

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

**YÜZEY MODİFİYE EDİLMİŞ NANOKOMPOZİT
KİLLERDE XRF KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Müh. Tuğrul ÇETİNKAYA

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hatem AKBULUT

Ağustos 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜZEY MODİFİYE EDİLMİŞ NANOKOMPOZİT
KİLLERDE XRF KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

METALURJİ VE MALZEME MÜH. Tuğrul ÇETİNKAYA

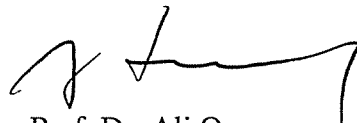
Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Bu tez 10 / 08 / 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



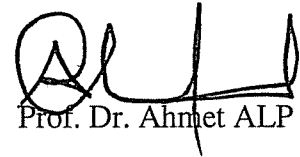
Prof. Dr. Hatem AKBULUT

Jüri Başkanı



Prof. Dr. Ali Osman
AYDIN

Üye



Prof. Dr. Ahmet ALP

Üye

TEŞEKKÜRLER

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ve bu çalışmanın sonuçlandırılmasında yardımlarını gördüğüm saygı değer danışmanım Prof.Dr. Hatem AKBULUT' a minnettarım. Çalışmalarımı gerçekleştirdiğim Ostrava Teknik Üniversitesi Nanoteknoloji Merkezi Müdürü Sayın Prof. Pavla Čapková' ya ve çalışmaların her aşamasında yanımda olan sayın Dr. Lucie Neuwirthová' ya teşekkür ederim. Yüksek Lisans dönemi boyunca her zaman yardımlarını ve desteklerini gördüğüm Sayın Arş. Gör. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER, Sayın Arş. Gör. Ramazan KARSLIOĞLU ve Sayın Araş. Gör. Mehmet UYSAL' a teşekkür ederim. Ayrıca Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Cuma BİNDAL ve tüm öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Her türlü zorluğa rağmen yanımda olan, beni yalnız bırakmayan ve ne pahasına olursa olsun beni desteklemeye devam eden aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜRLER	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

KİL MİNERALLERİ VE TiO_2 'nin FOTO KATALİTİK ÖZELLİĞİ	4
2.1. Kil Minerali	4
2.2. Kil Partiküllerinin Yapısı	5
2.3. Katyon Değişim Kapasitesi	7
2.4. Elektrik İletkenliği	8
2.5. Termal Bariyer Özellikleri	10
2.6. Montmorilonit	11
2.7. Silisyum Dioksit (SiO_2)	16
2.8. TiO_2 Yapısı ve Özellikleri	17
2.9. TiO_2 'nin Foto Katalitik Özelliği	18
2.10. Foto Katalitik Reaksiyon Prosesi	20
2.11. İnterkalasyon Tipi Kompozitler	22

BÖLÜM 3.

XRF KAREKTERİZASYON YÖNTEMİ.....	23
3.1. XRF Nedir ve XRF' in Temeli	23
3.2. Madde İle X-Işınlarının Etkileşimi	24
3.2.1. Karakteristik flüoresans x-ışını üretimi	25
3.2.2. Işınımın emilim etkileşimi.....	26
3.2.3. Rayleigh ve compton yansıması	27
3.3. XRF Spektrometresi	29
3.4. XRF Analizin'de Numune Hazırlama	30
3.4.1. Numune hazırlama.....	30
3.4.1.1. Katı numunelerin hazırlanması.....	31
3.4.1.2. Toz numunelerin hazırlanması	31
3.4.1.3. Füzyon ergitme ile numune hazırlama	31
3.4.1.4. Sıvı numunelerin hazırlanması.....	32

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
4.1. Malzemeler	33
4.2. Hidroliz Yöntemi İle TiO ₂ Partiküllerinin Üretimi	33
4.3. TiO ₂ -MMT ve TiO ₂ -SiO ₂ Kompozitleri'nin Üretimi	34
4.3.1. TiO ₂ süspansiyonu kullanılarak elde edilen TiO ₂ -MMT ve TiO ₂ - SiO ₂ kompozitleri.....	34
4.3.2. TiCl ₄ prekürsörü kullanılarak üretilen TiO ₂ -MMT ve TiO ₂ -SiO ₂ kompozitleri.....	35
4.4. Foto Katalitik Aktivite Ölçümü	36
4.5. Kompozitlerin Karakterizasyonu	37
4.5.1. X-ray flüoresans analizi (XRF).....	37
4.5.2. Taramalı elektron mikroskop analizi (SEM).....	37
4.5.3. X-Işınları difraktometresi (XRD)	37
4.5.4. UV-VIS spektrometre	37

BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	38
5.1. X-ray Flüoresans (XRF) Analizi	38
5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	39
5.3. Kompozitlerin EDAX Analizi	43
5.4. X-Işınları Difraksiyon (XRD) Analizi	46
5.5. AO7'nin Foto Katalitik Bozunması	50

BÖLÜM 6.

GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	52
6.1. Sonuçlar	52
6.2. Öneriler	53

KAYNAKLAR	54
-----------------	----

ÖZGEÇMİŞ	54
----------------	----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

MMT	: Montmorilonit
CEC	: Katyon Değişim Kapasitesi
UV	: Ultra Viyola
XRF	: X-Işınları Flüoresansı
EDXRF	: Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi
WDXRF	: Dalga Boyu Dağılımlı X-Işınları Analizi
ρ	: Yoğunluk
d	: Kalınlık
CEC	: Katyon Değişim Kapasitesi
ml	: Mili Litre
g	: Gram
s	: Saniye

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Montmorilonitin teoritik yapısı ve formülü	6
Şekil 2.2. SiO ₂ kristal yapısı	16
Şekil 2.3 TiO ₂ kristal yapıları (a) rutile, (b) anatase, (c) brokite.....	17
Şekil 2.4. TiO ₂ 'in enerji diyagramı ve redox potansiyelleri	19
Şekil 3.1. Madde ile X-ışınlarının üç temel etkileşimi.....	24
Şekil 3.2. Karakteristik Işımların Üretimi	25
Şekil 3.3. K ve L elektronları için flüoresans verimi	26
Şekil 3.4. Flüoresans x-ışınları ve gelen ışının absorpsiyonu	26
Şekil 3.5. Birincil ve ikincil flüoresans	27
Şekil 3.6. Compton yansıması.....	28
Şekil 3.7. Rayleigh Yansıması	28
Şekil 3.8. EDXRF ve WDXRF spektrometreleri	29
Şekil 4.1. hidroliz yöntemi için hazırlanan buz banyosu ve yöntemin şematik gösterimi	34
Şekil 5.1. Montmorilonit ve SiO ₂ 3000 ve 5000 büyütme SEM görüntüleri a)Montmorilonit, b)SiO ₂	40
Şekil 5.2. TiO ₂ partiküllerinin 100 ve 300 büyütmedeki SEM görüntüleri	41
Şekil 5.3. TS1 kompozitinin 100, 1000, 3000 ve 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri	41
Şekil 5.4. TS2 kompozitinin 100, 1000, 3000 ve 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri	42
Şekil 5.5. TM1 kompozitinin 100, 1000, 3000 ve 5000 SEM görüntüleri	42
Şekil 5.6. TM2 kompozitinin 100,1000,3000 ve 5000 büyütme SEM görüntüleri ...	43
Şekil 5.7. TS1 kompozitinin EDAX analizi.....	44
Şekil 5.8. TS2 kompozitinin EDAX analizi.....	45
Şekil 5.9. TM1 kompozitinin EDAX analizi	45
Şekil 5.10. TM2 kompozitinin EDAX analizi	46
Şekil 5.11.600°C de kalsine edilmiş TiO ₂ 'in XRD analizi	47

Şekil 5.12. TS1 kompoziti ile TS1 kompozitinin 400°C ve 600°C de kalsine edilmiş XRD analizi	48
Şekil 5.13. TS2 kompoziti ile TS2 kompozitin 400°C ve 600°C de kalsine edilmiş XRD analizi	48
Şekil 5.14. TM1 kompoziti ile TM1 kompozitin 400°C ve 600°C de kalsine edilmiş XRD analizi	49
Şekil 5.15. TM2 kompoziti ile TM2 kompozitin 400°C ve 600°C de kalsine edilmiş XRD analizi	49
Şekil 5.16. TiO ₂ partiküllerinin 200°C, 300°C, 400°C ve 600°C sıcaklırdaki kalsinasyonlarından sonraki foto aktivite değerleri	51
Şekil 5. 17. TS1 ve TS2 kompozleri ile 400°C ve 600°C de kalsine edilmiş bu kompozitlerin foto aktivite değerleri.....	51
Şekil 5.18. TM1 ve TM2 kompozitleri ile 400°C ve 600°C de kalsine edilmiş bu kompozitlerin foto aktivite değerleri.....	51

