

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE KATKILI VE KATKISIZ TİTANYUM DİOKSİT
TOZLARININ SENTEZLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Emre BANAZ**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malz. Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi ve Tek. Müh.

EYLÜL 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE KATKILI VE KATKISIZ TİTANYUM DİOKSİT
TOZLARININ SENTEZLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Emre BANAZ
(506071207)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 4 Eylül 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 17 Eylül 2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. M. Ercan AÇMA (İ.T.Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Okan ADDEMİR (İ.T.Ü.)
Prof. Dr. Serdar YAMAN (İ.T.Ü.)**

EYLÜL 2009

ÖNSÖZ

İstanbul Teknik Üniversitesinde yüksek lisansa başladığım günden beri maddi manevi yanımda olan, büyük düşünebilme ve dünyaya geniş bir vizyondan bakabilme gibi özellikleri bana kazandıran, düz bir mühendis değil nitelikli bir mühendis olmam için tüm imkanları ile bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan değerli hocam sayın Prof. Dr. M. Ercan AÇMA'YA teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana her türlü imkanı ve kolaylığı sunan sayın hocalarım Dr. M. Şeref SÖNMEZ ve Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'E teşekkürlerimi ve saygılarımı sunar laboratuvarlarda yardımını gördüğüm tüm araştırma görevlisi ve mühendis arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın büyük bölümünde yardımlarını gördüğüm çalışma arkadaşlarım Met. Müh. Ahmet TURAN'A, Yük. Met. Müh. Murat ALKAN'A, Met. Müh. Sertaç YAZICI'YA ve İlknur GENÇ'E sonsuz teşekkür ederim

Bugünlere gelmemi sağlayan ve beni her konuda maddi manevi destekleyen annem Gülten BANAZ'A, babam Erol BANAZ'A, ağabeyim Alp BANAZ'A ve ablam Ayşe BANAZ'A sonsuz sevgilerimi sunarım.

Eylül 2009

Emre BANAZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
SOL-JEL YÖNTEMİ İLE KATKILI VE KATKISIZ TİTANYUM DİOKSİT TOZLARININ SENTEZLENMESİ.....	xiii
THE SYNTHESIS OF DOPED AND NON-DOPED TITANIUM DIOXIDE POWDERS BY SOL-GEL METHOD.....	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. SOL-JEL YÖNTEMİ.....	3
2.1 Sol-Jel Yönteminin Tarihsel Gelişimi.....	3
2.1.1 Sol-jel Biliminin Başlangıcı.....	4
2.1.2 Sol-jel Teknolojisinin Gelişimi.....	4
2.2 Sol-Jel Yönteminin Avantajları.....	5
2.3 Sol-Jel Yönteminin Sınırlamaları.....	6
2.4 Sol-Jel Yönteminin Önemi ve Temel Uygulama Alanları.....	7
2.4.1 Optik ve Fotonik Özelliklere Sahip Malzemelerin Uygulamaları.....	12
2.4.1.1 Işık Üretme Özelliğine Sahip Malzemeler.....	14
2.4.1.2 Işık Geçirme Özelliğine Sahip Malzemeler.....	14
2.4.1.3 Optik Absorbsiyon ve Yansıma Özelliğine Sahip Malzemeler.....	14
2.4.1.4 Enerji ve Çevresel Sorunların Çözümüne Katkıda Bulunan Malzemeler.....	14
2.5 Fotokatalizör Nitelikteki TiO ₂ ’nin Sol-jel Prosesi İle Hazırlanması.....	15
2.5.1 Sol-jel Yöntemi İle Üretilen Nanoyapılı TiO ₂ Malzemeler.....	18
2.5.2 Kompozitler ve Katkı Maddesi İlavesi.....	18
2.5.3 Son İşlem.....	20
2.6 Sol-jel Yöntemi İle Üretilmiş TiO ₂ ’nin Sinterlenmesi.....	20
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
3.1 Titanyum isopropoksitten TiO ₂ Sentezi.....	25
3.1.1 Kullanılan Hammaddeler ve Kimyasallar.....	25
3.1.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	26
3.1.3 Deneylerin Yapılışı.....	29

3.1.3.1	Çözeltilerin Hazırlanması.....	29
3.1.3.2	Filtrasyon ve Kurutma.....	30
3.1.3.3	Kalsinasyon.....	30
3.1.4	Karakterizasyon Çalışmaları.....	30
3.1.4.1	Toz Malzeme Karakterizasyonu.....	30
3.2	Titanyum(III) sülfattan TiO ₂ Sentezi.....	31
3.2.1	Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	32
3.2.2	Deneylerin Yapılışı.....	32
3.2.2.1	Çözelti Hazırlama.....	32
4.	DENEY SONUÇLARI.....	33
4.1	Titanyum Isopropoksitten Sentezlenen TiO ₂ Deney Sonuçları.....	33
4.2	Titanyum Sülfattan Sentezlenen TiO ₂ Deney Sonuçları.....	48
5.	İRDELEME VE ÖNERİLER.....	51
	KAYNAKLAR.....	55

KISALTMALAR

VOCs : Uçucu organik bileşikler
CVD : Kimyasal Buhar Biriktirme
LCD : Sıvı Kristalli Görüntüleme
UV : Ultraviyole (mor ötesi)
TEM : Geçirmeli Elektron Mikroskobu
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD : X-ışını Difraksiyonu
BET : Brunauer, Emmett ve Teller yüzey alanı belirleme yöntemi
FT-IR : Fourier Transform Infrared

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Sol-jel yöntemi ile üretilmiş malzemelerin şekilleri [4]	9
Çizelge 2.2: Sol-jel yöntemi ile üretilen malzemelerin mikroyapı türleri [4]	10
Çizelge 2.3: Sol-jel ile üretilmiş optik ve fotonik işlevlere sahip malzemeler [4-14]	13
Çizelge 2.4: TiO ₂ tozlarının fiziksel özellikleri [34]	21
Çizelge 2.5: Seçilmiş bazı TiO ₂ bileşimlerinin özellikleri [35]	22
Çizelge 3.1: Titanyum isopropoksitin özellikleri	25
Çizelge 3.2: Etanolün özellikleri	25
Çizelge 3.3: Asetik asitin özellikleri	26
Çizelge 3.4: Borik asitin özellikleri	26
Çizelge 3.5: TiO ₂ sentezi için hazırlanan çözelti bileşimleri	27
Çizelge 3.6: Titanyum sülfatın özellikleri	31
Çizelge 3.7: Sodyum hidroksitin özellikleri	31
Çizelge 3.8: Borik asitin özellikleri	31
Çizelge 4.1: pH=3'te sentezlenen bor katkılı TiO ₂ numunelerinin BET analiz sonuçları	43
Çizelge 4.2: Üretilen TiO ₂ tozlarının ağırlıkça % bor oranları	48

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Sol-jel yöntemi adımları ve nihai ürünlere ait mikroyapı örnekleri [4].....	8
Şekil 2.2: Sol-jel Yönteminin Uygulama Alanları [4]	12
Şekil 2.3: Genel TiO ₂ hazırlama prosesi [4]	17
Şekil 2.4: TiO ₂ nanopartiküllerin TEM görüntüleri	
a) Titanyum isopropoksitten elde edilen nano-tozlar	
b) Titanyum etoksitten elde edilen nano-tozlar [34]	21
Şekil 2.5: a) 750 °C’de kalsine edilmiş saf TiO ₂ , b) 800 °C’de kalsine edilmiş saf TiO ₂ ’nin FE-SEM görüntüleri [35]	24
Şekil 3.1: Manyetik ısıtıcı karıştırıcı	27
Şekil 3.2: HI-221 pH metre.....	27
Şekil 3.3: Boeco R-300 Vakum pompası	28
Şekil 3.4: Binder B-28 etüv	28
Şekil 3.5: Protherm marka kül fırını.....	28
Şekil 3.6: Panalytical XRD cihazı.....	29
Şekil 3.7: Perkin Elmer Aanalyst 800 atomik absorpsiyon spektrometresi.....	29
Şekil 3.8: Parr Model 4563, 600 ml otoklav.....	32
Şekil 4.1: pH=3, 600 °C’de kalsine edilmiş katkısız TiO ₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167)	33
Şekil 4.2: pH=3, 800 °C’de kalsine edilmiş katkısız TiO ₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167, rutil: 01-077-0441)	34
Şekil 4.3: pH=3, 600 °C’de kalsine edilmiş B-TiO ₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167)	34
Şekil 4.4: Bor ilavesinin kristal boyutu üzerine etkisi a) katkısız TiO ₂ ; b) B-TiO ₂ ...	35
Şekil 4.5: pH=3, 800 °C’de kalsine edilmiş B-TiO ₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167, rutil: 01-077-0441)	35
Şekil 4.6: pH=3, 1000 °C’de kalsine edilmiş B-TiO ₂ tozuna ait XRD analizi (bor katkılı rutil: 01-073-1232)	36
Şekil 4.7: pH=4, 600 °C’de kalsine edilmiş B-TiO ₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167, bor katkılı rutil: 01-073-1232)	37
Şekil 4.8: pH=4, 800 °C’de kalsine edilmiş B-TiO ₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167, bor katkılı rutil: 01-073-1232)	37
Şekil 4.9: pH=5, 600 °C’de kalsine edilmiş B-TiO ₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167, bor katkılı rutil: 01-073-1232)	38
Şekil 4.10: pH=5, 800 °C’de kalsine edilmiş B-TiO ₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167, bor katkılı rutil: 01-073-1232)	38
Şekil 4.11: pH=6, 600 °C’de kalsine edilmiş B-TiO ₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167)	39
Şekil 4.12: pH=6, 800 °C’de kalsine edilmiş B-TiO ₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167, bor katkılı rutil: 01-073-1232)	39

Şekil 4.13: pH=6, 1000 °C’de kalsine edilmiş B-TiO ₂ tozuna ait XRD analizi (bor katkılı rutil: 01-073-1232).....	40
Şekil 4.14: pH=4, 600 °C’de kalsine edilmiş yüksek B-TiO ₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167).....	40
Şekil 4.15: pH=4, 800 °C’de kalsine edilmiş yüksek B-TiO ₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167, bor katkılı rutil: 01-073-1232).....	41
Şekil 4.16: pH=4, 1000 °C’de kalsine edilmiş yüksek B-TiO ₂ tozuna ait XRD analizi (bor katkılı rutil: 01-076-1939)	41
Şekil 4.17: pH5 ve pH6’da sentezlenen B-TiO ₂ jellerinin TGA eğrileri	42
Şekil 4.18: pH: 6’da sentezlenen B-TiO ₂ jelinin DTA eğrisi	42
Şekil 4.19: Bor katkılı ve katkısız TiO ₂ numunelerinin FT-IR analiz sonuçları	43
Şekil 4.20: pH=3, 600 °C’de kalsine edilmiş katkısız TiO ₂ tozuna ait SEM görüntüleri	44
Şekil 4.21: pH=3, 800 °C’de kalsine edilmiş katkısız TiO ₂ tozuna ait SEM görüntüleri	45
Şekil 4.22: pH=6, 1000 °C’de kalsine edilmiş katkısız TiO ₂ tozuna ait SEM görüntüleri	46
Şekil 4.23: pH=4, 600 °C’de kalsine edilmiş yüksek B-TiO ₂ tozuna ait XRD analizi	46
Şekil 4.24: pH=4, 800 °C’de kalsine edilmiş yüksek B-TiO ₂ tozuna ait XRD analizi	47
Şekil 4.25: pH=4, 1000 °C’de kalsine edilmiş yüksek B-TiO ₂ tozuna ait XRD analizi	47
Şekil 4.26: pH=4, 600 °C’de kalsine edilmiş yüksek B-TiO ₂ tozuna ait EDS analizi	48
Şekil 4.27: 250 °C, 42 bar, 6 saat sonucu elde edilmiş 1.5g H ₃ BO ₃ ilaveli TiO ₂ XRD analizi (brukit: 00-029-1360)	49
Şekil 4.28: 250 °C, 42 bar, 6 saat sonucu elde edilmiş 3g H ₃ BO ₃ ilaveli TiO ₂ XRD analizi (brukit: 00-015-0875)	49
Şekil 4.29: 250 °C, 42 bar, 6 saat sonucu elde edilmiş 7g H ₃ BO ₃ ilaveli TiO ₂ XRD analizi (anataz: 00-021-1272; brukit: 00-029-1360).....	50
Şekil 4.30: 250 °C, 42 bar, 6 saat sonucu elde edilmiş 11g H ₃ BO ₃ ilaveli TiO ₂ XRD analizi (anataz: 00-078-2486; brukit: 00-029-1360).....	50

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE KATKILI VE KATKISIZ TİTANYUM DİOKSİT TOZLARININ SENTEZLENMESİ

ÖZET

Özellikle üretilen malzemeye kazandırdığı üstün özellikler nedeniyle nano-bilim araştırmaları son yıllarda öncelikli ilgi ve çalışma alanlarından biri haline gelmiştir. Bu tez çalışmasında nano-hidrometalurji uygulamalarıyla katkılı ve katkısız titanyum dioksit (TiO_2) tozlarının sentezlenmesi amaçlanmaktadır. Hedeflenen katkı malzemesi bordur (B). Tez sürecinde sol-jel yöntemiyle nano tane boyutunda B katkılı ve katkısız TiO_2 tozlarının üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilecektir. Üretim sırasında üzerinde durulacak önemli konulardan bir tanesi de nihai ürün olan TiO_2 'de, anataz-rutil fazlarının kontrollü eldesidir. Çalışmada başlangıç malzemesi olarak analitik saflıkta titanyum izopropoksit ve titanyum sülfat gibi kimyasallar kullanılmıştır. Sıcaklık, pH, karıştırma hızı, süre gibi değişkenlerle uygun özellikte sollarin (kolloidal sistemler) hazırlanma şartları incelenmiştir. Sentez sırasında çeşitli katkı kimyasal malzemelerinin sol özelliklerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca sol-jel uygulamaları sadece normal şartlarda değil, aynı zamanda yüksek sıcaklık ve yüksek basınç değerlerinin sonuçlara yansımaları görebilmek açısından otoklavda da deneylendirilmiştir. Böylece, ortam şartlarının ürün özelliklerine etkileri tespit edilmiştir. Hidroliz parametreleri ile birlikte kalsinasyon şartları incelenerek çok ince boyutlu TiO_2 tozu üretimi gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon işleminde farklı sıcaklıklar ve o sıcaklıklara ulaşmak için farklı rejimler uygulanarak optimum sıcaklık ve süre tespit edilmiştir. Çalışmanın son aşaması elde edilen tozların karakterizasyonu ve kimyasal analizidir.

THE SYNTHESIS OF DOPED AND NON-DOPED TITANIUM DIOXIDE POWDERS BY SOL-GEL METHOD

SUMMARY

Investigations on nano-science, especially due to the enhanced properties of the produced material have become one of the privileges interest and study areas. The synthesis of doped and none-doped TiO_2 powders by nano-hydrometallurgical applications is aimed by this thesis study. Boron (B) is the considered doping material. The production of boron doped and non-doped nano- TiO_2 powders by sol-gel synthesis and characterization of the products will be realized during this study. Another important point will be focused on during the production is, providing a control on the formation of anatase-rutile phases of final product TiO_2 . In this study, analytically pure titanium containing chemicals are used as starting materials such as titanium isopropoxide and titanium sulphate. Appropriate sol (colloidal systems) preparation conditions will be investigated by several variables such as pH, temperature, stirring rate, duration. The effects of several chemical additives on the properties of sols will be investigated during the synthesis. Furthermore sol-gel applications will not only be experimented in normal conditions, also in autoclaves to observe the high temperature and high pressure effects on the properties of products. Thus, the effects of medium conditions on the properties of products will be determined. Hydrolysis parameters as well as calcination conditions will be investigated to produce nano sized TiO_2 particles. Optimum temperature and duration for the calcination process will be determined. Characterisation and the analysis of doped and none-doped nano sized TiO_2 particles will be the later stage of the study.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda nano-bilim konusu özellikle üretilen malzemeye kazandırdığı üstün özellikler nedeniyle bilimsel açıdan ilgi gören temel çalışma alanları arasına girmiştir. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nin bir konusu olan nano-malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu da bu çalışma alanlarının bir parçasını oluşturmaktadır. Nano-hidrometalurji kavramıyla sulu sistemlerde nispeten düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen yöntemlerle üstün malzeme özelliklerine sahip nano boyutlu malzemelerin sentezlenmesi konusu ülkemiz ve ilgili mühendisliğin gelişimi açısından önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, nano-hidrometalurji uygulamalarıyla katkılı ve katkısız titanyum dioksit (TiO_2) tozlarının sentezlenmesidir. Çalışma sürecinde sol-jel yöntemiyle nano boyutlu TiO_2 tozlarının üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın amacı, uygulama alanına bağlı olarak üstün özelliklere sahip nano boyutta katkılı ve katkısız TiO_2 tozlarının üretilmesidir. Çeşitli titanyum çözeltilerinden, hem normal şartlarda, hem de yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinde sol-jel yöntemiyle nano- TiO_2 taneciklerinin sentezlenmesi ve tozların karakterizasyonu amaçlanmaktadır. Bu yöntemin uygulanması sırasında çeşitli ilavelerle farklı özelliklere sahip yapıların üretilmesi de çalışmanın amaçları arasında yer almaktadır.

2. SOL-JEL YÖNTEMİ

2.1 Sol-Jel Yönteminin Tarihsel Gelişimi

Günümüzde bir ileri teknoloji üretim tekniği olarak tercih edilen sol-jel yönteminin tarihteki kullanım örnekleri incelendiğinde, önceki nesillerin sezgisel yeteneklerini tanımaya fırsat verdiği gibi, köklerinin, yapısal, dekoratif ve artistik fonksiyonlara da dayandığı ve her ne kadar genel kullanım nesnelerinde uygulansa da, malzemelere, zamanın uygun diğer yöntemleriyle elde edilemeyecek özellikler kattığı bilgisini bize verir [1].

Kullanışlı malzemeler elde etmek amacıyla kolloidlerin ilk kullanımı, bundan yaklaşık 17000 yıl önce Fransa'da Lascaux'de mağara boyalarında gözlemlenmiştir. Kullanılan pigmentler demir oksit, karbon ve kil esaslı olup, ince tozlara öğütülmüş, çökeltme ile sınıflandırılmış ve yüzey aktif stabilizör olara doğal yağların kullanımı ile suda çözölmüştür. İlginç olan ise dekoratif amaçlı kullanılan bu teknolojinin, günümüzde, seramiklerin yapısal ve pratik uygulamalarda kullanılmasını sağlayan dekorasyon yöntemleri ile büyük yakınlık gösteriyor olmasıdır [1].

Bir sonraki büyük gelişme, mineral halde olan öncü malzemelerin kimyasal olarak işlenmesine alternatif olarak, basit öğütme işlemine pişirme tekniklerinin ilavesi olmuştur. Yaklaşık 8000 yıl önce, harç ve tuğlanın ilk kullanımı görölmüştür [1].

Bir sonraki gelişme, boşluklu malzemelerin yüzeyini kaplamak amaçlı sırlama yöntemlerinin geliştirilmesidir. M.Ö. 2000 yılında Çin'de yüksek sıcaklıkta pişirilen, yüksek kalsiyum içerikli silikat sırlar kullanılmıştır. 2. Yüzyılla birlikte Mezopotamya'da sırlama kimyasının kullanımı oldukça bilinen bir hale gelmiştir. Çöktürme yöntemi ile çok ince taneli hematitçe zengin illitik (illit + kaolinit) kil fraksiyonları elde edilerek kapların üzeri boyanmıştır ve bu kaplar indirgeyici bir atmosferde pişirilerek, demiri, siyah manyetite indirgemek amaçlı kullanılmıştır [1].

İnce tozların veya bir süspansiyon içerisindeki kolloidal malzemelerin kalıplanıp, kurutulup ve daha sonra yüksek sıcaklıkta pişirme veya kimyasal işlemlerle yoğunlaştırılması gibi örnekler bize sol-jel fikrinin başlangıcını göstermektedir [2].

2.1.1 Sol-jel Biliminin Başlangıcı

Bu ilk teknoloji örneklerinin birçok kısmı, Roma İmparatorluğu'nun yıkılmasının ardından kaybolmuştur ve bir sonraki önemli gelişme, büyük olasılıkla 1644 yılında Von Helmont'un su bardağını bulması olmuştur. Silikat malzemeleri (taş, kum, çakmaktaşı vb.) alkali içerisinde çözerek, asit ile işlemekle, ağırlıkça orijinal silikat malzemeye eşit bir silikatlı çökelti elde etmeyi başarmıştır. 1840-1860 yılları arasında, porselen ve özel tuğla üretiminde kullanılan seramik öncü malzeme tozları için bağlayıcı olarak, cam yapımını geliştirmek için kum ile bir karışım, saf gözenekli taşı aşlamak ve sertleştirmek için bir yöntem ve "sentetik taş" üretmek için cam, kireç veya kireçtaşı ve kumun kullanıldığı patentli bir prosesin kullanılması gibi uygulamalarda sırlama solüsyonunun faydaları açıkça görülmüştür. Benzer bir gelişme olarak magnezyum hekzaflor silikat çözeltilerinin (günümüzde hala kullanımda), ince kalsiyum ve magnezyum florür kristalleri içeren dirençli amorf silika tabakaları eldesi sağlayan bir hidrolitik proses ile işlenerek, mermer yüzeylerinin cilalanmasında kullanılması gösterilebilir [2].

Ayrıca 19. yüzyılda birçok oksit malzeme, hidroksit jellerinden elde edilmiştir. Zirkonyanın, zirkonyum hidroksit jellerinin pişirilmesiyle eldesinden sonra (Vauquelin 1797), Berthier 1832'de, amonyak ile işlenmiş bakır ve zirkonyum tuzları karışımını pişirerek yeşil renkli bakır zirkonat elde etmiştir. Bu sırada, sol-jel prosesinin yapı taşı olacak iki önemli gelişme yaşanmıştır. Bunlardan bir tanesi, Becquerel, Faraday, Tyndall, Graham ve Schulze gibi bilimdeki dev isimlerin, kolloidlerin fiziksel özellikleri hakkında yoğun bir çalışmayı başlatmış olmaları, bir diğeri de, 1846'da Ebelmen'in, silisyum tetraklorür ile alkol arasındaki reaksiyon ile ilk silisyum alkoksiti elde ederek, ürünü, atmosferdeki normal neme uzun süre maruz bırakarak jelleştirmesidir. 1884'de Grimaux, tetrametoksilani hidroliz ederek silisik asit solü hazırlamış ve demir alkoksitlerden kolloidal demir oksit elde etmiştir. Ancak tüm bu bilimsel çalışmalara rağmen sol-jel malzeme alanında kayda değer bir gelişme 50 yıl boyunca görülmemiştir [2].

