

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANO TiO<sub>2</sub> SENTEZİ VE UYGULAMASI**

611

Kimyager Figen ŞAHİN

**F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ulvi AVCIATA**

Prof.Dr. Ahmet GÜL

Prof.Dr. Nebahat DEMİRHAN

**İSTANBUL, 2009**

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ .....	v
KISALTMA LİSTESİ .....	vi
ŞEKİL LİSTESİ .....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	x
ÖNSÖZ .....	xi
ÖZET .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
1. NANOTEKNOLOJİ .....	14
2. Ti ATOMUNUN ve TiO <sub>2</sub> 'İN ÖZELLİKLERİ .....	15
2.1 Ti Atomu .....	15
2.2 TiO <sub>2</sub> 'in Özellikleri .....	18
3. NANO TiO <sub>2</sub> ve FOTOKATALİTİK ETKİSİ .....	20
4. SOL - JEL YÖNTEMİ ile TiO <sub>2</sub> SENTEZİ .....	23
4.1 Sol ve Jel Tanımı .....	23
4.2 Sol-Jel Yöntemi .....	25
4.2.1 Kolloidal Sol .....	25
4.2.2 Alkoksit Yöntemi .....	26
4.3 Çözücüler – Su .....	27
4.4 Metal Tuz Çözeltileri .....	27
4.5 Sol-Gel Yönteminin Aşamaları .....	28
4.5.1 Hidroliz .....	28
4.5.2 Kondenzasyon .....	29
4.5.3 Jelleşme .....	29
4.6 Sol- Gel Yöntemini Etkileyen Faktörler .....	30
4.6.1 pH .....	30
4.6.2 Katalistin Yapısı ve Konsantrasyonu .....	30
4.6.2.1 Asit Katalizli Mekanizma .....	30
4.6.2.2 Baz Katalizli Mekanizma .....	31
4.7 Sol-Jel Yönteminin Avantajları .....	32
4.8 Sol-Jel Yönteminin Dezavantajları .....	32
4.9 Sol-Jel Yönteminin Uygulama Alanları .....	32
5. HİDROTERMAL YÖNTEM ile TiO <sub>2</sub> SENTEZİ .....	33

5.1	Hidrotermal Mikroemülsiyon Yöntemi Kullanılarak Nanoboyutta TiO <sub>2</sub> Sentezi.	37
6.	KAPLAMA TEKNİKLERİ.....	41
6.1	Daldırma Yöntemi ( Dip Coating).....	41
6.2	Döndürerek Kaplama (Spin Coating).....	44
6.3	Sıvı Püskürtme Yöntemi (Spray Coating).....	45
6.4	Elektrokinetik Biriktirme (EPD- Electro Phoretic Deposition) Yöntemiyle Kaplama.....	46
7.	KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU .....	47
8.	BOYARMADDELER.....	47
8.1	Boyarmaddelerin Genel Özellikleri.....	47
8.1.1	Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	47
8.1.1.1	Konstitüsyona Göre Sınıflama.....	47
8.1.1.2	Boyama Özelliklerine Göre Sınıflama .....	52
	Direkt Boyarmaddeler .....	52
	Küpe Boyarmaddeleri.....	52
	Kükürt Boyarmaddeleri .....	54
	Azoik (Naftol AS) Boyarmaddeler.....	54
	Reaktif Boyarmaddeler.....	54
	İngrain Boyarmaddeleri.....	55
	Oksidasyon Boyarmaddeleri .....	55
	Asit Boyarmaddeler.....	55
	Bazik Boyarmaddeler .....	56
	Mordan Boyarmaddeleri.....	57
	Krom Boyarmaddeleri .....	57
	Metal-Kompleks Boyarmaddeler .....	58
	Dispers Boyarmaddeler .....	59
	Pigment Boyarmaddeler .....	59
8.2	Boyarmaddelerin Ticarete Bulunuşu.....	59

8.3	Boyarmaddelerin Ticari Adları.....	59
9.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	60
10.	SENTEZ .....	61
10.1	Malzemeler ve Cihazlar .....	61
10.2	Sol-jel Yöntemi ile Nano TiO <sub>2</sub> Sentezi .....	62
10.3	Hidrotermal Yöntem ile Nano TiO <sub>2</sub> Sentezi .....	65
10.4	Sol-Jel ve Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Tozların Karakterizasyonları.....	67
10.4.1	XRD Analizleri.....	67
10.4.1.1	Kristal Boyut Analizleri.....	68
10.4.1.2	Yüzey Alanı (BET) Analizleri.....	69
10.4.1.3	Sentezlenen TiO <sub>2</sub> Tozlarının SEM Analizleri .....	70
10.4.1.4	Sentezlenen TiO <sub>2</sub> Tozlarının EDS Analizleri.....	72
10.4.1.5	Sentezlenen TiO <sub>2</sub> Tozlarının TEM Analizleri .....	73
10.4.1.6	FT-IR Analizleri .....	74
10.5	Kaplama Prosesi .....	76
10.5.1	Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin Özellikleri .....	76
10.5.2	Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması .....	76
10.5.3	Daldırma Yöntemiyle Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin Kaplanması .....	77
10.5.4	Kaplanan Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin SEM ve EDS Analizleri.....	79
10.6	Çeşitli Boyarmaddelerin, TiO <sub>2</sub> 'in Fotokatalizör Özelliğini Kullanarak Parçalanması .....	81
10.6.1	Uygulama.....	82
10.6.2	Akvaryum ortamında tekstil boyarmaddelerinin UV Spektroskopisi ile parçalanmasının incelenmesi.....	82
10.6.3	Ultrasonik Ortamda UV Işık Altında TiO <sub>2</sub> Etkisi ile Boyarmaddelerin Parçalanması .....	88
10.7	Sonuçlar ve Tartışma .....	90
	KAYNAKLAR.....	92
	INTERNET KAYNAKLARI.....	95
	ÖZGEÇMİŞ.....	96

## SİMGE LİSTESİ

$v$	Çekiş hızı
$d$	Geometrik kalınlık
$D_p$	Nanometre cinsinden kristal boyutu
$\lambda$	Dalga boyu
$\theta$	Kırınım açısı
$^\circ$	Derece
$\beta$	Beta
$\mu$	Mikro
nm.	Nanometre

## KISALTIMA LİSTESİ

UV	Mor-ötesi (ultraviole)
VIS	Görünür
FT - IR	Fourier Transform - Kıızıl Ötesi (infrared)
AFM	Atomik Güç Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
BET	Yüzey Alan Ölçümü
XRD	X-Işınları Kırınımı
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopu
HCl	Hidroklorik asit
EtOH	Etanol
Mpa	Mega Paskal
GHz.	Gigahertz
316L	Paslanmaz çelik

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 2 nm çapa sahip DNA çift helix .....	14
Şekil 2.2.1 Titanyumun rutil, brukit ve anataz olmak üzere üç kristal yapısı .....	18
Şekil 4.1 TiO <sub>2</sub> in fotokatalitik etkisi ve bitkideki klorofilin fotosentez etkisi (www.tipe.org) .....	21
Şekil4.2 Fotokatalizlenme mekanizması (www.tipe.org) .....	21
Şekil4.3 Fotokatalitik nano TiO <sub>2</sub> in uygulama alanları (www.tipe.org) .....	22
Şekil4.4 Fotokatalitik nano TiO <sub>2</sub> in hava temizleyici özelliğinin kullanılabileceği farklı ortamlar .....	23
Şekil 4.1.1 Sol ve jel yapıları.....	24
Şekil 4.2.2.1 TiO <sub>2</sub> 'in modifiye edilmesi.....	27
Şekil4.3.1 Su molekülünün Lewis yapısında gösterilmesi.....	27
Şekil 4.4.1 (a) Katyonun (b) Anyonun çözülmesi.....	28
Şekil 4.5.3.1 Sol-jel yöntemi kullanılarak titanyum sentezi.....	29
Şekil5.1 Hidrotermal Ünite .....	34
Şekil5.2 Hidrotermal reaktör .....	35
Şekil5.3 Hidrotermal reaktörün iç kısmı ve reaktörü oluşturan parçalar (Somiya, 2005).....	35
Şekil5.4 100 MPa ve 3 saatlik hidrotermal oksidasyon sonucu Ti ürününün sıcaklık - miktar grafiği.....	37
Şekil5.1.1 UV ışık altında a)pH 4, b) pH 5, c) pH 6 ve d)pH 7'de hidrotermal mikroemülsiyon yöntemi ile sentezlenmiş TiO <sub>2</sub> tozlarının metilen mavisine katalitik etkisinin UV-vis spektrumunda görünümü.....	38
Şekil5.1.2 (■) pH 4, (●) pH 5, (▲) pH 6, (▼) pH 7, (◆) ticari toz (ST-01) ve (◀) blanktaki metilen mavisinin 664nm dalga boyunda UV-vis spektrumundaki absorbans görüntüsü .....	39
Şekil5.1.3 Hidrotermal mikroemülsiyon yöntemiyle sentezlenmiş TiO <sub>2</sub> tozların oluşma mekanizması .....	40
Şekil6.1 Titandioksit kaplanmış ve kaplanmamış yüzey arasındaki fark.....	41
Şekil7.1.1 Daldırma yöntemi ve basamakları (Sakka, 2005) .....	42
Şekil7.1.2 Kaplama basamakları (Sakka, 2005).....	42
Şekil6.1.1 TiO <sub>2</sub> dip coating kaplamanın endüstriyel uygulaması .....	43
Şekil6.2.1 Döndürerek kaplama işlemi .....	44
Şekil6.3.1 Sıvı püskürtme yöntemi .....	45
Şekil 7.7.1 EPD yöntemi .....	46
Şekil 8.1.1.2.1 Kongo kırmızısı.....	52

Şekil 8.1.1.2.2 İndigo Boyarmaddesi .....	53
Şekil 8.1.1.2.3 Trianpurple Boyarmaddesi .....	53
Şekil 8.1.1.2.4 Asit magenta.....	56
Şekil 8.1.1.2.5 Orange II .....	56
Şekil 8.1.1.2.6 Alizarin.....	58
Şekil 8.1.1.2.7 Alizarin gelb 2G .....	58
Şekil 11.2.1 Sol-jel yöntemi ile sentezlenen nano TiO <sub>2</sub> tozlarının jel hali.....	63
Şekil 11.2.2 Sol-jel yöntemi ile nano TiO <sub>2</sub> sentezinin genel akış şeması .....	64
Şekil 11.3.1 Hidrotermal yöntem ile nano TiO <sub>2</sub> sentezinin genel akış şeması.....	66
Şekil 11.4.1.1 Sol-Jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen tozların XRD analiz sonuçları ..	67
Şekil 11.4.1.1.1 Kristal boyut ile tane boyutu arasındaki bağlantı.....	68
Şekil 11.4.1.3.1 Ticari TiO <sub>2</sub> tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	71
Şekil 11.4.1.3.2 SJ tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü .....	71
Şekil 11.4.1.3.3 HT-3 tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü .....	71
Şekil 11.4.1.4.1 Sentezlenen nano boyutlu anataz formdaki TiO <sub>2</sub> tozlarının EDS analiz sonucu	72
Şekil 11.4.1.5.1 Ticari TiO <sub>2</sub> nin TEM görüntüsü .....	73
Şekil 11.4.1.5.2 SJ tozunun TEM görüntüsü.....	73
Şekil 11.4.1.5.3 HT tozunun TEM görüntüsü .....	74
Şekil 11.4.1.6.1 Sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenecek nano TiO <sub>2</sub> tozların reaksiyon öncesi FT-IR spektrumu .....	75
Şekil 11.4.1.6.2 Sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano TiO <sub>2</sub> tozların reaksiyon sonrası FT-IR spektrumu .....	75
Şekil 11.5.2.1 Kaplama çözeltisi .....	77
Şekil 11.5.3.1 Chemat Dip Master 201 daldırarak kaplama cihazı .....	78
Şekil 11.5.3.2 Paslanmaz çelik tel kafeslerin daldırma yöntemiyle kaplanması.....	78
Şekil 11.5.3.3 Fotokatalitik nano boyutlu TiO <sub>2</sub> ile kaplanmış paslanmaz çelik tel kafes .....	79
Şekil 11.5.4.1 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplanmadan önceki görüntüsü .....	79
Şekil 11.5.4.2 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplandıktan sonraki görüntüsü .....	80
Şekil 11.5.4.3 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplanmadan önceki EDS analizi .....	80
Şekil 11.5.4.4 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplandıktan sonraki EDS analizi.....	81
Şekil 11.6.2.1 İndigo boyarmaddesinin UV ışık altında akvaryum ortamında TiO <sub>2</sub> etkisi ile parçalanması .....	83
Şekil 11.6.2.2 Akvaryum ortamı- boyarmaddenin sirküle ettirilmesi .....	83
Şekil 11.6.2.3 Fotokatalitik etkinin gözlemlenmesi .....	84
Şekil 11.6.2.4 Alizarin tuzu boyarmaddesinin UV ışık altında akvaryum ortamında TiO <sub>2</sub> etkisi	

ile parçalanması .....	85
Şekil 11.6.2.5 Alizarin tekstil boyasının fotokatalitik uygulaması .....	85
Şekil 11.6.2.6 Fotokatalitik etkinin gözlemlenmesi .....	86
Şekil 11.6.2.7 Lanasyn Yellow M-2GL boyarmaddesinin UV ışık altında akvaryum ortamında TiO <sub>2</sub> etkisi ile parçalanması .....	87
Şekil 11.6.2.8 Lanasyn Navy M-BL boyarmaddesinin UV ışık altında akvaryum ortamında TiO <sub>2</sub> etkisi ile parçalanması .....	87
Şekil 11.6.2.9 Neutrilan Black M-RX boyarmaddesinin UV ışık altında akvaryum ortamında TiO <sub>2</sub> etkisi ile parçalanması .....	88
Şekil 11.6.3.1 Lanasyn Navy M-BL boyarmaddesinin UV ışık altında asidik ve ultrasonik ortamda TiO <sub>2</sub> etkisi ile parçalanması .....	89
Şekil 11.6.3.2 Lanasyn Navy M-BL boyarmaddesinin UV ışık altında bazik ve ultrasonik ortamda TiO <sub>2</sub> etkisi ile parçalanması .....	89

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1.1 Ticari Saf Titanyumun Mekanik Özellikleri .....	15
Çizelge 11.4.1.1.1 Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki TiO <sub>2</sub> tozların kristal boyut değerleri .....	69
Çizelge 11.4.1.2.1 Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki TiO <sub>2</sub> tozların yüzey alanı (BET) analiz değerleri .....	70

## ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı Programında yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmanın hazırlanmasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tez danışmanım sayın Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya, deneysel çalışmalarımın laboratuvar olanaklarını ve fikir desteklerini veren Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi sayın Dr. Oğuzhan AVCIATA'ya, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın Yrd. Doç. Dr. İbrahim Erden'e teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini hep yanımda hissettiğim sevgili anne ve babama teşekkürü bir borç bilirim.

## ÖZET

Titanyum; anataz, brukit ve rutil olmak üzere üç kristal formunda bulunmaktadır. Anataz  $TiO_2$ ; pigment, gaz sensörü, katalizör ve çevresel arıtmada fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yarıiletken olan anataz  $TiO_2$  kimyasal ve biyolojik olarak inert olması, mekanik olarak dayanıklı olması, çok iyi fotokatalizör aktiviteye sahip olması, düşük maliyet ve kolay çöktürülebilir olması gibi çok çeşitli özelliklere sahiptir. Bununla beraber nano anataz  $TiO_2$  çevresel arıtmada ve atık sularındaki zararlı kimyasalların parçalanmasında kullanılan ve en çok bilinen fotokatalistlerden birisidir. Fakat fotokatalizör  $TiO_2$ 'in en büyük dezavantajı görünür bölgedeki işlevselliğinin düşük olmasıdır.

Yarıiletken  $TiO_2$ ;  $WO_3$ ,  $ZnO$  gibi diğer metal oksitlere göre birçok avantajlara sahiptir. Bunlar, 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.

Sol-jel prosesi nano boyuttaki titanyum oksit tozlarını sentezlemek için kullanılmaktadır. Sol-jel prosesi daha çok metal kimyası ve seramik mühendisliği alanlarında kullanılan kimyasal tekniktir. Bunun gibi yöntemler, ağ yapmış partiküllerin veya polimerlerin oluşması için çeşitli başlangıç maddelerinin kullanılmasını öngörmektedir. Başlıca başlangıç maddeleri, hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonlarının değişik formlarında görev alan metal alkoksitler ve metal kloridlerdir. Metal oksitlerin oluşması, metal merkezli yapının okso(M-O-M) veya hidrokso(M-OH-M) köprüleriyle bağlanmasını içermektedir. Çözelti içerisinde metal-okso ve metal-hidrokso polimerleri oluşmaktadır. Bununla beraber, çözelti; ayrık partiküllerden, ağ yapmış polimerler oluşturarak sıvı ve katı fazlı yapıyı bir arada tutarak iki fazlı jel yapısına geçmektedir. Hidrotermal yöntem sıcak suda çözünebilir özellik gösteren tek kristal formları elde etmek amacıyla yüksek basınç altında gerçekleştirilmektedir. Autoklav denilen çelik basınç cihazı, reaksiyonların yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleşmesi için kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, fotokatalitik özelliğe sahip olan anataz formundaki  $TiO_2$ , sol-jel yöntemi ile  $90\text{ }^\circ\text{C}$  de reflüks altında 16 saat ve  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ısıtma işlemi 2 saat sonunda; hidrotermal yöntemle  $210\text{ }^\circ\text{C}$  de 1.5 saat sonunda nano kristal boyut mertebesinde toz halinde sentezlendi. Sentezlenen malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri XRD, SEM, EDS, BET, TEM ve FT-IR ile karakterize edildi. Sentezlenen malzemenin fotokatalitik özellikleri, paslanmaz çelik tellerin yüzeyi daldırma yöntemi ile kaplanarak sirkülasyonlu akvaryum ve ultrasonik ortamda çeşitli boyar maddelerin UV ışık altında parçalanabilirliği araştırıldı. Belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin analizi sonucunda, bu boyarmaddelerin UV ışık altında parçalandığı ve konsantrasyonunun azaldığı gözlemlendi.

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

## ABSTRACT

Titania has three crystalline forms, these are anatase, brookite and rutile. Anatase  $\text{TiO}_2$  uses as pigments, gas sensors, catalysts, photocatalysts. However semiconductor anatase  $\text{TiO}_2$  has many different characteristics like chemical and biological inertness, mechanical toughness, excellent photocatalytic activity, low cost and easy of deposition. Hence, nanocrystalline anatase  $\text{TiO}_2$  uses in environmental purification, decomposition of dyes in wastewater. Nano  $\text{TiO}_2$  mostly uses as heterogenous photocatalytic for removing organic pollutants from air and water and also in hydrogen production from photocatalytic water-splitting. But photocatalyst  $\text{TiO}_2$ 's one critical limitation is poor response to visible light.

Semiconductor  $\text{TiO}_2$  has advantages over the other metal oxides like  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  etc. These are; 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  $\text{CO}_2$  is complete. 4- The photocatalyst is inexpensive and has a high turnover. 5-  $\text{TiO}_2$  can be supported on suitable reactor substrates. 6- The process offers great potential as an industrial technology to detoxify wastewater.

Sol-gel process uses to synthesize nanostructured titanium oxides powders. The sol-gel process is a wet-chemical technique widely used recently in the fields of materials science and ceramic engineering. Such methods are used primarily for the fabrication of materials starting from a chemical solution which acts as the precursor for an integrated network of either discrete particles or network polymers. Typical precursors are metal alkoxides and metal chlorides, which undergo various forms of hydrolysis and polycondensation reactions. The formation of a metal oxide involves connecting the metal centers with oxo (M-O-M) or hydroxo (M-OH-M) bridges, therefore generating metal-oxo or metal-hydroxo polymers in solution. Thus, the sol evolves towards the formation of a gel-like diphasic system containing both a liquid phase and solid phase whose morphologies range from discrete particles to continuous polymer networks. Hydrothermal synthesis uses to have single crystals which depends on the solubility of minerals in hot water under high pressure. A steel pressure vessel called autoclave uses to form high-temperature aqueous solutions at high vapor pressures.

In this study, photocatalytic nano anatase  $\text{TiO}_2$  particles were synthesized in powder form by sol-gel method at  $90^\circ\text{C}$  under reflux for 16 hours at  $500^\circ\text{C}$  for 2 hours. Besides photocatalytic nano anatase  $\text{TiO}_2$  particles were synthesized in powder form by hydrothermal method at  $210^\circ\text{C}$  for 1.5 hours. Chemical and physical properties of the synthesized powder were characterized by XRD, SEM, EDS, BET, TEM and FT-IR devices. Photocatalytic properties of the synthesized powder were examined in a circulating aquarium filled with various dyestuff solutions under UV irradiation. However dyes are examined in ultrasonic ambiance. Periodical UV spectrophotometric analyzes showed that dyes have been degraded and their concentration has decreased under UV irradiation by time.

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

## 1. NANOTEKNOLOJİ

Nano terimi (Bodur anlamına gelen Yunanca nanos kelimesinden türetilmiştir.), bir metrenin milyarda biri veya milimetrenin milyonda biri anlamına gelmektedir. Bu da yaklaşık on hidrojen atomunun genişliğine eşit olmaktadır. Bir nanometre içine yan yana 2-3 atom sığdırılabilir. İnsanın saç teli çapının ortalama 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha iyi anlaşılır. Nanometre boyuta örnek olarak DNA verilebilmektedir. Bir DNA çift helix yaklaşık 2 nm çapa sahiptir.



Şekil 1.1 2 nm çapa sahip DNA çift helix

Nanoteknoloji, atomları ve molekülleri tek tek işleme ve yeniden düzenleme yoluyla kullanışlı, materyal, araç ve sistem yaratma sanatı ve bilimidir. Nanoteknoloji bilimi daha hızlı ve daha dayanıklıyı araştırmaktadır. Nanobilim ve nanoteknoloji, bilişim ve haberleşmeden başlayıp, savunma sanayi, uzay ve uçak teknolojileri, moleküler biyoloji ve gen mühendisliğine kadar uzanan çok çeşitli alanlarda hızla hayatımıza girmektedir. Bu konuda Amerika ve Japonya başta olmak üzere, dünyadaki birçok gelişmiş ülkede büyük bütçelerle araştırma laboratuvarları kurulmuştur. Nanoteknoloji kullanılarak üretilen cihazların daha sağlam, kaliteli, uzun ömürlü, ucuz, hafif, küçük, fonksiyonlu ve kullanımının kolay olması amaçlanmaktadır. Nanoteknoloji 0,1 nanometreden (hidrojen atomunun büyüklüğü) 100 nanometreye (bir virüsün büyüklüğü) kadar olan uzunluk ölçülerindeki araştırmaların ve teknolojik gelişmelerin eşsiz yapı, araç ve sistemler yaratmak için kullanılmaktadır. Dolayısıyla, maddenin atomlarını seçici bir şekilde düzenleyerek, metalden seramiğe, polimerden yarı-iletkene, camdan kompozitlere kadar herşey alışılmışın dışında bir performans gösterecek şekilde yapılandırılmaktadır. Metaller daha güçlü ve hafif, seramik daha esnek ve plastik daha iletken bir hale getirilebilir. (Uldrich ve Newberry, 2005)

## 2. Ti ATOMUNUN ve TiO<sub>2</sub>'İN ÖZELLİKLERİ

### 2.1 Ti Atomu

Titanyum, adını Yunan mitolojisinin güçlü tanrıları Titanlardan alır. Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren titanyum, 316 paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir (Çizelge 2.1.1). 1791 de W. Gregor'un varlığını belirlediği Titan, 1831 de rutilden Liebig tarafından elde edildi. Özellikleri bakımından silisyumu andırır. Özgül ağırlığı 4.5 gr/cm<sup>3</sup>, Ergime sıcaklığı 1680 °C olan ve oda sıcaklığında sıkı dizilmiş hekzagonal kafes yapısına sahip bir metaldir.

Çizelge 2.1.1 Ticari Saf Titanyumun Mekanik Özellikleri

Yoğunluk	4.51 g/cm <sup>3</sup> (~60% of steel)
Minimum Akma Dayanımı	480 MPa
Gerilme Dayanımı	550 MPa
Elastisite Modülü	102.7 GPa
Poisson Oranı	0.34
Sertlik	265 (Brinell), 300 Knoop
Termal Genleşme Katsayısı	8.64 x 10 <sup>-6</sup> /°C
Katı/Sıvı	1725°C
Ergime Noktası	1668±10°C
Özısı (25°C)	0.518 J/kg K

Titanyum, oksit şeklinde dünya kabuğunda bol miktarda bulunmaktadır. Mineralleri; İlmenit  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 = \text{FeTiO}_3$  (plaj kumlarında, kayalarda bulunur.), rutil  $\text{TiO}_2$  (daha az oranda bulunur. Asıl kaynağı Avustralya'daki plaj kumlarıdır. Kırmızı, kahverengi ve sarı olabilen tetragonal kristallerdir.), Anataz bir başka cins  $\text{TiO}_2$  olup tetragonaldır, Perovskit  $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$  bir kalsiyum karbonattır.

Titan, Titan-4-klorür'ün  $\text{TiCl}_4$ 'e indirgenmesinden elde edilir.  $\text{TiCl}_4$  ise filiz ve karbon karışımının kızıl derecede klorlanması ile elde edilir. Kaynama noktası  $136^\circ\text{C}$  olduğundan distilasyonla saflaştırılır.



1909'da Hunter  $\text{TiCl}_4$ 'ü metalik sodyumla kızıl derecede yüksek basınçta indirgeyerek yumuşak bir titan elde etmeyi başarmıştır.



En saf metal, Van Arkel ve arkadaşları tarafından Titan-4iyodür ( $\text{TiI}_4$ ) buharının ( $\text{KN} > 360^\circ\text{C}$ ) kızıl derecedeki bir flaman üzerinde dekompozisyonundan elde edilmiştir.



1940'da Kroll tarafından  $\text{TiCl}_4$ 'ün atmosfer basıncında helyum ve argon altında, kızıl derecede Mg ile indirgenir.



Titanyumun elde edilmesi ve işlenmesi çok zor olduğundan metal olarak kullanılması çok özel alanlarla sınırlandırılmıştır. Buna karşılık gerek titanyum mineralleri gerekse titanyum oksidin ( $TiO_2$ ) geniş kullanım alanları vardır.

