 3.11. Oksidasyon katalizörünün şematik gösterimi [60].

3.9.4.2. Çift Yataklı Üç Yollu Katalitik Konvertör

Şekil 3.12'de görüldüğü gibi oksidasyon ve redüksiyon katalizörleri için iki ayrı yatak kullanılmasından dolayı bu isim verilmiştir. Bu sistem, motor zengin karışımında, lambda 0,9 civarında iken en verimli olarak çalışır. Egzoz gazı önce redüksiyon katalizörüne sonra oksidasyon katalizörüne gelir. İksinin ortasından hava

verilir. Birinci katalizörde NO_x 'ler, ikinci katalizörde ise CO ve HC'ler dönüştürülür. Çift yataklı konvertörde motor zengin karışımla çalıştırıldığından yakıt tüketimi açısından elverişsiz bir sistemdir. Bununla birlikte elektronik kontrol olmadan basit bir karışım düzenleme sistemi kullanılabilir. Bir dezavantajı da hava azlığı şartlarında NO_x indirgenmediğinden hava ilavesinden sonra NO_x 'in kısmi olarak yeniden oksidasyonu ile NH_3 üretilir. Tek yataklı üç yollu lamda kontrollü kapalı devre katalitik konvertöre göre NO_x dönüşümünde daha kötüdür. Amerikan otomobil üreticileri tarafından lamda kapalı devre kontrollü olarak tasarlanarak sıkça kullanılmaktadır. Bu araçlarda katalitik konvertör stokiometrik karışımda kullanılarak oluşan yakıt tüketimi artışı önlenmektedir. Bununla birlikte bu tasarım çok pahalıdır ve NO_x emisyonlarında daha önce belirtilen problemleri beraberinde getirmektedir [33].



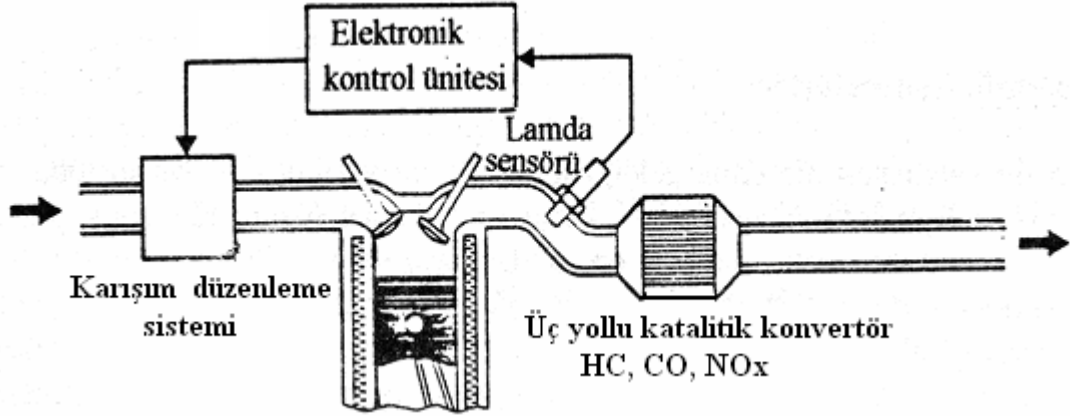
Şekil 3.12. Çift yataklı katalizörün şematik gösterimi [60].

3.9.4.3. Tek Yataklı Üç Yollu Katalitik Konvertörler

Çift yataklı üç yollu katalizörlerden sonra Şekil 3.13'de görüldüğü gibi HC ve CO oksidasyonunun ve NO_x indirgenmesinin tek bir yatakta kompakt hale getirilmesiyle tek yataklı üç yollu katalizörler ortaya çıkmıştır.

Günümüzde yaygın bir kullanım alanı bulan tek yataklı üç yollu katalitik konvertörlerin diğer sistemlere göre tercih edilmesinin sebepleri, tek yatakta olmasından egzoz gazı geri tepme basıncının düşük olması, ucuz olması, uzun

ömürlü olması, ısıl ve mekanik dayanımının yüksek olması ve en önemlisi kirletici gazların % 90-99 azaltılması olarak sayılabilir [61,62].



Şekil 3.13. Tek yataklı üç yollu katilözürün şematik gösterimi [60].

Motorun çalışması ile birlikte yanma odasında gerçekleşen yanma sonu oluşan atıklar egzoz supabının açılmasıyla birlikte egzoz manifoldundan katalitik konvertöre girer. Katalitik konvertörlerde egzoz gazı, konvertör içerisindeki altlık üzerine yüzey alanını arttırmak için kaplanmış ara tabakaya dağıtılmış soy metallere platin, paladyum ve rodyum ile teması neticesi karbonmonoksit ve hidrokarbonlar okside olarak karbondioksit ve suya, azotoksitler ise azota dönüşür.

Dönüşüm verimi Eşitlik 3.11'deki şekilde tanımlanmaktadır.

$$\eta_{\text{cat}} = (m_g - m_c) / m_g \quad (3.11)$$

η_{kat} : Katalitik konvertörün verimi;

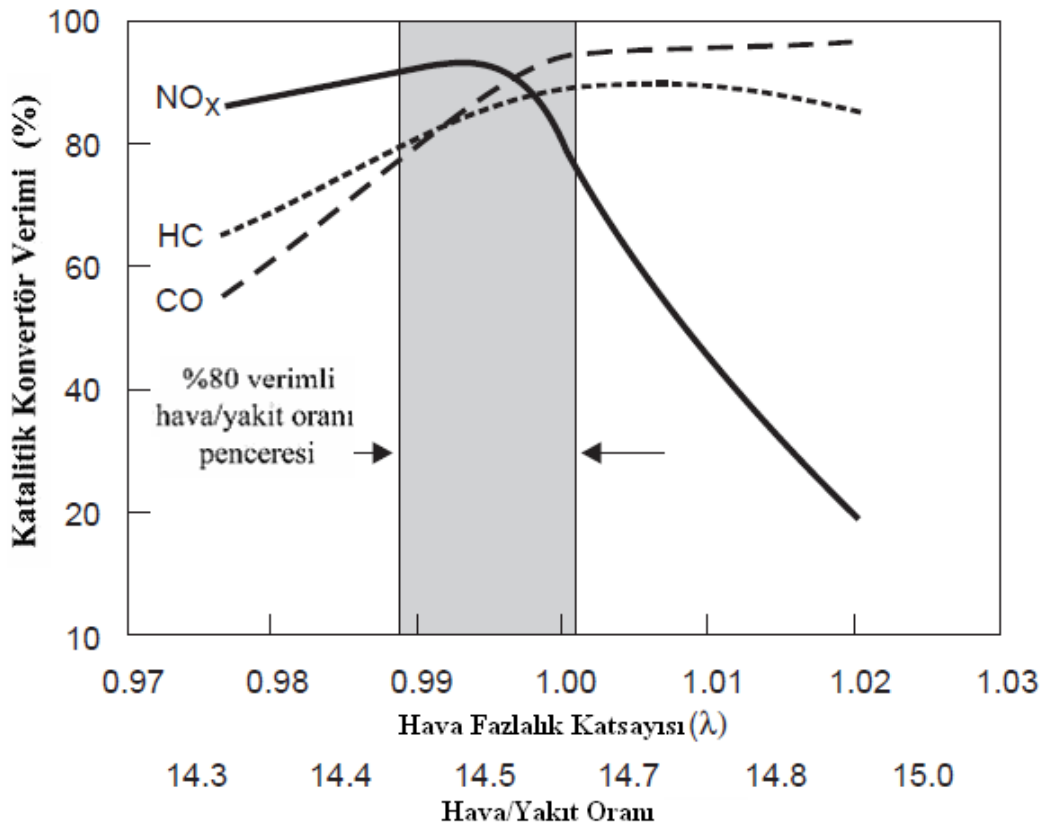
m_g : Katalitik konvertöre giren emisyon miktarı

m_c : Katalitik konvertörden çıkan emisyon miktarı

Katalizör dönüşüm verimini etkileyen en önemli parametre sıcaklıktır. % 50 dönüşümün sağlandığı sıcaklık, T50, % 90 dönüşümün sağlandığı sıcaklık, T90 (complete conversation temperature) olarak adlandırılır. Motorun ilk çalışması ile ısınması periyodunda T50 sıcaklığına ulaşıncaya kadar emisyonlar dönüşüme

uğramadan atmosfere atılmaktadır. Bunun için T50 sıcaklığı katalizör performansı için önemli bir göstergedir ve mümkün olduğunca düşük olması istenir [63].

Üç yollu katalitik konvertörlerin NO_x, HC ve CO için dönüşüm verimleri hava/yakıt oranına bağlı olarak değişir. Katalitik konvertörün dönüşüm veriminin hava/yakıt oranına bağlı olarak grafiği Şekil 3.14'de verilmiştir. Hava/yakıt oranının stokiyometrik orana ($\lambda=1$) yakın olduğu dar bir pencerede bu üç kirletici için yüksek dönüşüm verimi elde edilmektedir.



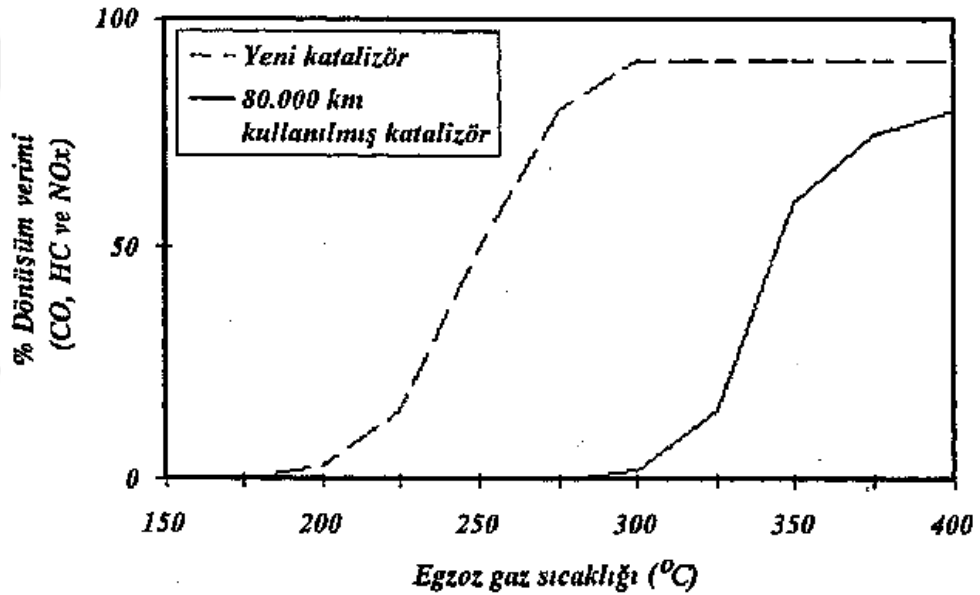
Şekil 3.14. Hava fazlalık katsayısının katalitik konvertör verimine etkisi [64].

Katalitik konvertörün performansı taşıtın kullanımıyla birlikte azalmaktadır. Bunun için, katalizör sonrasına bir oksijen sensörü daha yerleştirilmiştir (Şekil 3,15). Böylece konvertöre giriş ve çıkıştaki sensörlerden alınan sinyaller karşılaştırılarak konvertörün görevini yerine getirip getirmediği tespit edilmektedir. Eğer bir sorun varsa (tıkanıklık vb.) sürücüye bu durum bir ikaz lambası ile bildirilmektedir [27].



Şekil 3.15. Kapalı devre lamda kontrol sisteminin şematik resmi [65].

Katalitik konvertörlerin belirli süre çalışması sonucunda kanalların kısmen tıkanmalarından dolayı dönüşüm için daha yüksek sıcaklık gerekmektedir. Şekil 3.16'da katalitik konvertör veriminin egzoz sıcaklığına göre değişimi görülmektedir.



Şekil 3.16. Yeni ve kullanılmış katalitik konvertörlerin dönüşüm verimleri [33].

Ayrıca katalizör performansını etkileyen bazı parametreler katalizör uzunluğu, hücre yoğunluğu, çeper kalınlığı ve kesit alanıdır. Hidrokarbon çevrim verimi katalizör uzunluğuyla doğru orantılı olarak artar. Buna rağmen uzunluktaki değişim CO ve NO miktarlarındaki azalmada etkili değildir. HC ve CO miktarları katalizör hacmi sabit tutulduğunda çevrim boyunca küçük miktarlarda düşüş gösterirken, NO miktarında artış göstermektedir. Bu durum NO dönüşümünün çoğunun katalizör girişinde oluşmasından kaynaklanmaktadır. Kesit alanı sabit tutulduğunda ise katalizör boyu uzadıkça her üç emisyon miktarı da düşmektedir. Bu düşüş bir miktar yüzey alanının artmasına da bağlıdır. Uzunluğun etkisi uzunluk arttıkça düşmektedir.

Kısa katalizörler uzun modellere nazaran daha büyük oranda etkilidir. Diğer boyutları sabit tuttuğumuzda uzun konvertörlerde katalizör boyunun artırılması verimi düşürebilir. Bunun sebebi, ilk harekette zaten soğuk olan katalizörde mesafenin artmasıyla katalizörün en uygun çalışma sıcaklığına ulaşma süresinin de artmasıdır [66-68].

Hücre yoğunluğu arttıkça dönüşüm verimi de artmaktadır. Fakat HC ve CO emisyonları NO emisyonuna göre hücre yoğunluğuna daha fazla tepki vermektedir. Emisyonlardaki düşüş miktarı 400 cpsi yoğunluğa kadar yüksekken bu yoğunluktan sonra düşmektedir. Hücre yoğunluğunun değeri, tepme basıncındaki artışın etkisi ile sınırlıdır. Eğer tepme basıncı çok yüksek olursa motora hava girişi azalır ve performans düşer [67,68].

HC ve CO miktarları katalizör hacmi sabit tutulduğunda kesit alanı arttıkça artış gösterirken, NO miktarında çok küçük bir düşüş olmaktadır. Bu durum yine NO dönüşümünün çoğunun katalizör girişinde oluşmasından kaynaklanmaktadır. Katalizör boyu sabit tutulduğunda ise kesit alanı büyüdükçe her üç emisyon miktarı da düşmektedir. Bu düşüş bir miktar yüzey alanının artmasına da bağlıdır. Yine uzunluğun etkisine benzer şekilde, yüzey alanının etkisi de yüzey alanı arttıkça azalmaktadır. Bunun sebebi, katalizör hacminin artmasıyla birlikte yüzey termal kapasitesinin ve ısı kayıplarının artmasına bağlı olarak katalizör verimindeki düşüştür [68].

Literatürde hücre yoğunluğunu arttıkça tepme basıncı artacağından bunun önüne geçmenin yolu duvar kalınlığını düşürmek olarak geçmektedir. Duvar kalınlığı arttıkça HC miktarı artmakta, CO ve NO değerleri ise değişmemektedir. Soğukta çalışma durumunda ise HC miktarında duvar kalınlığına bağlı hızlı artış söz konusu iken NO da değişme olmamakta, CO ise bir miktar artmaktadır. Bu durum, duvar kalınlığı arttıkça alt tabaka termal kapasitesinin de artmasından kaynaklanmaktadır. Bu sayede katalizör soğuk ilk çalıştırma esnasında daha çabuk ısınacak ve soğukta ilk çalışma emisyonları düşecektir [68-71].

BÖLÜM 4

ZnO NANO YAPILAR

Çinko oksit kimyasal formülü ZnO olan, beyaz toz görünümlü, hemen hemen suda hiç çözünmeyen, doğada bol bulunan inorganik bir bileşiktir. Toz olarak plastik, seramik, cam, çimento, kauçuk, yağlayıcı, boya ve gıda endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Piezoelektrik, optik, fotokatalitik ve termal katalitik özellikleri bir arada gösterebilen n-tipi ZnO malzemesi, hekzagonal vurtzit ve kübik çinkoblend olmak üzere iki temel formda kristallenir [72]. Hekzagonal vurtzit kristal yapı, kübik çinkoblend kristal yapıya kıyasla daha yüksek bir kararlılığa sahiptir. ZnO yüksek bağlanma enerjisine, yüksek kararlılığa ve 3.37 eV bant aralık enerjisine sahiptir. ZnO'nun şekli ve boyutları kolayca kontrol edilebildiğinden; çok değişik yapılarda, örneğin nanoçubuk (nanorod), nanotel (nanowire), nanotüp (nanotube), nanoflower ve diğer değişik yapılarda ZnO kristalleri sentezlenebilmektedir [73-75].

ZnO nano yapıların esneklik özellikleri TEM ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) gibi çeşitli tekniklerle araştırılmıştır. ZnO nanotellerin çapları 120 nm'den daha büyük olmaya başladığında esnekliği çok hızlı bir şekilde azaldığı gözlenmiştir [76]. Young modülü ölçümleri çapa bağlı olarak değişik değerlerde bulunmaktadır.

4.1. ZnO NANO YAPILARIN SENTEZLENMESİ

ZnO nano yapıların sentezlenmesi için en çok kullanılan yöntem solüsyonla üretilmektedir. Çinko asetat, çinko nitrat, çinko klorit gibi çinko kaynağı içeren bir solüsyon ile sodyum veya amonyum hidroksit, nitrat, karbonat gibi indirgeyici maddeler içeren solüsyonlar ile çökeltme, hidrotermal, sol-jel, elektrokimyasal ve sonokimyasal gibi yöntemlerle elde edilirler.

4.1.1. Çökeltme Yöntemi

Çökeltme yönteminde belli konsantrasyondaki çinko öncülleri (nitrat, asetat veya karbonat) belli bir reaksiyon sıcaklığına getirilir. Sıcaklık sabit hale geldikten sonra sodyum, amonyum hidroksit solüsyonu karıştırılarak eklenir. Isıtma ve karıştırma işlemi hidroksit solüsyonu eklendikten sonra 3-4 saat devam ettirilir. Reaksiyon karışımının sıcaklığı çeşitli şekil, büyüklük ve morfolijilerde ZnO nano yapıların sentezlenmesini etkiler. Reaksiyon karışımından ZnO öncülleri santrifüj ve deiyonize su ile yıkanarak ayrılır. Guzman ve ark. 60, 70 ve 80 °C reaksiyon sıcaklıklarında sulu çöktürme yöntemi ile kar tanesi ve çiçek benzeri morfolojiye sahip ZnO nano yapı elde etmişlerdir [77]. Xiao ve ark. ise anotlanmış alümina şablon gözenek içerisinde çökeltme yöntemi ile ZnO nanotel yetiştirmişlerdir. 0,05 molar $Zn(NO_3)_2$ solüsyonunda 150 °C sıcaklıkta bir saat bekleme sonunda alümina üzerinde mezo gözenekli ZnO nanotel sentezlemişlerdir [78].

4.1.2. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem ile ZnO sentezi ilk olarak 1960'lı yıllarda rastlanmaktadır [79]. Hidrotermal yöntemin 500 °C sıcaklıkların altında ve yüksek basınçlarda (15-150 MPa), $(OH)^-$ solüsyonundan günde 0,05-0,3 mm olacak şekilde büyük ZnO kristalleri sentezlemeye uygun olduğu ortaya konmuştur. Hidrotermal yöntemde ZnO nanoparçacık sentezlemek için kimyasal bir sulu çözelti kullanılır. Tipik bir reaksiyon işleminde herhangi bir çinko tuzu termal reaktöre konulur. Çeşitli tip ZnO nano yapı elde etmek için önemli değişkenler reaksiyon sıcaklığı ve süresidir. Kullanılan çinko tuzunun ve sürfaktanın yapısı ve konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve süresi, karışımın pH değeri gibi parametreler hidrotermal yöntemle sentezlenen nanoparçacıkların büyüklüğünü, morfolojisini ve kristal yapısını kontrol etmek için önemlidir. Hidrotermal yöntemin avantajları nispeten düşük yetiştirme sıcaklığı, katı-sıvı ara yüzünde sifıra yakın sıcaklık farkı ve kolay ölçülebilir olmasıdır. Fakat NaOH, KOH, LiOH gibi çözücüler kullanıldığında sodyum, potasyum ve lityum gibi elementler kirliliğe neden olabilir. Yavaş büyüme oranı, nadiren H_2O ve OH birleşmesi ve nötr bir astara ihtiyaç duyması gibi bazı dezavantajları da vardır. Hidrotermal yöntemle çözeltilerin pH, sıcaklık ve bekleme

süresi ile 10 nm-15 nm, 20 nm boyutundan, 1-15 µm boyutuna kadar nanopartiküller, 1 µm uzunluk ve 6-7 nm çapında ve 3 µm uzunluk ve 170 nm çapında nanotel, 2 µm uzunluğunda nanotelleri 5 µm çapında topakcık şeklinde nanodemet üretmek mümkündür [80-85]. Hidrotermal yöntemde kullanılan hekza metilen tetramin (HMTA), nanotellerin (100) doğrultusunda yetişmesini yani şekil kontrolünde etkilidir [86].

4.1.3. Solvotermal Yöntem

Solvotermal yöntem hidrotermal yönteme çok benzemekle birlikte aralarındaki fark sulu olmayan ya da yarı sulu öncül solüsyonunudur. Bu yöntem ZnO nano yapıların boyutu, şekil dağılımı ve yüksek kristallik özellikleri üzerinde reaksiyon sıcaklığı ve süresi, çözücü tipi, yüzey aktif madde tipi, öncül madde tipi gibi deney parametreleri ile tam kontrol etme imkânını sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda farklı çinko tuzları, organik çözücüler ve reaksiyon sıcaklığında elde edilmiş ZnO nano yapılar bulunmaktadır [87-90]

4.1.4. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yönteminin 1846'lara Ebelmen'in çalışmasına dayanan bir geçmişi olmasına karşın 1970'lerde monolitik inorganik jellerin düşük sıcaklıklarda cama dönüşebilmesi ile endüstriyel önem kazanmaya başlamıştır. Bu yıllardan sonra TiO₂, ZrO₂, ZnO gibi oksit bileşimleri sol-jel yöntemi hızla gelişmiştir [91]. Sol-jel yöntemi ile nano boyuttaki katı tanecikler inorganik bileşenlerin (metaloksitler, metal tozları, nitratlar ve hidroksitler) belirli oranda su veya alkol ile birleştirilerek hazırlanan solüsyon ve bu solüsyonun belirli sıcaklıkta karıştırılması sonucunda taneciklerin kimyasal etkileşim sonucu jelleşmesi ve çökeltilmesiyle elde edilir [92]. Sol-jel yöntemi ile ZnO nano yapıları elde edebilmek için genellikle çeşitli hidroliz ve çoklu yoğunlaşma reaksiyonlarına maruz bırakılan çinko alkoksit veya çinko klorür kullanılır. Literatürde farklı altlıklarda ve boyutlarda sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş ZnO çalışmalarına rastlamak mümkündür [93-95].

4.1.5. Elektrokimyasal Yöntem

İtalyan kimyager Luigi V. Brugnatelli tarafından bulunan iletken elektrot üzerinde metal / metal oksit katman birikmesini kullanan bir yöntemdir. Katot potansiyeli, akım yoğunluğu, kaplama ısısı, elektrolit kompozisyon ve konsantrasyon; boyut, şekil, kompozisyon ve sentezlenen nano morfolojisini kontrol etmek için bazı temel parametrelerdir [96]. Metal elektrot olarak altın, platin, çinko ve bakır gibi metaller kullanılmaktadır [97-100].

4.1.6. Sonokimyasal Yöntem

Sonokimyasal metod nano yapılar elde etmek için kullanılan bir başka solüsyon temelli yöntemdir. Nano yapılar ultrasonik etki ile solüsyon içerisinde bulunan kimyasalların birleşme olmaksızın çöktürülmesi ile elde edilir. Sentezleme işleminde çinko nitrat, çinko asetat veya çinko klorit benzeri çinko tuzlarının hekzametil tetramin gibi öncüllerle hazırlanan solüsyon ultrasonik dalgaya maruz bırakılır. Kullanılan kimyasalların konsantrasyonları, çözeltilerin pH değeri, ultrasonik dalganın gücü ve ultrasonik dalgaya maruz kalma süresi ZnO nano yapıların büyüklüğü, şekli ve morfolojisini etkileyen parametrelerdir. Bu yöntemle muhtelif boyut ve morfolojide ZnO nano yapılar elde etmek mümkündür [101-103].

4.1.7. Lazer Ablasyonu Yöntemi

Lazer ablasyon, nanoboyuttaki yapıların üretiminde kullanılan çözelti bazlı, toplanmayı ve yığılmayı önlemek için kullanılan yüzey aktifi dışında herhangi bir kimyasala gerek duyulmayan fiziksel bir yöntemdir. Bu yöntem ilk olarak Patil ve ark. tarafından demiroksit nanoparçacıkları elde etmek için kullanılmıştır [104]. Bu yöntemde, malzeme, bir plazma buharı meydana getirmek üzere, ultra yüksek vakum içinde ya da arka plan gaz varlığında hedeften buharlaştırılarak altlık üzerinde ince film tabakası oluşması sağlanır [105]. Lazer ablasyonu ile ZnO nanoparçacıklarının boyutu, morfolojisi ve yapısı istenildiği şekilde ayarlanabilmesine rağmen diğer yöntemlere göre maliyeti yüksektir [106-108].

4.1.8. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi genellikle yarı iletken teknolojisinde gerekli yüksek performans ve saflıkta katı malzemeler üretmekte kullanılır. ZnO nano yapı üretebilmek için altlık malzeme genellikle reaksiyon bölgesi içinde gaz akışı ile uzaklaştırılmak için uçucu yan ürünler ile çinko tuzlarına maruz bırakılır. Kapalı bir kap içerisinde ısıtılan malzeme buhar halindeki taşıyıcı yan ürün ile reaksiyona girerek yüzeyinin nano yapıda kaplanması ile elde edilir. Bu yöntemde genellikle basıncı ve sıcaklığı belli bir ortamdaki altlık malzemenin buhar fazı ile kaplamasında kullanılır. Reaksiyon bölgesinin basıncı, altlık ve buharın sıcaklığı, altlık malzemenin yapısı, taşıyıcı gazın yapısı ve moleküler ağırlığı ZnO nano yapıların morfolojisini etkileyen en önemli parametrelerdir. Buhar biriktirme yöntemi ile cam, silisyum, kalay oksit ve safir gibi birçok çeşit altlık üzerine ZnO kaplamak mümkündür [109-112].

4.1.9. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi buhar formdaki malzemenin çeşitli altlıkların üzerinde yoğunlaştırılması ile ince film tabakası elde etmek için kullanılan vakum biriktirme yöntemi çeşididir. Kaplama yöntemi yüksek sıcaklıkta vakum buharlaştırma veya plazma püskürtme bombardımanı gibi fiziksel süreçler içerir. ZnO nano yapı elde etmek için termal buharlaştırma veya buhar biriktirme, elektron demeti, sıçratma (magnetron ve RF püskürtme), katodik ark ve spreysel piroliz gibi yöntemler kullanılmaktadır [113-117].

4.2. ZnO NANO YAPILARIN KULLANIM ALANLARI

ZnO nano yapılar fotonik, elektronik, optoelektronik, sensörler, enerji depolama ve katalizör gibi birçok uygulama alanına sahiptir. ZnO ultraviyole bölgesinde iyi bir emme özelliğine sahip olmasının yanında mükemmel şeffaflığı da sahip olduğu için pencere ve güneşten koruyucu malzeme olarak kullanılır. Yüksek şeffaflığının yanı sıra yüksek elektron hareketliliği, geniş band aralığı ve oda sıcaklığında güçlü parlaklığı gibi özelliklere de sahiptir. Bu özellikler sıvı kristal ekranlarda saydam

elektrotlar, enerji tasarruflu ve ısı korumalı pencerelerde ve elektronik uygulamalarında transistör ve ışık saçan diyot yapımında kullanılmaktadır.

4.2.1. Güneş Hücreleri

Boya duyarlı güneş hücrelerinde ZnO uygulamasına ilk olarak 1969 yılına Gerisher ve ark. tek kristal oksit elektrot uygulaması ile başlamışlardır [118]. Takip eden yıllarda verimliliği geliştirme çalışmaları devam etmiştir. 1980'li yıllarda ZnO diskler vasıtasıyla % 2,5 verimliliğe ulaşılmışken günümüzde kolloidal nanoparçacıklar sayesinde % 6,58 verimliliğe ulaşılmıştır [119].

4.2.2. Piezoelektrik

Wang ve Song, piezoelektrik ZnO nanoteller kullanarak dış bir yüke maruz bıraktıkları nanotellerden gerilim elde etmeyi yani nano düzeydeki mekanik enerjiyi elektrik enerjisine çevirmeyi başardılar [120]. Güç üretiminin çalışması, ZnO nanotellerin sahip olduğu piezoelektrik ve yarı iletkenlik özelliklerinin birleştirilmesi prensibine dayanır [121].

4.2.3. Işık Yayan Diyot (LED)

ZnO nano yapıların fosfor içermemesi, spektral kapsamının ultraviyolede kırmızıya kadar kapsamlı olması, % 90'a yakın kuantum verimliliği ve yüksek verim ve düşük maliyetli üretimi LED teknolojisinde kullanımı potansiyelini arttırmaktadır. Bu ledlerin dar bir spektral yelpaze sunan galyum nitratlı (GaN) olanlara göre üstün malzeme kalitesi, istenen elektriksel karakteristiği elde etmek için verimli olması ve daha iyi alarım bulunması gibi daha iyi performans gösterme potansiyeli bulunmaktadır. ZnO ledlerin GaN olanlara üstünlüklerini gösteren birçok çalışma yapılmıştır [122-124].

4.2.4. Transistör Üretimi

Transistor ve alan etkili transistor (FET) gibi elektronik malzemeleri ZnO nano yapılardan elde etmek mümkündür [125]. Bu alanda şeffaf ZnO ince film transistörleri son yıllarda gelişim göstermiştir [126]. Her ne kadar iyi malzeme 450-600 °C arasındaki üretimi sıcaklıklarında elde ediliyor olsa da, Carcia ve ark., oda sıcaklığında aynı özelliklere sahip malzemeyi magnetron saçtırma yöntemi kullanarak elde etmişlerdir [127]. Basit mekanik sıkıştırma ile, süper kritik akışkan ile, kimyasal banyo yöntemi gibi yöntemlerle elektronik malzeme üretimi mümkün olmaktadır [128-130].

4.2.5. Gaz Sensörü

Metaloksitlerin gaz sensörü olarak kullanımı içerisinde ZnO en erken çalışılmaya başlayanlardan biridir. ZnO nano yapılar genellikle NO₂, C₅H₅OH, CO, H₂ ve etanol gibi yanıcı ve zehirli gazların algılanmasında kullanılmıştır [131-135]. Ayrıca Lupan ve ark. ZnO nano yapıları H₂, CO, *i*-butane, metan (CH₄), CO₂, ve SO₂, Wetchakun ve ark., ise NO₂, NO, N₂O, hidrojen sülfür (H₂S), CO, NH₃, CH₄, SO₂ and CO₂ gibi gazların algılanması için kullanmışlardır [136-137].

4.2.6. Polimer Endüstrisi

Saf silikon kauçuk ısıl iletkenliği düşük olmasına karşın Al₂O₃, MgO, SiO₂ ve ZnO gibi ısıl iletkenliği artırırken elektrik direncini muhafaza etmesini sağlayan katkılar vasıtası ile mühendislik malzemesi olarak kullanılabilir. Nano ölçekte bir katkı ile bile yüksek ısı iletkenliği elde etmek mümkündür. ZnO, karboksilleşmiş elastomerlerin çapraz bağlama maddesi olarak çok etkilidir ve yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek gerilme dayanımı, yırtılma direnci ve sertliğe sahip vulkanizatların üretilmesinde de kullanılmaktadır [138]. Przybyszewska ve ark., çeşitli yüzey alanları, parça büyüklüğü ve morfolojiye sahip çinko oksitleri karboksilatlanmış nitril elastomerlerin çapraz bağlama maddeleri olarak kullanmışlar ve mekanik özelliği ve yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu sağladığını tespit etmişlerdir [139]. Sabura ve ark., neopren kauçuk sertleştirme maddesi olarak 15-30

nm boyutlarında ve 12-30 m²/g yüzey alanına sahip ZnO kullanmışlar ve düşük miktardaki ZnO katkısının mekanik özellikleri geliştirmede etkili olduğunu rapor etmişlerdir [140].

4.2.7. İlaç Ve Kozmetik Sanayi

Antibakteriyel, dezenfektan ve kurutma özelliklerinden dolayı çinko oksitler çeşitli ilaçların üretiminde geniş uygulama alanına sahiptir [141]. Ayrıca yaraların iyileştirilmesinde hızlandırıcı bir etkiye sahip olması nedeni ile iltihap ve kaşıntıya karşı dermatolojik maddelere katılır [142]. Ultra viyole (UV) radyasyonlarını absorbe etme özelliğinden dolayı ZnO nanoparçacıkları güneş kremlerinde de kullanılmaya başlanmıştır. Sürüldüğünde beyaz tabaka oluşumunun önüne geçen daha şeffaf, daha az yapışkan ve sürülmesi daha kolay ZnO ve TiO₂ karışımını ihtiva eden yeni krem formülleri de üretilmiştir [143]. Yapılan diğer bazı çalışmalarda ise yine titanyum ve çinko oksidin UV radyasyonunu emme özelliği, cildi tahriş etmemesi ve deride kolayca emilmesinden dolayı güneş kremi için uygun yapılar olduğu belirtilmiştir [144-146].

4.2.8. Tekstil Endüstrisi

Tekstil endüstrisi nano teknolojik ürünlerin ticarileştirilmesi için geniş bir potansiyele sahiptir. Özellikle su itici ve kendi kendini temizleyen kumaşlar ağır koşullarda çalışan ve yıkama için vakit bulamayan askerler için oldukça ümit vericidir. Ayrıca iş dünyasında da su geçirmez, leke tutmaz ve güneşin zararlı ışınlarından koruyucu özelliklere sahip kumaşlar tercih edilmektedir [147]. Hidrotermal yöntemle yetiştirilmiş ZnO nano parçacıklar, pamuk ve yün kumaşa kaplanmış ve çok iyi bir UV koruyucu özellik kazandırdığı rapor edilmiştir [148,149]. Ayrıca Ateş ve Ünalın dört yıkama boyunca dayanıklı, su geçirmez, UV ışınlarını azaltıcı ve kendi kendini temizleme özelliklerine sahip pamuklu kumaşı, mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile yetiştirilen ZnO kaplayarak elde etmişlerdir [150].

