

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANO TOZLARIN SENTEZİ
ve
KARAKTERİZASYONU**

Seramik Yük. Müh. Oğuzhan AVCIATA

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 18 Mart 2009
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Cemalettin YAMAN (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)
Prof. Dr. Serdar ÖZGEN (İTÜ)
Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)
Prof. Dr. Ahmet EKERİM (YTÜ)

İSTANBUL, 2009

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANO TOZLARIN SENTEZİ
ve
KARAKTERİZASYONU**

Seramik Yük. Müh. Oğuzhan AVCIATA

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 18 Mart 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Cemalettin YAMAN

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU

Prof. Dr. Serdar ÖZGEN

Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

Prof. Dr. Ahmet EKERİM

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTIMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Nano Malzemeler.....	1
1.2 Sol-Jel Yöntemi ile Nano Malzeme Sentezi	5
1.3 Titanyum Alkoksitlerin Hidrolizi ve Kondensasyonu	6
1.4 Hidrolizi ve Kondensasyonu Kontrol Eden Faktörler	7
1.4.1 Su/Alkoksit Oranı	7
1.4.2 Çözelti Konsantrasyonu veya Moleküler Ayrışma.....	7
1.4.3 Katalizin Türü ve Konsantrasyonu	7
1.5 Sol-Jel Prosesinin Uygulama Alanları	8
1.6 Hidrotermal Yöntem ile Nano Malzeme Sentezi	9
1.6.1 Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen TiO ₂ Örnekleri.....	11
1.7 Hidrotermal Mikroemülsiyon Yöntemi ile Nano TiO ₂ Sentezi.....	13
1.8 Nano TiO ₂ ve Fotokatalitik Etkisi.....	16
1.9 Kaplama	19
1.9.1 Sol-Jel Prosesinin Kullanıldığı Kaplama Yöntemleri.....	19
1.9.1.1 Daldırma Yöntemiyle Kaplama (Dip Coating)	19
1.9.1.2 Püskürtme Yöntemiyle Kaplama (Spray Coating)	21
1.9.1.3 Döndürme Yöntemiyle Kaplama (Spin Coating)	22
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
2.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	24
2.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
2.3 Deneylerde Kullanılan Karakterizasyon Cihazları	26
2.3.1 X-Işınlari Kırınım Cihazı (XRD)	26
2.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	26
2.3.3 Enerji Dağılımlı X-Işınlari Analizi (EDS, EDX, EDAX).....	27
2.3.4 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM).....	27
2.3.5 Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (BET)	28
2.3.6 Fourier Dönüşüm Spektroskobu (FT-IR).....	28

2.3.7	Atomik Güç Mikroskobu (AFM)	29
2.3.8	UV-Görünür Işık Spektroskobu (UV-visible).....	29
3.	DENEY SONUÇLARI	30
3.1	Sentez	30
3.1.1	Sol-Jel Yöntemi ile Nano TiO ₂ Sentezi	30
3.1.2	Hidrotermal Yöntem ile Nano TiO ₂ Sentezi	36
3.1.3	Sol-Jel ve Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Tozların Karakterizasyonları	42
3.1.3.1	XRD Analizleri.....	42
3.1.3.2	Kristal Boyut Analizleri	43
3.1.3.3	Yüzey Alanı (BET) Analizleri	46
3.1.3.4	SEM Analizleri.....	48
3.1.3.5	EDS Analizleri.....	53
3.1.3.6	TEM Analizleri.....	55
3.1.3.7	FT-IR Analizleri	60
3.2	Kaplama Prosesi	62
3.2.1	Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin ve Düz Camların Temin Edilmesi	63
3.2.2	Kaplanacak Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin Hazırlanması.....	63
3.2.3	Paslanmaz Çelik Tel Kafes Yüzeylerinin ve Düz Camların Temizlenmesi	63
3.2.4	Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması	64
3.2.5	Daldırma Yöntemiyle Paslanmaz Çelik Tel Kafes ve Cam Yüzeylerin Kaplanması ..	65
3.2.6	Kaplamaların Isıl İşlemleri.....	67
3.2.7	Kaplamaların Karakterizasyonu	67
3.2.7.1	Kaplanan Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin ve Düz Camların SEM Analizleri	67
3.2.7.2	Kaplanan Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin AFM Analizleri	72
3.3	Uygulama	74
3.3.1	UV Spektroskopisi ile Tekstil Boyar Maddelerinin Parçalanmasının İncelenmesi.....	74
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	79
	KAYNAKLAR.....	85
	İNTERNET KAYNAKLARI	88
	ÖZGEÇMİŞ.....	89

SİMGE LİSTESİ

v	Çekiş hızı
d	Geometrik kalınlık
D_p	Nanometre cinsinden kristal boyutu
λ	Dalga boyu
e^-	Elektron
h^+	Bant boşluğu
θ	Kırınım açısı
α	Alfa
β	Beta
μ	Mikro

KISALTMA LİSTESİ

UV	Morötesi (ultraviole)
VIS	Görünür
FT-IR	Kızılötesi Fourier Dönüşümü Spektroskobu
AFM	Atomik Güç Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
BET	Yüzey Alan Ölçümü
XRD	X-Işınları Kırınımı
EDS	Enerji Dağılım Spektroskobu
MPa	Megapaskal
GHz	Gigahertz
psi	İnç kare başına düşen basınç
MIT	Massachusetts Teknoloji Enstitüsü
pH	Ortamın asitlik-bazlık derecesi
M(OR) _n	Metal Alkoksit
dak	Dakika
SJ	Sol-jel
HT	Hidrotermal
PTFE	Politetrafloroetilen
ppm	Milyonda bir
atm	Atmosfer basınç
ICDD	Uluslararası Toz Kırınımı Bilgi Merkezi
JCPDS	Toz Kırınımı Standartları Komitesi Birliği
nm	Nanometre
eV	Elektronvolt
kV	Kilovolt
W	Watt
N	Normalite
San. Ltd. Şti.	Sanayi Limited Şirketi
ml	Mililitre
lt	Litre
cm	Santimetre
316L	Paslanmaz çelik

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Nanometrenin güncel nesnelere ve genel uzunluk birimleri ile kıyası	3
Şekil 1.2. İnsan saç telinin, karıncanın ve nano fiberlerin SEM görüntüsü.	3
Şekil 1.3 Nano boyut ve kıyaslamalar	4
Şekil 1.4 Intel tarafından 65 nm. proses teknolojisi ile üretilen yonga (chip)	4
Şekil 1.5 Hidroliz, kondensasyon ve hız arasındaki bağlantılar.	5
Şekil 1.6 Hidrotermal ünite	9
Şekil 1.7 Hidrotermal reaktör	10
Şekil 1.8 Hidrotermal reaktörün iç kısmı ve reaktörü oluşturan parçalar	10
Şekil 1.9 100 MPa ve 3 saatlik hidrotermal oksidasyon sonucu sentezlenen TiO ₂	12
Şekil 1.10 Farklı pH larda sentezlenmiş TiO ₂ tozlarının UV-vis spektrumunda katalitik etkisi	13
Şekil 1.11 Değişik pH larda metilen mavisinin UV-vis spektrumundaki absorpsiyon görüntüsü.....	14
Şekil 1.12 TiO ₂ tozlarının oluşma mekanizması	15
Şekil 1.13 TiO ₂ in fotokatalitik etkisi ve bitkideki klorofilin fotosentez etkisi	16
Şekil 1.14 Fotokatalizlenme mekanizması.....	17
Şekil 1.15 Fotokatalitik nano TiO ₂ in uygulama alanları.....	17
Şekil 1.16 Fotokatalitik nano TiO ₂ in temizleyici özelliğinin kullanılabileceği ortamlar	18
Şekil 1.17 Daldırma yöntemi ve basamakları	20
Şekil 1.18 Kaplama basamakları	21
Şekil 2.1 X-ışınları kırınım cihazı (XRD).....	26
Şekil 2.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	26
Şekil 2.3 SEM ile birlikte çalışabilen enerji dağılımlı X-ışınları analiz cihazı (EDS)	27
Şekil 2.4 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	27
Şekil 2.5 Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET).....	28
Şekil 2.6 Fourier dönüşüm spektroskopu (FT-IR).....	28
Şekil 2.7 Atomik güç mikroskobu (AFM)	29
Şekil 2.8 UV-görünür ışık spektroskopu (UV-visible)	29
Şekil 3.1 Sol-jel yöntemi ile hazırlanan TiO ₂ sentezi çözeltileri.....	30
Şekil 3.2 Sol-jel yöntemi ile 90 °C de 16 saat reflüks altında nano TiO ₂ sentezi	32
Şekil 3.3 Sol-jel yöntemi ile sentezlenen nano TiO ₂ tozlarının santrifüjlenmesi.....	32
Şekil 3.4 Sol-jel yöntemi ile sentezlenen nano TiO ₂ tozlarının jel hali	33
Şekil 3.5 Sol-jel yöntemi ile sentezlenen nano TiO ₂ tozlarının 500 °C de ısıl işlemi	33
Şekil 3.6 Sol-jel yöntemi ile 500 °C de ısıl işlem sonrası elde edilen anataz nano TiO ₂ tozları.....	33
Şekil 3.7 Sol-jel yöntemi ile nano TiO ₂ sentezinin genel akış şeması.....	35

Şekil 3.8 Hidrotermal yöntem ile nano TiO ₂ sentezi için çözelti hazırlanması.....	36
Şekil 3.9 Hidrotermal yöntem ile sentez karışımların hazırlanıp teflon kaplara aktarılması.....	38
Şekil 3.10 Hidrotermal yöntem ile tozların sentezlenmesi	38
Şekil 3.11 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO ₂ tozlarının santrifüjlenmesi ve kurutulması .	39
Şekil 3.12 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO ₂ tozunun ticari TiO ₂ ile disperse ortamda kıyası .	39
Şekil 3.13 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano TiO ₂	40
Şekil 3.14 Hidrotermal yöntem ile nano TiO ₂ sentezinin genel akış şeması	41
Şekil 3.15 Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen tozların XRD analiz sonuçları.....	42
Şekil 3.16 Kristal boyut ile tane boyutu arasındaki bağlantı.....	44
Şekil 3.17 Ticari TiO ₂ tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü	48
Şekil 3.18 SJ-1 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	48
Şekil 3.19 SJ-2 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	49
Şekil 3.20 SJ-3 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	49
Şekil 3.21 SJ-4 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	50
Şekil 3.22 HT-1 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü	50
Şekil 3.23 HT-2 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü	51
Şekil 3.24 HT-3 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü	51
Şekil 3.25 HT-4 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü	52
Şekil 3.26 Sentezlenen nano TiO ₂ tozlarının EDS analiz sonucu	53
Şekil 3.27 Sentezlenen nano TiO ₂ tozlarının geri saçılımlı elektron görüntüsü.....	54
Şekil 3.28 Ticari TiO ₂ nin TEM görüntüsü.....	55
Şekil 3.29 SJ-1 tozunun TEM görüntüsü	55
Şekil 3.30 SJ-2 tozunun TEM görüntüsü	56
Şekil 3.31 SJ-3 tozunun TEM görüntüsü	56
Şekil 3.32 SJ-4 tozunun TEM görüntüsü	57
Şekil 3.33 HT-1 tozunun TEM görüntüsü.....	57
Şekil 3.34 HT-2 tozunun TEM görüntüsü.....	58
Şekil 3.35 HT-3 tozunun TEM görüntüsü.....	58
Şekil 3.36 HT-4 tozunun TEM görüntüsü.....	59
Şekil 3.37 Sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenecek nano TiO ₂ tozların reaksiyon öncesi FT-IR spektrumu	61
Şekil 3.38 Sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano TiO ₂ tozların reaksiyon sonrası FT-IR spektrumu	61
Şekil 3.39 Paslanmaz çelik tel kafeslerin hazırlanması ve temizlenmesi	63

Şekil 3.40 Kaplama çözeltisi	65
Şekil 3.41 Chemat Dip Master 201 daldırarak kaplama cihazı	66
Şekil 3.42 Paslanmaz çelik tel kafeslerin daldırma yöntemiyle kaplanması.....	66
Şekil 3.43 Fotokatalitik nano boyutlu TiO ₂ ile kaplanmış paslanmaz çelik tel kafes	67
Şekil 3.44 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplanmadan önceki SEM görüntüsü	68
Şekil 3.45 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü.....	68
Şekil 3.46 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplanmadan önceki SEM görüntüsü	69
Şekil 3.47 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü.....	69
Şekil 3.48 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplanmadan önceki EDS analizi	70
Şekil 3.49 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplandıktan sonraki EDS analizi	70
Şekil 3.50 Nano TiO ₂ ile kaplanmış cam malzemenin SEM görüntüsü	71
Şekil 3.51 Nano TiO ₂ ile kaplanmış cam malzemenin geri saçılımlı SEM görüntüsü	71
Şekil 3.52 Kaplanan paslanmaz çelik tellerin AFM görüntüsü	72
Şekil 3.53 Kaplanan paslanmaz çelik tellerin AFM görüntüsü	72
Şekil 3.54 Alizarin tekstil boyası için fotokatalitik uygulama	75
Şekil 3.55 Alizarin boyar maddesinde fotokatalitik etkinin gözlemlenmesi.....	75
Şekil 3.56 Alizarin tekstil boyar maddesinin sentezlenen fotokatalitik nano TiO ₂ ile etkileşerek parçalanmasının UV ile gözlemlenmesi	76
Şekil 3.57 Metilen mavi tekstil boyası için fotokatalitik uygulama	77
Şekil 3.58 Metilen mavi boyar maddesinde fotokatalitik etkinin gözlemlenmesi	77
Şekil 3.59 Metilen mavi tekstil boyar maddesinin sentezlenen fotokatalitik nano TiO ₂ ile etkileşerek parçalanmasının UV ile gözlemlenmesi	78

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Nano TiO ₂ sentezinde kullanılan malzemeler	24
Çizelge 2.2 Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler.....	25
Çizelge 3.1 Sol-jel yöntemi ile sentez için HCl asit ve deiyonize suyun metal alkoksit mol oranları.....	31
Çizelge 3.2 Sol-jel yöntemi ile sentez için dört farklı kompozisyon için hesaplanan değerler	31
Çizelge 3.3 Hidrotermal yöntemle sentez için HCl asit ve deiyonize suyun metal alkoksit mol oranları.....	36
Çizelge 3.4 Hidrotermal yöntem ile sentez için dört farklı kompozisyon için hesaplanan değerler	37
Çizelge 3.5 Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki TiO ₂ tozların kristal boyut değerleri	44
Çizelge 3.6 Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki TiO ₂ tozların yüzey alanı (BET) analiz değerleri.....	46
Çizelge 3.7 Kaplama prosesinde kullanılan malzemeler ve cihazlar.....	62
Çizelge 3.8 Kaplama prosesinde kullanılan kimyasallar ve miktarları.....	64

ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmanın hazırlanmasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tez danışmanım sayın Prof. Dr. Cemalettin YAMAN'a, YUUP Projesi kapsamında deneysel çalışmalarında laboratuvar olanaklarını ve fikir desteklerini veren Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ'a, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya ve en verimli zamanında aramızdan ayrılan İnönü Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Hikmet SAYILKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim, tüm maddi ve manevi desteklerini benim için seferber eden o çok sevgili ve çok değerli biricik anneme ve babama da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili Anneme ve Babama...

ÖZET

Nano boyutlu TiO_2 , çevresel arıtmada ve atık sularındaki zararlı kimyasalların parçalanmasında kullanılan ve en çok bilinen fotokatalistlerden birisidir. TiO_2 'in anataz, brukit ve rutil olmak üzere üç kristal fazı bulunmaktadır ve bunların içinden anataz form, pigment, gaz sensörü, katalizör ve çevresel arıtmada fotokatalizör olarak kullanımı ön plana çıkmaktadır.

Titanyum dioksit (TiO_2), çevresel arıtma ve enerji üretimi alanlarında köklü değişikliklerle gelişen teknolojilerde üzerinde en çok araştırma yapılan yarıiletken oksitlerden birisidir. Havadaki ve sudaki organik kirliliklerin uzaklaştırılmasında fotokatalizör olarak kullanılabildiği gibi yine suyun iyonlarına ayrıştırılarak hidrojen elde edilmesine kadar fotokatalizör olarak oldukça geniş uygulamaları bulunmaktadır. Bu özelliklere sahip diğer maddelere göre fiyatının daha düşük olması, düşük zehirlilik, yüksek ısıya ve kimyasallara dayanma özelliklerinden dolayı kullanımı yaygındır. Ancak fotokatalist olarak görünür ışığa duyarlılığının düşük olması TiO_2 in sınırlayıcı özelliklerinden biridir. Birçok çalışmada TiO_2 in görünür ışıktaki aktivitesini artırmak, elektronik ve yüzey yapısını iyileştirmek için soy metal katma, metal iyon yükleme, katyonik ve anyonik doplama gibi işlemler yapılmaktadır. Çalışmaların birçoğunda görünür ışık altında fotokatalitik etkisi artırılmıştır. Bu araştırmalarda temel olarak fotokatalitik, elektrokatalitik ve biyomedikal uygulamalar için nano yapıda titanyum dioksitin hazırlanması, belirli nanometrik bir yapı için yüzey kaplanmasında sol-jel yönteminin uygulanması esas alınan çalışmalar yapılmaktadır.

Kataliz, katıldığı ortamdaki substratın kimyasal dönüşümünü hızlandıran ve bu dönüşüm esnasında kendisi değişmeyen maddedir. Bu dönüşümün ışık aracılığı ile gerçekleşmesi de fotokatalizlenmedir. Çeşitli katalistler olup, bunların değişik kullanım alanları vardır. Bunlardan en önemlisi heterojen kirleticilerin mevcut olduğu bir atık suyun temizlenmesidir. Bu durumda WO_3 , ZnO gibi metal oksitler iyi sonuçlar verir ancak TiO_2 'in diğerlerine göre şu avantajları vardır: 1- Kataliz işlemi çevre şartlarında meydana gelir. 2- Fotokatalizlenme esnasında ara ürün yoktur. 3- Substratların oksitlenmesi sonucu CO_2 oluşur. 4- TiO_2 ucuzdur ve verimi yüksektir. 5- Uygun yüzeylere uygulanabilir. 6- Atık suların toksitesini gidermede endüstri için çok önem taşır. Toz halindeki TiO_2 'in suya katılmasıyla veya bir yüzey üzerine kaplanması ile kirlilik özelliklerinin iyileştirilmesi gerçekleştirilebilir. Fotokatalizlenme ile sadece sudaki kirleticilerin ortadan kaldırılması ispatlanmamış aynı zamanda renk, koku, tat giderme, etkili bir şekilde bakteri ve virüslerin de ortadan kaldırılması başarılmıştır. Ireland ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, içme suyundaki *Escheria colini* (E. Coli) etkili bir şekilde ortadan kaldırdıklarını göstermişlerdir.

Bu çalışmada, fotokatalitik özelliğe sahip olan anataz formdaki TiO_2 , sol-jel yöntemi ile $90\text{ }^\circ\text{C}$ de refluks altında 16 saat ve $500\text{ }^\circ\text{C}$ ısıtma işlemiyle 2 saat sonunda iki adımda; hidrotermal yöntemle $210\text{ }^\circ\text{C}$ de 1.5 saat sonunda tek adımda nano kristal boyut mertebesinde toz halinde sentezlendi. Sentezlenen malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri XRD, SEM, BET, TEM, UV, FT-IR ve AFM ile karakterize edildi. Sentezlenen malzemenin fotokatalitik özellikleri, paslanmaz çelik tel kafeslerin yüzeyi daldırma yöntemi ile kaplanarak sirkülasyonlu bir akvaryum ortamında 1 ppm lik alizarin ve metilen mavi tekstil boyar madde çözeltilerinin UV ışık altında parçalanabilirliği araştırıldı. Belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin analizi sonucunda, alizarin ve metilen mavi tekstil boyar madde çözeltilerinin UV ışık altında parçalandığı ve konsantrasyonunun azaldığı gözlemlendi.

Anahtar kelimeler: Sol-jel, hidrotermal, sentez, nano, TiO_2 , fotokatalitik, kaplama.

ABSTRACT

Nanocrystalline TiO_2 , one of the most popular photocatalyst, have long been investigated in environmental purification, decomposition of dyes in wastewater. Anatase, brookite and rutile are three crystalline forms of titania. Among these crystalline forms, anatase TiO_2 is attracting more attention for its vital use as pigments, gas sensors, catalysts, photocatalysts in response to its application in environmental related problems of pollution control and photovoltaics.

Titanium dioxide (TiO_2) is one of the most researched semiconductor oxides that has revolutionised Technologies in the field of environmental purification and energy generation. It has found extensive applications in heterogeneous photocatalysis for removing organic pollutants from air and water and also in hydrogen production from photocatalytic water-splitting. Its use popular because of its low cost, low toxicity, high chemical and thermal stability. But one of the critical limitations of TiO_2 as photocatalyst is its poor response to visible light. Several attempts have been made to modify the surface and electronic structures of TiO_2 to enhance its activity in the visible light region such as noble metal depositions, metal ion loading, cationic and anionic doping and sensitisation. Most of the results improved photocatalytic performance under visible light irradiation. The overall goal was an in-depth study of an adaptation of the surface sol-gel process as a nanometer-precise method to prepare nanostructured titanium oxides for photocatalytic, electrocatalytic and bio-medical applications.

Catalysis by definition, implicates a catalytic entity that participates and accelerates the chemical transformation of a substrate, itself remaining unaltered at the end of each catalytic cycle. Photocatalysis is basically the acceleration of a photoreaction by the presence of a catalyst. There are many types of catalyst, some act on very few substrates while some act on many substrates. The best way to cleanse a wastewater would be to use a photocatalysis process that can be effective on a multitude of contaminants or in other words a heterogeneous environment of contaminants. Metal oxides work well in this case. It is true that many oxides work well, WO_3 , and ZnO but in scientific studies it has been proven that TiO_2 , a wide band gap semiconductor, has an advantage over the others. The reasons that TiO_2 does so well and is desired as an agent in remediation of wastewater is based on several factors; 1- The process occurs under ambient conditions. 2- The formation of photocyclized intermediate products, unlike direct photolysis techniques, is avoided. 3- Oxidation of the substrates to CO_2 is complete. 4- The photocatalyst is inexpensive and has a high turnover. 5- TiO_2 can be supported on suitable reactor substrates. 6- The process offers great potential as an industrial technology to detoxify wastewaters. Treatment of water can be accomplished by adding a powdered form of TiO_2 to the water, or it can be immobilized on a substrate. If TiO_2 is in solution then some sort of recovery system is necessary in order to reuse the catalyst. Photocatalysis has not only been proven to remove pollutants from water, but also nuisance color, taste and odor compounds. Tests have also proven TiO_2 to effectively remove bacteria, and viruses from water supplies. A study by Ireland et. al. showed that TiO_2 oxidation effectively removed *Escheria coli* (*E. coli*) from drinking water.

In this study, photocatalytic nano anatase TiO_2 particles were synthesized in powder form by sol-gel method at $90\text{ }^\circ\text{C}$ under reflux for 16 hours and then heat treated at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 hours in two steps. Besides photocatalytic nano anatase TiO_2 particles were synthesized in powder form by hydrothermal method at $210\text{ }^\circ\text{C}$ for 1.5 hours in one step. Chemical and physical properties of the synthesized powder were characterized by XRD, SEM, EDS, BET, TEM, FT-IR, AFM and UV devices. Photocatalytic properties of the synthesized powder were examined in a circulating aquarium filled with 1 ppm alizarin and methylene blue textile paint solutions under UV irradiation. Periodical UV spectrophotometric analyzes showed that alizarin and methylene blue textile paint solutions have been degraded and their concentrations have decreased under UV irradiation by time.

Keywords: Sol-gel, hydrothermal, synthesis, nano, TiO_2 , photocatalytic, coating.

1. GİRİŞ

1.1 Nano Malzemeler

Nano taneli ve Nano yapılı malzeme tane boyutu 10^{-9} m. veya 1-100 nm. olan, yüzey alanı oldukça geniş $250 \text{ m}^2/\text{gr.}$ a kadar değişebilen maddelerdir. Yapısal veya yapısal olmayan uygulamalarda daha güçlü malzemeler elde edilebilir. Kimyasal olarak aktif özellik gösterebilen bir yapıya sahiptirler.

Nano malzemelerin faydalarını şu şekilde sıralayabiliriz:

Oldukça ince taneli yapısı nedeni ile kimyasal-mekanik ve fiziksel özellikleri değiştirilebilir.

Şeffaf kaplamalar elde edilmesinde bu tür malzemeler kullanılabilir. Homojen yapı, daha iyi şekil verilebilme, yüksek mukavemet, tokluk ve süneklik bu malzemelerin üstün yönleridir.

Termal iletkenlik düşürülebilir, enerji maliyetleri azaltılabilir.

Nano malzemelerin güncel kullanım alanlarını biyomedikal cihazlar, ilaç endüstrisi, düz panel görüntüler, tıbbi görüntüleme, yüksek enerjili piller, sensörler boya ve pigmentler, çeşitli otomobil parçaları, cam malzemeler, seramik malzemeler, güçlü mıknatıslar, akıllı yapılar, katalist malzemeler, dielektrik malzemeler, yakıt hücreleri, optik cihazlar, kesici takımlar, kozmetik endüstrisi, çeşitli uçak bileşenleri olarak ifade edebiliriz.

Nanoteknoloji terimi 1974 te Tokyo Bilim Üniversitesi Profesörü Norio Taniguchi tarafından yayınlanan makalede “Nano-teknoloji temelde bir molekül ve atom yardımıyla maddelerin biçimini bozma, birleştirme, ayırma işlemlerini içerir” ifadesiyle tanımlanmıştır (Taniguchi,1974).

Nanoteknoloji, atomların tek tek kullanılarak, yalnızca çalışabilen değil, iş gören, makro, dünyada olmayan niteliklere sahip aygıtların üretilmesi ve kullanılmasını amaçlayan bir alandır. Türkçe’ye “moleküler üretim” diye çevrilebilecek nanoteknoloji kavramı, son yıllarda adından çokça söz ettirmektedir. Bir nanometre, milimetrenin milyonda biridir (10^{-6} mm). Bir başka ifadeyle, insan saçının çapının binde biri nanometreye denk gelmektedir. Nano değeri, maddenin atomdan önceki son basamağını göstermektedir. Nanometre terimi, antik Yunanca’da “cüce” anlamına gelen “nano” kökünden gelmektedir. Nanoteknolojinin bir başka tanımıysa, üretilmek istenen maddenin, atomlarından başlayarak yapılmasıdır. Kavramı ilk defa dile getiren Amerika Birleşik Devletleri’nden Eric Drexler’dir. Nanoteknoloji üzerine

yoğunlaşan Foresight Enstitüsü'nün kurucusu Drexler, MIT (Massachusetts Institute of Technology) laboratuvarındaki eğitimi sırasında, biyolojik sistemlerden esinlenerek, moleküler makineler yapılabileceğini öneren ve nano-teknoloji kavramını ortaya atan kişi olmuştur (Drexler, 1986). Şekil 1.1-1.4 arası nano boyut hakkında kıyaslamalar yapılmaktadır.

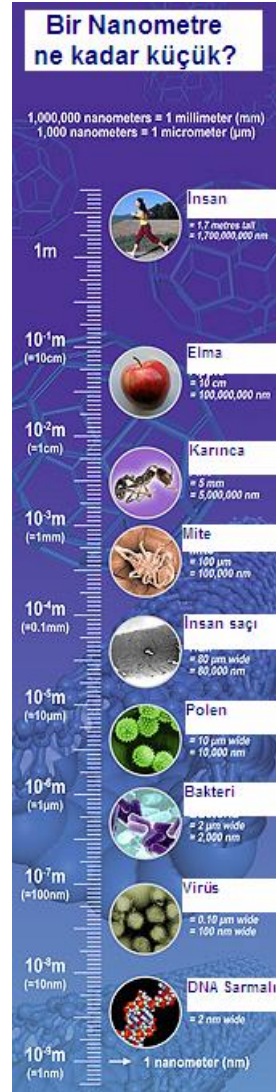
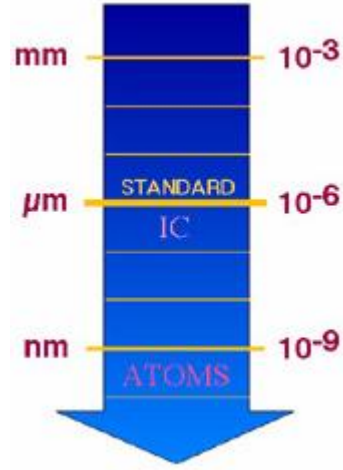
Nanoteknoloji'nin birçok tanımı vardır. Bu tanımlardan "Atomsal düzeyde mühendislik" ifadesi en güzelidir. Nanoteknolojide önemli olan bir etki materyalin 100 nanometre civarında olmasıdır. Nanoteknoloji biraz da ilginç bir tartışma konusudur, bilim dalları sahiplenmeye çalışır örneğin malzeme bilimciler nanoteknolojinin en çok kendileri ile ilgili olduğunu iddia ederler. Kimyacılar ve fizikçiler de bu tartışmaya katılırlar.

Temel bilimlerin çoğunun katkısının olduğu yeni bir bilim dalı olarak bahsedilebilir. Artık canlıların sırrını çözmek için molekülleri ve bağ yapılarını bilmek, fizik kanunlarını uygulamak için kimyayı öğrenmek ve elektronik çipler imal etmek için hem kimya hem fizik bilmek, atomları anlamak için kuantum fiziğini idrak edebilmek gerekmektedir.