2.1.2 Sol-jel Teknolojisinin Gelişimi

Bu periyotta göze çarpan tek gelişme, silika jel kurutucuların, katalizörlerin ve absorblayıcı malzemelerin öncüsü olan W.A. Patrick'in homojen bir silika jeli kurutup daha sonra da 700 °C'ye kadar pişirerek çok gözenekli yapıda bir silika elde

etmesidir. 1923’de kısmen kurutulmuş malzemelerin, metal tuzları ile aşılandırılması sonucu güçlendirilmiş katalizörler elde edilebileceğini göstermiştir. 1930 yılında, sol-jel yöntemini içeren kuvvetlendirilmiş katalizörler ile ilgili pek çok patent almıştır[3].

Bu, sol-jel yönteminin teknolojik olarak yoğun bir şekilde gelişmesini sağlayacak birçok patentin oluşmasına, birçok faydalı malzeme üretimine ve konu ile ilgili çok geniş bir bilgi ve tecrübe sahibi olunmasına yol açmıştır. Hemen sonra, modern karakterizasyon yöntemlerinin gelişmesiyle, tüm bu bilgileri yorumlamak için kati teorik ilkeler oluşturulmuştur. Aslında tüm bu yeni yöntemler günümüzde uygulanabiliyor olmasına rağmen, konunun hala kuvvetli bir şekilde bu deneysel yaklaşımların etkisi altında olduğu söylenebilir. Bu sebeple konu hakkında geçmişte yapılan geniş çalışmalar hala önemlidir, göz ardı edilmemiştir, sadece yeni sebep/sonuç ilişkileri ışığında tekrar keşfedilmektedir [3].

2.2 Sol-Jel Yönteminin Avantajları

Yoğunlaşma haricindeki tüm proses kademeleri için ihtiyaç duyulan sıcaklıklar, çoğu kez oda sıcaklığına yakın olacak kadar düşüktür. Böylece hem malzemenin kendisi hem de hapsolan numunelerdeki termal bozulma riski en az seviyeye inmiş olur ve yüksek saflık ve stokiyometriye erişilebilir.

Metal alkoksit ve metal alkil/alkoksitler gibi öncül malzemeler, çoğunlukla uçucudurlar ve mikroelektronik sanayi için geliştirilen teknikler kullanılarak kolayca yüksek derecede saflaştırılabilirler (destilasyon veya süblimleştirme). Bu da yüksek saflıkta ürün eldesine katkıda bulunan bir durumdur.

Farklı metaller içeren organometalik öncül malzemeler karıştırılabildiğinden, homojenlik ve kontrollü katkılandırma kolayca ulaşılabilir bir hal almıştır.

Hidroliz ve yoğunlaşma, asit ve bazlar ile katalize edilebilir ancak ekstrem pH şartlarından, özellikle asit ile katalize edilmiş hidrolizin ardından hızlı nötralizasyon veya tamponlama yapılması gibi “2 adım” metodu kullanılarak uzak durulabilir. Bu yolla pH’a duyarlı organik numuneler (örneğin; boya) ve hatta enzim içeren biyolojik numuneler ve bütün hücre tutulabilir ve hala fonksiyonlarını sağlıyor durumda olur.

Bu yöntemle yüksek poroziteli malzemeler ve nanokristalin malzemeler hazırlamak mümkündür.

Öncül malzemenin uygun kimyasal modifikasyonu ile hidroliz ve yoğunlaşma hızı kontrol altına alınabilir, kolloid parçacık boyutu ve gözenek boyutu kontrol edilebilir ve nihai ürünün gözeneklilik ve gözenek yüzey kimyası kontrol edilebilir.

İşlevsel hale getirilmiş öncül malzemeler kullanarak, organik ve biyolojik numunelerin gözenekli silikat camı üzerine kovalent bağlanması mümkün olabilir.

Yaşlandırma ve kurutma şartlarını kontrol ederek, gözenek boyutu ve mekanik mukavemet gibi özelliklerin kontrolü sağlanabilir.

Polimerize olabilen organik ligandlar içeren organometalik öncül malzemeler kullanarak, hem inorganik hem de organik polimer ağları içeren malzemeler üretilir.

Tutulmuş organik numuneler, kontrollü boyut ve şekle sahip gözenekler yaratmak için şablon olarak görev yapabilir. Daha sonra bu numunelerin ayrılması (örneğin; ısı veya kuvvetli asit işlemiyle), katalizör bölge potansiyeline sahip “moleküler parmak izleri” bırakır.

Sıvı öncül malzemeler kullanıldığından beri, işleme veya ergitmeye gerek duymaksızın, seramik malzemeleri belli bir aralıkta karmaşık şekillerde dökülebilmek ve ince filmler veya monolit fiberler üretebilmek mümkündür.

Başlıca optik parça uygulamalarında öncülük edecek, optik kalitesi iyi malzemeler elde etmek mümkündür.

Sol-jel prosesinin düşük sıcaklığı, genelde oksit metallerin kristalizasyon sıcaklığının altındadır ve bu da ürünün nadir amorf malzeme olmasına olanak verir [3].

2.3 Sol-Jel Yönteminin Sınırlamaları

Tüm bu avantajlara rağmen, sol-jel ile üretilen malzemeler için de sınırlamalar vardır. Öncül malzemeler genellikle pahalıdır ve neme duyarlı olup, optik kaplamalar gibi özel amaçlı uygulamaların büyük boyutlu üretim alanlarına taşınmasına engel oluşturur. Ayrıca süreç, zaman alan bir süreç olup, özellikle dikkatli bir yaşlandırma ve kurutma işlemine gerek vardır. Tam olarak sınırlayıcı bir etken olmamasına rağmen uzun ve sürekli bir üretimin planlandığı durumlarda, süreçteki toplam hacim, daha hızlı süreçlere göre önemli ölçüde daha fazladır. Sonuç olarak yoğunlaşma sırasındaki boyutsal değişimler, kurutma sırasındaki çekme ve gerilme çatlakları

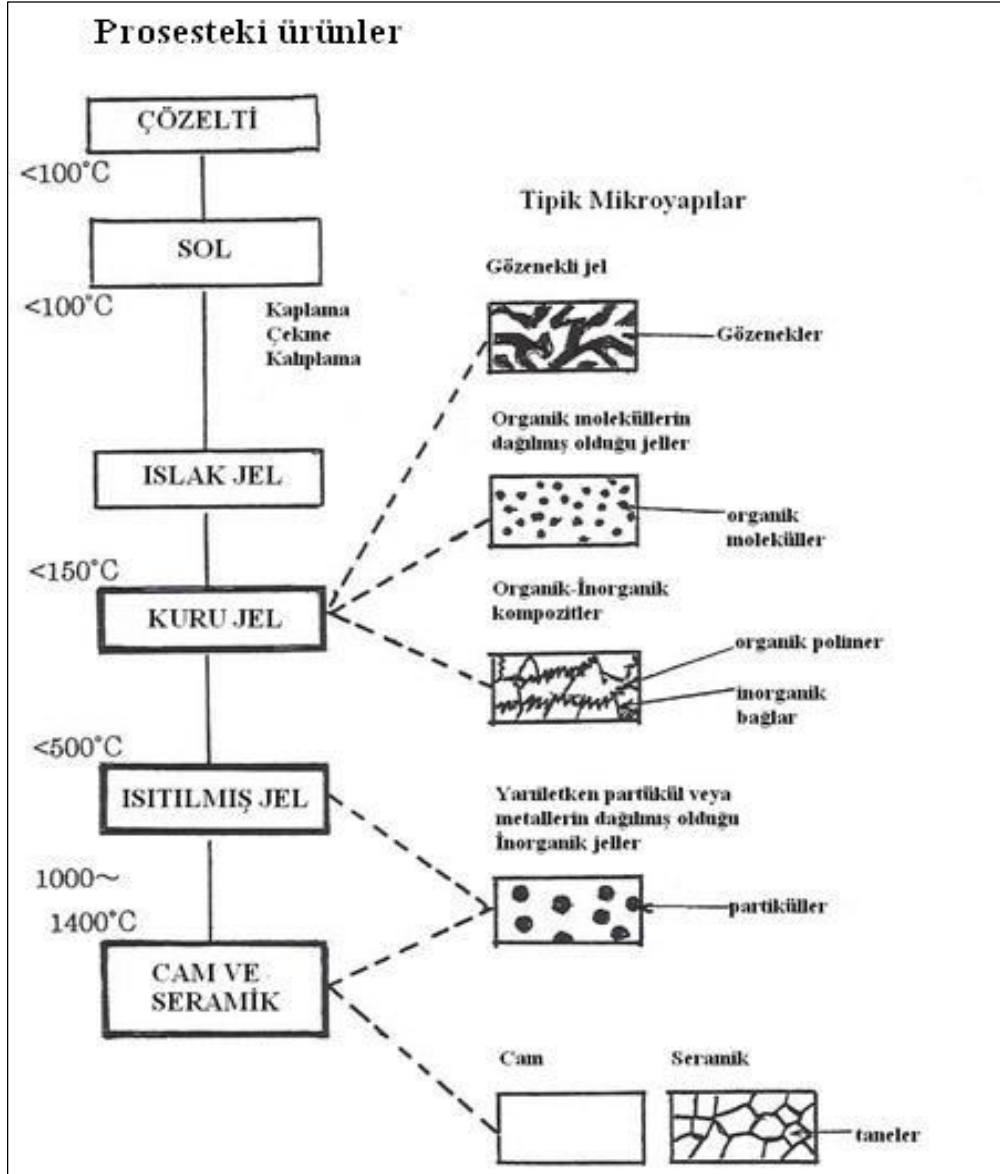
üstesinden gelinemeyecek problemler değildir, ancak yoğun dikkat gerektirir. Bu önemli sınırlamalar, uygulamada, diğer yöntemlerle elde edilemeyecek özelliklere sahip sol-jel malzemelerinin avantajlarından maksimum derecede yararlanılmasını gerektiren faktörlerdir [3].

2.4 Sol-Jel Yönteminin Önemi ve Temel Uygulama Alanları

Sol-jel yöntemi malzeme geliştirme açısından çok önemli bir yöntemdir. Bu yöntem, malzeme üretiminde yeni bir teknoloji olarak kullanılmaya başlandığından beri, daha iyi özelliklere sahip, çok daha düşük maliyetle bir hedef malzeme üretmek için tercih edilen en önemli teknoloji olmuştur. Geçtiğimiz son 3 yüzyıl boyunca yoğun ve kapsamlı temel araştırmaların sonucu olarak sol-jel çok yönlü kullanılabilen bir yöntem haline gelmiştir. Bu yöntem ile elde edilen malzeme türleri; metalik, inorganik, organik ve hibrid malzeme gruplarını kapsar. Sol-jel yöntemi ile üretilmiş malzemelerin kullanım alanları, ileri teknoloji malzemelerden genel amaçlı kullanılan malzemelere kadar geniş bir yelpaze oluşturur. Bu sebeple sol-jel yöntemi pek çok sayıda malzeme türünü üretmede ve geliştirmede kullanılabilir [4].

Sol-jel yönteminin önemi, geleneksel malzemelerin özelliklerinin ve üretiminin geliştirilmesi ve yeni ve değerli malzemelerin oluşturulması şeklinde tanımlayabilecek iki temel duruma bağlıdır [4].

Şekil 2.1’de sol-jel prosesi ile malzeme üretiminin adımları ve nihai ürünlerin mikroyapı örnekleri gösterilmiştir. Nihai ürünler kurutulmuş jel, ısıtılmış jel ve cam ve seramiktir [4].



Şekil 2.1: Sol-jel yöntemi adımları ve nihai ürünlere ait mikroyapı örnekleri (koyu çerçeveli kutu içerisindeki, sol-jel yönteminin olası nihai ürünleridir) [4].

Genel anlamda malzeme üretimi amaçlı bir sol-jel yöntemi, oksit kaynağı olarak metal alkoksit ve asetil asetonat gibi metal bileşikleri, hidroliz ajanı olarak su, çözücü olarak alkol ve katalizör olarak asit veya baz içeren bir çözelti ile başlar. Metal bileşikleri yaklaşık oda sıcaklığında hidroliz ve polikondensasyona uğrar ve polimer veya ince partiküllerin sol içerisinde dağılmasına neden olur. Daha sonra gerçekleşen reaksiyon partikülleri bağlar, solü katılaştırarak halen içerisinde su ve

çözücü içeren ıslak bir jel haline getirir. Genellikle solün jele dönüşümü sırasında çeşitli şekiller oluşur. Suyun ve çözücünün buharlaştırılması ile kuru bir jel elde edilir ve bu kuru jel nihai ürünlerden bir tanesidir. Elde edilen jelin birkaç yüz santigrat derecelere veya daha yüksek sıcaklıklara ısıtılması ile yoğun oksit malzemeler elde edilir ve bu da bir başka nihai ürün olarak kabul edilir [4].

Şekil 2.1 ile birlikte yapılan bu açıklamalar, sol-jel prosesinin, bir düşük sıcaklık prosesi olduğunu belirtir. Sol-jel yöntemi, bir çözeltiden başlangıçla uygulandığından, çok yönlü ve birçok şeyin başarılabilirdiği bir yöntemdir. Farklı birçok morfolojiye ve mikroyapıya sahip malzemeler üretilir. Çizelge 2.1’de, sol-jel yöntemi ile üretilmiş malzemelerin morfolojileri gösterilmiştir [4].

Çizelge 2.1: Sol-jel yöntemi ile üretilmiş malzemelerin şekilleri [4]

Şekil	Açıklama
Yığın (bulk) kütleler	Çubuk (silindir), plaka, sac
Fiberler	Sürekli fiberler
Kaplama filmleri	İnce filmler, kalın filmler
Desteksiz saclar	Saclar
Membranlar	Mikrofiltreler
Partiküller	Küresel partiküller

Yığın kütleler, jelleşmiş solün bir kalıba dökülmesi ile elde edilebilir. Fiberler, eğer uygun bileşimin solü kullanıldıysa, viskoz olan solden çekilebilir. Kaplama filmleri, solün daldırma veya döndürerek kaplama tekniği kullanılarak kaplanmasıyla elde edilebilir. Desteklenmemiş filmler, filmin, alkoksit çözeltisi ve su arayüzeyinde sentezlenmesi ile elde edilebilir. Membranlar, solün, iri gözenekli oksitler üzerine boşaltılmasıyla hazırlanabilir. Keskin boyut dağılımına sahip partiküller, sol içerisinde çöktürülüp geliştirilebilirler [4].

Sol-jel yöntemi ile üretilen malzemelere ait mikroyapı örnekleri Çizelge 2.2’de gösterilmiştir. Mikroyapılar üç grupta sınıflandırılır: gözenekli, yoğun ve organik-inorganik hibrid. Bu üç gruptan gözenekli ve organik-inorganik hibrid olan mikroyapılar, oda sıcaklığına yakın düşük sıcaklıklarda elde edilirler. Şekil 2.1’de de gösterildiği gibi kurutulmuş jeller, sol-jel yönteminde nihai ürünlerden biri olarak kabul edilir. Oksit jeller genellikle gözeneklidir ve bu gözeneklilik, silika aerogel ve diğer oksit aerogeller ve yüksek performans sıvı kromatografilerdeki silika kolonları gibi uygulamalarda kullanılan faydalı malzeme oluşumunu sağlar [4].

Çizelge 2.2: Sol-jel yöntemi ile üretilen malzemelerin mikroyapı türleri [4]

Mikroyapı	Malzeme örnekleri
Gözenekli	Silika ve diğer oksit aerogeller Sıvı kromatografisi için silika kolonlar
Yoğun	
Camlar	Fiber optikte kullanılan silika camı
Polikristalin malzemeler	Ferroelektrik kaplama filmleri
	Titanyum oksit kaplamalar
İnorganik-inorganik hibridler	Metal ve yarıiletken kolloid dağılımlı silika camı
Organik-inorganik hibridler	
Birbirleri ile bağlanmış, dağınık organik ve inorganik numuneler	Polimetilmetakrilat silika-titanya
Organik molekül ve pigment dağılmış inorganik veya hibrid matriksler	Organik pigment dağılmış silika film
	Rodamin B molekülleri dağılmış silika film

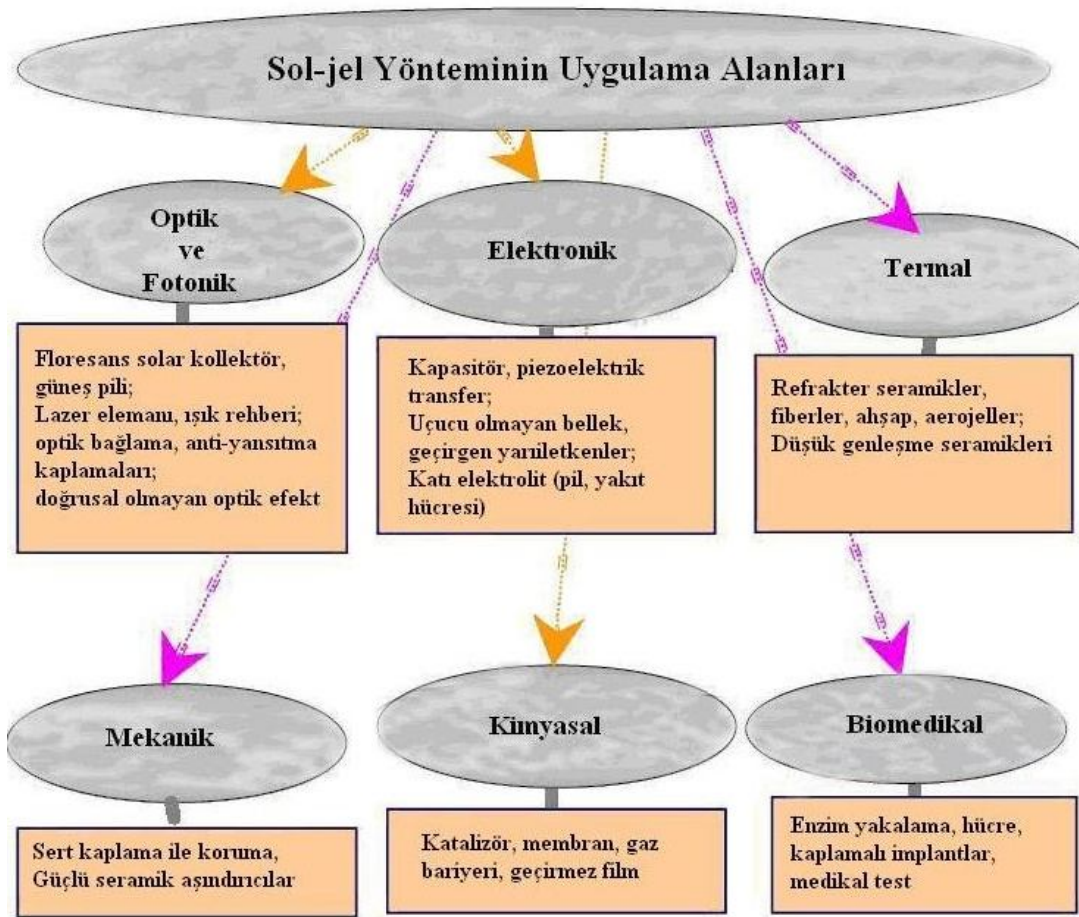
Diğer taraftan, başlangıç çözeltilerine, alkali alkoksilanlar, metil metacrylateler, polidimetilsiloksanlar veya organik boyalar gibi organik bileşikler ilave edildiğinde, organik-inorganik hibridler oluşur. Sol-jel yönteminin düşük sıcaklık karakteristiğinden dolayı pekçok hibridin oluşması mümkündür. Organik-inorganik hibridlerin ısıtış işlemleri, 200 °C’nin altında olacak şekilde sınırlandırılmalıdır. Organik-inorganik hibridlerin, sol-jel yönteminin en önemli malzeme alanlarından bir tanesi olduğu unutulmamalıdır. İki çeşit organik-inorganik hibrid vardır.

Bunlardan bir tanesi, içerisinde organik ve inorganik numunelerin birbiri ile bağlandığı dağıldığı malzeme gurubu olup diğeri ise, dağılmış organik moleküller ve pigmentler içeren inorganik veya hibrid matrikslerdir [4].

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi, jelin, birkaç yüz santigrat derecelere ve daha yüksek sıcaklıklara ısıtılması sinterlenme ya da yoğun bir mikroyapı içerisinde gözenekli bir mikroyapının çökmesine sebep olur, malzeme bileşimine bağlı olarak cam, seramik ve inorganik-organik mikrokompozitlerin üretimi gerçekleştirilir [4].

Bahsedilen avantajlar ve karakteristik özellikler doğrultusunda sol-jel yöntemi, pekçok sayıda farklı malzemenin üretiminde uygulanan bir yöntemdir. Sol-jel yönteminin uygulama alanları, Şekil 2.2’de de görüldüğü gibi, bu yöntemle üretilmiş malzemelerin işlevleri temel alınarak şu temel başlıklar altında toplanabilir:

- Optik ve fotonik
- Elektronik
- Termal
- Mekanik
- Kimyasal
- Biyomedikal



Şekil 2.2: Sol-jel Yönteminin Uygulama Alanları [4]

2.4.1 Optik ve Fotonik Özelliklere Sahip Malzemelerin Uygulamaları

Günümüzde, ileri teknoloji uygulamalarının farklı alanlarında kullanılan çok çeşitli optik ve fotonik özelliklere sahip malzemeler geliştirilmiştir. Bu duruma bağlı olarak da sol-jel yöntemi, optik ve fotonik özellikli malzemelerin üretiminde önemli bir yere sahiptir ve bu durumun örnekleri Çizelge 2.3’de gösterilmiştir [4].

