

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK SICAKLIK UYGULAMALARI İÇİN ÇOK FONKSİYONLU
KATALİTİK KAPLAMALAR**

Esin BURUNKAYA

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİMDALI

2012

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK SICAKLIK UYGULAMALARI İÇİN ÇOK FONKSİYONLU
KATALİTİK KAPLAMALAR**

Esin BURUNKAYA

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİMDALI

2012

**YÜKSEK SICAKLIK UYGULAMALARI İÇİN ÇOK FONKSİYONLU
KATALİTİK KAPLAMALAR**

Esin BURUNKAYA

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİMDALİ

**Doktora Tez Çalışması 550.STZ.2010-1 nolu SAN-TEZ projesi ile T.C. Bilim
Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı ve Arçelik A.Ş. tarafından desteklenmiştir.**

2012

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK SICAKLIK UYGULAMALARI İÇİN ÇOK FONKSİYONLU
KATALİTİK KAPLAMALAR

Esin BURUNKAYA

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez .../.../2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (Danışman)

Prof. Dr. Şadiye ŞENER

Doç. Dr. Birsen Ş. OKSAL

Yrd. Doç. Dr. H. Erdem ÇAMURLU

Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU

ÖZET

YÜKSEK SICAKLIK UYGULAMALARI İÇİN ÇOK FONKSİYONLU KATALİTİK KAPLAMALAR

Esin BURUNKAYA

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Eylül 2012, 157

Sayfa

Bu çalışmada hem sıcaklık hem de UV ışığı varlığında uçucu organik bileşikleri (VOC) parçalayan katalitik kaplamalar sentezlendi. Termokatalizör olarak Al_2O_3 destekli ve desteksiz Mn, Ce, Co oksitlerin karışımı ve fotokatalizör olarak ticari P25 kullanılırken bağlayıcı olarak bazik, asidik, ve iyonik katalizörlü olmak üzere üç çeşit silan çözeltileri parçacıkları bağlamak için kullanıldı. Farklı oranlarda bağlayıcı içeren kaplama çözeltileri ile emaye yüzeyleri spreysel yöntemle kaplanarak sertleştirildi.

Sentezlenen kaplamaların yapıları FT-IR tekniği ile termal davranışları TGA, kimyasal bileşimi XRF, katalizörün gözenek dağılımı ve boyutu BET ve Civa porozimetresi teknikleri ile kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri temassız optik profilometre ve temaslı profilometre ile yüzey morfolojisi SEM-EDX ile incelendi. Kaplamaların katalitik aktiviteleri tez kapsamında geliştirilen katalitik fırın kullanılarak tiyazol, pirazin, maltol, vanilin ve toluen'e karşı GC-MS ile belirlendi.

ANAHTAR KELİMELER: homojen katalizör, fotokatalizör, termokatalizör, termofotokatalizör, katalitik kaplama

JÜRİ: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (Danışman)
Prof. Dr. Şadiye ŞENER
Doç. Dr. Birsen Ş. OKSAL
Yrd. Doç. Dr. H. Erdem ÇAMURLU
Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU

ABSTRACT

MULTIFUNCTIONAL CATALYTIC COATINGS FOR HIGH TEMPERATURE APPLICATIONS

Esin BURUNKAYA

PhD Thesis, in Department of Chemistry

Advisor: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

September 2012, 157 Pages

In this study, coatings for the degradation of volatile organic compounds (VOC) both thermally and photocatalytically were developed. As mixtures of Mn, Ce and Co oxides unsupported and supported on Al₂O₃ as thermal catalyst and commercially available P25, a mixture of anatase and rutile, as photocatalyst were used, various silane solutions obtained using three different catalysts with basic character, acidic character and ionic liquids for the reaction of hydrolysis of silane compounds were applied to bind particles of catalysts. Coating solutions comprising increasingly amount of silane binder and particles of catalysts were applied on enamel surfaces by spraying followed by curing at an elevated temperature.

The structure of applied binder was investigated using FT-IR spectroscopy. The morphology and structure of the obtained thermally, photoactive coatings were characterized by means of BET measurements, mercury porosimetry, non-contact optical profilometer, contact profilometer and SEM-EDX analysis. Both thermally and photocatalytically activities of developed coatings were determined by following the degradation of each one of thiazole, pyrazine, maltol, vanillin and toluene by means of GC-MS method.

KEYWORDS: heterogen catalyst, photocatalyst, termocatalyst, termophotocatalyst, catalytic coating

COMMITTEE: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (Adviser)
Prof. Dr. Şadiye ŞENER
Assoc. Prof. Dr. Birsen Ş. OKSAL
Asst. Prof. Dr. H. Erdem ÇAMURLU
Asst. Prof. Dr. Murat AKARSU

ÖNSÖZ

Günlük yaşantımızda, endüstriyel mutfaklarda, restoranlarda ve yemekhanelerde önemli bir yer tutan elektrikli ev aletlerinden olan pişirme fırınlarından beklentiler, teknik ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak artmakta ve değişmektedir. Yiyeceklerin pişirilmesi esnasında fırın iç yüzeyine sıçrayan yemek artıklarının özellikle de balık, et yemekleri vb. pişirilirken oluşan kötü kokuların yok edilmesi, pişirici cihazlardan beklenen fonksiyonlar haline gelmiştir. Uçucu organik bileşiklerin metal oksitlerin karışımından oluşan yüksek gözenekliliğe ve geniş yüzey alanına sahip heterojen katalizör kullanarak katalizlenme prosesi ile uzaklaştırılması bu sorunun giderilmesinde yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Bilimsel ve teknolojik açıdan önemi olan bu çalışmada bana araştırma fırsatı tanıyan, beni yönlendiren ve destekleyen Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ'a, çalışmalarım esnasında bana her konuda yardımcı olan Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU'ya, sprej kaplamaların yapılmasında bana yardımcı olan arkadaşım Ömer KESMEZ'e, bölümümüzün diğer saygın öğretim üyelerine, bu çalışmayı 550.STZ.2010-1 proje numarası ile destekleyen T.C. Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na, Arçelik A.Ş.'ye ve Dr. Başak BENGÜ'ye, katalitik fırının imalatını yapan Akdeniz Üniversitesi T.B.M.Y.O çalışanları Öğr. Gör. Mehmet ÖZTÜRK ve Muhittin BİLGİN'e, analizlerin bir kısmının yapıldığı Bilkent Üniversitesi UNAM'a, Civa porozimetresi ölçümlerini yapan ODTU Mer-Lab çalışanı Dr.Kemal BEHLULGİ'ye, SEM-EDX ölçümlerinin büyük bir kısmını gerçekleştiren ODTU Malzeme Mühendisliği Bölümü çalışanı M.Cengiz TAN'a ve son olarak desteklerini her zaman yanımda hissettiğim aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----|
| ÖZET | ii |
| ABSTRACT | iii |
| ÖNSÖZ | iv |
| İÇİNDEKİLER | v |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | ix |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xv |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Katalizlenme | 1 |
| 1.2. Katalizörlerin sınıflandırılması | 7 |
| 1.2.3. Heterojen katalizleme | 9 |
| 1.3. Heterojen katalizlenme ile uçucu organik bileşiklerin parçalanması | 22 |
| 1.3.1. Katalitik yükseltgenme | 23 |
| 1.3.2. Fotokataliz | 27 |
| 1.4. Katalizör yapısının karakterizasyonu | 35 |
| 1.4.1. Adsorpsiyon | 35 |
| 1.4.2. Adsorpsiyonun temelleri | 36 |
| 1.4.3. Adsorpsiyon izotermi | 37 |
| 1.4.4. BET teorisi ve yüzey alanı | 41 |
| 1.4.5. Civa porozimetresi | 44 |
| 1.5. Sol – Jel Yöntemi | 46 |
| 1.6. Amaç | 49 |
| 2. MATERYAL ve METOT | 50 |
| 2.1. Materyal | 50 |
| 2.1.1. Kullanılan kimyasallar | 50 |
| 2.1.2. Kullanılan cihazlar | 53 |
| 2.2. Metot | 55 |
| 2.2.1. Katalitik metal oksit karışımlarının sentezlenmesi | 55 |
| 2.2.2. Bağlayıcı sentezlenmesi | 55 |
| 2.2.3. Termokatalitik kaplama çözeltilerinin hazırlanması | 56 |

| | |
|--|-----|
| 2.2.4. Termofotokatalitik kaplama çözeltilerinin hazırlanması..... | 59 |
| 2.2.5. Kaplama çözeltilerinin uygulanması | 59 |
| 2.2.6. Kullanılan Analiz Yöntemleri | 60 |
| 3. BULGULAR ve TARTIŞMA | 61 |
| 3.1. Kendiliğinden temizlenme özelliğinin test edilmesi | 61 |
| 3.2. FT-IR Analiz Sonuçları | 68 |
| 3.3. TGA Analiz Sonuçları | 72 |
| 3.4. BET ve Porozimetre Ölçüm Sonuçları | 74 |
| 3.5. Profilometre sonuçları | 84 |
| 3. 6. XRF analiz sonuçları | 95 |
| 3.7. SEM-EDX analiz sonuçları | 97 |
| 3.8. Katalitik Aktivite Ölçümleri..... | 136 |
| 4. SONUÇ | 149 |
| 5. KAYNAKLAR..... | 150 |
| ÖZGEÇMİŞ | |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

| | |
|----------------------|-----------------------|
| cm^{-1} | Dalga sayısı |
| $^{\circ}\text{C}$ | Santigrat derece |
| cm | Santimetre |
| dak | Dakika |
| g | Gram |
| K | Kelvin |
| L | Litre |
| Lt | Ölçülen uzunluk |
| m^2 | Metre kare |
| mg | Miligram |
| mm | Milimetre |
| μL | Mikro litre |
| μm | Mikro metre |
| nm | Nanometre |
| R_{max} | Maksimum pürüzlülük |
| R_{a} | Ortalama pürüzlülük |
| R_{z} | Minimum pürüzlülük |
| W | Watt |
| V_{as} | Asimetrik gerilme |
| V_{s} | Simetrik gerilme |
| δ_{as} | Asimetrik deformasyon |
| δ_{s} | Simetrik deformasyon |
| r | Eğilme titreşimi |

Kısaltmalar

| | |
|-------|---|
| AC | Active Carbon |
| BET | Brunauer, Emmet and Teller |
| EDX | Energy-dispersive X-ray spectroscopy |
| FT-IR | Fourier Transform Infrared Spektrometresi |
| GC | Gas Chromatography |
| ISO | International Organization for Standardization |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| M | Metal |
| MS | Mass Spectrometry |
| N | Değerlik |
| PM | 1-metoksi 2-propanol |
| R | Alkil |
| SEM | Scanning Electron Microscope |
| TEM | Transmission Electron Microscope |
| TGA | Thermal Gravimetric Analysis |
| TBMYO | Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu |
| UV | Ultraviyole |
| VOC | Volatile Organic Compounds |
| XRF | X-Ray Fluorescence |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1. Katalitik tepkimelerin genel oluşum mekanizması..... | 4 |
| Şekil 1.2. Bir katalitik tepkimenin potansiyel enerji diyagramı..... | 5 |
| Şekil 1.3. Amonyanın sentezlenmesinde kullanılan çeşitli metallerin katalitik aktivitesi (Ozaki ve Aika 1981). | 6 |
| Şekil 1.4. Faz hallerine göre katalizörlerin sınıflandırılması. | 7 |
| Şekil 1.5. Bir inert destek üzerine sabitlenmiş Pt nanopartiküllerine ait TEM resmi (Datye ve Long 1988)..... | 9 |
| Şekil 1.6. CO'nun O ₂ ile katalitik yükseltgenmesinin tepkime çevrimi ve potansiyel enerji diyagramı (Chorkendorff ve Niemantsverdriet 2003)..... | 13 |
| Şekil 1.7. Heterojen katalizlenme ile gerçekleşen gazı fazı tepkimesinin basamakları.. | 14 |
| Şekil 1.8. a) film difüzyon bölgesinde b) gözenek difüzyon bölgesinde c) kinetik bölgedeki tepkime koordinatına karşı derişimin değişme eğrileri | 15 |
| Şekil 1.9. Sıcaklığın katalitik aktivite üzerindeki etkisi (E _a tepkimeye özgü aktivasyon enerjisini, R gaz sabitini temsil etmektedir.)..... | 16 |
| Şekil 1.10. Langmuir-Hinshelwood mekanizmasının şematik gösterimi | 19 |
| Şekil 1.11. Eley-Rideal mekanizmasının şematik olarak resmedilmesi | 20 |
| Şekil 1.12. Dördüncü periyot elementleri oksitleri tarafından test edilen bileşikler ile %80'lik katalitik parçalanma sonuçlarının karşılaştırılması (1, pentan; 2, 2- penten; 3, 1-penten; 4, 2-metilbutan; 5, hekzan; 6, 2,3-dimetilbutan; 7, sikloheksan; 8, benzen)..... | 26 |
| Şekil 1.13. Bir yarı iletkende elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen tepkimeler | 29 |
| Şekil 1.14. Bazı yarıiletkenlerin enerji bant diyagramı..... | 30 |
| Şekil 1.15. Gözeneksiz (1) ve gözenekli (2) malzemelere ait adsorpsiyon izotermeleri.. | 39 |
| Şekil 1.16. Gregg/Sing'e göre farklı tipteki adsorpsiyon izotermeleri | 40 |
| Şekil 1.17. Gözeneklerin şematik gösterimi (Giesche 2006)..... | 44 |
| Şekil 1.18. Civa porozimetresinin şematik gösterimi | 45 |
| Şekil 3.1. Kendiliğinden temizlenme özelliğinin tayininde kullanılan şablon'a ait ölçüler | 62 |
| Şekil 3.2. Şablon yardımı ile soya yayığının kaplama yüzeylerine uygulanması..... | 63 |
| Şekil 3.3. Soya yağı uygulanmış kaplama yüzeylerinin fırında test edilmesi..... | 63 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.4. Kendiliğinden temizlenebilme özelliği testi sonrası Ferro sistemine ait katalitik kaplamanın parlaklığının değerlendirilmesi | 64 |
| Şekil 3.5.a. TK-1 sistemine ait kendiliğinden temizlenebilme özelliği test sonuçlarına ait fotoğraf..... | 67 |
| Şekil 3.5.b. TFK-1 sistemine ait kendiliğinden temizlenebilme özelliği test sonuçlarına ait fotoğraf..... | 66 |
| Şekil 3.6. MTMOS, SiO ₂ , iyonik sıvı ve bağlayıcıya ait FT-IR spektrumları..... | 69 |
| Şekil 3.7. Katalitik oksit karışımına, TK-1 sistemine ve bağlayıcıya ait FT-IR spektrumları | 70 |
| Şekil 3.8. TK-1, TK-2, TK-3 ve bağlayıcıya ait FT-IR spektrumları | 71 |
| Şekil 3.9. TK-1, TK-2, TK-3 ve Ferro sistemlerine ait TGA analizleri..... | 72 |
| Şekil 3.10. TFK-1, TFK-2, TFK-4 ve TK-1 sistemlerine ait TGA analizleri..... | 73 |
| Şekil 3.11. Ferro sistemine ait izoterm grafiği..... | 74 |
| Şekil 3.12. TK-1 sistemine ait izoterm grafiği..... | 75 |
| Şekil 3.13. TFK-1 sistemine ait izoterm grafiği..... | 75 |
| Şekil 3.14. Ferro sistemine ait kümülatif gözenek hacmi ve gözenek sayısı fraksiyonu grafiği | 76 |
| Şekil 3.15. TK-1 sistemine ait kümülatif gözenek hacmi ve gözenek sayısı fraksiyonu grafiği | 77 |
| Şekil 3.16. TFK-1 sistemine ait kümülatif gözenek hacmi ve gözenek sayısı fraksiyonu grafiği | 77 |
| Şekil 3.17. TK-1, TK-2 ve TK-3 örneklerine civanın gözenek çapına bağlı olarak nüfuz etme hacimleri | 79 |
| Şekil 3.18. TK-1, TK-2 ve TK-3 örneklerinin civa porozimetresine göre gözenek dağılımı..... | 80 |
| Şekil 3.19. TFK-1, TK-2, TFK-3, TFK-4 ve TK-1 örneklerine civanın gözenek çapına bağlı olarak nüfuz etme hacimleri | 81 |
| Şekil 3.20. TFK-1, TFK-2, TFK-3, TFK-4 ve TK-1 örneklerinin civa porozimetresine göre gözenek dağılımı | 82 |
| Şekil 3.21. Ferro'ya ait kaplamanın profili | 84 |
| Şekil 3.22. TK-1'e ait kaplamanın profili | 85 |
| Şekil 3.23. TK-2'ye ait kaplamanın profili | 86 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 3.24. TK-3'e ait kaplamanın profili | 87 |
| Şekil 3.25. TFK-1' e ait kaplamanın profili | 88 |
| Şekil 3.26. TFK-2' ye ait kaplamanın profili | 89 |
| Şekil 3.27. TFK-3'e ait kaplamanın profili | 89 |
| Şekil 3.28. TFK-4'e ait kaplamanın profili | 90 |
| Şekil 3.29. Ferro kaplamasına ait yüzey pürüzlüğü ölçüm profili | 91 |
| Şekil 3.30.a. TK-1 kaplamasına ait yüzey pürüzlüğü ölçüm profili | 91 |
| Şekil 3.30.b. TK-2 kaplamasına ait yüzey pürüzlüğü ölçüm profili | 91 |
| Şekil 3.30.c. TK-3 kaplamasına ait yüzey pürüzlüğü ölçüm profili | 92 |
| Şekil 3.31.a. TFK-1 kaplamasına ait yüzey pürüzlüğü ölçüm profili | 92 |
| Şekil 3.31.b. TFK-2 kaplamasına ait yüzey pürüzlüğü ölçüm profili | 92 |
| Şekil 3.31.c. TFK-3 kaplamasına ait yüzey pürüzlüğü ölçüm profili | 92 |
| Şekil 3.31.d. TFK-4 kaplamasına ait yüzey pürüzlüğü ölçüm profili | 92 |
| Şekil 3.32. TK-1, TK-2, TK-3 ve Ferro sistemlerine ait ortalama ve maksimum pürüzlülük sonuç grafiği..... | 93 |
| Şekil 3.33. TFK-1, TFK-2, TFK-3, TFK-4 ve Ferro sistemlerine ait ortalama ve maksimum pürüzlülük sonuç grafiği..... | 94 |
| Şekil 3.34. TK-1 sistemine ait SEM görüntüsü | 97 |
| Şekil 3.35. TK-1 sisteminde gözlenen gözeneğin SEM görüntüsü..... | 98 |
| Şekil 3.36. TK-1 sisteminde gözlenen gözeneğin SEM görüntüsü..... | 98 |
| Şekil 3.37. TK-1 sistemine ait SEM fotoğrafındaki bir tepeciğin büyütülmüş şekli | 99 |
| Şekil 3.38. TK-1 sistemine ait kaplamanın katalitik partiküllerinin temas noktasına ait SEM fotoğrafı..... | 99 |
| Şekil 3.39. TK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden EDX analizi yapılan bölgelere ait SEM fotoğrafı..... | 100 |
| Şekil 3.40. TK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden tepecik 1'den yapılan EDX analiz spektrumu | 101 |
| Şekil 3.41. TK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden tepecik 2'den yapılan EDX analiz spektrumu | 101 |
| Şekil 3.42. TK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden tepecik 3'den yapılan EDX analiz spektrumu | 102 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 3.43. TK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyi düz alandan yapılan EDX analiz spektrumu | 102 |
| Şekil 3.44. TK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden genel yapılan EDX analiz spektrumu | 103 |
| Şekil 3.45. TK-1 kaplamasının üst yüzeyinden elementlerin dağılımlarının görüntülediği bölgeye ait SEM fotoğrafı | 105 |
| Şekil 3.46. TK-1 sisteminin üst yüzeyinden yapılan Si, Al, Mn, Co, Cu, Ce element dağılım analiz sonuçları | 106 |
| Şekil 3.47. TK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitindeki bölgelerden yapılan EDX analizine ait SEM fotoğrafı | 107 |
| Şekil 3.48. TK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 1 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu | 108 |
| Şekil 3.49. TK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 2 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu | 108 |
| Şekil 3.50. TK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 3 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu | 109 |
| Şekil 3.51. TK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinden element dağılımı analizi yapılan bölgeye ait SEM fotoğrafı | 110 |
| Şekil 3.52. TK-1 sisteminin yan kesitinden yapılan Si, Al, Mn, Co, Cu, Ce element dağılım analizi sonuçları | 111 |
| Şekil 3.53. TK-1 sistemine ait kaplama kalınlığı ölçümü SEM fotoğrafı..... | 112 |
| Şekil 3.54. TK-2 sistemine ait SEM görüntüsü | 113 |
| Şekil 3.55. TK-3 sistemine ait SEM görüntüsü | 113 |
| Şekil 3.56. Ferro sistemine ait kaplamanın üstten SEM fotoğrafı | 114 |
| Şekil 3.57. Ferro sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden yapılan EDX analizine ait SEM fotoğrafı..... | 115 |
| Şekil 3.58. Ferro sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinde yer alan 1 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu | 116 |
| Şekil 3. 59. Ferro sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinde yer alan 2 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu | 116 |
| Şekil 3.60. Ferro sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinde yer alan 3 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu | 117 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 3.61. Ferro sistemine ait kaplamanın üst yüzeyindeki alandan yapılan EDX analiz spektrumu | 117 |
| Şekil 3.62. Ferro sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden yapılan EDX analiz spektrumu | 118 |
| Şekil 3.63. Ferro sisteminin yan kesitinden yapılan Si, Al, Fe, Mn ve Na' a ait element dağılım analiz sonuçları | 120 |
| Şekil 3.64. Ferro sistemine ait kaplamanın yan kesitinden yapılan EDX analizine ait SEM fotoğrafı..... | 121 |
| Şekil 3.65. Ferro sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 1 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu | 122 |
| Şekil 3.66. Ferro sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 2 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu | 122 |
| Şekil 3.67. Ferro sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 3 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu | 123 |
| Şekil 3.68. Ferro sisteminin yan kesitinden yapılan Si, Al, Fe, Mn, Na' a ait element dağılım analizi sonuçları | 125 |
| Şekil 3.69. Ferro sistemine ait kaplamanın kalınlık ölçümüne ait SEM fotoğrafı..... | 126 |
| Şekil 3.70. TFK-1 sistemine ait üstten SEM görüntüsü..... | 126 |
| Şekil 3.71. TFK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden yapılan EDX analiz spektrumu | 127 |
| Şekil 3.72. TFK-1 sisteminin yan kesitinden yapılan Si, Al, Mn, Co, Cu, Ce'a ait element dağılım sonuçları | 129 |
| Şekil 3.73. TFK-1 sistemine ait yan kesitten SEM görüntüsü | 130 |
| Şekil 3.74. TFK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 1 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu | 131 |
| Şekil 3.75. TFK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 2 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu | 131 |
| Şekil 3.76. TFK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 3 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu | 132 |
| Şekil 3.77. TFK-1 sisteminin yan kesitinden yapılan Al, Si, Ti, Mn, Co, Cu, Ce'a ait element dağılım analiz sonuçları..... | 134 |
| Şekil 3.78. TFK-1 sisteminin kaplamasına ait yan kesit görüntüsü..... | 135 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 3.79. Katalitik fırına ait iç detaylar | 137 |
| Şekil 3.80. Katalitik fırına ait dış detaylar | 137 |
| Şekil 3.81. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 250°C'de Ferro sistemi tarafından termokatalitik parçalanması | 139 |
| Şekil 3.82. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 175, 200, 225 ve 250°C'de Ferro sistemi tarafından termokatalitik parçalanması | 140 |
| Şekil 3.83. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 250°C'de TK-1 sistemi tarafından termokatalitik parçalanması | 141 |
| Şekil 3.84. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 175, 200, 225 ve 250°C'de TK-1 sistemi tarafından termokatalitik parçalanması | 141 |
| Şekil 3.85. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 250°C'de TK-1, TK-2 ve TK 3 sistemleri tarafından termokatalitik parçalanması..... | 142 |
| Şekil 3.86. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 250°C'de TFK-1 sistemi tarafından termofotokatalitik parçalanması..... | 143 |
| Şekil 3.87. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 250°C'de ve UV ışığı varlığında TFK-1 sistemi tarafından termofotokatalitik parçalanması | 144 |
| Şekil 3.88. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 175, 200, 225 ve 250°C'de TFK-1 sistemi tarafından termofotokatalitik parçalanması | 144 |
| Şekil 3.89. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 250°C'de ve UV ışığı altında Ferro, TK-1 ve TFK sistemleri tarafından katalitik olarak parçalanması .. | 145 |
| Şekil 3.90. Katalitik kaplamaların öngörülen ideal bağlanma şekli | 147 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|---|-----|
| Çizelge 1.1. Endüstriyel proseslerde kullanılan katalizörlerin kısa tarihçesi | 2 |
| Çizelge 1.2. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması | 11 |
| Çizelge 1.3. Farklı uygulama alanlarında kullanılan katalizörler ve tepkime şartları | 22 |
| Çizelge 2.1. Kullanılan kimyasal maddeler | 50 |
| Çizelge 2.2. Kullanılan cihazlar ve özellikleri | 53 |
| Çizelge 2.3. Çeşitli alkali metalleri ve silisyum oksitleri içeren camsı bağlayıcı sistemlerin içerikleri | 56 |
| Çizelge 2.4. Camsı bağlayıcı sistemle hazırlanan kaplama çözeltilerinin içerikleri..... | 57 |
| Çizelge 2.5. CH ₃ COOH/SiO ₂ /MTMOS bağlayıcı sistemiyle hazırlanan kaplama çözeltileri içerikleri | 58 |
| Çizelge 2.6. İyonik Sıvı/SiO ₂ /MTMOS bağlayıcı sistemiyle hazırlanan kaplama çözeltileri içerikleri | 58 |
| Çizelge 2.7. İyonik Sıvı/SiO ₂ /MTMOS bağlayıcı sistemiyle hazırlanan termofotokatalitik kaplama çözeltileri içerikleri..... | 59 |
| Çizelge 3.1. Kendiliğinde temizlenme özelliği test sonuçları..... | 65 |
| Çizelge 3.2. MTMOS'na ait FT-IR spektrumundaki piklerin tanımlanması..... | 68 |
| Çizelge 3.3. Sistemlere ait BET analiz sonuçları | 78 |
| Çizelge 3.4. Kaplamaların yüzeyinden XRF ile yapılan metal oksit analiz sonucu | 96 |
| Çizelge 3.5. TK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyindeki çeşitli bölgelerden yapılan EDX analiz sonuçları | 104 |
| Çizelge 3.6. TK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 1, 2 ve 3 numaralı bölgelerden yapılan EDX analiz sonuçları | 110 |
| Çizelge 3.7. Ferro sistemine ait kaplamanın üst yüzeyindeki 1, 2 ve 3 bölgelerinden, alan olarak kodlanan bölgeden ve kaplamanın üst yüzeyinden genel olarak yapılan EDX analiz sonuçları | 119 |
| Çizelge 3.8. Ferro sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 1, 2 ve 3 ile numaralandırılmış bölgelerinden yapılan EDX analiz sonuçları | 124 |
| Çizelge 3.9. TFK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden yapılan EDX analiz sonuçları..... | 128 |

| | |
|--|-----|
| Çizelge 3.10. TK-1 sistemine ait kaplamamın yan kesitinde yer alan 1, 2 ve 3 ile numaralandırılmış bölgelerinden yapılan EDX analiz sonuçları..... | 133 |
| Çizelge 3.11. Katalitik fırın özellikleri | 136 |
| Çizelge 3.12. Katalitik reaksiyonların izlendiği fırın koşulları..... | 138 |

1. GİRİŞ

1.1. Katalizlenme

Katalizleme kimyasal dönüşümler için vazgeçilmez bir unsurdur. Çoğu endüstriyel sentezler ve hemen hemen tüm biyolojik tepkimeler katalizörler vasıtasıyla gerçekleşir. Ayrıca giderek insanlığın en büyük çevre kirliliği sorunlarından olan araba egzoz gazlarının temizlenmesinde en önemli teknoloji konumundadır. Bunun günümüzdeki en iyi bilinen örneği arabalarda kullanılan katalitik konvertörlerdir. Biyolojik ve kimyasal işlevleri bilinmemesine rağmen katalitik tepkimeler eski çağlarda bile kullanılmaktaydı. Örneğin şekerin alkole ve etanolün asetik asite fermantasyonu enzimlerle (biyokatalizör) katalizlenmekteydi. Katalizlenme alanındaki bilimsel çalışmaların yapılması 200 yıl önce başlamış ve günümüzde önemi giderek artmıştır (Emig 1987).

Katalizörler gaz, sıvı veya katı fazlarda olabilir. Çoğu endüstriyel katalizörler kullanım kolaylığı bakımından katı ve sıvıdır. Katı katalizörlerde tepkimeler yüzeyde gerçekleşir. Endüstride üretilen kimyasalların %75'nin katalizörler aracılığıyla gerçekleştirilmesi katalizörlerin önemini göstermektedir. Bu oran yeni geliştirilen kimyasal proseslerde %90'a kadar çıkmaktadır. Plastikler, sentetik lifler, tıbbi ilaçlar, boyalar, reçineler, pigmentler gibi birçok ürünün üretilmesinde kullanılan ara ürünlerin üretimleri katalitik tepkimelerle gerçekleştirilmektedir. Petrokimya endüstrisindeki saflaştırma, rafinasyon ve kimyasal dönüştürme gibi işlemler katalizörler ile yapılmaktadır. Araba egzoz gazlarının temizlenmesi, güç santralleri ve fabrika atıklarının bertaraf edilmesi gibi çevre koruma önlemlerinin katalizörsüz yerine getirilmesi imkânsızdır (Godfrey ve Searles 1981).

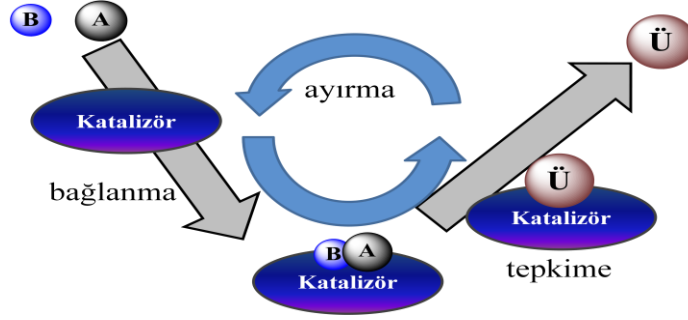
Katalizörler kimya endüstrisinde 100 yıldan fazla süreden beri başarılı olarak kullanılmaktadır. Örneklerden birkaçı sülfürik asit'in sentezlenmesi, amonyanın nitrik asit'e dönüştürülmesi ve katalitik hidrojenasyondur. Özellikle katalitik hidrojenasyon prosesinde yüksek seçici çok bileşenli oksitler, metaller, zeolitler ve geçiş metallerinin kompleksleri katalizör olarak görev yapmaktadır. Çizelge 1.1'de literatürdeki önemli katalizörler ve bunların tarihsel gelişimleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Endüstriyel proseslerde kullanılan katalizörlerin kısa tarihçesi

| Katalitik tepkime | Katalizör | Bulucusu veya şirket, yılı |
|---|--|--|
| Sülfürik asit (kurşun odalar prosesi) | NO _x | Desormes, Clement, 1806 |
| HCl yükseltgenmesiyle klor üretimi | CuSO ₄ | Deacon, 1888 |
| Sülfürik asit (termal prosesi) | Pt, V ₂ O ₅ | Winkler, 1875; Knietsch, 1888 (BASF) |
| NH ₃ yükseltgenmesiyle nitrik asit | Pt/Rh | Ostwald, 1906 |
| Yağ katılaştırma | Ni | Normann, 1907 |
| N ₂ ve H ₂ 'den NH ₃ üretimi | Fe | Mittasch, Haber, Bosch, 1908; BASF'te üretim, 1913 |
| Kömürün hidrokarbonlara ayrıştırılması | Fe, Mo, Sn | Bergius, 1913; Pier, 1927 |
| Benzen ve naftalin'in yükseltgenmesi | V ₂ O ₅ | Weiss, Downs, 1920 |
| CO ve H ₂ 'den metanol sentezi | ZnO/Cr ₂ O ₃ | Mittasch, 1923 |
| CO ve H ₂ 'den hidrokarbonlar (motor yakıtı) | Fe, Co, Ni | Fischer, Tropsch, 1925 |
| Etilen'in etilen oksit'e yükseltgenmesi | Ag | Lefort, 1930 |
| Olefinlerin izobutan ile alkillenmesinden benzin eldesi | AlCl ₃ | Ipatieff, Pines, 1932 |
| Hidrokarbonların parçalanması | Al ₂ O ₃ /SiO ₂ | Houdry, 1937 |
| Etilen'in propanal'e hidroformilasyonu | Co | Roelen, 1938 (Ruhchemie) |
| Akışkan yataklı reaktörlerde parçalama | Aluminasilikatlar | Lewis, Gilliland, 1939 (Standard Oil) |
| Etilen'in asetaldehit'e yükseltgenmesi | Pd/Cu klorürleri | Hafner, Schmidt (Wacker) |

| | | |
|--|---------------------|--------------------------------------|
| Propen'in akrilonitril'e ammooksidasyonu | Bi/Mo | Idol, 1959 (SOHIO process) |
| Olefin metatezi | Re, W, Mo | Banks, Bailey, 1964 |
| Hidrojenasyon, izomerasyon, hidroformülasyon | Rh, Ru kompleksleri | Wilkinson, 1964 |
| Asimetrik hidrojenasyon | Rh/kiral fosfinler | Knowles, 1974; L-Dopa (Monsanto) |
| 3-yol katalizörü | Pt, Rh/monolith | General Motors, Ford, 1974 |
| Metanol'ün hidrokarbonlara dönüştürülmesi | Zeolitler | Mobil Chemical Co., 1975 |
| Etilen'den α -olefinler | Ni/kelat fosfinleri | Shell (SHOP process), 1977 |
| Sharpless yükseltgenmesi, epoksitletmesi | Ti/ROOH/tartaratlar | May&Baker, Upjohn, ARCO, 1981 |
| H ₂ O ₂ ile seçici yükseltgeme | Titanyum zeolitler | Enichem, 1983 |
| Hidroformülasyon | Rh/fosfin/sulu | Rhone-Poulenc/Ruhrchemie, 1984 |
| Olefinlerin polimerleştirilmesi | Zirconocene/MAO | Sinn, Kaminsky, 1985 |
| Seçici katalitik indirgeme (güç santralleri) | V, W, Ti oksitleri | ~1986 |
| Asetik asit | Ir/I/Ru | "Cativa"-process, BP Chemicals, 1996 |

Tanım olarak *katalizör* içinde aktif olarak rol aldığı bir seri temel mekanizma basamakları üzerinden tepkenleri ürünlere dönüştüren ve kullanım çevriminin sonunda tekrar orijinal formuna dönüşen maddedir (Boudart 1992). A ve B molekülleri arasında bir katalitik tepkimeyle Ü ürünün oluştuğunu varsayalım. Çevrim A ve B moleküllerinin katalizöre bağlanmasıyla başlar. A ve B tepkimeye girerek bir ara ürün üzerinden katalizöre bağlanmış Ü ürününü oluşturur. Son basamakta ise Ü ürünün katalizörden ayrılmasıyla katalizör çevrimdeki orijinal haline geri döner (Şekil 1.1).

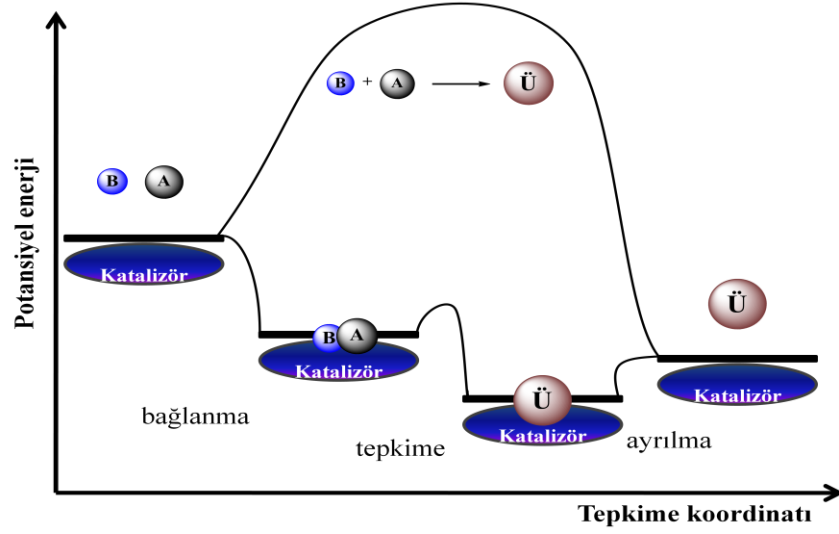


Şekil 1.1. Katalitik tepkimelerin genel oluşum mekanizması

İlk önceleri katalizörün tepkime sırasında değişmediği kabul edilmesine rağmen günümüzde katalizleme sürecinde katalizörün tepkenler ile kimyasal bağlar yaparak ara ürünler veya oluşturduğu (komplekslerin) bilinmektedir. Bu ara ürünler çoğu durumlarda yüksek reaktiviteye sahip olup bunların tespiti ve analiz edilmeleri çok zordur. Katalizör kullanımıyla A ile B arasındaki tepkime hızlandırılmaktadır. Teorik olarak tepkime sırasında katalizörler tüketilmemesine karşın pratikte bu ideal durum gerçekleşmemektedir. Çeşitli yan tepkimeler nedeniyle katalizörlerde çeşitli değişimler meydana gelir ve dolayısıyla aktivitesi düşer (katalizör deaktivasyonu). Endüstriyel uygulamalarda proseste kullanılan katalizörlerin belirli süreler sonunda rejenere edilmeleri veya yenilenmeleri gerekmektedir.

Katalizörlerin tepkimeleri nasıl hızlandırdığı katalizörlü ve katalizörsüz gerçekleştirilen tepkimelerin potansiyel enerji diyagramlarındaki değişimlerde kolayca anlaşılmaktadır (Şekil 1.2). Katalizörsüz tepkimede potansiyel enerji seviyesindeki değişimler Arrhenius eşitliğine göre gerçekleşmektedir. Ancak yeterli enerjiye sahip A ve B çarpışarak Şekil 1.2'deki aktivasyon enerjisini aşar ve Ü ürününü oluşturur.

Katalitik tepkime A ve B tepkenlerinin katalizöre istemli olarak bağlanmalarıyla başlar. Bu nedenle oluşan ara ürün ekzotermiktir ve sistemin serbest enerjisi düşer. Devamında katalizöre bağlı olan A ile B arasındaki tepkime meydana gelir. Bu basamakta hala aşılması gereken bir aktivasyon enerjisi var olup katalizörsüz durumdaki ile karşılaştırıldığında önemli derecede düşüktür. Son olarak Ü ürünü endotermik bir basamak ile katalizörden ayrılır.



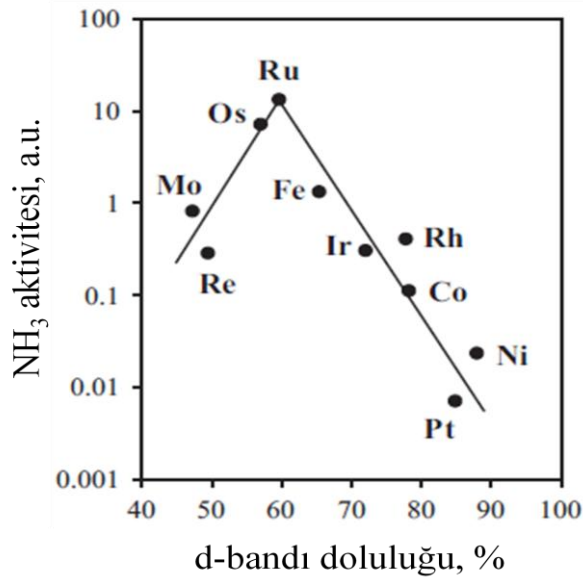
Şekil 1.2. Bir katalitik tepkimenin potansiyel enerji diyagramı.

Şekil 1.2'deki enerji diyagramından anlaşılacağı üzere katalizör, bir tepkimenin oluşmasını, karmaşık mekanizma içeren daha düşük enerjili alternatif bir yol üzerinden sağlar. Katalizörsüz ile karşılaştırıldığında katalitik tepkimenin aktivasyon enerjisi çok daha küçük olduğundan katalitik tepkimenin hızı çok yüksektir. Toplamda katalitik tepkimenin serbest enerjisindeki değişme katalizörsüz olana eşittir. Bundan dolayı A ile B arasındaki tepkimenin denge sabitlerini etkilemez. Eğer bir tepkime termodinamik yönünden mümkün değilse katalizör kullanımıyla bu durum değişmez. Katalizör bir tepkimenin kinetiğini değiştirmekle beraber termodinamiğini değiştirmez. Katalizör hem ileri hem de geri yöndeki tepkimelerin her ikisini de katalizler. Bir başka deyişle A ve B'den Ü oluşumunu hızlandırırken Ü'nün A ve B'ye parçalanmasını da hızlandırır.

Katalizörün belli bir tepkimeyi katalizleyip katalizlemeyeceği önceden kabaca tahmin edilebilmektedir. Eğer tepkenler ile katalizör arasındaki bağlanma çok zayıf ise A ile B'den ürün oluşması zordur. Tam tersi durumda ise yani tepkenlerin herhangi birisinin, örneğin A'nın, katalizör ile yaptığı bağlanma çok güçlü ise katalizör yüzeyinin çoğu A ile kaplanır, B tepkeni yüzeye çok az bağlanır veya hiç bağlanamaz, böylece ürün oluşumu çok az gerçekleşir veya hiç gerçekleşmez. Her iki A ve B tepkeni katalizöre çok güçlü bağlandığı durumda hiç ürün oluşmaz. Oluşan ürün de katalizöre

çok güçlü bağlanırsa ürün oluşumu görülmez. Bu durum katalizör zehirlenmesi olarak tanımlanır.

Bir katalitik tepkime en iyi adsorbat (A, B ve Ü) ile katalizör yüzeyi arasındaki bağlanma ne çok güçlüyken ne de çok zayıfken gerçekleşir. Fransız kimyacı Sabatier en ideal katalitik tepkime hızının adsorpsiyon ısısına bağlı olduğunu keşfetmiştir. Eğer adsorpsiyon çok zayıfsa A ile B'nin bağları yeterince kırılmayacağından katalizörün etkisi çok azdır. Eğer katalizör ile adsorbat arasındaki etkileşim çok güçlü ise adsorbat yüzeyden ayrılamaz (*Sabatier prensibi*). Bu her iki durum tepkime hızının çok düşük olmasına neden olur.



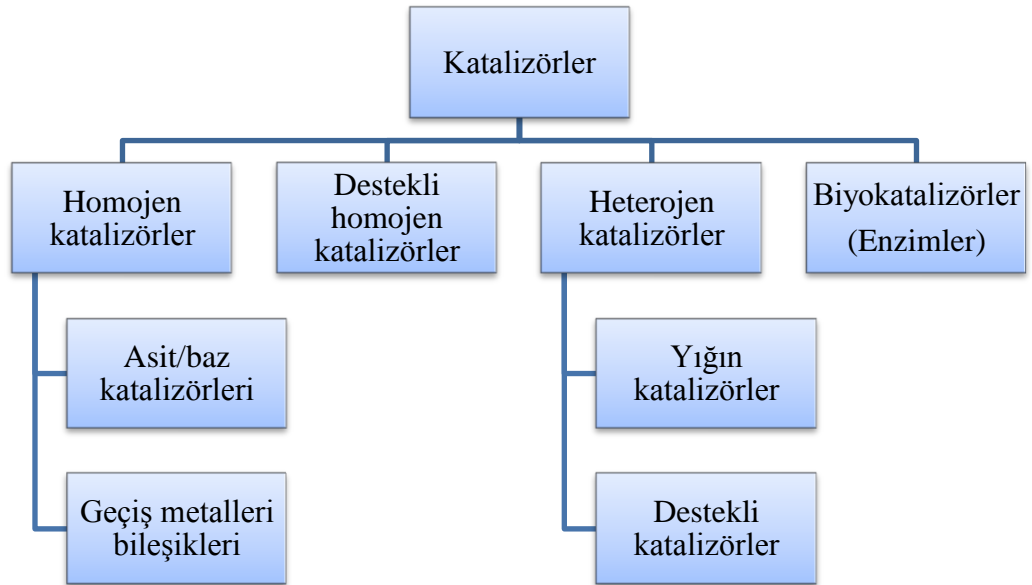
Şekil 1.3. Amonyakın sentezlenmesinde kullanılan çeşitli metallerin katalitik aktivitesi (Ozaki ve Aika 1981).

Sabatier prensibi grafit üzerindeki geçiş metallerinin amonyağın oluşum hızına etkisinde (Bkz. Şekil 1.3) görülmektedir. Bu prensip grafikteki gözlemlenen yönelimi açıklamaktadır. Periyodik tablonun solundaki metaller N₂ bağını iyi ayrıştırabiliyorken oluşan kompleksteki N atomları yüzeye çok güçlü bağlanır. Bu da katalizörün etkinliğinin düşmesine neden olur. Periyodik tablonun sağındakiler ise N₂ molekülünü ayrıştıramazlar. Bu nedenle en iyi katalizlenme orta bölgede bulunan Fe, Ru ve Os metalleriyle gerçekleşir.

Katalizörler tepkimeleri hızlandırmasının yanı sıra kimyasal tepkimelerin seçiciliğini de etkiler. Aynı çıkış maddeleri kullanılarak farklı katalizörlerin kullanımıyla farklı ürünler elde edilir. Bu hedefli tepkime endüstride kontrolü katalitik etkinin kendisinden daha büyük öneme sahiptir (Hagen 1992).

1.2. Katalizörlerin sınıflandırılması

Günümüzdeki katalizörler yapı, bileşim, kullanım alanı ve faz hali gibi ölçütlere göre sınıflandırılabilir. Bu tez kapsamında katalizörler faz hallerine göre kategorilere ayrılacaktır. Bu sınıflandırmaya göre temelde iki tür sınıf vardır: heterojen katalizörler (katı-hal) ve homojen katalizörler (Şekil 1.4). Homojen katalizörler bir katı yüzeye sabitlendiğinde sabitlenmiş veya destekli katalizörler olarak tanımlanır. Destekli katalizörlerde katalitik aktivite gösteren madde yüzey alanı yüksek ve gözenekli bir destek malzemesine sabitlenir. Bu sınıflardan en önemlisi heterojen katalizörlerdir. Homojen katalizörlerin pazar payı %10-15 civarında olduğu tahmin edilmektedir (Godfrey ve Searles 1981; Hagen 1992).



Şekil 1.4. Faz hallerine göre katalizörlerin sınıflandırılması.

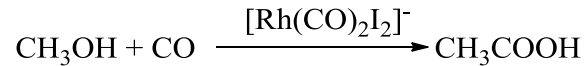
1.2.2. Biyokatalizleme

Doğanın katalizörleri olan enzimler molekül yapılarında spesifik aktif bölgeler bulunan koloidal büyüklükteki proteinler yani poliaminositlerdir. Spesifik aktif bölgelerinin varlığı nedeniyle enzimler belli moleküller veya yapılar ile etkileşime girerler. Bu nedenle biyokatalizörler yüksek derecede seçici ve verimlidir. Örneğin katalaz enzimi hidrojen peroksit'i anorganik katalizörlerden 10^{7-9} kez daha hızlı parçalar.

Enzimler genellikle aktif bölgesinde metal iyonu içeren organik bileşiklerdir. Enzimlerin endüstriyel homojen katalizörden farkı bu metal merkezin bir veya daha fazla protein tarafından sarılması ve bundan dolayı yüksek molekül ağırlıklarına sahip olmalarıdır. Enzimlerin yüksek seçiciliklerinin yanındaki diğer önemli avantajları oda sıcaklığı ve pH değerinin 7 olduğu yumuşak koşullarda etkinlik göstermesidir. Bunların dezavantajları hassas olmaları ve aşırı tepkime ortamlarında kolayca bozunacak kadar kararsız olmalarıdır. Ayrıca pahalı olup saf halde elde edilmeleri oldukça zordur. Enzimlerin çeşitli malzemelerin yüzeylerine sabitlenmesiyle biyolojik olmayan tepkimelerde kullanılması son yıllarda giderek artmaktadır.

1.2.2. Homojen katalizleme

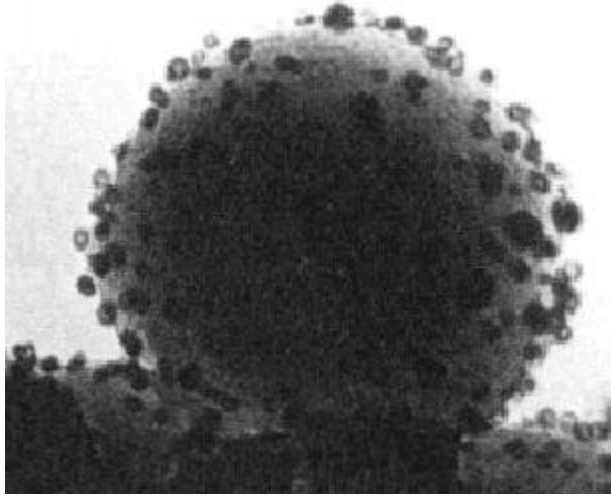
Gaz veya sıvı fazda gerçekleşen katalizlenme homojen katalizlenme olarak sınıflandırılır. Homojen katalizörler genellikle yapıları iyi bilinen kimyasal bileşikler veya koordinasyon kompleksleri olup bunlar tepkenler ile aynı ortamda moleküler düzeyde dağılmış haldedirler. Endüstride homojen katalizörler her türlü kimyasal bileşiklerin üretilmesinde kullanılırlar. Örneğin metanol'ün asetik asit'e karbonillenmesi gibi:



Çoğunlukla hassas ilaçların sentezlenmesi amaçlanan homojen katalizlenmede, kullanılan organometalik komplekslerin ligantları hedefli şekilde değiştirilerek sentezlenecek moleküllerin yapıları üç boyutlu olarak kontrol edilebilmektedir.

1.2.3. Heterojen katalizleme

Heterojen katalizlenme birden fazla faz arasında gerçekleşir. Genellikle katalizör katı halde, tepkenler ise gaz veya sıvı fazdadır. Katalizör katı halde olduğundan katalitik tepkimeler eğer katalizör gözenekli ise gözenekler içinde ve yüzeyde gerçekleşir. Heterojen katalizörlere amonyağın oksitlere yükseltgenmesindeki (Ostwald prosesi) Pt/Rh ağı ve yağların katılaştırılmasında kullanılan silika destekli nikel örnek olarak verilebilir. Platin gibi pahalı malzemeleri ekonomik olarak kullanmak amacıyla Şekil 1.5'deki TEM resminde görülen nano boyuttaki partiküller inert bir destek üzerine sabitlenmektedir. Böylelikle bu tür katalizörler endüstriyel reaktörlerdeki sert koşullara dayanacak seviyede karalı hale getirilmektedir. Günümüzde birçok yöntem kullanılarak nano boyutta katalizörler sentezlenmekte ve ticari olarak uzun süreden beri kullanılmaktadır.



Şekil 1.5. Bir inert destek üzerine sabitlenmiş Pt nanopartiküllerine ait TEM resmi (Datye ve Long 1988)

1.2.3.1. Homojen ve heterojen katalizlenmenin karşılaştırılması

Heterojen katalizlemede katalizör ile tepkenler arasındaki faz sınırları her daim mevcut iken homojen katalizlemede katalizör, tepkenler ve ürünler her zaman aynı faz içinde yer alırlar. Teorik olarak her bir atom katalitik olarak aktif olduğundan homojen katalizlenme daha yüksek dispersiyon derecesine sahiptir. Heterojen katalizlemede sadece yüzeydeki atomlar aktiftir (Falbe ve Bahrmann 1981). Yüksek dispersiyon derecesi nedeniyle homojen katalizörler heterojen olanlar ile karşılaştırıldığında birim kütle başına daha yüksek aktivite gösterirler. Tepkime karışımındaki moleküllerin yüksek mobiliteleri moleküller arası daha fazla çarpışmaları anlamına gelir. Tepkenler katalitik aktif merkezlere her yönden yaklaşabilir ve bir aktif merkezde gerçekleşen tepkime komşudakini engellemez. Bu ise homojen katalizlemede daha düşük katalizör derişimi kullanımına ve daha yumuşak tepkime şartlarına imkân tanır.

Homojen geçiş metali katalizörlerinin en bilinen özellikleri yüksek seçiciliklerinin olmasıdır. Homojen katalizlenmede tepkenlerin katalizöre difüzyonu çok hızlı olduğundan homojen katalizlenme tepkimeleri kütle transferine çok az bağlı olup temel olarak tepkime hızına bağlı olarak kontrol edilirler. Kullanılan homojen katalizörlerin yapıları çok iyi araştırıldığından bunların katalizleme mekanizmaları çok iyi bilinmektedir. Buna karşın heterojen katalizleme sırasında gerçekleşen prosesler çoğunlukla belirsizdir.

Organometalik komplekslerin düşük ısı dayanımları endüstriyel olarak homojen katalizlemenin kullanımını 200 °C'nin altındaki sıcaklıklar ile sınırlamaktadır. Bu sıcaklık değerinin altındaki aralıkta homojen katalizörler uygun ligantların eklenmesiyle modifiye edilir veya kararlı hale getirilir.

Homojen geçiş metali katalizörlerinin ana dezavantajı katalizörün üründen uzaklaştırılmasının zorluğudur. Heterojen katalizörler ya proseslerde otomatik olarak ayrılabilirler (sabit yataklı reaktörlerde gerçekleşen gaz fazı tepkimeleri) ya da filtreleme veya santrifüjleme gibi basit yöntemler ile tepkime ortamından uzaklaştırılabilirler. Homojen katalizörlerde ise destilasyon, sıvı-sıvı ekstrasyonu ve iyon

değiştirme gibi karmaşık prosesler çok sık kullanılır. Endüstriyel uygulamada kimyasal ve fiziksel prosesler sonucunda deaktivasyona uğrayan her iki tür katalizlenmenin arasındaki avantaj ve dezavantajlar Çizelge 1.2’de sıralanmıştır.

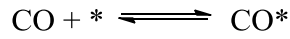
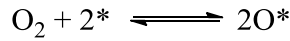
Çizelge 1.2. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması

| | Homojen | Heterojen |
|-----------------------------------|---|--|
| <i>Etkinlik</i> | | |
| Aktif merkezler | Tüm metal atomları | Sadece yüzey atomları |
| Derişim | Düşük | Yüksek |
| Seçicilik | Yüksek | Daha düşük |
| Difüzyon sorunu | Pratikçe yok | Var (kütle transferi kontrollü tepkime) |
| Tepkime şartları | Orta (50-200 °C) | Sert (sıklıkla >250 °C) |
| Uygulanabilirlik | Sınırlı | Geniş |
| Aktivite kaybı | Ürün ile tersinir olmayan tepkimeler; zehirlenme | Metal kristallerinin sinterlenmesi; zehirlenme |
| <i>Katalizör özellikleri</i> | | |
| Yapı aydınlatması | İyi | Bazen belirsiz |
| Modifikasyon imkânı | Yüksek | Düşük |
| Isısal kararlılık | Düşük | Yüksek |
| <i>Katalizör uzaklaştırılması</i> | Bazen maliyetli (kimyasal parçalama, destilasyon, ekstraksiyon) | Sabit yataklılarda gereksiz; süspansiyonlarda filtreleme |
| Katalizör geri kazanımı | Mümkün | Gereksiz veya çok kolay |
| Katalizör kaybı maliyeti | Yüksek | Düşük |

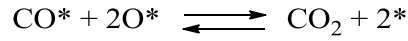
1.2.3.2. Heterojen katalizlemenin temelleri ve basamakları

Bu tez çalışması heterojen katalizlenmeye dayandığından bu tür katalizleme ayrıntılı olarak incelenecektir.

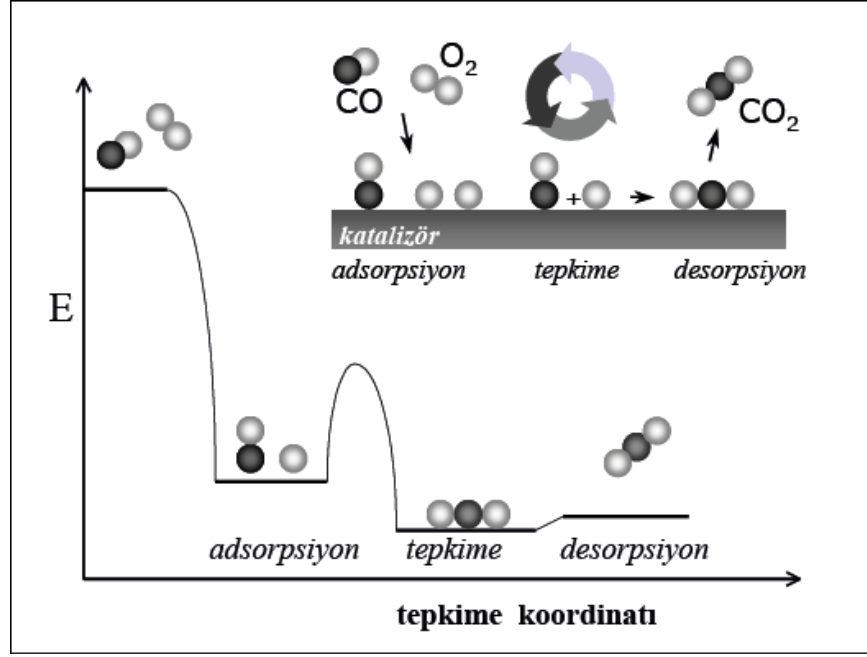
Heterojen katalizlemeye bir örnek araba egzoz katalizörlerindeki platin, paladyum ve rodyum gibi soy metallerin yüzeyinde gerçekleşen CO'nin katalitik yükseltgenmesidir. Bu örnek proseste metal yüzeyindeki aktif bölgeler "*" ile temsil edilmektedir. Katalitik tepkime çevrimi CO ve O₂'in platin yüzeyine adsorpsiyonu ile başlar ve O₂ molekülü iki O atomuna ayrışır. Burada * yüzeye yani aktif bölgeye adsorplanan atom veya molekülü temsil etmektedir.