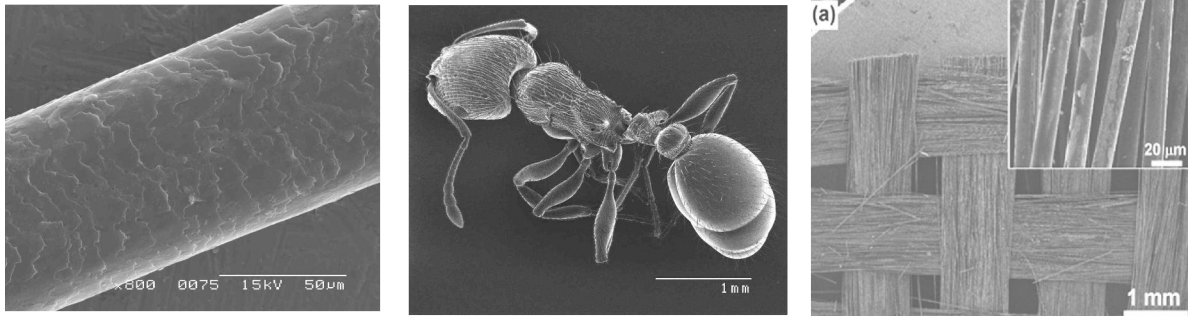
Nanoteknoloji, sanki etrafında bilimlerin el ele tutuştuğu ve bu yardımlaşma ile büyüyen bir bilimdir. Nanoteknolojinin amacı nanometre ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesidir. Nano ölçekteki olayların manipulasyonu ile bilim ve teknolojide yeni ufuklar açılmaya başlamıştır.

Nano malzemeler a) Sol-Jel, b)Plasma, c) Hidrotermal, d)Mekanik alaşımlama, e)Mekano kimyasal yöntemlerle sentezlenebilmektedirler.

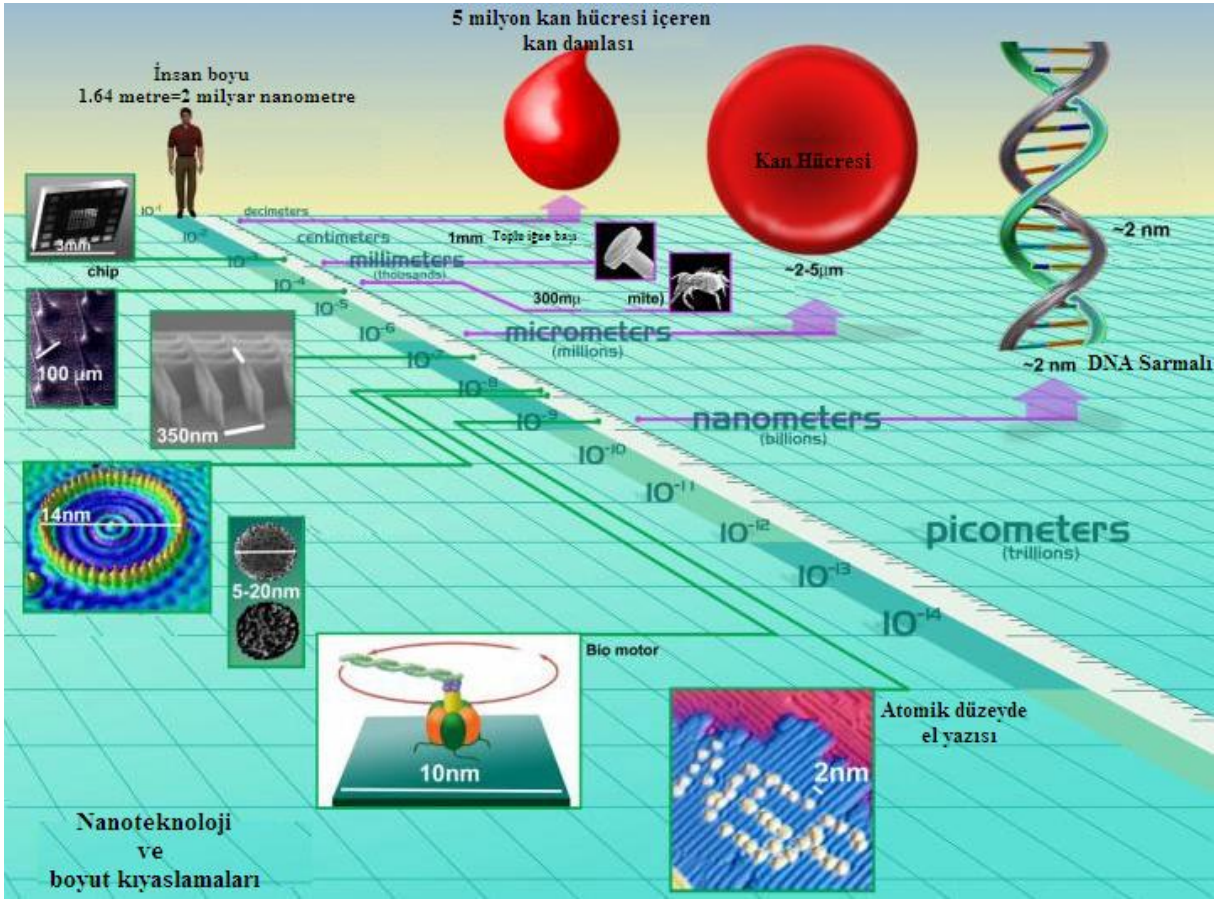
$$1\text{m} = 10^3\text{ mm} = 10^6\ \mu\text{m} = 10^9\text{ nm (1 milyar nm.)}$$



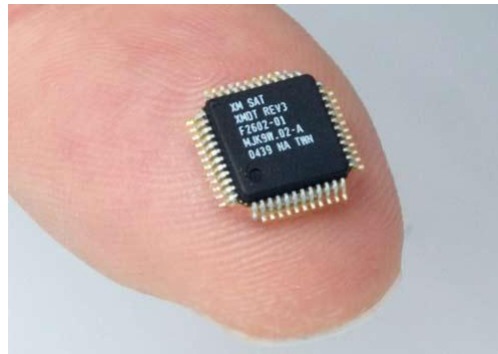
Şekil 1.1 Nanometrenin güncel nesnelere ve genel uzunluk birimleri ile kıyası



Şekil 1.2. İnsan saç telinin, karıncanın ve nano fiberlerin SEM görüntüsü.



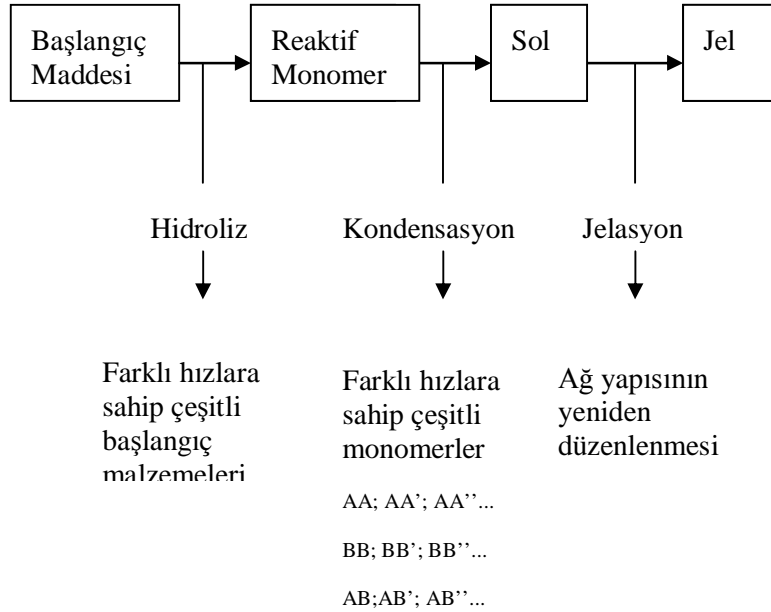
Şekil 1.3 Nano boyut ve kıyaslamalar (www.tzhealth.com)



Şekil 1.4 Intel tarafından 65 nm. proses teknolojisi ile üretilen ve içinde yarım milyar transistörün olduğu yonga (chip) (www.intel.com)

1.2 Sol-Jel Yöntemi ile Nano Malzeme Sentezi

Sol-jel prosesi, düşük sıcaklıklarda ve çözelti ortamında kimyasal tepkime yoluyla anorganik yapıların sentezlenmesidir. Bu tepkimenin en önemli özelliği sıvı halden (çözelti veya kolloid çözelti) katı hale (iki veya çok fazlı jel) geçiş imkanı vermesidir (Şekil 1.5). Sol-jel prosesinde, reaktif anorganik monomer veya oligomer oluşturacak herhangi bir başlangıç maddesi kullanılabilir. Sol-jel alanındaki çoğu çalışmada başlangıç maddeleri olarak $M(OR)_n$ formundaki alkoksitler (M: metal, n: değerlik, R: alkil, C_xH_{2x-1}) kullanılmaktadır. Alkoksitler uygun anorganik monomer kaynaklarıdır ve birçok organik çözücüde çözünürler (Schmidt, 1988).



A...A"...: Farklı hidroliz hızlarına sahip A monomeri

(Örn. A= SiOH(OR)₃...A''=Si(OH)₂(OR))

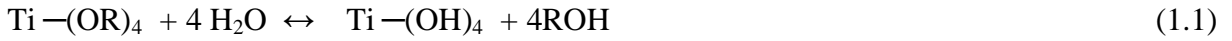
B : B monomeri

Şekil 1.5 Hidroliz, kondensasyon ve hız arasındaki bağıntılar (Schmidt, 1988).

Sol-jel tepkime mekanizmalarının çoğunun anlaşılabilmesinde geçiş metal atomlarına kıyasla daha düşük reaktiviteye sahip olan ve kontrollü çalışma imkanı verebilen silisyumlu sistemler esas alınmıştır. Genelde, bir mineral asit (örn. HCl) veya baz (örn. NH₃) katalizin varlığında dört fonksiyonlu silisyum alkoksit monomerlerinin sentezinden silika jeller edilir.

1.3 Titanyum Alkoksitlerin Hidrolizi ve Kondensasyonu

İlk adımda oluşan tepkime titanyum alkoksitin hidrolizidir (Somiya, 2000). Asidik veya bazik ortamlarda suyun oksijeninin Titanyuma nükleofilik etkisiyle hidroliz oluşur ve alkoksi grupları (OR) ile hidroksil grupları (OH) yer değiştirir (1.1). Bu tepkimenin ters tepkimesi ise esterifikasyon tepkimesidir. Alkoksititanlar ile su birbiriyle karışmadığından dolayı tepkime için homojenleştirici olarak genelde alkol kullanılır.



Hidroliz ve kondensasyon tepkimelerinin göreceli hızları son yapıyı belirler. Toplam tepkimede dört mol su harcanır ve tepkimenin tamamlanmasıyla iki mol su tekrar kazanılır. Bir mol metal alkoksitin tamamlanan kondensasyonundan net olarak dört mol alkol oluşur. Böylelikle, metal alkoksitlerin hidroliz ve kondensasyonu ile ilişkili olarak kütle miktarında yüksek bir düşüş olur.

Hidroliz tepkimesi yanında reesterifikasyon, transesterifikasyon, hidroliz gibi yan tepkimeler de oluşur. Transesterifikasyon, başlangıç maddelerindeki alkoksi gruplarından farklı bir alkoksi içeren alkol içinde hidrolizin olduğu durumlarda oluşan önemli bir diğer yan tepkimedir (1.4). Transesterifikasyon tepkimesinin hızı sekonder ve tersiyer alkoller gibi dallanmış alkollerin olduğu solvent sistemler kullanılarak azaltılabilir (Brinker ve Sherer, 1990).

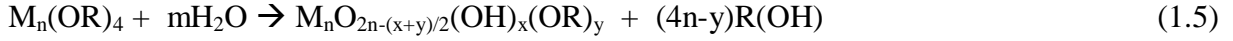


Normal şartlarda, tipik bir sol-jel tepkimesinde kinetik nedenlerden dolayı uç bağı olmayan sonsuz bir polimer oluşur ve tüm metal alkoksitlerin dönüşümü % 90 dan daha öteye geçemez. Sonuç olarak, sol-jel prosesi tamamlandıktan sonra jeldeki Titanyum atomlarının üzerinde tepkimeye girmemiş bölgeler izlenebilir.



1.4 Hidrolizi ve Kondensasyonu Kontrol Eden Faktörler

Hidrolik polikondensasyon tepkimeleri kuvarsın ağ yapısına benzeyen bir oksit ağ yapısı oluştururlar. Bu tepkimeler, kimyasal kompozisyondaki çeşitlilik, moleküler boyut ve uç grupların doğası ile derişimi göz önüne alınarak aşağıdaki şekilde yazılabilir:



n = oksit ağında polimerize olmuş metal iyonlarının sayısı

x ve y = ağı çevreleyen OH ve OR gruplarının sayısı

Hidroliz şartlarına göre OH ve OR'nin göreceli derişimleri (su/alkoksit oranı), birbirleriyle etkileşim halinde olan moleküller arasındaki ayrışma, tepkime ortamı, kataliz türü, tepkime uzunluğu ve sıcaklık gibi parametreler metal alkoksitlerin hidrolik polikondensasyonunu etkiler. Bu parametrelerin herbiri ağ yapısını etkiler ve doğrusal, siklik veya farklı uç bağ ve uzunluğa sahip çok dallanmış yapılar oluşur.

1.4.1 Su/Alkoksit Oranı

Poliorganotitoksan oluşumu, morfolojisi ve boyut dağılımının belirlenmesindeki en önemli parametrelerden biri sisteme giren suyun konsantrasyonudur. Su, diğer parametrelere (sıcaklık, katalist v.b.) kıyasla moleküler yapıyı oluşturan ve kimyasal tepkimelere doğrudan dahil olan bir bileşendir.

1.4.2 Çözelti Konsantrasyonu veya Moleküler Ayrışma

Herhangi bir parametreyi değiştirmeden sadece sistemin seyreltilmesiyle moleküller arası ayrışma oranı değiştirilebilir. Seyreltilen sistemde bulunan çeşitli moleküllerin hareketliliği daha çok önem taşır. Ayrıca, çözücü olarak molekül ağırlığı düşük veya az dallanmış alkolün bulunduğu sistemlerde oluşan hidrolik tepkimesinden daha büyük bir kondensasyon oluşur.

1.4.3 Katalizin Türü ve Konsantrasyonu

Hem hidrolik hem de kondensasyon tepkimeleri katalizin varlığı ile hızlanır. En çok kullanılan katalizler, mineral asitler (HCl veya HNO₃) ve amonyaktır (NH₃). Bununla birlikte, mineral asitlerin eşdeğer konsantrasyondaki bazlara göre daha etkin olduğu birçok araştırmacı tarafından raporlanmıştır. Yüksek tepkime sıcaklıkları ve tepkime uzunluğu moleküler boyut dağılımını artırır (Yoldaş, 1984, 1986, 1993, 1994).

1.5 Sol-Jel Prosesinin Uygulama Alanları

Sol-jel prosesiyle malzeme alanında cam, seramik ve nanotoz üretimi yapılabilmektedir. Sol-jel prosesiyle çok bileşenli camların hazırlanması 1950 yıllarına kadar uzar. Çok bileşenli oksit cam kompozisyonlarının hazırlanmasındaki temel amaç, tüm bileşenlerin çözünmüş öncü bileşenlerden oluştuğu bir çözelti halinde olması ve çözelti içerisindeki karışımın moleküler seviyede olmasından dolayı homojen ürünlerin elde edilebilmesidir (Klein, 1988).

Sol-jel yöntemi ile düşük sıcaklıklarda cam eldesi; çeşitli element katkıları ile yeni seramik malzeme eldesi mümkündür.

Sol-jel ile sentezlenen ürünler yüksek saflıktadır (optik). Karıştırma moleküler olduğu için homojendir. Isıl işlem sıcaklığı 1000 °C nin altında olur, ekonomiklik sağlar. Jelleşmede kurutmada por boyutları ve dağılımı kontrol edilebilir. Malzemelerin üzerine kaplama yapılarak malzemenin çizilme, sürtünme, aşınma gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirilir. Daldırma metodu ile kompozit malzeme üretilir. Yeni malzeme elde edilir (plastik-seramik).

Sol-jel yönteminin dezavantajlarından birisi sentez hammadde fiyatlarının yüksek olmasıdır. Proses süresi uzundur; kullanılan organik hammaddeler sağlığa zararlıdır; sinterleşmede büzülme ile hatalar oluşması bu yöntemin dezavantajlarıdır.

Sol-jel prosesinin en geniş uygulama alanı kaplamalardır. Sol-jel prosesi ile tek veya çok bileşenli oksit kaplamalar elde edilebilir. Sol-jel prosesiyle elde edilen çeşitli kaplamalar arasında antirefleksif (düşük yansıtmalı), reflektif (yansıtmalı), fotokromik (ışıkla etkisi ile renk değiştiren), elektrokromik (elektrik etkisiyle renk değiştiren), antistatik, fotokatalitik, hidrofobik ve oleofobik kaplamalar sayılabilir.

Fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme gibi geleneksel kaplama tekniklerine göre sol-jel prosesinin başlıca avantajları, yüksek homojeniteye veya istenilen inhomojeniteye sahip kaplamaların elde edilebilmesi, büyük veya eğimli malzemelerin basit kaplama cihazları ile kaplanabilmesi ve düşük ısı işlem sıcaklıklarının yeterli olmasıdır (Uhlmann vd., 1997).

1.6 Hidrotermal Yöntem ile Nano Malzeme Sentezi

Hidrotermal terimi yüksek sıcaklık ve su basıncını konu alan bir bilim dalıdır (Yoshimura, 2001). Hidrotermal yöntemle madde sentezi için “otoklav” veya “bomb” denilen yüksek sıcaklık ve yüksek basınç cihazları kullanılmaktadır (Byrappa, 2001). Sıcaklık ve basınç değerlerindeki en yüksek veriler ise 1000 °C ve 500 MPa. dır. Şekil 1.6 ve Şekil 1.7 de görülen Morey bomb ve Tuttle-Roy test tube bomb (Tem-Press) cihazları deneysel çalışmalarda kullanılmaktadır (Morey, 1953). Şekil 1.8 de hidrotermal reaktörün iç kısmı ve reaktörü oluşturan parçalar görülmektedir (Somiya, 2005).

Hidrotermal yöntemin sol-jel yönteminden farkı jelleşmeye geçmeden ara ürün yüksek basınç ve sıcaklık ortamına sokulur. Avantajları; nihai ürün genelde nano boyut mertebesindedir ve homojendir. Proses süresi kısadır.

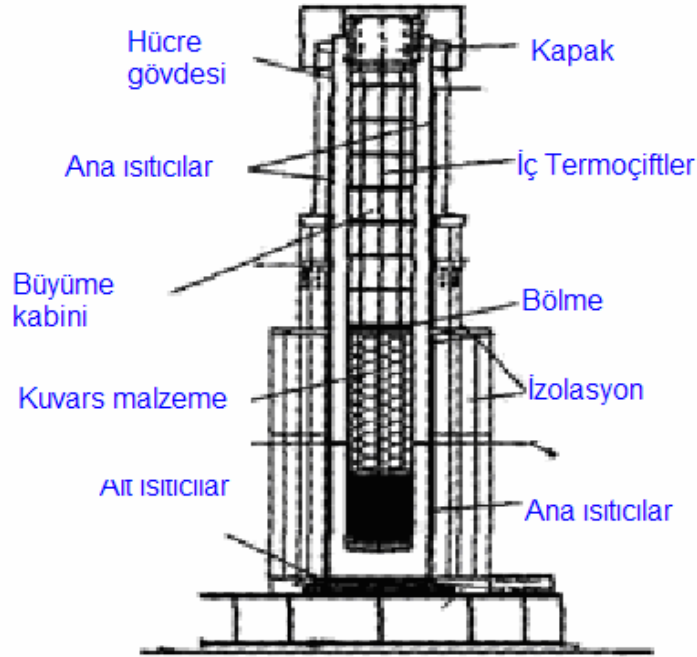
Dezavantajları; sentezleme ortamının hacmi küçüktür; yüksek basınç tehlike oluşturabilir. Si ve P dışında diğer metal alkoksitlerin hidroliz reaksiyonu hızlıdır. Reaksiyon hızlanması için katalizör kullanılabilir ama bu durumda homojen yapı da bozulabilir. Sentez hammadde fiyatları yüksektir. Kullanılan organik hammaddeler sağlığa zararlı olabilmektedir. Sinterleşmede büzülme ile hatalar oluşabilir.



Şekil 1.6 Hidrotermal ünite



Şekil 1.7 Hidrotermal reaktör



Şekil 1.8 Hidrotermal reaktörün iç kısmı ve reaktörü oluşturan parçalar (Somiya, 2005)

Hidrotermal deneyler için başlangıç maddeleri için gerekli şartlar vardır. Bu maddeler:

- bileşimi kesinlikle bilinmelidir
- oldukça homojen olmalıdır
- oldukça iyi kalitede olmalıdır (Dawson, 1988)

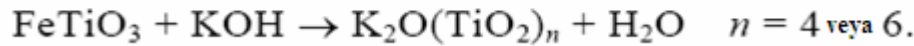
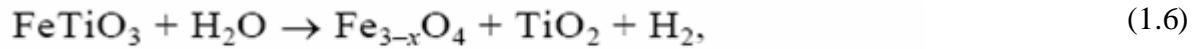
Hidrotermal yöntemiyle sentezlenen tozların diğer yöntemlerle sentezlenen tozlardan farkı:

- tozlar direkt olarak solüsyon içinde oluşmaktadır
- tozlar anhidrid, kristalize veya amorf yapıdadır. Bu yapıların oluşumu hidrotermal yöntemde kullanılan sıcaklığa göre değişmektedir.
- Hidrotermal sıcaklıklar ayarlanarak tanecik büyüklüğü ayarlanabilir
- Başlangıç maddeleri ayarlanarak tanecik şekli kontrol edilebilir.
- Tozlar sinterlemede reaktif özellik gösterirler
- Çoğu durumda tozların kalsinasyon ve şekil verme işlemine gerek duyulmaz (Dawson, 1988).

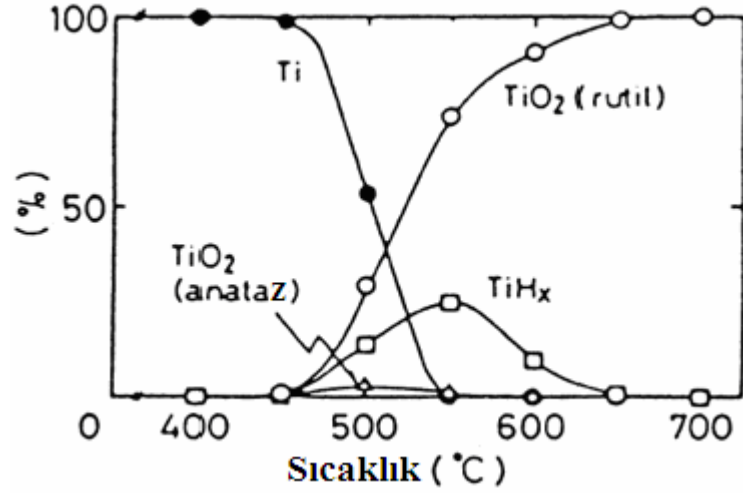
1.6.1 Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen TiO₂ Örnekleri

İlmenit, FeTiO₃ bileşimine sahip çok kararlı bir yapıdır. TiO₂'nin ise maden cevherlerinden sentezi çok güç olmaktadır. Shigeyuki ve grup arkadaşları, İlmenit formundan hidrotermal yöntemle TiO₂ sentezi gerçekleştirilmiştir (Shigeyuki, 2005).

10m KOH veya 10M NaOH ilmenitle 5:3 oranında 500 °C ve 300 kg/cm² hidrotermal koşullarında tepkimeye girmektedir. İlmenit formu 63 saat sonra tamamen ayrışmakta ve TiO₂ oluşmaktadır (1.6).



Ayrıca bir diğer yöntemde Şekil 1.9 da görüldüğü gibi, 1987 yılında Yoshimura Ti metal tozunu 1:2 oranında su ile altın kapsül içinde karıştırıp 100 MPa ve 700 °C nin üzerinde hidrotermal şartlarda 3 saat tepkimeye sokmuştur (Yoshimura, 1987).



Şekil 1.9 100 MPa ve 3 saatlik hidrotermal oksidasyon sonucu sentezlenen TiO₂ (Somiya, 2000)

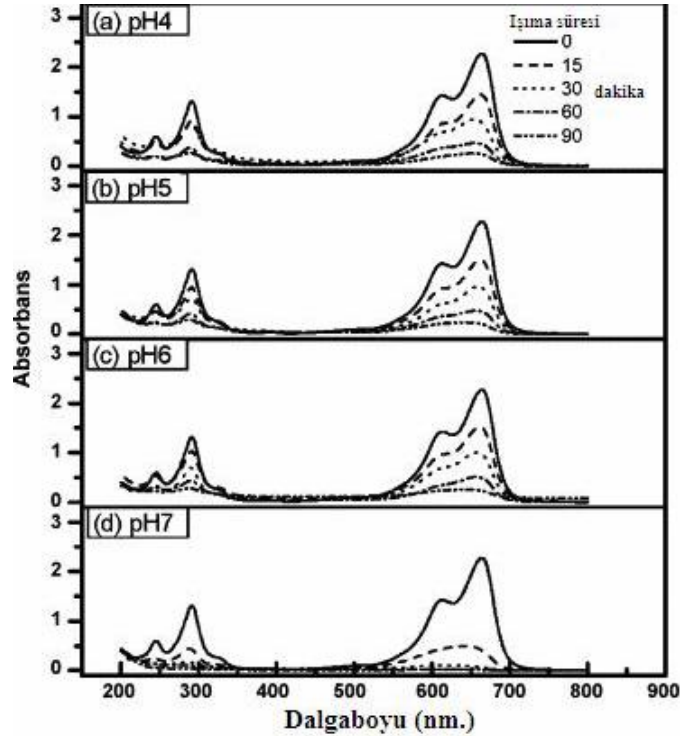
Ayrıca hidrotermal mikrodalga yöntemiyle de TiO₂ sentezlenmiştir. Komarneni ve grup arkadaşları 0.5M TiCl₄ ün 1M HCl ile reaksiyonu sonucu TiO₂ sentezlemiştir (Komarneni, 2005). Sistem 2.45 GHz frekansta ve teflon kaplar kullanılarak yapılmaktadır. Teflon kullanılmasının sebebi ise 200 psi gibi yüksek basınca duyarlı olmasıdır. Ayrıca hidrotermal yöntemi, diğer sentez yöntemlerine göre çevresel açıdan çok daha fazla avantajlara sahiptir.

Bununla beraber hidrotermal yöntem düzenli erimeye sahip olmayan metaller için kullanılır. Örneğin 52/48 Zr-Ti elde etmek için bu yöntem kullanılmaktadır.

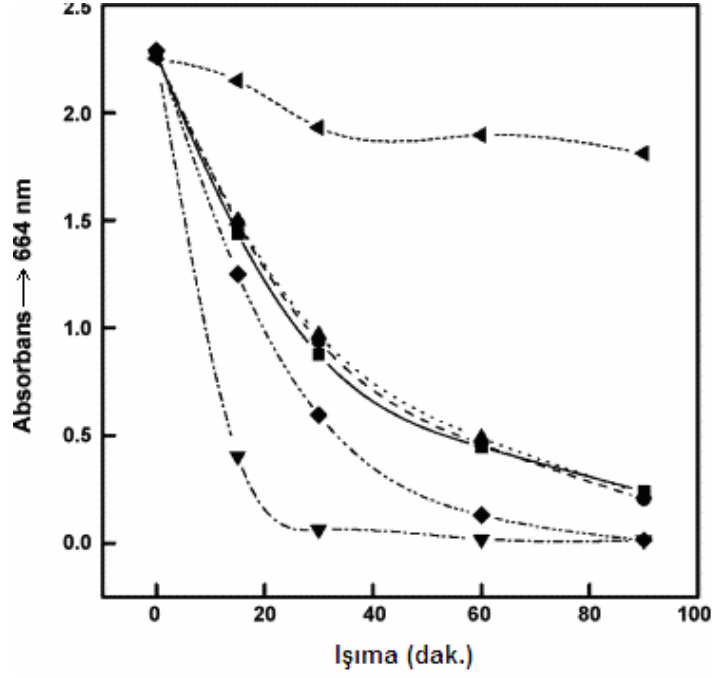
Nano partiküller, termal hidroliz, sol-jel, hidrotermal prosesi ve mikroemülsiyon prosesi kullanılarak sentezlenebilmektedir. Termal hidroliz ile sentezlenen titanyum tozlarında agregasyon gibi birçok problemle karşılaşmaktadır. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen titanyum tozlarında ise uzun aging süresi en büyük dezavantajlardan biridir. Ayrıca bu yöntem ekonomik değildir. Bununla beraber bu iki yöntemde tane büyümesi de gözlenmektedir. Agregasyonu önlemek için, hidrotermal mikroemülsiyon yöntemine başvurulmaktadır.

1.7 Hidrotermal Mikroemülsiyon Yöntemi ile Nano TiO₂ Sentezi

Chung-Hsin Lu ve Ming-Chang Wen Hidrotermal Mikrotermal Prosesini kullanarak nano boyutta TiO₂ sentezlemişler ve pH'ın toz TiO₂ üzerindeki etkisini araştırmışlardır (Lu, C. ve Wen, M., 2007). Düşük pH daki mikroemülsiyon çözeltilerinin küresel tanecikli yapıya, nötral pH'daki çözeltideki taneciklerin ise çubuk şeklinde yapıya sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 1.10). Çekirdek ve kristal büyümenin mekanizması çözeltideki asitlikten etkilenmektedir. Çubuk şeklindeki partiküller, küresel partiküllere göre daha fazla yüzey alan kaplamaktadır. Ayrıca pH 7 de sentezlenmiş olan TiO₂ tanecik boyutunun XRD cihazıyla 17 nm olduğu gözlenmiştir. pH 4-6 arasındaki ortalama tanecik boyutu ise 10, 15 ve 20 nm'dir. Küresel ve çubuk şeklindeki partiküllerin metilen mavisi kullanılarak UV ışık altında fotokatalitik etkisi incelenmiştir (Şekil 1.11). Sonuç olarak ise pH 7 de sentezlenmiş olan küresel taneciklerin yüzey alanları fazla olduğu için metilen mavisine katalitik etkisinin daha fazla olduğu görülmüştür.