Çizelge 2.3: Sol-jel ile üretilmiş optik ve fotonik işlevlere sahip malzemeler [4-14]

Optik fonksiyon	Uygulama	Örnek malzeme
(A) Işık üretimi		
Lüminesans	Floresan solar kolektör	Rodamin katkılı silika film
Lazer	Lazer elemanı	Nd lazer
	Mikroküre lazer	Dye lazer
Doğrusal olmayan optik efekt	2. harmonik nesil (SHG)	DCM katkılı hibrid PZT filmler
(B) Işık geçirgenliği		
Işık kılavuzu	Fiber optik	SiO ₂ cam tüp
	Düzlemsel optik dalga kılavuzu	SiO ₂ - TiO ₂ filmler
(C) Soğurma ve yansım		
Optik soğurma	Otomobil camları için renkli kaplamalar Geri dönüştürülebilir renkli cam levhalar UV kalkan kaplaması	SiO ₂ : Cu-Mn-Co-Cr-O
	Renkli TV kontrast artırıcı	Organik pigment-SiO ₂ film SiO ₂ -TiO ₂ film CeO ₂ -TiO ₂ film
	Fotokromizm	Organik pigment katkılı SiO ₂ -ZrO ₂ film
Yansım	Elektrokromizm	AgCl katkılı Na ₂ O-Al ₂ O ₃ - B ₂ O ₃ -SiO ₂ film
	Güneşışığı kalkanı	WO ₃ film
	Head-up display	In ₂ O ₃ -SnO ₂ film
	Lazer füzyon ayna aparatları	TiO ₂ -SiO ₂ film
Yansıtma	Berrak görüntü	ZrO ₂ film
	Kontrast artırıcı ve elektromanyetik kalkan filmi	(TiO ₂ - SiO ₂)- TiO ₂ - SiO ₂ çok katmanlı filmler
	Lazer hasar diirençli filmler	ITO katkılı SiO ₂ - SiO ₂ çok katmanlı film
Sıvı kristal	LCD	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ çok katmanlı film sıvı-kristal içeren SiO ₂ - TiO ₂ filmler
(D) Optik bağlama, dalgaboyu seçimi ve diğer fotonik fonksiyonlar		
Doğrusal olmayan optik efekt	Ultra yüksek hız anahtarı	α -Fe ₂ O ₃ film
Işık yükseltici	Er ⁺³ katkılı fiber	Au kolloid içeren SiO ₂ film
Dalgaboyu seçimi ve diğer fonksiyonlar	Fotonik kristal	CuCl nokta içeren SiO ₂ film
	2D fotonik kristal	Er ⁺³ katkılı SiO ₂ -Al ₂ O ₃ fiber
	2D ve 3D fotonik kristal	SiO ₂ kolloidal kristal
		TiO ₂ jel
		Organik-ZrO ₂ -SiO ₂ hibrid
(E) Enerji üretimi ve çevre temizliği		
Fotovoltaik etki	Güneş hücreleri	Organik boya ile kaplı TiO ₂ film
Fotokatalizör	Hidrojen oluşturma	TiO ₂ film
	Organik atıkların ayrışması	TiO ₂ film
Optik, kimyasal sensör	Çözeltideki bileşenlerin lüminesans ile tayini	Fiber optik üzerine SiO ₂ kaplama
Gaz analizi	Ayrıntılı yansım ile CO tayini	SnO ₂ nanokümeler

2.4.1.1 Işık Üretme Özelliğine Sahip Malzemeler

Sol-jel yöntemi ile elde edilmiş ve ışık üretme özelliğine sahip malzemeler, Çizelge 2.3’de “(A) Işık Üretimi” başlığında listelenmiştir. Aslında bu malzemeler, ışığı, bir takım lüminesans, lazer ve doğrusal olmayan optik efektler kullanarak, kullanılabilir ışığa çevirirler [5].

2.4.1.2 Işık Geçirme Özelliğine Sahip Malzemeler

Çizelge 2.3’de “(B) Işık Geçirgenliği” bölümünde sol-jel yöntemi ile elde edilmiş iki tip optik dalga kılavuzu gösterilmiştir. Bunlardan bir tanesi, telekomünikasyonda kullanılan fiber optikleri ile kaplamada kullanılan SiO_2 camı olup diğeri ise, optik IC’ler için düzlemsel optik dalga kılavuzudur [6,7].

2.4.1.3 Optik Absorbsiyon ve Yansımaya Özelliğine Sahip Malzemeler

Optik absorpsiyon özelliği, malzemeleri renklendirme amaçlı kullanılmaktadır. Gri renkli CuMnCrO_x - SiO_2 filmleri, otomobil camlarına uygulanır [8]. TiO_2 - SiO_2 ve CeO_2 - TiO_2 filmleri, yüksek UV absorpsiyonu özelliklerinde dolayı kaplama olarak kullanılan filmlerdir [9,10]. Işığı yansıtma özelliğinden, güneş ışığı kalkanı kaplamalarında yararlanılır ve bunun en iyi örneği, sol-jel yöntemi ile üretilmiş In_2O_3 - SnO_2 kaplamalardır [11]. TiO_2 - SiO_2 filmleri, otomobil rüzgar kalkanlarında en sık kullanılan sistemlerdir [12]. Çeşitli camlara uygulanan yansıtma özellikli kaplamalar sol-jel yöntemi ile elde edilir. Örneğin, içerisinde net bir şekilde görünmesine gerek duyulan vitrin camlarında çok katmanlı (TiO_2 - SiO_2)- TiO_2 - SiO_2 filmler uygulanır [13]. Levy tarafından geliştirilmiş ve sıvı-kristal moleküller içeren SiO_2 - TiO_2 filmleri, sıvı kristalli görüntüleme cihazlarında (LCD) kullanılır [14].

2.4.1.4 Enerji ve Çevresel Sorunların Çözümüne Katkıda Bulunan Malzemeler

TiO_2 ve TiO_2 temelli filmler, ışık-enerji çevrimi, hidrojen üretimi ve çevre temizliği sağlayan malzemeler olarak çok geniş şekilde çalışma konusu olmuştur ve sol-jel yöntemi ile üretilmiştir [4]. Organik boyalı TiO_2 filmler, TiO_2 ’nin fotovoltaiik özelliği temel alınarak güneş pili yapımını sağlar [15]. TiO_2 filmler fotokatalizör olarak, hidrojen üretiminde ve çevre temizliği amaçlı organik atıkların ayrıştırılmasında kullanılır [16,17].

Fiber optik üzerine gözenekli SiO₂ temelli kaplamalı optik ve kimyasal sensörler, çözeltilerde atık tayini amaçlı kullanılır. Yokolma olayından faydalanılır. SnO₂ nanokümelerinin yansıma spektrumları, gaz sensörü olarak kullanılabilir [18,19].

2.5 Fotokatalizör Nitelikteki TiO₂'nin Sol-jel Prosesi İle Hazırlanması

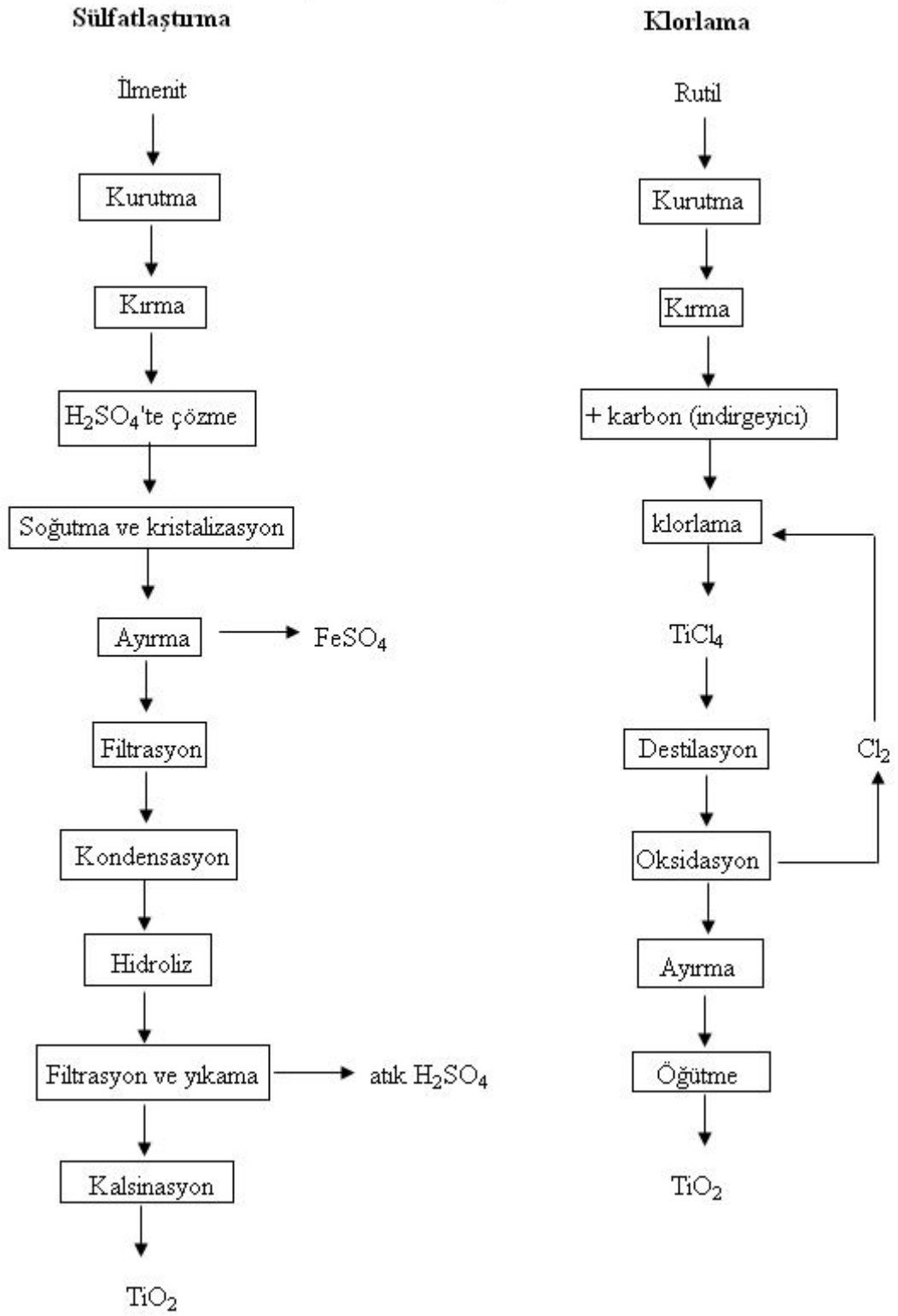
Tozlar, nanopartiküller ve filmler gibi fotokatalitik TiO₂ malzemeler hakkında çok sayıda çalışma yapılmıştır. Daha önce de bahsedildiği gibi, TiO₂, organik bileşenlerin CO₂ ve suya, NO_x bileşenlerinin NO₃⁻'ye, SO_x bileşenlerinin SO₄⁻'ye fotooksidasyonu ve fotokorozyon göstermeme gibi mükemmel fotokatalitik özelliklere sahiptir. Göze çarpan bir diğer özelliği de, TiO₂ yüzeyi, kimyasalların foto-oksidasyonuna ait farklı mekanizmalar ile ışık ile uyarılmış süperhidrofillik özelliği göstermesidir [20]. Fotokatalitik TiO₂ elde etmenin kabaca iki yolu olduğu söylenebilir; bunlardan biri sulu bir yöntem olan sol-jel tekniği olup, diğeri kuru bir yöntem olan biriktirmedir. Konuyla alakalı pekçok ticari ürün geliştirilmesinde sol-jel yöntemi çok önemli bir rol oynamıştır [4].

TiO₂, Şekil 2.3'de gösterildiği gibi ticari olarak sülfürleme veya klorlama yöntemi ile üretilir. TiCl₄ veya TiOSO₄ (Ti(SO₄)₂), gerekli saflaştırmalardan sonra rutil veya ilmenitten elde edilir (sırasıyla; karbon ve klor ile ısıtarak veya sülfirik asit içerisinde çözerek) ve hidroliz ile TiO₂'ye dönüştürülür. Elde edilen amorf TiO₂ kristalizasyon için kalsine edilir. Anataz fazı, yüksek sıcaklık fazı olan rutile göre daha yüksek aktiviteye sahibi olduğundan genellikle düşük kalsinasyon sıcaklıkları tercih edilir [21]. Brukit (brookite) TiO₂ de fotokatalitik faaliyet göstermesine rağmen yapay olarak zor elde ediliyor olmasından dolayı hakkında sadece birkaç bilimsel çalışma vardır [22,23].

Kristalleşme, safsızlıklar, kafes hataları, soğurma kuvveti, reaksiyon şartları gibi fotokatalitik aktiviteyi etkileyen pekçok faktör vardır ve konuyla ilgili detaylı bilgiler çok net değildir. Uygulamada, en ünlü ticari tipte fotokatalitik TiO₂'lerden biri olan Degussa P25, %70 anataz ve %30 rutil karışımı olup %100 anataz değildir [21,24,25,26].

Sol-jel yöntemi ile fotokatalitik TiO₂ elde etmenin avantajları; CVD ve püskürterek biriktirme gibi yöntemlere göre çok daha basit ve düşük maliyetli bir yöntem olması, kalsinasyon için daha düşük sıcaklıklar gerektirmesi, farklı elementlerin katkı

malzemesi olarak kolay ve homojen bir şekilde ilave edilebiliyor olması, organik malzemelerle kolayca bir kompozit elde edilebiliyor olması ve çeşitli katkılarla yapının (nanopartikül, film, fiber, gözenekli gibi) kolayca kontrol edilebiliyor olması sayılabilir. Titanyum alkoksit, klorür, oksisülfat veya TiO_2 ürünleri (sol) gibi çok çeşitli öncül malzeme, ticari olarak kullanıma uygundur. Solün stabilitesi açısından, reaksiyon şartları (sıcaklık veya pH), beklenen ürün formu (toz, nanopartikül, film v.b.) veya üzerine kaplama yapılacak taban malzemesi gibi faktörler göz önünde bulundurularak çeşitli öncül malzemeler seçilebilir. Bu öncül malzemelerin reaktiflikleri, alkoksi grubunun türü veya şartlara ilave olarak karşıt anyonuna da bağlıdır [4].



Şekil 2.3: Genel TiO_2 hazırlama prosesi [4]

2.5.1 Sol-jel Yöntemi İle Üretilen Nanoyapılı TiO₂ Malzemeler

Nanoyapılı TiO₂ malzemeler, fotokatalitik uygulamalarda büyük ilgi alanı uyandırdığı gibi fotovoltaiik piller ve yarı iletken cihazlar konusunda da oldukça dikkat çekici bir konumdadır. Nanopartiküller, nanotüpler, mezopor malzemeler ve benzerleri, sol-jel yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde elde edilmiştir [4].

Fotokatalitik TiO₂ tozu (partikül), yüksek yüzey alanı özelliğinden dolayı, hava ve su saflaştırmada başarılıdır. Yapay üretimde en büyük problem, sol-jel yöntemi ve kalsinasyon sırasında tozlar arasında kümelenme yaşanmasıdır. Bunu önlemek amacıyla, TiO₂ solünü SiO₂ matrisi içerisine yerleştirmek, pH'ı ayarlamak, master olarak aktif karbon ilave etmek, hidrotermal ön işlem uygulamak ve “reverse miselle” yöntemini kullanmak gibi çok çeşitli geliştirici yöntemler üzerinde çalışılmıştır. İlave olarak, belli tane boyutuna sahip farklı kaliteleredeki ticari fotokatalitik TiO₂ tozları da kolayca elde edilebilir durumdadır [27,28,29,30].

Sulu çözeltilerdeki atık malzemeler, TiO₂ nano-tozlar sayesinde UV ışık radyasyonu ile etkin bir biçimde ayrıştırılabilir. Ancak bu teknoloji, yüksek maliyet ve TiO₂ tozlarını süspansiyon içerisinden ayrılmasındaki zorluklardan dolayı etkin şekilde ticarileşememiştir. Yine de, gaz fazı ayrışmalarında ve matris veya metal bağlı sistemlerdeki uygulamalarda yoğun ilgi çekmektedir. Pekçok bilimsel grup tarafından, TiO₂ nano-tozlarının yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, tane ve gözenek boyut dağılımı, kristalleşme, faz bileşimi ve katkılandırma gibi özellikleri ile fotokatalitik özellikleri arasındaki ilişkiler araştırma konusu olmuştur. Z. Zhang, tane boyutunun, e^- / h^+ yeniden birleşme prosesinin dinamiklerinde çok kritik bir faktör olduğu üzerinde ısrarla durmuştur. Çapı, ≤ 11 nm olan TiO₂'yi, Fe⁺³ ile katkılandırmanın, yüzey e^- / h^+ yeniden birleşimini engelleyerek fotonik etkinliği arttırdığını ileri sürmüştür [30].

2.5.2 Kompozitler ve Katkı Maddesi İlavesi

Fotokatalitik TiO₂'nin düşük yapışma yeteneği ve fotokatalitik verimi (sadece UV ışıktaki aktif) gibi bazı problemlerinden dolayı bu özellikleri geliştirmek amaçlı pek çok kompozit çalışması yapılmıştır. Bu kompozitleri ve metal katkı malzemeleri elde etmede sol-jel yöntemi yaygın olarak kullanılmıştır [38].

Emici bir kompozit, çevresel arıtma ve/veya antibakteriyel malzemeler için kullanılacak fotokatalitik TiO₂'nin düşük yapışma özelliğini dengelemek zorundadır.

Örneğin, VOCs için mükemmel bir emici olduğu bilinen aktif karbon, kendisi de fotokatalitik TiO_2 tarafından ayrıştırılabilir olmasına rağmen oldukça kullanışlıdır [4].

Yoneyama, aktif karbon üzerine desteklenmiş TiO_2 fotokatalizör ile ilgili bir çalışma yayınlamıştır. TiO_2 yüklenmiş aktif karbon, bir TiO_2 kolloidal çözeltisine aktif karbonun daldırılması ve santrifj ve kurutmadan sonra 300°C 'de 1 saat boyunca ısıtılması ile elde edilmiştir. X-ışını difraksiyonu analizi sonucu elde edilen TiO_2 partiküllerinin anataz fazında olduğu söylenmiştir. Tipik bir bitki öldürücü madde olan "propyzamide"nin sulu bir çözeltide ısı bozunuma uğradığını ve ağırlıkça %80 TiO_2 yüklenmiş aktif karbonun, saf TiO_2 'ye ve aktif karbon ile TiO_2 karıştırılmış süspansiyona göre çok daha iyi reaksiyon verimine sahip olduğunu bulmuşlardır [31].

T. Kitaoka, TiO_2 levhaya metal oksit (CaO , MgO , CaO_3 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3) ilavesinin etkisi ile ilgili bir çalışma yapmıştır. Al_2O_3 ve Fe_2O_3 , NO_x 'in fotooksidasyonunu etkilemezken, UV ışınımı altında NO_x giderici olarak CaO 'nun en büyük etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır. CdS/TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, WO_3/WS_2 gibi birçok heterojen yarı iletken sistemler araştırma konusu olmuştur. Günümüzde, oldukça hassas ışık ile uyarılmış hidrofilik reaksiyonları barındıran TiO_2/WO_3 sistemleri üzerine odaklanılmıştır ve bu sistemler sol-je yöntemi ile üretilmektedir [32].

TiO_2 oldukça etkin bir fotokatalizör olmasına rağmen sadece UV ışık radyasyonu ile aktif hale gelmektedir. Fotokatalizin etkinliğini geliştirmek amaçlı görünür ışıktan da yararlanabilmek adına çok çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Katkı maddesi ilaveleri (N, S, F, geçiş metalleri ve nadir toprak metalleri) geniş bir şekilde çalışma konusu olmuştur ve homojenlik ışığında metal katkılı TiO_2 eldesinde sol-jel yöntemi, nihai ürün eldesinde oldukça uygundur [39].

Üretim prosedürü oldukça basittir ve titanyum öncül malzemelerinin katkı iyonlarının hidrolizinden oluşur. Sol-jel yöntemi, N-, F-, S-katkılı TiO_2 fotokatalizörlerinin eldesi için başarıyla uygulanmıştır ve görünür ışıktan da faydalanabilmek adına sırasıyla sıvı NH_3 , $(\text{NH}_2)_2$ veya NH_4F ve H_2SO_4 veya $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kullanılmıştır. Katkılandırmanın etkileri hala tartışma konusudur [40].

2.5.3 Son İşlem

Kristalleşmeyi arttırmak için, sol-jel yöntemi ile elde edilen fotokatalizörler bir son işleme tabi tutulurlar. Bu amaçla genel olarak 500-800 °C’de sinterlenirler. TiO₂’nin kristalleşmesi sinterleme sıcaklığına bağlıdır ve yükselen sıcaklıklarda giderek anataz fazından daha az aktiviteye sahip olan rutil fazı oluşmaya başlar. Ayrıca, kalsinasyon işlemi, tane aglomerasyonuna ve tane büyümesine sebep olur. Bu nedenle, kristalizasyon için gerekli olan kalsinasyon adımı olmadan geliştirilen son işlem prosesleri, en çok tercih edilenlerdir [38].

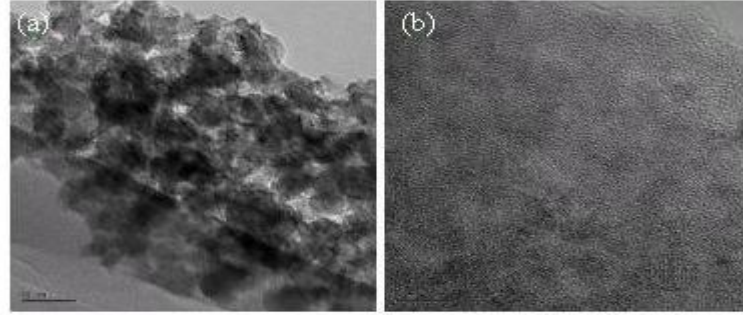
Son işlem şartlarını belirginleştirmek için pek çok çalışma yapılmıştır. Önceden hazırlanmış katılar, alkalın veya asidik katalizörlere ihtiyaç duyarlar ve daha sonra da, mikrodalga, ultrasonik, hidrotermal ve/veya peptizasyon işlemleri gibi düşük sıcaklıklarda kristalizasyonu destekleyici fiziksel işlemler gerektirir [38].

S. Daniele, sol-jel yöntemini kullanarak bir katalizör yardımı ile düşük sıcaklıkta fotokatalitik TiO₂ nanopartikülleri elde etmeyi başarmıştır ve bunları selülöz fiber gibi organik bir taban üzerine kaplama olarak uygulamıştır. Tetra butil amonyum bromid ile TTIP’den düşük sıcaklıkta (100 °C) hem anataz hem de brukit karışımı nanopartiküller elde etmişlerdir ve ticari TiO₂ ile aynı fotokatalitik etkinlikte (gaz metanolün ve sıvı fenolün ayrışması) olduğunu ileri sürmüşlerdir. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda yüksek kristalleşme, iyi fotokatalitik etkinlik ve basitliğin, prosesin temel özellikleri olduğunu belirtmişlerdir [33].

2.6 Sol-jel Yöntemi İle Üretilmiş TiO₂’nin Sinterlenmesi

TiO₂, temel uygulama alanı olarak beyaz pigment konusunda gelişme gösterse de, aynı zamanda güneş pilleri, lityum piller, elektronik ve katalizör uygulamalarında da yer almaktadır. Tane boyutu, TiO₂ seramiklerin fiziksel ve kimyasal davranışlarında çok önemli bir rol oynamaktadır. Nanokristalin yapıdaki TiO₂, birçok araştırmacı tarafından sol-jel prosesi ile üretilmiş olsa da, tane boyutunun etkisi ve tane dağılımının nanokristalin TiO₂’nin yoğunlaşmasına olan etkisi hakkında yeterli çalışma yoktur. Barringer ve Bowen 1982’de, ilk toz sentezi için kullanılan TiO₂ öncül malzemelerin doğası ve bu şekilde üretilen tanelerin boyutu ile tozun sinterlenmesinde ham şekillerdeki toz paketlenmesi arasında bir ilişki farketmişlerdir. Bulgular, titanyum isopropoksitten (TTIP) elde edilen tozların (TiO₂

I) ortalama boyutları 0.07 – 0.3 μm arasında değişen çok çekirdekli amorf tanecikler içerdiğini göstermektedir ve bu şekil 2.4(a)’de açıkça görülmektedir. Diğer taraftan titanyum etoksitten elde ettikleri tozlar (TiO_2 II), ortalama 0.3 – 0.6 μm boyutunda ve 15 m^2/g yüzey alanına sahip, küresel ve çoğunluklu tek tanecikler içermektedir (şekil 2.4(b)). Ayrıca TiO_2 I tozları oldukça sınırlı bir tane boyutu dağılımını sergilemiştir. İki farklı öncül malzemeden sentezlenen TiO_2 tozlarının fiziksel özellikleri izelge 2.4’de gösterilmiştir [34].



