

Emaye Malzemelere Fotokatalitik Özelliğin Kazandırılması

Recai Karagöz

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat 2009

Photocatalytic Applications on Enamel Surfaces

Recai Karagöz

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of metalurgical Engineering

February 2009

Emaye Malzemelere Fotokatalitik Özelliğin Kazandırılması

Recai Karagöz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalurji Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Anık

Şubat 2009

ONAY

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Recai Karagöz'ün YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Emaye Malzemelere Fotokatalitik Özelliğin Kazandırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Mustafa Anık

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Mustafa Anık

Üye : Prof. Dr. Aydın Doğan

Üye : Prof. Dr. Remzi Gürler

Üye : Yrd. Doç. Nedret Aydınbeyli

Üye : Yrd. Doç. Bedri Baksan

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

EMAYE MALZEMELERE FOTOKATALİTİK ÖZELLİĞİN KAZANDIRILMASI

RECAİ KARAGÖZ

ÖZET

TiO₂ 'in fotokatalitik özelliği bir çok uygulamada kullanılmaktadır. Günümüzde pek çok alanda kullanılan emayeye fotokatalitik özelliğın kazandırılması ile hijyenik ortamlar sağlanmış olur. Bu çalışmada emaye malzemeye fotokatalitik özellik kazandırılması için TiO₂ ile kararlı bir solüsyon hazırlanarak, hava basınçlı püskürtme sistemiyle emaye kaplanmıştır. Bu kaplama 550, 650, 750 ve 820 C° lerde sinterlenmiştir. Karakterizasyonu x-ışınları difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) , enerji saçınımlı x- ışınları spektrofotometresi (EDX) ve stereo mikroskop ile yapılmıştır. Daha sonra fotokatalitik aktivite ölçümleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalitik, emaye, TiO₂, kaplama, karakterizasyon

PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS ON ENAMEL SURFACES

RECAİ KARAGÖZ

SUMMARY

Photocatalytic property of TiO_2 is used in many application. Hygenic environment will be provided with photocatalytic effect applied enamels that are used in many application areas. In this study; a stable solution of TiO_2 has been prepared and coated on enamel surface with air pressure spray method to obtain photocatalytic enamel. This coating has been sintered at 550, 650, 750 and 820 C°. Characterization of this coating has been done by x-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive x-ray spectrophotometer (EDX) and stereo microscope. In the last step, photocatalytic activity tests have been done.

Keywords: Photocatalytic, enamel, TiO_2 , coating, characterization

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılması sırasında göstermiş olduğu yakın ilgi ve yönlendirici yardımlarından dolayı tez danışmanım sayın Doç. Dr. Mustafa ANIK 'a ,

Tez çalışmalarım sırasında, bilimsel katkılarını gördüğüm ve tecrübelerinden yararlandığım hocam sayın Prof. Dr. Aydın DOĞAN 'a ,

Değerli yardımları ve önerileri için Aslı Çavdar, Araş.Gör. Mevlüt Gürbüz, Araş.Gör. İ.Özgür Özer, Araş.Gör. Ceren Pekşen ve Burçak Atay' a
en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkürler...

Recai KARAGÖZ
Şubat, 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. EMAYENİN TANIMI ve ÖZELLİKLERİ	2
3. FOTOKATALİZ	4
3.1. Fotokatalizör	4
3.2. Fotokatalitik Sistemler	4
3.3. Titanyum Dioksit ve Genel Özellikleri	6
3.4. Fotokatalitik Reaksiyon	6
3.5. Fotokatalitik Teknolojisinin Uygulanabileceği Yeni Alanlar	7
4. ZETA POTANSİYEL	11
4.1. Zeta Potansiyelini Etkileyen Etkenler	12
4.1.1. pH	12
4.1.2. İletkenlik	12
4.1.3. Bileşenlerden birinin konsantrasyonu	13
4.2. Zeta Potansiyel Uygulamaları	13
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	16
5.1. TiO ₂ Tozunun Karakterizasyonu	16
5.2. Nanoboyutlu TiO ₂ Tozunun Kararlı Hale Getirilmesi	16
5.3. Fotokatalitik Emaye Uygulamaları için Hava Basıncı Püskürtme Sistemiyle Emayelerin TiO ₂ ile Kaplanması	18

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.4. Emaye Üzerine Uygulanan TiO ₂ Kaplamaların Karakterizasyonu	18
5.5. Fotokatalitik Aktivite Ölçümleri	18
6. GENEL SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER	20
6.1. TiO ₂ Tozunun Karakterizasyonu	20
6.2. Nanoboyutlu TiO ₂ Tozunun Kararlı Hale Getirilmesi	23
6.2.1. Sedimentasyon testi	25
6.2.2. Tane boyut ve zeta potansiyel analizleri	31
6.3. Fotokatalitik Emaye Uygulamaları için Hava Basıncılı Püskürtme Sistemiyle Emayelerin TiO ₂ Kaplanması	36
6.4. Emaye Üzerine Uygulanan TiO ₂ Kaplamaların Karakterizasyonu	37
6.4.1. Taramalı Elektron Mikroskop ve EDX analizi	37
6.4.2. Stereo Mikroskop analizi	50
6.4.3. Fotokatalitik aktivite ölçümleri	52
7. TARTIŞMA ve ÖNERİLER	55
8. KAYNAKLAR DİZİNİ	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Fotokatalitik Sistem	5
3.2 TiO ₂ ' in fotokatalitik reaksiyonu	7
4.1 Elektriksel çift tabaka kalınlığına göre değişen potansiyel	11
4.2 Sterik ve elektrostatik stabilizasyon	14
5.1 Nanoboyutlu ticari titanyum dioksit tozunun kaplanmasına ait akış diyagramı	17
6.1 Degussa P-25 TiO ₂ tozunun Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü	20
6.2 Sinterlenmemiş TiO ₂ tozunun XRD analizi.....	21
6.3 550 °C de sinterlenmiş TiO ₂ tozunun XRD analizi.....	21
6.4 650 °C de sinterlenmiş TiO ₂ tozunun XRD analizi.....	22
6.5 750 °C de sinterlenmiş TiO ₂ tozunun XRD analizi.....	23
6.6 820 °C de sinterlenmiş TiO ₂ tozunun XRD analizi.....	23
6.7 Nanoboyutlu TiO ₂ tozunun manyetik karıştırma sonucu tane boyut dağılımı	24
6.8 Nanoboyutlu TiO ₂ tozunun ultrasonik dağıtma sonucu tane boyut dağılımı	25
6.9 0.1 gr TiO ₂ ile hazırlanmış; (a) etanol, (b) metanol, (c) izopropanol, (d) su solüsyonları	26
6.10 0.1 gr TiO ₂ ile hazırlanmış ve 5 dk bekletilmiş (a) etanol , (b) metanol, (c) izopropanol, (d) su solüsyonları	26
6.11 0.1 gr TiO ₂ ile hazırlanmış ve 10 dk bekletilmiş (a) etanol , (b) metanol, (c) izopropanol, (d) su solüsyonları.....	27
6.12 0.1 gr TiO ₂ ile hazırlanmış ve 15 dk bekletilmiş (a) etanol , (b) metanol, (c) izopropanol, (d) su solüsyonları	28
6.13 0.1 gr TiO ₂ ile hazırlanmış ve 30 dk bekletilmiş (a) etanol , (b) metanol, (c) izopropanol, (d) su solüsyonları.....	28

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.14 0.1 gr TiO ₂ ile hazırlanmış ve 1 saat bekletilmiş (a) etanol , (b) metanol, (c) izopropanol, (d) su solüsyonlar	29
6.15 0.1 gr TiO ₂ ile hazırlanmış ve 24 saat bekletilmiş (a) etanol , (b) metanol, (c) izopropanol, (d) su solüsyonları	29
6.16 0.1 gr TiO ₂ ile hazırlanmış ve 1 hafta bekletilmiş (a) etanol , (b) metanol, (c) izopropanol, (d) su solüsyonları.....	30
6.17 TiO ₂ - etanol solüsyonunun tane boyut dağılım grafiği.....	31
6.18 TiO ₂ - etanol solüsyonunun 5 dakika ultrasonik homojenleştirme sonrası tane boyut dağılım grafiği	32
6.19 TiO ₂ + etanol solüsyonunun zeta potansiyel grafiği	32
6.20 TiO ₂ - metanol solüsyonunun tane boyut dağılım grafiği	33
6.21 TiO ₂ - metanol solüsyonunun zeta potansiyel grafiği	33
6.22 TiO ₂ - izopropanol solüsyonunun tane boyut dağılım grafiği	34
6.23 TiO ₂ - izopropanol solüsyonunun zeta potansiyel grafiği	34
6.24 TiO ₂ -su solüsyonunun tane boyut dağılım grafiği	35
6.25 TiO ₂ - su solüsyonunun zeta potansiyel grafiği.....	35
6.26 TiO ₂ solüsyonunun kaplama süresi- kaplanan miktar grafiği.....	36
6.27 Kaplama öncesi emaye altlığın, (a) 250, (b) 2500, (c) 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	39
6.28 Kaplama öncesi emaye altlığın EDX analizi.....	39
6.29 550 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO ₂ kaplamasının (a) 250, (b) 2500, (c) 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	41
6.30 550°C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO ₂ kaplamasının EDX görüntüsü.....	42
6.31 650 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO ₂ kaplamasının (a) 250, (b)2500, (c) 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	43
6.32 650 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO ₂ kaplamasının EDX görüntüsü.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.33 750 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO ₂ kaplamasının (a) 250, (b) 2500, (c) 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri	46
6.34 750 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO ₂ kaplamasının EDX görüntüsü	47
6.35 820°C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO ₂ kaplamasının (a) 250, (b) 2500, (c) 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri	48
6.36 820 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO ₂ kaplamasının; (a) 20 kV, (b) 15 kV, (c) 10 kV EDX görüntüsü.....	50
6.37 (a) Kaplama öncesi, (b) 550 °C'de, (c) 650 °C'de, (d) 750 °C'de, (e) 820°C'de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO ₂ kaplamasının stereo mikroskop görüntüleri.....	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.1 650 °C de sinterlenmiş fotokatalitik emayenin spektrofotometre analizi sonuçları	53
6.2 750 °C de sinterlenmiş fotokatalitik emayenin spektrofotometre analizi sonuçları	53
6.3 820 °C de sinterlenmiş fotokatalitik emayenin spektrofotometre analizi sonuçları	54

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Uzun yıllardır canlı hayatını tehdit eden en önemli sorun, yaşanan ortamlara endüstriyel kuruluşlar tarafından kontrolsüz bir şekilde bırakılan zehirli organik kirlilikler olup, buldukları ortamdan nasıl uzaklaştırılacaklarıdır. Bu amaçla, klorlama, ozonlama ve adsorplama yöntemleri yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntemlere alternatif bir başka ve son derece başarılı uygulanan yöntem ise, kirliliklerin buldukları ortamda parçalanarak tamamen zararsız olan su ve karbondioksit'e dönüşmelerini sağlayan "fotokataliz" yöntemidir. Fotokatalizde, yarıiletken metal oksitler kullanılmaktadır. Yarıiletken fotokatalizörler UV ışınları etkisi ile katalitik aktivite kazanmakta, zararlı organik moleküllerini, yüzeyinde oluşturduğu "indirgen ve yükseltgen" bölgelerle parçalamaktadır. Kullanılan metal oksit yarıiletkenler arasında, TiO_2 'in en etkin fotokatalizör olduğu belirlenmiştir (Jiang et al., 2007; Sayılkan ve Şener, 2007).

Bugüne kadar yapılan birçok çalışmada TiO_2 'in altlık malzemesi olarak cam, porselen ve metaller kullanılmıştır. Yüksek korozyon ve kimyasal direnci, toksik olmaması, pürüzsüz ve renklendirilebilir olması gibi avantajlara sahip olmasına rağmen emaye çalışmalarda çok fazla kullanılmamıştır (Jiang et al., 2007).

Emaye, inşaat sanayiinde; mutfak fırınları, soğutucu, pişirme ve saklama kapları gibi mutfak eşyalarında; küvetler, duş tekneleri, evyeler gibi yapı elemanlarında yaygın olarak başarı ile uygulanmaktadır.

Fotokatalitik özellik kazandırılmış emaye kaplı malzemeler kendi kendini temizleyebilen veya kolayca temizlenebilen malzemeler haline getirilebilir. Böylece yaşadığımız mekandan, çalıştığımız ortama ve kullandığımız ürünlere kadar hijyen koşulları sağlanmış olur (Jiang et al., 2007).

BÖLÜM 2

EMAYENİN TANIMI ve ÖZELLİKLERİ

Emaye, silisyum oksit; kurşun oksit, boraks, soda, potasyum hidroksit ve renk için metal oksitlerin ilavesiyle elde edilen camsı kaplamaya verilen isimdir. Çeşitli arkeolojik verilerin İsa'dan önceki asırlara uzandığı ilk emayeli bulgular eski Yunan'da, Bizans'ta ve Mısır'da emayenin bir süsleme malzemesi olarak özellikle altın ve bakır işlemeciliğinde kullanıldığını göstermektedir. Yüzyıllar boyunca hep süsleme özelliği ile kullanım bulan emaye 18. yy.'dan itibaren değişik amaçlara da hizmet etmeye başlamış ve geniş kapsamlı özellikleri ile aranan bir kaplama malzemesi olmuştur.

Emayeyi diğer kaplama malzemelerinden ayıran, onu tercih ettiren özellikler;

- Emaye, kaplandığı metale estetiklik ve uzun ömür verir.
- Sert ve pürüzsüzdür. Çizilmez ve aşınmaz.
- İstenilen tonda renklendirilebilir. Mat ve parlak olabilir.
- Toksik değildir.
- Yüksek sıcaklıklara, şoklara, kimyasal ve iklimik koşullara dirençlidir.
- Rengi ve yapısı daima sabit kalır (Kartal, 1998).

Yirminci yüzyılın getirdiği endüstriyel teknoloji devrimi makine ve kimya sanayiinde de emayenin özelliklerinden yararlanmayı zorunlu kılmıştır. Ancak emayenin aranan özelliklerinin yanında bazı handikapları bu malzemenin endüstriyel kullanımının yaygınlaşmasını engellemiştir (Günbey, 2000).

Emaye tatbik edildikten sonra pişirilmek zorundadır. Oysa emaye pişirme fırınlarının ölçüleri sınırlıdır. Büyük ebatlı parçalara bu nedenle emaye kaplamak mümkün olmamaktadır. Ayrıca, endüstriyel kullanımda çok yüksek ısılarla uzun süre maruz kalma, bu yüksek sıcaklıklarda ısı şok gibi özelliklere, darbeli çalışmalara dayanım gibi isteklere emaye uzun bir süre cevap verememiştir. Bununla birlikte, emayeli parçaların kaynaklanması mümkün olamamış yada kaynak üzerine sağlıklı emaye uygulanamamıştır. En önemli eksikliklerden birisi de emayenin yalnız belirli tip saclar üzerine uygulanabilirliğidir. Endüstriyel kullanımlarda, mevcut emaye tekniklerinin aksine sıcak çekilmiş kalın sacların, yada özel çeliklerin kullanılması

gerekebilir. Bu tip saclar emaye ile kaplandığında bilindiği gibi balık pulu hatası kaliteyi tehdit etmektedir. Bir de emayenin alttaki metali sivri kenarlarında tam anlamıyla kaplayamadığı ve kenarlardan çekildiği konusunu da bu handikaplara ekleyebiliriz (Günbey, 2000).

Yeni üretim teknikleriyle, emayeleşmeden sonra tek parçaların hiçbir zarar görmeden kaynak edilebildiği ve darbe mukavemeti ile sıcaklık değişim mukavemeti, özellikle vibrasyonla bağlantılı sıcaklık şoklarına şaşılacak şekilde dayanımlı bir emaye geliştirilmiştir. Böylece emayenin, engelli olduğu endüstriyel alanlarda kullanım olanakları doğmaya başlamıştır. Son yıllarda mutfak fırınlarının pişirme grupları, kendi kendini temizleyen tabakalarla kaplanmaktadır. Bunların görevi kızartma, ızgara yapma veya pişirme esnasında ortaya çıkan yağ ve yiyecek sıçramalarını emmek ve ısısal olarak parçalamaktır. Bu tip sürekli kendini temizleyen ve katalitik olarak da adlandırılan sistemler büyük iç porozite hacimli kaplamalardır. Böyle zor eriyen maddelerden ve alüminyum pudrasından oluşan kaplamalarda bir seramik-metal (sermet) kompozit sistemidir (Günbey, 2000).

BÖLÜM 3

FOTOKATALİZ

3.1 Fotokatalizör

Özellikle son yıllarda evsel ve endüstriyel atıklardan kaynaklanan su kaynaklarının, atmosferin ve yaşadığımız çevrenin kirlenmesi, en ciddi sorunlardan biri haline gelmiştir. Suyun sterilizasyonunda klor kullanımındaki artış sadece kanserojen bir kokunun oluşmasına yol açmakla kalmamakta, aynı zamanda kirletici maddeler ile klor arasında meydana gelen kimyasal tepkimenin yan ürünü olarak oluşan ve filtrasyon ya da absorpsiyon yöntemleri ile uzaklaştırılamayan, tri-halo-metan gibi kansere sebep olabilen kimyasal maddeler de ortaya çıkmaktadır. Araçların egzoz gazlarında bulunan NO_x, atmosferi kirleten en önemli maddelerden biridir. Evlerde ise, yapı malzemelerinde bulunan bağlayıcılar, yapıştırıcılar gibi çok çeşitli kimyasal maddeler ise özellikle çocuklarda ciddi hastalıklara yol açma riski taşımaktadır. Fotokatalizör, ortamda bulunan organik bileşikleri parçalayarak, yukarıda bahsedilen bir seri sorunun çözümünde etkili bir yol olarak ortaya çıkmıştır. Fotokatalizör, UV ışığın etkisi ile yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) bir ortam oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. Yüzeye yapışan organik bileşikler ve bakteriler, bu yükseltgen toz yardımıyla kolaylıkla bertaraf edilebilmektedir (Tamirci, 2003).

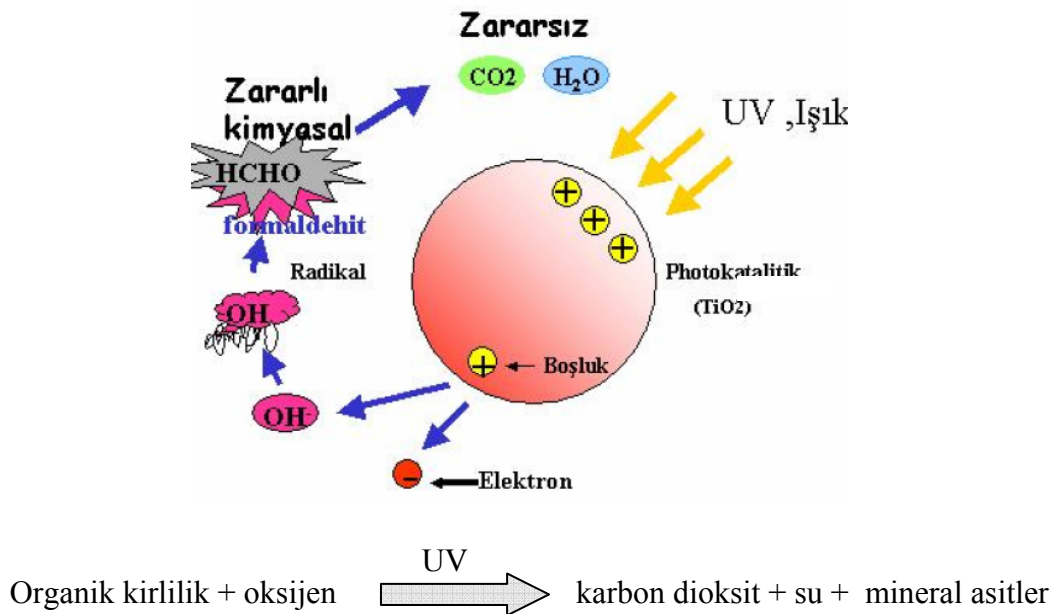
3.2 Fotokatalitik Sistemler

Fotokatalitik sistemler, ultraviyole ışığa (UV) ve floresan ışığına maruz kaldığı zaman kimyasal reaksiyona girerek ayrışmaktadır ve aktif oksijen çıkarmaktadır. Aktif oksijen yapı içerisinde organik maddelerin oksitlenmesi, bozundurulması, bakterilerin yok edilmesi, yüzeydeki kirlilik lekelerinin temizlenmesi ve havanın istenmeyen kokulardan arındırılması gibi özelliklere sahiptir (Gençer, 2006).

Fotokatalitik özellikler;

- Yalnızca güneş ışığı ya da UV ışık ile aktif hale gelir,
- Çeşitli üretimler için farklı uygulamaları bulunmaktadır,

- Mantarları ve bakterileri öldürür,
- Çevresel kirlenmeleri eler (su kirliliği, hava kirliliği, pis kokular, zehirli gazlar, hormonlar, organik atıklar),
- Su ve yağ direnci sağlar (Gençer, 2006).



Şekil 3.1 Fotokatalitik Sistem (Lee et al; 2001).

Bilinen en güçlü ve ucuz fotokataliz titanyum dioksittir. Titanyum dioksitin yarı iletken bir metal olması bu fonksiyonu sağlar (Kwant et al; 1994).

