T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO DOPLANMIŞ NANO TİTANYUM DİOKSİT (TiO_2) SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

SEHER NECCAROĞLU IŞIK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN: PROF. DR. ULVİ AVCIATA
EŞ DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. OĞUZHAN AVCIATA

İSTANBUL, 2014

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO DOPLANMIŞ NANO TİTANYUM DİOKSİT (TiO_2) SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

Seher Neccaroğlu Işık tarafından hazırlanan tez çalışması 02 Aralık 2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan AVCIATA

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. M. Kasım ŞENER

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Makbule KOÇAK

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan AVCIATA

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana her türlü konuda destek olan, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmamın başından itibaren her konuda yardım ve desteğini aldığım, deneysel çalışmalarım sırasında XRD ve SEM analizlerinin gerçekleştirilmesine ve sonuçların yorumlanmasına yardımcı olan eşdanışmanım Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan AVCIATA'ya teşekkür ederim.

Tez sürecinin yoğun temposunda hep yanımda olan eşime, sabrı ve sevgisi için sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ekim, 2014

Seher NECCAROĞLU IŞIK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ ..vii

KISALTMA LİSTESİ ..viii

ŞEKİL LİSTESİ ..ix

ÇİZELGE LİSTESİ ..xii

ÖZET ..xiii

ABSTRACT ..xivv

BÖLÜM 1

GİRİŞ ..1

1.1 Literatür Özeti ..1

1.2 Tezin Amacı ..2

1.3 Orijinal Katkı ..3

BÖLÜM 2

NANOTEKNOLOJİ ..4

2.1 Genel Bilgi ..4

2.2 Nanoteknolojinin Gelişimi ..5

2.3 Nanoteknolojinin Özellikleri ..7

2.4 Türkiye'de Nanoteknoloji ..9

BÖLÜM 3

Ti ATOMUNUN VE TiO_2'İN ÖZELLİKLERİ ..10

3.1 Titanyum Atomu ..10

3.2 Titanyum dioksitin (TiO_2) Yapısı ve Özellikleri ..12

3.3 (TiO_2) Nano Parçacıklarının Fotokatalitik Etkisi ..15

BÖLÜM 4

ÇİNKO(Zn) VE ÇİNKO OKSİT(ZnO) ÖZELLİKLERİ ..18

4.1 Çinko Atomu ..18

4.2 Çinko oksit Yapı ve Özellikleri 19
BÖLÜM 5
NANO TOZ SENTEZ ve KAPLAMA YÖNTEMLERİ 21
5.1 Sol-Jel Yöntemi 21
5.1.1 Sol ve Jel Tanımı 21
5.1.2 Sol-Jel Yöntemi 23
5.1.2.1 Kolloidal Sol 23
5.1.2.2 Alkoksit Yöntemi 24
5.1.3 Çözücüler-Su 25
5.1.4 Metal Tuz Çözeltileri 25
5.1.5 Sol-Jel Yönteminin Aşamaları 26
5.1.5.1 Hidroliz 26
5.1.5.2 Kondenzasyon 26
5.1.5.3 Jelleşme 26
5.1.6 Sol-Jel Yöntemini Etkileyen Faktörler 27
5.1.6.1 Katalistin Yapısı ve Konsantrasyonu 27
5.1.6.2 Su/Alkoksi Oranı 27
5.1.6.3 Çözelti Konsantrasyonu veya Moleküler Ayrışma 28
5.1.7 Sol-Jel Yönteminin Avantajları 28
5.1.8 Sol-Jel Yönteminin Dezavantajları 28
5.1.9 Sol-Jel Yönteminin Uygulama Alanları 29
5.2 Hidrotermal Sentez Yöntemi 29
5.2.1 Hidrotermal Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları 30
5.3 Kaplama 33
5.3.1 Sol-Jel Prosesinin Kullanıldığı Kaplama Yöntemleri 33
5.3.1.1 Daldırma Yöntemi (Dip Coating) 33
5.3.1.2 Döndürerek Kaplama (Spin Coating) 35
5.3.1.3 Sıvı Püskürtme Yöntemi (Spray Coating) 36
BÖLÜM 6
REAKTİF BOYAR MADDELER 37
6.1 Reaktif Boyar Maddeler 37
6.1.1 Azo Boyar Maddelerin Yapısal Özellikleri 38
BÖLÜM 7
KARIŞIMLARIN HAZIRLANMASINDA KULLANILAN KİMYASALLAR VE KARAKTERİZASYONU 40

7.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar 40
7.2 Sol-Jel Yöntemi ile Sentezler 41
7.2.1 Nano TiO_2 Sentezi 41
7.3 Hidrotermal Yöntemi ile Sentezler 43
7.3.1 Hidrotermal Yöntem ile Çinkooksit Doblanmış Nano TiO2 Sentezi . 43
7.3.2 Kaplama prosesi 45
7.3.2.1 Seramik Boncukların Temizlenmesi 45
7.3.2.2 Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması 45
7.3.2.3 Daldırma Yöntemiyle Seramik Boncukların Kaplanması 45
BÖLÜM 8
SONUÇ VE ÖNERİLER 47
8.1 Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Tozların Karakterizasyonları 47
8.1.1 XRD Analizleri 47
8.1.2 XRD Analizleri 49
8.1.3 SEM Analizleri 50
8.1.4 EDS Analizleri 55
8.1.5 FT-IR Analizleri 58
8.2 Kaplamaların Karakterizasyonu 61
8.2.1 Kaplanan Seramik Boncukların SEM Analizleri 61
8.3 Uygulama 65
8.3.1 UV Spektroskopisi ile Tekstil Boyar Maddesinin Parçalanmasının İncelenmesi 65
8.3.2 Antibakteriyel Uygulama 70
8.3.2.1 Gündüz Kremi Yapımına Zn Doblanmış Nano TiO_2 Katılması 70
KAYNAKLAR 72
ÖZGEÇMİŞ 75

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
υ	Frekans
°C	Santigrat derece
j	joule
A_{max}	Maksimum absorbans
ppm	Milyonda bir(parts per million)
nm	Nanometre
ε	Molar absorbtivite
µm	Mikrometre
θ	Bragg açısı
D_p	Nanometre cinsinden kristal boyutu
Λ	Dalga boyu
B	Beta
µ	Mikro

KISALTMA LİSTESİ

D_p	Nanometre Cinsinden Kristal Boyutu
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
EtOH	Etanol
GHz.	Gigahertz
HCl	Hidroklorik asit
IR	Kızılötesi Fourier Dönüşümü Spektroskobu
İP	Izopropil Alkol
MeOH	Metil Alkol
Mpa	Mega Paskal
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	Ultraviyole
VIS	Görünür
XRD	X-Işınları Kırınımı
316L	Paslanmaz çelik

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Nano boyut örnekleri 5
Şekil 2. 2 Nanoparçaçıkların en fazla gelecek vadeden özellikleri 8
Şekil 2. 3 Nano Teknoloji Uygulama Örneği 8
Şekil 2. 4 Nano Teknoloji Uygulama Örneği 9
Şekil 3. 1 Brookit, anataz ve rutil fazında TiO_2 kristallerinin yapıları 13
Şekil 3. 2 TiO_2'ye ait rutil ve anataz fazlarının bağ ölçümü 14
Şekil 3. 3 Fotokatalitik sistemlerin genel mekanizması 16
Şekil 3. 5 Fotokatalitik nano TiO_2'in hava temizleyici özelliği 17
Şekil 5. 1 Sol ve jel yapıları 22
Şekil 5. 2 (a) Katyonun, (b) Anyonun çözülmesi 25
Şekil 5. 3 Sol-jel Süreci 27
Şekil 5. 4 Geleneksel yöntem ve hidrotermal yöntem 31
Şekil 5. 5 Hidrotermal ünite 32
Şekil 5. 6 Hidrotermal reaktör 32
Şekil 5. 7 Hidrotermal reaktörün iç kısmı ve reaktörü oluşturan parçalar 32
Şekil 5. 8 Daldırma yöntemi ve basamakları 34
Şekil 5. 9 Kaplama basamakları 35
Şekil 5. 10 Sıvı Püskürtme Yöntemi 36
Şekil 7. 1 Nano TiO_2 Sentezi 42
Şekil 7. 2 Hidrotermal yöntem ile nano TiO_2 sentezinin genel akış şeması 44
Şekil 7. 3 Fotokatalitik ZnO doplanmış nano boyutlu TiO_2 ile kaplanmış seramik boncuklar 46
Şekil 8. 1 Soljel yöntemiyle elde edilen tozuna ait XRD sonucu 48
Şekil 8. 2 HT-5 tozuna ait XRD sonucu 49
Şekil 8. 3 HT-7 tozuna ait XRD sonucu 10
Şekil 8. 4 Kristal boyut ile tane boyutu arasındaki bağlantı 50
Şekil 8. 5 HT-5 tozuna ait x10.000 SEM görüntüsü 51
Şekil 8. 6 HT-5 tozuna ait x25.000 SEM görüntüsü 51
Şekil 8. 7 HT-5 tozuna ait x50.000 SEM görüntüsü 52
Şekil 8. 8 HT-5 tozuna ait x100.000 SEM görüntüsü 52
Şekil 8. 9 HT-7 tozuna ait x10.000 SEM görüntüsü 53
Şekil 8. 10 HT-7 tozuna ait x25.000 SEM görüntüsü 53
Şekil 8. 11 HT-7 tozuna ait x50.000 SEM görüntüsü 54

Şekil 8. 12 HT-7 tozuna ait x100.000 SEM görüntüsü 54
Şekil 8. 13 HT-7 tozuna ait geri saçılımlı SEM görüntüsü 55
Şekil 8. 14 HT-5 tozunun EDS sonuçları 56
Şekil 8. 15 HT-5 tozunun EDS sonuçları 56
Şekil 8. 16 HT-7 tozunun EDS sonuçları 57
Şekil 8. 17 HT-7 tozunun EDS sonuçları 57
Şekil 8. 18 HT-7 tozunu EDS sonuçları 58
Şekil 8. 19 Titanyum Çözeltisinin FT-IR sonuçları 59
Şekil 2. 20 HT-5 tozunun FT-IR sonuçları 60
Şekil 2. 21 HT-7 tozunun FT-IR sonuçları 60
Şekil 8. 22 Seramik boncukların kaplanmadan önceki SEM görüntüsü 61
Şekil 8. 23 HT-5 tozu ile kaplanan seramik boncukların SEM görüntüsü 61
Şekil 8. 24 HT-7 tozu ile kaplanan seramik boncukların SEM görüntüsü 62
Şekil 8. 25 Seramik boncukların kaplanmadan önceki EDS analizi 63
Şekil 8. 26 HT-5 tozu ile kaplanan seramik boncukların EDS analizi 64
Şekil 8. 27 HT-7 tozu ile kaplanan seramik boncukların EDS analizi 64
Şekil 8. 28 Hazırlanan indigo karmin boyar çözeltisi 65
Şekil 8. 29 Uygulama öncesi cam akvaryumun içinde boyalı suyla beraber HT-5 ve HT-7 kaplı boncuklar 66
Şekil 8. 30 Uygulama sonrası görünüm 67
Şekil 8. 31 İndigo karmin tekstil boyası için HT-5 numunesi ile yapılan fotokatalitik uygulama grafiği 67
Şekil 8. 32 İndigo karmin tekstil boyası için HT-7 numunesi ile yapılan fotokatalitik uygulama grafiği 68

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 Nanoteknoloji alanındaki yenilikler ve gelişmeler 7
Çizelge 3. 1 Ticari saf titanyumun mekanik özellikleri..... 10
Çizelge 4. 1 Çinko'nun özellikleri 19
Çizelge 4. 2 Çinko oksidin temel özellikleri..... 20
Çizelge 8. 1 Hidrotermal yöntemle sentezlenen nanoTiO_2 ve ZnO doplanmış nanoTiO_2 tozların kristal boyut değerleri 50
Çizelge 8. 2 HT-5 tozunun EDS sonuçları 57
Çizelge 8. 3 HT-7 tozunun EDS sonuçları 58
Çizelge 8. 4 İndigo karmin tekstil boyası için HT-5 numunesi ile yapılan fotokatalitik uygulama 68
Çizelge 8. 5 İndigo karmin tekstil boyası için HT-5 numunesi ile yapılan Fotokatalitik uygulama..... 69
Çizelge 8. 6 Antibakteriyel etki sonuçları 71

ÖZET

ÇİNKO DOBLANMIŞ NANO TİTANYUM DİOKSİT (TiO_2) SENTEZİ VE UYGULAMALARI

Seher NECCAROĞLU IŞIK

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Eş Danışman: Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan AVCIATA

Titanyum dioksit (TiO_2), çevresel arıtma ve enerji üretimi alanlarında köklü değişikliklerle gelişen teknolojilerde üzerinde en çok araştırma yapılan yarıiletken oksitlerden birisidir.

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

Havadaki ve sudaki organik kirliliklerin uzaklaştırılmasında fotokatalizör olarak kullanılabildiği gibi yine suyun iyonlarına ayrıştırılarak hidrojen elde edilmesine kadar fotokatalizör olarak oldukça geniş uygulamaları bulunmaktadır. Bu özelliklere sahip diğer maddelere göre fiyatının daha düşük olması, düşük zehirlilik, yüksek ısıya ve kimyasallara dayanma özelliklerinden dolayı kullanımı yaygındır. Ancak fotokatalist

olarak görünür ışığa duyarlılığının düşük olması TiO_2'nin sınırlayıcı özelliklerinden biridir. Birçok çalışmada TiO_2'nin görünür ışıktaki aktivitesini artırmak, elektronik ve yüzey yapısını iyileştirmek için soy metal katma, metal iyon yükleme, katyonik ve anyonik doplama gibi işlemler yapılmaktadır.

Bu çalışmada, hidrotermal yöntemle fotokatalitik özelliğe sahip ZnO doplanmış rutil formda nano TiO_2 sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yapının verimini ölçmek amacı ile yine hidrotermal yöntemle fotokatalitik özelliğe sahip anataz formdaki nano TiO_2 sentezi ile kıyaslamaları yapılmıştır. Sentezlenen malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri XRD, SEM, EDS ve FT-IR ile karakterize edilmiştir. UV Spektrofotometre ile uygulama kıyaslamaları yapılmıştır. Sentezlenen malzemelerin fotokatalitik özellikleri, seramik boncukların yüzeyi daldırma yöntemi ile kaplanarak duru bir ortamda 1 ppm lik indigo karmin tekstil boyar madde çözeltisinin UV ışık altında parçalanabilirliği araştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin analizi sonucunda, indigo karmin tekstil boyar madde çözeltisinin UV ışık altında parçalandığı ve konsantrasyonunun azaldığı gözlemlenmiştir. Normalde anataz yapının rutil formdaki TiO_2 den iki kat daha hızlı fotokatalitik özellikte olduğu bilinmektedir. Ancak çinko oksit yapıyı rutil yapmasına rağmen fotokatalitik özelliğini artırdığı gözlemlenmiştir.

Antibakteriyel özelliğinin araştırılması için gündüz kremine farklı derişimlerde çinko doplanmış nano TiO_2 eklenmiştir. Molaritesi yüksek olan iki derişimde bu etki gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Termal kararlılık, nanoteknoloji, Çinko oksit, titanyum dioksit, Hidrotermal, fotokatalitik etki.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF ZINC OXIDE DOPED NANO TITANIUM DIOXIDE (TiO_2)

Seher NECCAROĞLU IŞIK

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

Co-Advisor: Assist. Prof. Dr. Oğuzhan AVCIATA

Titanium dioxide (TiO_2) is one of the most researched semiconductor oxides that has revolutionised Technologies in the field of enviromental purification and energy generation.

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

It has found extensive applications in heterogenous photocatalysis for removing organic pollutants from air and water and also in hydrogen production from photocatalytic water-spliting. Its use popular because of its low cost, low toxicity, high chemical and thermal stability. But one of the critical limitations of TiO_2 as

photocatalyst is its poor response to visible light. Several attempts have been made to modify the surface and electronic structures of TiO_2 to enhance its activity in the visible light region such as noble metal depositions, metal ion loading, cationic and anionic doping and sensitisation.

In this study, ZnO doped photocatalytic nano-TiO_2 in rutile form was successfully synthesized by hydrothermal method. In order to measure the efficiency of the synthesized structure, comparisons were made with another photocatalytic nano TiO_2 structure in anatase form which has been also synthesized by hydrothermal method. Physical and chemical properties of the materials synthesized were characterized by XRD, SEM, EDS and FT-IR. Comparisons of the applications were made with an UV spectrophotometer. Photocatalytic properties of the synthesized materials were invastigated with degradability of the indigo carmine solution. Synthesized materials were coated onto the surface of ceramic beads by dipping method. Degradability of the 1 ppm textile dye slack solution was investigated with the interaction of the coated beads under UV light. As a result of the analysis of the samples, it was observed that indigo carmine textile dye solution was degraded and the concentration of the solution was decreased under UV light.

It is known that anatase structure shows twice photocatalytic property than rutile structure. However, it was observed that ZnO has increased the photocatalytic property whether it made the structure rutile.

For the investigation of antibacterial properties, zinc oxide doped nano-TiO_2 in different molar ratios were added to day cream. It was observed that higher ratios zinc oxide doped nano TiO_2 prevented bacterial growth.

Keywords: Thermal stability, nonatechnology, zinc oxide, Titanium dioxide, hydrothermal photocatalyst

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

TiO_2 brookit, anataz ve rutil olmak üzere üç kristal yapıya sahip bir yarı iletkendir. Ancak, hem bant boşluğu enerjisinin değeri hem de bu enerji aralığının konumu, fotokatalitik uygulamalarda, anataz kristal yapıdaki titanyum dioksitin yarı iletken olarak en fazla çalışılan bileşikler arasında yer almasına neden olmuştur Aynı zaman da TiO_2; ekonomik oluşu, yüksek foto iletkenliği, kolay elde edilebilmesi, yüksek kırma indisi gibi özelliklerinden dolayı, fotokatalizde kullanılmasının yanı sıra, yüksek sıcaklık gaz sensörleri, güneş pilleri, lityum pillerinde anot olarak, antibakteriyel malzemeler, koku giderici ajan, gıda endüstrisinde katkı maddesi ve koruyucu ajan, kendi kendini temizleyen yüzeyler gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ultraviole veya görünür bölge ısınlarının kullanıldığı ve sulu ortamda yarı iletken titanyum dioksitin (TiO_2) katalizör olarak davrandığı sistemler "TiO_2-Fotokatalitik sistemler" olarak bilinmektedir. Literatürde TiO_2 fotokatalitik mekanizması ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Kabul edilen mekanizmaya göre ışık etkisi ile yarı iletken yüzeyinde elektron boşluk çiftlerinin üretimi ve değerlik elektronlarının göçüdür. Bu şekilde oluşan elektron boşluk çiftleri yarı iletkenin yüzeyinde adsorbe edilen organik kirlikleri radikaller oluşturarak parçalamaktadır. Fotokatalitik giderimin yanı sıra Titanyum dioksitin fotokatalitik dezenfeksiyonnu üzerine birçok çalışma yapılmıştır.

Nano boyuta sahip TiO_2 partiküllerinin sentezi için; sol-jel, anorganik tuzların hidrolizi, ultrasonik teknik, mikroemülsiyon ve hidrotermal yöntem gibi, polar ve apolar çözücü sistemlerinin kullanıldığı çok değişik yöntemler literatürde yer almaktadır. Hidrotermal

yöntem hariç diğer sentez yöntemlerinde, kristal formda nano boyuta sahip TiO_2 partiküllerinin sentezi oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir (>500 oC). Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, tamamen saf ve kristal yapıda, homojen tanecik boyutunda ve en etkin fotokatalitik aktiviteye sahip nano TiO_2 partiküllerinin düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sentezlenmesini sağlayan yöntem olduğu söylenebilir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, fotokatalitik parçalanma başta olmak üzere çok çeşitli alanlarda kullanılan nano TiO_2'e ZnO doplama işlemi hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal yöntem hariç diğer sentez yöntemlerinde, kristal formda nano boyuta sahip TiO_2 partiküllerinin sentezi oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir (>500 °C). Bu nedenle, tez çalışmasında, nano boyuta sahip ZnO dop edilmiş TiO_2 partiküllerinin sentezi için "hidrotermal yöntem" seçilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sentez, kaplama ve uygulama olmak üzere 3 ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar kısaca özetlenecek olursa:

Sentez bölümünde; Hidrotermal yöntemle nano boyutlu TiO_2 tozları ve ZnO doplanmış TiO_2 sentezi hedeflenmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen tozların XRD, SEM, EDS ve FT-IR karakterizasyon cihazları ile analizleri yapılmıştır. Bunların neticesinde hidrotermal yöntemle sentezlenen nano boyutlu tozların kaplama prosesi ve fotokatalitik uygulamalar için özellikleri incelenmiştir.

Kaplama bölümünde; Sentezlenen tozların kaplama çözeltisi hazırlanmış, seramik boncuklar daldırma yöntemi ile kaplanmışlardır. Kaplanan malzemelerin SEM ve EDS analizleri yapılmıştır.

Uygulama bölümünde; UV ışığına maruz kalabilecek şekilde camdan durgun akvaryum tipi bir sistem tasarlanmıştır. Nano TiO_2 ve ZnO doplanmış TiO_2 ile kaplanmış seramik boncukların yerleştirildiği bu cam akvaryumun içi önceden hazırlanmış çevreye zararlı tekstil atık sularına model olması açısından indigo karmen mavisi ile doldurulmuştur. UV ışığı altında ZnO doplanmış TiO_2 ve doplanmamış TiO_2 ile kaplanan seramik boncuklar indigo mavisinin UV-Visible Spektrometre ile zamana bağlı olarak

fotokatalitik parçalanmaları incelenmiştir. Gündüz kremine ZnO doplanmış TiO_2 farklı konsantrasyonlarda katılarak antibakteriyel etkisi incelenmiştir.

1.3 Orijinal Katkı

TiO_2; özellikle, fotokatalitik özelliğinden dolayı, sudaki ve havadaki organik kirliliklerin parçalanması, antibakteriyel ve antifungal özelliklerinden dolayı çok çeşitli alanlarda kullanılmasında yararlanılmaktadır. Fotokatalitik özellik, ultraviyole (UV) ışığın etkisi ile yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) ortam oluşturan bir yarı iletken olarak açıklanabilir. Yarı iletken titanyum dioksit sulu ortamda ışıkla etkilestiginde suyun fotokatalitik parçalanmasıyla bilinen ve güçlü yükseltgen tür olan hidroksil radikalleri (HO•) olusur ve bulundugu ortamdaki organik türleri yükseltgeyerek parçalar. Ayrıca tüm yükseltgenme olayı katı yarı iletken parçacıklar üzerinde olustugundan TiO_2 rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilir. TiO_2' in fotoaktivitesini artırmak amacıyla içerisine çeşitli metaller ilave edilebilmektedir. Bu elementler TiO_2'nin bant aralığının değişmesi ve normal güneş ışığında da fonksiyonel olarak görevini yerine getirebilmesini sağlarlar.

Tezin ilk kısmında; fotokatalitik aktivitesini artırmak amacıyla ZnO dop edilmiş nano TiO_2 nanopartiküllerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Karakterizasyonlar neticesinde anataz yapıdaki nano TiO_2 in ZnO doplanınca rutil yapıya dönüştüğü bununla birlikte fotokatalitik özelliğinin azalması beklenirken tam tersine arttığı gözlemlenmiştir.

Bu çalışmanın ikinci kısmında ise karakterizasyon çalışmaları sonucu elde edilecek olan tozların seramik boncuklara kaplanması düşünülmüştür.