şekil 2.4: TiO_2 nanopartiküllerin TEM görüntüleri. a) Titanyum isopropoksitten elde edilen nano-tozlar b) Titanyum etoksitten elde edilen nano-tozlar [34]

Çizelge 2.4: TiO_2 tozlarının fiziksel zellikleri [34]

Karakteristik zellikler	TiO_2 I	TiO_2 II
Kristal yapı	Amorf	Amorf
Ortalama tane boyutu	0.07-0.3 μm	0.3-0.6 μm
Yoğunluk (g/cm^3)		2.9-3.2
Spesifik yüzey alan (m^2/g)		15 m^2/g
şekil	Eř eksenli	Küresel
Yapı	çok çekirdekli	çoğunlukla tek

Çizelge 2.5: Seçilmiş bazı TiO₂ bileşimlerinin özellikleri [35]

Numune	Yoğunlaşma Sıcaklığı (°C)	Kristalit Boyutu (nm)	Sinterleme sıcaklığındaki yüzey alan (m ² /g)	Faz* (%)
Saf TiO ₂	700	-	20	100 A
Saf TiO ₂	750	30	9	100 A
Saf TiO ₂	800	90	1	> 95 R
0.5 CuO - TiO ₂	700	75	1	> 95 R
1 NiO - TiO ₂	700	30 - 40	çok düşük	> 98 A
1 NiO - TiO ₂	750	60	çok düşük	> 95 R
1 La ₂ O ₃ - TiO ₂	1000	750	çok düşük	> 95 R

* **A: Anataz, R: Rutil**

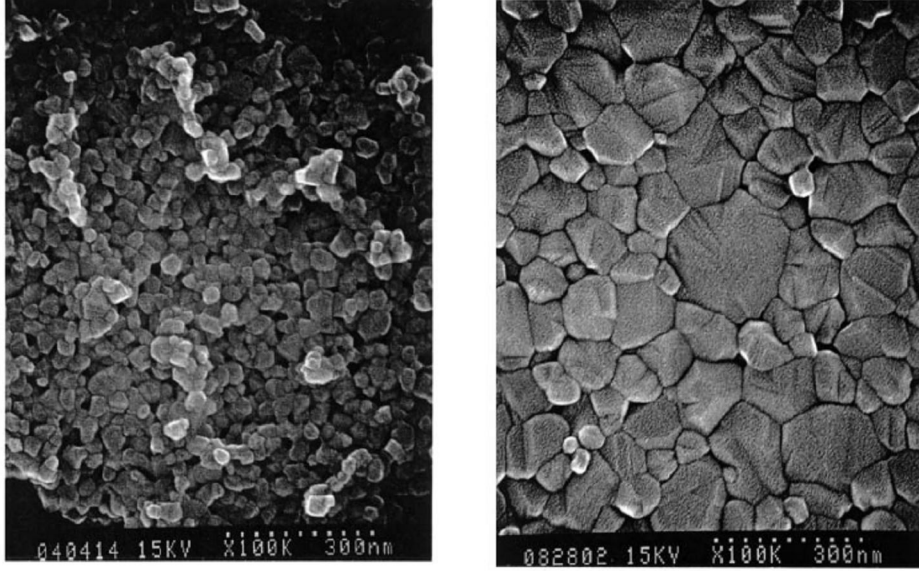
Bu tozların uygun dağılımı, ham şekillerin uniform ve yoğun paketlenmesi ile meydana gelmiştir. TiO₂ I tozlarının ham kompaktları, 800 °C gibi düşük bir sıcaklıkta elde edilmiştir ve %99 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır. Bu ham kompakt, ortalama 0.08 µm boyuta sahip taneciklerden ve yaklaşık 0.15 µm boyutundaki tanelerden oluşmaktadır. Diğer taraftan TiO₂ II tozları, %99 teorik yoğunluğa ulaşmak için 1050 °C’de sinterlenmiştir. Yoğun seramik malzemelerin mikroyapılarına toz paketleme tekdüzeliğinin etkisi, mikroyapılarından dolayı oldukça açıktır. Aglomera olmuş TiO₂ II tozlarından oluşan bir gözenekli ham kompakt, düşük yoğunluklu bir mikroyapı meydana getirirken, aynı tozun yoğun ve düzgün dağılmış kompaktı, 1050 °C’de yoğunluğu, > %99 teorik yoğunluğu olan bir nihai seramik ürün oluşturmuştur. Hem TiO₂ I, hem de TiO₂ II’de, uniform ve ince taneli mikroyapılar, herhangi bir sinterleme katkısı kullanılmadan elde edilmiştir. Bu TiO₂ taneciklerinin sinterleme sıcaklıkları, geleneksel TiO₂ tozları için belirtilenden (1300-1400 °C) çok daha düşük olarak saptanmıştır. Bu durum gösteriyor ki, geleneksel tozlara kıyasla, alkoksitten elde edilen tozlar, çok daha düşük sinterleme sıcaklıklarına ihtiyaç duymaktadır [36].

Anlatılan bu durumun aksine, 1992 yılında Kumar, 25 °C’de titanyum isopropoksitin bir isopropanol çözeltisini hidroliz ederek, %95’ten fazla rutil fazında elde ettiği nano boyutlu TiO₂ tozlarını, 600 °C’de tamamen yoğunlaştırmayı başarmıştır [21]. Araştırmacılar, hem peptize edilmiş hem de edilmemiş TiO₂ sollarından elde edilen gel numuneleri ile faz dönüşümü ve sinterleme çalışmaları yapmışlardır. Peptize edilmemiş jele göre peptize jelde daha iyi kristalizasyon olduğu gözlenmiştir. Peptize jellerde, artan sıcaklık ile birlikte, tane büyümesinde bir artış, yüzey alanında ve anatazdan rutil fazına dönüşümde bir azalma gözlenmiştir. 600 °C’de, peptize jel kompaktları, yoğunlaşmada beklenmeyen bir artışla (%99 teorik yoğunluk) 60 nm boyutunda taneler içeren tamamıyla rutil fazına dönüşmüştür. Anatazdan rutil faz dönüşümü sırasında bağların kırılmasından dolayı atomlar oldukça hareketlidir ve bu yüzden faz geçiş sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta gelişmiş sinterlenebilme özelliğine sahip olunur [37].

TiO₂’nin elektronik seramikler konusunda uygulamalarını geliştirmek amacıyla Nair, nano yapıda saf ve katkılı TiO₂ numuneleri ile çalışmalar yapmıştır. 10 nm ve daha altındaki boyutlarda TiO₂ tanecikleri içeren sıvı sol, saf ve Cu, Ni, La katkılı jel örnekleri hazırlamak amaçlı kullanılmıştır. Seçilmiş bazı TiO₂ bileşimlerinin yoğunlaşma sıcaklığı ve özellikleri, Çizelge 2.5’de verilmiştir. Şekil 2.5 (a) ve (b)’de, 750 ve 800 °C’de 8 saat süreyle sinterlenmiş saf TiO₂’nin FE-SEM görüntüleri verilmiştir. 750 °C’de kalsine edilen jel numuneleri gözenekli olup, ortalama 30 nm’nin altında tane boyutlu ve 9 m²/g yüzey alanlı %100 anataz fazı içerir. Diğer taraftan, 800 °C’de kalsine edilen numunelerde yüzey alanı 1 m²/g’a düşer. Ancak bu kademedeki numune, ortalama 90 nm’nin altında kristalit boyutu ve %95 rutil, %5 anataz faz içeriğiyle tamamen yoğun bir haldedir. Sinterleme sıcaklığındaki 50 °C’lik bir artış, tane boyutunda 30 nm’den 90 nm’ye varan önemli bir artışa ve %95’lik rutil fazıyla birlikte tamamen yoğunlaşmaya sebep olmuştur. Saf TiO₂’nin aksine bakır katkılı numuneler (%0,5, 1 ve 2 bakır), 700 °C’de ve 8 saatlik bir süreçte tamamen yoğunlaşmışlardır [40].

Çizelge 2.5’de aynı zamanda katkılı numunelerin sinterlenme ve faz dönüşüm ilişkileri de irdelenmiştir. Bu sonuçlar gösteriyor ki, anataz-rutil faz dönüşümünü hızlandıran katkı malzemeleri, aynı zamanda sinterleme sürecine de katkıda

bulunmuşlardır. Cu katkılı numuneler neredeyse sıfır poroziteli bir şekilde 700 °C’de sinterlenirken, Ni ve La katkılı numuneler tamamen yoğunlaşmak için sırasıyla 750 ve 1000 °C gibi daha yüksek sinterlenme sıcaklıklarına ihtiyaç duymuşlardır [35].



Şekil 2.5: a) 750 °C’de kalsine edilmiş saf TiO₂, b) 800 °C’de kalsine edilmiş saf TiO₂’nin FE-SEM görüntüleri [35]

TiO₂’nin sinterleme çalışmalarından, sinterlenme ve faz dönüşümünün birbirleri ile etkileşim içinde olduğu ve ikisinin de seramik malzemenin yoğunlaşmasına etki ettiği açıkça görülmüştür [4].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Titanyum isopropoksitten TiO₂ Sentezi

3.1.1 Kullanılan Hammaddeler ve Kimyasallar

Yapılan deneysel çalışmalarda Alfa Aesar firmasına ait titanyum isopropoksit hammaddesi, Merck firmasından alınan etanol, asetik asit ve borik asit kullanılmıştır. Bu ürünler için verilmiş ürün özellikleri Çizelge 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4'te görülmektedir.

Çizelge 3.1: Titanyum isopropoksitin özellikleri

Ürün adı:	Titanyum isopropoksit
Kimyasal formül:	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄
CAS No:	546-68-9
Formül ağırlığı:	284.23
Ergime noktası:	16-20 °C
Kaynama noktası:	232 °C
Merck No:	14,948
Kırılma indisi:	14.640
Duyarlılık:	Neme duyarlı
Patlama noktası:	46 °C
Yoğunluk:	0.955

Çizelge 3.2: Etanolün özellikleri

Ürün adı:	Etanol
Kimyasal formül:	C ₂ H ₆ O
CAS No:	64-17-5
Molar kütle:	46.07 g/mol
Ergime noktası:	-114.5 °C
Kaynama noktası:	78.3 °C
Suda çözünürlük:	(20 °C) çözünür
pH:	7.0
Buhar basıncı:	59 hPa
Alev alma sıcaklığı:	425 °C
Yoğunluk:	0.790-0.793 g/cm ³

Çizelge 3.3: Asetik asitin özellikleri

Ürün adı:	Asetik asit
Kimyasal formül:	$C_2H_4O_2$
CAS No:	64-19-7
Molar kütle:	60.05 g/mol
Ergime noktası:	17 °C
Kaynama noktası:	116-118 °C
Suda çözünürlük:	1000 g/l (20 °C)
pH:	2,5
Buhar basıncı:	15.4 hPa
Alev alma sıcaklığı:	485 °C
Yoğunluk:	1.05 g/cm ³

Çizelge 3.4: Borik asitin özellikleri

Ürün adı:	Borik asit
Kimyasal formül:	H_3BO_3
CAS No:	10043-35-3
Molar kütle:	61.83 g/mol
Ergime noktası:	185 °C (ayrışma)
Suda çözünürlük:	50 g/l (21 °C)
pH:	3.8-4.8
Buhar basıncı:	2.7 hPa
Yoğunluk:	1.44 g/cm ³

3.1.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Deneyisel çalışmaların çözelti hazırlama kapsamında, TiO_2 esaslı sol-jel çözeltilerini elde etmek için, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ (titanyum isopropoksit), $C_2H_4O_2$ (asetik asit), C_2H_6O (etanol), H_3BO_3 (borik asit), amonyum hidroksit (seyreltik amonyak) ve saf su kullanılmıştır. Çözelti, oda sıcaklığında cam beher ve manyetik balık kullanılarak manyetik karıştırıcıda hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin bileşimleri, Çizelge 3.5’te verilmiştir.

Çizelge 3.5: TiO₂ sentezi için hazırlanan çözelti bileşimleri

Çözelti	TTIP / Acetic acid (ml / ml)	H ₃ BO ₃ / Etanol (g / ml)	pH değeri (NH ₄ OH ilavesi ile)
Çözelti 1	25 / 48	-	3
Çözelti 2	25 / 48	1,5/20	3
Çözelti 3	25 / 48	1,5/20	4
Çözelti 4	25 / 48	1,5/20	5
Çözelti 5	25 / 48	1,5/20	6
Çözelti 6	25 / 48	4,5/60	4

Deney prosedüründe belirtilen miktarlardaki bileşenler, Yellowline marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcılarda, manyetik balık kullanılarak çözelti haline getirilmiştir.



Şekil 3.1: Manyetik ısıtıcılı karıştırıcı

Elde edilen çözeltinin pH'ı, Hanna Instruments marka pH metre ile belirlendikten sonra, çözelti, gerekli miktardaki amonyum hidroksit (seyreltik amonyak) ilavesi ile, istenilen pH'a getirilmiştir.



Şekil 3.2: HI-221 pH metre

Elde edilen jel, BOECO R-300 marka vakum pompası kullanılarak filtre edilmiştir.



Şekil 3.3: Boeco R-300 Vakum pompası

Filtrasyon sonucu elde edilen jeller, Binder B-28 model etüvde, 100 °C sıcaklıkta gece boyunca tutularak kurutulmuştur.



Şekil 3.4: Binder B-28 etüv

Kurutulan numuneler, yapılarındaki su, alkol ve çeşitli safsızlıkların uzaklaştırılması ve anataz-rutil faz dönüşümlerin gözlemlenebilmesi için, Protherm marka kül fırınında 600, 800 ve 1000 °C’de, 3 saat süreyle kalsine edilmiştir.



Şekil 3.5: Protherm marka kül fırını

Kalsine edilen tozların karakterizasyon çalışmaları kapsamında XRD analizleri için Panalytical marka x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır



Şekil 3.6: Panalytical XRD cihazı

Üretilen katkılı TiO₂ tozlarının bor tayininde, Perkin Elmer marka atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır.



Şekil 3.7: Perkin Elmer Analyst 800 atomik absorpsiyon spektrometresi

3.1.3 Deneylerin Yapılışı

3.1.3.1 özeltelerin Hazırlanması

Bor katkılı TiO₂ numunelerinin elde edilmesinde ilk adım, titanyum isopropoksitin hidrolizidir. Sürecin ilk adımında, 25 ml titanyum isopropoksit, 48 ml asetik asit

içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla yarım saat süreyle çözülmüştür (I no'lu çözelti). Aynı anda diğer bir karıştırıcıda, farklı miktarlardaki borik asit (1.5 – 4.5 g), farklı miktarlardaki etanol (20 – 60 ml) içerisinde çözülmüştür (II no'lu çözelti). Daha sonra II no'lu çözelti, ilk önce 150 ml saf suya ilave edildikten sonra, halen karışmakta olan I no'lu çözeltiye damla damla ilave edilmiştir ve karıştırma işlemi 1 saat süreyle daha devam ettirilmiştir. Homojen çözeltinin pH'ı, pH metre yardımıyla tesbit edildikten sonra, gerekli miktardaki amonyum hidroksit ilavesiyle çözelti, istenilen pH değerine getirilmiştir (pH=3, 4, 5, 6). pH ayarlaması da yapıldıktan sonra ısıtıcılı manyetik karıştırıcının ısıtıcısı kullanılarak, sol, 70 °C'ye ısıtılarak jel haline getirilmiş ve daha sonra kendi halinde oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir.

3.1.3.2 Filtrasyon ve Kurutma

Oda sıcaklığına soğutulan jel, vakum pompası yardımıyla filtre edilmiştir. Filtrasyon işleminde mavi bantlı filtre kağıdı kullanılmış ve filtre edilen jel, empürilerin uzaklaştırılması amacı ile saf su ile yıkanmıştır. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra filtre kağıtları üzerinde biriktirilen jeller, 100 °C'de 12 saat süreyle etüvde kurutulmuştur.

3.1.3.3 Kalsinasyon

Etüvden alınan kurutulmuş partiküller öğütülüp toz haline getirildikten sonra, yapıda kalan safsızlıkların uzaklaştırılması ve anataz-rutil faz dönüşümlerinin gerçekleştirilip incelenebilmesi açısından kül fırınında, ayrı ayrı 600, 800 ve 1000 °C'lerde, 3 saat süreyle kalsine edilmiştir.

3.1.4 Karakterizasyon Çalışmaları

3.1.4.1 Toz Malzeme Karakterizasyonu

Deneyler sonucu elde edilen katkısız ve bor katkılı TiO₂ tozlarının kristalografik yapıları ve faz incelemeleri için X-ışını difraksiyonu (XRD) analizleri, katkılandırma malzemesi olarak kullanılan borun tozlar bünyesindeki ağırlıkça % miktarını tesbit etmek amaçlı atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanılarak bor tayinleri, tanecik yüzey alanı ölçümü için BET (Brunauer, Emmett ve Telmer) analizi, ortalama tane boyutu ve tane şekli belirlemek amaçlı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı analizi, artan sıcaklıkla birlikte yapıda meydana gelen endotermik ve egzotermik reaksiyonların belirlenip incelenebilmesi ve ağırlıkça %

kayıplarının belirlenebilmesi için DTA ve TGA analizleri yapılmıştır. Sentezlenen tozların tane boyutu dağılımı ve morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir.

3.2 Titanyum(III) sülfattan TiO₂ Sentezi

Yapılan deneysel çalışmalarda titanyum sülfat (Aldrich) hammaddesi, NaOH (Merck) ve borik asit (Merck) kullanılmıştır. Bu hammaddeler için verilmiş ürün özellikleri Çizelge 3.6, Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8’de görülmektedir.

Çizelge 3.6: Titanyum sülfatın özellikleri

Ürün adı:	Titanyum sülfat
Kimyasal formül:	Ti ₂ (SO ₄) ₃
CAS No:	19495-80-8
Formül ağırlığı:	383.92
Yoğunluk:	1.456 g/mL

Çizelge 3.7: Sodyum hidroksitin özellikleri

Ürün adı:	Sodyum hidroksit
Kimyasal formül:	NaOH
CAS No:	1310-73-2
Formül ağırlığı:	40
Ergime noktası:	323 °C
Kaynama noktası:	1390 °C
Yoğunluk:	2.13 g/cm ³

Çizelge 3.8: Borik asitin özellikleri

Ürün adı:	Borik asit
Kimyasal formül:	H ₃ BO ₃
CAS No:	10043-35-3
Molar kütle:	61.83 g/mol
Ergime noktası:	185 °C (ayrışma)
Suda çözünürlük:	50 g/l (21 °C)
pH:	3.8-4.8
Buhar basıncı:	2.7 hPa
Yoğunluk:	1.44 g/cm ³

3.2.1 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Oda koşulları dışında yüksek sıcaklık ve basınç altında bor katkılı TiO_2 tozları sentezlenmesinin amaçlandığı deneysel çalışmaların bu aşamasında Parr Industries marka 600 ml hacimli paslanmaz çelik hazneli otoklav kullanılmıştır.



Şekil 3.8: Parr Model 4563, 600 ml otoklav

3.2.2 Deneylerin Yapılışı

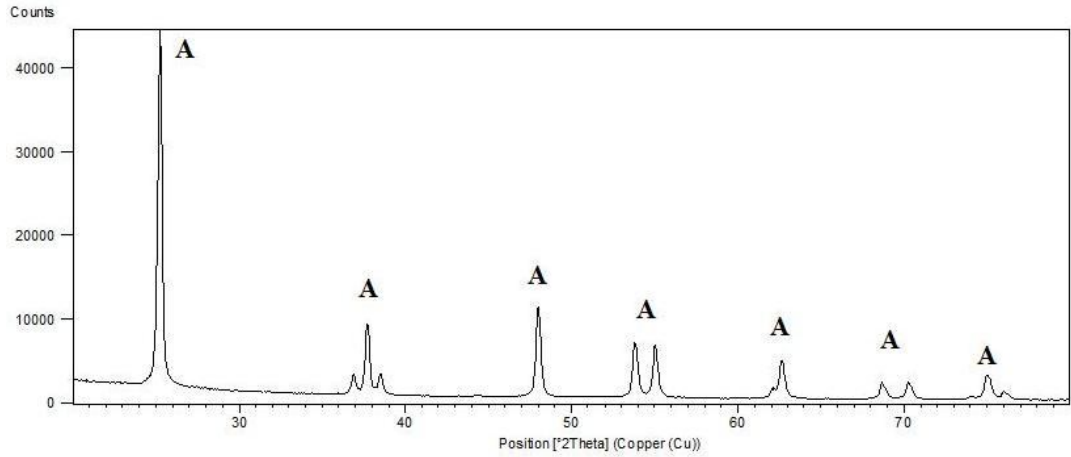
3.2.2.1 Çözelti Hazırlama

Yüksek sıcaklık ve basınç altında B- TiO_2 tozlarının eldesinde ilk adım, gerekli çözeltileri hazırlayarak, otoklava şarj edilecek olan jel formunu elde etmektir. Bunun için öncelikle 2 M 20 ml $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltisi hazırlanmış, sürekli karıştırma altında bu çözeltiliye içerisinde 1,5g H_3BO_3 ve 8g NaOH çözündürülmüş 100 ml saf su damla damla ilave edilmiştir. Yaklaşık yarım saatlik devam eden karıştırma işlemiyle birlikte, otoklava şarj edilecek olan beyaz jel elde edilmiştir. Daha sonra bu jel, içerisinde safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla filtre edilmiştir. Elde edilen jel, otoklav içerisine belirli miktarda saf su ilavesi ile şarj edilerek, farklı sıcaklık, farklı basınç ve farklı sürelerde işleme tabi tutulmuştur.