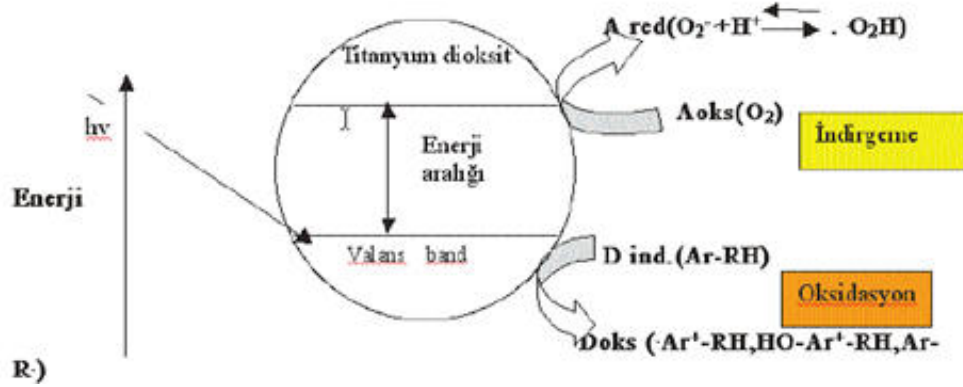
Ayrıca UV ışığı altındaki TiO_2 içeren bir yüzeyde, suyun oluşturduğu temas açısının yavaş yavaş azaldığı ve yeterince UV ışınmasında 0° ye yaklaştığı belirlenmiştir. Bu olay ıslanma ve bu özelliği gösteren yüzeyde hidrofilik (su sever) olarak nitelenir. Süper hidrofilik bir yüzey, bütün yüzeye düzgün bir şekilde yayılır. Bu özellik cam ve aynalarda daha açık görüş sağlayacağı gibi su damlalarının neden olduğu lekeleri de önleme özelliğine sahiptir. TiO_2 sistemi kendi kendini temizleyen, dezenfekte eden ve kullanıldığı mekanın havasını ve hijyenik koşullarını geliştiren bir sistemdir. Bünye üstünde nanometre kalınlığında TiO_2 ' in bir fazı olan anataz fazı oluşturulur. Bu faz fotokatalist etkiye sahiptir (Benedix et al.,2000).

3.3 Titanyum Dioksit ve Genel Özellikleri

Titanyum dioksitin doğal yapısına baktığımızda üç tür kristal yapıda olduğu görülmektedir. Bu kristal yapılar rutil, anataz ve brokit olarak adlandırılmaktadır. Hepsinin kimyasal formülü aynı olmasına rağmen kristal yapıları farklıdır. Yukarıda belirtildiği gibi titanyum dioksit yasak enerji aralığını aşacak kadar enerji absorblarsa elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçer ve arkasında boşluk bırakır. Titanyum dioksitin herbir yapısı için bu enerji seviyesi farklıdır. Rutil için bu enerji aralığı 3 eV iken anataz için 3.2 eV'tur. Bu enerjiye karşılık gelen ışığın dalga boyu miktarları ise 420 nm ve 385 nm'dir. Normalde rutil yapısının ışığı daha geniş aralıkta adsorbladığı bilinir fakat gerçekte anataz yapı daha fotokatalitik özellik gösterir. Bunun nedeni anataz yapıdaki elektron hol transferi daha kararlı ve uzun sürelidir, ayrıca anataz yüzeyinde oksijenin adsorbsiyonu daha iyidir. Enerji yapılarındaki bu farklılık iletkenlik bandının pozisyonu ile alakalıdır. Her iki türde de değerlik bandının pozisyonu aynıdır, dolayısıyla pozitif holler yeterince oksitleyici güce sahiptir. Fakat iletkenlik bandının pozisyonu hidrojenin oksitleme ve redükleme potansiyeline yakındır. Bu nedenle her iki yapı zayıf redükleme gösterir. Fakat anataz yapıdaki iletkenlik bandı rutile göre negatif pozisyona daha yakındır. Bu nedenle anataz yapının redükleyici gücü rutile göre daha kuvvetlidir. Anataz yapıdan rutil yapısına dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 600 °C'dir (Benedix et al., 2000; Chen et al.,1999).

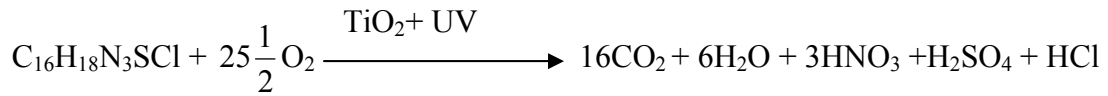
3.4 Fotokatalitik Reaksiyon

Yarı iletken bir metal olan TiO_2 ' in anataz yapısı ne kimyasal olarak ne de biyolojik olarak aktiftir. Reaksiyona girmemesi onun sürekli ortamda kalarak temizleme sürecini gerçekleştirmesini sağlar. Işık ile çok aktif olmasına rağmen ışık onu parçalayamaz.



Şekil 3.2 TiO₂' in fotokatalitik reaksiyonu (Çeliker, 2007).

Fotokatalitik süreçler ışığın yarı iletken nano parçacıklar tarafından absorbe edilmesi ile başlar. Yarı iletkenler bir enerji aralığı tarafından ayrılan iki enerji bandından oluşurlar. Bu iki bant valans ve iletkenlik bandıdır. Foton enerjisine maruz kalan kristal, eğer aldığı enerji kendi enerji aralığının üzerinde ise enerjisini valans bandındaki bir elektrona verir ve elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlar. Sonuçta elektronboşluk çiftleri oluşur. Valans ve iletkenlik bandına yerleşen boşluk-elektron çiftleri güç kaynağı olur. Enerji aralığının büyüklüğü ve pozisyonlar fotokatalitik reaksiyonları etkiler. TiO₂ 'in fotokatalitik aktivitesini ölçmek için genelde organik bir bileşik olan metilen mavisi kullanılır. TiO₂ 'in metilen mavisiyle fotokatalitik reaksiyonu;



şeklinde olur.

Yarı iletkenin içinde de elektron ve boşluklar oluşmaktadır. Ancak gerekli olan elektrik alanını bulamazlar (Benedix et al.,2000) .

3.5 Fotokatalitik Teknolojisinin Uygulanabileceği Yeni Alanlar

Fotokatalitik teknolojilerin kendi kendini temizleyen yüzeyler oluşturmak amacı ile evlerdeki ve binalardaki duvar ve yer karolarından, televizyon ekranlarına, araçlara, yol işaretlerine, organik kirlenme ve bakteri etkisine maruz başka bir yüzeye uygulanabilirliği araştırılmaktadır. Şu anda geliştirilmesi için çalışılan diğer ürünler; tünel ışıklandırmaları, yol refraktörleri, yol aynaları, mutfak banyo iç mekan döşemeleri, iç ve dış mekan seramik karolar, çatı kiremitleri, alüminyum kaplama panelleri, perde kapılar, bahçe mobilyaları, mimari cam ve aynalar, inşaat tasarlanmış, plastik ve cam seralar, bilgisayar ekranları, yalıtkanlar, taşıt boyaları ve kaplamaları, farlar, baret camları, araç pencere camları, optik mercekler, kontak lensler, tıbbi sondalar, yemek servis kapları, mutfak kapları, mimari boyalar ve kaplamalar, buğulanmayı önleyici filmler ve kaplamalardır (Malloy, 1999).

TiO₂' in fotokatalitik etkisinden yararlanılarak geliştirilen bir başka madde de, bakteri ve organik molekülleri yok eden bir seramik kompozittir. Kompozit apatitle kaplı ince TiO₂ parçacıklarından oluşmuştur. TiO₂ tozunun sodyum, fosfor ve kalsiyum tuzlarını içeren bir su çözeltisine ilave edilerek karışımı, yaklaşık 24 saat sürer ve 37-40 °C' de ısıtılarak üretilir. Apatit, kemik ve dişlerin esas malzemesi olup, insan bünyesi ile uyumludur, protein ve organik maddeleri absorbe eder, kompozit malzemenin esası, apatit tarafından tutulan organik madde ve bakterilerin fotokatalitik TiO₂ tarafından oksitlenmesine dayanır. Florin, fotokatalist bir tabaka olan TiO₂ içerir. Diğer metalik oksit yarı iletkenler de metalik oksidin fotokatalitik aktivitesini artırır. Fotokatalist tabaka film, parça, partikül veya fiber şeklinde olabilir. Alkali içerikli bir cam kompozisyonu, adi malzeme üzerinde florin içerikli bir tabakaya sahiptir. Fotokatalist film ve malzeme arasında florin içeren silikon dioksit ve diğer metalik oksit tabakası fotokatalist tabakanın fotokatalitik aktivitesinin bozulmasını önler. Florin içerikli tabaka işlevleri (alkali bariyerleri olarak) cam fiberlerdeki Na⁺ iyonları gibi, alkali metal iyonlarının göçü ile difüzyonunu fotokatalist tabakada kontrol etmektedir. İnorganik fiber ve cam tabaka ile kaplanmış fotokatalist etkili malzemeler, zararlı organik gazların yeniden yapılanmasını azaltmak için mükemmel kabiliyete sahiptir. Fotokatalist etkinin, içerdeki havayı temizleme, antibakteriyel etki sağlama gibi çeşitli işlevleri vardır. Ayrıca, etrafını çevirdiği alanlarda iç duvar malzemesi, hava filtresi

olarak temiz odalar, ofis binaları, oturmaya elverişli evlerde yarı iletken malzeme olarak üretimi yapılır (Watonobone and Kojima, 2003; Hirokai et al., 2000).

Hemen hemen tüm organik kimyasalların oksijenli TiO_2 sulu çözeltisinde, UV ışığı geldiği zaman çözüldüğü görülmüştür. Çözünen organik kimyasallar daha sonra parçalanmaya uğrar. Sonuçta ortaya çıkanlar karbondioksit, su ve çeşitli mineral asitleri (HCl, HNO_3 , H_3PO_4 gibi) şeklinde olan inorganik moleküllerdir. Mineral asitleri de, tuzlara dönüşerek yada yağmur ile ortamdaki uzaklaşırlar. Titanyum dioksit, ultraviyole ışığına ($\lambda < 388$ nm) maruz kaldığı zaman, beraber elektron ve boşluk çiftlerini oluştururlar. Bu oluşum 2,8-3,2 eV gibi bir enerji aralığı oluşturur. Bu oluşum, havanın nemi ve oksijenle birlikte yüzeydeki organik kirliliklerin ve gazların yanarak parçalanmasına neden olur. Ultraviyole ışığı güneşte olduğu gibi bir çok lambada da mevcuttur. Ancak etkinliği gün ışığından çok daha azdır. Argon ve neon gazı ile doldurulan floresan lambalar iç mekanlarda temizliğin sağlanmasına katkıda bulunur. Güneş ışığı 310-410 nm dalga boylarında $2,3 mW/cm^2$ şiddette ışık verirken 40W'lık floresan lamba 30 cm mesafede $0,03 mW/cm^2$ şiddette ışık vermektedir. Bu nedenle daha karanlık iç mekanlar için atomik düzeyde müdahalede bulunarak fotokatalitik etki artırılır. Nanoteknoloji sayesinde yüzey alanı yaklaşık 5-10 kez büyüdüğü için etkinliğinde de o fotokatalitik etki yakalanır. Önemli olan nanoteknolojik inorganik/organik kimyasal matris oluşturabilmektir. Organik/inorganik matris oluşturulmadığı takdirde uygulama çok kısıtlıdır ve süreklilik yakalanamaz. Nano parçacıkların matris oluşturmadan direkt boyaya ilavesi boyadaki organik malzemelerin de parçalanmasına neden olduğu için bu şekilde kullanılamaz. Floklaşmalar da oluşabilecek bir başka sorundur (Benedix et al.,2000; Fujishima et al; 2000).

Bir metal kompleksi, yarı iletken bir madde fotokatalizör olarak kullanılabilir. GaP, GaAs, CdS, $SrTi_3$ ve ZnO, Fe_2O_3 , WO_3 yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılan maddelerdendir. Uygulamada fotokatalizör olarak en çok kullanılan madde TiO_2 'dir. TiO_2 ışık etkisi ile elektronlar ve küçük delikler oluşturur. Yapı içerisindeki bu küçük delikler oldukça yükseltgen olup, dioksinler de dahil organik kirleticilerin hemen hemen tamamını su ve karbon dioksit parçalar. Fotokatalitik tepkimenin koku giderme, antibakteriyal, gaz karışımlarının işleme tabi tutulması, kendi kendini temizleme, leke barındırmama ve su arıtımı gibi farklı konularda kullanımı mümkündür (Benedix et al.,2000; Fujishima et al., 2000).

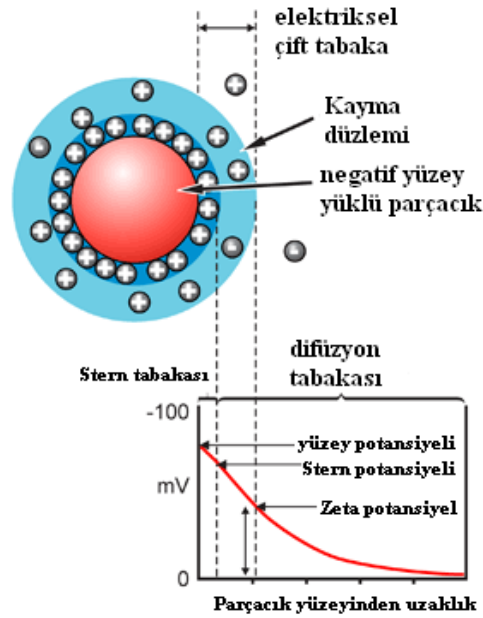
Örnek bir geçiş metal oksit olan TiO_2 in özellikle anataz fazı geleneksel katalizör veya fotokatalizör olarak solar duyarlı pillerde, lityum esaslı cihazlarda, entegre devrelerde, gaz sensörlerinde ve boya endüstrisinde malzeme mühendisliğinde ve kimya mühendisliğinde önemli ve geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu uygulamaların bir çoğu n tipi yarı iletkenlik özelliğinden ve mikro ve nano yapıda TiO_2 tozunun ve ince filminin sonucudur. Bundan dolayı yüksek kalitede yarı iletken TiO_2 ince filminin hazırlanışı çok önemlidir. İnce film üretimi için fiziksel ve kimyasal yaklaşımlar; magnetron püskürtme, elektron ışını buharlaştırması, kimyasal buhar depolama, sol-jel prosesi, sprej eritme ve boyama TiO_2 ince filmini üretmek için kullanılmıştır. Genellikle fiziksel yaklaşımlar yüksek derecede yoğun, pürüzsüz fakat düşük büyüme oranında bir kaç yapısal kusur içeren filmler oluşturmakla beraber kimyasal yaklaşımlarla ise depolamanın ve kaplama koşullarının doğru kullanımı ile kısmen yoğun ve poroz filmler üretilebilir. Elektrostatik sprej depolama tekniği monolitik veya kompozite metal oksit ince filmler üretiminde sıkça kullanılmaya başlanmıştır. Bu teknikte metal tuzlarının veya metal organik bileşenlerinin oluşturduğu alkolik karışım elektrostatik alan altında yüklenmiş taneleri mikrondan mikron altına atomize edilmektedir. Bu damlacıklar elektro hidrodinamik olarak ısıtılmış altlığa film oluşturması için gönderilir. Çalışmalar elektro sprej depolamanın film morfolojisini düzenlemede avantajlar gösterdiğini ve ağ yapısının elektro sprej depolama yöntemiyle üretildiğini göstermiştir. Diğer taraftan sol-jel prosesi özellikle nano yapıda malzeme üretiminde genişçe kullanılmaktadır (Chen et al., 1999).

BÖLÜM 4

ZETA POTANSİYEL

Partikülü çevreleyen sıvı Stern ve difüzyon tabakası olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Difüzyon tabakası içinde iyonlar ve partiküller kararlı bir yapı oluşturur. Partikül uygulanan voltajla ya da yer çekiminin etkisiyle Brownian hareketini gerçekleştirerek hareket ettiğinde iyonlar da partikülle birlikte hareket eder. Belli bir uzaklıkta iyonlar hareket edemez hale gelir ve bu yüzey kayma düzlemi olarak adlandırılır. Kayma düzleminde oluşan potansiyele ise *Zeta Potansiyeli* denmektedir. Zeta potansiyeli dağıtıcı ortam ve partikül yüzey özelliklerine göre değişen bir değere sahiptir (Hunter, 1981)

Voltaj uygulandığında yüklü partikül sabit hızla sıvı içinde hareket edecektir. Bu durum, elektroforez olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 4.1. Elektriksel çift tabaka kalınlığına göre değişen potansiyel (Hunter, 1981).

Zeta potansiyelinin şiddeti sistemin kararlılığı hakkında bilgi verir. Sistemdeki bütün partiküller negatif ya da pozitif zeta potansiyel değerine sahipse birbirlerini iterek sistemi kararlı hale getirir. Diğer yandan düşük zeta potansiyel değerine sahip partiküller birbirlerini itecek kadar yeterli kuvvete sahip olmadığından bir araya gelerek flokulasyonu meydana getirirler (Hunter, 1981).

Genellikle kararlı süspansiyonlar en az +30 ya da -30 mV zeta potansiyel değerine sahiptir. Bununla birlikte dağıtıcı ortamdan daha doymun olan katı faz sedimentasyona sebep olacaktır (Hunter, 1981).

4.1 Zeta Potansiyelini Etkileyen Etkenler

4.1.1 pH

Sulu bir ortamda numunenin pH'ı zeta potansiyeli etkileyen en önemli etkenlerden biridir. Tek başına zeta potansiyel değeri yerine pH'la değişimine göre sistemin kararlılığına karar verilmektedir. Zeta potansiyeli eksi değere sahip bir çözeltiliye alkali eklendiğinde zeta potansiyel eksi yönde artacaktır ve partiküller daha çok eksi yükü yükleneyecektir. Asit eklendiğinde ise yük değeri nötrü ulaşacaktır. Daha fazla asit eklenmesi yüzey yükünü artı değere ulaştırır. PH-zeta potansiyel dağılımı düşük pH'larda artı olurken yüksek pH'larda sıfır ve eksi olacaktır. Zeta potansiyel eğrisinin pH eksenine kesiştiği nokta izoelektrik noktası olarak adlandırılmaktadır. İzoelektrik nokta ; koloidal taneciklerin elektriki alanda hareket etmediği koloidal süspansiyonun dağıldığı ortamın pH değeridir. TiO_2 in izoelektrik değerleri 3 ile 7.5 arasında değişmektedir. Anataz TiO_2 in izoelektrik pH değeri 4 tür. (Hunter, 1981).

4.1.2 İletkenlik

Elektriksel çift tabaka kalınlığı, çözeltideki iyon konsantrasyonuna bağlıdır ve ortamın iyonik mukavemeti ile hesaplanabilir. İyonik mukavemetin artışıyla çift tabaka sıkışır. Sistemdeki iyonların değerliği de aynı zamanda çift tabaka

kalınlığını değiştirir. İyonların değerliğinin fazla olması elektriksel tabakayı daha fazla sıkıştıracaktır.

İnorganik iyonlar yüklü yüzeylerle iki şekilde etkileşir,

1. Spesifik olmayan iyon adsorpsiyonu: izoelektrik nokta üzerinde etkisi yoktur.
2. Spesifik iyon adsorpsiyonu: izoelektrik noktayı değiştirir.

4.1.3 Bileşenlerden birinin konsantrasyonu

Bileşenlerden birinin konsantrasyonunun zeta potansiyele etkisi incelenerek istenen kararlılıkta kolloidal sistem elde edilebilmektedir. Ancak her bileşen için ortak bir davranıştan söz edilememektedir (Hunter, 1981).

4.2 Zeta Potansiyel Uygulamaları

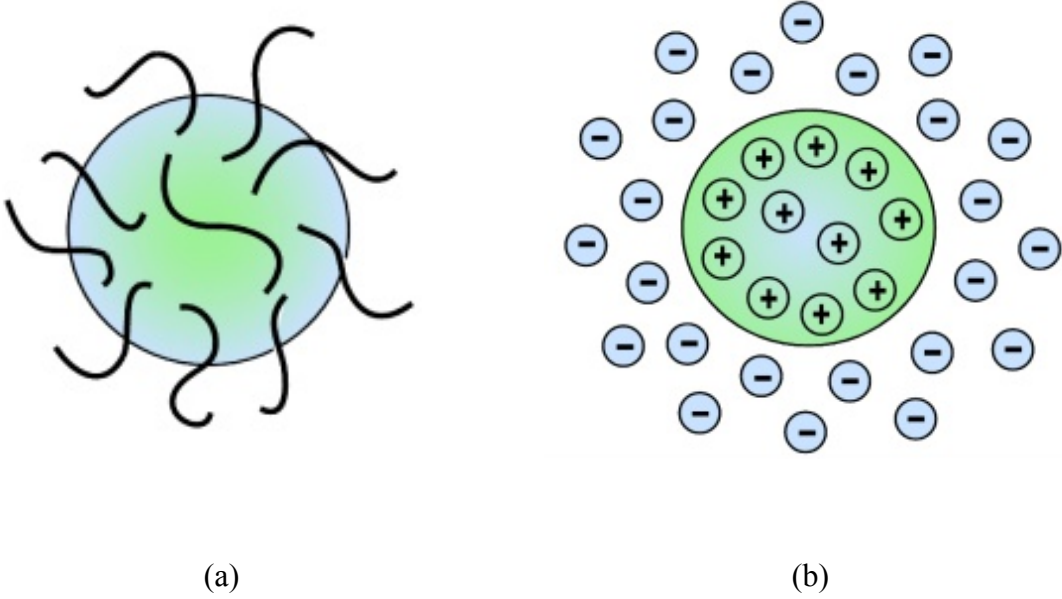
Süspansiyondaki her partikül zeta potansiyeline ya da yüzey yüküne sahiptir. Zeta potansiyelin bilinmesi; numune hazırlamanın optimizasyonunda önemlidir ve kalite kontrol açısından basit bir yöntemdir. Zeta potansiyeli aynı zamanda bileşimin kararlılığını belirlemede kullanılır (Hunter, 1981).