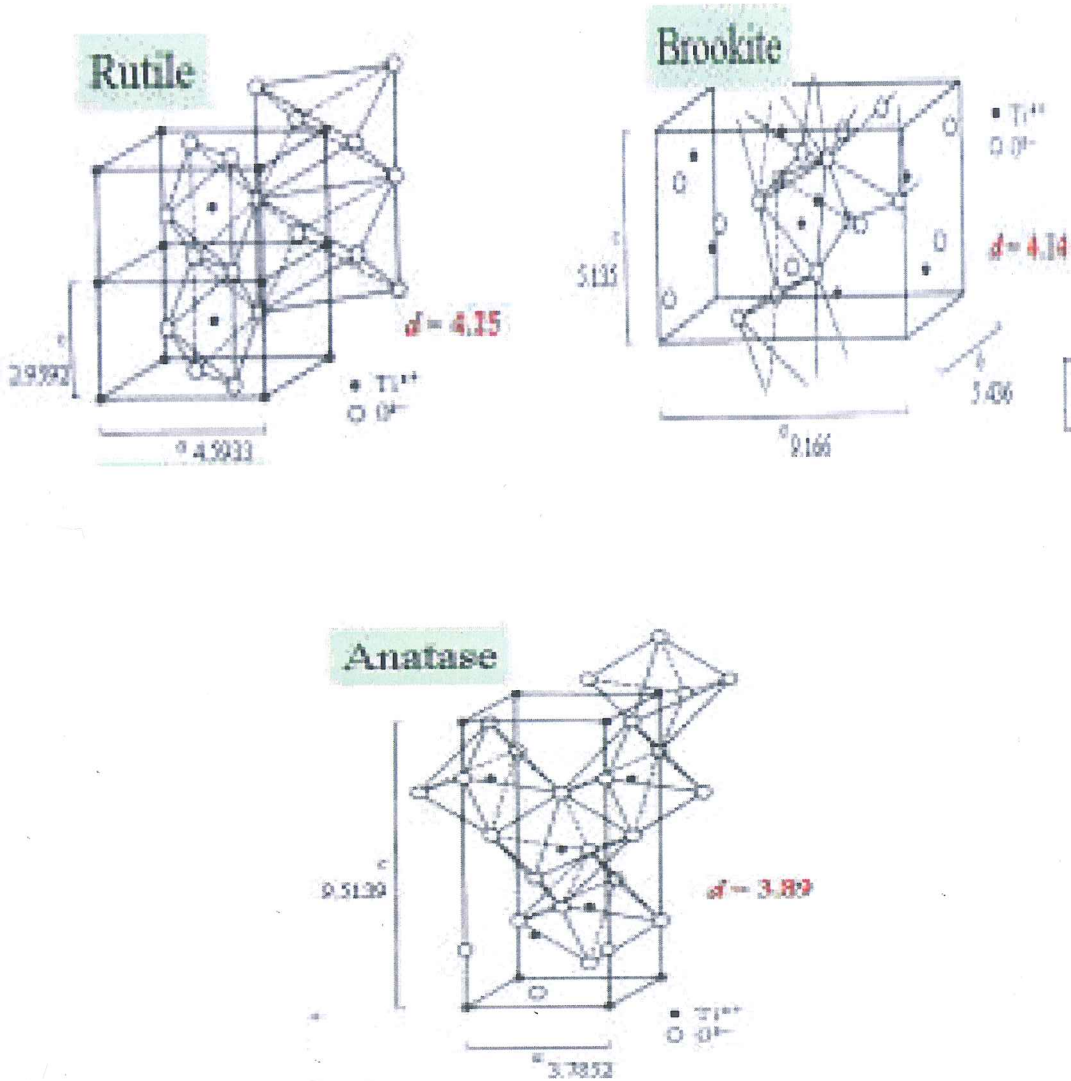
Titanyumun yüksek reaktif doğası, hem avantaj ve hem de dezavantajlara neden olmaktadır. Dökülmüş metalin oksitlenme ve gevrekleşmesinden kaçınmak için titanyum dökümünün vakum veya inert gazlı ortamda yapılması gerekmektedir. Atmosferdeki oksijenin çok düşük bir konsantrasyonuyla sağlanan az bir temas bile, dökülmüş metalin şekil verilebilirliğini ciddi şekilde kayba uğratabilir. Eriyik halindeki alaşım revetman (pota veya döküm duvarı) malzemesiyle ani reaksiyona girebilir. Buna önlem olarak uyumlu döküm malzemesi seçimine dikkat edilmesi ve döküm sonrası, revetman ile temas etmiş yüzeyin tasfiye edilmesi veya her iki önlemin birden uygulanması gerekmektedir. Sözü edilen yüksek reaksiyona meyilli olma özelliği aynı zamanda titanyumun arzu edilen birçok özelliğinin oluşumuna neden olmaktadır. Neredeyse anında oksit olarak, metal yüzeyinde yaklaşık 10 nanometre kalınlığında dirençli ve stabil oksit katmanı oluşur. Bu oksit katmanı kıymetli metallerde olduğu gibi yüksek biyoyumlu bir yüzey ve korozyona karşı direnç özelliği sağlar. Ayrıca bu oksit katmanı porselene kaynaşma, polimere yapışma ve implantlarda plazma püskürtme veya çekirdek apatit ile kaplama yöntemlerine katkıda bulunmaktadır.

Karbon yüzdesi çok düşük ve hidrojen kırılması olmayan saf titan, demirden çok daha sağlamdır. Özgül kütlelerinin çok düşük olması, alaşımlarının yüksek mekanik özellikler taşıması ve alaşım yapmamış metalinin yüzeyinde meydana gelen beyaz oksit ve nitrür tabakaları dolayısıyla korozyona karşı kusursuz bir direnç göstermesi nedeniyle titan, sanayide giderek daha yaygın kullanılmaktadır. Uçak ve uzay araçları yapımında kopma yükü/ özgül kütle oranının yüksekliğinden yararlanılarak ses üstü uçak gövdelerinin, reaktör organlarının, helikopter parçalarının, uzay kapsüllerinin hazırlanmasında kullanılır. Kimya sanayinde, korozyona karşı gösterdiği yüksek dirençten yararlanılarak özellikle klor ve klorlu ürünlerin üretiminde, sodyum klorür elektrolizinde kullanılan anotların yapımında, derişik nitrik asidin konulduğu kaplarda faydalanılır. Deniz suyu ve deniz ortamına karşı iyi bir direnç gösterdiğinden gemi inşasında, denizaltı araştırmalarında ayrıca hafifliği ve mekanik direncinden dolayı, otomobil yapımında ve silah sanayinde yararlanır. Titan biyolojik bağışıklığı nedeniyle kemik protezi için uygun bir metaldir.

## 2.2 TiO<sub>2</sub>'in Özellikleri

TiO<sub>2</sub>, kristal ve amorf yapıda bulunmaktadır. Ayrıca, anataz, rutil ve brokit olmak üzere başlıca üç polimerik kristal yapıdadır. Anataz ve rutil tetragonal yapıda iken brokit ortorombik yapıya sahiptir. Hepsi oktahedral TiO<sub>6</sub> yapısını içermektedir, fakat bağ bağlanmaları farklıdır ve bu da fazların farklılığını göstermektedir. Örneğin rutilin latis sabitleri  $a=4.59$ ,  $c=2.96$  iken anatasın latis sabitleri  $a= 3.79$  ve  $c=9.51$ 'dir. Brukitte ise  $a= 5.43$ ,  $b=9.16$  ve  $c=5.13$  olmaktadır.

Rutil yapısı, 2 ile 12 lineer zincirin birleşmesiyle oluşmaktadır. Bu lineer zincirlerin köşelerindeki oksijen atomlarının birleşmesiyle tetragonal yapı oluşmaktadır. Anataz yapısında, köşelerde oksijen atomu yoktur ve 4 kenarı da tetragonaldir. Brukit kristal yapısında ise 3 kenarı oktahedron yapıdadır.



Şekil 2.2.1 Titanyumun rutil, brokit ve anataz olmak üzere üç kristal yapısı

TiO<sub>2</sub> başlıca hidrotermal ve sol-jel yöntemleri ile sentezlenmektedir. Anataz ve rutil formu birçok araştırmacı tarafından uzun süredir araştırılırken brukit fazının özelliklerinin ve yapısının incelenmesi yenidir. Bu çalışmalarda farklı yöntemlerin denenmesiyle sentezlenen TiO<sub>2</sub> molekülündeki tanecik boyutunun, taneciklerin homojen dağılıp dağılmadığı gibi özellikleri kontrol etmek amaçlanmaktadır.

Morfolojinin kontrolü, tanecik boyutu, tanecik boyutu dağılımı, faz bileşimi ve TiO<sub>2</sub> taneciklerinin gözenek büyüklüğü TiO<sub>2</sub>'in özelliklerini belirlemektedir.

En iyi özellikteki TiO<sub>2</sub> sentezlemek için sıcaklık, geri soğutma süresi, yüzey belirleyicisinin katılması, faz üzerinde HCl asidin etkisi, morfolojisi ve çevresel koşullar gibi özellikler taneciklerin tane büyüklüğünü etkilemektedir. (Bhave ve Lee, 2007)

Debye-Scherrer formülü kullanılarak X-ışını difraksiyonu enleme çizgisinden TiO<sub>2</sub>'nin tane boyutu bulunur;

$$D = \frac{K\lambda}{\beta} \cos\theta$$

D: TiO<sub>2</sub>'nin kristal boyutu

$\lambda$ : X- ışınının dalga boyu (1.54 Å)

b: gerçek yarı pik genişliği

$\theta$ : Pik kitle merkezinin yarı difraksiyon açısı (Venkatachalam, Palanichamy, vb., 2007)

Ayrıca TiO<sub>2</sub>, pigment, adsorban ve fotokatalitik özelliğinden dolayı fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Bu yapılar arasından anataz en fazla fotokatalitik özellik göstermektedir. Bu yüzden anataz yapısındaki TiO<sub>2</sub> güneş enerji sistemlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca kendini temizleme ve süper hidrofilik olma gibi özellikleri de bulunmaktadır.

Rutil TiO<sub>2</sub>, yüksek dağılma etkisinden dolayı UV ışığa karşı korumaya sahip beyaz renkli pigmenttir. Rutil modifikasyonu TiO<sub>2</sub>'in en kararlı termodinamik yapısı olmaktadır. (Khanna, Singh, vb., 2007)

Anataz ve Rutil evrelerinin incelenmesi için 50 TiO<sub>2</sub>/50 SiO<sub>2</sub> ince filmleri 660 °C'de 30 dakika süre ile sinterleme yapıldığında X-ışını difraksiyon patentinde anatas kristalleri ortaya çıkar. 950 °C'de anatas kristali rutil kristaline dönüşür. Dönüşüm ayrıca yüksek konsantrasyonlu TiO<sub>2</sub> bileşimlerinde daha hızlı gerçekleşir. (Kaşlılar, 2002)

Anataz formundaki  $TiO_2$  katalizör, gaz sensörü, pigment ve zararlı kimyasalların parçalanmasını sağlayan fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Katalizör, tepkime hızını artırarak tepkimenin kısa zamanda dengeye gelmesini sağlayan ve tepkime sonucunda kendisi değişime uğramayan maddedir. Bu tepkimeyi ışık ile gerçekleştiren katalizörlere ise fotokatalizör denilmektedir.

$TiO_2$ ;  $ZnO$ ,  $WO_3$  gibi metal oksitlere göre atık suyun temizlenmesinde daha çok kullanılmaktadır.  $TiO_2$ 'in avantajları;  $TiO_2$  ucuzdur ve verimi yüksektir, atık suların toksitesini gidermede endüstri için çok önem taşımaktadır, Uygun yüzeylere uygulanabilmektedir. Kataliz işlemi çevre şartlarında meydana gelmektedir. Fotokatalizlenme esnasında ara ürün yoktur. Substratların oksitlenmesi sonucu  $CO_2$  oluşmaktadır. Toz halindeki  $TiO_2$ 'in suya katılmasıyla veya bir yüzey üzerine kaplanması ile kirlilik özelliklerinin iyileştirilmesi gerçekleştirilebilmektedir. Fotokatalizleme ile aynı zamanda renk, koku, tat giderme, bakteri ve virüslerin ortadan kaldırılması başarılmıştır. (Matthews. 1993)

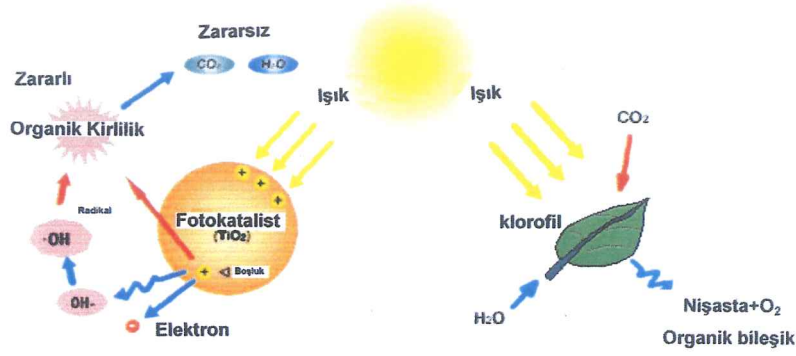
### 3. NANO $TiO_2$ ve FOTOKATALİTİK ETKİSİ

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.

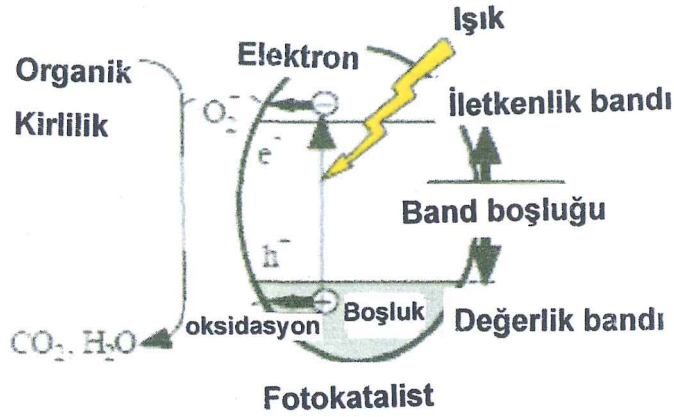
$TiO_2$ , tetragonal yapıda rutil, tetragonal yapıda anataz ve ortorombik yapıda brookit fazı olmak üzere birbirinden farklı 3 kristal sisteme sahip yarı-iletken bir malzemedir (Fujishima, 2000; Kominami, 2000). Bu yapılardan anataz ve rutil fotokatalitik özellik göstermektedir (Kavan, 1996).

$TiO_2$ , bitkilerdeki klorofilin fotosentez özellik göstermesi gibi, fotokatalitik özellik gösterir (Saadoun, 2000; Zhang, 1998). Şekil4.1 de görüldüğü gibi bitkilerdeki klorofil, güneş ışığı ile etkileşerek su ile karbon dioksiti oksijene ve glukoza dönüştürürken,  $TiO_2$  de, güneş ışığından absorpladığı UV ışınması veya evlerde kullanılan floresan lambasındaki ışıkla etkileşerek herhangi bir organik maddeyi karbon dioksit ve suya dönüştürür (Kim, 2005).



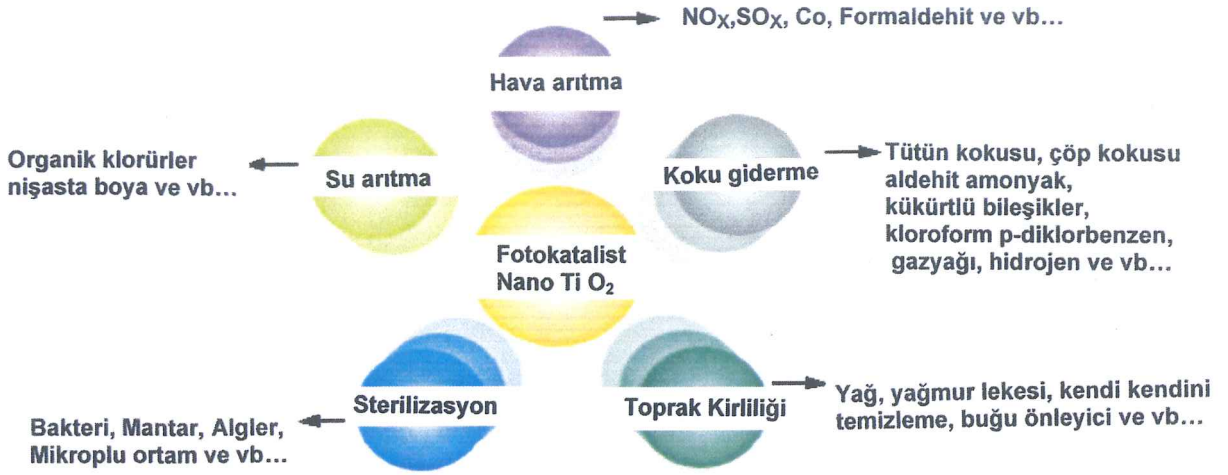
Şekil 4.1 TiO<sub>2</sub> in fotokatalitik etkisi ve bitkideki klorofilin fotosentez etkisi (www.tipe.org)

Işıklı bir ortamda, TiO<sub>2</sub> in değerlik bandındaki elektron uyarılır. Bu aşırı enerji yüklü elektron, TiO<sub>2</sub> in iletkenlik bandına geçerek negatif elektron (e<sup>-</sup>) ve pozitif boşluk (h<sup>+</sup>) çiftini oluşturur (Şekil4.2). Bu aşama, bir yarı iletken özelliğidir ve burada foto uyarılma söz konusudur. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı bant boşluğu olarak bilinir ve bir foto uyarılma için gerekli olan ışığın dalga boyu 388 nm.dir.



Şekil4.2 Fotokatalizlenme mekanizması (www.tipe.org)

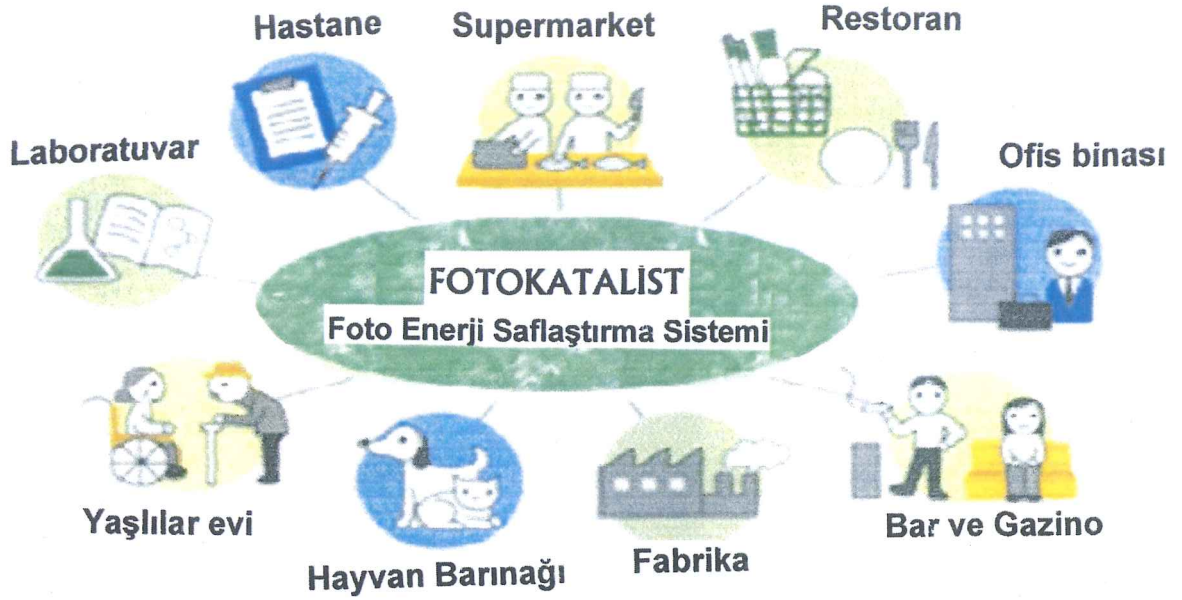
TiO<sub>2</sub> in pozitif boşluğu (h<sup>+</sup>), su molekülü ile etkileşerek suyu hidrojen gazına ve hidroksil radikale parçalar. Negatif elektron da (e<sup>-</sup>) oksijen molekülü ile etkileşerek süper oksit anyonu oluşturur. Bu çevrim, ortamda ışığın var olması halinde devam eder (Tennakone, 1996; Howe, 1998; Serpone, 2000; Parmon, 1997; Pichat, 2001; Bahnemann, 2000; Malato, 2002).



Şekil4.3 Fotokatalitik nano TiO<sub>2</sub> in uygulama alanları (www.tipe.org)

TiO<sub>2</sub> in yarı iletken olması, fotokatalitik özellik gösterebilmesi nedeni ile sadece organik maddeleri CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O 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<sub>x</sub>, sigara dumanı ile kirlenmiş havayı temizleme ve is giderme etkisi gösterir.
- Yağlı eksoz gazları ile kirlenen dış cepheler TiO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O 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).



Şekil4.4 Fotokatalitik nano  $TiO_2$  in hava temizleyici özelliğinin kullanılabileceği farklı ortamlar

#### 4. SOL - JEL YÖNTEMİ ile $TiO_2$ SENTEZİ

##### 4.1 Sol ve Jel Tanımı

Sol ve jeller doğal olarak var olan maddenin iki formudur. Sol ve jeller, mürekkep, kil, kan, serum ve süt gibi maddelerde bulunur.

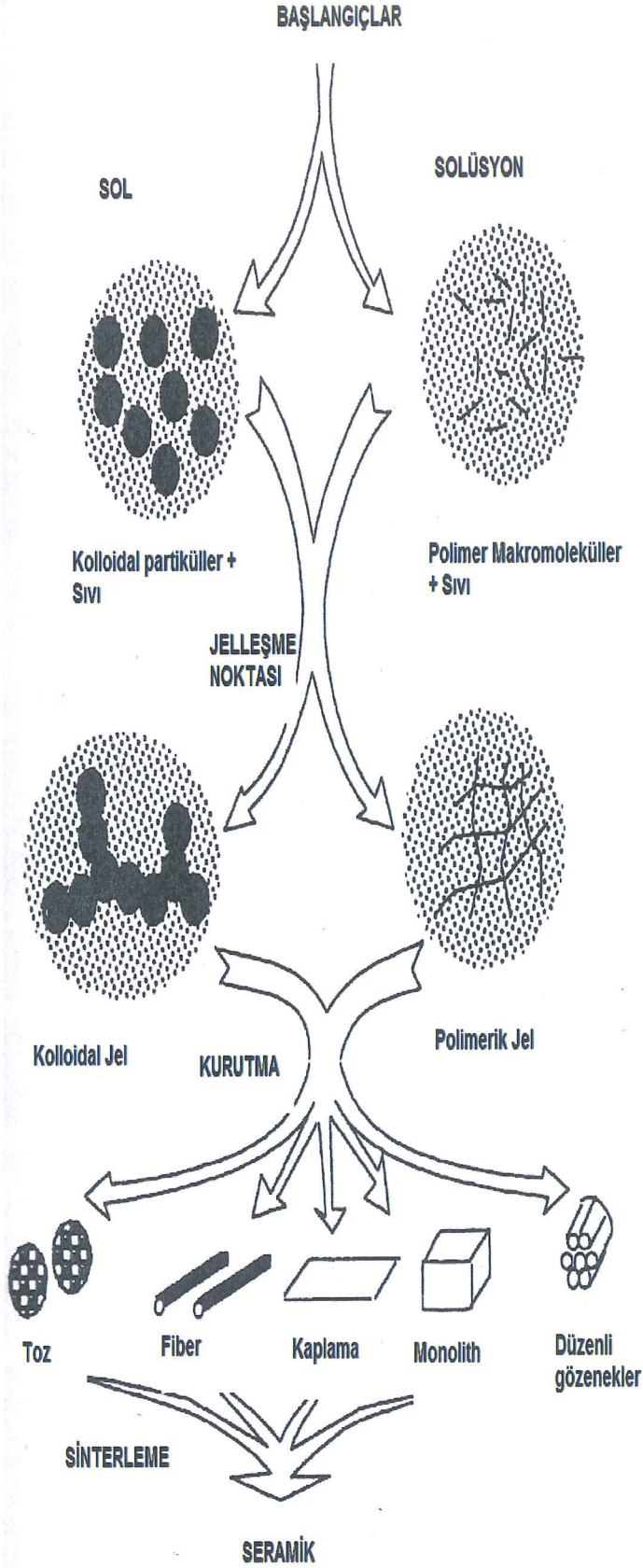
Sol; koloidal katı parçacıklarının, sıvı içerisinde dağılmasıyla oluşan kararlı ortama denilmektedir. Ayrıca, tanecik boyutlarının sabit kaldığı ve taneciklerin çökmediği koloidal sistemler olarak da adlandırılır. Katı parçacıklar, sıvının sardığı moleküllerden daha yoğundur fakat sıvı içerisinde yayılmayı sağlayan kuvvetlerden daha küçük kuvvette olmalıdır.

Eğer tanecikler küçükse, moleküllerin çözelti içerisinde asılı kalması daha kesindir. Koloidal sol içindeki partiküller 1nm ile 1000nm arasında olmalıdır.

Jel ise gözenekli, 3-boyutlu, içten bağlanmış katı ağları içeren yapılara denilmektedir.

Eğer sıvı bağları koloidal sol partiküllerinden yapılmışsa jelle koloidal denilmektedir. Jel, sıvı bağlarıyla sıvı ortamının birleşmesiyle oluşan akıcı olmayan ortamdır.

Jeldeki sıvı, su ile karıştırılırsa bu sulu fazda uygun jelden büyük oranda bulunur. Böyle yapıya ise hidrojel (aquajel) denir: Bu yapı bıçakla kesilebilen yumuşak bir maddedir. (Pierre, 1998)



Şekil 4.1.1 Sol ve jel yapıları

## 4.2 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel teknolojisi, kimyasal reaksiyonların kinetik ve doğasını kontrol ederek malzemelerin temel yapısını etkileme özelliğine sahiptir. Bu yöntem seramik tozlar, cam, katalizör ve membran yapımı, kaplamalar, fiberler için kullanılmaktadır.

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. Oluşan jel ara malzemesi ısı işlem veya UV kürleştirme yoluyla sertleştirilebilmektedir.. (Pierre, 1998)

Sol-jel yönteminde, atomik boyutta homojen yapıya sahip multikomponent oksitler kullanılmaktadır. Bu tanımda yüksek sıcaklıkta homojen olma özelliğine sahip kolloidal yapıdaki hidroksit ve oksihidratları içermemektedir. Genellikle, alkoksitlerden elde edilen jeller kullanılmaktadır. Sol-jel yönteminde alkoksitlerin kullanılmasının nedeni ise öncelikle bu inorganik monomerler birçok solventte çözünmektedirler.

Bu proseste kolloidal yapının oluşması için metal veya çeşitli reaktif ligandların çevrelediği metal elementleri kullanılmaktadır. Su molekülü ile direkt etki gösterdikleri için metal alkoksitleri en fazla kullanılır. Bunlar içinde en fazla TMOS( tetrametoksisilan) ve TEOS (tetraoksisilan) kullanılır.

Ayrıca alüminatlar, titanatlar ve boratlar gibi diğer alkoksitler de sol-jel yönteminde TEOS ile karıştırılarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu maddeler miktarı ayarlayarak hidrolizini kontrol eder ve kondenzasyon reaksiyonuna katılırlar.

Diğer yandan, hibrit organik-anorganik maddelerin sentezlenmesi için nitrit ve sülfidler kullanılmaktadır.

Sol-gel prosesi düşük sıcaklıkta çözücü(sol) içerisinde kimyasal reaksiyonlar ile inorganik yapıların sentezlenmesini sağlar. (Schmidt,1988)

İki önemli sol-jel yöntemi vardır:

### 4.2.1 Kolloidal Sol

Kolloidal yöntemde kolloid olarak kullanılan partiküller 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip partiküllerdir. Maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşit olan bu partiküller optik mikroskopta görülmezler.

Koloidal sollarıden elde edilen Sol-jeller, bir sıvı içinde dağıtılmış koloidal parçacıklar olması nedeniyle solun tarifine tam olarak uyar. Bu yöntem çöktürme- peptizleme mekanizması ile hazırlanan koloidal sollar olmak üzere sınıflandırılabilir. (Avcıata,2004)

#### 4.2.2 Alkoksit Yöntemi

Alkoksit yöntemi, alkoksitlerin kimyasına dayanmaktadır. Alkoksi; alkol molekülündeki hidroksilden bir protonun ayrılmasıyla oluşan ligandır. Metoksi ( $\bullet\text{OCH}_3$ ) veya Etoksi ( $\bullet\text{OC}_2\text{H}_5$ ) örnek olarak verilebilmektedir. (Brinker ve Scherer, 1990)

Başlangıç maddelerinin tüm tipleri kullanılabilir.