4.2.9. Foto Katalizör

Foto katalizör vasıtasıyla organik bir kirletici direk olarak foto jenerere bir delik vasıtasıyla veya dolaylı olarak hidroksil grubu gibi karakteristik reaktif gruplarla solüsyon içerisinde reaksiyon sonucu oksitlenebilir [151-153]. En çok kullanılan katalizörler UV yoğunluğunun altındaki ışınlarda çalışan ZnO ve TiO₂ 'dur [154]. Ma ve ark., metil oranj üzerinde ticari ZnO parçacıklarına göre ZnO nano çubukların daha üstün foto katalitik performans gösterdiklerini belirtmişlerdir [155]. Ayrıca ZnO nanoteller vasıtası ile organik boyaların yanı sıra stearik asitin UV kaynaklı foto katalitik azaltılması da rapor edilmiştir [156]. Güçlendirici eklenerek veya diğer malzemelerle kompozit oluşturarak çinko oksitlerin foto katalitik özellikleri artırılabilir. Örneğin Xu ve ark., ZnO nano tozların üzerine kobalt emdirerek foto katalitik etkinin arttığını bildirmişlerdir [157]. Ayrıca ZnO nano çubukların UV aydınlatma ile kolibasili suyun dezenfeksiyonunda kullanılabilceği rapor edilmiştir [158].

4.2.10. Diğer Uygulamalar

Çinko oksit önceki kısımda bahsedilenlerin yanında inşaat sektörü gibi birçok sektörde de kullanıma sahiptir. ZnO ilavesi betonun suya direncini ve işlem süresini geliştirmekte, çimentonun sertleşmesini yavaşlatmakta, beyazlık ve dayanımı arttırmaktadır. Ayrıca çimento ve boya içerisine katılan çinko silikatlar su ve ateşe dayanıklılığı arttırmaktadır [147]. Kimya sanayisinde önemli bir yere sahip olan metanolü Cu/ZnO/Al₂O₃ katalizörler ile üretilebilmek mümkündür [159]. ZnO aynı zamanda dizgi ve ofset mürekkeplerin üretiminde de kullanılır. Mürekkebe yüksek akışkanlık kazandırarak kaliteli baskı sağlar. Ayrıca parlaklık üretmesi için pigmentlerde de kullanılır [147]. Birçok yemek ürününe katkı olarak, hayvan yemi katkısı ve yapay gübre olarak, taşıtların yağ katkısı olarak ve biyolojik moleküler uygulamalarda ZnO kullanımına rastlamak mümkündür [160-163].

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

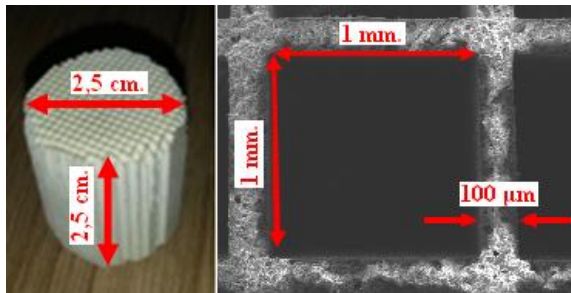
Deneysel çalışmalar katalizör hazırlama ile hazırlanan katalizörün karakterizasyonu ve aktivite testleri olmak üzere üç kısma ayrılmıştır. Aktif metal taşıyıcısı olarak kullanmak için ZnO nanotel kaplama işlemi sulu çözelti yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yetiştirilen ZnO nanotellerin üzerine aktif metal olarak paladyum ve rodyum ayrı ayrı ve birlikte emdirilmiştir. ZnO kaplanan ve üzerine aktif metal emdirilerek hazırlanan katalizör numuneleri hazırlanan test düzeneğinde aktivite testlerine tabii tutulmuştur.

5.1. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI

Katalizörlerin hazırlanması aşamasında kullanılan malzemeler ve katalizör hazırlama olmak üzere iki kısımda değerlendirilmiştir.

5.1.1. Katalizör Hazırlama Aşamasında Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada Şekil 5.1’de resimleri verilen Matay Otomotiv Yan Sanayi A.Ş.’den temin edilmiş üzerine herhangi bir kaplama yapılmamış 1 mm x 1 mm kare kanala sahip, duvar kalınlığı 100 µm olan 400 cpsi kanal yoğunluğuna sahip ticari kordiyerit örneği 2,5 cm çapında ve 2,5 cm uzunluğunda kesilerek numuneler hazırlanmıştır.



Şekil 5.1. Kordiyerit numune örneği.

Katalizör hazırlanırken sayfa 47’de 4.1.2 numaralı başlıkta anlatılan hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Kordiyerit örneği üzerinde ZnO nanotel yetiştirmek için Çizelge 5.1’de özellikleri verilen kimyasallar kullanılmıştır.

Çizelge 5.1. Katalizör üretiminde kullanılan kimyasallar.

Kimyasal ismi	Formülü	Markası	Saflık
Etil alkol	C_2H_5OH	Merck	% 100
Çinko asetat dihidrat	$Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$	Sigma-Aldrich	% 98
Çinko nitrat hidroksit	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	% 99
Hekza metilen tetramin	$(CH_2)_6N_4$	Sigma-Aldrich	% 99
Poli etilenemin	C_2H_5N	Sigma-Aldrich	% 50
Mono etanolamin	C_2H_7NO	Sigma-Aldrich	% 98
Paladyum klorür	$PdCl_2$	Sigma-Aldrich	% 99
Rodyum(III) nitrat, hidrat	$(Rh(NO_3)_3 \cdot xH_2O)$	Sigma-Aldrich	% 36

Katalizörün hazırlanması esnasında hassas ölçüm yapabilmek için Çizelge 5.2.’de özellikleri verilen analitik terazi kullanılmıştır. Terazinin fotoğrafı Şekil 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Analitik terazi özellikleri.

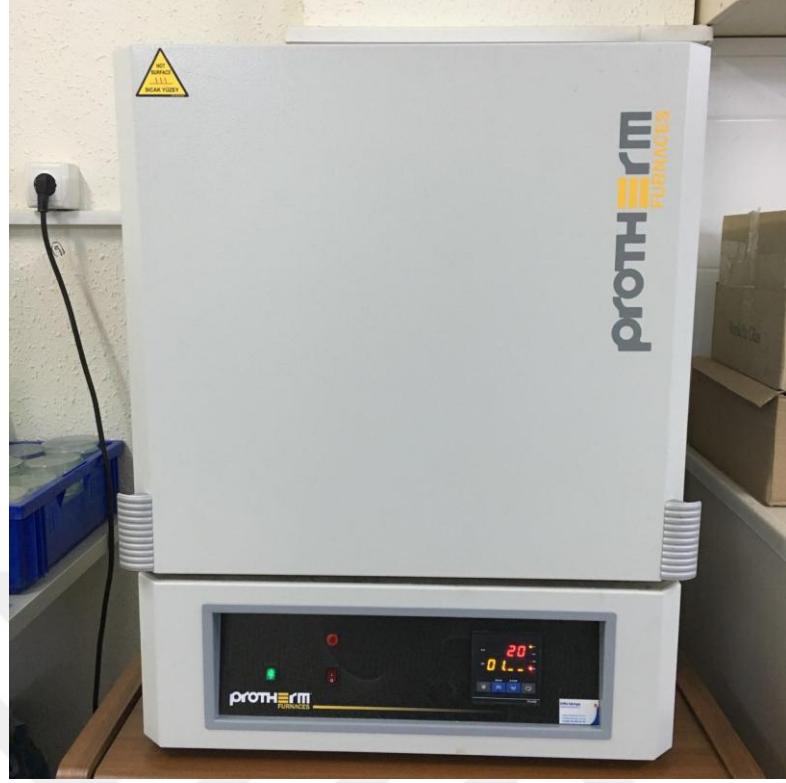
OHAUS PA 214-C	
Kapasite	210 g
Okunabilirlik	0,1 mg
Tekrarlanabilirlik	0,1 mg
Doğrusallık	0,3 mg



Şekil 5.2. Analitik terazi.

ZnO nanotel çekirdeklenme işleminde çinko asetat çözeltisinin kordiyerit kanallarına ulaşması ve çekirdeklenme işleminin kanallar boyunca tüm yüzeye yayılması için maksimum 900 W mikrodalga çıkış gücüne sahip Vestel marka MW25-BX model mikrodalga fırın kullanılmıştır.

Nanotel üretim esnasında istenmeyen bileşenlerin altlıktan uzaklaştırılması ve tavlama işlemi için kullanılan kamara tip laboratuvar kül fırını Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Maksimum sıcaklığı 1300 °C olan 3,6 kW güce sahip Protherm marka PLF 130/12 model kül fırın programlanabilir menüsü sayesinde istenilen sıcaklığa istenilen sürede çıkabilmektedir.



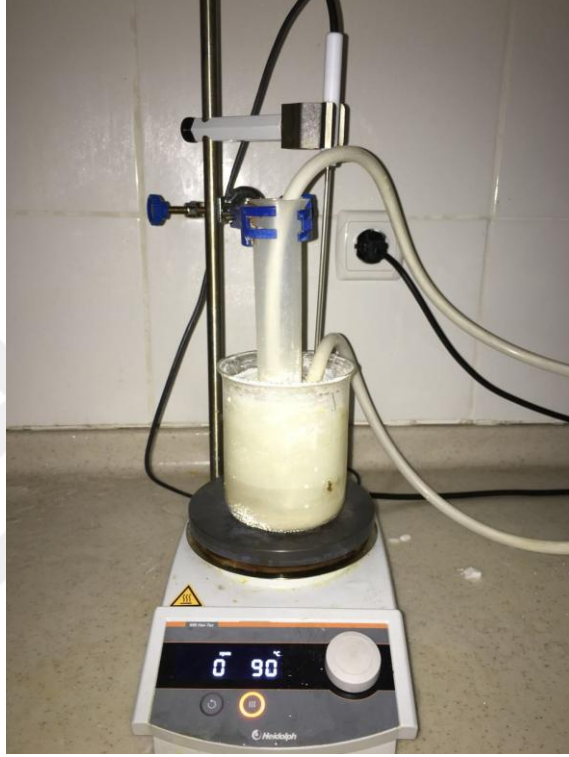
Şekil 5.3. Kamara tipi kül fırın.

ZnO nanotel çekirdeklenme işleminden sonraki nanotel büyütme işlemi sırasında, çözeltinin kanallarda devir daim yapabilmesi için Şekil 5.4'te görülen peristaltik pompa kullanılmıştır. Böylece kordiyerit iç kanalları boyunca homojen dağılımlı nanotel dizinleri elde edilebilecektir.



Şekil 5.4. Peristaltik pompa.

Hazırlanan çözeltilerin karıştırılmasında ve nanotel büyütme esnasında çözeltinin belli bir sıcaklıkta sabit tutulmasında kullanılan Heidolph marka MR Hei-Tec model termometreli manyetik karıştırıcılı ısıtıcının resmi Şekil 5.5’de verilmiştir. Çözeltiyeye batırılan cihaza bağlı bir termoçift sayesinde çözelti hassas bir şekilde istenilen sıcaklıkta tutulmaktadır.



Şekil 5.5. Termometreli manyetik karıştırıcılı ısıtıcı.

5.1.2. Katalizör Hazırlama İşlemi

Literatürde ZnO nanotellerin sentezlenmesi için, yaygın olarak kimyasal buhar depolama ve hidrotermal sentez olmak üzere, iki farklı temel yaklaşım kullanılmaktadır. Kimyasal buhar depolama yöntemi, yüksek sıcaklıklara gereksinim duymakta ve bu yöntemle elde edilen sistemlerde, geniş yüzey alanına sahip, kararlı ve düzenli nanotel sentezi mümkün olamamakta ve mikrotel uzunluklarının kontrolü zorlaşmaktadır. Bu yüzden hidrotermal yöntem kullanarak, daha düşük sıcaklıklarda nanotel sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca, hidrotermal yöntem ile geniş yüzeylerde, düzenli nanotel yapılarının türdeş (uniform) olarak üretilmesinde

oldukça etkilidir. Bu nedenlerle ZnO nanotel kaplama için hidrotermal yöntem seçilmiştir.

ZnO nanotel kaplamak için kesilerek uygun boyuta getirilen kordiyerit, üzerindeki bileşenleri uzaklaştırmak için etil alkol ile yıkanarak hava ile kurutulmuştur. Öncelikle hazırlanan kordiyerit örnekleri üzerinde ZnO çekirdek dizisi oluşturmak amacıyla oda sıcaklığında, çinko asetat dihidrat etil alkol içinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 25 mM 30 mL'lik çözelti hazırlanmıştır. Numune, hazırlanan çözeltiliye daldırılarak çekirdeklenme işleminin daha etkili bir şekilde tüm yüzey boyunca elde edilmesi için mikrodalga fırında minimum güçte (70 W) 5 dakika bekletilmiştir.

Çekirdeklenme işleminden sonra nanotellerin altlık yüzeyine daha iyi tutunması için numuneler kamara tip laboratuvar kül fırınında 300 °C'de 30 dakika bekletilmiştir. Bu ısıtma işlemi neticesinde, çinko asetat, çinko oksit çekirdek dizisine dönüşmüştür.

ZnO çekirdek dizisi üzerinde ZnO nanotel büyümesini gerçekleştirmek için 600 mL'lik 25 mM çinko nitrat hidroksit, 25 mM hekza metilen tetramin ve 25 mM poli etilenemin çözeltisi hazırlanmıştır. Çekirdeklenme işlemi yapılmış kordiyerit örneği, altına delik açılmış plastik silindirik mezür içerisinde etrafı alümina silikat pamukla sarılarak ortada duracak şekilde yerleştirilmiştir. Sonra, mezür beher içerisinde yerleştirilmiş ve hazırlanan çözelti üzerine eklenmiştir. Daha sonra ısıtıcı üzerinde çözeltilinin sıcaklığı 90 °C'de sabit kalacak şekilde 3 saat bekletilmiştir. Bu işlem, çözelti tazelenerek üç kez tekrarlanmıştır. Nanotel kaplama homojen yapıya sahip olmamıştır. Bu durumun çözeltilinin kanallara tam ulaşamadığından kaynaklandığı düşünülmüş ve kordiyerit kanallarına çözeltilinin ulaşabilmesi için peristaltik pompa ile çözeltilinin mezür içerisinde sirkülasyonu sağlanmıştır. Örnekler deiyonize suyla yıkanıp kül fırında 300 °C'de 30 dakika kurutulularak nanotel kaplama işlemi tamamlanmıştır.

ZnO nanotel yetiştirilmiş kordiyerit numuneleri üzerine katalitik olarak aktif olan paladyum ve rodyum tek başına ve ikisi birlikte sulu emdirme yöntemiyle kaplanarak Pd/ZnO, Rh/ZnO ve Pd-Rh/ZnO olmak üzere üç farklı katalizörler hazırlanmıştır.

Pd/ZnO katalizörünü hazırlamak için standart üretim yöntemiyle hazırlanan ZnO kaplanmış numunelere paladyum emdirme işlemi için literatürde sıklıkla geçen dört farklı yöntem uygulanmıştır. İlk yöntem yöntemde 50 mL saf su, ikinci yöntemde 25 mL saf su 25 mL hidroklorik asit (HCl), üçüncü yöntemde 50 mL etil alkol içerisinde 5 mM PdCl₂ çözeltisi oda sıcaklığında 500 dev/dk karıştırılarak numuneye 10 defa damlatma ve her defasında sıcak hava ile kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Dördüncü yöntemde ise 50 mL etanol ile hazırlanan 5 mM PdCl₂ çözeltisi oda sıcaklığında 250 dev/dk karıştırılarak hazırlanmış ve numune çözeltiliye daldırılıp 55 °C'de bir gün boyunca bekletilmiştir. Her numune daha sonra saf su ile yıkanıp 450 °C'de 4 saat bekletilmiştir.

NO_x indirgenmesinde daha aktif olması beklenen sadece rodyum kaplı Rh/ZnO katalizörünün hazırlanması için, Rh(NO₃)₃.xH₂O ve etil alkol ile hazırlanan 5 mM'lık çözelti ZnO kaplı numuneye damlatılıp kurutulmuş ve sonra saf su ile yıkanıp kül fırında atmosferik ortamda 450 °C'de 4 saat bekletilerek hazırlanmıştır.

Hem paladyum hem rodyum içeren Pd-Rh/ZnO katalizörü hazırlamak için ise 1Rh/4Pd (1 mM Rh/4 mM Pd) oranında hazırlanan etil alkol çözeltilerine daldırılıp kurutulmuş ve sonra yine saf su ile yıkanıp kül fırında atmosferik ortamda 450 °C'de 4 saat bekletilmiştir.

Ayrıca ZnO nanoteller ile karşılaştırma yapmak için kordiyerit örneğine ZnO tabaka kaplaması aşağıdaki işlemler takip edilerek yapılmıştır. 25 mM çinko asetat dihidrat ve eşit molaritede mono etanolamin, etanol içerisinde 60 °C'de bir saat karıştırılarak çözülmüştür. Karışım berrak ve homojen hale geldiğinde numune çözeltiliye daldırılarak 1 gün oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bekletilen numune çözeltiden çıkarıldıktan sonra 1 gün oda sıcaklığında kurutulmuştur. Son olarak ise 450 °C kül fırında bir saat bekletilmiştir. Paladyum kaplama işlemi ise diğer numunelerin hazırlanmasında takip edilen işlemlerle aynı miktarlarda olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

5.2. KATALİZÖR KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu için çeşitli analizler uygulanmıştır. XRD cihazı ile numunelerin XRD desenleri çekilerek faz yapıları, SEM ve TEM cihazıyla numunelerin fotoğrafları çekilerek yüzey morfolojileri, parçacık boyutları incelenmiş ve SEM-EDS ile numunelerin elementel analizleri yapılarak katalizör aktif metal yükleme miktarları tespit edilmiştir.

Katalizör hazırlama aşamasında alınan numunelerin yüzey yapıları, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde Jeol marka JSM-6390A model SEM cihazı ile incelenmiştir. ZnO nanotellerin boyutunu ve yüzey dokusunu incelemek için kullanılan bu yöntem, katı numunelerin yüzeyini enerjik elektron ışınları ile taramaktadır.

EDS analizi yüzeylerin element bileşimlerinin belirlenmesinde kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte, elementin yüzeyinin elektron bombardımanı neticesinde yaydığı X-ray ışınları kullanılır. Numunelerin SEM-EDS analizleri Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde yapılmıştır.

XRD, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Bu özellik ile yapısal kırınım dokusunun her bir kristal için bir parmak izi niteliğinde eşsiz ve tanımlayıcı olması kırınımına neden olan yapının belirlenmesini sağlar. Numunelerin XRD analizleri, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde Rigaku MultiFlex Plus marka XRD cihazı Cu K- α kaynağı kullanılarak X ışını kırınım desenleri elde edilmiş ve bunların her birisinin d değerleri, ASTM kartındaki d değerleri ile karşılaştırılmıştır.

TEM ise çok ince bir örnek içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Elektronların örnek ile etkileşimleri sonucu oluşan görüntü büyütülür. Geçirimli mikroskop, optik mikroskoba benzer bir çalışma sistemine sahiptirler. Tek farkı, ışık ışını yerine elektron ışını kullanılmasıdır. Fiziki çalışma sistemi tamamen farklı olmasına rağmen, burada optik

mercekler yerine elektron mercekleri kullanılır. Görüntü bir ekranda veya foto grafik levhada elde edilir. Elektronlar çok kolay yollarından sapabileceklerinden, bütün işlem ve görüntünün elde edilmesi tamamen bir vakum içerisinde gerçekleştirilir. Numunelerin TEM görüntüleri TÜBİTAK MAM elektron mikroskop laboratuvarında Jeol 2100 JEM cihazında elde edilmiştir.

5.3. KATALİZÖR AKTİVİTE TESTLERİ

Katalizör aktivite testlerinde fakir ($\lambda=1,05$), stokiometrik ($\lambda=1$) ve zengin karışım ($\lambda=0,95$) oranlarında CO, HC ve NO gazlarının dönüşüm verimlerine egzoz gaz sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Katalizör aktivite testlerinde kullanılan ekipmanlar ve testlerin yapışını anlatan iki alt bölümde incelenecektir.

5.3.1. Katalizör Aktivite Testlerinde Kullanılan Ekipmanlar

Aktivasyon testleri esnasında numunenin yerleştirilip belli sıcaklıkta ki gaz akışına tabii tutulmasında kullanılan yatay tüp fırın Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Yatay tüp fırın.

Maksimum sıcaklığı 1200 °C olan 1 kW güce sahip Protherm marka PTF 12/38/450 model yatay tüp fırın programlanabilir menüsü sayesinde istenilen sıcaklığa istenilen

sürede çıkabilmektedir. Tüpün ısısalanı uzunluğu 450 mm ve sabit ısısalanı uzunluğu 150 mm'dir.

Hazırlanan katalizörlerin aktivasyon testleri esnasında katalizör öncesi ve sonrasında gaz konsantrasyonunun ölçülmesinde Şekil 5.7'de resmi verilen Horiba marka Mexa-584L model egzoz analiz cihazı kullanılmıştır. Cihaza ait teknik bilgiler Çizelge 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.7. Egzoz emisyon analiz cihazı.

Çizelge 5.3. Egzoz gazı analiz cihazı özellikleri.

Ölçülen Bileşen	Ölçüm Aralığı	Hassasiyet	Doğrusallık
CO	% 0-10	% 0,01	% 0,03
HC	0-10000 ppm	1 ppm	10 ppm
NO	0-5000 ppm	1 ppm	% 0,3
CO ₂	% 0-20	% 0,02	% 0,4
O ₂	% 0-25	% 0,01	% 0,1
Lamda	0-9,999	% 0,001	

Katalizörün aktivite testleri esnasında gazların oranlarını ayarlamak için Şekil 5.8.'de resmi verilen Alicat marka kütle akış kontrol ediciler kullanılmıştır. Kullanılan gaz özellikleri ve kütle akış kontrol edicilere ait bilgiler Çizelge 5.4'te sunulmuştur.



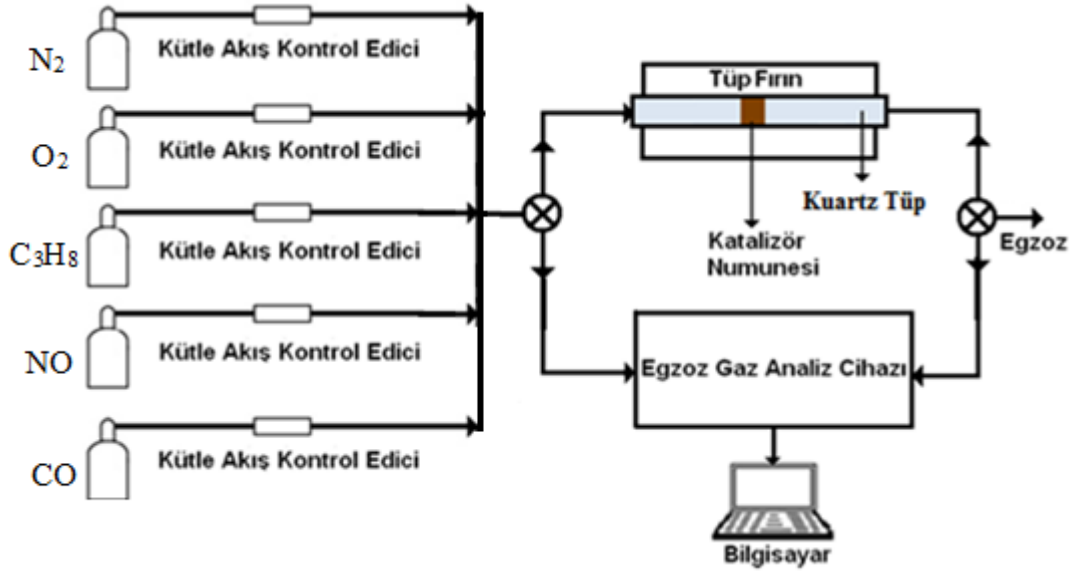
Şekil 5.8. Kütle akış kontrol ediciler.

Çizelge 5.4. Test gazları ve akış kontrol edici özellikleri.

Gaz	Safılık	Marka-Model	Akış Aralığı	Doğruluk	Hassasiyet
N ₂	% 99	Alicat-MC	0-10 L/dk.	% 0,2	0,01
O ₂	% 99,9	Alicat-MC	0-200 cm ³ /dk	% 0,2	0,1
C ₃ H ₈	% 99,5	Alicat-MC	0-50 cm ³ /dk	% 0,2	0,01
CO	% 99,5	Alicat-MC	0-200 cm ³ /dk	% 0,2	0,1
NO	% 10	Alicat-MCS	0-200 cm ³ /dk	% 0,2	0,1
H ₂	% 99,9	Alicat-MC	0-200 cm ³ /dk	% 0,2	0,1

5.3.2. Katalizör Aktivite Testlerinin Yapılışı

Hazırlanan katalizörlerin katalitik performanslarının belirlenmesi için, CO ve C₃H₈ oksidasyonu ile NO indirgenme aktiverleri test edilmiştir. Katalizör aktivite testleri Şekil 5.9'da şematik resmi verilen test düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.9. Katalizör aktivite test düzeneğinin şematik resmi.

Hazırlanan katalizörler, kuartz tüp içerisine yerleştirildikten sonra yatay tüp fırın içerisinde, farklı sıcaklıklara getirilmelerinin ardından, Şekil 5.10'da resmi verilen katalizör test düzeneğinde aktivite testlerine tabii tutulmuştur.



Şekil 5.10. Katalizör aktivite test düzeneğinin fotoğrafı.

Öncelikle sentez sonrasında oksit formda olan PdO fazının, aktif metalik hale indirgenmesi için, katalizör numunesi, N₂ ile dengelenmiş ve ağırlıkça % 10 H₂ içeren ve debisi 50 mL/dak olan gaz akışı içerisinde 400 °C’de 2 saat ön işleme tabi tutularak; katalizörün aktivasyonu gerçekleştirilmiştir.

Karışımların oranları, (λ) fakir (1,05), zengin (0,95) ve stokiyometrik (1) için Eşitlik 5.1 kullanılarak hazırlanmıştır [164].

$$\lambda = \frac{1}{[1+0,02545 \{CO+10C_3H_8-2O_2-NO\}]} \quad (5.1)$$

Gaz karışımları N₂ ile dengelenmiş % 0,1 C₃H₈, % 0,05 NO gazları fakir karışım için % 1,7 O₂ ve % 0,5 CO ile, stokiyometrik karışım % 0,975 O₂ ve % 0,975 CO ile, zengin karışım için ise % 0,5 O₂ ve % 1,95 CO olacak şekilde hazırlanmıştır. Gazlar atmosferik basınçta tüp reaktör içerisine gönderilerek değişik sıcaklık ve akış debilerinde NO, CO ve C₃H₈ dönüşüm verimleri test edilmiştir. Pd/ZnO katalizöründe yüzey hızının (bir saatte akan gazın katalizör hacmine oranı) C₃H₈ ve CO oksidasyonuna etkisini incelemek için 5000, 7500, 10000 ve 15000 1/h yüzey hızları kullanılmıştır. Oksidasyon aktiviteleri için sadece propan gazı ile yapılan testlerde ölçümler 250 ila 600 °C aralığında her 50 °C’de bir, sadece CO ile yapılan testleri de 200 ila 300 °C aralığında her 10 °C’de bir olacak şekilde ölçülmüştür. Pd/ZnO, Rh/ZnO ve Pd-Rh/ZnO katalizörlerinin C₃H₈, CO ve NO dönüşüm verimlerini elde etmek için ise 10000 1/h yüzey hızında 200-600 °C arasında her 25 °C’de bir ölçüm yapılmıştır.

BÖLÜM 6

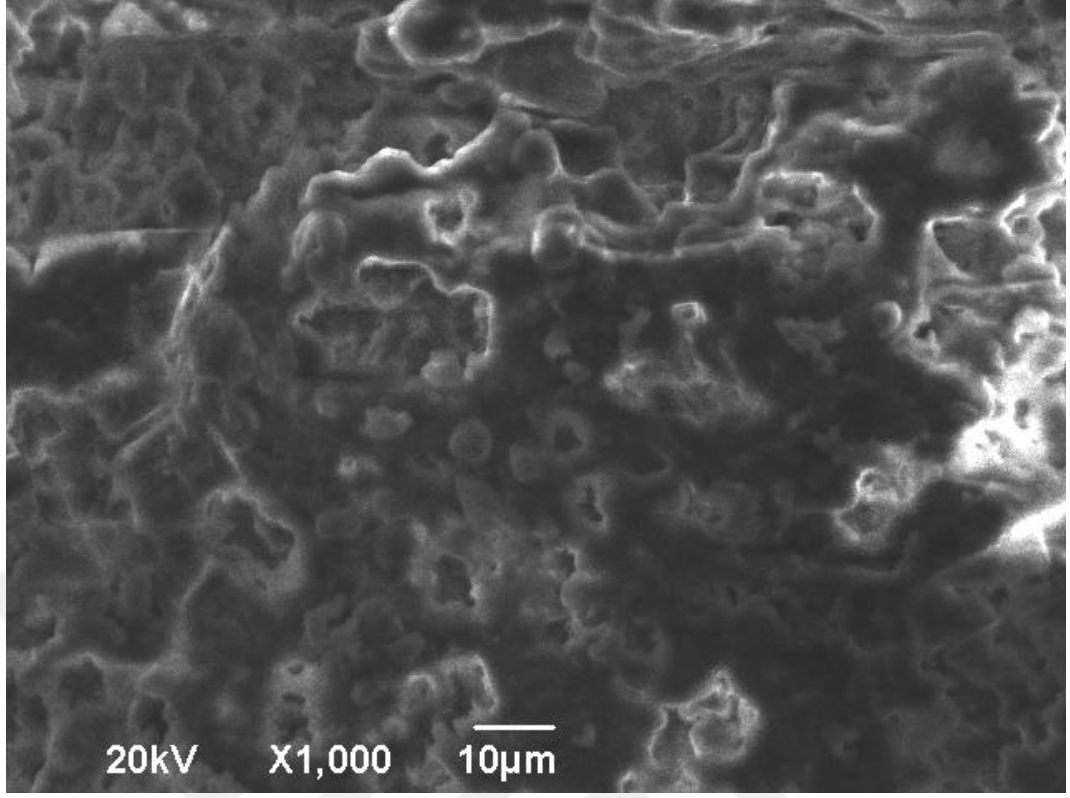
SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Elde edilen sonuçlar malzeme karakterizasyon sonuçları ve aktivasyon sonuçları olmak üzere iki kısımda incelenmiştir.

6.1. KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu için numunelerin XRD desenleri çekilerek faz yapıları, SEM ve TEM cihazıyla numunelerin fotoğrafları çekilerek yüzey morfolojileri, parçacık boyutları incelenmiş ve SEM-EDS ile numunelerin elementel analizleri yapılarak katalizör aktif metal yükleme miktarları tespit edilmiştir.

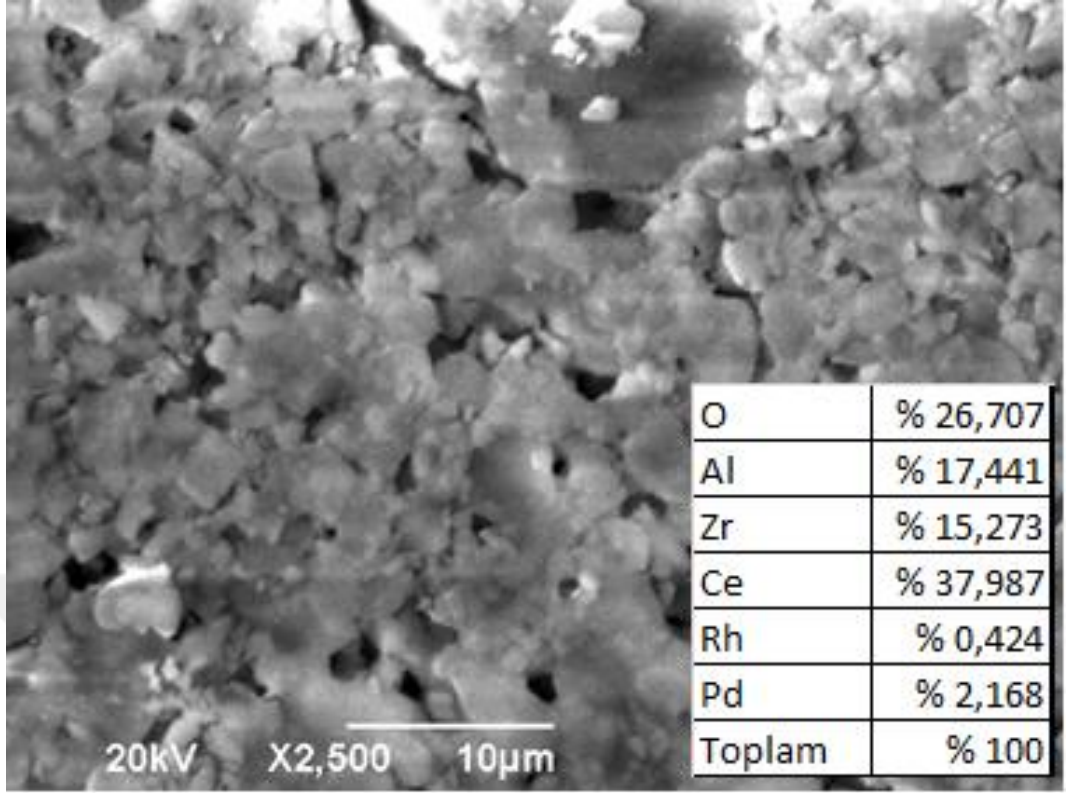
Şekil 6.1’de her hangi bir kaplama yapılmamış kordiyeritin SEM fotoğrafı verilmiştir. Kordiyeritler doğaları gereği gözenekli olmasına karşın yeterli yüzey alanına sahip değildir. Bu nedenle yüzey alanını arttırmak için alümina gibi malzemeler ile kaplama işlemi yapılmaktadır.