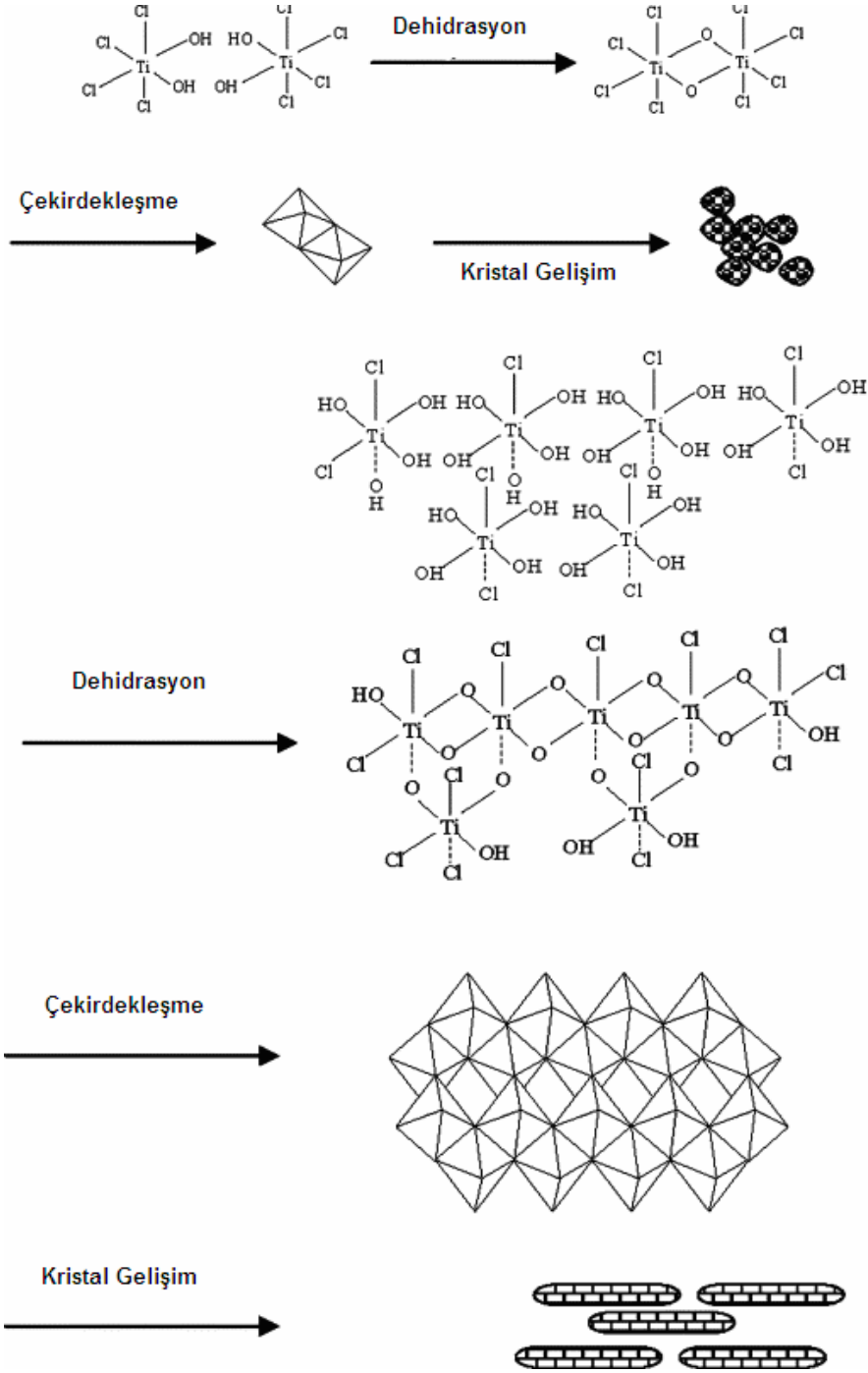
Şekil 1.10 Farklı pH larda hidrotermal mikroemülsiyon yöntemi ile sentezlenmiş TiO₂ tozlarının metilen mavisine katalitik etkisinin UV-vis spektrumunda görünümü (Lu, C. ve Wen, M., 2007)



Şekil 1.11 Değişik pH larda metilen mavisinin 664 nm dalga boyunda UV-vis spektrumundaki absorbans görüntüsü (Lu, C. ve Wen, M., 2007)

Şekil 1.12 de ise çubuk ve küresel yapıdaki TiO_2 tozlarının oluşma mekanizması verilmektedir. Kristal Anataz'ın oktahedral TiO_6 yapısı taneciklerin morfolojisini belirlemektedir. pH'ın değiştirilmesi ile OH iyonlarının konsantrasyonu değişmekte bunun sonucunda da Ti^{+4} kompleksine etki eden OH iyonu sayısı değişmektedir. Ti^{+4} kompleksinin diğer konumları ise Cl- iyonları tarafından doldurulmaktadır. Hidroliz prosesinin başlama aşamasında Ti^{+4} kompleks iyonu $[\text{Ti}(\text{OH})_n(\text{Cl})_m]^{-2}$ yapısını almaktadır. Eğer asitlik fazla olursa OH iyonlarının sayısı az olmaktadır. Asitlik fazla olduğunda OH iyonu sayısı 2-3 olmaktadır. İki OH iyonu değişimi Ti^{+4} kompleksi ile birleşir ve aralarında Ti-O-Ti bağı oluşturmakta ve sonrasında su molekülü uzaklaştırıldığında (dehidrasyon) küresel Titanyum tozları oluşmaktadır.

Reaksiyonun pH'ı arttırıldığında $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{Cl})_3]^{-2}$ yapısındaki OH iyonlarının sayısı da artacak ve OH iyonlarının etkileşmesi sonucu tanecikler büyümektedir. Ti^{+4} kompleksine bağlanan OH iyonu sayısı ise 4-5 arasında değişmektedir. OH iyonları arttıkça Ti-O-Ti bağlanması artacaktır. Cl iyonlarının bulunduğu bölgeden ise zincir uzaması gerçekleşmemektedir. Bundan dolayı partikülün büyümesi tek yönlü olmakta ve çubuk şeklinde morfolojik yapıya sahip olmaktadır.



Şekil 1.12 Hidrotermal mikroemülsiyon yöntemiyle sentezlenmiş TiO_2 tozlarının oluşma mekanizması (Lu, C. ve Wen, M., 2007)

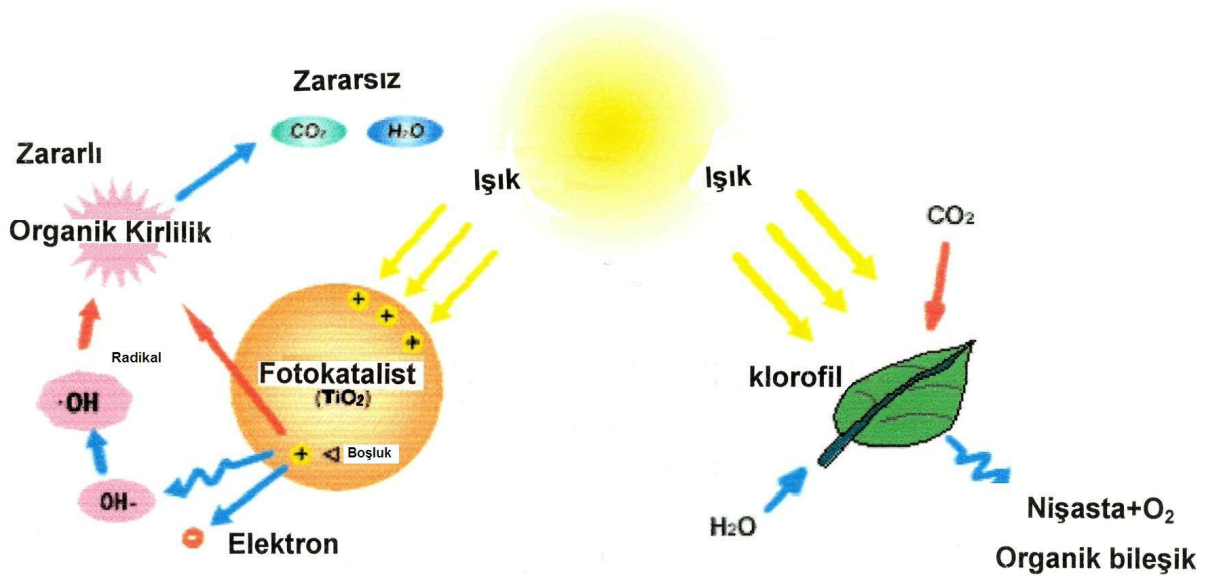
1.8 Nano TiO₂ ve Fotokatalitik Etkisi

TiO₂, tetragonal yapıda rutil, tetragonal yapıda anataz ve ortorombik yapıda brookit fazı olmak üzere birbirinden farklı 3 kristal sisteme sahip yarı-iletken bir malzemedir (Fujishima, 2000; Kominami, 2000). Bu yapılardan anataz ve rutil fotokatalitik özellik göstermektedir (Kavan, 1996).

Fotokatalizör, herhangi bir katının, ışık etkisi ile aktif hale geçerek reaksiyon sağlaması ve tüm reaksiyon süresince tükenmemesidir.

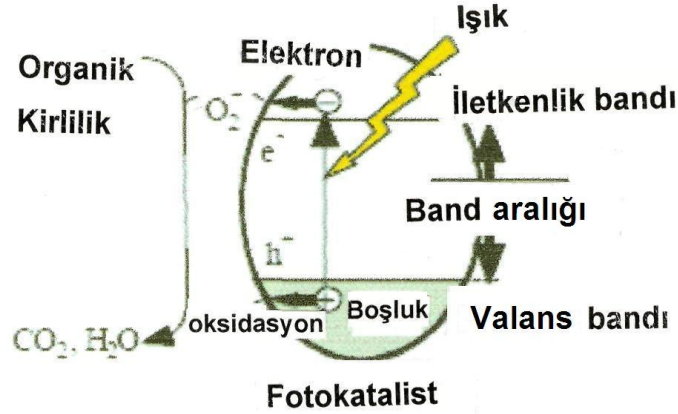
İdeal bir fotokatalizörün sahip olması gereken özellikler: Kararlı olmalı, görünür ışık veya UV ışığıyla aktivite gösterebilmeli, yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olmalı, düşük tane boyutu, yüksek yüzey alanına sahip olmalı ve toksik olmamalıdır.

TiO₂, bitkilerdeki klorofilin fotosentez özellik göstermesi gibi, fotokatalitik özellik gösterir (Saadoun, 2000; Zhang, 1998). Şekil 1.13 te görüldüğü gibi bitkilerdeki klorofil, güneş ışığı ile etkileşerek su ile karbon dioksiti oksijene ve glukoza dönüştürürken, TiO₂ de, güneş ışığından absorpladığı UV ışınması veya evlerde kullanılan floresan lambasındaki ışıkla etkileşerek herhangi bir organik maddeyi karbon dioksit ve suya dönüştürür (Kim, 2005).



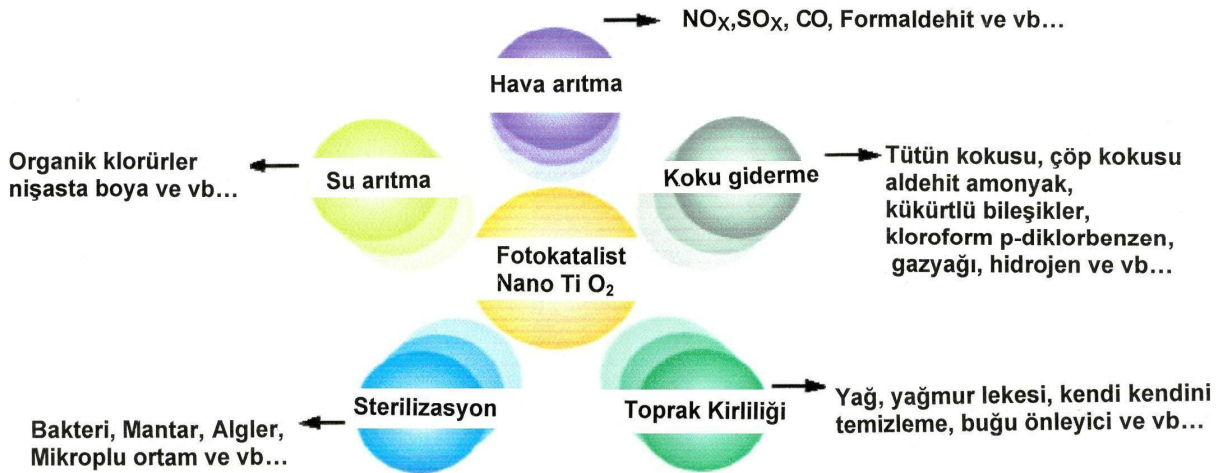
Şekil 1.13 TiO₂ in fotokatalitik etkisi ve bitkideki klorofilin fotosentez etkisi (www.tipe.org)

Işıklı bir ortamda, TiO_2 in değerlik bandındaki elektron uyarılır. Bu aşırı enerji yüklü elektron, TiO_2 in iletkenlik bandına geçerek negatif elektron (e^-) ve pozitif boşluk (h^+) çiftini oluşturur (Şekil 1.14). Bu aşama, bir yarı iletken özelliğidir ve burada foto uyarılma söz konusudur. Valans (Değerlik) bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı bant aralığı olarak bilinir ve bir foto uyarılma için gerekli olan ışığın dalga boyu 388 nm.dir.



Şekil 1.14 Fotokatalizlenme mekanizması (www.tipe.org)

TiO_2 in pozitif boşluğu (h^+), su molekülü ile etkileşerek suyu hidrojen gazına ve hidroksil radikaline parçalar. Negatif elektron da (e^-) oksijen molekülü ile etkileşerek süper oksit anyonu oluşturur. Bu çevrim, ortamda ışığın var olması halinde devam eder (Tennakone, 1996; Howe, 1998; Serpone, 2000; Parmon, 1997; Pichat, 2001; Bahnemann, 2000; Malato, 2002).



Şekil 1.15 Fotokatalitik nano TiO_2 in uygulama alanları (www.tipe.org)

TiO₂ in yarı iletken olması, fotokatalitik özellik gösterebilmesi nedeni ile sadece organik maddeleri CO₂ ve H₂O ya dönüştürmekle kalmaz, Şekil 1.15 te de görüldüğü gibi:

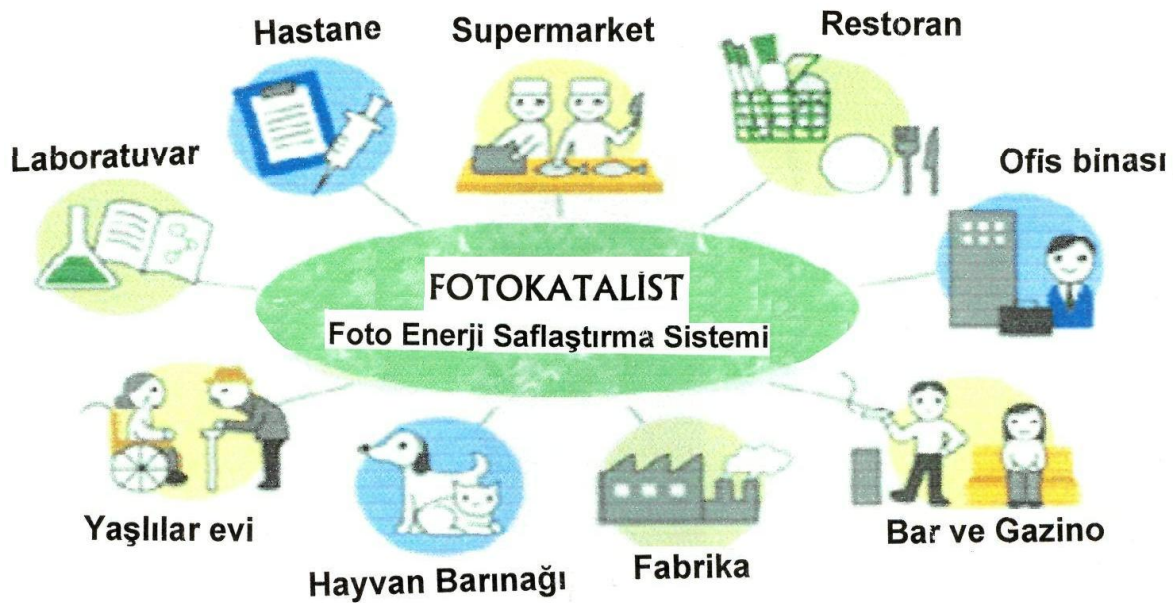
Bakteri hücrelerini yok ederek sterilize etme etkisi (anti bakteriyel özellik) gösterir.

Tütün kokusu, benzin kokusu gibi buharlaşan organik bileşikleri parçalayarak koku giderme etkisi gösterir.

NO_x, sigara dumanı ile kirlenmiş havayı temizleme ve is giderme etkisi gösterir.

Yağlı eksoz gazları ile kirlenen dış cepheler TiO₂ in anti statik, süper oksidan ve hidrofilik olması nedeni ile hava şartlarının yardımı ile kendi kendini temizleyebilme etkisi gösterir. Bu özellik, yollarda temizlenmesi mümkün olmayan ortamların yağmur, kar gibi doğal hava şartları ile temizlenebilmesini, mağazalarda vitrinlerin camlarının temiz kalabilmesini, araçların yolda giderken görüş açısını ve mesafesini olumsuz yönde etkileyen kirli camın temizlenebilmesini, aynalarının temiz kalabilmesini sağlar.

UV ışığı ile etkileşerek suyun içindeki organik kirleticileri CO₂ ve H₂O ya dönüştürerek zehirsiz hale getirir ve bakteri oluşumunu engeller. Suyu temizleyebilme etkisi gösterir (Machida, 2005; Sunada, 1998; Goswami, 1997; Kikuchi, 1997; Hur, 2002, Wang, 1997, 1998; Sakai, 1998, 2001; Watanabe, 1999, 2000; Miyauchi, 2000, Lee, 2000; Sun, 2001; Fujishima, 1999).



Şekil 1.16 Fotokatalitik nano TiO₂ in hava temizleyici özelliğinin kullanılabileceği farklı ortamlar

Şekil 1.16, fotokatalitik nano TiO₂ nin kullanılabilceği ve uygulanabileceği yerleri göstermektedir. Neredeyse hemen her yerde kullanım ve uygulama imkanı bulan nano TiO₂ gelecekte de çok çevresel açıdan önemli bir yere sahip olacağı bilinmektedir.

1.9 Kaplama

1.9.1 Sol-Jel Prosesinin Kullanıldığı Kaplama Yöntemleri

Sol-jel prosesinde, jelleşme öncesi akışkan sol veya çözelti herhangi bir yüzey üzerine boya sektöründe yaygın olarak kullanılan daldırma, püskürtme, döndürme, akıtma, serigrafik baskı vb. kaplama teknikleriyle ince film şeklinde kaplanabilir.

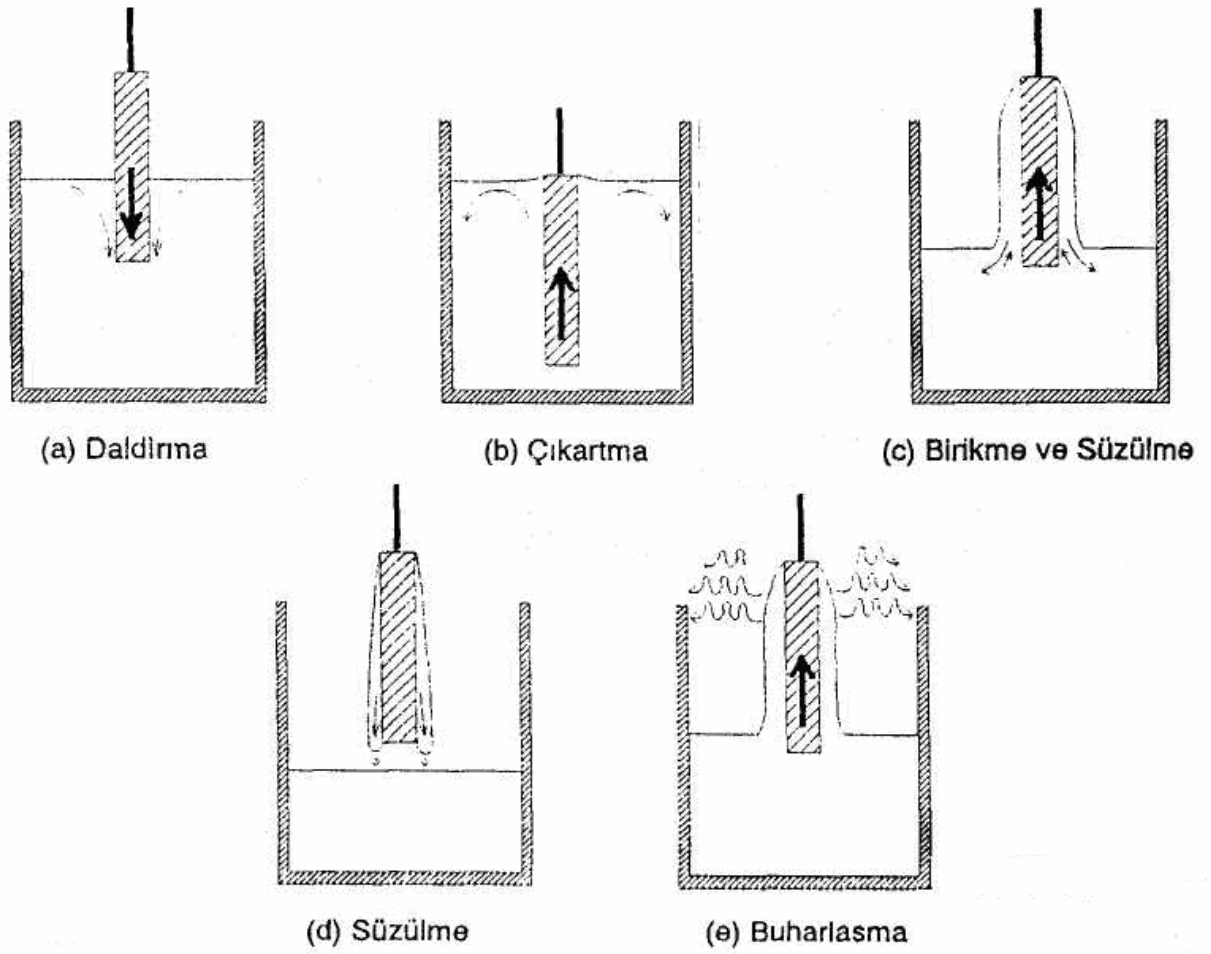
1.9.1.1 Daldırma Yöntemiyle Kaplama (Dip Coating)

Daldırma yöntemiyle kaplama, homojen kaplamaların elde edilmesinde kullanılan ve en çok bilinen kaplama yöntemidir. Düzcamin sol-jel çözeltisine daldırıp ardından geri çekilmesiyle cam yüzeyinde ince kaplamalar oluşturulması deneysel ve teorik olarak 40 yıl önce Schroeder tarafından incelenmiştir. Schroeder, optik kaplama kalınlığını (nd) eğim açısı, kaplama çözeltisinin derişimi (eşdeğer oksit içeriği) ve çekiş hızına bağılı olarak incelemiştir. Schroeder, geometrik kalınlık (d) ve çekiş hızı (v) arasında (2.6) bağıntısını bulmuş ve bu bağıntıyı teorik olarak açıklamaya çalışmıştır.

$$d = \text{const. } v^{2/3} \quad (2.6)$$

Schroeder'den sonra çeşitli araştırmacılar denklemde bulunan üssel değeri dikkate alarak daldırma tekniğini çalışmışlardır. Bu araştırmacıardan örneğin Yoldaş ve O'Koeffe üssel değerin 1/2 değerini aldığını bulmuşlardır. Başka inceleme çalışmalarında ise, üssel değerin SiO₂-TiO₂-ZrO₂ alkoksit çözeltilerinde kullanılan çözücüye bağılı olarak 1/10 değerlerine kadar indiğini ispatlamışlardır. Kaplama kalınlığını etkileyen diğer faktörler buharlaşma yüzey gerilimleri ve kurutma aşamasıdır (Strawbridge and James, 1986).

Daldırma esnasında alt malzemeye tutunan sıvı film alt malzeme ile birlikte kaplama çözeltisinden dışarıya çekilir ve sıvının bir kısmı kaplama çözeltisine geri akar. Aynı zamanda bu çekiş esnasında çözücü buharlaşır ve ortaya çıkan etkiler bir dengeye ulaşarak kaplama çekışı boyunca sabit kalınlığa ulaşır. Kaplama prosesi, kaplama çözeltisinin cam yüzeyinde kondense jel oluşturması ile başlar. Kaplanmış camlar daha sonra uygun ısıl işlemler uygulanır. Isıl işlem sırasında cam ile kaplama arasındaki tepkimeler devam eder (Şekil 1.17).

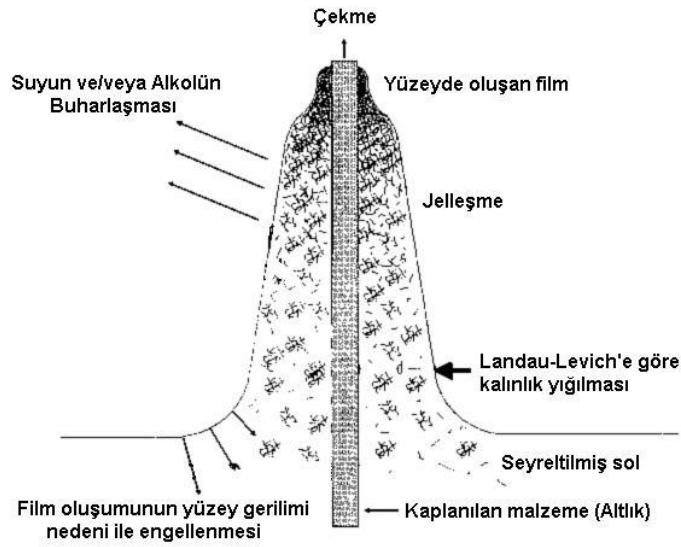


Şekil 1.17 Daldırma yöntemi ve basamakları (Sakka, 2005)

Bu yöntemin avantajları:

- Bir işlemle iki taraflı kaplama yapılabilmesi,
- İyi derecede homojeniteye sahip kaplamalar elde edilmesi,
- Çevreye karşı iyi derecede kararlılığa sahip kaplamalar elde edilmesi (dış mekan kullanımı),
- Kullanılan oksitlerdeki kimyasal çeşitlilik,
- Farklı şekillerdeki düz parçacıkların (çubuk, fiber, boru vb.) kolaylıkla kaplanabilmesidir.

Daldırma yönteminin avantajların yanında geniş yüzeyler için büyük daldırma kaplarına ihtiyaç duyulması ve fazla miktarda kaplama çözeltisi gerektirmesi gibi dezavantajları bulunmaktadır (Uhlmann, 1984; Bach ve Krause, 1997). Daldırma yönteminde kaynama noktası düşük ve dolayısıyla hızlı kuruyan çözücüler (etanol, izopropanol, v.b.) tercih edilir. Ayrıca, kaplama kompozisyonunda kullanılan çözücünün cam yüzeyini iyi ıslatabilme özelliği taşıması kaplamanın daha homojen olmasını sağlar (Francis, 1996). Şekil 1.18 de kaplama basamaklarının açıklamaları yer almaktadır.



Şekil 1.18 Kaplama basamakları (Sakka, 2005)

1.9.1.2 Püskürtme Yöntemiyle Kaplama (Spray Coating)

Bu teknikle el tabancası veya sabit püskürtme sistemleri ile düzgün olmayan yüzeyler (şişe, lamba vb.) kolaylıkla kaplanabilmektedir. Kaplamanın kalınlığı, kullanılan tabancanın ağız büyüklüğü, çözelti viskozitesi, atış hızı ve mesafesine bağlı olarak değişmektedir. Bu tekniğin avantajları kullanılacak miktar kadar kaplama çözeltisinin hazırlanabilmesi ve daldırma yöntemine göre daha hızlı olmasıdır. Dezavantajları ise, kaplama veriminin yaklaşık %50 olması ve homojen kaplamaların elde edilmesi için optimum püskürtme şartlarını sağlamadaki zorluklardır (Holland, 1964; Guenther, 1981).

1.9.1.3 Döndürme Yöntemiyle Kaplama (Spin Coating)

Bu yöntem, taşıyıcının yatay olarak bir eksen etrafında döndürülürken çözeltinin yüzeye damlatılması ve çözeltinin merkezkaç kuvvetinin etkisiyle taşıyıcı yüzeyine yayılması esasına dayanmaktadır. Döndürme yöntemiyle kaplama mikroelektronik, optik lensler ve gözlük camların kaplamasında kullanılmaktadır (Dislich ve Hinz, 1984).

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan deneysel çalışmalar sentez, kaplama ve uygulama olmak üzere 3 ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar kısaca özetlenecek olursa:

Sentez bölümünde;

Sol-jel ve hidrotermal yöntemle nano boyutlu TiO_2 tozlarının sentezi hedeflenmiştir. Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen tozların XRD, SEM, EDS, TEM, BET, FT-IR karakterizasyon cihazları ile analizleri yapılmış, bu analiz sonuçları ışığında sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen nano boyutlu tozlar arasından kaplama prosesi ve fotokatalitik uygulamalar için en iyi toz yapısı kıyaslamalar neticesinde belirlenmiştir.