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Kil minerallerinin temel grupları	4
Tablo 2.2. Çeşitli kil minerallerinin tabakalar için düzlem yapısı	6
Tablo 2.3. CEC' in 1 meq/100 olduğu altı inç derinlikte bir dönüm toprağın kation miktarı	8
Tablo 2.4. Toprak parçalarının elektriksel iletkenlik değerleri.....	9
Tablo 2.5. Montmorilonit içindeki oksit bileşimleri (Fransa, Montmorillon)	14
Tablo 2.6. Montmorilonitin fiziksel özellikleri.....	14
Tablo 2.7. TiO ₂ kristal yapılarının özellikleri	18
Tablo 2.8. Aydınlatılmış TiO ₂ üzerine fotokatalitik reaksiyon prosesinin genel mekanizması.....	21
Tablo 3.1. EDXRF ve WDXRF spektrometrelerinin karşılaştırılması	30
Tablo 4.1. Montmorillonit ve SiO ₂ yapılarının kimyasal kompozisyonu	33
Tablo 4.2. TiO ₂ süspansiyonundan üretilen kompozitlerin elde edilmesinde kullanılan malzeme ve miktarlar.	35
Tablo 4.3. TiCl ₄ ile üretilmiş kompozitlerin üretiminde kullanılan malzeme ve miktarları.	36
Tablo 5.1. Ham MMT ve SiO ₂ 'nin XRF analiz sonuçları.....	38
Tablo 5.2. Üretilen TiO ₂ partikülleri ve kompozitlerin XRF analiz sonuçları.....	39

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Kil/TiO₂ Kompozitler, Hidroliz, Foto katalitik, Anti bakteriyel

Son zamanlarda çevresel malzeme uygulamaları giderek artmaktadır. Bunun için kullanılan Kil/TiO₂ kompozitleri yüksek foto katalitik ve anti bakteriyel davranış göstermektedir. Foto katalitik özellik gösterdiği bilinen TiO₂'nin kil ile üretilen kompozitlerinde, kil yüksek emme özelliğiyle organik ve bakteriyel malzemeleri emer ve daha sonra güneş ışınıyla birlikte TiO₂'nin foto katalitik etkisi organik ve bakteri yapılarını yok eder. Bu kompozitlerin üretimi için genellikle sol-jel ve hidroliz yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde prekürsür olarak genellikle inorganik tuz prekürsürleri (titanyum tetra klorür, titanyum sülfat) ve alkolik tuz prekürsürleri, (tetra butil titanyum, tetra izopropil titanyum) kullanılmaktadır.

Bu çalışmada TiO₂ partikülleri ve TiO₂-MMT, TiO₂-SiO₂ kompozitleri hidroliz yöntemi ile üretilmiştir. Hidroliz yöntemi için TiCl₄ prekürsürü kullanılmıştır. Elde edilen kompozitlerin AO7 turuncu asidine karşı foto katalitik özellikleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Yapının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-ışınları Difraksiyonu (XRD) ve X-ışınları Flüoresansı (XRF) ile analizi yapılmıştır. Ayrıca üretilmiş kompozitlerin Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) ile elementel kompozisyonlar incelenmiştir. Daha sonra UV spektroskopisi ile kompozitlerin AO7 turuncu asidine karşı gösterdikleri foto katalitik özellik incelenmiştir.

XRF CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES BASED ON INTERCALATED A SURFACE MODIFIED CLAYS

SUMMARY

Key Words: Clay/TiO₂ Composites, Hydrolysis, Photo-catalytic, Anti-bacterial

Recently, the environmental application of material has been increased. Clay/TiO₂ composites used for this aim shows a high photo-catalytic and anti-bacterial behaviour. It is known that TiO₂'s composites produced from clay show photo-catalytic properties, in these composites clay absorbs organic and bacterial elements and with sun ray TiO₂'s photo-catalytic effect decompose to organic and bacterial structures. To produce these composites generally we use sol-gel and hydrolysis methods. In these methods Inorganic salts precursors (titanium tetrachloride, titanium sulphate) and alcoholic salts precursors (tetra butyl titanate, tetra isopropyl titanate) are used.

In this study TiO₂ particles, Montmorillonite-TiO₂, SiO₂-TiO₂ composites were produced by hydrolysis method. For hydrolysis method TiCl₄ precursor was used. The produced composites show photo-catalytic properties against orange AO7 acid were investigated and compared. Analysis of the structure with Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and X-ray Fluorescence (XRF) were carried out. Elemental compositions of these composites were also investigated with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). After that the photo-catalytic properties of these composites were investigated against orange AO7 acid with UV spectroscopy.

BÖLÜM 1.GİRİŞ

Nanokompozit malzemeler son zamanlarda mühendisler ve bilim adamlarının yakından incelediği, ilgilendiği ve yeni tasarımlar için bir fırsat olarak gördüğü bir alandır. Nano boyut aralığında kullanılan bu malzemelerin fiziksel özelliklerinde benzeri görülmemiş bir esneklik ve gelişim sağlanır bu da yeni tasarımlara imkân sunar [1].