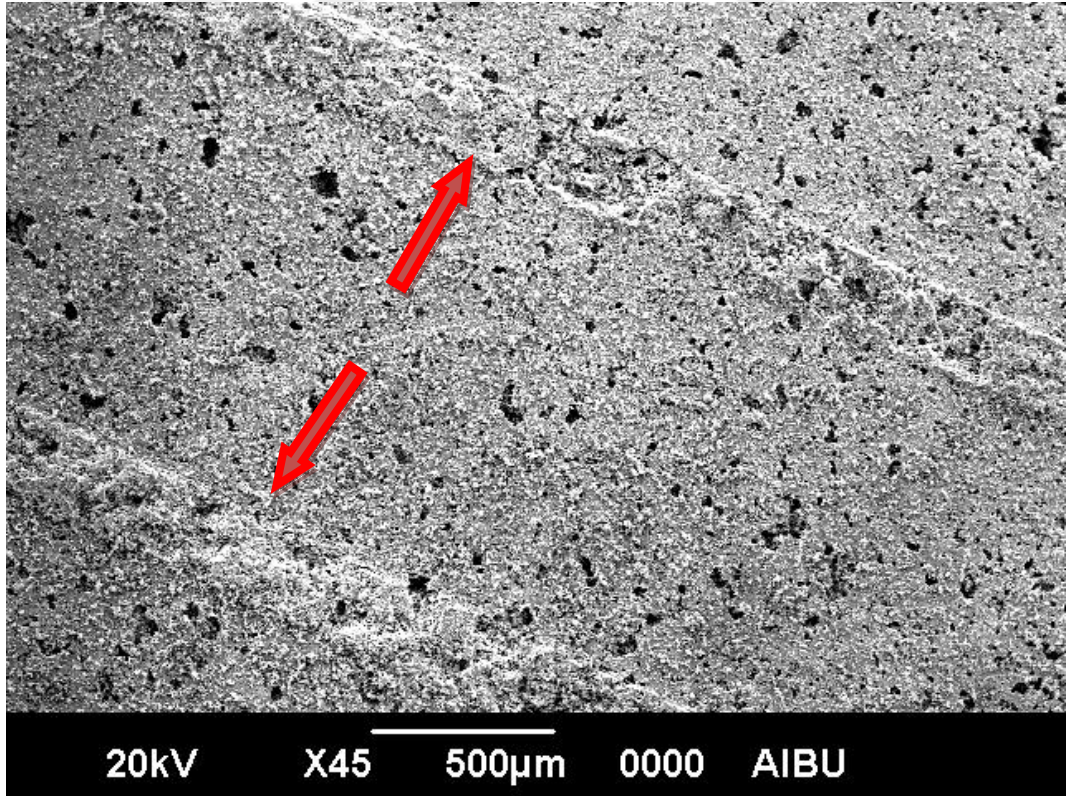
Şekil 6.1. Kaplamasız kordiyerit numunesi 10 µm ölçekli SEM görüntüsü.

Şekil 6.2’de ise Matay firmasında temin edilmiş olan katalizör numunesinin SEM fotoğrafı ve EDS sonuçları görülmektedir. 1Rh/5Pd yükleme oranına sahip katalizörün aktif metal yoğunluğu firma verilerine göre 1,471 g/L paladyum ve 0,294 g/L rodyum olmak üzere 1,765 g/L’dir. Şekil 6.2’de görüldüğü gibi, EDS incelemesinde de bu oran yaklaşık olarak aynı bulunmuştur. Şekilde görüleceği üzere yüzey alanını arttırmak için kullanılan Al_2O_3 gözenekleri rastgele bir yapıdadır.

Şekil 6.3’de dikine kesilmiş ZnO nanotel kaplanmış numunenin düşük çözünürlükteki SEM görüntüsü verilmiştir. Şekildeki oklar kesilmiş kordiyerit kanallarını göstermektedir. 500 µm ölçekli çekilen SEM fotoğrafı kordiyerit yüzeyinin genel olarak tamamen ZnO nanotel ile kaplandığını açıkça göstermektedir.

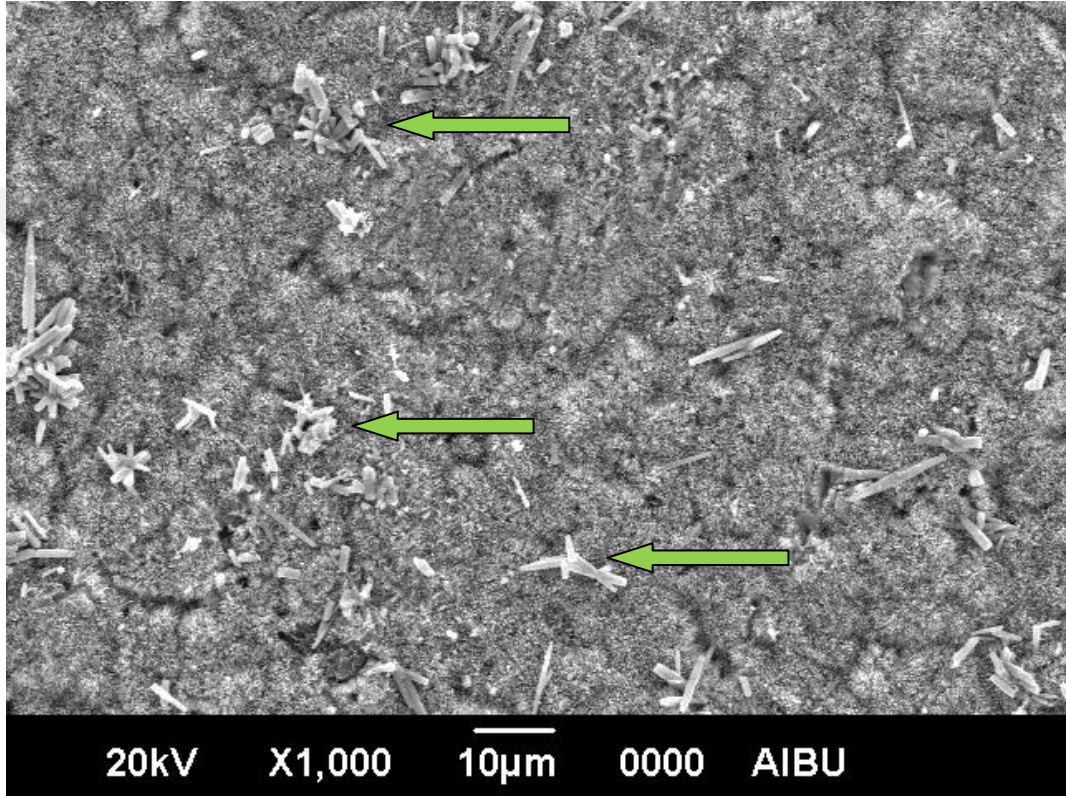


Şekil 6.2. Ticari katalizörün SEM görüntüsü.



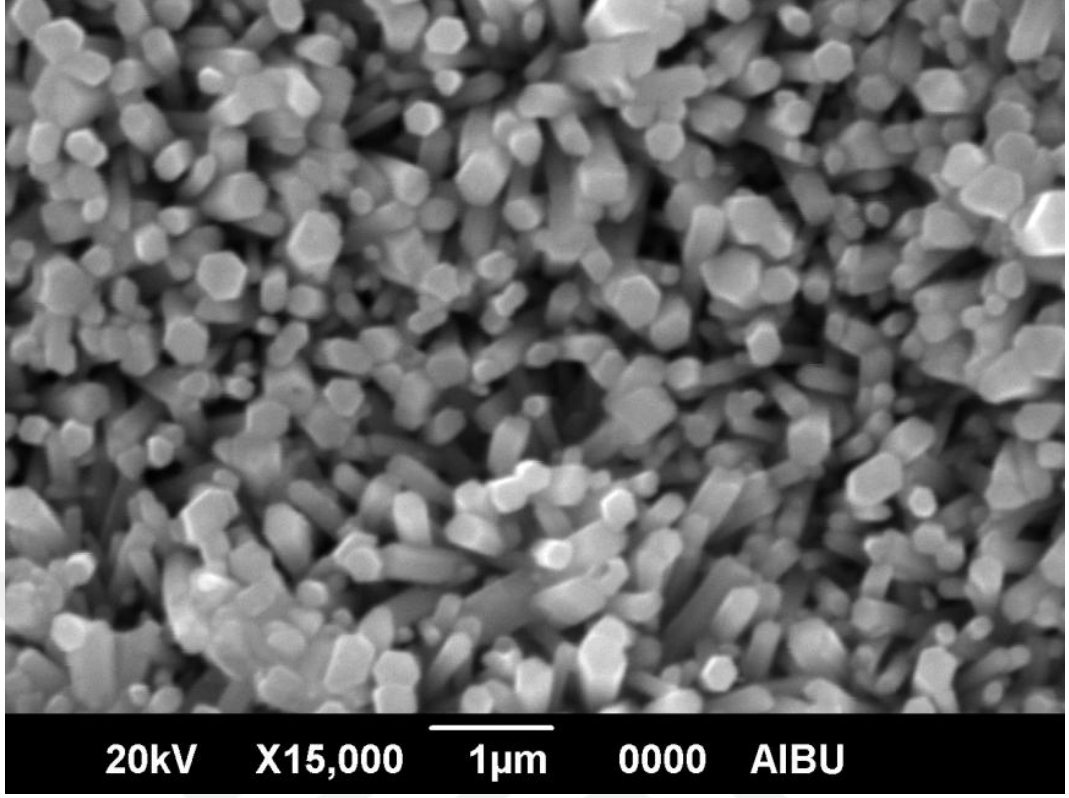
Şekil 6.3. ZnO kaplı kordiyerit numunesi 500 μm ölçekli SEM görüntüsü.

Aynı numunenin biraz daha yüksek çözünürlükteki SEM görüntüsü ise Şekil 6.4'de verilmiştir. Şekilde kaplama sisteminin baskın bileşeni olan, türdeş bir şekilde ZnO nanoteller ile kaplanmış monolit iç duvarlarının yüzeyi gösterilmektedir. Yine aynı görüntüde, oklar ile gösterilen topakçıklar nanotel kaplama esnasında oluşan mikrotellere işaret etmektedir. Bu alanların, kaplama sisteminde baskın olarak bulunmadığı ve azınlık alanlar olduğunun altının çizilmesi gereklidir.



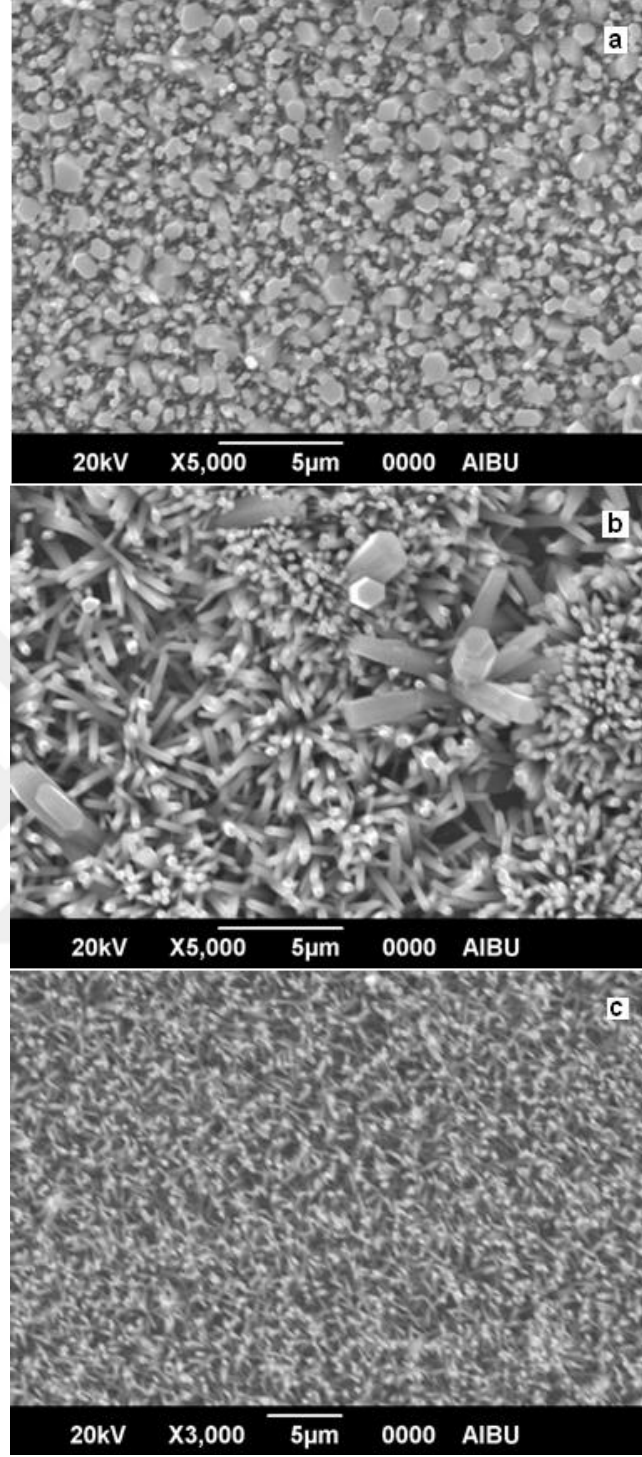
Şekil 6.4. ZnO kaplı kordiyerit numunesi 10 µm ölçekli SEM görüntüsü.

Şekil 6.5'de ise aynı numunenin 1 µm ölçekli x15000 çözünürlükte elde edilmiş SEM görüntüsü, monolit duvarlarının oldukça türdeş bir şekilde ve başarılı bir biçimde nanotellerle kaplanabildiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca ZnO nanotellerin çapının yaklaşık 100 nm, boyunun ise ortalama 1 µm olduğu görülmektedir. Oldukça türdeş yapılı bu nanotel dizinlerinin boy/çap oranı ise yaklaşık 10 civarındadır.



Şekil 6.5. ZnO kaplı kordiyerit numunesi 1 µm ölçekli SEM görüntüsü.

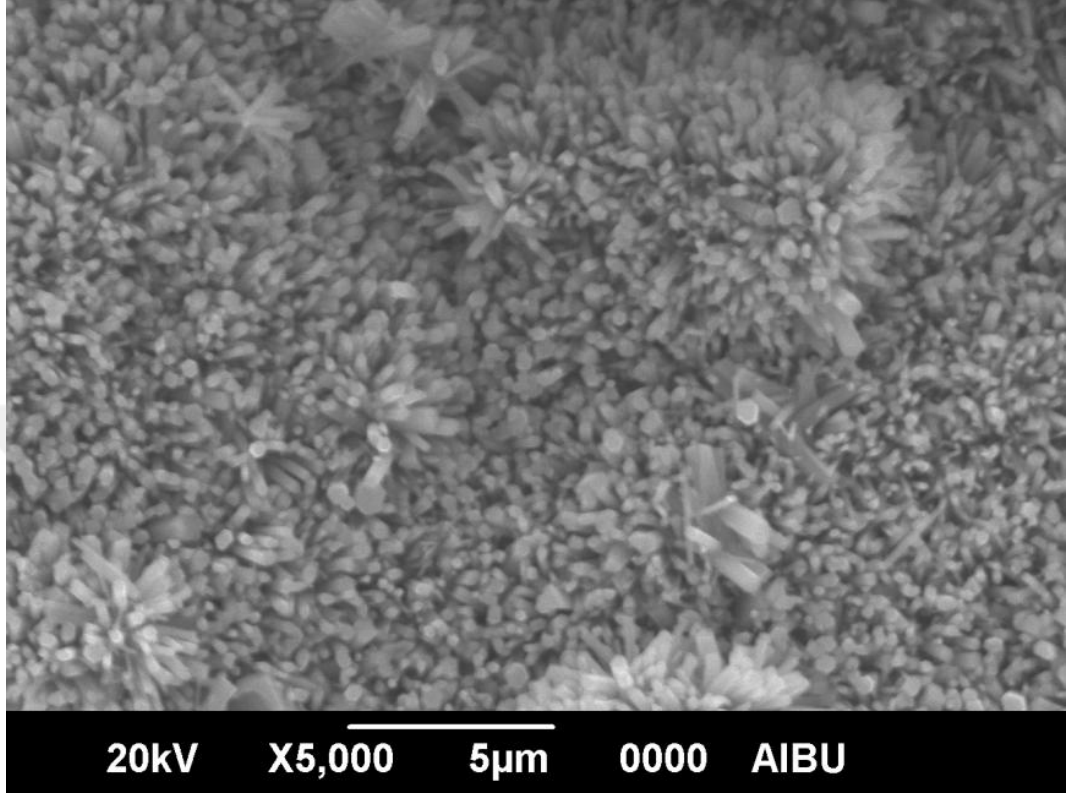
Ayrıca yapılabilecek başka çalışmalara öncü niteliğinde ZnO nanotel dizinlerinin farklı altlıklarda da sentezlenebildiği kanıtlanmıştır. Şekil 6.6'da verilen görüntüler aynı ölçekte çekilmiş cam, metal ve silikon altlıklar üzerinde büyütülmüş nanotel dizinlerini göstermektedir.



Şekil 6.6. Hidrotermal yöntemle büyütülmüş ZnO nanotel dizinlerine ait farklı çözünürlüklerde elde edilmiş SEM görüntüleri a) Cam b) Metal c) Silikon.

ZnO nanotellerin sıcaklığa karşı dayanımını test etmek amacıyla hazırlanan numuneler sırasıyla 600, 800, 1000 ve 1200 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş ve numunelerin SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 6.7’de 600 °C sıcaklıkta bekletilmiş

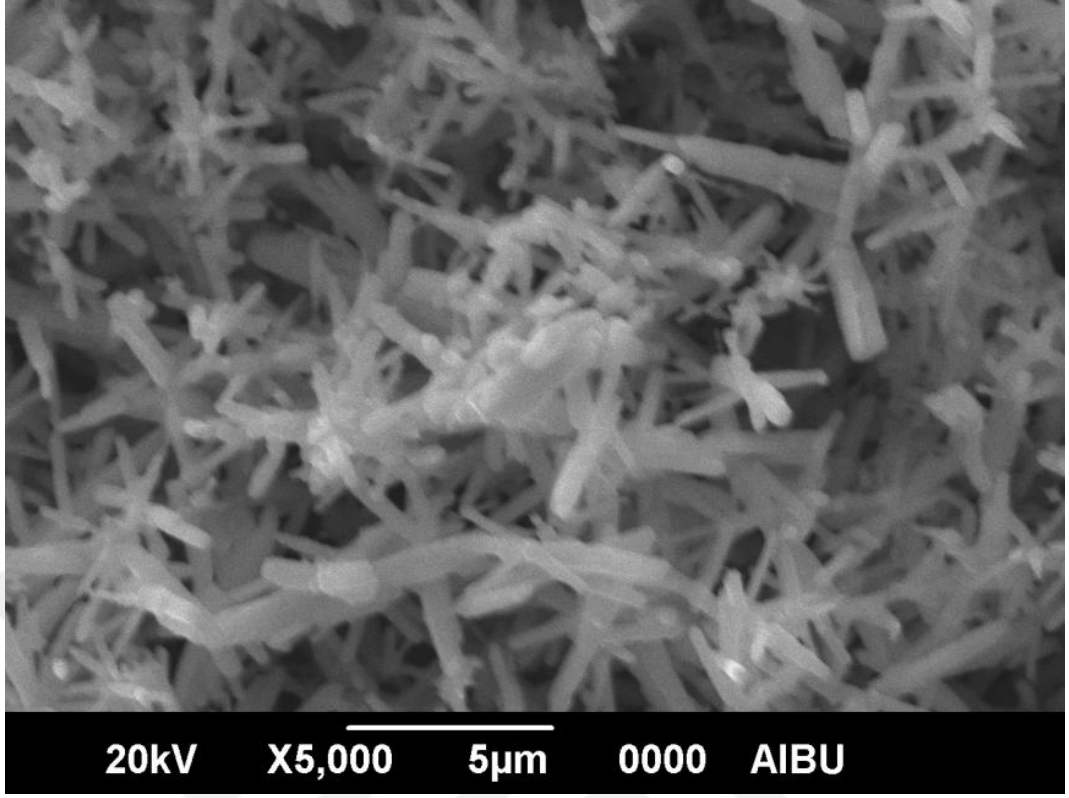
numunenin 5 µm ölçekli SEM görüntüsü verilmiştir. Bu sıcaklıkta yapıda herhangi bir değişiklik göstermediği ve kararlılığını koruduğu görülmektedir.



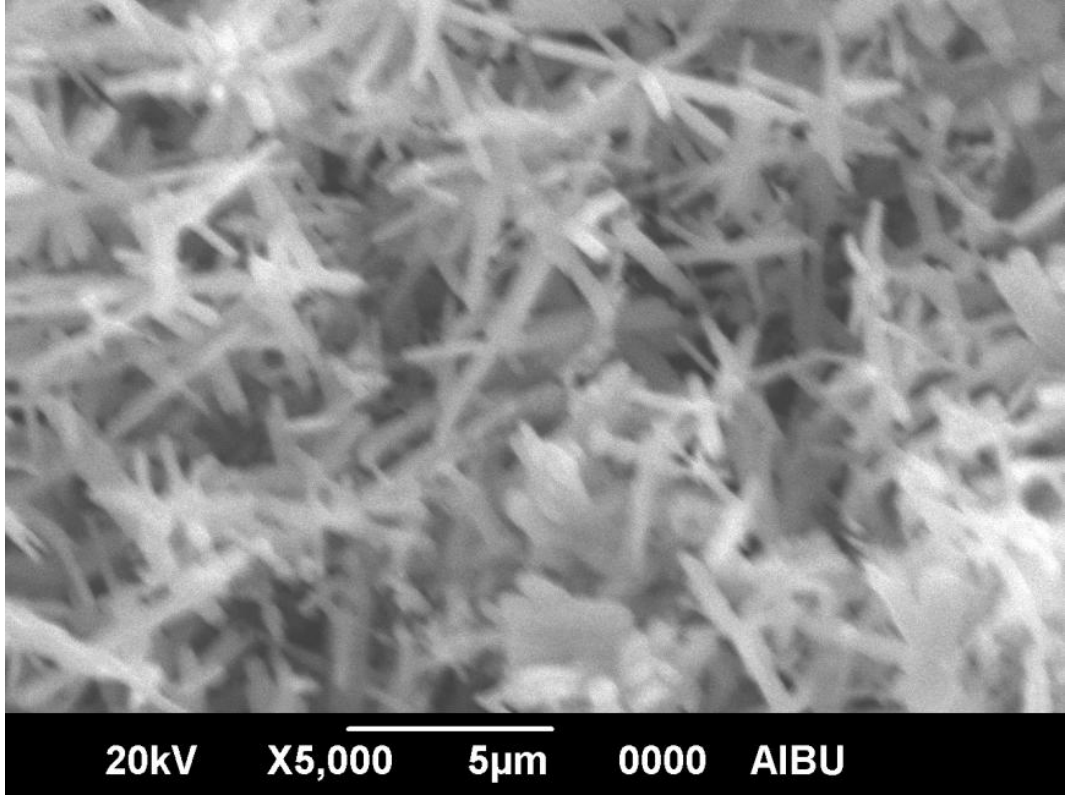
Şekil 6.7. 600 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş numunenin SEM görüntüsü.

Şekil 6.8’de ise 800 °C sıcaklıkta bekletilmiş numunenin 5 µm ölçekli SEM görüntüsü verilmiştir. Bu sıcaklıkta ZnO nanotellerde yer yer sinterleşme olduğu dolayısıyla yapının bozulmaya başladığı görülmektedir.

Şekil 6.9’da 1000 °C sıcaklıkta bekletilmiş numunenin 5 µm ölçekli SEM görüntüsü verilmiştir. Bu sıcaklıkta ZnO nanotellerin incelendiği ve sinterleşmenin arttığı fakat yapının tamamen bozulmadığı görülmektedir.

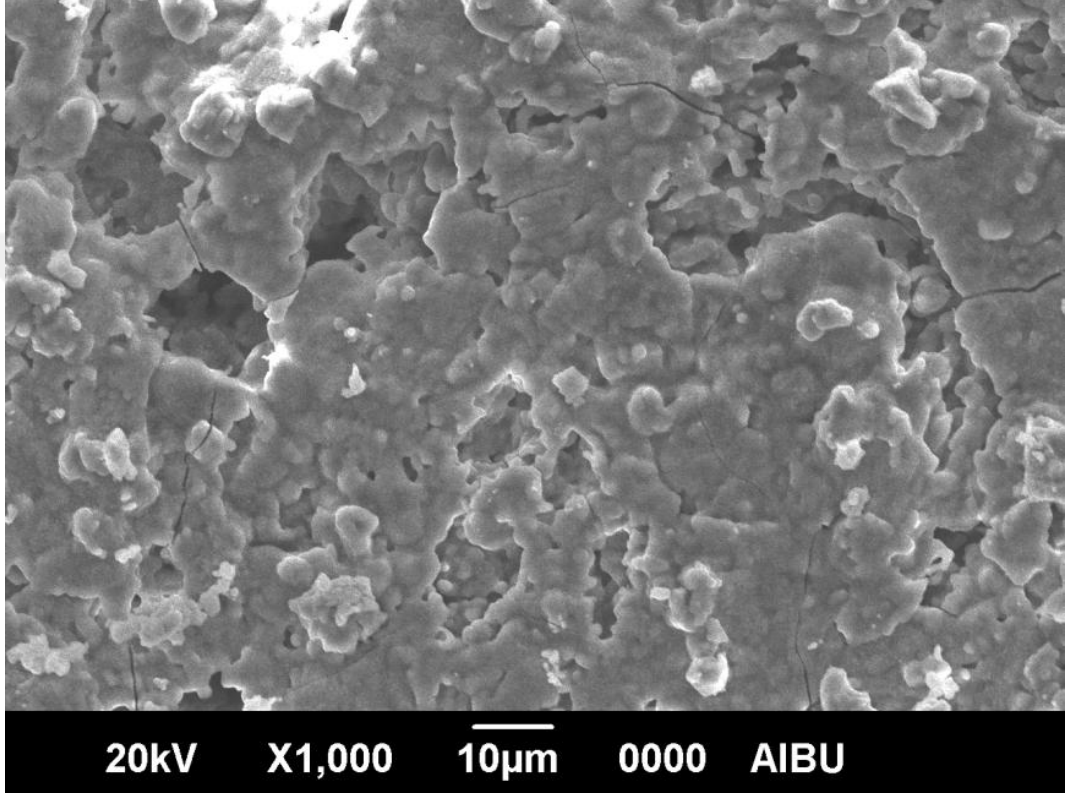


Şekil 6.8. 800 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş numunenin SEM görüntüsü.



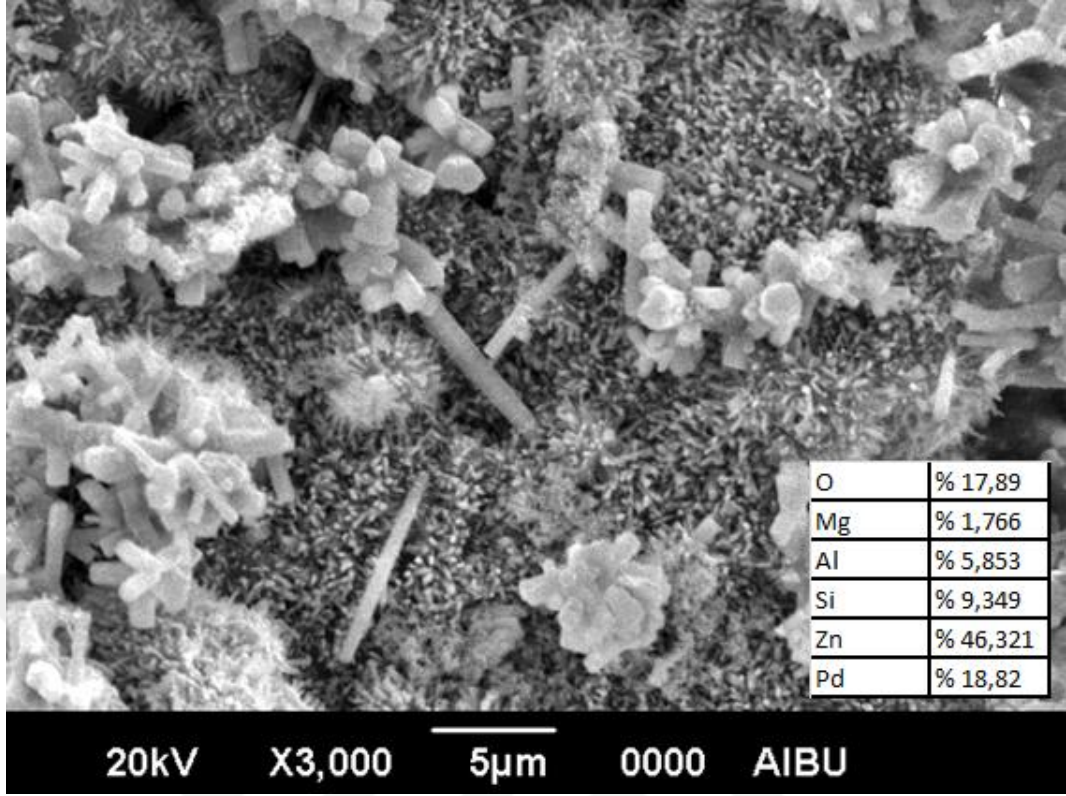
Şekil 6.9. 1000 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş numunenin SEM görüntüsü.

Şekil 6.10’da ise 1200 °C sıcaklıkta bekletilmiş numunenin 5 µm ölçekli SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilden bu sıcaklıkta ZnO nanoteller yapısının tamamen kaybolduğu ve kordiyerit üzerinde küçük topakçıklar haline geldiği anlaşılmaktadır. Katalizör çalışma sıcaklığının yaklaşık 400 °C – 800 °C arasında olduğu göz önünde bulundurulduğunda ZnO nanotellerin termal dayanımının yeterli olduğu görülmüştür.



Şekil 6.10. 1200 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiş numunenin SEM görüntüsü.

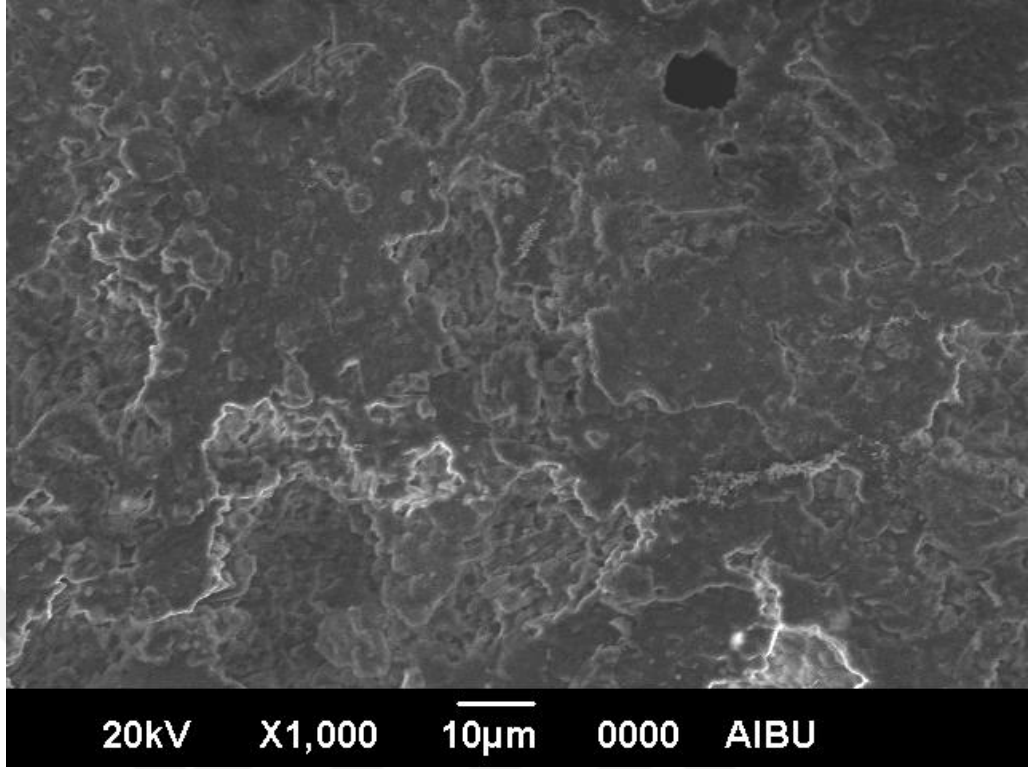
Şekil 6.11’de paladyum çözeltisi saf su ile hazırlanan numunenin 5 µm ölçekli SEM görüntüsü verilmiştir. Saf su ile hazırlanan çözeltinin SEM görüntüsünde büyük topakçıklar oluşmuştur. EDS incelemesinde ise % 18,82 paladyum tespit edilmiş, dolayısıyla paladyumun saf su içinde tam çözünmediği ve büyük topakçıklar halinde yüzeye yapıştığı düşünülmektedir.