Kaplama bölümünde;

Sentezlenen tozlar arasından fotokatalitik uygulamalarda en iyi performansı sergilemesi amacıyla belirlenen nano boyutlu TiO_2 tozunun kaplama çözeltisi hazırlanmış, 316L paslanmaz çelik tel kafesler ve düz camlar daldırma yöntemi ile kaplanmışlardır. Kaplanan malzemelerin SEM, EDS ve AFM analizleri yapılmıştır.

Uygulama bölümünde;

UV ışığına maruz kalabilecek şekilde kuvars camdan sirkülasyonlu akvaryum tipi bir sistem tasarlanmıştır. Nano TiO_2 ile kaplanmış paslanmaz tel kafeslerin yerleştirildiği bu cam akvaryumun içi önceden hazırlanmış çevreye zararlı tekstil atık suları ile doldurulmuştur. UV ışığı altında nano TiO_2 ile kaplanmış paslanmaz tel kafesler aracılığı ile çevreye zarar veren tekstil atık suların UV-Visible Spektrometre ile zamana bağlı olarak fotokatalitik parçalanmaları incelenmiştir.

2.1 DeneYlerde Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Çizelge 2.1 Nano TiO₂ sentezinde kullanılan malzemeler

Dereceli Cam mezür (IsoLab)
Cam beher (IsoLab)
Mikropipet (Brand)
Vida kapaklı cam beher (Ilmabor)
Çoklu manyetik karıştırıcı (RT 15, IKA)
Manyetik PTFE balık (VitLab)
Cam büret (IsoLab)
Geri soğutucu (Refluks) sistemi (IsoLab)
Tek boyunlu cam balon (IsoLab)
Silikon yağ banyosu
Isıtıcılı manyetik karıştırıcı (MR 3001 Heidolph)
PTFE Reaksiyon Kapları (Bergof)
Hidrotermal Reaktörler (DAB-3, Bergof)
Santrifüj (MPW-340, Mechanika Percyzyna)
Vakumlu etüv (Forma Scientific)
Kalsinasyon fırını (SFL)
Kuvars havan
Daldırarak kaplama cihazı (Chemat Technologies)
PTFE Kaplama havuzu
Etüv (Hereaus)
Akışkan sirkülasyonlu akvaryum sistemi

2.2 Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

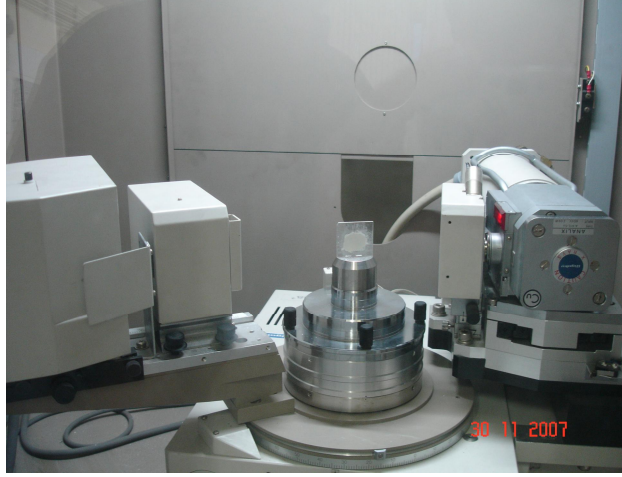
Çizelge 2.2 Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Safılık	Temin Edinilen Firma
Tetrapropyl-orthotitanat	$Ti(OC_3H_7)_4$	%100	Fluka
2-Propanol	C_3H_7OH	>%99.5	Merck
Hidroklorik asit	HCl	%37	Merck
Saf su	H_2O	%100	Millipore saf su cihazı
Tetraetilortosilikat	$(Si(OC_2H_5)_4$	%99	Merck
Etanol	C_2H_5OH	%99	Merck
Etilen glikol monobutil eter	$C_6H_{14}O_2$	%99	Merck

2.3 Deneylerde Kullanılan Karakterizasyon Cihazları

2.3.1 X-Işınları Kırınım Cihazı (XRD)

Sentezlenen nano boyutlu tozların kristal fazlarının belirlenmesi ve kristal boyutlarının hesaplanması için Rigaku marka D-Max 2200 X-ışınları kırınım cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 X-ışınları kırınım cihazı (XRD)

2.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Sentezlenen ve kaplanan nano boyutlu tozların x250-x55000 e kadar büyütmelerdeki görüntülerini elde etmek amacıyla Jeol marka JSM-5910LV taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

2.3.3 Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi (EDS, EDX, EDAX)

Sentezlenen ve kaplanan nano boyutlu tozların bölgesel elementel analizi için Jeol JSM-5910LV taramalı elektron mikroskobu ile entegre çalışan Oxford Instruments marka EDS cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 SEM ile birlikte çalışabilen enerji dağılımlı X-ışınları analiz cihazı (EDS)

2.3.4 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Sentezlenen nano boyutlu tozların atomik yapılarının görüntülenmesi amacı ile Jeol marka TEM-2100 geçirimli elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

2.3.5 Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (BET)

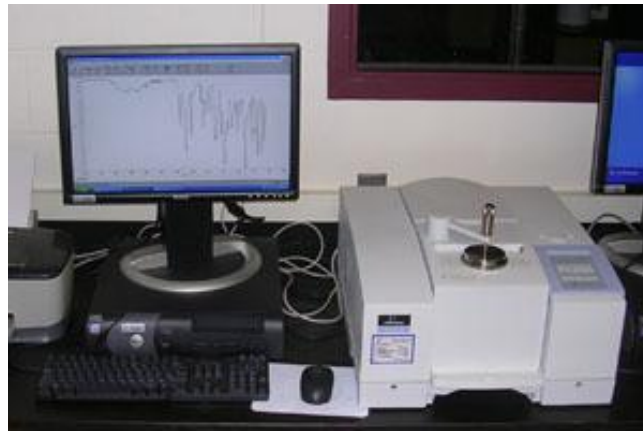
Sentezlenen nano boyutlu tozların 1 gramının homojen bir şekilde m² olarak yayılabildiği yüzey alanının teorik olarak hesaplanması amacıyla Quantachrome Instruments marka Autosorp-1 MP/Kr cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET)

2.3.6 Fourier Dönüşüm Spektroskobu (FT-IR)

Sentezlenen tozların reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası mevcut kimyasal bağlarını tespit etmek amacı ile Perkin Elmer marka Spectrum One FT-IR Spectrometer cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Fourier dönüşüm spektroskobu (FT-IR)

2.3.7 Atomik Güç Mikroskobu (AFM)

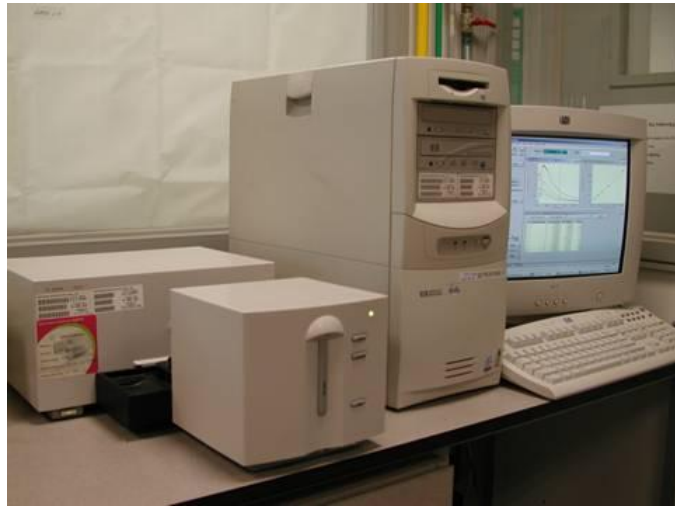
Sentezlenen ve kaplanan nano boyutlu tozların kaplama topoğrafyasını görüntülemek amacı ile Digital Instruments marka Nanoscope AFM cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Atomik güç mikroskobu (AFM)

2.3.8 UV-Görünür Işık Spektroskobu (UV-visible)

Çevreye zararlı organik yapıların nano boyutlu anataz formdaki TiO_2 aracılığı ile fotokatalitik parçalanmalarını tespit edebilmek amacı ile Agilent Technologies marka UV-Visible Spectrometer cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 UV-görünür ışık spektroskobu (UV-visible)

3. DENEY SONUÇLARI

3.1 Sentez

Bu çalışmada sol-jel ve hidrotermal yöntem ile fotokatalitik özellik gösteren nano boyutlu anataz formdaki TiO_2 tozlarının sentezlenmesi amaçlanmıştır.

3.1.1 Sol-Jel Yöntemi ile Nano TiO_2 Sentezi

Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile su/alkoksit ve asit/alkoksit mol oranları değiştirilerek 4 farklı kompozisyonda çözeltiler hazırlanmış ve reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

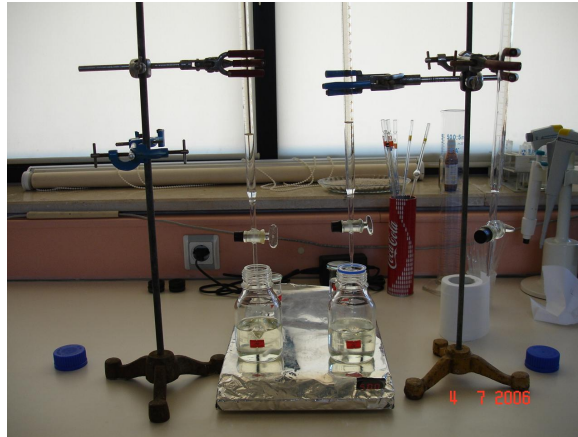
Sentezler su ve asit oranlarına bağlı olarak sırası ile SJ-1, SJ-2, SJ-3 ve SJ-4 olarak adlandırılmışlardır. Kompozisyon oranları Çizelge 3.1 de gösterilmektedir.

Çözeltiler hazırlanmadan önce dikkatli ve hassas bir şekilde sentez hesapları hacimsel olarak yapılmıştır. Dereceli cam mezürün yanında hassas değerler için mikropipet kullanılmıştır.

Hesaplara bağlı olarak her bir kompozisyon için elde edilen değerler Çizelge 3.2 de gösterilmektedir.

Tetrapropil ortotitanat, 2-propanol içerisinde çoklu manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 15 dak. karıştırılarak çözüldü. Karışıma büret yardımı ile damla damla HCl asit çözeltisi ilave edildi ve 15 dak. karıştırıldıktan sonra yine büret yardımı ile deiyonize su damla damla çözeltiye ilave edildi ve 15 dak. karışması sağlandı.

Tüm karıştırma işlemleri çoklu manyetik karıştırıcıda 500 devir/dakika hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1 sol-jel yöntemi ile hazırlanan çözeltileri göstermektedir.



Şekil 3.1 Sol-jel yöntemi ile hazırlanan TiO_2 sentezi çözeltileri

Çizelge 3.1 Sol-jel yöntemi ile sentez için HCl asit ve deiyonize suyun metal alkoksit mol oranları

Kompozisyon Adı	Su/Alkoksit Oranı (Mol)	Asit/Alkoksit Oranı (Mol)	pH
SJ-1	1.5	0.15	3.5
SJ-2	1.5	0.30	2.5
SJ-3	3.0	0.15	3.5
SJ-4	3.0	0.30	2.5

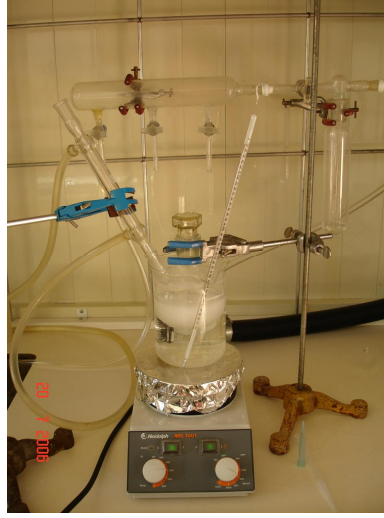
Çizelge 3.2 Sol-jel yöntemi ile sentez için dört farklı kompozisyon için hesaplanan değerler

Kompozisyon Adı	Kimyasal Madde Miktarı (ml.)			
	Tetrapropylortotitanat $Ti(OC_3H_7)_4$	2-Propanol C_3H_7OH	Hidroklorik Asit HCl	Saf Su H_2O
SJ-1 H ₂ O/Alk.=1.5 HCl/Alk.=0.15	100	359.24	4.24	6.04
SJ-2 H ₂ O/Alk.=1.5 HCl/Alk.=0.30	100	356.84	8.48	2.86
SJ-3 H ₂ O/Alk.=3.0 HCl/Alk.=0.15	100	347.41	4.24	15.26
SJ-4 H ₂ O/Alk.=3.0 HCl/Alk.=0.30	100	345.02	8.48	12.08

Akışkan açık sarı renkli olarak elde edilen çözeltiler 500 devir/dak. hızda 15 dak. süresince homojen bir şekilde karışım oluncaya kadar karıştırıldıktan sonra tek boyunlu cam balonun içine hızlı bir şekilde transfer edilerek 90 °C de 16 saat süresince ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda refluks altında reaksiyona tabi tutuldu (Şekil 3.2).

Refluks öncesi akışkan açık sarı renkli çözeltinin refluksta 16 saat kaldıktan sonra viskoz beyaz renkli homojen bir süspansiyon haline geldiği gözlemlenmiştir.

90 °C de 16 saat süre sonunda oluşan viskoz beyaz renkli bu homojen süspansiyonun ağzı kapalı bir şekilde cam içerisinde oda sıcaklığına kadar soğuması için beklenildi.



Şekil 3.2 Sol-jel yöntemi ile 90 °C de 16 saat refluks altında nano TiO₂ sentezi

Oda sıcaklığına soğuyan beyaz renkli viskoz süspansiyonun sıvı ve katı kısımlarının birbirinden ayrıştırılması için 30 dakika süresince 4500 devir/dakika ile santrifüj edilmiştir (Şekil 3.3). Santrifüj sonrası tozların durumu Şekil 3.4 te gösterilmektedir.



Şekil 3.3 Sol-jel yöntemi ile sentezlenen nano TiO₂ tozlarının santrifüjlenmesi



Şekil 3.4 Sol-jel yöntemi ile sentezlenen nano TiO₂ tozlarının jel hali

Sentez çözeltisinden santrifüjle ayrıştırılan katı kısım yani tozlar daha sonra 2 saat süresince 500 °C lik ısıtılma tabi tutuldular Şekil 3.5, Şekil 3.6).



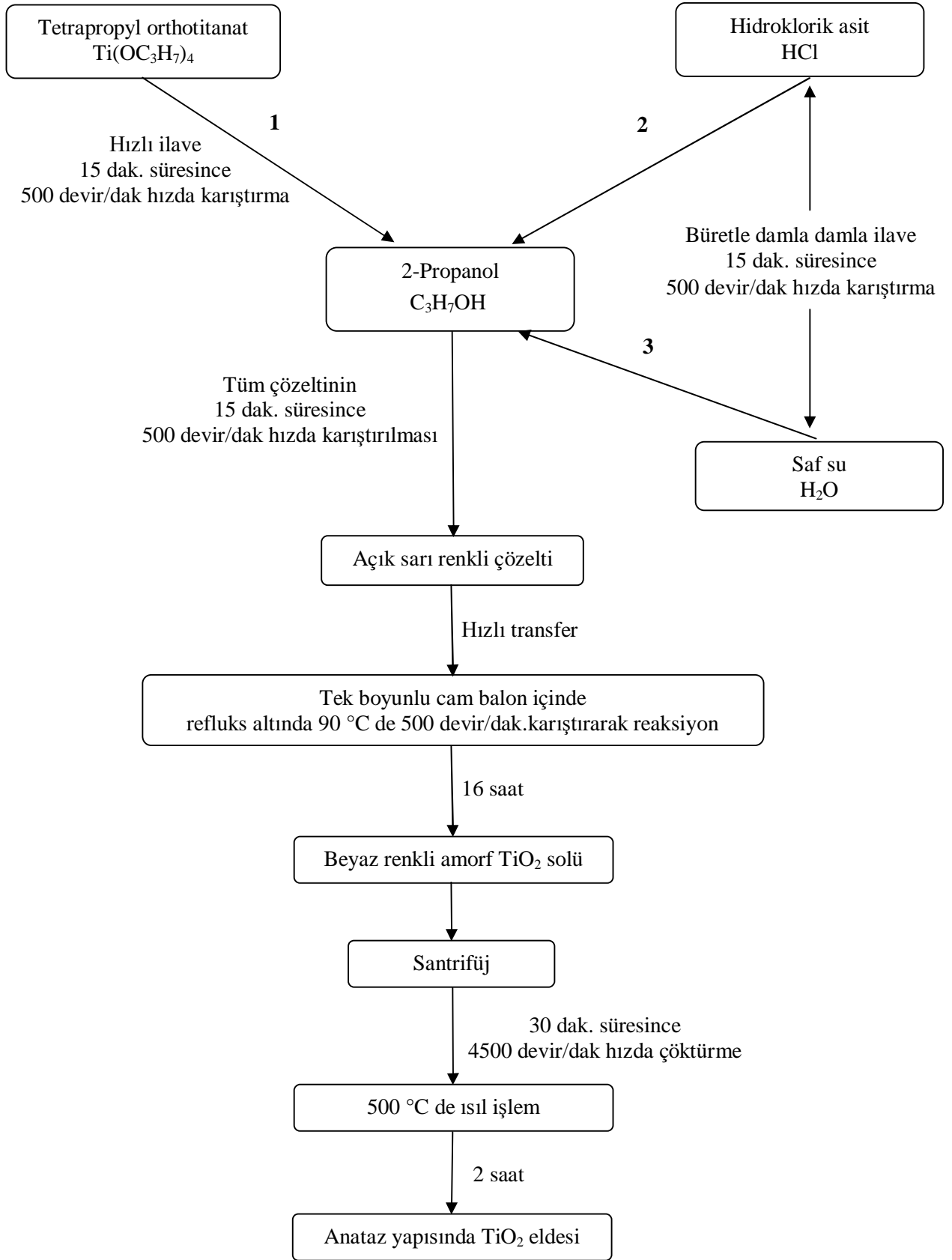
Şekil 3.5 Sol-jel yöntemi ile sentezlenen nano TiO₂ tozlarının 500 °C de ısıtılması



Şekil 3.6 Sol-jel yöntemi ile 500 °C de ısıtılma sonrası elde edilen anataz formdaki nano TiO₂ tozları

Böylelikle, anataz yapısında olduğu düşünölen fotokatalitik nano TiO₂, sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Şekil 3.7 de sol-jel yöntemi ile nano TiO₂ sentezinin genel akış şeması yer almaktadır.

Gerek santrifüj gerekse ısı işlem sırasında birbirlerine yapışmış ve topaklaşmış olan tozlar, kuvars havanda iyice öğütölüp tekrar serbest toz haline getirildikten sonra, karakterizasyonlar ve uygulamalar için vida kapaklı cam kaplarda saklanmıştır.



Şekil 3.7 Sol-jel yöntemi ile nano TiO₂ sentezinin genel akış şeması

3.1.2 Hidrotermal Yöntem ile Nano TiO₂ Sentezi

Bu çalışmada, hidrotermal yöntem ile su/alkoksit ve asit/alkoksit mol oranları değiştirilerek 4 farklı kompozisyonda çözeltiler hazırlanmış ve reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Sentezler su ve asit oranlarına bağlı olarak sırası ile HT-1, HT-2, HT-3 ve HT-4 olarak adlandırılmışlardır. Kompozisyon oranları Çizelge 3.3 te gösterilmektedir.

Çözeltiler hazırlanmadan önce dikkatli ve hassas bir şekilde sentez hesapları hacimsel olarak yapılmıştır. Dereceli cam mezürün yanında hassas değerler için mikropipet kullanılmıştır.

Hesaplara bağlı olarak her bir kompozisyon için elde edilen değerler Çizelge 3.4 te gösterilmektedir.

Çizelge 3.3 Hidrotermal yöntemle sentez için HCl asit ve deiyonize suyun metal alkoksit mol oranları

Kompozisyon Adı	Su/Alkoksit Oranı (Mol)	Asit/Alkoksit Oranı (Mol)	pH
HT-1	1.5	0.15	3.5
HT-2	1.5	0.30	2.5
HT-3	3.0	0.15	3.5
HT-4	3.0	0.30	2.5



Şekil 3.8 Hidrotermal yöntem ile nano TiO₂ sentezi için çözelti hazırlanması

Çizelge 3.4 Hidrotermal yöntem ile sentez için dört farklı kompozisyon için hesaplanan değerler

Kompozisyon Adı	Kimyasal Madde Miktarı (ml.)			
	Tetrapropylortotitanat Ti(OC ₃ H ₇) ₄	2-Propanol C ₃ H ₇ OH	Hidroklorik Asit HCl	Saf Su H ₂ O
HT-1 H ₂ O/Alk.=1.5 HCl/Alk.=0.15	100	359.24	4.24	6.04
HT-2 H ₂ O/Alk.=1.5 HCl/Alk.=0.30	100	356.84	8.48	2.86
HT-3 H ₂ O/Alk.=3.0 HCl/Alk.=0.15	100	347.41	4.24	15.26
HT-4 H ₂ O/Alk.=3.0 HCl/Alk.=0.30	100	345.02	8.48	12.08

Tetrapropil ortotitanat, 2-propanol içerisinde çoklu manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 15 dak. karıştırılarak çözüldü. Karışıma büret yardımı ile damla damla HCl asit çözeltisi ilave edildi ve 15 dak. karıştırıldıktan sonra yine büret yardımı ile deiyonize su damla damla çözeltiye ilave edildi ve 15 dak. karışması sağlandı.

Tüm karıştırma işlemleri çoklu manyetik karıştırıcıda 500 devir/dakika hızında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.8).

Tüm çözelti 15 dak. karıştırıldıktan sonra hızlı bir şekilde 250 ml. lik teflon kaplar içerisine aktarıldı ve yüksek sıcaklık ve basınç reaktörüne yerleştirildi (Şekil 3.9). Oluşacak basıncın hem verimli olması hem de tehlikesini engellemek için reaktörlerin kapak kısımları özel anahtar aracılığı ile iyice sıkıldı. Reaktörlerdeki reaksiyonun sıcaklığının 210 °C'ye ulaşması için beklenildi ve reaksiyon bu sıcaklıkta 90 dakika bekletildi (Şekil 3.10).



Şekil 3.9 Hidrotermal yöntem ile sentez için karışımların hazırlanması ve teflon kaplara aktarılması



Şekil 3.10 Hidrotermal yöntem ile tozların sentezlenmesi

Reaksiyon süresi sonunda sistemin ısıtıcısı kapatıldı ve reaktörlerin oda sıcaklığına gelmesi için 1 gün beklenildi.

Oda sıcaklığına soğumuş olan reaktörlerin kapakları yine özel anahtarı ile açıldı. Kapaklar açılırken reaksiyon sırasında meydana gelen içeride hapis olmuş gaz çıkışı gözlemlendi. Daha sonra sistemden teflon kaplar çıkarıldı.

Hidrotermal reaksiyon öncesi açık sarı renkli çözeltinin 1.5 saatlik hidrotermal reaksiyon sonunda, teflon kap içerisinde çoğunluğu dibe çökelmiş fakat halen asıltı halde de bulunan beyaz renkli toz halinde katı bir yapıya dönüştüğü gözlemlenmiştir.

Sentezlenen beyaz renkli toz haldeki katı yapının süspansiyon çözeltisinden ayrıştırılması için 30 dakika süresince 4500 devir/dakika ile santrifüj edilmiştir (Şekil 3.11).

Sentez çözeltisinden santrifüjle ayrıştırılan toz halindeki katı yapı daha sonra 2-propanolle ve en son olarak ta saf suyla pH 7 oluncaya kadar tekrar yıkanmış ve santrifüjlenmiştir (Şekil 3.13).

Yıkanan bu tozlar daha sonra 0 atm. de 60 °C de tamamen kuruyuncaya kadar vakum etüvünde bekletilmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO_2 tozlarının santrifüjlenmesi ve kurutulması



Şekil 3.12 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO_2 tozları ve ticari TiO_2 ile disperse ortamda kıyası

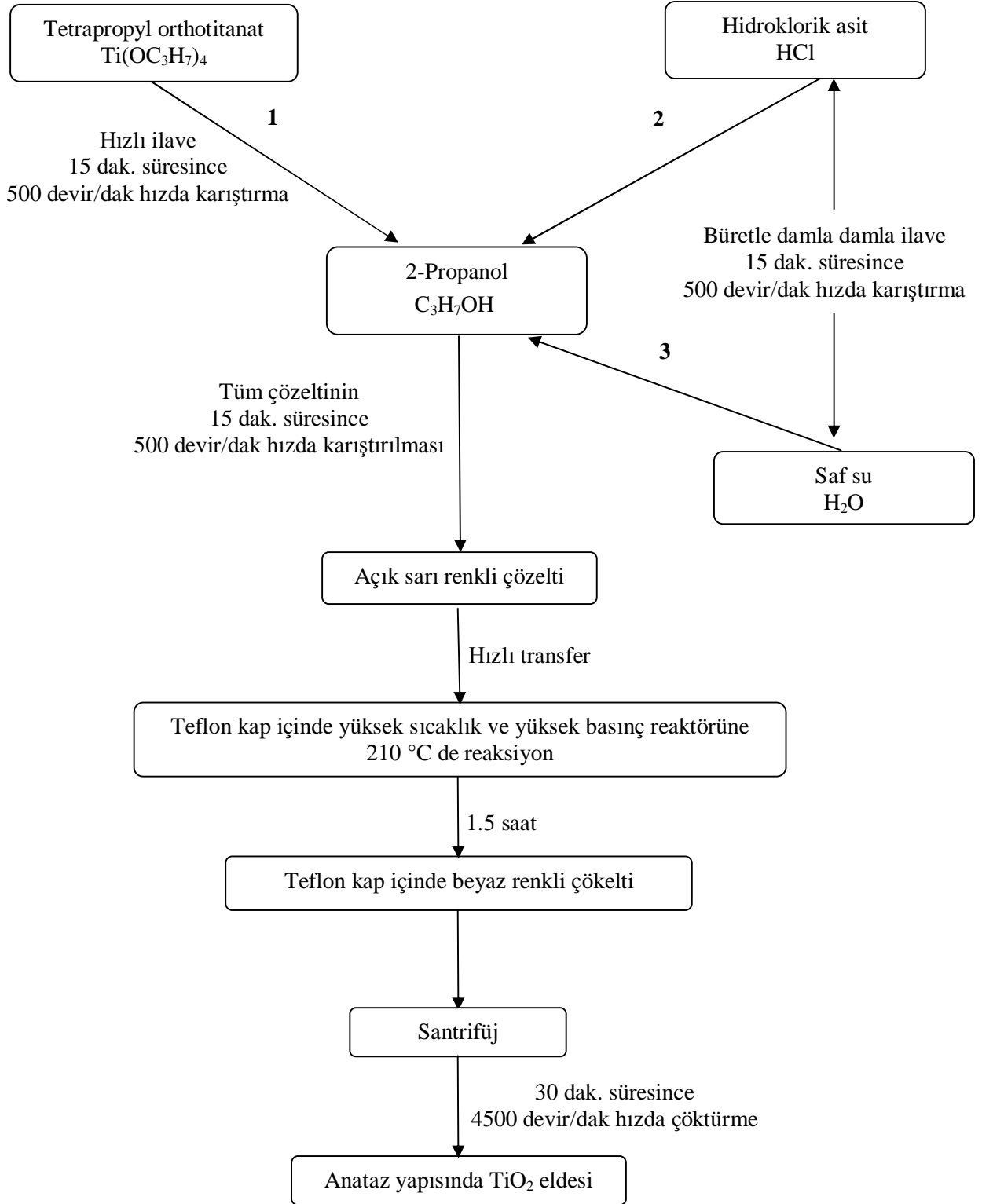
Buharlaşan sıvı, vakum etüvün belirli aralıklarla hava sirküle ettirilmesi ile dışarı alınmış ve tozların tam kuruması sağlanmıştır (Şekil 3.12).



Şekil 3.13 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano TiO₂

Böylelikle, anataz yapısında olduğu düşünülen fotokatalitik nano TiO₂, hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş oldu. Şekil 3.14, hidrotermal yöntem ile nano TiO₂ sentezinin genel akış şemasını göstermektedir.

Kuruduklarında vakum etkisi ile birbirlerine yapışmış ve aglomere olmuş tozlar, kuvars havanda iyice öğütülüp tekrar serbest toz haline getirildikten sonra, daha sonra yapılacak karakterizasyonlar ve uygulamalar için vida kapaklı cam kaplarda saklanmıştır.