Son zamanlarda çevresel temizleme uygulamaları giderek artmakta ve bu uygulama da foto katalitik ve anti bakteriyel malzeme üretimi ayrı bir yer almaktadır. Bunun için killer ve heterojen foto kataliz özelliği gösteren TiO_2 ile üretilen nanokompozitler yoğun bir ilgi görmektedir. Bu kompozitler kil mineralleri arasına sandviç şeklinde yerleştirilen TiO_2 partikülleri ile elde edilmektedir [2].

Bu kompozitlerde kullanılan kil minerallerinden bahsetmek gerekirse kayaçların ve maden kütlelerinin fiziksel nedenlerle parçalanmasıyla meydana gelen, dört mikron veya daha küçük boyutlu taneciklerin yığılmasıyla oluşan bir tortul kayaçtır. Kil mineralleri tarih öncesi çağlardan beri kullanılmaktadır. Kil'in mimaride, endüstride ve tarımda kullanıldığı bilinmektedir. Kil temel olarak duvarlar için fayanslarda, daireler için döşemelerde, seramiklerde, topraktan yapılmış kaplarda, kanalizasyon borularında kullanılmak için üretilmiştir. Kilin ilginç davranışı su içinde şişebilmesi ve şekil verilebilmesi, kuruduğu zamanda bu şeklini koruyabilmesidir. Kil minerallerinin yaygın kullanıldığı alanlardan biriside atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasıdır. Burada kil minerallerinin absorblayıcılık özelliğinden faydalanılır. Ayrıca İnsanlık tarihi boyunca tıp alanında minerallerin kullanıldığı bilinmektedir. Bu minerallerden en sık kullanılanı kil mineralleridir. Örneğin kil mineralleri farmakoloji, dermatoloji, kozmetikler vb. alanlar da yaygın olarak kullanılmaktadır [3 - 5].

Endüstriyel kil minerallerinden birisi olan montmorilonit seramik, kağıt, çimento, kimya gibi pek çok alanda önemli işlevler görmektedir. Bunlar arasında yağların filtrasyonu, suların berraklaştırılması ve kötü kokuların giderilmesinde aktive edilmiş montmorilonit son yıllarda önemi gittikçe artan bir oranda kullanılmaktadır [5].

Montmorilonit, kompozitler ve ara katman malzemelerin sentezlenmesinde genelde ana malzeme grubunu oluşturmaktadır. Araya ilave etme (intercalation) montmorilonit içine koloidal SiO_2 ve/veya TiO_2 parçacıklarının ilave edilmesi ve 2-3 nm por boyutu ile mezapoz malzemelerin hazırlanmasıdır. Montmorilonit diğer kil minerallerine göre asit çözeltisi içinde yüksek kararlılığa sahiptir. Buda interkalasyon işleminin asit ortamında yapılmasına kısmen izin vermekte ve tercih edilmesini sağlamaktadır [6, 7].

Çevresel temizleme uygulamaları için foto katalitik özelliği TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 v.b koloidal partiküller ile elde edilmektedir. Bu da ileri su temizleme uygulamalarında ve su saflaştırma proseslerin de kullanılmaktadır [2, 6].

Çeşitli koloidal bu partiküller içerisinde TiO_2 en ilgi çekici olanıdır. TiO_2 yaklaşık 3 eV civarında enerji bant aralığına sahip bir yarı iletkenidir. TiO_2 ayrıca 380 nm UV ışını altında çok güçlü yükseltgeyici yetenek gösterir ve bu durumda çoğu organik bileşimin foto ayrışması başlayabilir [6].

TiO_2 / Kil yapıları içerdikleri küçük TiO_2 partikülleri ile yüksek foto katalitik etki göstermektedir. Bu nano kompozit türünde TiO_2 partikülleri silikat tabakaları arasına yerleştirilir ve mezapoz yapıyla birlikte geniş özellikli yüzey alanı elde edilir. Mezapoz yapı organik bileşiklerin emilmesini ve TiO_2 de foto katalitik etki göstererek bu organik bileşiklerin parçalanmasını sağlar. Foto katalitik reaksiyonun verimi foto kataliz emilme kapasitesi ve foto katalitik süreç içerisinde elektron boşluklarının foto uyarılma rekombinasyon derecesine bağlıdır. Bu nanokompozit yapıyı oluşturmada sol-gel ve hidroliz metotları yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu işlemler için genelde prekürsür olarak inorganik tuzlar ve alkolik tuzlar kullanılmaktadır, inorganik tuz prekürsürlerine titanyum tetra klorür ve titanyum

sülfat, alkolik tuzlar için ise tetra butil titanyum ve tetra izopropil titanyum örnek olarak verilebilir [8 - 10].