Tezin son kısmında ise üretilen tozların özelliklerinin incelemek amacıyla uygulama bölümünde; fotokatalitik aktivite ve antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2

NANOTEKNOLOJİ

2.1 Genel Bilgi

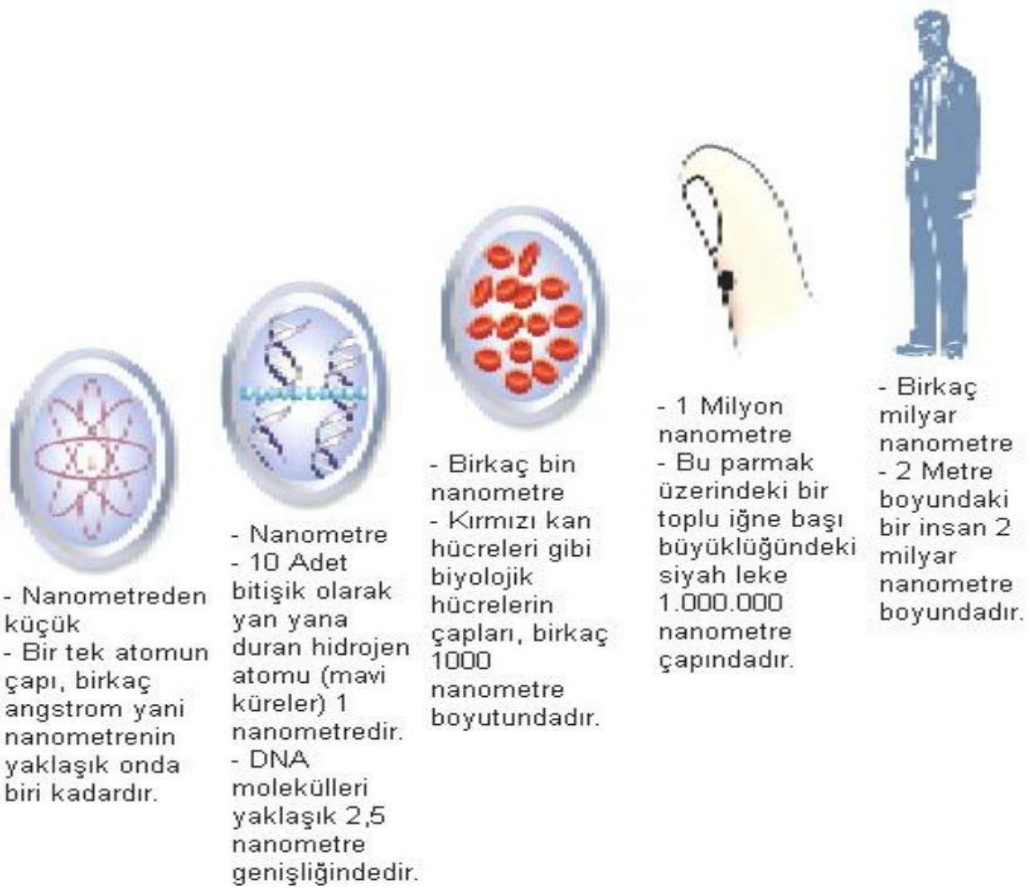
Maddeyi atomik ve moleküler seviyede kontrol edebilme, manipüle etme bilimidir. Genel olarak üzerine çalışılan maddenin bileşik yapısını değiştirerek istenilen belirli bir özelliği kazandırmaya yönelik çok küçük boyutlarda gerçekleştirilen teknikler bütünüdür. “Nano” terimi, bir şeyin bir milyarda biri anlamına gelir. “Nanoteknoloji”, “nanobilim” gibi başında “nano” öneki bulunan terimler, “nanometre” teriminden gelmektedir. Temel olarak nanometre, diğer ölçüm skalaları gibi bir ölçüm skalasıdır. Bir metrede 1.000.000.000 nanometre vardır, yani bir nanometre, bir metreden bir milyar kere küçüktür. Bir nanometre, aşağı yukarı orta-boyutta bir molekülün, örneğin 60 karbon atomu içeren bir molekülün boyutundadır [1].

ABD Enerji Bakanlığı (DOE), nanobilimi şöyle tanımlamaktadır; “Hem küçük moleküler olan, hem de tüm boyutlarıyla makroskopik olan sistemlerinkinden çok farklı (genellikle yararlanılabilecek sıra dışı ve beklenmeyen yönlerde) dinamik özelliklere neden olan nanoskopik (1–100 nm) uzamsal boyutların en az birine sahip olan sistemlerin yapılarını, dinamiklerini ve özelliklerini inceleyen bilimdir” [1].

Nanoteknolojinin en fazla başvurulan ve nano-boyut paradigmasını da dâhil eden tanımı, ABD “Ulusal Nanoteknoloji Adımı” (NNI) tarafından sağlanmıştır. NNI, nanoteknolojiyi şöyle tanımlamaktadır: “Nanoteknoloji, aşağı yukarı 1 – 100 nanometre aralığında olan boyutlardaki maddenin incelenmesi ve işlenmesidir. Bu boyutlarda yapılan bu çalışmalarda gerçekleşen benzersiz fenomenler, yepyeni

uygulamalara olanak sağlamaktadır. Nano-boyuttaki bilimi, mühendisliği ve teknolojiyi kapsayan nanoteknoloji, maddenin bu boyut ölçeğinde görüntüleme tekniğini, ölçümünü, modellemesini ve manipülasyonunu içermektedir. Nano-boyutta, malzemelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, tek tek atomların ve moleküllerin ya da kütlesel haldeki malzemenin özelliklerinden temel olarak ve yararlı bir yönde farklı olmaktadır.

Nanoteknoloji alanında AR-GE, bu yeni özelliklere sahip olan gelişmiş malzemeler, aygıtlar ve sistemlerin anlaşılması ve yaratılmasına yönelmiştir [2].



Şekil 2.1 Nano boyut örnekleri [3]

2.2 Nanoteknolojinin Gelişimi

Nanoteknoloji vizyonunun ortaya çıkışını, 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile başarılabilecekler üzerine yapmış olduğu ünlü konuşmasına kadar dayandır. (There is Plenty of Room at the Bottom). Bu konuşmasında Feynman minyatürize edilmiş enstrümanlar ile nano

yapıların ölçülebileceği ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğinin altını çizmiştir.

80'li yıllarda IBM tarafından yeni bir mikroskop türü Scanning Tunneling Microspcope (STM) geliştirildi. Bu önemli ilerlemede pay sahibi olan araştırmacılar bu buluşları ile 1986da Nobel Fizik ödülünü aldılar. Aynı zamanlarda STM mikroskopunun bir türevi olan Atomic Force Microscope (AFM) geliştirildi. Feynman'ın bahsetmiş olduğu enstrümanların (scanning electron microscope, atomic force microscope, near field microscope vb.) 1980'lerde geliştirilmesi ve eşzamanlı olarak gelişen bilgisayar kapasiteleri ile nano skalasında ölçüm ve modelleme yapılması mümkün olmuştur.

1990'ların başında Rice Üniversitesinde Richard Smalley öncülüğündeki araştırmacılar 60 karbon atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki fullerene molekülleri geliştirildi. Elde edilen molekül 1 nanometre büyüklüğünde ve çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısı geçirgen bir yapıya sahipti. Bu araştırmacılar 1996 yılında Nobel Kimya ödülünü aldılar. 1991 yılında Japon NEC firması araştırmacılarından birinin, Sumio Iijima'nın, karbon nano tüpleri bulduğunu duyurdu. Karbon nano tüpler, fullerene molekülünün esnetilmiş bir şekli olup benzer şekilde önemli özelliklere sahipti; çelikten 100 kat daha güçlü ve ağırlığı çeliğin ağırlığının 6/ 1'i kadardı.

90'larda ayrıca Feynman'in fikirleri Eric Drexler tarafından yazılan kitapta (Engines of Creation) geliştirildi. Drexler'ın fikirleri şüpheyle karşılanmasına karşın 1992 yılında yayınlamış olduğu kitabında (Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation) genel kavram ve düşüncelerini detaylı analiz ve tasarımlar ile ayrıntılı olarak anlatmıştır.

1999 yılında ABD'de Bill Clinton hükümeti nanoteknoloji alanında yürütülen araştırma, geliştirme ve ticarileştirme faaliyetlerinin hızını artırma amacını taşıyan ilk resmi hükümet programını, Ulusal Nanoteknoloji Adımını (National Nanotechnology Initiative) başlattı. 2001 yılında Avrupa Birliği, Çerçeve Programına Nanoteknoloji çalışmalarını öncelikli alan olarak dâhil etti. Japonya, Tayvan, Singapur, Çin, İsrail ve İsviçre benzer programlar başlatarak 21. yüzyılın ilk küresel teknoloji yarışında önlerde yer almak için çalışmalarına hız verdi.

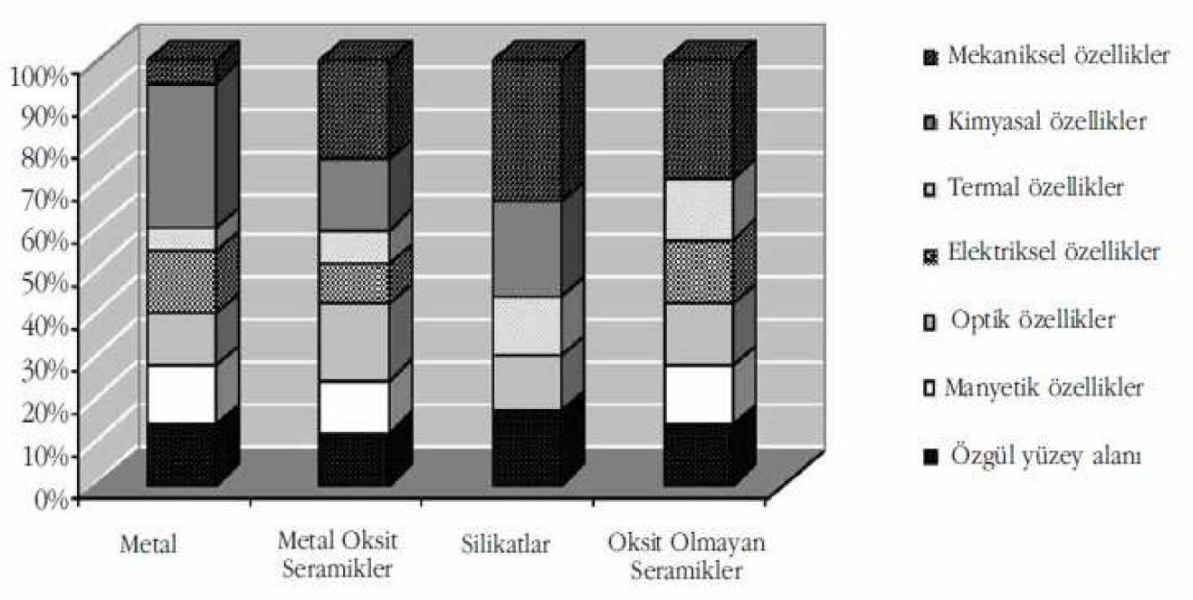
Çizelge 2.1 Nanoteknoloji alanındaki yenilikler ve gelişmeler

YIL	Nanoteknoloji Alanındaki Yenilikler ve Gelişmeler
1959	Rirchard Feyman'ın ''Aşağıda Daha Çok Yer Var'' adlı konuşmasında nano teknolojiye ait olaylara değinmesi, nano teknolojinin başlangıcı olarak kabul edilmektedir.
1974	Nanoteknoloji terimini ilk kez Noria Taniguchi kullanmıştır.
1981	Gerd Brinning ve Gerhard Rohrer Taramalı Tünel Mikroskobunu(STM) üretmişlerdir.
1986	İlk nanoteknoloji kitabı, Eric Drexler tarafından yazılmıştır.
1991	Atomik Kuvvet Mikroskopu icat edilmiştir.
1996	NASA, nanoteknoloji üzerinde çalışmaya başlamıştır.
1997	İlk nanoteknoloji şirketi Zynex kurulmuştur.
2004	Nano mekanik sistemler için ilk merkez kurulmuştur.

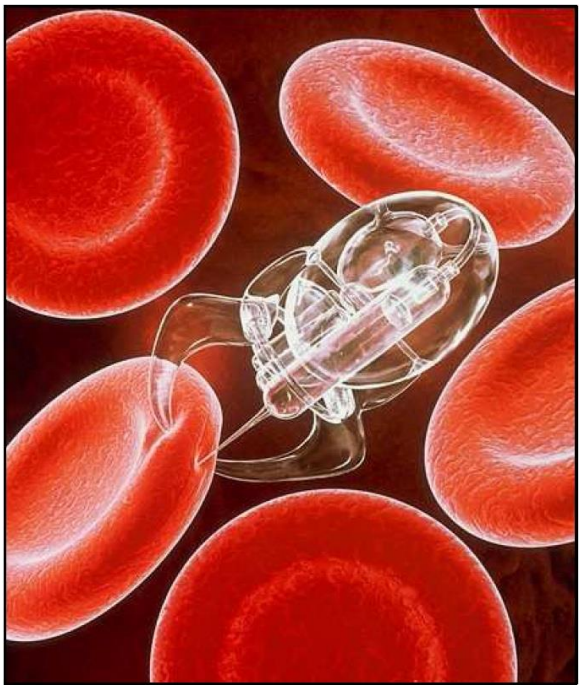
2.3 Nanoteknolojinin Özellikleri

Nanoteknoloji birçok durumda, teknolojiden çok öncelikle temel araştırma boyutundadır. Bununla beraber nanoteknolojinin, hassas boyutlu yanal yapılar, katmanlar, moleküler birimler, içsel sınır katmanları ve yüzeylerin üretimi, incelenmesi ve uygulanmasıyla ya da 100 nm'den atomik büyüklüğe kadar üretim olanaklarıyla ilgilendiği konusunda genel bir fikir birliği sağlanmıştır. Ancak, nanoteknolojiyle uğraşırken yalnızca geometrik yönlerin göz önünde bulundurulması şart değildir.

Nanoteknolojinin önemli bir yönü, nanometre ölçeğinde, malzeme özelliklerinde ve fiziksel olgularda önemli değişikliklerin meydana gelmesidir [4].



Şekil 2.2 Nanoparçaçıkların En Fazla Gelecek Vadeden Özellikleri [5]



Şekil 2.3 Nano Teknoloji Uygulama Örneği: Damar içerisinde dolanan ve hücreler ile birebir temas da bulunabilen mikro enjektör



Şekil 2.4 Nano Teknoloji Uygulama Örneği: Toplu iğne ucuna kondurulmuş, nano teknolojik, yüksek teknoloji mikro robot

2.4 Türkiye'de Nanoteknoloji

ABD, Japonya ve AB nanoteknolojiye yıllık 1 milyar doların üzerinde kaynak ayırıyorken Türkiye bu yarışta devlet katkısıyla yol almaya başladı. Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) 2005 yılında, Bilkent Üniversitesi'nde ulusal bir nanoteknoloji merkezinin kurulmasına karar verdi.

Üç yıllık bu proje 2006 yılının başında başladı. Nanoteknolojideki yönelimler ve gelişmelere uygun olarak UNAM'ın (Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Enstitüsü) araştırma alanlarına nanobiyoteknoloji, nanomalzeme ve kimya, enerji ve hidrojen ekonomisi, nanotriboloji, yüzey kaplama, katalizör tasarımı gibi çok güncel konular da eklendi. Ayrıca disiplinler arası çalışmayı geliştirmek amacı ile UNAM'daki araştırmalara paralel olarak yürütülen 'Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji' yüksek lisans ve doktora programı açılarak nanoteknolojinin en aktif araştırma konularında uzman yetiştirilmeye başlandı. Yedi katlı ve yaklaşık 9000 metrekare kapalı alanda 62 adet laboratuarı bulunan yeni bina, bilim ve teknolojinin sınırlarında araştırmalara olanak verecek çok modern bir anlayışla tasarlanıp, inşaatı bir buçuk yılda tamamlandı. 2007 yılı sonu itibarı ile araştırma faaliyetleri yeni binada devam etmektedir.

BÖLÜM 3

Ti ATOMUNUN ve TiO_2'İN ÖZELLİKLERİ

3.1 Titanyum Atomu

1791 de W. Gregor'un varlığını belirlediği Titan, 1831'de rutilden Liebig tarafından elde edildi. 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 3.1). Özellikleri bakımından silisyumu andırır. Özgül ağırlığı 4,5 gr/cm^3, ergime sıcaklığı 1680 ^oC olan ve oda sıcaklığında sıkı dizilmiş hekzagonal kafes yapısına sahip bir metaldir.

Çizelge 3.1 Ticari Saf Titanyumun Mekanik Özellikleri

Yoğunluk	4.51 g/cm3 (~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^{-6}/°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 $FeO.TiO_2=FeTiO_3$ (plaj kumlarında, kayalarda bulunur), rutil TiO_2 (Daha az oranda bulunur. Asıl kaynağı Avustralya'daki plaj kumlarıdır. Kırmızı, kahverengi ve sarı olabilen tetragonal kristallerdir), Anataz bir başka cins TiO_2 olup tetragonaldır, Perovskit $CaO.TiO_2$ bir kalsiyum karbonattır.

Titan, Titan-4-klorür'ün $TiCl_4$'e indirgenmesinden elde edilir. $TiCl_4$ ise filiz ve karbon karışımının kızıl derecede klorlanması ile elde edilir. Kaynama noktası 136^oC olduğundan distilasyonla saflaştırılır.

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \longrightarrow TiCl_4 + 2CO \qquad (3.1)$$

1909'da Hunter TiCl4'ü metalik sodyumla kızıl derecede yüksek basınçta indirgeyerek yumuşak bir titan elde etmeyi başarmıştır.

$$TiCl_4 + 4Na \longrightarrow 4NaCl + Ti \qquad (3.2)$$

En saf metal, Van Arkel ve arkadaşları tarafından Titan-4iyodür (TiI_4) buharının ($KN>360^oC$) kızıl derecedeki bir flaman üzerinde dekompozisyonundan elde edilmiştir.

$$TiI_4 \longrightarrow Ti + 2I_2 \qquad (3.3)$$

1940'da Kroll tarafından TiCl4'ün atmosfer basıncında helyum ve argon altında, kızıl derecede Mg ile indirgenir.

$$TiCl_4 + 2Mg \longrightarrow Ti + 2MgCl_2 \qquad (3.2)$$

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 bio-uyumlu bir yüzey ve korozyona karşın direnç özelliği sağlar. Ayrıca bu oksit katmanı porselene kaynaşma, polimere yapışma ve implantlarda plazma püskürtme veya çekirdek apatit ile kaplama yöntemlerine katkıda bulunmaktadır.

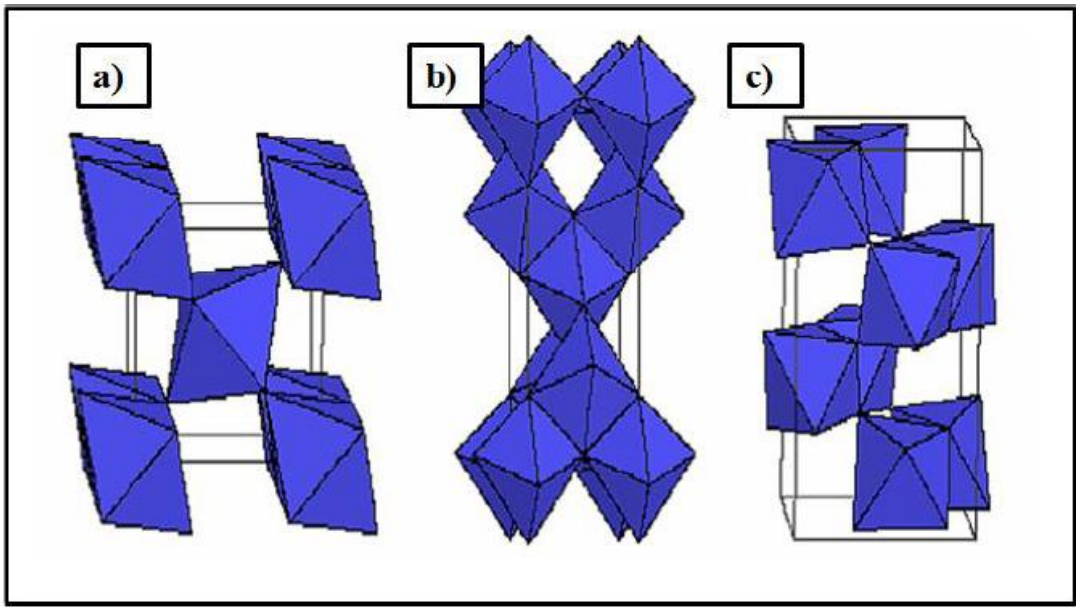
Karbon yüzdesi çok düşük ve hidrojen kırılması olmayan saf titan, demirden çok daha sağlamdır. Özgül kütlesinin çok düşük olması, alaşımlarının yüksek mekanik özellikler taşıması ve alaşım yapmamış metalinin yüzeyinde meydana gelen beyaz oksit ve nitrür tabakaları dolayısıyla korozyona karşı kusursuz 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 yararlanılır. Titan biyolojik bağışıklığı nedeniyle kemik protezi için uygun bir metaldir.

3.2 Titanyum Dioksitin (TiO_2) Yapısı ve Özellikleri

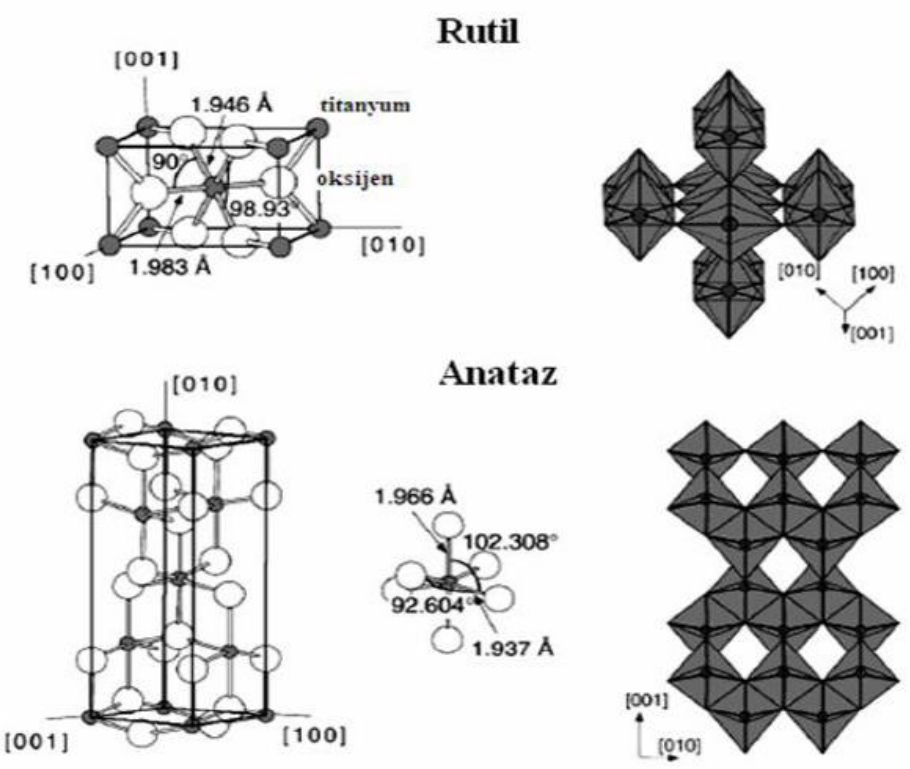
Titanyum dioksit (TiO_2) kristalleri doğada amorf, brookit, anataz ve rutil olmak üzere dört fazda bulunmaktadır. Brookit fazı oldukça düşük sıcaklıklarda kararlı olması nedeniyle kullanımı pratik değildir. Fotokatalizör olarak ise hemen hemen hiç kullanımı bulunmamaktadır [6, 7, 8].

Amorf TiO_2 ise hemen hemen hiç XRD piki vermediği gibi[8] fotokatalizör olarak hiçbir etkinliği de bulunmamaktadır. Rutil ve anataz fazları ise, genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta; ancak bu iki fazdan anataz fazındaki TiO_2'nin en fazla fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir [6,9].

Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de sırasıyla brookit, anataz ve rutil kristallerinin birim hücreleri, kristallerde bulunan bağ uzunlukları ve bağ açıları görülmektedir.



Şekil 3.1 Brookit(a), anataz(b) ve rutil(c) fazında TiO_2 kristallerinin yapıları [10].



Şekil 3.2 TiO_2'ye ait rutil ve anataz fazlarında atomlar arası bağların uzunlukları ve bağ açıları[6,11]

Şekil 3.2'de kristaldeki her bir Ti_4+ iyonunun altı tane O_2- iyonu tarafından çevrelendiği görülmektedir. Rutil kristallerindeki oktahedral yapısı düzenli değildir ve hafif ortorombik bükülme göstermektedir. Anataz fazındaki oktahedral yapı ise ortorombik şekilden daha az olan bir simetride fakat yine de önemli oranda bozulma göstermektedir. Anataz fazındaki Ti-Ti arasındaki bağ uzunluğu (3.79 Å ve 3.04 Å) rutil fazındakinden (3.57 Å ve 2.96Å) daha büyüktür. Ti-O arasındaki bağ uzunluğu ise (1.934 Å ve 1.980 Å) rutil fazı ile kıyaslandığında (1.949 Å ve 1.980 Å) daha kısadır[6,11]. Anataz ve rutil kafesleri arasındaki bu fark TiO_2'nin iki fazı arasındaki farklı elektronik bant yapısına neden olmaktadır. Anataz fazının rutile göre daha aktif olmasının nedenlerinden birisi bu durum olarak tanımlanmaktadır.

Rutil fazı ise, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen kalsinasyon prosesi sonucunda elde edilmektedir ve elektriksel, optik ve termal özellikleri oldukça iyi bir şekilde bilinmektedir[7]. Dolayısıyla da yüksek sıcaklıklarda rutilin anataza göre daha kararlı olduğu bilinmektedir. Buyüzden volkanik kayalarda yaygın olarak bulunmaktadır. Bu

nedenlede TiO_2' nin bu fazı pigment, boya ve kozmetik gibi endüstriyel alanlarda yoğun birşekilde kendisine kullanım alanı bulmaktadır. Anataz TiO_2 düşük sıcaklıkta kararlı olma eğilimindedir veyüksek sıcaklıkta rutil fazına dönüşmektedir [6,7].