Katı-sıvı sistemlerin kararlılaştırılmasında  yöntem kullanılır. Bunlar;

1. Sterik stabilizasyon,
2. Elektrostatik stabilizasyon ve
3. Elektrosterik stabilizasyondur.

Sterik stabilizasyonda sisteme polimerik katkı maddeleri eklenerek gerçekleştirilir. Polimerik madde partikül yüzeyine absorblanır. Uygun polimerik madde seçildiği takdirde oldukça basit bir yöntemdir. Bununla birlikte sistemin flokulasyonu istendiğinde uygun bir yöntem değildir.

Aynı zamanda polimerik madde fiyatı ve ürün hataları oluşturabilmesi dolayısıyla (örneğin dökümü yapılan seramik çamurda çekme hatasının oluşması gibi) maliyeti artırabilmektedir (Hunter, 1981).



Şekil 4.2.(a) Sterik ve (b) elektrostatik stabilizasyon (Hunter, 1981).

Elektrostatik stabilizasyonda sistemdeki yüklü partiküllerin dağılımı ile elde edilen kararlılık söz konusudur. Stabilizasyon sistemin iyon konsantrasyonu değiştirilerek gerçekleştirilir ve bu noktada zeta potansiyeli verilerine dayanarak süreç parametreleri belirlenir. Geri dönüşümlü bir prosestir. Ayrıca pahalı olmaması da önemli bir avantajıdır (Hunter, 1981).

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada TiO₂ tozu kullanılarak, emaye malzemelere fotokatalitik özellik kazandırılabilmesi araştırılmıştır. Ticari olarak temin edilen Degussa P-25 TiO₂ tozunun karakterizasyonunun ardından, kaplama sırasında hava basınçlı püskürtme sistemine uygun hale getirilebilmesi için stabilizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kaplama yapılan emaye malzemelerin yüzey özelliklerinin incelenmesi için analizler yapılmıştır. TiO₂ tozu ile kaplanan emaye numunelerinin fotokatalitik etkinliği yapılan aktivite testleri ile belirlenmiştir.

5.1 TiO₂ Tozunun Karakterizasyonu

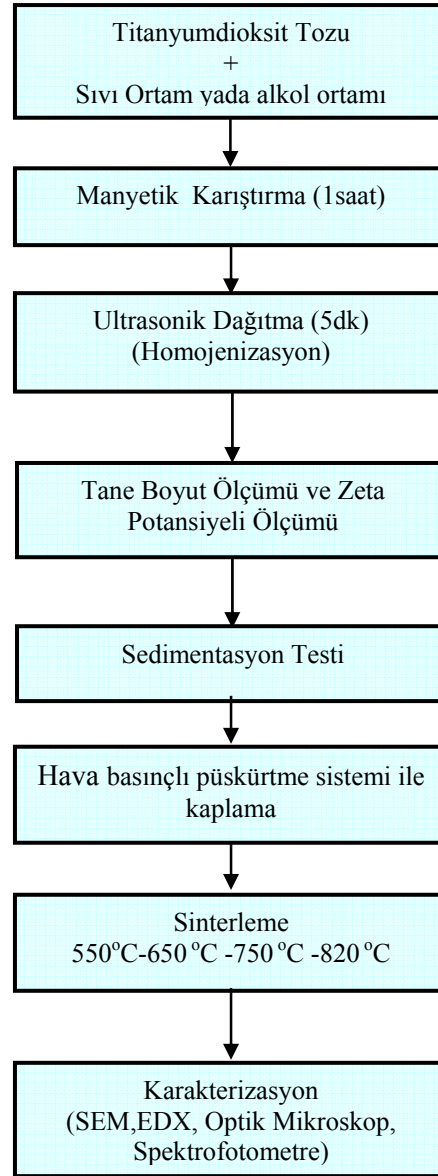
Deneysel çalışmalarda başlangıç malzemesi olarak kullanılan TiO₂ tozunun morfolojisinin (tane şekli, boyut ve dağılımı) incelenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Zeiss Supra VP50) kullanılmıştır. TiO₂ tozunun faz analizleri için X-ışınları Difraktometresi (XRD, Rikagu-Rint 2200) kullanılmıştır. XRD analizleri 20-80 °C açıları arasında 2°/dk hız ile yapılmıştır.

5.2 Nanoboyutlu TiO₂ Tozunun Kararlı Hale Getirilmesi

Hava basınçlı püskürtme sistemi kullanılarak kaplaması yapılacak olan TiO₂ tozunun uygun ortamlarda kararlı hale gelmesi için stabilizasyon ve sedimentasyon deneyleri yapılmıştır. Etanol, metanol, ve su ortamlarında hazırlanan süspansiyonlar yaklaşık bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Süspansiyon içerisindeki topaklanmaları gidermek amacıyla 20 watt şiddetinde yaklaşık 5 dk süreyle ultrasonik dağıtma işlemi yapılmıştır. Farklı ortamlarda hazırlanan süspansiyonların ultrasonik dağıtıcıdan sonra tane boyut dağılımı ve zeta potansiyel değerleri Lazer Difraksiyon Methodu (Malvern NanoZS 2000) kullanılarak ölçülmüştür. Hazırlanan süspansiyonların çökme davranışını

incelemek için süspansiyonlar test tüplerine aktarılarak 0 dk., 5dk., 10 dk., 15 dk., 30 dk., 1 sa., 24 sa., ve 1 hafta süre ile sedimentasyon testine tabi tutulmuştur.

Şekil 5.1’de verilen akış diyagramında nanoboyutlu ticari TiO₂ tozu için kullanılan deneysel süreç özetlenmiştir.



Şekil 5.1 Nanoboyutlu ticari titanyum dioksit tozunun kaplanmasına ait akış diyagramı.

5.3 Fotokatalitik Emaye Uygulamaları için Hava Basınçlı Püskürtme Sistemiyle Emayelerin TiO₂ ile Kaplanması

Degussa P-25 TiO₂ başlangıç tozu kullanılarak hazırlanan kararlı solüsyonlar hava basınçlı püskürtme sistemine beslenerek ve emaye yüzeyinde homojen bir dağılıma sağlanarak kaplama yapılmıştır. Daha sonra kaplama yapılan emayeler TiO₂' in emaye yüzeyine tutunabilmesi için 550°C, 650 °C, 750 °C ve 820 °C ' de sinterlenmiştir.

5.4 Emaye Üzerine Uygulanan TiO₂ Kaplamaların Karakterizasyonu

Fotokatalitik çalışmalarda önemli olan; kaplama çözeltisi içerisinde disperse olan TiO₂ partiküllerinin, kaplamanın yüzeyine taşınarak, yüzeyin fotokatalitik özellik kazanmasının sağlanmasıdır. Kaplama işlemi sonrasında emaye üzerinde TiO₂ partiküllerinin olup olmadığını belirlemek için Stereo Mikroskop (MEIJI EM2-TR), tozların homojen dağılımını görmek ve yüzey morfolojisini görüntülemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Zeiss Supra VP50) kullanılmıştır. Yapılan kaplama üzerindeki etkin TiO₂ tozlarının analizinin yapılması için Enerji saçınımlı X-ışınları spektrofotometresi (EDX, Oxford Instruments) kullanılmıştır.

5.5 Fotokatalitik Aktivite Ölçümleri

Hava basınçlı püskürtme sistemi kullanılarak TiO₂ ile kaplanan emayelerin organik boyar maddeye karşı fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir.

CIELAB (CIEL*a*b*) sistemi uluslararası renk ölçüm sistemi olarak kabul edilir. CIELAB renk sisteminde bütün renkler üç boyutlu uzay ortamında yer almaktadır. Numune üzerinden yansıyan ışınlar X, Y, Z algılayıcı spektral filtrelerden geçer, algılayıcıda veriler toplanır ve bilgisayar ortamında renk eksenindeki yeri belirlenir. L* açıklık eksenini, a* yeşil-kırmızı, b* mavi-sarı değerini verir. Referans malzemeye göre nesnenin renk farklılığı nümerik olarak ifade edilebilir.

Spektrofotometre cihazı kullanılarak L, a, b, C, H değerleri belirlenmiştir. Bu değerleri ve ifade ettikleri özellikleri genel olarak özetlendiğinde;

Renkler üç boyutlu koordinat sistemi ile ifade edilmektedir ve bu sistem renk uzayı olarak adlandırılmaktadır. Üçlü koordinattan ilkinde renk, renk tonu(Hue) olmaksızın siyah, açık ya da koyu olarak ifade edilir ve açıklık “lightness” olarak adlandırılır. İkinci ekseninde ise renk (Hue,h), kırmızı, turuncu, sarı, yeşil ve mavi olmak üzere ayrılır. Kaynaktan yayılan ve baskın olan ışığın dalga boyu ile belirlenir. Örneğin malzemeden yayılan ışığın dalga boyu 540 nm ise bu kaynağın rengi yeşildir. Bir rengi, renk tonu ve açıklığı aynı olsa bile renk uzayında ifade edebilmek yeterli değildir. Örneğin, tuğla kırmızısı ile parlak domates kırmızısı arasında fark vardır. İkiside aynı açıklığa sahiptir, ikiside kırmızıdır, dolayısıyla rengi ayırt edebilecek üçüncü bir boyut olmalıdır. Bu farklılık üçüncü boyut ile ifade edilmektedir ve renk doygunluğu veya berraklık (Kroma, C) olarak adlandırılır. Renk doygunluğu rengin gri ya da gerçekteki berrak renge olan yakınlığını ifade eder. Böylece renk, renk tonu, açıklık ve renk doygunluğu ile doğru olarak tanımlanmaktadır. L açıklık eksenini olarak adlandırılır, L=0 siyah, L=100 beyazdır. Yatay ekseninde a* yeşil-kırmızı, +a kırmızı, -a yeşil, b* mavi-sarı , +b sarı, -b mavi renk değerlerini verir.

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (\text{Toplam değişim})$$

ΔE , rengin kabul edilebilir sınırlar içerisinde olup olmadığını, sapmaları kontrol etmek amacıyla kullanılır. $\Delta E = 1$ gözün farkedebildiği sınır olarak verilmektedir, ve $\Delta E = 1$ ’ den büyük olduğunda renk farklılığı gözle de ayırt edilebilir.

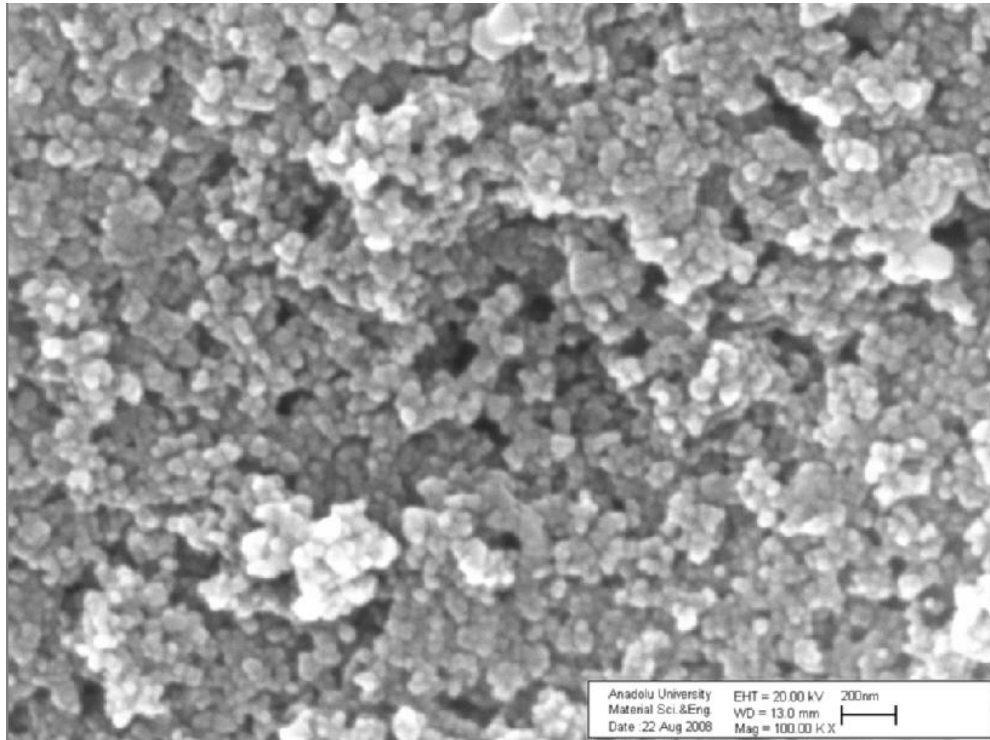
Fotokatalitik aktivite ölçümlerinde Minolta 3600-d Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

BÖLÜM 6

GENEL SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER

6.1 TiO₂ Tozunun Karakterizasyonu

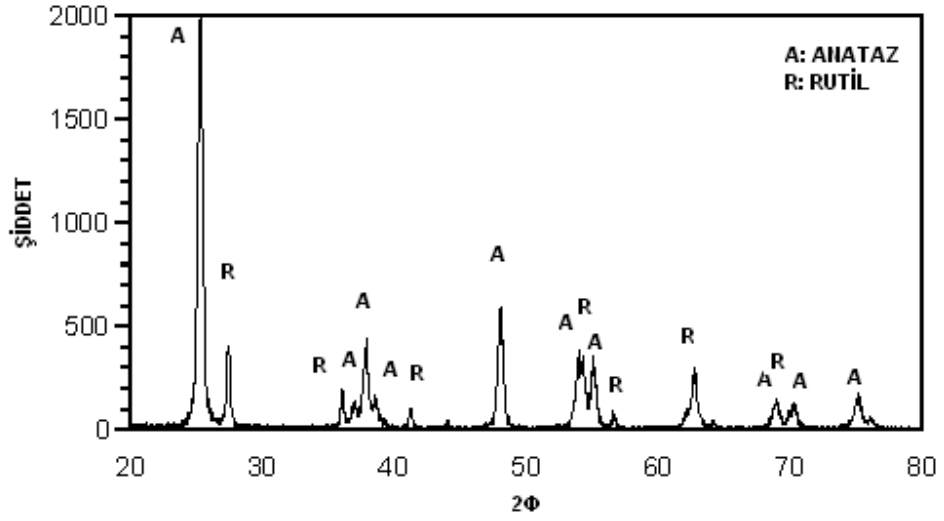
Deneysel çalışmalarda başlangıç malzemesi olarak kullanılan Degussa P-25 TiO₂ tozunun morfolojisinin (tane şekli, boyut ve dağılımı) incelenmesi için Taramalı Elektron Mikroskopundan (SEM, Zeiss Supra VP50) elde edilen görüntü Şekil 6.1' de verilmiştir.



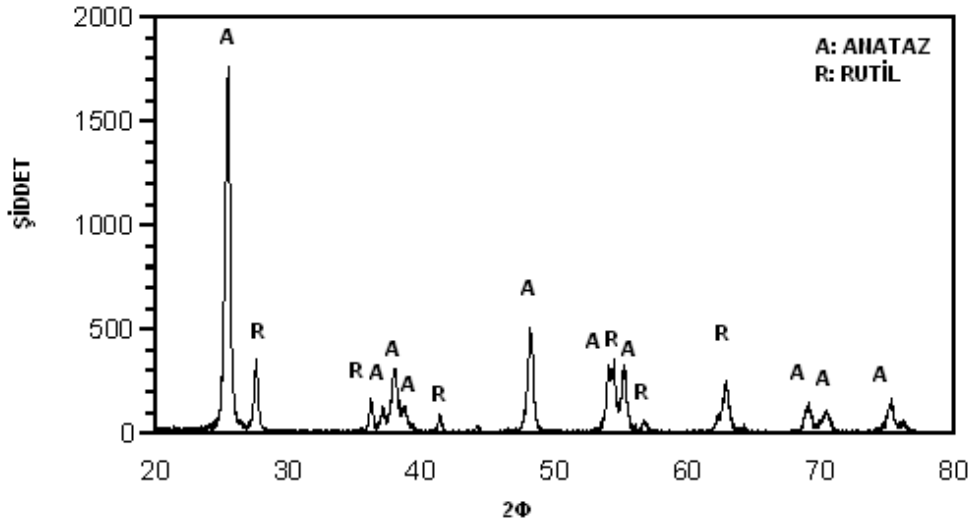
Şekil 6.1 Degussa P-25 TiO₂ tozunun Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü. (100000X)

Şekil 6.1' deki Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüsünde, TiO₂ tozunun yaklaşık 25 nm tane boyutuna sahip olduğu ve homojen bir tane boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir.

TiO₂' in anataz fazı fotokatalist etkiye sahiptir. Kaplama sırasında kullanılan TiO₂ tozunun emaye üzerine tutunabilmesi için sinterlenmesi gerekmektedir. TiO₂' in sinterleme sıcaklıkları değiştiğinde (sinterlenmemiş, 550°C, 650 °C, 750 °C, 820 °C) faz donuşimlerini tespit etmek için X-ışınları Difraktometresi analizleri 20-80 °C aılları arasında 2°/dk hız ile taranarak yapılmıştır.



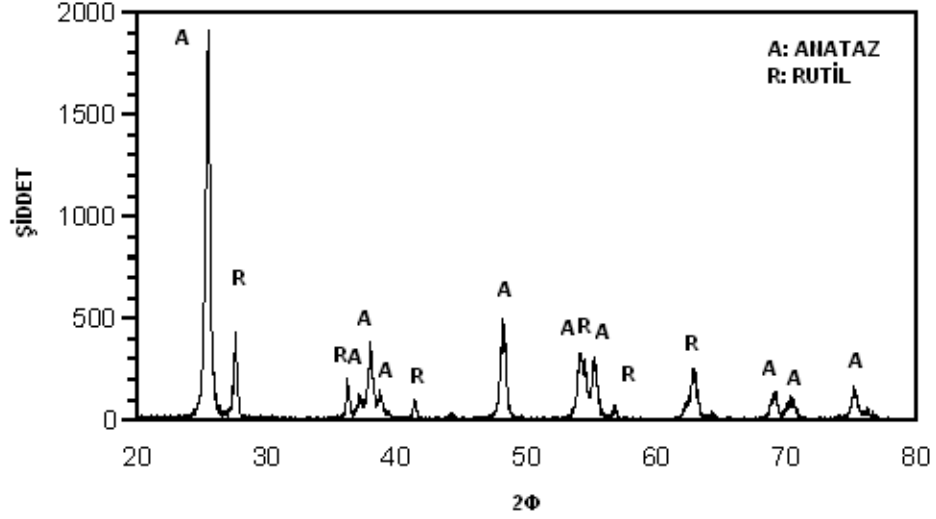
Şekil 6.2 Sinterlenmemiş TiO₂ tozunun XRD analizi.



Şekil 6.3 550 °C de sinterlenmiş TiO₂ tozunun XRD analizi.

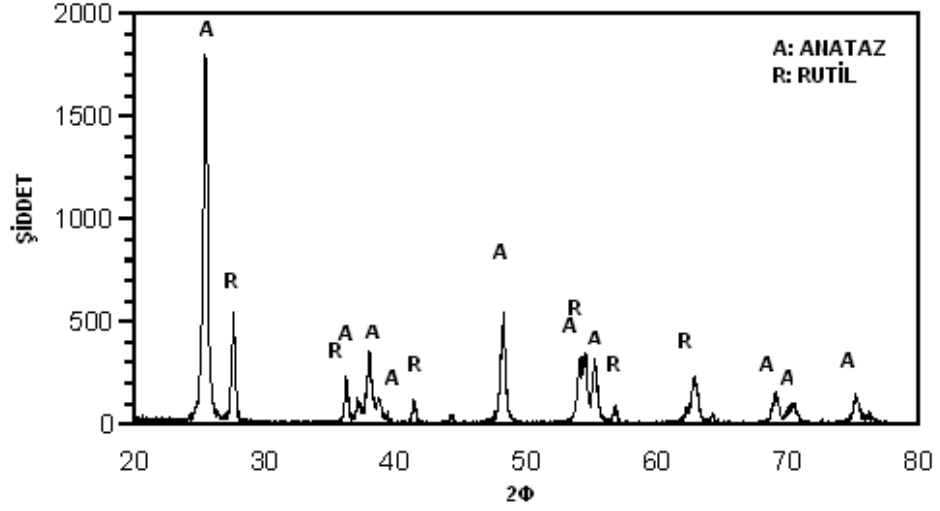
Şekil 6.2 – 6.6' da sinterlenmemiş, 550 °C, 650 °C, 750 °C ve 820 °C lerde sinterlenmiş TiO₂ tozunun XRD goruntuleri verilmiştir. Fotokatalitik ozellik anataz

fazında etkin olduğu için görüntülerdeki anataz fazının miktarı önem taşımaktadır. Şekil 6.2’te sinterlenmemiş TiO_2 tozunun XRD görüntüsü verilmiştir. Burada anataz fazının miktarı pik şiddetinden anlaşıldığı gibi rutile oranla çok daha fazladır.

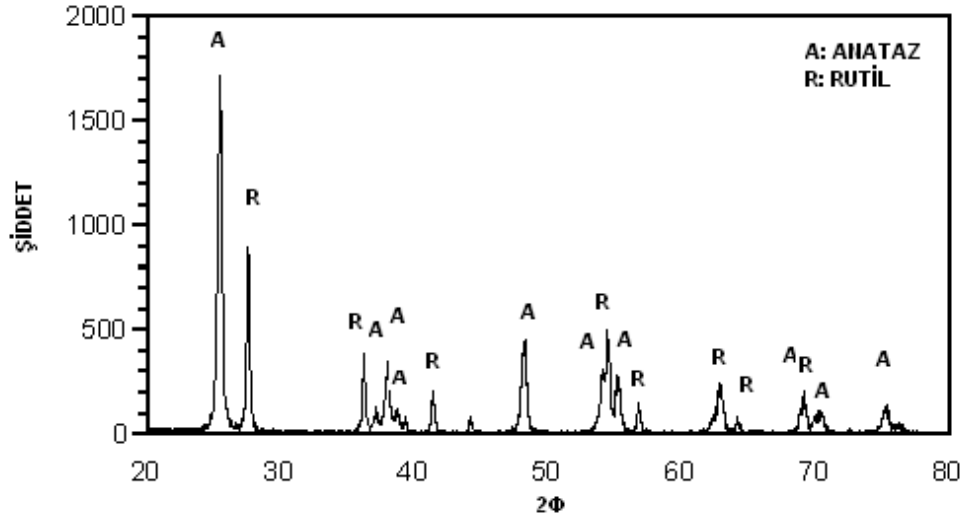


Şekil 6.4 650 °C de sinterlenmiş TiO_2 tozunun XRD analizi.