BÖLÜM 2. KİL MİNERALLERİ VE TiO₂'nin FOTO KATALİTİK ÖZELLİĞİ

2.1. Kil Minerali

Kil mineralleri toprağın değışilmez bir parçasıdır. Bu malzeme grubunda tane boyutu en küçük olan grup killerdir. Killer ayrıca diğer geleneksel malzeme gruplarından farklı mineralojik ve fiziksel özelliklere sahiptir. Kil mineralleri dört temel gruba ayrılabilir. Bu gruplar kaolinit grubu, montmorilonit/smektit grubu, illit grubu ve klorit grubudur. Bu gruplar tablo 1 de gösterilmiştir. Bu tabloda kil mineral gruplarının üyeleri, genel formülleri ve bazı açıklamalar yer almaktadır [11, 12].

Tablo 2.1. Kil minerallerinin temel grupları [12]

Solüsyon	Grup İsmi	Mineral Üyeleri	Genel Formül	Açıklama
1	kaolinite	Kaolinit, dikit, nakrit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH ₄)	Üyeler polimorfdur. (aynı formülde farklı yapılarıdır.)
2	Montmorilonit veya semektit	Montmorillonit; Profilit,talk, vermikülit,sauk onit,saponit, notronit	(Ca,Na,H) (Al,Mg,Fe,Zn) ₂ (SiAl) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ . XH ₂ O	X mineral tipi içindeki suyun değışkenliğini gösterir.
3	illit	illite	(K,H)Al ₂ (SiAl) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .XH ₂ O	X mineral tipindeki suyun değışkenliğini gösterir.
4	klorit	(i)amesit, (ii)kamosit (iii)kokeit (iv)nimit	(i)(Mg,Fe) ₄ Al ₄ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₈ (ii) (Fe,Mg) ₃ Fe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₈ (iii) LiAl ₅ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈ (iv)(Ni,Mg,Fe,Al) ₆ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₈	Her bir üyenin formülü ayrıdır. Bu grup geniş bir üye ailesine sahiptir. Bazen bu mineral üyeleri bir kil grubu olarak değıl ayrı bir grup olarak karşılaştırılır