Bunların iki ana grubu vardır :

metal tuzları ve alkoksitler

- Metal tuzların genel formülü :  $\text{MmXn}$

M : metal X : anyonik grup

m , n : stokiyometrik katsayılar

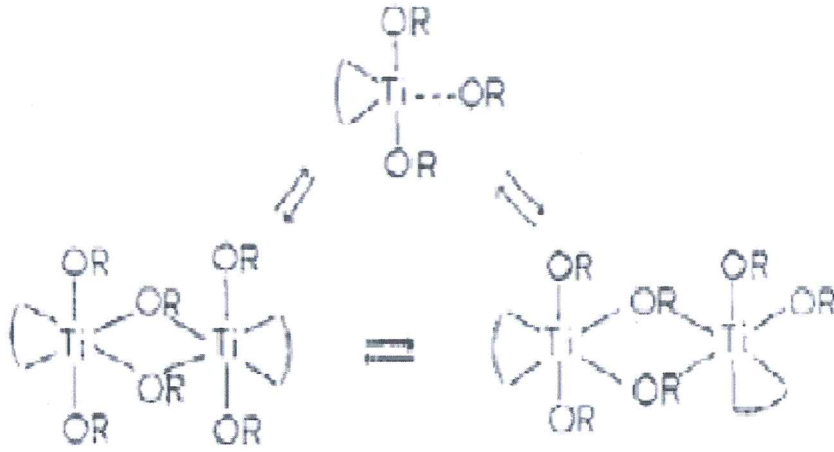
- Alkoksitler için genel formül:  $\text{M(OR)}_n$ : Alkoksitler Alkol molekülündeki hidroksilden bir protonun ayrılmasıyla elde edilen yapılardır.  
n Alkol grubunun bir M katyonu ile kombinasyonunu içerir.

Örnek : titanyum asetilaseton izopropoksit

Silikon tetraetoksit (tetraetoksisilan, tetraetil ortosilikat, TEOS),  $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$

Bu iki grubun çözelti kimyası tamamen farklıdır. Ya su ya da organik çözücünün seçimi, başlangıç maddesine bağlıdır. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen seramiklerde, özellikle oksitlerde, su; başlangıç maddelerini dönüştürmek için ana reaktan olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, su moleküllerinin elektronik özellikleri, sol-jel başlangıç maddelerinin dönüşüm yönteminde önemlidir. Direkt sol-jel yöntemiyle sentezlenen karbür, nitrür ve sülfür gibi oksit olmayan seramikler de diğer bir örnektir.

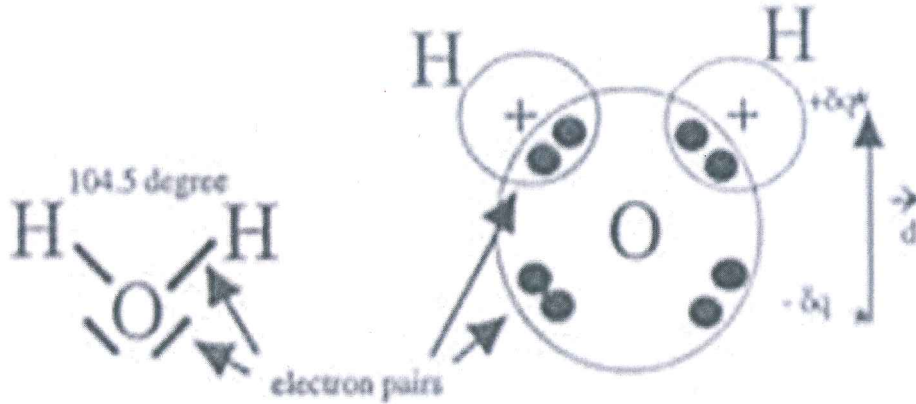
Ayrıca,  $\text{TiO}_2$  sentezinde kullanılan alkoksitin farklı moleküllerle modifiye edilerek özellikleri değiştirilebilmektedir.



Şekil 4.2.2.1  $TiO_2$ 'in modifiye edilmesi

### 4.3 Çözücüler – Su

Su molekülünün Lewis gösterimi V şeklindedir. Oksijen atomu 4 elektron çifti ile çevrenmiştir. Her bir hidrojen atomu ile paylaşılmamış elektron çifti arasında kovalent bağ vardır. (Pierre, 1998)

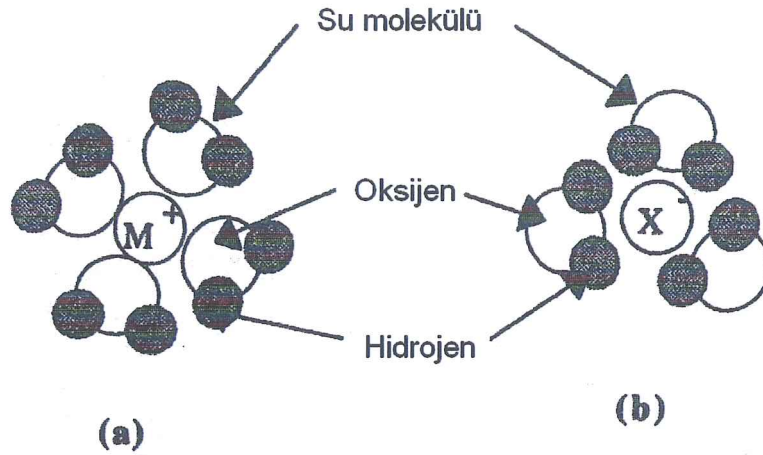


Şekil4.3.1 Su molekülünün Lewis yapısında gösterilmesi

### 4.4 Metal Tuz Çözeltileri

• Sol-jel yönteminde, metal tuzları kullanıldığında, çoğunlukla sulu bir ortamda çözülürler. Metal tuzu (MX) çözeltide negatif yüklü  $Xz^-$  ve bunu dengeleyecek pozitif  $Mz^+$  iyonlarına ayrışır.

- Anyon ve katyon mutlaka aynı yüke (z) sahip olmak zorundadır.
- Bu anyonlar bazen safsızlık olarak düşünülür ve saf oksit seramiklerin üretimi için elimine edilirler.
- İyon Çözünmeleri: Su, dipolar momente sahip olduğu için katyonun pozitif z+ yükü, negatif yükü çeker, yani su molekülünün oksijen atomunu. Bunun bir sonucu olarak da katyon, N sayıda su molekülüyle çevrilir. (Pierre, 1998)



Şekil 4.4.1 (a) Katyonun (b) Anyonun çözülmesi

## 4.5 Sol-Gel Yönteminin Aşamaları

### 4.5.1 Hidroliz

Alkoksit yönteminde, metal oksitler önce kısmen hidroliz edilir. Asidik veya bazik ortamlarda sudan çıkan oksijenin titanyuma nükleofilik saldırısıyla hidroliz oluşur. Bu reaksiyonda alkoksit ve  $H_2O$  birbiri ile karışmadığından dolayı uygun bir çözücü seçilmelidir.



Hidroliz hızını etkileyen faktörler; sıcaklık, katalizörün özelliği, su miktarı ve çözücü konsantrasyonudur.

### 4.5.2 Kondenzasyon

Bu tepkime iki yolla oluşabilir

a) Alkol veren tepkime(alkoliz)



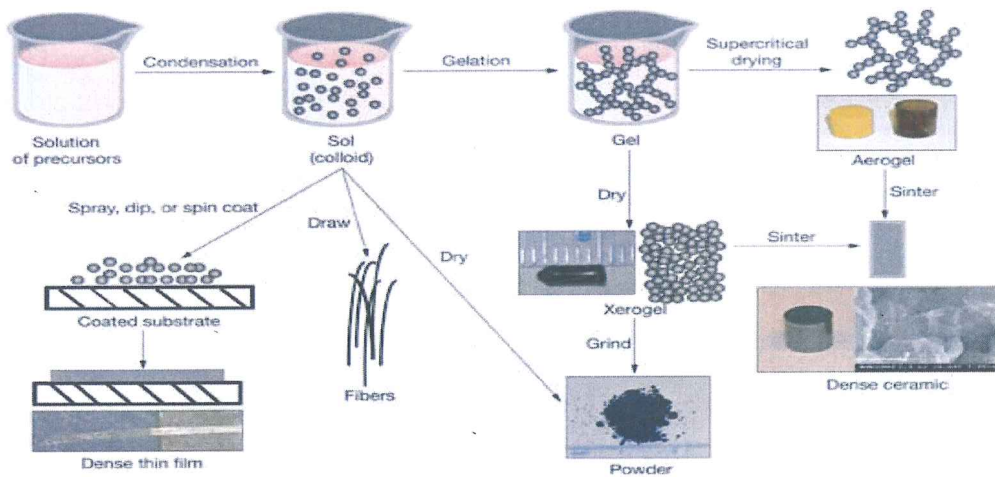
b) Su veren tepkime (hidroliz)



Hidroliz ve kondenzasyon hızları; su/ alkoksit oranı ( $H_2O/Si$  molar konsantrasyonu), alkoksitteki alkil grubu, kataliz konsantrasyonu, pH, çözücü konsantrasyonu, hidroliz ortamı, reaksiyon süresi ve sıcaklığı içeren çeşitli faktörlerden etkilenir.

### 4.5.3 Jelleşme

Çözeltideki polimerler, kondenzasyon reaksiyonlarıyla büyüdükçe, bir demet bütün çözeltiyi kaplayana kadar, geniş demetler şeklinde birbirine bağlanırlar. Bu nokta, çözeltinin vizkozitesindeki ani artışla kolayca anlaşılır. Jelleşme olayı, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu oluşmaktadır. Reaksiyon hızına ve şekline bağlı olarak oluşan jellerin ve dolayısıyla da son ürünün mikro yapısı kontrol edilebilmektedir. Sol- jel yöntemi kullanılarak, monolitik cam ve seramikler, cam veya seramik fiberler, kaplamalar ve toz üretimi mümkün olmaktadır.



Şekil 4.5.3.1 Sol-jel yöntemi kullanılarak titanyum sentezi

## 4.6 Sol- Gel Yöntemini Etkileyen Faktörler

Hidrolizde;

### 4.6.1 pH

İler 25 polimerizasyon prosesini 3 farklı pH'a bölmüştür < pH2,pH 2-7 ve >7de denemiştir. pH ne olursa olsun, su molekülündeki oksijen atomunun silikon atomuna nükleofilik olarak etki etmesiyle hidrolizin olduğunu görmüştür. Bu reaksiyonu da ispatlamak için etiketlenmiş oksijen atomu kullanmıştır.

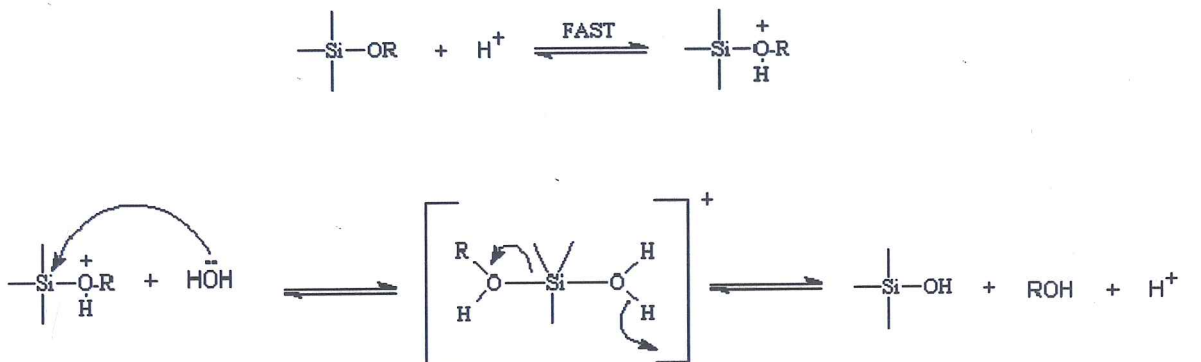


### 4.6.2 Katalistin Yapısı ve Konsantrasyonu

Harici katalizör katılmayarak da hidroliz meydana gelir. Fakat katalizör kullanıldığında reaksiyon çok daha hızlı ve eksiksiz tamamlanabilir. Mineral asitler( HCl) ve amonyak genellikle kullanılan katalizörlerdir. Ayrıca da asetik asit, KOH, aminler, KF ve HF de kullanılmaktadır. Hidroliz reaksiyonunun oranını etkileyen en büyük etkenin asit veya baz katalizörü olduğu anlaşılmıştır.

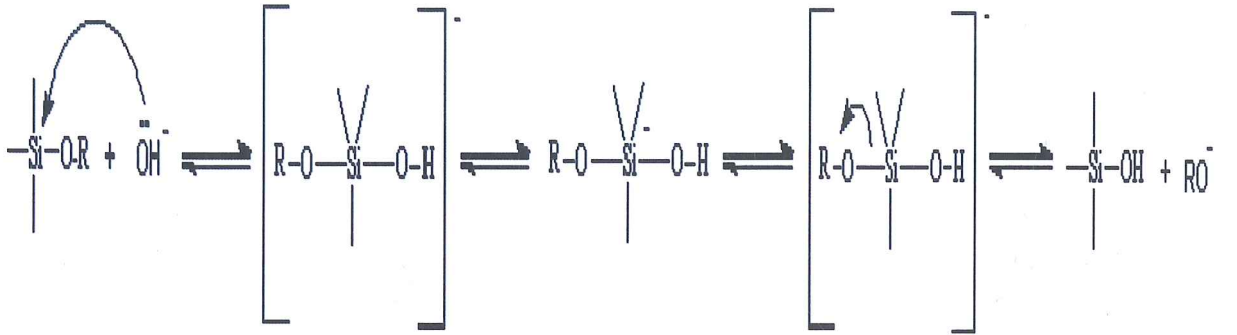
#### 4.6.2.1 Asit Katalizli Mekanizma

İlk basamakta alkoksit grubu protonlanmaktadır. Bu da silikon atomunu daha elektronegatif yapmaktadır, böylece su molekülü ile etkileşmesi daha kolay olmaktadır. 2. basamakta ise SN<sub>2</sub> reaksiyonu olmakta ve alkol oluşmaktadır.



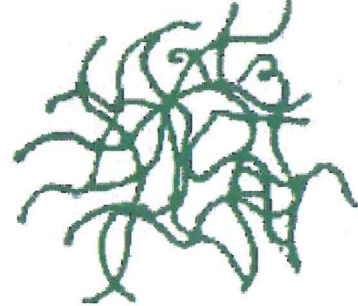
#### 4.6.2.2 Baz Katalizli Mekanizma

Eşit katalizör konsantrasyonunda baz katalizli reaksiyonlar asit katalizli reaksiyonlara göre daha yavaş olmaktadır. Temel alkoksit oksijenleri, nükleofilik katılmaya ilgisizdir. Bu yüzden ilk önce hidroliz gerçekleşmektedir. Hidroliz olmuş sikon molekülleri ise etki etmeye engellenirler böylece oluşan polimerlerin monomere göre hidroliz olması daha zor olmaktadır. 2. basamakta ise  $SN_2$  reaksiyonu olmaktadır.



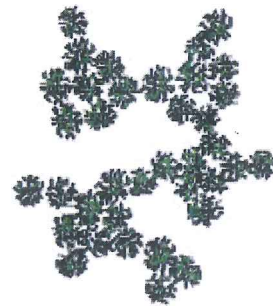
- **Asit katalizli**

primer lineer veya rastgele dallanmış polimer yapılar oluşmaktadır.



- **Baz katalizli**

gruplanmış yapıda bulunan yapılar oluşmaktadır.



Eiichi Mine ve grubu sol-jel yöntemini kullanarak submikrometre boyutunda titanyum taneciklerini, titanyum alkoksitin hidrolizi ile sentezlemeyi amaçlamaktadır. Bu sentezde kosolvent ve katalizör olarak amonyak, metilamin(MA) ve dimetilamin(DMA) çözeltileri; etanol/asetonitril, etanol/metanol, etanol/aseton, etanol/asetonitril, etanol/formamid gibi değişik çözücüler kullanılmaktadır. Bununla beraber, su molekülü konsantrasyonu 0.1-0.3 M arasında değişmekte ve 0.03 M titanyum tetraisopropoksit(TTIP) alkoksit olarak kullanılmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 10-50 °C arasındadır. Bu reaksiyonlarda amaç en iyi dispers olmuş ve küresel yapıya sahip taneciklerin sentezlenmesidir. Tanecik boyutları 143 ile 551 nm arasında değişmektedir. (Mine, Hirose, vb., 2005)

#### 4.7 Sol-Jel Yönteminin Avantajları

- Yüksek saflıkta ürün eldesi sağlanmaktadır.
- Üretim için düşük sıcaklıklar yeterli olacağından; enerji tasarrufu sağlanmış olur, uçma kayıpları en aza iner, bulunduğu kapla reaksiyona girme gerçekleşmez
- Proses ortamından kaynaklanan herhangi kirlenme oluşmaz.
- Başlangıç kolloid partiküllerin çekirdeklenme ve büyümesi; istenen şekil, boyut, boyut dağılımını sağlayacak şekilde kontrol edilebilir.
- Nano boyutta toz elde edilebildiğinden sinterleme sıcaklıkları önemli ölçüde düşer.
- Karışık oksit sistemlerinde çalışıldığında kimyasal olarak homojen malzeme eldesi sağlar.
- Ham maddelere göre daha iyi homojenlik sağlanmaktadır.

#### 4.8 Sol-Jel Yönteminin Dezavantajları

- Yapı ince gözenekli olmaktadır.
- Bu yöntemde büzülme miktarı yüksek olmaktadır.
- İşlem süresi uzundur.
- Organik çözeltiler sağlığa zararlıdır.
- Yapıda işlem sonrası kalıntı hidroksil, kalıntı karbon yer alabilir.
- Üretilen tozların üretim maliyeti yüksektir.

#### 4.9 Sol-Jel Yönteminin 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, 2003).

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 derece 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 antireflektif (düşük yansıtımalı), reflektif (yansıtımalı), 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 ısıl işlem sıcaklıklarının yeterli olmasıdır (Uhlmann vd., 1997).

## 5. HİDROTERMAL YÖNTEM ile $TiO_2$ SENTEZİ

Hidrotermal terimi yüksek sıcaklık ve su basıncını konu alan bir bilim dalıdır. Hidrotermal yöntemle madde sentezi için 'autoclaves' veya 'bomb' denilen yüksek sıcaklık ve yüksek basınç cihazları kullanılmaktadır. Sıcaklık ve basınç değerlerindeki en yüksek veriler ise 1000 °C ve 500 MPa dır. Şekil5.1 ve Şekil5.2 de görülen Morey bomb ve Tuttle-Roy test tube bomb (Tem-Press) cihazları deneysel çalışmalarda kullanılmaktadır (Morey, 1953). Şekil5.3 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 mertebesinde ve homojendir. Proses süresi kısadır.

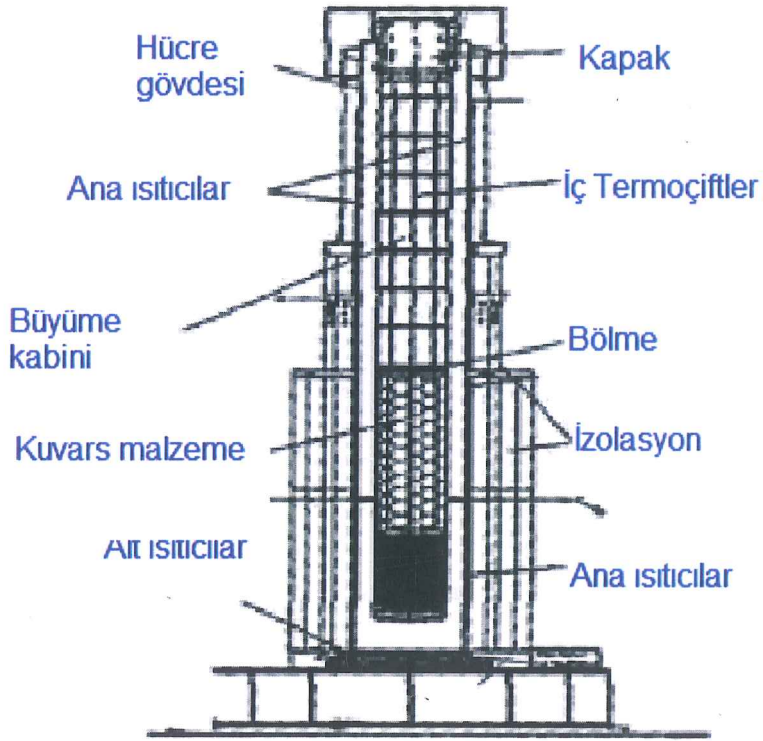
Dezavantajları; sentezleme ortamının hacmi küçüktür; yüksek basınç tehlike oluşturabilir; Si ve P dışında diğer metal alkoksitlerin hidroliz reaksiyonu hızlıdır. Reaksiyon hızlanması için katalizör kullanılabilir ama bu durumda homojen yapı da bozulabilir. Sentez hammadde fiyatları yüksektir.. Kullanılan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



Şekil5.1 Hidrotermal Ünite



Şekil5.2 Hidrotermal reaktör



Şekil5.3 Hidrotermal reaktörün iç kısmı ve reaktörü oluşturan parçalar (Somiya, 2005)

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

- i) bileşimi kesinlikle bilinmelidir
- ii) oldukça homojen olmalıdır
- iii) oldukça iyi kalitede olmalıdır

Hidrotermal yöntemiyle sentezlenen toz  $TiO_2$ 'nin diğer yöntemlerle sentezlenen toz  $TiO_2$ den farkı

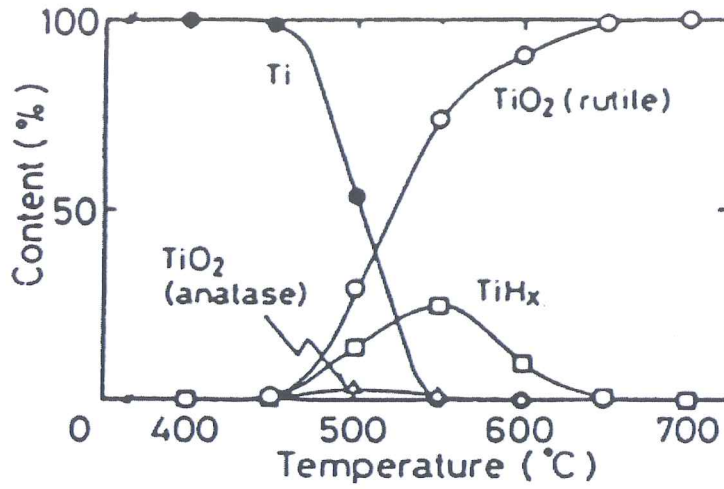
- 1) tozlar direkt olarak solüsyon içinde oluşmaktadır
- 2) tozlar anhidrid, kristalize veya amorf yapıdadır. Bu yapıların oluşumu hidrotermal yöntemde kullanılan sıcaklığa göre değişmektedir.
- 3) Hidrotermal sıcaklıklar ayarlanarak tanecik büyüklüğü ayarlanabilir
- 4) Başlangıç maddeleri ayarlanarak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

İlmenit  $FeTiO_3$  bileşimine sahip çok kararlı bir yapıdır.  $TiO_2$ 'in ise maden cevherlerinden sentezi çok güç olmaktadır. Shigeyuki ve grup arkadaşları, İlmenit formundan hidrotermal yöntemle  $TiO_2$  sentezi gerçekleştirmiştir.

10ml KOH veya 10M NaOH ilmenitle 5:3 oranında  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $300\text{ kg/cm}^2$  hidrotermal koşullarında tepkimeye girmektedir. İlmenit formu 63 saat sonra tamamen ayrışmakta ve  $TiO_2$  oluşmaktadır.



Ayrıca bir diğer yöntemde 1987 yılında Yoshimura Ti metal tozunu 1:2 oranında su ile altın kapsül içinde karıştırıp  $100\text{ MPa}$  ve  $700\text{ }^\circ\text{C}$  nin üzerinde hidrotermal şartlarda 3 saat tepkimeye sokulmaktadır.



Şekil 5.4 100 MPa ve 3 saatlik hidrotermal oksidasyon sonucu Ti ürününün sıcaklık - miktar grafiği

Ayrıca hidrotermal mikrodalga yöntemiyle de TiO<sub>2</sub> sentezlenmiştir. Komarneni ve grup arkadaşları 0.5M TiCl<sub>4</sub> ün 1M HCl ile reaksiyonu sonucu TiO<sub>2</sub> sentezlemiştir. 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 yöntemlere göre çevresel açıdan çok fazla avantaja sahiptir.

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

Nano partiküller, termal hidroliz, sol-jel, hidrotermal yöntemi ve mikroemülsiyon yöntemi kullanılarak sentezlenebilmektedir. Termal hidroliz ile sentezlenen titanyum tozlarında aggregasyon gibi birçok problemle karşılaşılmaktadır. 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. Aggregasyonu önlemek için, hidrotermal mikroemülsiyon yöntemine başvurulmaktadır.

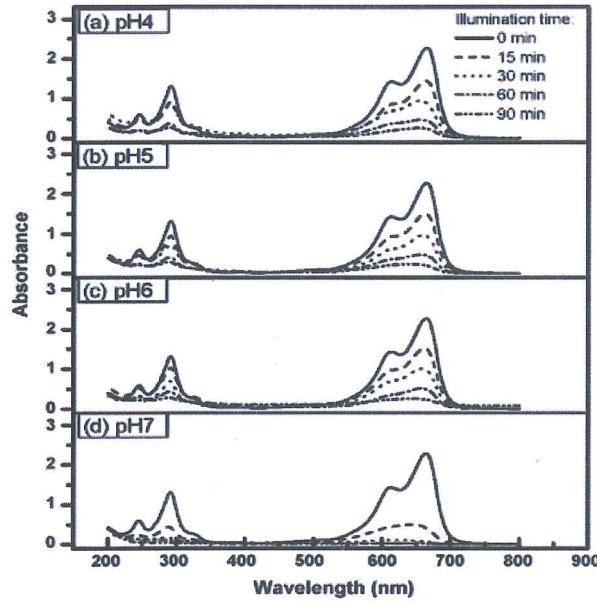
### 5.1 Hidrotermal Mikroemülsiyon Yöntemi Kullanılarak Nanoboyutta TiO<sub>2</sub> Sentezi

Chung-Hsin Lu ve Ming-Chang Wen Hidrotermal Mikroemülsiyon Prosesini kullanarak nano boyutta TiO<sub>2</sub> sentezlemişler ve pH'ın toz TiO<sub>2</sub> üzerindeki etkisini araştırmışlardır.

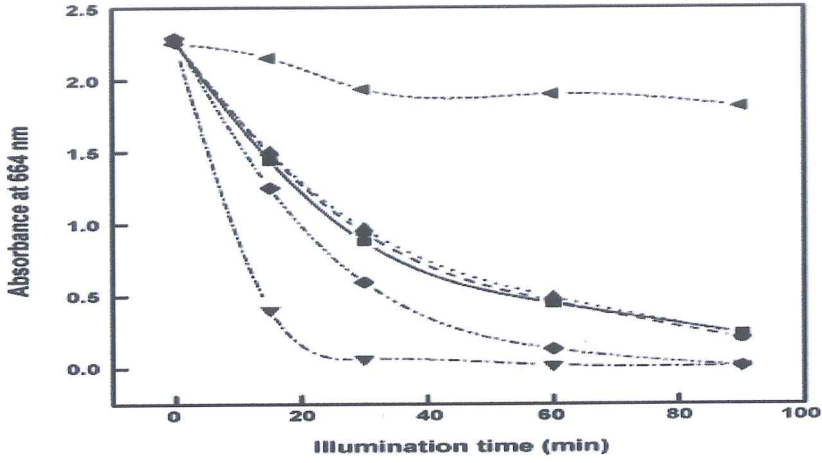
Düşük pH'daki mikroemülsiyon çözeltilerinin küresel tanecikli yapıya, nötral pH'daki çözeltideki taneciklerin ise çubuk şeklinde yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Kristal büyümenin mekanizması çözeltideki asitlikten etkilenmektedir. Çubuk şeklindeki partiküller, küresel partiküllere göre daha fazla yüzey alan kaplamaktadır.

Ayrıca pH 7 de sentezlenmiş olan  $TiO_2$  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. Sonuç olarak ise pH 7 de sentezlenmiş olan küresel taneciklerin yüzey alanları fazla olduğu için metilen mavisine katalitik etkisinin daha fazla olduğu görülmüştür.