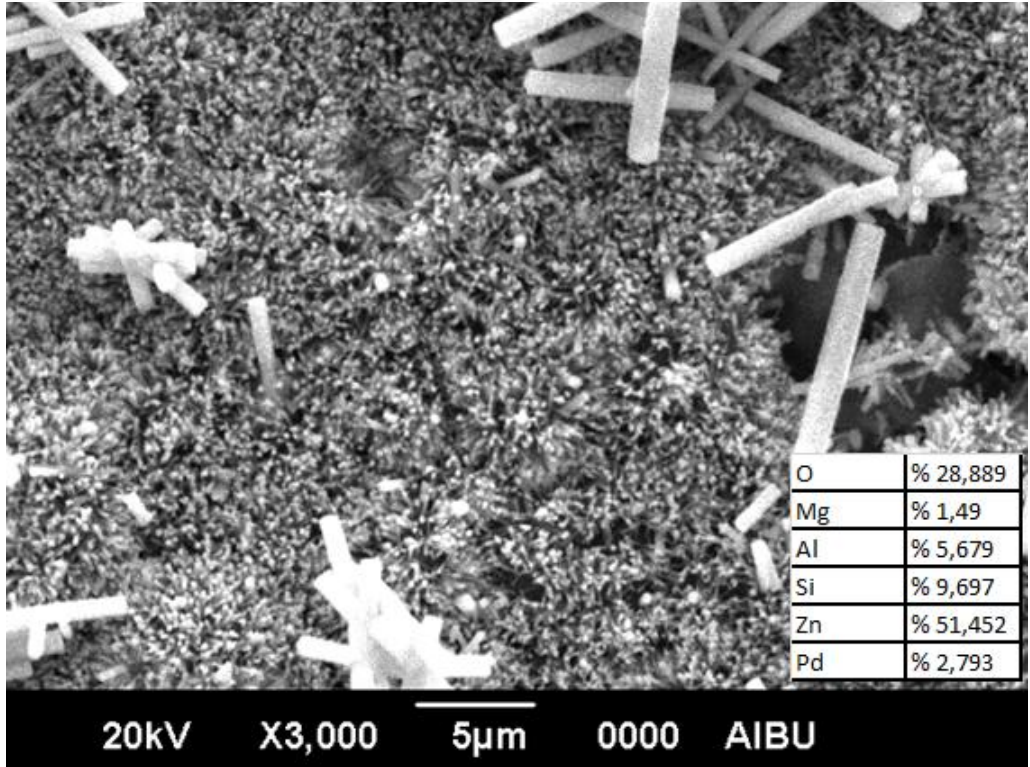
Şekil 6.11. Saf su ile hazırlanan Pd çözeltisine ait numunenin SEM görüntüsü

Şekil 6.12’de HCl ile hazırlanan numunesinin SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere asit, ZnO nanotelleri damlatma esnasında çözmüş ve yapıda ZnO kalmamıştır.

Şekil 6.13’de 5 μm ölçekli SEM görüntüsü, etil alkol ile hazırlanan paladyum çözeltisinin damlatma kurutma yöntemi ile emdirilmiş numuneye aittir. Etil alkol ile hazırlanan çözeltinin SEM görüntüsünde yer yer büyük topakçıklar gözlenmektedir. EDS incelemesinde ise yapıda yaklaşık % 2,793 paladyum bulunduğu dolayısıyla etil alkolde paladyumun güzel bir şekilde çözüldüğü ve nanoteller üzerine istenen oranda emdirildiği anlaşılmıştır.

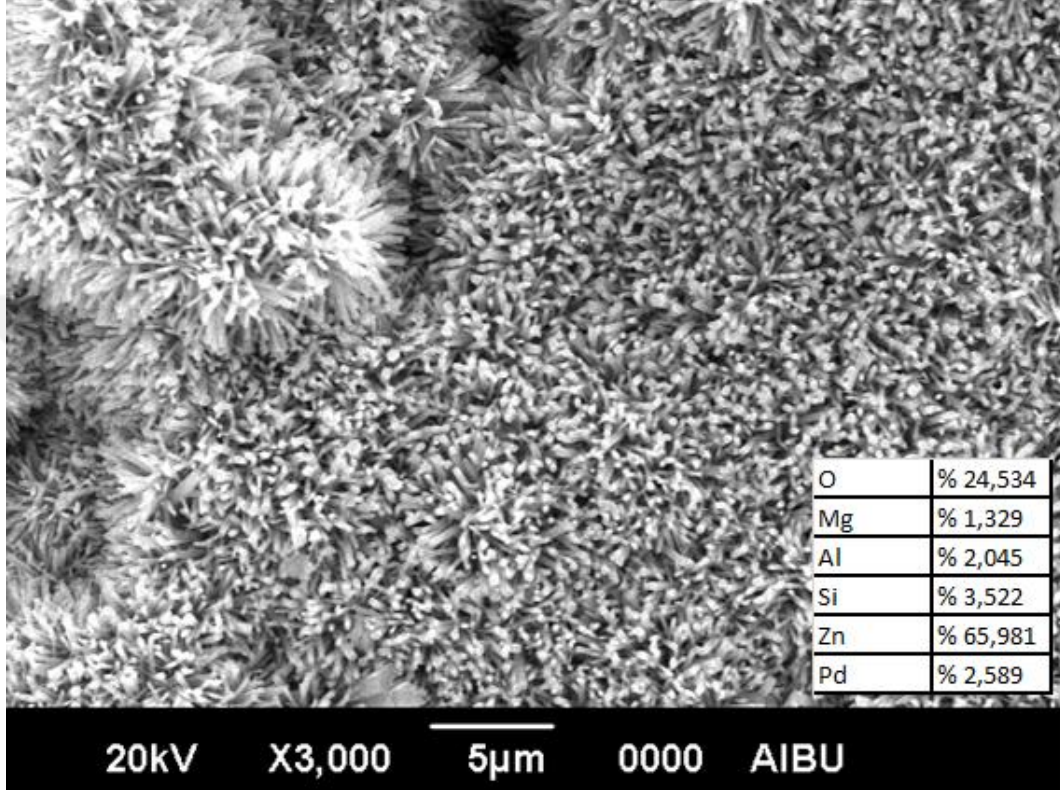


Şekil 6.12. HCl ile hazırlanan Pd çözeltisine ait numunenin SEM görüntüsü



Şekil 6.13. Damlatma yöntemi ile etil alkol-Pd çözeltisi emdirilen numunenin SEM görüntüsü.

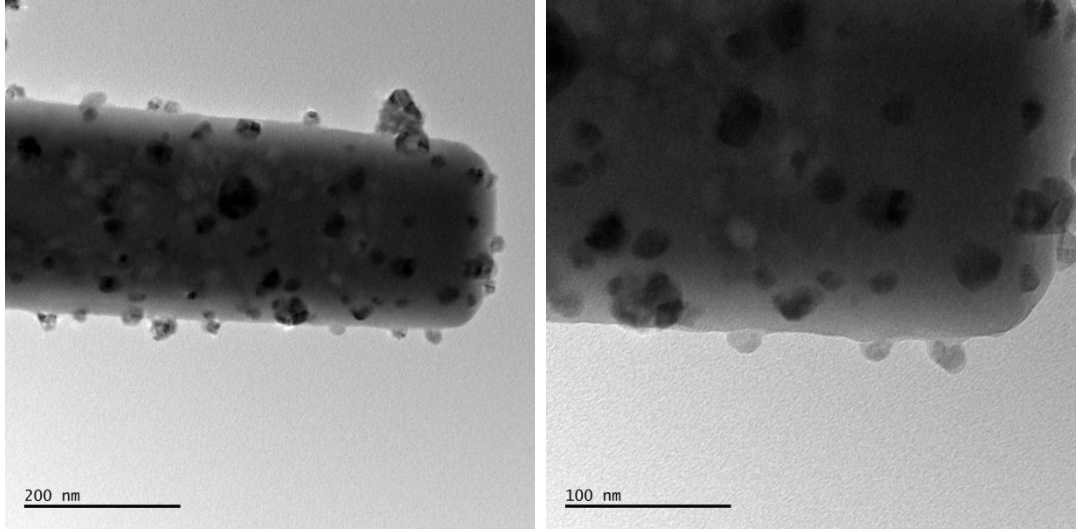
Şekil 6.14'de 5 µm ölçekli SEM görüntüsü ise daldırma yöntemi ile etil alkol ile hazırlanan paladyum çözeltisinin emdirildiği numuneye aittir. Çözelti içinde bekletilen numunenin yapısı bozulmadığı gibi EDS analizi sonucunda % 2,598 paladyum ile kaplandığı anlaşılmıştır.



Şekil 6.14. Daldırma yöntemi ile etil alkol-Pd çözeltisi emdirilen numunenin SEM görüntüsü.

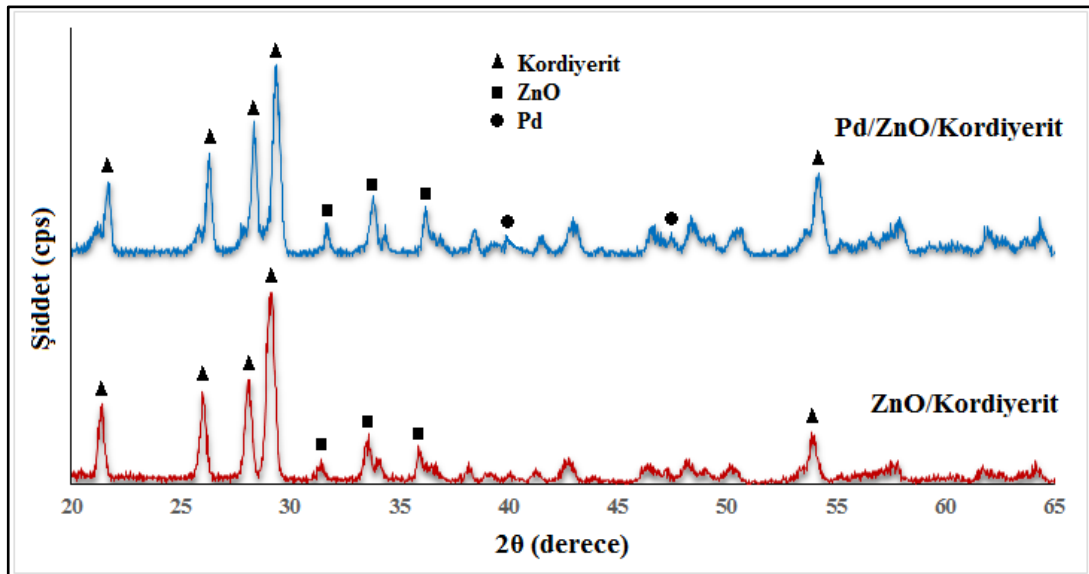
Daldırma yöntemi ile damlatma yöntemi arasında yapısal bir fark bulunmamasına rağmen aktivasyon testlerinde daldırma yöntemi ile hazırlanan numunenin daha aktif olması sebebiyle bundan sonraki işlemlerde daldırma yöntemi kullanılmıştır.

Paladyum emdirilen numunenin Şekil 6.15'te 200 nm ve 100 nm ölçekli TEM fotoğrafları görülmektedir. Paladyumun ZnO yapı üzerine başarılı bir şekilde tutunduğu ve partikül boyutunun ortalama 5-10 nm olduğu anlaşılmaktadır.



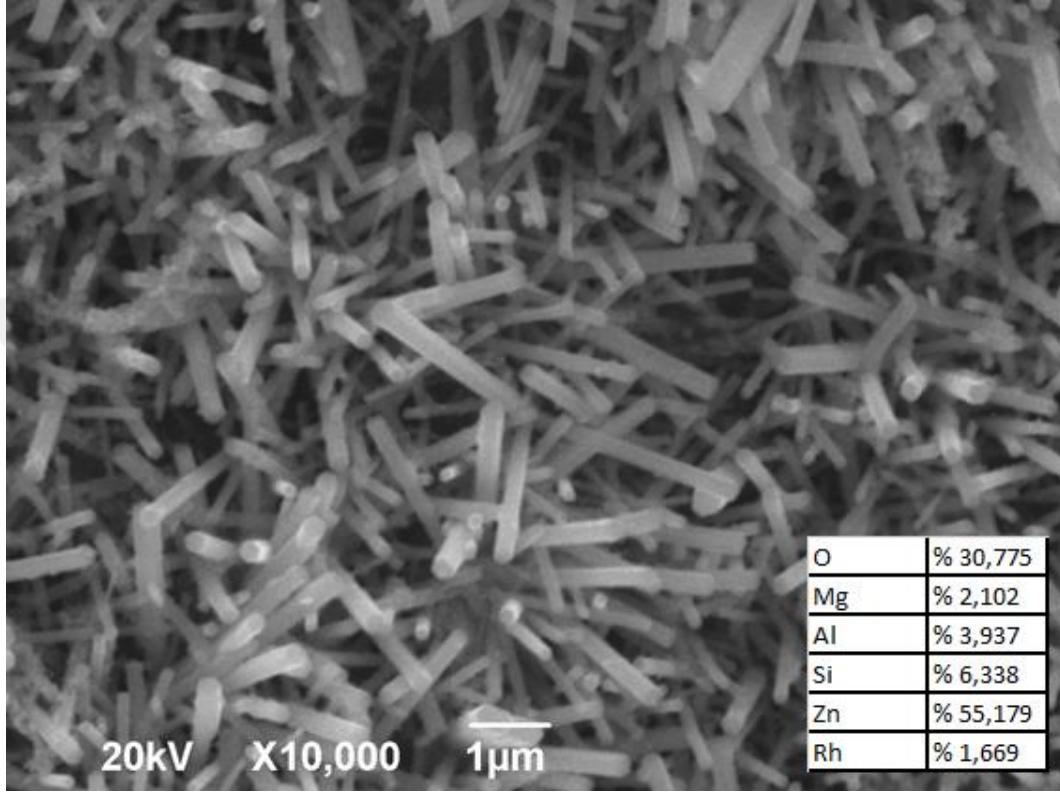
Şekil 6.15. Pd/ZnO TEM görüntüsü.

Ayrıca Şekil 6.16’da ZnO/Kordiyerit ve Pd/ZnO/Kordiyerit katalizörüne ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. ZnO/Kordiyerite ait XRD diyagramında kordiyerit ve ZnO’ya ait pikler belirgin bir şekilde görülmektedir. Diyagram üzerinde, $2\theta = 21,5^\circ$ - $26,1^\circ$ - $28,2^\circ$ ve $29,2^\circ$ ’de görülen pikler kordiyeriti, $2\theta = 31,5^\circ$ - $33,7^\circ$ ve $36,1^\circ$ ’de görülen pikler ise ZnO’yu temsil etmektedir. ZnO/Kordiyerit üzerine Pd emdirme işleminden sonra kordiyerit ve ZnO’nun kristal yapısının korunduğu görülmüştür. Fakat Pd ilavesinden sonra mevcut kordiyerit ve ZnO piklerine ilaveten $2\theta = 40,0^\circ$ ve $48,3^\circ$ ’de Pd pikleri oluşmuştur.



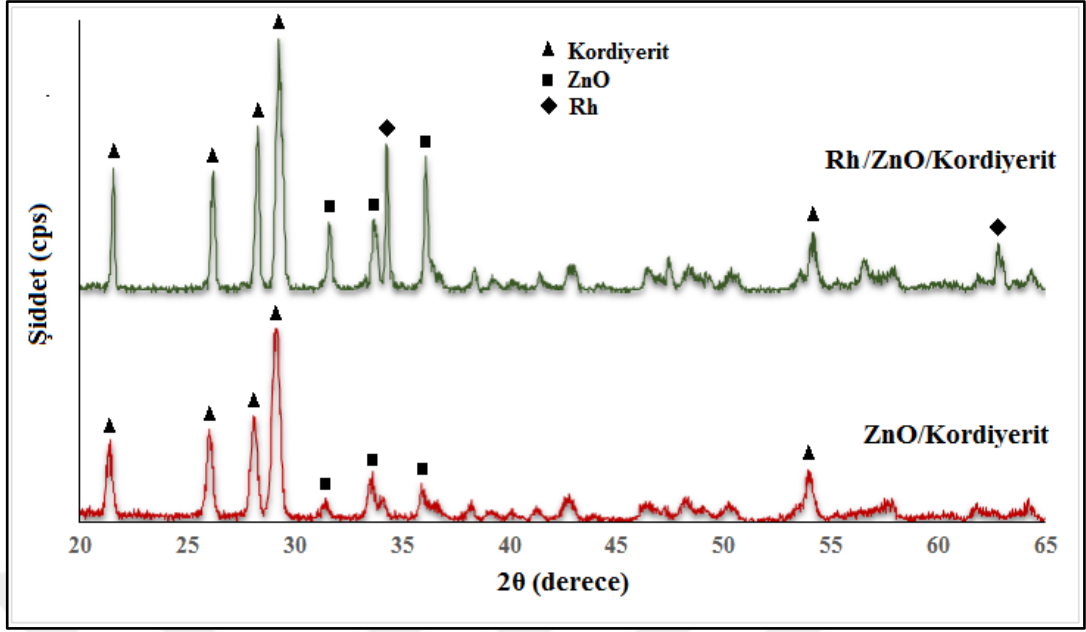
Şekil 6.16. ZnO/Kordiyerit ve Pd/ZnO/Kordiyerit katalizörün XRD desenleri.

Rodyum emdirilmiş numunenin SEM görüntüsü Şekil 6.17’de verilmiştir. Rodyum emdirme işleminden sonra ZnO nanotel yapısında herhangi bir değişim görülmemektedir. Yapılan EDS muayenesinde ise rodyum oranı yaklaşık % 1,7 olarak tespit edilmiştir.



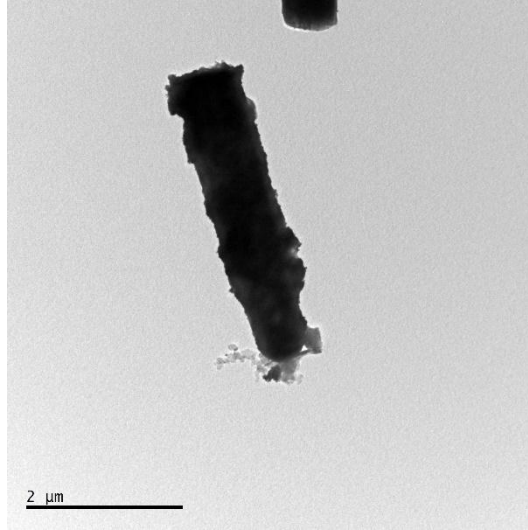
Şekil 6.17. Rodyum emdirilmiş numunenin SEM görüntüsü.

ZnO/Kordiyerit ve Rh/ZnO/Kordiyerit katalizörlerine ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 6.18’de görülmektedir. Kordiyerit ve ZnO’ya ait pikler her iki diyagramda da belirgin bir şekilde görülmektedir. ZnO/Kordiyerit üzerine Rh emdirme işleminden sonra kordiyerit ve ZnO piklerinin korunduğu ve kristal yapıda herhangi bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Fakat, Rh/ZnO katalizörüne ait XRD deseninden de anlaşılacağı gibi, yapıya Rh ilavesinden sonra $2\theta = 34,2^\circ$ ve $62,7^\circ$ ’de Rh_2O_3 ’e ait ilave pikler açığa çıkmıştır. Bu durum Rh elementinin katalizör yapısında oksit formunda bulunduğunu göstermektedir. Rh/ZnO katalizör ifadesinde geçen Rh, Rh_2O_3 ’i temsil etmektedir.



Şekil 6.18. ZnO/Kordiyerit ve Rh/ZnO/Kordiyerit katalizörün XRD desenleri.

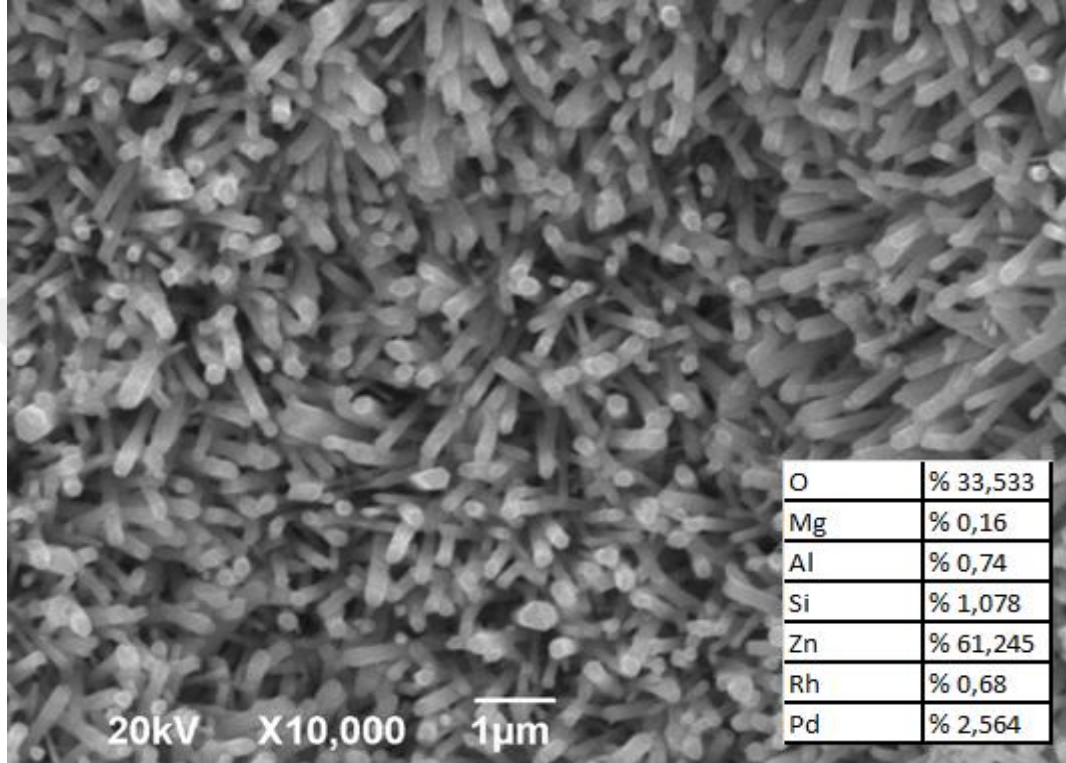
Şekil 6.19’da rodyum emdirilen numunenin 2 µm ölçekli TEM fotoğrafı görülmektedir. Fotoğraf, EDS sonuçları ve XRD sonuçlarını doğrulayacak şekilde rodyumun ZnO yapının tüm yüzeyine başarılı bir şekilde emdirildiği göstermektedir.



Şekil 6.19. Rh/ZnO’nun TEM görüntüsü.

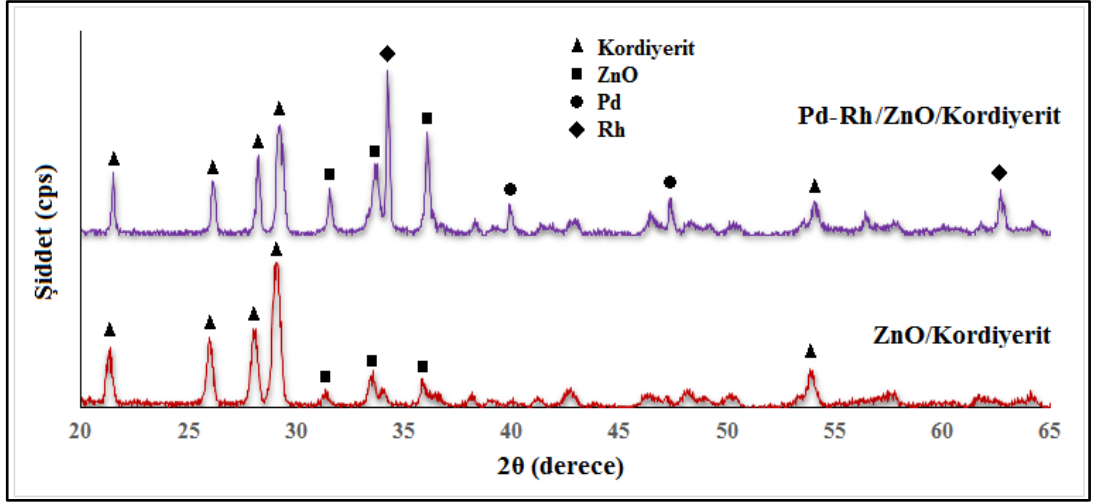
Şekil 6.20’de görülen 1 µm ölçekli SEM görüntüsü ise 4/1 oranında hazırlanmış Pd-Rh/ZnO katlızörüne aittir. Şekilde aktif metal emdirme işleminden sonra ZnO

nanotel yapısının bozulmadığı görülmektedir. Yapılan EDS analizi sonucunda ise ZnO nanotel yapı üzerine % 2,564 paladyum ve % 0,68 rodyum kaplandığı dolayısıyla istenen oranda aktif metal yüklemesinin başarıyla gerçekleştiği anlaşılmıştır.



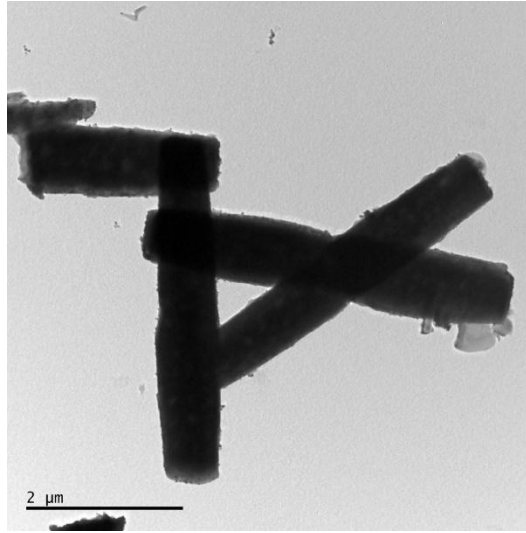
Şekil 6.20. Paladyum ve rodyum emdirilmiş numunenin SEM görüntüsü.

Şekil 6.21’de ise, ZnO/Kordiyerit ve üzerine paladyum ve rodyum emdirme işleminden sonra elde edilen Pd-Rh/ZnO/Kordiyerit katalizörlerine ait X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. ZnO/Kordiyerite ait XRD diyagramında görülen kordiyerit ve ZnO pikleri Pd ve Rh emdirme işleminden sonra da korunmuş ve kristal yapıda yine herhangi bir değişiklik olmamıştır. Fakat aktif metallerin ilavesinden sonra Pd-Rh/ZnO/Kordiyerit katalizörüne ait XRD deseninde $2\theta = 40,0^\circ$ ve $48,3^\circ$ ’de Pd pikleri ve $2\theta = 34,2^\circ$ ve $62,7^\circ$ ’de ise Rh_2O_3 pikleri açığa çıkmıştır. Yine yapıdaki Rh oksit formdadır ve Pd-Rh/ZnO/Kordiyerit katalizöründe Rh ile Rh_2O_3 kastedilmektedir.



Şekil 6.21. ZnO/Kordiyerit ve Pd-Rh/ZnO/Kordiyerit katalizörün XRD desenleri.

Şekil 6.22’de Pd-Rh/ZnO katalizörünün 2 µm ölçekli TEM fotoğrafı verilmiştir. Şekilde ZnO nanoteller üzerine kaplanan Pd ve Rh görülmektedir. Yapılan EDS ve XRD sonuçları TEM fotoğrafı ile örtüşmüş, paladyum ve rodyumun ZnO yapı üzerine başarılı bir şekilde emdirildiği tespit edilmiştir.

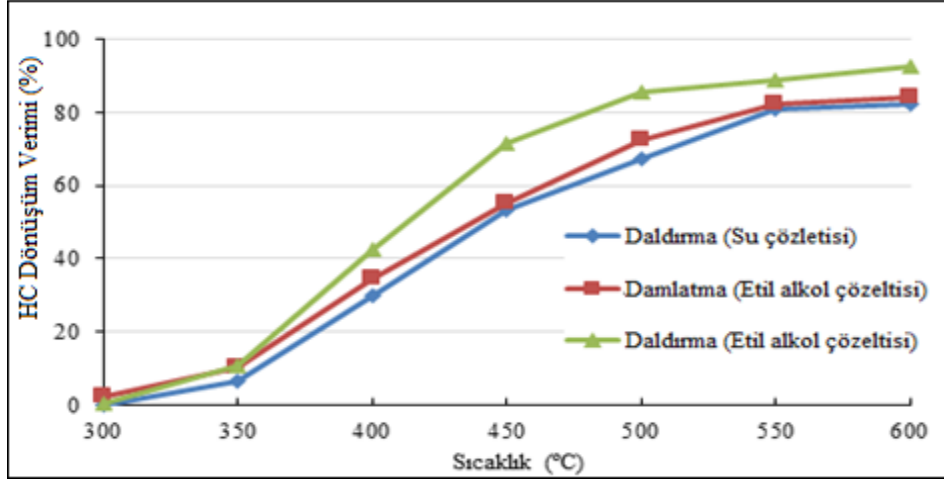


Şekil 6.22. Pd-Rh/ZnO’nun TEM görüntüsü.

6.2. AKTİVASYON SONUÇLARI

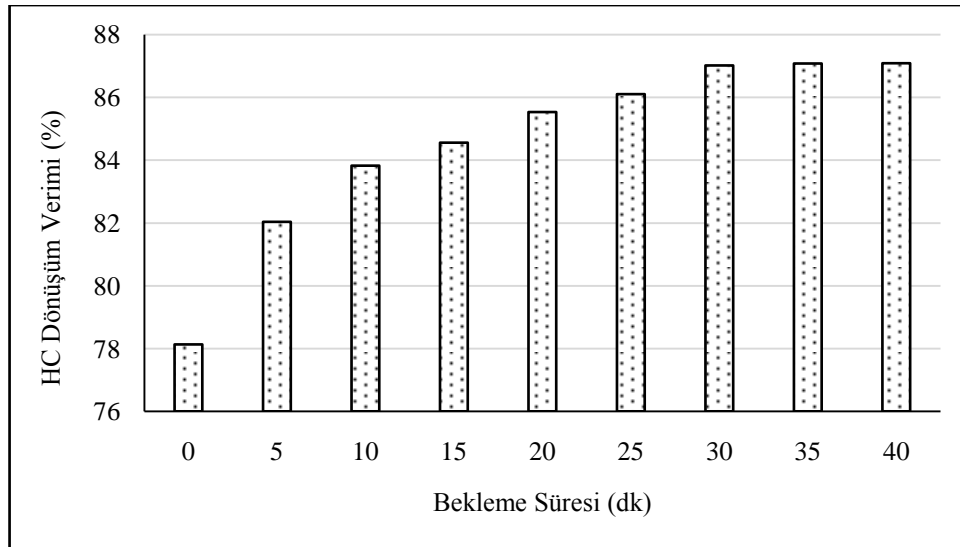
Aktivasyon testlerinde, hazırlanan Pd/ZnO, Rh/ZnO ve Pd-Rh/ZnO katalizörlerinin fakir ($\lambda=1,05$), stokiyometrik ($\lambda=1$) ve zengin ($\lambda=0,95$) karışım oranlarında, farklı sıcaklıklar için CO, HC, NO ve O₂ değerleri katalizör öncesi ve sonrasında ölçülerek dönüşüm verimleri tespit edilmiştir. Aktivite testleri için öncelikle deney parametrelerinin belirlenmesi amacıyla aktif metal emdirme yönteminin, sıcaklık değişiminden sonra bekleme süresinin ve yüzey hızının dönüşüm verimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler ışığında aktivite testleri her sıcaklık değişiminde 30 dakika beklenerek 200 °C ila 600 °C arasında her 25 °C’de bir olmak üzere 10000 l/h yüzey hızında gerçekleştirilmiştir. Her bir katalizörün farklı karışım oranları için emisyon değerlerindeki değişim ve her bir emisyon için karışım oranlarına göre değişim, grafik halinde verilmiştir. Ayrıca katalizörlerin dönüşüm verimleri de birbiriyle karşılaştırılmıştır.

Aktivasyon testlerine öncelikle farklı paladyum emdirme yöntemleriyle hazırlanmış numuneler ile başlanmıştır. HCl ile hazırlanan numune yapıda ZnO olmadığından değerlendirilmemiştir. Aktivasyon testlerinde C₃H₈ gazı kullanılmış ve yüzey hızı olarak 10000 l/h seçilmiştir. Şekil 6.23’de karşılaştırmalı olarak numunelerin C₃H₈ dönüşüm verimleri sıcaklığa bağlı olarak grafik halinde verilmiştir. Katalizör karakterizasyon kısmında belirtildiği üzere etil alkol ile hazırlanan çözeltileri damlatma ve daldırma ile emdirildiğinde yapısal farklılık olmamasına rağmen aktivasyon testinde daldırma yöntemi ile hazırlanan numunenin daha aktif olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise damlatma yönteminde paladyum parçacıklarının tüm numune yüzeyine homojen dağılamamasıdır. Su ile hazırlanan çözelti ile Pd emdirilmiş numune ise damlatma numunesi ile benzer bir aktivite göstermiştir. Bu nedenle paladyum emdirme işlemlerinde daldırma yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 6.23. Farklı Pd emdirme yöntemiyle hazırlanmış numunelerin C_3H_8 dönüşüm verimleri.

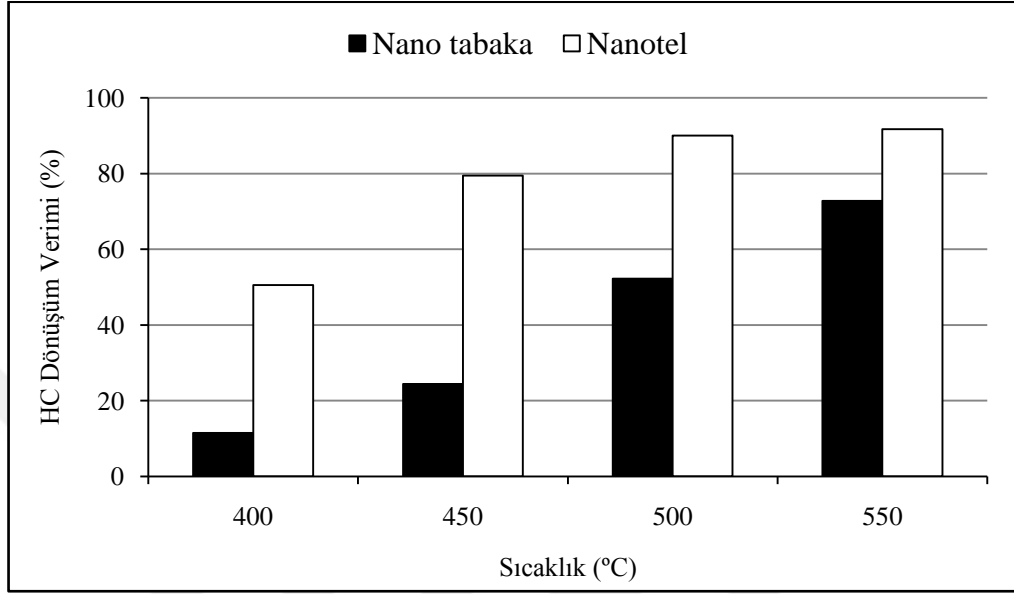
Ölçüm değerlerinde fırın sıcaklığı ayarlandıktan sonra bekleme süresinin etkisini incelemek için paladyum numunesi $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye getirildikten sonra 7500 l/h yüzey hızında 5 dakikada bir C_3H_8 dönüşüm verimleri tespit edilmiştir. Şekil 6.24'de görüleceği üzere numune sıcaklığının 30 dk içerisinde kararlı hale geldiği anlaşılmıştır. Bu nedenle bundan sonraki testlerde sıcaklık değiştirildiğinde 30 dakika beklenmiştir.