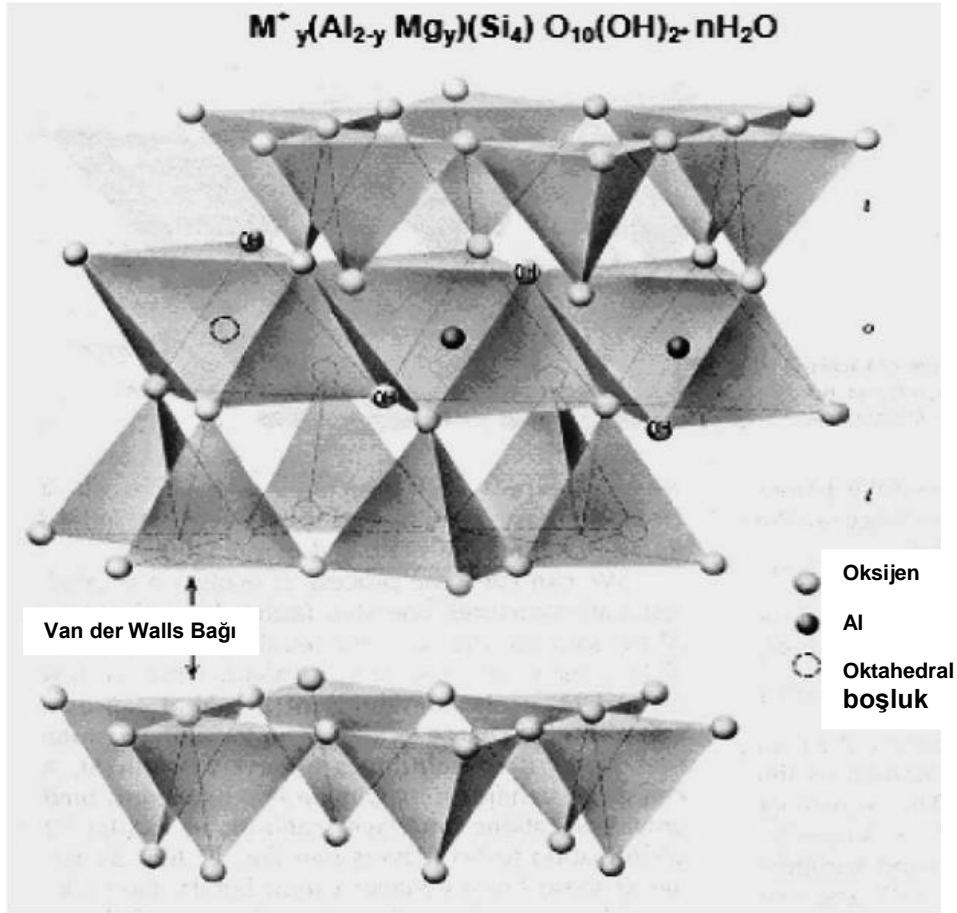
2.2. Kil Partiküllerinin Yapısı

Malzeme performansı pratik olarak kimyasal davranışa göre belirlenir. Killerin değişik gruplarda tanımlanmasında killerin fiziksel özellikleri önemlidir. Kil partikülleri çevredeki nemin durumuna göre su emerler ya da su kaybederler. Su emildiği durumda silikat tabakaları arasındaki boşluklar su ile dolar. Her tip kilin elde ettiği su ve kaybettiği su değişkenlik gösterir. Bilinen kil tiplerinin çoğu doğada ayrı yerlerde bulunur ve genellikle karbonat, feldispat, ve kuarz içerirler.

Kil partiküllerinin yapısı tabakalar ile anlaşılır; her bir tabaka bileşimi iki tip yapısal düzlemden oluşur. Bu düzlemler oktahedral ve tetrahedral yapılardır. Tetrahedral düzlem silikon ve oksijen bileşiminden oluşur. Oluşan tetrahedral yapı köşelerindeki oksijeni komşu tetrahedral yapıyla paylaşarak birbirine bağlanır. Bu bir hegzagonal yapı üzerinde sonuçlanır. Her bir tetrahedral biçimden arta kalan dört köşe bir birine komşu olan oktahedralin bir parçasıdır. Oktahedral düzlemin bileşimi genelde hidroksil ve tetrahedral düzlemden oksijen ile altı kat koordinasyonu içerisinde magnezyum ve alüminyumdan oluşturularak , iki düzlem bir tabaka biçimini oluşturur. Tabakalar ara yer katyonları, Vander-Waals kuvveti, elektro statik kuvvet veya hidrojen bağı ile bağlanarak kil kristaline katılabilir. Teorik yapı ve formüller şekil 2.1 de gösterilmiştir.

Başlangıç yapı birimi, silika tetrahedral ve alüminyum oktahedraldir. Si^{+4} katyonu dört katmanlıdır ve oksijen ile tetrahedral kordinasyonuna sahip olur. Al^{+3} katyon durumunda iken altı katman durumundadır ve oktahedral koordinasyondadır.

Kil minerallerinin türü oktahedral ve tetrahedral düzlemlerin düzeni ile tanımlanabilir. Öyle ki 1:1 kil minerali her bir tabaka arasında bir tetrahedral ve 1 oktahedral düzleme sahiptir. 2:1 kil minerali ise bileşiminde 2 tetrahedral düzlem ve 1 oktahedral düzleme sahiptir ve 2 tetrahedral düzlem arasında oktahedral sandviç halindedir (monmorillonit 2:1 düzlemine sahip kil mineralidir). 2:1:1 kil mineralleri bileşiminde 1 oktahedral düzlem bir tane de 2:1 düzleminden oluşur [12].



Şekil 2.1. Montmorilonitin teoritik yapısı ve formülü [12]

Bu yüzden kil minerallerinin yapısı tetrahedral düzlem ve oktehdral düzlem düzenlerine göre adlandırılarak tanımlanabilir. Muhtemel tabaka yükü ile çeşitli kil minerallerinin tabakalar için düzlem yapısı tablo 2.2 de gösterilmiştir [12].

Tablo 2.2. Çeşitli kil minerallerinin tabakalar için düzlem yapısı

Solüsyon	Kil Mineral Grubu	Tabaka Tipi	Tabaka Yükü
1	kaolinit	1 : 1	<0.01
2	Montmorilonit ve smektit	2 : 1	0.05 - 1.2
3	illit	2 : 1	1.4 - 2.0
4	vermikülit	2 : 1	1.2 - 1.8
5	klorit	2 : 1 : 1	değişken

Tetrahedral ve oktahedral düzlem içinde yükün durumu tabaka yapısını etkiler. Yükün değişimi için de izomorf katyon değişimi kil minerallerinin temel sonucudur. İzomorf katyon değişimi yapının kimyasal yapısını bozmadan minarelin içindeki kristalin içinde bir elementin başka bir elementle yer değiştirmesidir. Örneğin Al^{+3} Si^{+4} ile tetrahedral koordinasyon içinde yer değiştirebilir, oktahedral koordinasyonda ise Al^{+3} ün yerini Mg^{+2} , Fe^{+2} veya Fe^{+3} den herhangi birinin alması muhtemeldir [12].

2.3. Katyon Değişim Kapasitesi

Kil ve organik maddeler toprağın karakteristik özelliğine göre katyon değişim kapasitesi (CEC) verir. Toprağın bu kapasitesi katyonları tutar (genellikle Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Na^{+} , K^{+} ve H^{+}) ve kil mineralinin negatif yüklü yüzeyi ile pozitif yüklü iyonların kantitatif olarak tanımlanır. Toprağın her 100g pozitif yükünün miliekuvalanı (meq) olarak tanımlanmaktadır.