Adsorplanan O atomu ve CO molekülü tepkimeye girerek CO₂'yi oluşturur. Çok kararlı ve reaktivitesi düşük olan CO₂ platin yüzeyi ile çok zayıf etkileştiğinden yüzeyden kolaylıkla desorbe olur.



CO₂ oluşumuyla birlikte katalizördeki aktif bölgede serbest hale gelir ve bir sonraki tepkime çevrimi tekrarlanır. Şekil 1.6'da bu tepkime çevriminin basamakları ve bunların potansiyel enerji diyagramlarındaki değişimler gösterilmektedir.

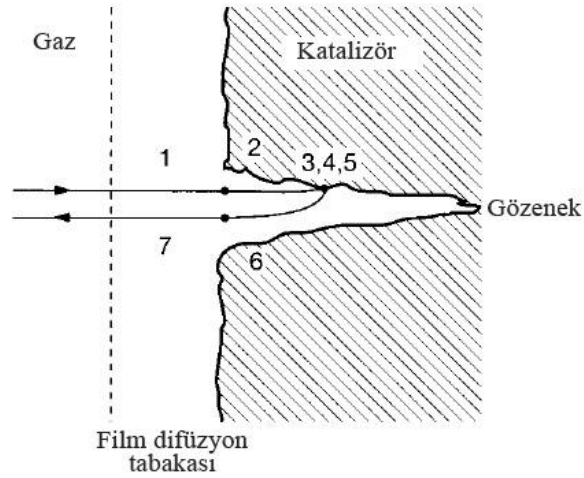


Şekil 1.6. CO'nun O_2 ile katalitik yükseltgenmesinin tepkime çevrimi ve potansiyel enerji diyagramı (Chorkendorff ve Niemantsverdriet 2003)

CO ile O_2 arasındaki tepkimenin katalizörsüz gerçekleşmesi için sıcaklığın yeterince yükseltilerek O_2 moleküllerinin iki adet O radikallerine dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu radikaller oluşur oluşmaz CO'nun CO_2 'e yükseltgenmesi kendiliğinden gerçekleşir. Gaz fazında gerçekleşen bu tepkimenin aktivasyon enerjisi kabaca O_2 molekülündeki O-O bağının kırılması için gereken enerjiye (yaklaşık 500 kJ/mol) eşittir. Katalitik tepkimede ise O_2 molekülü katalizör yüzeyinde herhangi bir aktivasyon enerjisine gerek olmadan kolayca ayrışır. Adsorplanmış CO ile O atomları arasındaki tepkimenin aktivasyon enerjisi kullanılan metale ve yüzey yapısına bağlı olarak 50-100 kJ/mol civarındadır. Oluşan ürün CO_2 'in yüzeyden endotermik olarak gerçekleşen desorpsiyonu için ise 15-30 kJ/mol civarında enerjiye ihtiyaç vardır. Katalizörsüz ile katalizörlü tepkimelerin aktivasyon enerjileri arasındaki fark görüleceği gibi çok büyüktür. Katalizörün ana işlevi başlangıçta bazı bağları kırarak yeni bağların oluşumunu tetiklemesidir.

Tüm heterojen katalizleme aşağıdaki basamakları içeren bir seri proses üzerinden ilerler:

1. Tepkenlerin katalizör partikülünü saran sınır tabakasına diffüze olması
2. Tepkenlerin katalizörün gözeneklerindeki katalitik aktif bölgelere diffüze olması
3. Tepkenlerin aktif bölgelere adsorbe olması
4. Yüzeyde kimyasal tepkimenin gerçekleşmesi.
5. Oluşan ürünlerin aktif bölgelerden desorbe olması
6. Ürünlerin gözeneklerden uzaklaşması
7. Ürünlerin katalizörün sınır bölgesini terk ederek gaz veya sıvı faza geçmesi



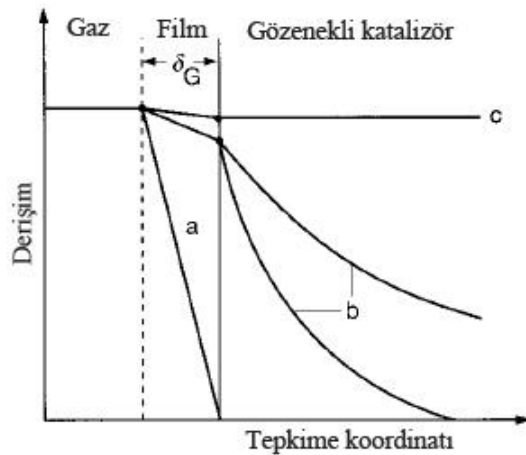
Şekil 1.7. Heterojen katalizlenme ile gerçekleşen gazı fazı tepkimesinin basamakları

Tüm bu basamaklar Şekil 1.7’de temsilen gösterilmiştir. Heterojen katalizlemede katalizör yüzeyindeki tepkenlerin ve ürünlerin adsorpsiyonu önemli etkenlerden birisidir. Bu nedenle tepkenler arasındaki tepkime (basamak 4) 3. ve 5. basamaklardan bağımsız düşünülemez. Etkin tepkime hızı olarak da bilinen ölçülen tepkime hızını tepkime basamaklarındaki en yavaş basamak belirler. Ayrıca bu en yavaş basamak tepkimenin mertebesini de tayin eder. Etkin tepkime hızı katalizör-tepken ara yüzüne

(sınır bölgesi), katalizörün yoğunluğuna, gözenek yapısına ve sınır bölgesindeki kütle transferine bağlıdır. Farklı durumlara göre katalizörün etkinliğini belirleyen katalitik hız kontrol basamakları vardır. Bunlar i) film difüzyon kontrolü (basamak 1 ve 7) ii) gözenek difüzyon kontrolü (basamak 2 ve 6) iii) tepkime kinetiği kontrolü (basamak 3, 4 ve 5)'dür. Film difüzyonu reaktördeki gazların hızlarının arttırılmasıyla hızlandırılabilir. Gözenek difüzyonunun belirleyici basamak olması, katalizörün dış yüzey alanının gözenek alanına oranının çok küçük olduğuna işaret eder. Bu durumda katalizörün partikül boyutunun düşürülmesi difüzyon mesafesini kısaltır ve böylelikle tepkime hızı artar.

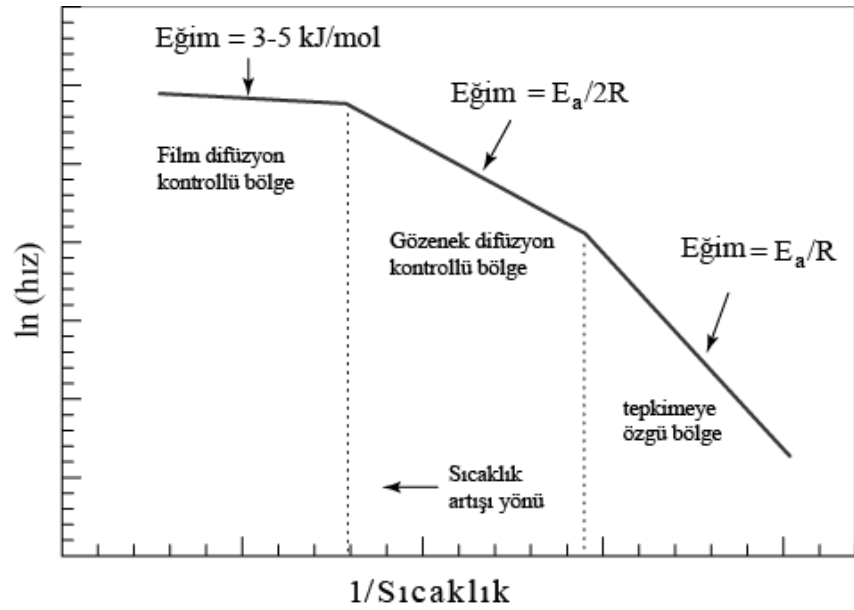
Tepkime koordinatına karşı gözenek içindeki derişimin grafiğinin çizilmesi tepkime hızının transfer hızlarına oranı hakkında bilgi verir. Şekil 1.8'de görüldüğü üzere aşağıdaki bölgeler gözlemlenmektedir:

- Film difüzyon bölgesi: Tepkime hızı, sınır bölgesine olan difüzyon hızı ve gözeneklerdeki difüzyon hızıyla karşılaştırıldığında daha hızlıdır.
- Gözenek difüzyon bölgesi: Tepkime hızı, gözeneklerdeki difüzyon hızı ile karşılaştırıldığında daha hızlı fakat sınır bölgesine olan difüzyon hızıyla karşılaştırıldığında daha yavaştır.
- Kinetik bölge: Gözeneklerdeki ve sınır bölgedeki difüzyon hızlarına oranla tepkime hızı düşüktür.



Şekil 1.8. a) film difüzyon bölgesinde b) gözenek difüzyon bölgesinde c) kinetik bölgedeki tepkime koordinatına karşı derişimin değışme eğrileri

Aşırı ekzotermik veya endotermik tepkimelerin heterojen katalizlenmesinde kütle transferinin yanı sıra ısı transferi de etkilidir. Şekil 1.9 heterojen katalizlenmede sıcaklığın tepkime hızına etkisini göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda film ve gözeneklere difüzyon etme yüzeydeki tepkimeye oranla daha hızlı gerçekleşir ve tüm tepkime hızı yüzeyde gerçekleşen tepkimeye bağlıdır. Sıcaklık arttığında yüzeydeki tepkime hızlandığından tüm katalitik prosesin hızı tepkenlerin gözeneklere difüzyon hızına bağlı hale gelir. Sıcaklık daha da yükseldiğinde ise katalizörü saran sınır bölgesinde meydana gelen kütle transferi tepkime hızını belirleyici basamak olur.



Şekil 1.9. Sıcaklığın katalitik aktivite üzerindeki etkisi (E_a tepkimeye özgü aktivasyon enerjisini, R gaz sabitini temsil etmektedir.)

İyi bir heterojen katalizörün taşıması istenilen özellikler aşağıda sıralanmıştır:

- ✓ Katalizör istenilen ürünün üretimi için iyi bir seçiciliğe sahip olmalıdır. Yan ürünlerin oluşumu çok az olmalıdır.
- ✓ Katalizör istenilen proses şartlarında yeterli tepkime hızı göstermelidir. Çoğu tepkimeler için iyi bir seçicilik özelliği yüksek katalitik aktiviteye göre daha önceliklidir.
- ✓ Katalizörün etkinlik süresi istenilen tepkime şartlarında uzun olmalı veya deaktivasyonunu takip eden muameleden sonra tekrar iyi katalitik etkinlik göstermelidir.

- ✓ Hacim başına yüksek tepkime hızlarına ulaşmak için tepkenlerin ve ürünlerin katalizör üzerindeki aktif bölgelere ulaşımı kolay olmalıdır yani katalizörün yüzey alanı büyük olmalıdır.

İlk üç özellik temel olarak katalizör yüzeylerinin tepkenler, ara ürünler ve ürünler ile etkileşiminden etkilenir. Burada Bölüm 1.1’de bahsedilen Sabatier prensibi geçerlidir. Buna göre iyi bir katalizör tepkenler, ara ürünler ve ürünler ile orta derecede etkileşim gösterir (Boudart 1991). Adsorbe olan maddeler ile katalizör yüzeyinin etkileşimi çok zayıfsa tepkimenin aktivasyon enerjisi yüksek kalırken çok güçlü ise aktif bölgeler adsorbe olan maddeler ile sürekli bloke edilirler. Bunların sonucunda katalitik aktivite düşer.

1.2.3.3. Heterojen katalizlemenin mekanizması ve kinetiği

Genellikle katalitik tepkimeler bir seri temel basamak içeren tepkime mekanizması üzerinden veya bir katalitik çevrim üzerinden gerçekleşir. Bu çevrim esnasında oluşan serbest radikaller veya adsorplanmış maddeler gibi reaktif ara ürünlerin derişimleri, tepkenlerin, kararlı ara ürünlerin ve ürünlerin derişimlerine oranla düşük olduğundan sistem bu reaktif ara ürünlerin derişiminin sabitlendiği bir duruma ulaşır (*Bodenstein steady-state principle*). Burada bu basamaklar birbirine eşdeğerdir ve kinetik olarak her bir basamak diğerine bağımlıdır. Bu nedenle katalizörün verimliliğini ölçmek için tepkime mekanizmasındaki her bir basamağın iyi bilinmesi gerekli değildir.

Tepkime hızı tüm tepkenlerin derişimine bağı olabileceği gibi katalizörün derişimi de hızı etkilemektedir. Bir tepkimenin hız eşitliği o tepkimenin mekanizması hakkında bilgi vermez. Gaz fazındaki basit bir heterojen katalizlemenin hız eşitliğini ifade etmek için $A + B \rightarrow C$ tepkimesinin gerçekleştiği varsayılırsa hız eşitliği bileşenlerin bağı basıncı cinsinden

$$hız = kP_A^a P_B^b P_C^c$$

ile ifade edilir. Burada r etkin tepkime hızını ve k hız sabitini temsil etmektedir. a, b ve c ise bileşenlere bağı değerler olup bir’e eşit değildir. Homojen katalizlenmede ürün hız eşitliği ifadesinde yer almaz iken heterojen tepkimelerde yüzeyde adsorplanmış halde

kalarak tepkime hızını etkiler. Bu hız eşitliğinin pratikte uygulanmasında a, b ve c değerleri her zaman sabit olmayıp sıcaklık ve basınç ile değişebilmektedir.

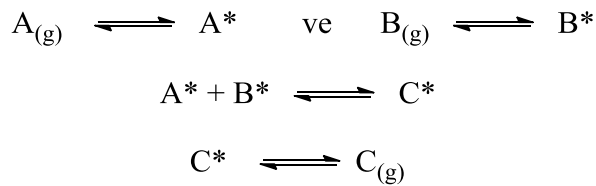
İyi bir hız eşitliği üretmek aktif merkezde rol alan tepkenlerin adsorpsiyon ve desorpsiyonunun modellenmesi ile mümkün olur. O halde etkin hız eşitliği kinetik terim ve etkili gücün (driving force) sistem direncine oranı şeklinde ifade edilir:

$$r_{etkin} = \frac{(kinetik\ terim).(etkin\ güç)}{(sistem\ direnci)^n}$$

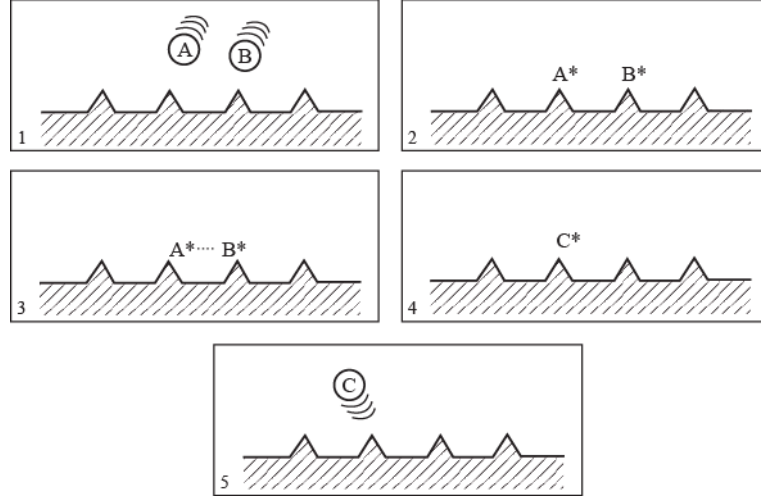
n 1 veya 2 değerini alır ve katalizörün yüzeyindeki hız belirleyici tepkime basamağını belirleyen aktif bölgelerin sayısına bağlıdır. Buradaki sistem direnci “chemisorption” (Bkz. Bölüm 1.4.2) da isimlendirilir. Yukarıdaki eşitlikteki terimler tepkime karışımındaki her bir bileşen için katalizörün bağlı adsorplamasını içerir. Bir katalitik tepkimenin kinetiklerini üretmek için hız ile derişim, sıcaklık ve basınç gibi değişkenler arasındaki ilişki ve tepkime mekanizmasının bilinmesi gerekmektedir. Fakat çoğunlukla kinetik eşitliğini en yavaş, hız belirleyici temel (“elementary”) tepkime basamağının terimleri cinsinden yazmak yeterlidir (Hagen 2006).

Heterojen katalizlenmede çok sık rastlanan $A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(g)}$ bimoleküler tepkimeleri iki tip mekanizmayla açıklanabilirler (Jakubith 1991; Richardson 1989). Bunlar *Langmuir-Hinshelwood* ve *Eley-Rideal* mekanizmalarıdır.

Langmuir-Hinshelwood mekanizması her iki tepkenin de katalizör yüzeyindeki farklı serbest bölgelerde ayrışmadan adsorplandığı varsayımına dayanır. Bunu adsorplanmış ürünü oluşturmak üzere komşu olan kimyasal bağlanmış moleküllerin arasındaki gerçek yüzey tepkimesi izler. Son basamakta ürün desorbe olur. Tepkime basamakları şu şekildedir:



Bu mekanizma Şekil 1.10'da şematize edilmiştir.



Şekil 1.10. Langmuir-Hinshelwood mekanizmasının şematik gösterimi

Yukarıda gösterilen tüm tepkime basamaklarının her biri hız belirleyici olabilir fakat adsorplanmış iki molekül arasındaki yüzey tepkimesinin belirleyici olduğu durum (4) ele alındığında hız eşitliği

$$r_{etkin} = \frac{dP_c}{dt} = \frac{kK_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$$

olur. Eşitlik ifadesindeki K adsorplanma tepkimesinin denge sabitini temsil etmektedir. Bu eşitliği aşağıdaki iki özel durum için ayrıntılı incelersek;

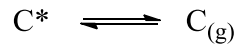
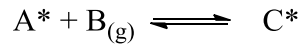
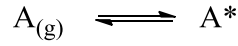
- 1) Eğer tepkenler sadece zayıf adsorplanırsa K_A ve $K_B \ll 1$ 'dir ve hız eşitliği $r_{etkin} = kK_A K_B P_A P_B = k' P_A P_B$ şeklinde yazılır. Tepkime her iki tepkene bağlı olup toplamda ikinci mertebededir.
- 2) A'nın zayıf ve B'in güçlü adsorlandığında $K_A \ll 1 \ll K_B$ ve hız eşitliği

$$r_{etkin} = k \frac{K_A P_A}{K_B P_B} = k'' \frac{P_A}{P_B}$$

ile ifade edilir. Bu durumda tepkime mertebesi A'ya göre bir, B'ye göre ise eksi bir'dir.

Langmuir-Hinshelwood mekanizması CO'nin Pt ile yükseltgenmesi, CO ile H₂'den ZnO ile metanol sentezlenmesi, etilen'in Cu katalizörlüğünde hidrojenasyonu gibi birçok tepkimeyi başarıyla açıklar.

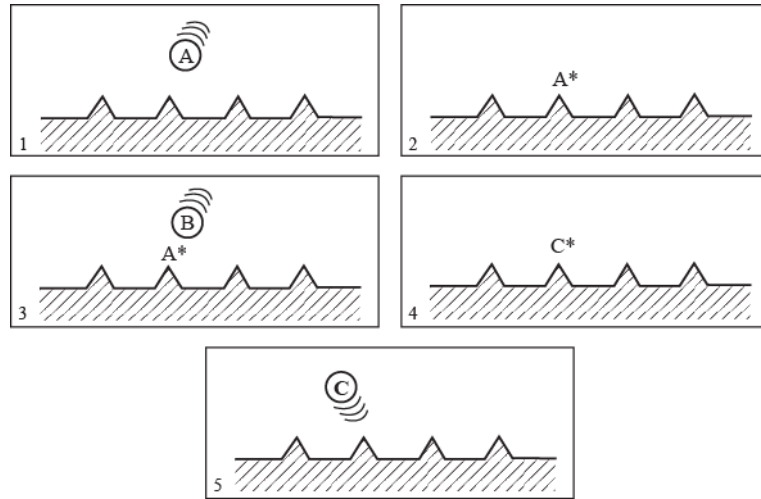
Bu mekanizmada gaz halindeki tepkenlerden biri (örneğin A) yüzeye bağlanır ve bu yüzeye bağlanmış tepken gaz fazındaki tepken ile tepkimeye girerek C ürünü verir. Son basamakta ürün katalizör yüzeyinden uzaklaşır. Tepkime basamakları:



Bu durumda yüzeyin A ile kaplanma derecesi (θ_A) tepkime kinetiği için belirleyicidir. Langmuir izoterm eşitliği (Bkz. Bölüm 1.4.3) uygulanırsa hız eşitliği

$$r_{etkin} = k\theta_A P_B = k \frac{K_A P_A}{(1 + K_A P_A)} P_B$$

şeklinde olur. Bu mekanizma Şekil 1.11'de resmedilmiştir.



Şekil 1.11. Eley-Rideal mekanizmasının şematik olarak resmedilmesi

Sabit P_B 'de tepkime hızı A 'ın bağıl basıncının bir fonksiyonudur. Bu mekanizmaya etilen'in etilen oksit'e yükseltgenmesi, CO_2 'in H_2 ile indirgenmesi ve amonyakın Pt katalizöründe yükseltgenmesi gibi örnekler verilebilir.

Yukarıda bahsedilen iki tepkime mekanizması göreceli olarak basit mekanizmalardır. Literatürde çok sayıda mekanizma bulunmakta ve bunların hız eşitlikleri verilmiştir.

1.2.3.4. Heterojen katalizlemenin uygulama alanları

Günümüzde heterojen katalizleme organik ve anorganik bileşiklerin üretimi, ham petrolün işlenmesi, çevre korumasında ve enerji dönüşüm proseslerinde sıklıkla kullanılmaktadır.

Metan ve yüksek karbonlu bileşiklerden CO ve H_2 gazlarının karışımının üretilmesi birçok katalizörün kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Amonyak üretimi ve SO_2 'in SO_3 'e yükseltgenmesinde de heterojen katalizörler kullanılmaktadır. Amonyaktan nitrik asit elde edilmesi, doğal gaz ve petrolden kükürtün uzaklaştırılması da katalitik tepkimeler ile mümkün olur (Hagen 2006).

Organik bileşiklerin üretimi için katalitik hidrojenasyon işleminde Ni, Pt ve Co gibi katalizörler kullanılır. Ayrıca CO 'ten metanol üretimi organik endüstrisinde önemlidir. Organik bileşiklerin dehidrojenasyonunda, yükseltgenmesinde, ammoksidasyonunda, oksiklorlanmasında, alkillenmesinde de katalizörler kullanılır (Emig 1987).

Ham petrolün işlenmesinde benzin, dizel kerozin, ısıtma yağı, aromatik bileşikler ve sıvılaştırılmış petrol gazı gibi ürünlerin yüksek verim ve kalitede üretiminde katalizör kullanımı önemli rol oynar.

1975 yılında ABD'de yasal zorunluluk nedeniyle atık gazların yükseltgenmesi için araba egzozlarında Pt/ Al_2O_3 katalizörü kullanılmaktadır. Ayrıca aynı teknolojiye güç santralleri ve fabrikaların bacalarından çıkan zararlı gazların giderilmesinde de

faaydalanılmaktadır (Engler 1991; Fink vd 1992). Heterojen katalizlemenin uygulama alanlarına ait birkaç örnek Çizelge 1.3'te verilmiştir.

Çizelge 1.3. Farklı uygulama alanlarında kullanılan katalizörler ve tepkime şartları

| Proses veya ürün | Katalizör | Tepkime şartları |
|---|--|------------------------------------|
| Metan'dan CO/H ₂ eldesi | Ni/Al ₂ O ₃ | 750-950 °C, 30-35 bar |
| Amonyak sentezi | Fe ₃ O ₄ (K ₂ O, Al ₂ O ₃) | 450-500 °C, 250-400 bar |
| Yağ doyurulması | Ni/Cu | 150-200 °C, 5-15 bar |
| Polietilen üretimi | Cr ₂ O ₃ /MoO ₃ | 50-150 °C, 20-80 bar |
| Ham petrolden H ₂ S uzaklaştırılması | NiS/WS ₂ /Al ₂ O ₃ | 300-450 °C, 100 bar H ₂ |
| Araba egzoz kontrolü (C _n H _m , CO, NO _x) | Pt, Pd, Rh/Al ₂ O ₃ | 400-500 °C, 1000 °C kısa süreli |

1.3. Heterojen katalizlenme ile uçucu organik bileşiklerin parçalanması

Uçucu organik bileşikler (*volatile organic compounds*, VOC) motorlu taşıtlar, endüstriyel prosesler ve evdeki eşyalar gibi çeşitli kaynaklardan yayılan düşük molekül ağırlıklı bileşikler olup çok geniş aralıkta çeşitlilik gösterirler. Büro malzemeleri, yazıcılar, yalıtım malzemeleri, çözenler, temizlik malzemeleri, ev fırınları ve sobalar kapalı alanlardaki kaynaklardan bazılarıdır. Kapalı alanlardaki kirlilikleri azot oksitler, karbon oksitler, VOC ve partiküller oluşturur. Amerikan Çevre Koruma ajansı tarafından 300'ün üzerindeki kimyasal VOC olarak tanımlanmıştır. Birçoğu sağlığa zararlı olup kanserojen etkisine sahiptir (Jennings vd 1985; Mukhopadhyay ve Moretti 1993). VOC özellikle kapalı alanlarda en büyük sorunlardan biridir.

VOC'u ortamdan uzaklaştırmak veya parçalamak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler termal yükseltgeme (Goldshmid 2005; Hart 2004), katalitik yükseltgeme (Ertl vd 2008), fotokataliz, ıslak yıkama, biyofiltrasyon, plazma yükseltgeme ve adsorpsiyon olarak sayılabilir (Ertl vd 2008).

Bu yöntemlerden termal yükseltgeme basitçe is yakma fırınlarıdır. Bu teknolojiyle VOC %95-99 verimlilik ile uzaklaştırılırlar ve yakma sırasında enerji geri kazanılır. Uygulanabilirlik derişimi 100 mg/l ile 2000 mg/L arasında olup gereken süre 0,5-1 saniyedir. İşlem sıcaklığı ise 700 °C ile 1000 °C arasındadır. Katalitik yükseltgeme termal yükseltgemeye benzerdir. Temel fark katalitik yükseltgenmenin 200 °C ile 500 °C arasında gerçekleşmesidir. Bu yöntemdeki verimlilik %90-98 iken enerji kazanımı %70'lere kadar ulaşmaktadır. Fotokataliz hava, su ve topraktaki organik ve anorganik kirliliklerin uygun enerjili ışıkla uyarılan bir fotokatalizörün yüzeyinde oluşan $\cdot\text{OH}$ ve $\text{O}_2\cdot^-$ ile yükseltgenmesidir. Son olarak biyokatalizde biyolojik aktif organik gübre veya toprak kullanılır. Kirli hava biyoaktif malzemeyi içeren bir ortamdan geçirilerek VOC enzimler vasıtasıyla CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürülür (Parmar ve Rao 2008).

Bu tez kapsamında hem katalitik yükseltgenme hem de fotokataliz ile çalışıldığından bunlar ayrıntılı olarak incelenecektir.

1.3.1. Katalitik yükseltgenme

Katalitik yükseltgeme VOC parçalamada en yaygın kullanılan yöntemlerden birisidir. Termal yükseltgemedeki sıcaklığının yeterli gelmemesi nedeniyle oluşan NO_x emisyonları katalitik yöntem ile elimine edilirler. VOC yükseltgenmesinde kullanılan katalizörler destekli soy metaller ve metal oksitler olarak ikiye ayrılırlar.

1.3.1.1. Destekli soy metaller ile katalitik yükseltgeme

En çok kullanılan metaller platin, paladyum ve rodyum'dur (Ertl vd 2008). Metal oksitler ile karşılaştırıldığında yüksek seçicilik özelliğine sahiptirler fakat kolayca oksitlerine dönüşmeleri ve ender bulunan elementler olmaları endüstrideki kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Ayrıca kükürt zehirlenmelerine daha az duyarlı olmaları nedeniyle tercih edilirler (Johnson vd 1977; Zwinkels vd 1993). Bu metaller farklı maddeler için farklı yükseltgeme kuvveti gösterirler. Örneğin paladyum CO, metan ve olefinlere karşı yüksek aktiviteye sahip iken platin üç veya daha fazla karbon içeren hidrokarbonların yükseltgenmesinde yüksek aktiviteye sahiptir (Prasad vd 1984).

Ayrıca VOC yapısına bağı olarak katalitik aktivite değişim göstermektedir. Alüminyum destekli Pt ve Pd benzen ve butanolü yüksek oranda yükseltgerken etil asetat'ın parçalanması çok zor gerçekleşir (Papaefthimiou vd 1997).

Soy metaller ile yükseltgeme katalizörün yapısına bağıdır (Briot vd 1990; Briot ve Primet 1991; Hicks vd 1990; Hicks vd 1990). Metan'ın destekli Pt ve Pd katalizörle 600 °C'de parçalanma veriminin zamanla artmasını katalizör yüzeyindeki spesifik oksit bölgelerinin oluşumuna bağlamışlardır (Briot ve Primet 1991).

Bu katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan çıkış maddeleri tuzlarının türü de (klorür veya nitrat gibi) katalitik etkiyi etkilemektedir. Destekli katalizörler genellikle metal tuzlarının oksit desteğe emdirilmesi ve daha sonra kalsine edilmesiyle hazırlanır. Destekli Pt katalizörlerin sentezlenmesinde klorür tuzları kullanıldığında kalsinasyon kuru havada yapıldığında klorür iyonları tamamen uzaklaşmamaktadır. Örneğin Pd ve Rh katalizörlerinin kalsinasyonu sonraki kararlı yapıda MO_xCl_y oluşmaktadır. Yapıda kalan klorür iyonları metalin tamamen oksitlenmesini kolaylaştırması ve metaldeki aktif bölgeleri bloke etmesi nedeniyle katalizörün etkinliğini düşürmektedir (Cant vd 1998; Marecot vd 1994; Paulis vd 2001).

Propilen'in yükseltgenmesinde kullanılan metalin partikül boyutunun önemli olduğu tespit edilmiştir (Carballo ve Wolf 1978; Marecot vd 1994). Alüminyum oksit destekli Pt ve Pd katalizörlerinde metalin partikül boyutu arttıkça VOC parçalamadaki hızı da artmaktadır. Bu durum toluen için de geçerlidir. Pt/ Al_2O_3 'de toluen'in yükseltgenmesi Pt'in partikül boyutu 15,5 nm olduğunda partikül boyutunun 1 nm olduğuna göre 10 kata daha hızlı gerçekleşmektedir. Artan Pt boyutu ile Pt-O bağıının kuvvetliliği azalmakta ve böylelikle Pt yüzeyinde yer alan aktif bölgelerdeki adsorplanmış reaktif oksijen sayısı da artmaktadır (Denton vd 2001; Papaefthimiou vd 1998; Radic vd 2004).

Kullanılan desteğin hidrofilik veya hidrofobik karakterli olması da metal katalizörlerin verimliliğini etkilemektedir. Tipik bir tepkime ortamı atmosferinde bulunan suyun derişimi parçalanacak VOC'un derişimi ile karşılaştırıldığında 10 ile 100

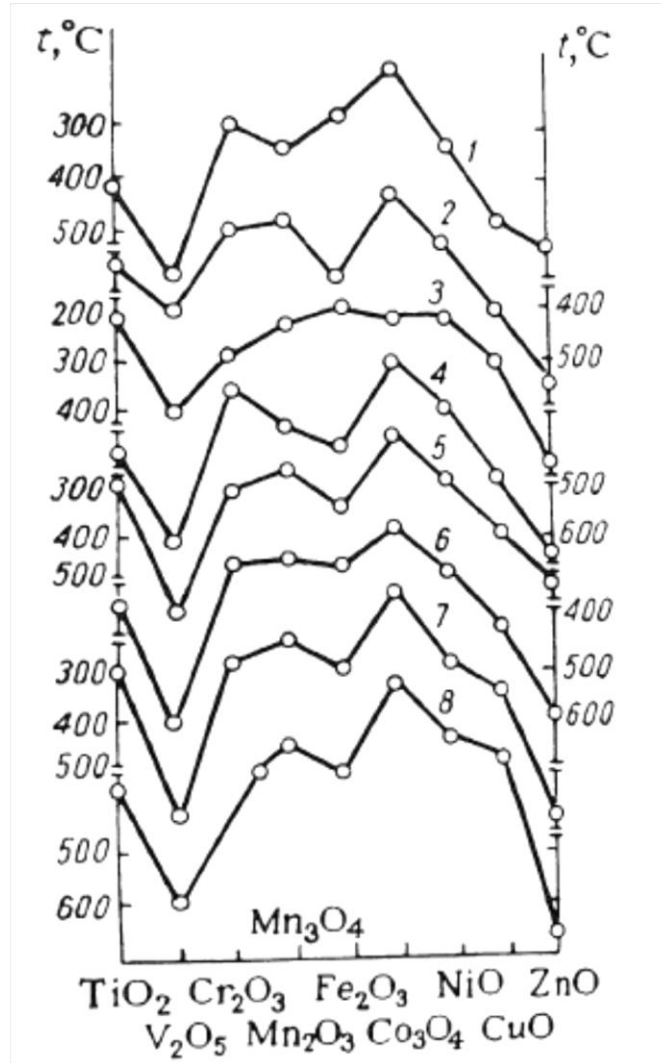
kata daha fazladır. Eğer destek hidrofilik ise su metal yüzeyinin tamamına yayılarak katalitik aktiviteyi düşürebilir. Ayrıca bir tepkime sırasında açığa çıkan su da aynı etkiyi gösterir. Bu durum özellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen katalitik tepkimelerde önemlidir. Destekli Pt ile toluen ve metanol'ün yükseltgenmesi çalışmalarında hidrofobik bir destek kullanıldığında düşük sıcaklıkta yükseltgenmenin tamamen gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Ertl vd 2008).

1.3.1.2. Metal oksit ile katalitik yükseltgeme

Genel olarak metal oksitlerin katalitik etkinliği soy metallere göre düşüktür fakat metal oksitler daha ucuzdur ve özellikle klorür zehirlenmelerine karşı daha dirençlidirler. Yaygın olarak kullanılan katalizörler vanadyum, seryum, mangan, krom, bakır, demir ve kobalt bileşikleridir (Ertl vd 2008).

Yapılan birçok çalışmada değişik metal oksitler ile hafif hidrokarbonların parçalanması araştırılmıştır (Zwinkels vd 1993). Şekil 1.12'de partikül boyutu birbirine eşit olan dördüncü periyot elementleri oksitlerinin çeşitli hidrokarbonları parçalama oranları karşılaştırılmıştır. Bir durum dışında Co_3O_4 %80 oranında parçalanmayı en düşük sıcaklıkta gerçekleştirmektedir. Yüzey alanları aynı olduğundan bu karşılaştırmadaki sıcaklık metal oksitlerin katalitik etkinliklerini göstermektedir. Krom ve mangan'ın oksitleri en yüksek aktivite gösterirken bunlardan sonra demir ve nikel'in oksitleri gelmektedir. Cr_2O_3 'ün diğer geçiş metal oksitleri ile karışımlarının aktiviteleri araştırılmış ve Cr_2O_3 - Co_3O_4 karışımının en aktif olduğu saptanmıştır (Dwyer 1972; Prasad vd 1980). 300 °C gibi düşük sıcaklıklarda etilen ve CO karışımlarının yükseltgemesinde alüminyum oksit destekli CuO ve Cr_2O_3 karışımlarının bunların desteksiz karışımlarından daha fazla aktif olduğu bulunmuştur. Katalizör yüzey alanı büyük bir madde ile desteklendiğinde katalizörün birim ağırlığı başına katalitik aktivite kazanımı artmaktadır. CuO ile yapılan bir çalışmada bu kazanım desteksiz CuO ile karşılaştırıldığında ZrO_2 destekli CuO sisteminde en yüksek katalitik aktivite elde edilmiştir.

Yukarıda belirtildiği gibi belli oksitlerin farklı oranlarda kombine edilmesiyle bunların saf oksitlerine göre daha iyi termal dayanım ve yüksek katalitik aktivite elde edilmektedir (Prasad vd 1980; Prasad vd 1984). Özellikle perovskit yapısına sahip karışık oksitler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Arai vd tarafından La- bazlı perovskitler (LaCoO_3) ile $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü karşılaştırılmış ve yapılan çalışmada 520°C 'de %50'lik parçalama için benzer katalitik aktiviteler gözlenmiştir. Ayrıca LaMnO_3 ve LaFeO_3 'in katalitik aktivitesi soy metal katalizörünkiyle karşılaştırılabilecek seviyede olduğu saptanmıştır (Arai vd 1986; McCarty ve Wise 1990).



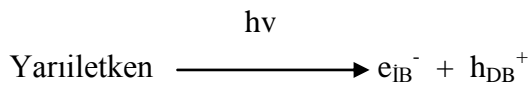
Şekil 1.12. Dördüncü periyot elementleri oksitleri tarafından test edilen bileşikler ile %80'lik katalitik parçalanma sonuçlarının karşılaştırılması (1, pentan; 2, 2-pentan; 3, 1-pentan; 4, 2-metilbutan; 5, heksan; 6, 2,3-dimetilbutan; 7, sikloheksan; 8, benzen)

ABO₃ ile temsil edilen perovskit yapısındaki B iyonunun değiştirilmesi A iyonunun değiştirilmesinden çok daha fazla katalitik aktiviteyi arttırmaktadır (Nitadori vd 1988). Propan'ın yükseltgeme hızı Co-perovskit ile Fe-perovskit'ten iki kat daha yüksek iken A iyonunun değiştirilmesi katalitik aktiviteyi ancak bir kat arttırmıştır. Fakat A iyonun Sr²⁺ ile kısmen değiştirilmesi hidrokarbonların parçalanmasını önemli derecede iyileştirmiştir. ABO₃ formülündeki A ve B'nin başka iyonlar ile değiştirilmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda Ln_{0,8}Sr_{0,2}CoO₃ ve La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x=0,2 ve 0,4) yapılarının yüksek katalitik aktivite gösterdiği saptanmıştır (Arai vd 1986; McCarty ve Wise 1990).

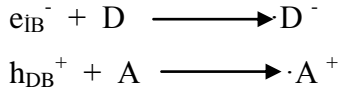
1.3.2. Fotokataliz

1970'lerde ilk Formenti vd tarafından TiO₂ ile parafin'in UV ışığı altında yükseltgenmesi (Formenti vd 1971) ve Fujishima'nın, "Honda-Fujishima" etkisi olarak bilinen çalışması (Fujishima ve Honda 1972), fotokatalizörler ile temizleme tarihinin başlangıcını oluşturur. Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) ve/veya indirgen ortamlar oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. Bilindiği gibi elektriksel iletkenlik, atomun değerlik bandında bulunan elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşur. İletken maddelerde değerlik ve iletkenlik bantları birbirine bitişik durumdadır. Yalıtkanlarda ise bu iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı bulunduğundan elektronların bir banttan diğerine geçmesi oldukça zorlanmış koşullar gerektirir. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde kolayca gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür maddelere fotokatalizör adı verilir.

Bir yarıiletken bant boşluğu enerjisi kadar foton absorpladığında, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e_{IB}⁻), değerlik bandında ise elektron boşluğu (h_{DB}⁺) oluşur.



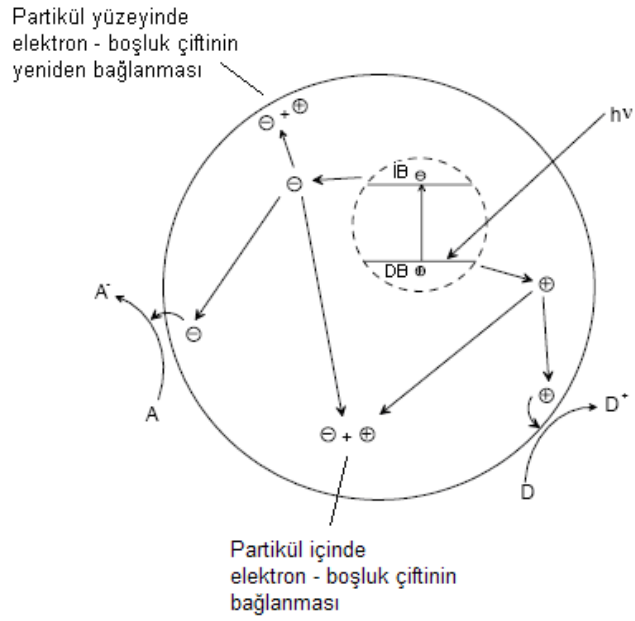
Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Bu elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar birlikte redoks tepkimelerinde yer alırlar (Fox ve Dulay 1993).



Bir yarıiletkende elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgeme (oksidasyon) gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır (Linsebigler vd 1995). Dolayısıyla yarıiletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşlukları etkileşecektir.

Bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan tepkimeler sırasıyla fotokatalizörün foton absorpsiyonu sonucu uyarılması, reaktantların fotokatalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu, adsorpsiyon fazında yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin gerçekleşmesi, fotokatalizör yüzeyinden reaksiyon ürünlerinin desorpsiyonu şeklindedir.

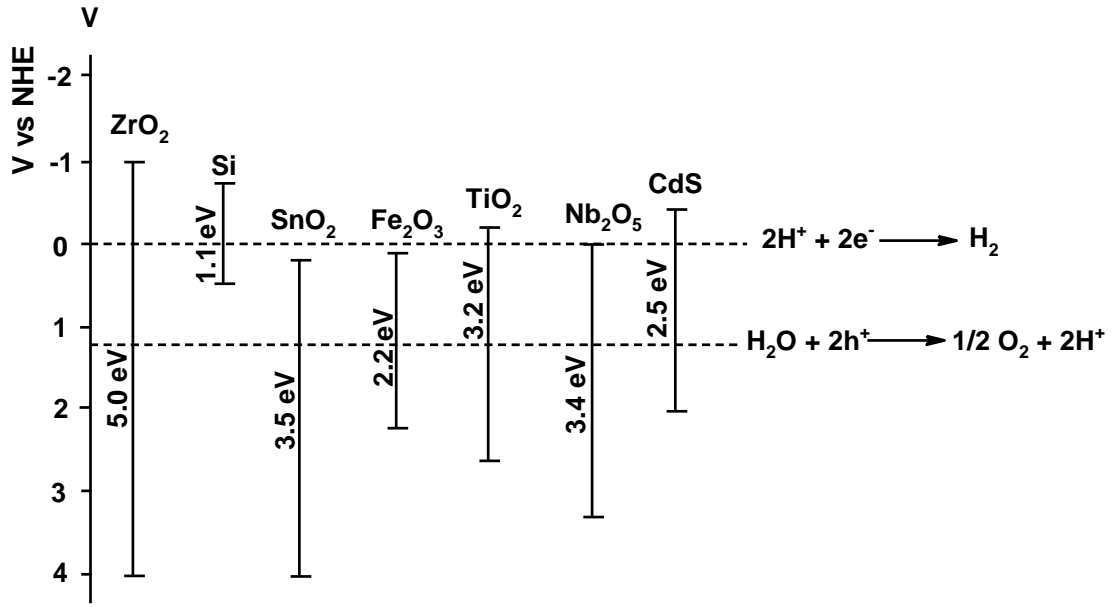
Yarıiletkende elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen yükseltgenme, indirgenme ve elektron'un değerlik bandına geri dönerek elektron boşluklarını doldurması gibi tepkimeler şekil 1.13'te gösterilmektedir.



Şekil 1.13. Bir yarı iletkende elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen tepkimeler

Oluşan elektron indirgenme tepkimesinde görev alırken, boşluk yükseltgenme tepkimesinde görev alır. Ancak redoks tepkimeleri dışında e_{iB}^- ve h_{DB}^+ birleşerek yarı iletkenin tekrar temel hale geçmesine de neden olabilir. Bu tepkime sonucu katalizörün aktivitesi düşer. Fotokatalitik etkinlikte, uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi, sadece indirgenme tepkimesini değil, değerlik bandındaki boşluğun oksidasyon tepkimesini de etkiler. Ayrıca elektronun değerlik bandına geri dönme hızının, elektron-boşluk çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik tepkimenin maksimum etkinliği hakkında bilgi verir.

Bant boşluğu enerjisi de fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Bant boşluğu enerjisi yarıiletkenlere özgü sabit bir değerdedir ve her yarıiletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarıiletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır. Şekil 1.14'de bu yarıiletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri görülmektedir.



Şekil 1.14. Bazı yarıiletkenlerin enerji bant diyagramı

Elektron transferinin gerçekleşmesi için, fotokatalizör yüzeyine adsorplanan maddenin indirgenme potansiyeli, yarıiletkenin iletkenlik bandından düşük, değerlik bandının enerji seviyesi ise adsorplanan maddenin yükseltgenme potansiyelinden daha büyük olmalıdır. Genellikle fotokatalizör yüzeyine ilk olarak adsorplanan madde sudur. Bu yüzden yarıiletkenlerin değerlik ve iletkenlik bantlarının enerji düzeyleri suyun indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin potansiyel değerleri ile karşılaştırılarak verilmiştir. Burada görüldüğü gibi oksijen ve hidrojen gazlarının elde edilmesinin yanında, süperoksit ve hidrosit radikallerinin oluşması da mümkündür. Fotokatalizörün bant boşluğu enerjisinin bu iki potansiyeli de kapsayacak şekilde olması, etkin fotokatalitik aktivitenin görülmesi anlamına gelir (Hermann 1999). Şekil 1.14'e göre her iki koşulu da sağlayan bileşikler arasında ZrO₂, TiO₂ ve CdS sayılabilir.

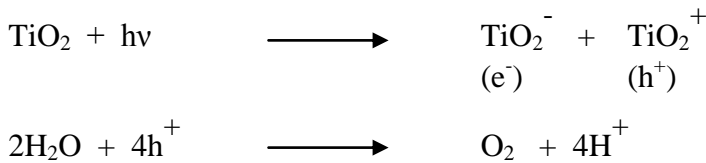
Bir fotokatalizörün etkinliği, onu uyaracak olan fotonun dalga boyu ve uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi gibi birçok faktöre bağlıdır. Zirkonyum dioksit'in bant boşluğu enerjisi, suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin potansiyel değerlerini kapsayacak şekilde oldukça büyük olarak görülmektedir (5 eV). Fotokatalizörün bant boşluğu enerjisi arttıkça, onu uyaracak olan fotonun dalga boyu küçülmekte ve elektromanyetik spektrumun uzak UV

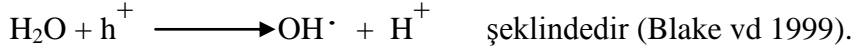
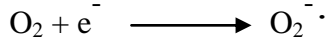
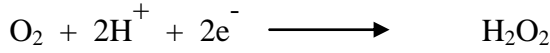
bölgesine doğru kaymaktadır (Karunakaran ve Senthilvelan 2005). Dolayısıyla fotokatalizörün uygulama alanlarını daraltmaktadır. Kadmiyum sülfür'ün bant boşluğu enerjisi 2.5 eV değerinde ve suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin potansiyel değerlerini kapsayacak şekildedir. Ancak bu bileşiğin ışık ile uyarılması sonucu iletkenlik bandına geçen elektronun iletkenlik bandında kalma süresi çok kısadır (Reutergardh ve Iangphasuk 1997). Uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi arttıkça fotokatalitik etkinlik artacağından, kadmiyum sülfür fotokatalizör olarak etkin bir şekilde kullanılamamaktadır.

Hem bant boşluğu enerjisinin değeri hem de bu enerji aralığının pozisyonu, fotokatalitik uygulamalarda anataz kristal yapısındaki titanyum dioksitin en çok çalışılan bileşikler arasında yer almasına neden olmuştur. Bu kristal yapısı dışında brokit ve rutil olmak üzere titanyum dioksitin iki kristal formu daha vardır. Anataz ve rutil yapısındaki titanyum dioksit tetragonal sistemde kristallenirken, brokit ortorombik yapıda kristallenmektedir.

Bu üç kristal yapısından yalnızca anataz ve rutil fotokatalitik aktivite göstermektedir. Anataz ve rutil kristal yapısındaki titanyum dioksit'in bant boşluğu enerjileri sırasıyla 3.2 ve 3.05 eV'tur. Bu değerler ultraviyole bölgede 388 nm ve 413 nm dalga boylarına karşılık gelmektedir (Formenti vd 1971) Rutil kristal yapısının 413 nm'ye karşılık gelen görünür bölgede fotokatalitik aktivite göstermesi bir avantaj gibi görünse de uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresinin çok kısa olması etkin bir fotokatalizör olarak kullanılamamasına neden olmaktadır (Schindler ve Kunst 1990).

Titanyum dioksit 388 nm'lik UV ışınları ile uyarıldığında, partikül yüzeyinde hem indirgenme hem de yükseltgenme tepkimelerinin gerçekleştiği belirlenmiştir (Maeda vd 1999). Partikül yüzeyinde gerçekleşen bu tepkimeler;





Yapılan çalışmalar fotokatalitik parçalanmada süperoksit ($\text{O}_2^{\cdot-}$) ve hidroksil (OH^{\cdot}) radikallerinin etkin bir şekilde rol aldığını belirtmektedir. Fotokatalizör yüzeyine su molekülleri tek katmanlı bir tabaka şeklinde adsorbe olmuştur. Su molekülleri fotokatalizördeki boşluklarla (h^+) oksitlendiğinde, çok kuvvetli bir yükseltgen olan hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) oluşur. Hidroksil radikalleri organik moleküllerle reaksiyona girdiğinde ilk olarak serbest radikalleri oluşturur. Ardından bu moleküller ortamda bulunan oksijen ile reaksiyona girerek organik peroksi-radikallerini oluşturur. Organik peroksi-radikalleri, zincirleme bir radikal oluşum mekanizmasını başlatır ve kısa süre içinde organik molekül, karbondioksit ve suya kadar parçalanır. Fotokatalizörün uyarılması sonucu, iletkenlik bandına geçen elektronlar ise, havadaki oksijeni indirgeyerek, süperoksit radikaline ($\cdot\text{O}_2^-$) dönüştürür. Oluşan süperoksit radikallerinin yükseltgeme gücü, elektronların indirgeme gücünden daha fazladır. Süperoksit radikali, peroksit molekülüne bağlanarak oldukça reaktif 4 oksijen atomlu yapıyı oluşturur. Bu molekül karbon-karbon bağlarına saldırarak bir yanma tepkimesi gibi direkt olarak karbondioksit oluşmasına neden olur. Bilindiği gibi organik moleküllerin yükseltgenmesi sudan daha kolaydır. Organik madde konsantrasyonunun fazla olduğu bir ortamda, fotokatalitik olarak oluşan boşluklar su ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturmak yerine doğrudan organik madde ile etkileşir. Radikal oluşumları gibi ara basamaklar atlanacağı için fotokatalizörün toplam verimi artacaktır. Anataz yapıdaki titanyum dioksit, bu üstün özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanı bulmuştur. Bunlar arasında; kendi kendini temizleyen yüzeyler, buğulanmayan yüzeyler, atık sulardaki organik kirliliklerin arıtılması, NO_x , SO_x ve üre gibi kötü kokulu gazları içeren ortamlardaki havanın temizlenmesi, kanser terapisi, antibakteriyel yüzeylerin elde edilmesi gibi birçok alan sayılabilir.

Fotodegradasyon tekniği oda sıcaklığında gerçekleşmesi ve yarı iletken kataliz6rlerin ucuz olması bakımından adsorpsiyon gibi diğer geleneksel temizleme y6ntemlere g6re daha ekonomiktir. Buna rağmen bu teknik VOC'ların i ortamdan temizlenmesi için hala gelişmekte olan bir y6ntem olup son iki y6zyıl içerisinde fotokatalitik y6kseltgenme ile VOC'ların parçalanması ile ilgili çok çeşitli fotokataliz6r sistemleri geliştirilmiştir.

Son zamanlarda fotokatalitik reaksiyonlarda TiO_2 oldukça 6nemli ve yaygın kullanılan bir kataliz6r konumuna gelmiştir. TiO_2 'in fotokataliz6r olarak VOC'ların parçalanmasında kullanılması hem UV hem de g6r6n6r b6lge işığı altında incelenmiştir. Bu amaçla literat6rdeki çalışmalarda UV işığı ile etkinleştirilen fotokataliz6r olarak TiO_2 'in en çok kullanılan şekli ucuz, kararlı ve katalitik aktivitesinin çok iyi olması gibi avantajları nedeniyle Degussa P25 olmuştur.

İ ortamlarda bulunan VOC'ların fotokatalitik mekanizma 6zerinden parçalanması çalışmalarında ilk kez kataliz6r olarak Degussa P25 formaldehit, toluen ve 1,3-b6tadienin parçalanmasında kullanılmıştır (Obee ve Brown 1995). Daha sonra farklı bir reakt6r ile cam altlık 6zerindeki TiO_2 'in toluen ve formaldehit'i parçalaması araştırılmış ve bir 6nceki çalışmanın sonuçları ile karşılaştırılarak verilmiştir. Burada oksidasyon hızı 6zerine nemin etkisi araştırılmıştır. Bir başka çalışmada da P25 ile formaldehit, asetaldehit ve asetonun parçalanması çalışılmış ve sonuçta asetaldehitin formaldehit ve aseton'a g6re daha az parçalandığı bulunmuştur (Stevens vd 1998).

Diğer bir çalışmada ise 5 nm ve 22 nm boyutlarında SnO_2 ve 30 nm boyutundaki P25 kullanılarak 1-b6ten'e karşı fotokatalitik aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Sonuçta 5nm boyutuna sahip SnO_2 'nin diğer fotokataliz6rlere nazaran çok daha etkin bir fotoaktiviteye sahip olduğu bulunmuş ve bu durum kuantum boyut etkisi ile açıklanmış ve bunun 6zerine sol-jel y6ntemiyle por genişliği 35-44 nm olan mezog6zenekli TiO_2 nano partik6lleri sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu fotokataliz6r6n P25'ten daha iyi sonuç verdiğini g6zlemişlerdir (Cao vd 2000).

P25'in başka bir uygulamasında ise benzen, etil benzen, ve o-, m-, p-ksilene'nin parçalanması araştırılmış. Bu çalışma sonunda aromatik VOC'ların parçalanmasının ortamın nemden bağımsız, reaktörün akış çapına ve akış hızına bağlı olduğu sonucu elde edilmiştir.

Ticari olarak ilk kez fotokatalitik aktiviteyi iyileştirmek için TiO_2 'e lantanit serisinden La^{+3} ve Nd^{+3} katkılanmıştır. Sol jel yönteminin kullanıldığı sentezde elde edilen fotokatalizörün etkinliği benzen, toluen, etil benzen ve o-ksilen'e karşı araştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda fotokatalizöre lantanid iyonlarının katkılanmasının fotokatalizörün aktivitesini arttırdığı, %1.2 Ln^{+3} katkılanmış TiO_2 katalizörünün en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu elde edilmiştir (Li vd 2005).

Amorf TiO_2 'in HCHO'ı fotokatalitik parçalaması için birbirine paralel dokuz lamba içeren yüksek performanslı fotokatalitik reaktör kullanıldığında söz konusu bileşiğin tamamına yakın miktarının parçalandığı gözlenmiştir (Shiraishi vd 2005).

Fotokatalitik yükseltgemenin etkinliğinin kirlilik konsantrasyonu azaldıkça ve yüksek nem varlığında azalması gibi sorunlara çözüm bulabilmek için TiO_2 aktif karbon (AC) filtre üzerine immobilize edilmiştir. Sonuçta yüksek nem ortamındaki AC kumaş üzerine tutturulmuş TiO_2 'nin AC'siz TiO_2 'ye göre aktivitesinin yedi kat arttığı sonucu elde edilmiştir (Ao ve Lee 2004). Ayrıca pratikteki değerlendirme için TiO_2/AC filtre olarak kullanıldığı klimalı sistemin katalitik aktiviteyi arttırmanın yanı sıra oluşan ara ürünleri de azalttığı bulunmuştur. Böylelikle laboratuvar ölçeğinde geliştirilen bir sistemin ticari bir ürün olarak market de yer bulacağı savunulmaktadır (Ao ve Lee 2005).

Son zamanlarda ise TiO_2 'in çimento içerisinde disperse edilerek ppb seviyesindeki benzen, toluen, etilbenzen ve o-ksilen'e karşı fotokatalitik aktivitesi araştırılmıştır ancak sonuç olarak saf TiO_2 'in %3 oranında TiO_2 içeren çimentoya göre daha fazla aktivite gösterdiği sonucu elde edilmiştir (Strini vd 2005).

Yukarıda bahsedilen çalışmalar UV lambası altında yapılmış olup fotokatalizörün görünür bölge ışığı ile etkileşmediği sürece iç ortamlardaki pratik kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle bir çalışmada ticari TiO_2 olarak Degussa P25 ve Hombicat UV 100'ün VOC'lara karşı görünür bölge ışığı altındaki fotokatalitik aktivitesi araştırılmış ve Degussa P25'in Hombicat UV100'den daha etkin olduğu sonucu elde edilmiştir. 580 ppm seviyesindeki kirliliğin %95'i bu şekilde parçalanırken derişim 145 ppm seviyesine düşürüldüğünde tamamen bir parçalanma söz konusu olmuştur (Kirchnerova vd 2005).

Yapılan iki ayrı çalışmada hem katalitik yükseltgeme hem de fotokatalizmenin bir arada kullanıldığı mangan oksit- TiO_2 (Wie vd 2004) ve Pt yüklenmiş TiO_2/SiO_2 (Nakano vd 2004) tozları incelenmiştir. Bunlar aynı anda kullanıldığında VOC parçalama hızının en yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca TiO_2 'in kendisinin de 400 °C'in üstündeki sıcaklıklarda katalitik etki gösterdiği de saptanmıştır (Selvaggi vd 2002).

1.4. Katalizör yapısının karakterizasyonu

Heterojen katalitik tepkimeler yüzeyde gerçekleştiğinden katalizörün birim ağırlığı başına yüzey alanının yüksek olması istenir. Bu ise katalizörlerin gözenekli yapıda üretilmelerini gerektirir. Bir malzemenin gözeneklilik derecesi teknikte adsorpsiyon ve nüfuz etme teknikleri ile incelenmektedir.