(Lu ve Wen, 2007)



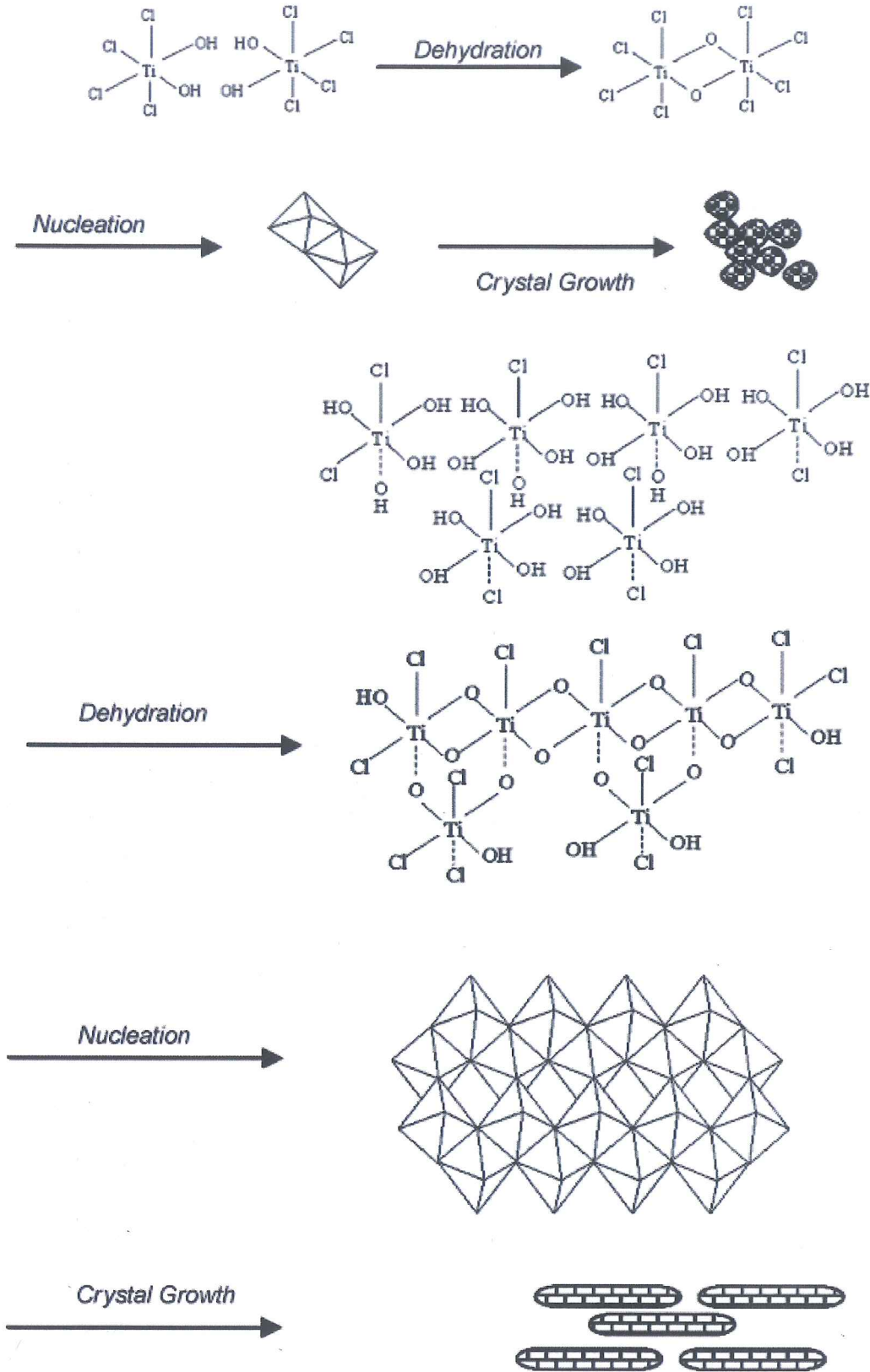
Şekil 5.1.1 UV ışık altında a) pH 4, b) pH 5, c) pH 6 ve d) pH 7'de hidrotermal mikroemülsiyon yöntemi ile sentezlenmiş  $TiO_2$  tozlarının metilen mavisine katalitik etkisinin UV-vis spektrumunda görünümü



Şekil5.1.2 (■) pH 4, (●) pH 5, (▲) pH 6, (▼) pH 7, (◆) ticari toz (ST-01) ve (◄) blanktaki metilen mavisinin 664nm dalga boyunda UV-vis spektrumundaki absorbans görüntüsü

Şekil5.1.3'de ise çubuk ve küresel yapıdaki  $TiO_2$  tozlarının oluşma mekanizması verilmektedir. Kristal Anataz'ın oktahedral  $TiO_6$  yapısı taneciklerin morfolojisini belirlemektedir. pH'nın 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  $[Ti(OH)_n(Cl)_m]^{-2}$  yapısını almaktadır. Eğer asitlik fazla olursa OH iyonlarının sayısı az olmaktadır. Asitlik fazla olduğunda OH iyonu sayısı 2-3 olmaktadır. İki OH iyonu derişimi  $Ti^{+4}$  kompleksi ile birleşmekte , aralarında Ti-O-Ti bağı oluşturmaktadır. Sonrasında su molekülü uzaklaştırıldığında (dehidrasyon) küresel Titanyum tozları oluşmaktadır.

Reaksiyonun pHı arttırıldığında  $Ti(OH)_3(Cl)_3]^{-2}$  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 artmaktadır. Cl iyonlarının bulunduğu bölgeden ise zincir uzaması gerçekleşmemektedir. Bundan dolayı partikülün büyümesi tek yönlü olmakta ve çubuk şeklinde morfolojik yapıya sahip yapı meydana gelmektedir.



Şekil5.1.3 Hidrotermal mikroemülsiyon yöntemiyle sentezlenmiş  $\text{TiO}_2$  tozların oluşma mekanizması

## 6. KAPLAMA TEKNİKLERİ

Başlıca kaplama teknikleri; Sputter, Pirolitik ve Sol-jel teknikleri olmaktadır.

Sol-gel tekniğinde başlangıç malzemesi olarak genellikle metal alkoksitler kullanılmaktadır. Reaktif monomer veya oligomer oluşturan bir başlangıç malzemesi sol-jel tekniği için daha uygun olmaktadır. Sol-jel tekniğinin diğer yöntemlerden farkı ise malzemenin sıvı olarak ve oda şartlarında hazırlanabilmesidir. Sol-jel tekniğinin temelinde ise anorganik polimerizasyon tepkimeleri yatmaktadır. Sol-jel tekniği ile cam, metal, plastik ve seramik malzemeler üzerine  $TiO_2$  kaplanabilmektedir. Bu malzemelere  $TiO_2$  daldırarak, döndürerek veya püskürtme gibi yöntemlerle kaplanabilir. (Avcıata, 2004)

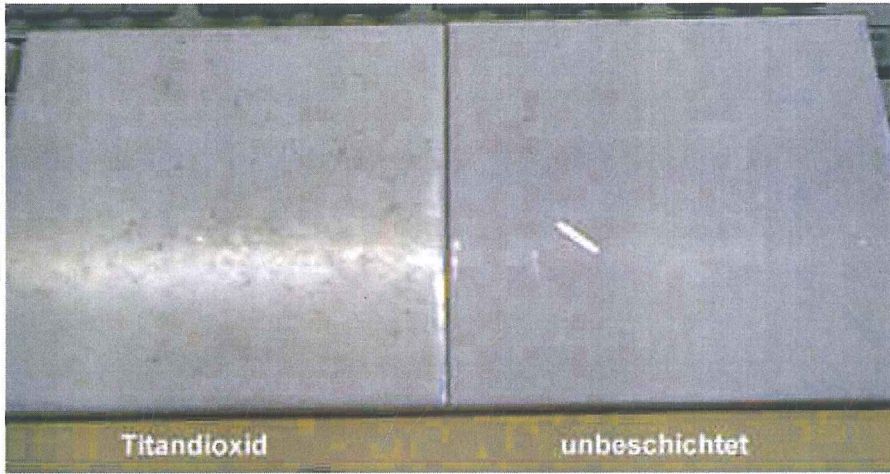


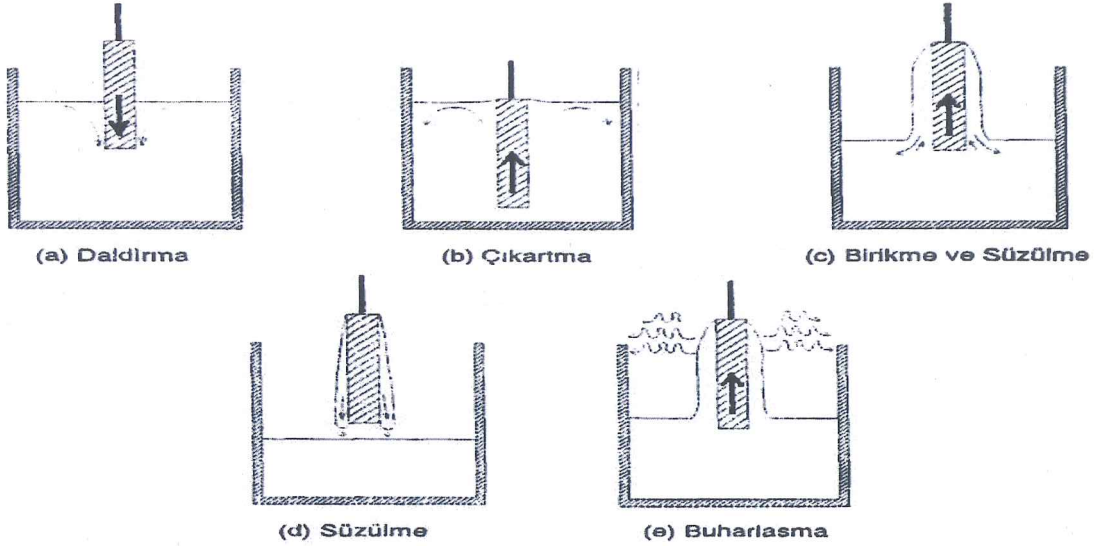
Bild 7

Şekil6.1 Titandioksit kaplanmış ve kaplanmamış yüzey arasındaki fark

### 6.1 Daldırma Yöntemi ( Dip Coating)

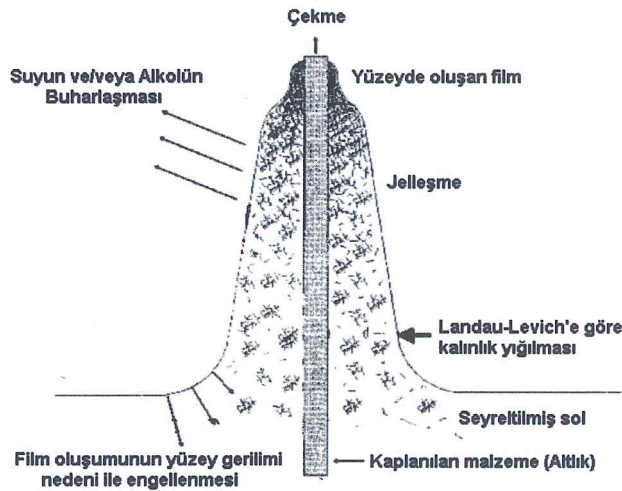
Bu yöntem  $TiO_2$  kaplanılacak yüzeyin çözeltinin içerisine daldırılarak belirli bir hızla geri çekilmesine ve kontrollü sıcaklıkta kurutulmasına dayanmaktadır. Malzemenin yüzeyinde oluşan sıvı film, malzeme yukarı doğru çekildikçe akar ve hazneye dökülmektedir. Aynı anda akış bölgesinde çözelti buharlaşmaktadır. Bu döngü bir dengeye ulaştıktan sonra parçanın çözülden çıkarılması sırasında yüzeyde oluşan bu film sabit bir kalınlık düzeyine ulaşmaktadır. Bu filmlerin kalınlığı, malzemenin çözülden çıkarılma hızına ve haznedeki çözeltinin akışkanlığına bağlı olmaktadır. Akışkanlığın sıcaklıktaki değişimi iyi bilindiğinden,

işlem sırasında sıcaklık sabit tutulmalıdır. Kaplamanın kalınlığı; kaplanılacak malzemenin çözeltiden geri çekilme hızına, yüzey ile sıvı temas açısı, havanın nemi, çözelti konsantrasyonu, viskozite ve sinterleme işlemine bağlıdır. Kaplama yapılmadan önce kaplanılacak yüzey öncelikle temizlenmelidir.



Şekil 7.1.1 Daldırma yöntemi ve basamakları (Sakka, 2005)

Eğer alkoksitlerin ve hidrolizin gerçekleştiği sistemlerin kullanıldığı kaplamalar kullanılacaksa atmosfer koşullarının kontrol edilmesi gerekmektedir. Atmosfer çözücünün buharlaşmasını sağlar ve jelleşme yönteminin meydana gelmesi sağlanmış olur. Yüzeyde saydam film tabakası oluşur.



Şekil 7.1.2 Kaplama basamakları (Sakka, 2005)

Genel olarak sol partikülleri yüzey yükleri tarafından dengede tutulmaktadır. Jelleşme yöntemini Stern açıklamaktadır Stern teorisine göre dengede yükü taneciklerin birbirine yaklaşma hızları, itme kuvvetlerinden daha düşüktür. Jelleşme noktasına gelindiğinde ise partiküller arasındaki itme kuvvetleri azalarak çok hızlı olarak jelleşme meydana gelmektedir. Elde edilen jel sonra termal muamele ile yoğunlaştırılmalıdır. Termal muamele bileşime göre değişmektedir. Kaplama işleminden sonra parçalar yaklaşık 100- 180 °C sıcaklığa kadar ısıtılmaktadırlar.

Daldırma yöntemiyle yapılan kaplamalarda plakaların özellikle kenara yakın bölgelerinde 5-10 mm genişliğinde kaplama hataları görülmektedir. Bu bölgeler 'problemliler' olarak adlandırılmakta ve kesilerek atılmaktadırlar.

Daldırma yönteminin avantajları, tek uygulamada iki taraflı kaplama elde edilmesi, iyi bir homojen yapının sağlanması, ortama karşı kararlılık ve oksitlerde daha çok kimyasal çeşitliliğin sağlanmasıdır.



Şekil6.1.1 TiO<sub>2</sub> dip coating kaplamanın endüstriyel uygulaması

Schott firması, uzun yıllardan beri ticari olarak, pencere camları üzerine güneş enerjisini yansıtan indiyum-titanyum oksit (ITO) kaplamalarını üretmektedir. Schott'un ürettiği sol-jel daldırma yöntemi ile yapılan kaplamalar;

1959- Otomobil dikiz aynaları

1961- Yansımatsız mirogard kaplamalar

1969- Calorex güneş önleyici kaplamaları

1985- Conturan yansımatsız kaplamaları

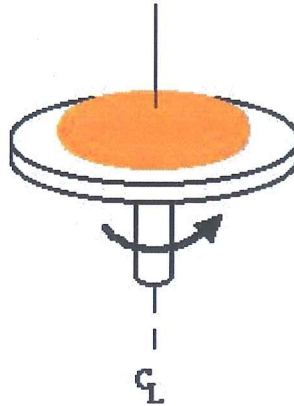
1987- Amiran yansımatsız kaplamalar

1987- Geniş yüzeyler için dikroik filtreler

1965-1992 Çok katmanlı etkileşimli filtreler: Soğuk/sıcak aynalar, ışın dağıtıcıları, dikroik filtreler(1 m<sup>2</sup> kadar) (Kaşlılar, 2002)

## 6.2 Döndürerek Kaplama (Spin Coating)

Bu yöntem kaplanılacak madde eksen üzerinde dönen diskin ortasından kaplanılacak yüzeye damlatılmaktadır. Dönmeden dolayı çözelti kaplanılacak malzemeye homojen olarak dağılır. Son olarak kaplanan malzeme kurutma ve sinterleme işlemlerinden geçirilir. Kaplama kalınlığının aralığı nanometre boyutları ile 10 mikrometre arasında değişmektedir.



Şekil6.2.1 Döndürerek kaplama işlemi

### 6.3 Sıvı Püskürtme Yöntemi (Spray Coating)

Hareketli nozüller yardımıyla, kaplama çözeltilerinden elde edilen ince damlacıklar bulutu önceden ısıtılmış cam yüzeyine püskürtülerek kaplama yapılır. Kaplamalar çoğunlukla halojenür ve asetilasetonatlardan hidrolitik veya pirolitik yöntemlerle elde edilen oksit kaplamalardır. Taşıyıcı olarak organik çözücüler veya alkol kullanılır. Kaplanacak yüzey sıcaklığı genellikle 400-700 °C'ler arasında değişir. Bu yöntemle tekdüze bir kaplama kalınlığına ve rengine ulaşmak zordur.

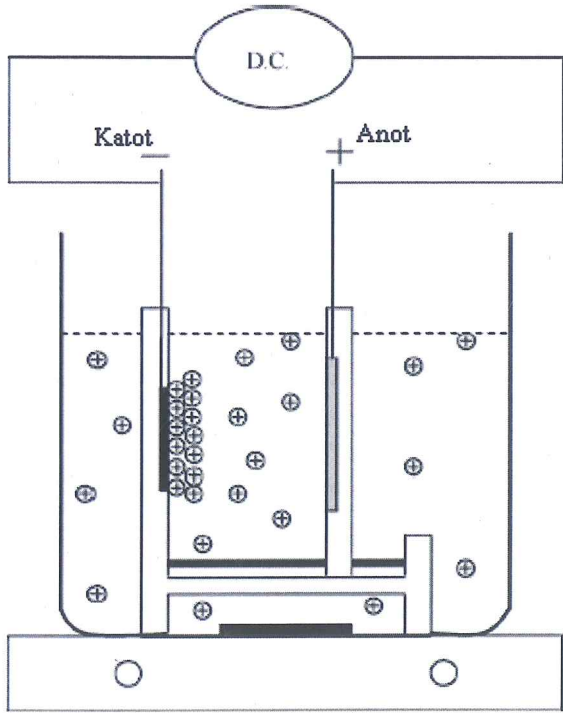
Sıvı püskürtme yönteminin diğer bir şekli de (Wet Reduction Process - WRD) kaplama malzemesi olarak bir metal tuzu çözeltisi kaplanacak cam yüzeyine püskürtülür. Daha sonra indirgeme çözeltisi aynı şekilde püskürtülerek oda sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklarda metalin yüzeyde çökmesi sağlanır. İndirgeme reaksiyonu kendiliğinden devam eder. Ancak bu yöntemde tekdüze bir kaplama kalınlığı elde etmek güçtür.



Şekil6.3.1 Sıvı püskürtme yöntemi

#### 6.4 Elektrokinetik Biriktirme (EPD- Electro Phoretic Deposition) Yöntemiyle Kaplama

EPD, seramik kaplama üretimindeki kolloidal yöntemlerden bir tanesidir. EPD yönteminde yüklü toz parçacıkları bir sıvı ortamında dağıtılarak yada süspansiyon edilerek çekilir ve bir doğru akımla elektriksel alan uygulanarak partiküllerin yüküne zıt yönde yüklenen iletken altlık üzerinde biriktirilir. Bu yöntem kısa oluşum süresi, basit araçlar gerektirmesi, altlık şeklinde az kısıtlamalar, bir miktar organik içeren ve içermeyen yağ kaplamada burnout gerektirmemesi gibi avantajlara sahiptir. Yağ bir proses olmasına rağmen biriktirilen tabakanın kalınlığının ve morfolojisinin kontrolü; birikme zamanı ve uygulanan voltaj ayarı yoluyla kolaylıkla yapılabilir. Elektrokinetik biriktirme için itici güç; partikülün yükü ve uygulanan elektrik alan etkisi altındaki solvent içinde bulunan partiküllerin elektrokinetik mobilitesidir.



Şekil 7.7.1 EPD yöntemi

Bouyer ve Foissy EPD'nin iki aşamalı bir yöntem olduğunu ileri sürmüşlerdir.

İlk aşamada elektrik alan uygulandığında süspansiyondaki partiküllerin (partikül yüklerine bağlı olarak) elektrotlardan birine göçü gerçekleşmektedir. İkinci aşama (birikme aşaması), partiküllerin elektrot üzerinde yoğun ve homojen bir film oluşturarak birikmesidir

Elde edilen film tabakasındaki poroziteyi elimine ederek ve daha yoğun bir depozit eldesi ve altlık malzemeye adhezyonu arttırmak için uygun ısı işlem "EPD son işlemi" olarak tanımlanmaktadır.

## 7. KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU

Yüzey temas açılarının suya ve hexadecana karşı ölçülmesi

SEM ile yüzey morfolojisinin incelenmesi, partiküllerin kaplama içerisindeki dağılımının gözlenmesi ve EDS ile kaplamadaki elementlerin kaplama içerisindeki dağılımının tespiti

FTIR ile yapılacak sentezlerle ilgili detaylı bilgi sağlamak ve fonksiyonel grupların birbiriyle vereceği tepkimelerin gözlenmesi

DTA/TGA ile kaplama çözeltilerinin ve kaplamaların ısı davranışlarının belirlenmesi

Viskozite ölçümü ile kaplama çözeltilerinin raf ömrü ve jelleşme sürelerinin tespiti

## 8. BOYARMADELER

### 8.1 Boyarmaddelerin Genel Özellikleri

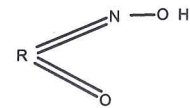
#### 8.1.1 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler, kimyasal konstitüsyonlarına veya boyama özelliklerine göre sınıflandırılır. Bu iki sınıflandırma şekli arasında çok az ilişki vardır. Kimyasal konstitüsyon bakımından büyük bir grubu oluşturan azo boyarmaddeleri, boyama özelliklerine göre yapılan sınıflamada her grupta yer alır.

#### 8.1.1.1 Konstitüsyona Göre Sınıflama

##### Grup

Nitrozo:



Nitro



Monazo:



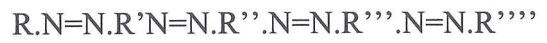
Disazo:



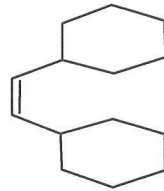
Trisazo:



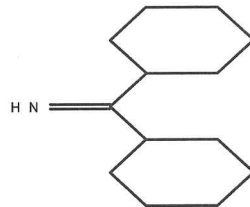
Poliazo:



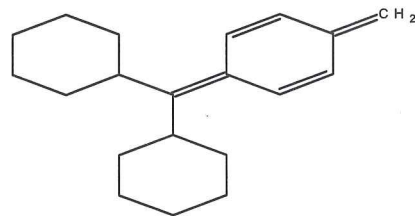
Stilben:



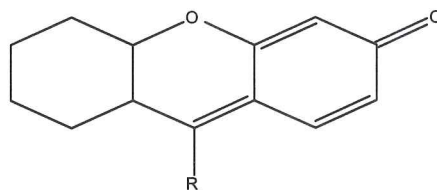
Difenil Metan:



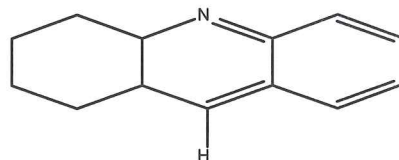
Triaril metan:



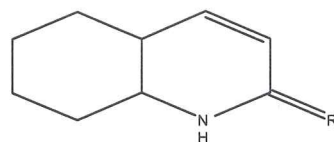
Ksanten:



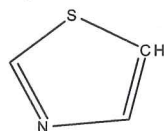
Akridin:



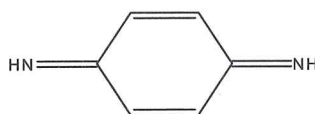
Kinolin



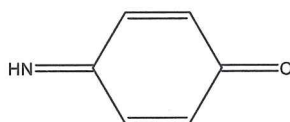
Tiazol



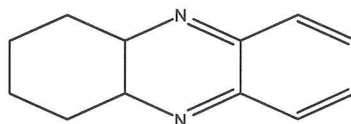
İndamin



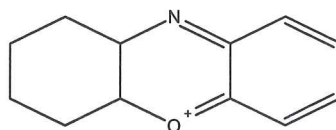
İndofenol



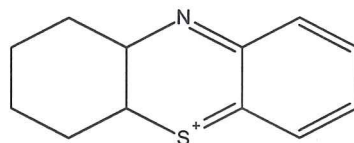
Azin



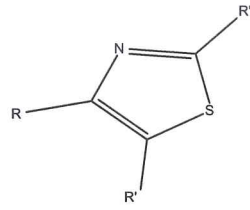
Oksazin



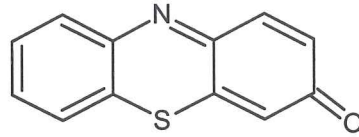
Tiazin



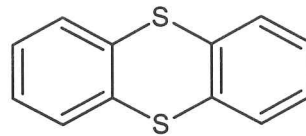
Kükürt-1



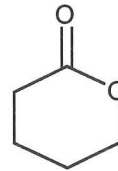
Kükürt-2



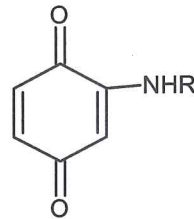
Kükürt-3



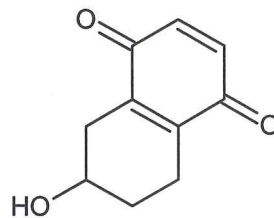
Lakton



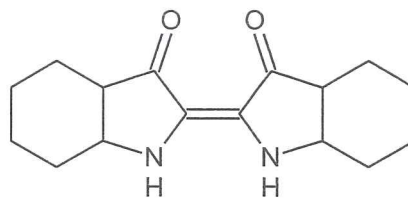
Aminokinon



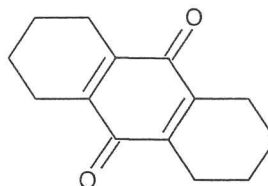
Hidroksiketon



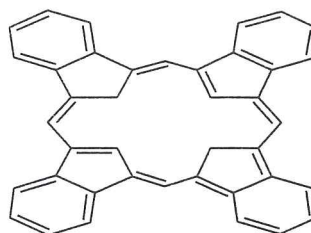
İndigoid



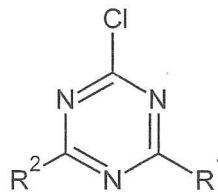
Antrakinon



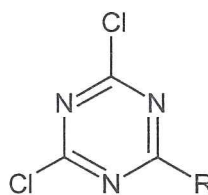
Ftalosiyanim



Kloro Triazinil



Dikloro Triazinil



Remazol



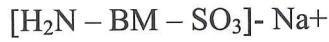
### 8.1.1.2 Boyama Özelliklerine Göre Sınıflama

#### Direkt Boyarmaddeler

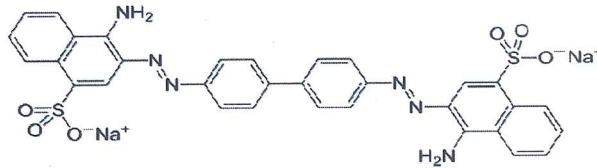
Bunlar genellikle suda çözünen bileşikler olup, sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Bu nedenle  $[B.M.SO_3]^- Na^+$  genel formülüyle gösterilebilirler. (B.M. = Boyarmadde). Pek çoğu konstitüsyon bakımından azo boyarmaddeleri grubuna girer.

Örneğin, C.I. DIRECT RED 37, hem direkt bir boyarmadde olarak selüloza, hem de asit boyarmadde olarak protein elyafa uygulanabilir.

Çözünürlük çoğu kez molekülde bulunan sülfon, bazen de karboksil grupları ile sağlanır. Bu gruplar sayesinde boyarmadde anyonik özellik kazanır. Ancak bu gruplarla birlikte amino grubu da varsa molekül zwitter iyon karakterine sahip olur, fakat boyama, genellikle bazik veya nötral ortamda yapıldığından boyarmadde, anyonik durumdadır.