Şekil 6.3’te verilen 550 °C de sinterlenmiş TiO_2 tozunun XRD analizinde küçük miktarlarda anataz fazında azalma ve rutil fazında bir artış görülmektedir. Şekil 6.4’te 650 °C ve Şekil 6.5’te 750 °C lerde ise anataz miktarında küçük bir artış görülmektedir. Fakat 820 °C ‘ye geldiğimizde ise rutil fazı önemli şekilde bir artış gösterip anataz fazı miktarında ise düşüş olmuştur (Şekil 6.6). Ancak 820 °C de sinterlenen TiO_2 tozun bile anataz fazının miktarı, yeterli fotokatalitik etkiyi sağlayabilecek kadar olduğu görülmektedir.



Şekil 6.5 750 °C de sinterlenmiş TiO₂ tozunun XRD analizi.



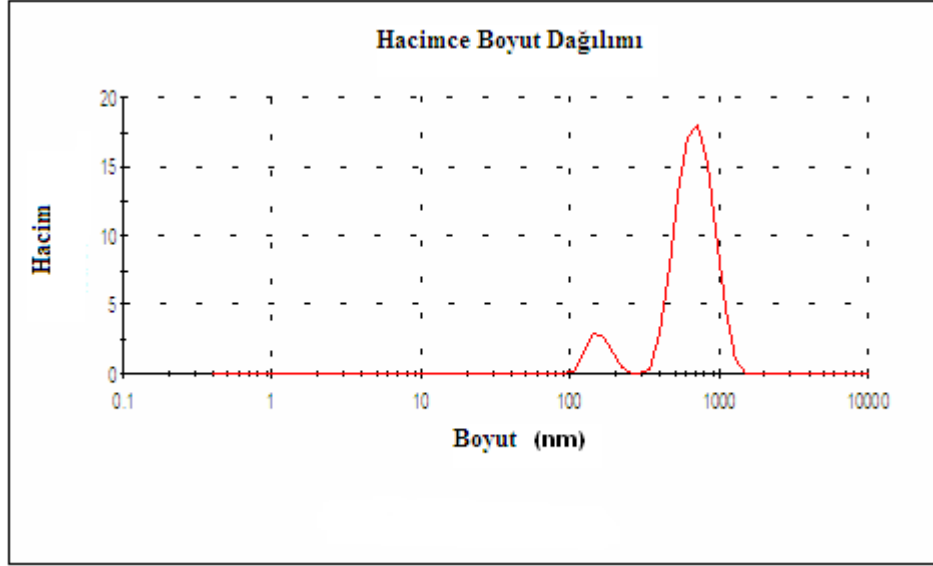
Şekil 6.6 820 °C de sinterlenmiş TiO₂ tozunun XRD analizi.

6.2 Nanoboyutlu TiO₂ Tozunun Kararlı Hale Getirilmesi

Nanoboyutlu TiO₂ tozu etanol, metanol, ve su ortamlarında; katı sıvı oranı 2.5 gr/L olacak şekilde hazırlanmıştır.

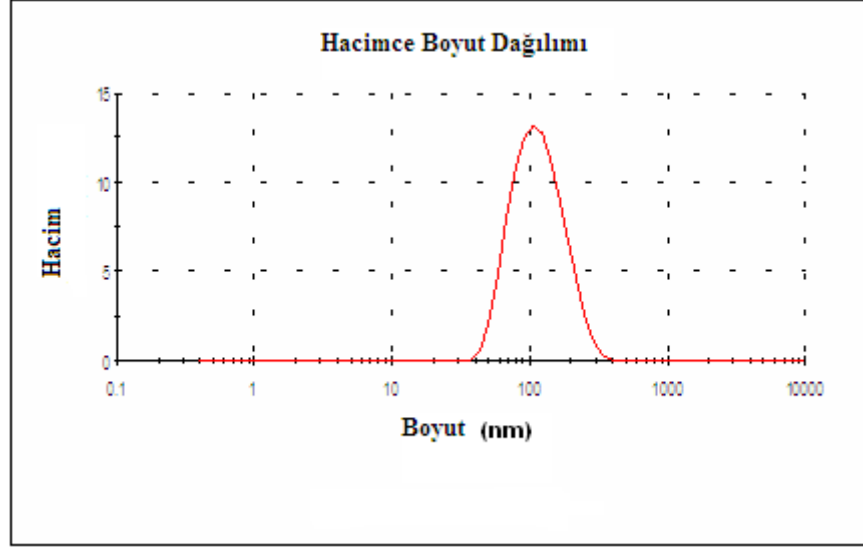
Şekil 6.7’de TiO₂ tozunun etanol ortamında manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılması sonucunda elde edilen tane boyut dağılım grafiği bulunmaktadır.

Manyetik karıştırma sonucunda tane boyut dağılımının oldukça fazla aglomere içerdiği görülmektedir.



Şekil 6.7 Nanoboyutlu TiO₂ tozunun manyetik karıştırma sonucu tane boyut dağılımı.

Süspansiyon içerisindeki topaklanmaları gidermek amacıyla 20 watt şiddetinde yaklaşık 5 dk süreyle ultrasonik dağıtma işlemi yapılmıştır. Şekil 6.8’de ultrasonik dağıtma sonucunda elde edilen tane boyut dağılımı görülmektedir. Süspansiyon içerisindeki topaklar kırılmış ve yaklaşık 100nm civarında homojen bir dağılımı elde edilmiştir. Tanelerin 25nm civarında tane boyut dağılımı göstermemesinin nedeni; cihazın sıvı içerisindeki tanenin hidrodinamik çapını ölçmesinden kaynaklanmaktadır.

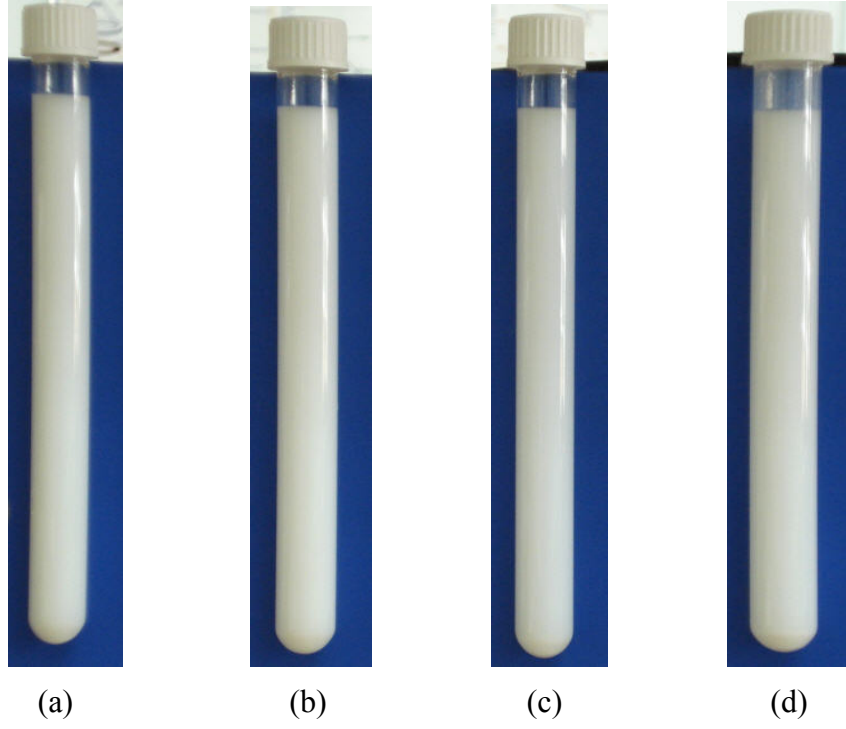


Şekil 6.8 Nanoboyutlu TiO₂ tozunun ultrasonik dağıtma sonucu tane boyut dağılımı.

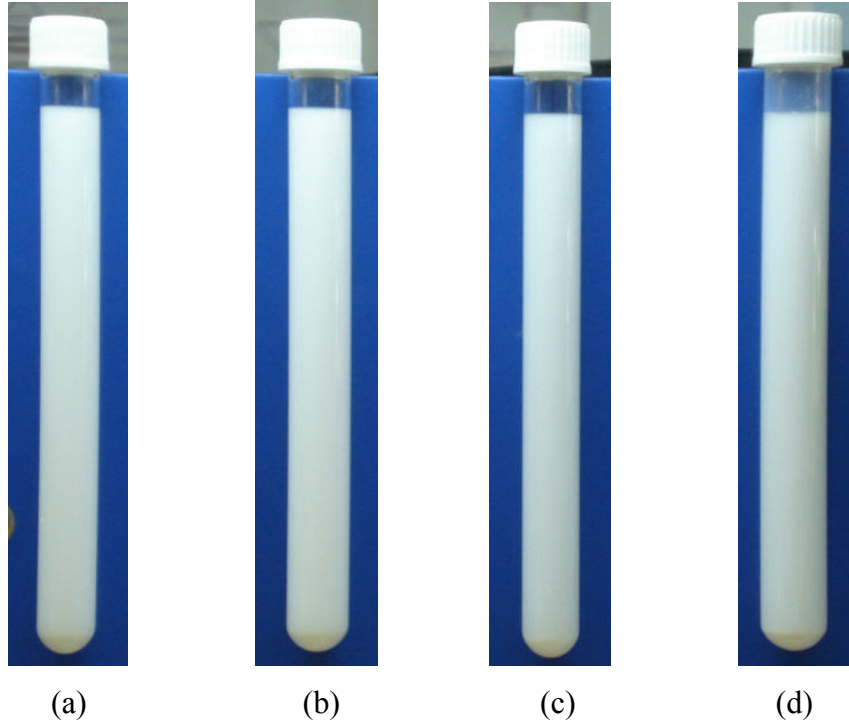
Hazırlanan süspansiyonlar içerisindeki TiO₂ tozunun tane boyutunu doğru bir şekilde ölçebilmek için, süspansiyonlar manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra aglomerelerin kırılması için, mutlaka ultrasonik dağıtma işlemi uygulanmalıdır.

6.2.1 Sedimentasyon testi

0.1 gr TiO₂ tozu; 40 ml etanol, metanol, izopropanol ve su ile manyetik karıştırıcıda karıştırılarak ve sonrasında ultrasonik dağıtma işlemi uygulanarak solüsyonlar hazırlanmıştır. Solüsyonların çökme eğilimlerini gözlemlemek için belli sürelerde fotoğrafları çekilmiştir. 1, 5, 15, 30 dakika, 1 saat, 24 saat ve 1 hafta sürelerinde çekilen fotoğraflar Şekil 6.9-6.16'da verilmiştir.

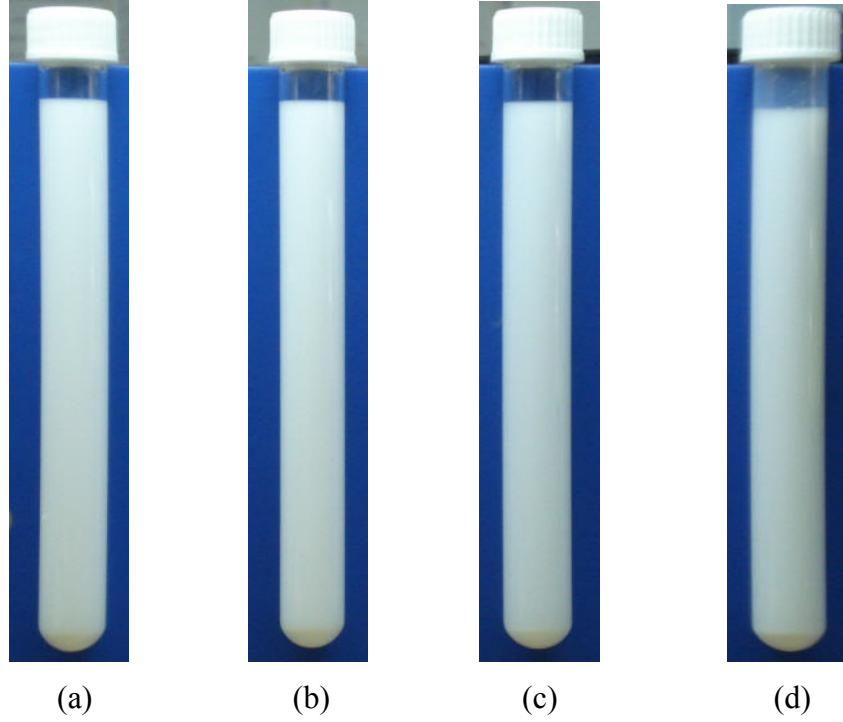


Şekil 6.9 0.1 gr TiO₂ ile hazırlanmış; (a) etanol, (b) metanol, (c) izopropanol, (d) su solüsyonları.

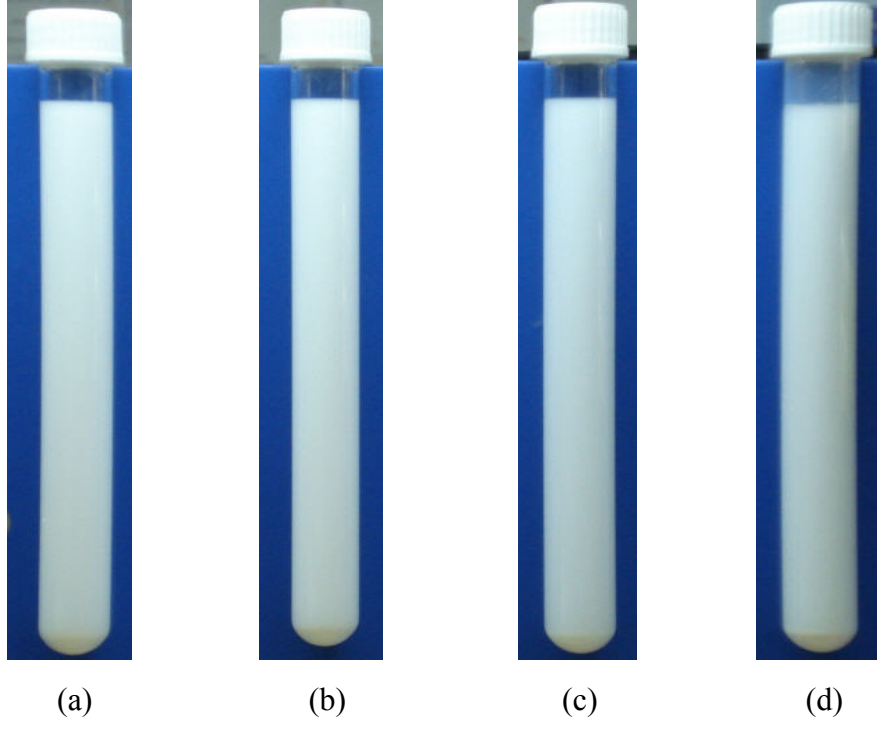


Şekil 6.10 0.1 gr TiO₂ ile hazırlanmış ve 5 dk bekletilmiş (a) etanol, (b) metanol, (c) izopropanol, (d) su solüsyonları.

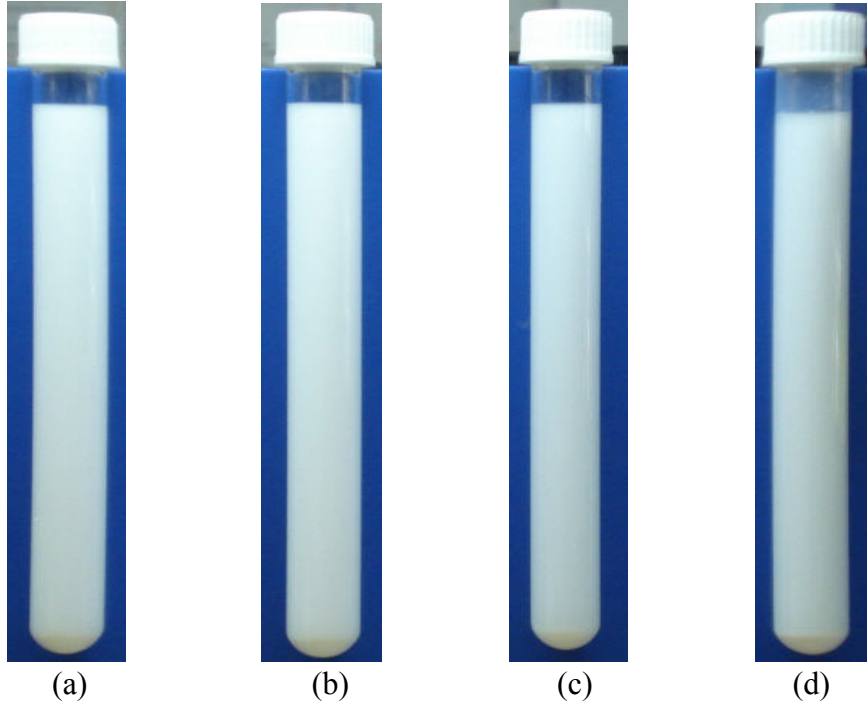
Farklı ortamlarda hazırlanan süspansiyonlar ultrasonik dağıtma işleminden sonra sedimentasyon testine tabi tutulmuştur. Şekil 6.9' da ultrasonik dağıtıcıdan hemen sonraki sedimentasyon testi görülmektedir.



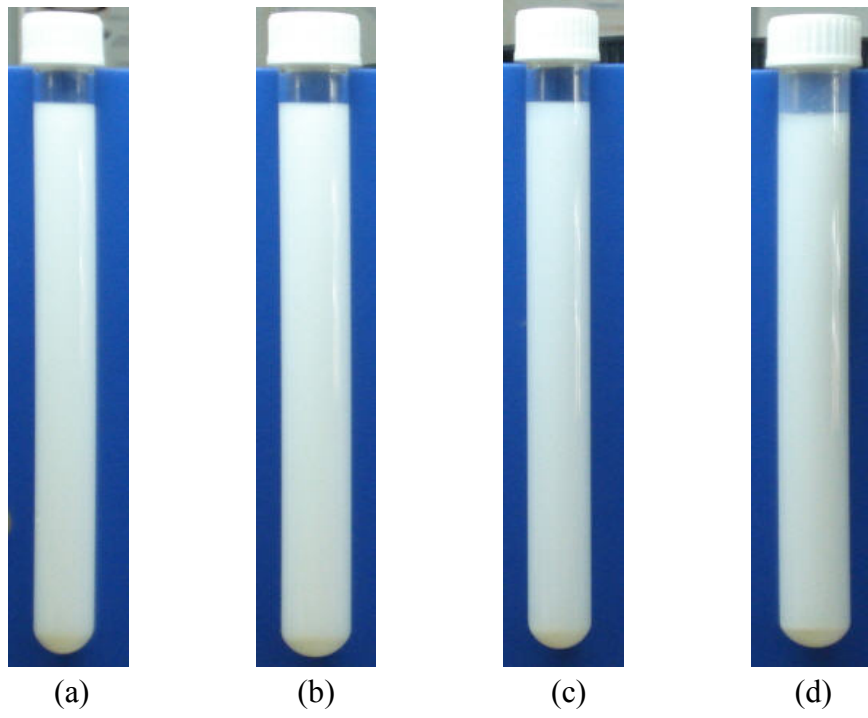
Şekil 6.11 0.1 gr TiO_2 ile hazırlanmış ve 10 dk bekletilmiş (a) etanol , (b) metanol, (c) izopropanol, (d) su solüsyonları.



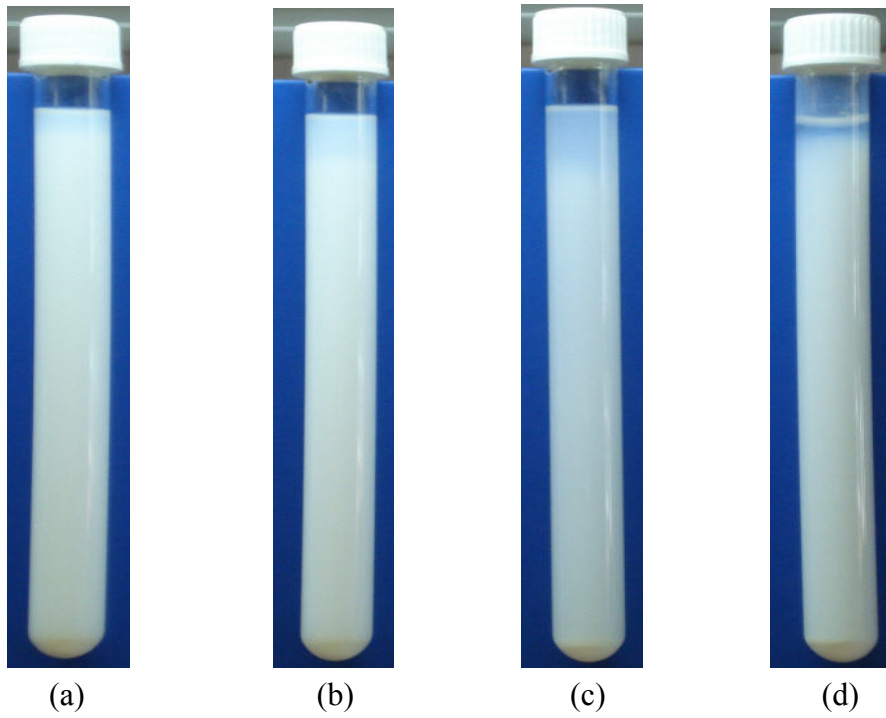
Şekil 6.12 0.1 gr TiO_2 ile hazırlanmış ve 15 dk bekletilmiş (a) etanol, (b) metanol, (c) izopropanol, (d) su solüsyonları.