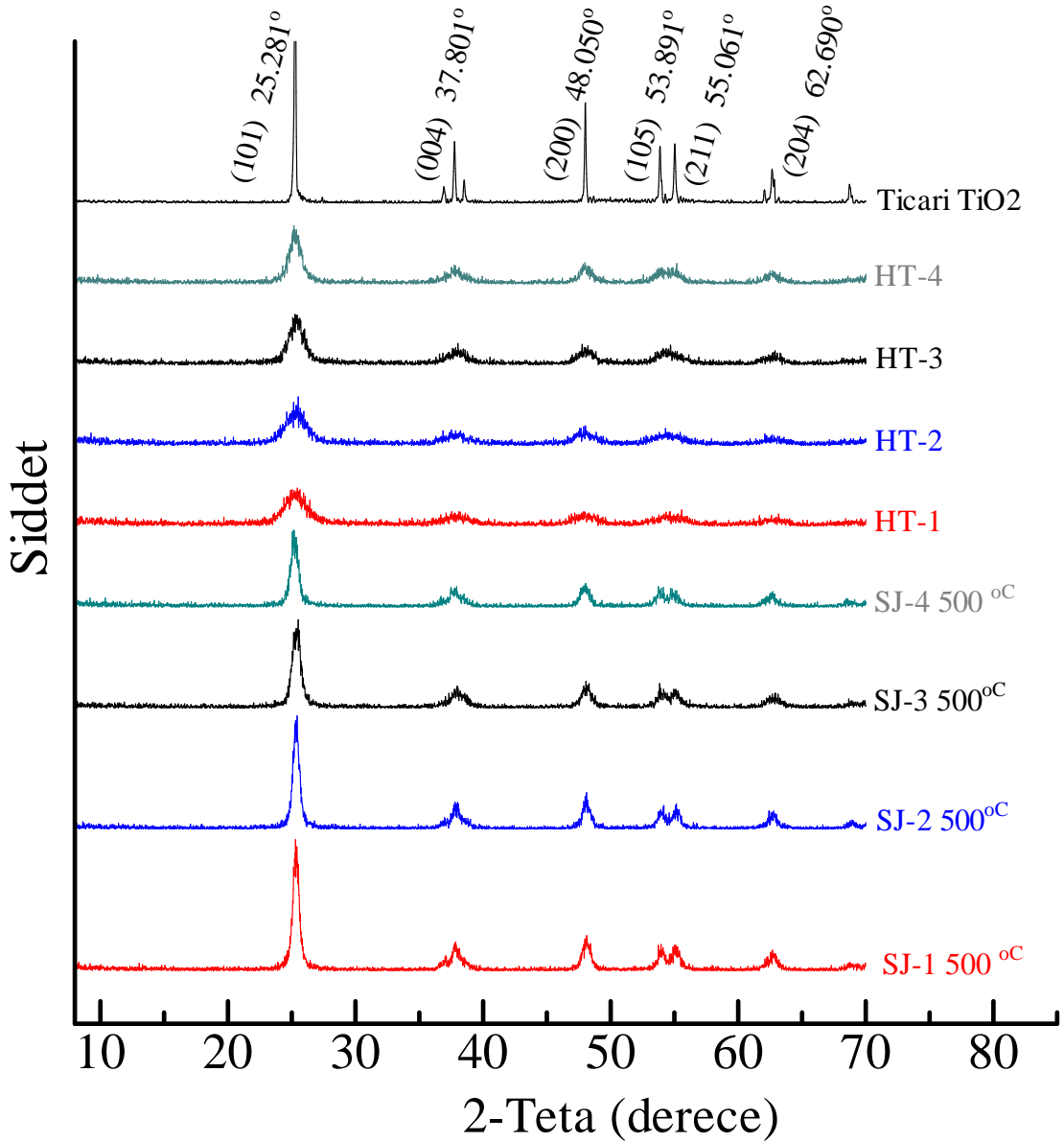


Şekil 3.14 Hidrotermal yöntem ile nano TiO₂ sentezinin genel akış şeması

3.1.3 Sol-Jel ve Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Tozların Karakterizasyonları

3.1.3.1 XRD Analizleri

Sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano boyutlu tozların kristal fazlarının belirlenmesi ve kristal boyutlarının hesaplanması için Rigaku marka D-Max 2200 X-ışınları kırınım cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.15 Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen tozların XRD analiz sonuçları

Şekil 3.15 sol-jel yöntemi ile sentezlenen tozların XRD analiz neticelerini göstermektedir. Şekilden en şiddetli pikler, (101) düzleminde 25.281; (200) düzleminde 48.050; (004) düzleminde 37.801; (105) düzleminde 53,891; (211) düzleminde 55.061; (204) düzleminde 62.690 açıları ile ICDD tarafından oluşturulan JCPDS standartlarına göre 21-1272 JCPDS kart numarası uyumluluk göstermektedir.

Buna göre, sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen tüm tozların anataz yapısında olduğu açıkça görülmektedir.

Ayrıca XRD pik genişliklerinin artması kristal ve tane boyutlarının küçük olduğunun göstergesidir. Pik genişledikçe kristal ve tane boyutu küçülmektedir ki, bu durum sentezlenen anataz formdaki TiO₂ in fotokatalitik aktivitesini artırmaktadır.

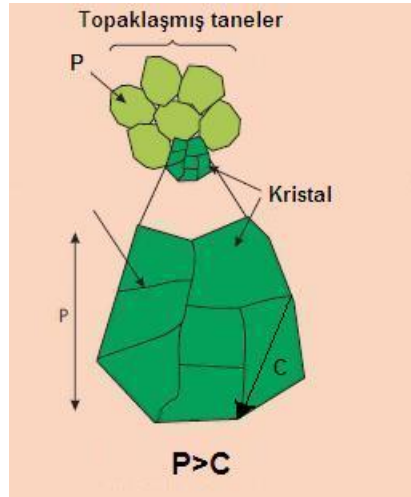
3.1.3.2 Kristal Boyut Analizleri

Yine XRD analiz neticelerinden elde edilen Full Width at Half Maximum (FWHM) değerleri Debye-Scherrer denkleminde (3.1) uygulandığında Çizelge 3.5 te görülen ortalama kristal boyutu değerleri elde edilmiştir.

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (3.1)$$

Bu denklemde; D_p, nanometre cinsinden kristal boyutu; λ, Cu-Kα ışınması ile elde edilen X-ışınının dalga boyunu (=0.15418 nm.); 0.94; bilinen bir sabit; β_{1/2}, en yüksek şiddetli pikin tam tepesinin ortasından tabanına çizilen doğrunun yarısının (FWHM) bulunarak buradan itibaren uzunluk olarak elde edilen pik genişliğinin radyana dönüştürülerek sistemdeki açı cinsinden değeridir. Burada θ, kırınım açısı olan Bragg açısıdır. Analizden elde edilen değer 2θ, θ ya oradan da radyana dönüştürülür. Elde edilen değerler yerlerine yerleştirilerek kristal boyut hesaplaması yapılır.

Buradan, kristal boyutu ile partikül boyutunun birbirinden farklı olduğu, karıştırılmaması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Pek çok kristal biraraya gelerek partikülü meydana getirmektedir. Yani bir malzemenin kristal boyutu nm. mertebelerinde iken, aynı malzemenin partikül boyutu µm. mertebelerinde olabilmektedir (Şekil 3.16).



Şekil 3.16 Kristal boyut ile tane boyutu arasındaki bağlantı

Çizelge 3.5 Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki TiO_2 tozların kristal boyut değerleri

Kompozisyon Adı	Kompozisyon Oranı	Kristal Boyut (nm.)
Ticari TiO_2	Merck	60.86 nm.
SJ-1	$\text{H}_2\text{O}/\text{Alk.}=1.5$ $\text{HCl}/\text{Alk.}=0.15$	32.71 nm.
SJ-2	$\text{H}_2\text{O}/\text{Alk.}=1.5$ $\text{HCl}/\text{Alk.}=0.30$	39.42 nm.
SJ-3	$\text{H}_2\text{O}/\text{Alk.}=3.0$ $\text{HCl}/\text{Alk.}=0.15$	27.21 nm.
SJ-4	$\text{H}_2\text{O}/\text{Alk.}=3.0$ $\text{HCl}/\text{Alk.}=0.30$	30.34 nm.
HT-1	$\text{H}_2\text{O}/\text{Alk.}=1.5$ $\text{HCl}/\text{Alk.}=0.15$	16.67 nm.
HT-2	$\text{H}_2\text{O}/\text{Alk.}=1.5$ $\text{HCl}/\text{Alk.}=0.30$	19.24 nm.
HT-3	$\text{H}_2\text{O}/\text{Alk.}=3.0$ $\text{HCl}/\text{Alk.}=0.15$	10.18 nm.
HT-4	$\text{H}_2\text{O}/\text{Alk.}=3.0$ $\text{HCl}/\text{Alk.}=0.30$	14.45 nm.

Çizelge 3.5 te sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki tozların kristal boyut değerleri görülmektedir. Buna göre sentezlenen tüm tozların ticari TiO_2 nin hesaplanan 60.86 nm. kristal boyutundan daha düşük değerde olduğu görülmektedir. Buradan, sol-jel yöntemi ile sentezlenen tozların 27.21-39.42 nm. aralığında, hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozların 10.18-19.24 nm. aralığında olduğu görülmektedir. Sentezlenen TiO_2 tozları içerisinde kristal boyutu en küçük olan kompozisyon, 10.18 nm. kristal boyut değeri ile hidrotermal yöntem ile sentezlenen HT-3 tozudur.

Kompozisyondaki su oranı arttıkça ve asit oranı azaldıkça kristal boyutun küçüldüğü görülmektedir.

Kristal boyut küçüldükçe anataz formdaki TiO_2 tozunun fotokatalitik aktivitesi artmaktadır.

3.1.3.3 Yüzey Alanı (BET) Analizleri

Sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano boyutlu anataz yapıdaki TiO₂ tozlarının 1 gramının homojen bir şekilde m² olarak yayılabildiği yüzey alanının teorik olarak hesaplanması amacıyla Quantachrome Instruments marka Autosorp-1 MP/Kr cihazı kullanılmıştır.

Çizelge 3.6 Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki TiO₂ tozların yüzey alanı (BET) analiz değerleri

Kompozisyon Adı	Kompozisyon Oranı	Yüzey Alanı (BET) Analizi (m ² /gr.)
Ticari TiO ₂	Merck	6.50 m ² /gr.
SJ-1	HCl/Alk.=0.15 H ₂ O/Alk.=1.5	67.21 m ² /gr.
SJ-2	HCl/Alk.=0.30 H ₂ O/Alk.=1.5	53.64 m ² /gr.
SJ-3	HCl/Alk.=0.15 H ₂ O/Alk.=3.0	101.77 m ² /gr.
SJ-4	HCl/Alk.=0.30 H ₂ O/Alk.=3.0	88.85 m ² /gr.
HT-1	HCl/Alk.=0.15 H ₂ O/Alk.=1.5	135.42 m ² /gr.
HT-2	HCl/Alk.=0.30 H ₂ O/Alk.=1.5	125.66 m ² /gr.
HT-3	HCl/Alk.=0.15 H ₂ O/Alk.=3.0	188.50 m ² /gr.
HT-4	HCl/Alk.=0.30 H ₂ O/Alk.=3.0	157.55 m ² /gr.

Çizelge 3.6 da sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki TiO₂ tozlarının Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemine göre ortalama özgül yüzey alanı analiz değerleri görülmektedir. Buna göre sentezlenen tüm tozların ticari TiO₂ nin yüzey alanı değeri olan 6.50 m²/gr. dan daha büyük değerde olduğu görülmektedir. Buradan, sol-jel yöntemi ile sentezlenen tozların yüzey alanlarının 53.64-101.77 m²/gr. aralığında, hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozların yüzey alanlarının 125.66-188.50 m²/gr. aralığında olduğu görülmektedir.

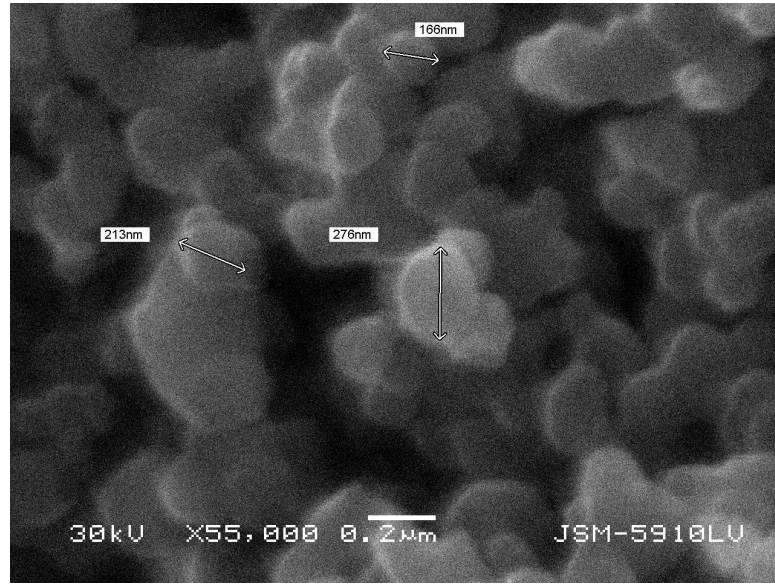
Sentezlenen TiO_2 tozları içerisinde yüzey alanı en büyük değerde olan kompozisyon, $188.50 \text{ m}^2/\text{gr.}$ değeri ile hidrotermal yöntem ile sentezlenen HT-3 tozudur.

Kompozisyondaki su oranı arttıkça ve asit oranı azaldıkça yüzey alanının büyüdüğü görölmektedir.

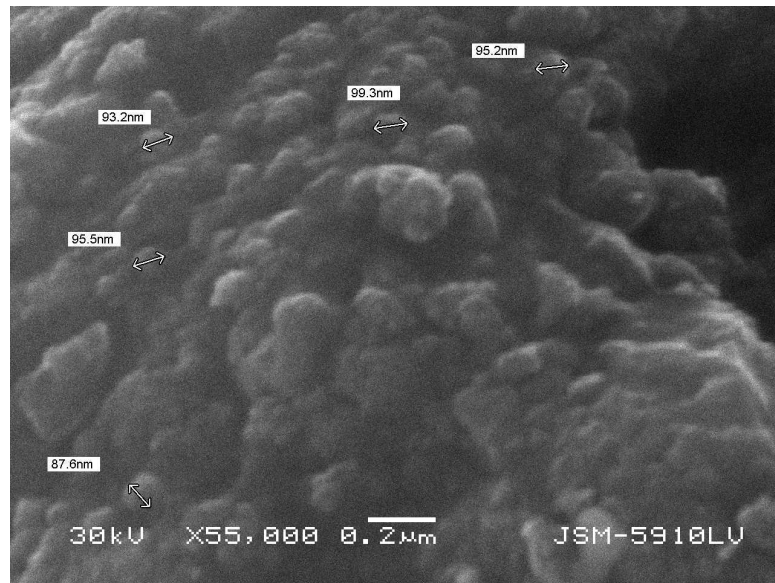
Yüzey alan değeri büyüdükçe, çok az miktarda bir toz ile geniş yüzeye sahip alanların homojen bir şekilde kaplanabilirliği açıkça görölmektedir. Bu sonuç, ince film kaplamalar için imkan sağlamaktadır. Ayrıca, anataz formdaki nano TiO_2 nin 388 nm. dalga boyuna sahip UV ışığı altında fotokatalitik aktivasyon gösterebilmesi için gerekli olan 3.2 eV luk uyarılma enerji seviyesinin sağlanabileceğinin bir işareti olarak değerlendirilebilir.

3.1.3.4 SEM Analizleri

Sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano boyutlu anataz formdaki TiO_2 tozlarının x55000 e kadar büyütmelelerdeki görüntülerini elde etmek amacıyla Jeol marka JSM-5910LV taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır.



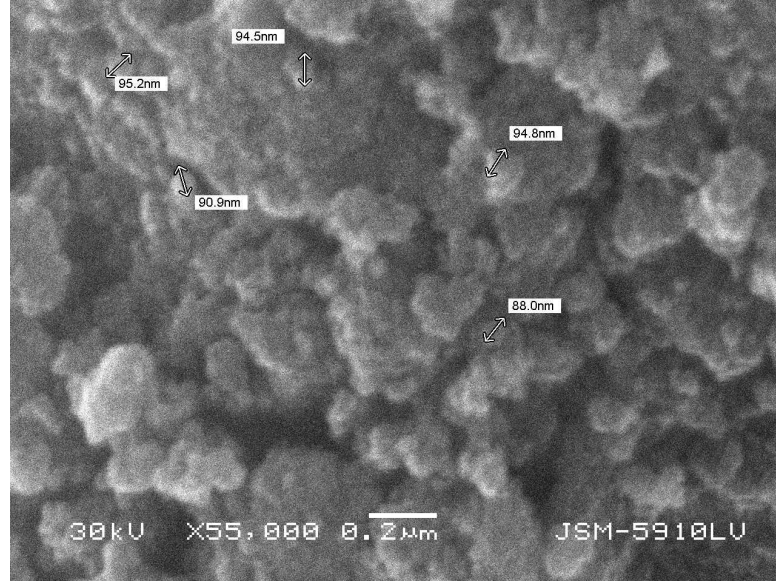
Şekil 3.17 Ticari TiO_2 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü



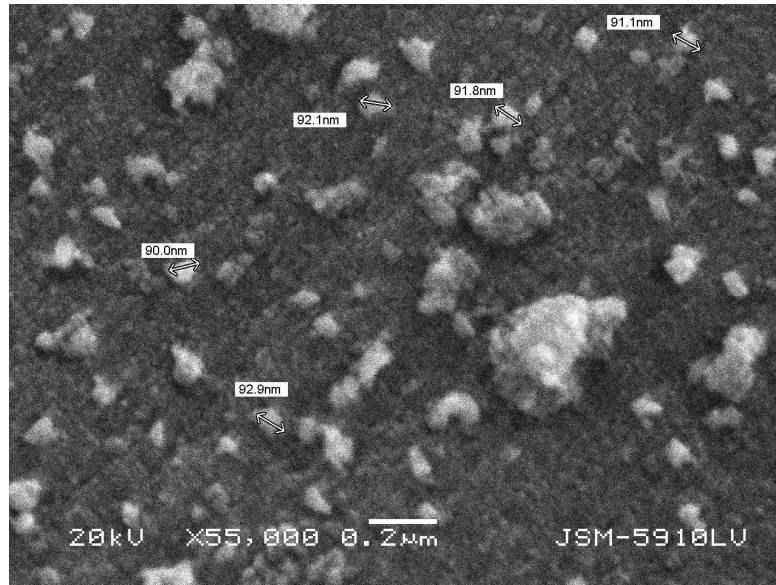
Şekil 3.18 SJ-1 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü

Şekil 3.17 de hazır olarak temin edilen ticari TiO_2 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü bulunmaktadır. Ölçülebilen tane boyutlarının 166-276 nm. aralığında olduğu görülmektedir.

Şekil 3.18 de sol-jel yöntemi ile sentezlenen SJ-1 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü bulunmaktadır. Ölçülebilen tane boyutlarının 89.8-98.9 nm. aralığında olduğu görülmektedir.



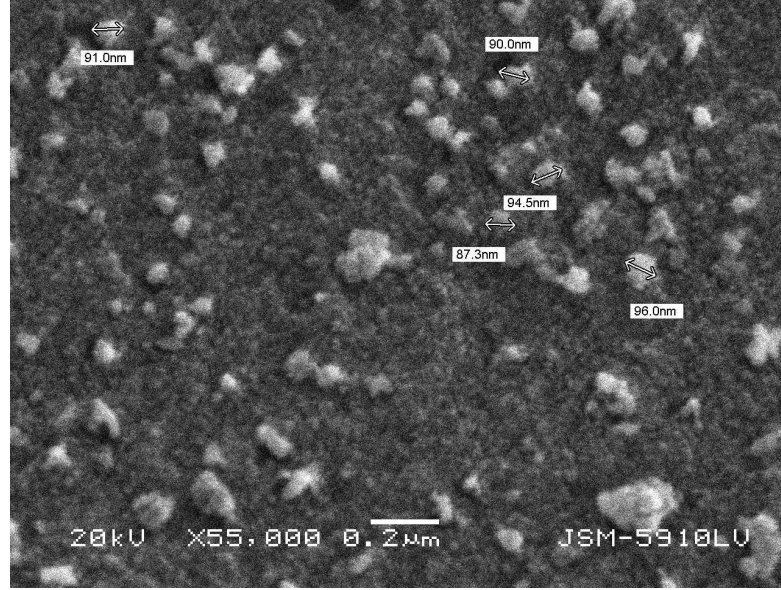
Şekil 3.19 SJ-2 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü



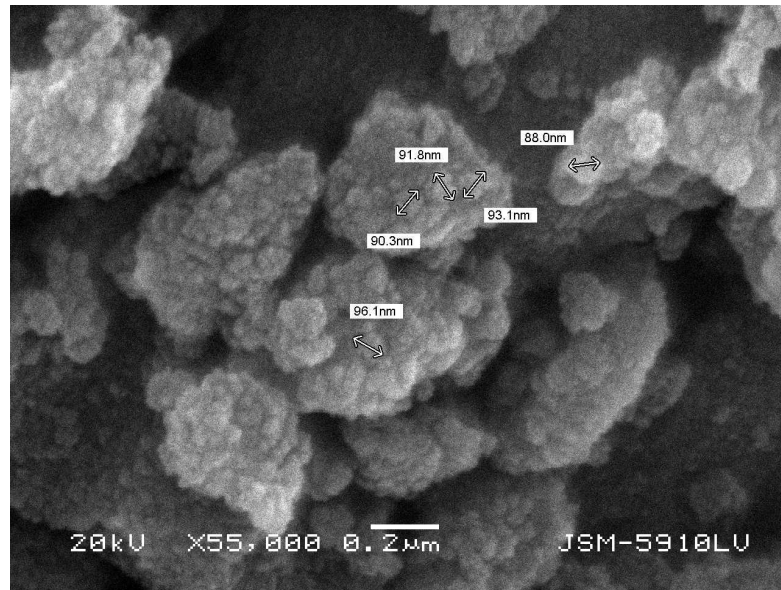
Şekil 3.20 SJ-3 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü

Şekil 3.19 de sol-jel yöntemi ile sentezlenen SJ-2 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü bulunmaktadır. Ölçülebilen tane boyutlarının 88-95.2 nm. aralığında olduğu görülmektedir.

Şekil 3.20 de sol-jel yöntemi ile sentezlenen SJ-3 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü bulunmaktadır. Ölçülebilen tane boyutlarının 87.3-96 nm. aralığında olduğu görülmektedir.



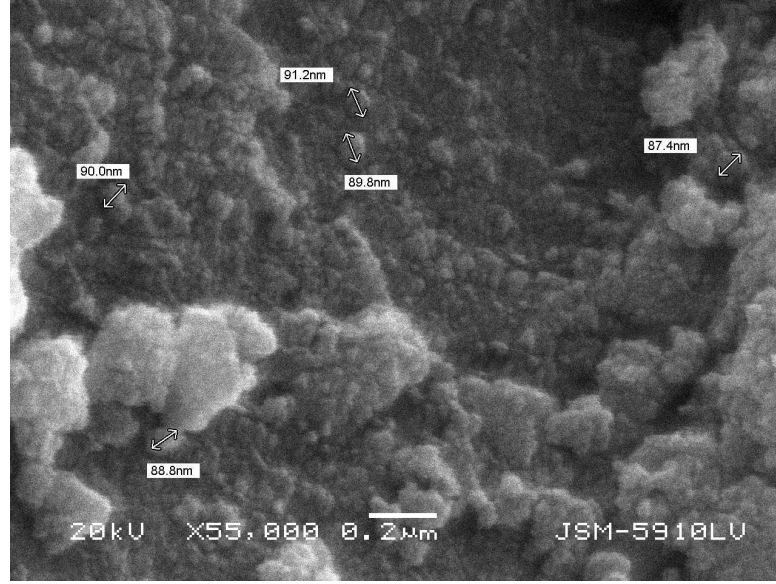
Şekil 3.21 SJ-4 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü



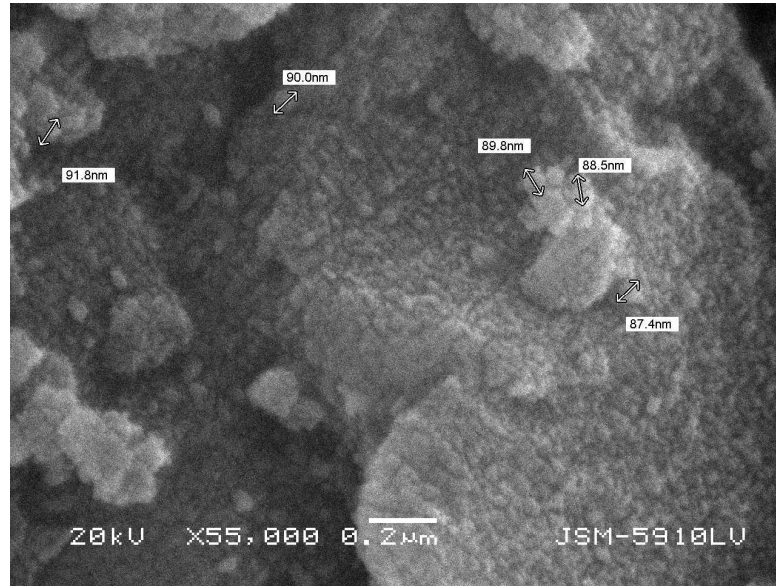
Şekil 3.22 HT-1 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü

Şekil 3.21 de sol-jel yöntemi ile sentezlenen SJ-4 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü bulunmaktadır. Ölçülebilen tane boyutlarının 90-92.9 nm. aralığında olduğu görülmektedir.

Şekil 3.22 de hidrotermal yöntem ile sentezlenen HT-1 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü bulunmaktadır. Ölçülebilen tane boyutlarının 88-96.1 nm. aralığında olduğu görülmektedir.



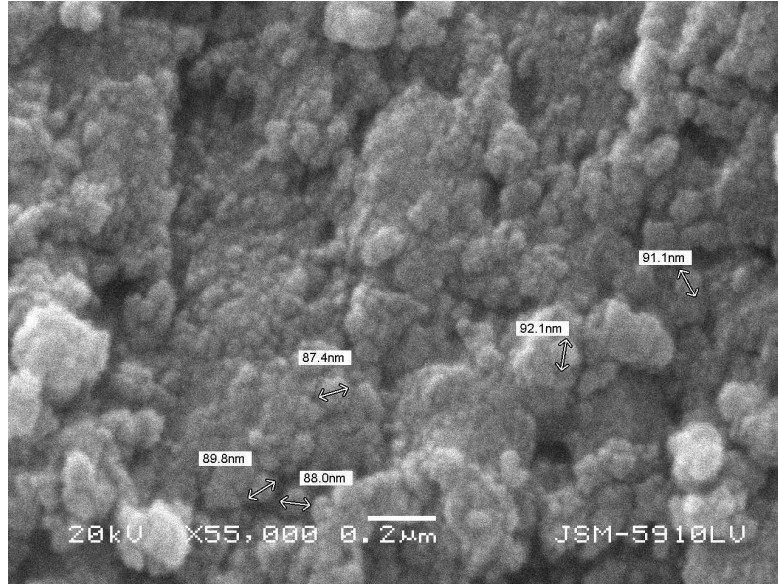
Şekil 3.23 HT-2 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 3.24 HT-3 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü

Şekil 3.23 te hidrotermal yöntem ile sentezlenen HT-2 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü bulunmaktadır. Ölçülebilen tane boyutlarının 90-92.9 nm. aralığında olduğu görülmektedir.

Şekil 3.24 te hidrotermal yöntem ile sentezlenen HT-3 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü bulunmaktadır. Ölçülebilen tane boyutlarının 88-96.1 nm. aralığında olduğu görülmektedir.



Şekil 3.25 HT-4 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görünütüsü

Şekil 3.25 te hidrotermal yöntem ile sentezlenen HT-4 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü bulunmaktadır. Ölçülebilen tane boyutlarının 88-96.1 nm. aralığında olduğu görülmektedir.

SEM görüntülerinden daha küçük boyutta tanelerin olduğu görülmekte fakat analizlerin gerçekleştiği cihazın kullanım sınırlarının zorlanmasına rağmen görüntü büyütme sınırı olan x55000 değerinin üstüne çıkılamaması nedeni ile bu nanometrik partiküllerin (tane) boyutları hassas bir şekilde tam olarak ölçülememiş, bu nedenle daha hassas tane boyutu ölçümü için TEM analizine gereksinim duyulmuştur.

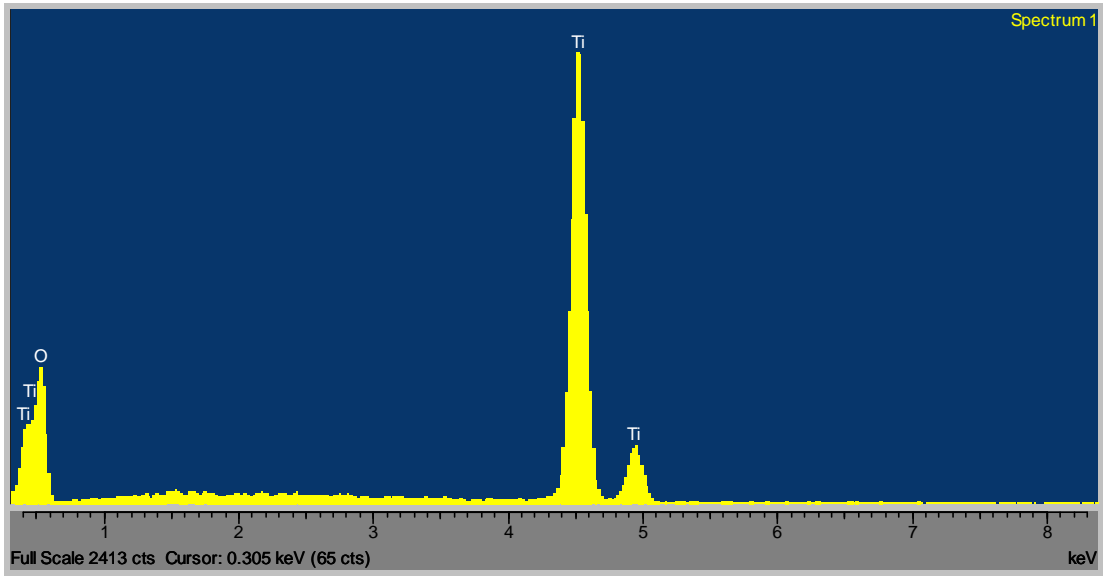
Morfolojik olarak incelendiğinde partiküllerin homojen olarak dağıldığı, küresel şekle sahip oldukları da görülmektedir.

SEM den elde edilen görüntüler incelendiğinde ticari TiO_2 nin tane boyutunun sol-jel hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozlara göre daha iri taneli olduğu açıkça görülmektedir. Bununla birlikte topaklaşmaların da olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin havadaki nem ve nano boyutlu taneler arası çekim kuvvetinin yüksek olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Bu sorun ultrasonik banyo ortamında giderilmiştir.