Böttiger tarafından 1884 yılında keşfedilen Kongo kırmızısı [ sodium 3,3'-(1E,1'E)-biphenyl-4,4'-diylbis(diazene-2,1-diyl)bis(4-aminonaphthalene-1-sulfonate) ] bu sınıfın piyasaya çıkarılan ilk üyesidir. Kongo kırmızısı ve sınıfın diğer üyeleri, selülozik elyafı ön mordanlama gerekmesizin boyadıklarından bunlara direkt boyarmaddeler denilmiştir. Çünkü o güne kadar bilinen boyaların hepsi selülozik elyafı, alüminyum veya demir tuzları, ya da bunların karışımı ile mordanladıktan sonra boyarlardı.



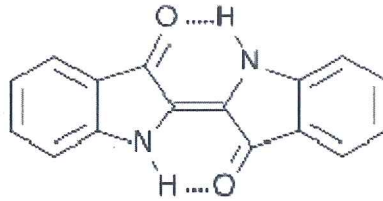
Şekil 8.1.1.2.1 Kongo kırmızısı

#### Küpe Boyarmaddeleri

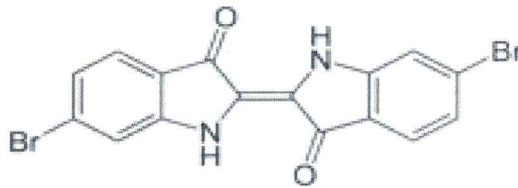
Bunlar suda çözünmezler; fakat sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfid ( $Na_2S_2O_4$ ) gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilir leuko bileşiklerine dönüşürler. Selülozun leuko bileşiklerine karşı afinitesi vardır. Leuko bileşiği elyaf tarafından absorplandıktan sonra

derhal yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmente dönüştürülür. Bu sınıfın haslıkları son derece iyi; fakat fiyatları yüksektir.

Örneğin doğal indigo [ 2,2'-Bis(2,3-dihydro-3-oxoindolyliden) ], sentetik indigonun kullanılmasından 5000 yıl önce Hindistan'da yetişen bir bitki olan indigofera'dan elde edilmekte ve boyacılıkta kullanılmaktaydı. Doğu Akdeniz sahillerinde bulunan bir salyangozdan elde edilen ve etkin maddesi 6,6'-Dibromindigo'dan ibaret olan Trianpurple boyarmaddesi de M.Ö. 1600 yıllarında Girit'te kraliyet mensuplarının ve din adamlarının tören elbiselerinin boyanmasında kullanılırdı. İndigo sentezi ilk olarak 1879 yılında Adolf von Beyer tarafından başarıldı; fakat sentetik ürün ancak 1897'de piyasaya çıkarıldı. 1901 yılında Renè Bohn indigonun antrakinon türevini elde etmeye uğraşırken tesadüfen indanthron'u keşfetti. 1921 yılında Bader ve Sunder'in indigonun suda çözünen leuko (loyko) esterini elde etmeleri küpe boyacılığında büyük gelişmelere yol açtı.



Şekil 8.1.1.2.2 İndigo Boyarmaddesi



Şekil 8.1.1.2.3 Trianpurple Boyarmaddesi

Küpe boyarmaddeleri moleküllerinde halkaya bağlı ve halka elektronlarıyla konjuge durumda olan en az iki oksijen atomu içeren suda çözünmeyen renkli bileşiklerdir. Kalevi ortamda bir indirgenle muamele edildiklerinde bu oksijenler, kolaylıkla fenolat şekline dönüşerek molekülün suda çözünmesini sağlarlar. Bu işleme küpeleme, meydana gelen ürüne de küpe veya sodyum leuko bileşiği denir.

## Kükürt Boyarmaddeleri

Kükürt boyarmaddeleri, pamuğu özellikle siyah, kahverengi, zeytin yeşili, haki, lacivert gibi koyu renklere boyayabilen çok ucuz boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasına yararlar. Renkleri parlak olmamakla beraber yaş haslıkları çok yüksektir. Bu grubun üyeleri kükürt içeren karmaşık yapıları organik bileşiklerdir. Kükürdün moleküldeki durumuna göre üç gruba ayrılırlar.

a) Kükürt boyarmaddeleri

b) Leuko kükürt boyarmaddeleri

c) Çözünür kükürt boyarmaddeleri

a) Kükürt Boyarmaddeleri: Aromatik nitro, amin ve fenol bileşiklerinin kükürt, sodyum sülfür veya sodyum polisülfürle eritilmesiyle oluşan, konstitüsyonları genellikle kesin olarak bilinmeyen maddelerdir. Suda çözünmezler. Boyamaları için, kalevi ortamda  $\text{Na}_2\text{S}$  ile indirgenerek suda çözünen leuko bileşiğine dönüştürülmeleri gerekmektedir. Başlangıç ürününden tamamen farklı renkte olan leuko bileşikler substantif karakterde olduğundan elyaf tarafından çekilebilir. Çekim sona erdikten sonra tekrar yükseltgenerek suda çözünmeyen boyarmadde elyaf içinde oluşturulur.

b) Leuko Kükürt Boyarmaddeleri: Bunlar kükürt boyarmaddelerinin – üretici firma tarafından – indirgenerek piyasaya çıkarılmış şekilleridir. Çözünürleştirme işlemi ortadan kalktığından boyama işlemi daha da basitleşmiştir.

c) Çözünür Kükürt Boyarmaddeleri: Kükürt boyarmaddelerinin tiosülfonik asit türevleridir. Çözünür küpe boyarmaddelerine denk gelmektedirler.

## Azoik (Naftol AS) Boyarmaddeler

Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Suda çözünen kenetleme (naftol) komponentinin fularlanmasından sonra, diazolandırılmış bir bazla muamele sonucu elyaf içinde oluşturulurlar. Selülozik elyafın uygun fiyatla parlak, has renklere boyanmasına yararlar. Bu sınıf boyarmaddeler, başlıca pamuk kısmen de ipek, asetat ipeği, naylon ve poliester elyafın boyanmasına yaramaktadırlar. Bu sınıfın en belirgin özelliği boyarmaddenin, boyarmadde karkaterinde olmayan ve suda çözünen iki komponentten elyaf üzerinde sentez edilmesidir.

## Reaktif Boyarmaddeler

Bu sınıf boyarmaddeler selülozik elyafın boya ve baskısına yarayan çok önemli boyarmaddelerdir. Ayrıca çok fazla olmamakla beraber yün, ipek, naylon ve deri boyamada da kullanılırlar.

Boyama koşullarında elyaf ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturduklarından meydana gelen boyamanın yaş haslıkları çok yüksektir.

### **İngrain Boyarmaddeleri**

Selülozik elyafın boyanmasına yarayan ftalosiyanın boyarmaddeleridir. Ftalodinitril türevleriyle bakır, nikel gibi bazı metal tuzlarının elyaf içlerinde birleştirilmesiyle meydana geldiklerinden haslıkları çok yüksektir. Yaş haslıkları, en iyi küpe boyarmaddelerinkineyle aynı, ışık ve sürtünme haslıkları çok iyidir. Bunların yalnız mavi ve yeşil renkli üyeleri vardır.

Başlangıç maddelerine göre iki gruba ayrılırlar:

- 1) Alcian boyarmaddeleri (ICI)
- 2) Phthalogen boyarmaddeleri (FBy)

### **Oksidasyon Boyarmaddeleri**

Oksidasyon boyarmaddeleri, aromatik aminlerin oksidasyonu ile elyaf üzerinde oluşturulan boyarmaddelerdir. Bu sınıfın ilk ve en önemli üyesi anilin siyahıdır.

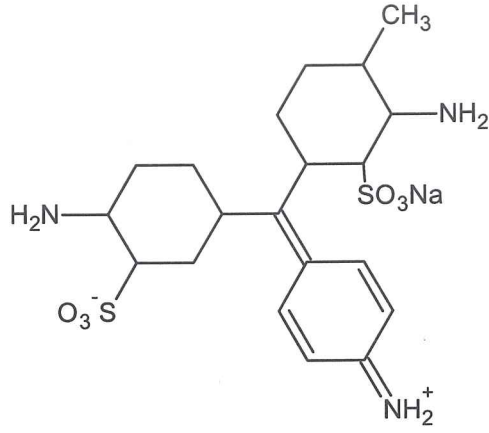
### **Asit Boyarmaddeler**

Bunlar da direkt boyarmaddeler gibi sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklindedirler.

Bu sınıf boyarmaddelere asit boyarmaddeler denilmesinin iki nedeni vardır:

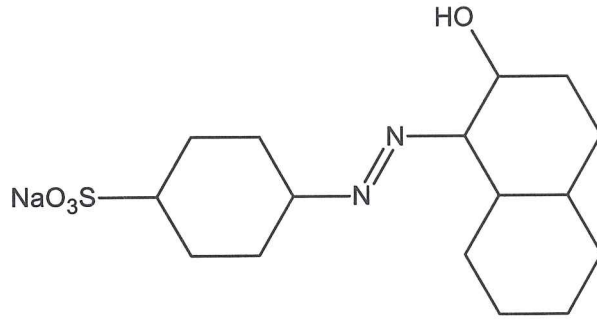
- 1) Bu sınıfın ilk üyeleri organik ve anorganik asitli banyolarda uygulanırlardı.
- 2) Hemen hepsi organik asitlerin sodyum tuzları olup; renkli komponent, boyarmadde anyonudur.

İlk asit boyarmaddesi 1862 yılında Nicholson tarafından anilin mavisinin sülfolandırılmasıyla elde edilmiştir. Anilin mavisi o zamanlar Blue de Lyons olarak bilinen bazik bir boyarmaddeydi. Daha sonraları diğer bazik boyarmaddeler de sülfolandırılarak daha kolay uygulanabilen asit boyarmaddelere dönüştürüldü. Örneğin bir trifenil metan türevi Magenta'nın sülfolandırılmasıyla Asit magenta sentezlenmektedir.



Şekil 8.1.1.2.4 Asit magenta

Azo grubu içeren ilk asit boyarmadde, 1876'da sentez edilen Orange II'dir.



Şekil 8.1.1.2.5 Orange II

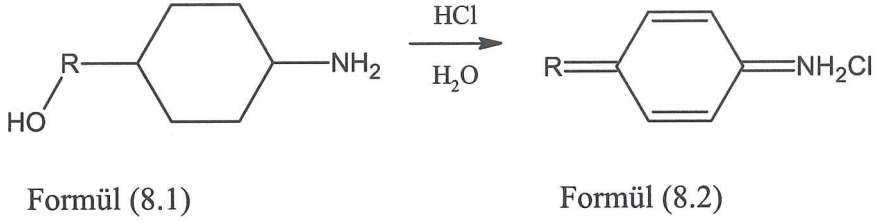
Diazolandırılmış sülfanil asidin  $\beta$ -naftol ile kenetlenmesiyle elde edilen bu madde, çok büyük bir grup olan azo asit boyarmaddelerinin öncüsü oldu.

### Bazik Boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler çözünürleştirici grubu bulunmayan organik bazlardır. Ancak tuzları şeklinde iken suda çözünebilirler. Baz halinde gıda maddelerinin, mumların ve ayakkabı cıplarının renklendirilmesinde kullanılırlar. Bunlar organik bazların genellikle hidroklorürü şeklinde bulunurlar. Yani renkli kısım katyon halinde olup  $[B.M. NH_3]^+ Cl^-$  genel formülüyle gösterilebilirler. Bu nedenle bunlara son zamanlarda katyonik boyarmaddeler denilmeye başlanmıştır. Eskiden yün ve pamuk boyarmaddesi olarak kullanılan bu boyarmaddeler,

bugün poliakrilonitril elyaf boyanmasında büyük önem kazanmışlardır. Bazik boyarmaddelerin boyama gücü çok yüksektir; fakat ışık haslıkları çok düşüktür.

Boyarmadde iyonlaştığı zaman renkli komponent daima katyon şeklinde bulunduğu için son zamanlarda bazik boyarmaddelere katyonik boyarmaddeler denilmeye başlanmıştır. Bazı şeklindeyken (formül 8.1) genel formülünde olan boyarmadde asit ilavesiyle kinoid şekle (formül 8.2) dönüşür.



Boyarmadde bazı kinoid grubu (kromofor) içermediği için renksizdir. Asit ilavesiyle tuz oluştuğunda renk ortaya çıkar. Piyasada genellikle klorürü, bazen de oksalat veya çinko klorür ile meydana getirdiği çift tuzu halinde bulunur.

### Mordan Boyarmaddeleri

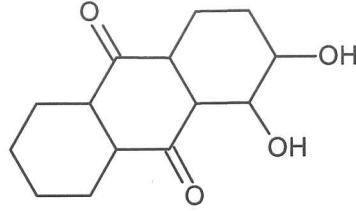
Bu grup doğal ve sentetik birçok boyayı içerir. Sentetik olarak genellikle antrasenden türer. Tekstil materyale karşı direkt afiniteye sahip değildirler. Selülozik ve protein elyafı bir metal tuzuyla mordanlandıktan sonra boyayabilirler.

### Krom Boyarmaddeleri

Asit mordan boyarmaddeleri de denilen bu grup, yün ve poliamid elyaf boyanmasında kullanılır. Önce bir asit boyarmaddesi gibi elyaf üzerine çektilir. Sonra kromlama yapılarak boyama tamamlanır. Böylece yaş haslıkları çok yüksek boyamalar elde edilir.

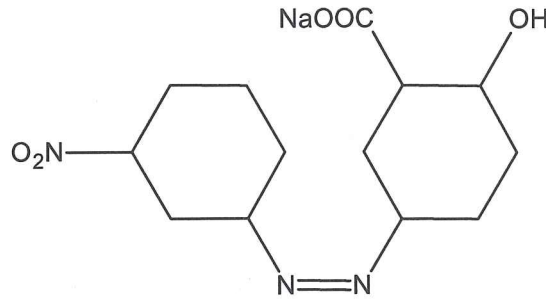
Sentetik boyarmaddeler keşfedilmeden önce yüksek haslıkta sarı, kırmızı kahverengi ve siyah tonlarının elde edilmesinde doğal mordan boyarmaddeler, mavi tonlarının elde edilmesinde küpe boyarmaddeleri sınıfından indigo kullanılmaktaydı.

Mordan boyarmaddelerinin en önemli üyeleri esas kısmı alizarin olan kök boyaları idi. O zamanlar farklı mordanlar kullanılarak değişik renkler elde ediliyordu.(Poligenetik Özellik)



Şekil 8.1.1.2.6 Alizarin

1869 yılında alizarinin (1,2-dihidroksi antrakinon) sentez yoluyla elde edilmesi mordan boyarmaddelerinde büyük gelişmeye yol açtı. Doğal mordan boyarmaddeler ve ilk keşfedilen sentetik mordan boyarmaddeler suda çok az çözündüklerinden süspansiyonları halinde uygulanıyorlardı. Daha sonra çözünürleştirici gruplar içeren mordan boyarmaddeler sentez edildi. Moleküle bu grupların girmesiyle boyama işlemi daha da basitleşti. 1887 yılında Nietzky yapılarında salisilik asit grubu bulunan boyarmaddelerle (örneğin Alizarin gelb 2G) boyanan materyalin normal boyama işleminden sonra Potasyum bikromat ile kaynatıldığında yıkama haslığının arttığını fark etti.



Şekil 8.1.1.2.7 Alizarin gelb 2G

O zamanlar bu buluşa fazla önem verilmediğinden 1904 yılına kadar krom boyarmaddelerinde hiçbir gelişme olmadı. Ancak 1904 yılında Hagenbach ve Sandmayer in o,o -dihidroksi azo boyarmaddelerinin kromla çok kolay kompleks yapabileceklerini bunun içinde bir asit boyarmadde gibi boyama yapıldıktan sonra bikromatla son işlem uygulanması gerektiğini keşfetmesi üzerine krom boyarmaddelerinin önemi arttı.

### Metal-Kompleks Boyarmaddeler

Metal kompleksleri şeklinde imal edilen, yüksek haslıkta yün ve poliamid elyaf boyarmaddeleridir.

Suda çözünebilen bileşikler olan bu boyarmaddelerde bir Cr(III) iyonuna karşılık bir boyarmadde molekülü bulunduğundan bunlara 1:1 lik metal-kompleks boyarmaddeler dendiği gibi, sülfürik asitli banyoda pH 2 civarında yüne uygulandıkları için asidik ortamda boyayan premetalize boyarmaddeler de denir.

Azo boyarmaddelerinin krom komplekslerinin yapısı 1939 da Drew ve Fairbairn tarafından aydınlatılmıştır. Bunlar çeşitli azo mordan boyarmaddelerinin çözeltilerini CrCl<sub>3</sub> ile ısıtarak çözünürlükleri farklı olan kompleksler elde etmişlerdir. Bu kompleksler genellikle kristal yapıda olup elementer analizleri yapılmıştır.

### **Dispers Boyarmaddeler**

Hidrofob özelliğe sahip primer sekonder asetat ve sentetik elyafın boyanmasında dispers boyarmaddeler kullanılır. Bunlar, sudaki çözünürlükleri çok az olan organik bileşiklerin çok ince öğütülmüş süspansiyonları şeklinde uygulanır.

### **Pigment Boyarmaddeler**

Pigment boyarmadde olarak suda çözünmeyen azoik boyarmaddeler, küpe boyarmaddeleri, anilin siyahı, ftalosiyaninler kullanılır. Azoik pigmentlerin çoğu, elyaf üzerinde oluşturulanlarla aynıdır. Fakat elyaf üzerinde oluşturulanlarda komponentlerin (özellikle naftol komponentinin) seçimi sınırlı olduğu halde, bunlarda böyle bir sınır söz konusu değildir.

## **8.2 Boyarmaddelerin Ticarete Bulunuşu**

Ticarete bulunan bir boyarmadde tek bir maddeden ibaret olmayıp çoğu kez, belirli bir renk tonunun elde edilmesi için farklı boyarmaddelerin karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Bu karışıma aynı zamanda sodyum sülfat, sodyum klorür, dekstrin gibi boyama ortamındaki maddelerle reaksiyon vermeyen bileşikler ilave edilmektedir. Böylece farklı partilerde elde edilen boyarmaddelerin renk derinliğinin standart olması garanti edilmiş olmaktadır. Bir boyarmadde üretim esnasında oluşan değişik miktarlarda yan ürünleri de içerir.

## **8.3 Boyarmaddelerin Ticari Adları**

Boyarmaddelerin ticari adlandırılmasında firmanın verdiği özel adlar kullanılır. Bunlar boyarmaddelerin boyama özelliği bakımından hangi gruba veya türe ait olduğunu, bazı ender durumlarda ise boyarmaddenin konstitüsyonunu gösterir.

İsmin yanına önce boyarmaddenin rengi, sonra renk tonunu, haslığını veya boyama yöntemini belirtmeye yarayan harf ve rakamlar ilave edilmektedir. Çünkü mavi bir renk kırmızı veya sarıya kaçabilir. Bunu göstermek için mavi (blau) kelimesinin yanına R (rot) veya G (gelb) harfleri yazılır. Kırmızı bir rengin mavi ve sarıya kaçtığını göstermek için Rot B ve Rot G yazılmaktadır. G harfi sarı renklere uygulandığında rengin yeşile (grün) kaçtığını gösterir. Rot 6 B yazılışında 6 rakkamı maviye kaçışın Rot B'dekine oranla 6 kat fazla olduğu belirtilir.

Harfler diğer bazı özellikleri de gösterebilir. L: yüksek ışık haslığı (Lichtechtheit), F: incelik (Fein), N: yenilik (New), Pdr: toz (Poudre), Pst: hamur (Paste), Cons: derişik (Concentrated), Ex veya X: çok derişik (Extra concentrated), S: standart, Dbl. Pdr: çift şiddette toz, İndocarbon CL'de C: (chlor), L: depolama (Lager) haslığı yüksek, I K harfleri bulunan bir küpe boyarmaddesi Indantren - soğuk boyama (Indanthren – Kaltverfahren) yöntemine göre boyanacak, P harfi bulunan bir boyarmadde fularlama (Padding) veya baskı(Printing) için uygun demektir.

## 9. 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. Ayrıca nano  $TiO_2$  kaplı paslanmaz çelik teller ultrasonik ortamda da yerleştirilerek tekstil boyarmaddelerinin parçalanması incelenmiştir.

## 10. SENTEZ

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

### 10.1 Malzemeler ve Cihazlar

Nano boyutlu  $TiO_2$  sentezi için,  $TiO_2$  kaynağı olarak tetrapropil ortotitanat [ $Ti(OC_3H_7)_4$ ] (Fluka, %100), sentez katalizörü olarak hidroklorik asit [HCl] (Merck, %37), hidroliz için deiyonize su [ $H_2O$ ] ve çözücü olarak propan-2-ol [ $CH_3H_8O$ ] (Merck, %99,5) kullanılmıştır. Sentezler, sol-jel yöntemi için reflüks ortamında ve hidrotermal yöntem için yüksek sıcaklık ve basınç reaktöründe teflon kaplar (PTFE) içerisinde (DAB-3, Bergof) gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen kimyasalların karıştırılması için dijital hız kontrollü çoklu manyetik karıştırıcı (RT 15, IKA) kullanılmıştır.

Sentezlenen tozların bulunduğu süspansiyondan ayrıştırılarak iyice çöktürülmesi için santrifüj cihazı (MPW-340, Mechanika Percyzyna) kullanılmıştır.

Sentezlenen tozların yapısında bulunan su, alkol gibi organiklerin uzaklaştırılması için düşük sıcaklıkta kuruma ortamı sağlayan vakumlu etüv (Forma Scientific) kullanılmıştır.

Tozların kristal yapılarını kalitatif ve kantitatif açıdan incelemek için XRD (D-Max 2200, Rigaku) cihazı kullanılmıştır.

Tozların morfolojik yapıları SEM cihazı ile (JSM-5910LV, JEOL), bölgesel elementel analizi EDS cihazı ile incelenmiştir.

Tozların nanometrik görüntüleri Geçirimli Elektron Mikroskopunda (TEM-2100, JEOL) incelenmiştir.

Tozların yüzey alanı ölçümleri için BET Yüzey Alan Ölçüm Cihazı (Autosorb-1, Quantachrome) kullanılmıştır.

Reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası kimyasal yapılar Fourier Dönüşüm Spektroskopunda

(Perkin Elmer Spectrum One, FT-IR Spectrometer) incelenmiştir.

Kaplama çözeltisi için tetraetilortosilikat (Merck, %99), etanol (Merck, %99,9) ve 2-butoksietanol (Merck, %99) kullanılmıştır. Kaplama malzemesi olarak paslanmaz çelik teller kullanılmıştır. Kaplamalar Chemat marka daldırarak kaplama ünitesinde gerçekleştirilmiştir.

TiO<sub>2</sub>'nin boyar maddeler üzerine fotokatalitik etkisini görmek amacıyla Clariant marka Lanasyn Yellow M-2GL, Lanasyn Navy M-BL ve Neutrilon Black M-RX boyar maddeleri, indigo, alizarin tuzu, alizarin ve sicomed boyarmaddeleri kullanılmıştır. Asidik ortam için asetik asit (Merck,%33), bazik ortam için, amonyak(Merck,%25) kullanılmıştır.

Fotokatalitik uygulama için, özel olarak tasarlanmış sirkülasyonlu bir akvaryum ve ultrasonik ortam için Bandelin Sonorex marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.

TiO<sub>2</sub>'in boyar maddeler üzerindeki fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi için Agilent marka UV cihazı kullanılmıştır.

## 10.2 Sol-jel Yöntemi ile Nano TiO<sub>2</sub> Sentezi

Tetrapropil ortotitanat, propan-2-ol de 10 dak. karıştırılarak çözüldü. Karışıma büret yardımı ile damla damla HCl asit çözeltisi ilave edildi ve 10 dak. karıştırıldıktan sonra yine büret yardımı ile deiyonize su damla damla çözeltiliye ilave edildi. HCl asit ve deiyonize suyun metal alkoksit molce oranları sırası ile 0,3 ve 1,5 olarak belirlenmiştir. Akışkan açık sarı renkli olarak elde edilen çözeltiler 500 devir/dak. hızda 10 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

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.

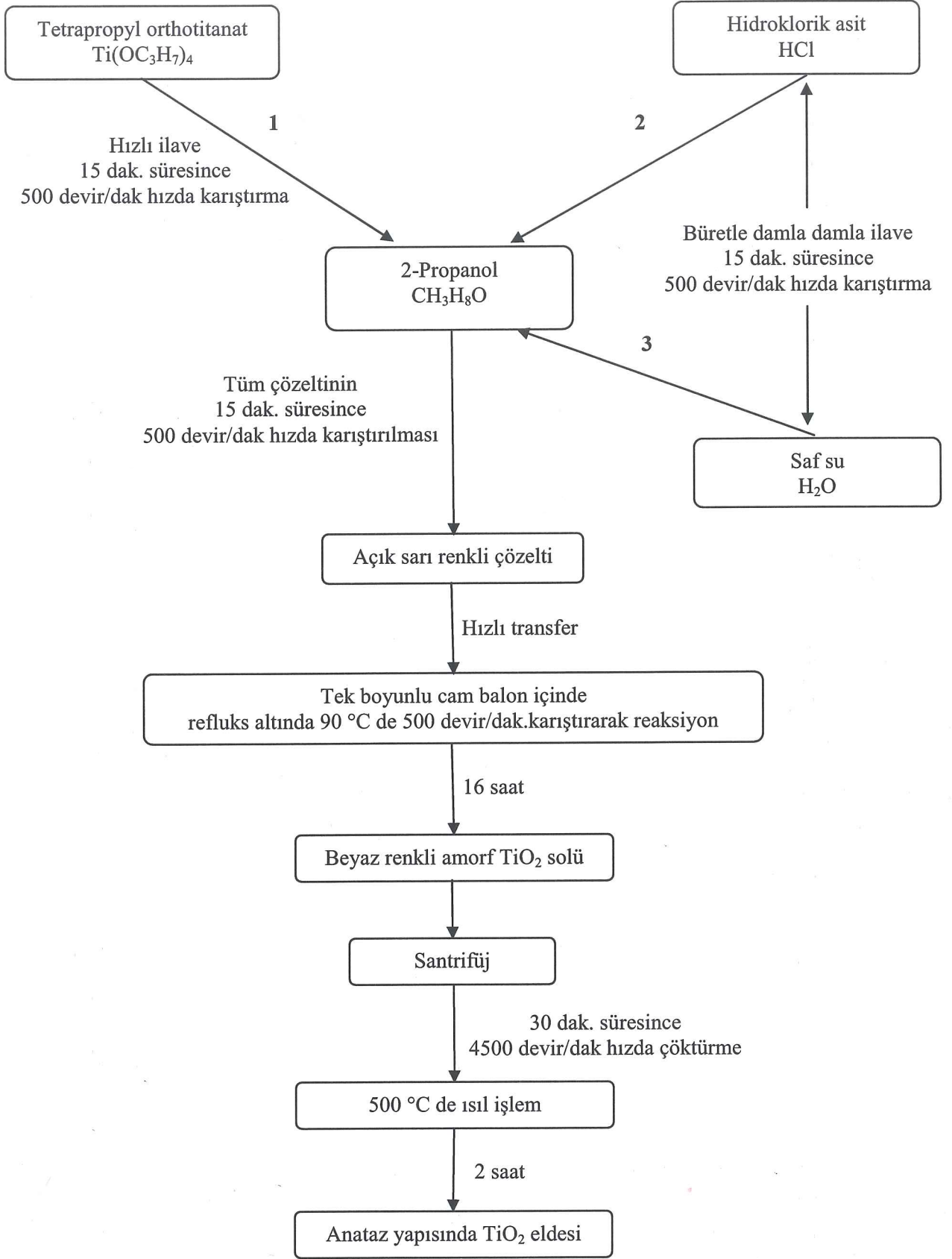
Oda sıcaklığına soğuyan beyaz renkli viskoz süspansiyonun sıvı ve katı kısımlarının birbirinden ayrıştırılması için 30 dakika süresince 4500 devir/dakika ile santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrası tozların durumu Şekil 11.2.1 de gösterilmektedir.