1.4.1. Adsorpsiyon

Günümüzde gözenekli maddelerin hem katalizör hem de adsorplayıcı olarak kullanımının temel araştırmalarda ve teknikte önemi giderek artmaktadır. Çeşitli sentez yöntemleriyle gözenek yapıları istenildiği gibi ayarlanabilen katalizörler sentezlenebilmektedir. Kimyasal yöntemlerle mikro veya makropartiküllerin yüzeyleri fonksiyonel gruplar veya metal oksitler ile modifiye edilebilir. Böylelikle seçici katalizörler sentezlenebilmektedir. Elde edilen katalizörlerin gözenekleri bunların gaz ve sıvı maddelere karşı adsorpsiyon ve katalitik etkinliklerini etkileyen en önemli

etkenlerden birisidir. Gözeneklerin genişliği ve sayısı organik bileşiklerin adsorplanması ve katalitik parçalanmasında önemli rol oynamaktadır. IUPAC'a göre gözeneklerin genişliği 2 nm'in altında olanlar *mikrogözenek*, 2 nm ile 50 nm arasında olanlar *mezogözenek* ve 50 nm'in üstünde olanlar ise *makrogözenek* olarak sınıflandırılmaktadır. Maddeler bu gözeneklerin iç cidarlarına adsorbe ve desorbe olmaktadır. Bu olay gözenekli malzemelerin kimyasal tepkimelerde katalizör veya bu katalizörler için taşıyıcı, teknikte ve analitikte ayırıcı ortam ve istenilmeyen maddelerin bir ortamdan uzaklaştırılması gibi birçok alanda kullanılmasına olanak tanımaktadır (Unger 1972).

1.4.2. Adsorpsiyonun temelleri

Sorpsiyon kelime olarak bir maddenin komşu fazın (diğer bir fazın) arayüzünde birikmesi anlamına gelmektedir. Adsorpsiyon ise bu birikmenin aktif karbon ve silika gibi bir adsorplayıcının yüzeyinde gerçekleşmesidir. Burada adsorplanan madde (*adsorbat*) sıvı veya gaz fazında olabilir. Desorpsiyon ise adsorpsiyon prosesinin tersi yani adsorbatın adsorplayıcının yüzeyinden uzaklaşmasıdır.

Bir adsorbatın taşıyıcının yüzeyine adsorplanması çeşitli ayrı yollar üzerinden gerçekleşebilir. Eğer bu tutunma moleküller arası etkileşim özellikle de Van der Waals kuvvetleri üzerinden gerçekleşirse buna fiziksel tutunma ("Physisorption") denir. Diğer bir adsorpsiyon türü olan kimyasal bağlanmada ("Chemisorption") adsorbat ile adsorplayıcı arasında kimyasal bağ oluşmaktadır ve burada tek katmanlı tabaka ("monolayer") oluşmaktadır. Kimyasal bağlanma fiziksel tutunmaya göre daha yüzey seçicidir. Kimyasal bağlanmanın aksine fiziksel tutunmada taşıyıcının yüzeyi kimyasal olarak değişmeden kalmaktadır ve yüzeyde birden fazla adsorbat tabakaları oluşabilir. Kimyasal bağlanmanın aksine fiziksel tutunma tersinirdir. Tüm adsorpsiyon prosesi sıcaklığa bağlıdır. Bir taşıyıcının adsorpsiyon kapasitesi belirli bir adsorbatın adsorpsiyon izotermiyle ölçülmesiyle belirlenmektedir.

Bir taşıyıcının (yani bu tez kapsamında katalizörün) adsorpsiyon kapasitesi birçok etkene bağlıdır. Bunlardan ilki katalizörün yüzey alanıdır. Katalizörün birim gramı

başına yüzey alanı büyüdükçe adsorplanan adsorbat miktarı da artmaktadır. Diğer bir etken ise katalizörün kapiler yapısının yani genişliği 2 nm'in altındaki gözeneklerin varlığıdır. Bu tür gözeneklerin sayısı arttıkça katalizörün adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Hem adsorbat hem de taşıyıcının yüzey gerilimi de adsorpsiyon üzerinde etkin olmaktadır. Bunlar arasındaki temas iyileştikçe daha fazla madde adsorplanmaktadır. Adsorbatın molekül büyüklüğü ve kaynama noktası da adsorpsiyonu etkilemektedir. Büyük moleküller daha yavaş hareket ettiklerinden gözenek cidarlarında daha kolay tutunmaktadırlar. Ayrıca sterik etki adsorpsiyonu pozitif yönde etkilemektedir. Kaynama noktası yüksek olan adsorbatlar düşük olanlara göre desorpsiyonları daha yavaş gerçekleştiğinden katalizör yüzeyinde daha çok adsorbe olurlar. Sıcaklık adsorpsiyon-desorpsiyon dengesini desorpsiyon yönüne kaydırıldığından sıcaklık artışıyla adsorpsiyon azalmaktadır. Basıncın artırılmasıyla adsorpsiyon desorpsiyon dengesi adsorpsiyon yönünde değiştirmektedir. Son olarak adsorbatın derişimi arttıkça adsorpsiyon da artmaktadır.

1.4.3. Adsorpsiyon izotermi

Bir adsorbatın katalizör yüzeyi tarafından adsorplanması bir adsorpsiyon dengesi üzerinden gerçekleşmektedir. Adsorplanma bu denge noktasına ulaşıncaya kadar adım adım ilerlemektedir. Bu dengeye ulaşıldığında katalizörün yüzeyi adsorbat tarafından örtülüdür yani yüzey doygun hale gelir. Bu noktada adsorbatın gaz fazındaki derişimi ile taşıyıcı yüzeyindeki derişimi bir denge halindedir. Yukarıda bahsedilen etkenlerin değişmesiyle bu denge tersinir olarak değişim gösterir. Sabit sıcaklıkta katalizör yüzeyindeki adsorbat miktarının gaz fazındaki veya sıvı fazındaki adsorbat derişimine bağlı olması *adsorpsiyon izotermi* olarak isimlendirilmektedir.

Adsorbatın adsorplanmış miktarı (n_a) ile gaz basıncı (P) arasındaki ilişki $n_a=kP^n$ empirik eşitliği ile belirlenir. Burada k o sisteme özgü bir sabiti ve n 0 ile 1 arasındaki bir değeri göstermektedir. Freundlich eşitliği olarak isimlendirilen bu logaritmik eşitlik adsorpsiyon izotermelerini iyi açıklamaktadır (Brdička ve Dvořák 1990).

Langmuir tarafından çeşitli varsayımlara dayanarak adsorpsiyon izotermi eşitliği türetilmiştir. Burada gaz moleküllerinin yüzeye monomoleküler katman halinde adsorplandığı ve katalizörün yüzeyinin sadece tek gaz molekülünün bağlanabildiği özel bölgelerden oluştuğu varsayılmaktadır. Özel bölgelerin hepsi enerji yönünden eşdeğer olarak kabul edilir. Ayrıca adsorplanmış gaz moleküller arasında etkileşimin olmadığı da varsayımlardan biridir. Basıncın artışıyla birlikte bu özel bölgeler gaz molekülleri tarafından giderek doldurulmaya devam edilmektedir. Katalizörün yüzeyi doygunluğa ulaştıktan sonra özel bölgelerin hepsinin dolu olması nedeniyle basıncın artışının adsorplanmış gaz molekülleri üzerinde herhangi bir etkisi görülmemektedir. Langmuir molekülleri belli bir zaman dilimi için yüzeyde sabit bir yüzey kuvvetinin olduğunu kabul eder. Sabit sıcaklıkta belli basınç altında birim zamanda yüzeye adsorbe olan molekül sayısının yüzeyden desorbe olan molekül sayısına eşit olduğu bir denge oluşur (Moore 1990). Denge halinde bir yüzeyin gaz molekülleri ile dolu olan kısmına doldurulma derecesi denir ve θ ile gösterilir. Bu durumda yüzeyin serbest olan kısmı ise $1-\theta$ olur. Yüzeydeki özel bölgelerine dolduran moleküllerin sayısı (N_a) gaz basıncı ve serbest yüzey ile orantılıdır ve aşağıdaki eşitlikle tanımlanır:

$$N_a = kP(1-\theta)$$

Özel bölgeler den ayrılan (desorbe olan) moleküllerin sayısı (N_d) ise adsorbe olan moleküller ve doldurulmuş yüzey bölgesiyle orantılıdır:

$$N_d = k'\theta$$

N_a ve N_d denge halinde olduklarından $\theta = kP/(kP+k')$ elde edilir ve adsorplanmış madde miktarı (n_a) doldurulmuş yüzeye orantılı olduğundan

$$n_a = \frac{k_1 P}{1 + k_2 P}$$

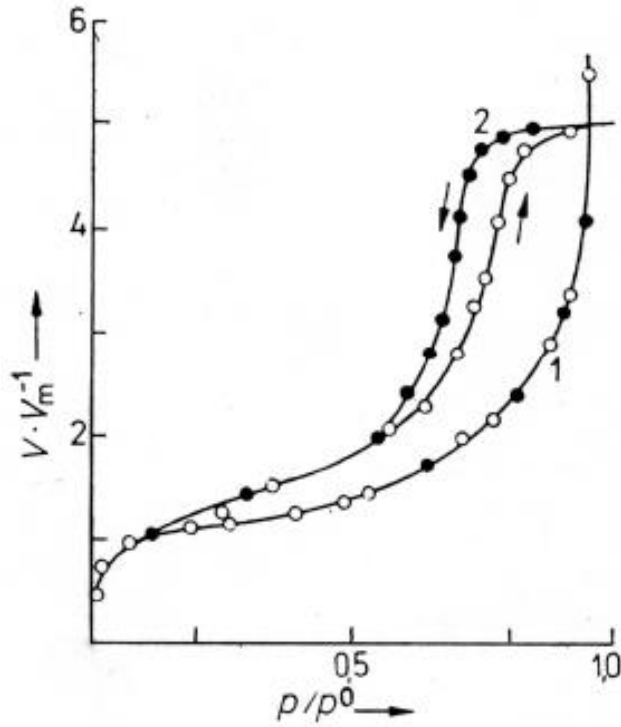
yazılır. Burada k_1 ve k_2 k ve k' yerine yazılan yeni sabitlerdir.

Eğer katalizör genişliği 2 nm ile 30 nm arasında olan gözenekli bir malzeme ise dar gözeneklerin cidarlarında adsorplanmış gaz tabakaları arasında kümeleşme meydana gelebilir ve menisküs oluşabilir. Bu bölgelerde adsorbatın doygunluk buhar basıncından daha düşük basınçlarda yoğunlaşma meydana gelir. Bu durum kapiler yoğunlaşma olarak isimlendirilir. Gözenekler gözenek içinde yoğunlaşmanın meydana geldiği bağlı basınç menisküsün yarıçapına (r) bağlıdır ve aşağıdaki Kelvin eşitliği ile tanımlanır:

$$\ln \frac{P}{P^0} = \frac{2V_m \gamma}{rRT}$$

Burada V_m yoğunlaşmanın hacimce kısmı, γ yüzey gerilimi, P^0 doygun buhar basıncı ve P gerçek basıncı göstermektedir.

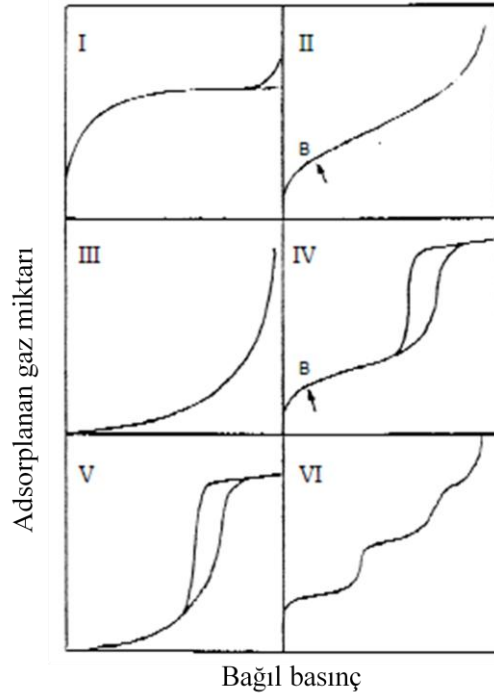
Kapiler yoğunlaşma nedeniyle gözenekli malzemelerin adsorpsiyon izotermi düz, gözeneksiz yüzeylerden farklılık gösterir. Şekil 1.15'deki örnek adsorpsiyon izoterminde bu durum şematize edilmiştir (Brdička ve Dvořák 1990).



Şekil 1.15. Gözeneksiz (1) ve gözenekli (2) malzemelere ait adsorpsiyon izotermi

Şekil 1.15’deki her iki adsorpsiyon izotermi başlangıçta düşük bağıl basınçlarda aynı yönelimler ile ilerlemektedir. Gözenekli malzemede belli bir değerden sonra V/V_m değeri gözeneklerin dolmaya başlaması nedeniyle gözeneksize göre daha hızlı artmaya başlamaktadır. Kapiler yoğunlaşmanın baskın hale geldiği basınç bölgesinde ölçüm sırasındaki basınç arttırılmasına yani adsorpsiyona veya azaltılmasına yani desorpsiyona bağlı olarak gözenekli malzemenin izoterminde iki farklılık gözlenir. Desorpsiyon eğrisinde adsorpsiyonunkine göre daha düşük bağıl basınçlara doğru kayma gerçekleşir. Desorpsiyon gecikmesi denilen bu durumun nedeni gözeneklerde oluşan menisküsün yoğunlaşmanın başlangıcında ve gözeneklerin doldurulmasından sonra farklı biçimde bükülmesidir (Brdička ve Dvořák 1990).

Adsorpsiyon eğrilerinin oluşturulmasında sabit sıcaklıkta adsorbatın bağıl basıncına bağlı olarak katalizörün gaz halindeki adsorbat ile yüklenmesi ölçülür. Düşük bağıl basınçlarda ilk önce mikrogözenekler, daha sonra mezo ve makrogözenekler adsorbat ile dolmaktadır. Düşük molekül yarıçapı (0,354 nm) nedeniyle azot standart adsorbat olarak kullanılır. Eğri şekillerine göre altı farklı tipte adsorpsiyon eğrileri vardır (Şekil 1.16).



Şekil 1.16. Gregg/Sing'e göre farklı tipteki adsorpsiyon izotermi

Tip I izotermi mikrogözenekli malzemelerin gaz adsorpsiyonunu tanımlamaktadır. Daha düşük bağıl basınç değerlerinde büyük miktarda gaz adsorplanmaktadır. Tip II'nin adsorpsiyon izotermi çok katmanlı sorpsiyonun varlığını göstermektedir. Bağıl basınçla birlikte adsorplanan gaz haciminde gerçekleşen ilk artıştan sonra adsorplanan hacimde tekrar hızlı bir artışın olması çok katmanlı sorpsiyonun bir sonucudur. Tip II grafiğindeki B noktası tek katmanlı tabakanın oluşumunun tamamlandığı bağıl basınç değerini ifade etmektedir. Tip III izotermi katalizörle zayıf etkileşen adsorbatın gaz adsorpsiyonunu temsil etmektedir. Adsorpsiyon eğrisi ancak yüksek basınçlarda aşırı artış göstermektedir. Tip IV'te çok katmanlı sorpsiyonun yanı sıra kapiler yoğunlaşma da meydana gelmektedir. Tip V'te de katalizör ile adsorbat arasında zayıf etkileşime ek olarak kapiler yoğunlaşma olmaktadır. Tip VI izotermi ise enerji yönünden eşit olmayan heterojen bölgeleri taşıyan katalizörün adsorpsiyon izotermelerini göstermektedir. İlk hızlı artıştan sonraki ikinci hızlı artışın şiddeti giderek azalmaktadır.

1.4.4. BET teorisi ve yüzey alanı

Azotun mikrogözenekli malzemelere adsorpsiyonunda olduğu gibi Tip I izotermi bağıl basıncın 0,3 değerini aldığı yere kadar Langmuir eşitliği ile tanımlanabilmektedir. Daha önce bahsedildiği üzere Langmuir katalizörün enerjiktenden eşdeğer olan homojen yüzeyinin adsorbat tarafından tek bir katman halinde kaplandığını varsaymaktadır. Ayrıca Langmuir'e göre katalizör yüzeyindeki özel bir bölgeye adsorpsiyon olasılığının komşu özel bölgelerinin dolu veya boş olmasına bağlı olmadığı da kabul edildiğinden aşağıdaki eşitliğe ulaşılır:

$$V = V_{mono} \frac{k(P / P^0)}{1 + k(P / P^0)}$$

Eşitlikteki V belli bağıl basınçtaki adsorplanmış gaz hacmini temsil etmektedir. Bağıl basınç değeri (P/P^0) havadaki adsorbatın adsorpsiyon sıcaklığındaki bağıl basıncının (P) doymuş buhar basıncına (P^0) oranlanmasıyla hesaplanır. V_{mono} tüm katalizör yüzeyini tek katman ile kaplamak için gereken gazın adsorbat hacmidir ve k ise gaz moleküllerinin adsorpsiyon ve desorpsiyonuna ait hız sabitlerini içeren bir sabittir.

Yüksek bağıl basınçlarda $V = V_{mono}$ 'ya eşitlendiğinden artık Langmuir eşitliği geçerliliğini yitirmektedir.

Brunauer, Emmet ve Teller çok katmanlı tabakaların oluşumunu göz önüne alarak Langmuir eşitliğini genişleterek aşağıdaki eşitliği geliştirmişlerdir:

$$\frac{1}{V(P^0 / P - 1)} = \frac{1}{V_{mono} * C} + \frac{C - 1}{V_{mono} * C} \frac{P}{P^0}$$

Buradaki C adsorpsiyon hızlarını içine alan bir sabittir. Bir adsorbatın spesifik yüzey alanını bulmak için azot izotermelerinin değerlendirilmesinde Brunauer, Emmet ve Teller (BET) yöntemi kullanılır. Bunun için 77 K'de 0,05 ile 0,3 arasındaki bağıl basınç aralığında en az dört adsorpsiyon izotermi ölçülür. Brunauer, Emmet ve Teller tarafından katalizör yüzeyinin katman katman kaplandığı ve birinci katmanın oluşum hızı sabitinin daha sonraki oluşumlardan sapma gösterdiği kabul edilir. C sabiti bu hız sabitlerini içeren bir sabit olup izoterm eğrilerinin şekli hakkında bilgi verir. C sabiti değerlerinin hızlıca artması katalizör yüzeyinin adsorbat tarafından daha düşük bağıl basınçlarda yüksek oranlarda doldurulduğunu işaret eder. Yüksek C değerlerinde Tip I izotermeleri elde edilir, bu ise katalizörün mikrogözenekli bir yapıya sahip olduğunu gösterir.

Bir katalizörün yüzey özelliklerinin karakterize edilmesi için gözenek yapısının ve BET yüzey alanının bilinmesi çok önemlidir. Genel olarak yüzey alanı gazların adsorpsiyonunun incelenmesiyle hesaplanır. Teknikte en sık kullanılan yöntem ise azotun adsorpsiyonudur. Bir kap içindeki katı haldeki örnek içinde sıvı azot bulunan bir banyonun içine batırılarak sıcaklık sabit bir değere getirilir. Örneğin içinde kabın içine gaz azot gönderilerek bunun örnek tarafından adsorplanması incelenir. Adsorplanan gaz miktarı sabit sıcaklıkta basıncın bir fonksiyonu olarak ölçülmesiyle örnek için adsorpsiyon izotermeleri elde edilir. Daha sonra örnek kabının içindeki gaz basıncı adım adım düşürülerek desorpsiyon için de izotermeler hesaplanır.

Katalizörün önemli özelliklerinden biri olan yüzey alanı BET teorisi kullanılarak elde edilen izotermelerden hesaplanır. Azot gazının katalizör yüzeyini tek katman halinde kaplaması için gereken gaz miktarı Brunauer, Emmet ve Teller tarafından geliştirilen aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır (Brunauer vd 1938):

$$\frac{P/P^0}{V_{ads}(1-P/P^0)} = \frac{1}{V_M * C} + \frac{C-1}{C * V_M} * \frac{P}{P^0}$$

V_{ads} = adsorplanan gaz miktarı

V_M = tek katmanlı tabakanın gaz miktarı

P/P^0 = bağıl basınç

C = birimsiz sabit (Gaz-katı faz arası etkileşim)

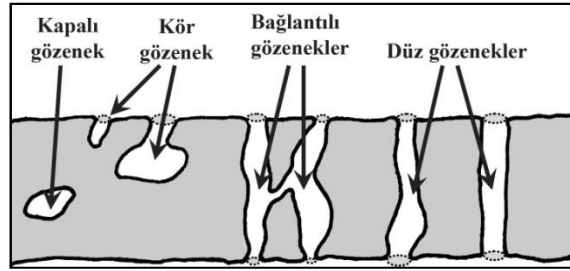
Bu eşitlik lineer formda $y=ax+b$ yazıldığında

$$\frac{C-1}{C * V_M} = a \quad \text{ve} \quad \frac{C-1}{C * V_M} = b$$

olur. Adsorplanan gaz miktarı bağıl basıncın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğünde yukarıdaki eşitlik ile tek katman için gerekli gaz miktarı üzerinden spesifik yüzey alanı hesaplanır. Gaz adsorpsiyonu üzerinden hesaplanabilen diğer bir önemli özellik ise katalizörün gözenek dağılımıdır. Bu hesaplamaların fiziksel temeli kapiler yoğunlaşmaya dayanmaktadır. Matematiksel olarak yüzey gerilimi bilinen bir adsorbatın oluşturduğu menisküsün şekli ile bağıl basınç arasındaki ilişkinin Kelvin eşitliğinin kullanılmasıyla gözenek dağılımı hesaplanır.

1.4.5. Civa porozimetresi

BET yönteminin tamamlayıcısı olan civa porozimetresi gözeneklerin içine civanın enjekte edilmesiyle gözenek boyutu ve gözenek boyutu dağılımını ölçen bir tekniktir. Bu yöntem ile boyutu 500 µm ile 3,5 nm arasında olan gözenekler analiz edilebilir. İncelenen örneğin gözenek boyutu dağılımı, toplam gözenek hacmi (porozite) ve görünen ve iskelet yoğunlukları hakkında bilgi verir.



Şekil 1.17. Gözeneklerin şematik gösterimi (Giesche 2006)

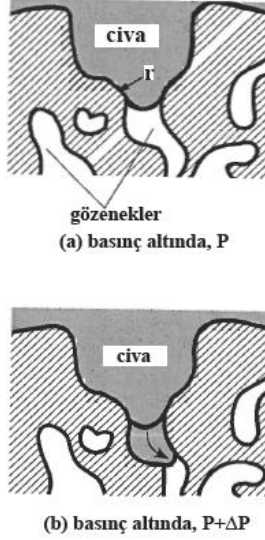
Yöntemin en önemli sınırlaması bir gözeneği en geniş girişinden ölçmesidir (Bkz. Şekil 1.17). Bu nedenle gözeneğin gerçek boyutu tam olarak belirlenemez. Kapalı gözeneklerin içine civa giremediğinden bunların analizi yapılamaz. Ayrıca gözeneklerin şekli ölçüm sonuçlarını etkilemektedir (Giesche 2006; Ishizaki vd 1998).

Civa porozimetresinin prensibi Şekil 1.18'de şematize edilmiştir. Şekli silindirik varsayılan içi r yarıçaplı gözenek civa içine konulduğunda civanın basıncı (P) yüzey gerilim (γ) tarafından dengelenir. P ve γ arasındaki ilişki

$$Pr = -2\gamma \cos \theta$$

ile verilir. Burada birçok katı için değeri 130° ile 140° arasında değişen θ , civa ile malzeme arasındaki temas açısıdır (Mikljej vd 1991). Civanın yüzey gerilimi 4,84 mN/m'dir. Şekil 1.18 (a)'da gösterildiği gibi artan P ile civa daha dar yerlere nüfuz eder. Gözenek hacmi gözeneklere giren civanın miktarından ölçülür. Böylece gözenek

boyutu ve hacmi uygulanan civa basıncı ve gözeneklere giren civanın hacmi vasıtasıyla saptanır.



Şekil 1.18. Civa porozimetresinin şematik gösterimi

R ile r+dr çapları arasındaki hacim (dV)

$$dV = -D_v(r)dr$$

$D_v(r)$ 'in gözenek boyutu fonksiyonunu temsil ettiği eşitliği ile verilir. γ ve θ 'in sabit kaldığı varsayılırsa diferansiyel denklem

$$Pdr + rdP = 0$$

halini alır. İlk iki eşitlik kombine edildiğinde $D_v(r)$ terimi

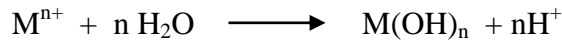
$$D_v(r) = P \frac{dV}{dP} \cdot \frac{1}{r}$$

ile ifade edilir. Bu eşitlik kullanılarak gözenek boyutu dağılımı eğrileri çizilir.

1.5. Sol – Jel Yöntemi

Katalizörler ve katalizör partiküllerini bağlamada kullanılan bağlayıcılar yaygın olarak Sol-jel yöntemiyle sentezlenmektedir. 1846 yılında Ebelman'ın tetraetoksisilanın atmosferdeki nem ile yavaş hidrolizi sonucu camsı jele dönüşümünü gözlemlemesi, yöntemin başlangıcını oluşturur. Bu nedenle de, Si(OEt)₄ camsı bileşikler için ilk başlangıç maddesi olarak bilinir. Seramik ve cam yapımı için uygun başlangıç maddelerinin kullanımı 1940'lı yıllarda bulunmuştur. Sol-jel terimi, koloidal süspansiyonların jelleştirilmesi ile katı bir fazın oluşumu anlamına gelmektedir (Sanchez ve Livage 1990). Brownian hareketlerle süspansiyon halde kalabilecek kadar yeterli büyüklüğe sahip partiküllerin bir sıvı faz içerisindeki disperizasyon karışımına "sol" denir. Sol'ler çözücü-partikül etkileşimlerine göre liyofobik (zayıf çözücü-partikül etkileşimi) ve liyofilik (güçlü çözücü-partikül etkileşimi) olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Jel; sıvı içeren bir katıdır ve katı ile sıvının oldukça iyi karıştığı bir ağ yapısıdır. Tüm sol'ler jel'e dönüştürülemez. Jel oluşumu için güçlü çözücü-partikül etkileşimi olması önemli bir kriterdir (Turner 1991).

Sol-jel alanındaki çoğu çalışmalarda başlangıç maddeleri olarak genellikle M(OR)_n formundaki alkoksitler (M: metal, n: değerlik, R: alkil, C_xH_{2x-1}) kullanılmaktadır. Alkoksitler uygun anorganik monomer kaynaklarıdır ve birçok organik çözücüde çözünürler (Schmidt 1988). Yöntemin temelini, anorganik polimerizasyon tepkimeleri ile sol'ün jel fazına dönüşümü oluşturur (Sanchez ve Livage 1990). Sol-jel yönteminde başlangıç maddesi olarak hidrolize olabilen tuzlar ve metal alkoksitler kullanılabilir. Çıkış maddesi olarak hidrolize olabilen bir tuz kullanıldığında metal katyonunun hidrolizi;



şeklinindedir. Çoğu durumda ortama bir baz ilavesi ile tepkimenin ürünler yönüne ilerlemesi sağlanır.

Metal alkoksitler, başta hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri olmak üzere birçok nükleofilik yer değiştirme ve katılma tepkimelerini verirler. Metal alkoksitlerin

reaktifliği, metal atomunun elektronegatifliğine ve doymamışlığına bağlıdır. Düşük elektronegatifliği ve koordinasyon sayısının tamamen dolu olması nedeniyle silisyum alkoksitler, yaygın olarak kullanılan diğer tetravalent metal alkoksitlerle kıyaslandığında oldukça düşük reaktiviteye sahiptir (Sanchez ve Ribot 1994). Bazı tetravalent alkoksitlerin reaktivlik sıralaması aşağıdaki gibidir;



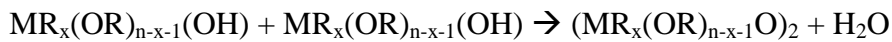
Sol-jel tepkime mekanizmalarının çoğunun anlaşılabilmesinde geçiş metal atomlarına kıyasla daha düşük reaktiviteye sahip olan ve kontrollü çalışma imkanı verebilen silisyumlu sistemler esas alınmıştır. Genelde, bir mineral asit (örn. HCl) veya baz (NH₃) katalizör varlığında dört fonksiyonlu Silisyum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

Sol-jel yöntemi temelde 2 reaksiyon üzerinde gerçekleşir. Bunlar, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıdır. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları aşağıdaki genel şekilde gösterilebilir:

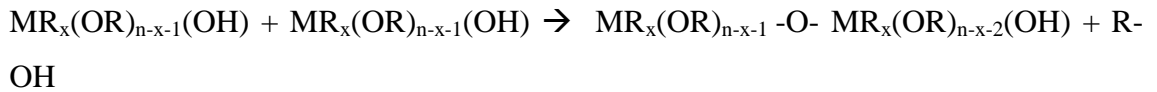
Hidroliz:



Kondenzasyon:



veya



Burada M bir metal veya yarımetali, R ise herhangi bir fonksiyonel grubu temsil etmektedir. Bu reaksiyonların kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesi ise sol-jel yöntemi olarak isimlendirilir.

Mineral asitlere örnek olarak hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit vb., organik asitlere örnek olarak asetik asit, formik asit, askorbik asit, sitrik asit, vb., bazlara örnek

olarak da amonyak, tetrametilamonyum hidroksit vb. verilebilir. Ayrıca bu katalizörler kondenzasyon reaksiyonlarının hızını ve derecesini de etkilemektedir.

Sol-jel yönteminin başlıca avantajları tepkenler, moleküler düzeyde homojen olduğundan elde edilen jel de homojendir (Mackenzie 1988). Bağ oluşumu çözelti içerisinde gerçekleştiği için tam bir stokiyometri oluşur (Dislich 1985), tepkimenin düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığı) gerçekleştirilmesi bir kolaylıktır. Düşük reaksiyon sıcaklıkları hibrit malzemelerin üretilmesini sağlar. Çözeltilerin kullanılabilmesi, ince film ve fiberlerin üretilmesine olanak verir (Mackenzie 1988). Bu çözeltilerin viskozitesinin düşük olması nedeniyle daldırma, püskürtme gibi basit yöntemlerle istenilen kalınlıkta filmler hazırlanabilmektedir (Sanchez ve Ribot 1994). Elde edilen jelden, kontrollü ısıtma sonucu gözenekli seramik ve amorf yapılar elde edilebilir. Bu malzemenin gözenek boyutu, çıkış maddelerinin bileşimleri değiştirilerek ayarlanabilir ve farklı gözenek boyutuna sahip malzemeler her zaman sentezlenebilir (Mackenzie 1988). Oldukça saf başlangıç maddeleri kullanılabildiği için yüksek saflıkta malzemeler sentezlenebilir (Dislich 1985).

Her yöntemde olduğu gibi sol-jel yöntemi de bazı dezavantajlara sahiptir. Bunlar; jelleşme ve ısıtma işlemler sırasında malzemede büzülme oluşması yöntemin en önemli dezavantajıdır. Zamanla viskozitenin değişmesi, çıkış malzemelerinin pahalı olması, proses süresinin bazen çok uzun olması, oluşan malzemede kalan, istenmeyen hidroksil grupları ve organik maddelerin kalıntılarını uzaklaştırma zorluğudur.

Yöntemin temel reaksiyon ve mekanizmaları üzerine yapılan çalışmalar, karşılaşılan sorunları çözmeyi ve daha geniş bir uygulama alanı oluşturmayı amaçlamaktadır.

1.6. Amaç

Uçucu organik bileşiklerin metal oksit karışımından oluşan yüksek gözenekliliğe ve geniş yüzey alanına sahip heterojen katalizör kullanarak katalizlenme prosesi ile uzaklaştırılmasının detaylı olarak incelenmesi bu çalışmanın temel amacıdır. Bu amaçla çalışmanın ilk bölümünde oksit karışımı sentezlenmiş, sentezlenen oksit karışımının asidik, bazik, ve iyonik karakterdeki bağlayıcı türü ve oranı ile olan ilişkisi araştırılmıştır. İdeal bağlayıcısı ve bağlayıcı/katalizör oranı belirlenen sisteme farklı oranlarda nano boyutta TiO_2 partikülleri eklenerek termokatalitik aktivitesine ek olarak fotokatalitik aktivite kazanması sağlanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde pratik kullanımlar için bu çalışma kapsamında tasarlanan katalitik fırın kullanılarak, uçucu organik bileşiklerin katalizlenme ile uzaklaştırılma etkinliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçların pişirme fırınlarındaki yemek pişirme esnasında ve sonrasında oluşabilecek kirliliklerin katalitik olarak uzaklaştırılması uygulamalarına önemli katkılarda bulunacağı düşünülmektedir.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Materyal

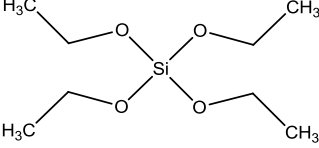
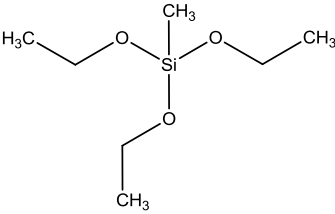
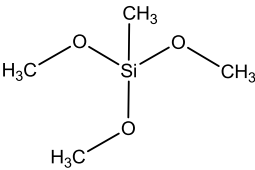
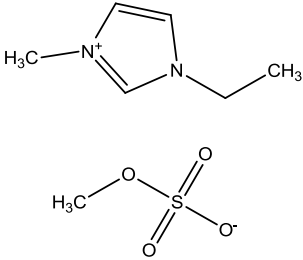
2.1.1. Kullanılan kimyasallar

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasallar Çizelge 2.1' de verilmiştir.

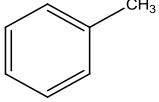
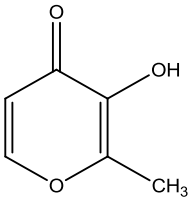
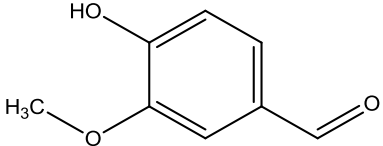
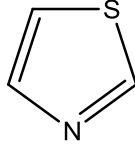
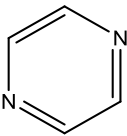
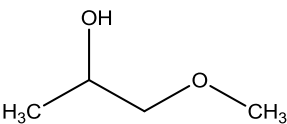
Çizelge 2.1. Kullanılan kimyasal maddeler

| Kimyasal Adı | Kimyasal Formülü | Safılık Derecesi | Üretici Firma |
|---|---|------------------|---------------|
| Seryum (IV) oksit, <3 µm | CeO ₂ | %90 | Aldrich |
| Kobalt (II, III) oksit | Co ₃ O ₄ | | Avocado |
| Mangan (IV) oksit, <5 µm | MnO ₂ | %75 | Aldrich |
| Titanyum Dioksit, 21nm | TiO ₂ | | Degussa |
| Alüminyum oksit 90 aktif asidik, 0,063-0,200 mm | Al ₂ O ₃ | | Merck |
| Seryum (III) Nitrat Hekzahidrat | Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O | %99 | Aldrich |
| Bakır (II) Nitrat Trihidrat | Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O | %99-104 | Sigma-Aldrich |
| Mangan (II) Nitrat Hekzahidrat | Mn(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O | %98 | Aldrich |
| Sodyum Hidroksit | NaOH | ≥%99 | Merck |

Çizelge 2.1'in devamı

| | | | |
|--|---|----------|-----------|
| Potasyum Hidroksit | KOH | ≥%84 | Merck |
| Lityum Hidroksit | LiOH | | Merck |
| Sezyum Hidroksit monohidrat | CsOH.H ₂ O | | Aldrich |
| Tetraetoksisilan TEOS |  | %100 | Dynasylan |
| Metiltrioksisilan, MTEOS |  | %100 | Dynasylan |
| Metiltrimetoksisilan, MTMOS |  | %100 | Dynasylan |
| Asetik asit | CH ₃ COOH | | Merck |
| 1-Etil-3- metilimidazolyum metilsülfat |  | | Merck |
| Levasil 200S/30, 15nm | SiO ₂ | %30 suda | Bayer |

Çizelge 2.1'in devamı

| | | | |
|--------------------------|---|-------|---------------|
| Toluen |  | | Merck |
| Maltol |  | %85 | Aldrich |
| Vanilin |  | %99 | Sigma Aldrich |
| Tiyazol |  | ≥%98 | Fluka |
| Pirazin |  | ≥%99 | Aldrich |
| Etanol, EtOH | CH ₃ CH ₂ OH | %99.9 | Merck |
| 1-metoksi-2-propanol, PM |  | %99.9 | Merck |

2.1.2. Kullanılan cihazlar

Çalışmalar sırasında kullanılan cihazların markaları ve hangi amaçla kullanıldıkları Çizelge 2.2’ de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Kullanılan cihazlar ve özellikleri

| Cihazın Adı | Markası | Çalışmalardaki kullanım alanı |
|--------------------------------------|---|--|
| Terazi | Precisa | Tartım işlemlerinde kullanıldı. |
| Magnetik Karıştırıcı | Variomag Multipoint | Magnetik karıştırma işlemlerinde kullanıldı. |
| Sprey Tabanca | Trux JT-90, 1.8mm | Kaplama çözeltisinin yüzeye uygulanması işlemlerinde kullanıldı. |
| Kül Fırını | Nabetherm | Kaplamaların sertleştirilmesinde kullanıldı. |
| Titeşimli Değirmen ve Elek | Retsch | Katalitik tozların homojenleştirilmesinde ve elenmesinde kullanıldı. |
| Fotoğraf makinası | CANON 300 D | Soya yağ testi sonuçlarının fotoğraflarının çekilmesinde kullanıldı. |
| Mikroskop | Olympus, DP20 BX41M | Kaplamaların karakterizasyonunda kullanıldı. |
| Profilometre | Mahr, Perthometer M1 | Kaplamaların yüzey profillerinin tanımlanmasında kullanıldı. |
| Optik Profilometre | Zygo, Newview 7200 | Kaplamaların yüzey profillerinin 3 boyutlu tanımlanmasında kullanıldı. |
| FT-IR Spektrofotometresi | Bruker Tensor 27 model FT-IR Spektrofotometresi | Bağlayıcı sisteminin, bileşenlerinin ve kaplamaların karakterizasyonunda kullanıldı. |
| X-Ray Floresans Spektroskopisi (XRF) | Rigaku, ZSX Primus II | Kaplamaların element ve oksit bileşimlerinin tayininde kullanıldı. |

Çizelge 2.2'nin devamı

| | | |
|---|---|---|
| Termal Gravimetrik Analiz (TGA) | TA Instruments, TGA Q500 | Kaplamaların termal davranışının karakterize edilmesinde kullanıldı. |
| Fiziksel adsorpsiyon-kemisorpsiyon (BET) | Quantachrome, iQ-C | Kaplama bileşimlerinin yüzey alanlarının ve gözenek dağılımlarının belirlenmesinde kullanıldı. |
| Cıva Porozimetresi | Quantachrome, Poremaster | Kaplama bileşimlerinin gözenekliliğinin ve gözenek boyut dağılımının belirlenmesinde kullanıldı. |
| Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) | FEI, Quanta 200 FEG | Kaplamaların yüzey morfolojileri, kalınlıkları ve elementel analizlerinin belirlenmesinde kullanıldı. |
| Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) | Varian CP 3800, Varian Saturn 2200 MS dedektör, Kapileri kolon; Varian VF-5ms | Kaplamaların katalitik aktivitelerinin ölçülmesinde kullanıldı. |
| Katalitik fırın* | Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okuluna tez projesi kapsamında yaptırıldı. | Kaplamaların katalitik aktivitelerinin belirlenmesinde model fırın olarak kullanıldı. |

*Katalitik fırın'a ait özellikler Bulgular ve Tartışma bölümünde verilmiştir.

2.2. Metot

2.2.1. Katalitik metal oksit karışımlarının sentezlenmesi

Katalitik metal oksit karışımının hazırlanması amacıyla Al_2O_3 destekli metal oksit karışımı sentezlendi. Sentez prosedürü şu şekildedir:

40.47g (0.141 mol) $Mn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, 11.63g (0.05 mol) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 15.20g (0.035 mol) $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 30g etil alkol ve 30g saf su kullanılarak $50^\circ C$ sıcaklıkta çözüldü. Bu karışıma 100g Al_2O_3 90 aktif asidik eklendi ve $70^\circ C$ 'deki su banyosunda 3 saat boyunca ağzı açık bir kavanozda karıştırıldı ve çözgenin buharlaşması sağlandı. Elde edilen karışım $500^\circ C$ 'deki fırın'da 1 saat boyunca kalsine edildi ve daha sonra bilyalı değirmende 1 saat süresince öğütüldü ve elde edilen toz 0.140mm'lik elekten elendikten sonra kullanıldı.

Yukarıda sentezlenen Al_2O_3 destekli metal oksit karışımının 45g'na 12g MnO_2 , 1,50g $CoxOy$, 1,50g CeO_2 ilave edilerek cam baget yardımıyla homojen hale gelinceye kadar karıştırıldı.

2.2.2. Bağlayıcı sentezlenmesi

Katalitik metal oksit karışımlarından kaplama çözeltisi hazırlamak için bazik, asidik ve iyonik katalizli olmak üzere aşağıda verilen üç ayrı bağlayıcı sistemleri denendi.

2.2.2.1. Camsı sistemler ile hazırlanan bağlayıcı sistemi

Çizelge 2.3'e göre silisyum kaynağı olarak MTEOS ve TEOS bir cam kavanozda homojen olana dek karıştırıldı. Ardından gerekli alkali metal hidroksitler eklenerek hazırlanan stok çözelti bir gece boyunca karıştırmaya bırakıldı. SiO_2 kaynağı olarak kullanılan silisyum alkoksitlerin hidroliz reaksiyonlarının gerçekleşmesi için belirli miktardaki H_2O :1-metoksi-2-propanol (ağırlıkça (1:1) oranlarında) ile karıştırılarak stok karışıma damla damla eklendi. Böylelikle çeşitli alkali metalleri ve silisyum oksit içeren bağlayıcı çözeltileri elde edildi.

Çizelge 2.3. Çeşitli alkali metalleri ve silisyum oksitleri içeren camsı bağlayıcı sistemlerin içerikleri

| Sistem | MTEOS, g | TEOS, g | NaOH, g | KOH, g | CsOH, g | LiOH, g | H ₂ O, g | PM, g |
|--------|----------|---------|---------|--------|---------|---------|---------------------|-------|
| NaSi | 44,50 | 13,06 | 1,60 | - | - | - | 6,40 | 6,40 |
| NaKSi | 44,50 | 13,06 | 0,80 | 1,12 | - | - | 6,40 | 6,40 |
| NaCsSi | 44,50 | 13,06 | 1,12 | - | 3,50 | - | 6,40 | 6,40 |
| NaLiSi | 44,50 | 13,06 | 2,90 | - | - | 1,80 | 6,40 | 6,40 |

2.2.2.2. CH₃COOH/SiO₂/MTMOS ile hazırlanan bağlayıcı sistemi

0,40g asetik asit boş bir kavanoza tartıldı, üzerine 9,97g Levasil 300/30 ilave edildi ve manyetik karıştırıcı üzerinde 5dk boyunca 700rpm' de karıştırıldı. Daha sonra bu karışımın üzerine 4,43g MTMOS eklendi. Toplam çözelti 1 saat boyunca karıştırıldıktan sonra kullanıma hazır hale geldi.

2.2.2.3. İyonik Sıvı/SiO₂/MTMOS ile hazırlanan bağlayıcı sistemi

0,19g 1-Etil-3-metilimidazolyum metilsülfat (iyonik sıvı) boş bir kavanoza tartıldı, üzerine 11,87g Levasil 200S/30 ilave edildi ve manyetik karıştırıcı üzerinde 5dk boyunca 700rpm' de karıştırıldı. Daha sonra bu karışımın üzerine 7,93g MTMOS eklendi. Toplam çözelti 1 saat boyunca karıştırıldıktan sonra kullanıma hazır hale geldi.

2.2.3. Termokatalitik kaplama çözeltilerinin hazırlanması

Katalitik kaplamalar terimi kullanım kolaylığı açısından tezin bundan sonraki bölümlerinde sadece ısı ile etki gösterenler termokatalitik olarak, sadece ışık ile etki gösterenler fotokatalitik olarak, hem ısı hem de ışık ile etki gösterenler termofotokatalitik olarak tanımlanacaktır.

2.2.3.1. Camsı bağlayıcı sistemle hazırlanan kaplama çözeltileri

Çizelge 2.4'de belirtilen miktarlar kullanılarak kaplama çözeltileri hazırlandı. Kaplama çözeltileri hazırlamak için 2.2.1' de sentezlenen katalitik metal oksit karışımı üzerine karıştırılırken camsı sistem çözeltisi damla damla ilave edildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra çözgen ilave edilerek kaplama çözeltisi hazır hale getirildi.

Çizelge 2.4. Camsı bağlayıcı sistemle hazırlanan kaplama çözeltilerinin içerikleri

| Numune no | Katalizör, g | Bağlayıcı çözelti miktarı ve sistemi | PM, g | Bağlayıcı/Katalizör oranı* (a/a) |
|-----------|--------------|--------------------------------------|-------|----------------------------------|
| 1 | 3,67 | 12,16g NaSi | 8,84 | 50/50 |
| 2 | 3,67 | 8,11g NaSi | 8,62 | 40/60 |
| 3 | 3,67 | 4,10g NaSi | 8,58 | 25/75 |
| 4 | 3,71 | 12,16g NaKSi | 8,86 | 50/50 |
| 5 | 3,71 | 8,11g NaKSi | 8,79 | 40/60 |
| 6 | 3,71 | 4,10g NaKSi | 8,67 | 25/75 |
| 7 | 3,88 | 12,16g NaCsSi | 9,83 | 50/50 |
| 8 | 3,88 | 8,11g NaCsSi | 9,57 | 40/60 |
| 9 | 3,88 | 4,10g NaCsSi | 9,26 | 25/75 |
| 10 | 3,00 | 12,16g NaLiSi | 4,84 | 50/50 |
| 11 | 3,00 | 8,11g NaLiSi | 5,56 | 40/60 |
| 12 | 3,00 | 4,10g NaLiSi | 6,23 | 25/75 |

2.2.3.2. CH₃COOH/SiO₂/MTMOS bağlayıcı sistemiyle hazırlanan kaplama çözeltileri

Çizelge 2.5'de belirtilen miktarlar kullanılarak kaplama çözeltileri hazırlandı. Kaplama çözeltileri hazırlamak için 2.2.1'de sentezlenen katalitik metal oksit karışımı üzerine karıştırılırken CH₃COOH/SiO₂/MTMOS sistem çözeltisi damla damla ilave edildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra çözgen ilave edilerek kaplama çözeltisi hazır hale getirildi.

Çizelge 2.5. CH₃COOH/SiO₂/MTMOS bağlayıcı sistemiyle hazırlanan kaplama çözeltileri içerikleri

| Numune no | Katalizör, g | Bağlayıcı çözelti miktarı, g | PM, g | Bağlayıcı/Katalizör oranı* (a/a) |
|-----------|--------------|------------------------------|-------|----------------------------------|
| 13 | 3,34 | 10,00 | 8,93 | 50/50 |
| 14 | 3,34 | 6,67 | 8,56 | 40/60 |
| 15 | 3,34 | 3,33 | 8,16 | 25/75 |
| 16 | 3,34 | 2,50 | 8,10 | 20/80 |
| 17 | 3,34 | 1,76 | 8,00 | 15/85 |
| 18 | 3,34 | 1,11 | 7,92 | 10/90 |

2.2.3.3. İyonik Sıvı/SiO₂/MTMOS bağlayıcı sistemiyle hazırlanan kaplama çözeltileri

Çizelge 2.6'da belirtilen miktarlar kullanılarak kaplama çözeltileri hazırlandı. Kaplama çözeltileri hazırlamak için 2.2.1'de sentezlenen katalitik metal oksit karışımı üzerine karıştırılırken İyonik Sıvı/SiO₂/MTMOS sistem çözeltisi damla damla ilave edildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra çözgen ilave edilerek kaplama çözeltisi hazır hale getirildi.

Çizelge 2.6. İyonik Sıvı/SiO₂/MTMOS bağlayıcı sistemiyle hazırlanan kaplama çözeltileri içerikleri

| Numune no | Katalizör, g | Bağlayıcı çözelti miktarı, g | PM, g | Bağlayıcı/Katalizör oranı* (a/a) |
|-----------|--------------|------------------------------|-------|----------------------------------|
| 19 | 3,53 | 6,70 | 9,40 | 40/60 |
| 20 (TK-3) | 3,53 | 4,30 | 9,00 | 30/70 |
| 21 | 3,53 | 3,30 | 8,80 | 25/75 |
| 22 (TK-2) | 3,53 | 2,50 | 8,70 | 20/80 |
| 23 | 3,53 | 1,80 | 8,60 | 15/85 |
| 24 (TK-1) | 3,53 | 1,10 | 8,40 | 10/90 |

2.2.4. Termofotokatalitik kaplama çözeltilerinin hazırlanması

Sertleştirilmiş kaplamadaki oranı belli olacak şekilde 2.2.1’ de hazırlanan 24 no’lu çözeltiliye ağırlıkça belli oranlarda ticari olarak bulunan nano TiO₂ partikülleri ilave edildi. Kullanılan oranlar aşağıdaki gibidir:

Çizelge2.7. İyonik Sıvı/SiO₂/MTMOS bağlayıcı sistemiyle hazırlanan termofotokatalitik kaplama çözeltileri içerikleri

| Numune no | Katalizör, g | TiO ₂ , g | Bağlayıcı çözelti miktarı, g | PM, g | Bağlayıcı/Katalizör/TiO ₂ oranı* (a/a) |
|------------|--------------|----------------------|------------------------------|-------|---|
| 25 (TFK-1) | 3,53 | 0,20 | 1,13 | 8,90 | 10/85/5 |
| 26 (TFK-2) | 3,53 | 0,44 | 1,25 | 9,50 | 10/80/10 |
| 27 (TFK-3) | 3,53 | 1,00 | 1,42 | 10,90 | 10/70/20 |
| 28 (TFK-4) | 3,53 | 1,80 | 1,70 | 12,60 | 10/60/30 |

2.2.5. Kaplama çözeltilerinin uygulanması

Kaplamanın kirli yüzeye tutunması istenilen düzeyde mümkün değildir. Kaplanacak substratların temizliği, kaplamaların bütün özelliklerini etkileyeceğinden, substratlar kaplanmadan önce temizlenmelidir. Bu tez çalışması süresince kullanılan emaye plakalar yüzeyinde bulunabilecek yağı temizlemek amacıyla sırasıyla kloroform ve etanol ile yıkanarak temizlendi.

Elde edilen son karışım kullanılarak önceden temizlenmiş emaye substratlar üzerine spre yöntemi ile kaplama yapıldı ve oda sıcaklığında 60 dak bekletildikten sonra 500°C’de 1 saat süreyle sertleştirildi.

2.2.6. Kullanılan Analiz Yöntemleri

Katalitik aktivite tayini: Kaplamaların katalitik aktivitelerinin belirlenmesinde ön değerlendirme amacıyla camsı ve porselen emayelerin kendiliğinden temizlenme özelliğinde kullanılan test uygulanmıştır. Bu amaçla elde edilen 28 farklı bileşime sahip kaplamanın ve referans kaplamanın performansı TS ISO 8291 (TSE 2003) standardına göre soya yağı kullanılarak test edilmiştir.

Ön değerlendirmeden geçen kaplamaların katalitik aktivite ölçümlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla ISO 22197-1 (ISO 2007) standardında tanımlanan test cihazı referans alınarak prototip bir katalitik fırın imalatı yapılmıştır. Kaplamaların termokatalitik, fotokatalitik ve termofotokatalitik aktiviteleri bu fırın kullanılarak toluen, vanilin, maltol, tiyazol ve pirazin model kirliliklerine karşı GC-MS kullanılarak konsantrasyondaki zamanla % azalma olarak tespit edilmiştir.

Kaplama bileşiminin ve morfolojisinin analiz edilmesi: Katalitik aktivite testlerinden soya yağına karşı yapılan testlerde ön değerlendirmeyi geçen TK-1 kodlu kaplama sisteminin sırasıyla ön kurutması yapılan bağlayıcısına, bağlayıcı bileşenlerine ve devamında TK-1, TK-2 ve TK-3 kodlu kalsinasyonu yapılmış kaplamalardan kazınarak elde edilen tozlara ait FT-IR ölçümleri KBr ile pellet yapılarak alınmıştır. Termokatalitik, termofotokatalitik ve referans kaplama sistemlerine ait kütle kayıpları TGA ölçümleri ile belirlendi. Kaplama bileşimlerinden kazınarak elde edilen partiküllerin yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek hacmi ölçümleri sırasıyla birbirini tamamlayıcı olan BET ve Civa porozimetresi tekniği ile belirlendi. Kaplamaların bileşimleri lokal olarak EDX analizi ile daha genel olarak ise XRF teknikleri kullanılarak belirlendi. Yüzey morfolojilerinin belirlenmesinde ise optik profilometre ve SEM teknikleri kullanıldı.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Kendiliğinden temizlenme özelliğinin test edilmesi

Bu test, kızartma, ızgara ve pişirme cihazlarının camısı ve porselen emaye cidarlarının kendiliğinden temizlenme özelliğinin belirlenmesi için kullanıldı. Yağın kendiliğinden temizlenebilen kızartma ve pişirme cihazlarının emaye cidarları ile temas ederek yanması bir yükseltgenme reaksiyonudur.

250°C'ta yanma işleminin tamamlanamaması sebebiyle, yükseltgenmemiş yanma kalıntıları işlem sırasında gözeneklerin içinde birikir, neticede, parlak görünümlü bir kaplama oluşur. Bu testte belirtilen metod, bir deney yağının soğuk kaplamaya doğrudan uygulanması sebebiyle yüzey üzerindeki yağ miktarı pratik kullanımda gözlenenden daha fazladır. Kaplamanın gözenekli yapısı, yağın ince bir film halinde yayılmasını sağlar ve oksijenin etkisini kolaylaştırır. Gözenekli yapı, kaplamanın toplam yüzey alanının daha büyük olmasını sağlar.

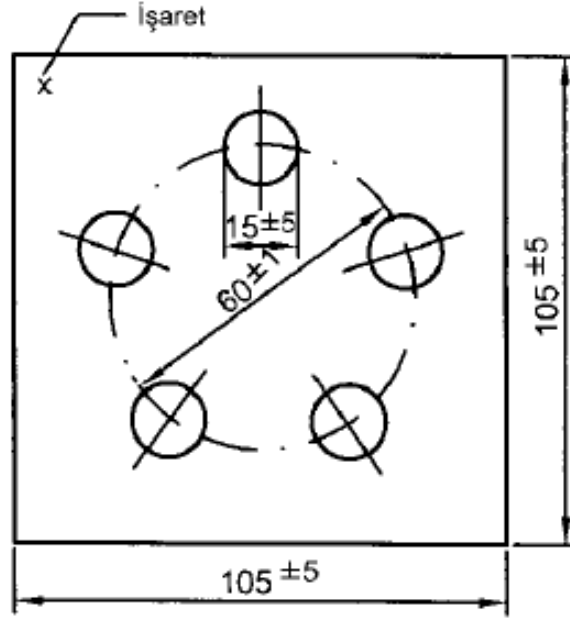
Bu testte belirtilen metod, aşağıda verilen sebeplerle sadece bir karşılaştırma metodu olarak kullanılabilir:

- a) Yanma işlemi, fırındaki havalandırma şartlarına bağlıdır, bu durum fırından fırına değişir.
- b) Soya yağının eski olması veya farklı bileşimde olması farklı sonuçlar verebilir.
- c) Parlaklığın değerlendirilmesi subjektiftir, kendi kendini temizleyen camısı ve porselen emayelerin sert yüzeyi ve parlaklığın kısmen farklılık gösterebilmesi objektif ölçmelerin yapılmasına izin vermez.

Deney yağı olarak mutfakta kullanım kalitesinde rafine edilmiş soya yağı kullanılır. Ticarî saflıktaki bu yağın bileşimi tam olarak bilinmektedir. Bu yağın 3 aydan daha eski olmaması gerekir. Yağ kullanılmadığı süre, ağzı kapalı bir kaptaki 5 - 7°C sıcaklıkta muhafaza edildi. Fırın olarak sıcaklığı (250 ± 10)°C'ta tutulabilen kül fırını kullanıldı. Izgara, fırın içine en az 30 mm'lik bir yükseklikte yerleştirilebilir şekilde raflar halinde

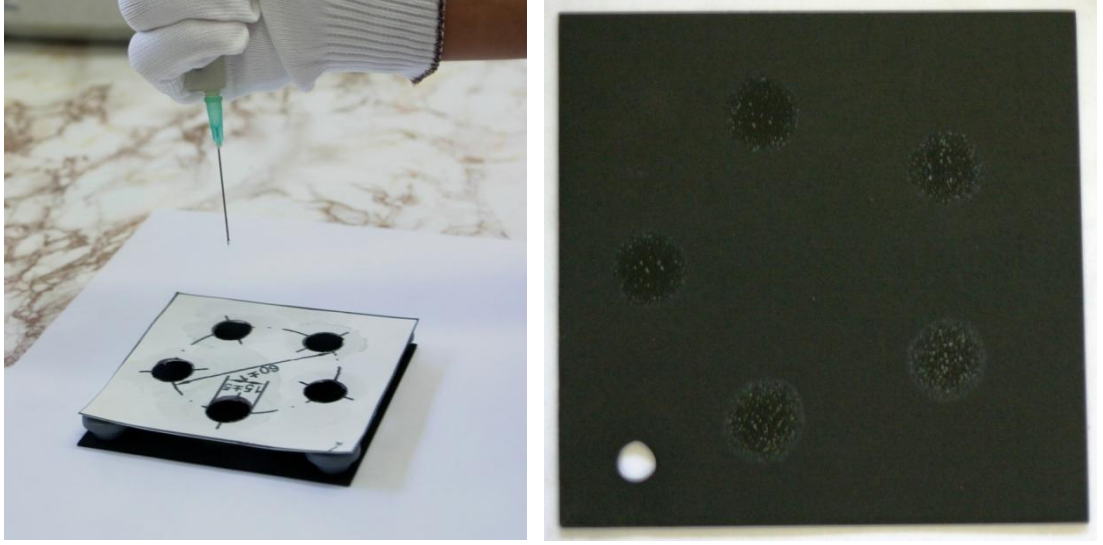
kullanıldı. 20 - 25 mg kütleye sahip soya yağı damlaları oluşturmak için pipet kullanıldı. Şablon olarak ise her biri 15 mm çapında, 5 adet deliği olan, bir köşesinde işaret bulunan (Şekil 3.1) ve köşelerinde aralayıcı destek görevi gören 4 adet ayağı olan karton kalıp kullanıldı.