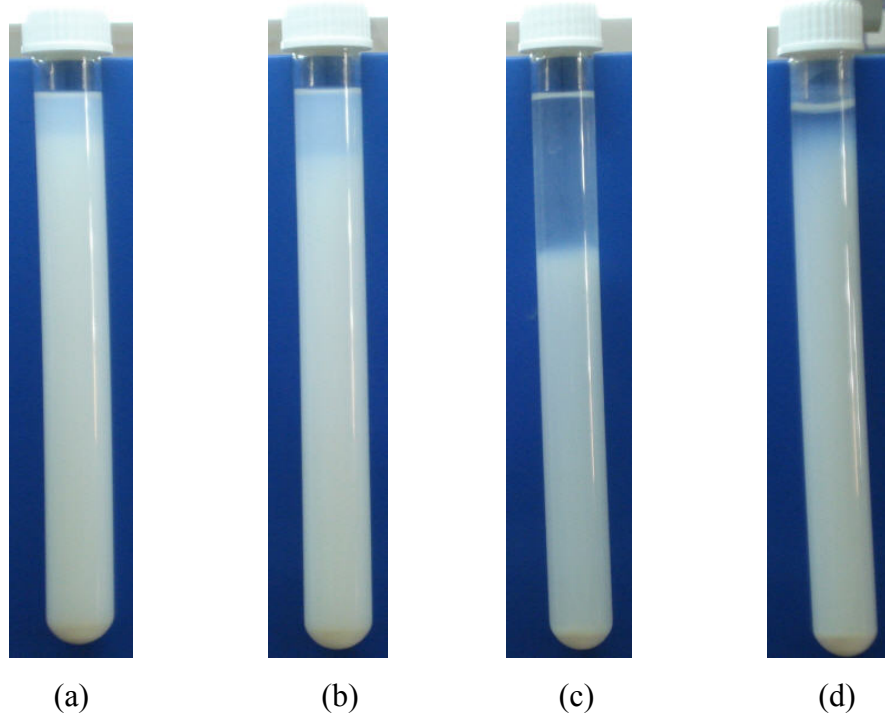
Şekil 6.13 0.1 gr TiO_2 ile hazırlanmış ve 30 dk bekletilmiş (a) etanol, (b) metanol, (c) izopropanol, (d) su solüsyonları.



Şekil 6.14 0.1 gr TiO_2 ile hazırlanmış ve 1 saat bekletilmiş (a) etanol, (b) metanol, (c) izopropanol, (d) su solüsyonlar.



Şekil 6.15 0.1 gr TiO_2 ile hazırlanmış ve 24 saat bekletilmiş (a) etanol, (b) metanol, (c) izopropanol, (d) su solüsyonları.



Şekil 6.16 0.1 gr TiO_2 ile hazırlanmış ve 1 hafta bekletilmiş (a) etanol, (b) metanol, (c) izopropanol, (d) su solüsyonları.

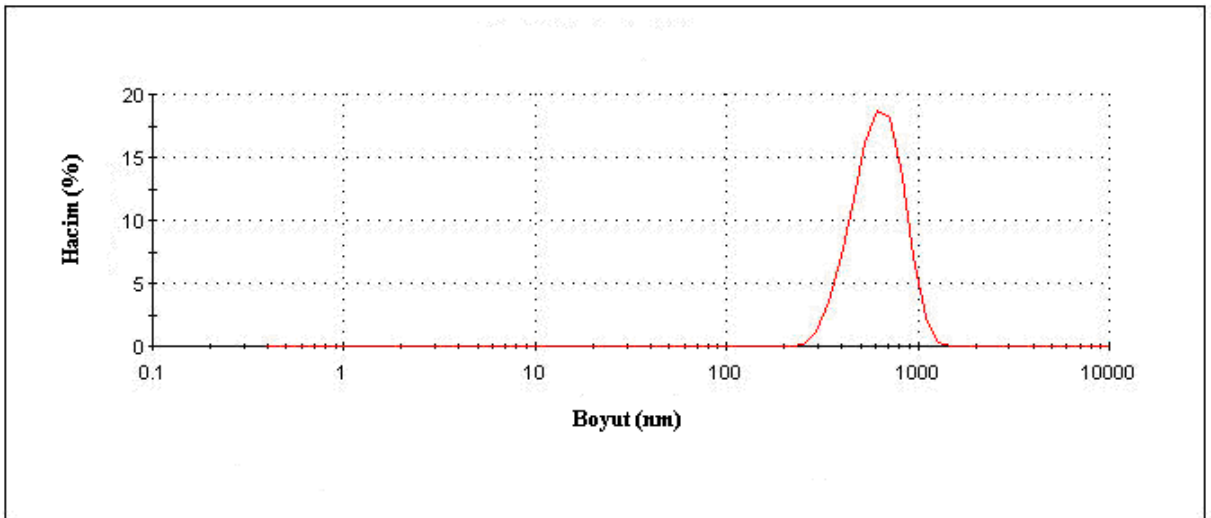
Şekil 6.9-6.14 'te görüldüğü gibi 1 saate kadar bütün solüsyonlar stabil olup, herhangi bir çökme gözlemlenmemiştir. Fakat 24 saat sonunda (Şekil 6.15) izopropanol ve suda TiO_2 tozlarının çöktüğü görülmektedir. Metanol ortamında 24 saat sonunda, bir miktar çökme vardır fakat izopropanol ve su ortamı ile kıyaslandığında tozların daha kararlı olduğu görülmektedir.

Etanol solüsyonlar arasında en kararlısıdır. 1 hafta sonunda metanoldeki çökme miktarı artmıştır, fakat Şekil 6.16'da görüldüğü gibi bir hafta sonra bile etanol ortamındaki nano tozlar asılı olarak kalarak, kararlı halini korumuştur. Bu nedenle etanol, tozu kararlı hale getirmek için kullanılacak olan dağıtıcı ortam olarak tercih edilmiştir. Bunun yanında sulu sistem de alternatif ortam olarak kullanılabilir. Su kullanılması maliyeti düşürücü bir etken olarak düşünülebilir.

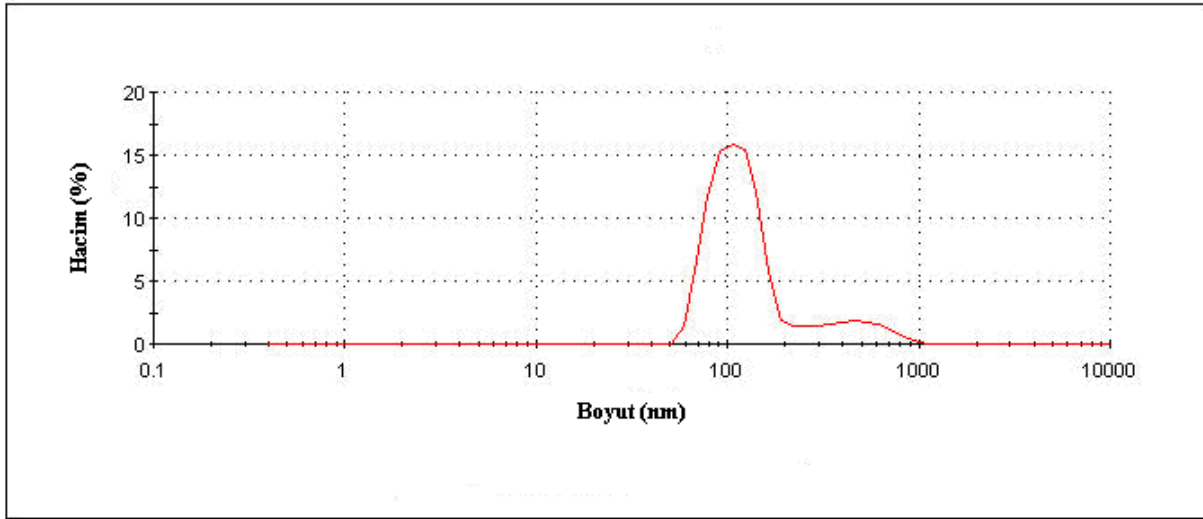
6.2.2 Tane boyut ve zeta potansiyel analizleri

Hava basınçlı püskürtme sistemi kullanılarak emaye üzerine kaplama yapılacak olan TiO_2 tozlarının dağıtıcı ortam sıvısı içinde kararlı ve topaklanma olmadan bulunması, kaplama prosesinin sorunsuz ve kaplamanın homojen olmasını sağlayan bir parametredir. Solüsyonun yüzey yükünün ifadesi olan zeta potansiyel değeri solüsyonun kararlılığı hakkında bilgi verir.

Nanoboyutlu TiO_2 tozlarının ortam sıvısına oranı 2.5 gr/L olacak şekilde hazırlanan solüsyonlar yaklaşık 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra tane boyut ölçümü yapılmıştır. Şekil 6.17' de TiO_2 tozunun etanol solüsyonunun içindeki tane boyut dağılım grafiği verilmiştir. Etanol solüsyonu içinde TiO_2 tozunun tane boyutu yaklaşık 500 nm civarında görülmektedir. Bu 25 nm lik TiO_2 tozunun solüsyon içinde topaklandığını göstermektedir. Süspansiyon içerisindeki topaklanmaları gidermek amacıyla 20 watt şiddetinde, yaklaşık 5 dk. süreyle ultrasonik dağıtma işlemi yapılmıştır. Şekil 6.18' de ultrasonik dağıtma sonrasında elde edilen tane boyut dağılım grafiği görülmektedir. Ultrasonik dağıtma sonrasında aglomereler kırılmış, yaklaşık 100 nm civarında homojen bir tane boyut dağılımı elde edilmiştir. Tanelerin 25 nm civarında tane boyut dağılımı göstermemesinin nedeni; cihazın sıvı içerisindeki tanenin hidrodinamik çapını ölçmesinden kaynaklanmaktadır.

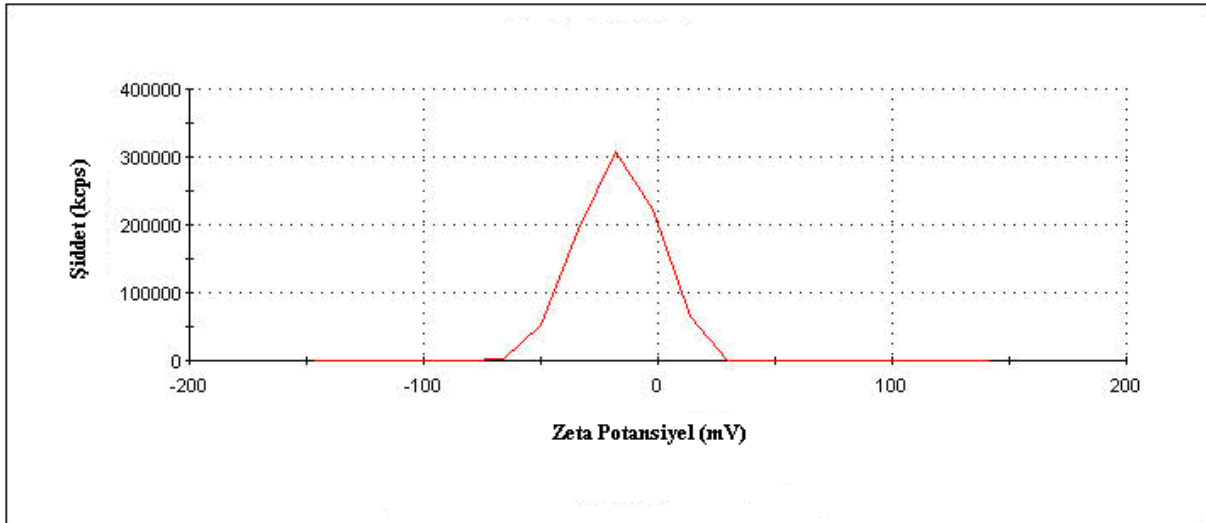


Şekil 6.17 TiO_2 - etanol solüsyonunun tane boyut dağılım grafiği.



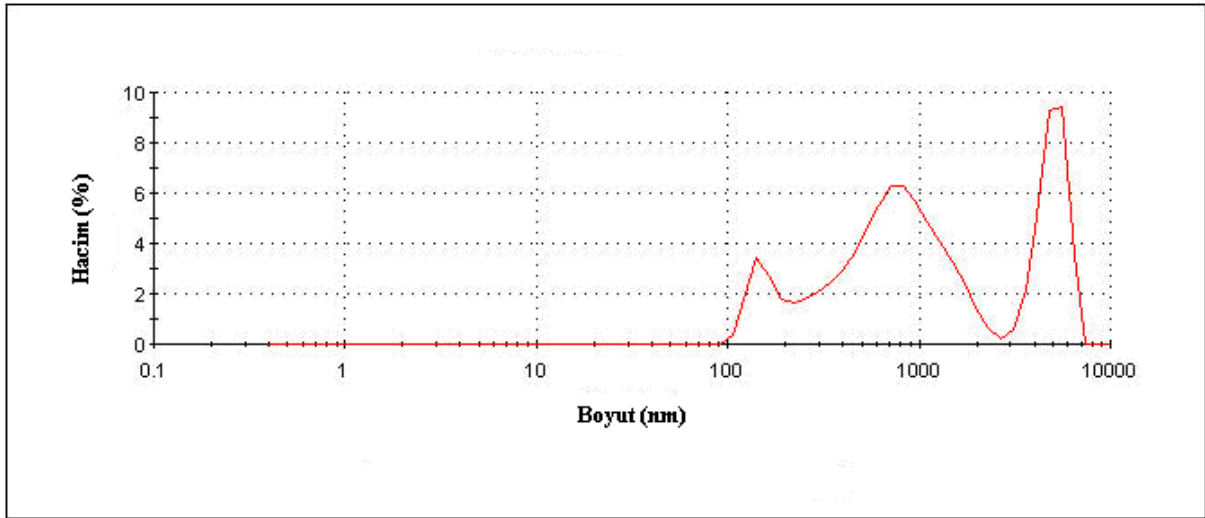
Şekil 6.18 TiO₂ - etanol solüsyonunun 5 dakika ultrasonik homojenleştirme sonrası tane boyut dağılım grafiği.

TiO₂ - etanol solüsyonunun kararlılığını tespit etmek için zeta potansiyel ölçümü yapılmıştır.

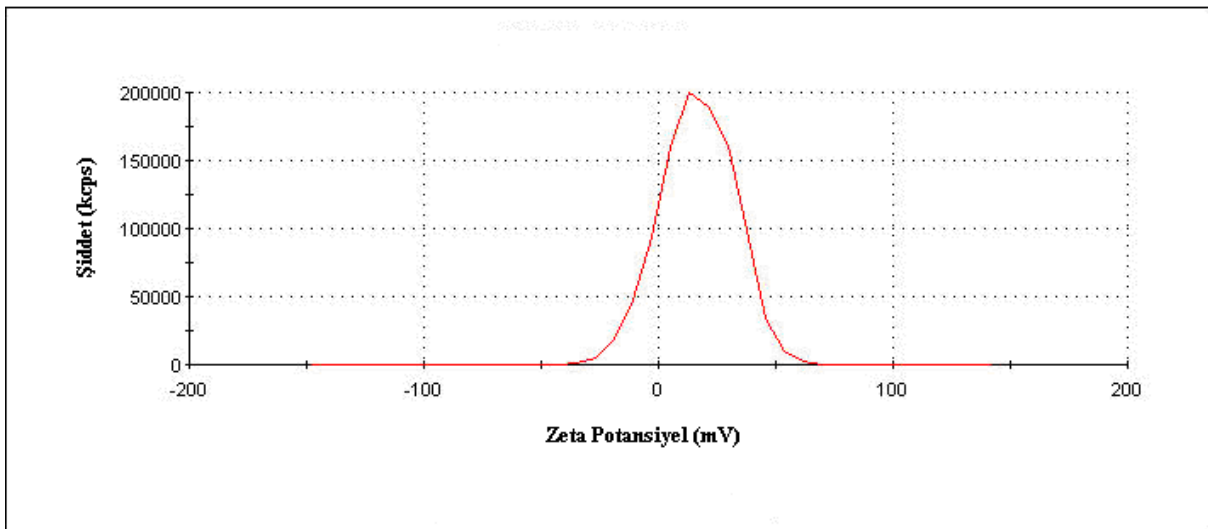


Şekil 6.19 TiO₂ + etanol solüsyonunun zeta potansiyel grafiği.

Şekil 6.19'da etanol ve TiO₂ solüsyonunun zeta potansiyel grafiği verilmiştir. Zeta potansiyel değerine bakıldığında titanyum dioksitin etanol içinde kararlı bir solüsyon oluşturduğu görülmektedir.

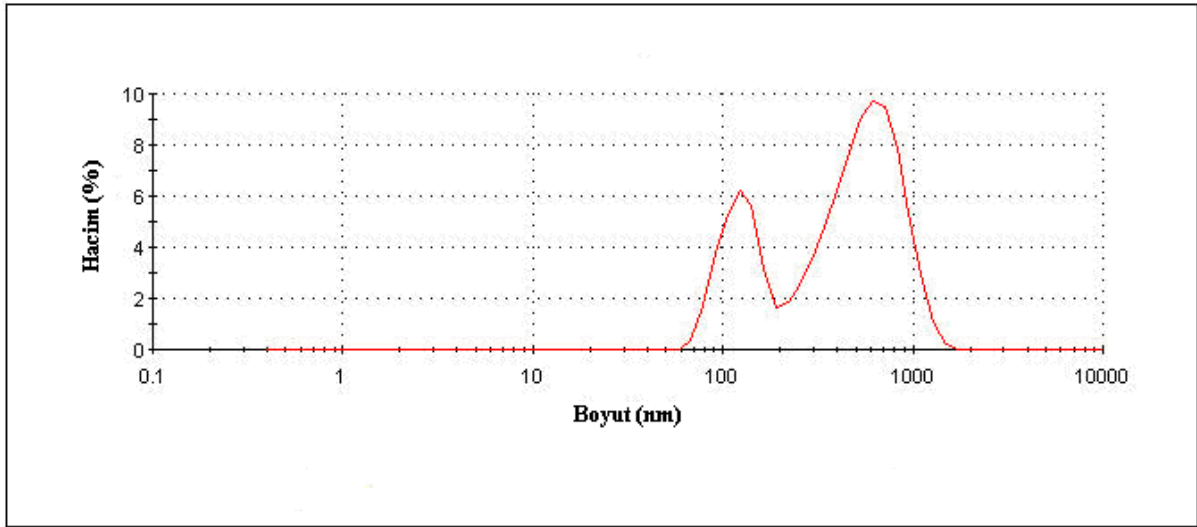


Şekil 6.20 TiO₂ - metanol solüsyonunun tane boyut dağılım grafiği.

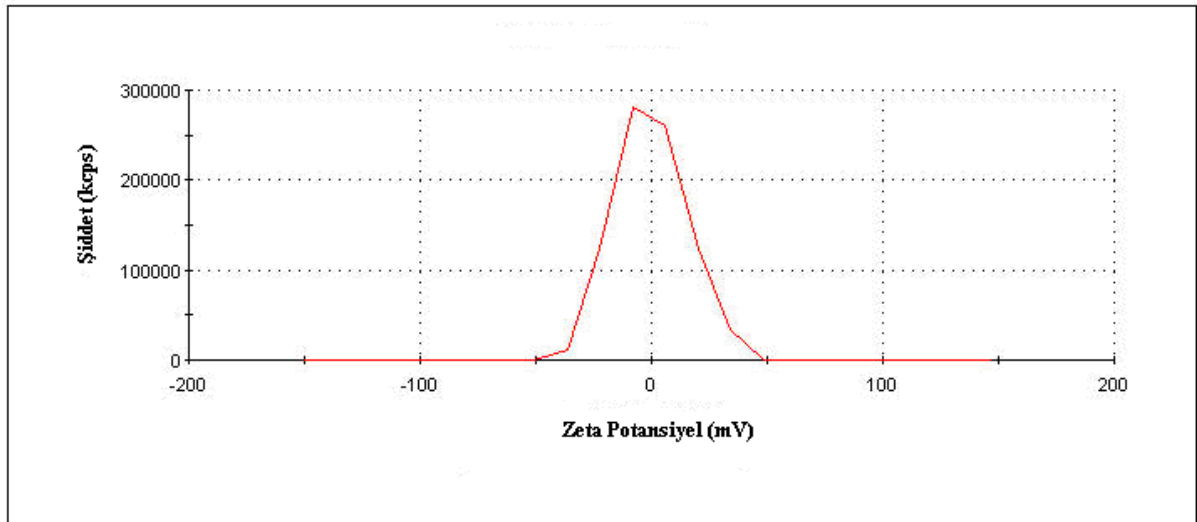


Şekil 6.21 TiO₂ - metanol solüsyonunun zeta potansiyel grafiği.

Şekil 6.20'de titanyum dioksit-metanol solüsyonunun tane boyut dağılım grafiği verilmiştir. Metanol içerisindeki titanyum dioksit çok geniş bir tane boyut dağılımına sahiptir ve yoğun miktarda aglomere içermektedir. Şekil 6.21'deki titanyum dioksit-metanol solüsyonunun zeta potansiyel ölçüm değerine baktığımızda, etanol ortamındaki yakın bir değer olduğunu görülmektedir. Ancak titanyum dioksit etanol ortamında daha kararlıdır.



Şekil 6.22 TiO₂ - izopropanol solüsyonunun tane boyut dağılım grafiği.