4. DENEY SONUÇLARI

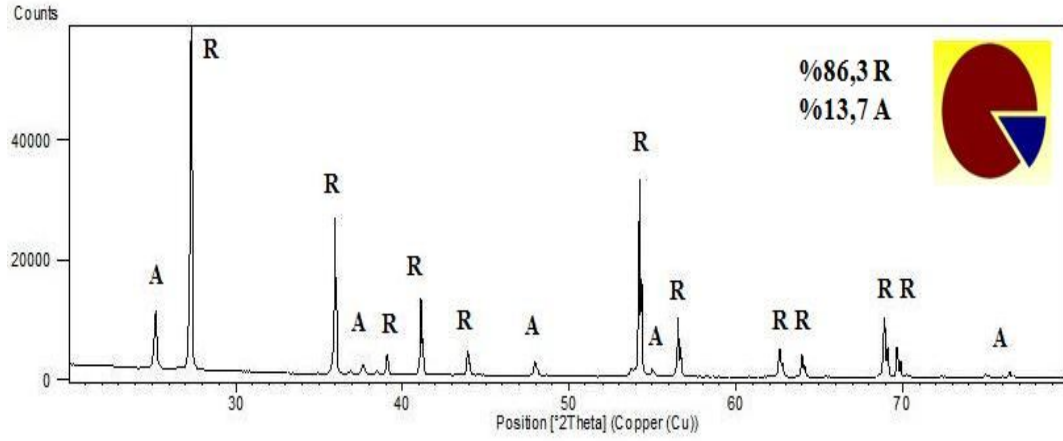
4.1 Titanyum Isopropoksitten Sentezlenen TiO₂ Deney Sonuçları

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında bor katkısının kristal yapıya olan etkisini inceleyebilmek açısından referans malzeme olarak pH=3 değerinde katkısız TiO₂ tozu sentezlenmiştir. Bu amaçla K. Warriier ve arkadaşlarının çalışmaları referans alınmış [41] ve elde edilen numune 600 °C’de kalsine edilerek Şekil 4.1’de gösterilen X-ışını difraksiyonu analizi gerçekleştirilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, bu numunede saf anataz fazına rastlanılmıştır.



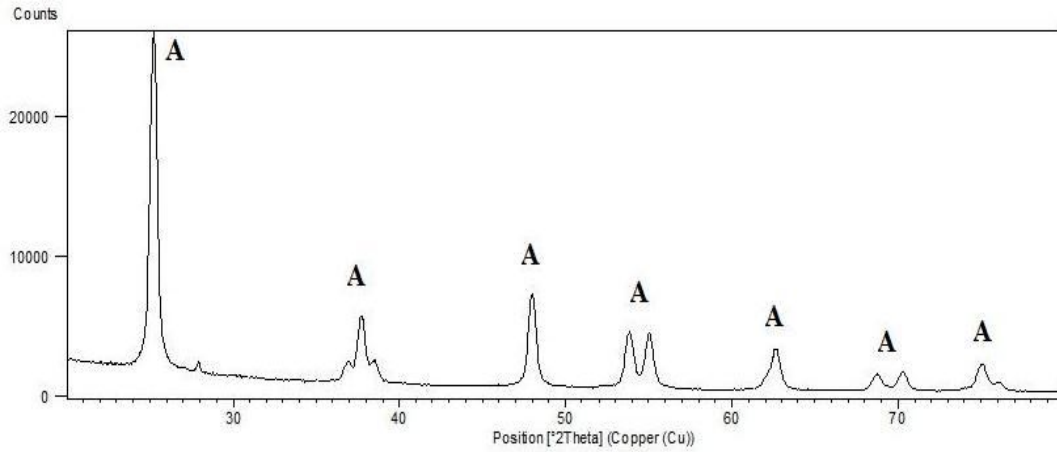
Şekil 4.1: pH=3, 600 °C’de kalsine edilmiş katkısız TiO₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167)

Aynı numune, 800 °C’de kalsine edildiğinde, kristal yapıda rutil ve anataz fazları birlikte görülmüştür. Şekil 4.2’de de görüldüğü üzere, yapıda %86,3 rutil ve %13,7 anataz fazı vardır.



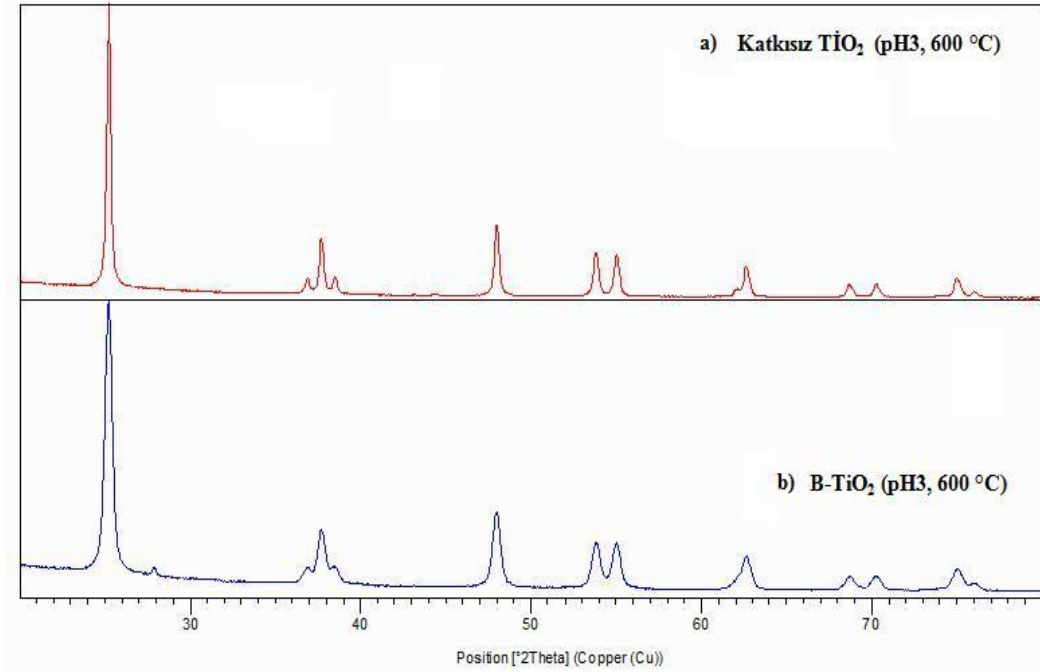
Şekil 4.2: pH=3, 800 °C’de kalsine edilmiş katkısız TiO₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167, rutil: 01-077-0441)

Bor katkısının TiO₂ kristal yapısı ve anataz-rutil faz dönüşümleri üzerindeki etkisini inceleyebilmek adına, pH ve kalsinasyon sıcaklığı parametreleri sabit tutularak, 1.5g borik asit ilaveli TiO₂ tozları sentezlenmiştir.



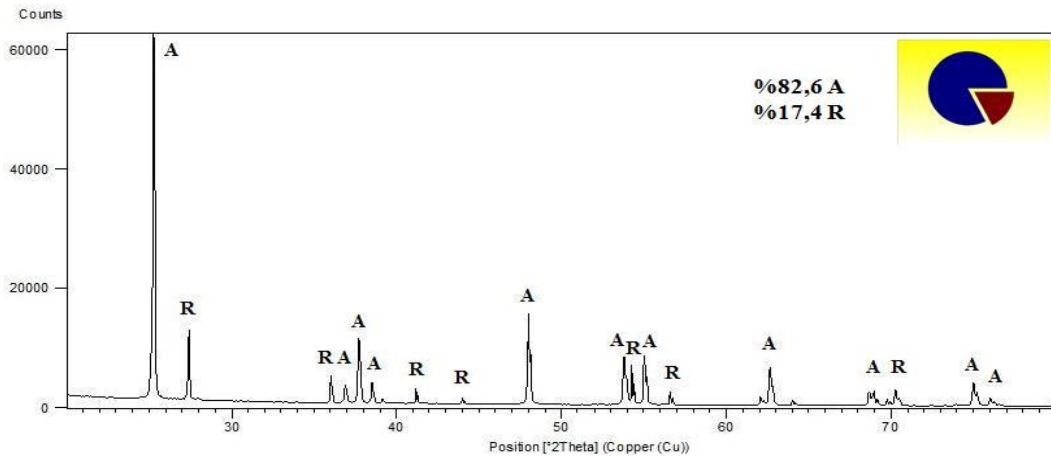
Şekil 4.3: pH=3, 600 °C’de kalsine edilmiş B-TiO₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167)

Bor katkısının kristal boyutu üzerine etkisini görebilmek için, aynı pH değerinde (pH: 3) sentezlenmiş ve aynı sıcaklıkta kalsine edilmiş (600 °C) katkılı ve katkısız TiO₂ numunelerinin XRD paternleri, kıyaslamalı olarak Şekil 4.4’te gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Bor ilavesinin kristal boyutu üzerine etkisi a) katkısız TiO_2 ; b) B-TiO_2

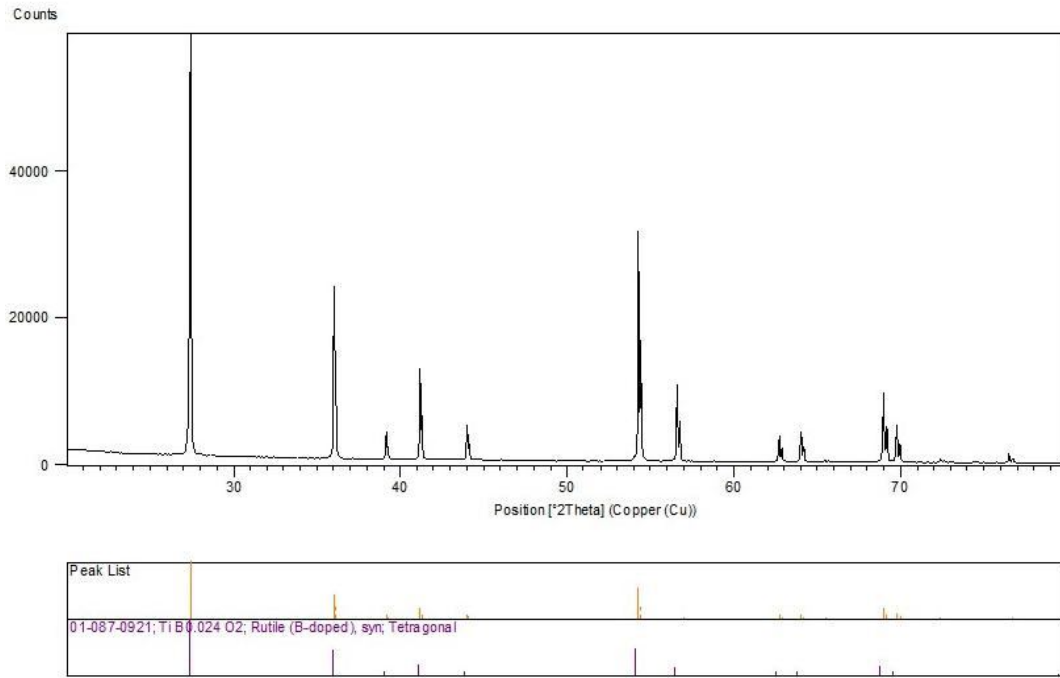
Şekil 4.4'ten de görüldüğü üzere, B-TiO_2 'ye ait pikler, katkısız TiO_2 'ye ait piklere göre daha geniştir. Bu da, malzemenin yüzey alanının arttığını, yani kristal boyutunun küçüldüğünün bir işaretidir. Bor katkılı TiO_2 tozlarının kalsinasyonu sonucunda elde edilen fazların değişimi Rietveld analiziyle incelenmiştir.



Şekil 4.5: pH=3, 800 °C'de kalsine edilmiş B-TiO_2 tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167, rutil: 01-077-0441)

TiO_2 yapısına bor ilavesinin bir diğer etkisi de anataz-rutil faz bileşimleri konusunda gözlemlenmiştir. pH=3'te sentezlenip 800 °C'de sentezlenen katkısız numunede %86,3 rutil; %13,7 anataz fazı belirlenirken, Şekil 4.5'te de görüldüğü gibi, aynı pH

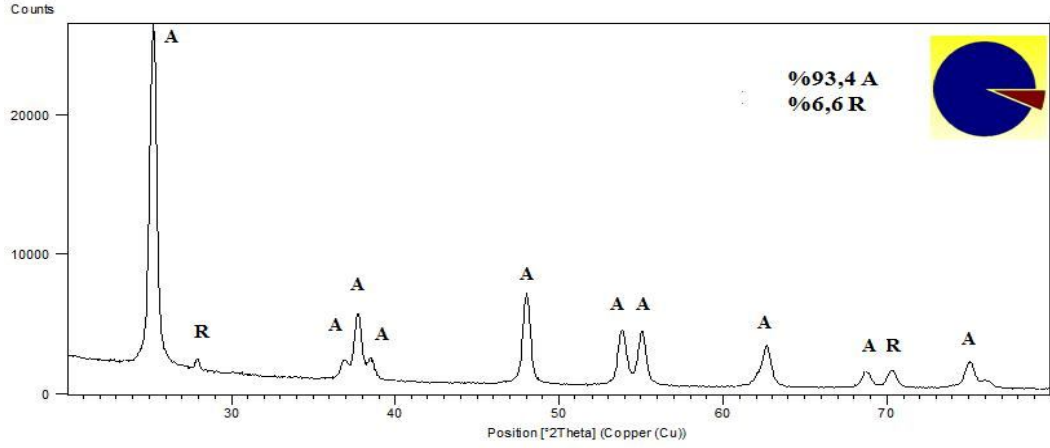
ve kalsinasyon sıcaklığında elde edilen bor katkılı numunede yaklaşık tam tersi bir oranda %82,6 anataz; %17,4 rutil fazları belirlenmiştir.



Şekil 4.6: pH=3, 1000 °C’de kalsine edilmiş B-TiO₂ tozuna ait XRD analizi (bor katkılı rutil: 01-073-1232)

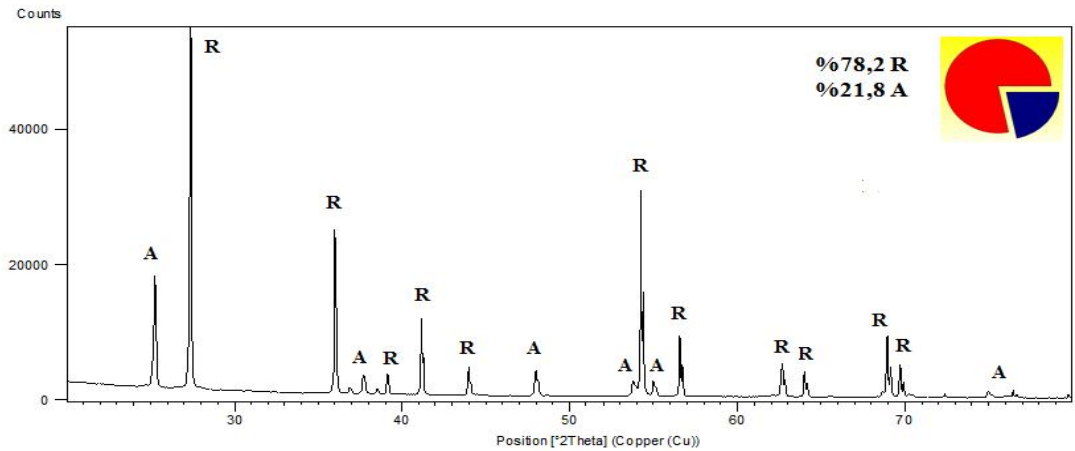
Aynı bor katkılılandırılmış numune 1000 °C’de kalsine edildiğinde ise, Şekil 4.6’da da görüldüğü üzere, XRD cihazının kendi veritabanından, “**TiB_{0.024}O₂**” kimyasal formülüne sahip %100 rutil fazında B-TiO₂ fazı sonucuna ulaşılmıştır.

Bor katkısının etkisi incelendikten sonra, pH değerinin etkisinin incelenebilmesi açısından, aynı deney düzeneğinde ve aynı borik asit ilavesiyle, pH=4, 5 ve 6 değerlerinde bor katkılı TiO₂ tozları sentezlenip 600, 800 ve 1000 °C’de kalsine edilmiştir.



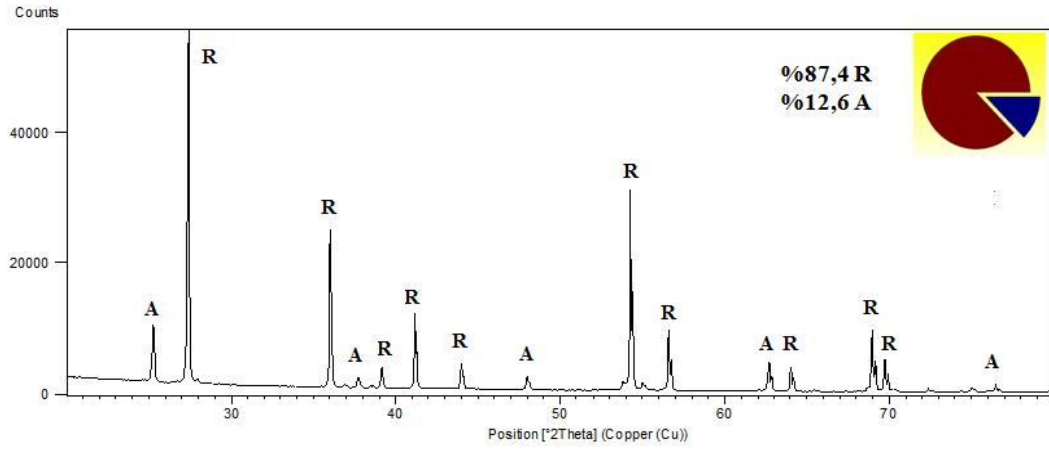
Şekil 4.7: pH=4, 600 °C’de kalsine edilmiş B-TiO₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167, bor katkılı rutil: 01-073-1232)

Daha önce pH=3’te sentezlenen hem katkısız hem de bor katkılı TiO₂ numuneleri 600 °C’de kalsine edildiklerinde saf anataz fazı görüldüğü belirtilmiştir. Ancak Şekil 4.7’de de görüldüğü üzere, pH=4’te sentezlenen ve 600 °C’de kalsine edilen B-TiO₂ numunesinin XRD analizinde, anataz fazının yanında %6,6’lık bir oranla rutil fazına da rastlanmıştır.



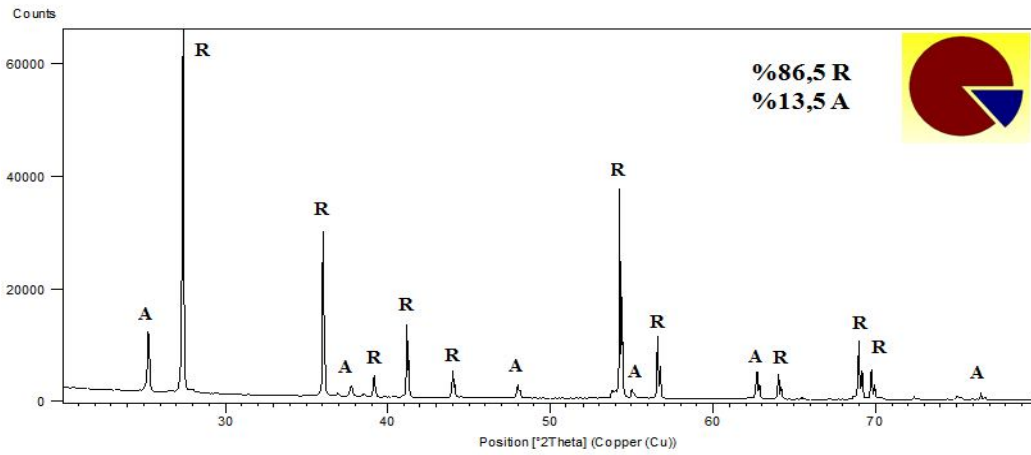
Şekil 4.8: pH=4, 800 °C’de kalsine edilmiş B-TiO₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167, bor katkılı rutil: 01-073-1232)

Bor katkılı pH=4 numunesi için kalsinasyon sıcaklığı 600 °C’den 800 °C’ye çıkarıldığında ise, Şekil 4.8’de de görüldüğü gibi, rutil fazının bileşimi %6,6’dan %78,2’ye çıkmıştır ve bu faz XRD cihazı veritabanında TiB_{0.024}O₂ kimyasal formülüne sahip bor katkılı rutil fazı olarak belirlenmiştir.



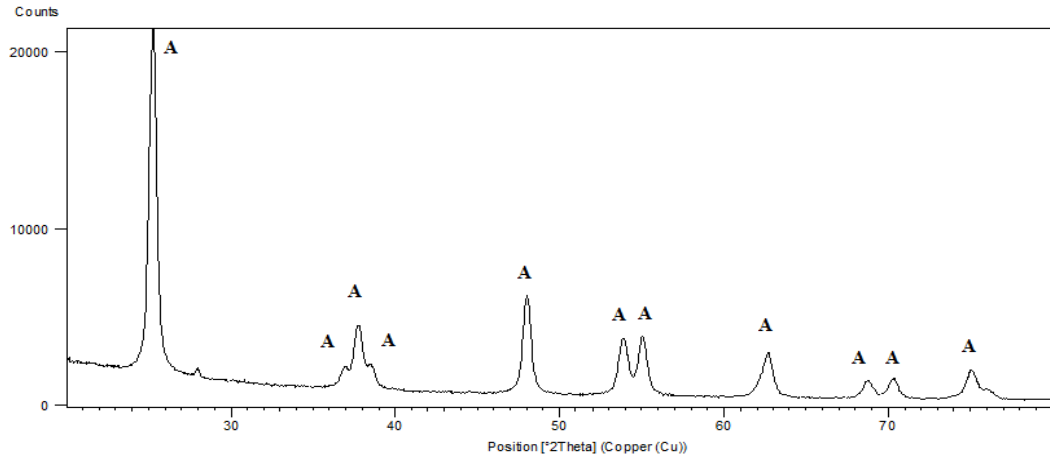
Şekil 4.9: pH=5, 600 °C’de kalsine edilmiş B-TiO₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167, bor katkılı rutil: 01-073-1232)

Aynı borik asit ilavesiyle, pH=5’te hazırlanan B-TiO₂ numunesi 600 °C’de kalsine edildiğinde ise, Şekil 4.9’de de görüldüğü gibi %87,4’lük bir oranla ağırlıklı rutil fazının bulunduğu bir yapı elde edilmiştir.



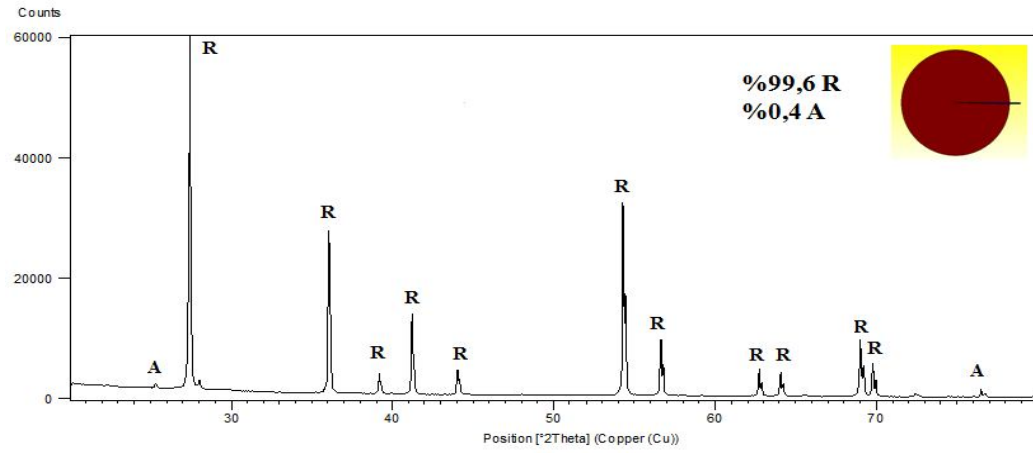
Şekil 4.10: pH=5, 800 °C’de kalsine edilmiş B-TiO₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167, bor katkılı rutil: 01-073-1232)

Diğer pH değerlerinde sentezlenen numunelerde, kalsinasyon sıcaklığı 600 °C’den 800 °C’ye çıkarıldığında, yapıda bulunan rutil fazı artış gösterirken, Şekil 4.10’da da görüldüğü gibi pH=5’te sentezlenen B-TiO₂ numunesinde rutil fazında azalma gözlemlenmiştir.