Ferro tarafından kullanılan Ferro firmasına ait özel olarak hazırlanmış kendiliğinden temizlenebilen camsı ve porselen emaye referans kaplama olarak kullanıldı. Referans kaplama sadece bir deney için kullanıldı. Deney numuneleri ile referans numuneler, şablona tekrar yerleştirilebilmelerini sağlamak amacıyla işaretlendi. Ölçüler mm'dir.



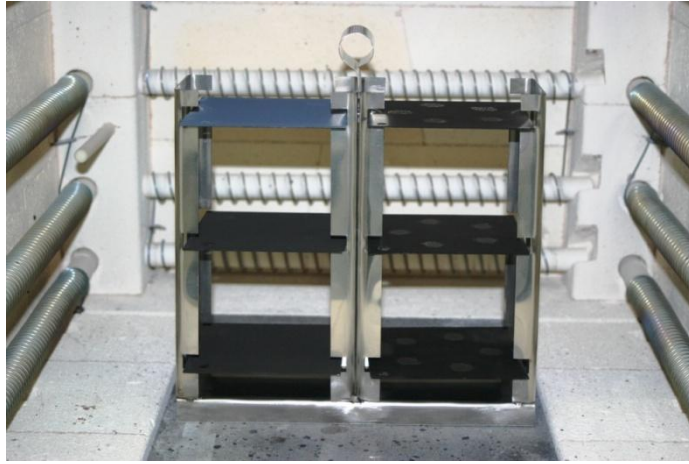
Şekil 3.1. Kendiliğinden temizlenme özelliğinin tayininde kullanılan şablon'a ait ölçüler

Üzerindeki işaret numunenin üzerindeki işaret ile karşılaştırılarak ve kenarların paralel olması sağlanarak, şablon (Şekil 3.2) soğuk kaplama üzerine yerleştirildi. Kütlesi yaklaşık 20 - 25 mg olan soya yağı şablonun 5 deliğinin her birinden kaplama numunesi üzerine 20 mm'lik bir yükseklikten damlatıldı. Beş damla soya yağı (kütlesi yaklaşık 20-25mg'a denk gelmektedir) aynı şekilde soğuk referans kaplama üzerine de damlatıldı.



Şekil 3.2. Şablon yardımı ile soya yayığının kaplama yüzeylerine uygulanması

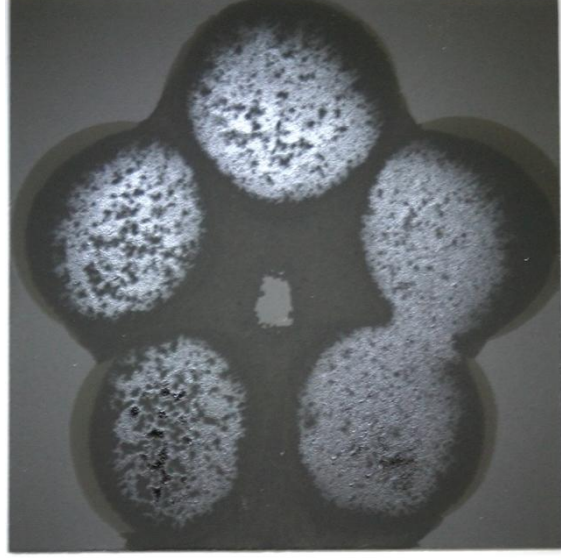
Her iki kaplamanın da aynı ısıl ve atmosferik şartlara maruz kalmasını sağlamak amacıyla, kaplama ve referans kaplama birbirine yakın olacak şekilde beraberce kül fırını içindeki ızgara üzerine yerleştirildi. Kaplamalar $250 \pm 10^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa 1 saat süreyle maruz bırakıldı. Kaplamalar fırından çıkarıldıktan sonra 18 - 28°C 'luk ortam sıcaklığında havada soğumaya bırakıldı.



Şekil 3.3. Soya yağı uygulanmış kaplama yüzeylerinin fırında test edilmesi

Şablonun delikleri vasıtasıyla yağa maruz kalan 5 alandan en az 3 tanesinde bir yüzey parlaklığı gözleninceye kadar, kaplama ve referans kaplama kullanılarak deney

tekrarlandı. Referans kaplama ve deney numunesi için parlaklığın gözlemlendiği işlem sayısı ayrı ayrı kaydedildi.



Şekil 3.4. Kendiliğinden temizlenebilme özelliği testi sonrası Ferro sistemine ait katalitik kaplamanın parlaklığının değerlendirilmesi

Kaplamaların kendiliğinden temizlenme özelliğini değerlendirme, deney numunesi üzerinde parlak bir görünüş oluşması için gerekli işlem sayısı ile referans numune üzerinde aynı parlaklığın oluşması için gerekli işlem sayısı karşılaştırılarak yapıldı. Kaplama üzerindeki temizlenme işlem sayısı, referans kaplama üzerindeki temizlenme işlem sayısı ile karşılaştırıldığında iki sayı arasındaki fark 1'den büyük değilse, kaplama ve referans kaplamanın kendiliğinden temizlenme özelliğinin aynı olduğu kabul edildi. Şekil 3.4'de Ferro sistemine ait kaplamanın 2. çevrim sonundaki fotoğrafı yer almaktadır, kaplamanın yüzeyindeki yağ damlalarının bulunduğu yuvarlak bölgelerin 2. çevrimin sonunda parladığı gözlenmiştir. Çizelge 3.1'de ise bu tez kapsamında geliştirilen kaplamalara ait test sonuçları yer almaktadır. Bu sonuçlar Ferro sisteminin test sonucundaki parlaklığı referans alınarak verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kendiliğinde temizlenme özelliği test sonuçları

| Örnek | Bağlayıcı türü | Bağlayıcı/Katalizör | Test sonuçları |
|--------------|---|---------------------|--------------------------------|
| <i>Ferro</i> | - | - | 2. Çevrimden sonra parladı |
| <i>1</i> | MTEOS/TEOS/NaOH | 50/50 | 1. Çevrimden sonra parladı |
| <i>2</i> | MTEOS/TEOS/NaOH | 40/60 | 2. Çevrimden sonra parladı |
| <i>3</i> | MTEOS/TEOS/NaOH | 25/75 | 3. Çevrimden sonra parladı |
| <i>4</i> | MTEOS/TEOS/NaOH/KOH | 50/50 | 1. Çevrimden sonra parladı |
| <i>5</i> | MTEOS/TEOS/NaOH/KOH | 40/60 | 2. Çevrimden sonra parladı |
| <i>6</i> | MTEOS/TEOS/NaOH/KOH | 25/75 | 3. Çevrimden sonra parladı |
| <i>7</i> | MTEOS/TEOS/NaOH/CsOH | 50/50 | 1. Çevrimden sonra parladı |
| <i>8</i> | MTEOS/TEOS/NaOH/CsOH | 40/60 | 2. Çevrimden sonra parladı |
| <i>9</i> | MTEOS/TEOS/NaOH/CsOH | 25/75 | 3. Çevrimden sonra parladı |
| <i>10</i> | MTEOS/TEOS/NaOH/LiOH | 50/50 | 1. Çevrimden sonra parladı |
| <i>11</i> | MTEOS/TEOS/NaOH/LiOH | 40/60 | 2. Çevrimden sonra parladı |
| <i>12</i> | MTEOS/TEOS/NaOH/LiOH | 25/75 | 3. Çevrimden sonra parladı |
| <i>13</i> | MTMOS/CH ₃ COOH/SiO ₂ | 50/50 | 2. Çevrimden sonra parladı |
| <i>14</i> | MTMOS/CH ₃ COOH/SiO ₂ | 40/60 | 3. Çevrimden sonra parladı |
| <i>15</i> | MTMOS/CH ₃ COOH/SiO ₂ | 25/75 | 4. Çevrimden sonra parladı |
| <i>16</i> | MTMOS/CH ₃ COOH/SiO ₂ | 20/80 | 5. Çevrimden sonra parladı |
| <i>17</i> | MTMOS/CH ₃ COOH/SiO ₂ | 15/85 | 5. Çevrimden sonra parladı |
| <i>18</i> | MTMOS/CH ₃ COOH/SiO ₂ | 10/90 | 5. Çevrimden sonra parladı |
| <i>19</i> | MTMOS/CH ₃ COOH/IL | 40/60 | 6. Çevrimden sonra parladı |
| <i>20</i> | MTMOS/CH ₃ COOH/IL | 30/70 | 7. Çevrimden sonra parladı |
| <i>21</i> | MTMOS/CH ₃ COOH/IL | 25/75 | 7. Çevrimden sonra parladı |
| <i>22</i> | MTMOS/CH ₃ COOH/IL | 20/80 | 7. Çevrimden sonra parladı |
| <i>23</i> | MTMOS/CH ₃ COOH/IL | 15/85 | 8 – 9 Çevrimden sonra parladı |
| <i>24</i> | MTMOS/CH ₃ COOH/IL | 10/90 | 9 – 11 Çevrimden sonra parladı |
| <i>25</i> | MTMOS/CH ₃ COOH/IL | 10/85/5 | 9. Çevrimden sonra parladı |
| <i>26</i> | MTMOS/CH ₃ COOH/IL | 10/80/10 | 8. Çevrimden sonra parladı |
| <i>27</i> | MTMOS/CH ₃ COOH/IL | 10/70/20 | 8. Çevrimden sonra parladı |
| <i>28</i> | MTMOS/CH ₃ COOH/IL | 10/60/30 | 8. Çevrimden sonra parladı |

Çizelge 3.1'deki sonuçlara göre 1-12 numara ile kodlanmış baz katalizli camı sistemler ile hazırlanan kaplamaların en fazla üç çevrim sonra parladığı görülmektedir. Bu sistemler kendi aralarında değerlendirildiğinde katalitik oksit/bağlayıcı oranı arttıkça çevrim sayısı beklenildiği gibi artmıştır. Çevrim sayısının bu kadar düşük olması kaplama kalınlığı ile doğru orantılıdır. Bu sistemlerin kaplama kalınlığı 20µm'nin altındadır. Bu kalınlığın üzerine çıkıldıkça kaplamalarda çatlama meydana gelmektedir.

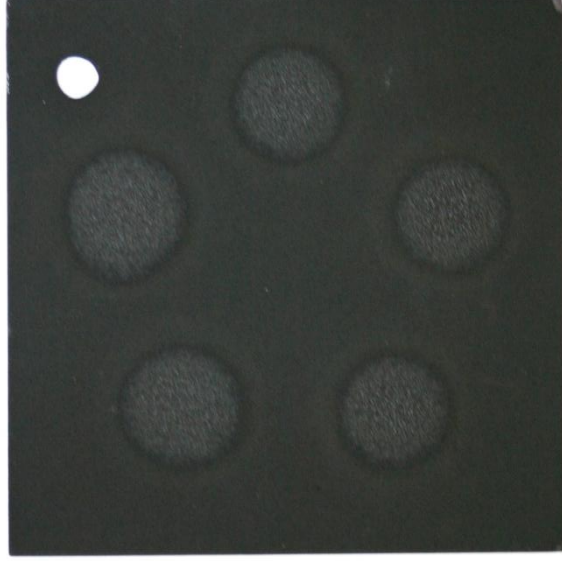
Benzer bir durum 13-18 numara ile kodlanmış asit katalizli sistemler ile hazırlanan kaplamalar içinde geçerlidir. Burada ise katalitik oksit/bağlayıcı oranı arttıkça çevrim sayısı artsa da belirli bir noktadan sonra bu artış doygunluğa ulaşmaktadır çünkü bu sistemler içinde kaplama kalınlığı 60-100µm arasında değişmekte olup bu kalınlığın üzerine çıkıldıkça kaplamada çatlama ve zamanla substrat yüzeyinden kabuk şeklinde atmalar meydana gelmektedir.

19-24 numara ile kodlanmış iyonik sıvı katalizliğindeki bağlayıcı sistem ile hazırlanan kaplamalarda ise 150 µm'ye yakın kaplama kalınlığı elde edilebilmiş ve bu doğrultuda beklenildiği gibi çevrim >10 olarak bulunmuştur.

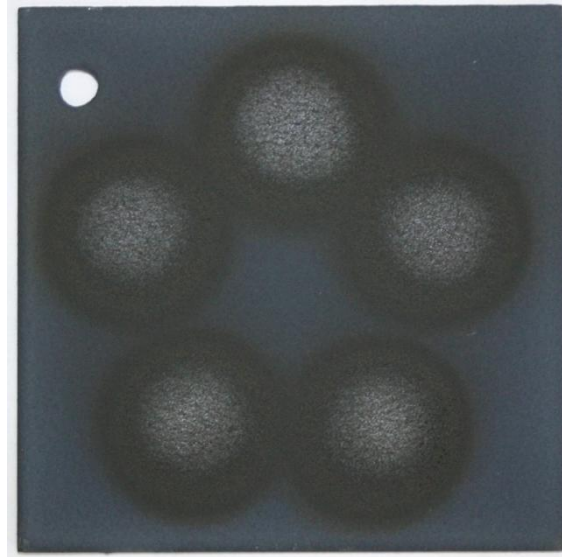
24 no'lu sisteme farklı oranlarda nano TiO₂ partikülleri ilave edilmesiyle hazırlanan 25-28 numara ile kodlanmış sistemlere ait çevrim sonuçlarında ise kaplama kalınlığı 190 µm'ye kadar çıkmasına rağmen makro gözenekleri dolduran nano partiküller nedeniyle test sonuçları sayısı 2-3 çevrim kadar azalmıştır. Kaplama bileşimindeki nano partiküller her ne kadar kaplamanın toplamdaki yüzey alanını arttırsa da kendiliğinden temizlenebilme özelliği için yağın girebileceği genişlikteki makro gözeneklerin boyutunu azalttığı için yüzeyde parlamalar erken gözlenmiştir. Kaplamaların toplam gözenekliliği, gözenek çapları, gözenek boyut dağılımları gibi sonuçları sırasıyla BET, civa porozimetresi ve SEM görüntülerinin sonuçlarının yer aldığı ileriki bölümlerde daha detaylı olarak tartışılmıştır.

Şekil 3.5.a ve 3.5.b'de ise sırasıyla TK-1(örnek no: 24) ve TFK-1(örnek no: 25) sistemleri ile yapılan kaplamalara ait tamamlanmış çevrim sonuçlarının görüldüğü fotoğraflar yer almaktadır. Fotoğraflardan görüldüğü gibi kaplamalardaki parlaklık

derecesi Ferro sisteminin parlaklığı ile karşılaştırıldığında yüzeyin aşırı pürüzlü olmasından dolayı daha az gözükmetedir. TFK-1 sisteminin kendi rengi beyaz renge sahip TiO_2 partikülleri nedeniyle renk siyahtan laciverte doğru kaymış olup ayrıca yağ damlayan bölgelerin kenarlarının siyah renkte gözükmesi yüzeydeki yağdan kaynaklanan ıslak görünüm nedeniyledir.



Şekil 3.5.a. TK-1 sistemlerine ait kendiliğinden temizlenebilme özelliği test sonuçlarına ait fotoğraf



Şekil 3.5.b. TFK-1 sistemine ait kendiliğinden temizlenebilme özelliği test sonuçlarına ait fotoğraf

3.2. FT-IR Analiz Sonuçları

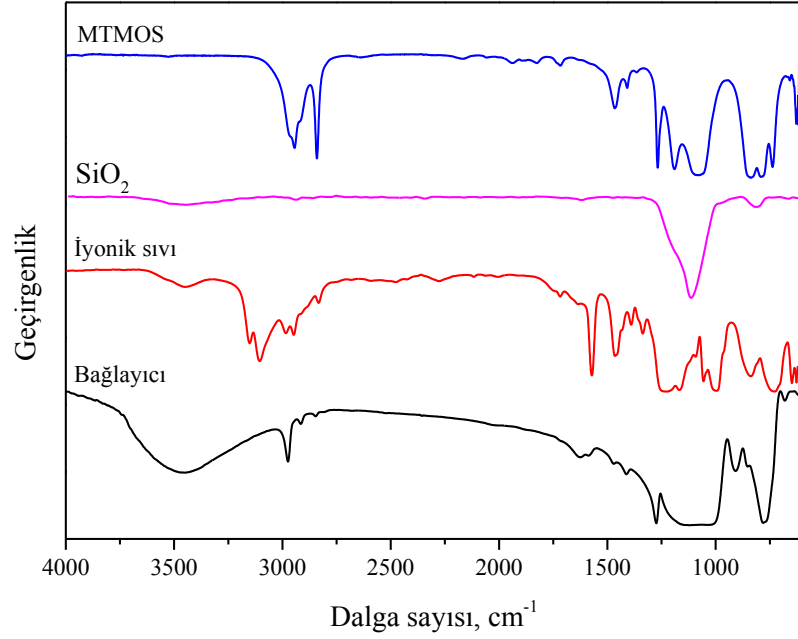
Kullanılan bağlayıcının yapısının araştırılması amacıyla FT-IR analizi yapıldı. Şekil 3.6'da MTMOS, SiO₂, iyonik sıvı ve 80°C' de 1 gece kurutulmuş bağlayıcının FT-IR spektrumları verilmiştir.

MTMOS'un FT-IR spektrumunda gözlemlenen piklerin dalga sayıları, bunların hangi tür titreşimler ve hangi organik gruplara ait olduğu Çizelge 3.2'de ayrıntılı olarak belirtilmiştir. SiO₂ spektrumunda ise orta infrared bölgesi aralığında yer alan 800 ile 1300 cm⁻¹ arasında bir ana band görülmektedir. Bu band 1200 cm⁻¹, ~1150 cm⁻¹, ~1100 cm⁻¹ ve ~950 cm⁻¹'de gelen Si-O-Si ve Si-OH gruplarının gerilme ve eğilme titreşimlerine ait piklerin üst üste çakışmasıyla ortaya çıkmaktadır.

İyonik sıvının yapısında birçok organik grup bulunduğundan FT-IR spektrumunda birçok pik görülmektedir. Bunlardan 649, 730 ve 840 cm⁻¹'de gelenler aromatik halkadaki organik grupların eğilme titreşimlerinin ve 1053, 1095, 1338, 1464 ve 1573 cm⁻¹'de gelenler ise aromatik halka ve bu halkaya bağlı grupların gerilme titreşimlerinin sonucudur. İyonik sıvının anyonu olan metilsülfat'taki -OCH₃ ve S=O grupları ise 1165, 1228 ve 1393 cm⁻¹'de gerilme titreşimleri yapmaktadır. İyonik sıvının yapısındaki CH₃ ve CH₂ gruplarının yaptığı diğer titreşimler ise 2780 ile 3324 cm⁻¹ arasında gözlemlenmektedir (Silverstein vd 2005; Talaty vd 2004).

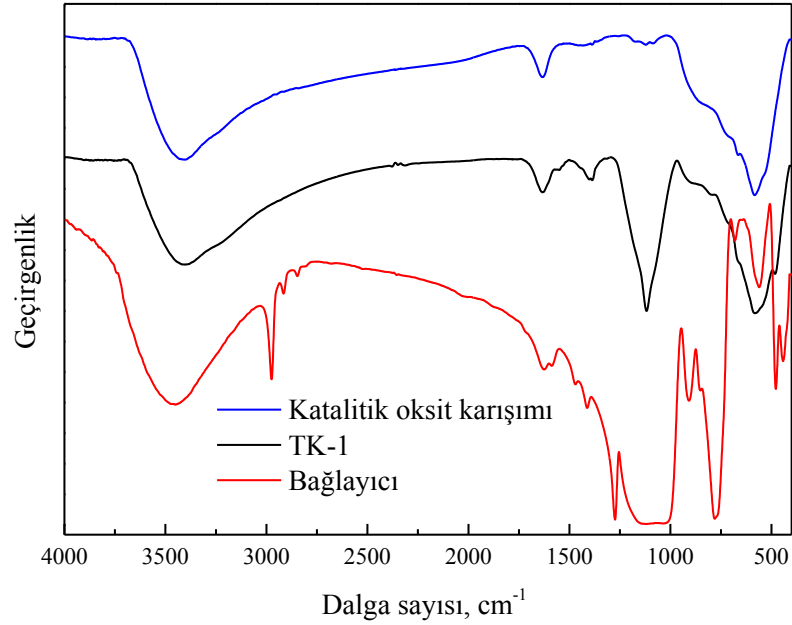
Çizelge 3.2. MTMOS'na ait FT-IR spektrumundaki piklerin tanımlanması

| Titreşim türü | Dalga sayısı, cm ⁻¹ | Açıklama |
|-----------------------------|--------------------------------|---|
| $\nu_{as} -CH_3$ | 2966 | Si-CH ₃ , Si-O-CH ₃ |
| $\nu_s -CH_3 / \nu_s -CH_2$ | 2944 | Si-CH ₃ , Si-O-CH ₃ |
| $\delta_{as} C-H$ | 1410 | Si-CH ₃ , Si-O-CH ₃ |
| $\delta_s C-H$ | 1267 | Si-CH ₃ , Si-O-CH ₃ |
| ν_{CH_3} | 840 | Si-CH ₃ , Si-O-CH ₃ |
| $\nu_{as} C-Si$ | 788 | Si-CH ₃ |



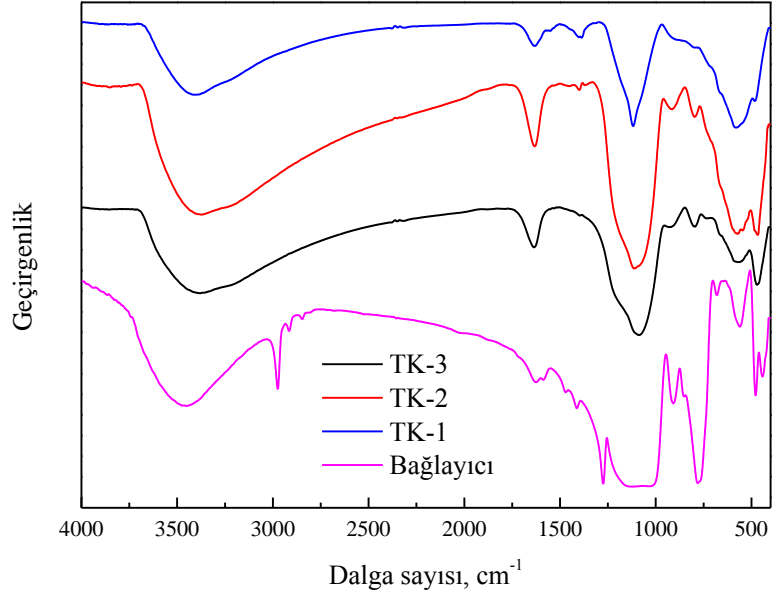
Şekil 3.6. MTMOS, SiO₂, iyonik sıvı ve bağlayıcıya ait FT-IR spektrumları

Şekil 3.6'daki 80 °C'de 1 gece kurutulmuş bağlayıcıya ait FT-IR spektrumunda iyonik sıvıya ait pikler bunun miktarının bağlayıcıda çok düşük olması nedeniyle belirgin olarak gözlemlenmemektedir. MTMOS'un hidroliz edilmesi ve kondenze olması sonucunda Si-OCH₃ gruplarına ait 2966, 2944, 1410, 1267 ve 840 cm⁻¹'deki piklerin şiddetlerinde bu yapıdan metanol uzaklaşması sonucunda azalma meydana gelmiştir. Buna rağmen Si-C gruplarına ait 775 cm⁻¹'deki pikin şiddetinde herhangi bir değişim meydana gelmemiştir. Buna karşın 3460 ve 910 cm⁻¹'de Si-OH grubuna ait yeni titreşim pikleri belirlemiştir. Hidroliz ve kondenzasyon sonucunda oluşan Si-O-Si bağlarına ait piklerin 1250 ile 950 cm⁻¹ aralığında geldiği gözlemlenmektedir (Osswald ve Fehr 2006; Zaharescu vd 2001). Tüm gözlemler MTMOS'daki -OCH₃ gruplarının hidroliz edildiğini ve hidroliz edilen silanların kondenze olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.7. Katalitik oksit karışımına, TK-1 sistemine ve bağlayıcıya ait FT-IR spektrumları

Şekil 3.7'deki TK-1'e ait FT-IR spektrumu kurutulmuş bağlayıcı ve kullanılan katalitik oksit karışımının FT-IR spektrumu ile karşılaştırılmıştır. Bağlayıcıda var olan yaklaşık 2973 cm^{-1} 'deki CH_2 ve CH_3 gruplarına ve 788 cm^{-1} 'deki Si-C grubuna ait olan titreşim pikleri TK-1 örneğinde hiç gözlenmemektedir. TK-1 spektrumunda Si-O-Si grubu yaklaşık 1117 cm^{-1} 'de, metal oksitler geniş band 965 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} aralığında ve adsorplanmış su ise 3400 cm^{-1} ve 1634 cm^{-1} 'de pikler vermektedir. Katalitik karışımının hazırlanmasında kullanılan metal bileşiklerinin içindeki safsızlıkların ve bu metal oksitlerin bazik olması nedeniyle havadan karbondioksit adsorplanması/absorplanması sonucu oluşan karbonat iyonlarına ait titreşim piki 1395 cm^{-1} 'de görülmektedir. Sonuç olarak bağlayıcıdaki MTMOS'a ait organik grupların kaplamanın sertleştirilmesinden sonra yanmasıyla yapı SiO_2 'e dönüşmektedir. Elde edilen TK-1 kaplaması tamamen oksitlerden oluşmaktadır.

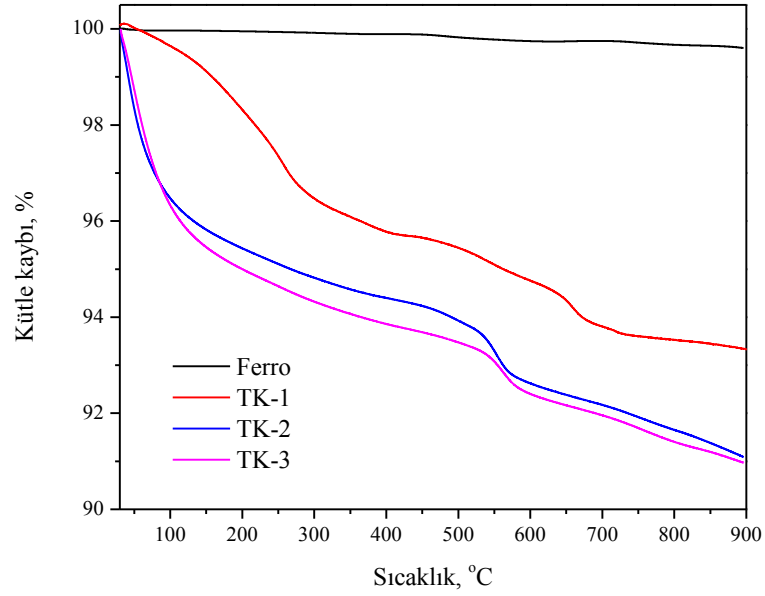


Şekil 3.8. TK-1, TK-2, TK-3 ve bağlayıcıya ait FT-IR spektrumları

Kaplamadaki bağlayıcı miktarı arttırıldığında (Şekil 3.8) karbonat iyonlarına ait 1395 cm^{-1} 'deki pikin şiddeti azalarak tamamen kaybolmaktadır. Bunun nedeni kullanılan metal oksit yüzeylerinin yeteri kadar kalın SiO_2 tabakasıyla kaplanması sonucu metal oksit yüzeylerinin asidik karakterli yapılmasıyla CO_2 'in bunların yüzeyine difüzyonu ve/veya adsorplanmasının engellenmesi olabilir. Ayrıca bağlayıcı miktarı artışıyla Si-O-Si ve yüzey Si-OH gruplarına ait zayıf pikler belirgin hale gelmektedir.

3.3. TGA Analiz Sonuçları

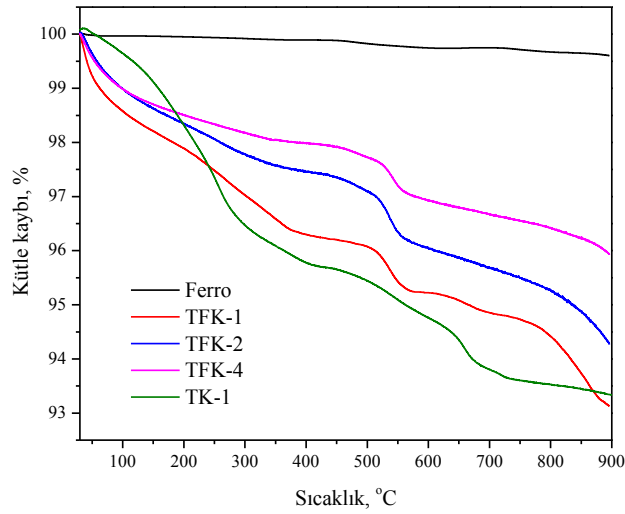
Kaplamaların termal davranışlarını karakterize etmek amacıyla 500°C’ de 1 saat kalsine edilen filmlerden TGA analizleri yapıldı. Şekil 3.9’da TK-1, TK-2, TK-3 ve Ferro sistemlerine ait TGA sonuçları yer almaktadır. Grafiğe bakıldığında Ferro sistemi hariç diğer tüm sistemlerde belirgin bir kütle kaybı gözlenmektedir. Ayrıca bu kayıp kaplamadaki bağlayıcı oranının artması ile birlikte artış göstermektedir. Yapılan analiz sonuçlarında 900°C’de TK-1’de %7.76, TK-2’de %8.91, TK-3’de %9.03, Ferro örneğinde ise %0.41 olarak kütle kaybı gözlenmiştir.



Şekil 3.9. TK-1, TK-2, TK-3 ve Ferro sistemlerine ait TGA analizleri

Şekil 3.9’deki TGA eğrilerinde görüldüğü üzere kütle kayıpları 200°C ve 500°C civarında gerçekleşmektedir. Bölüm 3.5’te değinilen FT-IR analiz sonuçlarına göre bağlayıcıda var olan CH₂ ve CH₃ gruplarına ve Si-C grubuna ait olan titreşim pikleri TK-1 örneğinde hiç gözlenmemektedir. Bağlayıcıdaki MTMOS’un organik kısmının kaplamanın sertleştirilmesinden sonra yanarak SiO₂’e dönüştüğü için elde edilen kaplamalar tamamen oksitlerden oluşmaktadır. Dolayısıyla buradan kaynaklanan bir kütle kaybı söz konusu değildir. TK-1’e ait IR spektrumunda sadece O-Si-O grubuna, metal oksitlere ve adsorplanmış suya ait pikler gözlenmektedir. Bilindiği üzere atmosfer

koşullarında metal oksitlerin yüzeyinde zamanla hidroksi grupları oluşmaktadır. Ayrıca katalitik karışımının hazırlanmasında kullanılan metal bileşiklerinin içindeki safsızlıkların ve bu metal oksitlerin bazik olması nedeniyle havadan CO₂'in adsorplanması/absorplanması sonucu oluşan karbonat iyonlarına ait titreşim piki görülmektedir. Kütle kaybının nedeni de bunlardır. Kütle kaybının bağlayıcı miktarına bağlı olarak artış göstermesi yukarıda bahsedilen nedenlerle uyum göstermektedir.

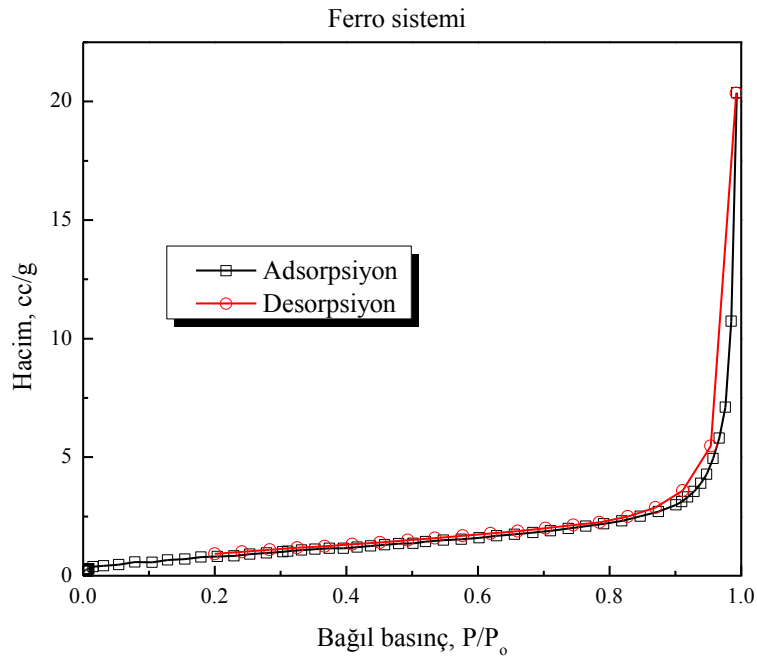


Şekil 3.10. TFK-1, TFK-2, TFK-4 ve TK-1 sistemlerine ait TGA analizleri

Şekil 3.10'daki TGA analizi sonuçlarına göre termofotokatalitik kaplamalardaki kütle kaybı termokatalitik kaplamalardaki kütle kaybından daha azdır. Termokatalitik kaplama bileşiminde yer alan katalitik oksit karışımından azaltılan miktar kadar termofotokatalitik kaplama bileşimine TiO₂ katılmıştır. Termofotokatalitik kaplamalardaki kütle kaybı kaplama bileşimindeki TiO₂ miktarı arttıkça azalma göstermektedir. Kaplama bileşiminde kullanılan TiO₂ partiküllerinin yüzeyinin asidik karakterde olmasından dolayı havadan CO₂ adsorplama kabiliyeti düşüktür. İlâveten bu ticari ürünün içerisinde karbonat iyonu safsızlığı bulunmamaktadır (Su ve Suarez 1997). Bu nedenle kaplamadaki TiO₂ miktarı arttıkça karışık oksitlerin kaplamadaki miktarının azalması nedeniyle tüm kaplamanın karbonat adsorplama kapasitesi düşmekte ve termofotokatalitik kaplamaların kütle kaybı termokatalitik kaplamalar ile karşılaştırıldığında daha az gerçekleşmiştir. TFK-1 örneğindeki %6.81'lik kayıp TFK-2, TFK-3, TFK-4 örneklerinde sırasıyla %5.73, %5.67 ve %4.06 olarak tespit edilmiştir.

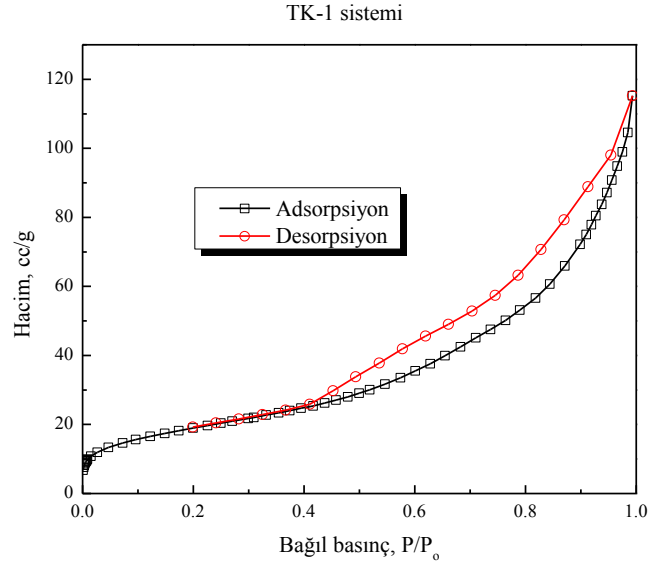
3.4. BET ve Porozimetre Ölçüm Sonuçları

BET analizleri kaplamaların yüzeyindeki malzemenin sertleştirilmesinden sonra yüzeyden kazınmasıyla elde edilen tozlar kullanılarak yapıldı. Ferro kaplaması tozundan yapılan analizden elde edilen izoterm eğrileri Şekil 3.11’de verilmiştir. İzoterm eğrileri BET teorisinde belirtilen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinden Tip II ile uyum göstermektedir. Buna göre adsorbant olarak kullanılan azot ile kaplamadaki partikülleri yüzeyleri arasında etkileşim zayıftır.



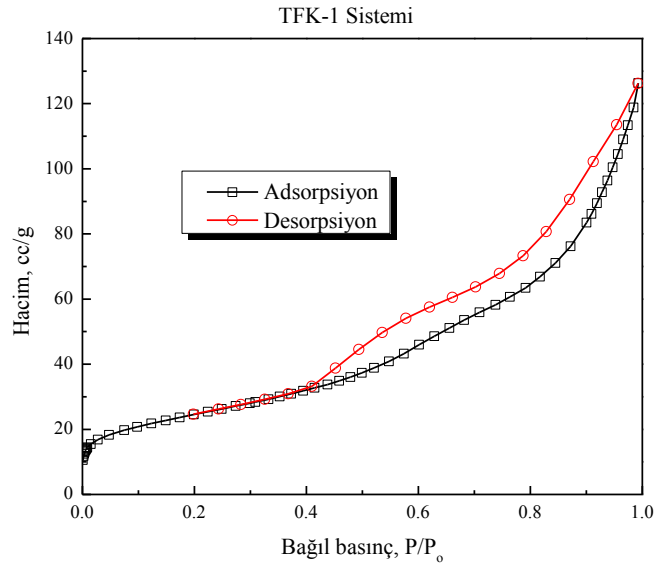
Şekil 3.11. Ferro sistemine ait izoterm grafiği

TK-1 örneğinden elde edilen Şekil 3.12’de çizilen izoterm eğrileri ise BET teorisinde verilen izoterm eğri tiplerinden Tip IV’e uymaktadır. TK-1’deki partiküllerin yüzeyinde tek katmanlı azot tabakasının oluşması yaklaşık 0,2 bağlı basıncında gerçekleşmektedir. Artan bağlı basınçla birlikte yüzeyde çok katmanlı azot tabakaları oluşmaktadır. 1 ile 0,4 bağlı basınç aralığında desorpsiyon eğrisinin adsorpsiyon eğrisinden farklılık göstermesi mikrogözeneklerde yoğunlaşmanın gerçekleştiğine işaret etmektedir. İlaveten bu izoterm eğrisinin Tip IV’e uyması TK-1’in yapısının mikrogözenek, mezogözenek ve makrogözeneklerden oluştuğunu göstermektedir.



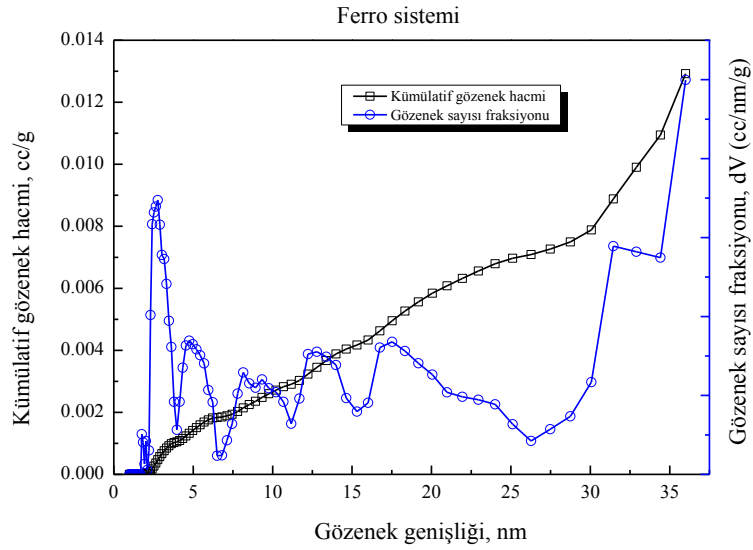
Şekil 3.12. TK-1 sistemine ait izoterm grafiği

TK-1 kaplamasının çözeltisine nano boyutta TiO₂ ilave edilmesiyle elde edilen TFK-1 kaplamasının izoterm eğrileri Şekil 3.13’de verilmiştir. Bu izoterm eğrisi TK-1’inden çok farklılık göstermemektedir. TK-1 ile TFK-1’in izoterm eğrileri arasında tek farklılık bunların hacim değerlerinin çok az farklılık göstermesidir. TK-1’in hacmi 110 cc/g iken TFK-1’in ki 120 cc/g’dır. Bu ise nanopartikül ilave edilmesinin adsorplanan azot hacmini arttırdığı anlamına gelmektedir.



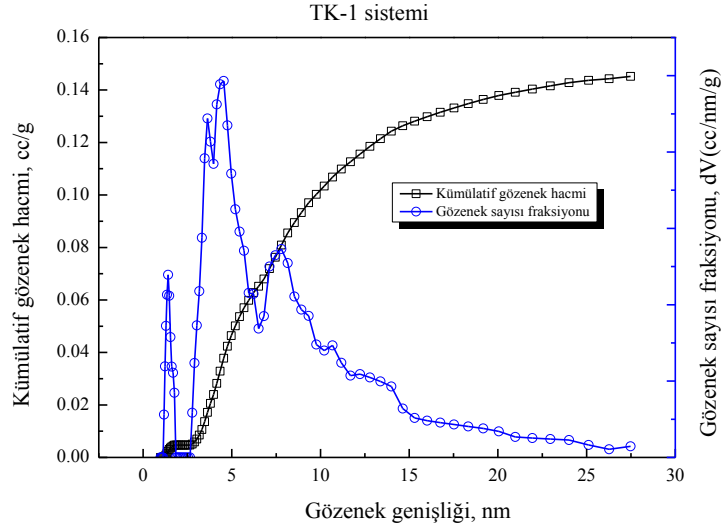
Şekil 3.13. TFK-1 sistemine ait izoterm grafiği

İzotermeleri yukarıda verilen örneklerin kümülatif gözenek hacimleri ve gözenek dağılımları hesaplanmıştır. Ferro örneğindeki gözeneklerin genişliklerinin dağılımı (Şekil 3.14) oldukça geniş bir aralıktadır. Buna göre kaplama IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözeneklerden oluşmaktadır. Gözeneklerin genişliği 1 nm ile >35 nm aralığındadır. Mikrogözeneklerin fraksiyonu ise kümülatif gözenek hacminde çok düşük seviyededir.



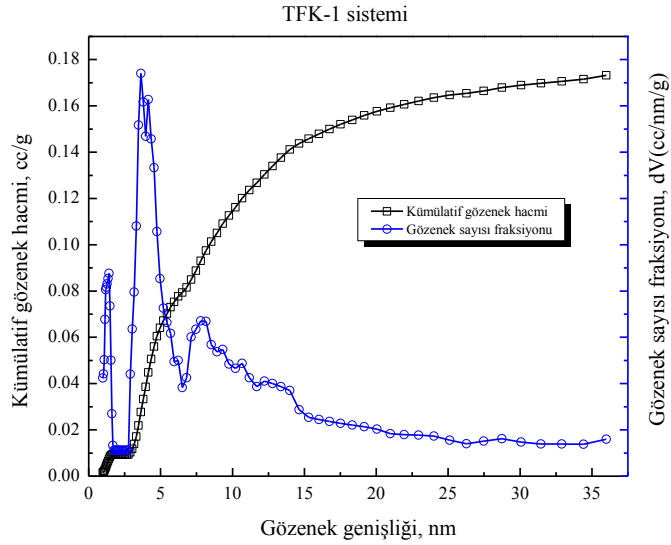
Şekil 3.14. Ferro sistemine ait kümülatif gözenek hacmi ve gözenek sayısı fraksiyonu grafiği

Ferro örneğinin aksine TK-1'de çoğu gözeneklerin genişliği 1 nm ile 15 nm arasında yer almaktadır (Şekil 3.15). Gözeneklerin çoğu 5 nm genişliğindedir. TK-1 örneği de IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözenekli yapıya sahiptir. Fakat fraksiyonu az da olsa kaplamada mikrogözenekler bulunmaktadır. TK-1'in kümülatif hacmi (0.140 cc/g) Ferro örneğine (0.013 cc/g) oranla yaklaşık on kat daha fazladır.



Şekil 3.15. TK-1 sistemine ait kümülatif gözenek hacmi ve gözenek sayısı fraksiyonu grafiği

Şekil 3.16'daki kümülatif gözenek hacmi dağılımına göre TFK-1'in kümülatif hacmi (0.15 cc/g) ile TK-1'in ki (0.14 cc/g) arasında Ferro örneğinde olduğu gibi çok büyük fark yoktur. Bu kaplamadaki gözeneklerin genişliği 1 ile 15 nm aralığındadır. Buna göre TFK-1 kaplaması da IUPAC'a göre mezogözenekli olarak sınıflandırılmaktadır. Gözenek genişliği dağılım yönünden TK-1 ile TFK-1 arasındaki fark çok bariz olarak gözlemlenmemektedir.



Şekil 3.16. TFK-1 sistemine ait kümülatif gözenek hacmi ve gözenek sayısı fraksiyonu grafiği

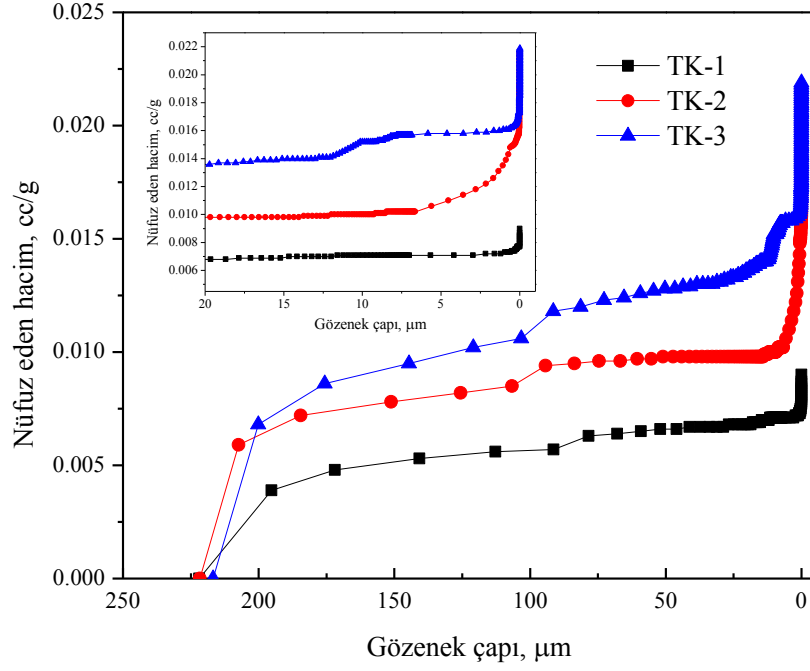
Yapılan hesaplamalar sonucunda Çizelge 3.3’de belirtildiği gibi Ferro, TK-1 ve TFK-1 sistemlerine ait BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek hacimleri hesaplanmıştır. Buna göre kaplamaların hazırlanmasında kullanılan nanopartiküllerin miktarı arttıkça elde edilen kaplamanın daha gözenekli olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 3.3. Sistemlere ait BET analiz sonuçları

| | Ferro | TK-1 | TFK-1 |
|-------------------------------------|--------------|-------------|--------------|
| BET yüzey alanı (m ² /g) | 3 | 69 | 88 |
| Ortalama gözenek çapı (nm) | 36 | 4.4 | 4.6 |
| Gözenek hacmi (cc/g) | 0.013 | 0.145 | 0.173 |

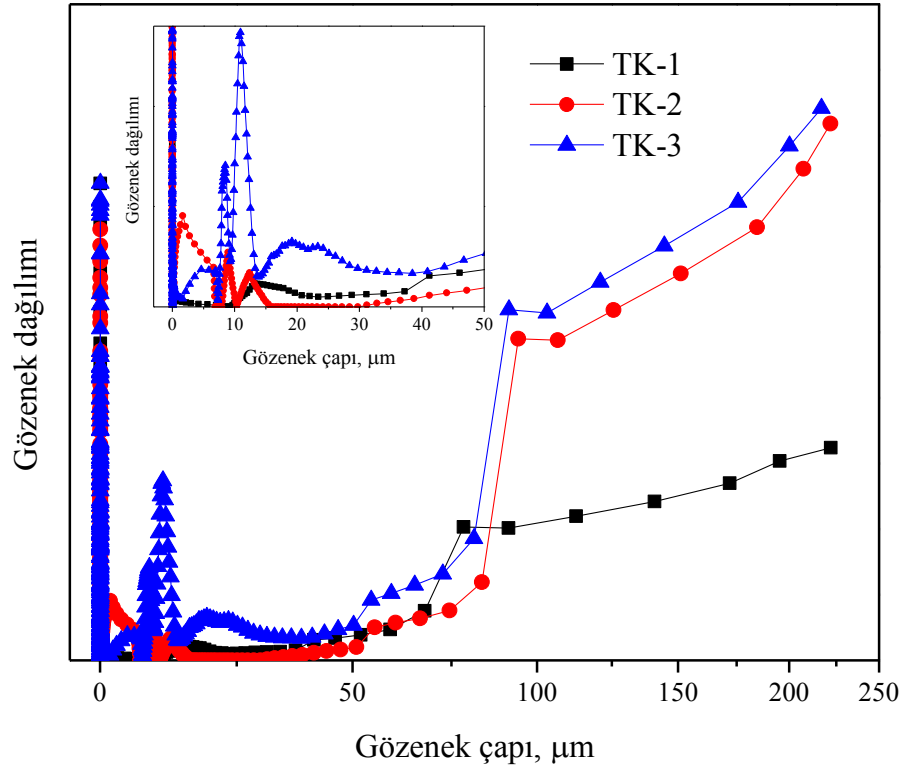
Yapılan BET analizleri incelenen Ferro, TK-1 ve TFK-1 örneklerinin mezogözenekli yapıya sahip olmalarını göstermesine rağmen bu örneklerin kaplamalarına ait SEM incelemelerinde mikron boyutu düzeyinde gözeneklerin bulunduğu gözlemlenmiştir. Bu boyuttaki gözeneklerin genişlikleri ve dağılımı BET yöntemine tamamlayıcı olan civa porozimetresi yöntemiyle araştırılmıştır. Bunun için Ferro, TK-1 ve TFK-1 örneklerin kaplamalarından kazınarak elde edilen tozlardan yüksek basınçta presleme yöntemi ile pelletler elde edilmiş ve civanın bu pelletlere yüksek basınç altında nüfuzu incelenmiştir. Fakat yapılan tüm çabalara rağmen Ferro örneğinden pellet hazırlanamadığı için civa porozimetre testi yapılamamıştır.

Şekil 3.17’de civanın TK-1, TK-2 ve TK-3’in pelletlerine gözenek çapına bağlı olarak nüfuz etme hacim eğrileri verilmiştir. TK-1 ve TK-2 örneklerine civanın nüfuz etmesi belirgin bir basamakta (100 µm bölgelerinde) gerçekleşirken TK-3’te 2-3 basamakta (100 µm, 10 µm ve 7,5 µm) gerçekleşmiştir. Burada örneklerdeki bağlayıcı miktarının artışı ile nüfuz eden civa hacminde artış gözlemlenmektedir.



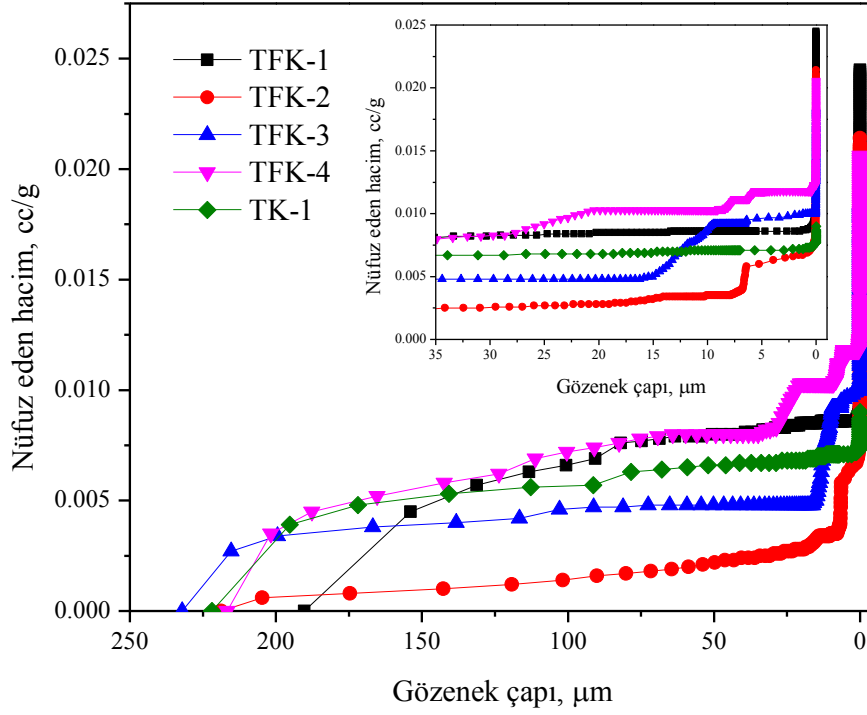
Şekil 3.17. TK-1, TK-2 ve TK-3 örneklerine civanın gözenek çapına bağlı olarak nüfuz etme hacimleri

TK-1, TK-2 ve TK-3 örneklerinin civa porozimetresine göre gözenek dağılımı hesaplandığında (Şekil 3.17) gözeneklerin genişliklerinin 50 µm altında olduğu görülmektedir. TK-1'de 12,5 µm civarı genişliğinde gözenekler mevcut iken TK-2'deki gözenekler 12,5 µm, 9 µm ve 2,5 µm genişliğinde dağılım göstermektedirler. %30 bağlayıcı içeren TK-3'te 20 µm genişliğine sahip gözeneklerin yanısıra 9-10 µm ve 5 µm'likler de mevcuttur. TK-1, TK-2 ve TK-3 örneklerindeki bağlayıcı artışıyla gözeneklerin genişliği büyümekte ve dağılımları çeşitlenmektedir.



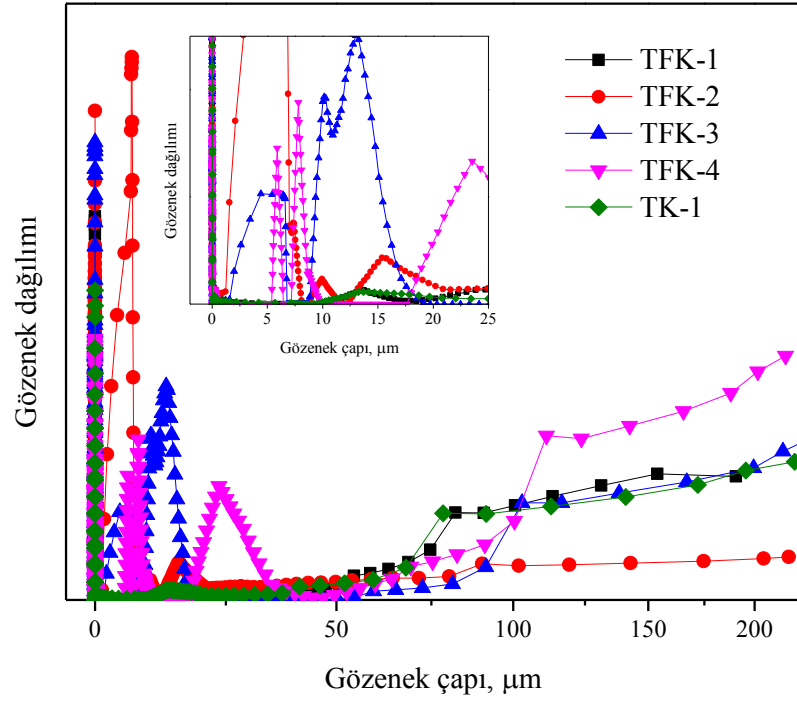
Şekil 3.18. TK-1, TK-2 ve TK-3 örneklerinin civa porozimetresine göre gözenek dağılımı

TK-1'e %5 oranında nano TiO_2 ilave edilmesiyle elde edilen TFK-1'e 2,5 μm gözenek çapına kadar olan aralıkta nüfuz eden civanın hacmi TK-1'e oranla çok az artmaktadır (Şekil 3.18). Fakat kaplamalardaki nano TiO_2 'in oranı %10'a çıkarıldığında (TFK-2) 15 μm gözenek çapı aralığına kadar nüfuz eden civanın hacmi TK-1 ve TFK-1'e oranla hızlıca düşmektedir. TiO_2 oranı %20 ve %30'a arttırıldığında nüfuz eden civanın hacmi giderek artış göstererek %30 TiO_2 içeren TFK-4'de TK-1 ve TFK-1'in seviyesinin üstüne çıkmaktadır. TFK örneklerinde TiO_2 miktarı artışına paralel olarak değişik gözenek çaplarında nüfuz eden civa hacminde meydana gelen ani artışlar ilave edilen nanopartiküller ile kaplamaların gözenekliliğini değiştirdiğini göstermektedir.



Şekil 3.19. TFK-1, TK-2, TFK-3, TFK-4 ve TK-1 örneklerine civanın gözenek çapına bağlı olarak nüfuz etme hacimleri

TiO₂ içeren örneklerin civa porozimetresine göre gözenek dağılımları TiO₂ içermeyen TK-1 ile Şekil 3.19'da karşılaştırılmıştır. TK-1 ile TFK-1'in gözenek genişlikleri ve gözenek dağılımları arasında çok fark yoktur. Her ikisi de genişlikleri yaklaşık 12,5 µm olan gözenekler içermektedirler. TiO₂ oranı %5'ten (TFK-1) %10'a çıkarıldığında (TFK-2) çoğunun genişliği 5 µm olan 15-20 µm ve 10 µm'lik gözenekler oluştuğu gözlemlenmektedir. %20 TiO₂ içeren TFK-3'te gözeneklerin çoğunun genişliği 15 µm olmakla beraber çok azda olsa 5 µm genişliğinde gözenekler de mevcuttur. TiO₂ miktarı %10 daha arttırıldığında (TFK-4) çoğunluğu 25 µm olan 5-10 µm genişliklerinde gözenekler oluşmaktadır (Şekil 3.20).