3.3 TiO_2 Nano Parçacıklarının Fotokatalitik Etkisi

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.

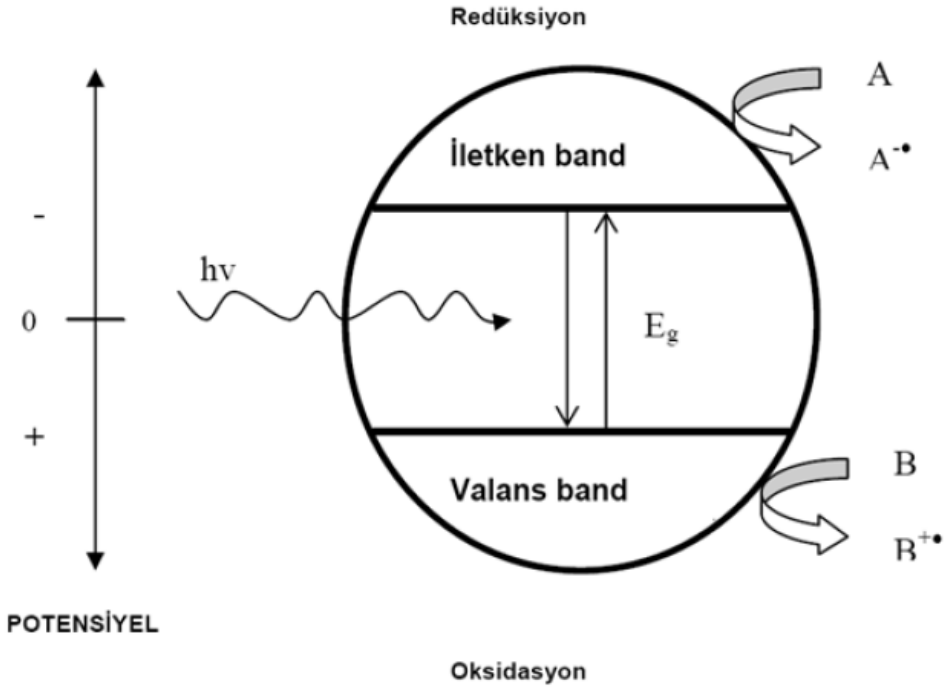
Titanyum dioksit (TiO_2), yüksek fotokatalitik verime sahip olması ve reaksiyon koşullarında hem kimyasal hem de fiziksel olarak kararlı olmasından ötürü yarı iletken geçiş metalleri arasında fotokatalizör olarak kendisine oldukça geniş bir kullanım alanı bulmaktadır [12,13].

TiO_2 özellikle anataz fazındadır ve ultraviyole ışık altında fotokatalizör olarak davranmaktadır. Anataz fazının rutile göre daha fotoaktif olmasının en önemli nedeni daha evvel de bahsedildiği üzere bant enerji yapılarındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Anatazın bant aralığı 3.2eV olup 387nm ve daha düşük dalgaboylarındaki ışınları absorplayabilmesi anlamına gelmektedir. Rutilin bant aralığı ise, 3.0 eV olup 413nm ve daha düşük dalgaboylarındaki ışınları absorplayabilmesi anlamına gelmektedir. Titanyum dioksitin pozitif boşlukları güçlü yükseltgeyici potansiyeli suyu oksitleyerek hidroksil radikalini oluşturmaktadır. Aynı zamanda, direkt olarak organik maddeyi ve oksijeni de oksitleyebilmektedir.

TiO_2/UV fotokatalitik oksidasyon prosesi temel olarak solar enerji (hv) ile TiO_2 yüzeyinde elektron (e) ve boşluk (hol) (h+) çiftinin ayrılarak katalizör yüzeyindeki maddeler ile çeĢitli reaksiyonlar vermesine dayanmakta ve temel olarak aĢağıdaki Ģekilde ifade edilmektedir.

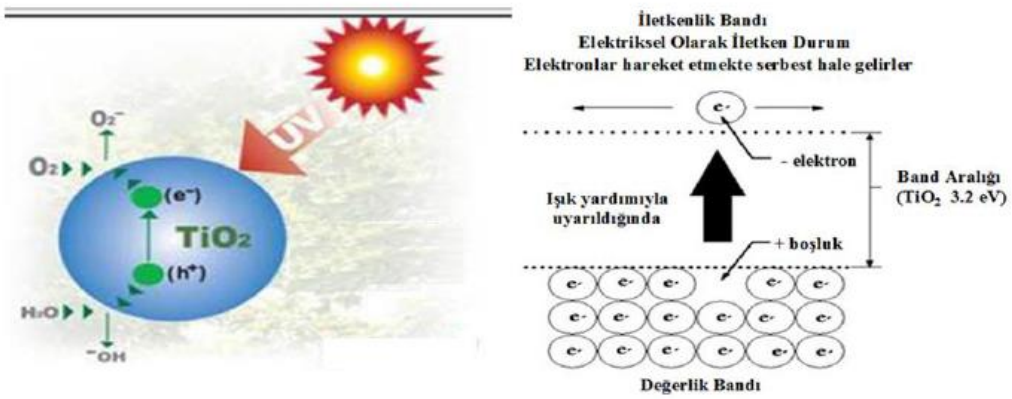
Şekil 3.3'de fotokatalitik özelliğe sahip yarı iletken malzemelerin genel mekanizması görülmektedir. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi TiO_2 içerisinde bir çift halde bulunan hol (h+)

ve elektronlar (e-), TiO_2 yüzey solar enerjiye (hv) maruz kaldığında elektron (e-) iletken banta geçmekte ve hol valans bantta kalmaktadır. İletken banttaki elektron ve iletken bantta serbest kalan holler katalizör yüzeyinde hidroksil radikali (OH•) oluşturabilmektedirler [14].



Şekil 3.3 Fotokatalitik sistemlerin genel mekanizması (A; indirgenebilir ve B; oksitelenebilir maddeler)[13].

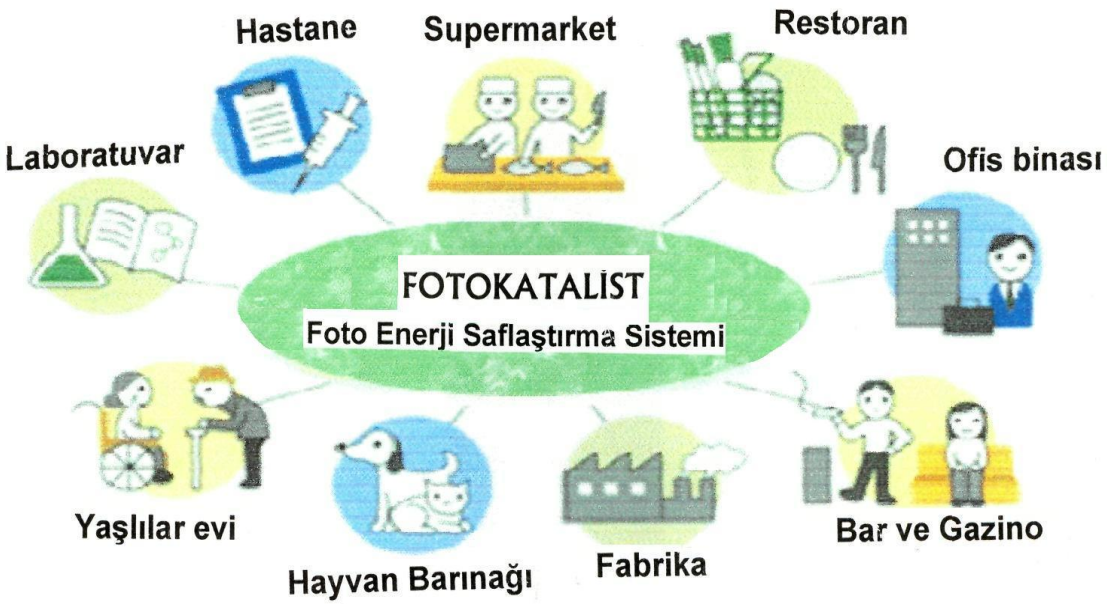
Aşağıdaki Şekil 3.4'te ise genel mekanizma TiO_2 yarı iletken fotokatalistinin üzerinden açıklanmıştır.



Şekil 3.4 TiO_2 nano parçacıklarının UV ışını ile uyarılması sonucu meydana gelen etki mekanizması[16].

TiO_2 in yarı iletken olması, fotokatalitik özellik gösterebilmesi nedeni ile sadece organik maddeleri CO_2 ve H_2O ya dönüştürmekle kalmaz, Şekil 3.5'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.
- NOx, sigara dumanı ile kirlenmiş havayı temizleme ve is giderme etkisi gösterir.
- Yağlı eksoz gazları ile kirlenen dış cepheler TiO_2 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_2 ve H_2O ya dönüştürerek zehirsiz hale getirir ve bakteri oluşumunu engeller. Suyu temizleyebilme etkisi gösterir .



Şekil 3.5 Fotokatalitik nano TiO_2'in hava temizleyici özelliğinin kullanılabileceği farklı ortamlar

BÖLÜM 4

ÇİNKO (Zn) VE ÇİNKO OKSİT (ZnO) ÖZELLİKLERİ

4.1 Çinko Atomu

Çinko, antik çağlardan beri bilinen ancak üretimi ve kullanılması tam anlaşılamadığından diğer metallerle karıştırılan bir elementtir. Metalin ilk tarifi, Strabos'un yazdığı Mysia adlı eserin Andriera adlı bölümünde "Sahte gümüş" (False silver, Yunanca: Pseudargyros) olarak yapılmıştır.

Mavimsi açık gri renkte, kırılgan bir metaldir.. Elementlerin periyodik tablosunda geçiş elementleri grubunda yer alır. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Bu değer özellikle pirometalurjik metal üretiminde çok belirleyici bir etmendir. Dökülmüş halde sert ve kırılgandır. 120 °C'de şekillendirilebilir. Elektrokimyasal potansiyel dizisinde demirden daha negatif değerdedir. Böylece çinko anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanım bulur. Galvanizleme bu tür uygulamalardan biridir [17]. Çinkonun temel ve atomik özellikleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Çinko'nun özellikleri

Temel Özellikleri		Fiziksel Özellikleri		Atom Özellikleri	
Atom numarası	30	**Maddenin hali**	Katı	**Kristal yapısı**	Hegzagonal
Element serisi	Geçiş metalleri	**Yoğunluk**	7,14 g/cm^3	**Yükseltgenme seviyeleri**	(2+) Amfoter oksit
Grup, periyot, blok	12, 4, d	**Sıvı haldeki yoğunluğu**	6,57 g/cm³	**Elektronegatifliği**	1,65 Pauling ölçeği
Görünüş	Mavimsi açık gri	**Ergime noktası**	692,68°K 419,53°C	**İyonlaşma enerjisi**	906,4 kJ/mol
Atom ağırlığı	65,409(4) g/mol	**Kaynama noktası**	1180 °K 907 °C	**Atom yarıçapı**	135 pm
Elektron dizilimi	Ar 3d^{10} 4s^2	**Ergime ısısı**	7,32 kJ/mol	**Atom yarıçapı (hes.)**	142 pm
Enerjiseviyesi başına Elektronlar	2, 8, 18, 2	**Buharlaşma ısısı**	123,6 kJ/mol	**Kovalent yarıçapı**	131 pm
		Isı kapasitesi	25,390 J/(mol·K)	**Van der Waals yarıçapı**	139 pm

4.2 Çinko oksit Yapı ve Özellikleri

Çinko oksit, piezoelektrik, yarı iletken ve optik özellikleri bir arada gösterebilen nadir malzemelerden biridir. Çizelge 4.2'de çinko oksidin temel fiziksel özellikleri listelenmiştir [17].

Çizelge 4.2 Çinko oksidin temel özellikleri

Özellikler	
Latis sabitleri (T = 300 K)	
a_o	0.32469 nm
c_o	0.52069 nm
Yoğunluk	5.606 g/cm^3
Ergime noktası	2248 K
Dielektrik sabiti	8.66
Enerji boşluğu	3.4 eV
Taşıyıcı konsantrasyonu	< 10^6 cm^{-3}
Uyarım (aktivasyon) enerjisi	60 meV
Etkin elektron kütlesi	0.24
Elektron hareketliliği (T = 300 K)	200 cm^2/V.s
Etkin boşluk kütlesi	0.59
Boşluk hareketliliği (T = 300 K)	5 - 50 cm^2/V.s

BÖLÜM 5

NANO TOZ SENTEZ ve KAPLAMA YÖNTEMLERİ

5.1 Sol- Jel Yöntemi

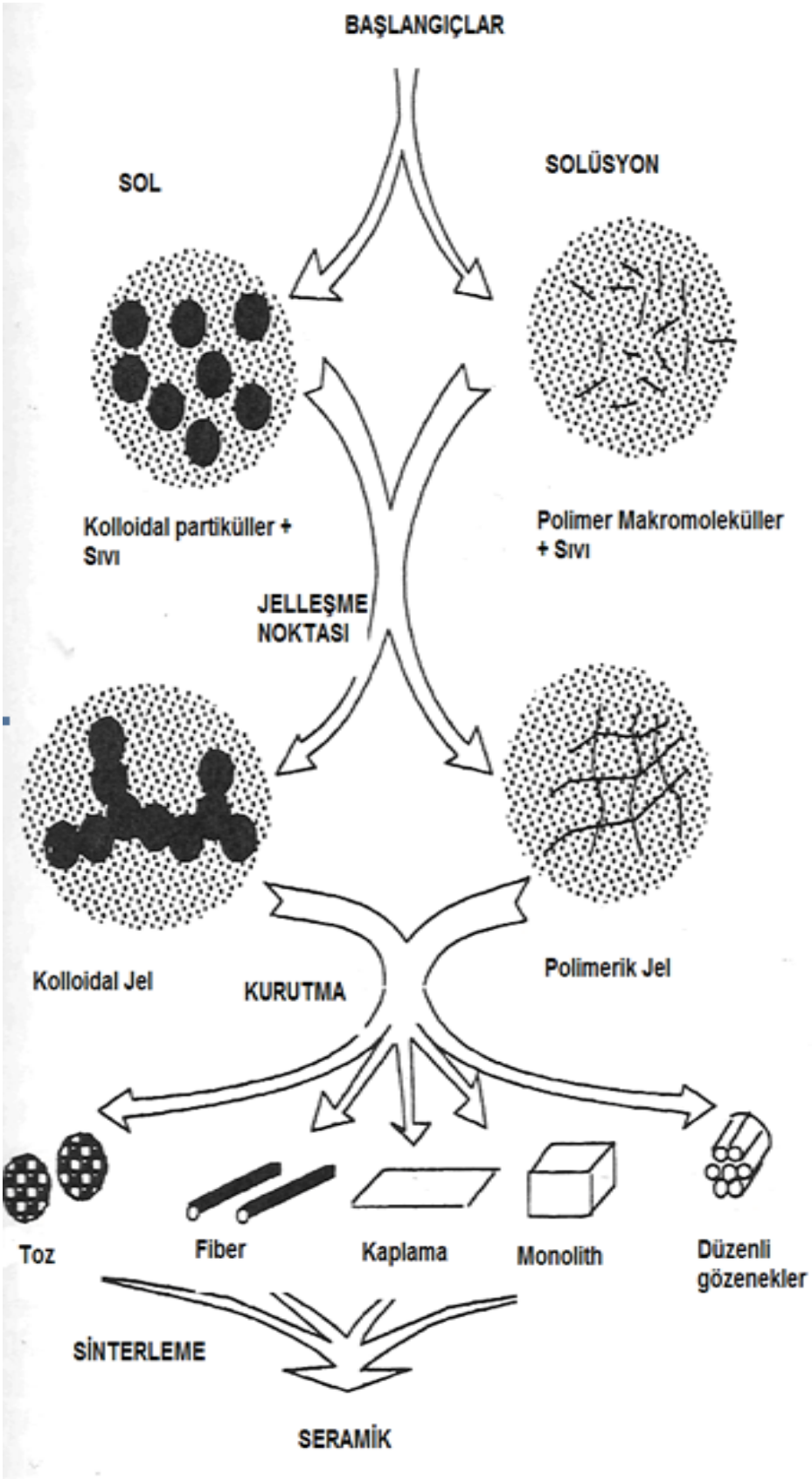
5.1.1 Sol ve Jel Tanımı

Doğada var olan süt, kil, mürekkep ve kan gibi maddelerde bulunan maddenin iki formudur.

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

Kolloidal sol içindeki partiküller 1nm ile 1000nm arasında olmalıdır. Tanecikler ne kadar küçükse, moleküllerin çözelti içinde asılı kalması daha kesindir.

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



Şekil 5.1 Sol ve jel yapıları

5.1.2 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel teknolojisi, kimyasal reaksiyonların kinetik ve doğasını kontrol ederek malzemelerin temel yapısını etkileme özelliğine sahiptir.

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 imkânı vermesidir. Oluşan jel ara malzemesi ısıl işlem veya UV kürleştirme yoluyla sertleştirilebilmektedir [18].

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.

Sol-gel prosesi düşük sıcaklıkta çözücü(sol) içerisinde kimyasal reaksiyonlar ile inorganik yapıların sentezlenmesini sağlar [19].

İki önemli sol-jel yöntemi vardır:

5.1.2.1 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 sollerden 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 soller olmak üzere sınıflandırılabilir (18].

5.1.2.2 Alkoksit Yöntemi

Alkoksit yöntemi, alkoksitlerin kimyasına dayanmaktadır. Alkoksi; alkol molekülündeki hidroksilden bir protonun ayrılmasıyla oluşan ligandtır. Metoksi ($\bullet OCH_3$) veya Etoksi ($\bullet OC_2H_5$) örnek olarak verilebilmektedir. Başlangıç maddelerinin tüm tipleri kullanılabilir. Bunların iki ana grubu vardır: metal tuzları ve alkoksitler.

Metal tuzların genel formülü: MmXn

- M : metal X : anyonik grup
- m , n : stokiyometrik katsayılar

Alkoksitler için genel formül: M(OR)n

Alkoksitler Alkol molekülündeki hidroksilden bir protonun ayrılmasıyla elde edilen yapılardır.

- n Alkol grubunun bir M katyonuyla kombinasyonunu içerir.
- Örnek: titanyum asetilaseton izopropoksit, Silikon tetraetoksit (tetraetoksisilan, tetraetil ortosilikat, TEOS), $Si(OC_2H_5)_4$

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, TiO_2 sentezinde kullanılan alkoksitin farklı moleküllerle modifiye edilerek özellikleri değiştirilebilmektedir[18].

5.1.3 Çözücüler – Su

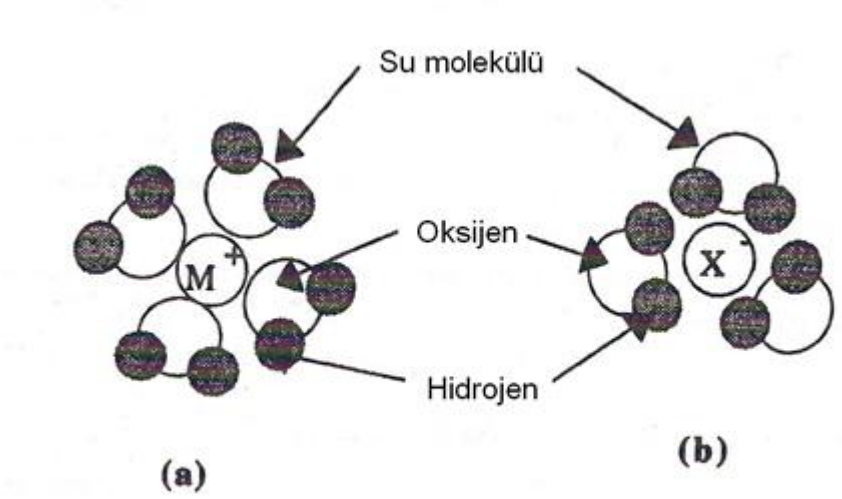
Su molekülünün Lewis gösterimi V şeklindedir. Oksijen atomu 4 elektron çifti ile çevrelenmiştir. Her bir hidrojen atomu ile paylaşılmamış elektron çifti arasında kovalent bağ vardır [20].

5.1.4 Metal Tuz Çözeltileri

Sol-jel yönteminde, metal tuzları kullanıldığında, çoğunlukla sulu bir ortamda çözülürler. Metal tuzu (MX) çözeltide negatif yüklü X^{z-} ve bunu dengeleyecek pozitif M^{z+} 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 [20].



Şekil 5.2 (a) Katyonun, (b) Anyonun çözülmesi

5.1.5 Sol-Gel Yönteminin Aşamaları

5.1.5.1 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 H2O birbiri ile karışmadığından dolayı uygun bir çözücü seçilmelidir.

$$M(OR)x + nH_2O \rightarrow M(OH)n\text{-}x + nROH \quad (5.1)$$

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

5.1.5.2 Kondenzasyon

Bu tepkime iki yolla oluşabilir:

a) Alkol veren tepkime (alkoliz)

$$M\text{-}OH + RO\text{-}M \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + ROH \quad (5.2)$$

b) Su veren tepkime (hidroliz)

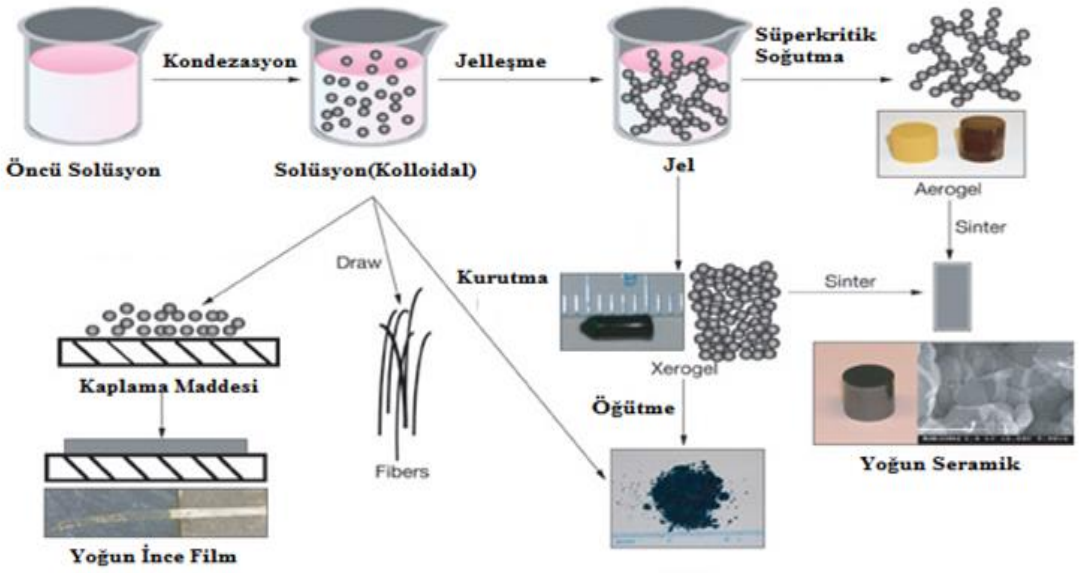
$$M\text{-}OH + HO\text{-}M \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + H2O \quad (5.3)$$

Hidroliz ve kondenzasyon hızları; su/ alkoksit oranı (H2O/Si molar konsantrasyonu), alkoksitteki alkil grubu, kataliz konsantrasyonu, pH, çözücü konsantrasyonu, hidroliz ortamı, reaksiyon süresi ve sıcaklığı içeren çeşitli faktörlerden etkilenir.

5.1.5.3 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 5.3 Sol-jel Süreci

5.1.6 Sol-Gel Yöntemini Etkileyen Faktörler

5.1.6.1 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.

5.1.6.2 Su/Alkoksi Oranı

Poliorganotitoksan oluşumu, morfolojisi ve boyut dağılımının belirlenmesindeki en önemli parametrelerden biri sisteme giren suyun konsantrasyonudur. Su, diğer parametrelere (sıcaklık, katalist v.b.) kıyasla moleküler yapıyı oluşturan ve kimyasal tepkimelere doğrudan dahil olan bir bileşiktir [18].

5.1.6.3 Çözelti Konsantrasyonu veya Moleküler Ayrışma

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

5.1.7 Sol-Gel 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 sekil, 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.

5.1.8 Sol-Gel Yönteminin Dezavantajları

- İşlem süresi uzundur.
- Büzülme miktarı yüksek olmaktadır.
- Organik çözeltiler sağlığa zararlıdır.
- Yapıda işlem sonrası kalıntı hidroksil, kalıntı karbon yer alabilir.
- Üretilen tozların üretim maliyeti yüksektir.