Şekil 6.24. Bekleme süresinin dönüşüm verimine etkisi.

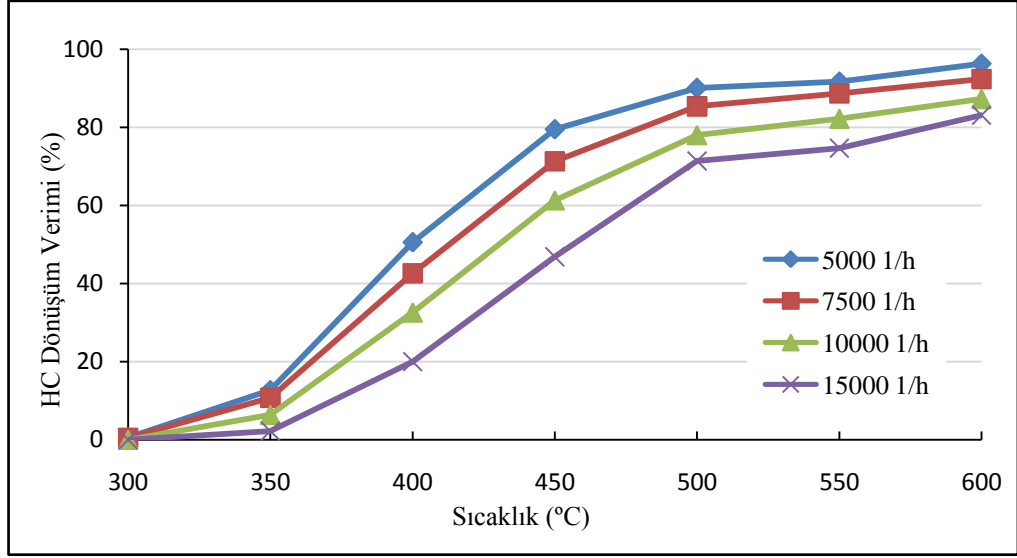
5000 l/h için ZnO nanotel ile kaplanmış numune ile ZnO nanotabaka kaplanmış numune arasındaki dönüşüm verimleri Şekil 6.25'te verilmiştir. Şekilde de görüldüğü

gibi düşük sıcaklıklardaki fark % 50-60'ları bulurken yüksek sıcaklıklarda % 25-30'lara düşmektedir. Bu sonuçlardan nanotel yapının katalizörün aktif metallerinin dağılabileceği yüzey alanını arttırdığı anlaşılmıştır.



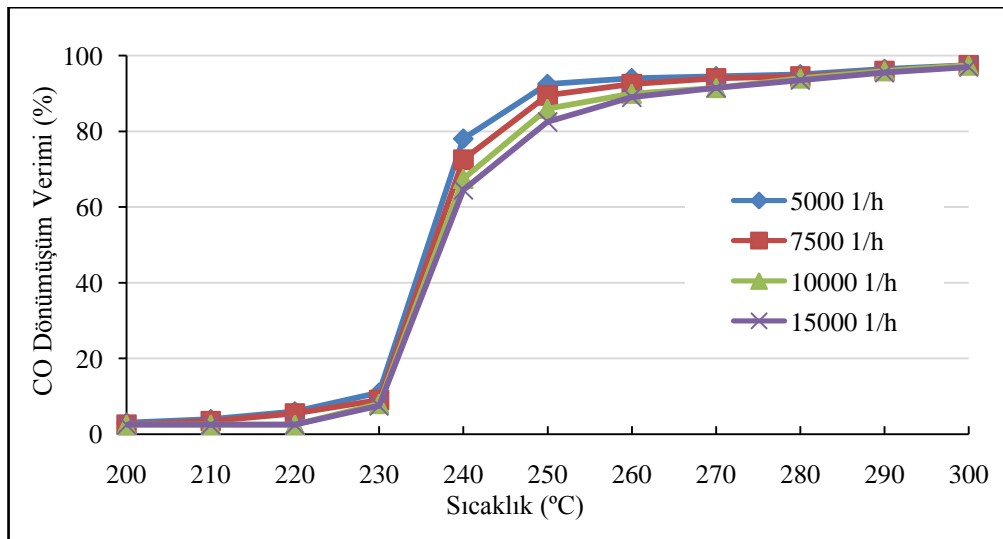
Şekil 6.25. ZnO nanotel ve ZnO nano tabaka HC dönüşüm verimleri.

Yüzey hızının C_3H_8 dönüşüm verimine etkisini görebilmek için 5000, 7500, 10000 ve 15000 1/h yüzey hızlarında 350 – 600 °C arasında her 50 °C'de bir ölçüm yapılmıştır. Katalizör 300 °C'den sonra dönüşüme başlamış ve 500 °C civarında T90 sıcaklığına ulaşmıştır. Yüzey hızı arttıkça aynı sıcaklık değerleri için Şekil 6.26'da görüldüğü gibi C_3H_8 dönüşüm veriminin düştüğü gözlenmektedir. Dolayısıyla % 50 oranında dönüşümün elde edildiği T50 ve % 90 oranında dönüşümün elde edildiği T90 sıcaklıklarına yüzey hızına bağlı olarak daha geç ulaşmaktadır.



Şekil 6.26. Farklı yüzey hızları için HC dönüşüm verimleri.

Hazırlanan numunenin farklı yüzey hızları için CO oksidasyonundaki dönüşüm verimleri Şekil 6.27’de verilmiştir. CO dönüşümü tipik “S” eğrisi şeklindedir. Şekilde görüldüğü üzere hazırlanan katalizörün 5000 1/h yüzey hızı için CO dönüşümü 220 °C’de başlamış ve 230 – 240 °C’de hızla artmıştır. %50 oranında dönüştürdüğü sıcaklık (light-off temperature, T50) 235 °C ve %90 oranında dönüştürme sıcaklığı (complete conversion temperature, T90) 250 °C olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla T50 ile T90 sıcaklıkları farkı çok düşüktür. Yüzey hızı arttıkça ise dönüşüm veriminin bir miktar düştüğü gözlenmiştir.

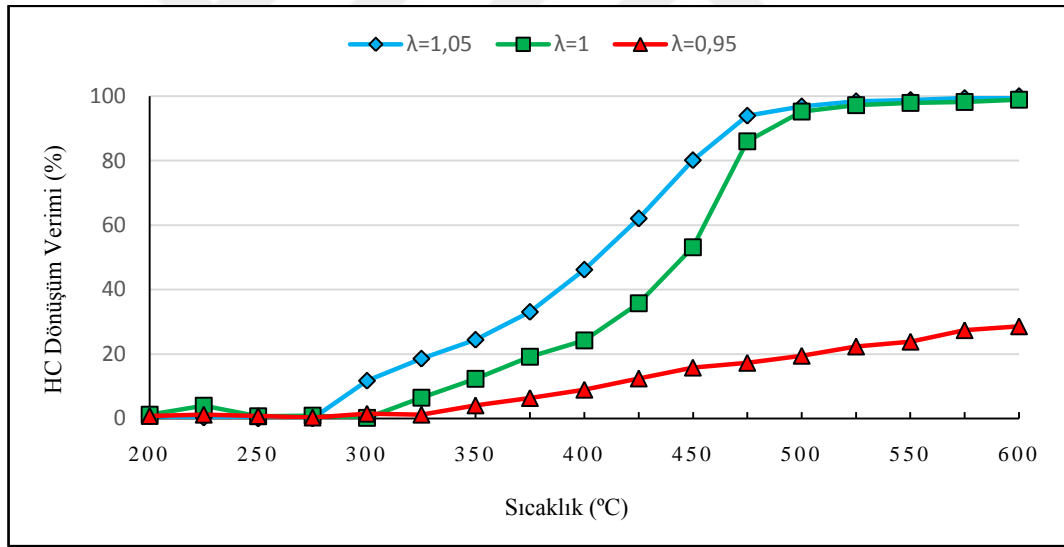


Şekil 6.27. Farklı yüzey hızları için CO dönüşüm verimleri.

Şekil 6.26 ve Şekil 6.27’de görüleceği üzere yüzey hızının artması aktiviteyi düşürmektedir. Bunun nedeni ise akış hızının artmasıyla gazların aktif metallere temas süresinin kısılmasıdır. Hazırlanan katalizörlerin aktivasyon testleri için yüzey hızı 10000 1/h olarak seçilmiştir.

6.2.1. Pd/ZnO Katalizörün Aktivasyon Sonuçları

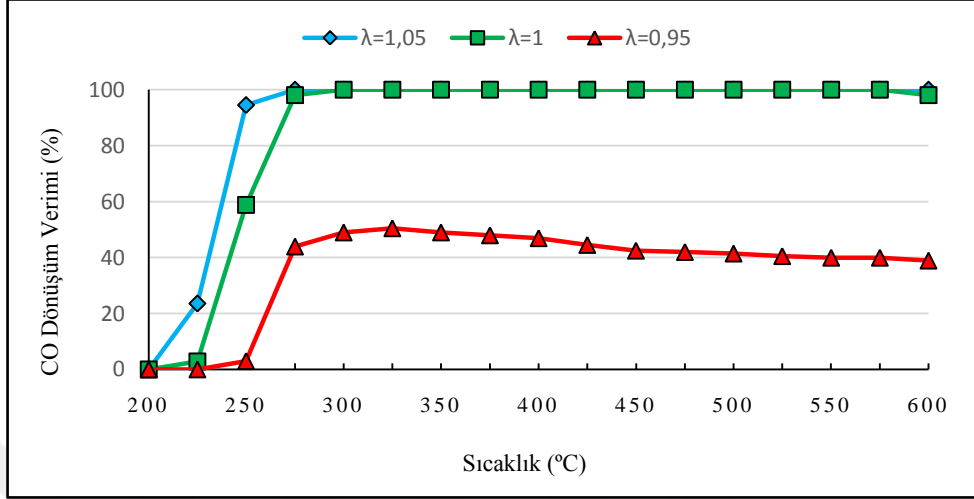
Şekil 6.28’de Pd/ZnO katalizörünün farklı karışım oranlarına göre HC dönüşüm verimleri görülmektedir. Karışımdaki oksijen miktarının artmasıyla HC dönüşümü de artmıştır. HC dönüşümü fakir karışımda 275 °C’de, stokiyometrik oranda 300 °C’de zengin karışımda ise 350 °C’de başlamıştır. Her üç karışım için de sıcaklık arttıkça dönüşüm verimi artmaktadır. Karışım içerisindeki oksijen miktarının artması ile dönüşüm verimi arttığı gibi daha düşük sıcaklıklarda dönüşüm gerçekleşmektedir.



Şekil 6.28. Pd/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre HC dönüşüm verimleri.

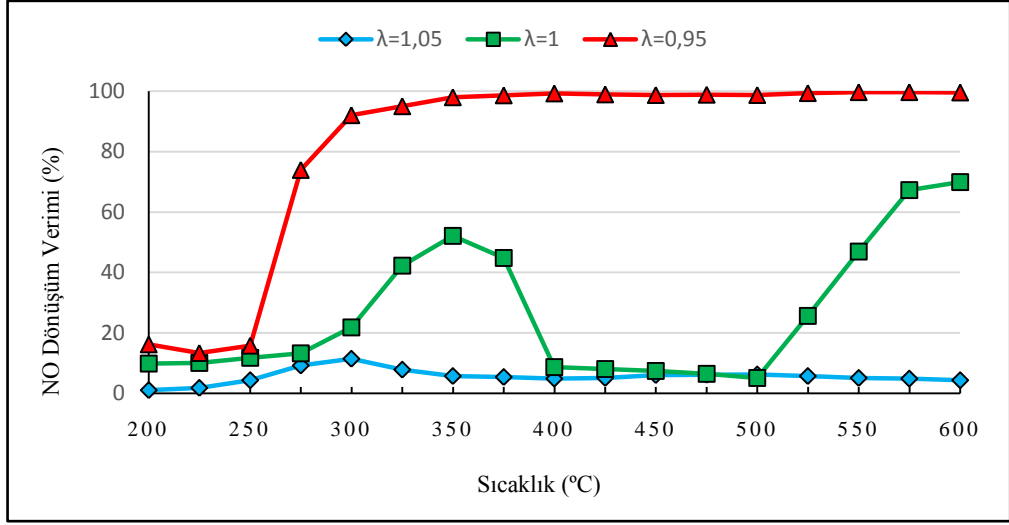
Şekil 6.29’da Pd/ZnO katalizörünün farklı karışım oranlarına göre CO dönüşüm verimleri görülmektedir. CO dönüşümü stokiyometrik oranda 200 °C, fakir karışımda 225 °C, zengin karışımda ise 250 °C üzerinde başlamaktadır. Fakir ve stokiyometrik karışımlarda yeterli oksijen olduğundan dönüşüm başlaması ile birlikte hızla yükselmiş, fakir karışımda 250 °C ve stokiyometrik karışımda 275 °C’de tam dönüşüm gerçekleşmiştir. Zengin karışımda ise 250 °C’de dönüşüm başlamış fakat

gaz karışımında CO ile reaksiyona girecek oksijen ve NO kalmadığından dönüşüm % 50 civarında kalmıştır.



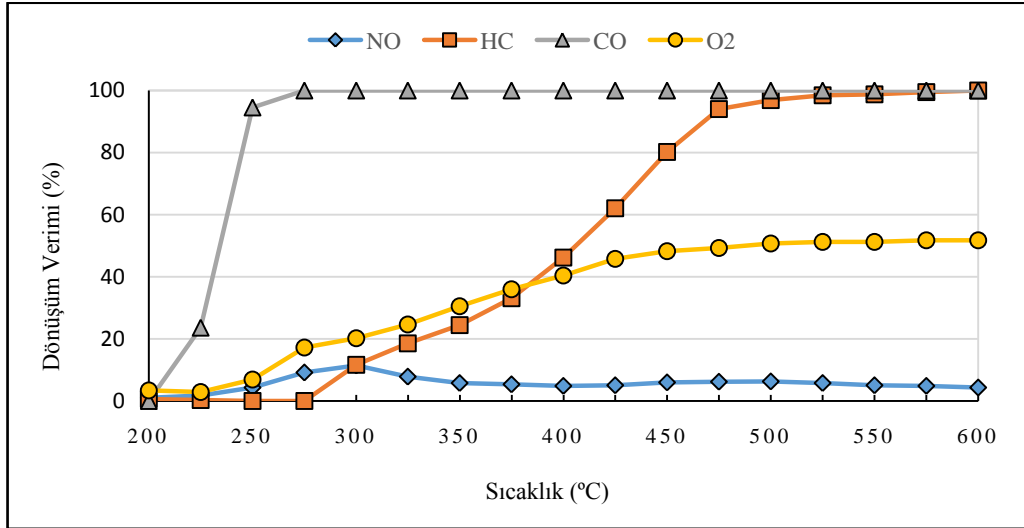
Şekil 6.29. Pd/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre CO dönüşüm verimleri.

Pd/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre NO dönüşüm performansı ise Şekil 6.30'da sunulmuştur. Her üç karışım da 200 °C sıcaklıklarda dönüşüm başlamakla birlikte zengin karışım da 250 °C üzerinde hızla artmakta ve 300 °C civarında tam dönüşüm elde edilmektedir. Stokiyometrik oranda ise dönüşüm 250 °C - 350 °C arasında hızla artıp % 50 civarında dönüşüm elde edilmektedir. Fakat karışım da NO'yu indirgeyecek CO miktarının azalması ile dönüşüm verimi 400 °C'ye kadar düşmekte 400 °C üzeri sıcaklıklarda ise karışım da CO kalmayınca dönüşüm olmamakta 500 °C üzerinde ise HC ile indirgeme başlamakta ve sıcaklık arttıkça dönüşümde artmaktadır. Fakir karışım da ise beklendiği üzere indirgeyici bileşenlerin kolay oksitlenmesi sebebi ile NO dönüşümü çok düşük düzeyde gerçekleşmektedir.



Şekil 6.30. Pd/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre NO dönüşüm verimleri.

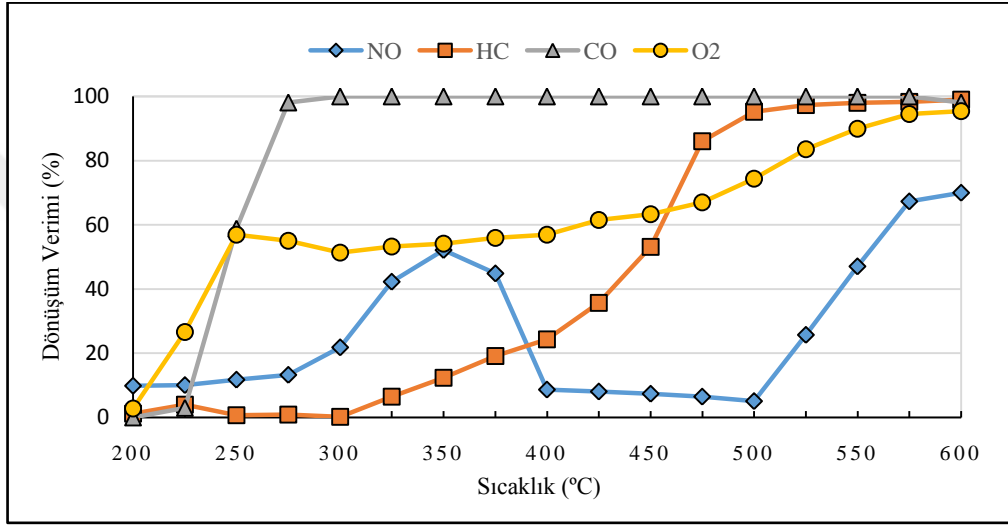
Fakir karışımda NO, HC, CO ve O₂ dönüşüm verimleri Şekil 6.31’de görülmektedir. Karışımda oksijen miktarı fazla olduğundan CO düşük sıcaklıklarda oksitlenmeye başlamış ve 275 °C’de tamamen tükenmiştir. HC 300 °C’de dönüşmeye başlamış ve 475 °C civarında tamamen tükenmiştir. NO ise CO ve HC’nin oksijene daha seçici olmasından indirgenememiştir. 475 °C civarında hem CO hem de HC bitmesine karşın karışımda hala % 50 civarında oksijen bulunmaktadır.



Şekil 6.31. Pd/ZnO katalizörün fakir karışımdaki (λ=1,05) dönüşüm verimleri.

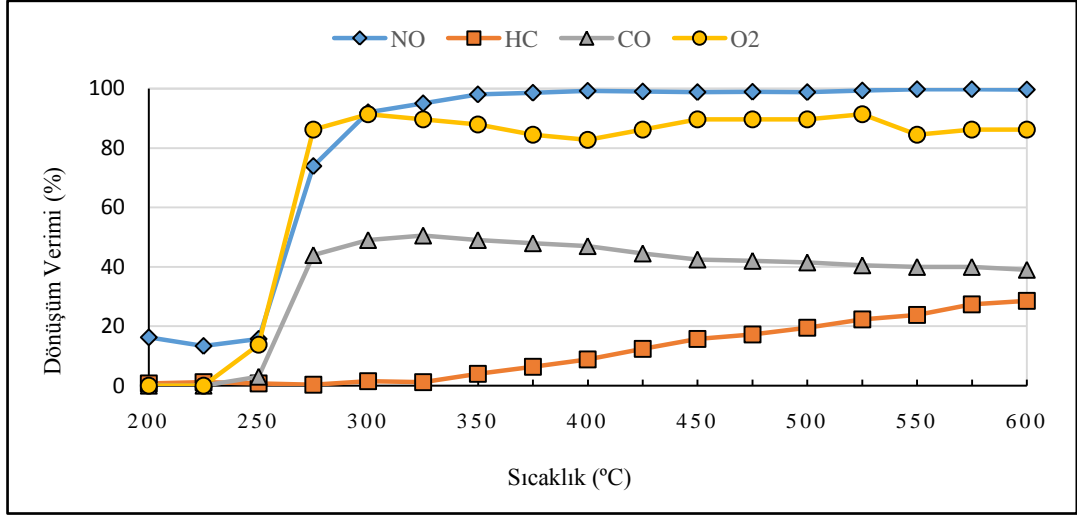
Şekil 6.32’de stokiometrik oranda Pd/ZnO katalizörünün dönüşüm verimleri sunulmuştur. Fakir karışımın benzeri olarak karışımda yeterli miktarda oksijen

bulduğundan CO hızlı bir şekilde dönüşerek 250 °C civarında tamamen dönüşmüştür. Karışımın içerisindeki oksijenin azalmasıyla NO ile de tepkimeye giren CO fakir karışıma göre stokiometrik karışımda daha hızlı gerçekleşmektedir. NO dönüşümü, 350 °C'ye kadar CO ile gerçekleşirken bu sıcaklıktan sonra karışım içerisinde CO kalmadığı için hızla düşmektedir. 500 °C üzerinde ise karışım içerisinde oksijen çok azaldığından HC ile tepkimeye giren NO dönüşümü tekrar başlamakta ve sıcaklığın artmasına bağlı olarak % 70'e kadar çıkmaktadır.



Şekil 6.32. Pd/ZnO katalizörün stokiometrik karışımdaki ($\lambda=1$) dönüşüm verimleri.

Zengin karışımdaki Pd/ZnO katalizörünün karışımdaki emisyonların dönüşümlerine etkisi ise Şekil 6.33'de verilmiştir. Karışım içerisinde oksijen miktarı çok az olduğundan 275 °C civarında oksijen tükenmiştir. Bu duruma bağlı olarak karışım içerisinde CO ve HC'yi oksitleyecek oksijen kalmadığı için NO indirgenmesi 250 °C'den sonra hızla artmış ve 350 °C civarında karışımda çok az miktarda NO kalmıştır. 350 °C civarına kadar CO ile tepkimeye giren NO'nun bu sıcaklıktan sonra HC seçiciliği sıcaklığa bağlı olarak artmış ve dolayısıyla CO dönüşümü bir miktar düşmüştür.



Şekil 6.33. Pd/ZnO katalizörün zengin karışımdaki ($\lambda=0,95$) dönüşüm verimleri.

Çizelge 6.1’de Pd/ZnO katalizörün her üç karışımda HC, CO ve NO emisyonlarının T50 ve T90 sıcaklıkları verilmiştir. HC ve CO karışımında oksijen miktarının en bol olduğu fakir karışımda en düşük T50 ve T90 sıcaklıklarına sahiptir. HC için zengin karışımda, NO için fakir karışımda T50 sıcaklığına ulaşamamış, CO için zengin karışımda ve NO için stokiyometrik orana T90 sıcaklığına ulaşamamıştır.

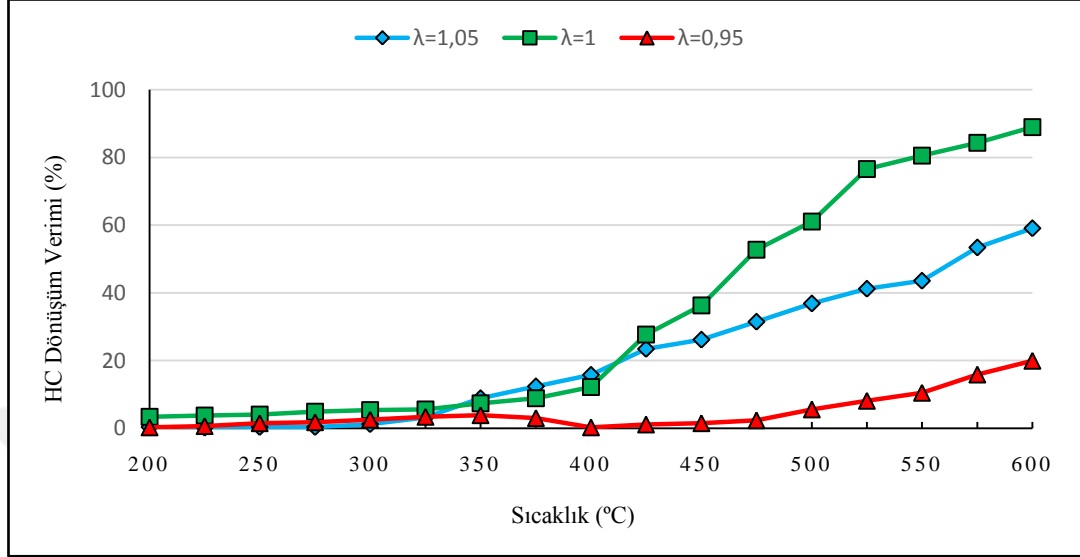
Çizelge 6.1. Pd/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre T50 ve T90 sıcaklıkları.

		Fakir	Stokiyometrik	Zengin
HC	T50	400	450	-
	T90	475	475	-
CO	T50	240	250	300
	T90	250	275	-
NO	T50	-	350	260
	T90	-	-	300

6.2.2. Rh/ZnO Katalizörün Aktivasyon Sonuçları

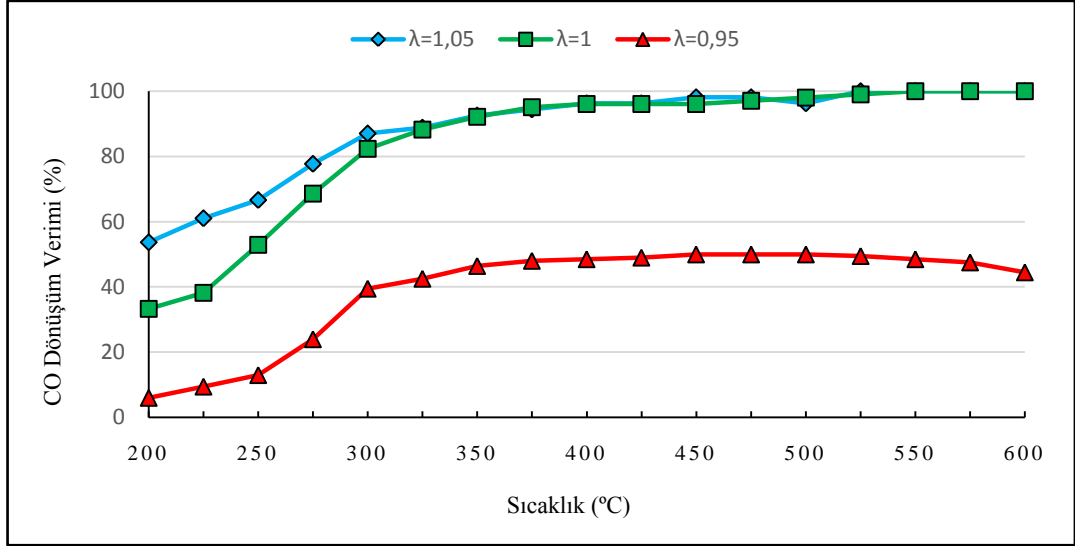
Rodyum emdirilmiş ZnO katalizörün karışım oranlarına göre HC dönüşüm verimleri Şekil 6.34’de verilmiştir. Karışım içerisindeki oksijen yetersiz olduğundan zengin karışımda HC dönüşümü 500 °C’den sonra başlamış ve 600 °C’de ancak % 20 oranında gerçekleşmiştir. Stokiyometrik ve fakir karışımlarda ise dönüşüm 350 °C’de

başlamıştır. NO indirgenmesinin de etkisiyle stokiyometrik oranda fakir orana göre HC dönüşümü daha yüksek oranda gerçekleşmektedir.



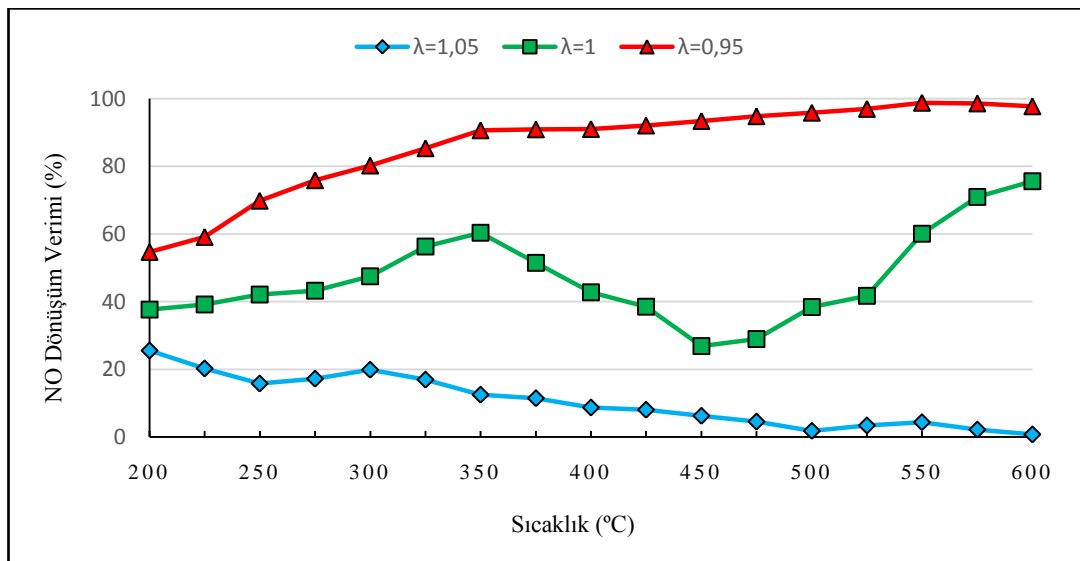
Şekil 6.34. Rh/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre HC dönüşüm verimleri.

Şekil 6.35'te verilen Rh/ZnO katalizörün farklı karışım oranlarına göre CO dönüşüm verimi eğrilerinde görüldüğü üzere, fakir ve stokiyometrik karışım oranlarında T90 sıcaklığına 325 °C'de ulaşılmıştır. Fakir karışımında 200 °C'de % 60 civarında gerçekleşen CO dönüşümü stokiyometrik oranda % 40 ile başlamış ve sıcaklığın artmasıyla birlikte artmıştır. Zengin karışımında ise sıcaklık artmasına karşın karışım içerisindeki oksijenin yetersizliğinden dolayı CO dönüşümü ancak % 50 civarında gerçekleşebilmektedir.



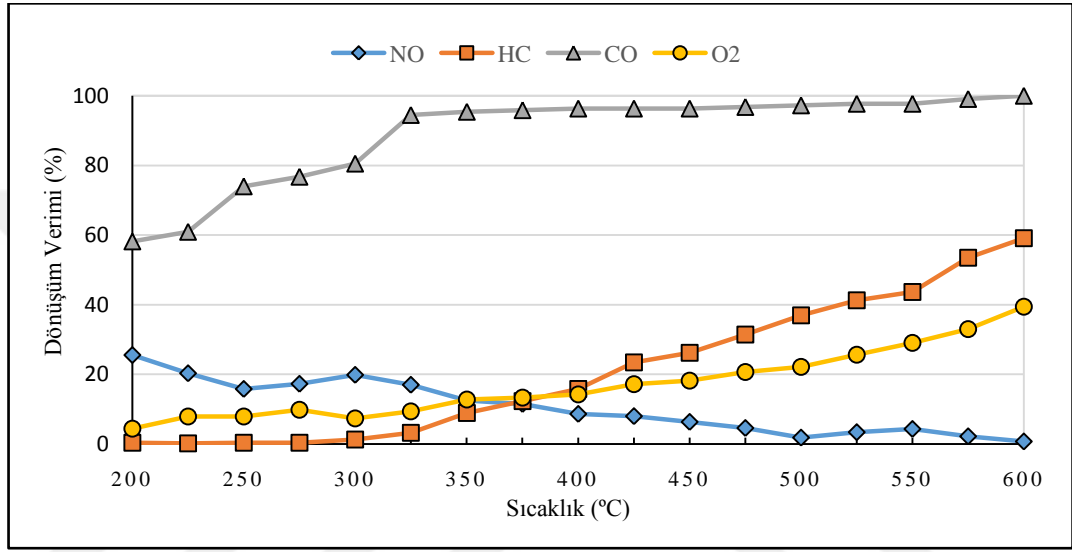
Şekil 6.35. Rh/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre CO dönüşüm verimleri.

Rh/ZnO katalizörün NO dönüşüm performansı ise Şekil 6.36'da sunulmuştur. NO dönüşümü fakir karışımında sıcaklığın artmasıyla birlikte azalmaktadır. Stokiyometrik karışım oranında ise 200 °C'de % 40 ile başlayan NO dönüşüm verimi 375 °C'ye kadar artarak % 85 oranına ulaşmasına rağmen bu sıcaklıktan sonra düşmeye başlayarak 450 °C'de % 25'e kadar azalmaktadır. 450 °C'den sonra sıcaklık arttıkça NO dönüşüm verimi de artarak 600 °C'de % 85'e ulaşmıştır. Zengin karışımında ise beklenildiği gibi 200 °C'de % 55 ile başlayan dönüşüm, sıcaklığın artması ile birlikte artarak 300 °C'de T90 sıcaklığına ulaşmıştır.



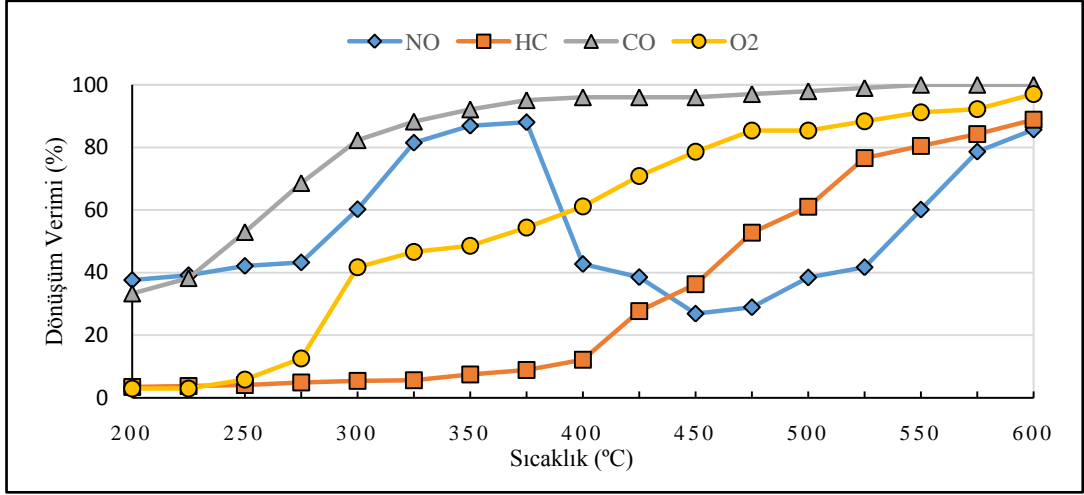
Şekil 6.36. Rh/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre NO dönüşüm verimleri.