Anataz formdaki HT-3 tozunun diğer sentezlenen tozlara göre kıyası yapıldığında, SEM görüntüsünden ölçülemeyecek kadar homojen küresel mikroyapılı nano tanelere sahip olduğu görülmektedir. HT-3 tozunun tanelerinin oldukça nanometrik boyutta olması, bu tozun gerek kaplama gerekse fotokatalitik uygulamalar için yüksek performans sergileyeceğini işaret etmektedir.

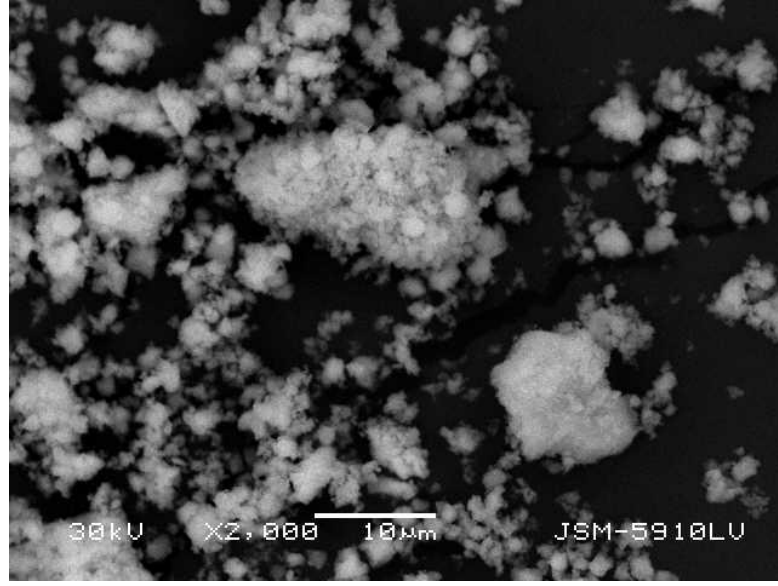
3.1.3.5 EDS Analizleri

Sentezlenen nano boyutlu tozların bölgesel elementel analizi için Jeol JSM-5910LV taramalı elektron mikroskobu ile entegre çalışan Oxford Instruments marka EDS cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.26 Sentezlenen nano boyutlu anataz formdaki TiO_2 tozlarının EDS analiz sonucu

Gerek sol-jel, gerekse hidrotermal yöntem ile sentezlenen anataz formdaki TiO_2 tozların EDS cihazında yapılan analizlerinde elementel olarak yüksek şiddette Ti ve O pikleri elde edilmiştir (Şekil 3.26).

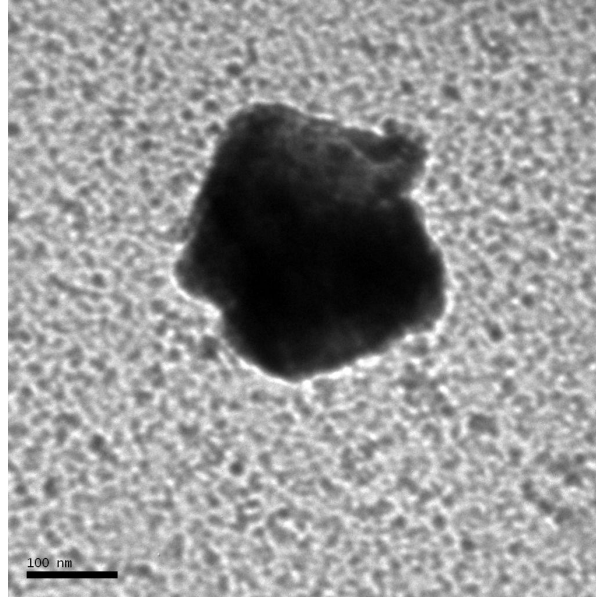


Şekil 3.27 Sentezlenen nano boyutlu anataz formdaki TiO₂ tozlarının geri saçılımlı elektron görüntüsü

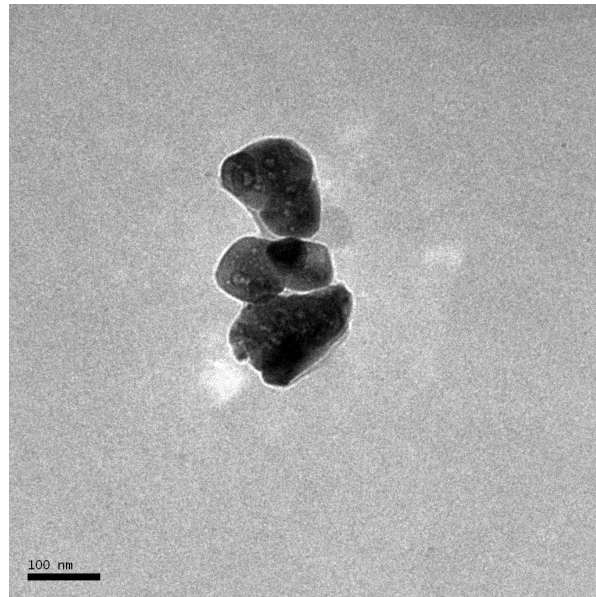
Şekil 3.27 de sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen anataz formdaki TiO₂ tozlarının SEM cihazından elde edilen geri saçılımlı elektronların meydana getirdiği görüntüsü yer almaktadır. Elde edilen görüntünün her yerinde kontrastın aynı olması sentezlenen tozların tek fazdan meydana geldiğini ifade etmektedir.

3.1.3.6 TEM Analizleri

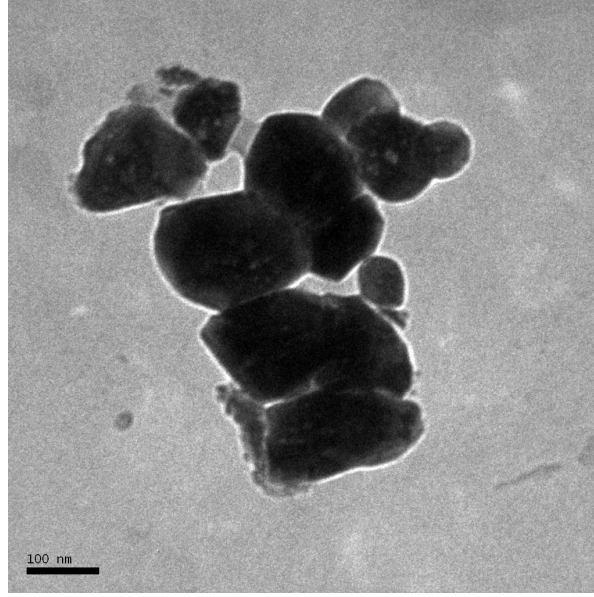
Sentezlenen anataz formdaki nano boyutlu TiO_2 tozlarının SEM analizlerinde görüntülenemeyen tane boyutlarının ve şekillerinin görüntülenebilmesi ve atomik yapılarının görüntülenmesi amacı ile Jeol marka TEM-2100 geçirimli elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır.



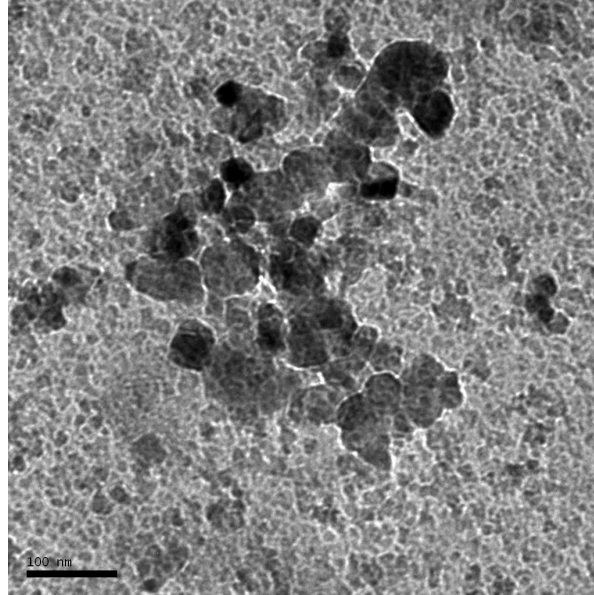
Şekil 3.28 Ticari TiO_2 nin TEM görüntüsü



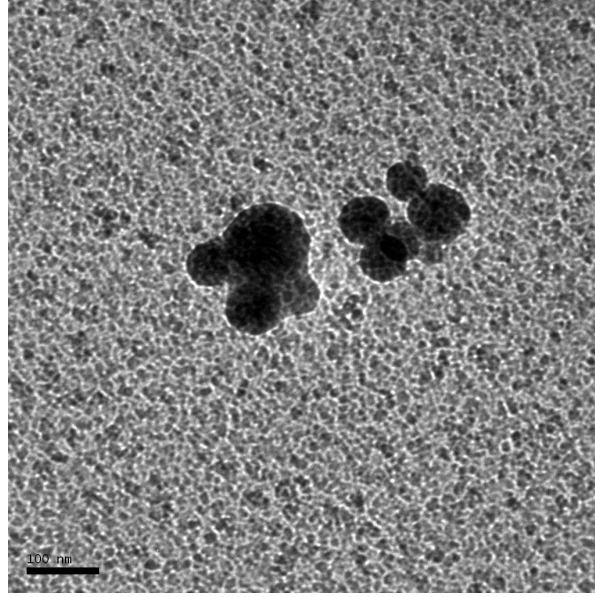
Şekil 3.29 SJ-1 tozunun TEM görüntüsü



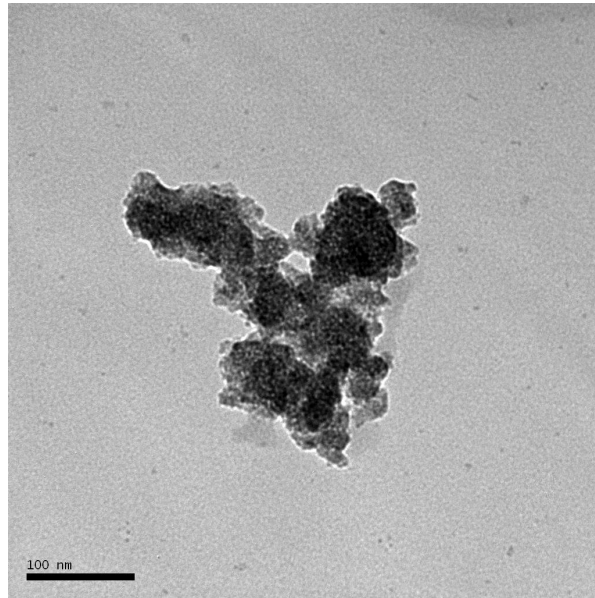
Şekil 3.30 SJ-2 tozunun TEM görüntüsü



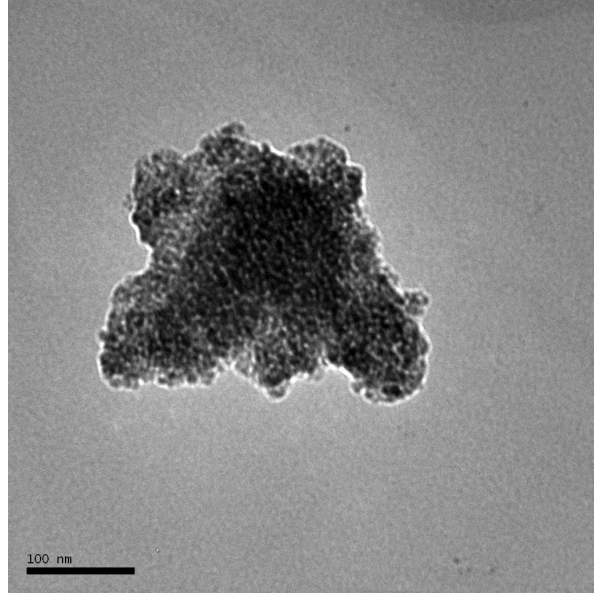
Şekil 3.31 SJ-3 tozunun TEM görüntüsü



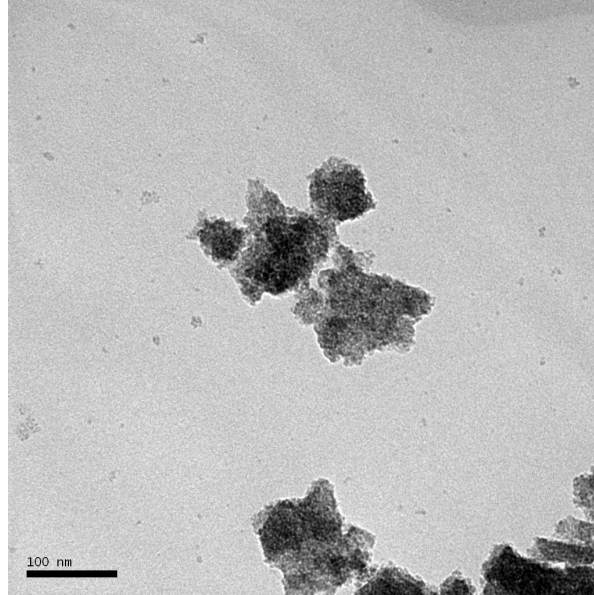
Şekil 3.32 SJ-4 tozunun TEM görüntüsü



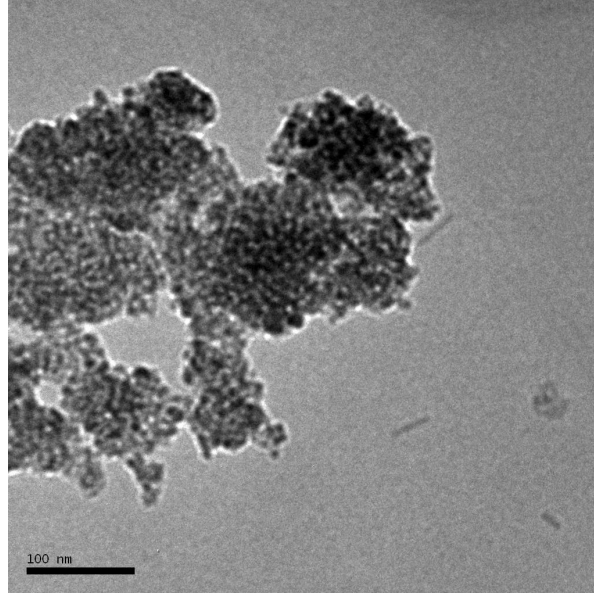
Şekil 3.33 HT-1 tozunun TEM görüntüsü



Şekil 3.34 HT-2 tozunun TEM görüntüsü



Şekil 3.35 HT-3 tozunun TEM görüntüsü



Şekil 3.36 HT-4 tozunun TEM görüntüsü

Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen anataz formdaki TiO_2 tozlarının nano yapıları TEM analizleri ile görüntülenmiştir. Şekil 3.28 de ticari TiO_2 nin TEM görüntüsü yer almaktadır. Ticari TiO_2 nin 100 nm. den büyük olduğu görülmektedir. Şekil 3.29-32 de sol-jel yöntemi ile sentezlenen tozların TEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 3.32-3.36 da hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozların TEM görüntüleri yer almaktadır.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen tozların tane boyutları 50-100 nm. arasında iken, hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozların tane boyutları 15-50 nm. arasındadır. Sentezlenen tozlar içinden HT-3 tozu en iyi tane boyutu dağılımını göstermektedir.

Buradan, XRD, SEM, BET ve TEM analizleri incelendiğinde, çalışmanın bir sonraki aşamaları olan kaplama prosesi ve fotokatalitik uygulamaları için hidrotermal yöntem ile sentezlenen HT-3 tozunun en iyi performansı sergileyeceği kanısına varılmıştır.

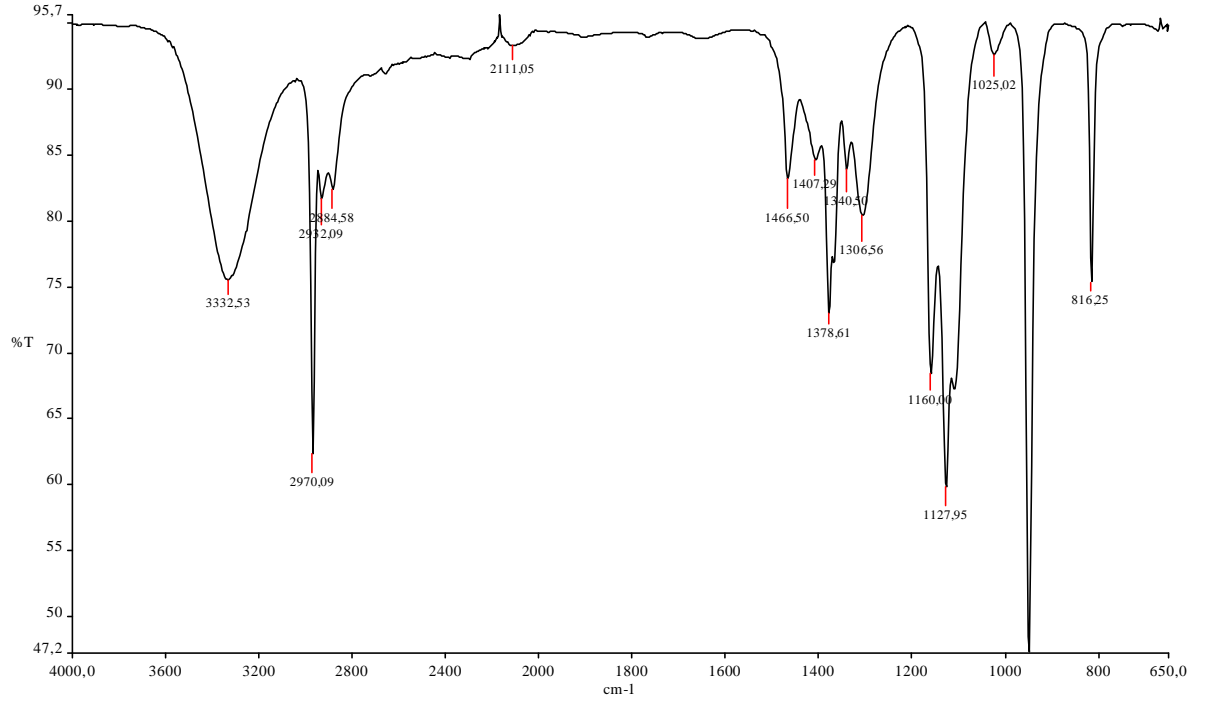
3.1.3.7 FT-IR Analizleri

Sentezlenen tozların reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası mevcut kimyasal bağlarını tespit etmek amacı ile Perkin Elmer marka Spectrum One FT-IR Spectrometer cihazı kullanılmıştır.

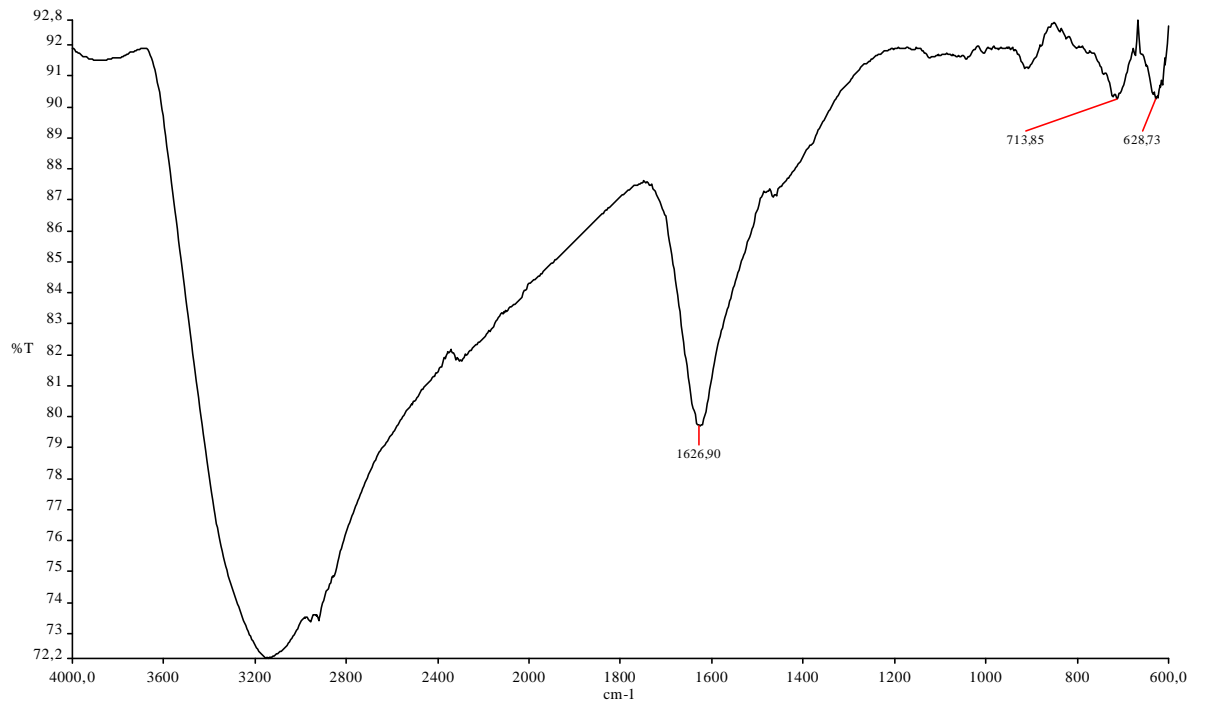
FT-IR Spektroskopi Cihazı (Perkin Elmer, Spectrum One) ile tarama sayısı 32, çözünürlüğü 4 cm^{-1} olan IR spektrumları elde edilmiştir. IR spektrumları ($4000\text{-}800\text{cm}^{-1}$) için FT-IR cihazının safir kristali taşıyan ve iç yansıtma (internal reflection) sağlayan düzlemsel olarak azaltılmış toplam yansıtma aksesuarı (ATR, Horizontal Attenuated Total Reflectance) kullanılmıştır. $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında IR spektrumları çekilmiştir.

Sol-jel ve hidrotermal reaksiyon öncesi elde edilen çözeltinin $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde 2932 ve 2884 cm^{-1} ve 2639 cm^{-1} de küçük bandlar, Titana bağlı $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ ve CH_3 grupların makaslama ve gerilme bandları olarak, 930 cm^{-1} de gözlenen keskin pik C-H titreşim bandı olarak gözlemlenmiştir. Ti(O-C) titreşimi 1025 cm^{-1} de küçük bir band olarak gözlemlenmiştir. O-H titreşim bandı 3330 cm^{-1} de geniş bir band olarak görülmüştür. 930 cm^{-1} de görülen keskin pik Ti-O gerilim bandıdır (Şekil 3.37).

Şekil 3.38, hidrotermal işlem sonrası bu bandların kaybolduğu 1626 cm^{-1} , 713 ve 628 cm^{-1} de çıkan bantların yapının anataz yapıya dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 3.37 Sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenecek nano TiO₂ tozların reaksiyon öncesi FT-IR spektrumu



Şekil 3.38 Sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano TiO₂ tozların reaksiyon sonrası FT-IR spektrumu

3.2 Kaplama Prosesi

Bu çalışmada, 316L paslanmaz çelik tel kafesler ve düz camlar, daldırma yöntemi ile anataz formdaki fotokatalitik nano boyutlu TiO₂ tozları ile kaplanmıştır.

Kaplanacak tozun belirlenmesi amacıyla sentez bölümünde yapılan XRD, SEM, BET ve TEM karakterizasyonlarından yararlanılmıştır. Buna göre kaplama prosesinde, en iyi kaplama ve fotokatalitik performans sergileyebilecek olan hidrotermal yöntemle sentezlenmiş olan HT-3 tozu kullanılmıştır.

Çizelge 3.7 Kaplama prosesinde kullanılan malzemeler ve cihazlar

Dereceli Cam mezür (IsoLab)
Cam beher (IsoLab)
Mikropipet (Brand)
Vida kapaklı cam beher (Ilmabor)
Çoklu manyetik karıştırıcı (RT 15, IKA)
Manyetik PTFE balık (VitLab)
Cam büret (IsoLab)
Daldırarak kaplama cihazı (Chemat Technologies)
Kaplama havuzu (Delrin)
316L Paslanmaz çelik tel kafes (NCE Dış Tic.)
Düz cam (Şişecam)
Etüv (Hereaus)

Çizelge 3.7 kaplama prosesinde kullanılan malzeme ve cihazları göstermektedir.

3.2.1 Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin ve Düz Camların Temin Edilmesi

Kaplama prosesi için NCE Dış Ticaret Ltd. Şti. den temin edilen 0.64 mm. x 1.04 mm. açıklığına sahip 2.0 mm. kalınlığında ve dairesel boyutlarındaki 316L paslanmaz çelik tel kafesler ve 6.0 cm. x 2.5 cm. ebatlı 1 mm. kalınlığına sahip düz camlar kullanılmıştır.

3.2.2 Kaplanacak Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin Hazırlanması

Temin edilen paslanmaz çelik tel kafesler akışkan sirkülasyonlu akvaryum sistemi içine sığacak şekilde 9.5 cm. çapında dairesel olarak kesilmiştir (Şekil 3.39).

3.2.3 Paslanmaz Çelik Tel Kafes Yüzeylerinin ve Düz Camların Temizlenmesi

316L paslanmaz çelik tel kafeslerin ve düz camların yüzeyleri ile kaplamalar arasında istenilen nitelikte bir kaplama oluşturulabilmesi için yüzeyin çok temiz olması gerekmektedir. Bunun için öncelikli olarak tel kafesler ve camlar ayrı beherler içinde ultrasonik ortamda endüstriyel uygulamalarda kullanılan triklor etilen çözeltilisinde yağı alınarak temizlenmiştir.

Kaplamanın ve kaplama kalitesinin en iyi şekilde olabilmesi için, paslanmaz çelik tel kafesler ve camlar ayrı beherler içine yerleştirildi ve ultrasonik banyoda sırası ile 15 dak. laboratuvar deterjanı, 15 dak. 1N sodyum hidroksit ve 15 dak. aseton ile iyice temizlendi. Temizlenen tel kafesler ve camlar son bir kez aseton ortamından geçirilerek 30 dak. süresince 110 °C lik etüvde kurutuldu. Daldırma yöntemi ile kaplanmaya hazır hale gelen teller ve camlar, toz ve nemden etkilenmemesi amacıyla cam petri kaplarında muhafaza edildi (Şekil 3.39).



Şekil 3.39 Paslanmaz çelik tel kafeslerin hazırlanması ve temizlenmesi

3.2.4 Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması

Etanol içerisinde ilave edilen tetraetilortosilikat, 10 dak. karıştırılarak çözüldükten sonra sırası ile HCl asit ve deiyonize su ilave edilerek 10'ar dak. karıştırılmaları sağlandı. Daha önceden ultrasonik banyoda etanol içerisinde 1 saat süresince iyice disperse edilmiş olan 1 gr. HT-3 tozu içeren nano boyutlu anataz formundaki TiO_2 çözeltisi, bu karışıma ilave edildi ve 10 dak. karışması sağlandı. En son olarak, etilen glikol monobutil eterin tüm karışıma ilave edilerek çok iyi disperse edilmiş homojen bir kaplama çözeltisi eldesi için 2 gün boyunca karışmaları sağlandı (Şekil 3.40). Etanol, HCl asit, deiyonize suyun, etilen glikol monobutil eterin tetraetilortosilikata mol oranları sırası ile 10, 0.05, 6 ve 0.05 olarak belirlenmiştir. Çizelge 3.8 kaplama prosesinde kullanılan kimyasalları ve miktarlarını göstermektedir.

Çizelge 3.8 Kaplama prosesinde kullanılan kimyasallar ve miktarları

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Safılık	Temin Edinilen Firma	Kaplama Çözeltisi (ml.)
Tetraetilortosilikat	$(Si(OC_2H_5)_4)$	%99	Merck	100 ml.
Etanol	C_2H_5OH	%99	Merck	263.13 ml.
Hidroklorik asit	HCl	%37	Merck	0.69 ml.
Saf su	H_2O	%100	Millipore saf su cihazı	48.73 ml.
Etilen glikol monobutil eter	$C_6H_{14}O_2$	%99	Merck	2.96 ml.
Titanyum dioksit	TiO_2	%100	Sentez (HT-3)	1 gr.



Şekil 3.40 Kaplama çözeltisi

3.2.5 Daldırma Yöntemiyle Paslanmaz Çelik Tel Kafes ve Cam Yüzeylerin Kaplanması

Bu çalışmada fotokatalitik uygulamalar için 316L paslanmaz çelik tel kafeslerin üzeri ve cam yüzeyler kaplama yöntemlerinden biri olan ve homojen kaplamaların elde edilmesini sağlayan daldırarak kaplama (Dip-coating) yöntemi ile kaplanmıştır. Şekil 3.41 kaplama cihazını göstermektedir.

Daldırarak kaplama cihazı (Chemat Dip Master 201) içerisinde askıda tutulan çelik tel kafesler ve camlar kaplama çözeltisini içeren daldırma kabına sabit hızla daldırılıp üç saniye süresince tutulduktan sonra 12 inç/dak. (30.48 cm/dak) hızla geri çekilerek kaplanmıştır (Şekil 3.42 ve Şekil 3.43). Bu cihazda en yüksek çekme hızı 12 inç/dak. (30.48 cm/dak) ve en düşük çekme hızı 1 inç/dak (2.54 cm/dak) dır.

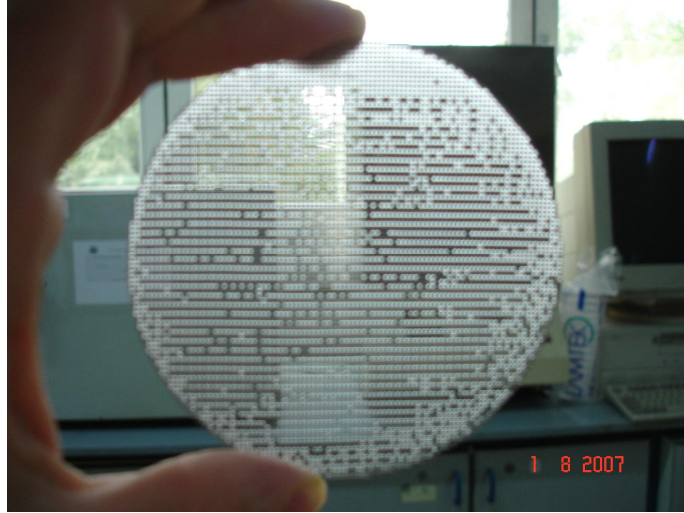
Hazırlanan kaplama çözeltisi içerisindeki nano TiO_2 gruplarının çelik tel kafes ve cam yüzeylerinde ince bir film halinde kaplandıktan sonra kuruması için beklenildi. Bu kaplama işlemi beş kez tekrarlanmıştır.