Şekil 11.2.1 Sol-jel yöntemi ile sentezlenen nano  $\text{TiO}_2$  tozlarının jel hali

Böylelikle, anataz yapısında olduğu düşünülen fotokatalitik nano  $\text{TiO}_2$ , sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Şekil 11.2.2 de sol-jel yöntemi ile nano  $\text{TiO}_2$  sentezinin genel akış şeması yer almaktadır.

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



Şekil 11.2.2 Sol-jel yöntemi ile nano TiO<sub>2</sub> sentezinin genel akış şeması

### 10.3 Hidrotermal Yöntem ile Nano TiO<sub>2</sub> Sentezi

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 çözeltiliye ilave edildi ve 15 dak. karışması sağlandı.

Tüm karıştırma işlemleri çoklu manyetik karıştırıcıda 500 devir/dakika hızında gerçekleştirilmiştir

Tüm çözelti 15 dak. karıştırıldıktan sonra hızlı bir şekilde 250 ml. lik teflon kaplar içerisine aktarıldı ve yüksek sıcaklık ve basınç reaktörüne yerleştirildi. 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

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

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

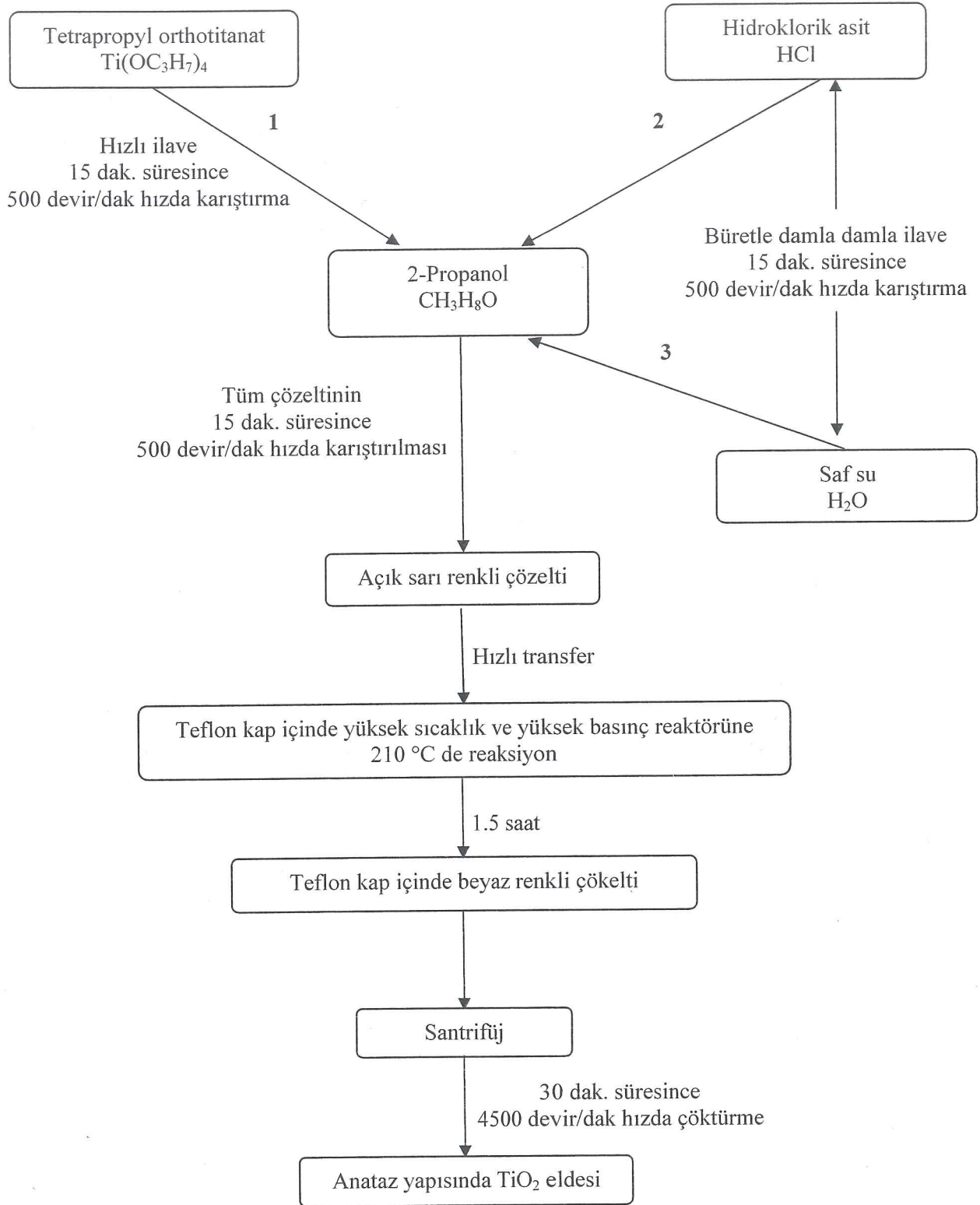
Hidrotermal reaksiyon öncesi açık sarı renkli çözeltinin 1.5 saatlik hidrotermal reaksiyon sonunda, teflon kap içerisinde çoğunluğu dibe çökelmiş fakat halen asıltı halde de bulunan beyaz renkli toz halinde katı bir yapıya dönüştüğü gözlemlenmiştir.

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

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.

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

Böylelikle, anataz yapısında olduğu düşünülen fotokatalitik nano TiO<sub>2</sub>, hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş oldu. Şekil 11.3.1, hidrotermal yöntem ile nano TiO<sub>2</sub> sentezinin genel akış şemasını göstermektedir.

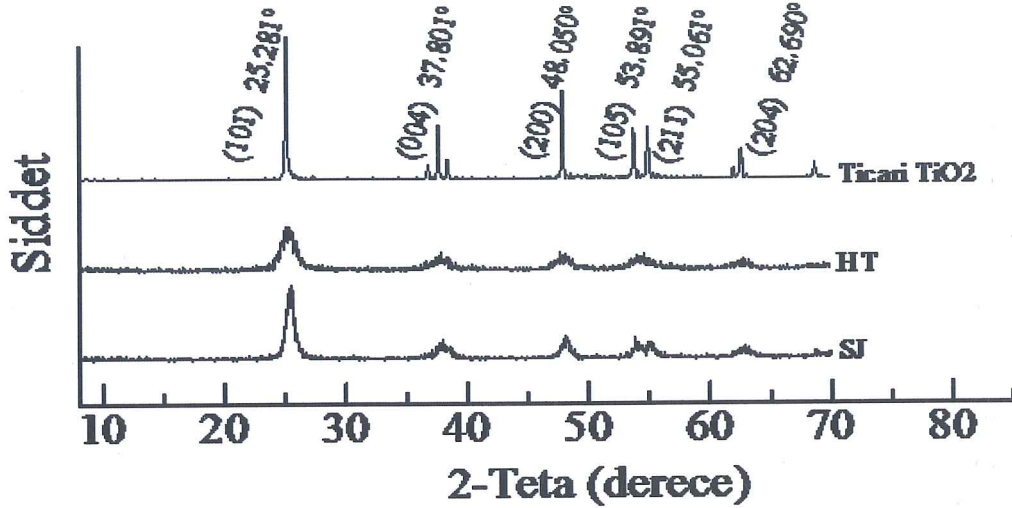


Şekil 11.3.1 Hidrotermal yöntem ile nano TiO<sub>2</sub> sentezinin genel akış şeması

## 10.4 Sol-Jel ve Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Tozların Karakterizasyonları

### 10.4.1 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 11.4.1.1 Sol-Jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen tozların XRD analiz sonuçları

Şekil 11.4.1.1 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 sentezlenen anataz formdaki  $TiO_2$  in fotokatalitik aktivitesini artırmaktadır.

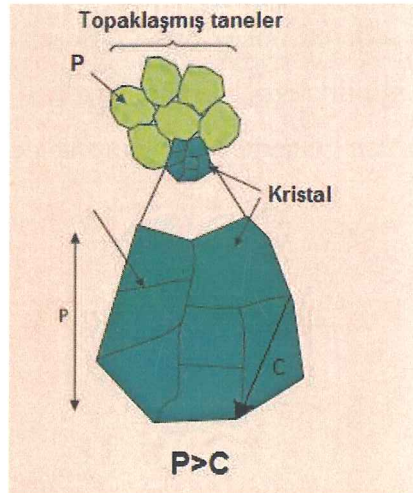
### 10.4.1.1 Kristal Boyut Analizleri

Yine XRD analiz neticelerinden elde edilen Full Width at Half Maximum (FWHM) değerleri Debye-Scherrer denkleminde (11.1) uygulandığında Çizelge 11.4.1.1.1 de görülen ortalama kristal boyutu değerleri elde edilmiştir.

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (11.1)$$

Bu denklemde;  $D_p$ , nanometre cinsinden kristal boyutu;  $\lambda$ , Cu-K $\alpha$  ışınması ile elde edilen X-ışınının dalga boyunu (=0.15418 nm.); 0.94; bilinen bir sabit;  $\beta_{1/2}$ , 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  $\theta$ , kırınım açısı olan Bragg açısıdır. Analizden elde edilen değer  $2\theta$ ,  $\theta$  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 bir araya gelerek partikülü meydana getirmektedir. Yani bir malzemenin kristal boyutu nm. mertebelerinde iken, aynı malzemenin partikül boyutu  $\mu\text{m}$ . mertebelerinde olabilmektedir (Şekil 3.16).



Şekil 11.4.1.1.1 Kristal boyutu ile tane boyutu arasındaki bağlantı

Çizelge 11.4.1.1.1 Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki TiO<sub>2</sub> tozların kristal boyut değerleri

Kompozisyon Adı	Kompozisyon Oranı	Kristal Boyut (nm.)
Ticari TiO <sub>2</sub>	Merck	60.8629 nm.
SJ	H <sub>2</sub> O/Alk.=3.0 HCl/Alk.=0.15	27.215 nm.
HT	H <sub>2</sub> O/Alk.=3.0 HCl/Alk.=0.15	10.1807 nm.

Çizelge 11.4.1.1.1 de sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki tozların kristal boyut değerleri görülmektedir. Buna göre sentezlenen tozların ticari TiO<sub>2</sub> nin hesaplanan 60.8629 nm. kristal boyutundan daha düşük değerde olduğu görülmektedir. Buradan, sol-jel yöntemi ile sentezlenen toz 27.215 nm iken hidrotermal yöntem ile sentezlenen toz 10.1807 nm olduğu görülmektedir. Böylece hidrotermal yöntem ile yüksek sıcaklık ve basınçta sentezlenen tozların boyutlarının sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş tozların boyutlarından daha küçük olduğu görülmektedir.

Kristal boyut küçüldükçe anataz formdaki TiO<sub>2</sub> tozunun fotokatalitik aktivitesi artmaktadır.

#### 10.4.1.2 Yüzey Alanı (BET) Analizleri

Sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano boyutlu anataz yapıdaki TiO<sub>2</sub> tozlarının 1 gramının homojen bir şekilde m<sup>2</sup> olarak yayılabildiği yüzey alanının teorik olarak hesaplanması amacıyla Quantachrome Instruments marka Autosorp-1 MP/Kr cihazı kullanılmıştır.

Çizelge 11.4.1.2.1 Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki TiO<sub>2</sub> tozların yüzey alanı (BET) analiz değerleri

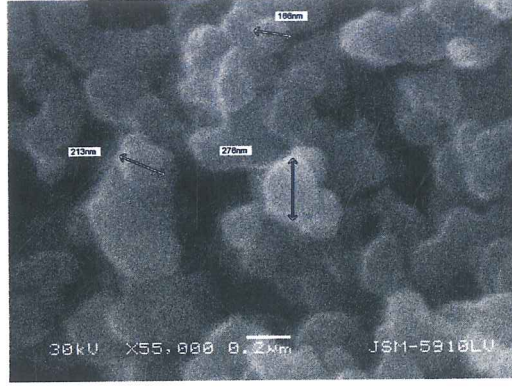
Kompozisyon Adı	Kompozisyon Oranı	Yüzey Alanı (BET) Analizi (m <sup>2</sup> /gr.)
Ticari TiO <sub>2</sub>	Merck	6.5 m <sup>2</sup> /gr.
SJ-3	HCl/Alk.=0.15 H <sub>2</sub> O/Alk.=3.0	101.77 m <sup>2</sup> /gr.
HT-3	HCl/Alk.=0.15 H <sub>2</sub> O/Alk.=3.0	188.50 m <sup>2</sup> /gr.

Çizelge 11.4.1.2.1 de sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen TiO<sub>2</sub> tozlarının Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemine göre ortalama özgül yüzey alanı analiz değerleri görülmektedir. Buna göre sentezlenen tüm tozların ticari TiO<sub>2</sub> nin yüzey alanı değeri olan 6.5 m<sup>2</sup>/gr. dan daha düşük değerde olduğu görülmektedir. Buradan, sol-jel yöntemi ile sentezlenen tozun yüzey alanının 101.77 m<sup>2</sup>/gr. olduğu, hidrotermal yöntem ile sentezlenen tozun yüzey alanının 188.50 m<sup>2</sup>/gr. olduğu görülmektedir.

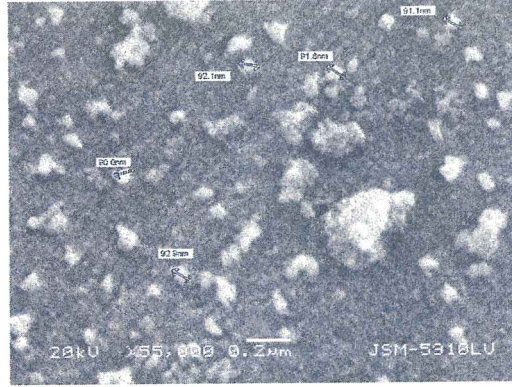
Yüzey alan değeri büyüdükçe, çok az miktarda bir toz ile geniş yüzeye sahip alanların homojen bir şekilde kaplanabilirliği açıkça görülmektedir. Bu sonuç, ince film kaplamalar için imkan sağlamaktadır. Ayrıca, anataz formdaki nano TiO<sub>2</sub> nin 388 nm. dalga boyuna sahip UV ışığı altında fotokatalitik aktivasyon gösterebilmesi için gerekli olan 3.2 eV luk uyarılma enerji seviyesinin sağlanabileceğinin bir işareti olarak değerlendirilebilir.

#### 10.4.1.3 Sentezlenen TiO<sub>2</sub> Tozlarının SEM Analizleri

Sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano boyutlu anataz formdaki TiO<sub>2</sub> tozlarının x55000 e kadar büyütmelelerdeki görüntülerini elde etmek amacıyla Jeol marka JSM-5910LV taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır.

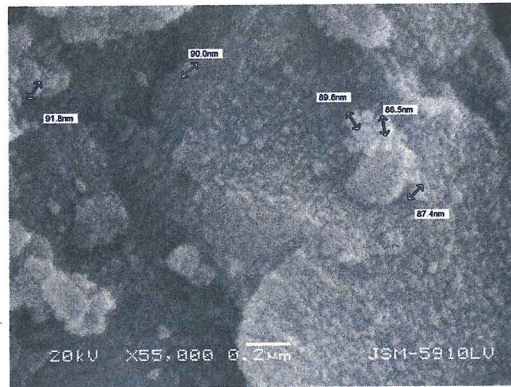


Şekil 11.4.1.3.1 Ticari TiO<sub>2</sub> tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 11.4.1.3.2 SJ tozunun x55000 büyütmedeki SEM görünütüsü

Şekil 11.4.1.3.2 de sol-jel yöntemi ile sentezlenen SJ tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü bulunmaktadır. Ölçülebilen tane boyutlarınının 87.3-96 nm. aralığında olduğu görülmektedir.



Şekil 11.4.1.3.3 HT tozunun x55000 büyütmedeki SEM görünütüsü

Şekil 11.4.1.3.3 te hidrotermal yöntem ile sentezlenen HT tozunun x55000 büyütmedeki SEM görüntüsü bulunmaktadır. Ölçülebilen tane boyutlarının 88-96.1 nm. aralığında olduğu görülmektedir.

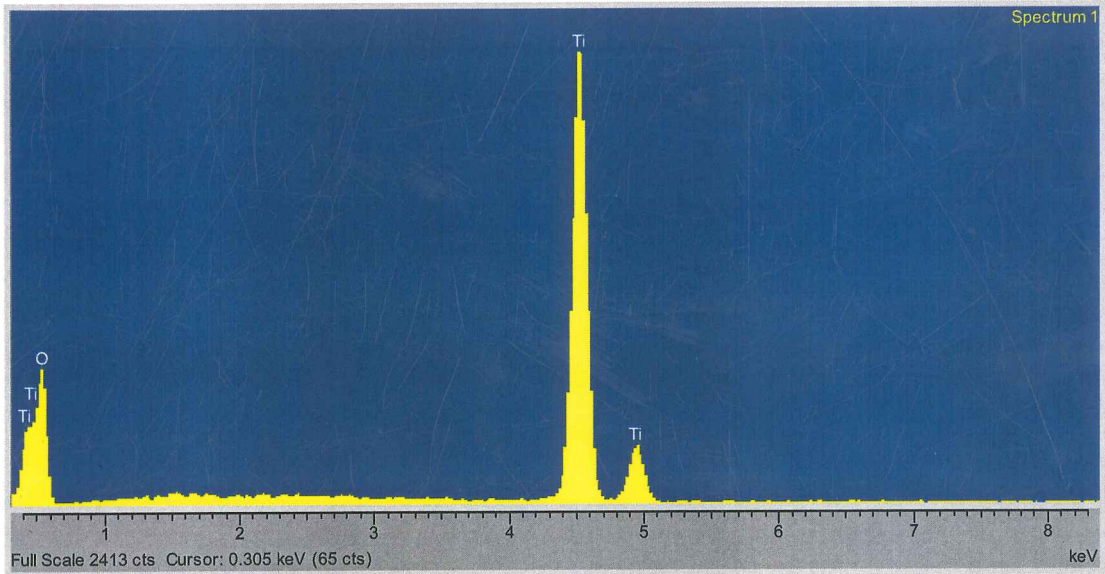
SEM görüntülerinden daha küçük boyutta tanelerin olduğu görülmekte fakat analizlerin gerçekleştiği cihazın kullanım sınırlarının aşılması nedeni ile bu nanometrik partiküllerin boyutları ölçülemedi. Morfolojik olarak incelendiğinde partiküllerin homojen olarak dağıldığı, küresel şekle sahip oldukları 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.

#### 10.4.1.4 Sentezlenen $TiO_2$ Tozlarının 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.

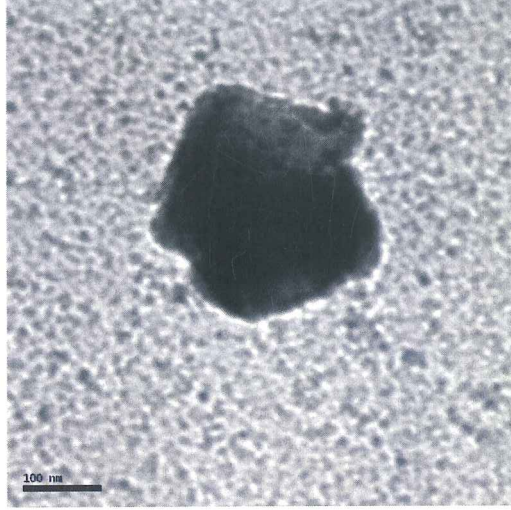


Şekil 11.4.1.4.1 Sentezlenen nano boyutlu anataz formdaki  $TiO_2$  tozlarının EDS analiz sonucu

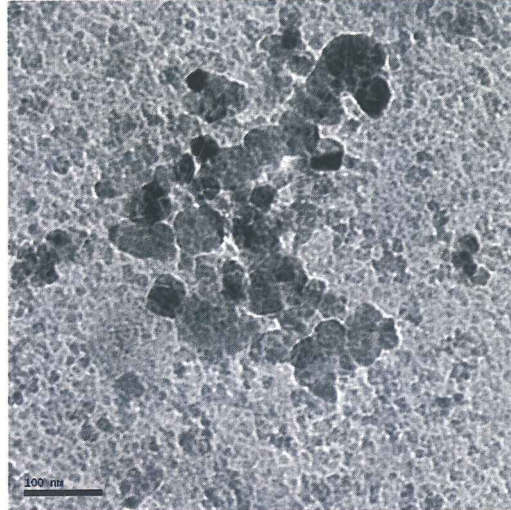
Gerek sol-jel, gerekse hidrotermal yöntem ile sentezlenen anataz formdaki  $TiO_2$  tozların EDS cihazında yapılan analizlerinde elementel olarak yüksek şiddette Ti ve O pikleri elde edilmiştir (Şekil 11.4.1.4.1).

#### 10.4.1.5 Sentezlenen $TiO_2$ Tozlarının TEM Analizleri

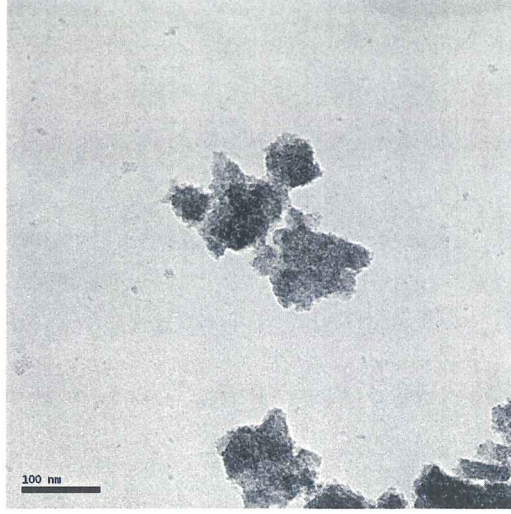
Sentezlenen anataz formdaki nano boyutlu  $TiO_2$  tozlarının boyutlarının ölçülmesi ve atomik yapılarının görüntülenmesi amacı ile Jeol marka TEM-2100 geçirimli elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır.



Şekil 11.4.1.5.1 Ticari  $TiO_2$  nin TEM görüntüsü



Şekil 11.4.1.5.2 SJ tozunun TEM görüntüsü



Şekil 11.4.1.5.3 HT tozunun TEM görüntüsü

Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen anataz formdaki  $\text{TiO}_2$  tozlarının nano yapıları TEM analizleri ile görüntülenmiştir. Şekil 11.4.1.5.1 de ticari  $\text{TiO}_2$  nin TEM görüntüsü yer almaktadır. Ticari  $\text{TiO}_2$  nin 100 nm. den büyük olduğu görülmektedir. Şekil 11.4.1.5.2 de sol-jel yöntemi, Şekil 11.4.1.5.3 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.

#### 10.4.1.6 FT-IR Analizleri

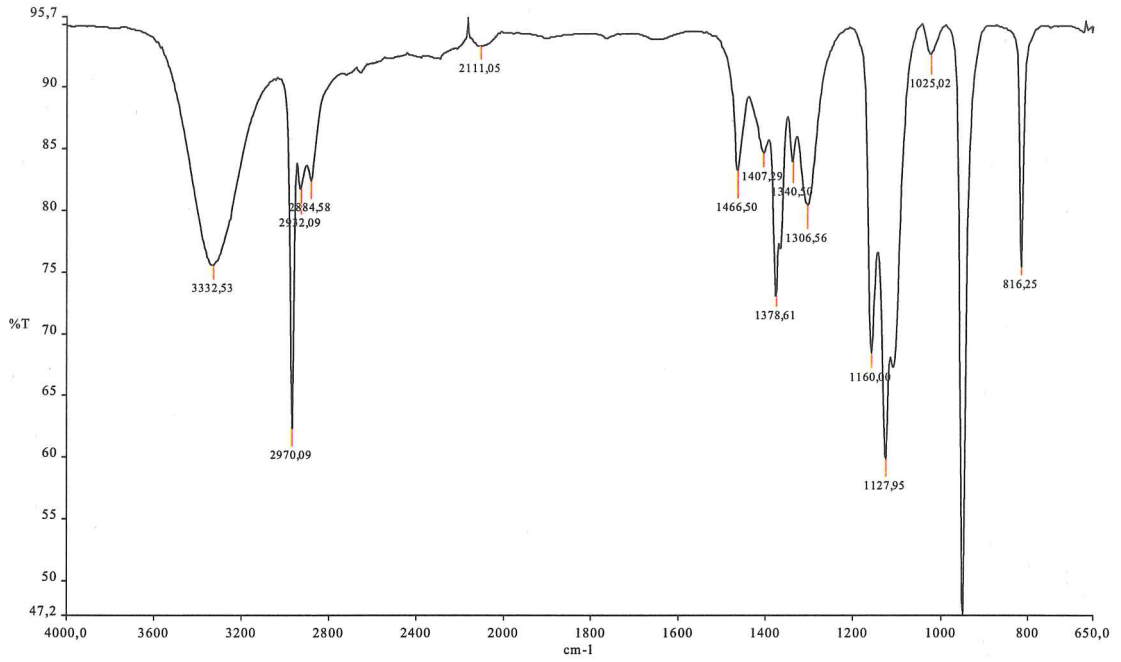
Sentezlenen tozların reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası mevcut kimyasal bağlarını tespit etmek amacı ile Perkin Elmer marka Spectrum One FT-IR Spectrometer cihazı kullanılmıştır.

FT-IR Spektroskopi Cihazı (Perkin Elmer, Spectrum One) ile tarama sayısı 32, çözünürlüğü  $4 \text{ cm}^{-1}$  olan IR spektrumları elde edilmiştir. IR spektrumları ( $4000-800 \text{ cm}^{-1}$ ) 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.  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında IR spektrumları çekilmiştir.

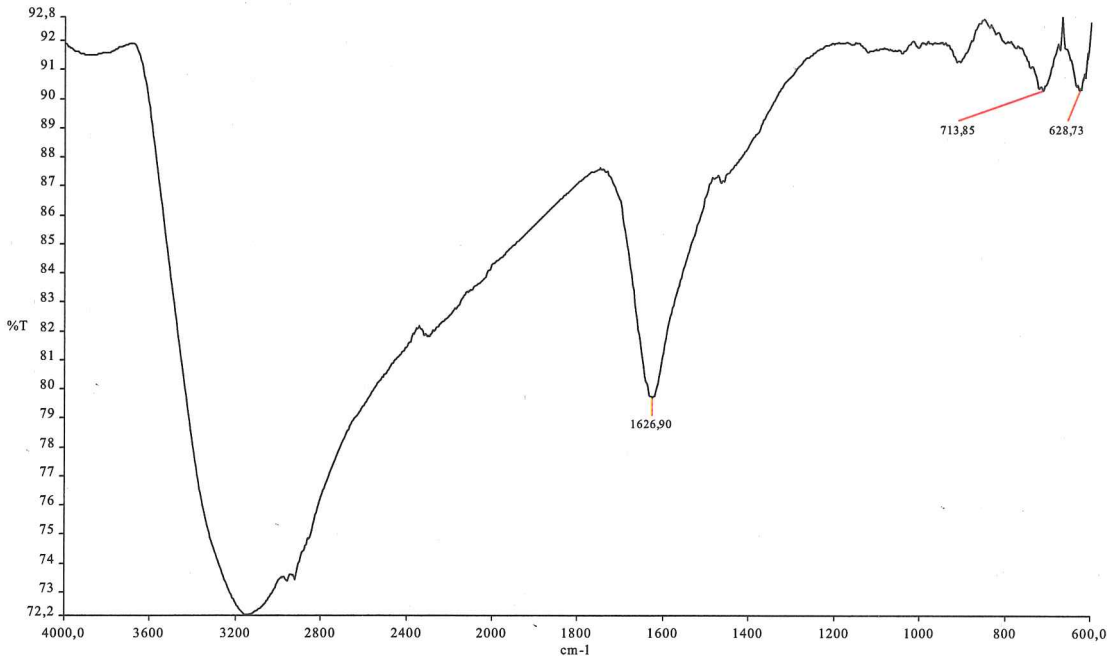
Sol-jel ve hidrotermal reaksiyon öncesi elde edilen çözeltinin  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  de FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde  $2932$  ve  $2884 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2639 \text{ cm}^{-1}$  de küçük bandlar, Titana bağlı  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  grupların makaslama ve gerilme bandları olarak,  $930 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen keskin pik C-H titreşim bandı olarak gözlemlenmiştir.  $\text{Ti}(\text{O}-\text{C})$  titreşimi  $1025 \text{ cm}^{-1}$  de küçük bir band olarak gözlemlenmiştir. O-H titreşim bandı  $3330 \text{ cm}^{-1}$  de geniş bir band olarak görülmüştür.  $930 \text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup> de görülen keskin pik Ti-O gerilim bandıdır (Şekil 11.4.1.6.1).