Şekil 3.20. TFK-1, TFK-2, TFK-3, TFK-4 ve TK-1 örneklerinin civa porozimetresine göre gözenek dağılımı

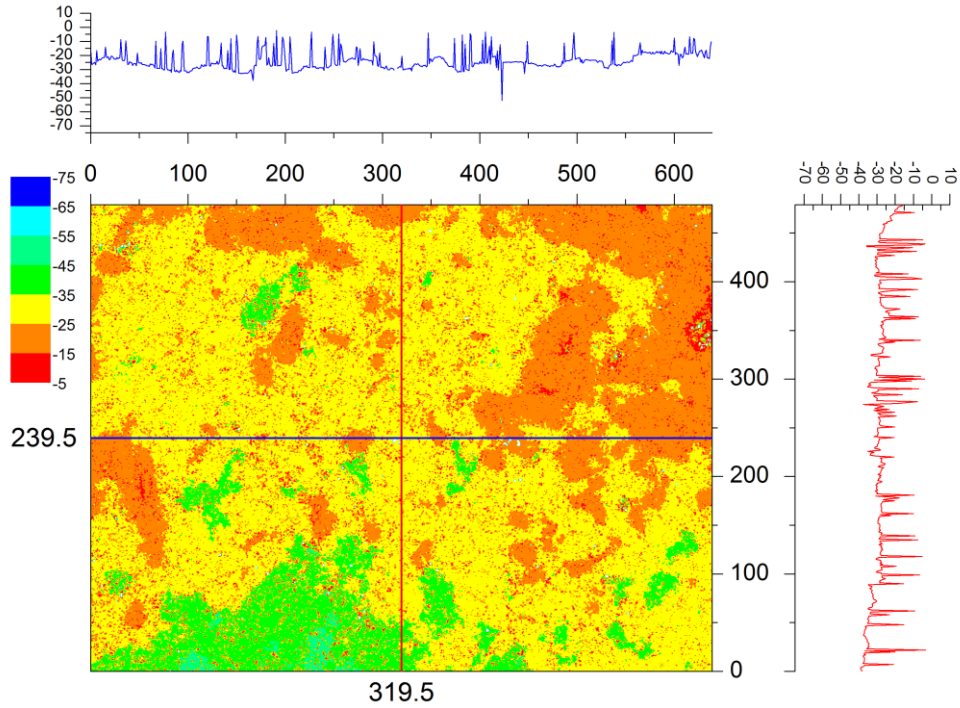
0 psi ile 50 psi aralığında düşük basınç altında yani 200 µm ile 4 µm gözenek genişliği aralığına nüfuz eden civa hacmi dikkate alınarak toplam gözeneklilik değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler TK-1 için %84,8 ve TFK-1 için ise %71,8 olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde toplam gözeneklilik 30 psi ile 50000 psi aralığında yüksek basınç altında yani 11 µm ile 4 nm gözenek aralığı dikkate alınarak hesaplandığında toplam gözeneklilik TK-1 için %3 ve TFK-1 için ise %7,3 olarak bulunmuştur. Bu kaplamaya ilave edilen TiO₂ nano partiküllerinin mezogözeneklerin sayısını artırdığına işaret etmektedir.

Birbirini tamamlayıcı konumda olan BET ve civa porozimetre analizleri sonucunda test edilen bu tez çerçevesinde hazırlanan kaplama örneklerinin hem mezogözenekli hem de makrogözenekli yapıları içerdiği tespit edilmiştir. Bunlar Ferro örneğiyle karşılaştırıldığında hem gözenek sayısı hem de gözenek genişliği bakımından daha üstün özelliklere sahiptirler. Kullanılan katalitik metal oksitleri karışımına nanopartikül

içeren ağırlıkça %10'a kadar bağlayıcı ya da nano TiO₂ partikülleri ilave edildiğinde var olan gözeneklerin hacmi daima artmasına rağmen makrogözeneklerin genişliği düşüş göstermektedirler. %10 oranından sonra ise gözenek genişlikleri giderek büyümektedir. Fakat gözenek çapı büyümesine rağmen çapı büyük olan makrogözeneklerin sayısı azalmaktadır. BET analizleri ve yüksek basınçta yapılan civa porozimetre testleri kaplamaya ilave edilen her nanopartikülün mezogözeneklerin sayısını arttırdığını göstermektedir.

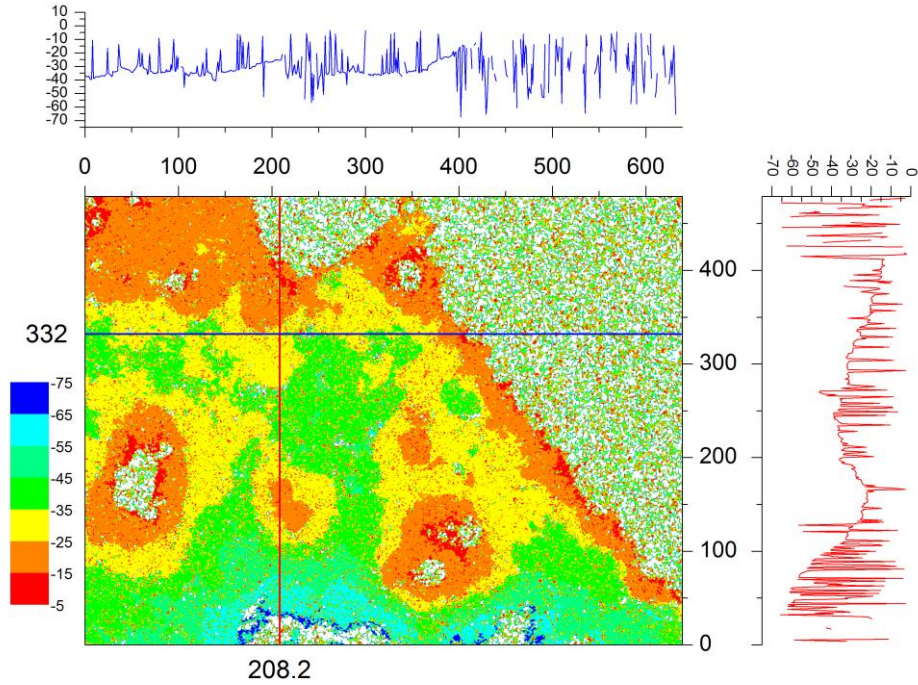
3.5. Profilometre sonuçları

Katalitik kaplamaların yüzey morfolojilerini karakterize etmek amacıyla kaplama yüzeyleri optik profilometre kullanılarak incelenmiştir. Kullanılan profilometre kaplama yüzeyini $650\mu\text{x}475\mu$ 'luk ölçülerde bir alanı temassız yöntemle tarayarak incelemektedir. Şekil 3.21'de Ferro sistemine ait kaplamanın üç boyutlu yüzey pürüzlülük haritası ve bu harita üzerinde x ve y koordinatları üzerinde alınan noktaların profilleri yer almaktadır. 239.5'den başlayarak x eksenini doğrultusunda uzanan mavi çizgiye ait profil grafiğinin üst kısmında, 319.5'dan başlayarak y eksenini doğrultusunda uzanan kırmızı çizgiye ait profil grafiğinin sağ kısmında yer almaktadır. Üç boyutlu harita üzerindeki renk değişimi yükseklik farkını göstermektedir, bu da renk skalasındaki değişim ile derecelendirilmiştir. Bu skalada -5 ile başlayan kırmızı renkli alanlar en yüksek bölgeyi, -75 ile biten mavi renkli alanlar ise en alçak bölgeyi tanımlamaktadır. Grafik üzerindeki beyaz bölgeler ise profilometrenin ölçüm aralığının dışında kaldığı için veri eksikliği nedeniyle renksiz gözükmemektedir.



Şekil 3.21. Ferro'ya ait kaplamanın profili

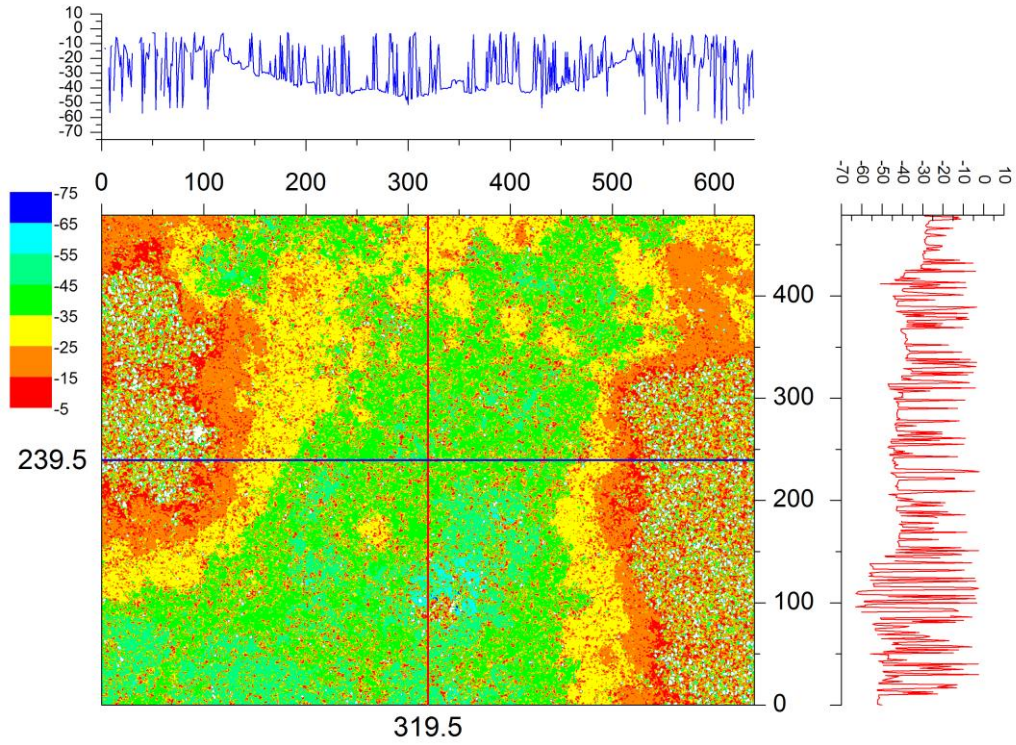
Şekil 3.21'deki Ferro örneğinin yüzey pürüzlülüğü incelendiğinde yüzeydeki tepeciklerinin çoğunun boyutunun 25 μm ile 35 μm aralığında olmakla beraber boyutu 15 μm ile 25 μm arasında olanların sayısı da azımsanmayacak kadardır. Boyutları 5 μm ile 15 μm arasında olan tepecikler yüzeyde homojen olarak dağılmıştır. Renkli profil grafiğinin üstündeki ve sağındaki profil eğrilerine bakıldığında bu örneğin yüzeyindeki tepeciklerin boyut dağılımlarının ortalama boyuttan fazla sapma göstermediği görülmektedir.



Şekil 3.22. TK-1'e ait kaplamanın profili

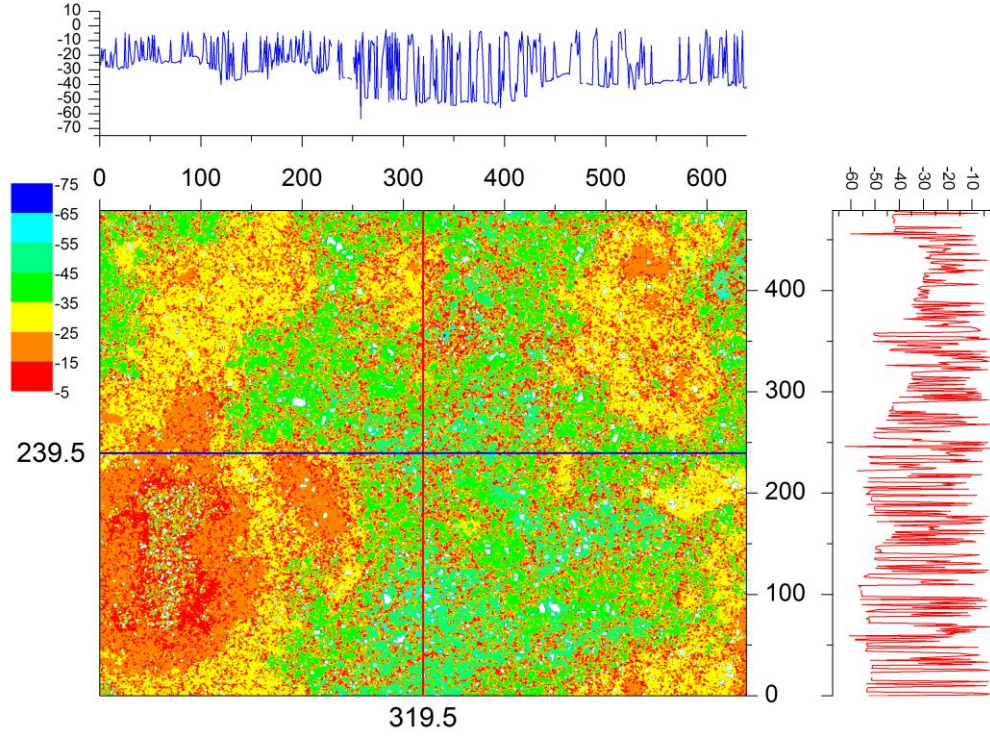
Ferro örneği ile karşılaştırıldığında Şekil 3.22'deki TK-1'e ait yüzey profilinde tepeciklerin yüzeydeki dağılımlarının çok daha düzensiz olduğu gözlemlenmektedir. Boyutu 35 μm ile 45 μm arasında olan tepeciklerin sayısı en yüksek iken, boyutları 15 μm ile 25 μm ve 25 μm ile 35 μm arasında olanların sayısı hemen hemen eşittir. Bu renkli profilde birçok beyaz noktacıkların olması, ölçümlerde kullanılan optik profilometrenin ölçüm aralığının bu kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü tayin etmek için yeterli olmadığını işaret etmektedir. Üstteki ve sağdaki profil eğrilerindeki zigzagların

sıklığı Ferro örneğinden daha fazla olması bu kaplamanın pürüzlü olduğunun bir göstergesidir.



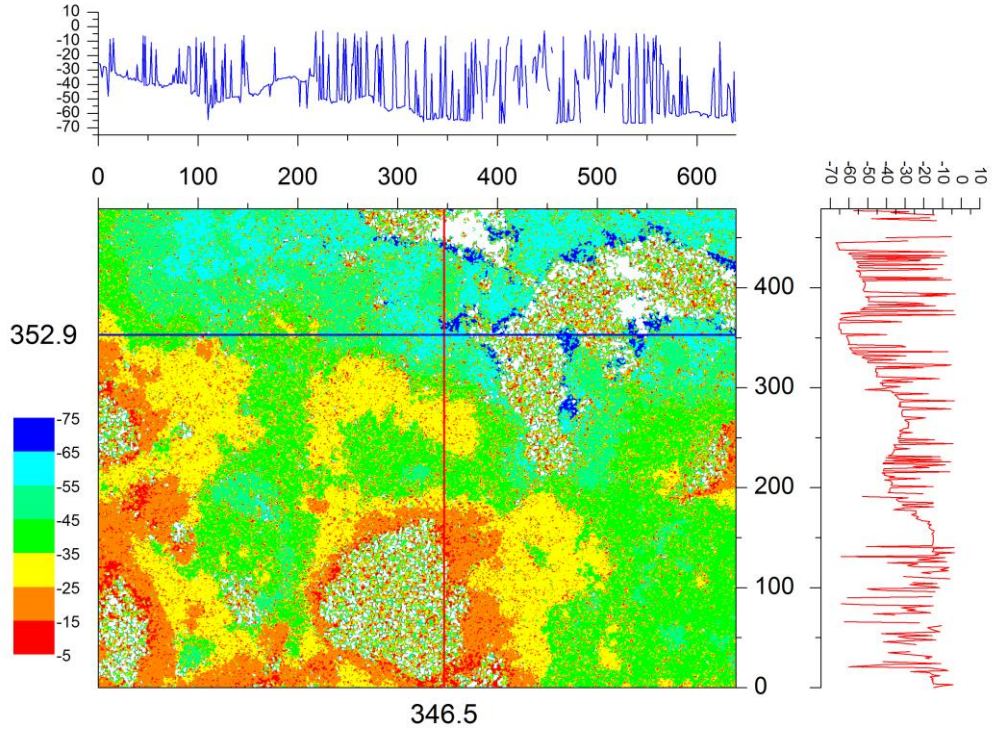
Şekil 3.23. TK-2'ye ait kaplamanın profili

Şekil 3.23'deki TK-2'ye ait yüzey profilinde ise TK-1 ile karşılaştırıldığında tepeciklerin boyutu giderek azalmaktadır. Bu profilde TK-1'de az da olsa görülen boyutları 65 μm ile 75 μm aralığında olan tepeciklerin varlığı hiç gözlemlenmemektedir. TK-2'deki tepeciklerin çoğunu boyutu 35 μm ile 45 μm aralığında olanlar oluşturmakla beraber boyutları 5 μm ile 15 μm ve 15 μm ile 25 μm arasında değişen tepeciklerin sayıları TK-1'e oranla giderek artmaktadır. Tüm tepeciklerin kaplama yüzeyindeki dağılımları bir önceki örnekteki göre daha homojen dağılmıştır. Üstteki ve sağ taraftaki profil eğrilerinde yer alan maksimum ve minimum noktalar arasındaki farkın TK-1'e göre azalmış olması bu kaplamanın mikron düzeyindeki pürüzlülüğünün düştüğünü göstermektedir.



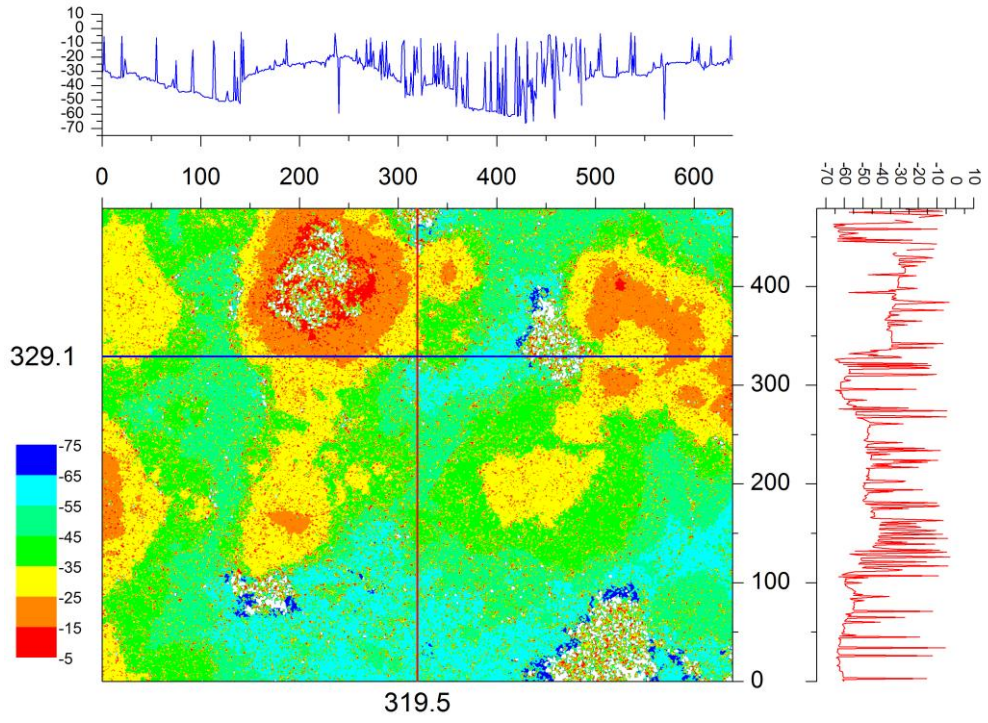
Şekil 3.24. TK-3'e ait kaplamanın profili

Şekil 3.24'deki TK-3'e ait yüzey profilinde ise TK-1'e ve TK-2 ile karşılaştırıldığında tepeciklerin boyutu oldukça dar bir aralık olan arasında dağılım göstermektedir. Boyutları $5\ \mu\text{m}$ ile $15\ \mu\text{m}$ arasında olan tepeciklerin sayısı giderek artarak baskın duruma gelmiştir. Bağlayıcı oranının artması ile daha pürüzsüz bir yüzey elde edilmeye başlanmıştır. Optik profilometre sonuçlarına göre bağlayıcı oranı arttıkça pürüzlülük azalmaktadır. Bu durum Bölüm 3.7'de tartışılacak SEM görüntüleri ile de teyit edilecektir.

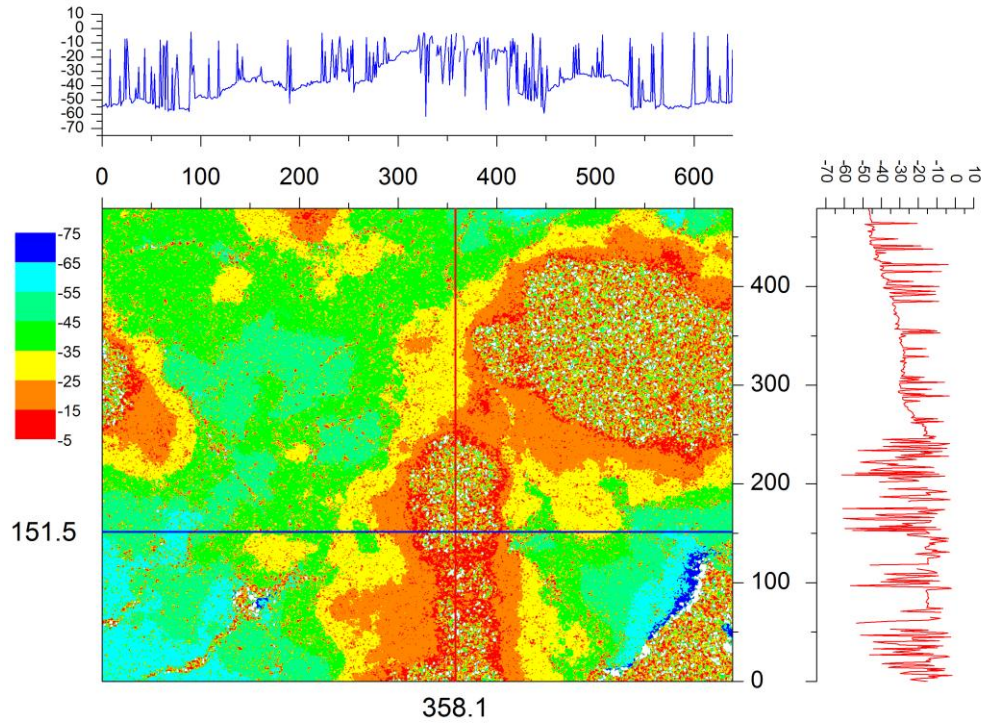


Şekil 3.25. TFK-1' e ait kaplamanın profili

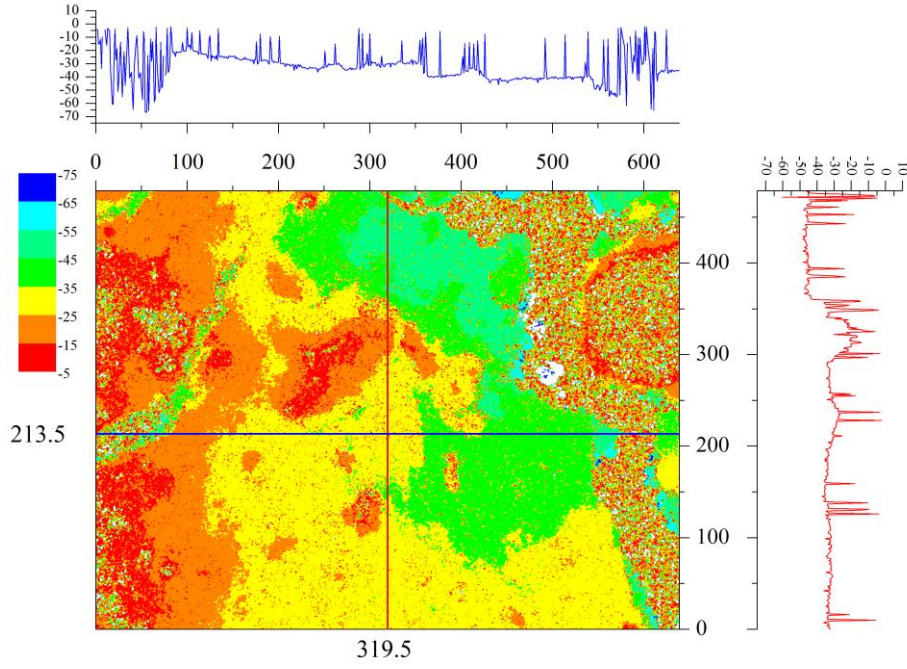
TiO₂ nanopartikülleri içermeyen TK-1 ile içeren TFK-1 sistemlerine ait (Bkz. Şekil 3.22 ve 3.25) yüzey profilleri arasında bir karşılaştırma yapıldığında yüzey pürüzlülükleri arasında çok belirgin fark yoktur. Sadece TFK-1 sisteminde boyutları daha çok 35 µm ile 55 µm arasında partiküllerin bulunduğu görülmektedir. Şekil 3.26'daki TFK-2 sisteminde ise TFK-1 sisteminden farklı olarak 35 µm ile 55 µm arasında partiküllerin sayısı azalırken, 55 µm ile 65 µm arasındaki partiküllerin miktarı artmaktadır.



Şekil 3.26. TFK-2' ye ait kaplamanın profili



Şekil 3.27. TFK-3'e ait kaplamanın profili



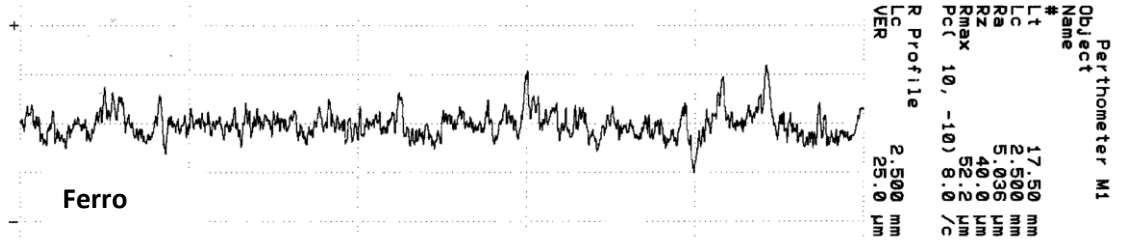
Şekil 3.28. TFK-4'e ait kaplamanın profili

Şekil 3.28'deki TFK-4 sisteminin yüzey profilinde hakim olan renkler sarı ve kırmızı renklerdir yani bu yüzeydeki tepeciklerin ortalama boyutları diğer TFK isimli sistemlere oranla çok azalma göstermiştir. Yine diğer TFK isimli sistemlerde görülen mavi renkli bölgeler yani 65 μm ile 75 μm boyutundaki tepecikler burada tamamen ortadan kaybolmuştur. Üstte ve sağ tarafta yer alan profil eğrilerindeki maksimum ve minimum noktalar arasındaki fark da bu sistemde en düşük olarak gözlemlenmektedir. Genel olarak TFK sistemlerinde kaplamadaki TiO_2 nanopartiküllerinin sayısının artmasıyla yüzey pürüzlülüğü giderek düşmektedir. Bu durum nanopartiküllerin mikron boyutundaki gözeneklerin bir kısmını doldurmasının bir sonucu olabilir.

Optik profilometre ile yüzey pürüzlüğü ölçümleri 650 μm x 475 μm büyüklüğündeki bir alandan gerçekleştirilebilmektedir. Bu alanın bu tez kapsamında geliştirilen kaplamalarda kullanılan 0,006 mm ile 0,2 mm boyutunda Al_2O_3 partikülleri kullanıldığı düşünüldüğünde çok küçük kalmaktadır. Ayrıca bazı profillerde ölçülemeyen beyaz renkli bölgelerin bulunması da daha geniş alanda ve daha büyük çözünürlükte yüzey profilinin çıkarılması gereğini ortaya çıkarmıştır. Bu nedenle kaplamaların pürüzlülükleri optik profilometreye ek olarak daha global bir analiz yapmak için yüzeye

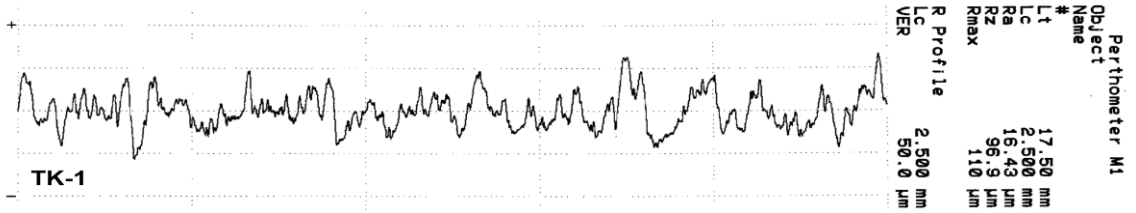
temas ederek ölçüm yapan profilometre ile de karakterize edilmiştir. Burada profilometrenin ucu kaplama yüzeyinde 17.5 mm'lik bir uzunluğu taramaktadır.

Şekil 3.29'daki grafiğe göre Ferro sistemine ait temas yöntemi ile elde edilen yüzey profilinde ortalama pürüzlülük (Ra) 5 µm ve maksimum pürüzlülük değeri (Rmax) 52 µm olarak ölçülmüştür. Profildeki piklerin boyu çok kısa ve çok sık olarak gözükmemektedir.

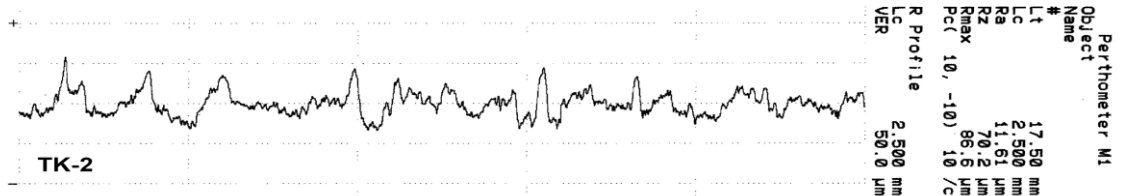


Şekil 3.29. Ferro kaplamasına ait yüzey pürüzlüğü ölçüm profili

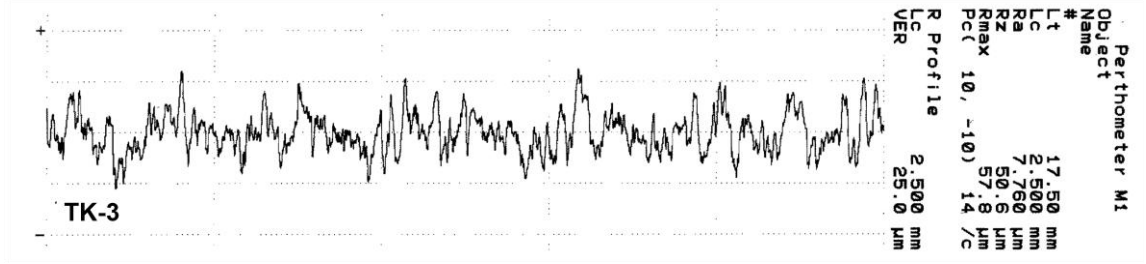
Şekil 3.30.a-c'deki termokatalitik kaplamaların profildeki değerlerinde TK-1 sistemi için Ra 16 µm ve Rmax 110 µm olarak, TK-2 sistemi için Ra 12 µm ve Rmax 87 µm olarak ve son olarak TK-3 sistemi için Ra 8 µm ve Rmax 58 µm olarak bulunmuştur. Termokatalitik sistemlerde bağlayıcı oranı arttıkça yüzey profilindeki zigzag çizgilerinin boyları kısalmakta ve görülme frekansları aynı zamanda seyrekleşmektedir.



Şekil 3.30.a. TK-1 kaplamasına ait yüzey pürüzlüğü ölçüm profili

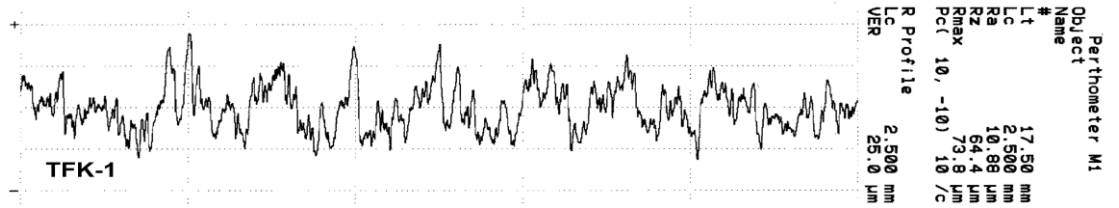


Şekil 3.30.b. TK-2 kaplamasına ait yüzey pürüzlüğü ölçüm profili

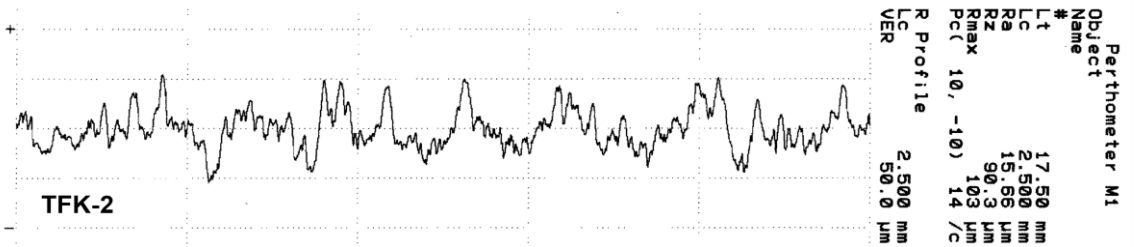


Şekil 3.30.c. TK-3 kaplamasına ait yüzey pürüzlüğü ölçüm profili

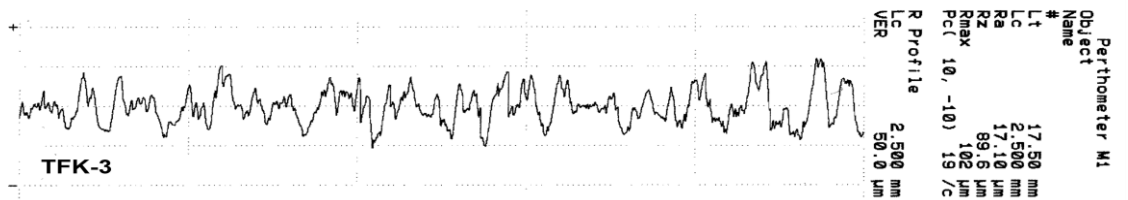
Şekil 3.31.a-d'deki termofotokatalitik kaplamaların profildeki değerlerinde TFK-1 sistemi için Ra 11 µm ve Rmax 74 µm olarak, TFK-2 sistemi için Ra 16 µm ve Rmax 103 µm olarak ve TFK-3 sistemi için Ra 17 µm ve Rmax 102 µm, TFK-4 sistemi için Ra 7 µm ve Rmax 54 µm olarak ölçülmüştür.



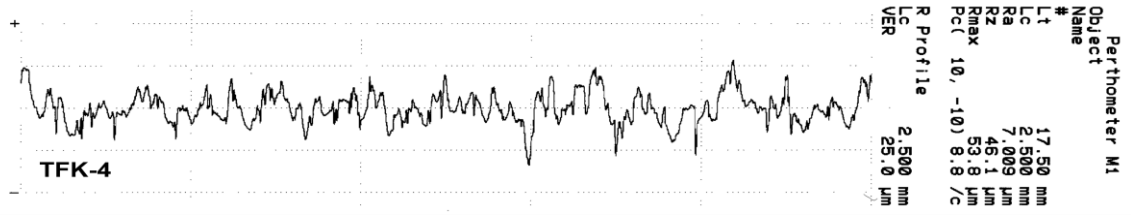
Şekil 3.31.a. TFK-1 kaplamasına ait yüzey pürüzlüğü ölçüm profili



Şekil 3.31.b. TFK-2 kaplamasına ait yüzey pürüzlüğü ölçüm profili

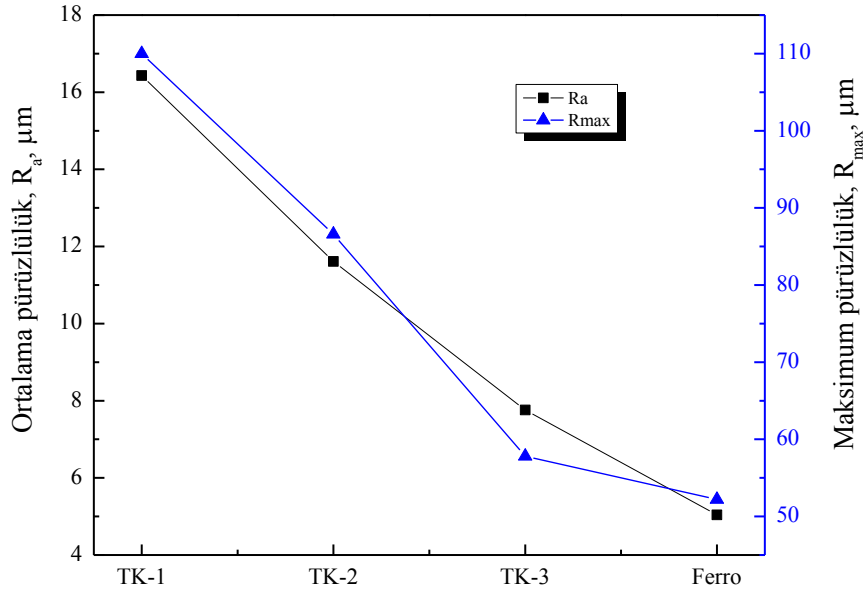


Şekil 3.31.c. TFK-3 kaplamasına ait yüzey pürüzlüğü ölçüm profili



Şekil 3.31.d. TFK-4 kaplamasına ait yüzey pürüzlüğü ölçüm profili

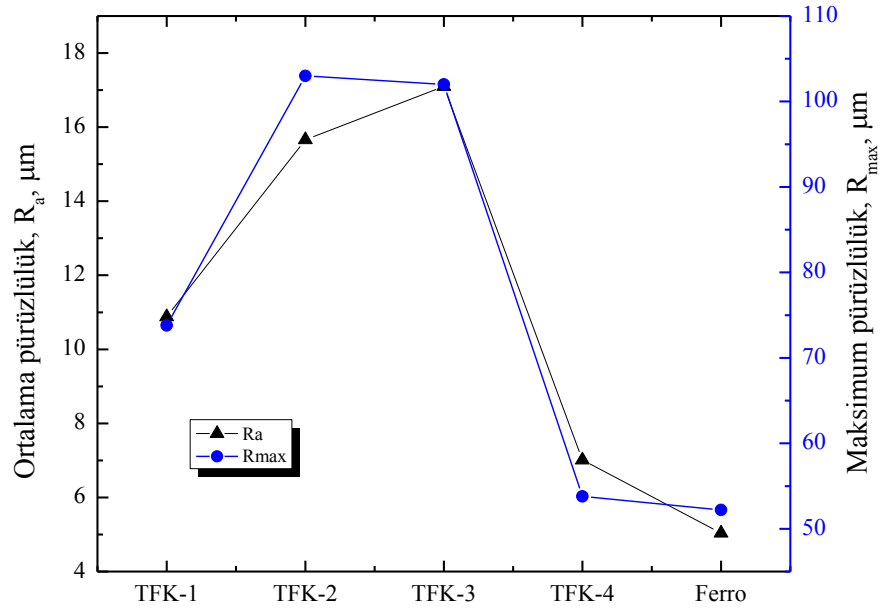
Yüzey profillerinden elde maksimum yüzey pürüzlüğü ve ortalama yüzey pürüzlüğü değerleri kullanılarak termokatalitik ve termofotokatalitik sistemler için sırasıyla Şekil 3.32 ve Şekil 3.33'deki grafikler çizilmiştir. Şekil 3.32'deki grafiğe göre termokatalitik kaplama sistemleri kendi aralarında değerlendirildiğinde ortalama pürüzlülük ve maksimum pürüzlülük değerleri TK-1 sistemi için en yüksek olarak bulunmuştur. Bağlayıcı oranı azaldıkça daha pürüzlü kaplamalar elde edilmiştir. Ferro sisteminin pürüzlülük değerleri ise TK-3 sisteminden daha düşüktür.



Şekil 3.32. TK-1, TK-2, TK-3 ve Ferro sistemlerine ait ortalama ve maksimum pürüzlülük sonuç grafiği

Şekil 3.33'deki grafiğe göre TK-1 sistemine eklenen nano TiO_2 TFK-1 sisteminin maksimum ve ortalama yüzey pürüzlülük değerlerinde düşmeye neden olmuştur. Nano

partikül oranının arttırıldığı TFK-2 ve TFK-3 sistemlerinde ise bu değerler artarak TK-1 sisteminin değerlerine ulaşarak ağırlıkça %30 TiO₂ eklenen sistem olan TFK-4 sisteminde ise belirli bir doygunluğa ulaşan bağlayıcı sistemindeki makro gözeneklerin dolması nedeniyle pürüzlülük değerlerinde tekrar bir azalma meydana gelerek Ferro sisteminin değerlerine yaklaşmıştır. Hem TK hem de TFK sistemlerinin temas profilometresinin sonuçları optik profilometrenin sonuçları ile genelde uyum halindedir. Fakat TFK-2 için optik ve temas profilometre sonuçları birbiriyle uyuşmamaktadır Bunun nedeni söz konusu kaplamanın bölgesel olarak daha pürüzlü olması olabilir. Temas profilometresi ile elde edilen sonuçlar ideal yüzey pürüzlüğünü yakalamak için ideal bir TiO₂ miktarının olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.33. TFK-1, TFK-2, TFK-3, TFK-4 ve Ferro sistemlerine ait ortalama ve maksimum pürüzlülük sonuç grafiği

3. 6. XRF analiz sonuçları

Katalitik kaplamaların yüzeyinden yapılan metal oksitlerin kütlece yüzde bileşimleri XRF analizi ile tayin edilmiştir. Sonuçlara göre Ferro katalitik kaplamasının ana bileşenlerini sırasıyla SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_x oluşturmaktadır. Burada SiO_2 ve Al_2O_3 bağlayıcı ve taşıyıcı olarak Fe_2O_3 ve MnO_x ise termokatalizör olarak kullanılmıştır. Çizelge 3.4’de kaplamaların yüzeyinden XRF ile yapılan elementel analiz sonuçları tablo halinde verilmiştir.

Tez kapsamında geliştirilen TK-1, TK-2 ve TK-3 isimli kaplamalar sadece termokatalitik aktivite göstermeleri amacıyla sentezlenirken, TFK-1, TFK-2, TFK-3 ve TFK-4 isimli kaplamalar ise hem termokatalitik hem de fotokatalitik aktivite özelliklerinin her ikisini birden taşıması amacıyla sentezlenmiştir. Bu nedenle TFK isimli kaplamaların TK isimli kaplamalardan farkı TiO_2 içermeleridir.

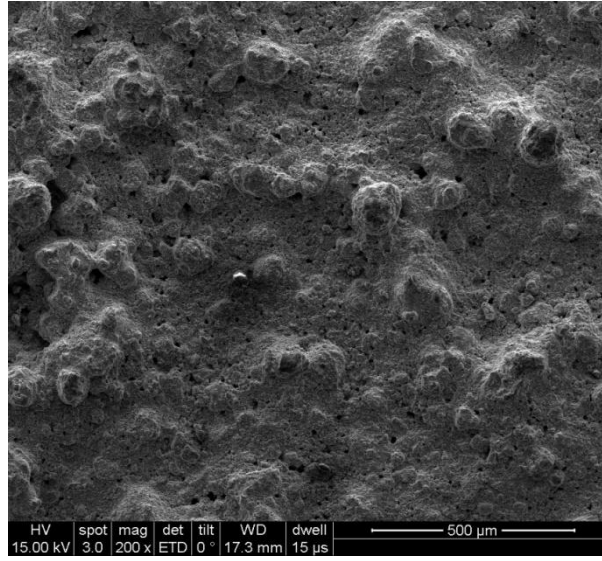
TK kodlu kaplamalar kendi aralarında kıyaslandığında Çizelge 3.4’e göre soldan sağa gidildiğinde SiO_2 ve Al_2O_3 oranları azalırken MnO , Co_2O_3 , CuO ve CeO_2 oranları artmaktadır. TFK kodlu kaplamalar kendi aralarında kıyaslandığında ise yine tabloya göre soldan sağa doru gidildikçe MnO , Co_2O_3 , CuO ve CeO_2 oranları azalırken TiO_2 oranının arttığı görülmektedir.

Çizelge 3.4. Kaplamaların yüzeyinden XRF ile yapılan metal oksit analiz sonucu

| Bileşim | Emaye | Ferro | TK-3 | TK-2 | TK-1 | TFK-1 | TFK-2 | TFK-3 | TFK-4 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Na₂O | 10.02 | 1.72 | 0.35 | 0.40 | 0.46 | 0.46 | 0.00 | 0.16 | 0.00 |
| MgO | 0.06 | 0.18 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 |
| Al₂O₃ | 3.13 | 12.88 | 29.72 | 30.73 | 27.65 | 21.76 | 19.09 | 21.64 | 8.21 |
| SiO₂ | 59.72 | 61.97 | 35.36 | 28.21 | 20.23 | 23.62 | 21.74 | 18.30 | 23.71 |
| P₂O₅ | 0.05 | 0.07 | 0.05 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.07 | 0.04 | 0.03 |
| SO₃ | 0.06 | 0.05 | 1.07 | 1.15 | 1.39 | 1.27 | 1.13 | 0.87 | 0.64 |
| Cl | 0.07 | 0.00 | 0.11 | 0.11 | 0.16 | 0.08 | 0.11 | 0.10 | 0.06 |
| K₂O | 4.58 | 0.43 | 0.05 | 0.07 | 0.11 | 0.22 | 0.05 | 0.18 | 0.05 |
| CaO | 2.64 | 0.66 | 0.53 | 0.61 | 0.82 | 0.67 | 0.59 | 0.53 | 0.37 |
| TiO₂ | 3.59 | 0.35 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 9.38 | 17.02 | 25.98 | 41.56 |
| Cr₂O₃ | 0.47 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| MnO | 3.79 | 8.79 | 22.50 | 26.17 | 33.00 | 29.86 | 27.22 | 21.02 | 17.33 |
| Fe₂O₃ | 5.52 | 11.67 | 0.10 | 0.13 | 0.49 | 0.09 | 0.18 | 1.66 | 0.15 |
| Co₂O₃ | 1.24 | 0.22 | 2.13 | 3.38 | 4.37 | 3.56 | 3.41 | 2.68 | 2.22 |
| NiO | 1.20 | 0.18 | 0.11 | 0.16 | 0.27 | 0.13 | 0.17 | 0.33 | 0.11 |
| CuO | 1.29 | 0.24 | 2.83 | 2.86 | 3.70 | 3.43 | 3.20 | 2.40 | 1.91 |
| ZnO | 0.16 | 0.14 | 0.04 | 0.05 | 0.11 | 0.05 | 0.10 | 0.08 | 0.03 |
| SrO | 0.01 | 0.00 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |
| ZrO₂ | 0.28 | 0.23 | 0.23 | 0.30 | 0.45 | 0.23 | 0.38 | 0.37 | 0.32 |
| PdO | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| BaO | 2.11 | 0.17 | 0.45 | 0.79 | 0.84 | 0.46 | 0.71 | 0.28 | 0.45 |
| CeO₂ | 0.00 | 0.00 | 4.28 | 4.75 | 5.83 | 4.54 | 4.80 | 3.30 | 2.85 |

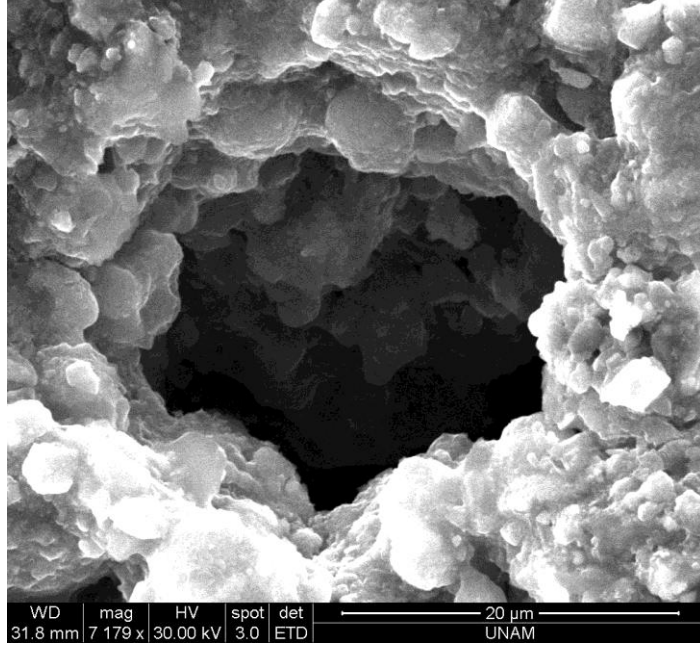
3.7. SEM-EDX analiz sonuçları

Şekil 3.34'deki TK-1 sistemine ait SEM fotoğraflarında kaplamanın üstten genel görünümü görülmektedir. Burada kaplama yüzeyi düz bir yüzey olmayıp pürüzlü bir yapıda görülmektedir. Pürüzlülük küre şeklindeki birçok tepecikden meydana gelmektedir ve bunların yüzeyde dağılımları homojendir. Ayrıca yüzeyde siyah noktacıklar halinde birçok makrogözeneklerin varlığı göze çarpmaktadır.

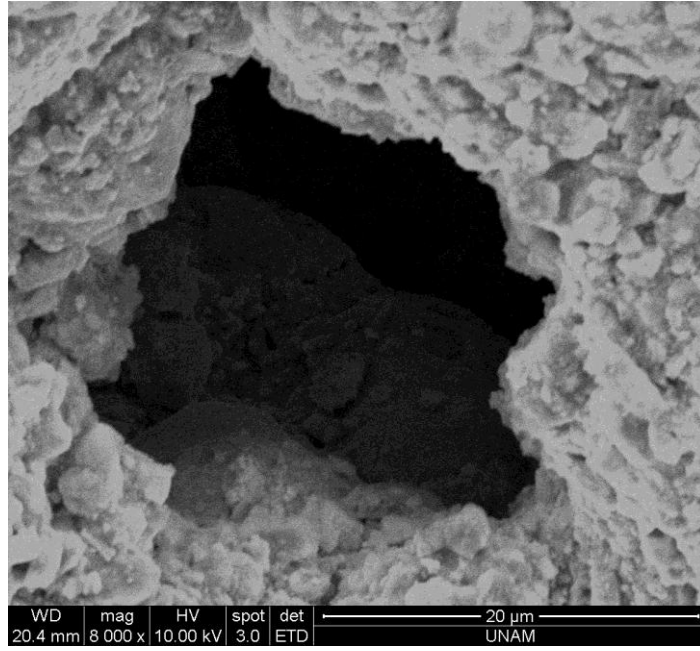


Şekil 3.34. TK-1 sistemine ait SEM görüntüsü

TK-1 kaplaması yüzeyindeki gözeneklerin yapısını incelemek amacıyla bu kaplamaya ait SEM fotoğrafındaki makrogözeneklerin ikisine odaklama yapılarak büyütülmüştür. Büyütülmüş gözeneğe ait Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'daki SEM görüntülerinde görüldüğü üzere gözeneğin genişliği ~23 µm civarındadır. Bu görüntüden gözeneklerin tıpkı birer mağara gibi içeriye doğru uzanmakta olduğu ve 1 µm ile 5 µm aralığında genişliğine sahip daha küçük gözenekleri içerisinde barındırdığı anlaşılmaktadır.



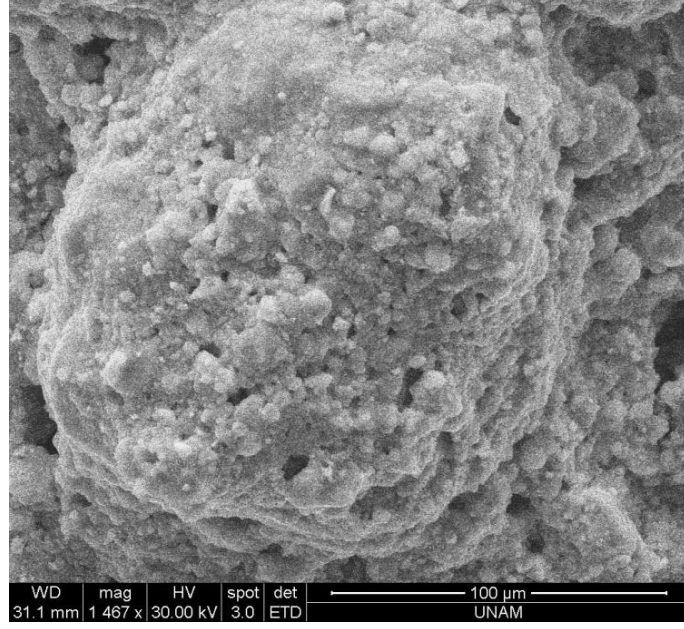
Şekil 3.35. TK-1 sisteminde gözlenen gözeneğin SEM görüntüsü



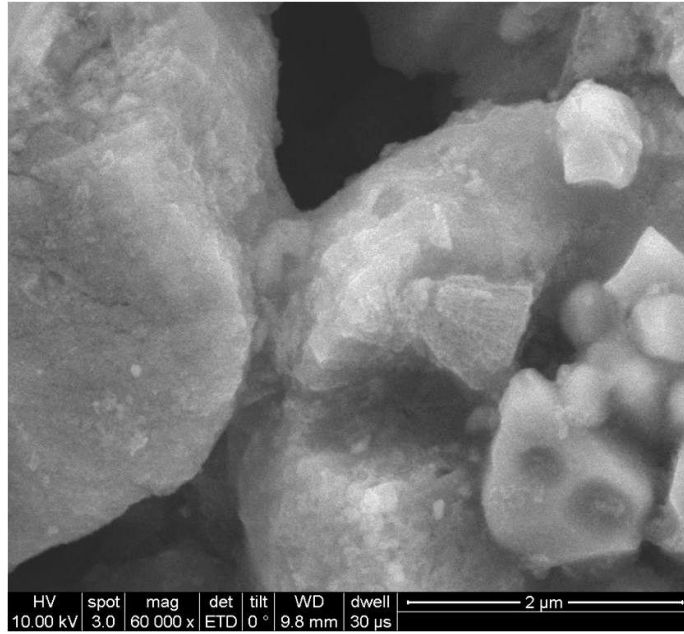
Şekil 3.36. TK-1 sisteminde gözlenen gözeneğin SEM görüntüsü

Şekil.3.34'deki TK-1 kaplamasının yüzeyine ait genel SEM görüntüsündeki tepcikler de büyütüldüğünde (Şekil 3.37) bu tepcilerin yüzeyinde de gözeneklerin

yer aldığı gözlenmiştir. Tepeciklerin üzerinde oluşmuş gözeneklerin çoğunun çapı <10 µm olarak ölçülmüştür.



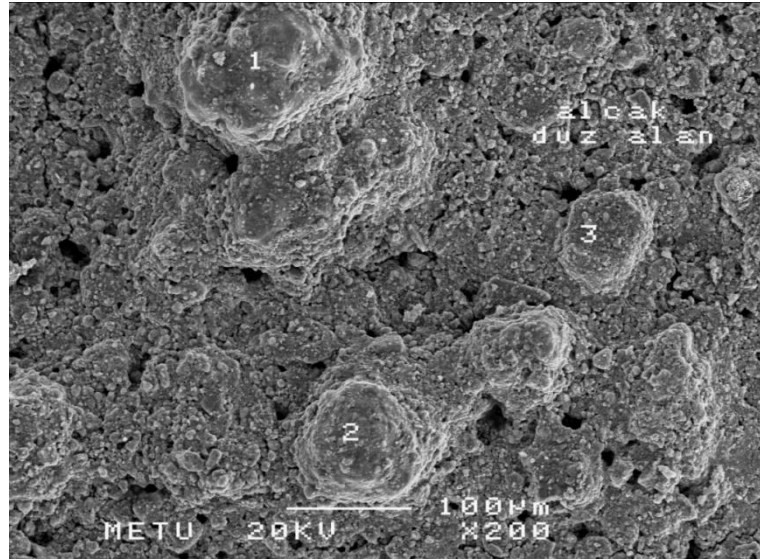
Şekil 3.37. TK-1 sistemine ait SEM fotoğrafındaki bir tepeciğin büyütülmüş şekli



Şekil 3.38. TK-1 sistemine ait kaplamanın katalitik partiküllerinin temas noktasına ait SEM fotoğrafı

Partikülleri bağlamak için kullanılan bağlayıcının fonksiyonunu tayin etmek amacıyla iki büyük partikülün bulunduğu bölgeye 60.000x odaklama yapılarak bu partiküllerin arasındaki temas bölgesi incelenmiştir. Bu odaklamanın yapıldığı bölgeyi içeren Şekil 3.38'deki SEM görüntüsünde 2 µm'den daha büyük iki partikülün temas bölgesinde menisküs oluşturan ve yaklaşık 0,5 µm kalınlığındaki bir malzeme ile birbirine bağlandığı açıkça görülmektedir. Bu görüntü termokatalitik karışımdaki metal oksit partiküllerinin çok az bağlayıcı ile birbirlerine tutunduğunu kanıtlamaktadır. Termokatalitik kaplamalarda bağlayıcı oranının katalitik partikülleri bir arada tutacak kadar az olması istenilen en ideal durumdur. Böylelikle partiküller arasında kalan boşluklar gözenekleri oluşturmaktadır. Dolayısıyla bu gözenekler kaplamanın yüzey alanını arttırdığı için katalitik yükseltgenmenin gerçekleşeceği yüzey alanı artmaktadır.