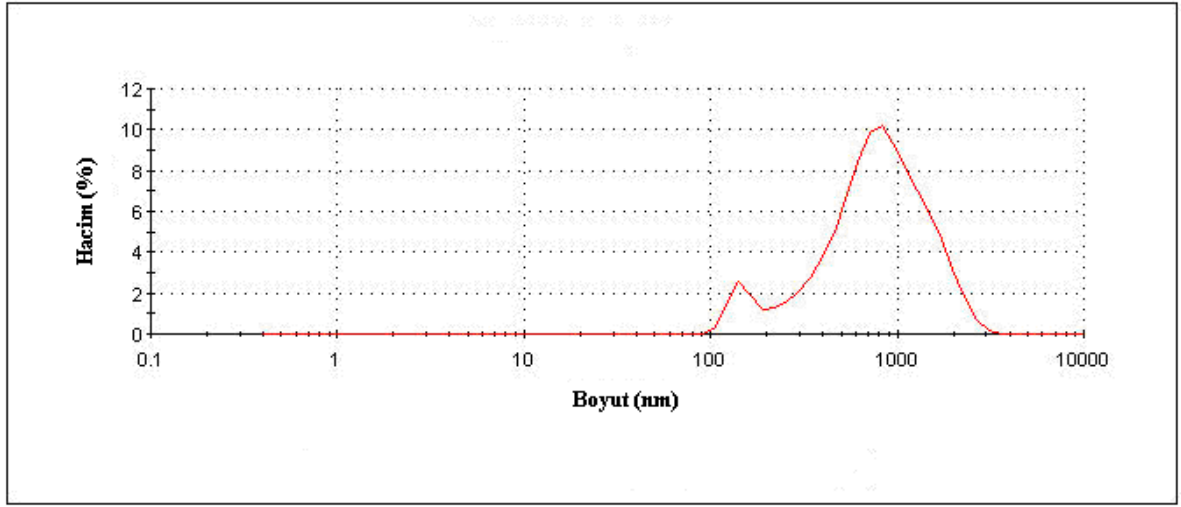


Şekil 6.23 TiO₂ - izopropanol solüsyonunun zeta potansiyel grafiği.

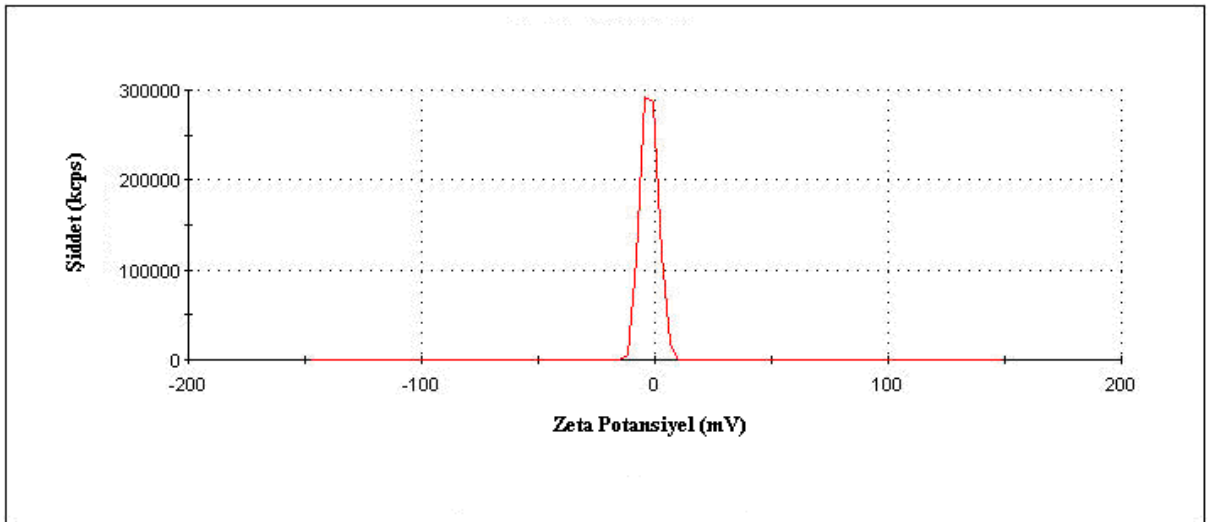
Şekil 6.22'de titanyum dioksit-izopropanol solüsyonunun tane boyut dağılım grafiği verilmiştir. Solüsyonda geniş bir tane boyut dağılımı görülmektedir, homojen bir yapı görülmemektedir. Şekil 6.23'te titanyum dioksit-izopropanol solüsyonunun zeta potansiyel grafiği verilmiştir. -0.355 mV değerindeki zeta potansiyeli solüsyonun kararsız olduğunu ve titanyum dioksitin izopropanol içinde çökeceğini göstermektedir.

Şekil 6.24'te titanyum dioksit-su solüsyonunun tane boyut dağılım grafiğinde, topaklanmanın var olduğu görülmektedir. Bu sebepten tane boyut dağılımı homojen değildir.

Şekil 6.25'teki zeta potansiyel grafiğinde ise zeta potansiyel değeri -2.13 mV 'tur. Bu değerden anlaşıldığı gibi su ile kararlı bir süspansiyon elde edilememiştir.



Şekil 6.24 TiO₂ -su solüsyonunun tane boyut dağılım grafiği.

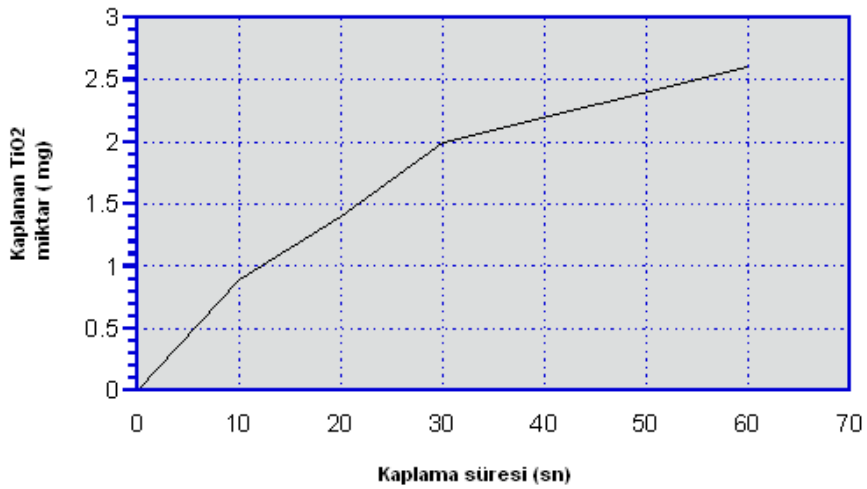


Şekil 6.25 TiO₂- su solüsyonunun zeta potansiyel grafiği.

6.3 Fotokatalitik Emaye Uygulamaları için Hava Basıncı Püskürtme Sistemiyle Emayelerin TiO₂ ile Kaplanması

Hava basınçlı püskürtme yönteminde püskürtme memeleri (nozzle) farklı püskürtme koşullarında çalışabilmesi için farklı meme türlerinde dizayn edilmektedir. Farklı meme dizaynlarına göre boş koni püskürtme şekli, dolu koni püskürtme şekli, noktalı püskürtme şekli, yassı püskürtme şekli, ince kenarlı yassı püskürtme şekli, düz kenarlı yassı püskürtme şekli, ince tanecikli püskürtme şekli, hava püskürtmeli şekiller olarak sınıflandırılmaktadır. Bu çalışmada laboratuvar ölçekli PROXXON AB300 hava basınçlı sprej tabancası kullanılmıştır. Bu sistemde sprej tabancası basınçlı hava ile beslenen solüsyonu kaplama yüzeyine püskürtmektedir. Tabancadan basınçlı hava ile çıkan tozlar kaplama yüzeyine mekaniksel olarak tutunur. Bu kaplama yönteminde ; püskürtülen sıvının debisi, basınç oranı, püskürtme şekli ve çarpma etkisi önemli parametrelerdir. Kaplama 15-30 psi basınçta, 200 µl/sn akış hızıyla, yüzeye 45°'lik açıyla yapılmıştır. Sprej tabancasının meme çapı 0.2 mm dir.

Zeta potansiyel değerleri ve sedimentasyon testi sonucunda en kararlı solüsyon TiO₂-etanol solüsyonu olduğu için dağıtıcı ortam olarak etanol seçilmiştir. Etanol ortamında hazırlanan TiO₂ süspansiyonu hava basınçlı püskürtme sistemi kullanılarak emaye altlıklar üzerine kaplama yapılmıştır. Uygun kaplama süresini ayarlamak için ise kaplama süresi- kaplama miktarı grafiği çıkartılmıştır.



Şekil 6.26 TiO₂ solüsyonunun kaplama süresi- kaplanan miktar grafiği.

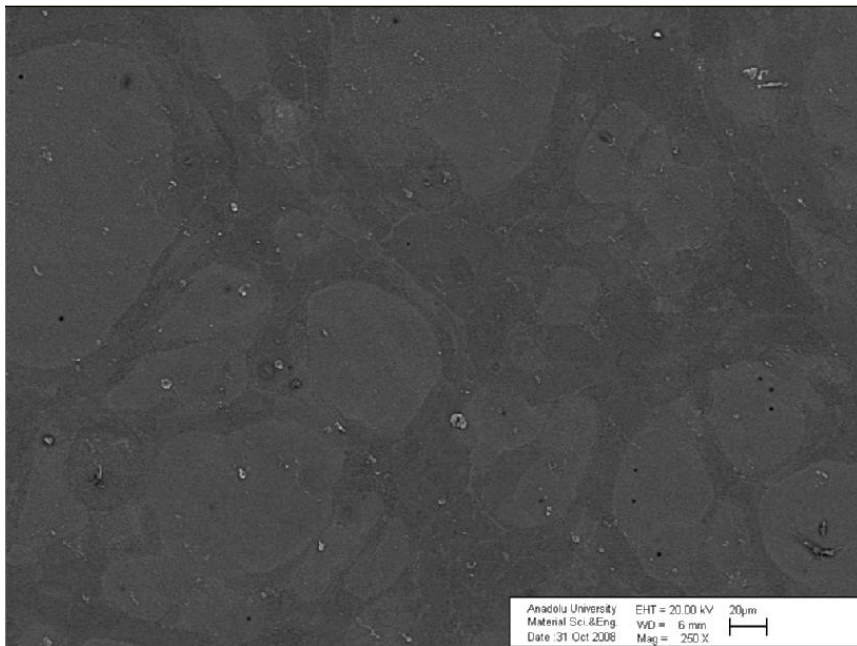
TiO₂ - etanol solüsyonunun kaplama süresine karşılık, kaplanan TiO₂ miktarı grafiği Şekil 6.26'da verilmiştir. Kaplama zamanının artmasıyla kaplama miktarındaki artış şekilde görülmektedir. Maliyet ve fotokatalitik etkinlik dikkate alındığında, 60 sn kaplama süresi yeterli bulunmuştur.

6.4 Emaye Üzerine Uygulanan TiO₂ Kaplamaların Karakterizasyonu

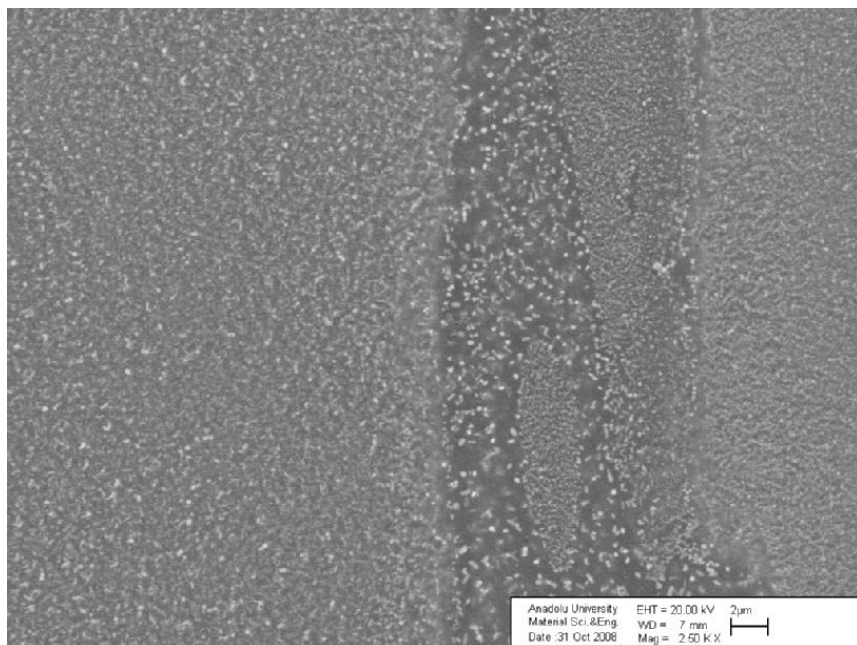
Hava basınçlı püskürtme sistemi kullanılarak emaye altlıklar üzerine TiO₂ kaplaması yapılmıştır. Kaplama çözeltisi içerisinde disperse olan TiO₂ partiküllerinin, fotokatalitik özellik kazandırabilmesi için, kaplamanın yüzeyinde ama aynı zamanda mekanik dayanımının olması için bir miktar emaye içine gömülmüş olması gerekir.

6.4.1 Taramalı Elektron Mikroskop ve EDX analizi

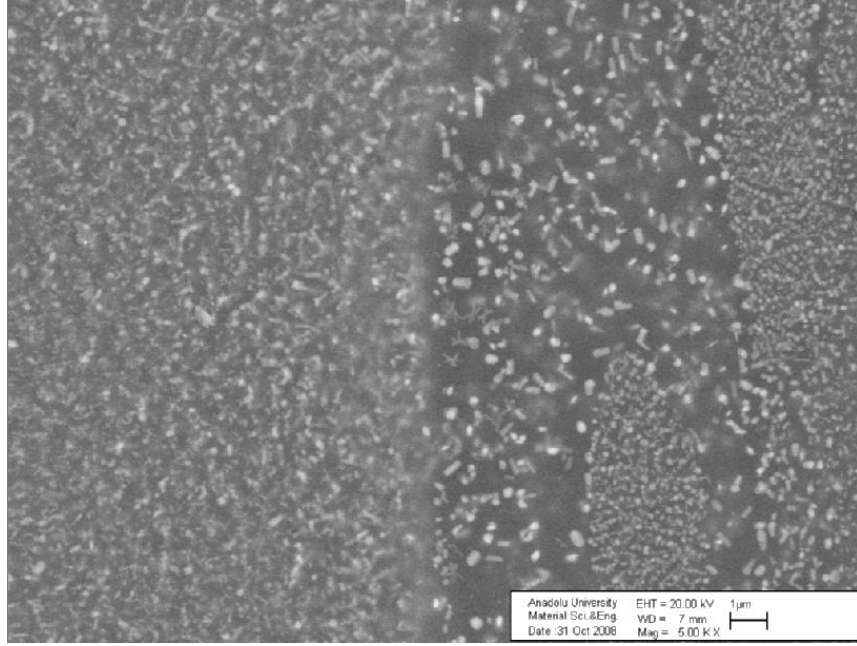
Elde edilen kaplamaların emaye yüzeyine yapışıp, mekaniksel olarak tutunabilmeleri için, kaplamalar 550-650-750 ve 820°C lerde sinterlenmiştir. Sinterleme öncesi emaye altlığın ve sinterleme sonrası TiO₂ kaplamalarının 250, 2500, 5000 büyütmelelerdeki SEM görüntüleri ve EDX analizi sonuçları Şekil 6.27- 6.31' de verilmiştir. TiO₂ ile kaplama yapılmamış emaye altlığın (a) 250, (b) 2500, (c) 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri şekil 6.27'de verilmiştir.



(a)

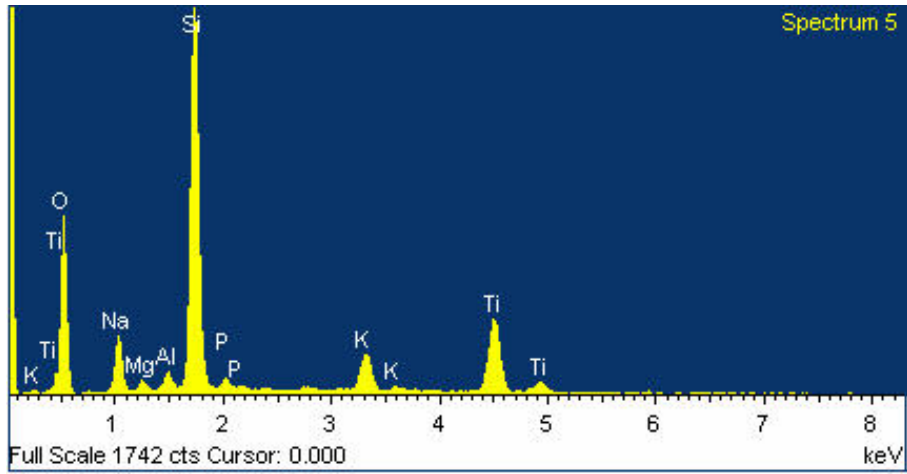


(b)



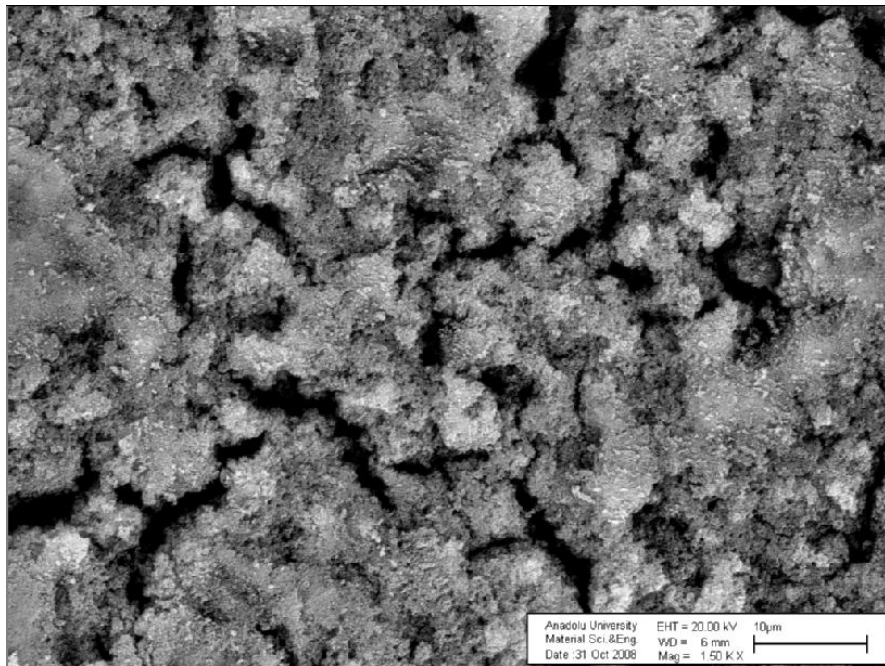
(c)

Şekil 6.27 Kaplama öncesi emaye altlığın, (a) 250, (b) 2500, (c) 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

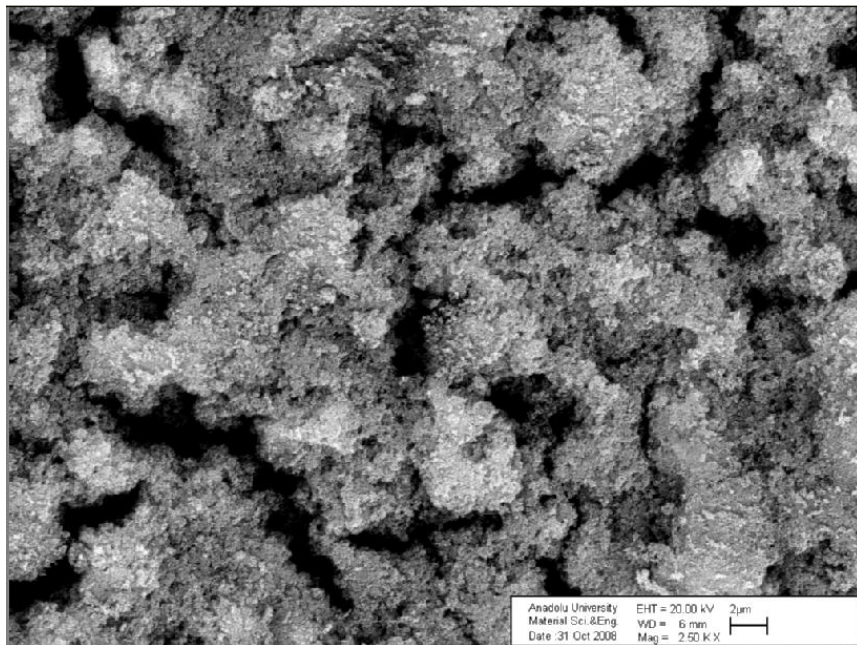


Şekil 6.28 Kaplama öncesi emaye altlığın EDX analizi.

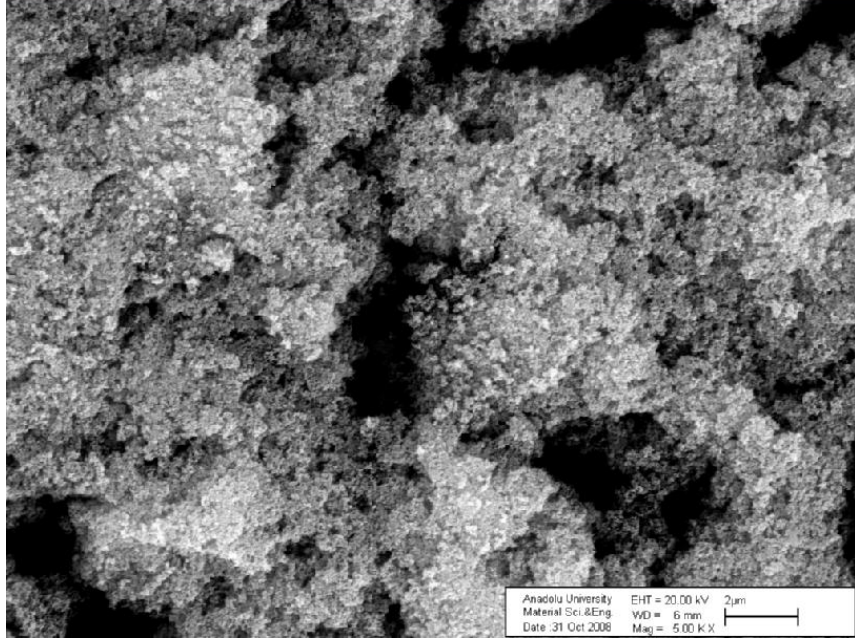
Şekil 6.28’de kaplama öncesi emaye altlığın kompozisyonunu belirlemek için yapılan EDX analizinin sonucu verilmiştir. Şekilde görülen titanyum pikleri emaye kompozisyonunda da titanyum olduğunu göstermektedir ancak pik şiddetinden emaye içindeki titanyum miktarının çok fazla olmadığı söylenebilir.