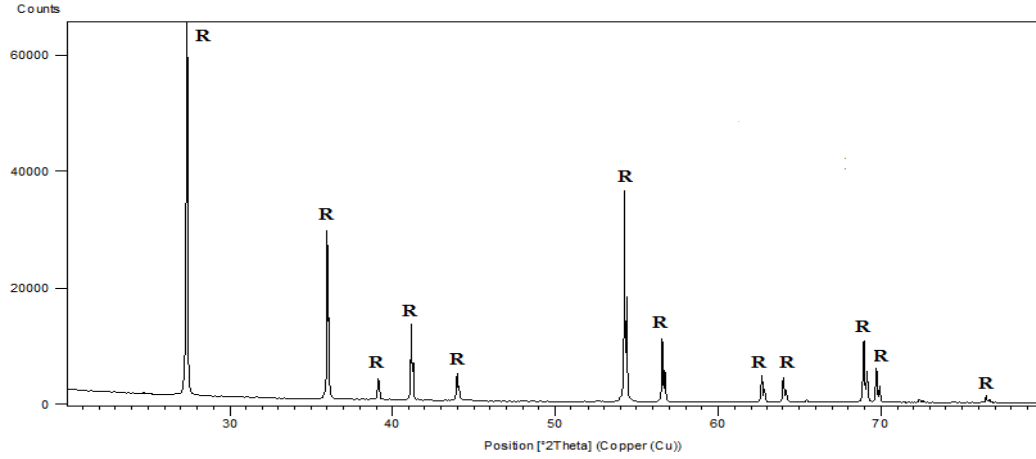
Şekil 4.11: pH=6, 600 °C’de kalsine edilmiş B-TiO₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167)

pH değeri 6’ya çıkarıldığında ise, pH=4 ve 5’te sentezlenen B-TiO₂ tozlarının aksine, kristal yapıda rutil fazı görülmemiştir ve Şekil 4.11’de de görüldüğü üzere saf anataz fazı tesbit edilmiştir.



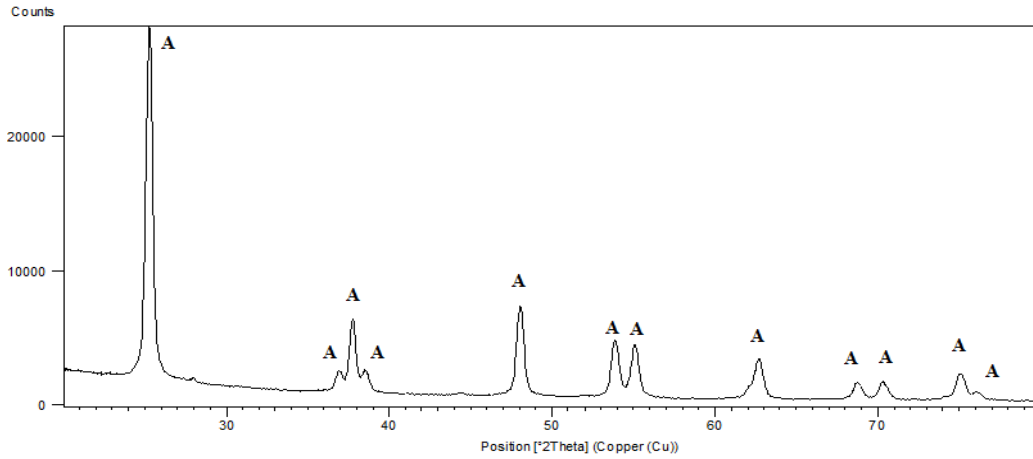
Şekil 4.12: pH=6, 800 °C’de kalsine edilmiş B-TiO₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167, bor katkılı rutil: 01-073-1232)

Yine pH=6’da sentezlenen B-TiO₂ tozu 800 °C’de kalsine edildiğinde, Şekil 4.12’de de görüldüğü üzere, rutil fazının, diğer pH değerlerinde sentezlenen tozlara oranla daha yüksek bir oranla oluştuğu tesbit edilmiştir.



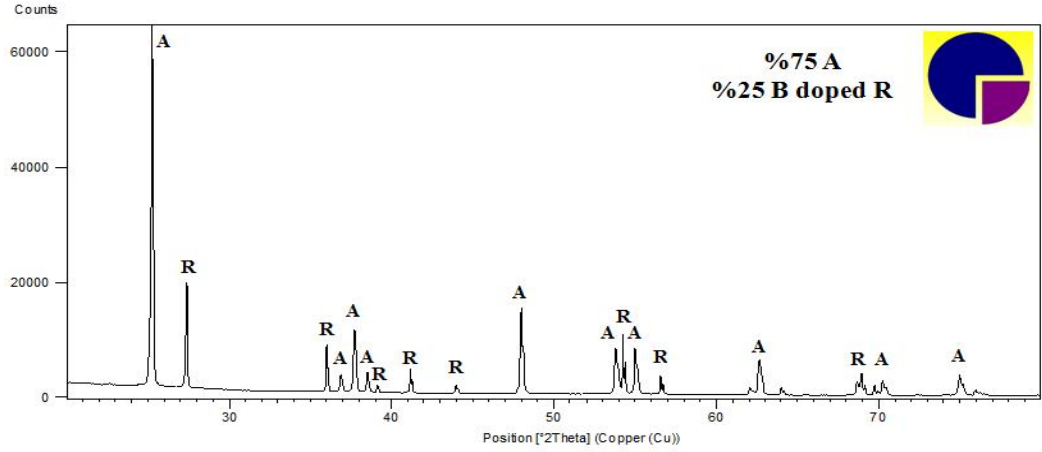
Şekil 4.13: pH=6, 1000 °C’de kalsine edilmiş B-TiO₂ tozuna ait XRD analizi (bor katkılı rutil: 01-073-1232)

1000 °C’de yapılan kalsinasyon sonucu ise diğer tozlardakiyle benzer şekilde kristalografik yapıda anataz fazının tamamen rutil fazına dönüştüğü gözlemlenmiştir.



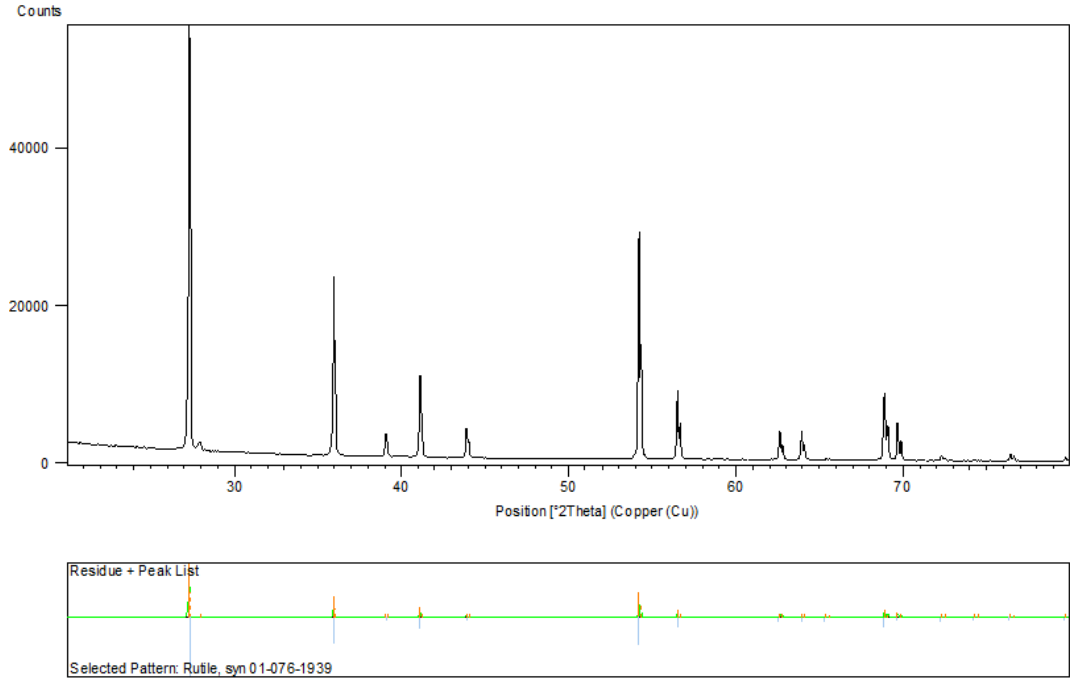
Şekil 4.14: pH=4, 600 °C’de kalsine edilmiş yüksek B-TiO₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167)

Kalsinasyon sıcaklığı, çözelti pH’ı ve katkısız TiO₂’ye göre bor katkılandırmanın etkileri incelendikten sonra bor miktarı ilavesi artırılarak daha yüksek oranda bor katkılı TiO₂ tozları sentezlenmiş ve yine 600, 800 ve 1000 °C’de kalsine edilmişlerdir. Şekil 4.14’ te 600 °C’de kalsine edilmiş yüksek bor katkılı TiO₂ tozunun XRD paterni görülmektedir. Paternden de görüldüğü üzere yapıda saf anataz fazı saptanmıştır.



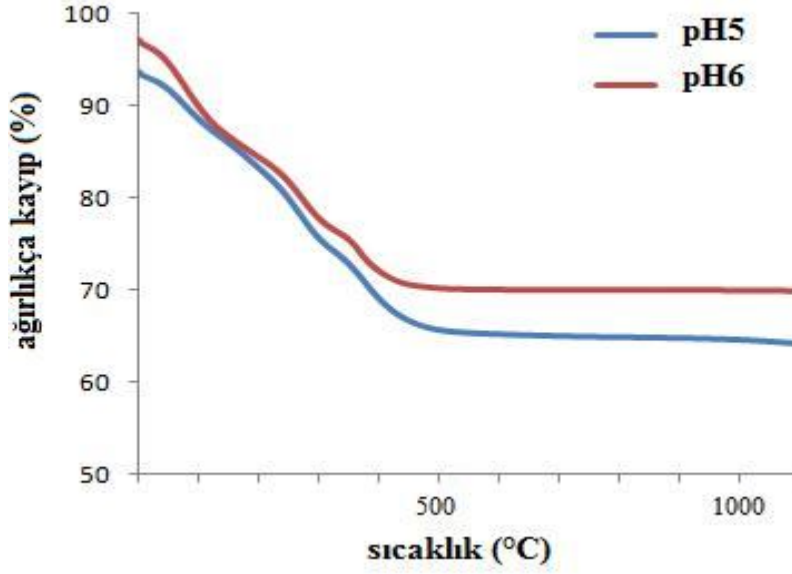
Şekil 4.15: pH=4, 800 °C’de kalsine edilmiş yüksek B-TiO₂ tozuna ait XRD analizi (anataz: 01-071-1167, bor katkılı rutil: 01-073-1232)

Yüksek bor katkılı TiO₂ numunesi 800 °C’de kalsine edildiğinde, Şekil 4.15’te de görüldüğü gibi %75 anataz ve “ $\text{TiB}_{0.024}\text{O}_2$ ” kimyasal formülüne sahip %25 bor katkılı rutil fazlarından oluşan bir yapı elde edilmiştir.



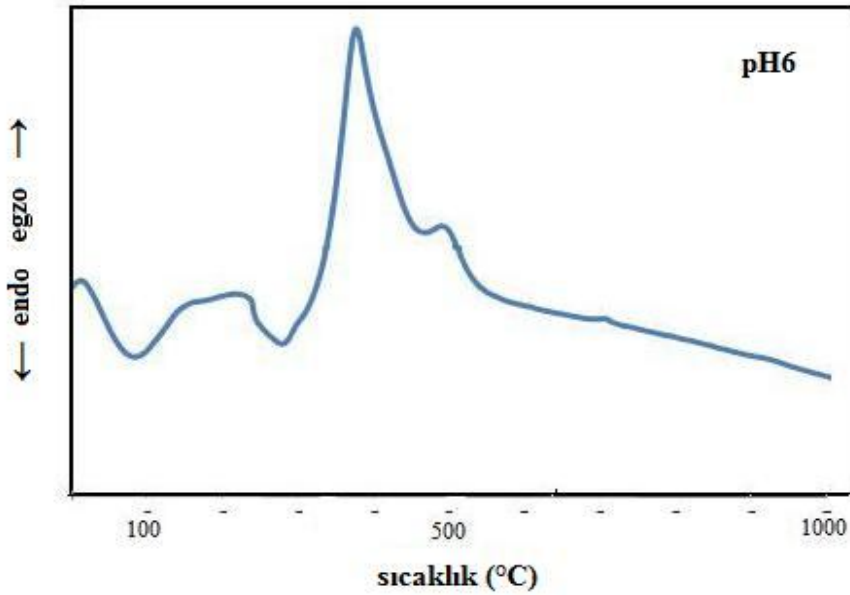
Şekil 4.16: pH=4, 1000 °C’de kalsine edilmiş yüksek B-TiO₂ tozuna ait XRD analizi (bor katkılı rutil: 01-076-1939)

Kalsinasyon sıcaklığı 1000 °C’ye çıkarıldığında ise, diğer tozlarda olduğu gibi anataz fazı tamamen rutil fazına dönüşmüştür.



Şekil 4.17: pH5 ve pH6’da sentezlenen B-TiO₂ jellerinin TGA eğrileri

pH=5 ve pH=6’da sentezlenen jellerin termogravimetrik analiz eğrileri Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Numunelere ait eğriler, sırasıyla %30,14 ve %31,98’lik ağırlıkça kayıpla, birbirlerine oldukça benzer bozunma göstermişlerdir. Şekil 4.17’den de görüldüğü üzere, bozunma 400 °C civarında tamamlanmıştır. pH=6’da sentezlenmiş olan jelde gözükten daha yüksek ağırlık kaybının sebebi, jel yapısında serbest su olarak bulunan daha yüksek hacimdeki hidroksillerin varlığıdır.



Şekil 4.18: pH: 6’da sentezlenen B-TiO₂ jelinin DTA eğrisi

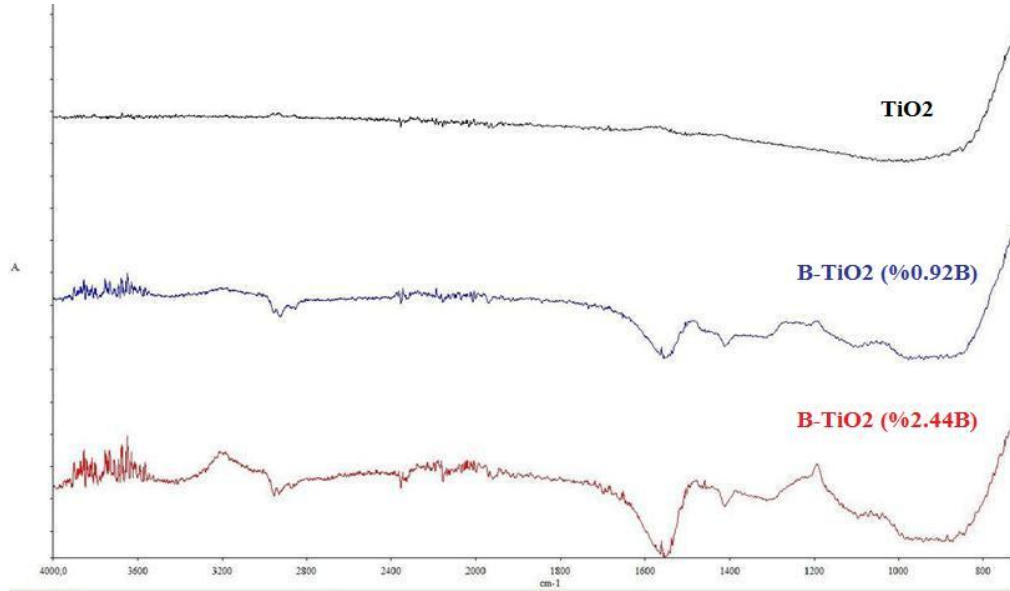
pH: 6'da sentezlenen B-TiO₂ jeline ait olan diferansiyel termal analiz eğrisi, Şekil 4.18'de gösterilmiştir. 100 °C'nin altında görülen endotermik pik, jel bünyesinde bulunan serbest suyun dışarı atılımını göstermektedir. 270 °C civarında görülen diğer bir endotermik pik, suyun, jel ağından ayrılmasını işaret etmektedir. 350 °C'de görülen oldukça belirgin olan egzotermik pik ise organiklerin jel yapısından ayrışmasını ve aynı zamanda anataz fazının oluşum başlangıcını göstermektedir.

Çizelge 4.1: pH=3'te sentezlenen bor katkılı TiO₂ numunelerinin BET analiz sonuçları

Numune	Kristal boyutu (nm)	S _{BET} (m ² /g)	V (cm ³ /g)*
B-TiO ₂ (%0.92)	19.19	51.26	0.1423
B-TiO ₂ (%2.44)	20.89	20.35	0.044

* P/P₀ = 0,993 değerinde alınan N₂ gazı absorblama hacmidir

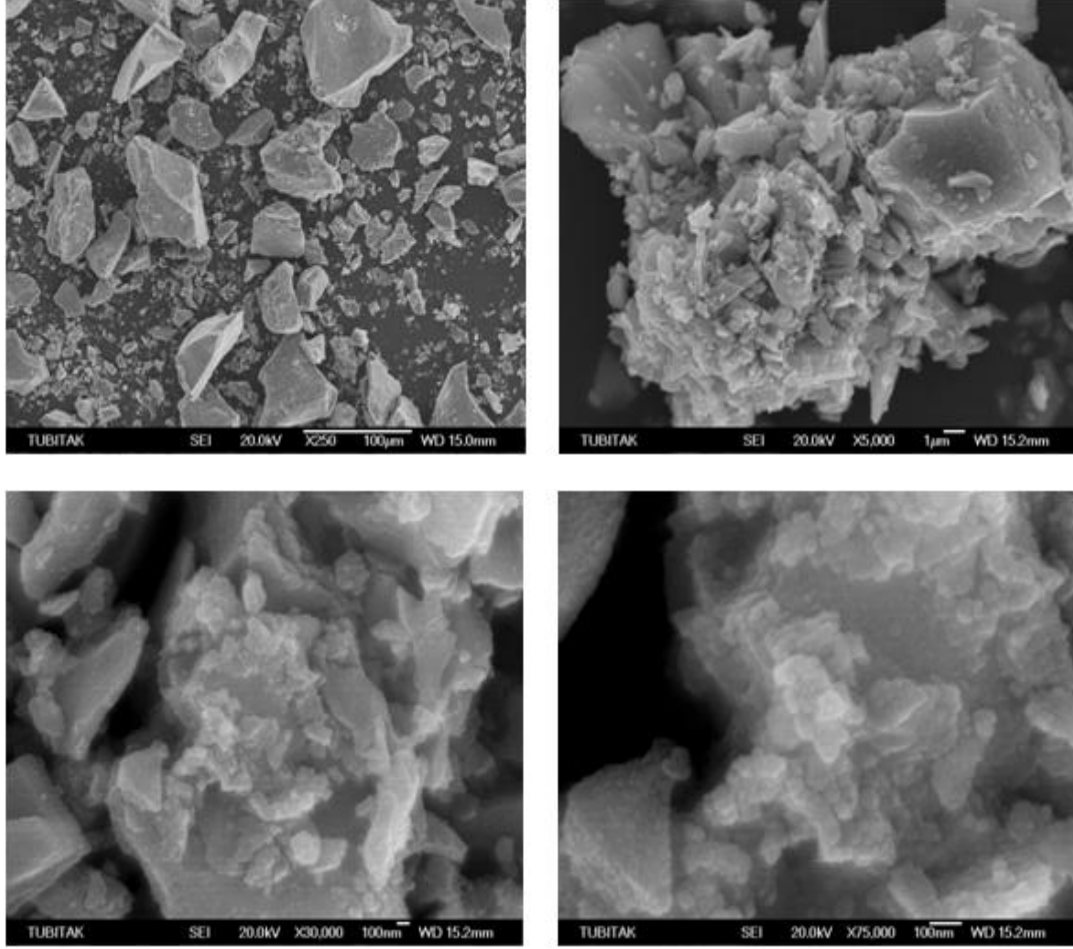
pH=3'te sentezlenen bor katkılı ve yüksek bor katkılı TiO₂ tozlarına ait BET analiz sonuçları Çizelge 4.1'te gösterilmiştir. Analizler ASAP 2010 model yüzey alanı tayin cihazında yapılmıştır.



Şekil 4.19: Bor katkılı ve katkısız TiO₂ numunelerinin FT-IR analiz sonuçları

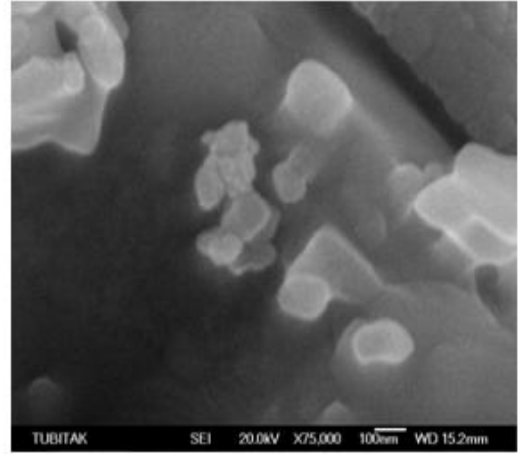
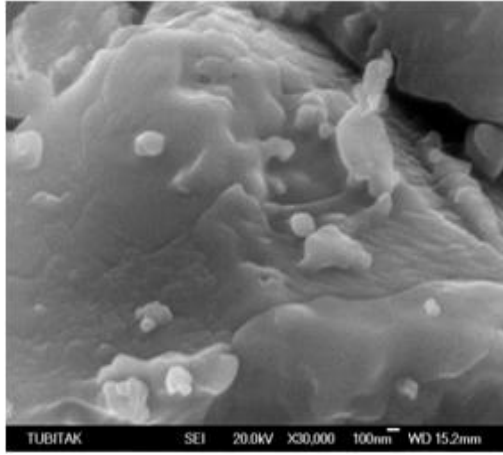
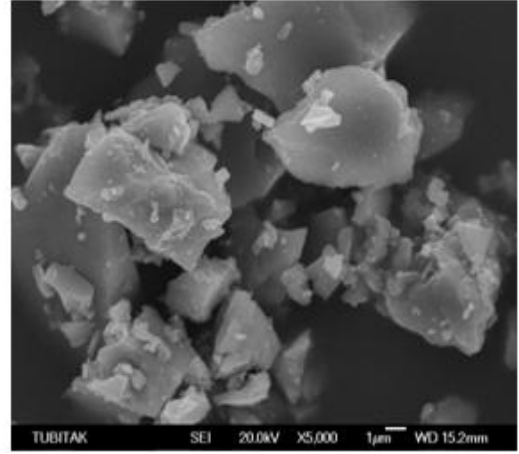
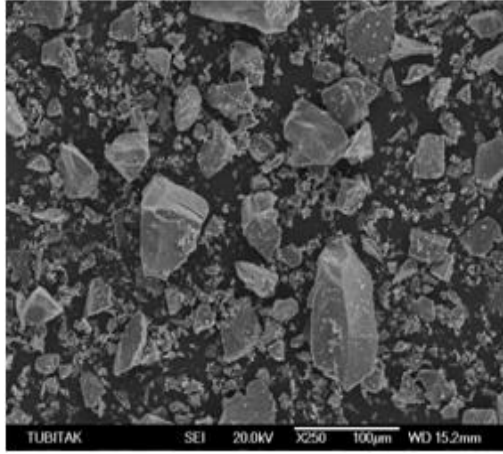
Katkısız, düşük bor katkılı ve yüksek bor katkılı TiO₂ numunelerine ait FT-IR analizi Şekil 4.19' da gösterilmiştir. Görüldüğü üzere artan bor miktarı ile 1600 cm⁻¹ civarında saf numunede gözükmeyen pik, düşük bor katkılı da gözükmemekte ve

yüksek bor katkılı numunede daha belirgin bir hale gelmektedir. Bu pikin B_2O_3 kristal yapısı içerisinde B-O bağına karşılık geldiği düşünülmektedir.