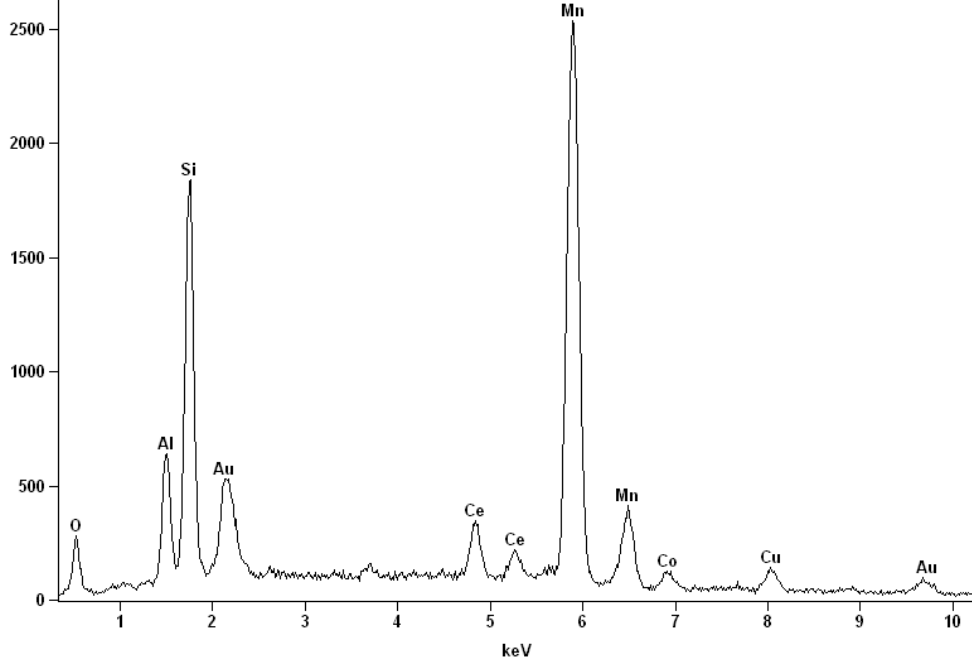
Şekil 3.39'daki SEM fotoğrafında ise kaplamanın üst yüzeyine homojen şekilde dağılmış tepelerin ve tepelerin dışında kalan düz bölgenin kimyasal bileşimi için sırasıyla 1, 2 ve 3 ile numaralandırılmış bölgelerden ve resim üzerinde yazı ile belirtilen (alçak düz alan) bölgeden EDX analizleri yapılmıştır.



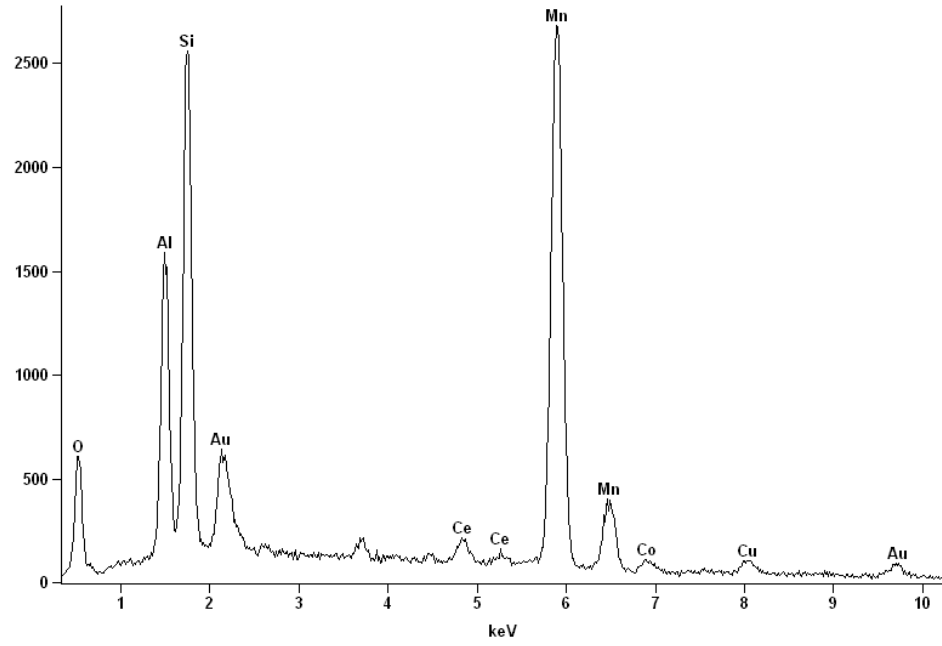
Şekil 3.39. TK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden EDX analizi yapılan bölgelere ait SEM fotoğrafı

Şekil 3.40 - 42'de sırasıyla 1, 2, 3 ile numaralandırılmış bölgelerden, Şekil 3.43'de düz alan olarak etiketlenmiş bölgeden ve Şekil 3.44'de SEM görüntüsünün genelinden

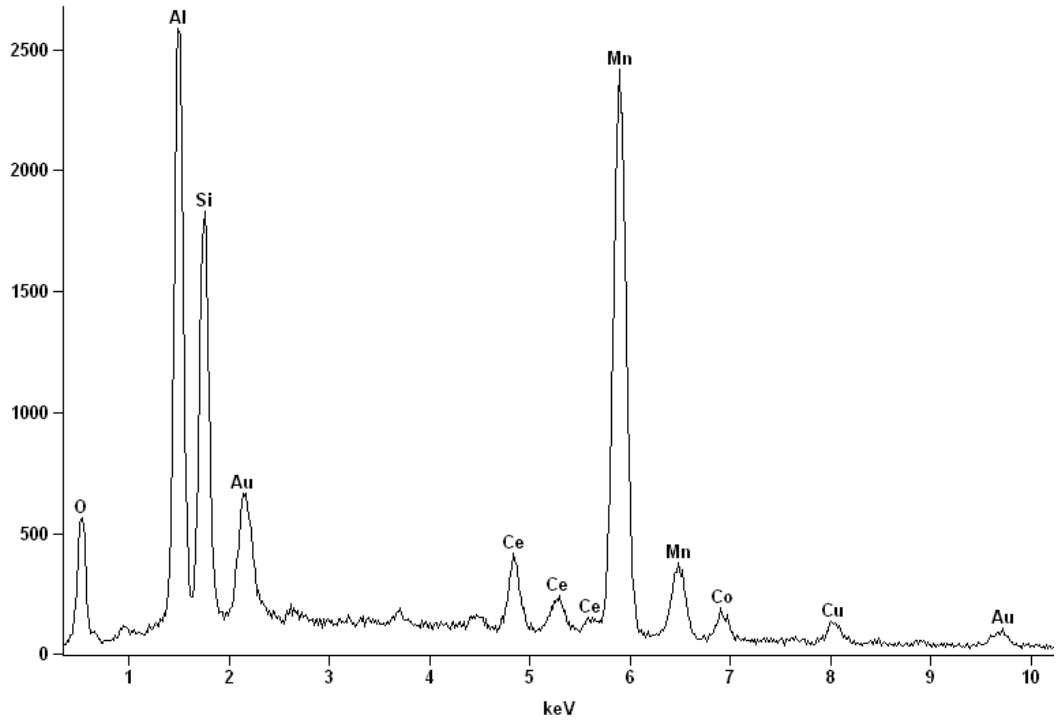
yapılan EDX analiz spektrumları, Çizelge 3.5’de ise bu analizlerin sonuçlarının yer aldığı tablo bulunmaktadır.



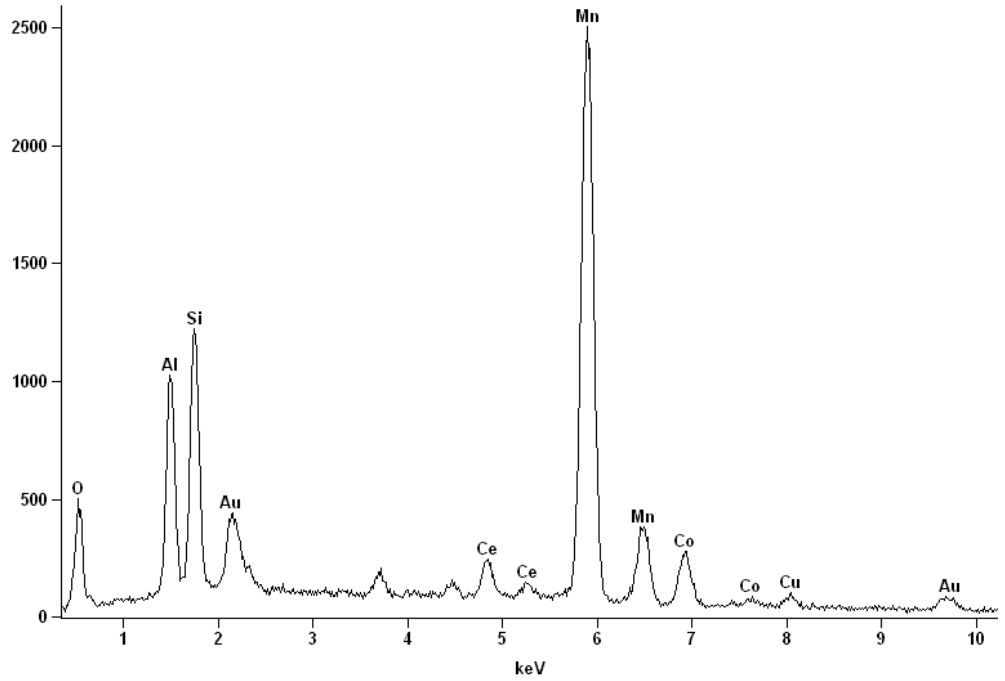
Şekil 3.40. TK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden tepecik 1’den yapılan EDX analiz spektrumu



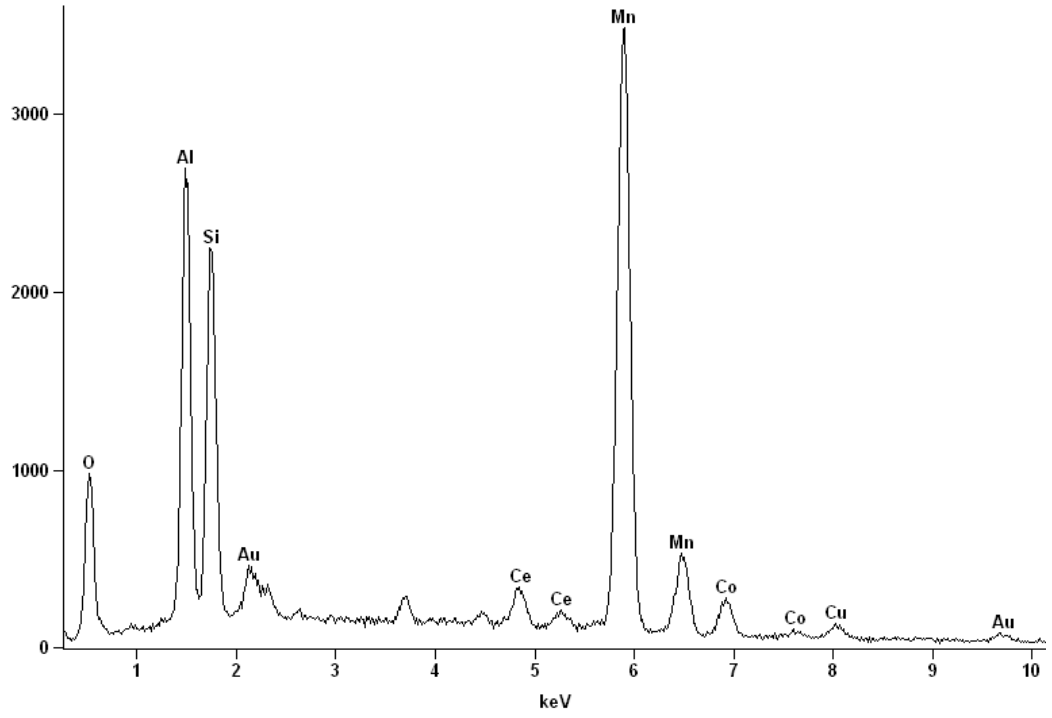
Şekil 3.41. TK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden tepecik 2’den yapılan EDX analiz spektrumu



Şekil 3.42. TK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden tepecik 3'den yapılan EDX analiz spektrumu



Şekil 3.43. TK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyi düz alandan yapılan EDX analiz spektrumu



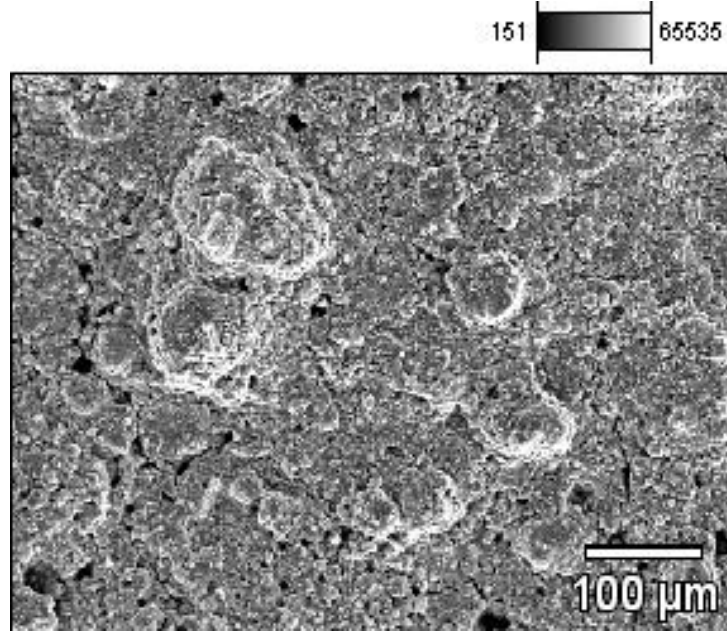
Şekil 3.44. TK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden genel yapılan EDX analiz spektrumu

Çizelge 3.5'te yer alan TK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyindeki çeşitli bölgelerden yapılan EDX analiz sonuçları söz konusu metal oksitlerin etiketlenen bölgelerdeki dağılımlarının homojene yakın olduğunu göstermektedir. Tepeciklerin bileşimi ile tepecikler dışında kalan bölgeler arasında oksitçe bileşim bakımından önemli bir farklılığa rastlanmamıştır.

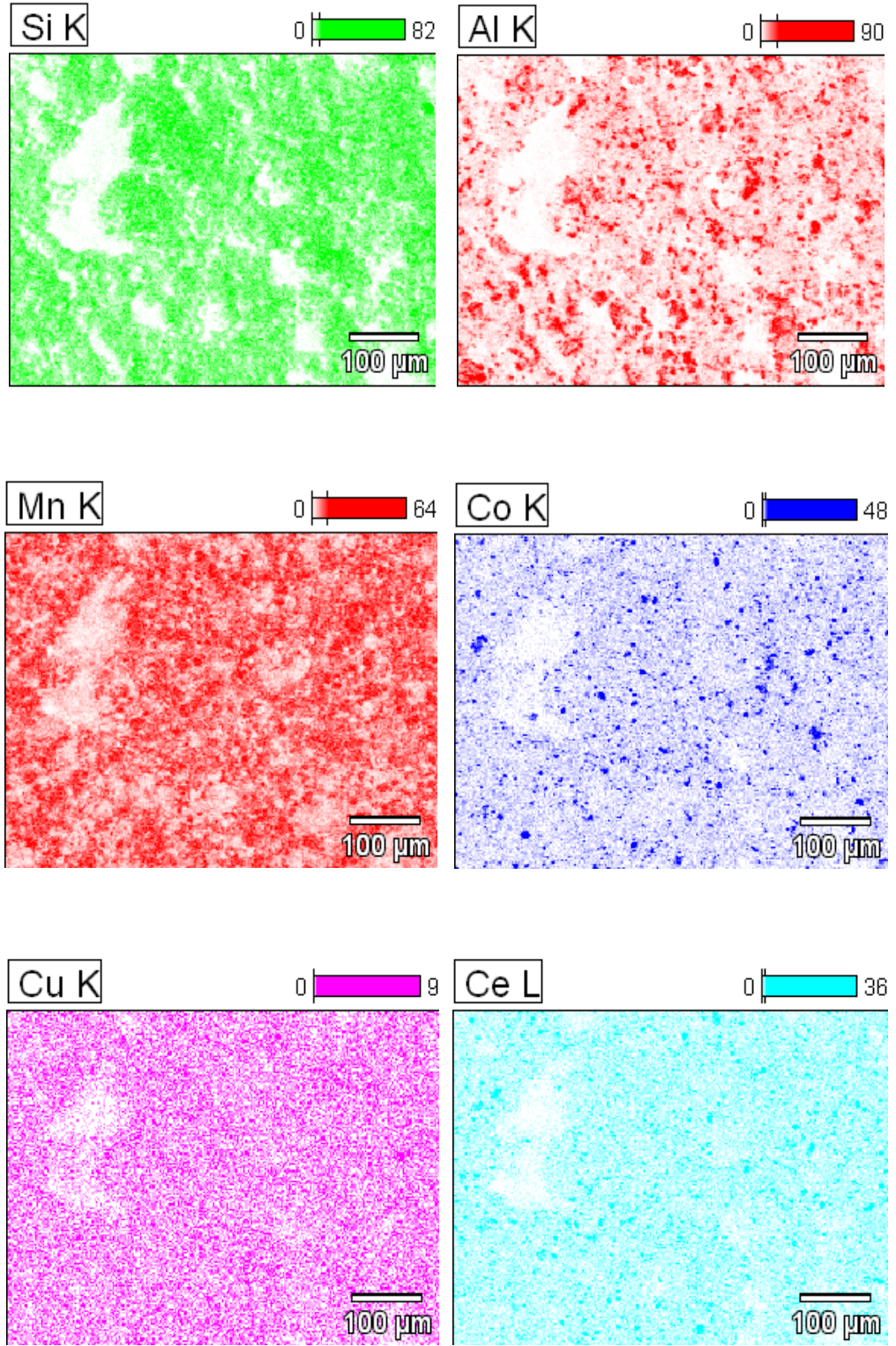
Çizelge 3.5. TK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyindeki çeşitli bölgelerden yapılan EDX analiz sonuçları

| | <i>Element</i> | <i>Mol bileşimi, %</i> | <i>Oksit bileşimi, %</i> | <i>Oksit Formülü</i> |
|--|----------------|----------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Kaplamanın üst yüzeyinden tepecik 1'den yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 56.82 | 0.00 | |
| | <i>Al</i> | 4.56 | 7.75 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 11.36 | 22.74 | SiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 23.04 | 54.43 | MnO |
| | <i>Co</i> | 1.03 | 2.56 | CoO |
| | <i>Cu</i> | 1.60 | 3.80 | Cu ₂ O |
| | <i>Ce</i> | 1.59 | 8.71 | Ce ₂ O ₃ |
| Kaplamanın üst yüzeyinden tepecik 2'den yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 58.16 | 0.00 | |
| | <i>Al</i> | 8.70 | 16.25 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 12.12 | 26.69 | SiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 18.77 | 48.80 | MnO |
| | <i>Co</i> | 0.64 | 1.77 | CoO |
| | <i>Cu</i> | 0.96 | 2.50 | Cu ₂ O |
| | <i>Ce</i> | 0.66 | 4.00 | Ce ₂ O ₃ |
| Kaplamanın üst yüzeyinden tepecik 3'den yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 57.97 | 0.00 | |
| | <i>Al</i> | 14.02 | 25.86 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 8.66 | 18.82 | SiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 15.67 | 40.20 | MnO |
| | <i>Co</i> | 0.92 | 2.50 | CoO |
| | <i>Cu</i> | 1.12 | 2.89 | Cu ₂ O |
| | <i>Ce</i> | 1.64 | 9.73 | Ce ₂ O ₃ |
| Kaplamanın üst yüzeyi düz alandan yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 55.99 | 0.00 | |
| | <i>Al</i> | 8.10 | 13.78 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 7.85 | 15.75 | SiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 23.11 | 54.74 | MnO |
| | <i>Co</i> | 2.82 | 7.06 | CoO |
| | <i>Cu</i> | 0.98 | 2.35 | Cu ₂ O |
| | <i>Ce</i> | 1.15 | 6.33 | Ce ₂ O ₃ |
| Kaplamanın üst yüzeyinden genel yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 57.33 | 0.00 | |
| | <i>Al</i> | 11.87 | 21.60 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 8.56 | 18.36 | SiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 18.83 | 47.66 | MnO |
| | <i>Co</i> | 1.61 | 4.30 | CoO |
| | <i>Cu</i> | 0.75 | 1.91 | Cu ₂ O |
| | <i>Ce</i> | 1.05 | 6.17 | Ce ₂ O ₃ |

TK-1 sisteminin üst yüzeyinden EDX analizi yapıldıktan sonra söz konusu oksitlerin elementlerinin yüzeydeki dağılımlarına bakılmıştır. Şekil 3.45’de TK-1 kaplamasının üst yüzeyinden elementlerin dağılımlarının görüntülediği bölgeye ait SEM fotoğrafı, Şekil 3.46’da ise bu yüzey üzerindeki elementlerin dağılımlarının bulunduğu sonuçlar yer almaktadır.

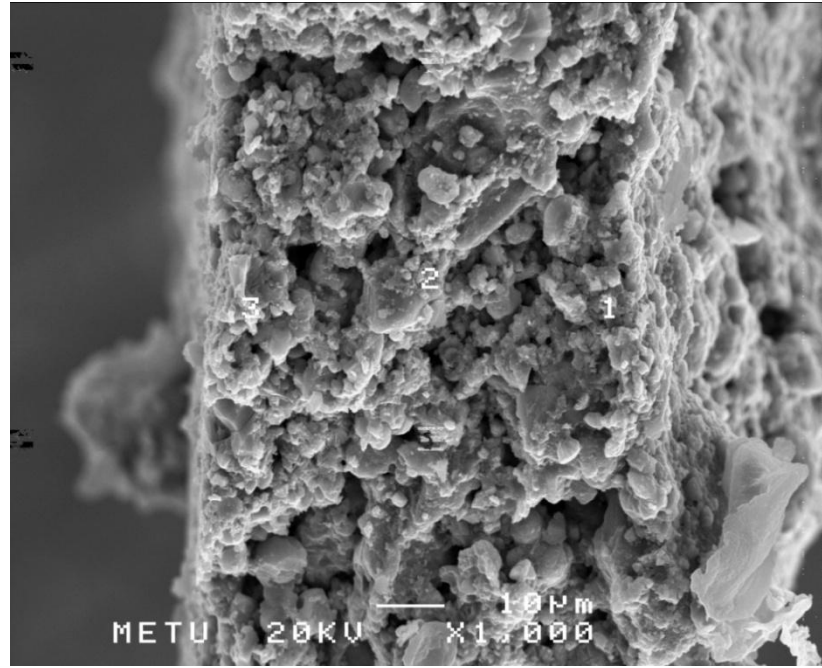


Şekil 3.45. TK-1 kaplamasının üst yüzeyinden elementlerin dağılımlarının görüntülediği bölgeye ait SEM fotoğrafı



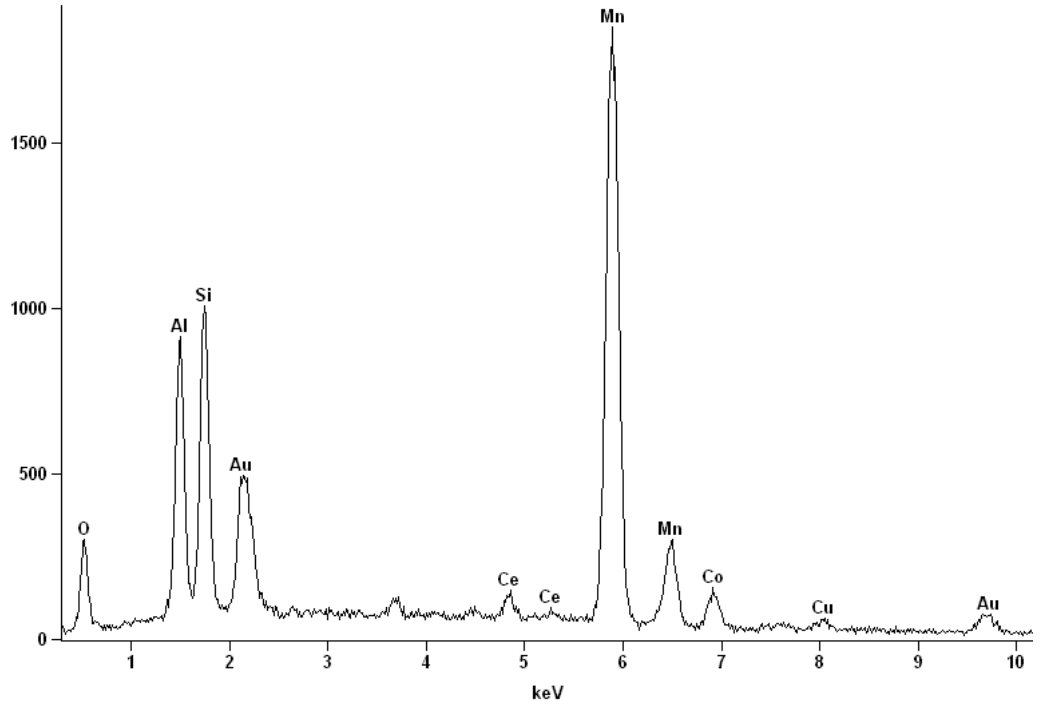
Şekil 3.46. TK-1 sisteminin üst yüzeyinden yapılan Si, Al, Mn, Co, Cu, Ce element dağılım analiz sonuçları

Şekil 3.46'daki analiz sonuçlarına göre homojen bir element dağılımı söz konusudur. Bu analiz yapılırken çok pürüzlü yüzeylerde ölçüm alınamamaktadır bu nedenle Şekil 3.45'te yer alan SEM fotoğrafının sol üst tarafında görülen iki tepenin yüksek olması nedeniyle veri kaybı olmuştur, görüntülemelerde ise bu bölgeler beyaz renkli gözükmektedir. Şekil 3.47'de ise TK-1 sisteminin yan kesitine ait SEM fotoğrafı yer almaktadır. Bu kesit üzerinde 1, 2 ve 3 ile numaralandırılmış bölgeler üzerinden EDX analizi yapılarak kaplama kesitinin homojenliği araştırılmıştır.

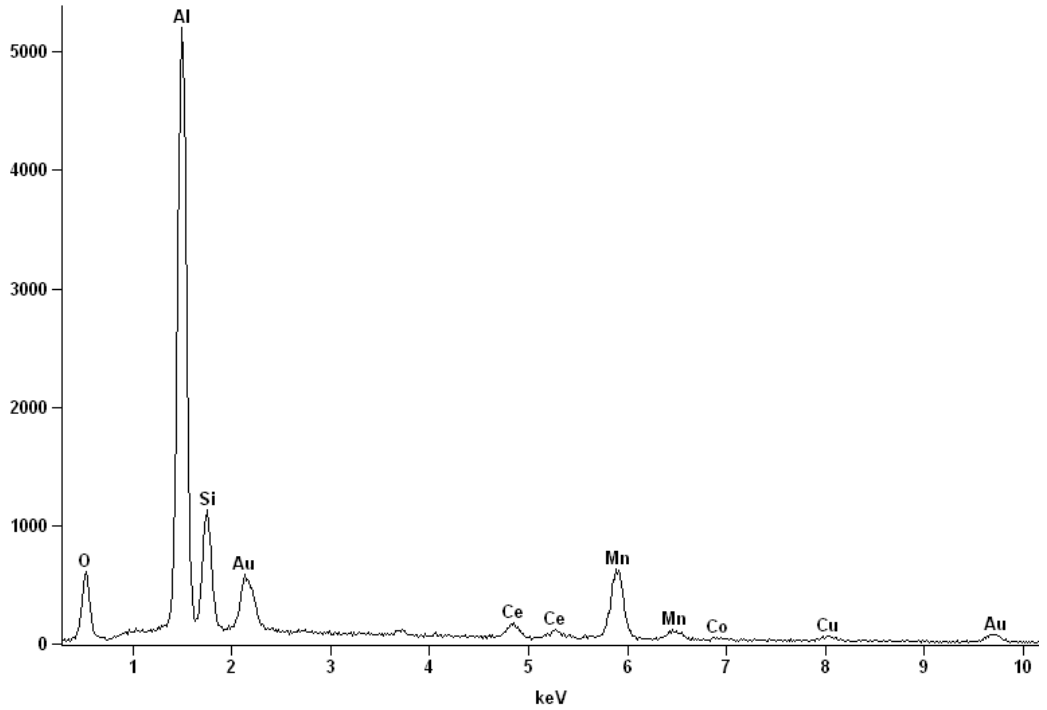


Şekil 3.47. TK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitindeki bölgelerden yapılan EDX analizine ait SEM fotoğrafı

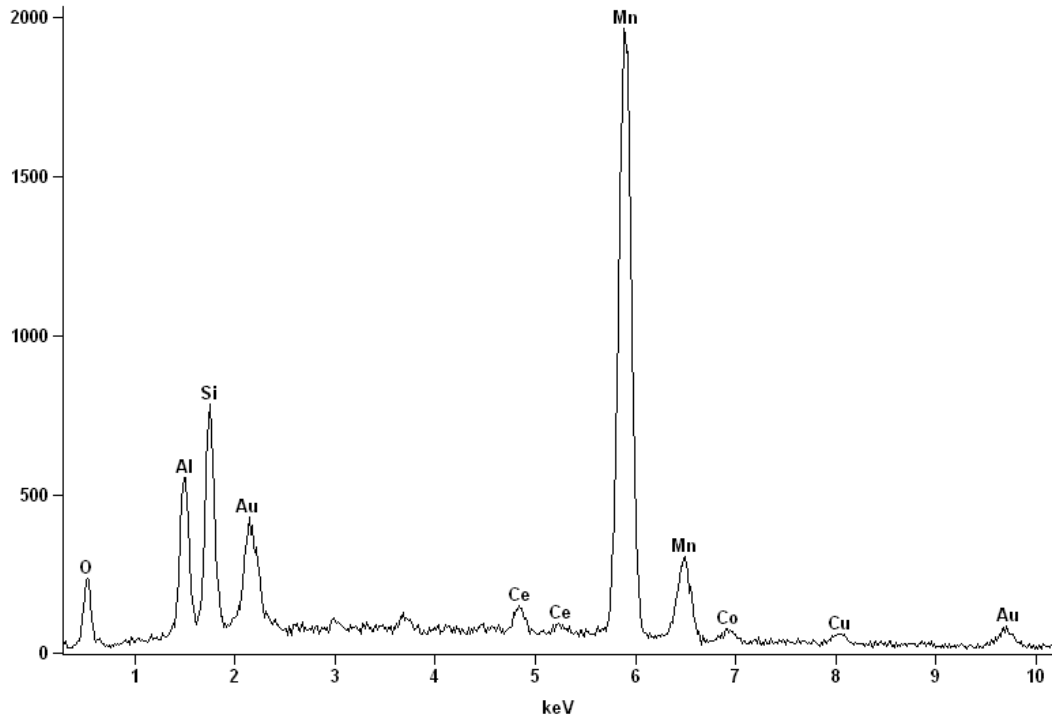
Şekil 3.48 – 50'de sırasıyla yan kesitte yer alan 1, 2, 3 ile numaralandırılan bölgelerden yapılan EDX analiz spektrumları Çizelge 3.6'da ise bu analizlerin sonuçlarının yer aldığı tablo bulunmaktadır.



Şekil 3.48. TK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 1 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu



Şekil 3.49. TK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 2 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu



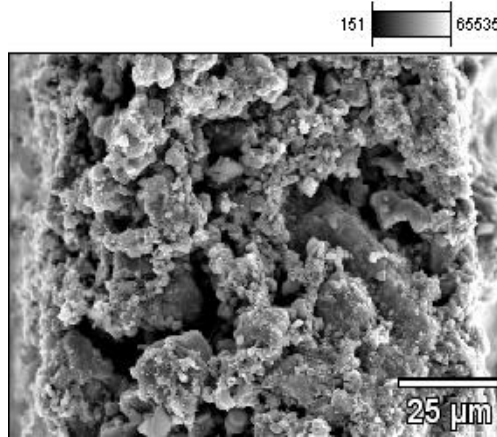
Şekil 3.50. TK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 3 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu

Çizelge 3.6'da yer alan TK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitindeki çeşitli bölgelerden yapılan EDX analiz sonuçları söz konusu metal oksitlerin etiketlenen bölgelerdeki dağılımları arasında anlamlı bir ilişki göstermemektedir.

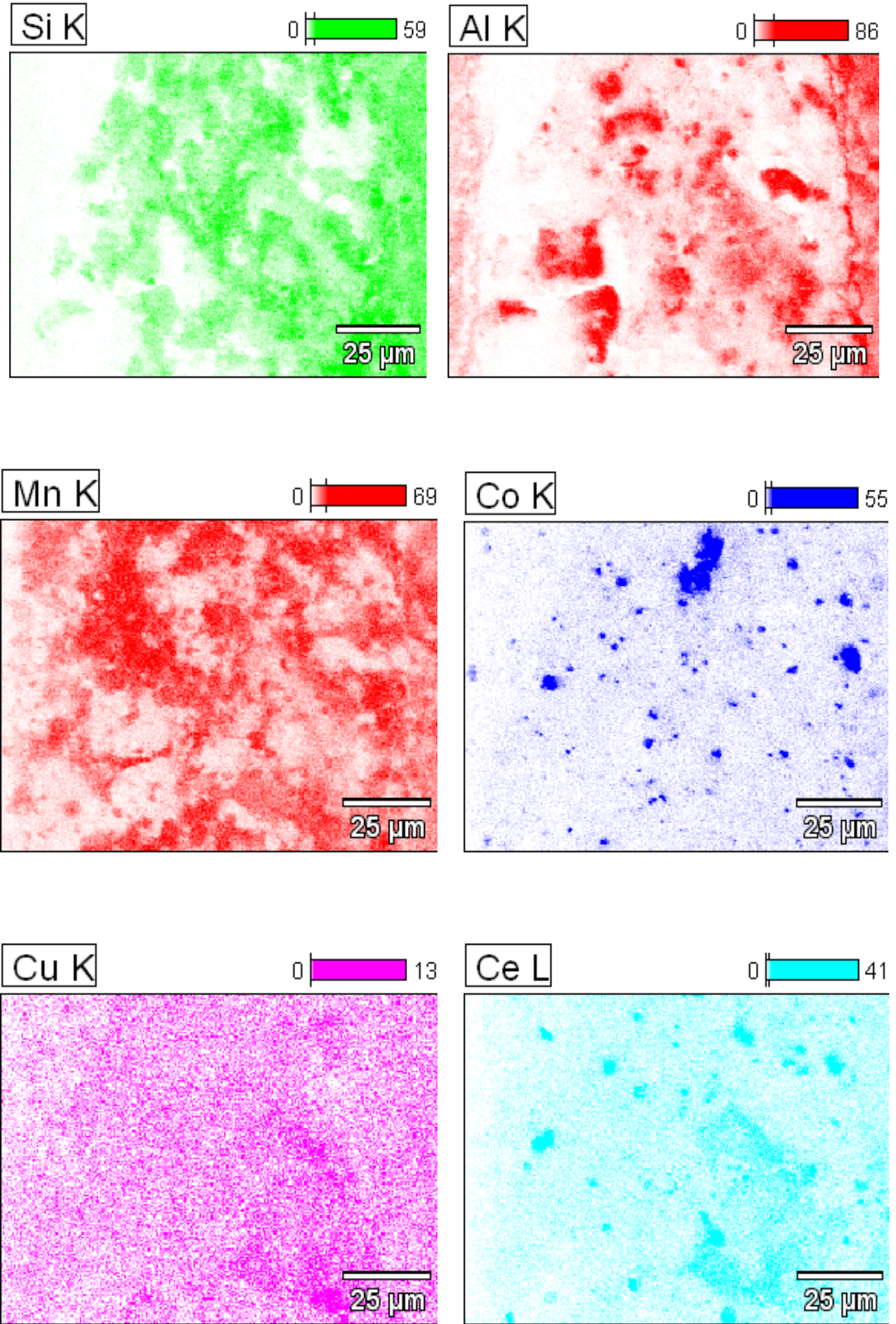
Çizelge 3.6. TK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 1, 2 ve 3 numaralı bölgelerden yapılan EDX analiz sonuçları

| | <i>Element</i> | <i>Mol bileşimi,</i> <i>%</i> | <i>Oksit bileşimi,</i> <i>%</i> | <i>Oksit Formülü</i> |
|--|----------------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Kaplamanın yan kesitinde yer alan 1 bölgesinden yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 56.38 | 0.00 | |
| | <i>Al</i> | 9.06 | 16.08 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 8.33 | 17.42 | SiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 23.32 | 57.57 | MnO |
| | <i>Co</i> | 1.78 | 4.65 | CoO |
| | <i>Cu</i> | 0.68 | 1.69 | Cu ₂ O |
| | <i>Ce</i> | 0.46 | 2.60 | Ce ₂ O ₃ |
| Kaplamanın yan kesitinde yer alan 2 bölgesinden yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 60.01 | 0.00 | |
| | <i>Al</i> | 27.46 | 60.94 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 6.22 | 16.27 | SiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 4.65 | 14.36 | MnO |
| | <i>Co</i> | 0.21 | 0.69 | CoO |
| | <i>Cu</i> | 0.65 | 2.01 | Cu ₂ O |
| | <i>Ce</i> | 0.80 | 5.72 | Ce ₂ O ₃ |
| Kaplamanın yan kesitinde yer alan 3 bölgesinden yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 55.10 | 0.00 | |
| | <i>Al</i> | 6.72 | 11.29 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 7.07 | 13.99 | SiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 28.54 | 66.66 | MnO |
| | <i>Co</i> | 0.82 | 2.02 | CoO |
| | <i>Cu</i> | 1.12 | 2.63 | Cu ₂ O |
| | <i>Ce</i> | 0.63 | 3.41 | Ce ₂ O ₃ |

Şekil 3.51’de TK-1 kaplamasının yan kesitinden elementlerin dağılımlarının belirlendiği bölgeye ait SEM fotoğrafı, Şekil 3.52’de ise TK-1 sisteminin yan kesitinden yapılan element dağılımlarının bulunduğu sonuçlar yer almaktadır.

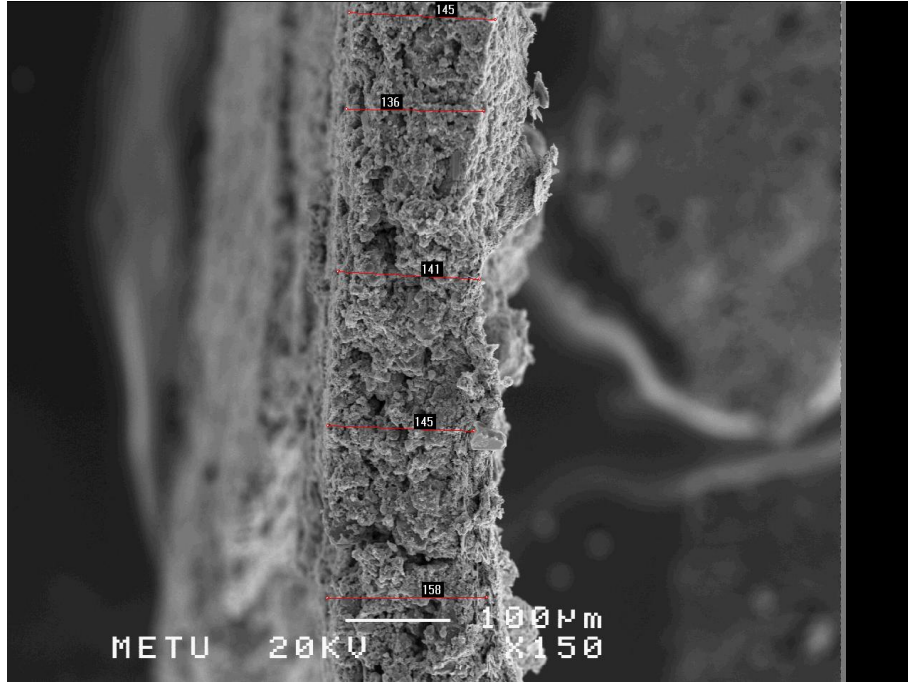


Şekil 3.51. TK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinden element dağılımı analizi yapılan bölgeye ait SEM fotoğrafı



Şekil 3.52. TK-1 sisteminin yan kesitinden yapılan Si, Al, Mn, Co, Cu, Ce element dağılım analizi sonuçları

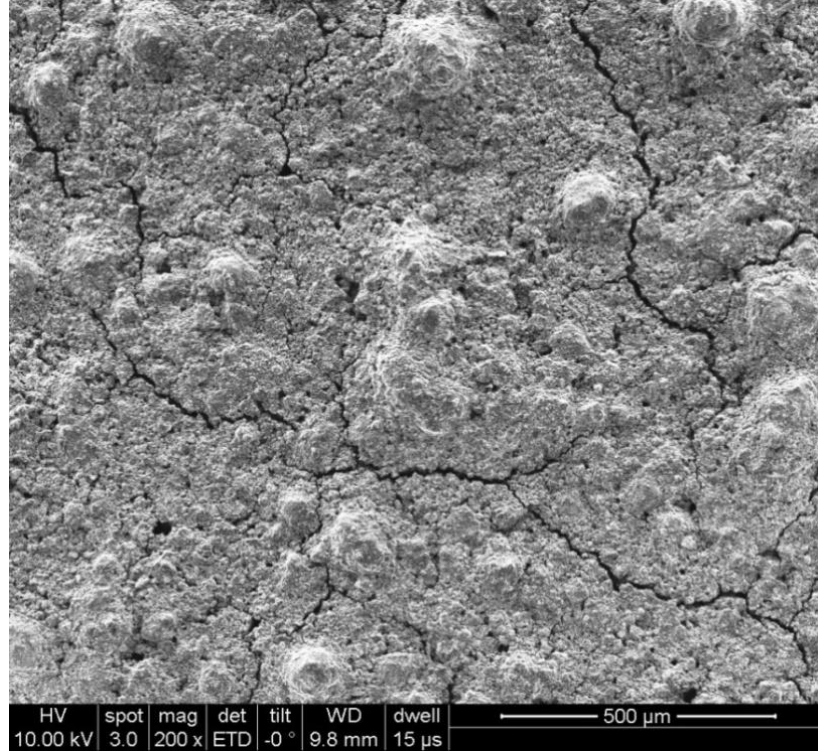
Şekil 3.52'deki TK-1 sisteminin yan kesitindeki element dağılımları incelendiğinde kaplamanın üst yüzeydeki homojen dağılımın aksine yan kesitte bakır elementi dışında böyle bir duruma rastlanmamıştır. Alüminyum, kobalt ve seryum elementlerinde bölgesel yoğunlaşma söz konusu iken silisyumda kaplama yüzeyine doğru, manganda ise rastgele bir bölgede yoğunlaşma söz konusudur.



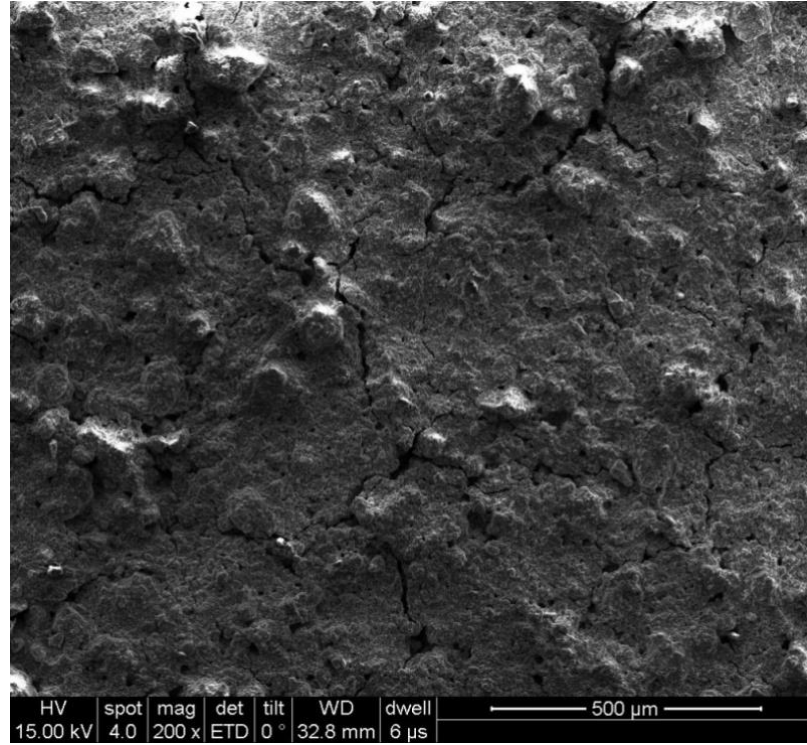
Şekil 3.53. TK-1 sistemine ait kaplama kalınlığı ölçümü SEM fotoğrafı

Şekil 3.53'de TK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinden alınan SEM fotoğrafı yer almaktadır. Bu görüntü üzerinden kaplama kalınlığı ortalama 145 µm olarak ölçülmüştür. Bu kalınlık sol jel yöntemi ile yapılan bu kalitede bir kaplama için oldukça iyi bir sonuçtur.

Şekil 3.54 ve Şekil 3.55'de ise sırasıyla TK-2 ve TK-3 sistemlerine ait kaplamaların üstten genel görünüşleri verilmiştir. Burada TK-1 sistemi ile karşılaştırıldığında (Bkz. Şekil 3.34) TK-2 ve TK-3 kaplamalarının morfolojisinde önemli değişimler meydana gelmektedir. TK-2 ve TK-3 kaplamalarındaki bağlayıcı oranının artmasıyla çatlaklar oluşmaya başlamıştır.



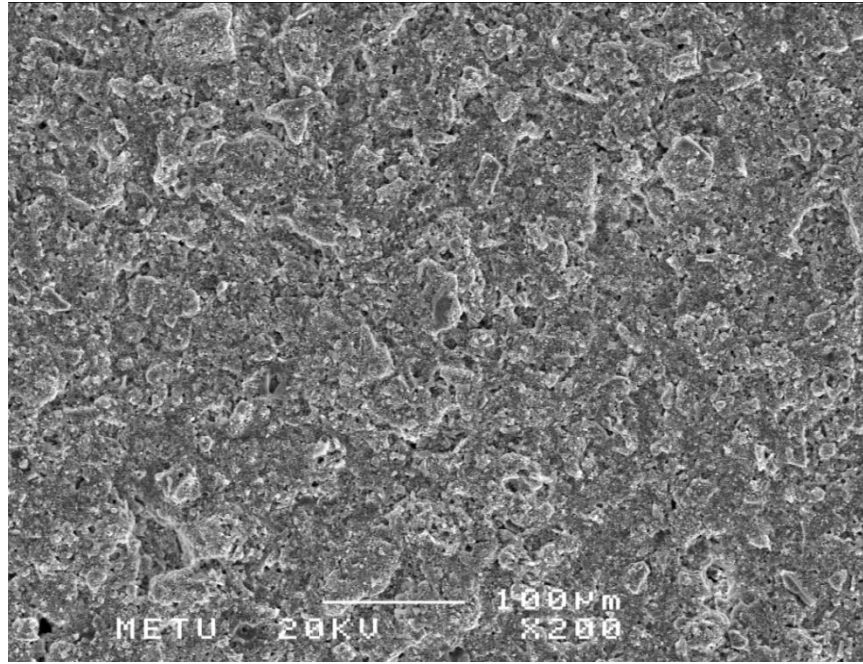
Şekil 3.54. TK-2 sistemine ait SEM görüntüsü



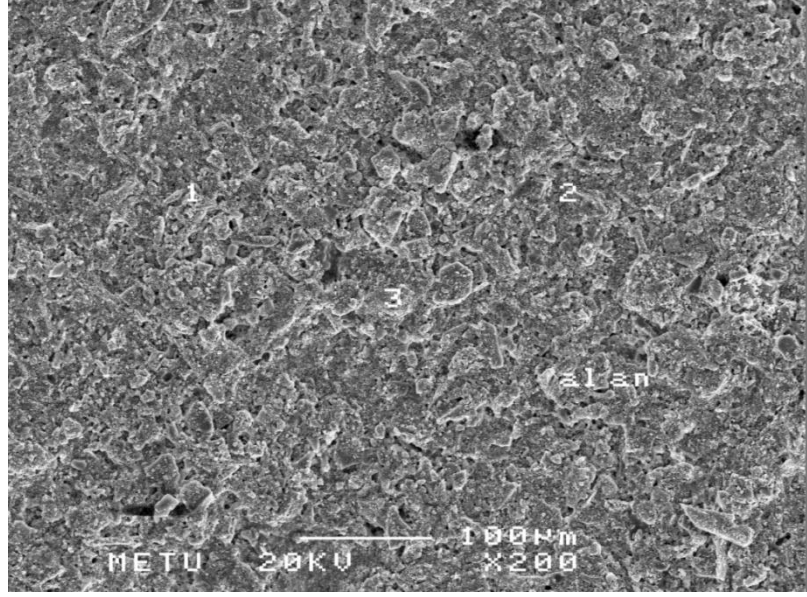
Şekil 3.55. TK-3 sistemine ait SEM görüntüsü

Bununla birlikte yüzeydeki gözeneklerin sayısı düşmeye ve yüzeyin pürüzlülüğü azalmaya başlamıştır. Bu durum bağlayıcı miktarının belli bir limitten sonra fazla gelmesi ve bu fazla miktardaki bağlayıcının makrogözenekleri doldurmaya başlamasıyla açıklanabilir. Makrogözenekleri dolduran bağlayıcıdaki silan molekülleri kendi aralarında kondenze olmaya başlamaktadırlar. Kondenze olan silanların oluşturduğu kapiller kuvvetin çok büyük boyuttaki partikülleri içeren katalitik metal oksit karışımları içeren kaplamada oluşan zayıf ağın dayanımından daha büyük olması nedeniyle yaş kaplamaların kuruması sırasında çatlamlar meydana gelmektedir.

Şekil 3.56'da ise Ferro sistemine ait SEM fotoğrafı yer almaktadır. Buradan görüldüğü üzere kaplamanın yüzeyi oldukça düz, gözenek çapı ve dağılımı TK-1 sistemine göre çok daha az gözlemlenmektedir (Bkz. Şekil 3.34).

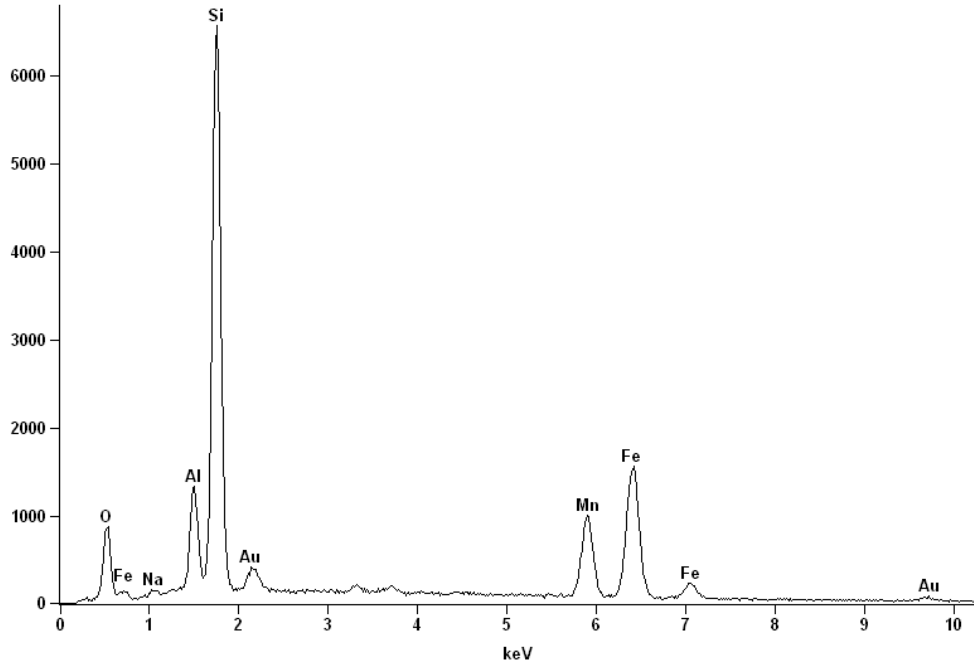


Şekil 3.56. Ferro sistemine ait kaplamanın üstten SEM fotoğrafı

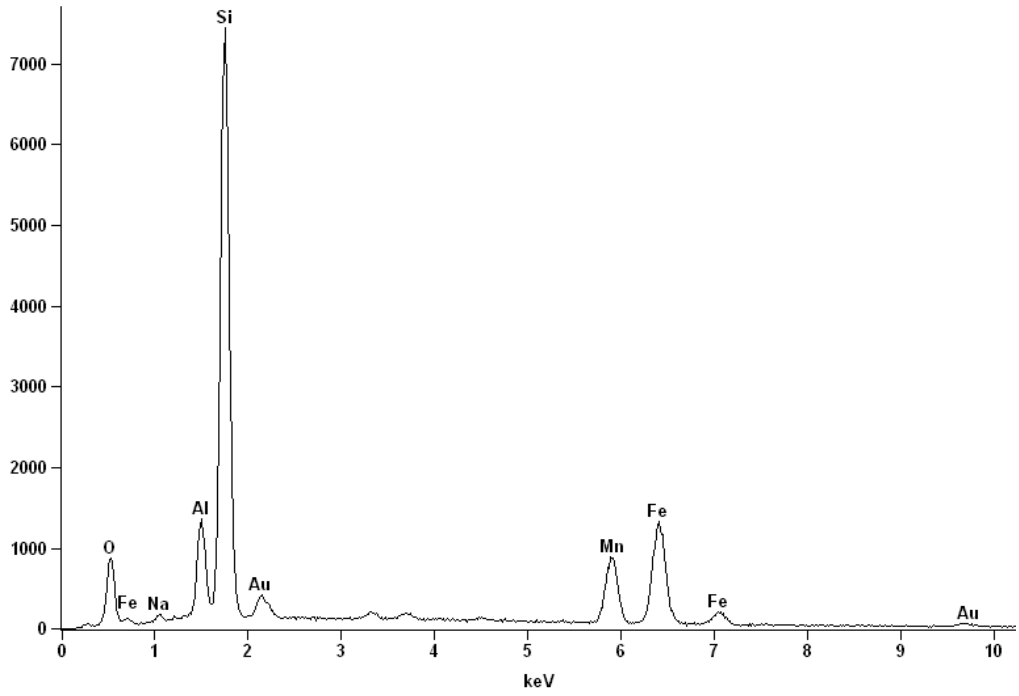


Şekil 3.57. Ferro sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden yapılan EDX analizine ait SEM fotoğrafı

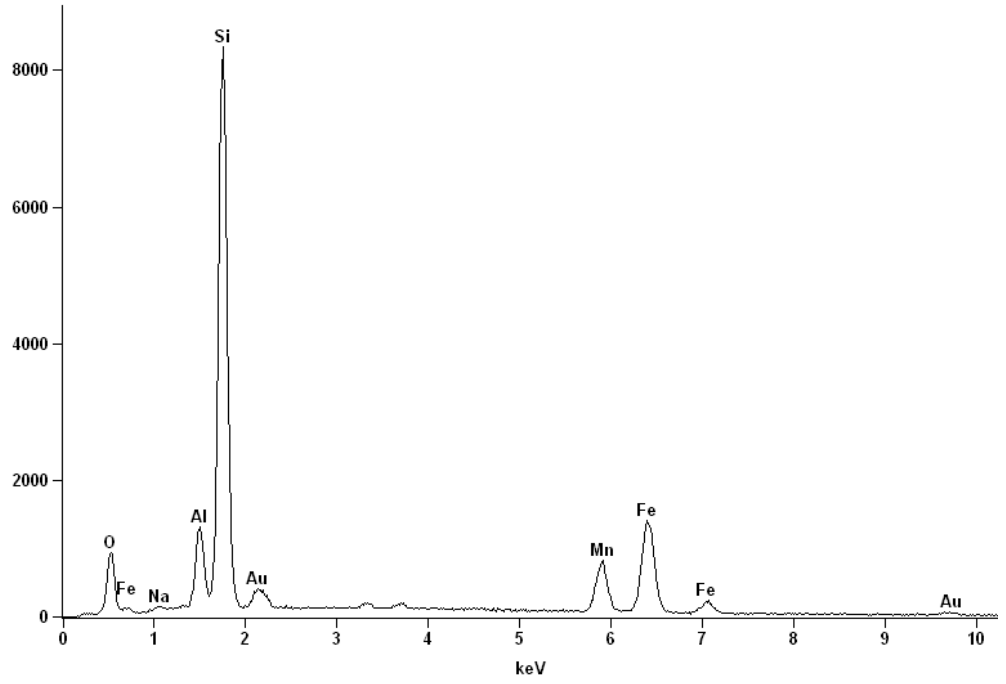
Şekil 3.57'deki SEM fotoğrafında ise kaplamanın kimyasal bileşiminin belirlenmesi için üst yüzeyinde yer alan 1, 2 ve 3 ile numaralandırılmış her hangi üç bölgesinden, alan ile etiketlenmiş yerden ve kaplamanın genelinden EDX analizleri yapılmıştır. Şekil 3.58 - 60'da sırasıyla 1, 2, 3 ile numaralandırılmış bölgelerden, Şekil 3.61'de alan olarak etiketlenmiş bölgeden ve Şekil 3.62'de SEM görüntünün genelinden yapılan EDX analiz spektrumları, Çizelge 3.6'da ise bu analizlerin sonuçlarının yer aldığı tablo bulunmaktadır.