(a)



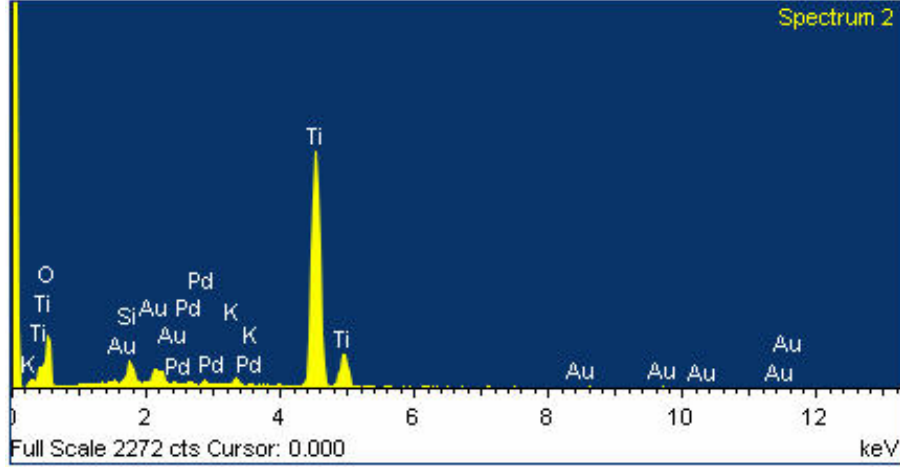
(b)



(c)

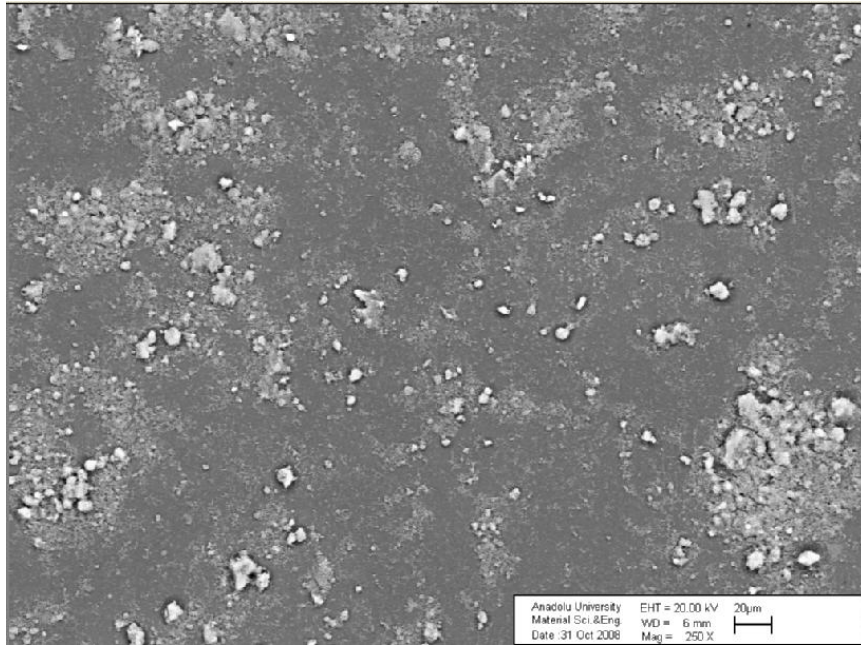
Şekil 6.29 550 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının (a) 1500, (b) 2500, (c) 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

550 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının (a) 250, (b) 2500, (c) 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 6.29'de verilmiştir. Emaye üzerindeki TiO₂ kaplaması çok yoğun bir şekilde görülmektedir. 550 °C de emaye hiç ergime göstermediği için kaplaması sadece yüzeyde kalmış ve içeri difüze etmemiştir. Bu yüzden SEM görüntüsünde sadece yoğun bir TiO₂ kaplaması görülmektedir. Fakat bu kaplama, emaye ile tam yapışmadığından mekanik kuvvetlere (aşınma) dayanıklı değildir.

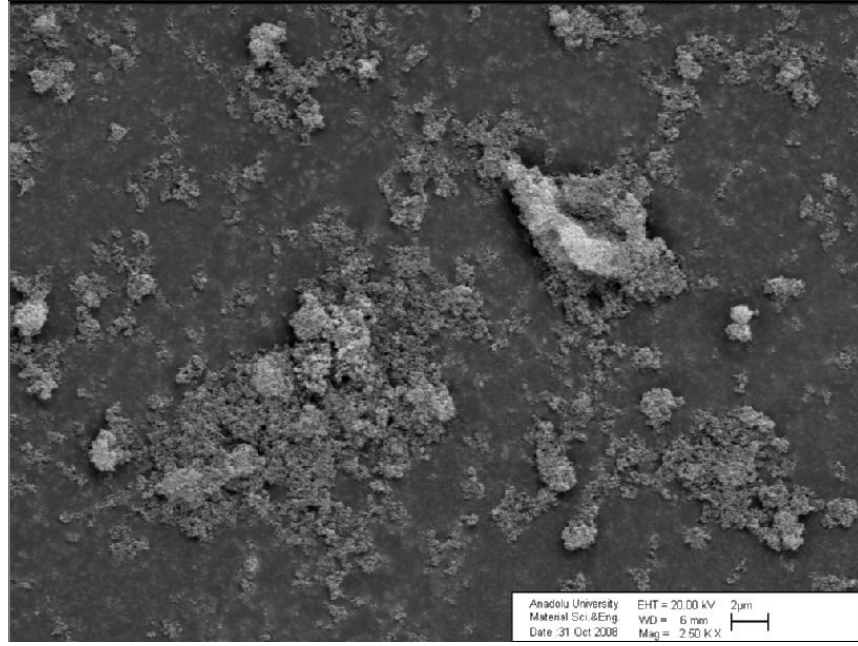


Şekil 6.30 550 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının EDX görüntüsü.

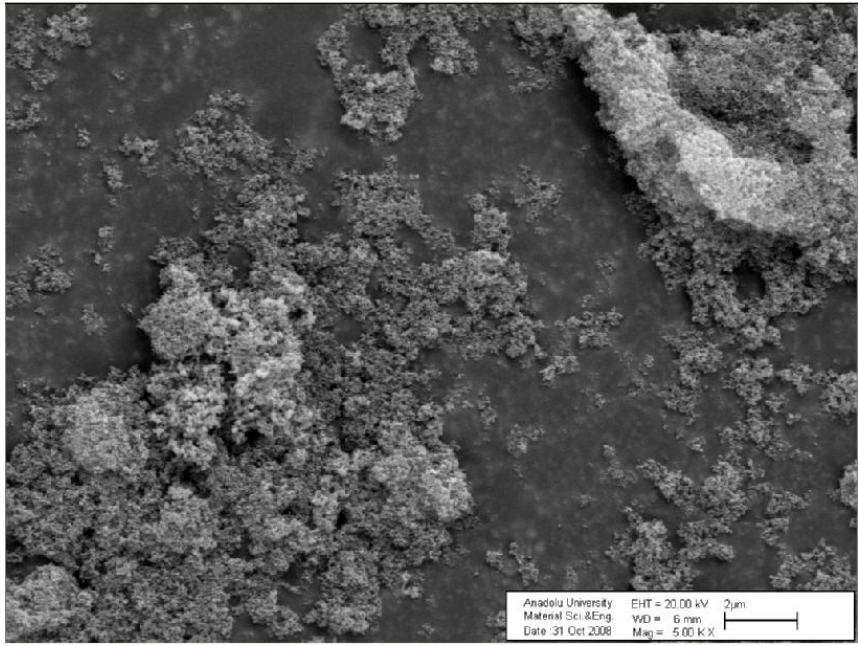
Şekil 6.30’da 550 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının EDX görüntüsü verilmiştir. 550 °C’de emaye ergime göstermediği için TiO₂ kaplamasının tamamı yüzeyde kalmıştır. Bu yüzden EDX görüntüsünde sadece yüzeydeki titanyum kaplamasının pikleri görülmektedir.



(a)



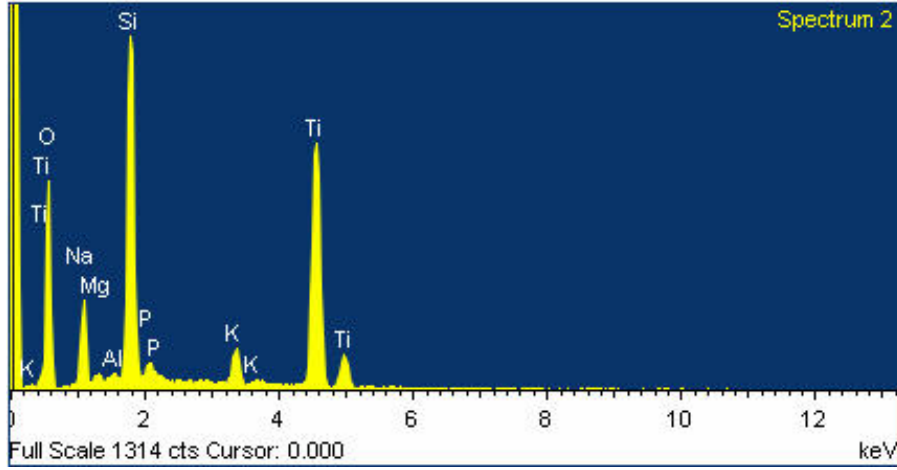
(b)



(c)

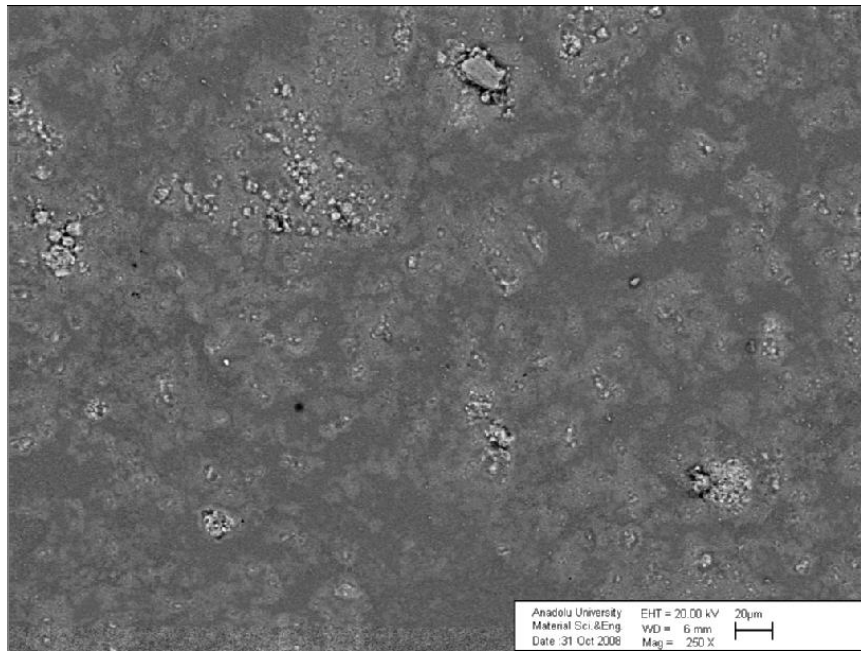
Şekil 6.31 650 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının (a) 250, (b)2500, (c) 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

650 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının (a) 250, (b) 2500, (c) 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 6.31’da verilmiştir. 650 °C de TiO₂ kaplaması emaye yüzeyine tutunmuş ve yüzeyi tamamen kaplamıştır. Kaplama sırasında topaklaşmış TiO₂ tozları da görülmektedir. Emaye üzerindeki kaplama yüzeye yakın kalıp emayenin içine gömülmediği için aktif alan çok geniştir.

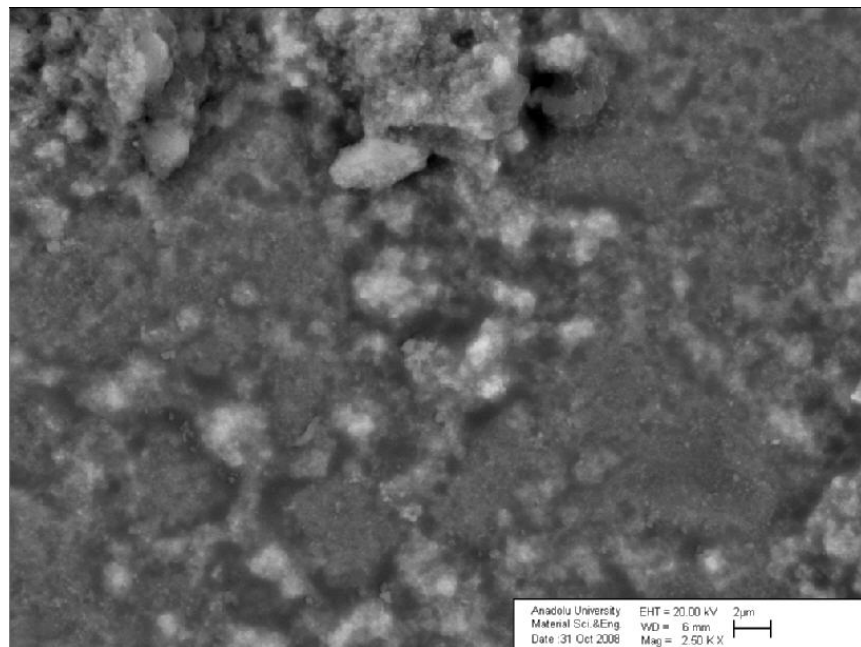


Şekil 6.32 650 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının EDX görüntüsü.

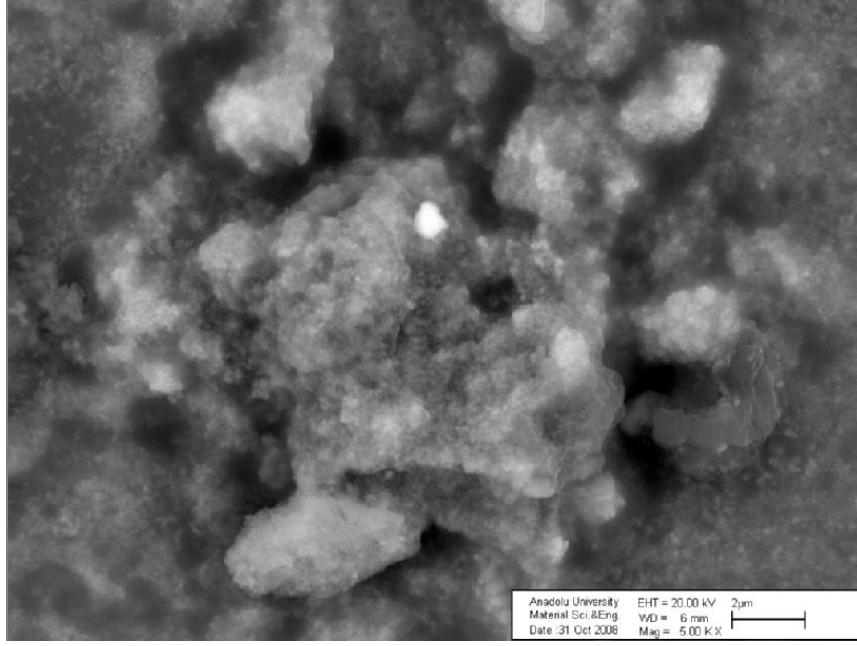
650 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının EDX görüntüsü Şekil 6.32’de verilmiştir. Titanyum piklerinin şiddetinin güçlü olması, TiO₂ kaplamasının yüzeyde önemli bir miktarda var olduğunu göstermektedir.



(a)



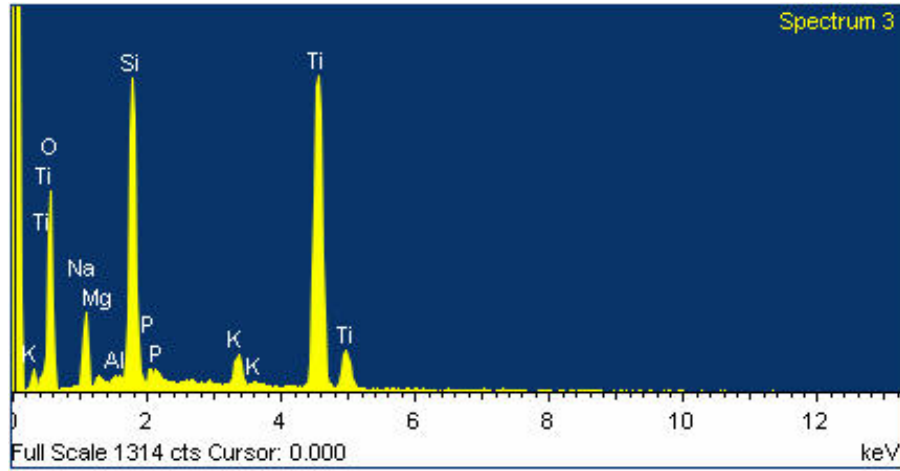
(b)



(c)

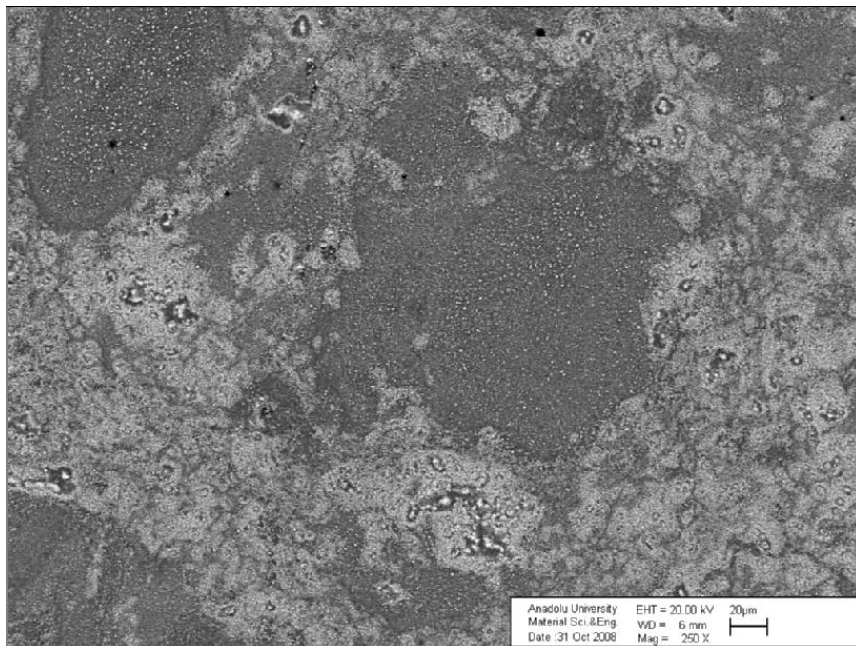
Şekil 6.33 750 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının (a) 250, (b) 2500, (c) 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

750 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının (a) 250, (b) 2500, (c) 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 6.33'te verilmiştir. 750 °C de sinterlenen TiO₂ kaplamasında 650 °C de sinterlenen TiO₂ kaplamasının görünümüne benzer olduğu görülmektedir. Sadece topaklanmış emaye tozları emayenin içine daha fazla gömülmüştür. Kaplama yüzeyde ve homojen olduğu için bu kaplamanın aktif yüzey alanı geniştir ve TiO₂ kaplaması yüzeye mekaniksel olarak iyi tutunmuştur.

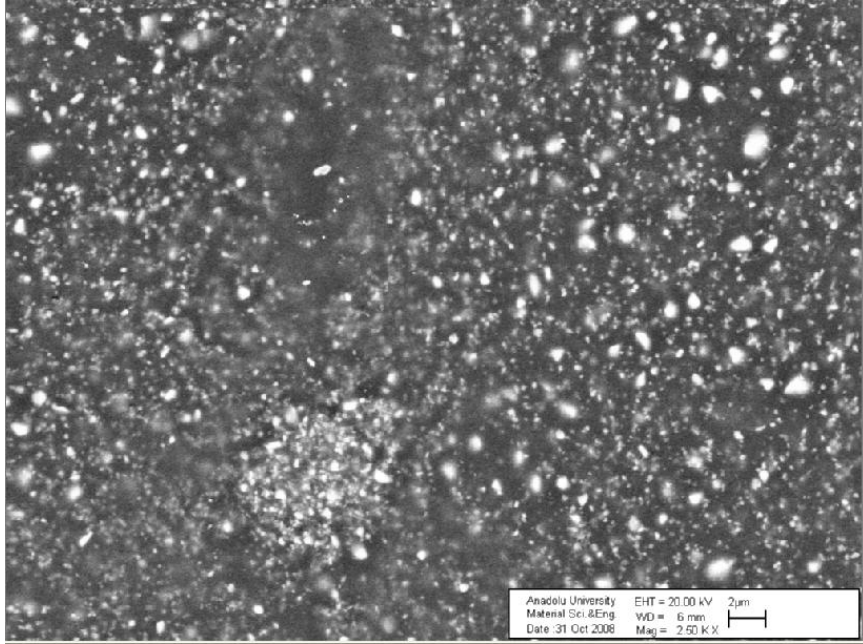


Şekil 6.34 750 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının EDX görüntüsü.