Şekil 11.4.1.6.2, Hidrotermal işlem sonrası bu bandların kaybolduğu  $1626\text{ cm}^{-1}$ ,  $713$  ve  $628\text{ cm}^{-1}$  de çıkan bantların yapının anataz yapıya dönüştüğünü bize göstermektedir.



Şekil 11.4.1.6.1 Sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenecek nano  $\text{TiO}_2$  tozların reaksiyon öncesi FT-IR spektrumu



Şekil 11.4.1.6.2 Sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano  $\text{TiO}_2$  tozların reaksiyon sonrası FT-IR spektrumu

## 10.5 Kaplama Prosesi

Bu çalışmada, 316L paslanmaz çelik tel kafesler, daldırma yöntemi ile anataz formdaki fotokatalitik nano boyutlu  $TiO_2$  tozları ile kaplanmıştır.

### 10.5.1 Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin Özellikleri

Kaplama prosesi için Filter San. Ltd. Şti. den temin edilen 0.64 mm. x 1.04 mm. açıklığına sahip 2 mm. kalınlığında ve dairesel boyutlarındaki 316L paslanmaz çelik tel kafesler kullanılmıştır.

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

Kaplamanın en iyi düzeyde olması için; öncelikle paslanmaz çelik tel kafesler, beherler içinde ultrasonik ortamda triklor etilen çözeltisinde yağı alınarak temizlenmiştir. Daha sonra 10 dak. Laboratuvar deterjanı, 10 dak. 1N sodyum hidroksit ve 10 dak. Aseton ile iyice temizlendi. Çelik tel kafesler son bir kez asetondan geçirildikten sonra 30 dak. Süresünce 110 0C lik etüvde kurutuldu. Temizlenen teller cam petri kaplarında muhafaza edildi.

### 10.5.2 Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması

Etanol içerisine ilave edilen tetraetilortosilikat, 10 dak. karıştırılarak çözüldükten sonra sırası ile HCl asit ve deiyonize su ilave edilerek 10'ar dak. karıştırılmaları sağlandı. Daha önceden suda iyice disperse edilmiş olan nano boyutlu anataz formundaki  $TiO_2$  çözeltisi (1  $\mu$ spatül/10ml su), bu karışıma ilave edildi ve 10 dak. karışması sağlandı. En son olarak, 2-butoksietanol tüm karışıma ilave edilerek çok iyi disperse edilmiş homojen bir kaplama çözeltisi eldesi için 1 gün boyunca karışmaları sağlandı. Etanol, HCl asit, deiyonize suyun, 2-butoksietanolün tetraetilortosilikata molce oranları sırası ile 10,5, 0,05, 6,3 ve 0,05 olarak belirlenmiştir. (Arpaç, 2007)



Şekil 11.5.2.1 Kaplama çözeltisi

### 10.5.3 Daldırma Yöntemiyle Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin Kaplanması

Bu çalışmada fotokatalitik uygulamalar için 316L paslanmaz çelik teller 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 kaplama çözeltisini içeren daldırma kabına sabit hızla daldırılıp 3 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.

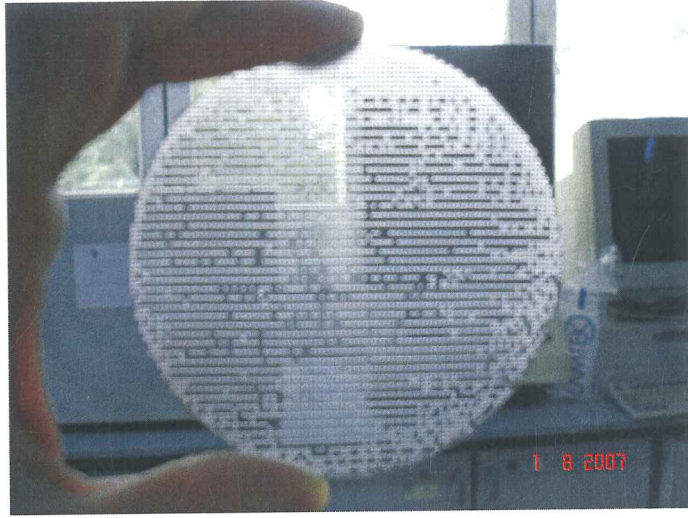
Hazırlanan kaplama çözeltisi içerisindeki nano  $TiO_2$  gruplarının çelik tel kafes ve cam yüzeylerinde ince bir film halinde kaplandıktan sonra kurumması için beklenildi. Bu kaplama işlemi 5 kez tekrarlanmıştır.



Şekil 11.5.3.1 Chemat Dip Master 201 daldırarak kaplama cihazı



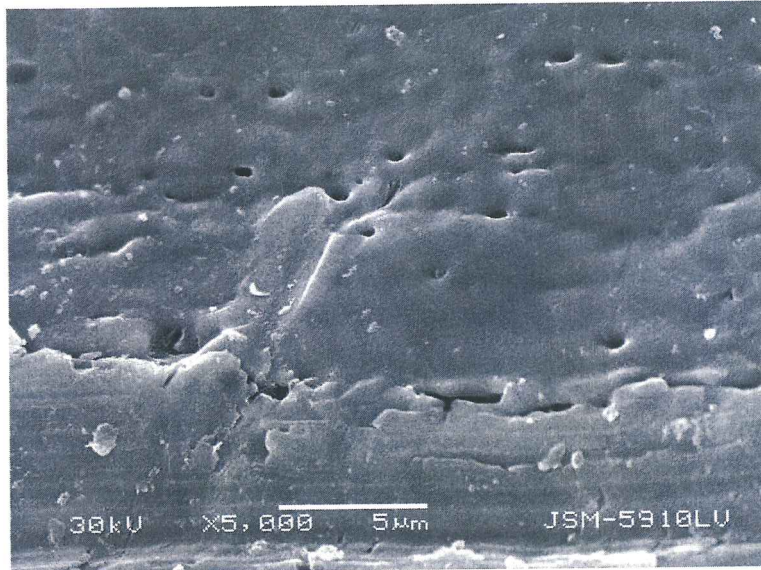
Şekil 11.5.3.2 Paslanmaz çelik tel kafeslerin daldırma yöntemiyle kaplanması



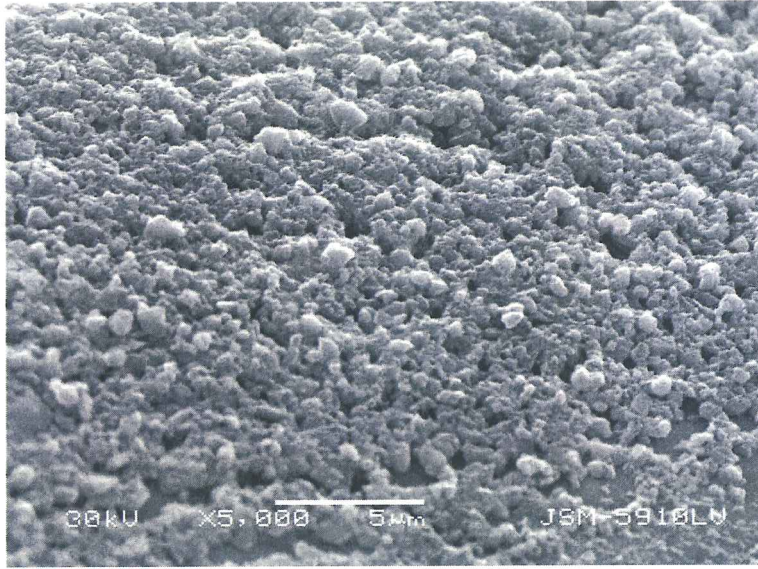
Şekil 11.5.3.3 Fotokatalitik nano boyutlu TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış paslanmaz çelik tel kafes

#### 10.5.4 Kaplanan Paslanmaz Çelik Tel Kafeslerin SEM ve EDS Analizleri

Daldırma yöntemi ile fotokatalitik nano TiO<sub>2</sub> 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.

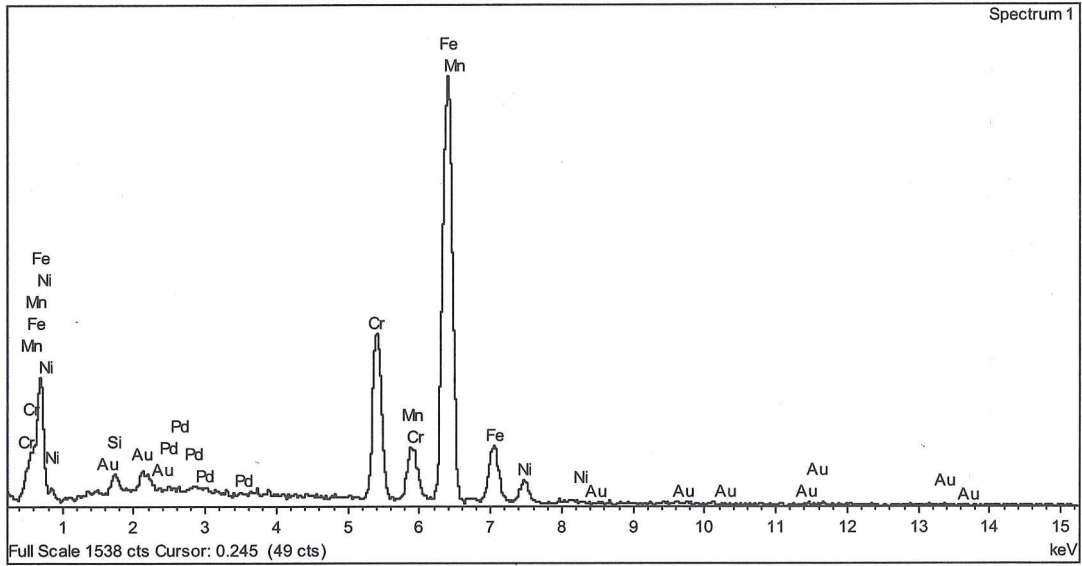


Şekil 11.5.4.1 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplanmadan önceki görüntüsü

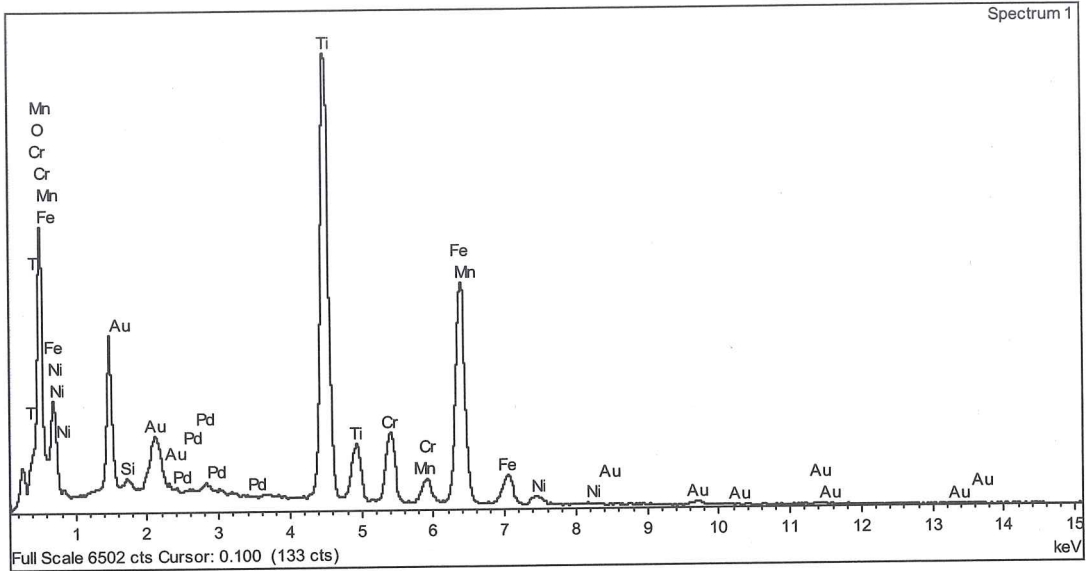


Şekil 11.5.4.2 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplandıktan sonraki görüntüsü

Şekil 11.5.4.1 de tel kafesin x5000 büyütmede kaplama öncesi görüntüsü ve Şekil 11.5.4.2 de tel kafesin x5000 büyütmede kaplama sonrası görüntüleri yer almaktadır. Yüzeyin homojen bir şekilde nano  $TiO_2$  taneleri ile kaplandığı görülmektedir. Şekil 11.5.4.3 de tel kafesin kaplama öncesi EDS analizi ve Şekil 11.5.4.4 te 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  $TiO_2$  nin kaplandığı görülmektedir.



Şekil 11.5.4.3 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplanmadan önceki EDS analizi



Şekil 11.5.4.4 Paslanmaz çelik tel kafesin kaplandıktan sonraki EDS analizi

## 10.6 Çeşitli Boyarmaddelerin, $TiO_2$ 'in Fotokatalizör Özelliğini Kullanarak Parçalanması

Tekstil boyar maddeleri ve diğer birçok endüstride kullanılan boyar maddeler, çevreye zararlı atıkları oluşturan organik bileşikler içerirler. Eğer bu organik maddeler toprağa ve suya karışırsa kirleticilerin su içerisinde hidroliz olma özelliğinden dolayı çevreye çok büyük toksik ürünler bırakırlar. Bu yüzden kullanım sularının bu organik maddelerden arıtılması için birçok yeni yöntemler ve teknolojiler geliştirilmektedir. Kirli suların arıtılması için birçok gelişmiş oksidasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar,  $TiO_2$  kullanımı,  $H_2O_2$  kullanımı,  $O_3$  kullanımı, UV, ultrasonik etki veya demir iyonu ve  $H_2O_2$  kombinasyonunu oluşturan Fenton ayraçlarıdır. (Wang, 2007)

Kataliz ise katıldığı ortamdaki substratın kimyasal dönüşümünü hızlandıran ve bu dönüşüm sırasında kendisi değişime uğramayan maddedir. Bu dönüşümün ışık ile gerçekleşmesine fotokataliz denilmektedir.  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$  gibi çeşitli fotokatalistler bulunmaktadır.  $TiO_2$ 'in; kataliz işleminin çevre koşullarında meydana gelmesi, fotokatalizlenme sırasında ara ürünün olmaması, uygun yüzeylere uygulanabilir olması, atık suların toksitesini gidermede kullanılması, substratların oksitlenmesi sonucu  $CO_2$ 'in oluşması,  $TiO_2$ 'nin ucuz ve veriminin yüksek olması gibi birçok avantajı bulunmaktadır.  $TiO_2$  kirliliğin bulunduğu ortama atılır veya bir yüzey üzerine kaplanması sağlanır. Güneş ışığına veya UV ortama maruz kalan

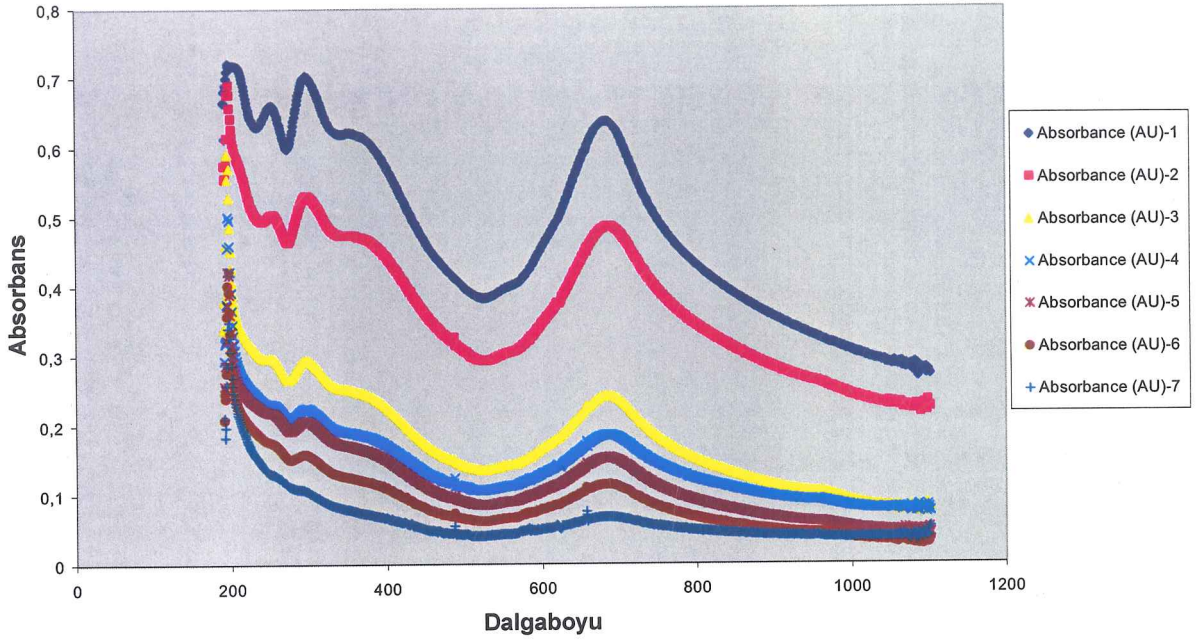
kaplama malzemesi, bulunduğu yüzeydeki organik maddelerin neredeyse hepsinin çözülmesini sağlar. Ayrıca kirletici maddelerde bulunan yapışkan madde olmayınca, ortamda kalan inorganik kirletici maddeler de kolayca temizlenir. Bunun yanında fotokatalizleme ile renk, koku, tat giderme, bakteri ve virüslerin giderilmesi de sağlanmıştır.  $TiO_2$ 'in UV ortamda fotokatalizlenmesinin hızını etkilemek amacıyla akvaryum, ultrasonik banyo gibi alternatif enerji kaynakları kullanılabilir. Genel olarak ultrasonik etki ile çözelti içerisinde mikro baloncukların ve yerel yüksek sıcaklık ve basıncın oluşması sağlanmaktadır. Baloncukların oluşması reaksiyon bölgelerinin oluşmasını hızlandırıp boyar maddelerin parçalanması işlemini hızlandırmaktadır. Ayrıca ultrasonik etki ile nano  $TiO_2$  partiküllerinin organik bileşikler ile etkileşimi daha hızlı olmaktadır. Böylece bu yöntem çeşitli boyar madde çözeltilerinin arıtılmasında kullanılabilir. (Somiya, 2000)

### 10.6.1 Uygulama

#### 10.6.2 Akvaryum ortamında tekstil boyarmaddelerinin UV Spektroskopisi ile parçalanmasının incelenmesi

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan ve çevreye zararlı çeşitli boyarmaddeler kullanılmıştır. Öncelikle kot boyamada önemli bir yeri olan metilen mavisi(indigo) boyarmaddesinden 5 mg. tartılarak 5 lt. su içinde çözüldü.( 5mg/5L konsantrasyonunda 1 ppm lik çözelti). Bu çözelti parçalanmanın sağlanması için 16 W lık UV ışın lambası altında Şekil 3.54 ve Şekil 3.57 de gösterilen sistemde cam akvaryum içinde sirküle ettirildi. Her 15 dakikada alınan örnekler UV-Visible spektroskopi cihazında (Agilent Technologies UV/VIS Spectrometer) absorbans ölçüm değerleri okundu. Su UV ölçümünde baseline olarak kullanıldı. Ölçüm değerleri sonucunda, metilen mavi çözeltilisinin absorbans değerlerinin düştüğü görüldü. Parçalanma grafiği Şekil 3.59 da gösterilmiştir. Grafikten, metilen mavisinin yaklaşık % 90 nın parçalandığı sonucuna ulaşılmaktadır.

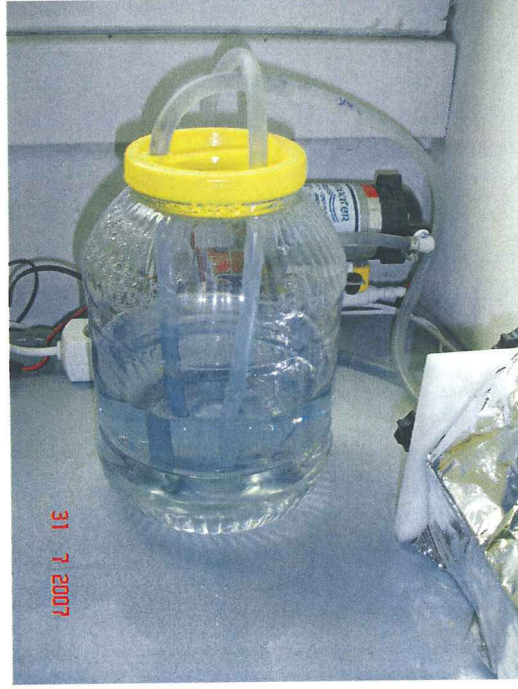
## İndigo



Şekil 11.6.2.1 İndigo boyarmaddesinin UV ışık altında akvaryum ortamında  $TiO_2$  etkisi ile parçalanması



Şekil 11.6.2.2 Akvaryum ortamı- boyarmaddenin sirküle ettirilmesi

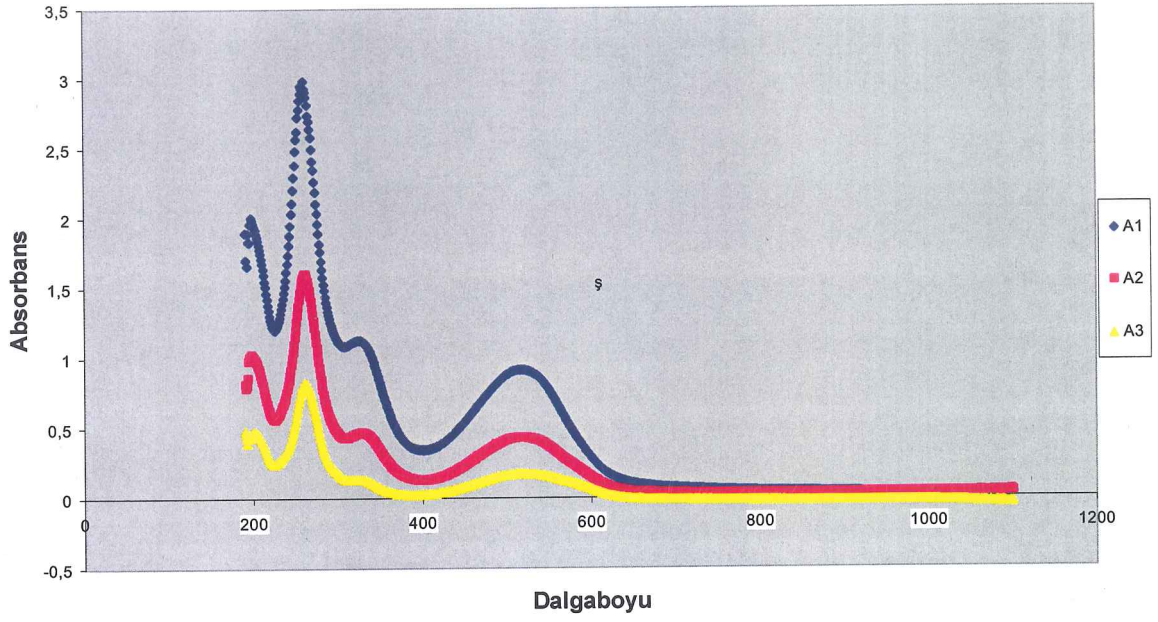


Şekil 11.6.2.3 Fotokatalitik etkinin gözlemlenmesi

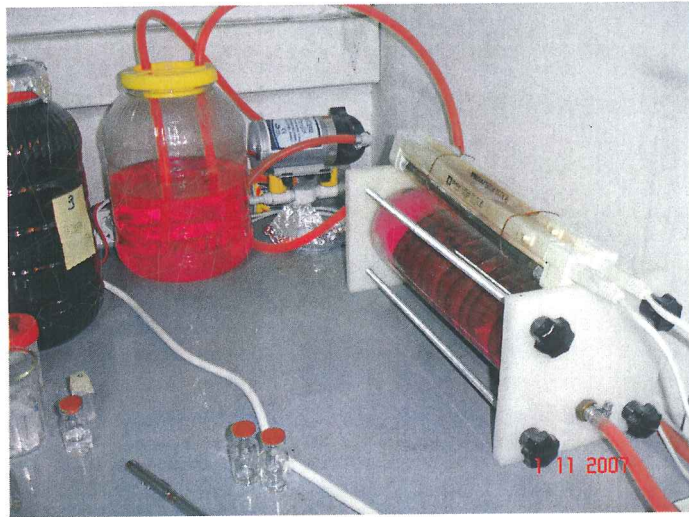
Şekil 3.57 ve Şekil 3.58 parçalanma öncesi ve sonrası çözeltilerin renklerindeki değişimi göstermektedir.

Aynı şekilde 5 mg/5 lt. su içinde çözülerek hazırlanan 1 ppm konsantrasyonundaki Alizarin tekstil boyar maddesinin parçalanması incelendi. Şekil 11.6.2.4 deki grafikten görüldüğü gibi 8 saatlik sürenin sonunda Alizarin boyar maddesinin tamamen parçalandığı 250 nm ve 500 nm deki piklerin azalmasından görülmektedir.

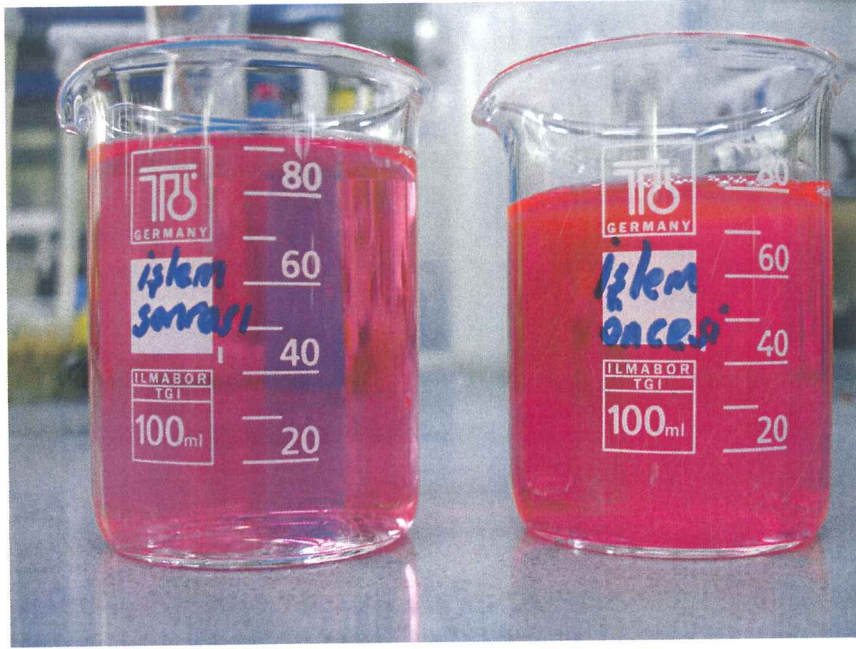
## Alizarin Tuz



Şekil 11.6.2.4 Alizarin tuzu boyarmaddesinin UV ışık altında akvaryum ortamında  $TiO_2$  etkisi ile parçalanması



Şekil 11.6.2.5 Alizarin tekstil boyasının fotokatalitik uygulaması

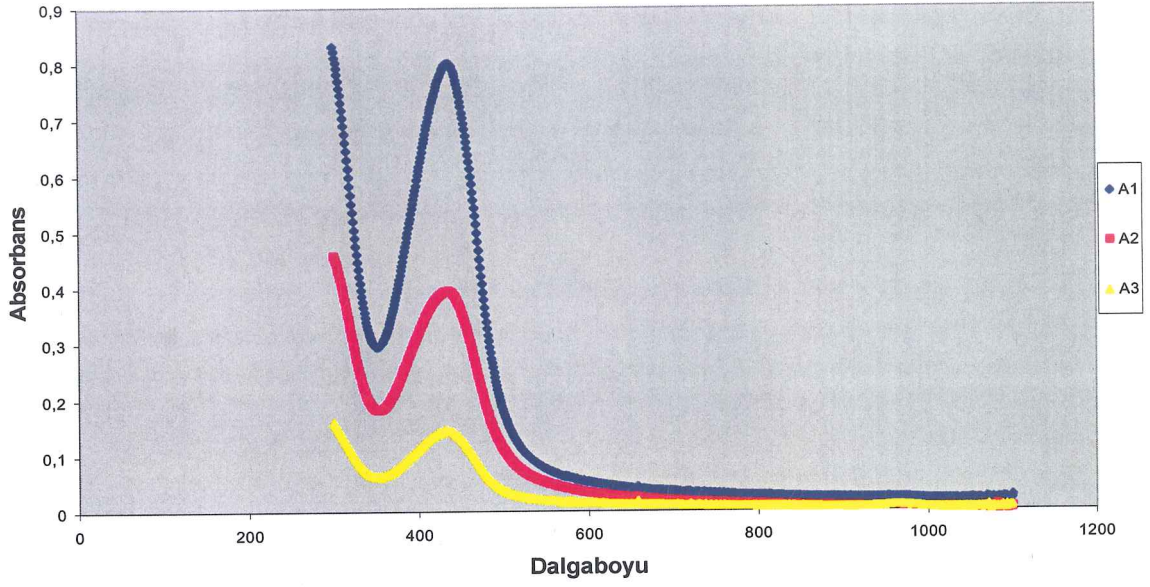


Şekil 11.6.2.6 Fotokatalitik etkinin gözlemlenmesi

Şekil 11.6.2.6 da parçalanma öncesi ve sonrası çözeltilerin renklerindeki değişimi gösterilmektedir.