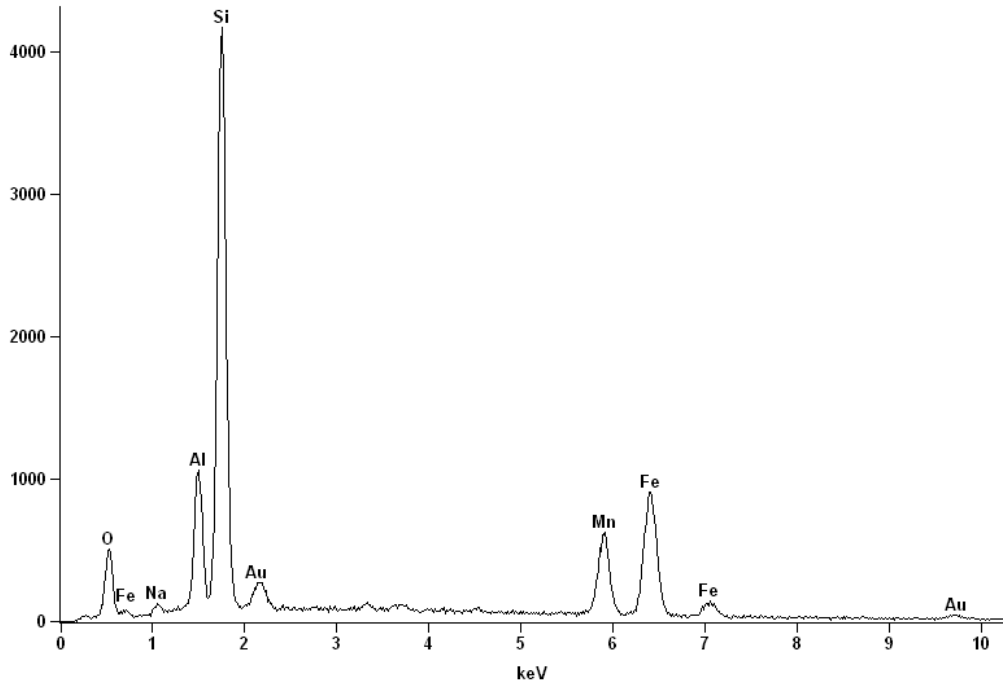
Şekil 3.58. Ferro sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinde yer alan 1 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu



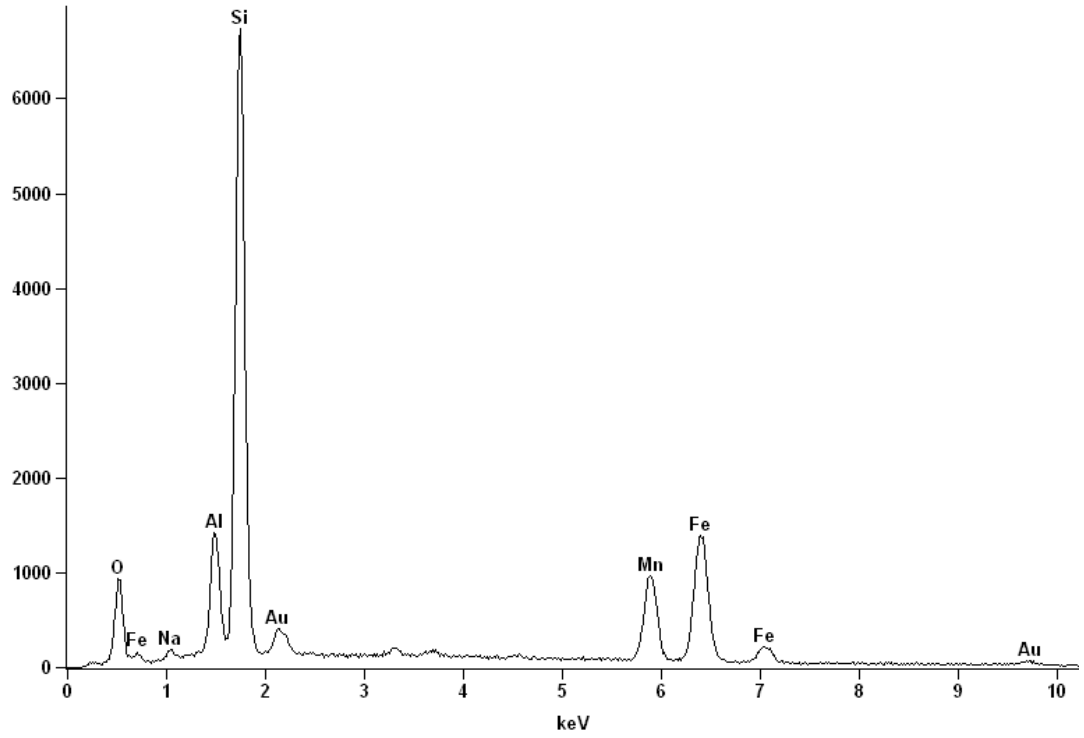
Şekil 3. 59. Ferro sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinde yer alan 2 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu



Şekil 3.60. Ferro sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinde yer alan 3 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu



Şekil 3.61. Ferro sistemine ait kaplamanın üst yüzeyindeki alandan yapılan EDX analiz spektrumu



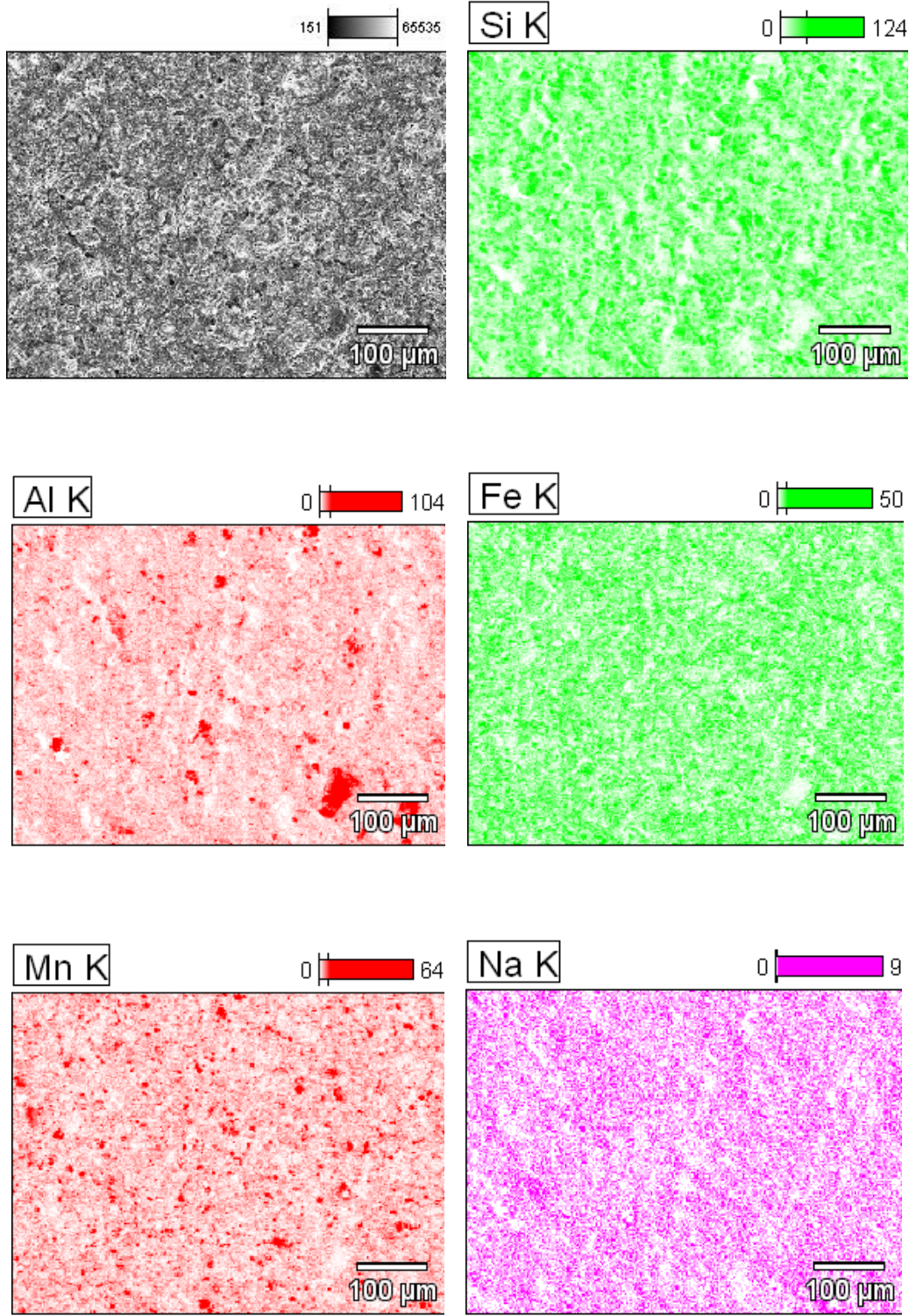
Şekil 3.62. Ferro sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden yapılan EDX analiz spektrumu

Çizelge 3.7’de yer alan Ferro sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden yapılan EDX analiz sonuçlarına göre kaplama bileşiminde silisyum, demir, alüminyum, mangan ve az miktarda sodyum’a rastlanmıştır. Bu elementlerin oksitlerin kaplamada oldukça homojen bir dağılım sergiledikleri gözlenmiştir. TK-1 sisteminden farklı olarak katalitik aktivite göstermesi amacıyla mangan’a ek olarak demir içerikli bileşiklerin yoğun olarak kullanıldığı görülmektedir. Oksit bileşimi olarak demirin oranı mangan daha fazla bulunmuştur. Bir diğer fark ise TK-1 sisteminde kullanılan silisyumun oranının Ferro sisteminde çok daha fazla olduğudur.

Çizelge 3.7. Ferro sistemine ait kaplamanın üst yüzeyindeki 1, 2 ve 3 bölgelerinden, alan olarak kodlanan bölgeden ve kaplamanın üst yüzeyinden genel olarak yapılan EDX analiz sonuçları

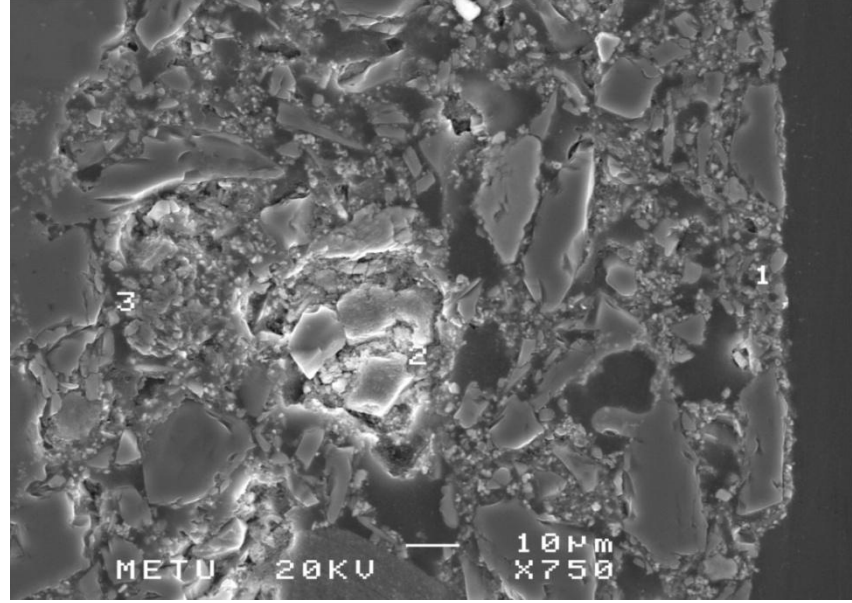
| | <i>Element</i> | <i>Mol bileşimi, %</i> | <i>Oksit bileşimi, %</i> | <i>Oksit Formülü</i> |
|---|----------------|------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Kaplamanın üst yüzeyindeki nokta 1'den yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 62.71 | 0.00 | |
| | <i>Na</i> | 0.73 | 0.94 | Na ₂ O |
| | <i>Al</i> | 3.96 | 8.41 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 19.56 | 48.94 | SiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 4.58 | 13.52 | MnO |
| | <i>Fe</i> | 8.47 | 28.19 | Fe ₂ O ₃ |
| Kaplamanın üst yüzeyindeki nokta 2'den yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 63.10 | 0.00 | |
| | <i>Na</i> | 0.75 | 1.00 | Na ₂ O |
| | <i>Al</i> | 3.98 | 8.69 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 21.19 | 54.46 | SiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 4.20 | 12.73 | MnO |
| | <i>Fe</i> | 6.77 | 23.13 | Fe ₂ O ₃ |
| Kaplamanın üst yüzeyindeki nokta 3'den yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 63.48 | 0.00 | |
| | <i>Na</i> | 0.67 | 0.90 | Na ₂ O |
| | <i>Al</i> | 3.50 | 7.71 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 22.08 | 57.29 | SiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 3.36 | 10.28 | MnO |
| | <i>Fe</i> | 6.91 | 23.83 | Fe ₂ O ₃ |
| Kaplamanın üst yüzeyindeki alandan yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 62.62 | 0.00 | |
| | <i>Na</i> | 1.02 | 1.34 | Na ₂ O |
| | <i>Al</i> | 5.42 | 11.70 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 19.29 | 49.09 | SiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 4.15 | 12.48 | MnO |
| | <i>Fe</i> | 7.50 | 25.38 | Fe ₂ O ₃ |
| Kaplamanın üst yüzeyinden yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 62.69 | 0.00 | |
| | <i>Na</i> | 0.99 | 1.30 | Na ₂ O |
| | <i>Al</i> | 4.50 | 9.69 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 19.97 | 50.71 | SiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 4.54 | 13.63 | MnO |
| | <i>Fe</i> | 7.31 | 24.66 | Fe ₂ O ₃ |

Ferro sisteminin üst yüzeyinden EDX analizi yapıldıktan sonra söz konusu oksitlerin elementlerinin yüzeydeki dağılımlarına bakılmıştır. Şekil 3.62'de Ferro kaplamasının üst yüzeyinden elementlerin dağılımlarının görüntülediği bölgeye ait SEM fotoğrafı ve bu yüzey üzerindeki elementlerin dağılımlarının sonuçları yer almaktadır. Sonuçlara göre alüminyum ve mangan elementlerinin görüntülerinde oldukça az gözlenen bölgesel yoğunluklar dışında diğer elementler için oldukça homojen bir dağılım söz konusudur.

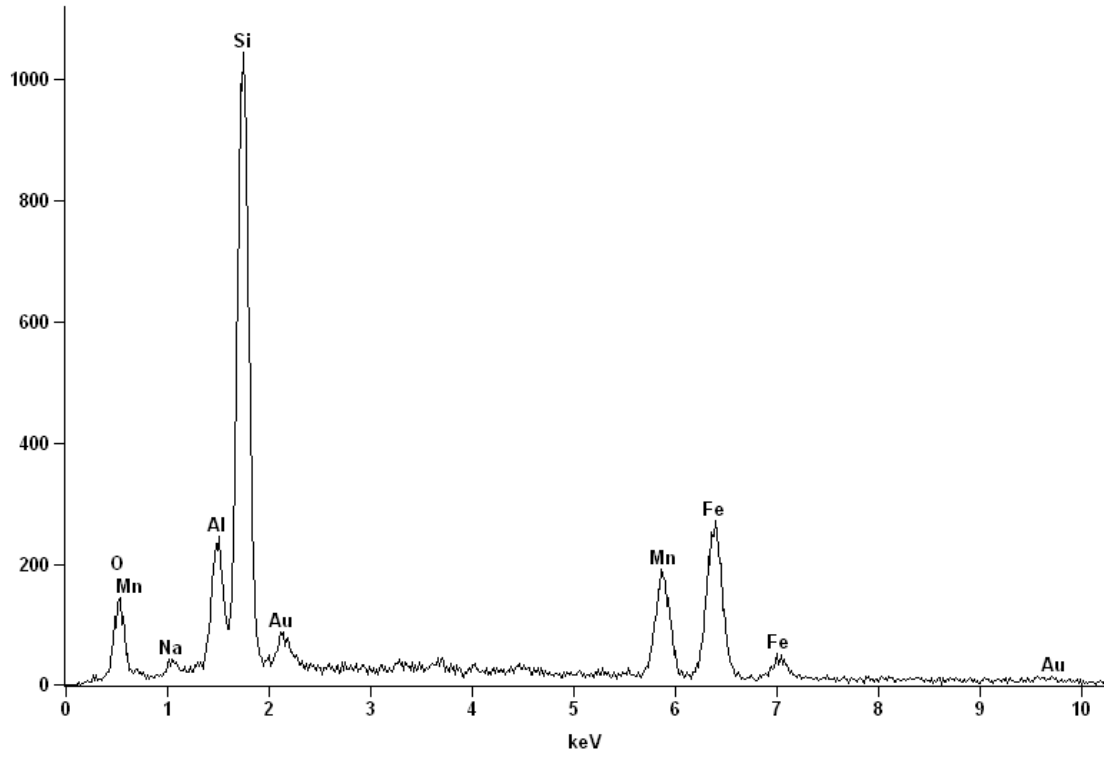


Şekil 3.63. Ferro sisteminin yan kesitinden yapılan Si, Al, Fe, Mn ve Na' a ait element dağılım analiz sonuçları

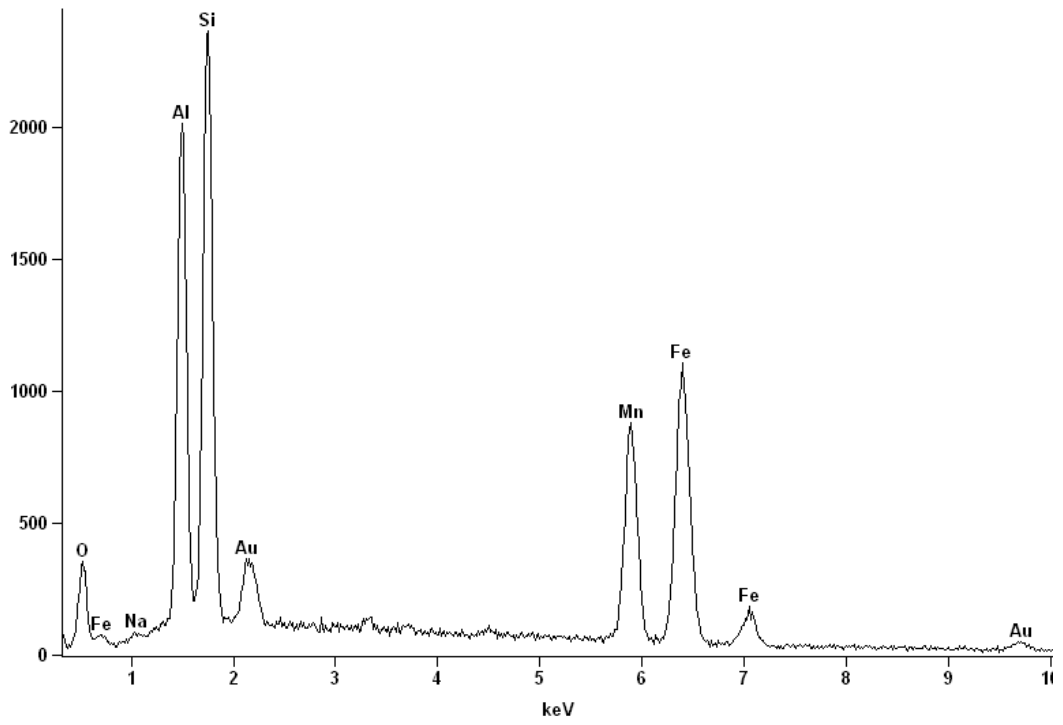
Şekil 3.64’de Ferro sistemine ait kaplamanın yan kesitinden yapılan EDX analizine ait SEM fotoğrafı yer almaktadır. Bu fotoğraf üzerinde etiketlenen 1, 2 ve 3 ile numaralandırılmış bölgelerden yapılan EDX analizlerinin spektrumları sırası ile Şekil 3.65 – 67’de, analiz sonuçları ise Çizelge 3.8’de yer almaktadır.



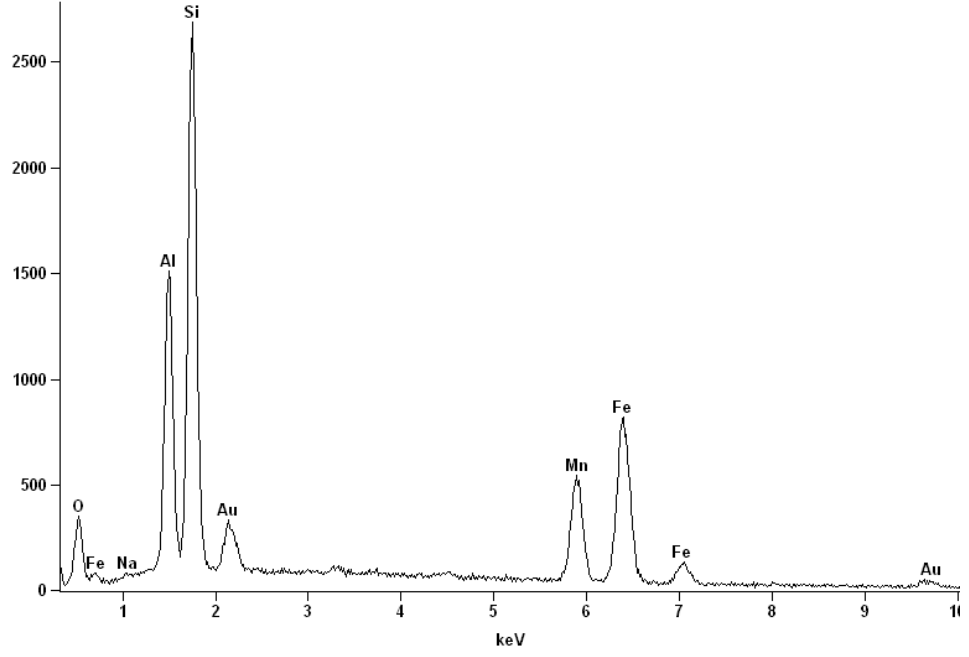
Şekil 3.64. Ferro sistemine ait kaplamanın yan kesitinden yapılan EDX analizine ait SEM fotoğrafı



Şekil 3.65. Ferro sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 1 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu



Şekil 3.66. Ferro sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 2 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu



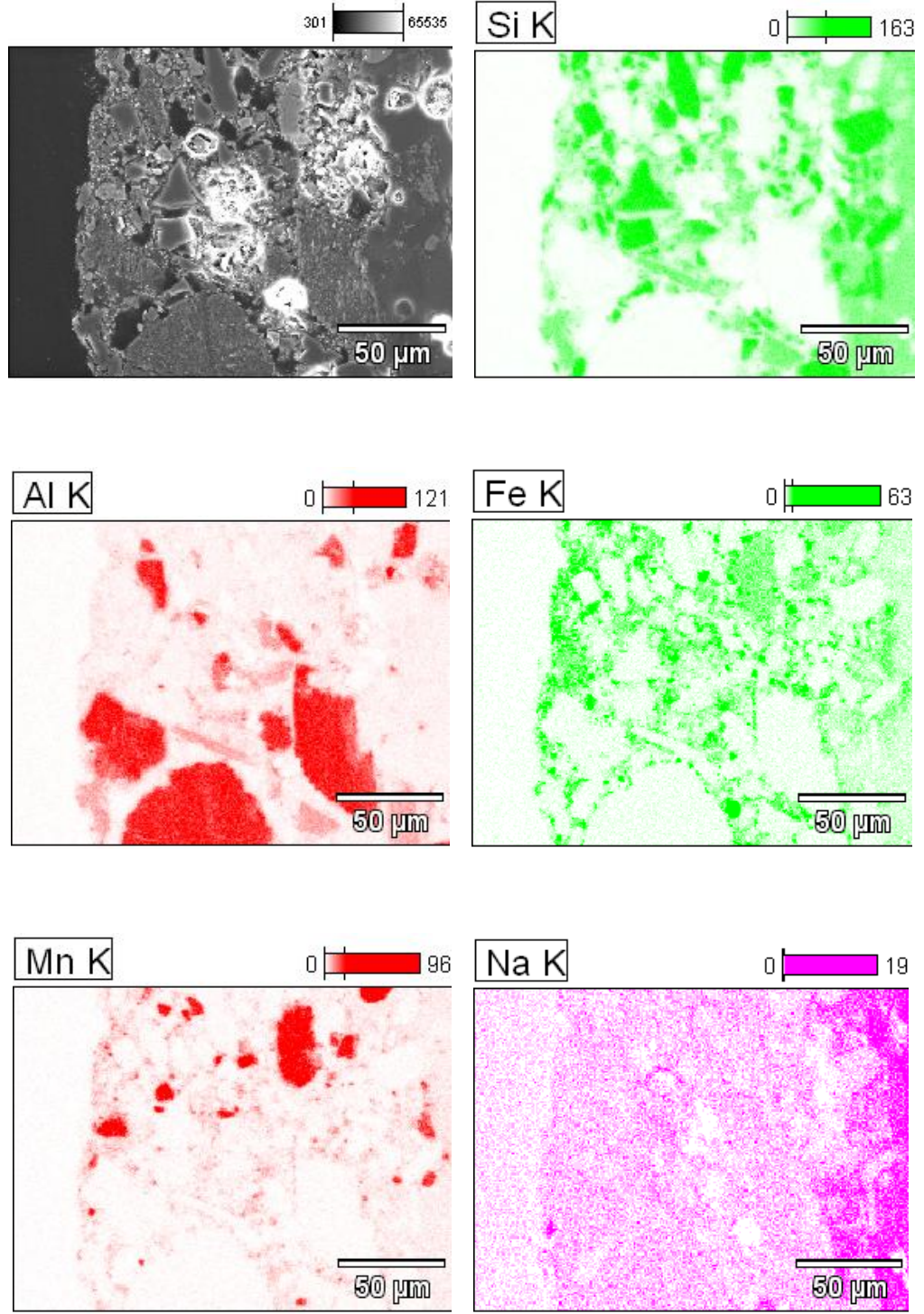
Şekil 3.67. Ferro sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 3 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu

Çizelge 3.8’de yer alan Ferro sistemine ait kaplamanın yan kesitindeki çeşitli bölgelerden yapılan EDX analiz sonuçlarına göre mangan ve demirin oksitlerinin oranları kesitte homojen bir dağılım sergilerken silisyum ve alüminyum oksitlerin dağılımında homojenlik gözlenmemektedir.

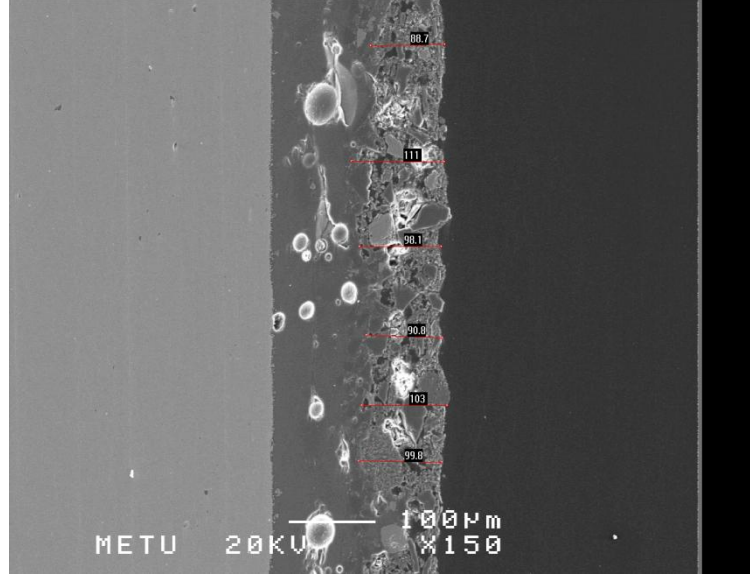
Çizelge 3.8. Ferro sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 1, 2 ve 3 ile numaralandırılmış bölgelerinden yapılan EDX analiz sonuçları

| | <i>Element</i> | <i>Mol bileşimi,</i> <i>%</i> | <i>Oksit bileşimi,</i> <i>%</i> | <i>Oksit Formülü</i> |
|--|----------------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Kaplamanın yan kesitinde yer alan 1 bölgesinden yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 62.34 | 0.00 | |
| | <i>Na</i> | 1.36 | 1.76 | Na ₂ O |
| | <i>Al</i> | 4.55 | 9.74 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 19.39 | 48.90 | SiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 4.99 | 14.86 | MnO |
| | <i>Fe</i> | 7.38 | 24.73 | Fe ₂ O ₃ |
| Kaplamanın yan kesitinde yer alan 2 bölgesinden yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 61.00 | 0.00 | |
| | <i>Na</i> | 0.48 | 0.60 | Na ₂ O |
| | <i>Al</i> | 11.36 | 23.47 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 12.10 | 29.44 | SiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 6.15 | 17.67 | MnO |
| | <i>Fe</i> | 8.91 | 28.83 | Fe ₂ O ₃ |
| Kaplamanın yan kesitinde yer alan 3 bölgesinden yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 62.00 | 0.00 | |
| | <i>Na</i> | 0.40 | 0.52 | Na ₂ O |
| | <i>Al</i> | 9.40 | 19.99 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 15.43 | 38.69 | SiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 4.63 | 13.70 | MnO |
| | <i>Fe</i> | 8.14 | 27.10 | Fe ₂ O ₃ |

Ferro sisteminin yan kesitinden EDX analizi yapıldıktan sonra söz konusu oksitlerin elementlerinin kesitteki dağılımlarına bakılmıştır. Şekil 3.68’de Ferro kaplamanın yan kesitinden elementlerin dağılımlarının görüntülediği bölgeye ait SEM fotoğrafı ve bu yüzey üzerindeki elementlerin dağılımlarının sonuçları yer almaktadır. Sonuçlara göre kaplamanın üst yüzeyinde gözlemlenen homojen element dağılımına karşın kaplamanın kesitinde bölgesel yoğunlaşmalar olmuştur. Özellikle silisyum, alüminyum ve mangan olmak üzere kaplamanın belirli bölgelerinde toplanmalar söz konusudur.

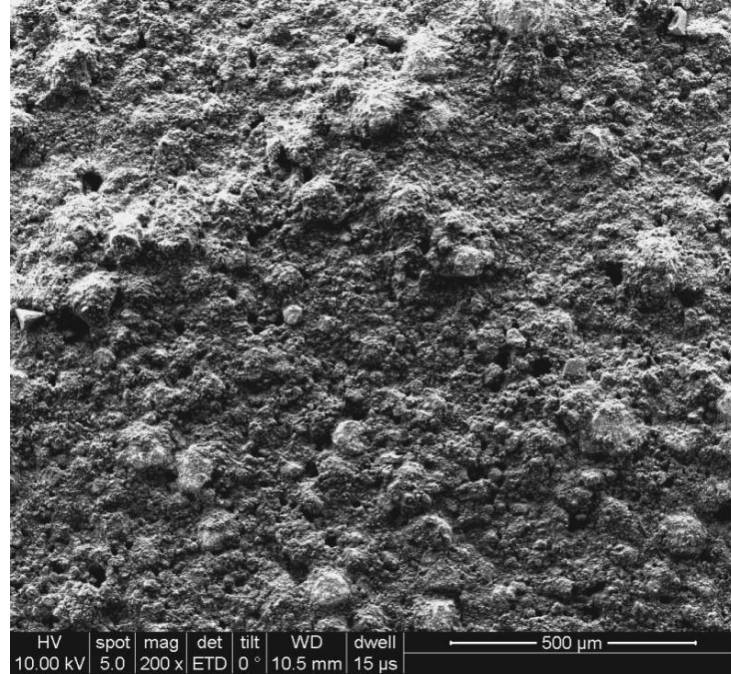


Şekil 3.68. Ferro sisteminin yan kesitinden yapılan Si, Al, Fe, Mn, Na' a ait element dağılım analizi sonuçları



Şekil 3.69. Ferro sistemine ait kaplamanın kalınlık ölçümüne ait SEM fotoğrafı

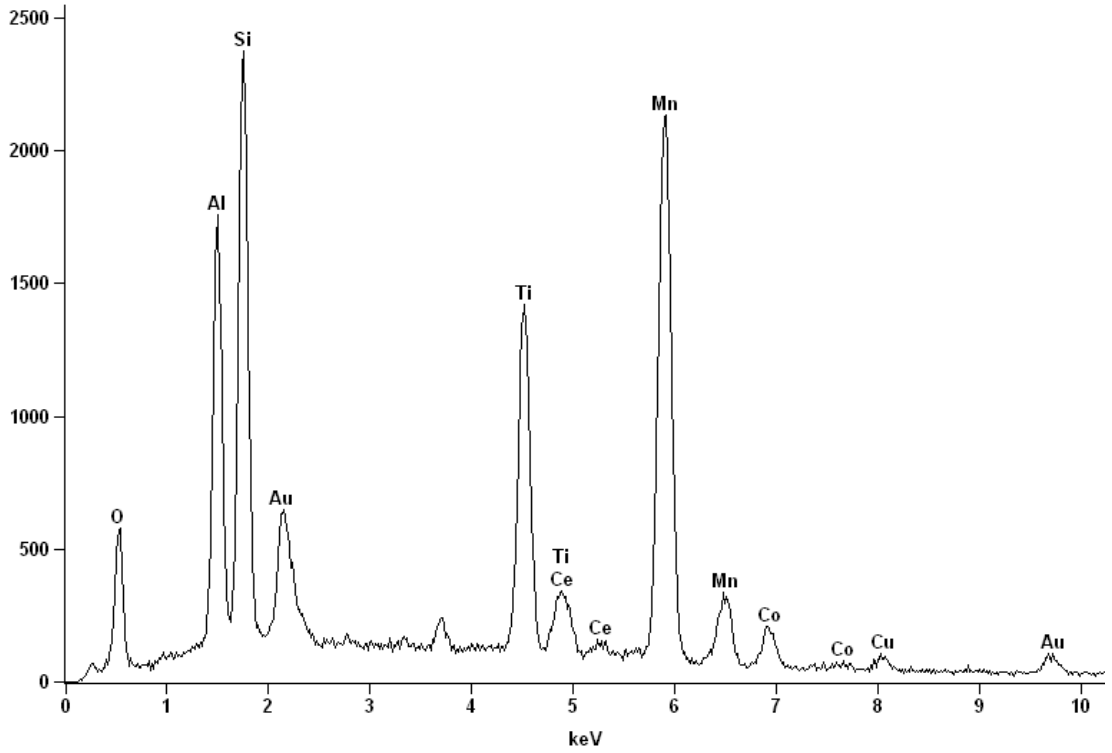
Ferro sistemine ait kaplamanın kalınlığı Şekil 3.69'daki SEM fotoğrafından ortalama 98µm olarak ölçülmüştür. Bu değer katalitik aktivite için ideal ölçünün altındadır.



Şekil 3.70. TFK-1 sistemine ait üstten SEM görüntüsü

Şekil.3.70’de ise TFK-1 kaplamasının yüzeyine ait genel SEM görüntüsü yer almaktadır. TK-1 sisteminin katalitik oksit partiküllerinin içerisine ilave edilen nano TiO₂ partiküllerinin kaplama morfolojisinde makro gözeneklerin bir kısmını doldurmasının dışında büyük bir fark meydana getirmemiştir. Bunun yanında termokatalitik sistemlerde kaplama rengi siyah iken, yapıya eklenen beyaz renkli nano partiküller rengin laciverte doğru kaymasına neden olmuştur.

Şekil 3.71’de TFK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden yapılan EDX spektrumu ve Çizelge 3.9’da bu analiz sonuçları yer almaktadır.

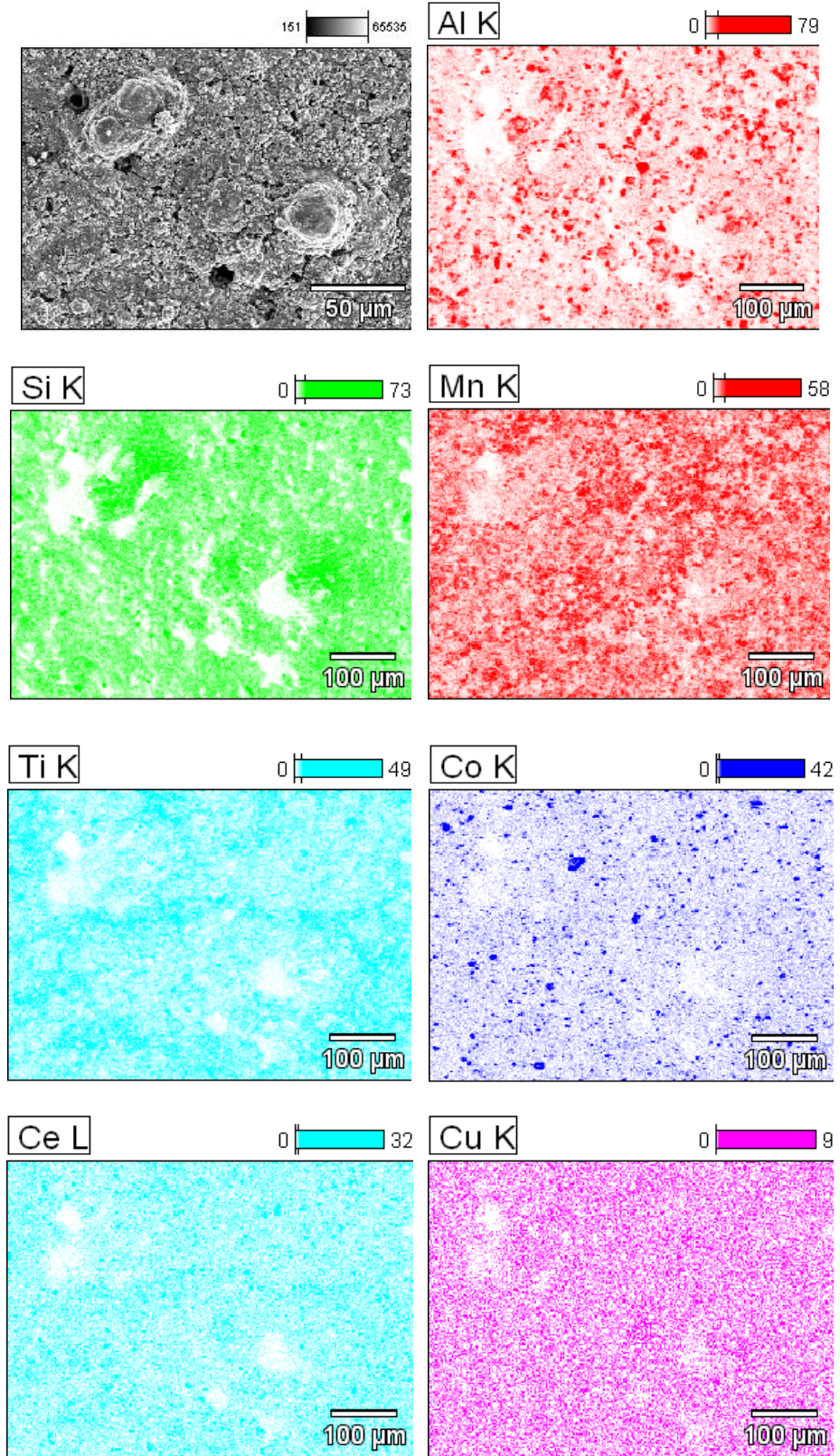


Şekil 3.71. TFK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden yapılan EDX analiz spektrumu

Çizelge 3.9. TFK-1 sistemine ait kaplamanın üst yüzeyinden yapılan EDX analiz sonuçları

| <i>Element</i> | <i>Mol bileşimi, %</i> | <i>Oksit bileşimi, %</i> | <i>Oksit Formülü</i> |
|----------------|------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| <i>O</i> | 59.59 | 0.00 | |
| <i>Al</i> | 7.53 | 13.95 | Al ₂ O ₃ |
| <i>Si</i> | 9.01 | 19.66 | SiO ₂ |
| <i>Ti</i> | 6.37 | 18.47 | TiO ₂ |
| <i>Mn</i> | 14.73 | 37.93 | MnO |
| <i>Co</i> | 1.27 | 3.44 | CoO |
| <i>Cu</i> | 0.72 | 1.88 | Cu ₂ O |
| <i>Ce</i> | 0.78 | 4.66 | Ce ₂ O ₃ |

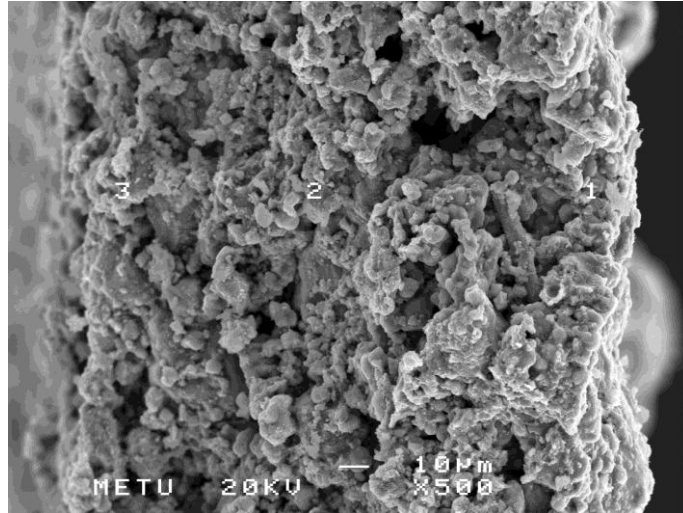
Şekil 3.72’de ise TFK-1 kaplamanın yüzeyine ait genel SEM görüntüsü ve bu bölgeden Al, Si, Mn, Ti, Co, Ce ve Cu için yapılan element görüntülemesine ait sonuçlar verilmiştir.



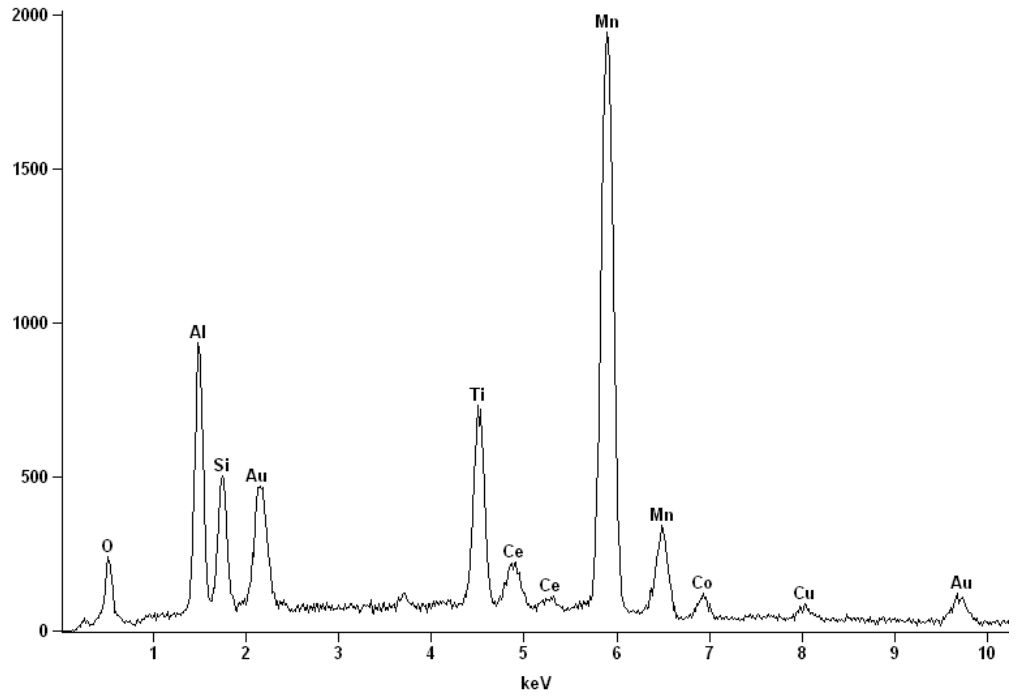
Şekil 3.72. TFK-1 sisteminin yan kesitinden yapılan Si, Al, Mn, Co, Cu, Ce'a ait element dağılım sonuçları

Genel olarak analiz edilen tüm elementler kaplama yüzeyinde homojen bir dağılım sergilemektedirler.

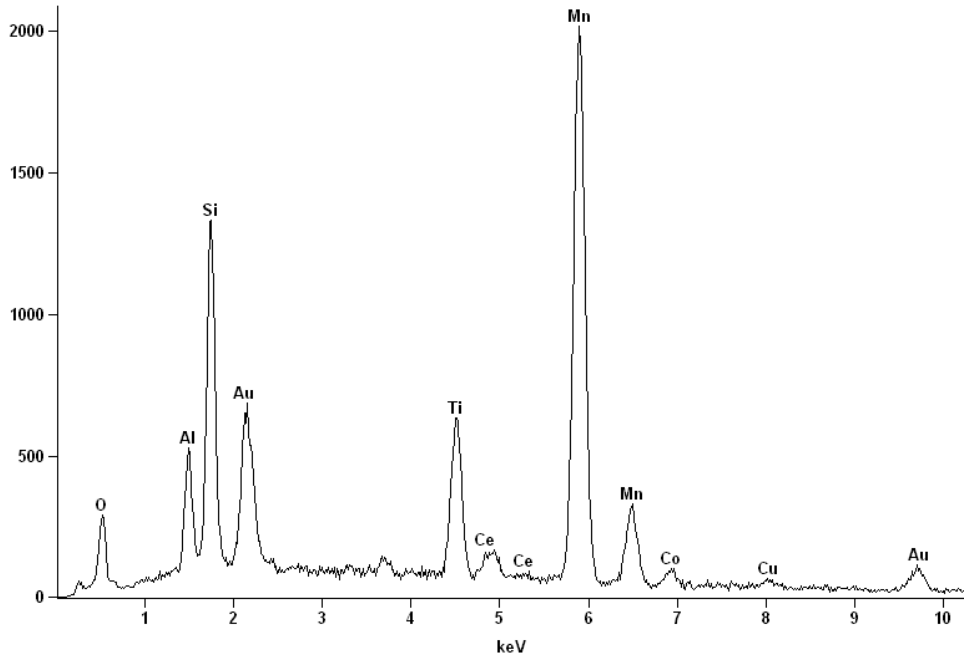
Kullanılan metal oksitlerin kaplama içerisindeki dağılımlarının homojen olup olmadığının araştırılması amacıyla kesitten element analizleri yapılmıştır. Şekil 3.73’de verilen kaplama kesitinde kaplamanın üst bölgesi olarak etiketlenen 1 bölgesinden, 2 ile etiketlenen orta bölgeden ve 3 ile etiketlenen en alt bölgeden yani emaye altlığına en yakın olan noktadan bölgesel EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu bölgelerden yapılan EDX analizlerinin spektrumları Şekil 3.74 – 76’da ve bu analizlere ait sonuçlar Çizelge 3.10’da verilmiştir.



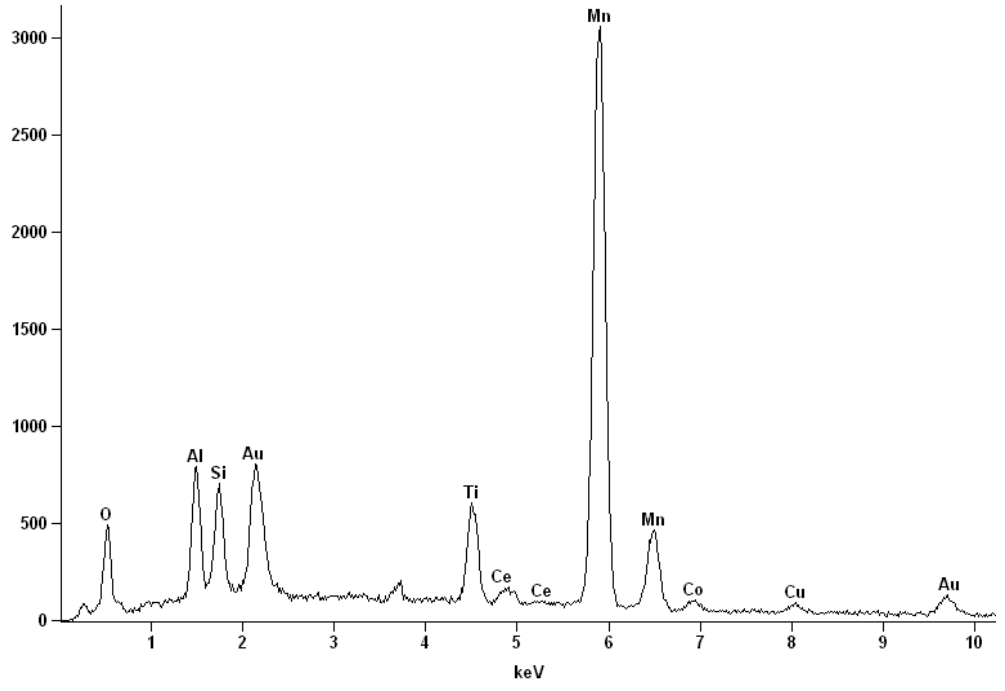
Şekil 3.73. TFK-1 sistemine ait yan kesitten SEM görüntüsü



Şekil 3.74. TFK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 1 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu



Şekil 3.75. TFK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 2 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu

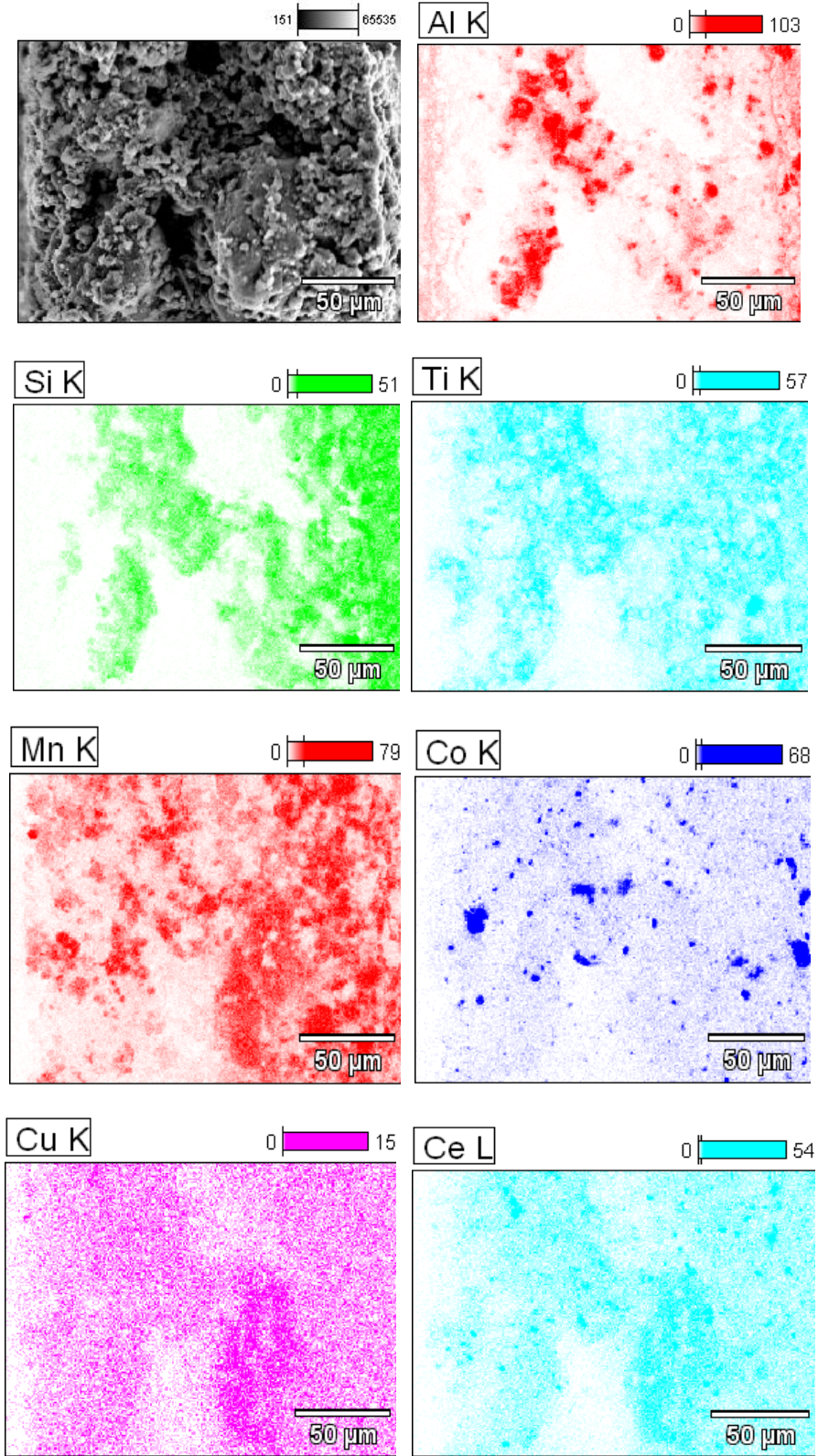


Şekil 3.76. TFK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 3 numaralı bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu

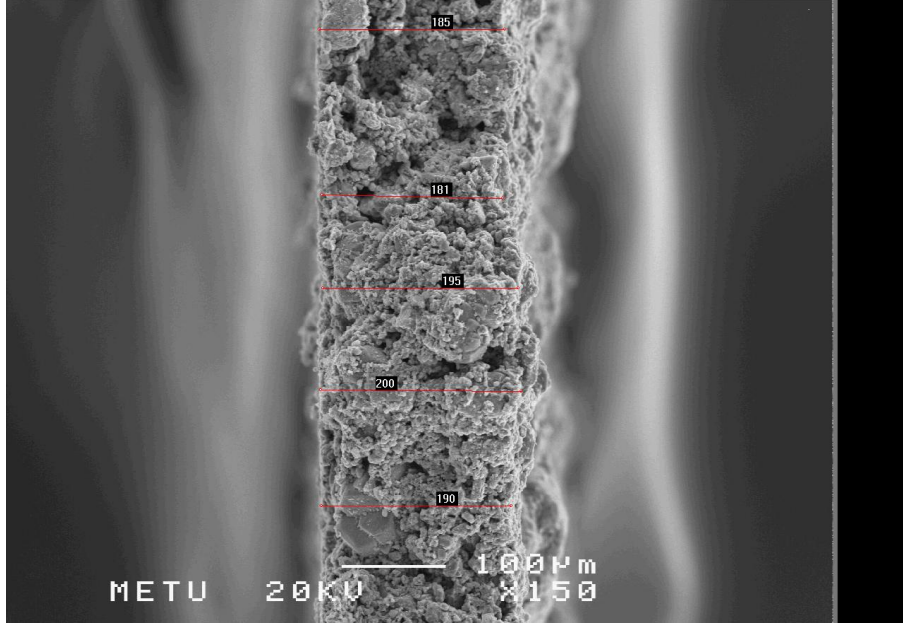
Çizelge 3.10. TK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitinde yer alan 1, 2 ve 3 ile numaralandırılmış bölgelerinden yapılan EDX analiz sonuçları

| | <i>Element</i> | <i>Mol bileşimi,</i> <i>%</i> | <i>Oksit bileşimi,</i> <i>%</i> | <i>Oksit Formülü</i> |
|--|----------------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Kaplamanın yan kesitinde yer alan 1 bölgesinden yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 56.21 | 0.00 | |
| | <i>Al</i> | 7.80 | 13.04 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 3.37 | 6.65 | SiO ₂ |
| | <i>Ti</i> | 5.31 | 13.90 | TiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 23.99 | 55.77 | MnO |
| | <i>Co</i> | 1.20 | 2.96 | CoO |
| | <i>Cu</i> | 1.21 | 2.84 | Cu ₂ O |
| | <i>Ce</i> | 0.90 | 4.85 | Ce ₂ O ₃ |
| Kaplamanın yan kesitinde yer alan 2 bölgesinden yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 57.31 | 0.00 | |
| | <i>Al</i> | 3.34 | 5.76 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 8.39 | 17.05 | SiO ₂ |
| | <i>Ti</i> | 4.60 | 12.44 | TiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 24.36 | 58.44 | MnO |
| | <i>Co</i> | 1.05 | 2.65 | CoO |
| | <i>Cu</i> | 0.51 | 1.23 | Cu ₂ O |
| | <i>Ce</i> | 0.44 | 2.44 | Ce ₂ O ₃ |
| Kaplamanın yan kesitinde yer alan 3 bölgesinden yapılan EDX analiz sonuçları | <i>O</i> | 54.61 | 0.00 | |
| | <i>Al</i> | 5.05 | 8.18 | Al ₂ O ₃ |
| | <i>Si</i> | 3.44 | 6.56 | SiO ₂ |
| | <i>Ti</i> | 3.46 | 8.78 | TiO ₂ |
| | <i>Mn</i> | 31.49 | 70.92 | MnO |
| | <i>Co</i> | 0.81 | 1.93 | CoO |
| | <i>Cu</i> | 0.77 | 1.74 | Cu ₂ O |
| | <i>Ce</i> | 0.36 | 1.89 | Ce ₂ O ₃ |

Çizelge 3.10'da yer alan TFK-1 kaplamasının yan kesitindeki 1, 2 ve 3 numaralı bölgelerden yapılan EDX analizleri sonuçları yüzeydekinin tersine elementlerin kaplama içerisinde homojen dağılmadığını göstermektedir. Silisyum, titanyum ve seryum elementlerin miktarları kaplamanın üst yüzeyinden daha alt katmanlara gidildikçe azalma gösterdiği gözlemlenmiştir. TiO₂'in kaplama yüzeyindeki oranı %13,9 iken kaplamanın içine inildikçe 2 no'lu bölgede %12,4'e ve 3 no'lu bölgede %8,78'e düşmektedir. Şekil 3.77'de verilen TFK-1 kaplamasına ait yan kesitten yapılan elemen dağılımı analizlerinin sonuçları da bu durumu doğrulamaktadır.



Şekil 3.77. TFK-1 sisteminin yan kesitinden yapılan Al, Si, Ti, Mn, Co, Cu, Ce'a ait element dağılım analiz sonuçları



Şekil 3.78. TFK-1 sisteminin kaplamasına ait yan kesit görüntüsü

Şekil 3.78’de TFK-1 sistemine ait kaplamanın yan kesitten SEM görüntüsü yer almaktadır. Buradaki görüntüden kaplama kalınlığı 190 μm olarak ölçülmüştür. Kaplamanın yan kesitinde üst yüzeyinde olduğu gibi çapı $\sim 25\mu\text{m}$ ’e kadar varan irili ufaklı gözenekler yer almaktadır.