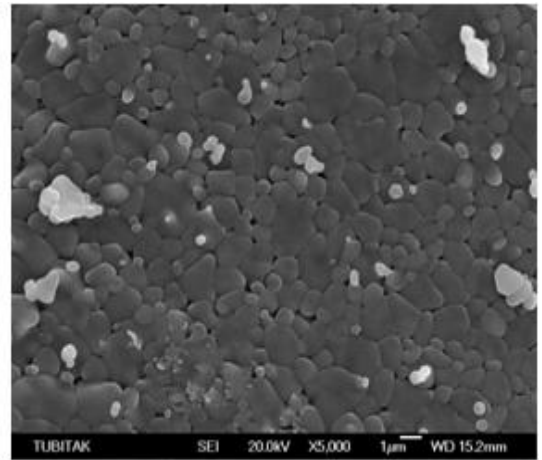
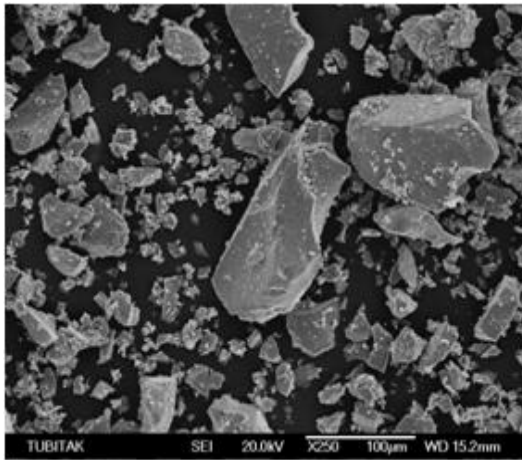
Şekil 4.20: pH=3, 600 °C’de kalsine edilmiş katkısız TiO_2 tozuna ait SEM görüntüleri

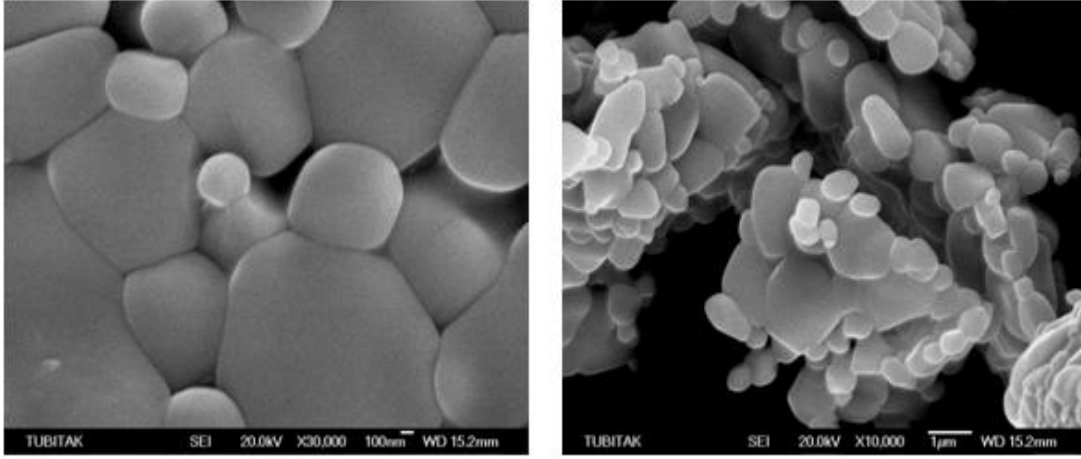
Referans malzemesi olarak sentezlenen ve 600 °C’de kalsine edilmiş katkısız TiO_2 tozlarına ait SEM görüntüleri Şekil 4.20’de görülmektedir. Ortalama 20 μm tane boyutundaki tozların tane şekillerinde de heterojenlik görülmektedir.



Şekil 4.21: pH=3, 800 °C’de kalsine edilmiş katkısız TiO₂ tozuna ait SEM görüntüleri

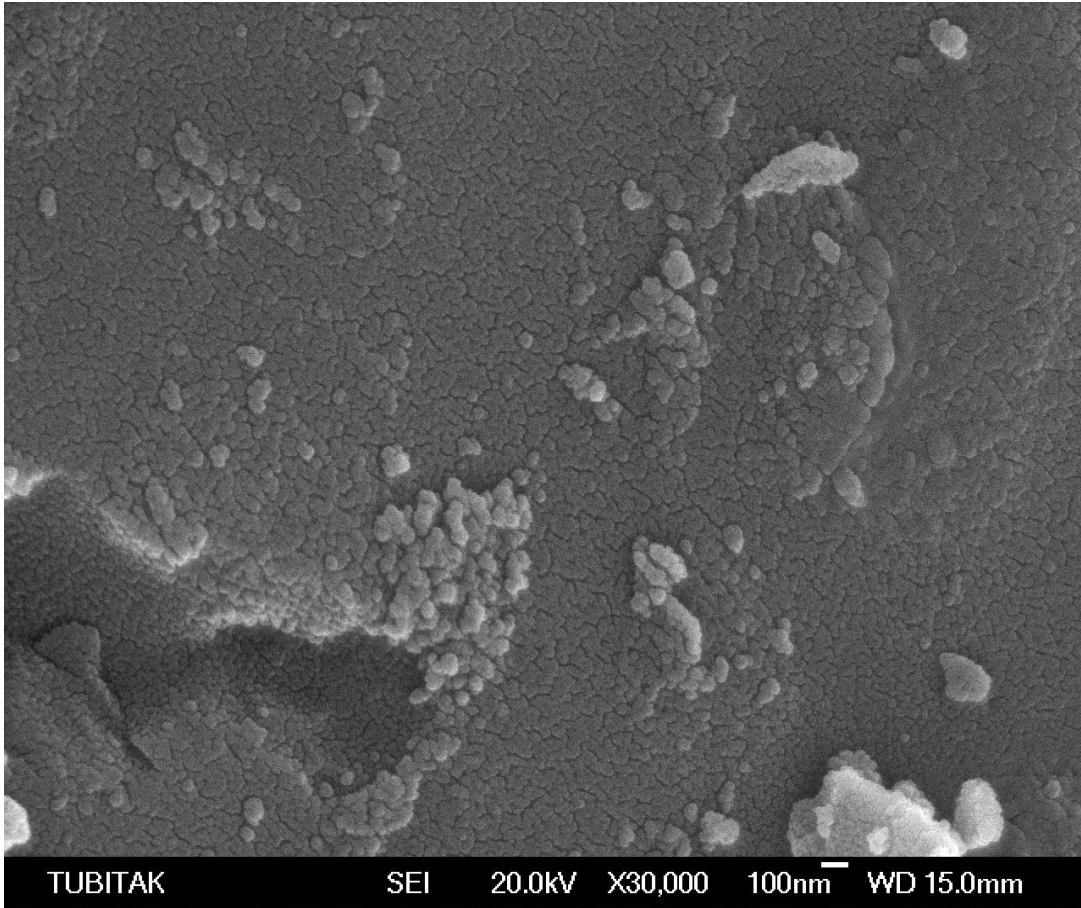
Kalsinasyon sıcaklığı 800 °C’ye çıkarıldığında ise, anataz fazıyla birlikte rutil fazı da oluşmaya başlamıştır ve tane boyutu 100 nm – 20 µm arasında değişkenlik göstermektedir.



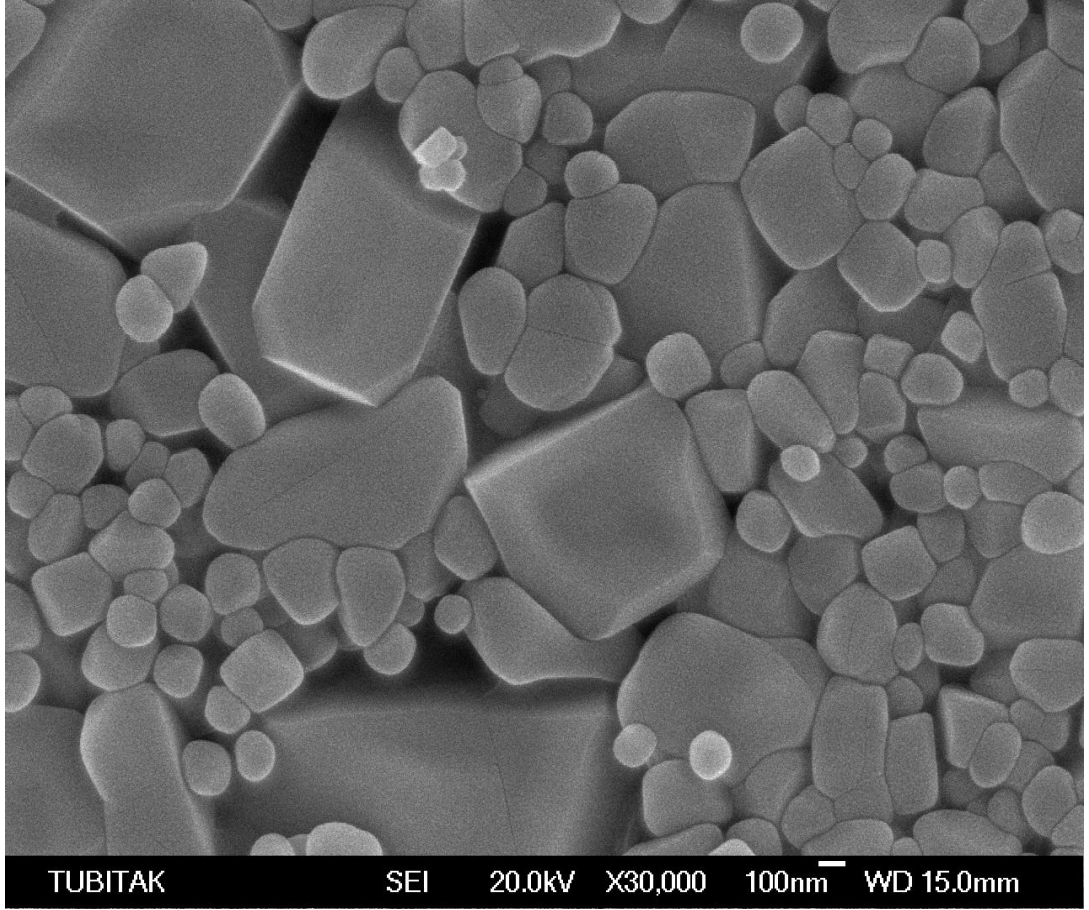


Şekil 4.22: pH=6, 1000 °C’de kalsine edilmiş katkısız TiO₂ tozuna ait SEM görüntüleri

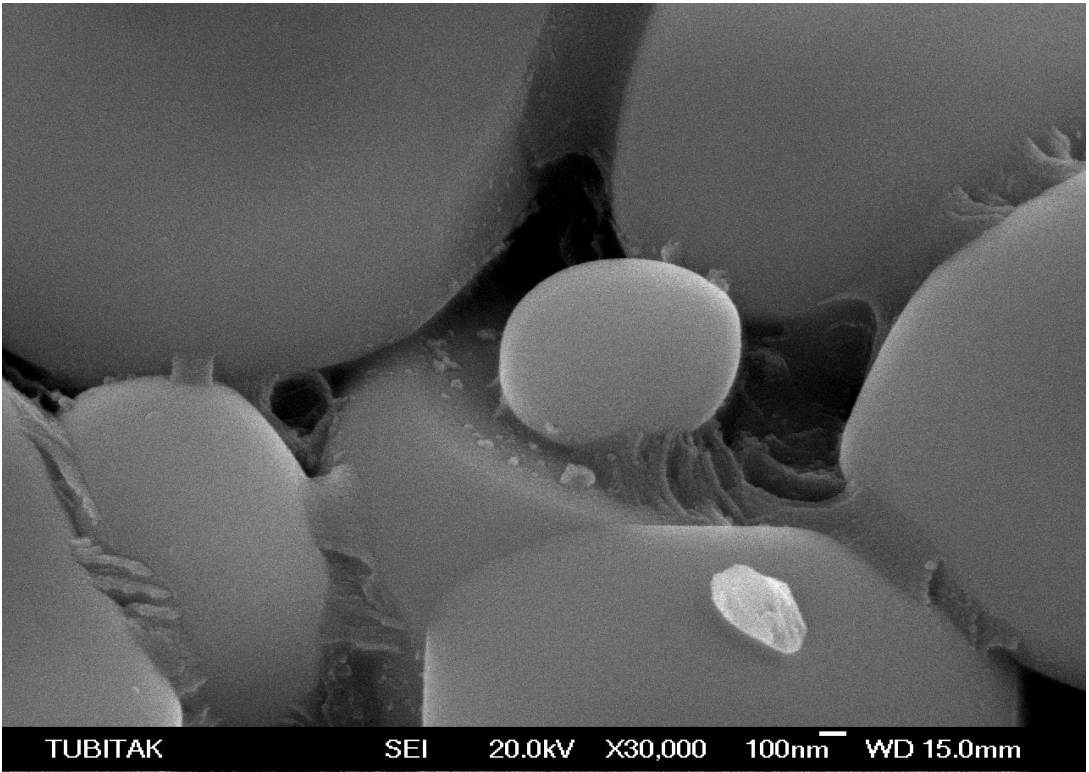
Çözelti pH’ı 6’ya, kalsinasyon sıcaklığı da 1000 °C’ye çıkarıldığında, yapı tamamen rutil fazından oluşmaktadır ve tane boyutu mikronaltı seviyeye inmiştir.



Şekil 4.23: pH=4, 600 °C’de kalsine edilmiş yüksek B-TiO₂ tozuna ait XRD analizi

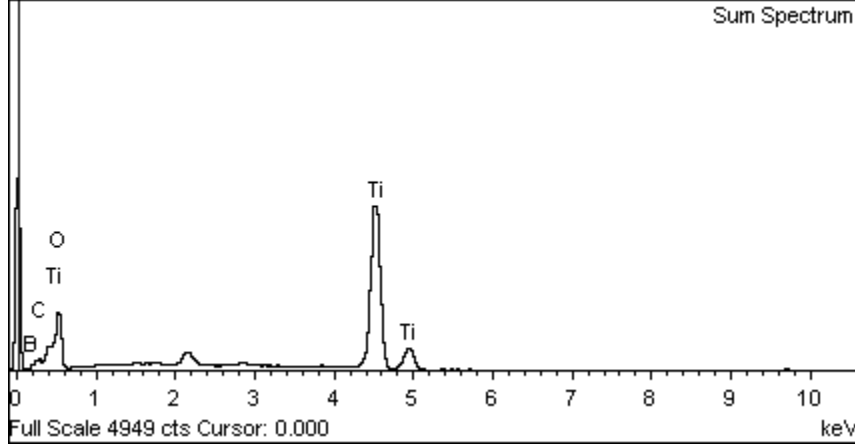


Şekil 4.24: pH=4, 800 °C’de kalsine edilmiş yüksek B-TiO₂ tozuna ait XRD analizi



Şekil 4.25: pH=4, 1000 °C’de kalsine edilmiş yüksek B-TiO₂ tozuna ait XRD analizi

pH4'te sentezlenen TiO_2 numunelerinde katkılanırılan bor miktarı arttırıldığında, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'ten de görüldüğü üzere 600 ve 800 °C'lerde yapılan kalsinasyon sonucu ortalama 20 nm tane boyutuna sahip tozlar sentezlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 1000 °C'ye çıkarıldığında ise, yapı yine tamamen rutil fazından oluşmuştur ve tane boyutu mikron seviyelerine çıkmıştır.



Şekil 4.26: pH=4, 600 °C'de kalsine edilmiş yüksek B- TiO_2 tozuna ait EDS analizi

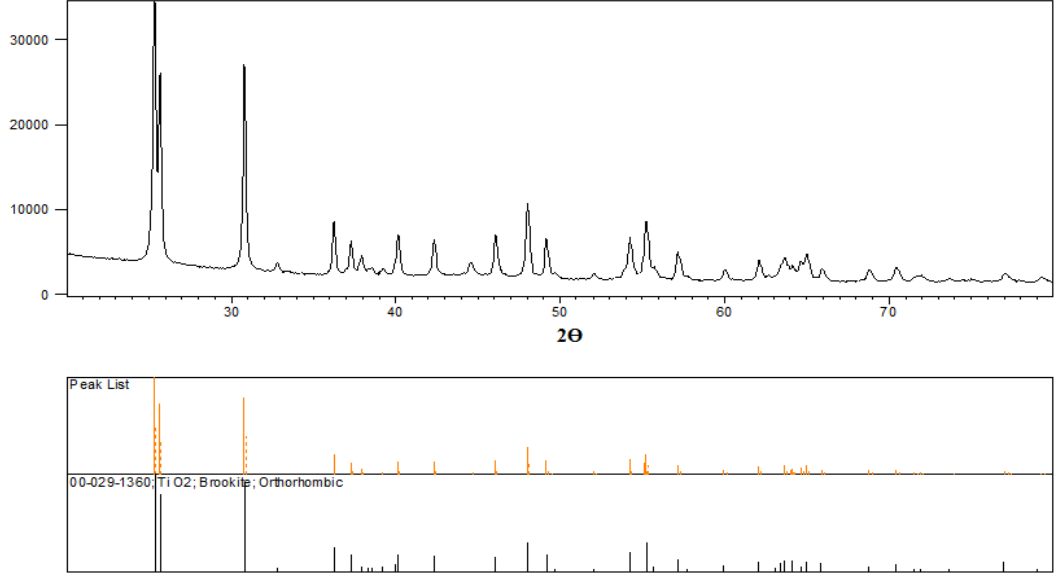
Katkılanırılmış TiO_2 numunelerindeki bor varlığı AAS ile yapılan analizler sonucu saptanmıştır ve ağırlıkça % olarak bor değerleri Çizelge 4.2'te verilmiştir. Bor varlığının bir ispatı olarak Şekil 4.26'te görülen EDS analiz sonucunda da bor pikine rastlanmıştır.

Çizelge 4.2: Üretilen TiO_2 tozlarının ağırlıkça % bor oranları

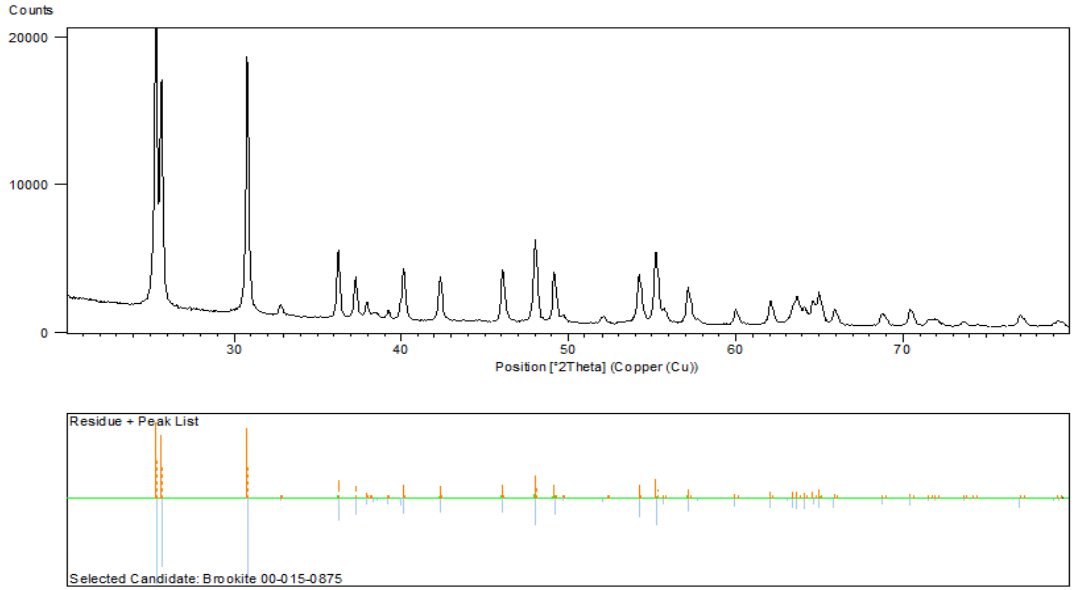
Çözelti pH	Ağırlıkça % Bor
pH = 3	% 0.92
pH = 4	% 0.693
pH = 4	%2.44
pH = 5	% 0.81
pH = 6	% 0.63

4.2 Titanyum Sülfattan Sentezlenen TiO_2 Deney Sonuçları

Deneyisel çalışmalarda, Erwei Shi ve arkadaşlarının brukit fazında saf TiO_2 sentezledikleri çalışma geliştirilerek, yüksek sıcaklık ve basınç altında brukit fazında bor katkılı TiO_2 tozları sentezlenmiştir [42]. 250 °C sıcaklık ve 42 bar basınç altında 6 saat süre ile işlenerek elde edilen 1,5 gr borik asit ilaveli ilk TiO_2 tozuna ait XRD analizi, Şekil 4.27'da gösterilmiştir.