5.1.9 Sol-Gel Yönteminin Uygulama Alanları

- Sol-jel prosesiyle malzeme alanında cam, seramik ve nanotoz üretimi yapılabilmektedir.
- 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 yansıtmalı), reflektif (yansıtmalı), fotokromik (ışığın etkisi ile renk değiştiren), elektrokromik (elektrik etkisiyle renk değiştiren), antistatik, fotokatalitik, hidrofobik ve oleofobik kaplamalar sayılabilir.) [21]

5.2 Hidrotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal sentez yöntemi, son 15 sene içerisinde farklı disiplinlerden ve alanlardan birçok araştırmacının ve bilim insanının ilgisini çekmektedir. “Hidrotermal” terimi köken olarak tamamen jeolojiktir. İlk kez İngiliz jeolog Sir Roderick Murchison (1792-1871) tarafından, yükseltilmiş sıcaklık ve basınç değerlerinde suyun hareketini dünyanın kabuğunda gelişen birtakım olaylar sonucu meydana gelen çeşitli mineral ve taşlardan yola çıkarak tanımlamada kullanılmıştır. Magma tabakasının üzerinde yüksek sıcaklık ve basınç altında ve su içerisinde oluşan minerallerin büyük çoğunluğunun hidrotermal kökenli olduğu bilinmektedir. Bahsedilen minerallerin büyük çoğunluğu cevher yataklarını da kapsamaktadır. Doğada oluşan en büyük tek kristal beril kristali olup 1000 gr’dan daha ağır olabilmektedir. İnsan tarafından deneysel olarak yapılmış en büyük tek kristal ise kuvartz kristali olup 100 gr’dan daha büyük olabilmektedir. Her iki örnekte hidrotermal yöntemler kullanılarak geliştirilmiştir. Doğada yüksek basınç ve sıcaklık altında ve su varlığında minerallerin oluşumunun anlaşılması, kullanılan hidrotermal tekniklerin geliştirilmesine öncü olmuştur [22].

Günümüzde ileri düzey malzeme üretiminde kullanılan çeşitli teknikler arasında hidrotermal teknik sahip olduğu avantajlar göz önünde bulundurulduğunda diğer geleneksel yöntemler arasında kendisine özel bir yer bulmuştur. Hidrotermal teknikler bilim ve teknolojinin birçok alanında kullanım alanı bulmakta olup, hidrotermal kökenli birçok yeni tekniğin doğuşuna öncülük etmektedir. Halihazırda kullanılmakta olan

teknikler; hidrotermal sentez, hidrotermal büyüme, hidrotermal dönüşüm, hidrotermal muamele, hidrotermal metamorfoz, hidrotermal dehidrasyon, hidrotermal dekompozisyon, hidrotermal ekstraksyon, hidrotermal sinterleme, hidrotermal reaksiyon, hidrotermal faz dengesi, hidrotermal elektrokimyasal reaksiyon olup, bu teknikler malzeme bilimcileri, jeologları, malzeme mühendislerini, metalurjistleri, fizik, kimya ve biyoloji ile ilgili bilim insanlarını ilgilendirmektedir [22].

5.2.1 Hidrotermal Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

İleri düzey malzeme üretiminde hidrotermal yöntemin kullanılmasının birçok avantajı bulunmaktadır:

- Yüksek saflıkta ve homojenlikte ürün eldesi
- Kristal simetri
- Yegâne özelliklere sahip metastabil bileşiklerin eldesi,
- Sınırlı partikül boyut dağılımı
- Düşük sinterleme sıcaklığı
- Geniş kimyasal kompozisyon seçeneği
- Tek adımda üretimin gerçekleşmesi
- Sinterlenmiş yoğun tozların eldesi
- Hızlı reaksiyon zamanı
- Düşük enerji ihtiyacı
- Düşük işlem süresi
- Düşük çözünürlükte kristal büyümesi [23]

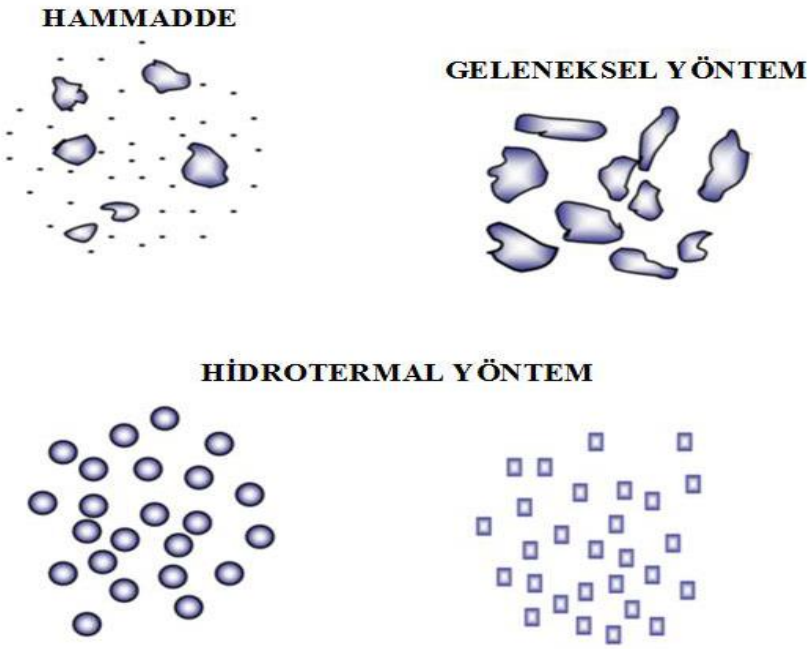
Hidrotermal yöntemin dezavantajları ise şu şekilde sıralanabilmektedir.

- Otoklav cihazının pahalı olması
- Kristalin büyüme işleminin gözlenememesi
- Aglomerasyon oranının yüksek olması
- Pahalı teknik ekipmana ihtiyaç duyulması

- Korozyona bağlı kimyasal kirlenme oranının yüksek olması
- Sıkı güvenlik önlemi gerektirmesi [24]

Hidrotermal yöntemi geleneksel yöntemlerden ayıran başlıca farklar ise:

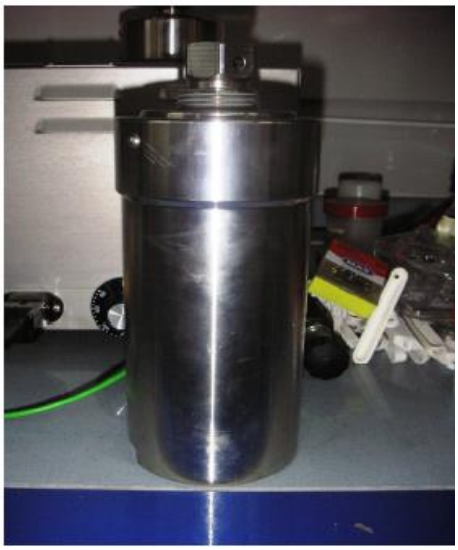
- Tozlar solüsyondan direkt olarak elde edilirler.
- Elde edilen tozlar kristalin veya amorf olabilirler. Bu durum hidrotermal işlem sıcaklığına bağlıdır.
- Hidrotermal işlem sıcaklığına bağlı olarak partikül boyutu kontrol edilebilmektedir.
- Başlangıç malzemelerine bağlı olarak partikül şekilleri kontrol edilebilmektedir.
- Kimyasal kompozisyon ve sitokiyometrinin kontrolü mümkündür.
- Sinterleme aşamasında tozlar yüksek oranda reaktiftir.
- Çoğu durumda elde edilen tozların kalsinasyonuna gerek duyulmamaktadır.
- Çoğu durumda elde edilen tozların öğütülmesi işlemine gerek duyulmamaktadır[25].



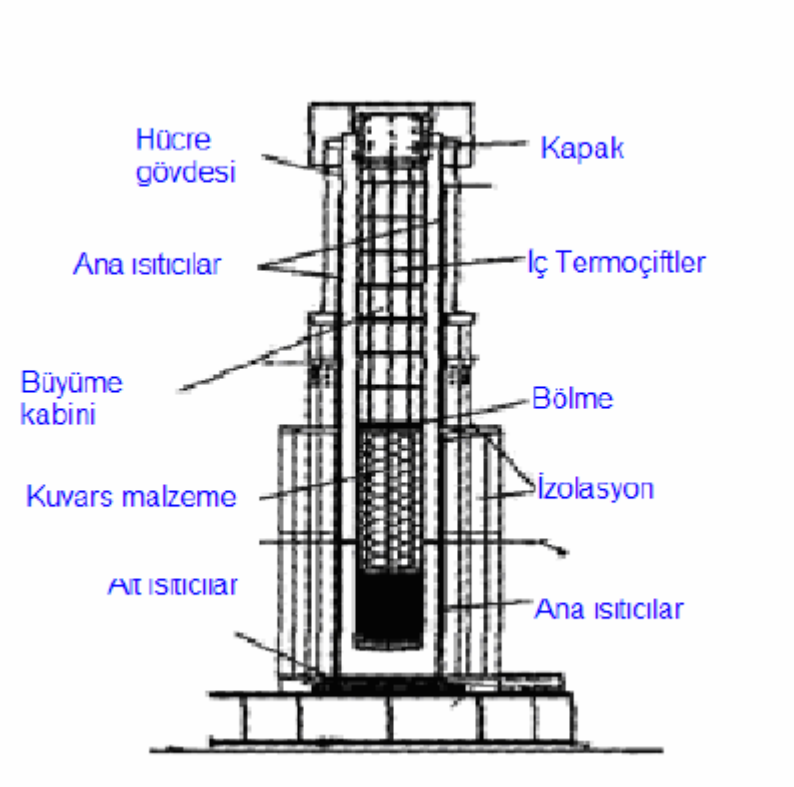
Şekil 5.4 Geleneksel yöntem ve hidrotermal yöntem ile elde edilen parçacık boyutlarındaki farklılık [23].



Şekil 5.5 Hidrotermal ünite



Şekil 5.6 Hidrotermal reaktör



Şekil 5.7 Hidrotermal reaktörün iç kısmı ve reaktörü oluşturan parçalar [25]

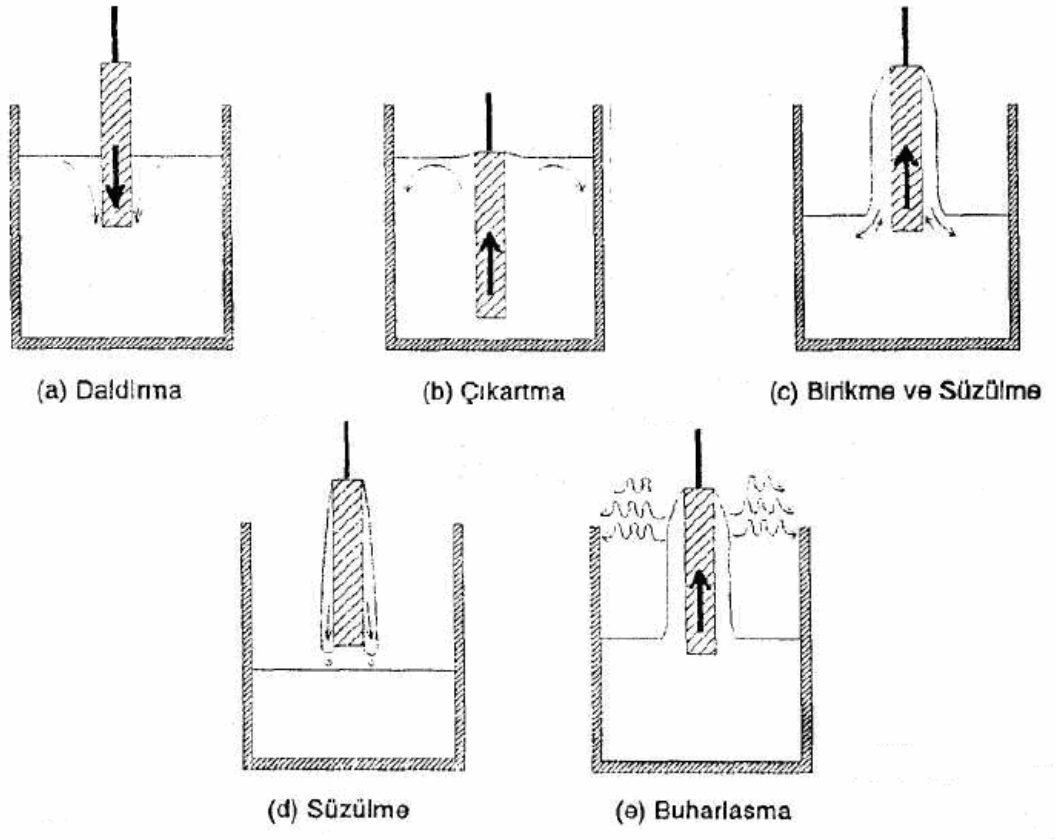
5.3 Kaplama

5.3.1 Sol-Jel Prosesinin Kullanıldığı Kaplama Yöntemleri

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

5.3.1.1 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 çözeltiden çıkarılması sırasında yüzeyde oluşan bu film sabit bir kalınlık düzeyine ulaşmaktadır. Bu filmlerin kalınlığı, malzemenin çözeltiden 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.



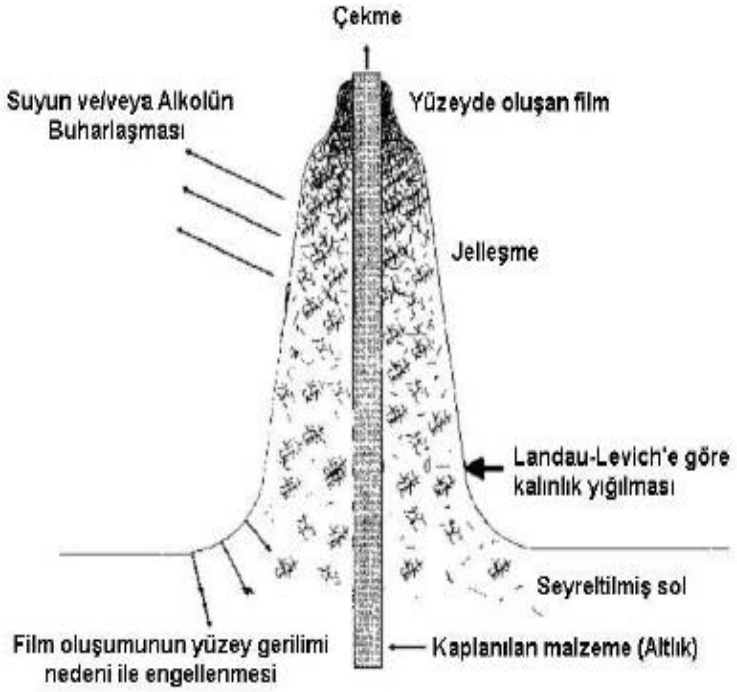
Şekil 5.8 Daldırma yöntemi ve basamakları [26]

Daldırma yönteminin avantajları:

- bir işlemle iki taraflı kaplama yapılabilmesi,
- iyi derecede homojeniteye sahip kaplamalar elde edilmesi,
- çevreye karşı iyi derecede kararlılığa sahip kaplamalar elde edilmesi (dış mekân kullanımı),
- kullanılan oksitlerdeki kimyasal çeşitlilik,
- farklı şekillerdeki düz parçacıkların (çubuk, fiber, boru vb.) kolaylıkla kaplanabilmesidir.

Daldırma yönteminin avantajlarının yanında geniş yüzeyler için büyük daldırma kaplarına ihtiyaç duyulması ve fazla miktarda kaplama çözeltisi gerektirmesi gibi dezavantajları bulunmaktadır [18].

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 5.9 Kaplama basamakları[26]

5.3.1.2 Döndürerek Kaplama (Spin Coating)

Bu yöntem ile 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.

Döndürme yöntemiyle kaplama mikroelektronik, optik lensler ve gözlük camların kaplamasında kullanılmaktadır [27].

5.3.1.3 Sıvı Püskürtme Yöntemi (Spray Coating)

Hareketli nozüller yardımıyla, kaplama çözeltisinden 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 çökelmesi sağlanır. İndirgeme reaksiyonu kendiliğinden devam eder. Ancak bu yöntemde tekdüze bir kaplama kalınlığı elde etmek güçtür.



Şekil 5.10 Sıvı Püskürtme Yöntemi

BÖLÜM 6

REAKTİF BOYAR MADDELER

6.1 Reaktif Boyar Maddeler

Boyarmadde genel anlamda bir cisme kalıcı olarak renk veren organik yapıdaki maddedir. Boyarmaddeler doğal olarak bitkilerden, hayvanlardan, birçok madenin karışımlarından veya sentetik yollardan elde edilebilmektedir ve bu boyarmaddeler başta tekstil, kâğıt, plastik, gıda, kozmetik, deri ve fotoğrafçılık gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Boyarmadde yapısındaki renk veren gruplara kromofor denilmekte ve kromofor gruplarının hepsi azot, nitro, nitroso ve karbonil grubu gibi çift bağ içermektedirler.

Boyarmaddeler çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine, kullanım alanlarına göre birçok şekilde sınıflandırılabilir.

Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre;

• Suda Çözünen Boyarmaddeler; Anyonik suda çözünen boyar maddeler, Katyonik suda çözünen boyar maddeler, Zwitter iyon karakterli boyar maddeler olarak ayrılır.

• Suda Çözünmeyen Boyar maddeler; Substratta çözünen boyar maddeler, Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler, Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler, Polikondensasyon boyar maddeleri, Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılır.

Boyama özelliklerine göre; bazik (katyonik) Boyar maddeler, Asit Boyar maddeleri, Direkt Boyar maddeler (Substantif Boyar maddeler), Mordan Boyar maddeler, Reaktif Boyar maddeler, Küpe Boyar maddeler, İnkişaf Boyar maddeler, Dispersiyon Boyar maddeler olarak sınıflandırlır.

Kimyasal yapılarına göre; Azo Boyar maddeleri, Nitro ve Nitrozo Boyar maddeleri, Polimetin Boyar maddeleri, Arilmetin Boyar maddeleri, Azo (18), Annulen Boyar (30) maddeleri, Karbonil Boyar maddeleri ve Kükürt Boyar maddeleri olarak sınıflandırlır [28].

6.1.1 Azo Boyar Maddelerin Yapısal Özellikleri

Yapısında iki ya da daha fazla sayıda aromatik halka ile birlikte, bu halkaları birleştiren ve meydana gelen konjuge sistemin bir parçasını oluşturan kromofor azo grubu (-N=N) bulunduran bileşiklere azo boyar maddeleri adı verilmiştir. Ayrıca yapılarında bulundurdukları azo grubunun sayısına göre; bis-, tris-, azo boyar maddeleri olarak adlandırılırlar. Azo boyar maddeleri, boyar maddelerin en önemli sınıflarından birini oluşturmaktadırlar. Küpe ve kükürt tipi boyar maddeler dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyar maddelerin yapısında azo grubuna rastlanılabilir. Azo grubunun iki tarafına çeşitli sübstitüe aromatik grupların bağlanmasıyla veya farklı sayıda azo grubunun bulunmasıyla hemen hemen tüm renkler elde edilmiştir. Azo grubundaki, azot atomları arasındaki çift bağ nedeniyle, azo bileşiklerinin geometrik izomeri vardır.

Bu izomerlerin orto- konumlarında hidroksil veya amin gruplarının bulunması durumunda, azo grubu, orto konumlu –OH veya $–NH_2$ arasında hidrojen bağı yaparak, bileşikler oldukça kararlı transkonumunu alırlar. Bu gruplar aynı zamanda, metal katyonları ile kompleks oluştururlar. Azo grubundaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomuna bağlanır. Azo boyar maddelerinin yapılarında –OH, $-NH_2$, -COOH, -Cl, -Br, $-NO_2$, $-OCH_3$ gibi çok değişik grupların bulunmasıyla bileşiklerin renk, haslık, özünürlük ve erime noktası gibi birçok özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Boyar maddelerde bulunan $–SO_3H$, -OH, $-O(CH_2CH_2O)n-H$ gibi oksokrom gruplar boyar maddeye birçok çözücüde kolaylıkla çözünebilme özelliği sağlamaktadır [29].

Boyanmış sistemlerin, ışıktan etkilenmeleri kompleks bir olaydır. Bu olayda rol oynayan bulunan kromofor grupların yapısı ve pozisyonu, ışığa karsı dayanıklılığı önemli ölçüde etkilenmektedir. Boyar madde molekülündeki kromofor gruplar üzerindeki ortaklanmamış elektronlar, güneş ışığının absorplanmasıyla daha yüksek sp^2

hibritleşmesi ile karbon atomuna bağlanır. Azo boyar maddelerinin yapılarında –OH, -NH_2, -COOH, -Cl, -Br, -NO_2, -OCH_3 gibi çok değişik grupların bulunmasıyla bileşiklerin renk, haslık, çözünürlük ve erime noktası gibi birçok özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Boyar maddelerde bulunan –SO_3H, -OH, -$O(CH_2CH_2O)n$-H_{31} enerji seviyesine çıkar. Böylece boyar madde molekülü aktif hale geçer, yani reaksiyon vermeye daha yatkın hale gelir. Hava oksijeni ve nem etkisiyle de boyar madde yapısında bozulmalar meydana gelir. Sonuçta, kromofor grup sayısı azalarak rengin solmasına neden olur. Fenoller ve fenollerin sülfonat veya karboksi türevleri, boyanmış materyallerin ışık kararlılığını iyileştirmektedir. Fakat anilin, naftol, naftilamin ve belli amino-naftoller ışık kararlılığını bozucu etki göstermektedir. Azo boyar madde moleküllerinde –OH, -NH_2, ve –NHR gibi grupların varlığı ışık kararlılığını azaltırken, bu grupların asetillenmesi veya benzillenmesi olumlu etki yapmaktadır. Fakat –OH grubunu metilleme, ışık kararlılığını azaltmaktadır [30].

BÖLÜM 7

KARIŞIMLARIN HAZIRLANMASINDA KULLANILAN KİMYASALLAR VE KARAKTERİZASYONLARI

7.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Çinko katkılı nano boyutlu TiO_2 sentezi için, çinko oksit (ZnO), 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 refluks ortamında ve hidrotermal yöntem için yüksek sıcaklık ve basınç reaktöründe teflon kaplar (PTFE) içerisinde (DAB-3, Bergof) gerçekleştirilmiştir.

Kaplama çözeltisi için tetraetilortosilikat (Merck, %99), etanol (Merck, %99,9) ve 2-butoksietanol (Merck, %99) kullanılmıştır. Kaplama malzemesi olarak seramik boncuklar kullanılmıştır.

Sentezlenen kimyasalların karıştırılması için dijital hız kontrollü çoklu manyetik karıştırıcı (RT 15, IKA) 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 Jeol JSM-5910LV, bölgesel elementel analizi EDS cihazı ile incelenmiştir.

Reaksiyon sonrası kimyasal yapılar Fourier Dönüşüm Spektroskobunda (Perkin Elmer Spectrum One, FT-IR Spectrometer) incelenmiştir.

TiO_2'nin boyar maddeler üzerine fotokatalitik etkisini görmek amacıyla indigo carmen boyar maddesi kullanılmıştır.

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

TiO_2'in boyar maddeler üzerindeki fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi için Agilent marka UV cihazı kullanılmıştır.

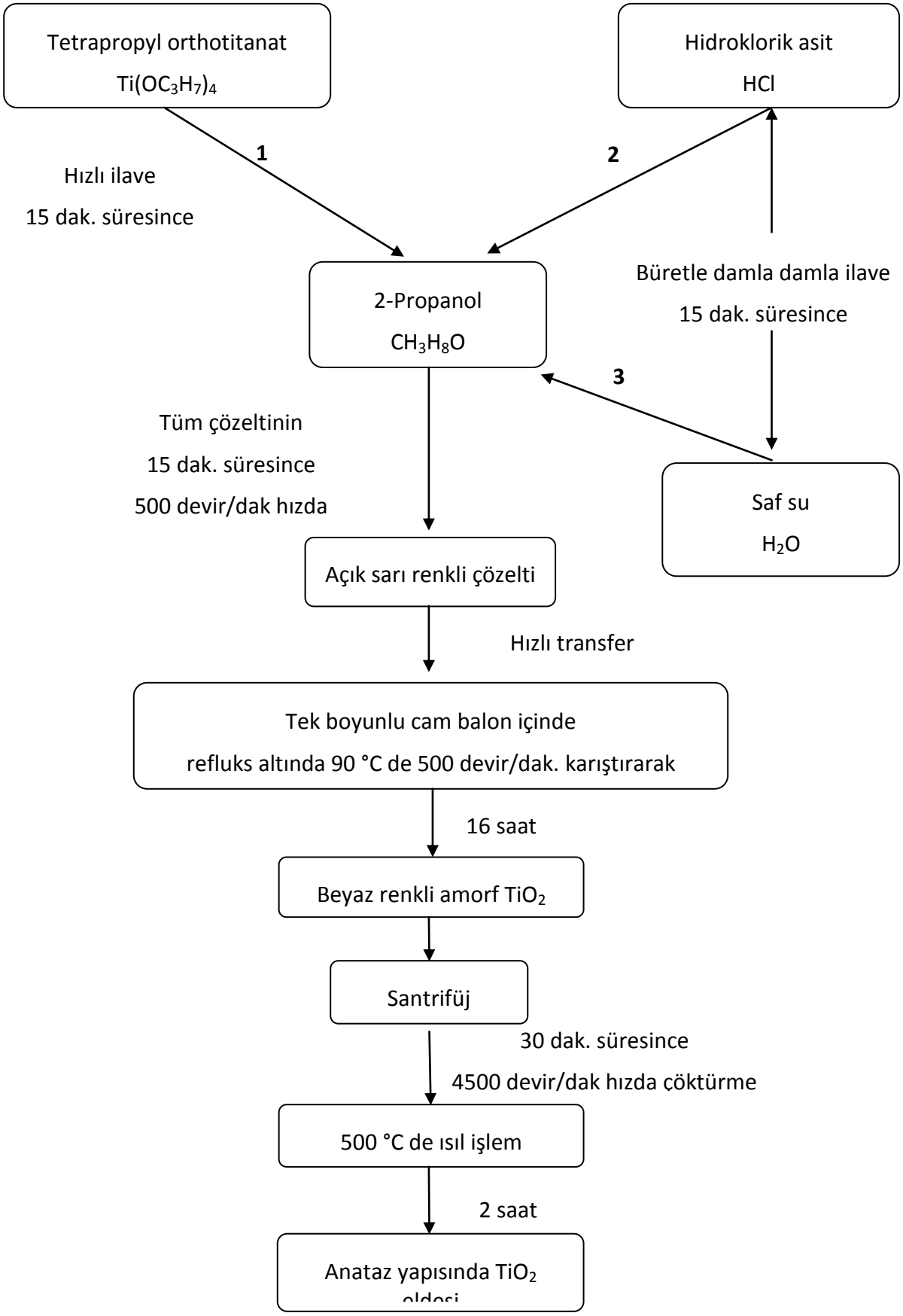
7.2 Sol-jel Yöntemi ile Sentezler

7.2.1 Nano TiO_2 Sentezi

25 ml Tetrapropil ortotitanat, 150 ml 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 çözeltiye ilave edildi. HCl asit ve deiyonize suyun metal alkoksite 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, geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu.