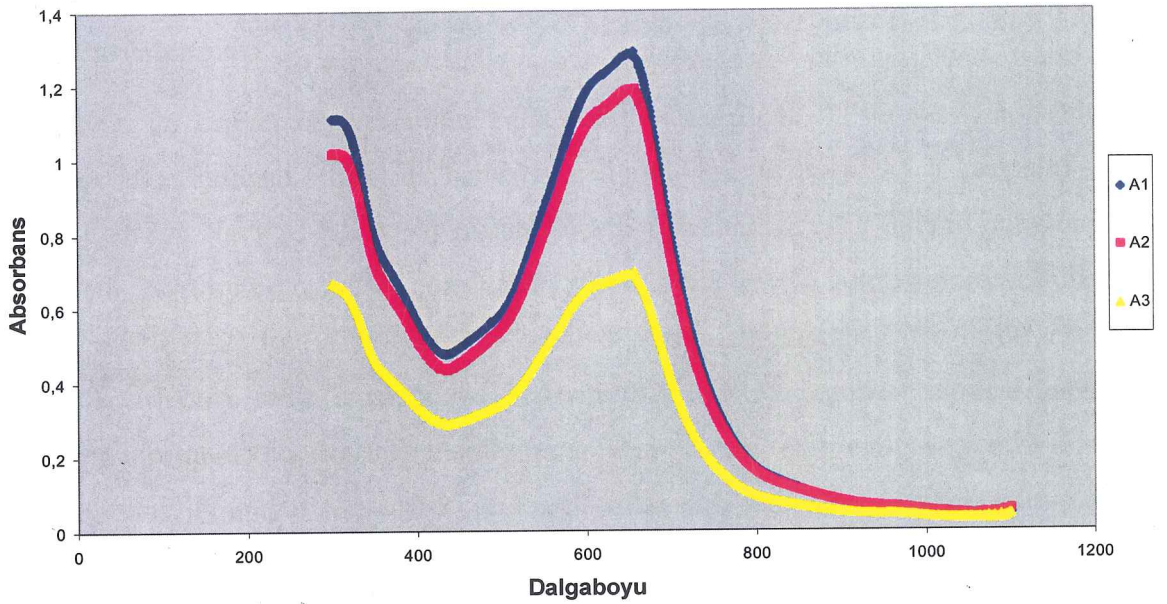
Lanasyn Yellow M-2GL, Lanasyn Navy M-BL ve Neutrilan Black M-RX tekstil, deri ve kağıt endüstrisinde kullanılan ve tekstil fabrikasından temin edilen boyar maddelerdir. Lanasyn Yellow M-2GL anyonik karakterde olup azo boyar maddesi ve bünyesinde kobalt kompleksi içermektedir. Lanasyn Navy M-BL boyarmaddesi anyonik karakterde, azo boyarmaddesi ve bünyesinde krom kompleksi içermektedir. Neutrilan Black M-RX krom kompleksi içermektedir. Bu üç boyarmadde de kimyasal yapılarında kompleks içerdiklerinden çevreye atıldıklarında zararlı madde olarak görev almaktadırlar. Toz halindeki boyarmaddeler, 5lt su içerisinde çözüldü. Bunun için Lanasyn Yellow M-2GL ve Lanasyn Navy M-BL boyarmaddesinden 0.030gr, Neutrilan Black M-RX boyarmaddesinden 0,15 gr tartıldı. Hazırlanan bu çözelti 16 W lık UV ışın lambası altında cam akvaryum içinde sirküle ettirildi. Her 3 saat 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. 9 ile 12 saat sonucunda alınan absorbanstaki azalmadan boyarmaddenin akvaryum ortamında parçalandığı gözlenmiş oldu. Şekil 11.6.2.7, şekil 11.6.2.8 ve şekil 11.6.2.9 da boyarmaddelerin akvaryum ortamında parçalandığı UV spektrometri absorbans değerleri görülmektedir.

## Lanasyn Yellow M-2GL



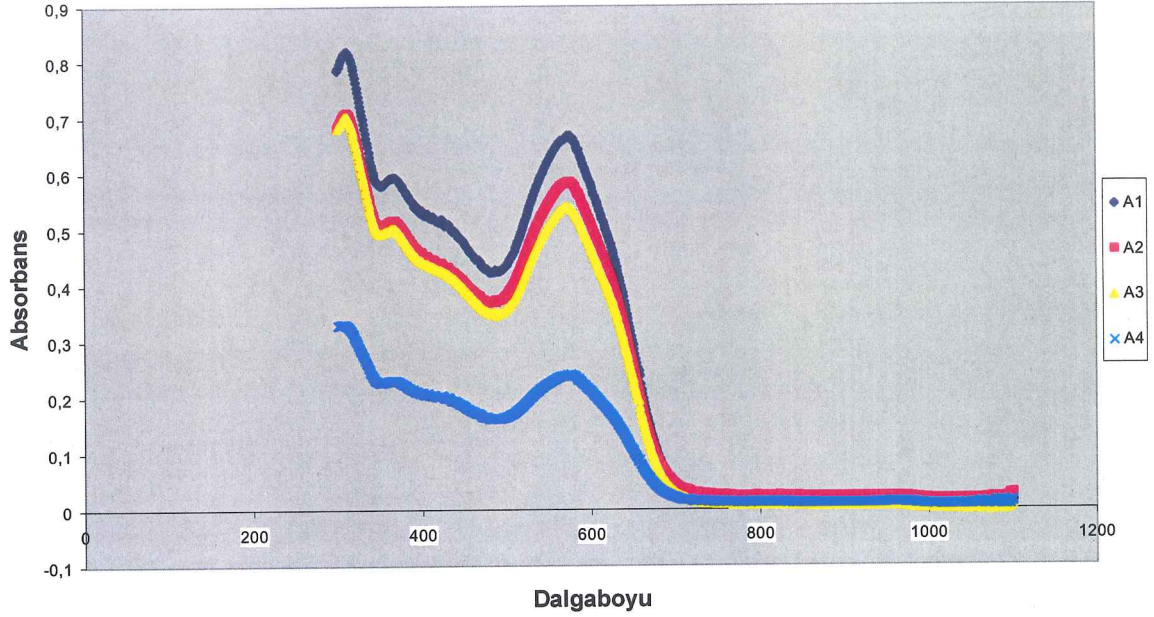
Şekil 11.6.2.7 Lanasyn Yellow M-2GL boyarmaddesinin UV ışık altında akvaryum ortamında  $TiO_2$  etkisi ile parçalanması

## Lanasyn Navy M-BL



Şekil 11.6.2.8 Lanasyn Navy M-BL boyarmaddesinin UV ışık altında akvaryum ortamında  $TiO_2$  etkisi ile parçalanması

## Neutrilan Black M-RX

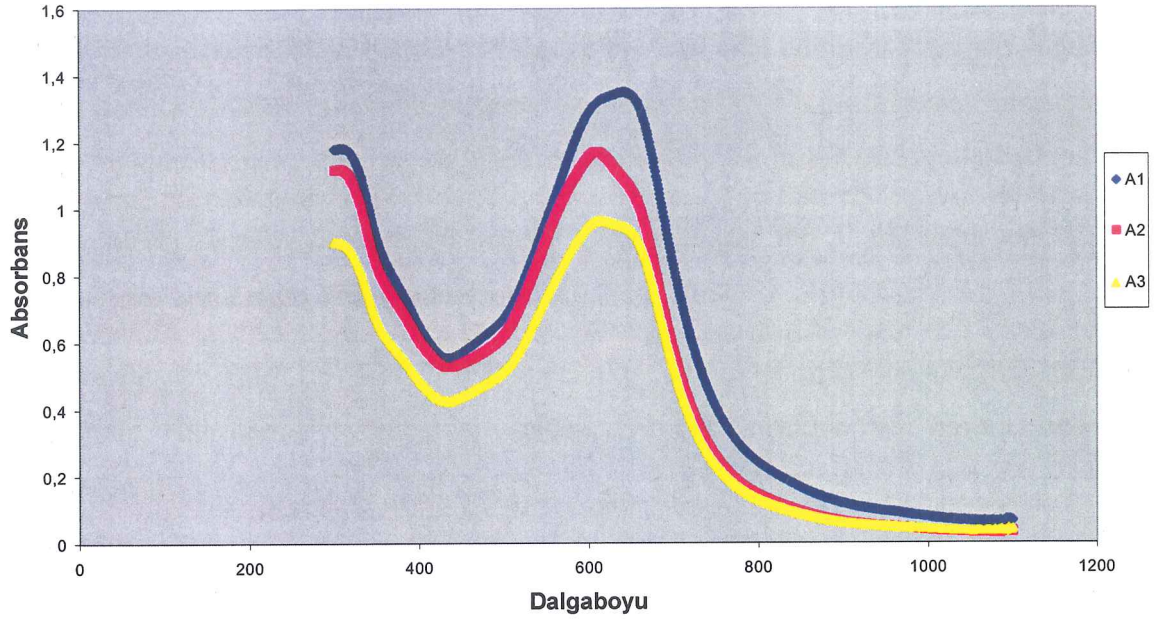


Şekil 11.6.2.9 Neutrilan Black M-RX boyarmaddesinin UV ışık altında akvaryum ortamında TiO<sub>2</sub> etkisi ile parçalanması

### 10.6.3 Ultrasonik Ortamda UV Işık Altında TiO<sub>2</sub> Etkisi ile Boyarmaddelerin Parçalanması

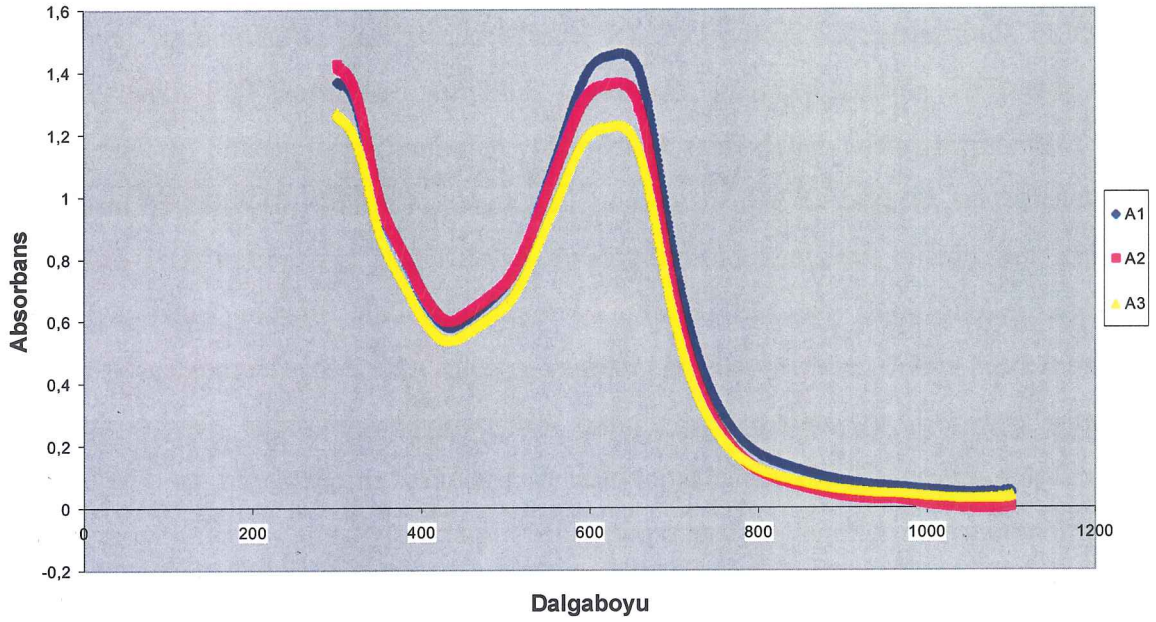
.Nano TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış paslanmaz çelik teller sıcaklığı 40 °C'ye ayarlanmış ultrasonik banyo içerisine bulunan 500ml lik beherler içerisine yerleştirilmiştir. 5 lt kullanım suyunda 0,15 gr Lanasyn Navy M-BL boyar madde çözeltisi paslanmaz çelik tellerin bulunduğu kaba eklenmiştir. Ayrı ayrı hazırlanan çözeltilerin 20 ml asetik asit ve 20 ml amonyak kullanılarak ortamın asit (pH=2) ve bazik (pH=10) katalizli olması sağlanmıştır. Bu boyar maddelerin ultrasonik ortamda sabit sıcaklık ve basınçta 8W'lık UV lambası altında fotokatalitik özellikleri incelenmiştir. Boyar maddelerin parçalanmasının takip edilmesi için 3 saat ara ile UV ölçümleri alınmıştır ve asidik ve bazik ortamdaki sonuçlar karşılaştırılmıştır. Şekil 11.6.3.1 ve şekil 11.6.3.2 de boyarmaddelerin ultrasonik ortamda parçalandığı UV spektrometri absorbans değerleri görülmektedir. UV sonuçlarına göre hem asidik hem de bazik ortamda absorbans düşüşünün gerçekleştiği gözlemlenmiştir.. Ayrıca organik madde içerikli boyar maddelerin parçalanmasının asidik ortamda bazik ortama göre daha hızlı olduğunu göstermektedir

### Lanasyn Navy M-BL (Asidik)



Şekil 11.6.3.1 Lanasyn Navy M-BL boyarmaddesinin UV ışık altında asidik ve ultrasonik ortamda  $TiO_2$  etkisi ile parçalanması

### Lanasyn Navy M-BL (Bazik)



Şekil 11.6.3.2 Lanasyn Navy M-BL boyarmaddesinin UV ışık altında bazik ve ultrasonik ortamda  $TiO_2$  etkisi ile parçalanması

## 10.7 Sonuçlar ve Tartışma

Temel olarak fotokatalitik, elektrokatalitik ve biyomedikal uygulamalar için nano yapıda titanyum dioksit hazırlamak, belirli nanometrik bir yapı elde edilmesi üzerinde yoğun olarak çalışılan konulardır. Bunun için bu çalışmada nano boyutlu TiO<sub>2</sub> sentezlemek amacıyla sol-jel yöntemi ve hidrotermal yöntemleri kullanılmıştır ve sonuçlar birbiriyle karşılaştırılmıştır.

Sol-jel yöntemi ile refluks altında 16 saat 90 °C de ve 2 saat 500 °C ısı işlem sonunda anataz formda fotokatalitik nano TiO<sub>2</sub> sentezlendi.

Hidrotermal yöntemle 1.5 saat 210°C sıcaklıkta anataz formda fotokatalitik nano TiO<sub>2</sub> sentezlendi. Hidrotermal yöntemde; sentez, yüksek sıcaklık ve basınç reaktöründe gerçekleştirildi.

Buradan, hidrotermal yöntemle nano boyutlu fotokatalitik anataz formdaki TiO<sub>2</sub> sentezinin daha kısa sürede ve tek adımda sentezlendiği görülmektedir. Ayrıca hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano partiküllerin sol-jel yöntemi ile sentezlenen nano partiküllerden daha küçük olduğu yapılan çeşitli analizler sonucunda görülmektedir. Her iki sentez sonucunda da homojen yapı oluşmakta ve topaklaşma görülmüştür. Topaklaşmanın başlıca sebepleri; partiküllerin oldukça küçük olmaları, hafif olmaları ve ortamdaki elektriksel yüklerin her an değişebilir olmasıdır.

Sentezlenen yapının XRD analizi neticesinde, XRD cihazının kütüphanesinde bulunan 00-021-1272 sayılı PDF kartı ile uyumluluk göstererek anataz formunda TiO<sub>2</sub> elde edildiği gözlemlenmiştir. Scherrer denkleminden yola çıkarak sentezlenen anataz formundaki TiO<sub>2</sub>'in nano kristal boyutlu (10,126 nm.) olduğu gözlemlenmiştir. BET cihazı ile, sentezlenen anataz formundaki TiO<sub>2</sub>'in 65m<sup>2</sup>/gr. değer ile yüzey alanının oldukça geniş olduğu, çok ince taneli bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan SEM ve EDS analizi neticesinde sentezlenen malzemenin yine TiO<sub>2</sub> olduğu, yapının havadaki nemden dolayı biraz topaklaştığı ama buna rağmen homojen ve nanometrik olduğu gözlemlenmiştir. Buradan, nanometrik malzemelerin en büyük sorunlarından birisinin topaklaşma olduğu açıkça görülmektedir. Topaklaşmayı önlemek amacıyla ortamın pH, zeta potansiyel değerlerini ayarlanabilir ve çok yüksek frekanslı ultrasonik karıştırıcılarla karıştırılabilir.

Elde edilen sonuçlardan, hidrotermal yöntemle sentezlenen anataz formdaki nano boyutlu TiO<sub>2</sub> tozların homojen ince film halinde geniş yüzeyli metal ve cam malzeme yüzeylerine ekonomik bir şekilde kaplanabileceği ve fotokatalitik uygulamalarda yüksek performans sergileyebileceği görülmektedir.

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 kullanılmıştır. 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 kaplama çözeltisini içeren daldırma kabına sabit hızla daldırılıp 3 saniye süresince tutulduktan sonra 12 inç/dak. (30.48 cm/dak) hızla geri çekilerek kaplanmıştır.

Öncelikle paslanmaz çelik teller üzerine kaplanan  $TiO_2$  partiküllerinin kaplanıp kaplanmadığını tespit etmek amacıyla çelik tellerin SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda paslanmaz çelik teller üzerine  $TiO_2$  partiküllerinin kaplandığı saptanmıştır.

$TiO_2$ , yeşil bitkilerdeki klorofilin fotosentez özellik göstermesi gibi, fotokatalitik özellik gösterir. Nano boyutlu  $TiO_2$ , çevresel arıtmada ve atık sularındaki zararlı kimyasalların parçalanmasında kullanılan ve en çok bilinen fotokatalistlerden birisidir.  $TiO_2$ 'in anataz, brokit ve rutil olmak üzere üç kristal fazı bulunmaktadır ve bunların içinden anataz form, pigment, gaz sensörü, katalizör ve çevresel arıtmada fotokatalizör olarak kullanımda ön plana çıkmaktadır.

Paslanmaz çelik teller üzerine kaplanan nanometrik boyutta sentezlenen anataz formundaki  $TiO_2$ 'in fotokatalizör özelliğinden yararlanmak üzere çevreye zararlı çeşitli boyarmaddeler kullanılarak bu boyarmaddelerin UV ortamda parçalanması sağlanmıştır. Bu uygulamalarda akvaryum ortamı, ultrasonik ortam durgun ortam gibi çeşitli yöntemler kullanılmıştır.

Ayrıca,  $TiO_2$  yarı iletken olması, fotokatalitik özellik gösterebilmesi nedeni ile sadece organik maddeleri  $CO_2$  ve  $H_2O$  ya dönüştürmekle kalmaz, antibakteriyel sigara dumanı ile kirlenmiş havayı temizleme ve is giderme etkisi gösterir özellikler de gösterir.  $NO_x$ , sigara dumanı ile kirlenmiş havayı temizleme ve is giderme etkisi gösterir.

Nano  $TiO_2$ 'in kullanılan başka 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 yapılmıştır. Çalışmaların birçoğunda görünür ışık altında fotokatalitik etkisi artırılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Avcıata O., (2004), Seramik malzemeler için sol-jel yöntemi ve uygulamaları, Yıldız teknik üniversitesi, Metalürji ve malzeme Mühendisliği,
- Bahnemann, D.W., (2000), Res. Chem. Intermed., 26, 207.
- Bhave, R., C., Lee, B., I., (2007), Experimental variables in the synthesis of brookite phase TiO<sub>2</sub> nanoparticles', Materials Science and Engineering A, 467, 146-149
- Brinker, C. J., Scherer, G. W., Sol-jel science, (1990), Academic press, New york
- 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.
- H. Schmidt, Chemistry of Material Preparation by The Sol-Gel Process, Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg, Fed. Rep., Germany
- H. Schmidt, Wet Coating for Glass, INM, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Germany
- 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 TiO<sub>2</sub> photocatalyst in bean sprout cultivation, Biotechnol. Lett. 24, pp. 23-25.
- Ireland, J. C., Klostermann, P., Rice, E. W., Clark, R. M., (May 1993., 2008) Appl. Environ, Microbiol., 59(5): 1668-1670
- Kaşlılar, B. D., (2002), Camların sol-jel yöntemi ile yansıtıcı TiO<sub>2</sub> Kaplanması, Yıldız teknik üniversitesi, Metalürji ve malzeme mühendisliği
- 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),
- Khanna, P., K., Singh, Shobbit, C., (2007), Synthesis of nano-particles of anatase-TiO<sub>2</sub> and preparation of optically transparent film in PVA, Centre for Materials for Electronics Technology, 61, 4725- 4730
- Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto K., ve Fujishima, A., (1997), Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> on ceramic foam pellets, *J. Mater. Sci. Lett.*
- Klein, S. M., Choi, J. H., Pine, D. J., Lange, F. F., (2003), Synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> powders: Agglomeration, dissolution and reprecipitation phenomena, *J. Mater. Res.*, Vol. 18, No.
- 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.
- Leaustic, A., Babonneau, F., Livage, J., (1989), Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of Titanium Alkoxide Ti(OR)<sub>4</sub> (OR= OPr i , OEt) Modified by Acetylacetone. 1. Study of the Alkoxide Modification', *Laboratoire de Spectrochimie du Solide, Université Paris 6*
- Lee, H.Y., Park, Y.H., ve Ko, K.H., (2000), Correlation between surface morphology and hydrophilic/hydrophobic conversion of MOCVD-TiO<sub>2</sub> films, *Langmuir* 16, pp. 7289–7293.
- Lu, C., Wen, M., (2007), Synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> Thin Films with Photodeposited Silver on the Surface of Sanitary Ware, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 95-100.
- Malato, S.B., (2002), *J. Appl. Catal.: B*, 37, 1.
- Matthews, R. W., (1993), In *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Ollis, D.F., Al-Ekabi, H., Eds. Elsevier: Amsterdam,
- Mine, E., Hirose, M., Nagao, D., Kobayashi, Y., Konno, M., (2005), Synthesis of submicrometer-sized titania spherical particles with a sol-gel method and their application to colloidal photonic crystals, Department of Chemical Engineering, Tohoku University, Japan
- Miyauchi, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K., ve Watanabe, T., (2000), Photoinduced surface reactions on TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> films: photocatalytic oxidation and photoinduced hydrophilicity, *Chem. Mater.* 12, pp. 3–5.

- Özcan, Y., (1978), Tekstil ve elyaf boyama tekniği, İstanbul üniversitesi yayınları, İstanbul
- Parmon, V.N., (1997), Catal. Today, 39, 137.
- Pichat, P., (2001), J. Phys. IV: Proc. 11, 141.
- Pierre, A., C., (1998), Introduction to Sol-Gel Processing, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London,
- Saadoun, L.A., (2000), J.A., Mater. Res. Bull., 35,193.
- Sakai, N., Wang, R., Fujishima, A., Watanabe T., ve Hashimoto, K., (1998), Effect of ultrasonic treatment on highly hydrophilic TiO<sub>2</sub> surfaces, Langmuir 14, pp. 5918–5920.
- Salman, S., (1995), Plazma ve alev püskürtme tekniğiyle Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-%13TiO<sub>2</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-%5SiO<sub>2</sub>-%3TiO<sub>2</sub> seramik kaplanan malzemelerin özellikleri, Yıldız teknik üniversitesi, Metalurji mühendisliği
- Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T., ve Hashimoto, K., (2001), Highly hydrophilic surfaces of cathodically polarized amorphous TiO<sub>2</sub> electrodes, J. Electrochem. Soc. 148, pp. 3023–3026.
- Sakka, S. (2005) Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Processing Characterization and Applications, Kluwer Academic Publishing.
- Serpone, N., Salinaro, A. ve Emeline, A., (2000), J. Photochem. Photobiol A: Chem., 130, 83.
- Somiya, S. ve Roy, R., (2000), “Hydrothermal Synthesis of Fine Oxide Powders”, Bull.
- Somiya, S., Roy, R., Hydrothermal Synthesis of Fine Oxide Powders, Tokyo Institute of Technology and Teikyo University of Science and Technology, 3-7-19, Seijo, Setagaya, Tokyo 157-0066, Japan, Materials Research Laboratory, USA
- Suchanek, W., Lencka, M., M., Riman, R., E., Hydrothermal synthesis of ceramic materials, Department of ceramic and Materials engineering, Rutgers University, Piscataway, USA
- Sun, R.D. , Nakajima, A., Fujishima, A., Watanabe, T., ve Hashimoto, K., (2001), Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts, *Environ. Sci. Technol.* 32, pp. 726–728.

Tennakone, T. ve Kottegoda, I.R.M., (1996), *J. Photochem Photobiol: A Chem*, 93, 79.

Uldrich, Newberry, *Nanoteknoloji*, (2005), Ledo yayıncılık

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 TiO<sub>2</sub>, *Mater. Chemistry and Physics*, 2007.

Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, 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 TiO<sub>2</sub> surfaces, *Adv. Mater.* 10, pp. 135–138.

Wang, J., Sun, W., Zhang, Z., (2008), *Journal of Colloid and Interface Science*, 320, 202-209

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.

Watanabe, T., Fukayama, S., Miyauchi, M., Fujishima, A., ve Hashimoto, K., (2000), Photocatalytic activity and photo-induced wettability conversion of TiO<sub>2</sub> thin film prepared by sol-gel process on a soda-lime glass, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 19, pp. 71–76.

Zhang, Z.B. ve Wang, C.C., (1998), *J. Phys. Chem. B.*, 102, 10871

## INTERNET KAYNAKLARI

[www.psrc.usm.edu](http://www.psrc.usm.edu)

[www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	05.04.1985	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1996-2003	Fahrettin Kerim Gökay Anadolu Lisesi
Lisans	2003-2007	Yıldız Teknik Üniversitesi-Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2007-2009	Yıldız Teknik Üniversitesi-Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Anorganik Kimya