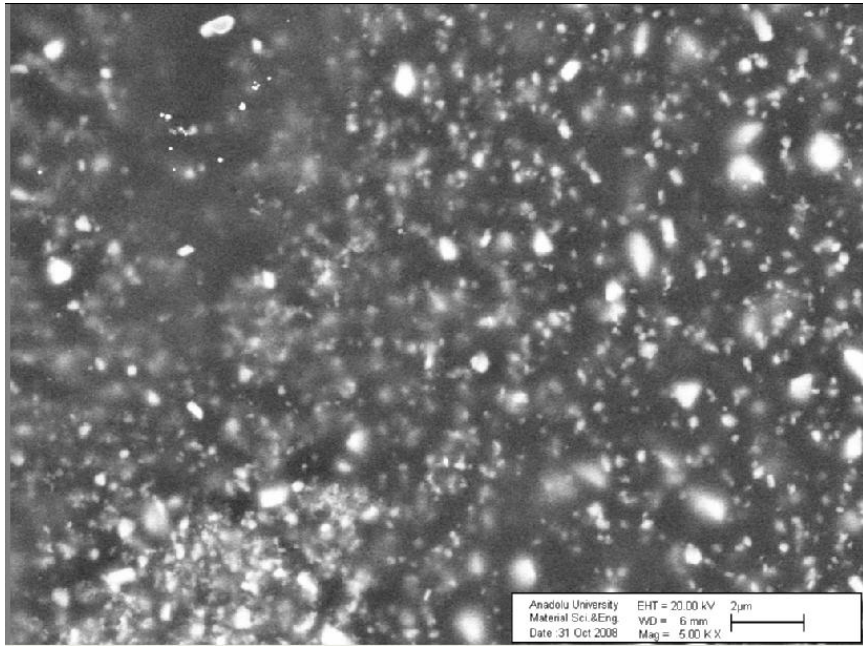
750 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının EDX görüntüsü Şekil 6.34’de verilmiştir. Bu görüntüde de TiO₂ kaplamasının yüzeyde olduğu, titanyum pikinin şiddetinden anlaşılmaktadır.



(a)



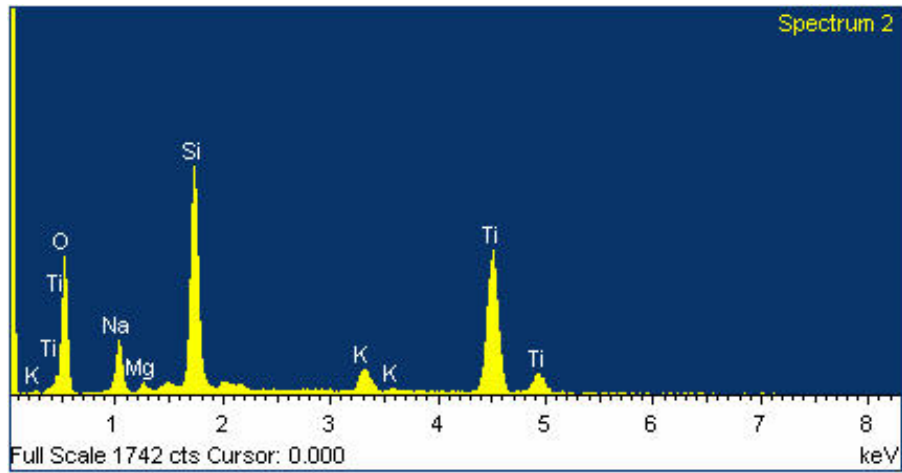
(b)



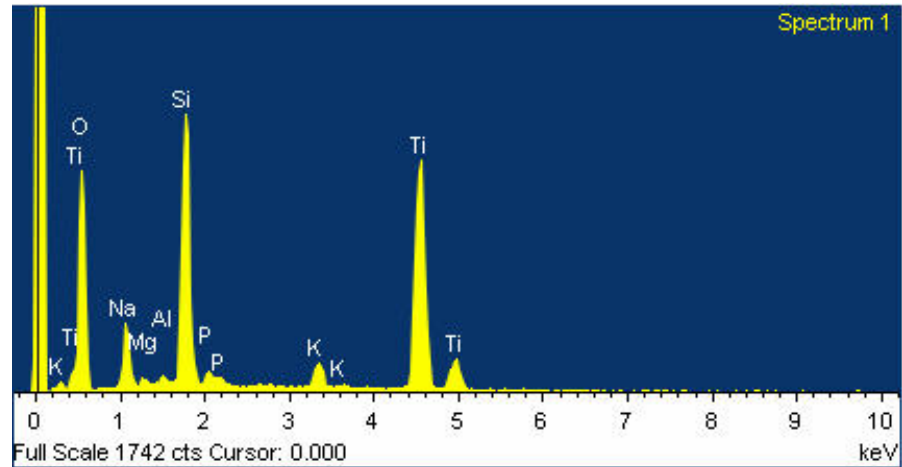
(c)

Şekil 6.35 820°C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının (a) 250, (b) 2500, (c) 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri.

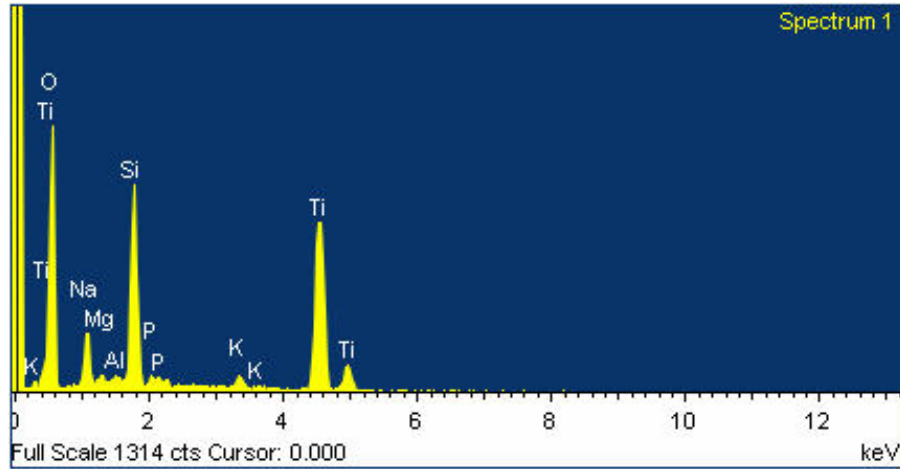
820 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının (a) 250, (b) 2500, (c) 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 6.35'te verilmiştir. 820 °C emayenin ergime derecesi olduğu için TiO₂ kaplaması emaye içine gömüldüğü görülmektedir. Kaplamanın aktif yüzey alanı 650 ve 750 °C lerde olduğu kadar geniş değildir fakat yine de yüzeye yakın bulunan TiO₂ tozları fotokatalitik aktivitesini gösterebilir.



(a)



(b)



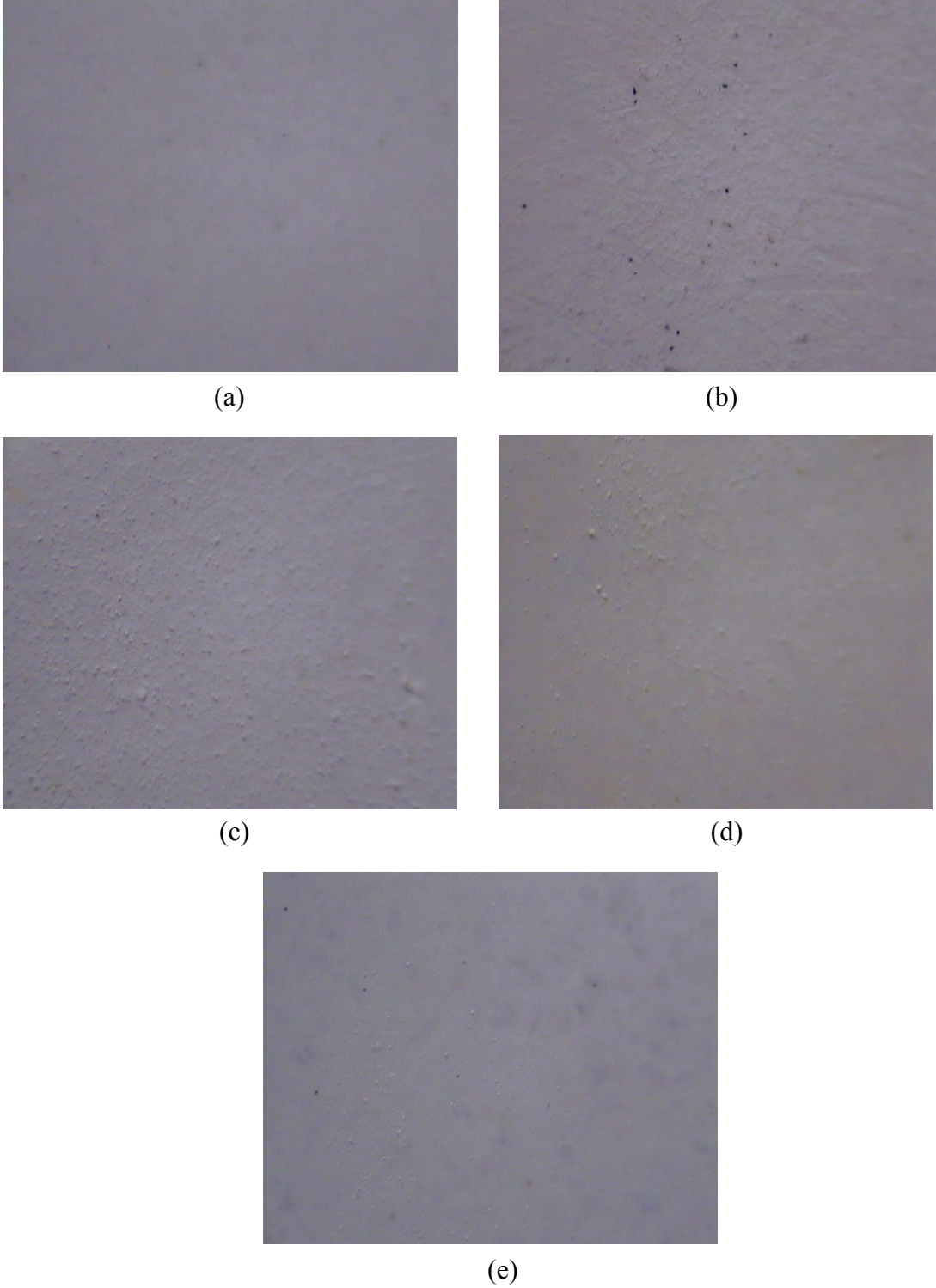
(c)

Şekil 6.36 820 °C de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının; (a) 20 kV, (b) 15 kV, (c) 10 kV EDX görüntüsü.

650 ve 750 °C lerde sinterlenen TiO₂ kaplamalarına göre 820 °C de sinterlenmiş olan TiO₂ kaplamasının EDX görüntüsünde titanyum pik şiddetindeki azalış ve silisyum pik şiddetindeki artış TiO₂ tozunun emaye içerisine daha fazla difüze ettiğini göstermektedir. Yüzeyde titanyum olduğunu göstermek için, analiz yapılırken kullanılan 20 kV voltaj, sırasıyla 15 kV ve 10 kV'a düşürülmüştür. Bu şekilde voltaj düşürüldüğünde yüzeye daha yakın yerlerden sinyal alınmıştır. Şekil 6.36 (a), (b) ve (c)'de görüldüğü gibi voltaj düşürüldükçe titanyum pikinin şiddetinde artış gözlemlenmiştir. Sonuç olarak diğer sıcaklıklarla karşılaştırıldığında 820 °C de sinterlenmiş olan TiO₂ kaplaması emaye içine daha fazla difüze etmesine rağmen yüzeyde fotokatalitik aktivite için yeterli miktarda TiO₂ tozu bulunmaktadır.

6.4.2 Stereo Mikroskop analizi

Hava basınçlı püskürtme sistemi kullanılarak emaye altlıkların üzerine yapılan kaplama işlemi sonrasında, kaplama yüzeyinin morfolojisi Stereo Mikroskop ile görüntülenmiştir.



Şekil 6.37 (a) Kaplama öncesi, (b) 550 °C'de, (c) 650 °C'de, (d) 750 °C'de, (e) 820°C'de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının stereo mikroskop görüntüleri.

Şekil 6.37 (a-e) Kaplama öncesi, 550 °C’de, 650 °C’de, 750 °C’de, 820°C’de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplamasının stereo mikroskop görüntüleri verilmiştir. Kaplama yapılan numuneler üzerinde TiO₂ tozları rahatlıkla görülmektedir. 550 °C’de sinterlenmiş emaye altlık üzerindeki TiO₂ kaplaması diğerlerine oranla daha yoğun gözükmemektedir. Bunun nedeni emayenin ergime göstermeyip, tüm TiO₂ kaplamasının yüzeyde kalmasıdır. Fakat bu kaplama emaye üzerine yapışmadığı için çizilme gibi mekanik kuvvetlere dayanıklı değildir. Şekil 6.37 (c) ve (d)’ de emaye üzerindeki TiO₂ kaplaması görülmektedir. Bu kaplamalar 550 °C’ de sinterlenmiş olan kaplamaya göre mekaniksel olarak daha dayanıklıdır. Şekil 6.37 (e)’de 820 °C emayenin ergimesi sonucu kaplamanın emaye içerisine gömülmesinden dolayı TiO₂ tozları diğerleri gibi net gözükmemektedir.

6.4.3 Fotokatalitik aktivite ölçümleri

TiO₂ kaplanmış emayelerin fotokatalitik özelliklerinin araştırılması için üzerlerine organik boya olan metilen mavisi dökülmüş ve güneş ışığı altına koyularak metilen mavisindeki değişim gözlenmiştir. Emayeler üzerindeki fotokatalitik aktivasyonun sonucu olarak, metilen mavisindeki renk değişimini ölçmek için spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. 650 , 750, 820 °C de sinterlenmiş fotokatalitik emayenin spektrofotometre analizi sonuçları Çizelge 6.1-6.3 ’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 de 650 °C de sinterlenmiş fotokatalitik emayenin spektrofotometre analizi sonuçları verilmiştir. Mavilik değeri olan -b güneş ışığına bırakılmadan önce - 11.10 iken 1 saat güneş ışığına bırakıldıktan sonra - 2.41 olmuştur. Bu mavilik derecesinde çok miktarda azalma olduğunu göstermektedir. Referans rengiyle renk farkını veren ΔE değeri 10.41 den 0.82 ye düşmüştür. Bu orjinal renge çok yakın bir değerdir.

Çizelge 6.1 650 °C de sinterlenmiş fotokatalitik emayenin spektrofotometre analizi sonuçları.

	Işıma Öncesi Metilen Mavisi Damlatılmış Yüzey	Işıma Sonrası Temizlenen Yüzey
L	84,83	91,48
a*	-0,93	-0,04
b*	-11,10	-2,41
C*	11,14	2,41
h	265,20	268,97
ΔL	-6,73	-0,12
Δa*	-0,81	0,06
Δb*	-7,90	0,81
ΔC*	7,93	-0,82
ΔH	-0,28	0,04
ΔE	10,41	0,82

Çizelge 6.2 750 °C de sinterlenmiş fotokatalitik emayenin spektrofotometre analizi sonuçları

	Işıma Öncesi Metilen Mavisi Damlatılmış Yüzey	Işıma Sonrası Temizlenen Yüzey
L	86,87	90,86
a*	-0,67	-0,17
b*	-8,32	-2,71
C*	-8,35	2,72
h	265,41	266,32
ΔL	-4,68	-0,74
Δa*	-0,55	0,07
Δb*	-5,11	0,51
ΔC*	5,14	-0,51
ΔH	-0,22	-0,10
ΔE	6,95	0,90

Çizelge 6.2' de 750°C de sinterlenmiş fotokatalitik emayenin spektrofotometre analizi sonuçları verilmiştir. -b güneş ışığına bırakılmadan önce -8.32 iken 1 saat güneş ışığına bırakıldıktan sonra - 2.71 olmuştur. ΔE değeri 6.95 ten 0.90 a düşmüştür. Bu sonuç 750 °C de sinterlenmiş fotokatalitik emayenin fotokatalitik özelliğinin aktif olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.3 820 °C de sinterlenmiş fotokatalitik emayenin spektrofotometre analizi sonuçları.

	Işıma Öncesi Metilen Mavisi Damlatılmış Yüzey	Işıma Sonrası Temizlenen Yüzey
L	88,32	88,72
a*	-1,48	-0,81
b*	-4,77	-3,93
C*	-4,99	4,02
h	252,72	258,31
ΔL	-3,28	-2,85
Δa^*	-1,36	-0,70
Δb^*	-1,52	-0,73
ΔC^*	1,75	0,81
ΔH	-1,06	-0,61
ΔE	3,87	3,02

Çizelge 6.3' te 820 °C de sinterlenmiş fotokatalitik emayenin spektrofotometre analizi sonuçları verilmiştir. b ve ΔE değerlerindeki sonuçlar bu kaplamanında fotokatalitik etkisini göstermektedir. Fakat 820 °C'de sinterlenmiş emayenin fotokatalitik etkisinin, 650 ve 750 °C de sinterlenen emayelere göre daha az olduğunu görülmektedir.

Analizler sonucu elde ettiğimiz bu verilere dayanarak, TiO₂ ile kaplanmış emayelerin güneş ışığı altında malzemenin fotokatalitik etkisi sonucu, metilen mavisi damlatılmış yüzeylerini temizlediği ve başlangıç renk değerlerine yaklaşıldığı gözlemlenmiştir.

BÖLÜM 7

TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Bu çalışmada TiO_2 tozu etanol ile solüsyon oluşturularak emaye üzerine kaplanmış, emayeye fotokatalitik özellik kazandırılmıştır. Elde edilen fotokatalitik emayelerin üzerine metilen mavisi damlatılmış ve güneş ışına maruz bırakılmıştır. Emayelerin spektrofotometre analizleri yapılarak metilen mavisini temizlediği ve fotokatalitik etkisinin ispatlandığı gözlemlenmiştir.

Kaplama öncesi, TiO_2 tozu ile kararlı bir solüsyon oluşturacak sıvının bulunması için etanol, metanol, isopranoanol ve su sıvılarıyla sedimentasyon testi yapılmıştır. Etanolün kararlı bir solüsyon oluşturduğu gözlemlenmiş ve kaplama solüsyonu için etanol seçilmiştir.

Emaye yüzeyleri hava basınçlı sprey kullanılarak TiO_2 + etanol solüsyonu ile kaplanmış; 550, 650, 750 ve 820 °C lerde yüzeye tutunması için sinterlenmiştir. Daha sonra fotokatalitik özellik kazandırılmış emayeler üzerine metilen mavisi damlatılıp güneş ışığına bırakılmış ve fotokatalitik özelliği gözlemlenmiştir. Renk değişimi spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür.

Çıkan sonuçlarda 550 °C de sinterlenen TiO_2 kaplamasının emaye yüzeyine yapışması için yeterli olmadığı, 650 ve 750 °C lerde sinterlenen kaplamaların yüzeye tutunarak çok iyi fotokatalitik özellik gösterdiği, 820 °C sinterlenen kaplamasında emaye içine fazla difuze olup, aktif alanının azaldığı ve fotokatalitik etkisinin 650 ve 750 °C lerde sinterlenen numunelere göre daha az olduğu gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak; çalışma sonunda emaye malzemeye fotokatalitik özellik kazandırılmış etkinliği test edilmiş ve başarılı olunmuştur. Bu çalışma farklı dağıtıcı ortam sıvısı ve farklı kaplama yöntemi kullanılarak yapılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J. and Orgass, M., 2000, Application of titanium dioxide to create self-cleaning building materials, The Leipzig Annual Civil Engineering Report, 157-169
- Chen C.H., Kelder, E.M., and Schoonman J., 1999, Electrostatic sol-spray deposition (ESSD) and characterisation nanostructured TiO₂ thin films, 342, 35-41.
- Çeliker, G., 2007, Işık ile kendini temizleme, Boya Teknolojileri Dergisi, 3 s.
- Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A., 2000, Titanium dioxide photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1–21.
- Gençer, A., 2006, Antibakteriyel oksit tozlarının emaye uygulamaları, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 60 s.
- Günbey, U., 2000, Metal yüzeyinin emaye uygulamalarına etkisi, Bitirme Tezi, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, 98 s. (yayımlanmamış).
- Hirokai, T., Koi S., Toshia, I., and Akihiko, H., 2000, Photocatalyst and process for the preparation there of, United State Patent.
- Hunter, R.J., 1981, Zeta potential in colloid science, Academic Press, New York.Inc., 390 p.
- Jiang, W., Wang, Y. and Gu, L., 2007, Influence of TiO₂ film on photo-catalytic property of enamels, Journal of Non-Crystalline Solids, 353, 4191–4194.
- Kartal, A., 1998, Sır ve sırlama tekniği, Çizgi Matbaacılık, Ankara.
- Kwant, G.J., Prins, W. and Van Swaaij, W.P.M., 1994, Chemical Engineering Science, 49, 4299.
- Lee, H. J., Yeo, S. Y. and Jeong, S. H., 2001, Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics, Biomaterials, 22(20), 2705- 2712.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Malloy, H., 1999, Environmentally friendly ceramic tile, Ceramic Industry.

Sayılkan, F. ve Şener, Ş., 2007, Görünür bölgede maksimum fotokatalitik etki gösteren nano-TiO₂ ince kaplamalar, İnönü Üniversitesi, Malatya.

Tamirci, M., 2003, Fotokatalizör ve uygulama alanları, Standard Ekonomik ve Teknik Dergi, 5 s.

Watonobone, T., and Kojima, E., 2003, Fabrication of TiO₂ photocatalytic tile and its practical applications, 4 th Euro Cermics, 11, 175-1.