Fakir karışım oranında Rh/ZnO katalizörün dönüşüm verimleri Şekil 6.37’de görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda karışım içerisinde bol miktarda oksijen bulunmasına rağmen tepkime hızı yavaş olduğundan CO’nun dönüşümü NO ile gerçekleşmektedir. 375 °C’de CO’nun tamamen tükenmesi ile birlikte NO dönüşüm verimi de düşmüştür. HC dönüşüm verimi ise 325 °C’de başlamış ve sıcaklığın artması ile birlikte artarak 600 °C’de % 60 oranına ulaşmıştır.



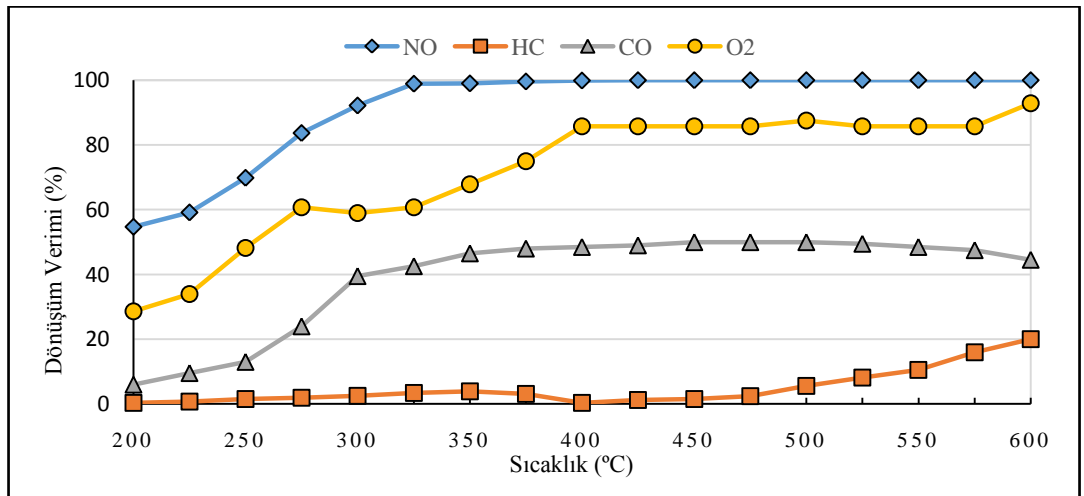
Şekil 6.37. Rh/ZnO katalizörün fakir karışımındaki ($\lambda=1,05$) dönüşüm verimleri.

Stokiyometrik oranda gaz sıcaklığının katalizör dönüşüm verimlerine etkisi Şekil 6.38’de sunulmuştur. 250 °C’den düşük sıcaklıklarda CO oksijenle tepkimeye girmemiş, dönüşüm sadece NO ile sağlanarak % 40-50 civarına ulaşmıştır. 250 °C’den sonra ise oksijenle reaksiyon başlamış ve CO dönüşüm verimi hızla artarak T90 sıcaklığına 325 °C’de ulaşılmıştır. NO dönüşüm verimi ise 200 °C’de % 40 civarında gerçekleşirken sıcaklığın artmasına bağlı olarak 375 °C’ye kadar % 90 oranına ulaşmıştır. Yüksek sıcaklıklarda CO’nun oksijen seçiciliği arttığından 450 °C’de % 30’lara kadar düşen NO bu sıcaklıktan sonra HC ile tepkimeye girmeye başlamış ve sıcaklıktaki yükselişe bağlı olarak artış gösterip 600 °C’de yaklaşık % 85 oranına ulaşmıştır. HC dönüşümü ise ancak 375 °C’de başlamış, 450 °C’den sonra NO ile tepkimenin başlamışıyla hızlanmış ve T90 sıcaklığına 600 °C’de ulaşmıştır.



Şekil 6.38. Rh/ZnO katalizörün stokiyometrik karışımdaki ($\lambda=1$) dönüşüm verimleri.

Şekil 6.39'da Rh/ZnO katalizörün zengin karışımda sıcaklığa göre dönüşüm verimi eğrileri görülmektedir. CO dönüşümü düşük sıcaklıklarda % 5'den başlayıp sıcaklığın yükselmesi ile birlikte oksijen yetersizliğine bağlı olarak maksimum % 50'ye çıkmıştır. NO dönüşüm verimi 200 °C'de % 55 ile başlamış ve T90 sıcaklığına 300 °C'de ulaşılmıştır. 325 °C'den sonra ise NO dönüşümü % 100'e ulaşmıştır. Karışım içerisinde bulunan az miktardaki oksijeni CO bitirdiği ve NO düşük sıcaklıklarda CO seçici olduğundan HC dönüşümü 475 °C'ye kadar gerçekleşmemiştir. Yüksek sıcaklıklarda NO'nun HC seçiciliği artmış ve 600 °C'de % 20 HC dönüşümü gerçekleşmiş buna bağlı olarak da CO dönüşümünde bir miktar düşüş görülmüştür.



Şekil 6.39. Rh/ZnO katalizörün zengin karışımdaki ($\lambda=0,95$) dönüşüm verimleri.

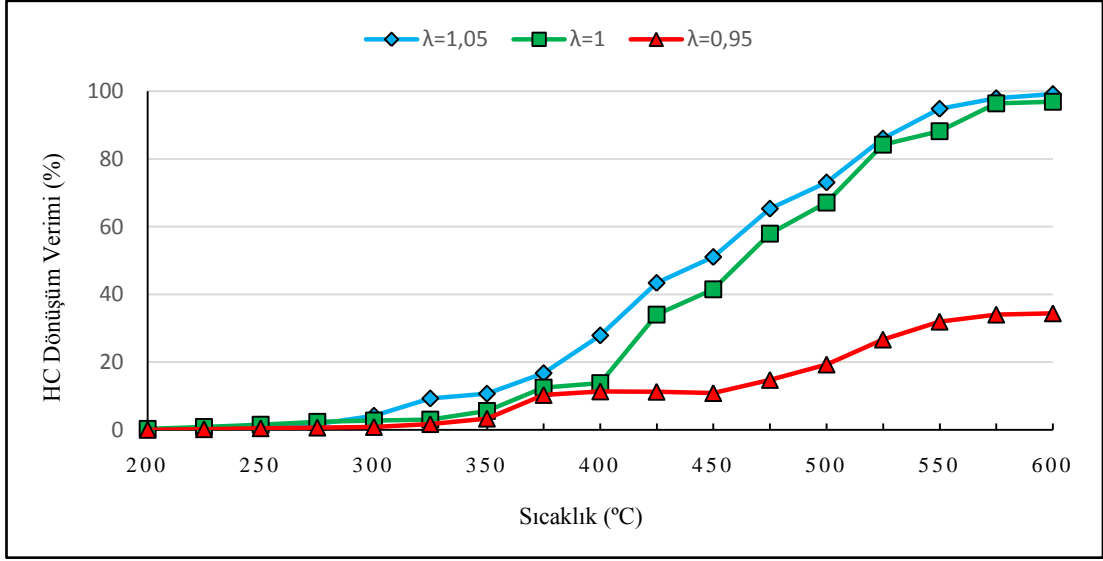
Çizelge 6.2’de Rh/ZnO katalizörün her üç emisyon için fakir, stokiyometrik ve zengin karışım oranlarında T50 ve T90 sıcaklıkları verilmiştir. Rh/ZnO katalizörün oksidasyon tepkimelerinde özellikle HC oksidasyonunda etkisi oldukça düşüktür. Fakir karışımda HC dönüşümünde 550 °C’de T50 sıcaklığına ulaşılırken stokiyometrik oranda NO ile tepkimeye başlamasının etkisiyle 475 °C’de % 50 dönüşüm, 600 °C’de ise % 90 dönüşüm gerçekleşmiştir. Rh düşük sıcaklıklarda NO+CO reaksiyonunu hızlandırmış, dolayısıyla T50 sıcaklıkları CO için düşük çıkmıştır. NO için fakir karışımda ise dönüşüm oranı çok düşük olduğundan T50 ve T90 sıcaklıklarına ulaşılammıştır. Stokiyometrik oranda T50 300 °C iken dönüşüm hızlı bir şekilde artmış ve 350 °C’de T90’a ulaşmıştır. Zengin karışımda ise beklenildiği gibi düşük T50 ve T90 sıcaklık değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 6.2. Rh/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre T50 ve T90 sıcaklıkları.

		Fakir	Stokiyometrik	Zengin
HC	T50	550	475	-
	T90	-	600	-
CO	T50	200	250	375
	T90	325	325	-
NO	T50	-	300	200
	T90	-	350	300

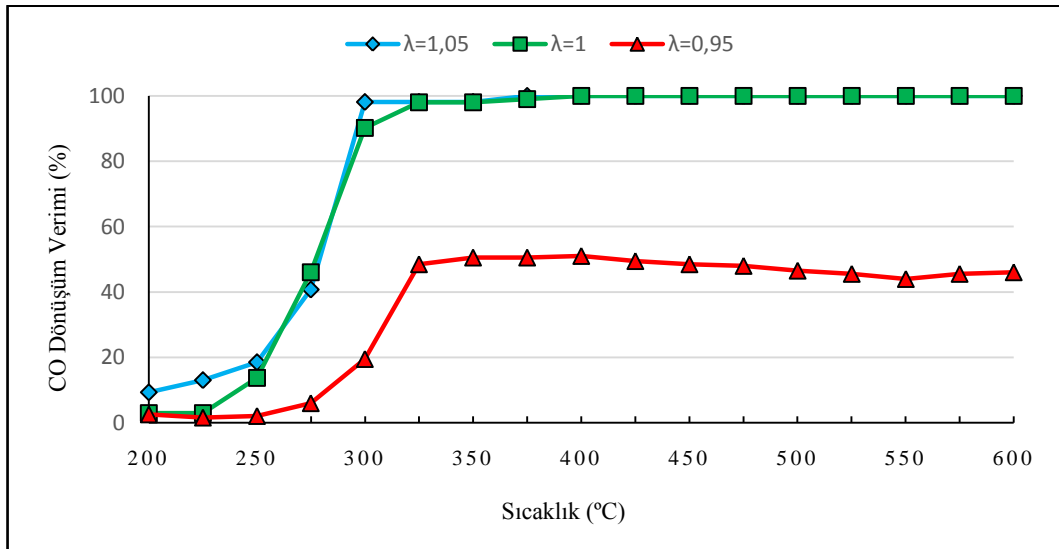
6.2.3. Pd-Rh/ZnO Katalizörün Aktivasyon Sonuçları

Şekil 6.40’da paladyum ve rodyum emdirilmiş ZnO katalizörün karışım oranlarına göre HC dönüşüm verimleri görülmektedir. HC dönüşümü fakir karışımda 300 °C’de başlamış ve sıcaklığın artmasıyla birlikte dönüşüm verimi de artmış ve 425 °C’de T50, 525 °C’de ise T90 sıcaklıklarına ulaşmıştır. Stokiyometrik oranda fakir orana benzer bir eğri elde edilmesine rağmen, karışımdaki oksijen az olduğundan fakire nispeten dönüşüm verimi yaklaşık % 5 daha düşük çıkmıştır. Zengin karışımda ise oksijen yetersizliğine bağlı olarak maksimum % 35 dönüşüm verimine ulaşmıştır.



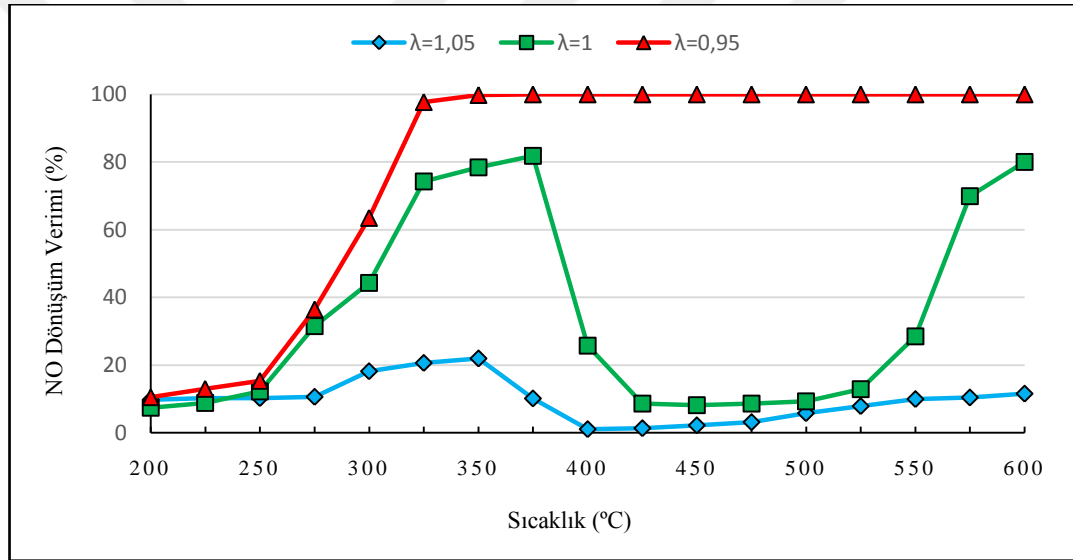
Şekil 6.40. Pd-Rh/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre HC dönüşüm verimleri.

Pd-Rh/ZnO katalizörün farklı karışım oranlarına göre CO dönüşüm verimleri Şekil 6.41’de sunulmuştur. Karışımdaki oksijen miktarının yeterli olduğu stokiometrik ve fakir oranlarda dönüşüm verimi birbirine çok yakın seviyelerde gerçekleşmiş ve 300 °C T90 sıcaklığına ulaşılmıştır. Zengin karışımda ise sıcaklık artışına rağmen karışım içerisindeki oksijenin yetersizliğinden dolayı CO dönüşümü en fazla % 50 civarında gerçekleşmiştir.



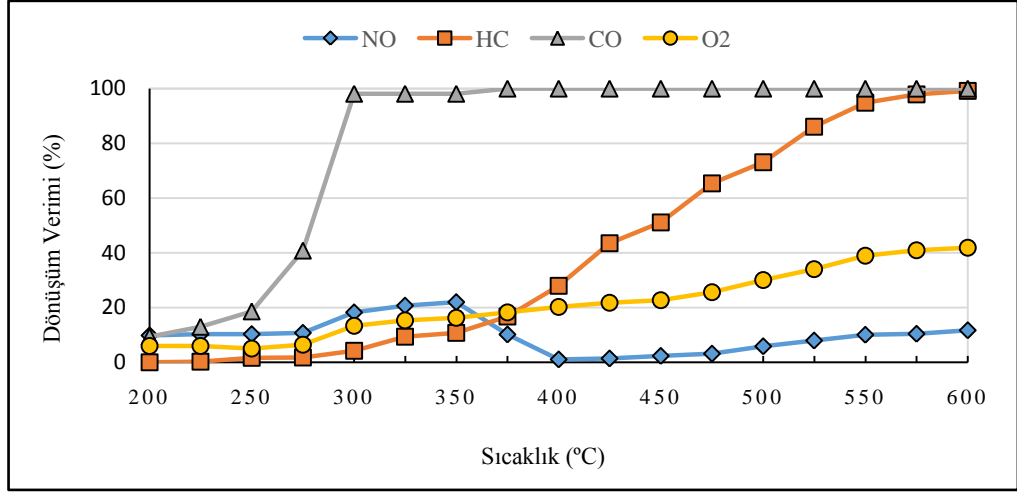
Şekil 6.41. Pd-Rh/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre CO dönüşüm verimleri.

Pd-Rh/ZnO katalizöründe NO indirgenmesine sıcaklığın etkisi Şekil 6.42’de verilmiştir. Zengin karışım durumunda NO 250 °C’den sonra hızla dönüşerek 325 °C’de tamamen tükenmiştir. Stokiyometrik oranda ise yine 250 °C’de dönüşüm başlamış ve 350 °C’de % 80’lere ulaşmış, 375 °C’den sonra ise hızla düşmüştür. 525 °C’de NO dönüşümü HC reaksiyonuna bağlı olarak tekrar başlamış, sıcaklığın artmasıyla birlikte reaksiyon hızlanarak 600 °C’de tekrar % 80 oranına ulaşmıştır. Fakir karışımında ise 275 °C’de dönüşüm başlamış fakat 350 °C’de % 20’lere çıktıktan sonra karışımında indirgen gaz kalmadığından 400 °C’de dönüşüm durmuştur. 500 °C’den sonra ise NO, HC ile reaksiyona başlamış ve ancak % 10 civarında dönüşüm gerçekleşmiştir.



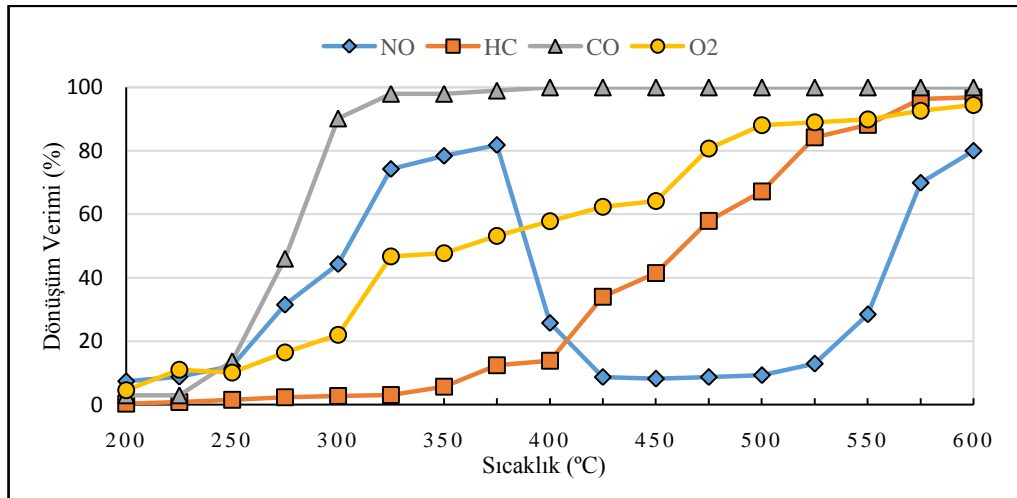
Şekil 6.42. Pd-Rh/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre NO dönüşüm verimleri.

Pd-Rh/ZnO katalizörün fakir karışımında emisyonların dönüşüm verimi Şekil 6.43’te verilmiştir. Karışımında bulunan CO 225 °C’den sonra dönüşmeye başlamış ve sıcaklığın artmasıyla hızla dönüşerek 300 °C’de katalizör sonrasında hiç kalmamıştır. 350 °C’ye kadar hem NO hem oksijen ile dönüşen CO, bu sıcaklıktan sonra oksijene seçici olmuş, dolayısıyla NO dönüşümü düşmüştür. HC ise 300 °C’de dönüşmeye başlamış 450 °C’den sonra NO ile de tepkimeye girmeye başladığı için NO dönüşümü de % 10 civarında artmıştır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte HC dönüşümü hızlanmış ve 550 °C’de T90 sıcaklığına erişmiştir.



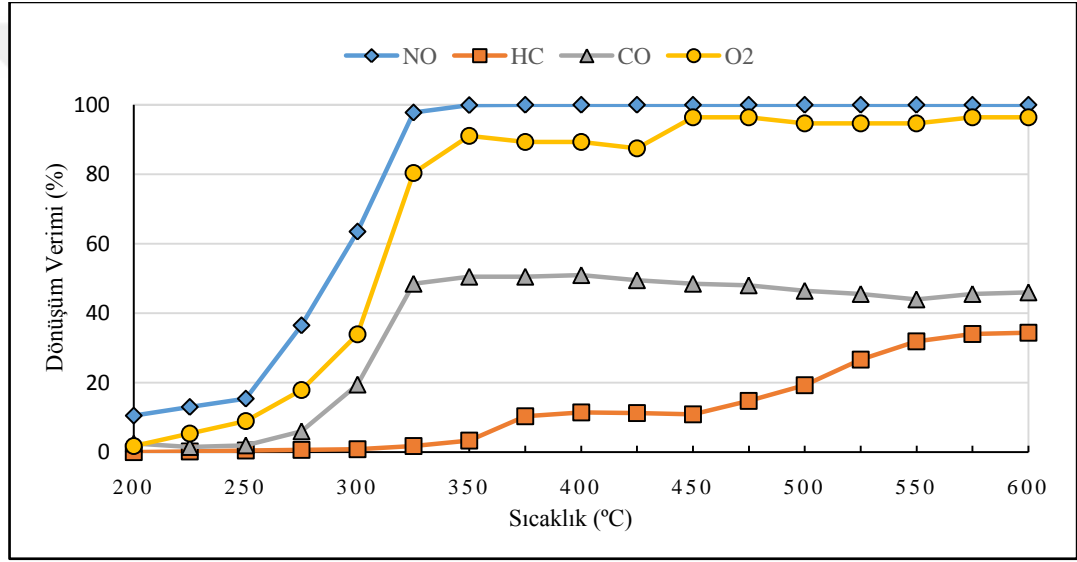
Şekil 6.43. Pd-Rh/ZnO katalizörün fakir karışımdaki ($\lambda=1,05$) dönüşüm verimleri.

Şekil 6.44'teki stokiometrik oranda Pd-Rh/ZnO katalizörün dönüşüm verimi eğrileri gösterir ki, CO dönüşümü 225 °C'de başlamış ve hem NO hem de oksijenle tepkimeye girerek 300 °C'de T90 sıcaklığına ulaşılmıştır. Fakir karışıma göre oksijen içeriği daha az olduğundan NO dönüşümü de 250 °C'den 375 °C'ye kadar hızla artarak % 80'e ulaşmıştır. Fakat yüksek sıcaklıklarda CO'nun oksijen seçiciliği arttığından ve HC+NO tepkimesi daha başlamadığından NO dönüşüm verimi hızla düşmüştür. 525 °C'den sonra HC ile tepkimeye girmeye başlayan NO, 600 °C'de tekrar % 80'e ulaşmıştır. HC ise 350 °C'de dönüşmeye başlamış ve sıcaklığın artması ile artarak 550 °C'de T90 sıcaklığına ulaşmıştır.



Şekil 6.44. Pd-Rh/ZnO katalizörün stokiometrik karışımdaki ($\lambda=1$) dönüşüm verimleri.

ZnO nanotel üzerine Pd ve Rh emdirilerek hazırlanan Pd-Rh/ZnO katalizörün sıcaklığa bağlı NO, HC, CO ve O₂ dönüşüm verimleri Şekil 6.45’de verilmiştir. Karışım içerisinde oksijen yetersiz olduğu için NO dönüşümü 250 °C’de hızla artarak 375 °C’de % 100’e ulaşmıştır. Karışım içerisinde az miktarda bulunan oksijen 400 °C’de % 90 oranında tükendiği için, CO dönüşümü % 50 civarında gerçekleşmektedir. HC dönüşümü 350 °C’de başlamış ve 450 °C’den sonra karışımdaki az miktarda bulunan oksijeni tamamen tüketmiştir. Oksijenin tükenmesiyle NO’nun HC seçiciliği yüksek sıcaklıklarda arttığından HC dönüşümü artarken CO dönüşümü bir miktar düşmüştür.



Şekil 6.45. Pd-Rh/ZnO katalizörün zengin karışımdaki dönüşüm verimleri.

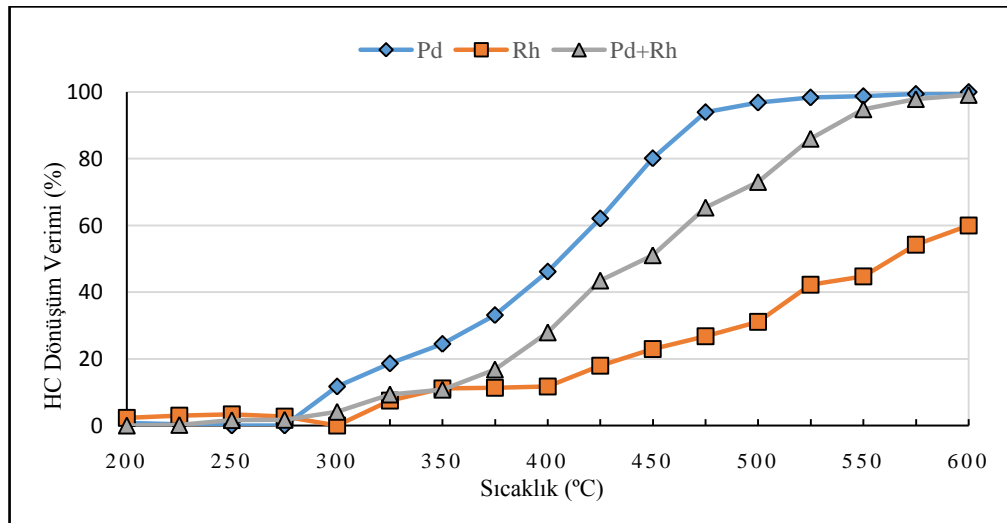
Çizelge 6.3’te Pd-Rh/ZnO katalizörün emisyon ve karışım oranlarına göre T50 ve T90 sıcaklıkları verilmiştir. HC ve CO için fakir ve stokiyometrik oranlarda birbirine çok yakın değerler elde edilmiş, zengin karışımda ise dönüşüm düşük miktarlarda gerçekleşmiştir. NO dönüşümü ise fakir karışımda çok küçük miktarlarda gerçekleşirken stokiyometrik karışımda ancak T50 sıcaklığına ulaşılabilmiştir. Zengin karışım durumunda ise NO dönüşümü hızlı bir şekilde gerçekleşerek T50’ye 280 °C, T90’a ise 325 °C’de ulaşılmıştır.

Çizelge 6.3. Pd-Rh/ZnO katalizörün karışım oranlarına göre T50 ve T90 sıcaklıkları.

		Fakir	Stokiyometrik	Zengin
HC	T50	450	460	-
	T90	550	550	-
CO	T50	275	280	325
	T90	300	300	-
NO	T50	-	310	280
	T90	-	-	325

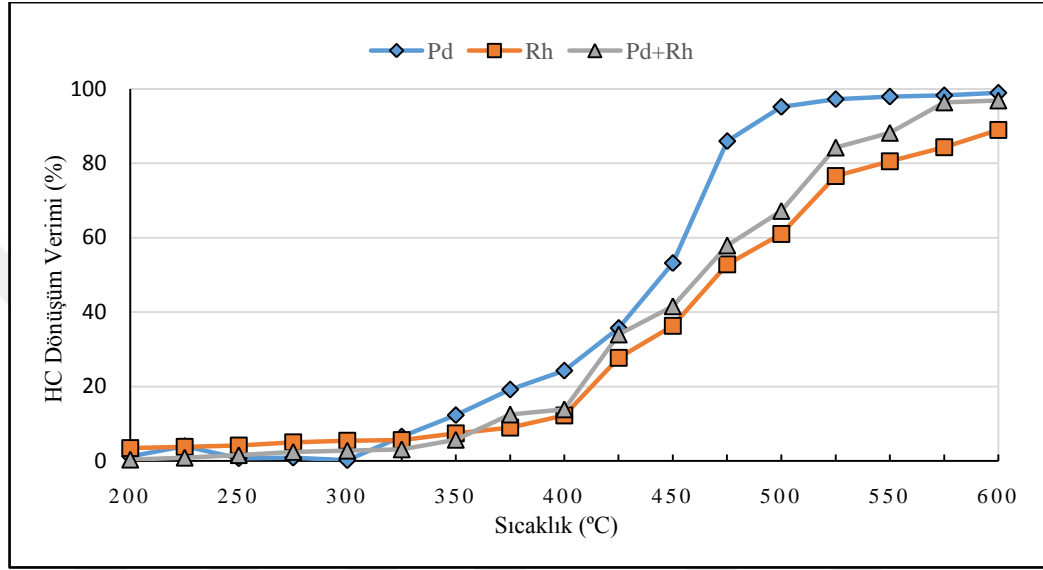
6.2.4. Aktivasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması

Şekil 6.46’da hazırlanan her üç katalizörün fakir karışımdaki HC dönüşüm verimleri görülmektedir. Pd emdirilmiş katalizör 300 °C’de % 10 civarında dönüşüme başlamış ve sıcaklığın artmasıyla 475 °C’de T90 sıcaklığına ulaşılmıştır. Pd-Rh yüklü katalizörlerde ise dönüşüm 325 °C’de başlamış ve sıcaklığın artmasıyla artmıştır. 550 °C’de T90 sıcaklığına ulaşan Pd-Rh/ZnO katalizörü Pd/ZnO katalizörüne göre orta sıcaklıklarda % 20 daha düşük dönüşüm sergilemiştir. Paladyum oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırdığı ve yalnız Pd yüklü katalizörün, Pd-Rh yüklü katalizöre göre çözelti molaritesi 1 mM daha fazla olduğundan bu sonuç beklenen bir durumdur. Rodyumun HC oksidasyon aktivitesi paladyuma göre daha düşük olduğu için karışımda bol miktarda oksijen bulunmasına rağmen Rh/ZnO katalizöründe 600 °C’de ancak % 60 HC dönüşümü gerçekleştirilmiştir.



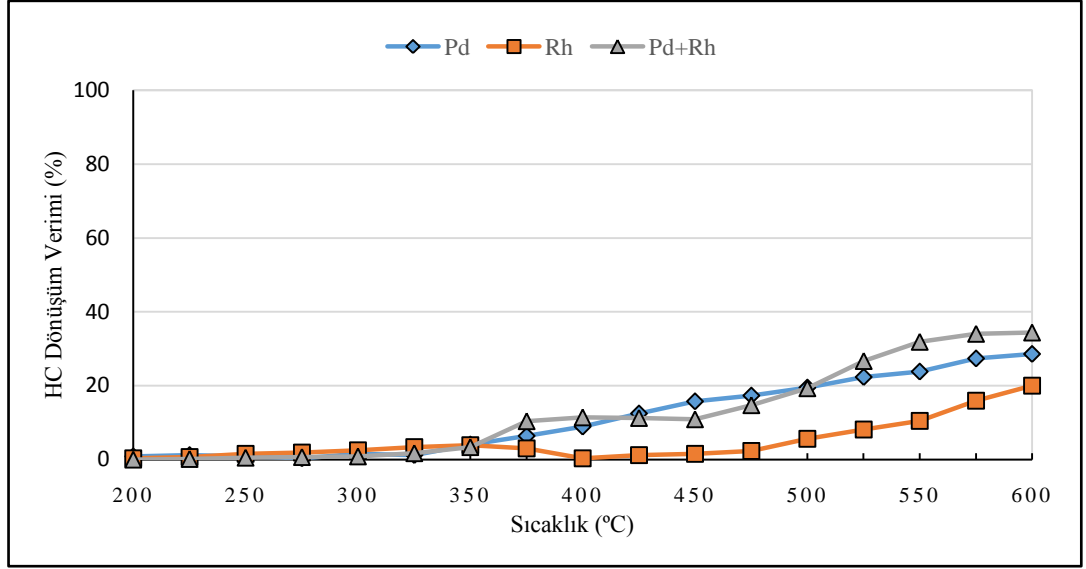
Şekil 6.46. Katalizörlerin fakir karışımdaki ($\lambda=1,05$) HC dönüşüm verimleri.

Şekil 6.47’de verilen stokiyometrik orandaki HC dönüşüm verimleri incelemek olursa, yine fakir karışımdakine benzer olarak en iyi performansı Pd yüklü katalizörün sergilediği görülmüştür. Karışımdaki oksijenin fakir karışıma göre azalması ile Rh yüklü katalizörde NO ile HC reaksiyonunun etkisiyle Pd-Rh yüklü katalizöre yakın dönüşüm değerleri elde edilmiştir.



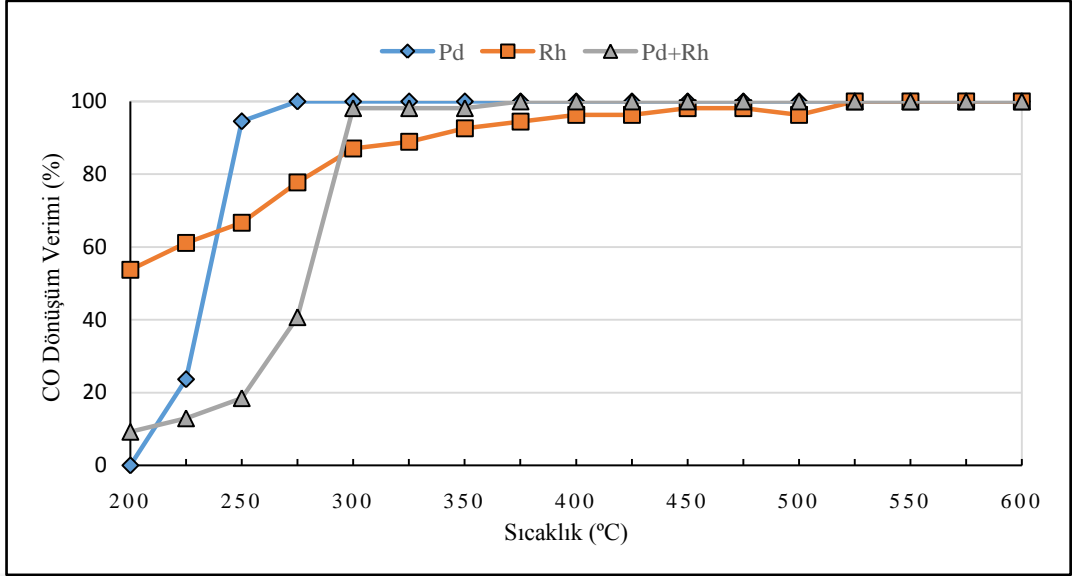
Şekil 6.47. Katalizörlerin stokiyometrik karışımdaki ($\lambda=1$) HC dönüşüm verimleri.