Şekil 3.41 Chemate Dip Master 201 daldırarak kaplama cihazı



Şekil 3.42 Paslanmaz çelik tel kafeslerin daldırma yöntemiyle kaplanması



Şekil 3.43 Fotokatalitik nano boyutlu TiO₂ ile kaplanmış paslanmaz çelik tel kafes

3.2.6 Kaplamaların Isıl İşlemleri

Fotokatalitik uygulamalar için anataz formdaki nano boyutlu TiO₂ ile kaplanmış paslanmaz tel kafesler ve camlar 150 °C sıcaklıktaki etüvde 1 saat tutularak kaplamaların yüzeylere kimyasal olarak yapışması sağlanmıştır.

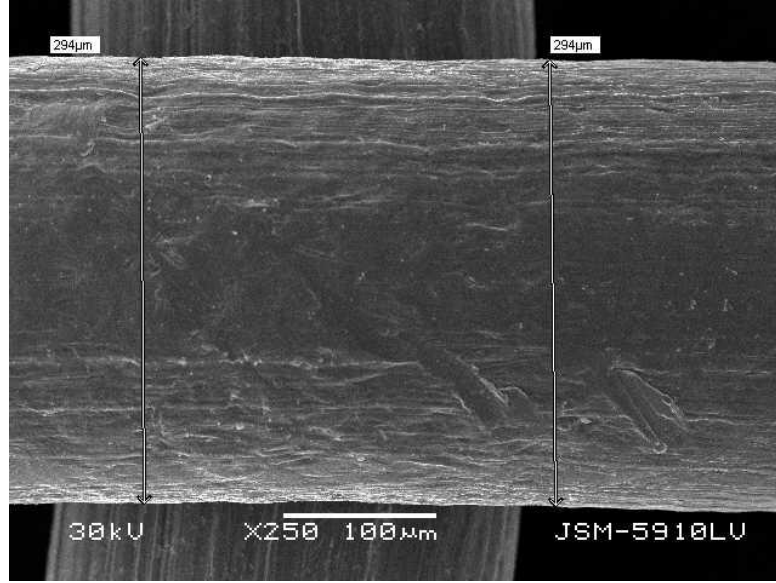
Elde edilen kaplamalar karakterizasyon ve fotokatalitik uygulamalar için hava ve nem almayan özel bir kapta saklandı.

3.2.7 Kaplamaların Karakterizasyonu

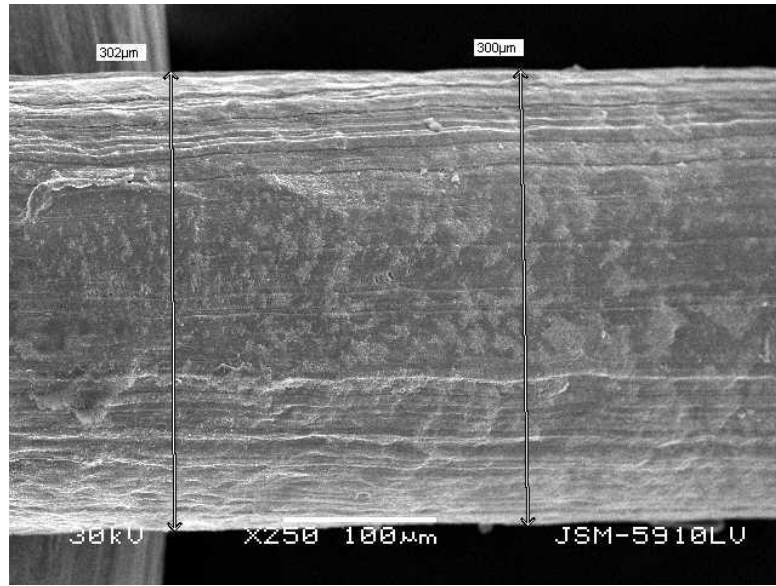
Kaplamaların karakterizasyonunda birçok teknik kullanılmıştır. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve Atomik Güç Mikroskobu (AFM) ile yüzey morfolojileri, topoğrafyaları ve kalınlık ölçümleri incelenmiştir.

3.2.7.1 Kaplanan Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin ve Düz Camların SEM Analizleri

Daldırma yöntemi ile fotokatalitik nano TiO₂ ile kaplanan paslanmaz çelik tel kafeslerin ve camların SEM JEOL LV 5910 cihazında 20 kV taki çeşitli büyütmelelerdeki görüntüleri alınmış ve mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir.. Ayrıca kaplama kalınlıkları ve EDS analizleri yapılmıştır.

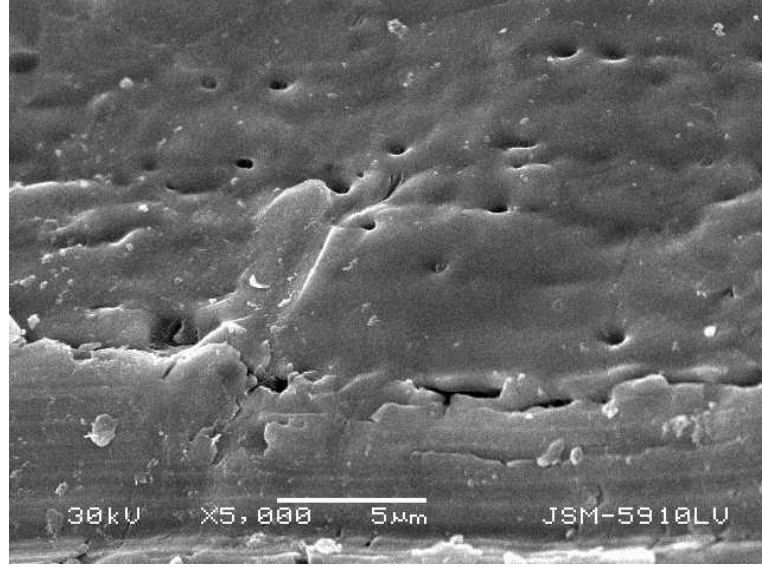


Şekil 3.44 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplanmadan önceki SEM görüntüsü

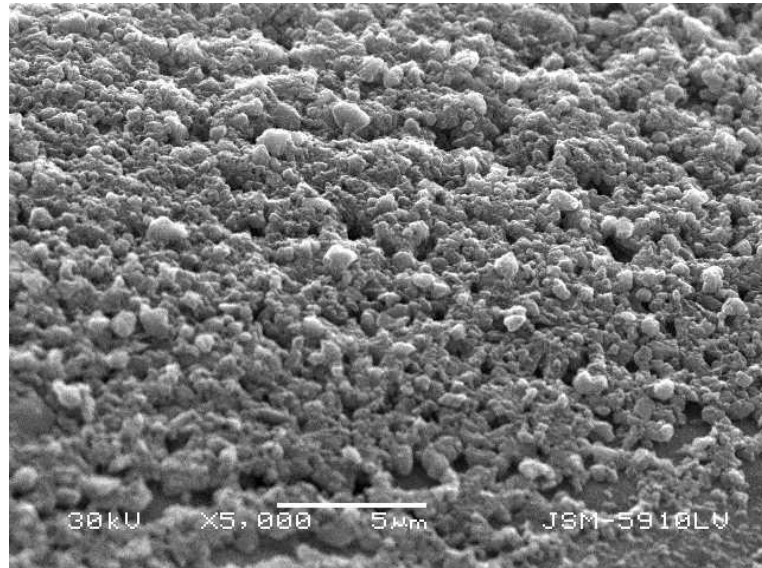


Şekil 3.45 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü

Şekil 3.44 316L paslanmaz çelik tel kafesin x250 büyütmedeki görünüşüdür. Şekilden kaplama öncesi tel kafesin kalınlığının 294 μm . olduğu görülmektedir. Şekil 3.45 daldırma yöntemi ile nano TiO_2 içeren kaplama çözeltisi ile kaplanmış 316L paslanmaz çelik tel kafesi göstermektedir. Kaplama sonrası tel kafes kalınlığının 300 μm olduğu görülmektedir. Buradan, daldırma yöntemi ile paslanmaz çelik tel kafes yüzeyine 3 μm . kalınlığında anataz formda fotokatalitik nano TiO_2 tozunun kaplandığı görülmektedir. Ayrıca kaplama öncesi zedelenmiş yapının kaplanma sonrası kaplama malzemesinin örtücülüğü nedeni ile ortadan kalktığı görülmektedir.

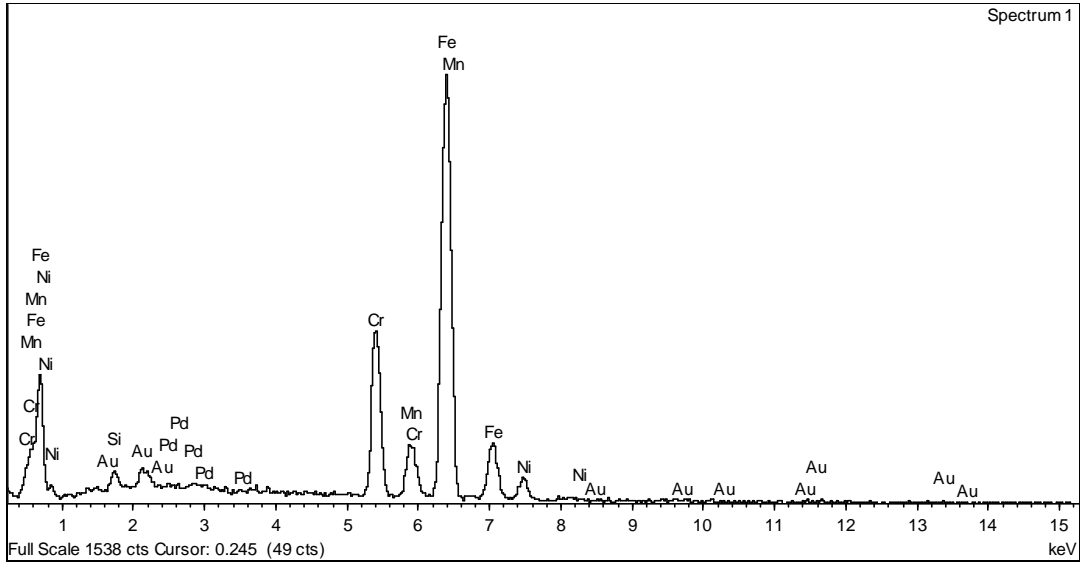


Şekil 3.46 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplanmadan önceki SEM görüntüsü

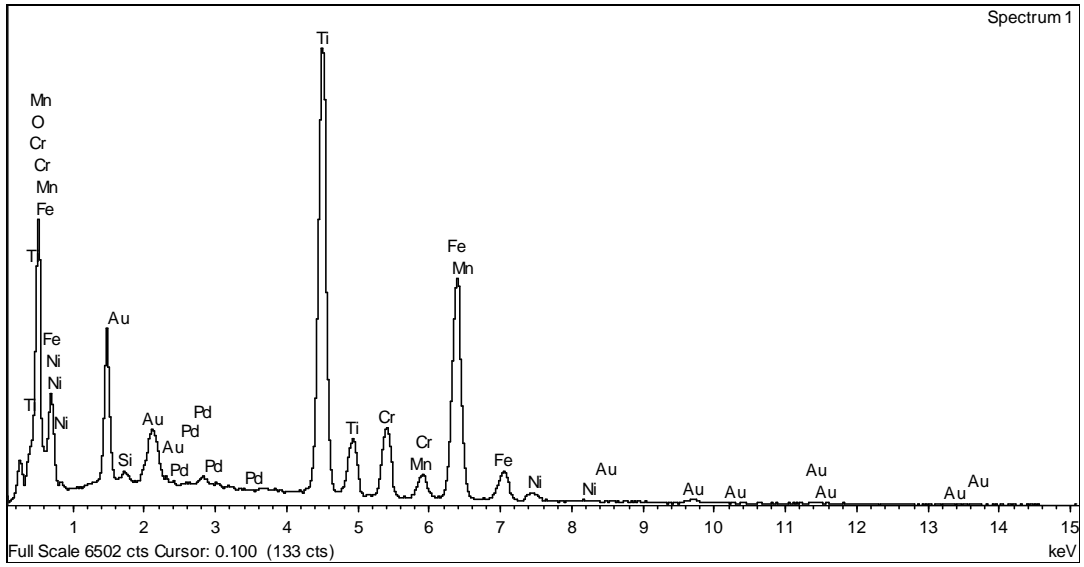


Şekil 3.47 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü

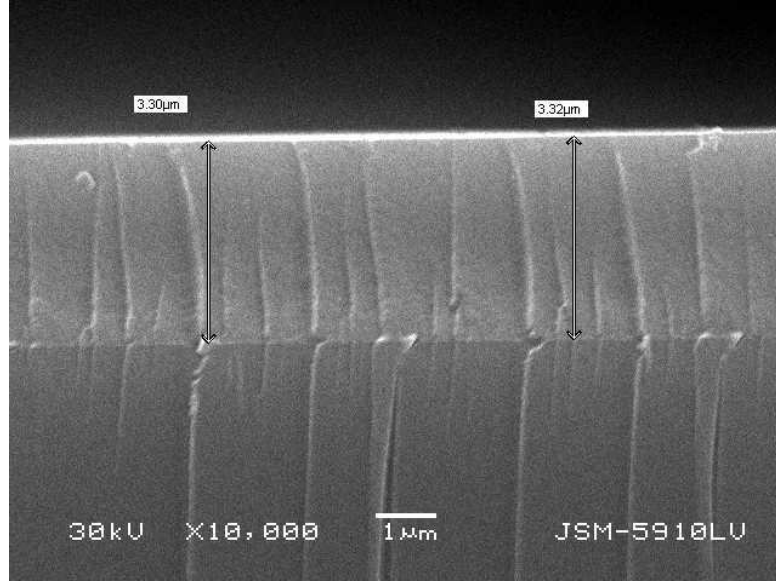
Şekil 3.46 da tel kafesin x5000 büyütmede kaplama öncesi görüntüsü ve Şekil 3.47 de tel kafesin x5000 büyütmede kaplama sonrası görüntüleri yer almaktadır. Yüzeyin homojen bir şekilde nano TiO₂ taneleri ile kaplandığı görülmektedir. Şekil 3.48 de tel kafesin kaplama öncesi EDS analizi ve Şekil 3.49 da tel kafesin kaplama sonrası EDS analizi yer almaktadır. Kaplama sonrası çelik kafesi oluşturan temel elementlerin yanında yüksek şiddette Ti ve O elementlerine de rastlanılmaktadır. Buradan, tel kafes yüzeylerine anataz formda fotokatalitik nano TiO₂ nin kaplandığı görülmektedir.



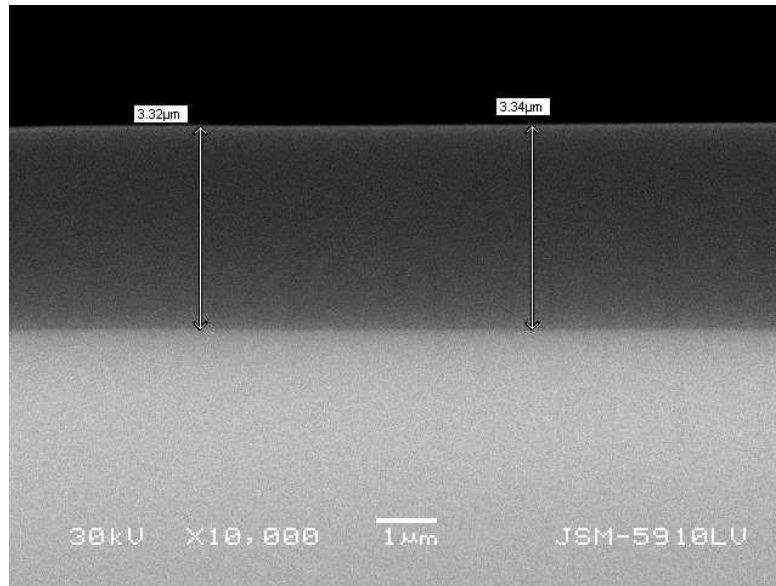
Şekil 3.48 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplanmadan önceki EDS analizi



Şekil 3.49 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplandıktan sonraki EDS analizi



Şekil 3.50 Nano TiO₂ ile kaplanmış cam malzemenin SEM görüntüsü

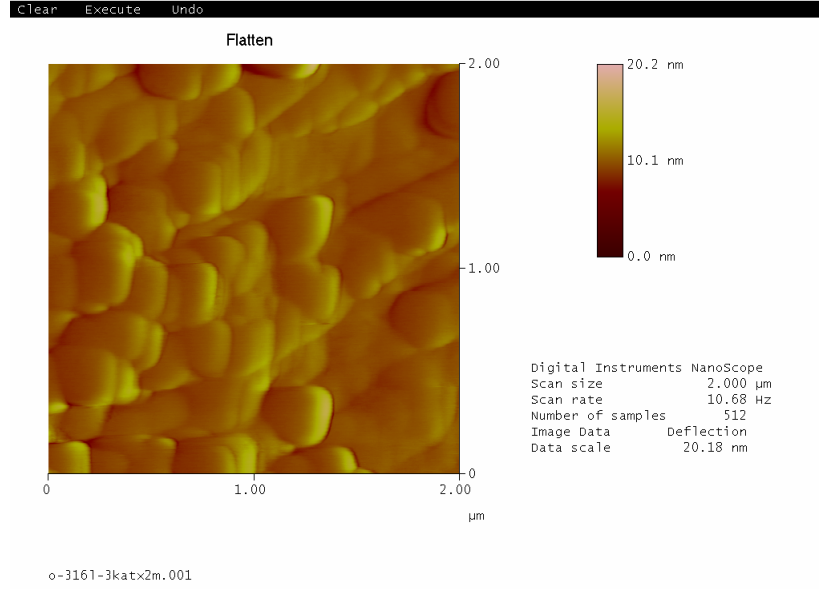


Şekil 3.51 Nano TiO₂ ile kaplanmış cam malzemenin geri saçılımlı SEM görüntüsü

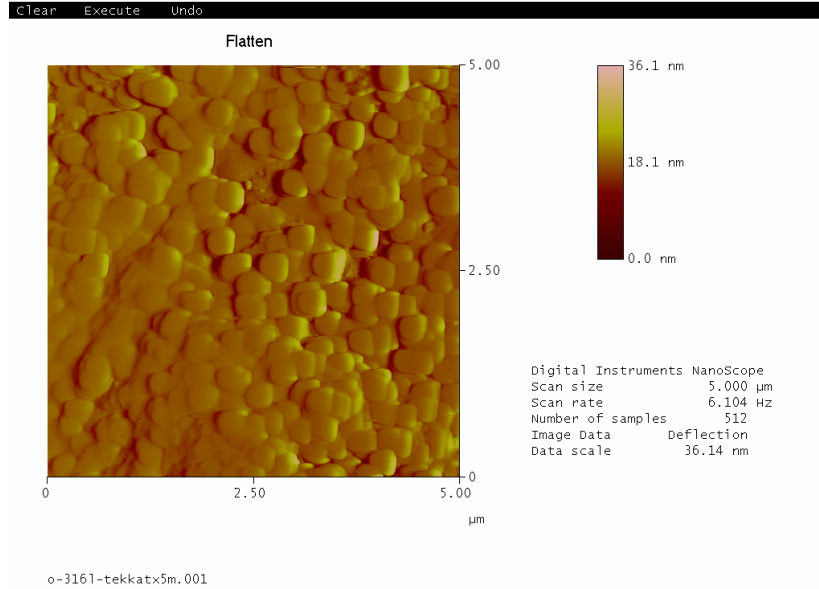
Şekil 3.50 düz camın x10000 büyütmedeki fotokatalitik nano TiO₂ ile kaplanmış kesit görüntüsüdür. Şekil 3.51 geri saçılımlı elektronlardan elde edilen kesit görüntüsüdür. Düz cam yüzeylerine 3.30 μm. kalınlığında kaplama yapılmış olduğu görülmektedir. Ayrıca geri saçılımlı elektronlardan elde edilen görüntüden kaplama malzemesinin kontrastının camın kontrastından farklı olduğu görülmektedir.

3.2.7.2 Kaplanan Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin AFM Analizleri

Sentezlenen ve kaplanan nano boyutlu tozların kaplama topoğrafyasını görüntülemek amacı ile Digital Instruments marka Nanoscope AFM cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.52 Kaplanan paslanmaz çelik tellerin AFM görüntüsü



Şekil 3.53 Kaplanan paslanmaz çelik tellerin AFM görüntüsü

Şekil 3.52 ve Şekil 3.53 paslanmaz çelik tellerdeki kaplamaların AFM görüntülerini göstermektedir. Buna göre tek kat kaplamada kaplama seviyesinde yükseklik en çok 36.1 nm. iken üç kat kaplamada bu değer 20.2 nm. ye gerilemiştir. Kaplama tekrarlandıkça yüzey homojen hale gelmekte ve kaplama yüzeyindeki yükseklik farkları azalmaktadır. Ayrıca kaplamayı meydana getiren nano TiO₂ tanelerinin de görüntüleri görülmektedir. Yüzeyin homojen bir şekilde nanometrik düzeyde kaplandığı görülmektedir.

3.3 Uygulama

Nano boyutlu anataz formundaki TiO_2 ile kaplanan paslanmaz çelik teller, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 60 dak. süresince etüvde kürleştirildikten sonra 5 lt. kullanım suyunda sırası ile farklı ortamlarda 5 mg. metilen mavisinin ve 5 mg. alizarin boyasının çözündüğü sirkülasyonlu bir akvaryum ortamına yerleştirildi ve akvaryum pompası ile sirküle ettirilerek 16W'lık UV lambası altında fotokatalitik özellikleri incelendi.

3.3.1 UV Spektroskopisi ile Tekstil Boyar Maddelerinin Parçalanmasının İncelenmesi

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde boyamalarda çok önemli bir yeri olan ve çok kullanılan alizarin ve metilen mavisi kompleks boyar maddeleri seçilmiştir. Kot boyamada önemli bir uygulaması olan metilen mavisi bileşiğinden 5 mg. madde tartılarak 5 lt. su içinde çözüldü. Yine aynı şekilde 5 lt. su içinde 5 mg. alizarin bileşiği çözülerek 1 ppm lik iki ayrı çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler 16 W lık UV ışın lambası altında Şekil 3.54 ve Şekil 3.57 de gösterilen sistemde cam akvaryumlar içinde sirküle ettirildi. Her 15 dakika aralıklarla alınan örnekler UV-Visible spektroskopi cihazında (Agilent Technologies UV/VIS Spectrometer) 5 cm boyundaki kuvars küvetler kullanılarak çözelti hazırlamada kullanılan su ile baseline yapıldıktan sonra UV ışın altındaki parçalanmayı izlemek üzere absorbans ölçüm değerleri okundu.

Şekil 3.54 ve Şekil 3.55, sırası ile alizarin boyasının UV ışığı altında fotokatalitik TiO_2 katalizörlüğünde parçalanma öncesi ve sonrası görüntülerini, Şekil 3.57 ve Şekil 3.58, sırası ile metilen mavisinin parçalanma öncesi ve sonrası görüntülerini göstermektedir.

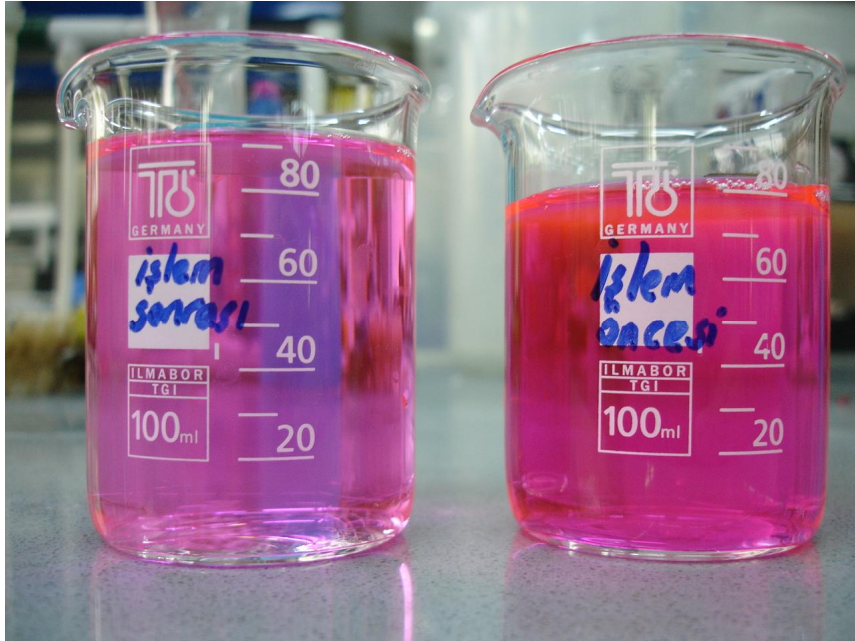
Şekil 3.56 daki grafikte 8 saatlik sürenin sonunda alizarin tekstil boyar maddesinin tamamen parçalandığı karakteristik piklerin yok olmasından anlaşılmaktadır. Grafikten de anlaşıldığı gibi alizarin boyar maddesi % 100 parçalanmıştır.

Şekil 3.59 daki grafikte de, yine 8 saatlik bir uygulamadan sonra metilen mavi çözeltisinin absorbans değerlerinin düştüğü ve ilk ölçülen değerlere göre büyük bir farklılık göstererek, metilen mavisinin parçalanmaya başladığı görülmüş oldu. Grafikten, metilen mavisinin yaklaşık % 90 nın parçalandığı görülmektedir.

Parçalanması çok zor olan ve büyük bir çevre kirliliğine neden olan bu maddelerin sentezlenen nano boyutlu TiO_2 tozlarının UV ışığı etkisi altında fotokatalitik özellik göstererek parçalanmaları başarı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.54 Alizarin tekstil boyası için fotokatalitik uygulama

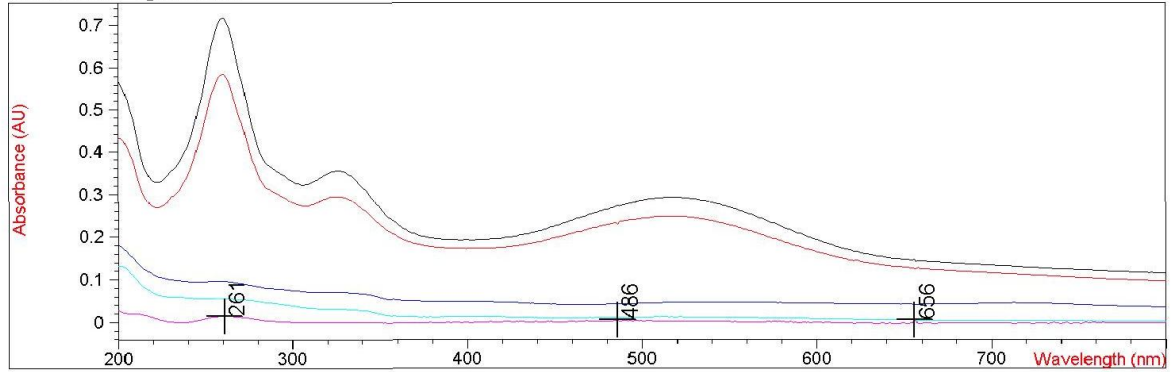


Şekil 3.55 Alizarin boyar maddesinde fotokatalitik etkinin gözlemlenmesi

Şekil 3.54 ve 3.55 parçalanma öncesi ve sonrası çözeltilerin renklerindeki değişimi göstermektedir.

Method file : <untitled>
 Information : Default Method
 Data File : <untitled>

Overlaid Spectra:



#	Name	Peaks (nm)	Abs (AU)
1		260.0	0.71736
1		326.0	0.35445
1		519.0	0.29131
2		260.0	0.58532
2		201.0	0.43039
2		325.0	0.29436
3		258.0	9.6887E-2
3		715.0	4.5394E-2
3		622.0	4.3546E-2
4		201.0	0.13253
4		259.0	5.5947E-2
4		***	***
5		261.0	1.4740E-2
5		486.0	6.3868E-3
5		656.0	5.0373E-3

Şekil 3.56 Alizarin tekstil boyar maddesinin fotokatalitik nano TiO₂ ile etkileşerek parçalanmasının UV ile gözlemlenmesi

Şekil 3.56 alizarin tekstil boyar maddesinin zamana bağlı olarak parçalanmasını göstermektedir. İlk başta yüksek pikler veren boyar maddenin UV ışığı altında fotokatalitik etkinin meydana gelmesi sonucu piklerin sıfırlandığı yani parçalanmanın %100 olduğu görülmektedir.