Böylelikle, anataz yapısında olduğu düşünülen fotokatalitik nano TiO_2, sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Şekil 7.1'de sol-jel yöntemi ile nano TiO_2 sentezinin genel akış şeması yer almaktadır.

Gerek santrifüj gerekse ısıl 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 7.1 Nano TiO_2 Sentezi

7.3 Hidrotermal Yöntem ile Sentezler

7.3.1 Hidrotermal Yöntem ile Çinkooksit Doblanmış Nano TiO_2 Sentezi

5 gr Çinkooksit, 100 ml etanol içerisinde çözündü. 25 ml Tetrapropil ortotitanat, 150 ml 2-propanol içerisinde çoklu manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 15 dak. Karıştırılarak çözüldü. Karışıma büret yardımı ile damla damla çinkooksit çözeltisi ilave edildi ve bir saat magnetik karıştırıcıda karışması sağlandı.

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

Tüm çözelti 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 anahtarı 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 anahtarı ile açıldı. Kapaklar açılırken reaksiyon sırasında meydana gelen içeride hapis olmuş gaz çıkışı gözlemlendi. Daha sonra sistemden teflon kaplar çıkarıldı.

Hidrotermal reaksiyon öncesi açık sarı renkli çözeltinin 1,5 saatlik hidrotermal reaksiyon sonunda, teflon kap içerisinde çoğunluğu dibe çökelmiş fakat halen asılı halde de bulunan beyaz renkli toz halinde katı bir yapıya dönüştüğü gözlemlenmiştir.

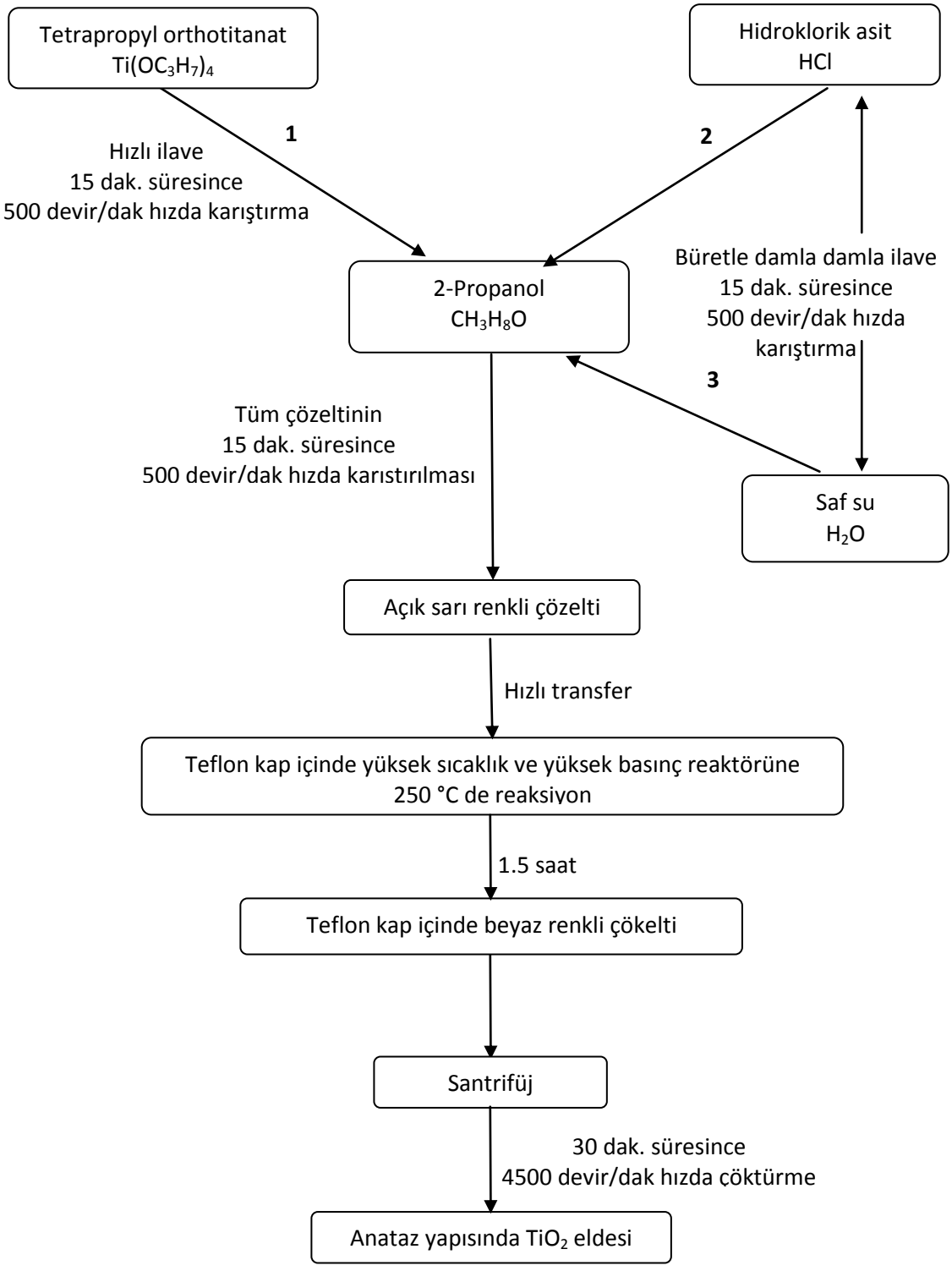
Sentezlenen beyaz renkli toz haldeki katı yapının süspansiyon çözeltisinden ayrıştırılması için 30 dakika süresince 4500 devir/dakika ile santrifüj edilmiştir.

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. Bu toz HT-7 olarak kodlandı.

Aynı işlem çinkooksit olmadan sulu ve asitli ortamda tekrarlandı. Bu toz ise HT-5 olarak kodlandı. Şekil 7.2, hidrotermal yöntem ile nano TiO_2 sentezinin genel akış şemasını göstermektedir.



Şekil 7.2 Hidrotermal yöntem ile nano TiO_2 sentezinin genel akış şeması

7.3.2 Kaplama prosesi

Bu çalışmada, seramik boncuklar daldırma yöntemi ile nano boyutlu TiO_2 ve ZnO doplanmış nano boyutlu TiO_2 tozları ile kaplanmıştır.

Kaplanacak tozun sentez bölümünde yapılan XRD, SEM ve EDS karakterizasyonları incelenmiştir. Buna göre kaplama prosesinde, en iyi kaplama ve fotokatalitik performans sergileyebilecek olan hidrotermal yöntemle sentezlenmiş olan tozlar kullanılmıştır.

7.3.2.1 Seramik Boncukların Temizlenmesi

Kaplama prosesi için 1 cm x 1 cm x 0,5 dairesel boyutlarındaki seramik boncuklar kullanılmıştır.

Seramik boncukların yüzeyleri ile kaplamalar arasında istenilen nitelikte bir kaplama oluşturulabilmesi için yüzeyin çok temiz olması gerekmektedir. Bunun için öncelikli olarak seramik boncuklar beher içinde ultrasonik banyoda sırası ile 15 dakika laboratuvar deterjanı ve 15 dakika aseton ile iyice temizlendi. Temizlenen seramik boncuklar 30 dakika süresince 110 °C lik etüvde kurutuldu. Daldırma yöntemi ile kaplanmaya hazır hale gelen boncuklar, toz ve nemden etkilenmemesi amacıyla cam petri kaplarında muhafaza edildi.

7.3.2.2 Kaplama Çözeltisinin Hazırlanması

Etanol içerisine ilave edilen 100 ml tetraetilortosilikat, 10 dakika karıştırılarak çözüldükten sonra sırası ile HCl asit ve deiyonize su ilave edilerek 10'ar dakika karıştırılmaları sağlandı. Daha önceden ultrasonik banyoda etanol içerisinde 1 saat süresince iyice disperse edilmiş olan tozlar bu karışıma ilave edildi ve 10 dakika karışması sağlandı. En son olarak, etilen glikol monobutil eterin tüm karışıma ilave edilerek çok iyi disperse edilmiş homojen bir kaplama çözeltisi eldesi için 1 gün boyunca karışmaları sağlandı.

7.3.2.3 Daldırma Yöntemiyle Seramik Boncukların Kaplanması

Bu çalışmada fotokatalitik uygulamalar için seramik boncuklar kaplama

yöntemlerinden biri olan ve homojen kaplamaların elde edilmesini sağlayan daldırarak kaplama (Dip-coating) yöntemi ile kaplanmıştır. Seramik boncuklar kaplama çözeltisine atılıp 3 saniye beklendikten sonra çıkarılmıştır (Şekil 7.3).



Şekil 7.3 Fotokatalitik ZnO doplanmış nano boyutlu TiO_2 ile kaplanmış seramik boncuklar

Kaplanmış seramik boncuklar 150 ^{o}C sıcaklıktaki etüvde 1 saat tutularak kaplamaların yüzeylere kimyasal olarak yapışması sağlanmıştır. Elde edilen kaplamalar karakterizasyon ve fotokatalitik uygulamalar için hava ve nem almayan özel bir kapta saklanmıştır.

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER

8.1 Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Tozların Karakterizasyonları

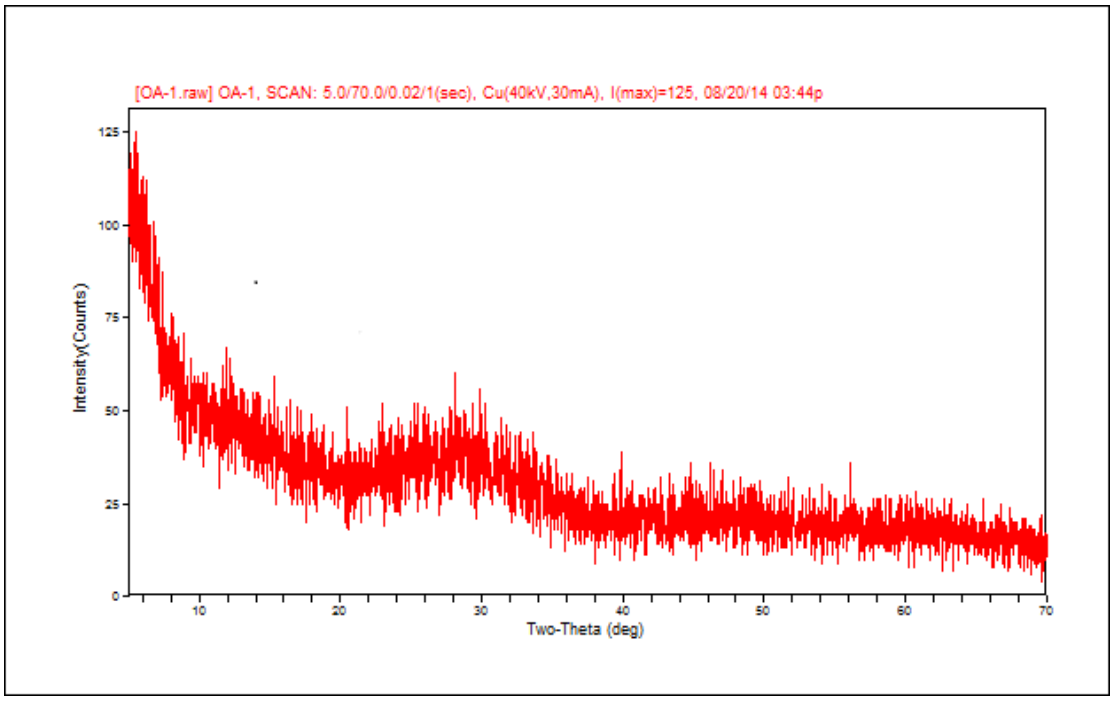
8.1.1 XRD Analizleri

Tez çalışması 3 kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısım nano TiO_2 ve ZnO dop edilmiş nano TiO_2 tozlarının sentezlenmesini içermektedir. Sentezlenen tozların yapısı, TiO_2'nin hangi yapıda olduğu çeşitli karakterizasyonlarla belirlenmiştir. Bu amaçla ilk olarak XRD analizleri yapılmıştır. Analizler neticesinde her bir toza ait XRD analizleri aşağıda verilmiştir.

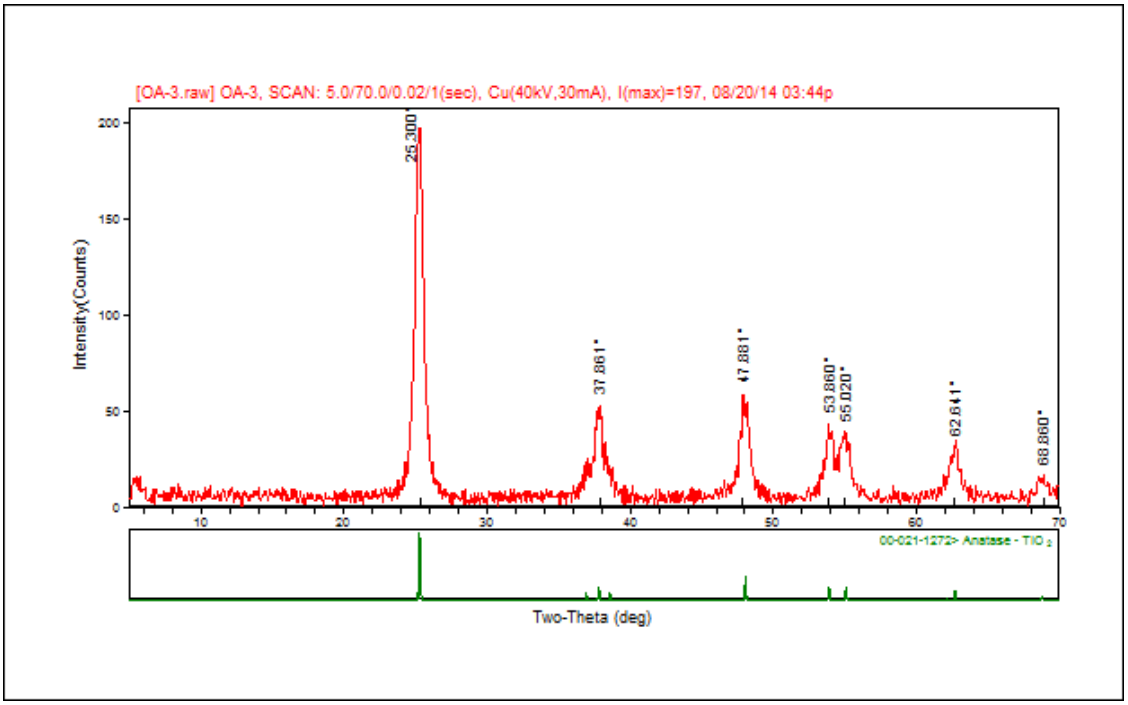
Nano TiO_2 sulu ve asitli HT-5 tozu olarak kodlanmıştır.

ZnO dop edilmiş nano TiO_2 tozu HT-7 olarak kodlanmıştır.

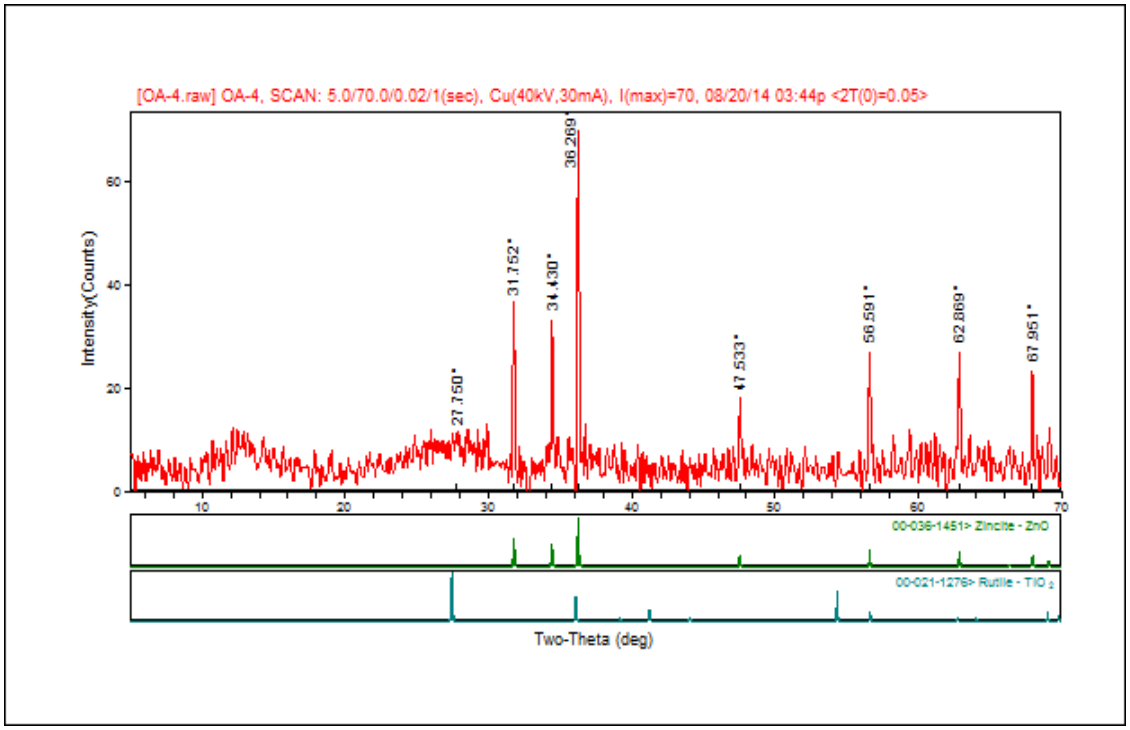
Sol-jel yöntemiyle sentezlenen tozlarda amorf yapı elde edildiği için uygulama bölümünde hidrotermal yöntemle elde edilen tozlar kullanılmıştır.



Şekil 8.1 Soljel yöntemiyle elde edilen tozuna ait XRD sonucu



Şekil 8.2 HT-5 tozuna ait XRD sonucu



Şekil 8.3 HT-7 tozuna ait XRD sonucu

Hidrotermal yöntemle sentezlenen HT-5 tozunun anataz yapıda olduğu gözlenmektedir. Ancak HT-7 tozunun anataz yapıyı atlayıp rutil yapıda olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebinin sentez süresi ve sıcaklık olduğu düşünülmektedir.

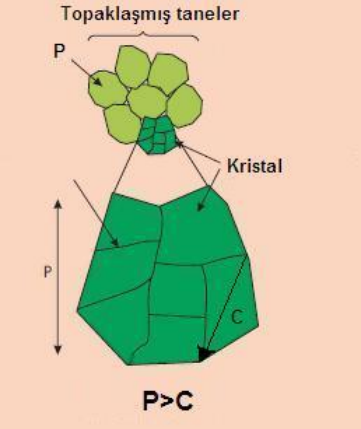
8.1.2 XRD Analizleri

XRD analiz neticelerinden elde edilen Full Width at Half Maximum (FWHM) değerleri 8.1'de verilen Debye-Scherrer denklemine uygulandığında Çizelge 8.1'de görülen ortalama kristal boyutu değerleri elde edilmiştir.

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta} \qquad (8.1)$$

Bu denklemde; D_p, nanometre cinsinden kristal boyutu; λ, Cu-Kα ışıması 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 θ, kırınım açısı olan Bragg açısıdır. Analizden

elde edilen değer 2θ, θ'ya oradan da radyana dönüştürülür. Elde edilen değerler yerlerine yerleştirilerek kristal boyut hesaplaması yapılır. Buradan, kristal boyutu ile partikül boyutunun birbirinden farklı olduğu, karıştırılmaması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Pek çok kristal biraraya gelerek partikülü meydana getirmektedir. Yani bir malzemenin kristal boyutu nm. mertebelerinde iken, aynı malzemenin partikül boyutu µm. mertebelerinde olabilmektedir (Şekil 8.4).



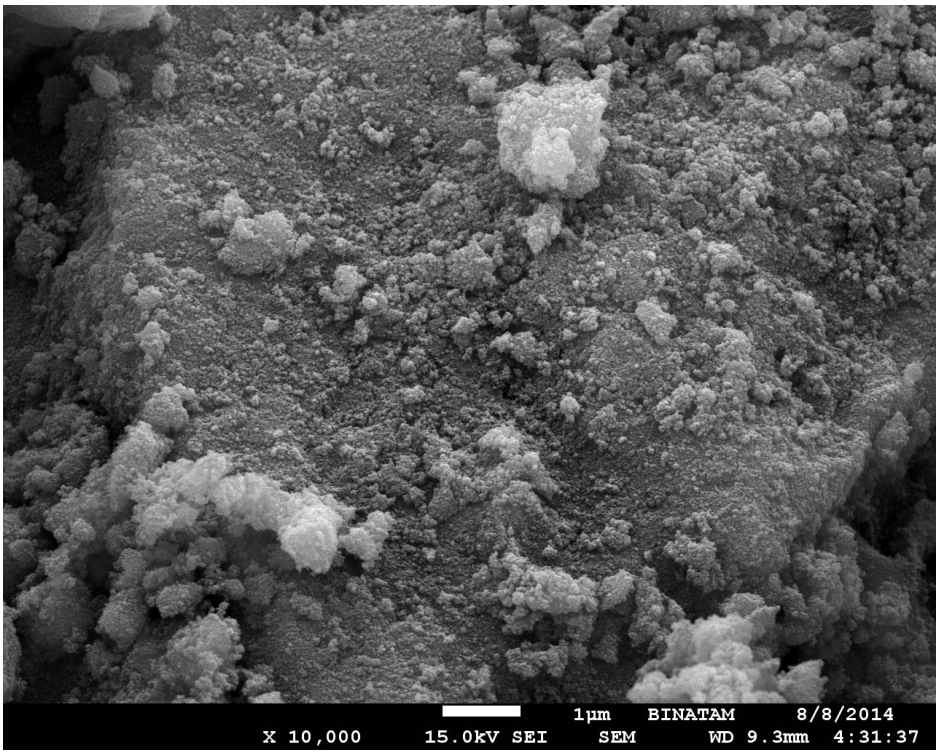
Sekil 8.4 Kristal boyut ile tane boyutu arasındaki bağlantı

Çizelge 8.1 Hidrotermal yöntemle sentezlenen nanoTiO_2 ve ZnO doplanmış nanoTiO_2 tozlarının kristal boyut değerleri

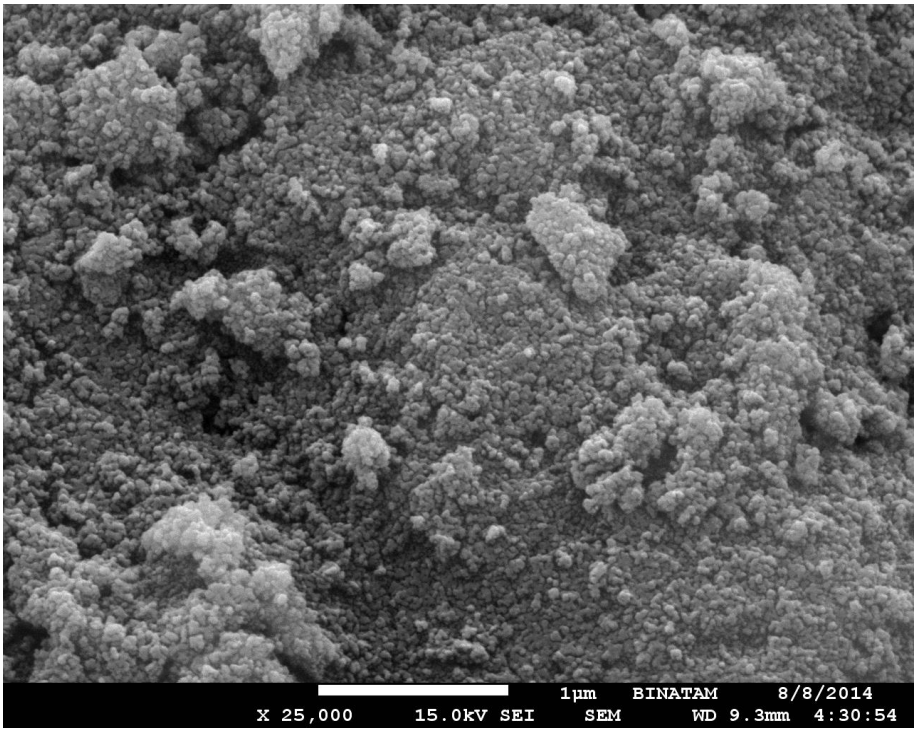
Kompozisyon Adı	**Kristal Boyut (nm.)**
Ticari TiO_2	60,8629 nm.
HT-5	13,845 nm.
HT-7	59,493 nm.