Zengin karışımda HC dönüşüm verimleri Şekil 6.48’de verilmiştir. Zengin karışımda oksijen miktarının çok az olması ve oksijeni öncelikle CO reaksiyonunun tüketmesine bağlı olarak HC dönüşümü her üç katalizörde de düşük oranlarda gerçekleşmiştir. Pd/ZnO ve Pd-Rh/ZnO katalizörlerinde benzer dönüşüm oranları elde edilmekle birlikte 500 °C’den sonra Pd-Rh/ZnO katalizöründe bulunan rodyumun NO+HC reaksiyonunu hızlandırmasına bağlı olarak Pd/ZnO katalizöründen % 5 daha yüksek dönüşüm verimi elde edilmiştir. Rh/ZnO katalizöründe ise gaz içerisindeki NO’ların CO ile reaksiyonunda tükenmesine ve oksijen yetersizliğine bağlı olarak HC dönüşümü ancak yüksek sıcaklıklarda NO’nun HC’ye seçici olmasıyla 500 °C’de başlamış ve 600 °C’de % 20 seviyelerine ulaşmıştır.



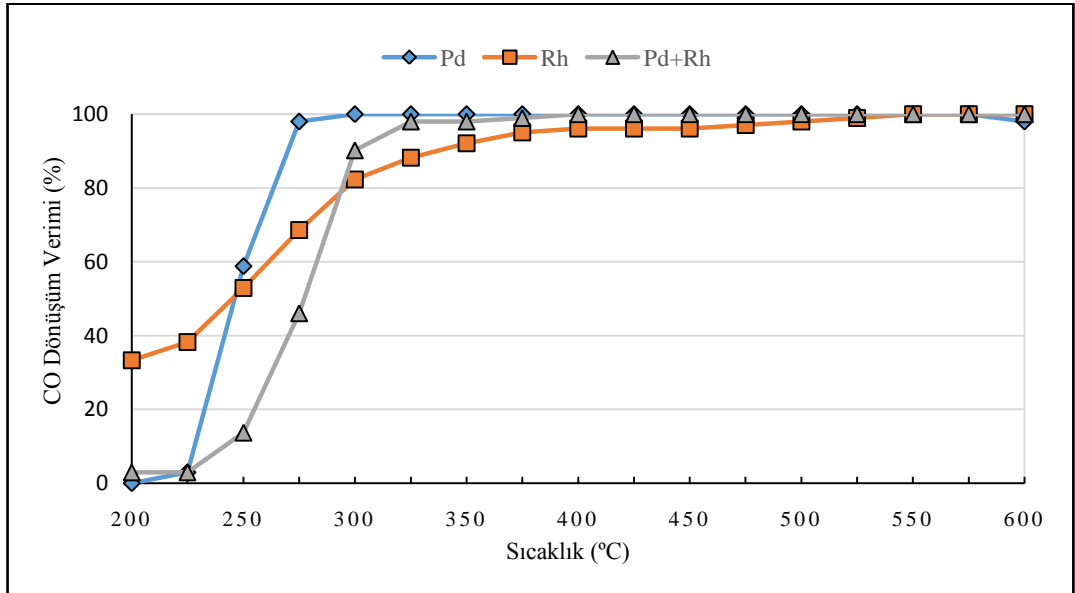
Şekil 6.48. Katalizörlerin zengin karışımdaki ($\lambda=0,95$) HC dönüşüm verimleri.

Şekil 6.49'da fakir karışımda katalizörlerin CO dönüşüm verimleri görülmektedir. Rh/ZnO katalizörü düşük sıcaklıklarda CO+NO tepkimesini hızlandırdığından CO dönüşümü, 200 °C'de % 60 seviyelerinde başlamıştır. 250 °C'den sonra ise CO+O₂ tepkimesi başlamasına rağmen rodyumun oksitleme özelliğinin düşük olmasından dolayı dönüşüm verimi yavaş bir şekilde yükselerek T90 sıcaklığına ancak 325 °C'de ulaşmıştır. Pd/ZnO katalizöründe ise CO+O₂ reaksiyonu ancak 225 °C'de başlamış ve karışımda bol miktarda oksijen bulunmasına bağlı olarak hızla artarak ve 275 °C'de tamamen tükenmiştir. Pd-Rh/ZnO katalizörü ise düşük sıcaklıklarda içerisindeki Rh etkisi ile bir miktar CO dönüşümünü NO ile sağlamış ve 250 °C'den sonra içerdiği Pd etkisi ile CO+O₂ reaksiyonunu hızlandırmış ve 300 °C'de tam dönüşüm sıcaklığına ulaşmıştır.



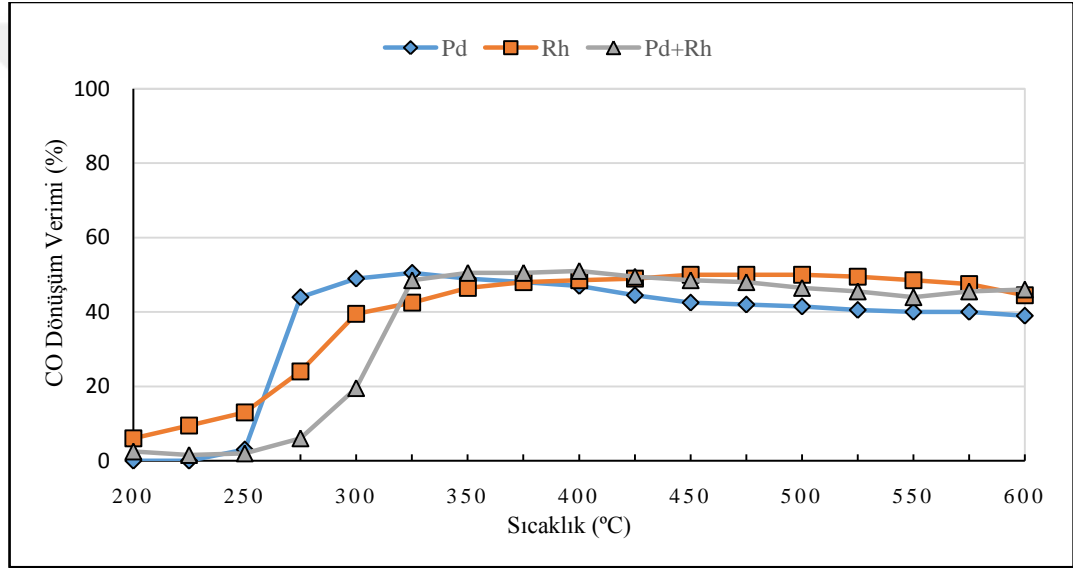
Şekil 6.49. Katalizörlerin fakir karışımdaki ($\lambda=1,05$) CO dönüşüm verimleri.

Şekil 6.50’de katalizörlerde stokiometrik oranda sıcaklığın CO dönüşüm verimine etkisini gösteren eğriler fakir karışımdakine benzerlik göstermektedir. Stokiometrik karışımda ise her üç katalizörde de fakir karışıma göre bir miktar daha düşük gerçekleşmiştir.



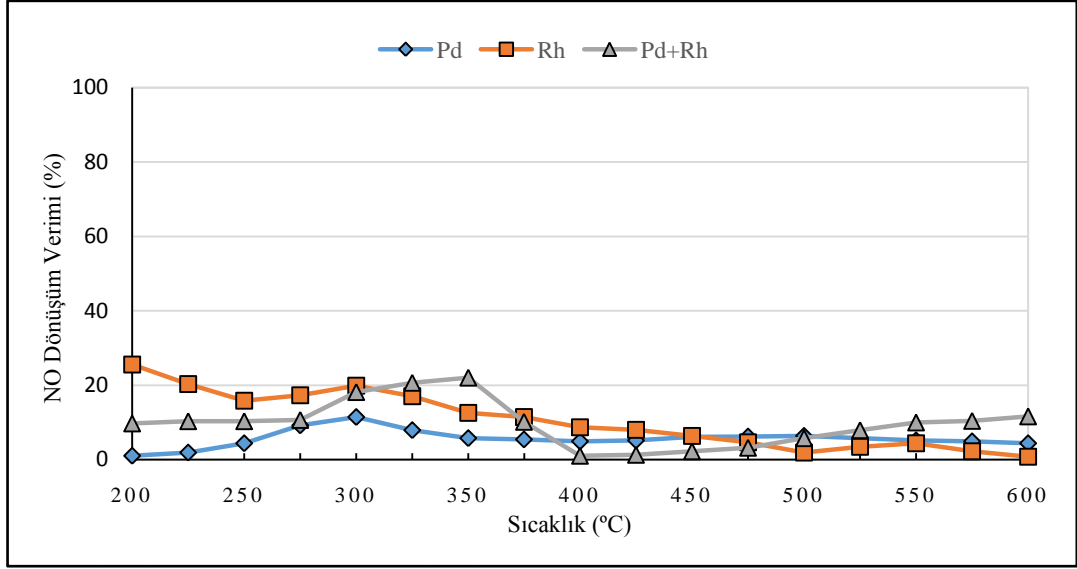
Şekil 6.50. Katalizörlerin stokiometrik karışımdaki ($\lambda=1$) CO dönüşüm verimleri.

Katalizörlerin zengin karışımdaki CO dönüşüm verimleri Şekil 6.51’de görülmektedir. Her üç katalizörde 300 °C üstü sıcaklıklarda % 50 CO dönüşümü gerçekleştirmiştir. Pd/ZnO ve Pd-Rh katalizörlerinde 450 °C’den sonra HC’nin oksijenle reaksiyona başlaması sonucu CO dönüşümünde küçük oranlarda düşüş görülmüştür. Rh/ZnO katalizöründe ise bu düşüş daha az seviyelerde gerçekleşmiştir. Bunun nedeni ise karışımda NO gazının az da olsa yüksek sıcaklıklarda hala varlığını sürdürmesidir. Rh/ZnO katalizörü 200 °C - 250 °C arasındaki sıcaklıklarda % 10 civarı dönüşüm gerçekleştirirken diğer katalizörlerde ancak 250 °C sonrasında CO dönüşümü başlamıştır.



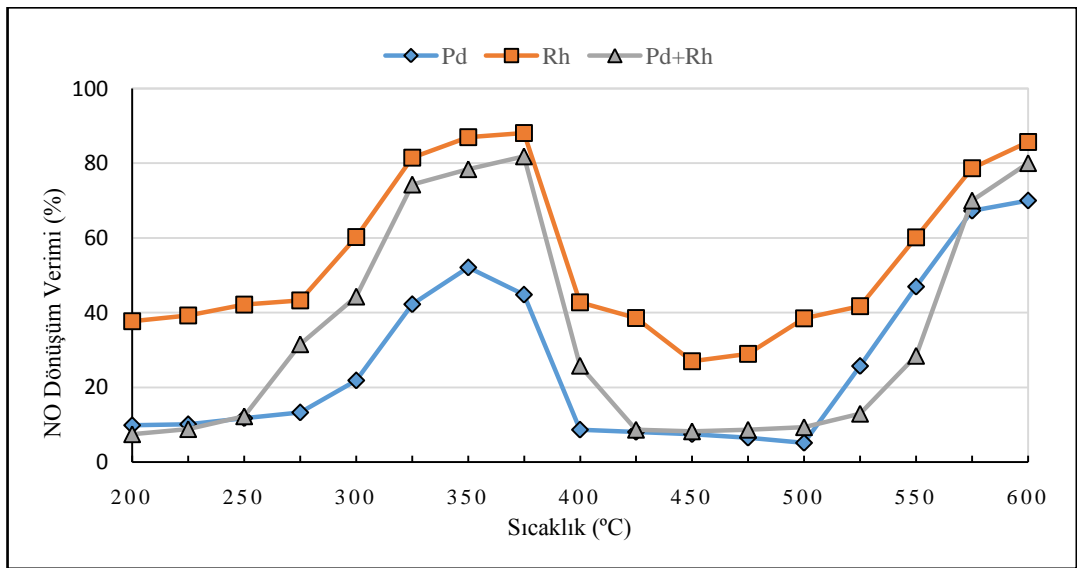
Şekil 6.51. Katalizörlerin zengin karışımdaki ($\lambda=0,95$) CO dönüşüm verimleri.

Şekil 6.52’de fakir karışımdaki NO dönüşüm verimlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimini gösteren grafikler sunulmuştur. Fakir karışımda NO’nun reaksiyona girerek indirgeneceği gazların, oksijen fazlalığına bağlı olarak oksitlenmesi neticesi her üç katalizörde de NO dönüşümü çok az miktarda gerçekleşmiştir.



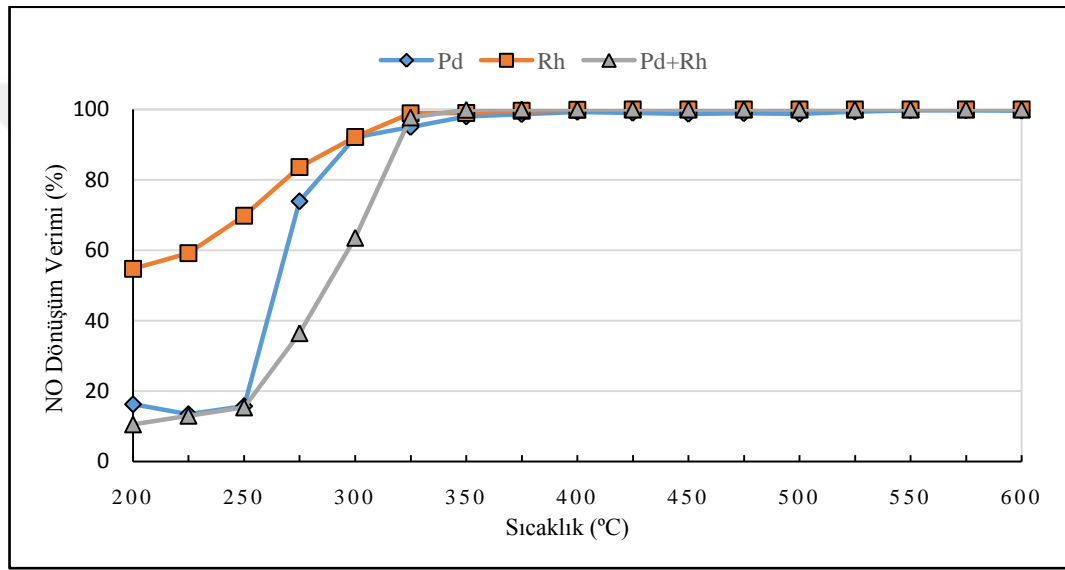
Şekil 6.52. Katalizörlerin fakir karışımdaki ($\lambda=1,05$) NO dönüşüm verimleri.

Şekil 6.53'te görüleceği üzere Rh/ZnO katalizörü stokiometrik karışımda 200 °C - 275 °C arası sıcaklıklarda % 40 civarı NO dönüşümü gerçekleştirmiştir. Pd/ZnO ve Pd-Rh/ZnO katalizörleri ise NO dönüşümüne ancak 250 °C üzerindeki sıcaklıklarda başlamıştır. 375 °C üzerindeki sıcaklarda NO dönüşümü hızla düşmüş ve HC ile reaksiyon başladıktan sonra tekrar yükselmeye başlamıştır. 600 °C'de dönüşüm verimi bütün katalizörler için yaklaşık % 80 civarında gerçekleşmiştir. Stokiometrik oranda NO dönüşümü için en aktif katalizör Rh/ZnO olduğu anlaşılmıştır.



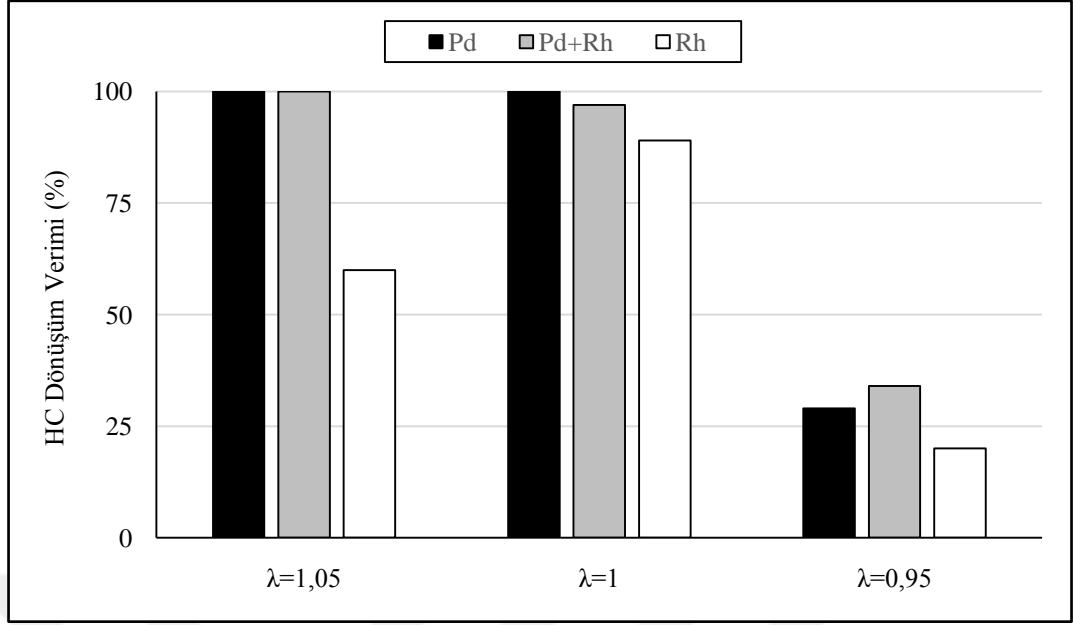
Şekil 6.53. Katalizörlerin stokiometrik karışımdaki ($\lambda=1$) NO dönüşüm verimleri.

NO indirgenmesi gaz karışımı içerisindeki CO ve HC vasıtası ile gerçekleştiğinden karışım içerisinde oksijenin az olması ve indirgen gazların oksitlenememesi neticesinde NO dönüşümünün zengin karışımlarda yüksek çıkması beklenen bir durumdur. Şekil 6.54’de zengin karışımdaki katalizörlerin NO dönüşüm verimleri görülmektedir. Rh/ZnO katalizörünün her üç karışımda da NO reaksiyonlarını düşük sıcaklıklarda hızlandırdığı belirlenmiştir. Pd/ZnO ve Pd-Rh/ZnO katalizörleri ise yine 250 °C sıcaklıktan sonra dönüşüme başlamış fakat dönüşüm verimi hızla yükselmiştir. 325 °C sıcaklıkta her üç katalizörde % 100 verime ulaşmıştır.



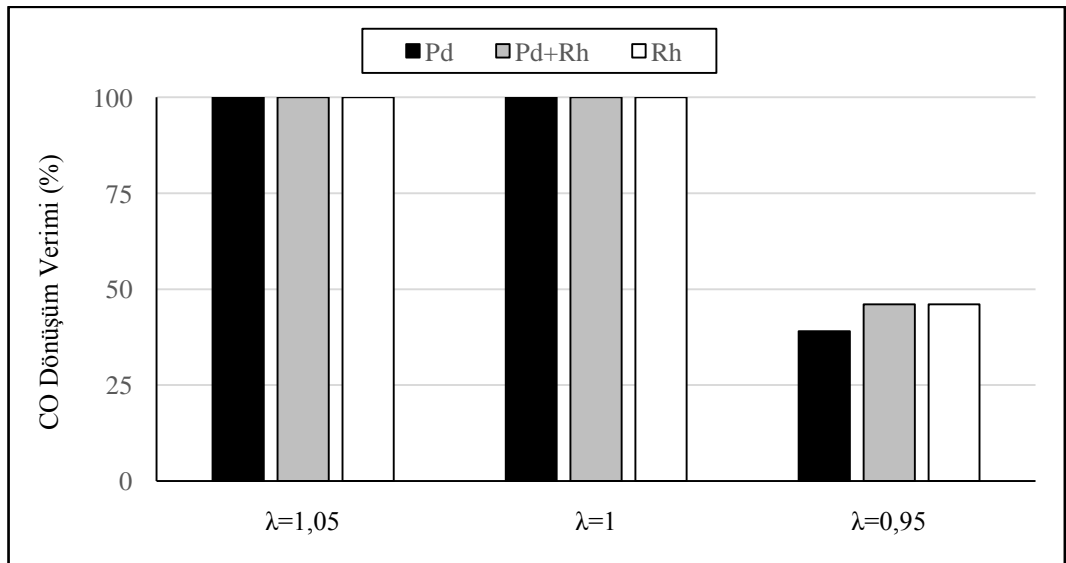
Şekil 6.54. Katalizörlerin zengin karışımdaki ($\lambda=0,95$) NO dönüşüm verimleri.

Hazırlanan katalizörlerin değişik karışım oranlarına göre 600 °C’deki HC dönüşüm verimleri Şekil 6.55’te verilmiştir. Fakir karışımda paladyum içeren katalizörler % 100 verime ulaşırken Rh/ZnO katalizörü % 60 seviyelerinde kalmıştır. Fakir orana benzer olarak stokiyometrik oranda Pd içeren katalizörlerde yine % 100’e yakın dönüşüm elde edilirken Rh katalizöründe NO+HC tepkimesinin fakire göre hızlanması neticesinde % 90 civarı verim elde edilmiştir. Zengin karışımda ise karışımdaki oksijen yetersizliğinden dolayı dönüşüm verimleri yaklaşık olarak Pd-Rh/ZnO katalizöründe % 35, Pd/ZnO katalizöründe % 30 ve Rh/ZnO katalizöründe % 20 olarak tespit edilmiştir.



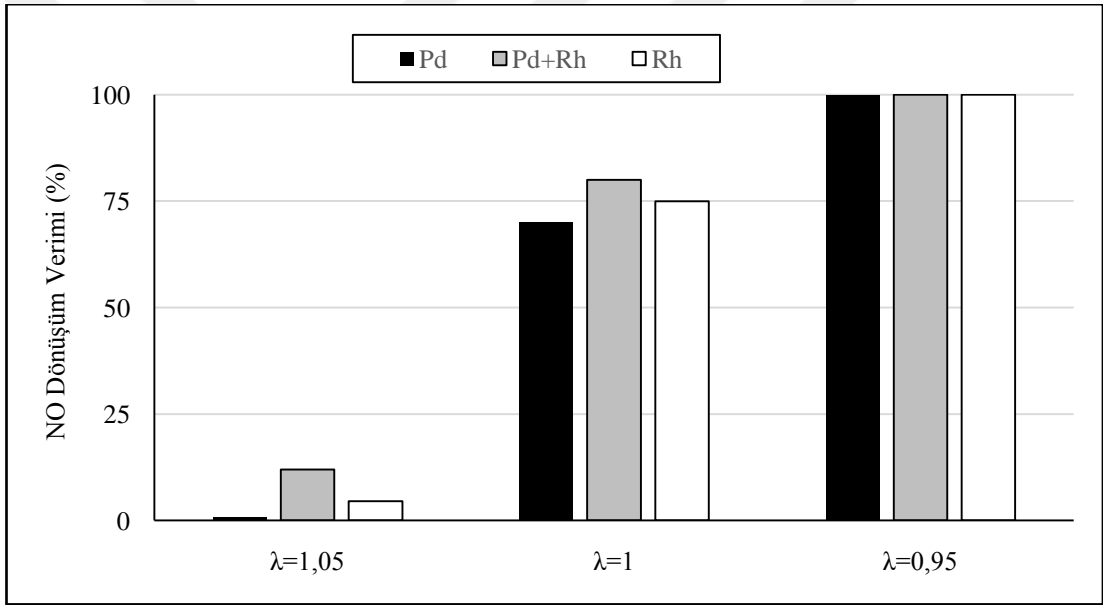
Şekil 6.55. Katalizörlerin 600 °C’deki HC dönüşüm verimleri.

Karışım oranlarına göre 600 °C’deki CO dönüşüm verimleri Şekil 6.56’da görülmektedir. CO oksidasyonunun HC’ye göre daha kolay gerçekleşmesine bağlı olarak her üç katalizörde de karışımdaki oksijenlerin yeterli olmasıyla fakir ve stokiyometrik oranlarda tam dönüşüm elde edilmiştir. Zengin karışımda ise Pd/ZnO katalizöründe % 40, rodyum içeren katalizörlerde ise CO+NO tepkimesine bağlı olarak % 50’ye yakın dönüşüm verimi gerçekleşmiştir.



Şekil 6.56. Katalizörlerin 600 °C’deki CO dönüşüm verimleri.

Katalizörlerin NO dönüşüm performansları Şekil 6.57’de görülmektedir. Karışım içerisinde oksijenin çok az olduğu zengin oranda bol miktarda indirgen gaz olarak HC ve CO bulunmasından dolayı her üç katalizörde de % 100 dönüşüm elde edilmiştir. Stokiyometrik oranda ise en yüksek dönüşüme % 85 civarında Rh/ZnO katalizöründe ulaşılmıştır. Pd-Rh/ZnO katalizöründe % 80, Pd katalizöründe ise % 70 civarında dönüşüm gerçekleşmiştir. Fakir karışımda ise Pd/ZnO katalizöründe paladyumun oksidasyon tepkimelerinde daha aktif olmasına bağlı olarak NO dönüşümü gerçekleşmemiştir. Rh/ZnO katalizöründe ise % 5 civarı NO dönüşümüne ulaşılırken Pd-Rh/ZnO katalizöründe ise % 12 dönüşüm verimi gerçekleşmiştir.



Şekil 6.57. Katalizörlerin 600 °C’deki NO dönüşüm verimleri.

BÖLÜM 7

GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada hidrotermal yöntem kullanılarak ticari monolit kordiyerit altlık üzerinde ZnO nanotel dizinleri yetiştirilmiş ve üzerine sulu emdirme yöntemi ile Pd, Rh ve Pd-Rh aktif metalleri kaplanarak Pd/ZnO, Rh/ZnO ve Pd-Rh/ZnO katalizörleri hazırlanmıştır.

Karakterizasyon analizleri neticesinde, monolit kordiyerit kanallarının başarılı bir biçimde ZnO nanotel dizinleri ile kaplandığı ve nanotellerin çapının yaklaşık 100 nm, boyunun ise 1 µm civarında olduğu görülmüştür. Oldukça türdeş yapılı ZnO nanotel dizinlerinin boy/çap oranı ise yaklaşık 10 civarındadır. Katalizörlere aktif metallerin istenilen oranlarda başarıyla emdirildiği ve aktif metal emdirme işlemlerinden sonra yapının bozulmadığı SEM, EDS, TEM ve XRD analizlerinden anlaşılmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin egzoz gaz sıcaklığına bağlı olarak, fakir, stokiyometrik ve zengin karışım oranlarında HC, CO ve NO dönüşüm verimleri incelenmiştir. HC ve CO dönüşümünde en aktif katalizör her üç karışım oranında da oksidasyon tepkimelerinde daha etkili olduğu bilinen Pd/ZnO katalizörüdür. Pd-Rh/ZnO katalizör dönüşüm verimi ise Pd/ZnO katalizöründen çok az miktar daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Rh/ZnO katalizörü HC dönüşümünde fakir ve zengin karışımda diğer katalizörlere göre daha düşük, stokiyometrik oranda ise Pd/ZnO katalizörüne yakın dönüşüm verimine sahiptir. Rh/ZnO katalizörü düşük sıcaklıklarda NO+CO tepkimesine bağlı olarak diğer katalizörlere nazaran daha fazla CO dönüşümü, yüksek sıcaklıklarda ise daha düşük CO dönüşüm performansı göstermiştir. Her üç katalizör için fakir karışım oranında NO dönüşüm verimi oldukça düşükken, stokiyometrik oranda orta sıcaklıklarda (300 °C – 400 °C) dönüşüm verimi bir miktar artmıştır. Fakat karışımda CO'nun tükenmesiyle, HC+NO

tepkimesinin başladığı sıcaklığa kadar NO dönüşümü azalmış ve bu sıcaklıktan sonra tekrar hızla artarak tüm katalizörlerde 600 °C'de % 80 oranına ulaşmıştır.

Zengin karışımda ise NO'yu indirgeyecek CO ve HC gazlarının oksijen yetersizliğine bağlı olarak karışımda bol miktarda bulunmasıyla üç katalizör içinde 325 °C'den sonra katalizör çıkışında karışım içerisinde NO kalmamıştır.

Katalizör ortalama çalışma sıcaklığı olan 600 °C'de ise fakir ve stokiometrik oranlarda katalizörlerde bulunan paladyumun etkisiyle Pd/ZnO ve Pd-Rh/ZnO katalizörlerinde HC için tam dönüşüm gerçekleşmiştir. Zengin karışımda ise oksijen yetersizliğine bağlı olarak Pd/ZnO katalizöründe % 25, Pd-Rh/ZnO katalizöründe % 20 dönüşüm verimine ancak ulaşılabilmiştir. Rh/ZnO katalizöründe ise HC dönüşüm verimleri fakir karışım oranında % 60, stokiometrik oranda % 90 ve zengin karışımda ise % 20 olarak gerçekleşmiştir. Her üç katalizörde de fakir ve stokiometrik oranlarda karışımda yeterli miktarda oksijen bulunduğu için tam CO dönüşümü gerçekleşmiştir. Zengin karışımda ise Pd/ZnO katalizöründe % 40, Rh içeren katalizörlerde ise CO+NO tepkimesine bağlı olarak % 50'ye yakın CO dönüşümü elde edilmiştir. Zengin durumunda karışım içerisindeki oksijen yetersizliğine bağlı olarak NO'nun indirgeneceği HC ve CO bol miktarda bulunduğu için NO dönüşümü %100 oranında gerçekleşmiştir.

Stokiometrik oranda ise en yüksek NO dönüşümüne % 85 civarında Rh/ZnO katalizöründe ulaşılmıştır. Pd-Rh/ZnO katalizöründe % 80, Pd/ZnO katalizöründe ise % 70 civarında NO dönüşümü elde edilmiştir. Fakir karışımda ise Pd/ZnO katalizöründe NO dönüşümü gerçekleşmezken, Rh/ZnO katalizöründe % 5, Pd-Rh/ZnO katalizöründe ise % 12 oranında dönüşüm gerçekleşmiştir.

Elde edilen sonuçlar, ZnO nanotel dizinlerinin geleneksel aktif metal taşıyıcı malzemelerine alternatif olabilecek bir potansiyele sahip olduğunu ve üzerinde geliştirme çalıştırmalarına devam edilebileceğini göstermektedir.

Deney sonuçları ışığında bundan sonraki çalışmalara yön vermesi için aşağıdaki bazı öneriler yapılabilir.

1. ZnO nanotel dizinlerinin farklı malzemeler üzerine kaplanabileceği tez içinde kanıtlanmıştır. Bunlar içerisinde metal petek sistemi gibi ticari olarak kullanılmakta olan altlıklar için ZnO nanotellerin taşıyıcı ara tabaka malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılabilir.
2. ZnO nanoteller, kordiyerit üzerine kaplanan seryum gibi oksijen depolama kapasitesini arttıran ve zirkonyum ile lantan gibi ısı direnci arttıran dengeleyici malzemeler üzerinde yetiştirilerek katalizör özellikleri geliştirilebilir.
3. Aktif metal taşıyıcı malzemesi olarak ZnO nanotel dizinleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerin performansına, H₂O ve SO₂'nin etkisi incelenebilir.
4. Nanotellerin yüzey alanını artırma kapasitesi göz önüne alınarak farklı metal oksitlerin nanotel formlarının kullanımı araştırılabilir.
5. Aktif metal olarak soy metallerin dışında geçiş metalleri ZnO nanotel üzerine kaplanarak katalizör aktivitesine etkisi incelenebilir.

Daha temiz bir çevre için daha dayanıklı, ekonomik, geniş lamda aralığında ve geniş sıcaklık penceresinde egzoz emisyonlarının uzaklaştırılmasında aktif olan katalizörlere ihtiyaç vardır. Fakat motorlu taşıtların zararlı egzoz emisyonlarını uzaklaştırmakta kullanılan katalitik dönüştürücüler konusunda ülkemizde oldukça sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Otomotiv üretim sektöründe ve yan sanayiinde ülkemiz oldukça ileri düzeyde bulunmasına rağmen, halen katalitik konvertör gibi taşıt için önemli bir parçanın ülkemizde üretilmiyor olması bir eksikliklerdir. Dolayısıyla araştırmacıların bu alana daha fazla yoğunlaşması gerektiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Kelen, F., "Motorlu taşıt emisyonlarının insan sağlığı ve çevre üzerine etkileri.", *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 19 (1–2): 80–87 (2014).
2. Heck, R. M., Farrauto, R. J. and Gulati, S.T., "Catalytic air pollution control: Commercial technology 3rd ed.", **Wiley**, Londra, 100–118 (2009).
3. Farrauto, R. J. and Heck, R. M., "Catalytic converters: state of the art and perspectives", *Catalysis Today*, 51: 351–360 (1999).
4. Williams, J. L., "Monolith structures, materials, properties and uses", *Catalysis Today*, 69: 3–9 (2001).
5. Pablo, M., Miguel, A. G., Hevia, S. O. and Fernando, V. D., "Combustion of methane lean mixtures in reverse flow reactors: Comparison between packed and structured catalyst beds", *Catalysis Today*, 105: 701–708 (2005).
6. Pingping, J., Guanzhong, L., Yun, G., Yanglong, G., Shunhai, Z. and Xingyi, W., "Preparation and properties of a g-Al₂O₃ washcoat deposited on ceramic honeycomb", *Surface & Coatings Technology*, 190: 314–320 (2005).
7. Vernoux, P., Leinekugel-Le-Cocq, A. Y. and Gaillard, F., "Effect of the addition of Na to Pt/Al₂O₃ catalysts for the reduction of NO by C₃H₈ and C₃H₆ under lean-burn conditions", *Journal of Catalysis*, 219: 247–257 (2003).
8. Dimitrios, K., Theophilos, I., George, A. and Evaggelos, O., "Complete oxidation of ethanol over alkali-promoted Pt/Al₂O₃ catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 65: 62–69 (2006).
9. Yu, H., Li, J., Loomis, R. A., Wang, L. W. and Buhro, W. E., "Two-versus three-dimensional quantum confinement in indium phosphide wires and dots", *Nature Materials*, 2 (8): 517–520 (2003).
10. Feynman, R. P., Leighton, R. B. and Sands, M., "The Feynman Lectures on Physics The Def. Ed.", **Pearson Education**, Canada, 1–14 (2003).
11. Murday, J. S., "The coming revolution: Science and technology of nanoscale structures", *The Amptiac Newsletter*, 6 (1): 5–11 (2002).
12. Huang, Z., Chen, H., Yip, A., Ng, G., Guo, F., Chen, Z. K. and Roco, M. C., "Longitudinal patent analysis for nanoscale science and engineering: Country, institution and technology field", *Journal of Nanoparticle Research*, 5 (3–4): 333–363 (2003).