Silikat kilinin her bir partikülü düzlemleri oluşturur. Saf oksit silikada yük yoktur. Bununla birlikte genellikle kil minerallerinin çoğu kil düzlem yapısı içinde alüminyum katyon (Al^{+3}) ile silika katyonunun (Si^{+4}) birbirinin yerini alması sonucunda negatif yüke sahip olma eğilimi vardır. Bu olay pozitif yükü tutmak için kil düzlemi içinde kapasite üretir.

Toprak içindeki kil mineralleri çeşitli CEC seviyeleri ile bize sunulur. Örneğin Carolane topraklarında smektit ve vermikülitin CEC değeri 100meq/100g iken kaolinit kilinin CEC değeri 5meq/100gdır.

Geleneksel olarak, CEC' in kullanımı toprak verimliliğinin ölçümü içinde kullanılmaktadır. Bu değer besleyici bitkileri tutma kapasitesi (K^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ve NH_4^{+}) ve zemin suyunun kirlenmesini önleme durumuna göre değişir. Araştırmacılar bu nedenle fonksiyonel performanslı nanokillerin eklenmesiyle CEC değerinin nasıl etkileneceğini araştırmak istemektedirler [12].

Muhtemel olarak bilinir ki eğer CEC değeri var ise toprak kültesi çeşitli katyon miktarları verir. Toprağın 1 meq/100 g' ı bir katyon CEC e eşit olduğu zaman, bir dönüm toprak (Caroline) içinde muhtemel çeşitli miktarlardaki katyonlar altı inç derinlikte Tablo 2.3 de gösterilmiştir [12].

Tablo 2.3. CEC' in 1 meq/100 olduğu altı inç derinlikte bir dönüm toprağın katyon miktarı

Solüsyon	Katyon	Elementin Atom Kütlesi	Her bir dönüm pound içindeki katyon kütlesi
1	Al ³⁺	27	180
2	Ca ²⁺	40	400
3	H ⁺	1	20
4	Mg ²⁺	24	2
5	K ⁺	39	780
6	Na ⁺	23	460

2.4. Elektrik İletkenliği

Kil mineralleri poroz malzemelerdir. Bir poroz malzemenin elektriksel iletkenliği (mS/m); por akışı ve matriks malzemesinin elektriksel iletkenliğinin bir bileşimidir. Por akışı; hava, sıvı veya tuzlu su olabilir. Düşük iletkenlikte por akışı var ise (su, hava) kil minerallerinin iletkenliği matriks malzemesi ile desteklenir. Eğer por akışı yüksek iletkenliğe sahipse (tuzlu su) ve porozite seviyesi (40-50pct) ise iletkenlik temel olarak por akışıyla desteklenir.

Toprak içinde elektronların hareketi kompleks bir olay olarak gösterilir. Kil içerisinde toprak mineral iyonlarının yer değiştirebilmesi por akışı ile olabilir. Toprağın elektriksel iletkenliği birçok faktörün fonksiyonudur, toprağın su içeriği (yoğunluk, yapı ve potansiyel), katı bileşimler (killer, organik maddeler ve elektrolitler) ve onların yapısı (bir araya getirme ve iyon değiştirebilme), mineral faz iletkenliği; ancak bu alandaki faktörler altında toprak iletkenliği belirlenebilir [12].

Elektro manyetik sensörlerin kullanımıyla toprak iletkenliğinin ölçümü ise başka bir yaklaşımdır. Zemin iletkenliği uygun aletler kullanarak ölçülebilir bu aletlerin ölçümü toprak derinliğine bağlıdır ve EM 38, EM 31, EM 34 ve GEM 2 olarak sembollenir. Kullanılan EM serileri EM 38, EM 31, ve EM 34 toprak iletkenlikleri maksimumum olarak sırayla 1.5, 6 ve 60 m derinliklerde ölçülmüştür.

Toprak içinde Kil bileşiminin artışı ile iletkenlik değerinin ölçümünün güçleştiği bulunmuştur. Genellikle toprak iletkenliği kil bileşimine karşı değerlendirildiği zaman lineer bir ilişki gösterir. Örneğin 15pct kil bileşiminde toprak iletkenliği 10ms/m ve 15mS/m e ulaştığında kil bileşimi 20pct dir. Toprak iletkenliğinde tuzlu su kilinin iletkenlik değerini arttırması önemlidir. İletkenlik ölçüm tekniği ve toprak bileşimi iletkenlik değerinin elde edilmesinde önemli olduğu anlaşılmış ve Tablo 2.4 de gösterilmiştir [12].