8.1.3 SEM Analizleri

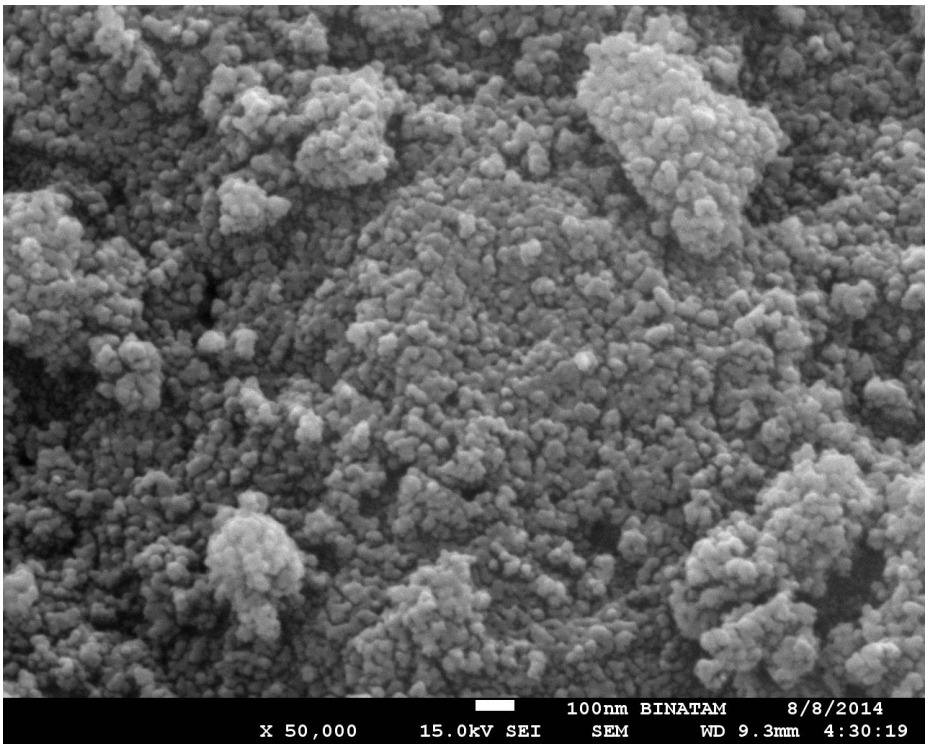
Hidrotermal yöntem ile sentezlenen anataz yapıdaki nano boyutlu TiO_2 ve ZnO doplanmış rutil yapıdaki nano boyutlu TiO_2 tozlarının x10000, x25000, x50000 ve x100000'e kadar büyütmelerdeki görüntülerini elde etmek amacıyla Jeol JSM-5910LV taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır. Şekil 8.5-8.13'te tüm tozların SEM görüntüleri verilmiştir.



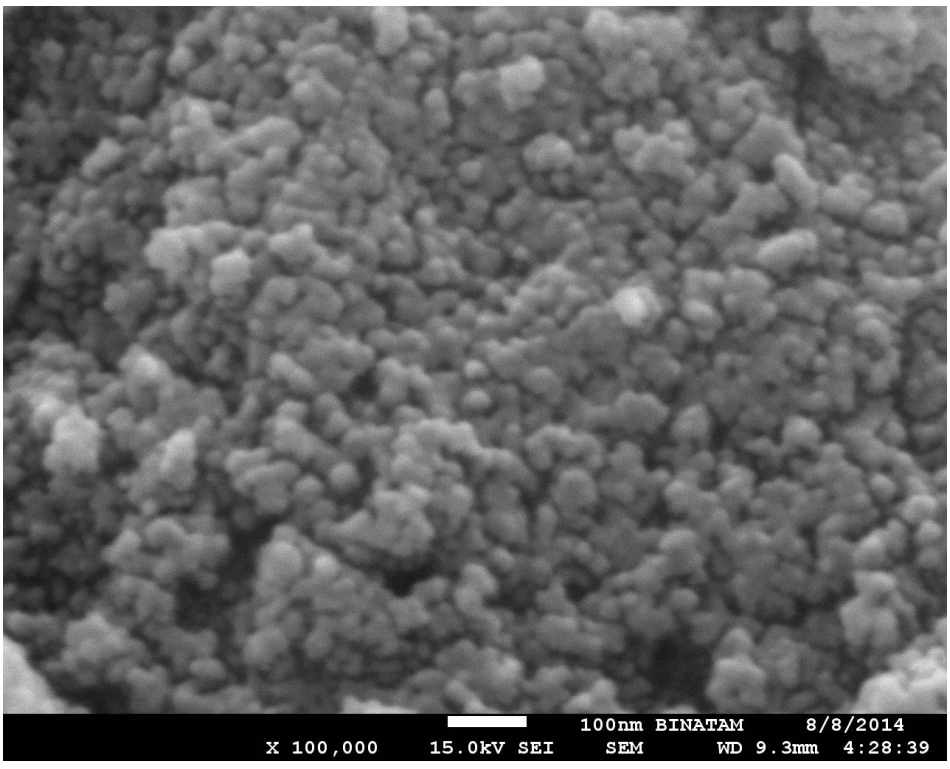
Şekil 8.5 HT-5 tozuna ait x10.000 de SEM görüntüsü



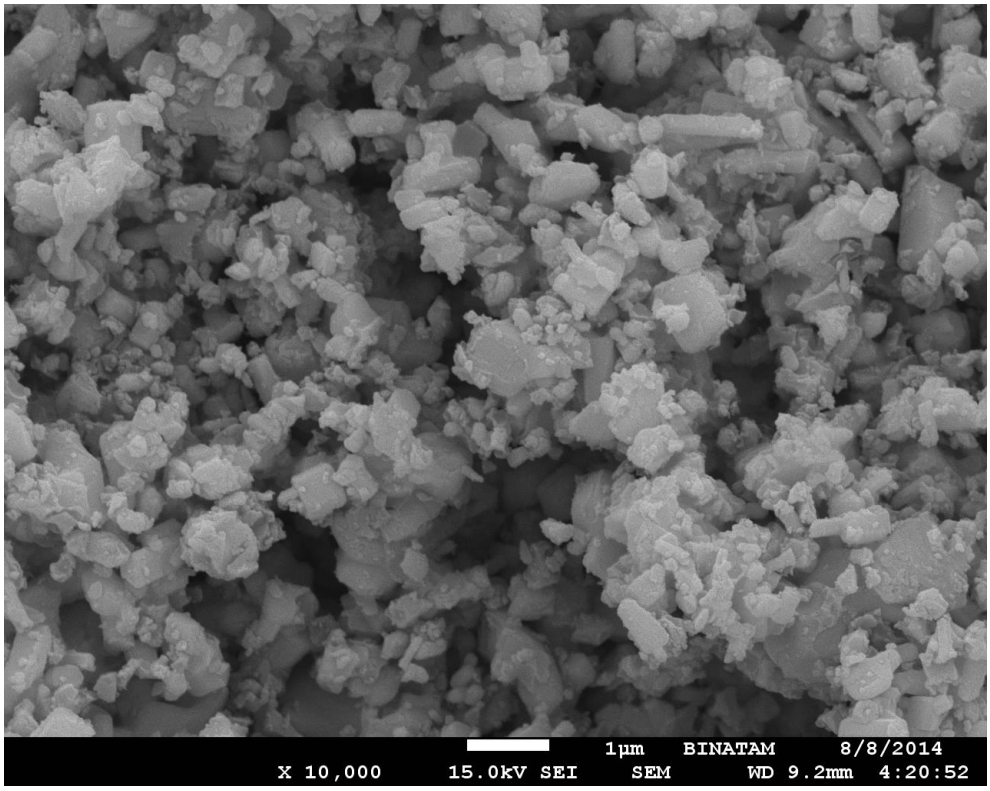
Şekil 8.6 HT-5 tozuna ait x25.000 de SEM görüntüsü



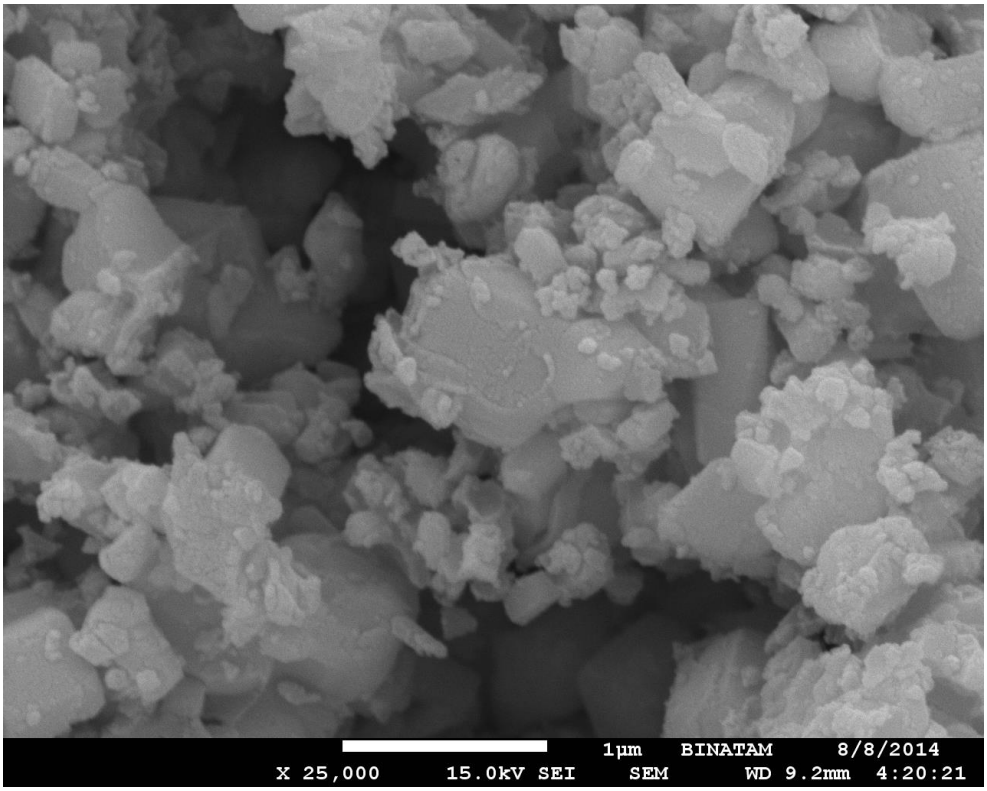
Şekil 8.7 HT-5 tozuna ait x50.000 de SEM görüntüsü



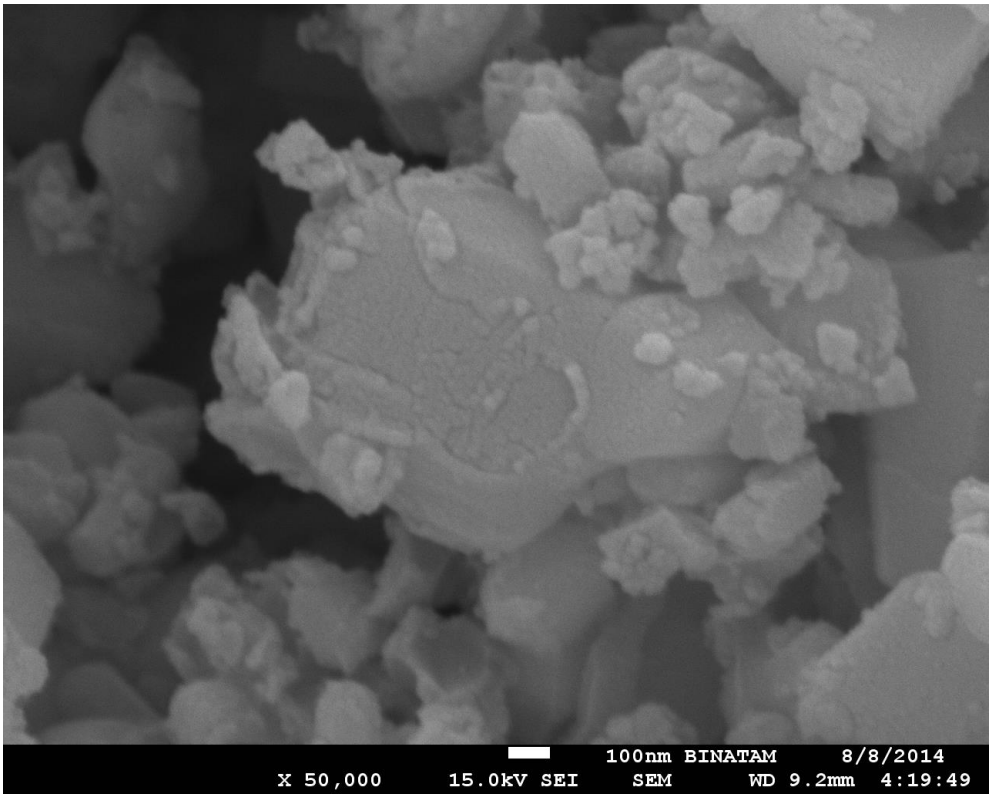
Şekil 8.8 HT-5 tozuna ait x100.000 de SEM görüntüsü



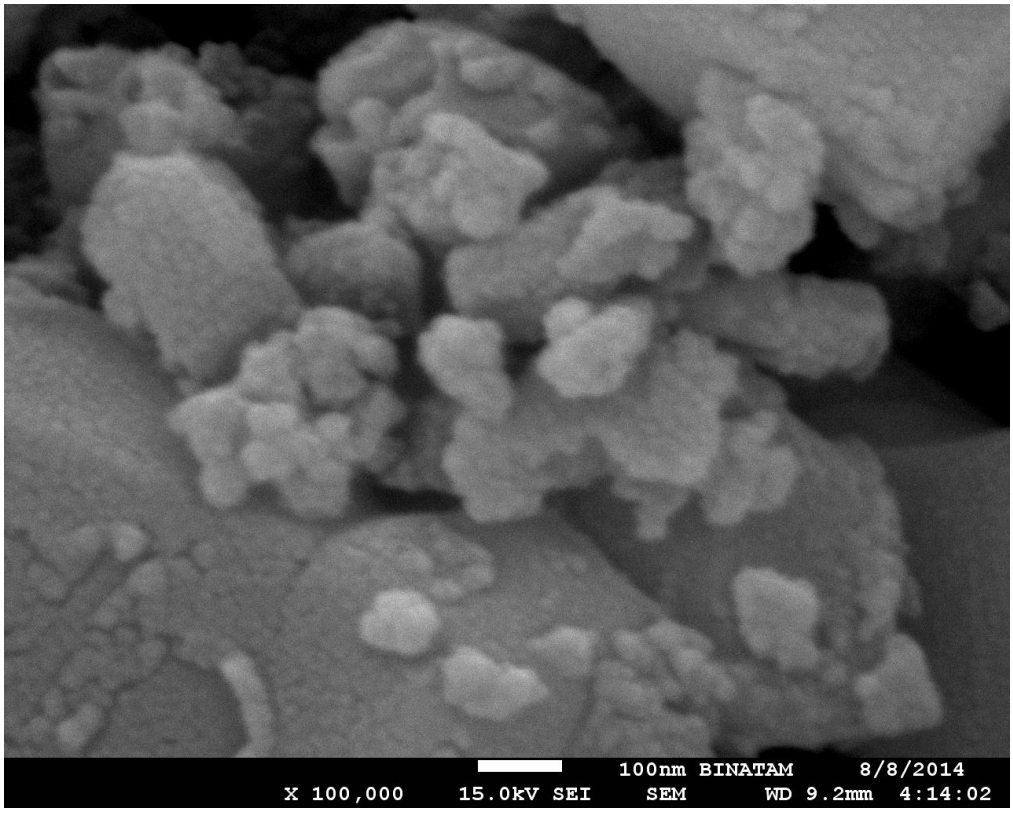
Şekil 8.9 HT-7 tozuna ait x10.000 de SEM görüntüsü



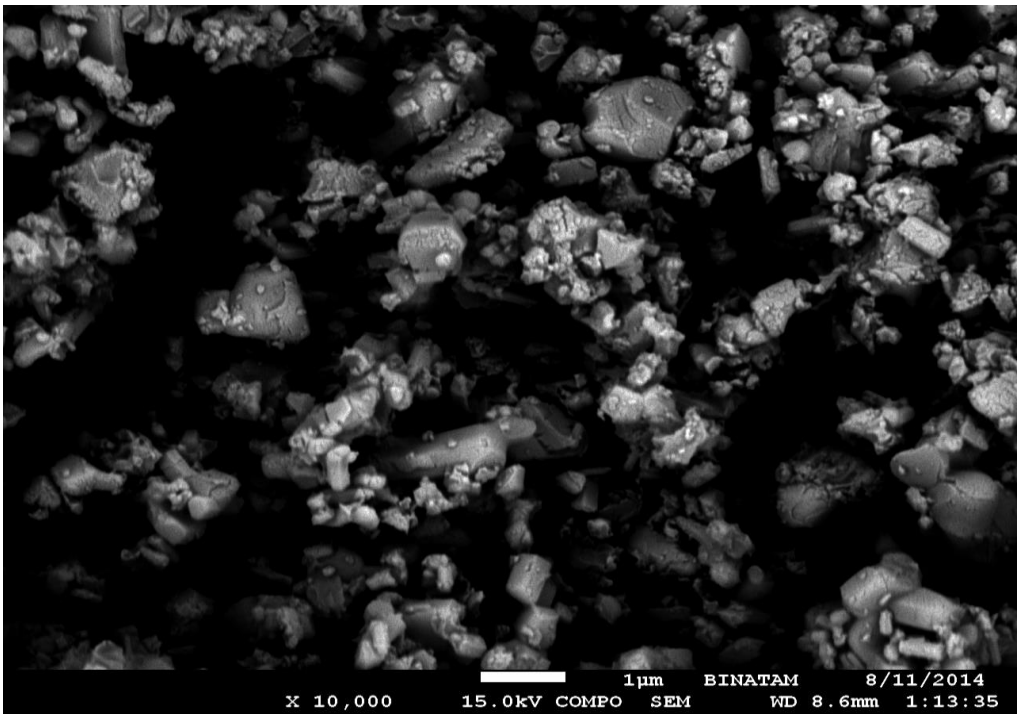
Şekil 8.10 HT-7 tozuna ait x25.000 de SEM görüntüsü



Şekil 8.11 HT-7 tozuna ait x50.000 de SEM görüntüsü



Şekil 8.12 HT-7 tozuna ait x100.000 de SEM görüntüsü

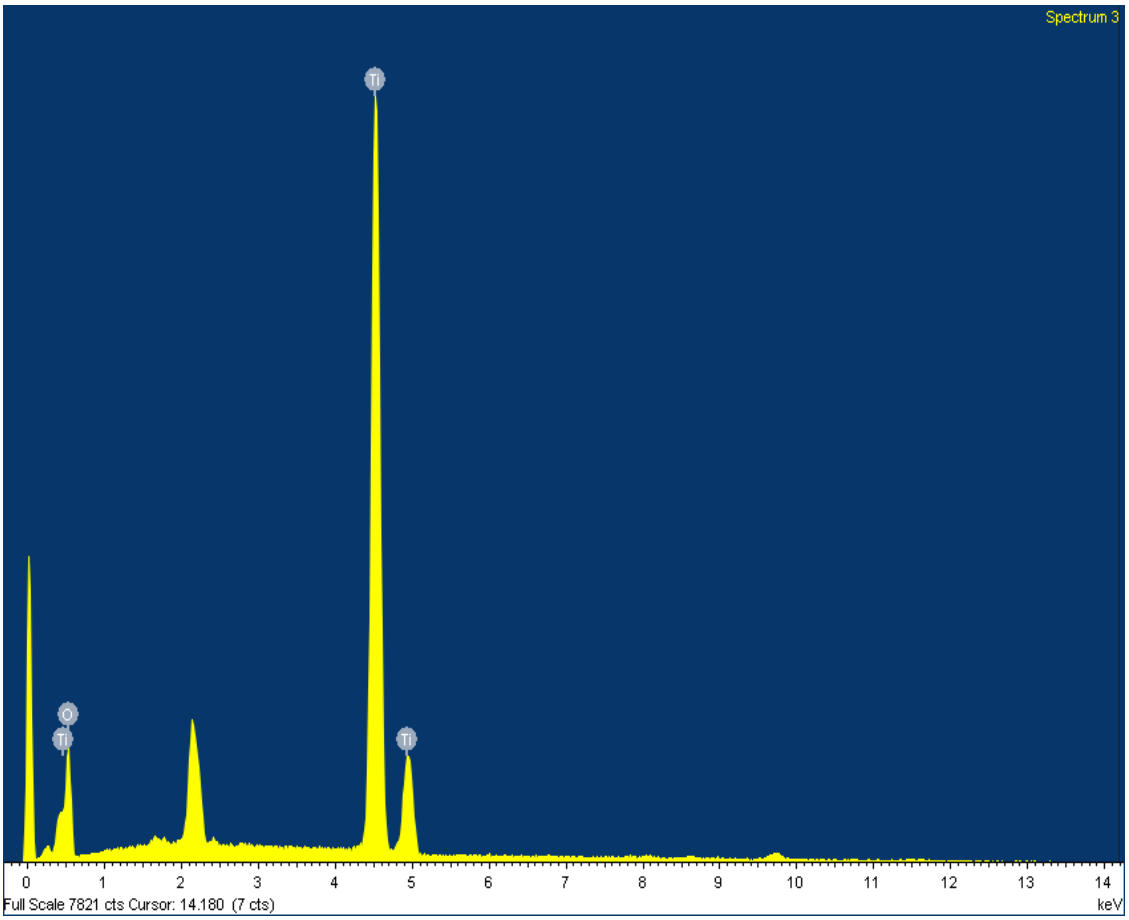


Şekil 8.13 HT-7 tozuna ait geri saçılımlı SEM görüntüsü

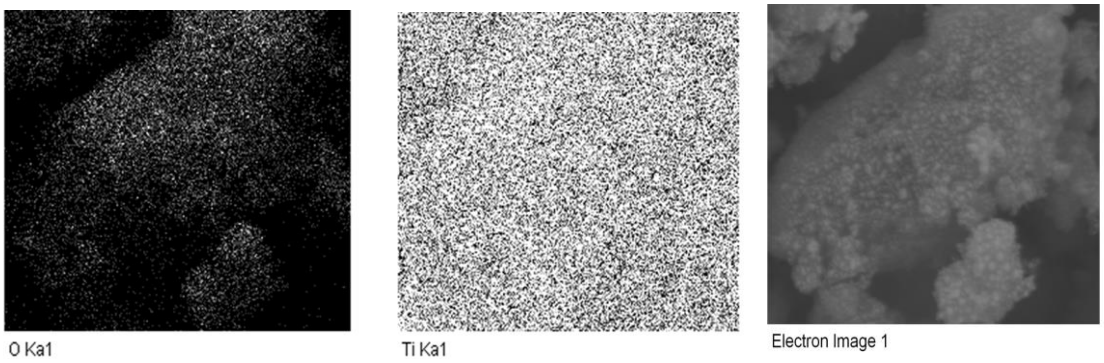
Şekil 8.13'de HT-7 tozuna ait geri saçılımlı SEM görüntüsünde atom numarası daha büyük olan elementin daha parlak görüntü verdiği ve Zn ile Ti'un aynı yapıda yer aldığı açıkça görülmektedir.

8.1.4 EDS Analizleri

Doplama yapılan çinkonun nano-TiO_2 kristal yapısı içerisine yerleşip yerleşmediklerinin belirtilmesi için, taneciklerin SEM analizinin ardından, element analizi için EDS yöntemi kullanılmıştır. EDS analizleri, SEM fotoğrafları üzerinde seçilen bir bölgede yapılmış olup, sonuçlar Şekil 8.14 – 8.18'de ve Çizelge 8.2 - 8.3'de verilmiştir.