13. Beck, D., Sommers, J. W. and Dimaggio, C. L., "Impact of sulfur on model palladium-only catalysts under simulated three-way operation", *Applied catalysis B: Environmental*, 3 (2): 205–227 (1994).
14. Fernandez-Garcia, M., Iglesias-Juez, A., Martinez-Arias, A., Hungria, A. B., Anderson, J. A., Conesa, J. C. and Soria, J., "Role of the state of the metal component on the light-off performance of Pd-based three-way catalysts", *Journal of Catalysis*, 221 (2): 594–600 (2004).
15. Kim, D. H., Woo, S. I., Lee, J. M. and Yang, O. B., "The role of lanthanum oxide on Pd-only three-way catalysts prepared by co-impregnation and sequential impregnation methods", *Catalysis Letters*, 70 (1-2): 35–41 (2000).
16. Kandilli, N., "Otomobil egzozundaki hidrokarbonlar, karbon monoksit ve nitrik oksit bileşiklerinin arıtılması için üç yollu katalitik konvertör geliştirilmesi", Doktora Tezi, *ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 15–25 (2010).
17. Xiao, W., Guo, Y., Ren, Z., Wrobel, G., Ren, Z., Lu, T. and Gao, P. X., "Mechanical-agitation-assisted growth of large-scale and uniform ZnO nanorod arrays within 3D multichannel monolithic substrates", *Crystal Growth & Design*, 13 (8): 3657–3664 (2013).
18. Consonni, M., Jokic, D., Murzin, D. Y. and Touroude, R., "High performances of Pt/ZnO catalysts in selective hydrogenation of crotonaldehyde", *Journal of Catalysis*, 188 (1): 165–175 (1999).
19. Al-Zaidi, Q. G., Suhail, A. M. and Al-azawi, W. R., "Palladium-doped ZnO thin film hydrogen gas sensor", *Applied Physics Research*, 3 (1): 89 (2011).
20. Danwittayakul, S. and Dutta, J., "Zinc oxide nanorods based catalysts for hydrogen production by steam reforming of methanol", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (7): 5518–5526 (2012).
21. Nascimento, L. F., Martins, R. F., Silva, R. F. and Serra, O. A., "Catalytic combustion of soot over ceria-zinc mixed oxides catalysts supported onto cordierite", *Journal of Environmental Sciences*, 26 (3): 694–701 (2014).
22. Ren, Z., Guo, Y., Zhang, Z., Liu, C. and Gao, P. X., "Nonprecious catalytic honeycombs structured with three dimensional hierarchical Co₃O₄ nano-arrays for high performance nitric oxide oxidation", *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (34): 9897–9906 (2013).
23. Wang, S., Ren, Z., Song, W., Guo, Y., Zhang, M., Suib, S. L. and Gao, P. X., "ZnO/perovskite core-shell nanorod array based monolithic catalysts with enhanced propane oxidation and material utilization efficiency at low temperature", *Catalysis Today*, 258: 549–555 (2015).

24. Guo, Y., Ren, Z., Xiao, W., Liu, C., Sharma, H., Gao, H., Mhadeshwar, A. and Gao, P. X. "Robust 3-D configured metal oxide nano-array based monolithic catalysts with ultrahigh materials usage efficiency and catalytic performance tunability", *Nano Energy*, 2 (5): 873–881 (2013).
25. Baker, C. A., Emiroglu, A. O., Mallick, R., Ezekoye, O. A., Shi, L. and Hall, M. J., "Development of an analytical design tool for monolithic emission control catalysts and application to nano-textured substrate system", *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, 6 (3): 031014 (2014).
26. Erbir, T., "İstanbul'da kentsel hava kalitesi yönetimi için CBS tabanlı karar destek sisteminin geliştirilmesi", *Proje No: LIFE06-TCY/TR/000283*, İstanbul (2009).
27. Emiroğlu, A. O., "Nikel ve vanadyum ile modifiye edilmiş doğal zeolitin benzinli motor emisyonlarına etkisinin incelenmesi", Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 1–120 (2009).
28. Anonim, "Egzoz Emisyon Kontrolü", *MEB*, Ankara, 11–13 (2011).
29. Kutlar, O. A., Ergeneman, M., Arslan, H. ve Mutlu, M., "Taşıt Egzozundan Kaynaklanan Kirleticiler", *Birsen Yayınevi*, İstanbul, 4–8 (1998).
30. Alkaya, B. ve Yıldırım, A. M., "Taşıt kaynaklı kirleticilerin azaltılma yöntemleri", *Ekoloji Dergisi*, 9 (34): 15–20 (2000).
31. İlkılıç, C. ve Behçet, R., "Hava kirliliğinin insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkisi", *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi*, 5 (1): 66–72 (2006).
32. Coşkun, A., "Şehir atmosferinde taşıt emisyonlarından kaynaklanan hava kirliliğinin belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 25–28 (2008).
33. Keskin, A., "Manisa - Gördes yöresi klinoptilolitinin benzinli motorlarda kullanımı üzerine bir araştırma", Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 25–35 (2005).
34. Özen, M., "Karayolu ulaşımının hava kirliliğine etkileri ve çözüm önerileri", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 18–32 (2006).
35. Sabancı, A. ve Işık, A., "İçten Yanmalı Motorlar", *Nobel Yayınevi*, Ankara, 35–36 (2012).
36. Çelikten, İ., "Türkiye'de katalitik dönüştürücü ihtiyacının belirlenmesine yönelik bir araştırma", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (1996).

37. Dinler, N. ve Yücel, N., “Benzin ve LPG kullanılarak iki farklı motorun egzoz emisyon davranışlarının deneysel incelenmesi”, *7. Uluslararası Yanma Sempozyumu*, Ankara, 242-243 (2002).
38. Keskin, A., “Dizel partikül filtrelerinde rejenerasyon yöntemleri”, *Mühendis ve Makina Dergisi*, 52 (615): 54–61 (2011).
39. Heck, R. M. and Farrauto, R. J., “Automobile exhaust catalysts.”, *Applied Catalysis A: General*, 221 (1): 443–457 (2001).
40. Jirků, M., “Systémy ochrany životního prostředí v autoprůmyslu a nakládání s odpady v dílnách pro výuku praktického výcviku žáků učebního oboru Mechanik opravář motorových vozidel”, Diplomová práce, **Pedagogické fakulty Masarykovy univerzity**, Brno (2000).
41. Pablo, M., Miguel, A. G., Hevia, S. O. and Fernando, V. D., “Combustion of methane lean mixtures in reverse flow reactors: Comparison between packed and structured catalyst beds”, *Catalysis Today*, 105 (3): 701–708 (2005).
42. Anonim, “Emisyon Azaltıcı Sistem”, *MEB*, Ankara, 13–15 (2013).
43. Balcı, M. ve Çelikten, İ., “Benzinli motorlu taşıtlarda kullanılan katalitik konvertörler”, *Endüstriyel Teknoloji*, 1: 41–47 (1995).
44. Wang, G., Johannessen, E., Kleijn, C. R., de Leeuw, S. W. and Coppens, M. O., “Optimizing transport in nanostructured catalysts: a computational study”, *Chemical Engineering Science*, 62 (18): 5110–5116 (2007).
45. Olson, D. C., Lee, Y. J., Lee, M. S., White, N. and Kopidakis, S. E., “Effect of polymer processing on the performance of poly(3-hexylthiophene)/ZnO nanorod photovoltaic devices” , *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (44): 16640–16645 (2007).
46. Oudet, F., Vejux, A. and Courtine, P., “Evolution during thermal treatment of pure and lanthanum doped Pt/Al₂O₃ and Pt-Rh/ Al₂O₃ automotive exhaust catalysts”, *Applied Catalysis*, 50 (1): 79–86 (1989).
47. Tiznado, H., Fuentes, S. and Zaera, F.,” Infrared study of CO adsorbed on Pd/Al₂O₃-ZrO₂ effect of zirconia added by impregnation”, *Langmuir*, 20 (24): 10490–10497 (2004).
48. Tijburg, I., Geus, J. and Zandbergen, H., “Application of lanthanum to pseudo-boehmite and gamma-Al₂O₃”, *Journal of Material Science*, 26 (23): 6479–6486 (1991).
49. Machida, M., Eguchi, K. and Arai, H., “Preparation and characterization of large surface area BaO.6Al₂O₃”, *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 61 (10): 3659–3665 (1998).

50. Beguin, B., Garbowski, E. and Primet, M., “Stabilization of alumina toward thermal sintering by silicon addition”, *Journal of Catalysis* 127 (2): 595–604 (1991).
51. Takeuchi, M. and Matsumoto, S.I., “NO_x storage-reduction catalysts for gasoline engines”, *Topics in Catalysis*, 28 (1): 1–4 (2004).
52. Cao, L., Ratts, J. L., Yezerets, A., Currier, N. W., Caruthers, J. M., Ribeiro, F. H. and Delgass, W. N., “Kinetic modeling of NO_x storage/reduction on Pt/BaO/Al₂O₃ monolith catalysts”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (23): 9006–9017 (2008).
53. Pardiwala, J. M., Patel, F. and Patel, S., “Review paper on catalytic converter for automotive exhaust emission”, *2. Internal Conference on Current Trends in Technology*, Ahmedabad, 382–481 (2011).
54. Kumar, S. G. and Devi, L. G., “Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics”, *The Journal of Physical Chemistry A*, 115 (46): 13211–13241 (2011).
55. Gürel, O., “Moleküler eleklerde adsorpsiyonun termodinamiği”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fizikokimya Kürsüsü*, Ankara, (1977).
56. Ono, Y., “Transformation of lower alkanes into aromatic hydrocarbons over ZSM-5 zeolites”, *Catalysis Reviews*, 34 (3): 179–226 (1992).
57. Trovarelli, A., “Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials”, *Catalysis Reviews*, 38 (4): 439–520 (1996).
58. Bartholomew, C. and Farrauto, R., “Fundamentals of Industrial Catalytic Process 2nd ed.”, *Wiley and Sons*, Hoboken, NJ, (2006).
59. Auckenthaler, T. S., “Modelling and control of three-way catalytic converters”, Doktora Tezi, *Zürich Federal Teknoloji Enstitüsü*, Zürich, (2005).
60. Bover, H., “Emission Control for Spark Ignition Engines”, *Bosch Technical Support*, (2001).
61. Bera, P. and Hedge, M. S., “Recent advances in auto exhaust catalysis”, *Journal of the Indian Institute of Science*, 90: 2 299–325 (2010).
62. Gandhi, H. S., Graham, G. W. and McCabe, R. W., “Automotive exhaust catalysis”, *Journal of Catalysis*, 216: 433–442 (2003).
63. Eriksson, L. and Nielsen, L., “Modeling and Control of Engines and Drivelines”, *Wiley and Sons*, UK, (2014).

64. Faiz, A., Weaver, C. and Walsh, M. P., “Air Pollution from Motor Vehicles”, *The World Bank*, Washington D.C., (1996).
65. Keskin, A., “Motorlu taşıtlarda yanma sonrası egzoz emisyon kontrolü ve günümüz uygulamaları”, *1.Uluslararası 5.Ulusal Meslek Yüksekokulları Sempozyumu*, Konya, 2497–2506, (2009).
66. Umehara, K., Yamada, T., Hijikata, T., Ichikawa, Y. and Katsube, F., “Effective catalyst layout for ultra thin-wall and high cell-density ceramic substrate”, *SAE Technical Paper*, No. 973118 (1997).
67. Ichikawa, Y., Umehara, K. and Hijikata, T., “Catalyst layout optimisation for ultra thin-wall and high cell-density ceramic substrate”, *SAE Technical Paper*, No. 990019 (1999).
68. Shamim, T. and Shen, H., “Effect of geometric parameters on the performance of automotive catalytic converters”, *International Journal of Science and Technology*, 14: 15–22 (2003).
69. Yamamoto, H., Horie, H., Kitagawa, J. and Machida, M., “Reduction of wall thickness of ceramic substrate for automotive catalysts”, *SAE paper*, No. 900614 (1990).
70. Machida, M., Yamada T. and Makino, M., “Study of ceramic catalyst optimization for emission purification efficiency”, *SAE paper*, No. 940784 (1994).
71. Howitt, J., “Thin wall ceramics as monolithic catalyst supports”, *SAE paper*, No. 800082 (1980).
72. Fierro, J. L. G., “Metal Oxides: Chemistry & Applications”, *CRC Press.*, Boca Raton, 182 (2006).
73. Huang, M. H., Mao, S., Feick, H., Yan, H., Wu, Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R. and Yang, P., “Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers”, *Science*, 292 (5523): 1897–1899 (2001).
74. Yu, H., Zhang, Z., Han, M., Hao, X. and Zhu, F. J., “A general low-temperature route for large-scale fabrication of highly oriented ZnO nanorod/nanotube arrays”, *Journal of the American Chemical Society*, 127: 2378–2379 (2005).
75. Peng, Y., Xu, A. W., Deng, B., Antonietti, M. and Cölfen, H., “Polymer-controlled crystallization of zinc oxide hexagonal nanorings and disks”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110: 2988–2993 (2006).
76. Hoffman, R. L., Norris, B. J. and Wager, J. F., “ZnO-based transparent thin-film transistors”, *Applied Physics Letters*, 82 (5): 733–735 (2003).

77. Sepulveda-Guzman, S., Reeja-Jayan, B., de La Rosa, E., Torres-Castro, A., Gonzalez-Gonzalez, V. and Jose-Yacaman, M., “Synthesis of assembled ZnO structures by precipitation method in aqueous media”, *Materials Chemistry and Physics*, 115 (1): 172–178 (2009).
78. Xiao, Y., Li, L., Li, Y., Fang, M. and Zhang, L., “Synthesis of mesoporous ZnO nanowires through a simple in situ precipitation method”, *Nanotechnology*, 16 (6): 671 (2005).
79. Laudise, R. A. and Ballman, A. A., “Hydrothermal synthesis of zinc oxide and zinc sulfide”, *The Journal of Physical Chemistry*, 64 (5): 688–691 (1960).
80. Musić, S., Popović, S., Maljković, M. and Dragčević, Đ., “Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide”, *Journal of alloys and compounds*, 347 (1): 324–332 (2002).
81. Baruwati, B., Kumar, D. K. and Manorama, S. V., “Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: A competitive sensor for LPG and EtOH”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 119 (2): 676–682 (2006).
82. Lu, C. H., Yeh and C. H., “Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder”, *Ceramics International*, 26 (4) : 351–357 (2000).
83. Baruah, S. and Dutta, J., “Effect of seeded substrates on hydrothermally grown ZnO nanorods”, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 50(3): 456–464 (2009).
84. Danwittayakul, S. and Dutta, J., “Controlled growth of zinc oxide microrods by hydrothermal process on porous ceramic supports for catalytic application”, *Journal of Alloys and Compounds*, 586: 169–175 (2014).
85. Zhang, Z. and Mu, J., “Hydrothermal synthesis of ZnO nanobundles controlled by PEO–PPO–PEO block copolymers”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 307 (1): 79–82 (2007).
86. Baruah, S. and Dutta, J., “Hydrothermal growth of ZnO nanostructures.”, *Science and Technology of Advanced Materials*, DOI: 10.1088/1468–6996/10/1/013001 (2009).
87. Varghese, N., Panchakarla, L. S., Hanapi, M., Govindaraj, A. and Rao, C. N. R., “Solvothermal synthesis of nanorods of ZnO, N-doped ZnO and CdO”, *Materials Research Bulletin*, 42 (12): 2117–2124 (2007).
88. Tonto, P., Mekasuwandumrong, O., Phatanasri, S., Pavarajarn, V. and Praserttham, P., “Preparation of ZnO nanorod by solvothermal reaction of zinc acetate in various alcohols”, *Ceramics International*, 34 (1): 57–62 (2008).

89. Lu, F., Cai, W., Zhang, Y. and “ZnO hierarchical micro/nanoarchitectures: solvothermal synthesis and structurally enhanced photocatalytic performance”, *Advanced Functional Materials*, 18 (7) :1047–1056 (2008).
90. Rai, P., Kwak, W. K. and Yu, Y. T., “Solvothermal synthesis of ZnO nanostructures and their morphology-dependent gas-sensing properties”, *ACS Applied materials & Interfaces*, 5 (8): 3026–3032 (2013).
91. Akid, R., Warg, H., Gohara, M., Smith, T. J. and Gittens, J., “Green coatings for industrial applications”, *Corrosion Management*, 100: 11–14 (2011).
92. Kasapoğlu A. E., “Sol-jel spin kaplama metodu ile büyütülen ZnO ve ZnO:Fe ince filmlerin yapısal ve yüzeysel özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Erzurum (2014).
93. Gao, Y. P., Sisk, C. N., Hope-Weeks, L. J., “A sol–gel route to synthesize monolithic zinc oxide aerogels”, *Chemistry of Materials*, 19 (24): 6007–6011 (2007).
94. Eswar, K. A., Ab Aziz, A., Rusop Mahmood, M. and Abdullah, S., “Surface morphology of seeded nanostructured ZnO on silicon by Sol-Gel technique”, *In Advanced Materials Research*, 667: 265–271 (2013).
95. Awalludin, M., Mamat, M. H., Sahdan, M. Z., Mohamad, Z. and Rusop, M., “Zinc oxide nanorods characteristics prepared by sol-gel immersion method immersed at different times”, *In Advanced Materials Research*, 667: 375–379 (2013).
96. Switzer, J. A., “The n-silicon/thallium (III) oxide heterojunction photoelectrochemical solar cell”, *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (4): 722–728 (1986).
97. Yin, H., Wang, Q., Geburt, S., Milz, S., Ruttens, B., Degutis, G. and Wagner, P., “Controlled synthesis of ultrathin ZnO nanowires using micellar gold nanoparticles as catalyst templates”, *Nanoscale*, 5 (15): 7046–7053 (2013).
98. Lee, S. J., Park, S. K., Park, C. R., Lee, J. Y., Park, J. and Do, Y. R., “Spatially separated ZnO nanopillar arrays on Pt/Si substrates prepared by electrochemical deposition”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (32): 11793–11801 (2007).
99. Yang, J., Qiu, Y. and Yang, S., “Studies of electrochemical synthesis of ultrathin ZnO nanorod/nanobelt arrays on Zn substrates in alkaline solutions of amine-alcohol mixtures”, *Crystal Growth and Design*, 7 (12): 2562–2567 (2007).
100. Li, G. R., Dawa, C. R., Bu, Q., Zhen, F. L., Lu, X. H., Ke, Z. H. and Tong, Y. X., “Electrochemical synthesis of orientation-ordered ZnO nanorod bundles”, *Electrochemistry communications*, 9 (5): 863–868 (2007).

101. Jung, S. H., Oh, E., Lee, K. H., Yang, Y., Park, C. G., Park, W. and Jeong, S. H., “Sonochemical preparation of shape-selective ZnO nanostructures”, *Crystal growth and design*, 8 (1): 265–269 (2007).
102. Banerjee, P., Chakrabarti, S., Maitra, S. and Dutta, B. K., “Zinc oxide nanoparticles–sonochemical synthesis, characterization and application for photo-remediation of heavy metal”, *Ultrasonics sonochemistry*, 19 (1): 85–93 (2012).
103. Khoza, P. B., Moloto, M. J. and Sikhwivhilu, L. M., “The effect of solvents, acetone, water, and ethanol, on the morphological and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by microwave”, *Journal of Nanotechnology*, 2012 (2012).
104. Patil, P. P., Phase, D. M., Kulkarni, S. A., Ghaisas, S. V., Kulkarni, S. K., Kanetkar, S. M., Ogale, S. B. and Bhide, V. G., “Pulsed-laser–induced reactive quenching at liquid–solid interface: Aqueous oxidation of iron”, *Physical Review Letters*, 58 (3): 238 (1987).
105. Zeng, H., Du, X. W., Singh, S. C., Kulinich, S. A., Yang, S., He, J. and Cai, W., “Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review”, *Advanced Functional Materials*, 22 (7): 1333–1353 (2012).
106. Singh, S. C. and Gopal, R., “Synthesis of colloidal zinc oxide nanoparticles by pulsed laser ablation in aqueous media”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 40 (4): 724–730 (2008).
107. Gondal, M. A., Drmash, Q. A., Yamani, Z. H. and Saleh, T. A., “Synthesis of ZnO₂ nanoparticles by laser ablation in liquid and their annealing transformation into ZnO nanoparticles”, *Applied Surface Science*, 256 (1): 298–304 (2009).
108. Singh, S. C., Swarnkar, R. K. and Gopal, R., “Zn/ZnO core/shell nanoparticles synthesized by laser ablation in aqueous environment: optical and structural characterizations”, *Bulletin of Materials Science*, 33 (1): 21–26 (2010).
109. Hänni, S., Bugnon, G., Parascandolo, G., Boccard, M., Escarré, J., Despeisse, M., Meillaud F. and Ballif, C., “High-efficiency microcrystalline silicon single-junction solar cells”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21 (5): 821–826 (2013).
110. Song, J., Kulinich, S. A., Yan, J., Li, Z., He, J., Kan, C. and Zeng, H., “Epitaxial ZnO nanowire-on-nanoplate structures as efficient and transferable field emitters”, *Advanced Materials*, 25 (40): 5750–5755 (2013).
111. Ameen, S., Akhtar, M. S., Song, M. and Shin, H. S., “Vertically aligned ZnO nanorods on hot filament chemical vapor deposition grown graphene oxide thin film substrate: solar energy conversion”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (8): 4405–4412 (2012).

112. Zhu, G., Gu, S., Zhu, S., Huang, S., Gu, R., Ye, J. and Zheng, Y., "Optimization study of metal-organic chemical vapor deposition of ZnO on sapphire substrate", *Journal of Crystal Growth*, 349 (1): 6–11 (2012).
113. Wang, L., Zhang, X., Zhao, S., Zhou, G., Zhou, Y. and Qi, J., "Synthesis of well-aligned ZnO nanowires by simple physical vapor deposition on c-oriented ZnO thin films without catalysts or additives", *Applied Physics Letters*, 86 (2): 24108 (2005).
114. Al Asmar, R., Zaouk, D., Bahouth, P., Podleki, J. and Foucaran, A., "Characterization of electron beam evaporated ZnO thin films and stacking ZnO fabricated by e-beam evaporation and rf magnetron sputtering for the realization of resonators", *Microelectronic Engineering*, 83 (3): 393–398 (2006).
115. Saw, K. G., Lim, Y. T., Tan, G. L., Hassan, Z., Ibrahim, K., Yam, F. K. and Ng, S. S., "Effect of zinc on the growth mechanism of zinc oxide nanostructures in the nitrogen environment", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41 (5): 055506 (2008).
116. Takikawa, H., Kimura, K., Miyano, R. and Sakakibara, T., "ZnO film formation using a steered and shielded reactive vacuum arc deposition", *Thin Solid Films*, 377: 74–80 (2000).
117. Ashour, A., Kaid, M. A., El-Sayed, N. Z. and Ibrahim, A. A., "Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique", *Applied Surface Science*, 252 (22): 7844–7848 (2006).
118. Tributsch, H. and Gerischer, H., "The use of semiconductor electrodes in the study of photochemical reactions", *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 73 (8-9): 850–854 (1969).
119. Saito, M. and Fujihara, S., "Large photocurrent generation in dye-sensitized ZnO solar cells", *Energy & Environmental Science*, 1 (2): 280–283 (2008).
120. Wang, Z. L. and Song, J., "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays", *Science*, 312 (5771): 242–246 (2006).
121. Zhu, G., Yang, R., Wang, S. and Wang, Z. L., "Flexible high-output nanogenerator based on lateral ZnO nanowire array", *Nano Letters*, 10 (8): 3151–3155 (2010).
122. Kim, B. J., Ryu, Y. R., Lee, T. S. and White, H. W., "Output power enhancement of GaN light emitting diodes with p-type ZnO hole injection layer", *Applied Physics Letters*, 94 (10): 103506 (2009).
123. Kim, H. S., Lugo, F., Pearton, S. J., Norton, D. P., Wang, Y. L. and Ren, F., "Phosphorus doped ZnO light emitting diodes fabricated via pulsed laser deposition", *Applied Physics Letters*, 92 (11): 112108–112110 (2008).

124. Willander, M., Nur, O., Bano, N. and Sultana, K., “Zinc oxide nanorod-based heterostructures on solid and soft substrates for white-light-emitting diode applications”, *New Journal of Physics*, 11 (12): 125020 (2009).
125. Norris, B. J., Anderson, J., Wager, J. F. and Keszler, D. A., “Spin-coated zinc oxide transparent transistors”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36 (20): 105 (2003).
126. Chiang, H. Q., Wager, J. F., Hoffman, R. L., Jeong, J. and Keszler, D. A., “High mobility transparent thin-film transistors with amorphous zinc tin oxide channel layer”, *Applied Physics Letters*, 86 (1): 013503 (2005).
127. Carcia, P. F., McLean, R. S., Reilly, M. H. and Nunes, G., “Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering”, *Applied Physics Letters*, 82 (7): 1117–1119 (2003).
128. Choi, J. H., Kar, J. P., Khang, D. Y. and Myoung, J. M., “Enhanced performance of ZnO nanocomposite transistor by simple mechanical compression”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (12): 5010–5013 (2009).
129. Chen, M. C., Chang, T. C., Huang, S. Y., Chang, K. C., Li, H. W., Chen, S. C. and Shi, Y., “A low-temperature method for improving the performance of sputter-deposited ZnO thin-film transistors with supercritical fluid”, *Applied Physics Letters*, 94 (16) (2009).
130. Cheng, H. C., Chen, C. F. and Lee, C. C., “Thin-film transistors with active layers of zinc oxide (ZnO) fabricated by low-temperature chemical bath method”, *Thin Solid Films*, 498 (1): 142–145 (2006).
131. Baratto, C., Sberveglieri, G., Onischuk, A., Caruso, B. and Di Stasio, S., “Low temperature selective NO₂ sensors by nanostructured fibres of ZnO”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 100 (1): 261–265 (2004).
132. Gao, T. and Wang, T. H., “Synthesis and properties of multipod-shaped ZnO nanorods for gas-sensor applications”, *Applied Physics A*, 80 (7): 1451–1454 (2005).
133. Chang, J. F., Kuo, H. H., Leu, I. C. and Hon, M. H., “The effects of thickness and operation temperature on ZnO: Al thin film CO gas sensor”, *Sensors and actuators B: Chemical*, 84 (2): 258–264 (2002).
134. Basu, S. and Dutta, A., “Modified heterojunction based on zinc oxide thin film for hydrogen gas-sensor application”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 22 (2): 83–87 (1994).
135. Hsueh, T. J., Hsu, C. L., Chang, S. J. and Chen, I. C., “Laterally grown ZnO nanowire ethanol gas sensors”, *Sens. Actuators B Chem.*, 126: 473–477 (2007).

136. Lupan, O., Chow, L. and Chai, G., "A single ZnO tetrapod-based sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 141 (2): 511–517 (2009).
137. Wetchakun, K., Samerjai, T., Tamaekong, N., Liewhiran, C., Siriwong, C., Kruefu, V., Wisitsoraar, A., Tuantranont, A. and Phanichphant, S., "Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160 (1): 580–591 (2011).
138. Hamed, G. R. and Hua, K. C., "Effect of zinc oxide particle size on the curing of carboxylated NBR and carboxylated SBR", *Rubber Chem. Tech.*, 77: 214–226 (2004).
139. Przybyszewska, M. and Zaborski, M., "The effect of zinc oxide nanoparticle morphology on activity in crosslinking of carboxylated nitrile elastomer", *Express Polym. Lett*, 3: 542–552 (2009).
140. Sabura Begum, P. M., Mohammed Yusuff, K. K. and Joseph, R., "Preparation and use of nano zinc oxide in neoprene rubber", *Int. J. Polym. Mater.*, 57: 1083–1094 (2008).
141. Liu, H., Yang, D., Yang, H., Zhang, H., Zhang, W., Fang, Y., Liu, Z., Tian, L., Lin, B. and Yan, J., "Comparative study of respiratory tract immune toxicity induced by three sterilization nanoparticles: Silver, zinc oxide and titanium oxide", *J. Hazard. Mater.*, 248: 478–486 (2013).
142. Mason, P., "Physiological and medicinal zinc", *Pharm. J.*, 276: 271–274 (2006).
143. Newman, M. D., Stotland, M. and Ellis, J. I., "The safety of nanosized particles in titanium dioxide- and zinc oxide-based sunscreens", *J. Am. Acad. Dermatol.*, 61: 685–692 (2009).
144. Pirot, F., Millet, J., Kalia, Y. N. and Humbert, P., "In vitro study of percutaneous absorption, cutaneous bioavailability and bioequivalence of zinc and copper from five topical formulations", *Skin Pharmacol*, 9: 10–20 (1996).
145. Lansdown, A. B. and Taylor, A., "Zinc and titanium oxides: Promising UV-absorbers, but what influence do they have on the intact skin?", *Int. J. Cosmet. Sci.*, 19: 167–172 (1997).
146. Cross, S. E., Innes, B., Roberts, M. S., Tsuzuki, T., Robertson, T. A. and McCormick, P., "Human skin penetration of sunscreen nanoparticles: *In vitro* assessment of novel micronized zinc oxide formulation", *Skin Pharmacol*, 20: 148–154 (2007).
147. Kołodziejczak-Radzimska, A. and Jesionowski, T., "Zinc oxide-from synthesis to application: a review", *Materials*, 7 (4): 2833–2881 (2014).

148. Mao, Z., Shi, Q., Zhang, L. and Cao, H., “The formation and UV-blocking property of needle-shaped ZnO nanorod on cotton fabric”, *Thin Solid Films*, 517: 2681–2686 (2009).
149. Becheri, A., Maximilian, D., Lo Nostro, P. and Baglioni, P., “Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: Application to textiles as UV-absorbers”, *J. Nanopart. Res.*, 10 (4): 679–689 (2008).
150. Ateş, E. S. and Ünalın, H. E., “Zinc oxide nanowire enhanced multifunctional coatings for cotton fabrics”, *Thin Solid Films*, 520 (14): 4658–4661 (2012).
151. Jain, N., Bhargava, A. and Panwar, J., “Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using biologically synthesized “protein-capped” ZnO nanoparticles”, *Chem. Eng. J.*, 243: 549–555 (2014).
152. Lam, S. M., Sin, J. C., Abdullah, A. Z. and Mohamed, A. R., “Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalyzed by zinc oxide: A review”, *Desalin Water Treat*, 41 (1–3): 131–169 (2012).
153. Lin, C. J., Lu, Y. T., Hsieh, C. H. and Chien, S. H., “Surface modification of highly ordered TiO₂ nanotube arrays for efficient photoelectrocatalytic water splitting”, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (11): 113102–113104 (2009).
154. Hariharan, C., “Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited”, *Appl. Catal. A Gen*, 304: 55–61 (2006).
155. Ma, S. S., Li, R., Lv, C. P., Xu, W. and Gou, X. L., “Facile synthesis of ZnO nanorod arrays and hierarchical nanostructures for photocatalysis and gas sensor applications”, *J. Hazard. Mater.*, 192 (2): 730–740 (2010).
156. Kenanakis, G. and Katsarakis, N., “Light-induced photocatalytic degradation of stearic acid by c-axis oriented ZnO nanowires”, *Appl. Catal. A Gen*, 378: 227–233 (2011).
157. Xu, C., Cao, L. X., Su, G., Liu, W., Qu, X. F. and Yu, Y. Q., “Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO powders”, *J. Alloy Compd.*, 497: 373–376 (2010).
158. Rodriguez, J., Paraguay-Delgado, F., Lopez, A., Alarcon, J. and Estrada, W., “Synthesis and characterization of ZnO nanorod films for photocatalytic disinfection of contaminated water”, *Thin Solid Film*, 519: 729–735 (2010).
159. Wöll, C., “The chemistry and physics of zinc oxide surfaces”, *Prog. Surf. Sci.*, 82: 55–120 (2007).
160. Espitia, P. J. P., Soares, N. F. F., Coimbra, J. S. R., de Andrade, N. J., Cruz, R. S. and Medeiros, E. A. A., “Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications”, *Food and Bioprocess Technology*, 5 (5) : 1447–1464 (2012).

161. Moezzi, A., McDonagh, A. M. and Cortie, M. B., “Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications”, *Chemical Engineering Journal*, 185: 1–22 (2012).
162. Klingshirn, C., “ZnO: From basics towards applications”, *Physica Status Solidi*, 244: 3027–3073 (2007).
163. Ahmad, M. and Zhu, J., “ZnO based advanced functional nanostructures: Synthesis, properties and applications”, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (3): 599–614 (2011).
164. González-Velasco, J. R., Botas, J. A., González-Marcos, J. A. and Gutiérrez-Ortiz, M. A., “Influence of water and hydrocarbon processed in feedstream on the three-way behaviour of platinum-alumina catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 12 (1): 61–79 (1997).



ÖZGEÇMİŞ

Mehmet ŞEN 1978 yılında Eskişehir’de doğdu; ilk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 2001 yılında Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Makine Eğitimi Bölümü Otomotiv Öğretmenliği Programından mezun oldu. 2010 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Eğitimi Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 2011 yılında Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümünde Doktora öğretimine başladı. Halen Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bolu Meslek Yüksekokulunda Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : AİBÜ Bolu Meslek Yüksekokulu BOLU
Tel : (505) 468 9922
E-posta : sen_m@ibu.edu.tr