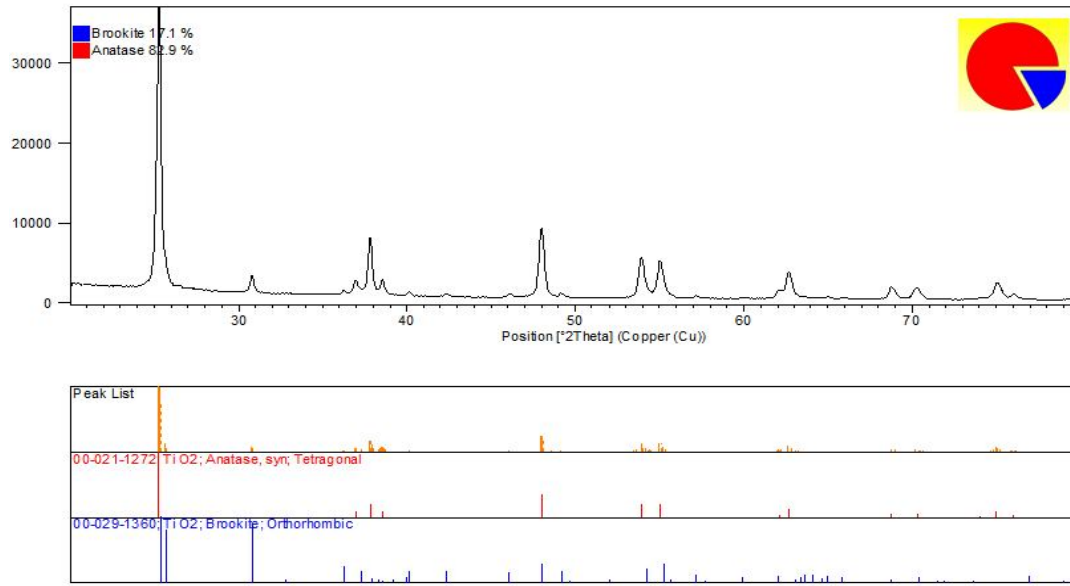


Şekil 4.27: 250 °C, 42 bar, 6 saat sonucu elde edilmiş 1.5g H₃BO₃ ilaveli TiO₂ XRD analizi (brukit: 00-029-1360)



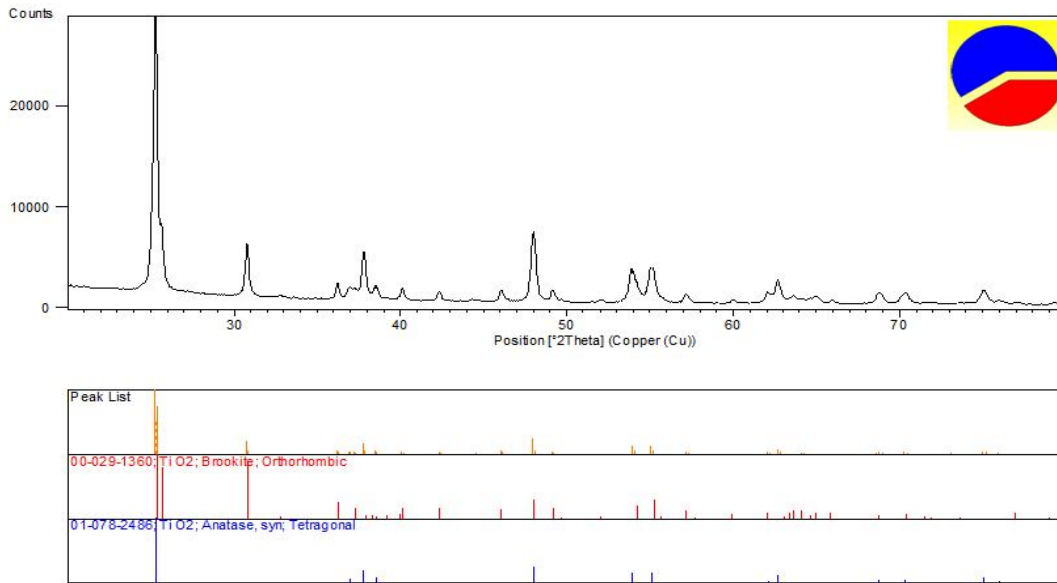
Şekil 4.28: 250 °C, 42 bar, 6 saat sonucu elde edilmiş 3g H₃BO₃ ilaveli TiO₂ XRD analizi (brukit: 00-015-0875)

Otolavda aynı şartlar, ancak 3 gr borik asit ilavesiyle sentezlenen TiO₂ tozunun XRD analizinde de saf brukit fazı tesbit edilmiştir. İki numune arasındaki fark; 3 gr borik asit ile sentezlenen numunenin kristalit boyutunda 55 nm'den 50 nm'ye düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 4.29: 250 °C, 42 bar, 6 saat sonucu elde edilmiş 7g H₃BO₃ ilaveli TiO₂ XRD analizi (anataz: 00-021-1272; brukit: 00-029-1360)

Borik asit ilavesi 7g'a çıkarıldığında, niahi çözelti pH'ı 13'den 9.86 seviyelerine indirilmiştir ve bu da XRD analizi sonuçlarında, brukit fazının yanı sıra, %82,9'luk bir anataz fazı görülmesine sebep olmuştur.



Şekil 4.30: 250 °C, 42 bar, 6 saat sonucu elde edilmiş 11g H₃BO₃ ilaveli TiO₂ XRD analizi (anataz: 00-078-2486; brukit: 00-029-1360)

Borik asit miktarının 11g'a çıkarılıp pH'ın da 8.5 seviyelerine indirildiği durumda ise, anataz fazı yine gözlemlenmiş ancak faz bileşiminde %82,9'dan %60'lık orana düşmüştür.

5. İRDELEME VE ÖNERİLER

İlk olarak, bor katkısının kristal yapıya olan etkisini inceleyebilmek açısından referans malzeme olarak pH=3 değerinde katkısız TiO₂ tozu sentezlenmiştir ve elde edilen numune 600 °C’de kalsine edilmiştir. Yapılan XRD analizi sonucu saf anataz fazına rastlanılmıştır.

Aynı numune, 800 °C’de kalsine edildiğinde, kristal yapıda rutil ve anataz fazları birlikte görülmüştür. Yapıda %86,3 rutil ve %13,7 anataz fazı vardır.

Bor katkısının TiO₂ kristal yapısı ve anataz-rutil faz dönüşümleri üzerindeki etkisini inceleyebilmek adına, pH ve kalsinasyon sıcaklığı parametreleri sabit tutularak, 1.5g borik asit ilaveli TiO₂ tozları sentezlenmiştir.

Bor katkısının kristal boyutu üzerine etkisini görebilmek için, aynı pH değerinde (pH: 3) sentezlenmiş ve aynı sıcaklıkta kalsine edilmiş (600 °C) katkılı ve katkısız TiO₂ numunelerinin XRD paternleri incelendiğinde, B-TiO₂’ye ait pikler, katkısız TiO₂’ye ait piklere göre daha geniştir. Bu da, malzemenin yüzey alanının arttığını, yani kristal boyutunun küçüldüğünün bir işaretidir. Bor katkılı TiO₂ tozlarının kalsinasyonu sonucunda elde edilen fazların değişimi Rietveld analiziyle incelenmiştir.

TiO₂ yapısına bor ilavesinin bir diğer etkisi de anataz-rutil faz bileşimleri konusunda gözlemlenmiştir. pH=3’te sentezlenip 800 °C’de sentezlenen katkısız numunede %86,3 rutil; %13,7 anataz fazı belirlenirken, aynı pH ve kalsinasyon sıcaklığında elde edilen bor katkılı numunede yaklaşık tam tersi bir oranda %82,6 anataz; %17,4 rutil fazları belirlenmiştir.

Aynı bor katkılılandırılmış numune 1000 °C’de kalsine edildiğinde ise, XRD cihazının kendi veritabanından, “TiB_{0.024}O₂” kimyasal formülüne sahip %100 rutil fazında B-TiO₂ fazı sonucuna ulaşılmıştır.

Bor katkısının etkisi incelendikten sonra, pH değerinin etkisinin incelenebilmesi açısından, aynı deney düzeneğinde ve aynı borik asit ilavesiyle, pH=4, 5 ve 6

değerlerinde bor katkılı TiO_2 tozları sentezlenip 600, 800 ve 1000 °C’de kalsine edilmiştir.

Daha önce pH=3’te sentezlenen hem katkısız hem de bor katkılı TiO_2 numuneleri 600 °C’de kalsine edildiklerinde saf anataz fazı görüldüğü belirtilmiştir. Ancak, pH=4’te sentezlenen ve 600 °C’de kalsine edilen B- TiO_2 numunesinin XRD analizinde, anataz fazının yanında %6,6’lık bir oranla rutil fazına da rastlanmıştır.

Bor katkılı pH=4 numunesi için kalsinasyon sıcaklığı 600 °C’den 800 °C’ye çıkarıldığında ise, rutil fazının bileşimi %6,6’dan %78,2’ye çıkmıştır ve bu faz XRD cihazı veritabanında $\text{TiB}_{0.024}\text{O}_2$ kimyasal formülüne sahip bor katkılı rutil fazı olarak belirlenmiştir.

Aynı borik asit ilavesiyle, pH=5’te hazırlanan B- TiO_2 numunesi 600 °C’de kalsine edildiğinde ise, %87,4’lük bir oranla ağırlıklı rutil fazının bulunduğu bir yapı elde edilmiştir.

Diğer pH değerlerinde sentezlenen numunelerde, kalsinasyon sıcaklığı 600 °C’den 800 °C’ye çıkarıldığında, yapıda bulunan rutil fazı artış gösterirken, pH=5’te sentezlenen B- TiO_2 numunesinde rutil fazında azalma gözlemlenmiştir.

pH değeri 6’ya çıkarıldığında ise, pH=4 ve 5’te sentezlenen B- TiO_2 tozlarının aksine, kristal yapıda rutil fazı görülmemiştir ve saf anataz fazı tesbit edilmiştir.

Yine pH=6’da sentezlenen B- TiO_2 tozu 800 °C’de kalsine edildiğinde, rutil fazının, diğer pH değerlerinde sentezlenen tozlara oranla daha yüksek bir oranla oluştuğu tesbit edilmiştir.

1000 °C’de yapılan kalsinasyon sonucu ise diğer tozlardakiyle benzer şekilde kristalografik yapıda anataz fazının tamamen rutil fazına dönüştüğü gözlemlenmiştir.

Kalsinasyon sıcaklığı, çözelti pH’ı ve katkısız TiO_2 ’ye göre bor katkılandırmanın etkileri incelendikten sonra bor miktarı ilavesi artırılarak daha yüksek oranda bor katkılı TiO_2 tozları sentezlenmiş ve yine 600, 800 ve 1000 °C’de kalsine edilmişlerdir. 600 °C’de kalsine edilmiş yüksek bor katkılı TiO_2 tozunun XRD analizi yapıldığında, yapıda saf anataz fazı saptanmıştır.

Yüksek bor katkılı TiO_2 numunesi 800 °C’de kalsine edildiğinde, %75 anataz ve “ $\text{TiB}_{0.024}\text{O}_2$ ” kimyasal formülüne sahip %25 bor katkılı rutil fazlarından oluşan bir yapı elde edilmiştir.

Kalsinasyon sıcaklığı 1000 °C'ye çıkarıldığında ise, diğer tozlarda olduğu gibi anataz fazı tamamen rutil fazına dönüşmüştür.

pH=5 ve pH=6'da sentezlenen jellerin TGA (termogravimetrik analiz) eğrileri incelendiğinde, sırasıyla %30,14 ve %31,98'lik ağırlıkça kayıpla, birbirlerine oldukça benzer bozunma gözlemlenmiştir ve bozunma 400 °C civarında tamamlanmıştır. pH=6'da sentezlenmiş olan jelde gözükten daha yüksek ağırlık kaybının sebebi, jel yapısında serbest su olarak bulunan daha yüksek hacimdeki hidroksillerin varlığıdır.

pH= 6'da sentezlenen B-TiO₂ jeline ait olan DTA (diferansiyel termal analiz) eğrisi incelendiğinde, 100 °C'nin altında görülen endotermik pik, jel bünyesinde bulunan serbest suyun dışarı atılımını göstermektedir. 270 °C civarında görülen diğer bir endotermik pik, suyun, jel ağından ayrılmasını işaret etmektedir. 350 °C'de görülen oldukça belirgin olan egzotermik pik ise organiklerin jel yapısından ayrılışını ve aynı zamanda anataz fazının oluşum başlangıcını göstermektedir.

Referans malzemesi olarak sentezlenen ve 600 °C'de kalsine edilmiş katkısız TiO₂ tozlarına ait SEM görüntülerinde, ortalama 20 µm tane boyutundaki tozların tane şekillerinde de heterojenlik görülmektedir.

Kalsinasyon sıcaklığı 800 °C'ye çıkarıldığında ise, anataz fazıyla birlikte rutil fazı da oluşmaya başlamıştır ve tane boyutu 100 nm – 20 µm arasında değişkenlik göstermektedir.

Çözelti pH'ı 6'ya, kalsinasyon sıcaklığı da 1000 °C'ye çıkarıldığında, yapı tamamen rutil fazından oluşmaktadır ve tane boyutu mikronaltı seviyeye inmiştir.

pH4'te sentezlenen TiO₂ numunelerinde katkılandırılan bor miktarı arttırıldığında, 600 ve 800 °C'lerde yapılan kalsinasyon sonucu ortalama 20 nm tane boyutuna sahip tozlar sentezlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 1000 °C'ye çıkarıldığında ise, yapı yine tamamen rutil fazından oluşmuştur ve tane boyutu mikron seviyelerine çıkmıştır.

Katkılandırılmış TiO₂ numunelerindeki bor varlığı AAS ile yapılan analizler sonucu saptanmıştır ve ağırlıkça % olarak bor değerleri saptanmıştır. Bor varlığının bir ispatı olarak EDS analiz sonucunda da bor pikine rastlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **T.E. Wood and H. Dislich**, 1995: An Abbreviated History of Sol-gel Technology, *Ceramic Transactions*, Sayı: **55**, American Ceramic Society, Westerville, Ohio.
- [2] **C.J. Brinker and G.W. Scherer**, 1990: Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing, *Academic Press*: London.
- [3] **John D. Wright and Nico A.J.M. Sommerdijk**, :2001 Sol-gel Materials Chemistry and Applications, *CRC Press*: Boca Raton, FL.
- [4] **Sumio Sakka**, 2005: Handbook of Sol-gel Sci. and Tech. Processing, Characterization and Applications, Sayı: **3**, Kluwer Academic Publishers.
- [5] **Reisfeld R.**, 1990: Spectroscopy and application of molecules in glasses, *J. Non-Cryst. Sol.*, Sayı: **121**, Sayfa: 254-266.
- [6] **MacChesney J.B., Johnson D.W., Bhandarkar S., Bohrer M.P., Fleming J.W., Monberg., Tervor D.J.**, 1998: Optical fibers by a hybrid process using sol-gel silica over cladding tubes, *J. Non- Cryst. Sol.*, Sayı: **226**, Sayfa: 232-238.
- [7] **Uhlmann D.R., Dawley J.T., Poisl W.H., Zelinski B.J.J.**, 2000: Ferroelectric materials, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Sayı: **149**: Sayfa: 53-64.
- [8] **Morimoto T., Sanada Y., Tomonaga H.**, 2001: Wet chemical functional coatings for automotive glasses and CRTs, *Thin Solid Films*, Sayı: **392**, Sayfa: 214-222.
- [9] **Mohallen N.D.S., Aegerter M.A.**, 1988: Multilayer SiO₂ and TiO₂ coatings on glasses by the sol-gel process, *J. Non-Cryst. Sol.*, Sayı: **100**, Sayfa: 526-530.
- [10] **Sainz M.A., Duran A., Fernandez Navara J.M.**, 1990: UV highly absorbent and coatings with CeO₂ and TiO₂, *J. Non-Cryst. Solids*, Sayı: **121**, Sayfa: 315-319.
- [11] **Arfsten N.J., Kaufmann R., Dislich H.**, 1984: Ultrastructure processing of ceramic glasses and composites, John Wiley&Sons, New York.

- [12] **Makita K.**, 1990: Head up display: New Glasses, Sayı: **5(2)**, Sayfa: 186-194.
- [13] **Hinz R., Dislich H.**, 1986: Antireflecting light scattering coatings via the sol-gel procedure, *J. Non-Cryst. Sol.*, Sayı: **82**, Sayfa: 411-416.
- [14] **Levy D., Del Monte F., Quintana X., Otn J.M.**, 1997: Color displays with gel-glass dispersed liquid crystals, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* Sayı: **8** Sayfa: 1063-1066.
- [15] **Grätzel M.**, 2001: Sol-gel processed TiO₂ films for photovoltaic applications, *J. Sol-Gel Sci. Technol*, Sayı: **22**., Sayfa: 7-13.
- [16] **Yoko T., Kamiya K., Sakka S.**, 1986: Preparation of TiO₂ film be the sol-gel method and its application to photoelectrochemical electrodes, *Denki Kagaku*, Sayı: 54, Sayfa: 284-285.
- [17] **Hashimoto K., Fujishima A.**, 1994: Elimination of environment contaminating materials by photocatalyst, *Catalyst*, Sayı: **36**, Sayfa: 524-536.
- [18] **MacCraith B.D., McDonagh C., O'Keefe G., Btler T., O'Kelly B., McGilp J.F.**, 1994: Fiber optic chemical sensors based on evanescent wave interactions in sol-gel derived porous coatings, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* Sayı: **2**, Sayfa: 661-665.
- [19] **Jitianu A., Altindag Y., Zaharescu M., Wark M.**, 2003: New SnO₂ nano-clusters obtained by sol-gel route, structural characterization and their gas sensing applications, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* Sayı: **26**, Sayfa: 483-488.
- [20] **Miyauchi M., Nakajima A., Hashimoto K., Watanebe T.**, 2000: A highly hydrophilic thin film under 1 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ UV illumination, *Adv. Mater.* Sayı:12, Sayfa: 1923-1927.
- [21] **Kato K., Tsuzuki A., Taoda H., Torii Y., Kato T., Butsugan Y.**, 1994: Cyrstal-structures of TiO₂ thin coatings prepared from the alkoxide solution via the dip-coating technique affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid, *J: Master Sci.* Sayı: **29**, Sayfa: 5911-5915.
- [22] **Othani B., Handa J., Nishimoto S., Kagiya T.**, Highly active semiconductor photocatalyst: extra-fine cyrstallite of brookite TiO₂ for redox reaction in aqueos propan-2-o1 and/or silver sulfat solution, *Chem. Phys. Lett.*, Sayı: 120, Sayfa: 292-294.

- [23] **Kominami H., Kato J., Murakami S., Ishii Y., Kohno M., Yabutani K., Yamamoto T., Kera Y.**, 2003: Solvothermal syntheses of semiconductor photocatalysts of ultra-high activities, *Catal. Today* Sayı: **84**, Sayfa: 181-189.
- [24] **Sato S.**, 1986: Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region, *Chem. Phys. Lett.*, Sayı: **123**, Sayfa: 126-128.
- [25] **Ihara T., Ando M., Koike H., Sugihara S.**, 2001: Photocatalysis, *Applied Catalysis*, Sayı: **5**, Sayfa: 19-22.
- [26] **Ohko Y., Hashimoto K., Fujishima A.**, 1997: Kinetics of photocatalytic reactions under extremely low intensity UV illumination on TiO₂ films, *J. Phys. Chem. A*, Sayı: **101**, Sayfa: 8057-8062.
- [27] **Inoue H., Matsuyama T., Liu B., Sakata T., Mori H., Yoneyama H.**, 1994: Photocatalytic activities for CO₂ reduction of TiO₂ microcrystals prepared in SiO₂ matrix using a sol-gel method, *Chem. Lett.* Sayfa: 653-656.
- [28] **Zhang Q., Gao L., Zheng S.**, 2001: Preparation of mesoporous TiO₂ photocatalyst by selective dissolving of titania-silica binary oxides, *Chem. Lett.*, Sayı: **11**, Sayfa: 1124-1125.
- [29] **Colon G., Hidalgo M.C., Navio J.A.**, 2002: A novel preparation of high surface area TiO₂ nanoparticles from alkoxide precursor and using active carbon as additive, *Catal Today*, Sayı: **76**, Sayfa: 91-101.
- [30] **Lin J., Lin Y., Lui P., Meziani M.J., Allard L.F., Sun Y.**, 2002: Hot-fluid annealing for crystalline titanium dioxide nanoparticles in stable suspension, *J. Am. Chem. Soc.*, Sayı: **124**, Sayfa: 11514-11518.
- [31] **Uchida H., Itoh S., Yoneyama H.**, 1993: Photocatalytic decomposition of propylamide using TiO₂ supported on activated carbon, *Chem. Lett.*, Sayfa: 1995-1998.
- [32] **Ichihara H., Kitaoka T., Tanaka H.**, 2003: Photocatalytic oxidation of NO_x using composite sheets containing TiO₂ and metal compound, *Chemosphere*, Sayı: **51**, Sayfa: 855-860.
- [33] **Goutailler G., Guillard C., Daniele S., Hubert L.G.**, 2003: Low temperature and aqueous sol-gel deposits of photocatalytic active nanoparticulate TiO₂, *J. Mater. Chem.*, Sayı: **13**, Sayfa: 342-346.
- [34] **Barringer E.A., Bowen H.K.**, 1982: Formation, packing and sintering of monodisperse TiO₂ powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, Sayfa: 199-203.

- [35] **Nair S., Nair P., Mizukami F., Oosawa Y., Okubo T.,** 1999: Microstructure and phase transformation behaviour of doped nanostructured titania *Mater. Res. Bull.* Sayı: **34**, Sayfa: 1275-1290.
- [36] **Yan M., Rhodes W.W., Springer L.,** 1982: Low temperature sintering of TiO₂, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Sayı: **61**, Sayfa: 411.
- [37] **Kumar K.N.P., Keizer K., Burggraaf A.J., Okubo T., Nagamoto H., Morooka S.,** 1992: Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation, *Nature*, Sayı: **358**, Sayfa: 48-51.
- [38] **Romana Kahn, Sun Woo Kim, Tae-Jeong Kim, Chang-Mo Nam.,** 2008: Comparative study of the photocatalytic performance of boron-iron co-doped and boron-doped TiO₂ nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, Sayı: **112**, Sayfa: 167-172.
- [39] **Daimei Chen, Dong Yang, Qun Wang and Zhongyi Jiang,** 2006: Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles, *Ind. Eng. Chem. Res.* Sayı: **45**, Sayı: 4110-4116.
- [40] **Run Long, Ying Dai, Baibiao Huang,** 2009: Structural and electronic properties of iodine-doped anatase and rutile TiO₂, *Computational Materials Science*, Sayı: **45**, Sayfa: 223-228.
- [41] **C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan and K.G.K. Warriar,** 1998: Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor, *Polyhedron*, Sayı: **17**, Sayfa: 3131-3135.
- [42] **Yanqing Zheng, Erwei Shi, Suxian Cui, Wenjun Li and Xinfang Hu,** 2000: Hydrothermal preparation of nanosized brookite powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, Sayı: **83** [10] Sayfa: 2634-36.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı: Emre BANAZ

Doğum Tarihi: 23.12.1983

Doğum Yeri: Eskişehir

Lise: 1994-2001 Eskişehir Anadolu Lisesi

Lisans: 2001-2007 İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Yüksek Lisans: 2007-2009 İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programı

Yayın Listesi:

- Sonmez M. Ş., **Banaz E.**, Yucel O. and Açma M. E., 2009: Characterisation of boron doped TiO₂ nanopowders by sol-gel method. ECERs 2009, *The 11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, June 21-25, 2009, Krakow-POLAND