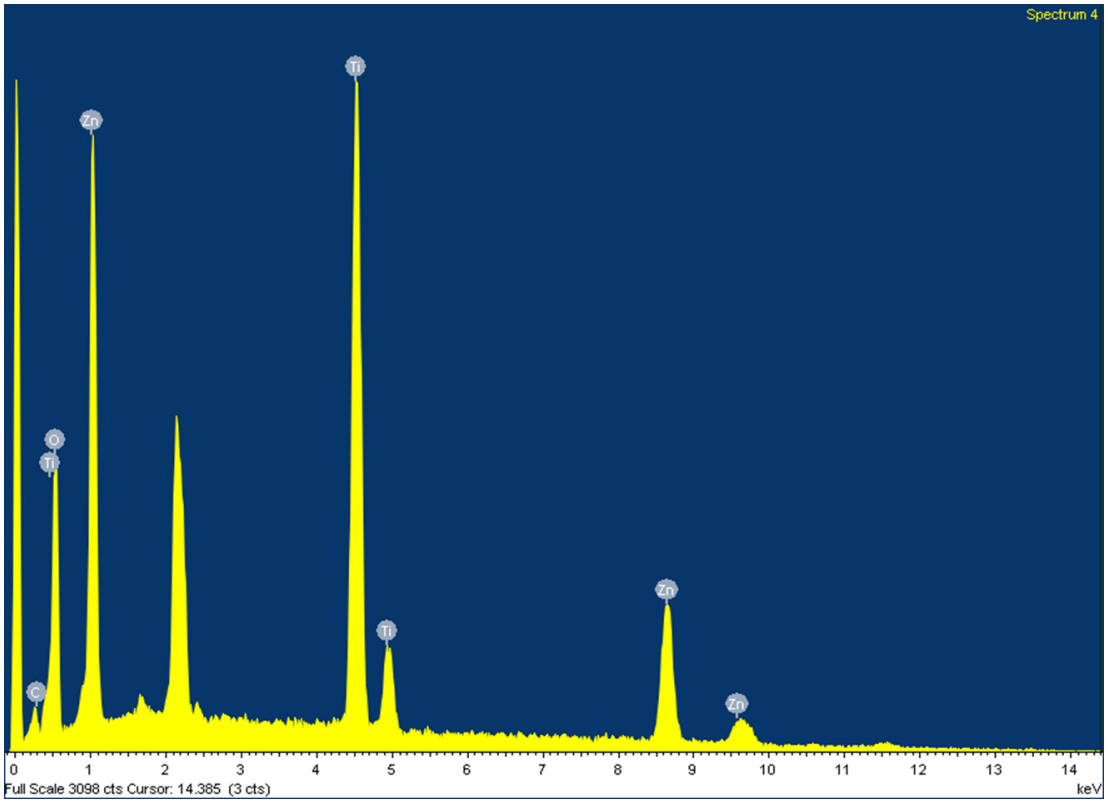
Şekil 8.14 HT-5 tozunun EDS sonuçları



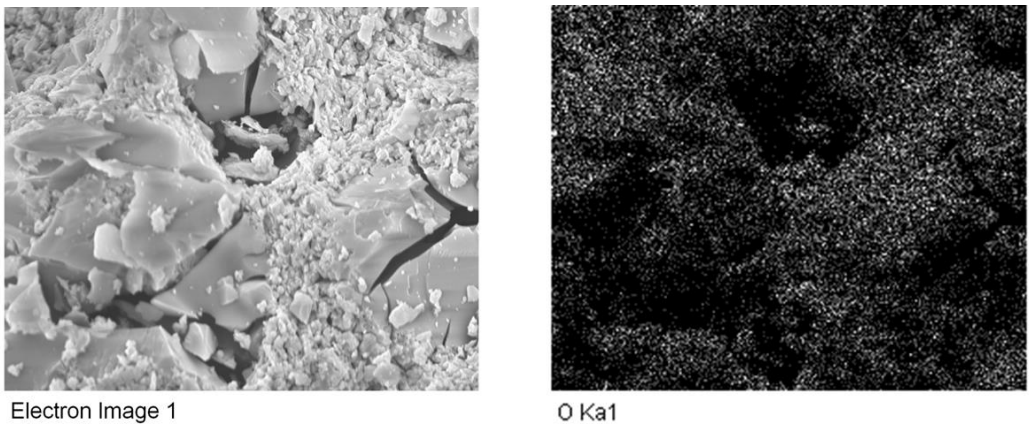
Şekil 8.15 HT-5 tozunun EDS sonuçları

Çizelge 8.2 HT-5 tozunun EDS sonuçları

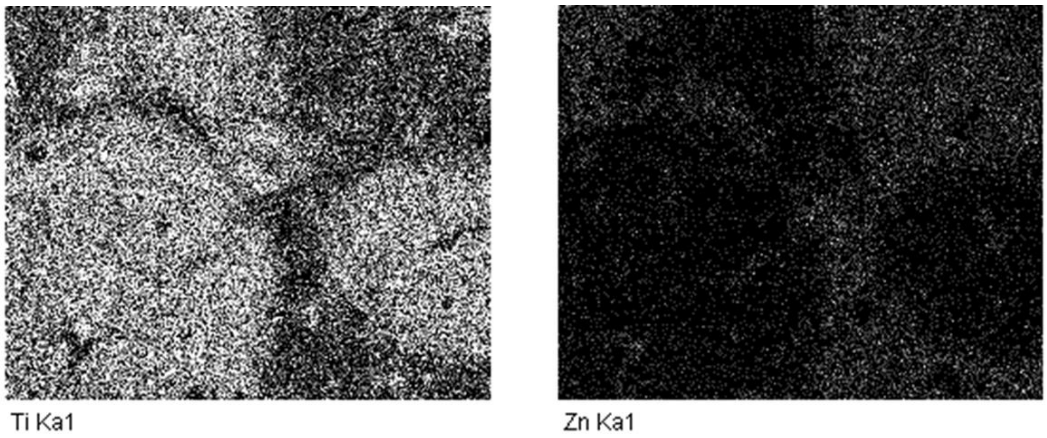
Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	4.31	0.1530	28.15	0.81	72.29
Ti K	28.85	0.8929	32.31	0.17	27.71
Totals			60.45		



Şekil 8.16 HT-7 tozunu EDS sonuçları



Şekil 8.17 HT-7 tozunun EDS sonuçları



Şekil 8.18 HT-7 tozunun EDS sonuçları

Çizelge 8.3 HT-7 tozunun EDS sonuçları

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	5.58	0.2597	21.49	0.52	74.47
Ti K	11.34	0.8886	12.77	0.11	14.78
Zn L	4.77	0.3763	12.67	0.18	10.75
Totals			46.92		

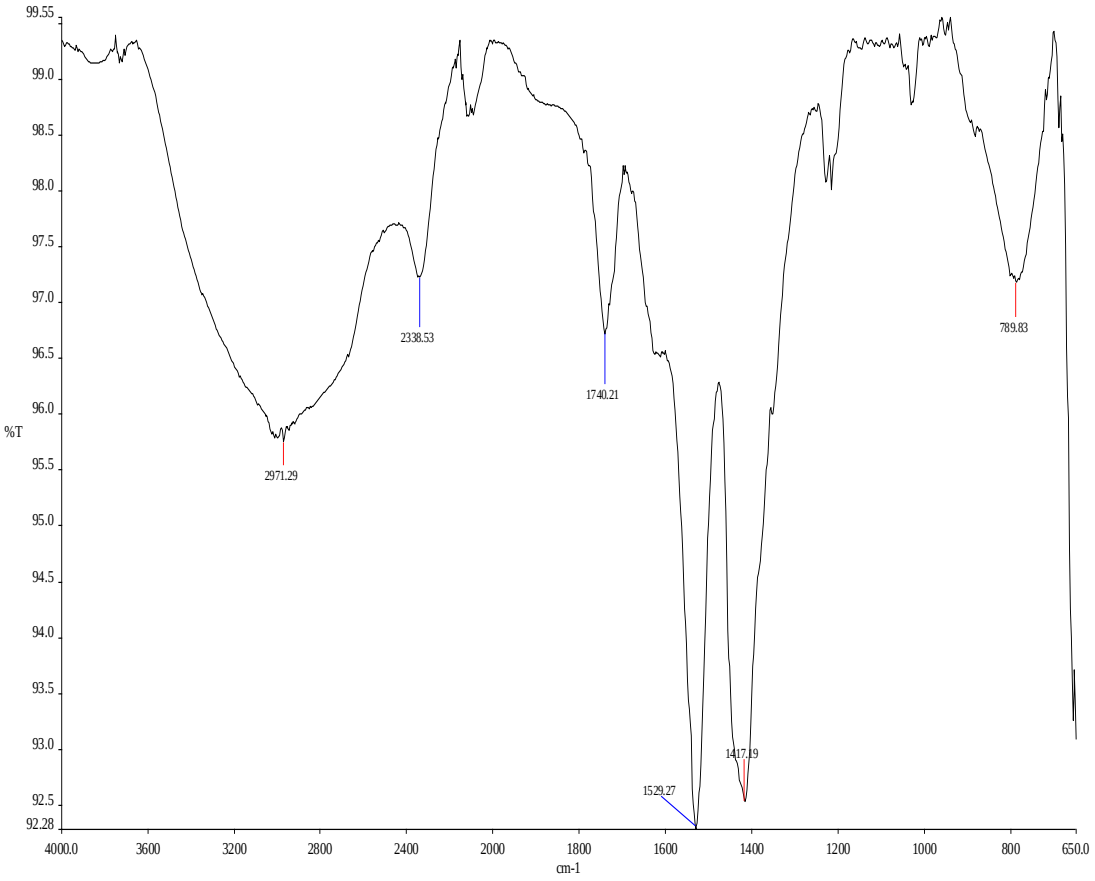
EDS cihazı ile yapılan analizler incelendiğinde elementel olarak yüksek şiddette Ti, O ve elementel Zn pikleri elde edilmiştir. Buda bize TiO_2 yapısı içerisine Zn dop edildiğini göstermiştir. Bu sonuçların XRD analiz sonuçları ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Buradan, XRD, SEM, EDS analizleri incelendiğinde, çalışmanın bir sonraki aşamaları olan kaplama prosesi ve fotokatalitik uygulamaları için hidrotermal yöntem ile sentezlenen HT-5 VE HT-7 nolu tozların amacına uygun olarak elde edildiğini göstermektedir.

8.1.5 FT-IR Analizleri

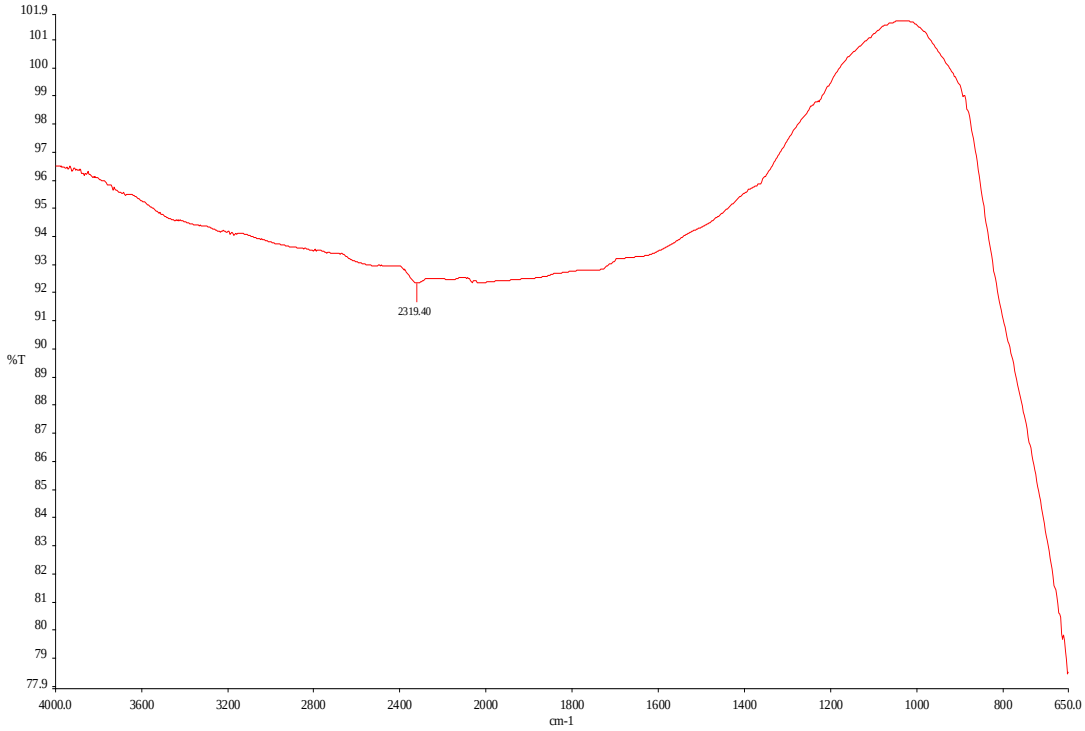
Bu çalışmalarda, TiO_2 tozu, nano TiO_2 tozu ve ZnO doplanmış TiO_2 tozu FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum One markalı spektrofotometre ile çekilmiş ve

spektrumlardaki piklerin konumlarında meydana gelen farklılık saptanmıştır.4000-650 cm^{-1} dalga boyu aralığında IR spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen spektrumlar sırası ile Şekil 8.19-8.21'de gösterilmiştir.

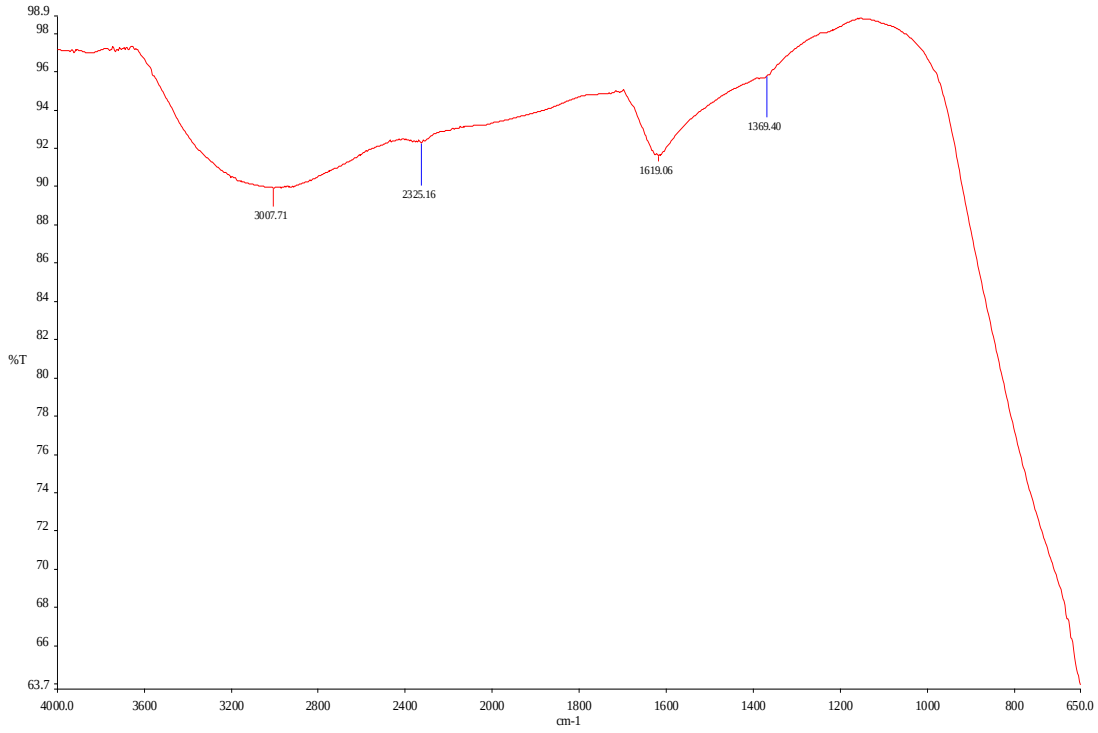
Sekil 8.19'da verilen TiO_2 çözeltisinin 30 ^oC de FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde 2971 cm^{-1} ortaya çıkan bandın, Titana bağlı –CH, $-CH_2$ ve CH_3 gupların makaslama ve gerilme bandları olarak gözlemlenmiştir. Ti(O-C) titreşimi 1127 cm^{-1} de küçük bir band olarak gözlemlenmiştir. O-H titreşim bandı 3339 cm^{-1} de geniş bir band olarak görülmüştür. Şekil 8.20 ve 8.21'de, hidrotermal reaksiyon sonrası bu bandların kaybolduğu yapının organik maddelerden uzaklaştırıldığı gözleniyor.



Şekil 8.19 Titanyum Çözeltisi



Şekil 8.20 HT-5 tozunun FT-IR sonuçları



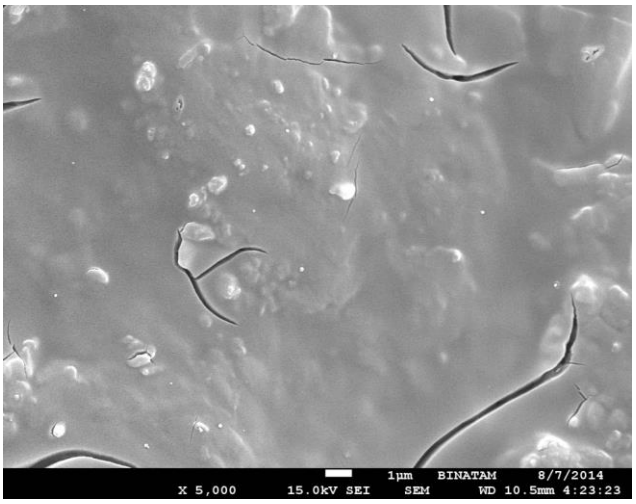
Şekil 8.21 HT-7 tozunun FT-IR sonuçları

8.2 Kaplamaların Karakterizasyonu

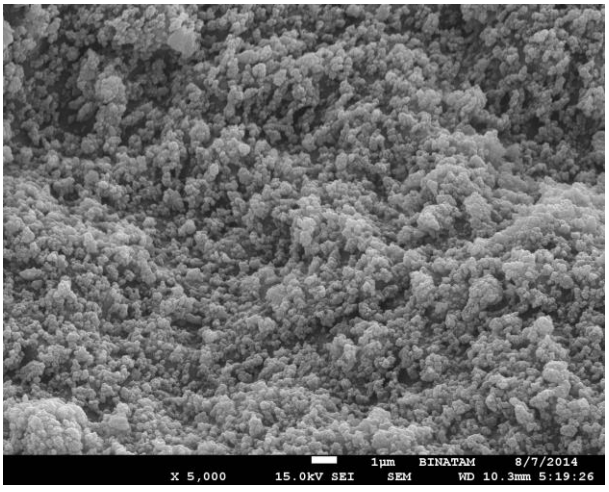
Kaplamaların karakterizasyonunda Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve EDS sonuçları incelenmiştir.

8.2.1 Kaplanan Seramik Boncukların SEM Analizleri

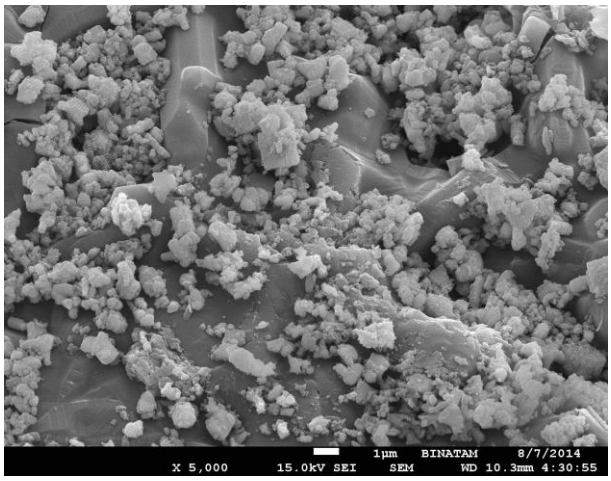
Daldırma yöntemi ile Zn doplanmış nano TiO_2 ile kaplanan seramik boncukların SEM cihazında görüntüleri alınmış ve mikroyapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Kaplama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 8.22-8.24'de verilmiştir.



Şekil 8.22 Seramik boncukların kaplanmadan önceki SEM görüntüsü



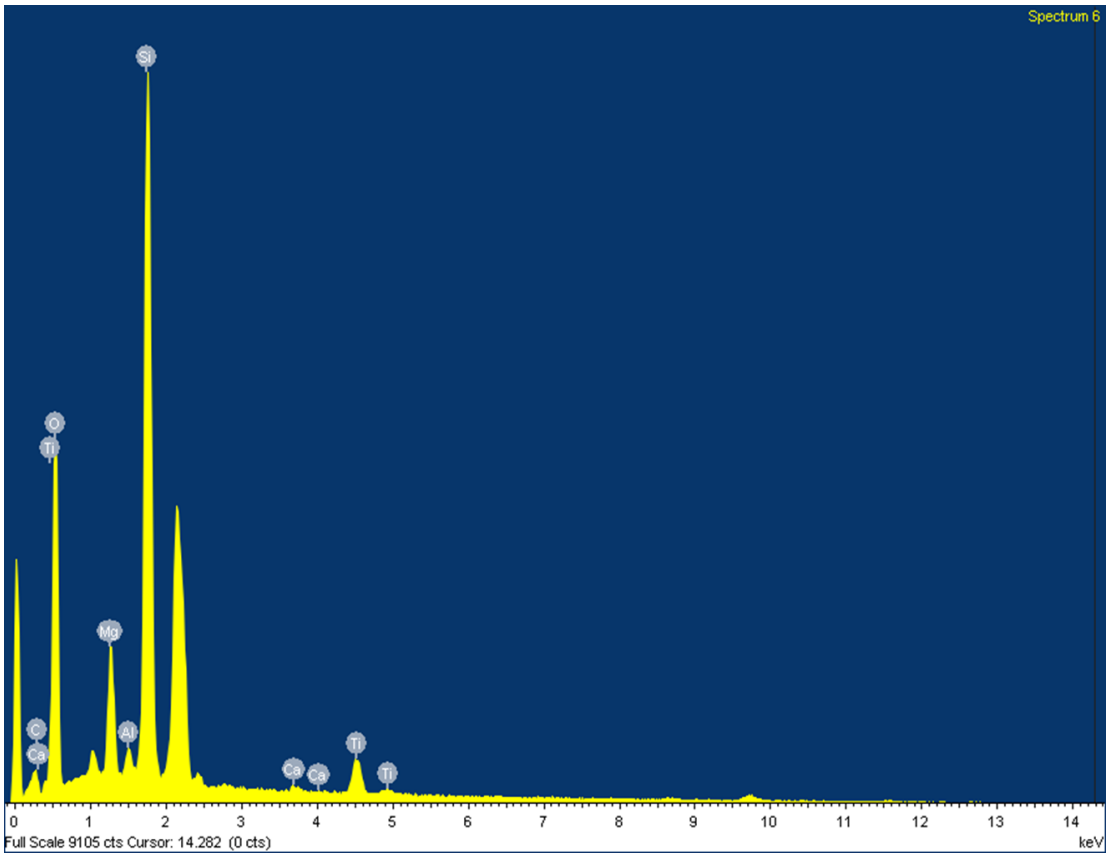
Şekil 8.23 HT-5 tozu ile kaplanan seramik boncukların SEM görüntüsü



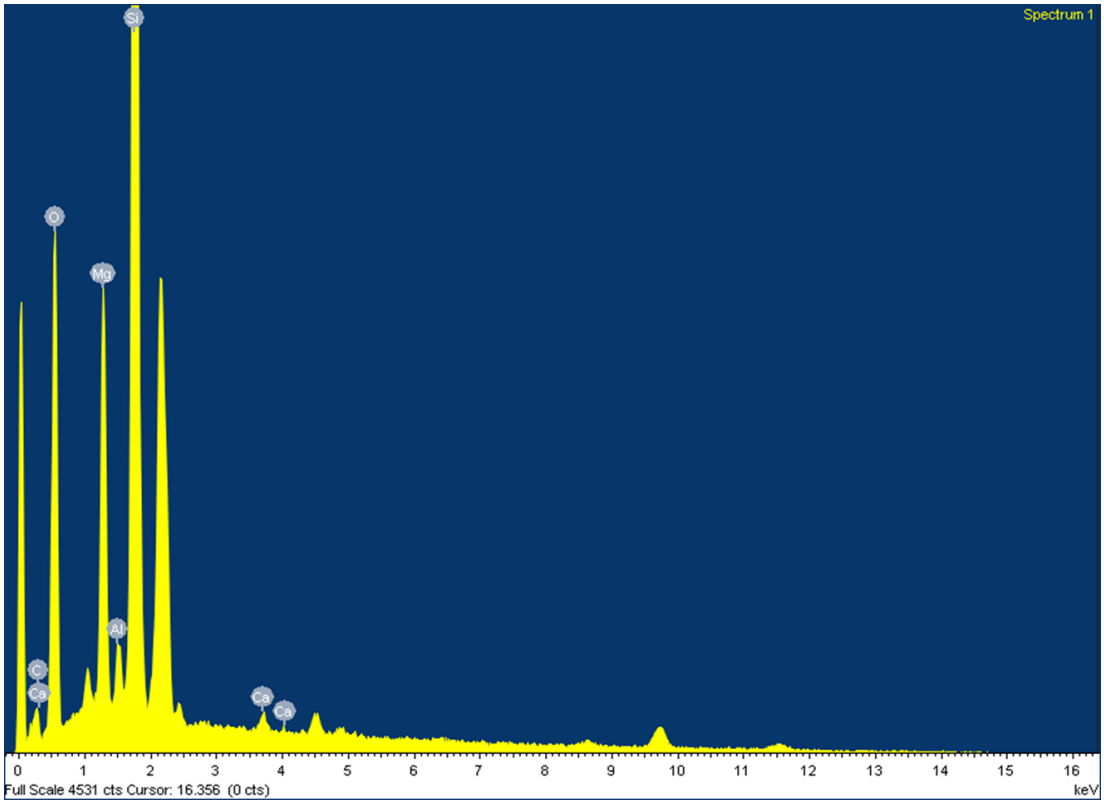
Şekil 8.24 HT-7 tozu ile kaplanan seramik boncukların SEM görüntüsü

Seramik boncukların x5000 büyütmede kaplama öncesi görüntüsü ve sonrası incelendiğinde yüzeyin büyük oranda homojen bir şekilde TiO_2 ve Zn doplanmış nano TiO_2 taneleri ile kaplandığı görülmektedir.