3.8. Katalitik Aktivite Ölçümleri

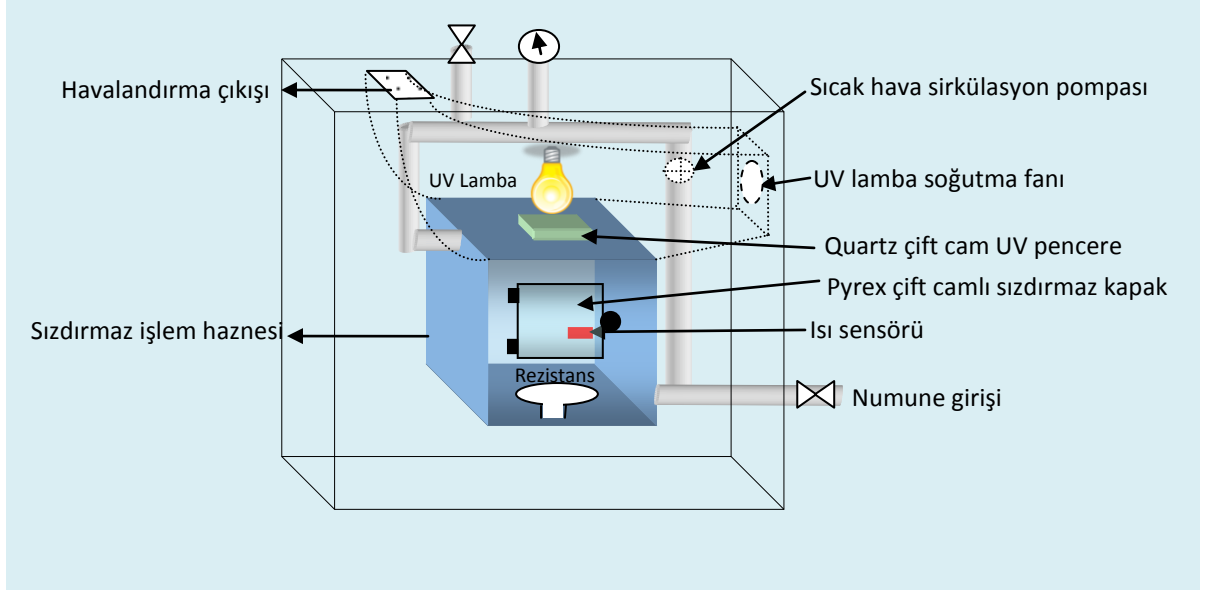
Katalitik aktivite ölçümlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla ISO 22197-1 (ISO 2007) standardında tanımlanan test cihazı referans alınarak T.B.M.Y.O tarafından prototip bir katalitik fırın imalatı yapılmıştır. Fırına ait teknik özellikler Çizelge 3.11’ de yer almaktadır.

Çizelge 3.11. Katalitik fırın özellikleri

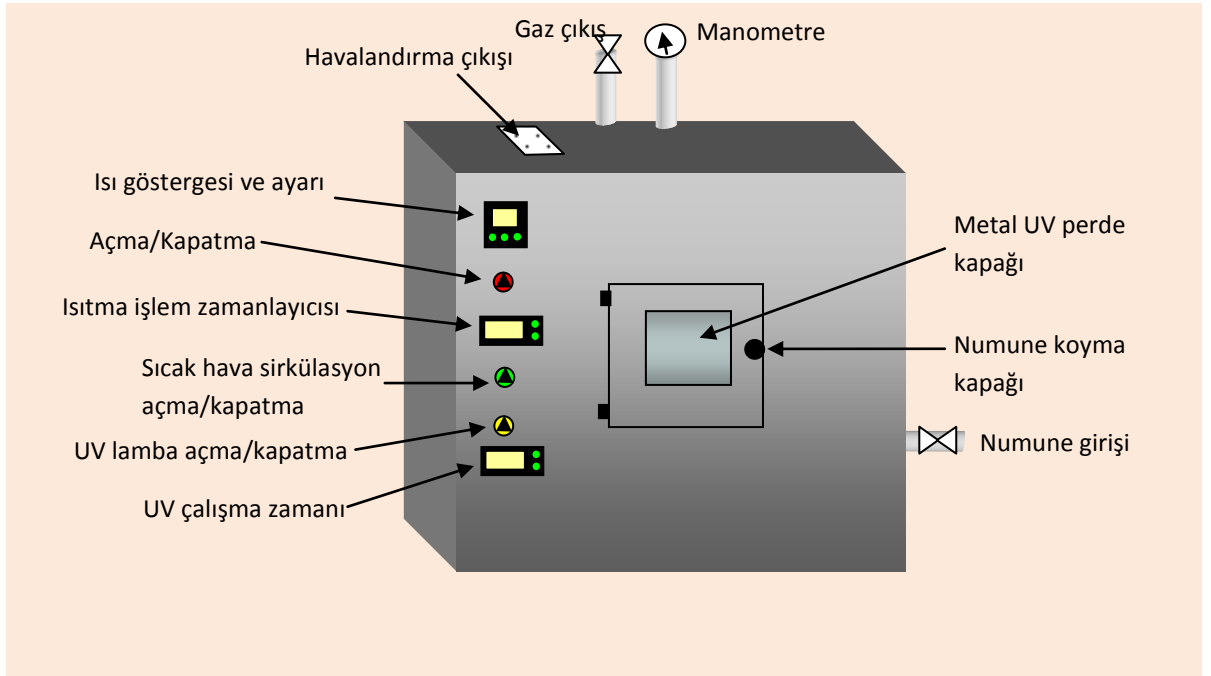
| | |
|--------------------------------|--|
| Fırın iç hacmi (borular dahil) | 28.3 litre |
| Fırın iç ölçüleri | 30cm x 30 cm x 30 cm |
| Maksimum güç | 2350W |
| UV ışın gücü | 13.6 W UVA (400nm-320nm), 3W UVB (320nm-290nm) |
| UV ampul tipi | Osram Ultra Vitalux 300W |
| Sıcaklık kontrol tipi | PID Kontrol $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ |
| Sıcaklık aralığı | 0-250 $^{\circ}\text{C}$ |
| Doğruluk | %0.3 |
| Sensör tipi | TC J-Tipi FeCon |

Fırında, katalitik reaksiyonların gerçekleştirildiği 28.3 L hacme sahip sızdırmaz bir hazne bulunmaktadır. Bu haznenin içerisinde sıcaklık artışını sağlamak amacıyla 0-250 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında çalışan rezistans ve sıcaklık kontrolü içinde bir sensör yer almaktadır. Bu haznenin sol ve sağ tarafında sirkülasyon borularının giriş ve çıkışı yer almaktadır. Boru üzerinde yer alan pompa vasıtasıyla sıcak havanın bu hazne içerisinde dolaşması sağlanmıştır. Fırının üst bölümünde yer alan sirkülasyon bölümünde reaksiyon sonrası atık gazların tahliyesi için bir adet gaz çıkış vanası hemen sağ tarafında ise iç haznenin basınç kontrolü için manometre yer almaktadır. İç hazne ile sirkülasyon borularının arasında kalan kısımda fotokatalitik aktivite ölçümlerinin belirlenmesinde 2350W güce sahip UV lambası yer almaktadır. Lambadan gelen ışınların iç hazneye ulaşmasını sağlamak amacıyla UV geçirgen quartz cam kullanılmıştır. Ayrıca UV lambanın çalışması ile sıcaklık artışının önüne geçilmesini sağlamak amacıyla fırının sağ tarafına soğutma fanı takılmıştır. Fırının ön bölümünde kaplamaların koyulacağı çift camlı sızdırmaz pyrex kapak yer almaktadır. Fırına ait iç

ve dış detayların yer aldığı resimler ise sırasıyla Şekil 3.79 ve Şekil 3.80’de yer almaktadır.



Şekil 3.79. Katalitik fırına ait iç detaylar



Şekil 3.80. Katalitik fırına ait dış detaylar

Katalitik olarak parçalanacak bileşiklerden sıvı olanlar fırına sağ tarafta bulunan ve hava dolaşımı kanalı ile birleşerek iç hazneye ulaşan vana üzerindeki septum üzerinden verilmektedir. Katı bileşikler ise fırın kapağı vasıtasıyla direk iç hazneye koyulmaktadır. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivite ölçümlerinin yapıldığı fırın koşulları Çizelge 3.12’de yer almaktadır.

Çizelge 3.12. Katalitik reaksiyonların izlendiği fırın koşulları

| | Kontrol | Ferro | TK-1 | TK-2 | TK-3 | TFK-1 | TFK-2 | TFK-3 | TFK-4 |
|------------|---------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| 175 °C | * | + | + | - | - | - | - | - | - |
| 200 °C | * | + | + | - | - | - | - | - | - |
| 225 °C | * | + | + | - | - | - | - | - | - |
| 250 °C | * | + | + | + | + | + | - | - | - |
| 175 °C, UV | * | - | - | - | - | + | - | - | - |
| 200 °C, UV | * | - | - | - | - | + | - | - | - |
| 225 °C, UV | * | - | - | - | - | + | - | - | - |
| 250 °C, UV | * | + | + | - | - | + | + | + | + |
| UV** | * | x | x | x | x | x | x | x | x |

+ Katalitik kaplamalar ve parçalanacak bileşikler varlığındaki fırının deney parametreleri

- Yapılmayan deneyler

x Yapılan deney sonucunda parçalanma gözlenmediği için işlenmeyen veriler

* Parçalanacak bileşiklerin katalitik kaplama olmadan fırın çalışma koşullarından etkilenip etkilenmediğinin araştırıldığı deneyler

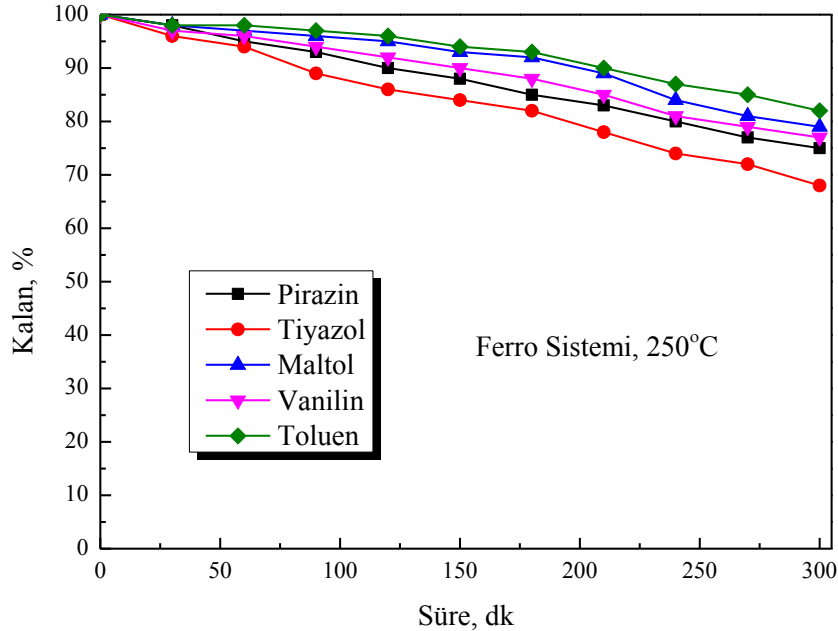
** Sadece UV ışığı ile çalışıldığı zaman lambadan kaynaklanan ısınmadan dolayı, rezistans kapalı olmasına rağmen fırın içi sıcaklık 100 °C’ye çıktı.

Elde edilen kaplamaların geliştirilen katalitik fırın kullanılarak pirazin, tiyazol, maltol, vanilin ve toluen’e karşı katalitik aktiviteleri GC-MS kullanılarak analiz edildi. Bahsedilen bileşiklere ait pikin tanımlanması VF-5ms kolonundaki bağlı alıkonma zamanına ve bunun kütle spektrumuna ait piklerin Wiley/NIST veri bankasıyla karşılaştırılmasıyla gerçekleştirildi. GC-MS analizlerinde Varian Saturn 2200 MS dedektör (Walnut Creek, CA, USA) ile donatılmış Varian CP 3800 gaz kromatografi cihazı kullanıldı. Kolon olarak Varian VF-5ms CP8944 (30 m uzunluk ve 0.25 mm I.D., 0.25 µm film kalınlığı) (Varian, Palo Alto, CA, USA) kullanıldı. Kolonun sabit fazının yapısı (%5 fenil)-metilsiloksandır. Taşıma hattı ve enjektör sıcaklıkları sırasıyla 250°C

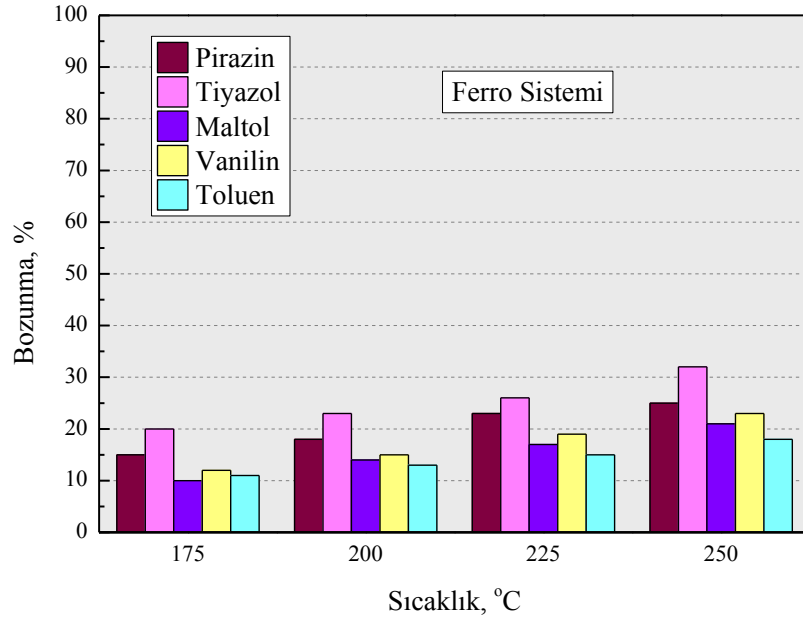
ve 200°C'ye ayarlandı. Yüksek saflıktaki ve 1ml min⁻¹ akış hızındaki helyum taşıyıcı gaz olarak kullanıldı. GC fırın sıcaklığı 3 dak boyunca 50°C'de tutulduktan sonra 10°C dak⁻¹ hızıyla 200°C'ye çıkarıldı ve 5 dak süresince 200°C'de sabit tutuldu. Split oranı 1:60'a sabitlendi. Enjeksiyon hacimi 1µL'idi.,

Belirtilen koşullarda sıcaklığa ulaşan 28,3L'lik iç hacme sahip fırına parçalanacak bileşiklerin konsantrasyonu 100ppm enjekte edilmiş ve başlangıç anından itibaren her 30dak' da bir Hamilton marka 1000µL'lik gaz geçirmez şırınga yardımı ile fırından 1000µL hava çekilerek GC/MS'e enjeksiyon yapılmıştır. Toplamda 300dak'nın sonunda 10 ayrı enjeksiyon yapılarak toluenin pik altı alanından yararlanılarak konsantrasyonunun zamanla % azalması takip edilmiştir.

Şekil 3.81'de pirazin, tiyazol, maltol, vanilin ve toluen'in 250°C'de Ferro sistemi tarafından termokatalitik parçalanmasına ait grafik yer almaktadır. Sonuçlara göre 300dak'nın sonunda sırasıyla pirazinin %25'i, tiyazolün %32'si, maltolün %21'i, vanilinin %23'ü ve toluenin %18'i parçalanmıştır. Burada Ferro sisteminin mevcut koşullarda etkin bir katalitik aktiviteye sahip olmadığı görülmektedir.



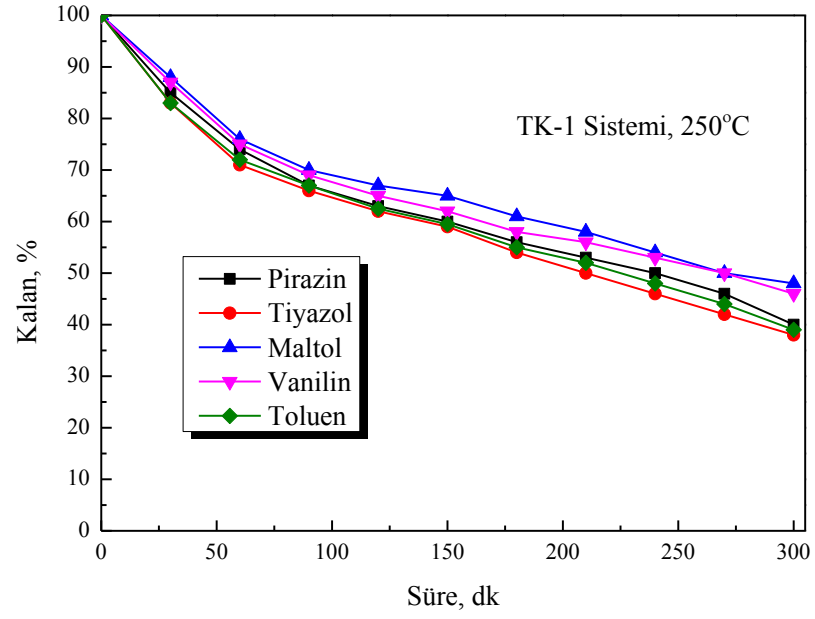
Şekil 3.81. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 250°C'de Ferro sistemi tarafından termokatalitik parçalanması



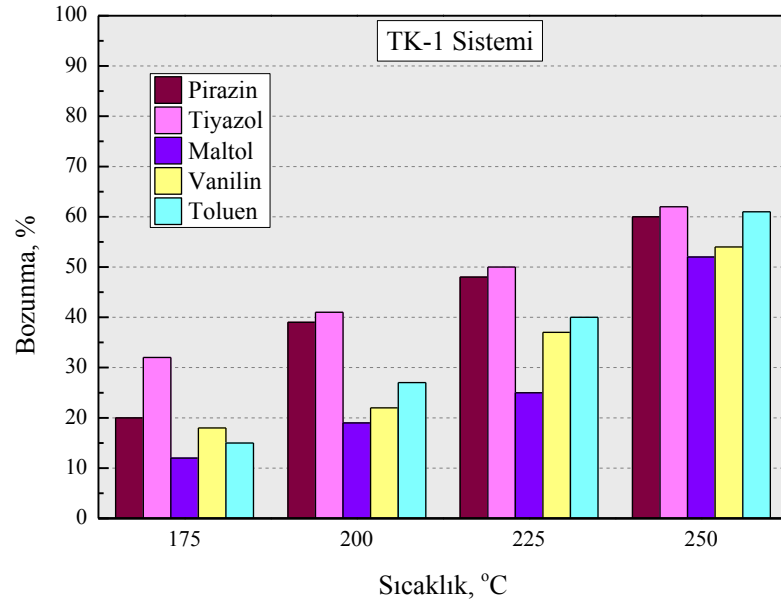
Şekil 3.82. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 175, 200, 225 ve 250°C'de Ferro sistemi tarafından termokatalitik parçalanması

Şekil 3.82'deki grafikte ise katalitik aktivite üzerinde sıcaklığın etkisinin araştırılması için pirazin, tiyazol, maltol, vanilin ve toluen'in 175, 200, 225 ve 250°C'de Ferro sistemi tarafından termokatalitik parçalanması araştırılmıştır. Sonuçlara göre sıcaklık arttıkça bozunmanın arttığı görülmektedir.

Şekil 3.83'de pirazin, tiyazol, maltol, vanilin ve toluen'in 250°C'de TK-1 sistemi tarafından termokatalitik parçalanmasına ait grafik yer almaktadır. Sonuçlara göre 300dak'nın sonunda sırasıyla pirazinin %60'i, tiyazolün %62'si, maltolün %52'i, vanilinin %54'ü ve toluenin %61'i parçalanmıştır. Burada TK-1 sisteminin mevcut koşullarda Ferro sistemi ile karşılaştırıldığında daha etkin bir katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Şekil 3.84'deki grafikte ise aynı bileşikler varlığında TK-1 sisteminin katalitik aktivitesi üzerine sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. 175°C'de 300dak'nın sonunda sırasıyla pirazinin %20'si, tiyazolün %32'si, maltolün %12'si, vanilinin %18'i ve toluenin %15'i parçalandığı görülmektedir. Ferro sisteminde olduğu gibi 175, 200, 225 ve 250°C'de ölçülen sonuçlara göre sıcaklık arttıkça bozunma artış göstermektedir.

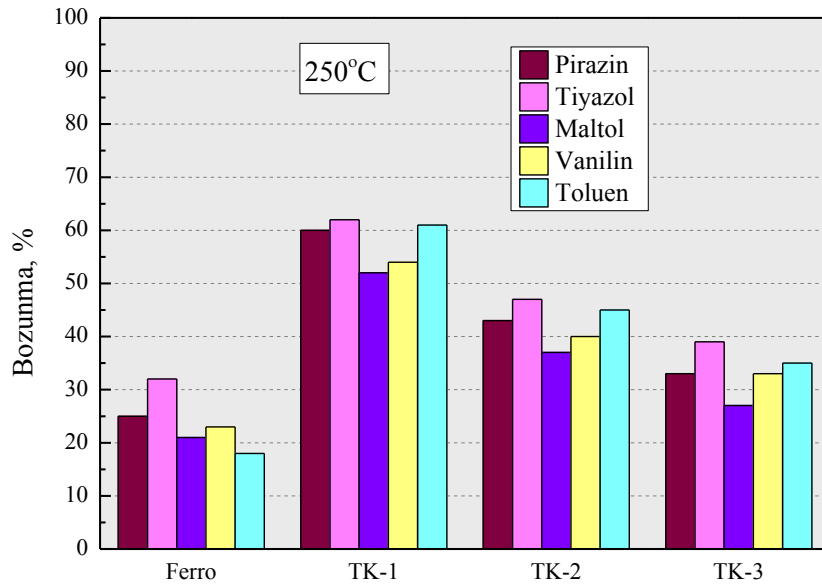


Şekil 3.83. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 250°C'de TK-1 sistemi tarafından termokatalitik parçalanması



Şekil 3.84. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 175, 200, 225 ve 250°C'de TK-1 sistemi tarafından termokatalitik parçalanması

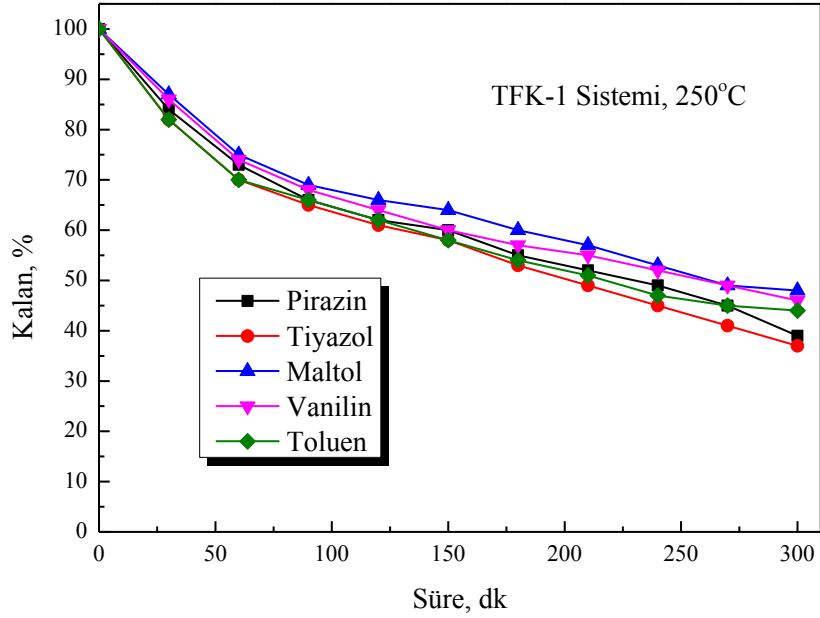
TK-1 sistemi ile bağlayıcı oranının artırıldığı TK-2 ve TK-3 sistemlerinin 250°C'deki katalitik aktivitesinin araştırıldığı Şekil 3.85'deki grafik sonuçlarına göre katalitik aktivitenin bağlayıcı miktarı ile ters orantılı olduğu sonucuna varılmıştır. Buradan bağlayıcının katalitik partiküller arasındaki gözeneklerin sayısını ve çapını azalttığı bu nedenle katalitik yükseltgenmenin gerçekleşeceği yüzey alanını azalttığı sonucu çıkmaktadır. Bölüm 3.4'de bahsedilen civa porozimetresi sonuçlarına göre TK-1, TK-2 ve TK-3 örneklerinde bağlayıcı artışıyla gözeneklerin genişliği artmaktadır bu durum yüzey alanının azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca Bölüm 3.5'de yer alan pürüzlülük ve Bölüm 3.7'deki SEM fotoğraflarına göre bağlayıcı oranının artması ile daha pürüzsüz bir yüzey elde edilmeye başlanmıştır. Tüm bu sonuçlar katalitik aktivite ölçüm sonuçlarını doğrular niteliktedir.



Şekil 3.85. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 250°C'de TK-1, TK-2 ve TK-3 sistemleri tarafından termokatalitik parçalanması

Şekil 3.86'da ise TK-1 sistemine %5 oranında TiO₂ partiküllerinin eklenmesiyle elde edilen TFK-1 sisteminin pirazin, tiyazol, maltol, vanilin ve toluen'e karşı 250°C'deki termofotokatalitik parçalanmasına ait sonuçları içeren grafik yer almaktadır. Buna göre 300dak'nın sonunda sırasıyla pirazinin %61'i, tiyazolün %63'ü, maltolün %52'si,

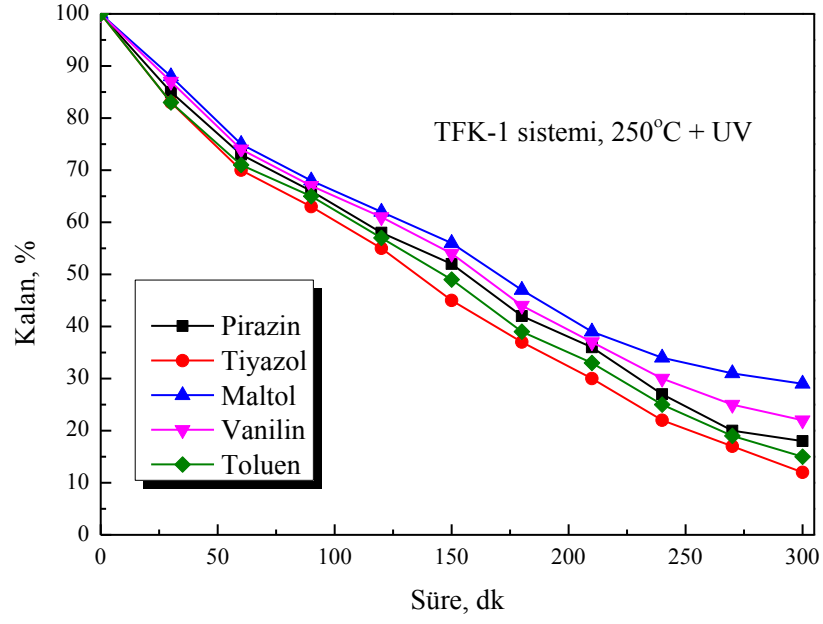
vanilinin %54'ü ve toluenin %56'sı parçalanmıştır. Sonuçlara göre 250°C'de TFK-1 sisteminin katalitik aktivitesinde TK-1'e göre önemli oranda bir fark gözlenmemiştir.



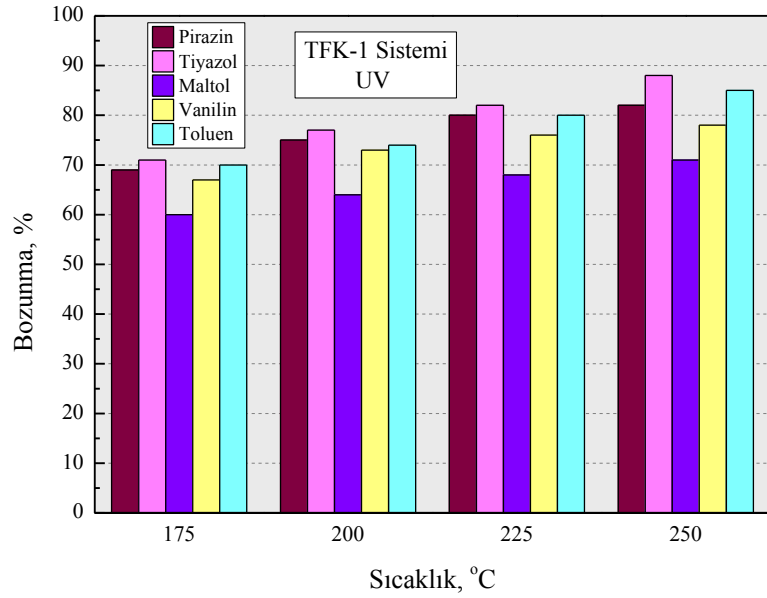
Şekil 3.86. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 250°C'de TFK-1 sistemi tarafından termofotokatalitik parçalanması

Aynı deney bu koşullara ilave olarak UV ışığı altında gerçekleştirildiğinde ise (Şekil 3.87) 300dk'nın sonunda pirazinin %82'si, tiyazolün %88'i, maltolün %71'i, vanilinin %78'i ve toluenin %85'i parçalanmıştır. Bu sonuçlara göre TFK-1 sistemi hem Ferro hem de TK-1 sistemleri ile karşılaştırıldığında oldukça etkin katalitik aktivite göstermiştir. Burada UV ışığının etkisi ile 250°C'de termokatalitik aktiviteye ek olarak fotokatalitik aktivitenin etkin rol oynadığı açıkça görülmektedir.

Şekil 3.88'de ise Ferro ve TK-1 sistemlerinde olduğu gibi termofotokatalitik aktivite üzerine sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. 175°C'de 300dk'nın sonunda sırasıyla pirazinin %69'nu, tiyazolün %71'ni, maltolün %60'nu, vanilinin %67'ni ve toluenin %70'ni parçalandığı görülmektedir. Burada da 175, 200, 225 ve 250°C'de ölçülen sonuçlara göre sıcaklık arttıkça bozunma artış göstermektedir.

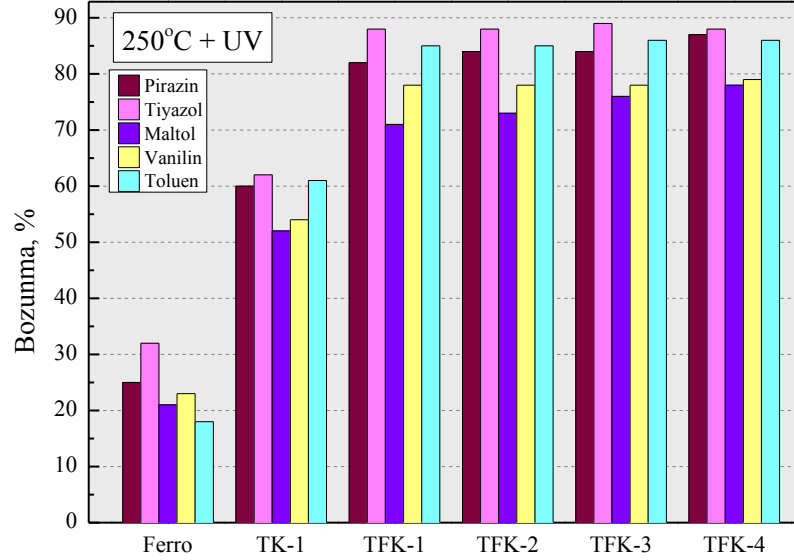


Şekil 3.87. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 250°C'de ve UV ışığı varlığında TFK-1 sistemi tarafından termofotokatalitik parçalanması



Şekil 3.88. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen'in 175, 200, 225 ve 250°C'de TFK-1 sistemi tarafından termofotokatalitik parçalanması

Son olarak Şekil 3.89’da termofotokatalitik sistem üzerinde artan TiO₂ oranı ile katalitik aktivitenin değişimi incelenmiş ve 250°C’de UV ışığı altında TFK sistemlerinin aktiviteleri araştırılmıştır.



Şekil 3.89. Pirazin, Tiyazol, Maltol, Vanilin ve Toluen’in 250°C’de ve UV ışığı altında Ferro, TK-1 ve TFK sistemleri tarafından katalitik olarak parçalanması

Grafik verilerine göre TFK sistemlerinin % bozunma değerleri birbiri ile kıyaslandığı zaman TFK-4 sistemi dışında aktivitede önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bunun nedeni fotokatalizörün UV ışınları ile etkileşmesi sonucunda aktivite göstermesi buna bağlı olarak yalnızca kaplama yüzeyinde bulunan TiO₂ partiküllerinin katalitik yükseltgemeye neden olması ile açıklanmaktadır. Bu nedenle artan TiO₂ oranının katalitik aktivite üzerinde önemli bir etkisi olmadığı gibi belli bir orandan sonra TFK-4 sisteminde olduğu gibi aktivitede az da olsa azalma görülmektedir. Artan TiO₂ oranı ile birlikte sırasıyla yüzey pürüzlüğü ve SEM sonuçlarında gözlemlenen yüzeydeki makrogözeneklerin giderek azalması ile azalan yüzey pürüzlüğü bu sonucu destekler niteliktedir.

Sonuç olarak tez kapsamında geliştirilen termokatalizör ve termofotokatalizör sistemleri sahip oldukları yüzey pürüzlüğü, gözeneklilik ve buna bağlı olarak geniş yüzey alanı ve

kaplama kalınlığı (>190µm) gibi ileri malzeme özellikleri nedeniyle, Ferro sisteminden daha fazla katalitik aktivite göstermişlerdir.

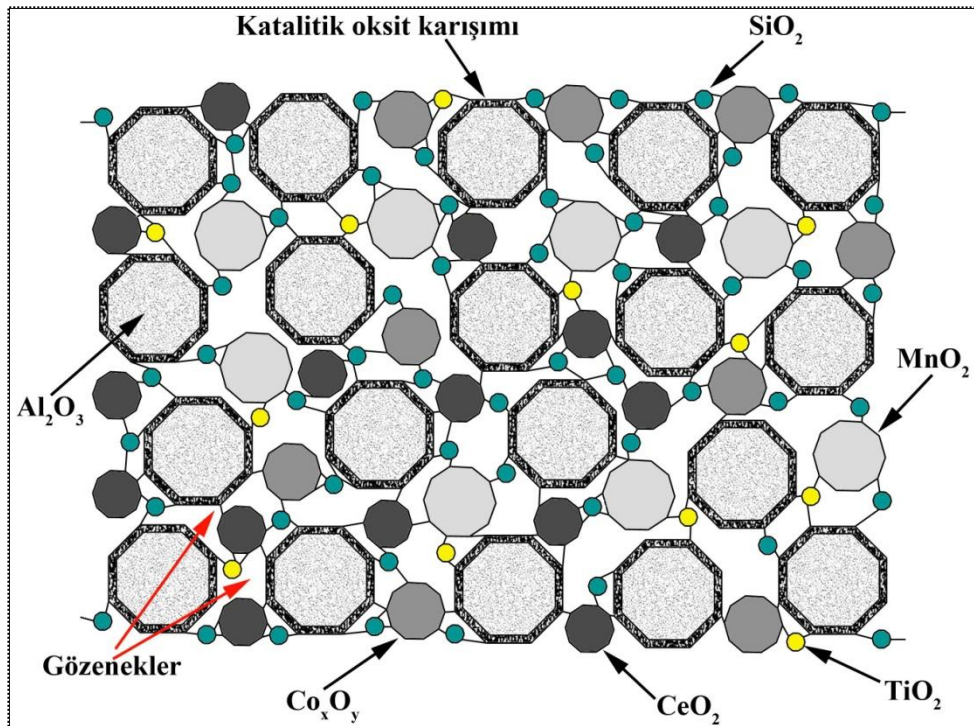
Sentezlenen kaplamanın katalitik aktivitesi malzemenin yüzey pürüzlüğü, yüzey alanı, gözenek dağılımı, ve buna bağlı olarak kaplama kalınlığı gibi özellikleri ile doğru orantılıdır. Oldukça gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip bir malzemenin kalınlığı arttıkça katalitik yükseltgeme gücü de artmaktadır. Sentez aşamasında bağlayıcı olarak camsı sistemlerin kullanıldığı kaplamalarda belirli bir kalınlığın üzerine çıkıldığı zaman malzemede çatlama meydana gelmiştir. Oluşan çatlakların sebebi kaplama çözeltisindeki çözgenin uzaklaştırılması sırasında oluşan kapiler kuvvetin jelin mekanik dayanımından daha büyük olmasıdır.

Sol-jel yönteminin en büyük dezavantajlarından birisi hidroliz sonucunda açığa çıkan yan ürünlerin kurutma esnasında ortamdan uzaklaştırılmasının uzun süre gerektirmesidir. Bu çatlakların oluşmasını engellemek için kurutma işlemi çok yavaş gerçekleştirilmektedir. Hidroliz reaksiyonlarında kullanılan mineral asit ve baz katalizörlerinin iyonik şiddetleri yüksek olması nedeniyle gözenekler arasındaki sıvının (çözgenin) kapiler kuvvetinin yükselmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla malzemede çatlakların oluşması daha da kolaylaşmaktadır. Asit ve bazların reaksiyonda kullanımı nedeniyle ortaya çıkan bu sorunun bertaraf edilmesi amacıyla iyonik malzeme kullanımı önerilmektedir (Akarsu vd 2011).

İyonik sıvılar, iyonik çözgenler ya da çevre dostu çözgenler olarak bilinen düşük erime noktasına sahip tuzlardır. Düşük buhar basıncına, iyi çözünürlük özelliğine ve termal kararlılığa sahip olan bu iyonik sıvılar, katalitik organik sentezlerde çevre dostu tepkime ortamı olarak kullanımı klasik organik sentezlere alternatif olmaya başlamıştır. İyonik sıvılarla yapılan araştırmalarda bunların kullanımının sadece çözgen olarak sınırlı olmadığı, örneğin antibakteriyel özellik taşıyabildiği, iletkenliklerinin yüksek olduğu, çeşitli organik polimerlerin sentezinde katalizör olarak görev alabildiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada çıkış maddelerinin hidroliz kondenzasyon reaksiyonlarını katalizlemesi amacıyla asit ve baz yerine iyonik sıvı kullanarak 190 µm kalınlığında çatlama olmayan kaplamalar elde edildi.

Kaplama yüzeyinden alınan SEM görüntüleri üzerinden yapılan EDX analiz sonuçları, element dağılımlarını gösteren haritalandırma ve yine kaplamalı yüzeyden yapılan XRF sonuçlarına göre yüzeyde homojen bir şekilde dağılan SiO_2 , Al_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 , Co_xO_y , CeO_2 ve Al_2O_3 küreleri üzerine ince bir film halinde desteklenmiş mangan, bakır ve seryum oksitlerden oluşan oksit karışımından oluştuğu kanıtlandı. Ayrıca elde edilen kaplamanın tamamen oksit bazlı bir sistemden oluştuğu sonucu sertleştirme işleminden sonra alınan FT-IR sonuçları ile uyum içerisindedir.

Yapılan SEM görüntülemelerinde kaplama yüzeyinde makro gözeneklerin yer aldığı ve bunların yüzeyde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Birbirini tamamlayıcı konumda olan BET ve civa porozimetre analizleri sonucunda test edilen kaplama örneklerinin hem mezogözenekli hem de makrogözenekli yapıları içerdiği tespit edilmiştir. Bunlar Ferro örneğiyle karşılaştırıldığında hem gözenek sayısı hem de gözenek genişliği bakımından daha üstün özelliklere sahiptir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak Şekil 3.90'da ideal kaplama yapısına ait şekil öngörülmektedir.



Şekil 3.90. Katalitik kaplamaların öngörülen ideal bağlanma şekli

Şekil 3.90'da öngörülen şekil incelendiğinde farklı partikül boyutlarındaki oksitlerin birbiri içerisinde homojen bir dağılım sergiledikleri ve bunların bağlayıcıyı temsil eden çizgiler ile gösterilen çok az SiO₂ ağı ile birbirlerine tutundukları böylelikle arada kalan gözenekler vasıtasıyla katalitik yükseltgemeyi sağlayacak geniş yüzey alanını oluşturdukları görülmektedir.

Termofotokatalitik kaplama bileşimine eklenen TiO₂'lerin her ne kadar kaplama yüzeyinde homojen dağıldıkları gözlemlense de kaplama kesitinden yapılan ayrıntılı EDX analizlerinde ve elementel haritalandırma sonuçlarında bu nanopartiküllerin homojen dağılmadıkları tespit edilmiştir. TiO₂'lerin yüzeyi bağlayıcıdaki silanlar ile modifiye olarak yüzeyleri hidrofobik karakter kazanmaktadır. Bu hidrofobik nanopartiküller kaplamanın kurutulması sırasında termodinamik olarak yüzey gerilimlerini düşürmek istemeleri nedeniyle hava fazının olduğu yöne yani kaplama yüzeyine göç etmektedir. Böylelikle kaplama içinde TiO₂ gradyanı oluşmaktadır. XRF ve EDX sonuçları da kaplama yüzeyinde deneysel olarak eklenenden daha fazla miktarda TiO₂ varlığını göstermektedir.

4. SONUÇ

Doktora tez çalışmasında hem ısı hem de ışık ile aktifleşebilen multifonksiyonel katalitik kaplamalar geliştirilmiştir. Sentez aşamasında bazik, asidik ve iyonik sıvılı olmak üzere üç ayrı tip bağlayıcı sentezlenmiştir. Bu bağlayıcılar ile farklı oranlarda katalitik oksitler karıştırılarak çok değişik kalınlıklarda katalitik kaplamalar elde edilmiştir. Elde edilen kaplamaların bağlayıcı oranı ile malzeme özellikleri arasındaki ilişki belirlendikten sonra en ideal bağlayıcı katalizör oranına sahip TK-1 sistemine değişik oranlarda nano boyutta TiO_2 partikülleri eklenerek termofotokatalitik kaplamalar elde edilmiştir.

Tez çalışması kapsamında elde edilen kaplamalar Ferro tarafından üretilen fırınlarda kullanılan katalitik kaplama referans alınarak malzeme özellikleri ve katalitik aktiviteleri bakımından kıyaslamak için birlikte test edilmiştir. Elde edilen kaplamalar Ferro örneğiyle karşılaştırıldığında hem gözenek sayısı hem de gözenek genişliği bakımından daha üstün özelliklere sahip olduğu sonucu elde edilmiştir. Kaplamaların katalitik aktiviteleri tez kapsamında geliştirilen özel bir katalitik fırın kullanılarak tiyazol, pirazin, vanilin, maltol gibi yemek kokularına ve endüstride çok yaygın kullanılan toluen gibi bir kirliliğin nispeten düşük sıcaklıklarda ve UV ışığı altında parçalanması amacıyla denenmiştir. Termokatalitik kaplamalar $250^{\circ}C$ 'de söz konusu bileşiklerin yaklaşık olarak yarısından fazlasını parçalarken sisteme eklenen nano TiO_2 partiküllerinin UV ışığı ile aktifleştirilmesi sonucu bileşiklerin %85 seviyelerinde parçalandığı sonucu elde edilmiştir.

Sonuç olarak tez kapsamında geliştirilen hem termokatalizör hem de termofotokatalizör sistemleri sahip oldukları yüzey pürüzlüğü, gözeneklilik ve buna bağlı olarak geniş yüzey alanı ve kaplama kalınlığı ($>190\mu m$) gibi ileri malzeme özellikleri nedeniyle, Ferro sisteminden daha fazla katalitik aktivite göstermişlerdir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda tez kapsamında emaye yüzeyleri üzerine geliştirilen bu kaplamalar kendi kendini temizleyen yüzeylerin yanında kötü kokuların uzaklaştırılmasında da kullanılabilir.

5. KAYNAKLAR

- AKARSU, M., BURUNKAYA, E., KESMEZ, O., YESİL, Z. ve ARPAC, E. 2011. İyonik sıvı içeren malzeme bileşimi. *TPE PT2011/10560*.
- AO, C.H. and LEE, S.C. 2004. Combination effect of activated carbon with TiO₂ for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 161 (2-3): 131-140.
- AO, C.H. and LEE, S.C. 2005. Indoor air purification by photocatalyst tio₂ immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner. *Chemical Engineering Science*, 60 (1): 103-109.
- ARAI, H., YAMADA, T., EGUCHI, K. and SEIYAMA, T. 1986. Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides. *Applied Catalysis*, 26 (1-2): 265-276.
- BLAKE, D.M., MANESS, P.C., HUANG, Z., WOLFRUM, E.J., HUANG, J. and JACOBY, W.A. 1999. Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. *Separation and Purification Methods*, 28 (1): 1-50.
- BOUDART, M. 1991. *Kinetics of chemical processes*. Blackwell, Oxford, Stoneham, MA, pp. 455.
- BOUDART, M. 1992. In *Perspectives in catalysis*, J.M.THOMAS and K.I. ZAMARAEV Eds. Blackwell, Oxford, pp. 183.
- BRDIČKA, R. and DVOŘÁK, J. 1990. *Grundlagen der physikalischen chemie*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, pp. 900.
- BRIOT, P., AUROUX, A., JONES, D. and PRIMET, M. 1990. Effect of particle-size on the reactivity of oxygen-adsorbed platinum supported on alumina. *Applied Catalysis*, 59 (1): 141-152.
- BRIOT, P. and PRIMET, M. 1991. Catalytic-oxidation of methane over palladium supported on alumina - effect of aging under reactants. *Applied Catalysis*, 68 (1-2): 301-314.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. and TELLER, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60: 309-319.

- CANT, N.W., ANGOVE, D.E. and PATTERSON, M.J. 1998. The effects of residual chlorine on the behaviour of platinum group metals for oxidation of different hydrocarbons. *Catalysis Today*, 44 (1-4): 93-99.
- CAO, L.X., GAO, Z., SUIB, S.L., OBEE, T.N., HAY, S.O. and FREIHAUT, J.D. 2000. Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO₂ catalysts: Studies of deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis*, 196 (2): 253-261.
- CARBALLO, L.M. and WOLF, E.E. 1978. Crystallite size effects during catalytic-oxidation of propylene on pt-gamma-Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 53 (3): 366-373.
- CHORKENDORFF, I. and NIEMANTSVERDRIET, J.W. 2003. *Concepts of modern catalysis and kinetics*. Wiley-VCH, pp. 469.
- DATYE, A.K. and LONG, N.J. 1988. The use of nonporous oxide particles for imaging the shape and structure of small crystallites in heterogeneous catalysts. *Ultramicroscopy*, 25 (3): 203-208.
- DENTON, P., GIROIR-FENDLER, A., PRALIAUD, H. and PRIMET, M. 2001. State of Pt/SiO₂ catalysts after reaction with a lean NO-C₃H₆-O₂ mixture. *Topics in Catalysis*, 16 (1-4): 377-380.
- DISLICH, H. 1985. Sol-gel 1984- 2004. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73 (1-3): 599-612.
- DWYER, F.G. 1972. Catalysis for control of automotive emissions. *Catalysis Reviews*, 6 (2): 261-270.
- EMIG, G. 1987. Wirkungsweise und einsatz von katalysatoren. *Chemie in unserer Zeit*, 21 (24): 128.
- ENGLER, B.H. 1991. Catalysts for environmental-protection. *Chemie Ingenieur Technik*, 63 (4): 298-306.
- ERTL, G., KNÖZINGER, H., SCHUTH, F. and WEITKAMP, J. 2008. *Handbook of heterogeneous catalysis*. VCH, Weinheim, pp. 2394.
- FALBE, J. and BAHRMANN, H. 1981. Homogenous catalysis in technology. *Chemie in unserer Zeit*, 15 (2): 37-45.
- FINK, K., GAJEWSKI, W., JOISTEN, M., NEUFERT, R., SPREHE, J. and ZURBIG, J. 1992. Catalysis in air purification. *Chemie Ingenieur Technik*, 64 (5): 416-421.

- FORMENTI, M., JUILLET, F., MERIAUDEAU, P. and TEICHNER, S.J. 1971. Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins. *Chem. Technol.*, 1 680-686.
- FOX, M.A. and DULAY, M.T. 1993. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, 93 (1): 341-357.
- FUJISHIMA, A. and HONDA, K. 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238: 37-38.
- GIESCHE, H. 2006. Mercury porosimetry: A general (practical) overview. *Particle & Particle Systems Characterization*, 23 (1): 9-19.
- GODFREY, J.A. and SEARLES, R.A. 1981. Gebrauch und bedeutung von edelmetallkatalysatoren in der chemischen industrie. *Chemie-Technik*, 10 (12): 1271.
- GOLDSHMID, Y. 2005. Destroying organic wastes: Thermal oxidizer basics. *Chemical Engineering Progress*, 101 (5): 40-47.
- HAGEN, J. 1992. *Chemische reaktionstechnik eine einführung mit übungen*. Wiley Inc., Weinheim, pp. 347.
- HAGEN, J. 2006. *Industrial catalysis: A practical approach*. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 525.
- HART, J.R. 2004. Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from catalytic and thermal oxidizers burning dilute chlorinated vapors. *Chemosphere*, 54 (10): 1539-1547.
- HERMANN, J.M. 1999. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53 (1): 115-129.
- HICKS, R.F., QI, H.H., YOUNG, M.L. and LEE, R.G. 1990. Effect of catalyst structure on methane oxidation over palladium on alumina. *Journal of Catalysis*, 122 (2): 295-306.
- HICKS, R.F., QI, H.H., YOUNG, M.L. and LEE, R.G. 1990. Structure sensitivity of methane oxidation over platinum and palladium. *Journal of Catalysis*, 122 (2): 280-294.
- ISHIZAKI, K., KOMARNENI, S. and NANKO, M. 1998. *Porous materials*. Springer, Dordrecht, pp. 256.

- ISO 2007. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials-part 1: Removal of nitric oxide. In *Iso 22197-1* International Organization for Standardization.
- JAKUBITH, M. 1991. *Chemische verfahrenstechnik*. Wiley VCH, Weinheim, pp. 561.
- JENNINGS, M.S., PALAZZOLO, M.A., KROHN, N.E., PARKS, R.M., BERRY, R.S. and FIDLER, K.K. 1985. Catalytic incineration for the control of volatile organic compound emission. In *Pollut. Technol. Rev.*, A. NOYES Ed.
- JOHNSON, D.W., GALLAGHER, P.K., WERTHEIM, G.K. and VOGEL, E.M. 1977. Nature and effects of platinum in perovskite catalysts. *Journal of Catalysis*, 48 (1-3): 87-97.
- KARUNAKARAN, C. and SENTHILVELAN, S. 2005. Photocatalysis with ZrO₂: Oxidation of aniline. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 233 (1-2): 1-8.
- KIRCHNEROVA, J., COHEN, M.L.H., GUY, C. and KLVANA, D. 2005. Photocatalytic oxidation of n-butanol under fluorescent visible light lamp over commercial TiO₂ (hombicat uv100 and degussa P25). *Applied Catalysis a-General*, 282 (1-2): 321-332.
- LI, F.B., LI, X.Z., AO, C.H., LEE, S.C. and HOU, M.F. 2005. Enhanced photocatalytic degradation of vocs using In³⁺-TiO₂ catalysts for indoor air purification. *Chemosphere*, 59 (6): 787-800.
- LINSEBIGLER, A.L., LU, G.Q. and YATES, Y.T. 1995. Photocatalysis on TiO₂ surfaces - principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95 (3): 735-758.
- MACKENZIE, J.D. 1988. Applications of the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100 (1-3): 162-168.
- MAEDA, H., IKEDA, K., HASHIMOTO, K., AJITO, K., MORITA, M. and FUJISHIMA, A. 1999. Microscopic observation of TiO₂ photocatalysis using scanning electrochemical microscopy. *E*, 103 3213 - 3217.
- MARECOT, P., FAKCHE, A., KELLALI, B., MABILON, G., PRIGENT, M. and BARBIER, J. 1994. Propane and propene oxidation over platinum and palladium on alumina - effects of chloride and water. *Applied Catalysis B-Environmental*, 3 (4): 283-294.

- MCCARTY, J.G. and WISE, H. 1990. Perovskite catalysts for methane combustion. *Catalysis Today*, 8 (2): 231-248.
- MIKLJELJ, B., VARELA, J.A. and WHITTEMORE, O.J. 1991. Equivalence of surface-areas determined by nitrogen adsorption and by mercury porosimetry. *American Ceramic Society Bulletin*, 70 (5): 829-831.
- MOORE, W.J. 1990. *Physical chemistry*. Prentice-Hall, pp. 977.
- MUKHOPADHYAY, N. and MORETTI, E.C. 1993. Current and potential future industrial practices for controlling volatile organic compounds Center For Waste Control Management.
- NAKANO, K., OBUCHI, E. and NANRI, M. 2004. Thermo-photocatalytic decomposition of acetaldehyde over Pt-TiO₂/SiO₂. *Chemical Engineering Research and Design*, 82 (2): 297-301.
- NITADORI, T., ICHIKI, T. and MISONO, M. 1988. Catalytic properties of perovskite-type mixed oxides (ABO₃) consisting of rare-earth and 3d transition-metals - the roles of the a-site and b-site ions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 61 (3): 621-626.
- OBEE, T.N. and BROWN, R.T. 1995. TiO₂ photocatalysis for indoor air applications - effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene. *Environmental Science & Technology*, 29 (5): 1223-1231.
- OSSWALD, J. and FEHR, K. 2006. Ftir spectroscopic study on liquid silica solutions and nanoscale particle size determination. *Journal of Materials Science*, 41 (5): 1335-1339.
- OZAKI, A. and AIKA, K. 1981. *Catalysis*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 87.
- PAPAEFTHIMIOU, P., IOANNIDES, T. and VERYKIOS, X.E. 1997. Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, 13 (3-4): 175-184.
- PAPAEFTHIMIOU, P., IOANNIDES, T. and VERYKIOS, X.E. 1998. Performance of doped Pt/TiO₂ catalysts for combustion of volatile organic compounds (VOCS). *Applied Catalysis B-Environmental*, 15 (1-2): 75-92.

- PARMAR, G.R. and RAO, N.N. 2008. Emerging control technologies for volatile organic compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39 (1): 41-78.
- PAULIS, M., PEYRARD, H. and MONTES, M. 2001. Influence of chlorine on the activity and stability of Pt/Al₂O₃ catalysts in the complete oxidation of toluene. *Journal of Catalysis*, 199 (1): 30-40.
- PRASAD, R., KENNEDY, L.A. and RUCKENSTEIN, E. 1980. Catalytic combustion of propane using transitional metal-oxides. *Combustion Science and Technology*, 22 (5-6): 271-280.
- PRASAD, R., KENNEDY, L.A. and RUCKENSTEIN, E. 1984. Catalytic combustion. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 26 (1): 1-58.
- RADIC, N., GRBIC, B. and TERLECKI-BARICEVIC, A. 2004. Kinetics of deep oxidation of n-hexane and toluene over pt/al₂o₃ catalysts - platinum crystallite size effect. *Applied Catalysis B-Environmental*, 50 (3): 153-159.
- REUTERGARDH, L.B. and IANGPHASUK, M. 1997. Photocatalytic decolourization of reactive azo dye a comparison between TiO₂ and cds photocatalysis. *Chemosphere*, 35 (3): 585-596.
- RICHARDSON, J.T. 1989. *Principles of catalyst development*. Plenum Press, New York–London, pp. 308.
- SANCHEZ, C. and LIVAGE, J. 1990. Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors. *New Journal of Chemistry*, 14 (6-7): 513-521.
- SANCHEZ, C. and RIBOT, F. 1994. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry*, 18 (10): 1007-1047.
- SCHINDLER, K.M. and KUNST, M. 1990. Charge-carrier dynamics in TiO₂ powders. *Journal of Physical Chemistry*, 94 (21): 8222-8226.
- SCHMIDT, H. 1988. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100 (1-3): 51-64.
- SELVAGGI, A., DAVID, A. and ZAPPELLI, P. 2002. Thermophotocatalytic degradation of gaseous organic pollutants. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 5 (1): 107-112.

- SHIRAIISHI, F., TOYODA, K. and MIYAKAWA, H. 2005. Decomposition of gaseous formaldehyde in a photocatalytic reactor with a parallel array of light sources - 2. Reactor performance. *Chemical Engineering Journal*, 114 (1-3): 145-151.
- SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X. and KIEMLE, D.J. 2005. *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons, pp. 502.
- STEVENS, L., LANNING, J.A., ANDERSON, L.G., JACOBY, W.A. and CHORNET, N. 1998. Investigation of the photocatalytic oxidation of low-level carbonyl compounds. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 48 (10): 979-984.
- STRINI, A., CASSESE, S. and SCHIAVI, L. 2005. Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor. *Applied Catalysis B-Environmental*, 61 (1-2): 90-97.
- SU, C. and SUAREZ, D.L. 1997. In situ infrared speciation of adsorbed carbonate on aluminum and iron oxides. *Clays and Clay Minerals*, 45 (6): 814-825.
- TALATY, E.R., RAJA, S., STORHAUG, V.J., DÖLLE, A. and CARPER, W.R. 2004. Raman and infrared spectra and ab initio calculations of c2-4mim imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (35): 13177-13184.
- TSE 2003. TS ISO 8291 Camsi ve porselen emayeler kendiliğinden temizlenme özelliğinin tayini.
- TURNER, C.W. 1991. Sol-gel process - principles and applications. *American Ceramic Society Bulletin*, 70 (9): 1487-1490.
- UNGER, K. 1972. Structure of porous adsorbents. *Angewandte Chemie-International Edition*, 11 (4): 267-&.
- WIE, D., RADHAKRISHNAN, R. and VANDERSPURT, T.H. 2004. Bifunctional manganese oxide/titanium dioxide photocatalyst/thermocatalyst for improving indoor air quality. *US2004258581*.
- ZAHARESCU, M., JITIANU, A., BRAILEANU, A., MADARASZ, J. and POKOL, G. 2001. Ageing effect on the sio2-based inorganic-organic hybrid materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64 (2): 689-696.

ZWINKELS, M.F.M., JARAS, S.G., MENON, P.G. and GRIFFIN, T.A. 1993.
Catalytic materials for high-temperature combustion. *Catalysis Reviews-Science
and Engineering*, 35 (3): 319-358.

ÖZGEÇMİŞ

Esin BURUNKAYA 1984 yılında Afyon Dinar’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Manisa’da, Lise öğrenimini Bingöl’de, Lisans öğrenimini 2002-2006 yılları arasında Akdeniz Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nde tamamladı. Ocak-2007 tarihinde başladığı yüksek lisans öğrenimini Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ danışmanlığında 2008 yılında tamamladı. Şubat-2009 tarihinde Prof.Dr. Ertuğrul ARPAÇ danışmanlığında doktora öğrenimine başladı. Esin BURUNKAYA’nın SCI tarafından taranan, uluslar arası hakemli degilerde yayınlanmış/kabul edilmiş 16 adet makalesi, bu makalelerine aldığı SCI kapsamında 88 adet atıfı bulunmaktadır. Uluslar arası iki adet, ulusal beş adet patenti bulunmaktadır. Ayrıca T.C. Bilim Sanayi Bakanlığı tarafından 2012 yılında verilen Teknogirişim sermayesi desteğini almaya hak kazanmıştır.