Şekil 3.57 Metilen mavi tekstil boyası için fotokatalitik uygulama



Şekil 3.58 Metilen mavi boyar maddesinde fotokatalitik etkinin gözlemlenmesi

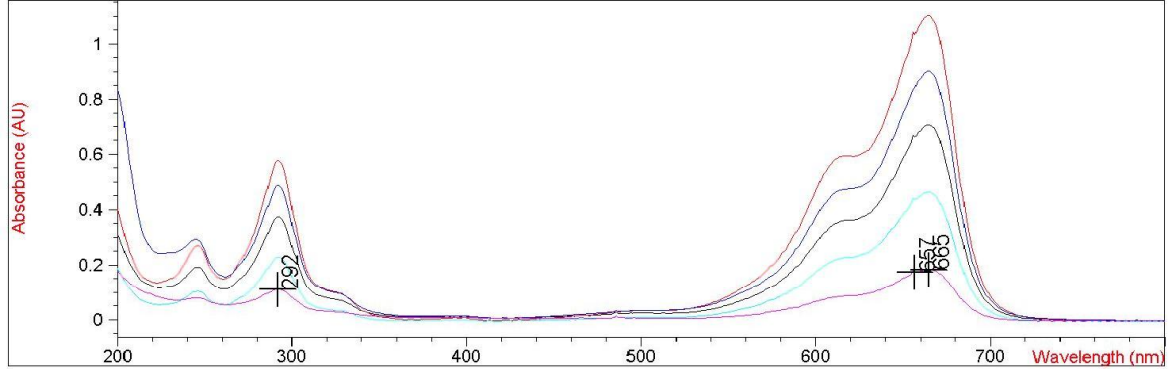
Şekil 3.57 ve Şekil 3.58 parçalanma öncesi ve sonrası çözeltilerin renklerindeki değişimi göstermektedir.

Spectrum/Peak Report

Date 30.09.2008 Time 22:50:48 Page 1 of 1

Method file : <untitled>
 Information : Default Method
 Data File : <untitled>

Overlaid Spectra:



#	Name	Peaks (nm)	Abs (AU)
1		665.0	0.70559
1		292.0	0.37390
1		619.0	0.36293
2		665.0	1.10230
2		618.0	0.59466
2		292.0	0.57653
3		664.0	0.90168
3		292.0	0.48690
3		245.0	0.29238
4		665.0	0.46343
4		619.0	0.22877
4		292.0	0.22798
5		665.0	0.18230
5		657.0	0.17422
5		292.0	0.11066

Şekil 3.59 Metilen mavi tekstil boyar maddesinin fotokatalitik nano TiO₂ ile etkileşerek parçalanmasının UV ile gözlemlenmesi

Şekil 3.59 metilen mavi tekstil boyar maddesinin zamana bağlı olarak parçalanmasını göstermektedir. İlk başta yüksek pikler veren boyar maddenin UV ışığı altında fotokatalitik etkinin meydana gelmesi sonucu piklerin azaldığı görülmektedir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sol-jel yöntemi ile 90 °C de reflüks altında 16 saat ve 500 °C ısıtma işlemi 2 saat sonunda iki adımda anataz formda fotokatalitik nano TiO₂ toz halinde başarı ile sentezlenmiştir.

Hidrotermal yöntemle 210 °C de 1.5 saat sonunda tek adımda anataz formda fotokatalitik nano TiO₂ toz halinde başarı ile sentezlenmiştir.

Su/alkoksit ve asit/alkoksit mol oranları değiştirilerek sol-jel yöntemi ile dört adet, hidrotermal yöntem ile dört adet olmak üzere daha önceki literatürlerde hiç çalışılmamış birbirinden farklı sekiz sentez gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.3).

Literatürde, TiO₂ ilmenitten 500 °C sıcaklıkta 63 saat sonunda (Shigeyuki, 2005), Ti metalinden 700 °C sıcaklıkta 3 saat sonunda (Yoshimura, 1987) hidrotermal yöntemle sentezlenmiş olup; bu çalışmada tetrapropyl-orthotitanattan 210 °C sıcaklıkta 1.5 saat sonunda tek adımda hidrotermal yöntemle başarı ile nano boyutta toz halinde sentezlenmiştir.

Buradan, hidrotermal yöntemle nano boyutlu fotokatalitik anataz formdaki TiO₂ sentezinin daha kısa sürede, daha düşük sıcaklıkta ve tek adımda sentezlendiği açıkça görülmektedir.

XRD analiz sonuçlarına göre sol-jel ve hidrotermal yöntemle JCPDS standartlarına göre 21-1272 JCPDS kart numarası ile uyumluluk gösteren anataz formda TiO₂ yapısı elde edilmiştir (Şekil 3.15).

Sentezlenen TiO₂ tozlarının kristal boyutlarını bulmak için XRD analiz neticelerinden elde edilen Full Width at Half Maximum (FWHM) değerleri Debye-Scherrer denkleminde uygulanarak (Denklemler 3.1) hazır olarak temin edilen ticari TiO₂ tozunun kristal boyutunun 60.86 nm olduğu, sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ tozlarının kristal boyutlarının 27.21-39.42 nm. arasında olduğu ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO₂ tozlarının kristal boyutlarının da 10.18-19.24 nm. arasında olduğu hesaplanmıştır (Çizelge 3.5). Bu boyutlar, pH 2.5 ve pH 3.5 ta elde edilmiştir.

Sentezlenen TiO₂ tozları içerisinde kristal boyutu en küçük olan kompozisyonun, 10.18 nm. kristal boyut değeri ile hidrotermal yöntem ile sentezlenen HT-3 tozu olduğu belirlenmiştir.

Literatürde, pH 7.0 de 17 nm, pH 4.0-6.0 aralığında ise 10-20 nm aralığında tozlar elde edilmiştir (Lu, C. ve Wen, M., 2007).

pH düştükçe kristal boyut küçülmekte, küresel yapı elde edilmektedir. Literatür bilgileri yapılan çalışmaları desteklemektedir (Lu, C. ve Wen, M., 2007).

XRD analizlerinden pik genişledikçe kristal ve tane boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Buradan, hidrotermal yöntemle sentezlenen anataz formdaki TiO_2 tozlarının kristal boyutlarının sol-jel yöntemiyle sentezlenen tozlara göre daha küçük olduğu görülmektedir.

Sentezlerin kompozisyonları incelendiğinde su oranı arttıkça ve asit oranı azaldıkça kristal boyutun küçüldüğü görülmektedir. Bu boyut küçülmesi gerek daldırarak kaplama gerekse fotokatalitik uygulamalarda oldukça olumlu etki yapmıştır.

BET yüzey analiz sonucunda, hazır olarak temin edilen ticari TiO_2 tozunun 1 gramının $6.50 m^2$ lik yüzeye homojen bir şekilde yayılabildiği ölçülmüştür.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 tozlarının BET yüzey alan analiz sonuçlarından gram başına $53.64-101.77 m^2$ yüzey alana sahip, homojen bir şekilde yayılabilen tozlar sentezlenmiştir (Çizelge 3.6).

Hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO_2 tozlarının BET yüzey alan analiz sonuçlarından gram başına $125.66-188.50 m^2$ yüzey alana sahip, homojen bir şekilde yayılabilen tozlar sentezlenmiştir (Çizelge 3.6).

Hazır olarak temin edilen ticari TiO_2 e göre yüzey alanı daha büyük nano boyutlu tozların sentezlendiği açıkça görülmektedir.

Literatürde, $124 m^2/gr$ yüzey alana sahip TiO_2 tozları sentezlenmiş olup (Tayade, R.J., vd., 2007), bu çalışmada $188.50 m^2/gr$ yüzey alanı değerine ulaşan tozlar başarı ile sentezlenmiştir.

Sonuç olarak bileşimdeki su oranı arttıkça ve asit oranı azaldıkça yüzey alanının büyüdüğü görülmektedir.

Elde edilen sonuçlardan, hidrotermal yöntemle sentezlenen anataz formdaki nano boyutlu TiO_2 tozların homojen ince film halinde geniş yüzeyli metal ve cam malzeme yüzeylerine ekonomik bir şekilde kaplanabileceği ve fotokatalitik uygulamalarda yüksek performans sergileyebileceği tespit edilmiştir.

Buradan, sentezlenen nano TiO_2 tozları içerisinde yüzey alanı en büyük değerde olan kompozisyonun, $188.50 m^2/gr$. değeri ile hidrotermal yöntem ile sentezlenen HT-3 tozu olduğu belirlenmiştir.

Hazır olarak temin edilen ticari TiO_2 tozunun SEM analiz sonucuna bakıldığında $x55000$ büyütmede partikül boyutunun $166-276 nm$. aralığında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.17).

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen TiO_2 tozlarının SEM analiz sonuçlarına bakıldığında x55000 büyütmede morfolojik yapılarının homojen görünümlü oldukları ve partikül boyutlarının 87.3-98.9 nm. aralığında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.18-3.21).

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO_2 tozlarının SEM analiz sonuçlarına bakıldığında x55000 büyütmede morfolojik yapılarının homojen görünümlü oldukları ve partikül boyutlarının 88-96.1 nm. aralığında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.22-3.25).

SEM den elde edilen görüntüler incelendiğinde ticari TiO_2 tozunun tane boyutunun sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozlara göre daha iri taneli olduğu açıkça görülmektedir.

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO_2 tozlarının tane boyutlarının sol-jel yöntemi ile sentezlenen partikül boyutlarından daha küçük olduğu görülmektedir. Ayrıca bu boyut değerlerinin kaplama prosesinde topaklaşmalar olmadan homojen bir kaplama için uygun bir aralık olduğu görülmüştür.

Morfolojik olarak incelendiğinde hazır olarak temin edilen ve sentezlenen tozların partiküllerinin homojen olarak dağıldığı, küresel şekle sahip oldukları da görülmektedir.

Bununla birlikte topaklaşmaların da olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin havadaki nem ve nano boyutlu taneler arası çekim kuvvetinin yüksek olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Bu sorun ultrasonik banyo ortamında giderilmiştir.

Anataz formdaki HT-3 tozunun diğer sentezlenen tozlara göre kıyası yapıldığında, SEM görüntüsünden ölçülemeyecek kadar homojen küresel mikroyapılı nano tanelere sahip olduğu görülmektedir. HT-3 tozunun tanelerinin oldukça nanometrik boyutta olması, bu tozun gerek kaplama gerekse fotokatalitik uygulamalar için yüksek performans sergileyeceğini işaret etmektedir.

SEM görüntülerinden, daha küçük nano boyutlu tanelerin olduğu görülmekte fakat analizlerin gerçekleştiği cihazın görüntü büyütme sınırı olan x55000 değerinin üstüne çıkılamaması nedeni ile bu nanometrik partiküllerin boyutları tam olarak ölçülememiş, daha hassas tane boyutu ölçümü için TEM analizine gereksinim duyulmuştur.

Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO_2 tozlarının EDS analizleri yapılmış, Ti ve O elementlerinin pikleri görülmüştür (Şekil 3.26).

Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO_2 tozlarının SEM analizlerinde geri saçılımlı elektronlar aracılığı ile elde edilen görüntülerinden yüksek saflıkta oldukları görülmektedir (Şekil 3.27).

TEM analizleri ile sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen fakat SEM de görülemeyen nanometrik TiO_2 tozlarının görüntüleri ve partikül boyutları gözlemlenmiştir (Şekil 3.29-3.36).

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen tozların tane boyutları 50-100 nm. arasında iken, hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozların tane boyutları 15-50 nm. arasındadır. Sentezlenen tozlar içinden HT-3 tozu en iyi tane boyutu dağılımını göstermektedir.

Buradan, XRD, SEM, BET ve TEM analizleri incelendiğinde, çalışmanın bir sonraki aşamaları olan kaplama prosesi ve fotokatalitik uygulamaları için hidrotermal yöntem ile sentezlenen HT-3 tozunun en iyi performansı sergileyeceği kanısına varılmıştır.

Sol-jel halindeki çözeltinin hidrotermal işlem sonrasında yapılan FT-IR analizlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde kararlı TiO_2 anataz yapısına dönüşümün olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.39). Yapı, Tayade, R.J., vd., (2007) nin çalışması ile uyum göstermektedir.

Kaplamalar için 0.64 mm. x 1.04 mm. açıklığına sahip 2 mm. kalınlığında ve 9.5 cm. çaplı dairesel boyutlardaki 316L paslanmaz çelik tel kafesler ve 6.5 cm. x 2.5 cm. ebatlı 1 mm. kalınlığındaki düz camlar kullanılmıştır.

316L paslanmaz çelik kafes teller ve camlar sol-jel prosesi ile daldırarak kaplama yöntemi ile kaplanmıştır.

Kaplama yöntemi olarak paslanmaz çelik tel kafesler kaplama yöntemlerinden biri olan ve homojen kaplamaların elde edilmesini sağlayan Daldırarak Kaplama (Dip-coating) yöntemi kullanılmıştır. Daldırarak kaplama cihazı (Chemat Dip Master 201) içerisinde askıda tutulan çelik tel kafesler ve camlar kaplama çözeltisini içeren daldırma kabına sabit hızla daldırılıp üç saniye süresince tutulduktan sonra 12 inç/dak. (30.48 cm/dak) hızla geri çekilerek kaplanmıştır (Şekil 3.42 ve Şekil 3.43). Bu cihazda en yüksek çekme hızı 12 inç/dak. (30.48 cm/dak) ve en düşük çekme hızı 1 inç/dak (2.54 cm/dak) dır.

Kaplama prosesinde, XRD, SEM, BET ve TEM karakterizasyonlarından yararlanılarak en iyi kaplama ve fotokatalitik performans sergileyebilecek olan hidrotermal yöntemle sentezlenmiş olan HT-3 tozu kullanılmıştır.

Sol-jel prosesiyle hazırlanan kaplama çözeltisinin içerisindeki nano-TiO₂ grupları çelik tel kafes yüzeyinde ayarlı zaman periyotlarında ince bir film halinde kaplanıp kurutuldu. Bu işlem beş kez tekrarlanarak elde edilen nano-TiO₂ kaplanmış paslanmaz tel kafesler 150 °C sıcaklıktaki etüvde 1 saat süre tutularak kurutuldu, kaplama kürleştirilerek kimyasal olarak yüzeye yapışması sağlanmıştır.

Kaplanan malzemelerin SEM analizleri yapılmış, morfolojik yapıları ve kaplama kalınlıkları incelenmiştir. Buradan, daldırma yöntemi ile paslanmaz çelik tel kafes ve cam yüzeylerine ortalama 3 µm. kalınlığında anataz formda fotokatalitik nano TiO₂ tozlarının kaplandığı belirlenmiştir. Ayrıca EDS analizleri yapılmış, kaplama sonrası yüzeylerde TiO₂ nin olduğu tespit edilmiştir. (Şekil 3.44-51).

Kaplanan paslanmaz çelik tel kafeslerin AFM analizleri yapılmış, kaplama topoğrafyası incelenmiştir (Şekil 3.52-53). Buna göre tek kat kaplamada kaplama seviyesinde yükseklik en çok 36.1 nm. iken üç kat kaplamada bu değer 20.2 nm. ye gerilemiştir. Kaplama tekrarlandıkça yüzeyin homojen hale geldiği ve kaplama yüzeyindeki yükseklik farklarının azaldığı görülmüştür. Ayrıca kaplamayı meydana getiren nano TiO₂ tanelerinin yüzeyi homojen bir şekilde kapladığı görülmektedir.

Uygulama için alizarin ve metilen mavisi kompleks tekstil boyar maddeleri seçilmiştir. Alizarin ve Metilen mavisi bileşiklerinden ayrı ayrı 1 ppm lik bir çözeltiler hazırlanmış, hazırlanan bu çözeltiler 16 W UV ışın lambası altında Şekil 3.54 ve Şekil 3.57 de gösterilen sistemde cam akvaryum içinde sirküle ettirilmiştir. Her 15 dakika aralıklarla alınan örnekler UV-Visible spektroskopi cihazında (Agilent Technologies, UV-vis Spectrometer) 5 cm boyundaki kuvars küvetler kullanılarak çözelti hazırlamada kullanılan su ile baseline yapıldıktan sonra UV ışın altındaki parçalanmayı izlemek üzere absorbands ölçüm değerleri okunmuştur.

Alizarin tekstil boyar madde içeren çözeltinin 8 saatlik sürenin sonunda tamamen parçalandığı karakteristik piklerin yok olmasından görülmektedir. Buradaki parçalanmanın %100 oranına yakın olduğu görülmektedir (Şekil 3.56).

Metilen mavisi tekstil boyar madde içeren çözeltinin 8 saatlik sürenin sonunda absorbands değerlerinin düştüğü ve ilk ölçülen değerlere göre büyük bir farklılık gösterdiği, metilen mavisinin parçalanmaya başladığı görülmüş oldu. Buradan, metilen mavisinin yaklaşık % 90 nın parçalandığı görülmüştür (Şekil 3.59).

Parçalanması çok zor olan ve büyük bir çevre kirliliğine neden olan bu maddelerin parçalanması çok önemlidir ve bu çalışmada bu parçalanmalar başarı ile gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada, fotokatalitik özelliğe sahip birbirinden farklı pH ve kompozisyonlardan oluşan anataz formdaki TiO_2 tozları, sol-jel yöntemi ile 90 °C de reflüks altında 16 saat ve 500 °C ısıtma işlemiyle 2 saat sonunda iki adımda; hidrotermal yöntemle 210 °C de 1.5 saat sonunda tek adımda nano kristal boyut mertebesinde toz halinde başarı ile sentezlenmiştir. Sentezlenen tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri XRD, SEM, BET, TEM, ile karakterize edilmiş, en iyi toz yapısının HT-3 olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen HT-3 tozunun fotokatalitik özellikleri, paslanmaz çelik tel kafeslerin yüzeyi daldırma yöntemi ile kaplanarak sirkülasyonlu bir akvaryum ortamında 1 ppm lik alizarin ve metilen mavi tekstil boyar madde çözeltilerinin UV ışık altında parçalanabilirliği araştırılmış, belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin analizi sonucunda, çevre kirliliğine neden olan alizarin ve metilen mavi tekstil boyar madde çözeltilerinin sentezlenen fotokatalitik nano TiO_2 tozların etkisiyle UV ışık altında başarı ile parçalandığı, konsantrasyonlarının azaldığı gözlemlenmiştir.

Doktora tezi çalışması burada sonlanmış olup, çalışmanın bir üst aşaması ve geliştirilmiş devamı olarak UV ışığı etkisi altında fotokatalitik etki gösteren nano TiO_2 sentezine, Sn, Fe, Ag gibi metal elementlerin dop edilmesi ile birlikte fotokatalitik etkinin görünür ışık etkisi altında da gerçekleştirilebilmesi ve bunun yanında metal doplu ve ya metal dopsuz nano TiO_2 tozlarının sentezi ve bu sentezlerin anti-bakteriyel, anti-viral, hidrofilik etkilerinin araştırılması düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Adamson A.W., (1982), *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons, 4th Edtn.
- Akamatsu, K., Kimura, A., Matsubara, H., Ikeda, S. ve Nawafune, H., (2005), "Site-Selective Direct Photochemical Deposition of Copper on Glass Substrates Using TiO₂ Nanocrystals", *Langmuir*, 21, 8099-8102.
- Avcıata, O., Şahin, F., Avcıata, U., (2007), "Nano TiO₂ Sentezi ve Fotokatalitik Özellikleri", 21. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya, Türkiye.
- Avcıata, O., Sahin, F., Yaman, C., Avcıata, U., (2008), "Synthesis, Application and Characterization of Nano TiO₂", 2nd International Congress on Ceramics, Verona, Italy.
- Bach, H.ve Krause D., (1997), *Thin Films on Glass*, Springer, Germany.
- Bahnemann, D.W., (2000), *Res. Chem. Intermed.*, 26, 207.
- Byrappa, K., (2001), *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes Publications, U.S.A.
- Dislich, H. ve Hinz, P., (1984), "History and Principals of the Sol-Gel Process and Some New Multicomponent Oxide Coatings", *J. Non-Cryst Solids*, 48, 11-16.
- Drexler, K.E., (1986), *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Doubleday, ISBN 0-385-19973-2
- Drexler, K.E., (2006), *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, ISBN 0-471-57518-6
- Francis, L.F., (1996), *Sol-Gel Methods for Oxide Coatnigs, Intermetallic and Ceramic Coatings*, Marcel Dekker
- Fujishima, A., Rao, T.N., (2000), *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1.
- Goswami, D.Y., Trivedi D.M., ve Block, S.S., (1997), "Photocatalytic Disinfection of Indoor Air", *J. Sol. Energy* 119, pp. 92–96.
- Guenther, K.H., (1981), *Thin Solid Films*, 77, 239-251.
- Hoffman, M.R., Martin, S.T., (1995), *Chem. Rev.*, 95, 69.
- Hollannd, L., (1964), *The Properties of Glass Surfaces*, Chapman & Hall, London.
- Howe, R.F., (1998), *Dev. Chem. Eng. Miner. Process*, 6, 55, 1998
- Hur, J.S., ve Koh, Y., (2002), "Bactericidal Activity and Water Purification of Immobilized TiO₂ Photocatalyst in Bean Sprout Cultivation", *Biotechnol. Lett.* 24, pp. 23–25.
- JCPDS, (1978), *Joint Committee on Powder Diffraction Standards for Anatase*, PDF Card Number 21-1272, USA.
- Kavan, L., Gratzel, M., Gilbert, S.E., Klemenz, C., Scheel, H.J., (1996), "Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase", *J. Am. Chem.Soc.*, 118, (28), pp. 6716-23.
- Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto K., ve Fujishima, A., (1997), "Photocatalytic Bactericidal Effect of TiO₂ Thin Films: Dynamic View of the Active Oxygen Species Responsible For The Effect", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 106, pp. 51–56.

- Kim, H., Lee, S., Han, Y., Park, (2005), J., "Preparation of Dip-Coated TiO₂ on Ceramic Foam Pellets", *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 41, issue 18, pp. 6150-6153.
- Kominami, H., Kohno, M., Kera, Y., (2000), "Synthesis Brookite Type Titanium Oxide Nano Crystals Inorganic Media, *J. Mater. Chem.*, 10, 1151-56.
- Kutal, C., Serpone, N., (1993), *Photosensitive Metal Organic Systems: Mechanistic Principles and Applications*, American Chemical Society, Washington D.C.
- Lee, H.Y., Park, Y.H., ve Ko, K.H., (2000), "Correlation Between Surface Morphology and Hydrophilic/Hydrophobic Conversion of MOCVD-TiO₂ Films", *Langmuir* 16, pp. 7289-7293.
- Lu, C. ve Wen, M., (2007), "Synthesis of Nanosized TiO₂ Powders via a Hydrothermal Microemulsion Process", Department of Chemical Engineering, National Taiwan University, Taipei
- Machida, M., Norimoto, K. ve Kimura, T, (2005), "Antibacterial Activity of Photocatalytic TiO₂ Thin Films with Photodeposited Silver on the Surface of Sanitaryware", *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 95-100.
- Malato, S.B., (2002), *J., Appl. Catal.: B*, 37, 1.
- Miyauchi, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K., ve Watanabe, T., (2000), "Photoinduced Surface Reactions on TiO₂ and SrTiO₃ films: Photocatalytic Oxidation and Photoinduced Hydrophilicity", *Chem. Mater.* 12, pp. 3-5.
- Pacheco, C., Prairie, M., Yellowhorse, L., (1991), "Photocatalytic Destruction Of Chlorinated Solvents With Solar Energy", International Solar Energy Conference, 1991.
- Parmon, V.N., (1997), *Catal. Today*, 39, 137.
- Penn, R. L., Banfield, J. F., (1999), *Geochim. Cosmochim Acta*, 63, 1549
- Pichat, P., (2001), *J. Phys. IV: Proc.* 11, 141.
- Pilotek S. and Schmidt H. (2003), "Wettability of Microstructured Hydrophobic Sol-Gel Coatings", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26, 789-792.
- Pulker H.K. (1984), "Coatings on Glass", Elsevier
- Saadoun, L.A., (2000), *J.A., Mater. Res. Bull.*, 35,193.
- Sakai, N., Tsuji, H., Sugahara, H., Gotoh, Y., and Ishikawa, J., (2005), "Silver Negative-Ion Implantation to Sol-Gel TiO₂ Film for Improving Photocatalytic Property under Fluorescent Light, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 237, pp. 433-437
- Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T., ve Hashimoto, K., (2001), "Highly Hydrophilic Surfaces of Cathodically Polarized Amorphous TiO₂ Electrodes", *J. Electrochem. Soc.* 148, pp. 3023-3026.
- Sakai, N., Wang, R., Fujishima, A., Watanabe T., ve Hashimoto, K., (1998), "Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO₂ Surfaces", *Langmuir* 14, pp. 5918-5920.
- Sakka, S. (2005), *Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Processing Characterization and Applications*, Kluwer Academic Publishing.

- Sayıllan, F., Asiltürk, M., Erdemoğlu, S., Akarsu, M., Sayıllan, H., Erdemoğlu, M., ve Arpaç, E., (2006), "Characterization and Photocatalytic Properties of TiO₂-Nanosols Synthesized by Hydrothermal Process at Low Temperature", *Materials Letters*, Vol. 60, 230-235.
- Schmidt H. (1988), "Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, pp. 51-64.
- Schmidt H. (1994), "Multifunctional Inorganic-Organic Composite Sol-Gel Coatings for Glass Surfaces ", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 178, 302-312.
- Serpone, N., Salinaro, A. ve Emeline, A., (2000), *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, 130, 83.
- Silverstein and Bassler (1967), *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*, Wiley, 2nd Edn.
- Somiya, S. ve Roy, R. (2000), "Hydrothermal Synthesis of Fine Oxide Powders", *Bull. Materials Science*, Vol. 23, No 6, pp. 453-460
- Somiya, S., (1994), *Advanced Materials 1993*, VI. Trans. MRS-Japan *Frontiers in Materials Science and Engineering*, Vol. 19B, p. 1105.
- Somiya, S., Roy, R. ve Komernani, S., (2005), *Chemical Processing of Ceramics*, Second Edition, Taylor & Francis.
- Somiya, S., (2003), "Hydrothermal Processing in Ceramics", *Handbook of Advanced Ceramics*, pp. 471-513.
- Strawbridge and James P.F., (1986) "The Factors Affecting the Thickness of Sol-Gel Derived Silica Coatings Prepared by Dipping", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 86, 381-393.
- Sun, R.D. , Nakajima, A., Fujishima, A., Watanabe, T., ve Hashimoto, K., (2001), "Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and TiO₂ Thin Films", *J. Phys. Chem. B* 105, pp. 1984–1990.
- Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K., ve Fujishima, A., (1998), "Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Thin Film Photocatalysts", *Environ. Sci. Technol.* 32, pp. 726–728.
- Şam E.D., S.Kirtay and Gunay V. (2004), "Hydrophobic (Water Repellant) Silane Films Having High Heat Resistance by Sol-Gel Dip Coating", *Key Engineering Materials*, 264-268, pp. 379-382.
- Taniguchi, N., (1974), "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'", *Proc. Intl. Conf. Prod. London, Part II, British Society of Precision Engineering*, 1974.
- Tayade, R.J., vd., (2007), "Photocatalytic Degradation of Dyes in Water by Anatase", *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, pp. 455-462.
- Tennakone, T. ve Kottegoda, I.R.M., (1996), *J. Photochem Photobiol: A Chem*, 93, 79.
- Uhlmann D.R. (1984), *Glass: Science and Technology*, Academic Press Inc.
- Uhlmann D.R., Suratwala T., Davidson K., Boulton J.M. and Teowee G. (1997) "Sol-Gel Derived Coatings on Glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 218, 113-122.
- Venkatachalam, N. et. al., (2007), "Sol-Gel Preparation and Characterization of Nanosize TiO₂", *Mater. Chemistry and Physics*, pp. 454-459.

- Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., ve Watanabe, T., (1997), "Light-Induced Amphiphilic Surfaces", *Nature* 388, pp. 431–432.
- Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., ve Watanabe, T., (1998), "Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ Surfaces", *Adv. Mater.* 10, pp. 135–138.
- Watanabe, T., Sunada, K., Hashimoto, K., (2003), "Bactericidal Activity of Copper-Deposited TiO₂ Thin Film under Weak UV Light Illumination", *Environ. Sci. Technol.*, 37 (20), pp 4785–4789.
- Watanabe, T., Fukayama, S., Miyauchi, M., Fujishima, A., ve Hashimoto, K., (2000), "Photocatalytic Activity and Photo-Induced Wettability Conversion of TiO₂ Thin Film Prepared by Sol-Gel Process on a Soda-Lime Glass", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19, pp. 71–76.
- Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A., ve Hashimoto, K., (1999), "Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Titanium Dioxide Coated Glass", *Thin Solid Films* 351, pp. 260–263.
- Yoldas B.E. (1984), "Part IV. Preparation Techniques and Properties of Glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63, 145-154.
- Yoldas B.E. (1986), "Hydrolytic Polycondensation of Si(OC₂H₅) and Effect of Reaction Parameters ", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 83, 375-390.
- Yoldas, B.E. (1982), "Structure Variations in Organic Polymers and Glass Networks", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 51, 105-121.
- Yoldas, B.E. (1993), "Technological Significance of Sol-Gel Process and Process-Induced Variations in Sol-Gel Materials and Coatings", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, pp. 65-77.
- Yoldas, B.E. (1994), "Molecular Design and Processing Effects on Sol-Gel Derived Thin Films", *Chimica Chronica, New Series*, 23, 147-156.
- Yoshimura, M., (2001), *Handbook of Hydrothermal Technology*, William Andrew Publishing, U.S.A.
- Zhang, Z.B. ve Wang, C.C., (1998), *J. Phys. Chem. B.*, 102, 10871
- Zheng, Y., Shi, E., Cui, S., Li, W., Hu, X., (2000), "Hydrothermal Preparation of Nanosized Brookite Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, (10), 2634-36.

İNTERNET KAYNAKLARI

www.drexler.com

www.intel.com

www.solgel.com

www.tipe.org

www.tzhealth.com

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 27.03.1976

Doğum yeri İstanbul

Lise 1991-1994 Özel Üsküdar Bağlarbaşı Lisesi

Lisans 1995-1999 Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fak.
Seramik Mühendisliği Bölümü

İngilizce Hazırlık 1999-2000 İstanbul Teknik Üniversitesi
Yabancı Diller Yüksekokulu

Yüksek Lisans 2000-2003 İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı
Seramik Müh. Programı

Doktora 2003- Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı
Üretim Metalurjisi Programı

Çalıştığı kurum

2004- Yıldız Teknik Üniversitesi Meslek Yüksekokulu
Seramik Programı Öğretim Görevlisi