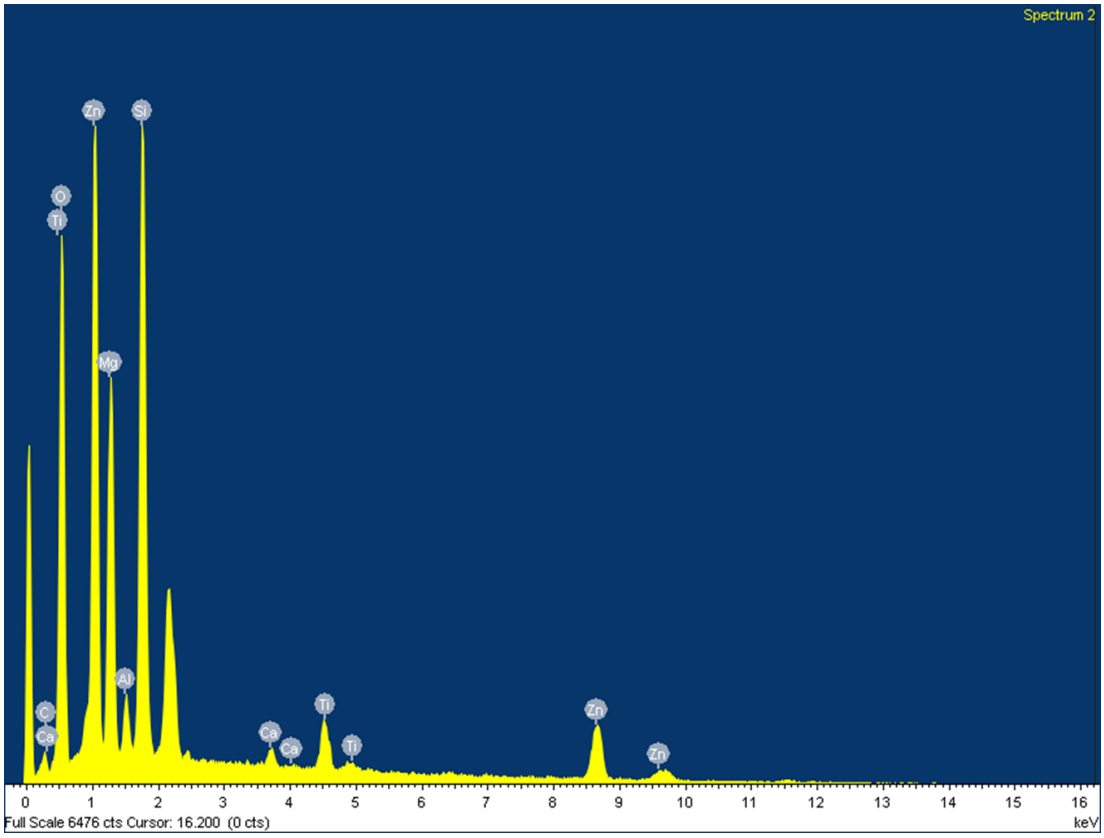
Şekil 8.25'de seramik boncuğun kaplama öncesi EDS analizi ve Şekil 8.26-8.27'de seramik boncukların kaplama sonrası EDS analizi yer almaktadır. Kaplama sonrası seramik boncuğu oluşturan temel elementlerin yanında yüksek şiddette Ti, O ve Zn elementlerine de rastlanılmaktadır. Buradan, seramik boncukların yüzeyin TiO_2 ve Zn doplanmış nano TiO_2 ile kaplandığını göstermektedir.



Şekil 8.25 Seramik boncukların kaplanmadan önceki EDS analizi



Şekil 8.26 HT-5 tozu ile kaplanan seramik boncukların EDS analizi



Şekil 8.27 HT-7 tozu ile kaplanan seramik boncukların EDS analizi

8.3 Uygulama

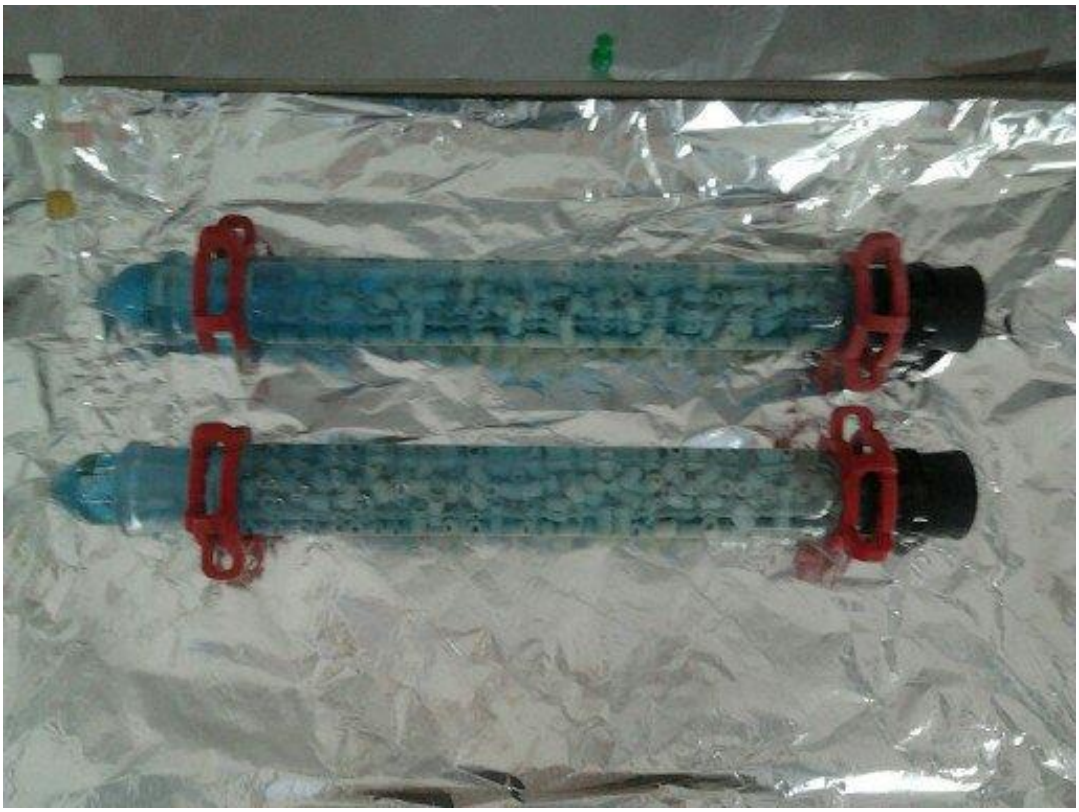
8.3.1 UV Spektroskopisi ile Tekstil Boyar Maddesinin Parçalanmasının İncelenmesi

Bu çalışmada, üretilen tozların fotokatalitik aktifliğini tespit etmek amacı ile tekstil endüstrisinde indigo karmin boyar maddesi seçilmiştir. Zn doplanmış rutil formdaki nano TiO_2 ve doplanmamış nano TiO_2 seramik boncuklara kaplandıktan sonra, 150 °C'de 60 dak. süresince etüvde kürleştirildi ve durgun bir akvaryum ortamına yerleştirildi. İndigo karmin bileşiğinden 10^{-5} M çözelti hazırlandı. Bu çözelti 98 W'lık UV ışın lambası altında Şekil 8.29'da gösterilen sistemde cam akvaryum içine konuldu. Başlangıçta 30 dakika, sonra her 60 dakika aralıklarla alınan örnekler UV-Visible spektroskopi cihazında 5 cm boyundaki kuvars küvetler kullanılarak çözelti hazırlamada kullanılan su ile baseline yapıldıktan sonra UV ışın altındaki parçalanmayı izlemek üzere absorbans ölçüm değerleri okundu.



Şekil 8.28 Hazırlanan indigo karmin boyar çözeltisi



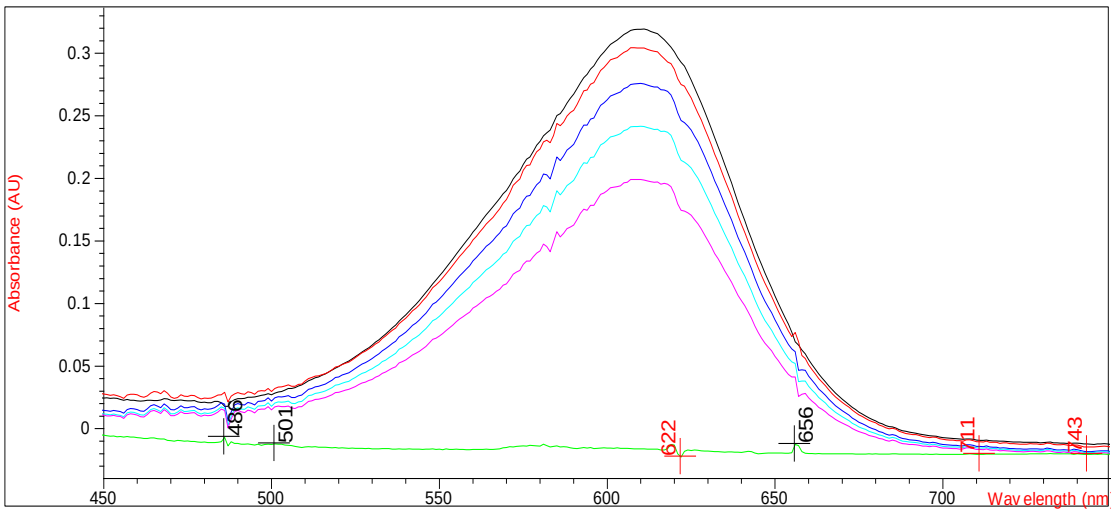


Şekil 8.29 Uygulama öncesi cam akvaryumun içinde boyalı suyla beraber HT-5 ve HT-7 kaplı boncuklar



Şekil 8.30 Uygulama sonrası görünüm

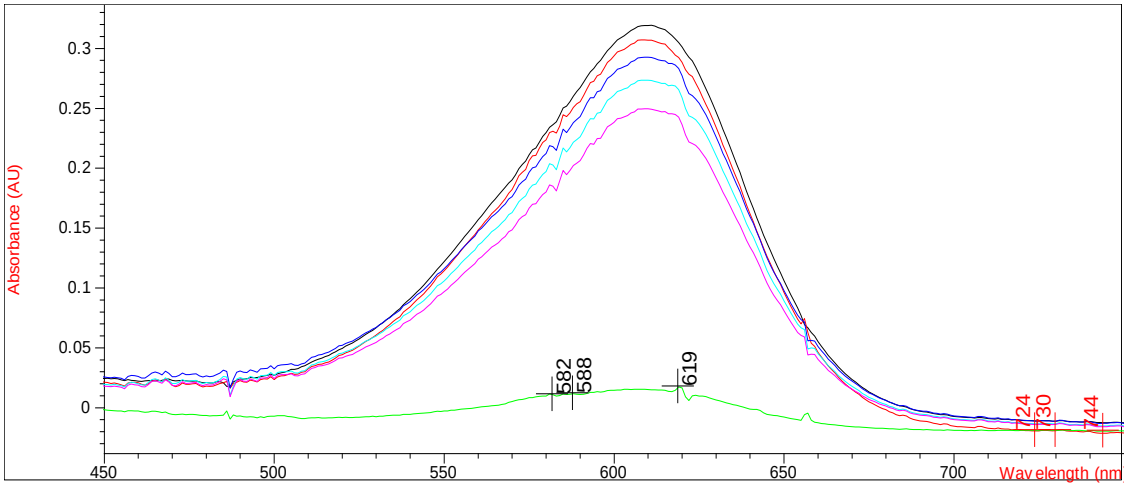
Şekil 8.31-8.32 ve Çizelge 8.4-8.5'de, 6 saatlik bir uygulamadan sonra indigo karmin çözeltisinin başlangıçta yüksek pikler verdiği ama UV uygulama sonunda bu piklerin absorbans değerlerinin düştüğü ve ilk ölçülen değerlere göre büyük bir farklılık göstererek, indigo karminin parçalanmaya başladığı görülmüş oldu.



Şekil 8.31 İndigo karmin tekstil boyası için HT-5 numunesi ile yapılan fotokatalitik uygulama grafiği

Çizelge 8.4 İndigo karmin tekstil boyası için HT-5 numunesi ile yapılan fotokatalitik uygulama

#	Name	Peaks(nm)	Abs(AU)	Valleys(nm)	Abs(AU)
1		609.0	0.31923	745.0	-1.2564E-2
2		608.0	0.30451	743.0	-1.4624E-2
3		610.0	0.27583	743.0	-1.8329E-2
4		610.0	0.24163	743.0	-1.9108E-2
5		609.0	0.19907	743.0	-2.0149E-2
6		501.0	-1.2133E-2	711.0	-2.0524E-2



Şekil 8.32 İndigo karmin tekstil boyası için HT-7 numunesi ile yapılan fotokatalitik uygulama grafiği

Çizelge 8.5 İndigo karmin tekstil boyası için HT-7 numunesi ile yapılan fotokatalitik uygulama

#	Name	Peaks(nm)	Abs(AU)	Valleys(nm)	Abs(AU)
1		609.0	0.31923	745.0	-1.2564E-2
2		609.0	0.31980	745.0	-1.4514E-2
3		609.0	0.30707	743.0	-2.1164E-2
4		610.0	0.29267	743.0	-1.3063E-2
5		609.0	0.27359	743.0	-1.5194E-2
6		610.0	0.24968	743.0	-1.5814E-2

HT-5 numunesi ilk 5 saat içersinde %39 giderim olurken HT-7 numunesinde %22 giderim olmuştur. Anataz yapının fotokatalitik etkisi rutil yapının iki katı hızda olduğu çalışmalarda ortaya koyulmuştur[31]. Ancak çinko oksit doplanmış yapının rutil dahi olsa hızı anatas yapıya çok yaklaşmıştır. İki numune için de ilk 5 saat sonra bir 5 saat daha beklenmiştir. Sonuçta her iki numunenin çözeltisinde boyar madde kalmamıştır.

Fotokatalitik oksidasyon, su ve atık suların dezenfeksiyonu için gelecek vadeden bir yöntemdir. Birçok çalışmada katalizörlerin sulu süspansiyonları kullanılmıştır. Fotokatalitik parçalanma hızı, katalizör miktarı, belirli bir değerin üzerinde olduğunda yavaşlamaktadır. Katalizör miktarı arttıkça, süspansiyon içerisinde gönderilen ışın etkisi ile uyarılarak aktif hale geçen yarı iletken taneciklerin yanında, ışın ile etkileşemediği için temel halde duran tanecikler de mevcut olacaktır. Uyarılmış ve temel halde duran tanecikler henüz fotokataliz tepkimesi başlamadan, birbirleri ile çarpışarak, fotokatalitik aktivite gösterecek taneciklerin deaktive olmasına neden olabilecektir. Bunun dışında, taneciklerin agglomerasyonu, çökmesi ve katalitik giderim sonunda ortamdan ayrılması olumsuz faktörlerdir. Bu nedenle fotokatalitik tepkimelerde, yarı iletken yüzeyine düşen ışın fotonlarının tamamen soğurulabilmesini sağlamak ve gereksiz yere fazla miktarda yarı iletken kullanımından kaçınmak için, son yıllarda fotokatalizörün çeşitli materyallere kaplanması ile ilgili çalışmalar artmıştır. Katalizörler inert yüzeylere immobilize edilerek kullanılırsa hem katalizörü uzaklaştırma sorunu

çözülür hem de bu şekilde hazırlanan materyaller tekrar tekrar kullanılabilir. Bütün bu faktörler göz önüne alındığında, TiO_2 içerikli kaplamalar seramik yüzeyler üzerine kaplanarak daha etkili olması sağlanabilmektedir. Bu nedenle çalışmamızda daha kullanılabilir olması açısından katalizör yüzey alanının fazla olması nedeniyle seramik boncuklara kaplanmıştır.

Böylece parçalanması zor olan ve büyük bir çevre kirliliğine neden olan indigo karmin sentezlenen tozların seramik boncuklara kaplanması ile UV ışığı etkisi altında fotokatalitik özellik göstererek parçalanması, başarı ile gerçekleştirilmiştir.

8.3.2 Antibakteriyel Uygulama

8.3.2.1 Gündüz kremi yapımına Zn doplanmış nano TiO_2 katılması

Ana kaba toplam su alınarak içerisine gliserin ve allontoin ilave edilmiştir. Yaklaşık 75 dereceye kadar ısıtılmıştır. Başka bir kap içerisinde yağ fazındaki bileşenler ilave edilerek aynı sıcaklığa getirilmiştir. Yağ fazındaki bileşenler ana kaptaki su fazına ilave edielerek 30 dereceye kadar belirli bir hızda karıştırma işlemine devam edilmiştir. Bu sıcaklıkta farklı molarlıkta hazırlanan ZnO doplanmış nano TiO_2 eklenmiş ve işleme 5 dakika devam edilip sonlandırılmıştır.

Hazırlanan çözelti derişimleri 0,15 M, 0,2 M, 0,25 M ve 0,3 M olarak hazırlanmıştır. Antibakteriyel etkisine bakılması için Yıldız Teknik Üniversitesi biyokimya bölümüne gönderilmiştir. Sonuçlar aşağıdaki gibi çıkmıştır:

Çizelge 8.6 Antibakteriyel Etki Sonuçları

$Zn + TiO_2$	Molar Derişim Yüzdeleri			
	0,15	**0,2**	**0,25**	**0,3**
	Etkinlik Gözlenmedi	Etkinlik Gözlenmedi	Etkinlik Gözlendi	Etkinlik Gözlendi

Bu sonuçlara göre kreme eklenen çinkolu nano yapı 0,25 M üzerinde antibakteriyel etki göstermektedir.

Sonuç olarak;

1- Hidrotermal yöntem ile 250 derece gibi düşük sıcaklıkta titanyum dioksite ZnO'in dop edilebileceği görülmüştür: Şekil 8.16 ve 8.18

2- Titanyumdioksite ZnO dop edilmesi ile çinko oksitin anataz yapıyı rutil yapıya üstelik aynı sıcaklıkta dönüştürdüğü gözlemlenmiştir. ZnO dop edilmiş anataz yapı eldesi için 250 dereceden daha düşük sıcaklık denenebilir: Şekil 8.3

3- Çinko dop edilmiş rutil formdaki nano boyutlu titanyum dioksitin de fotokatalitik etkisinin olduğu gözlemlenmiştir ve anatazın fotokatalitik etkisi kadar hızlı parçalanmaya neden olduğu tespit edilmiştir. Şekil 8.31 ve 8.32

4- Çinko dop edilmiş rutil formdaki nano boyutlu titanyum dioksitin fotokatalitik etkisinin yanında krem uygulamasında anti-bakteriyel etkisinin de olduğu gözlemlenmiştir. Çizelge 8.6

KAYNAKLAR

[1] Türkiye Atom Enerji Kurumu web sitesi, http://www.taek.gov.tr, 16 Haziran 2013

[2] Sharifzadeh, M., Nanotechnology Sector Report, Cronus Capital Markets, 1st Quarter 2006.

[3] El-Rafie, MH; Shaheen, TI; Mohamed, AA ve Hebeish, A; Bio-synthesis and applications of silver nanoparticles onto cotton fabrics;

[4] National Nanotechnology Initiative, http://www.nano.gov, 11 Nisan 2013

[5] Luther, W., International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology, March 2004.

[6] Chen, X. ve Mao, S.S., (2007). "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications", Chemical Reviews, 107 (7): 2891 – 2959.

[7] Reddy, K.M., Manorama, S. ve Reddy, A.R., (2002). "Bandgap Studies on Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles", Materials Chemistry and Physics, 78: 239 – 245.

[8] Ye, Q., Liu, P.Y., Tang, Z.F. ve Zhai, L., (2007). "Hydrophilic Properties of Nano- TiO_2 Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering", Vacuum, 81: 627 – 631.

[9] Dror-Ehre, A., Mamane, H., Belenkova, T., Markovich, G. ve Adin, A., (2009). " Silver Nanoparticle-E.Coli Colloidal Interaction in Water and Effect on E.Coli Survival", Journal of Colloid and Interface Science, 339: 521 – 526.

[10] Sayılkan, F., (2007). Nano- TiO_2 Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Ġnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

[11] Diebold, U., (2003). "The Surface Science of Titanium Dioxide", Surface Science Reports, 48: 53 – 229.

[12] Lee, M.S., Hong, S.S. ve Mohseni,M., (2005). "Synthesis of Photocatalytic Nanosized TiO_2 – Ag Particles wit Sol-Gel Method Using Reduciton Agent", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 242: 135 – 140

[13] Wang, D., Xiao, L., Li X., An J. ve Duan Y., (2011). "Highly Efficient Visible Light TiO_2 Photocatalyst Prepared by Sol-Gel Methodat Temperatures Lower Than 300ºC", Journal of Hazardous Materials, 192: 150 – 159.

[14] Linsebigler, A.L., Lu, G. ve Yates, J.T., (1995). "Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results", Chemical Reviews, 95: 735 – 758.

[15] Sunada, K., Watanabe, T. ve Hashimoto, K, (2003). "Studies on Photokilling of Bacteria on TiO_2 T15hin Film", Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 156: 227 – 233, 57.

[16] Huang, Z., Maness, P.C., Blake, D.M., Wolfrum, E.J., Smolinski, S.L. ve Jacoby, W.A., (2000). "Bactericidal Mode of Titanium Dioxide Photocatalysis", Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 130 (2-3): 163 – 170.

[17] Çinko, Addemir O., Açma E. ve Arslan C., Sistem Yayıncılık, İstanbul, 1994. ISBN:975-7397-41-5

[18] Avcıata O., (2004), Seramik malzemeler için sol-Jel yöntemi ve uygulamaları, Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalürji ve malzeme Mühendisliği,

[19] H. Schmidt, Chemistry of Material Preparation by The Sol-Gel Process, Fraunhofer-İnstitut für Silicatforschung, Würzburg, Fed. Rep., Germany

[20] Pierre, A., C., (1998), İntroduction to Sol-Gel Processing, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London

[21] Avcıata O.(2009), Nano Tozların Sentezi ve Karaterizasyonu, Doktara Tezi

[22] Byrappa, K. ve Yoshimura, M., (2001). Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing, Noyes Publications, New Jersey.

[23] Byrappa, K. ve Adschiri, T., (2007). "HydrothermalTechnology for Nanotechnology", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 53: 117 – 166

[24] Athar,T., (2010). "Metal Oxide Nanopowder", Emerging Nanotechnologies for Manufacturing, 325 – 385.

[25] Somiya, S. ve Roy, R.,(2000). "Hydrothermal Synthesis of FineOxide Powders", Bulletin of MaterialScience, 23(6): 453 – 460.

[26] Sakka, S. (2005), Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Processing Characterization and Applications, Kluwer Academic Publishing.

[27] Dislich, H. ve Hinz, P., (1984), "History and Principals of the Sol-Gel Process and Some New Multicomponent Oxide Coatings", J. Non-Cryst Solids, 48, 11-16.

[28] Küni G., 2009. Reaktif Kırmızı 195 Azo Boyarmaddesinin İleri Oksidasyon Yöntemleriyle Parçalanması. Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Adana

[29] Zollinger, H., 1991. Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments. Color Chemistry. 24, 78-82.

[30] Kabalcılar E., 2007. Bazı Azo Bileşiklerinin Metal Selatlarının Potansiyometrik, Spektroskopik Ve Termal Çalışmaları.Süleyman Demirel Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.

[31] Luttrell, T.et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutil? 2014

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Seher Neccaroğlu Işık

Doğum Tarihi ve Yeri : 14.07.1978 / Bursa

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : seherneccaroglu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y.Lisans	Anorganik Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2003
Lise	Fen	Bursa İHL	1996