Tablo 2.4. Toprak parçalarının elektriksel iletkenlik değerleri [12]

Solüsyon	Toprak Parçası	Elektrik iletkenliği (mS/m)	Direnç, ohm m
1	Kum, çakıl	0.1 ile 1	1000 ile 10000
2	Alüvyonlu kum	1 ile 5	200 ile 1000
3	Balçık toprak(kum, ince kum, kil)	5 ile 25	80 ile 200
4	İnce kum	12,5 ile 25	40 ile 80
5	Kil	25 ile 100	10 ile 40
6	Tuzlu toprak	100 ile 200	5 ile 10

Küçük boyutlu kil mineralleri (0.002 ile 0.001 mm çapında) sonuçta yüksek yüzey alanı ve yüzde hacim oranı gösterir ki bu hacimde yüksek atom numaralı katyonlar emilir. Bu emilen katyonlar kil içerisinde önemli seviyede elektriksel iletkenlik seviyesi gösterir [12].

2.5.Termal Bariyer Özellikleri

Kil minerallerinin termal bariyer özellikleri ısıya dayanıklı ve yanmaya karşı dirençli malzeme uygulamalarında kullanılır. Nanokil-polimer kompozitler içindeki incelemelerde termal kararlılığın oldukça arttığı gözlenmiştir. Metal seramik ve polimerin ısı etkisi altında genişleme değişimi genellikle birbirini takip eden bir ilişki göstermektedir.

Polimer > metal > seramik

Termal genişleme katsayısı polimerlerde 20 ile 100 ppm/⁰C metallerde 3 ile 20 ppm/⁰C ve seramiklerde 3 ile 5ppm/⁰C arasında olduğu söylenebilir.

Kil minerallerinin yüksek termal uyumlu karakteristiği, düşük termal katsayılı polimer üretiminde dolgu malzemesi olarak kullanılır. Ancak polimerlerin termal kararlılığında en boy oranının etkisi büyüktür ve polimerde bu değer genellikle 100 den daha büyük olması beklenir. Termal bariyer özelliklerinin artırılması ile polimer kompozitlerin ticari olarak geliştirilmesi son zamanlarda sürekli olarak ilgilenilen bir alandır.

Polimerlerin termal genişleme katsayısını azaltmak için katkı maddesi olarak nanokiller kullanılır. Nanokil-polimer kompozitlerin lineer termal genişleme katsayısı 30 ile 40ppm/⁰C oranında olabilir. Muhtemel farklı uygulamalarla polimer özelliklerinde etkilenmenin gelişmesi arzu eldir pul pul dökülen killer ve ara katkılı killerin dolgu olarak kullanılmasının, mukavemet açısından ve polimerlerin termal kararlılığı açısından önemi anlaşılmıştır. Polietilen oksit-kil nanokompozitinde interkalaytıd kil kullanılmasıyla en-boy oranı yaklaşık 20 olan bu kompozitin, kil bileşiminin artmasıyla ısıl distorsiyon sıcaklığı ve lineer termal genişleme katsayısı gelişmiştir. Bu kompozitlerde ısıl distorsiyon sıcaklığının 65⁰C den 200⁰C ye çıktığı yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur [12].

2.6. Montmorillonit

Doğada montmorillonitin önemli bir kaynağı bentonittir. Bentonit partikülleri taramalı elektron mikroskopuyla kaolin killerinden ayırt edilemez. Ancak temel farklılık kalınlıktır. Montmorillonite ek olarak bentonit bileşiminde kristalin kuartz, kristobalit ve feldspat olabilir. Genellikle, kil mineralleri bentonit temellidir, yüksek su emme ve yüksek katyon değişim kapasitesi özellikleri gösterirler. Bu özellikler ile tiksotropik jel özelliği sergiler.

Montmorillonit 1847 yılında Fransa'nın Vienna bölgesinde Montmorillon' da keşfedilmiştir. Ancak kil mineralleri doğal bir kökene sahiptir. Bu yüzden onlar dünya etrafında çeşitli kompozisyonlarda bulunmaktadır. Çünkü insanlar antik çağlardan beri kil minerallerini kullanmaktadır ve bu durum onların özel alanlarda kullanılma belirtilerini ortaya koymuştur. Örneğin 200' ün üzerindeki kültürde montmorillonit medikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu medeniyetlerden bazıları mısır, kızıl dereli kabileleri, yerli meksikalılar, güney ve kuzey amerikalılardır.

Temel bileşimi montmorillonit olan bentonit yaklaşık 1890' lı yıllarda Amerika' da keşfedilmiştir ve Amerikan jeolojist Fort Benton' un ismi verilmiştir.

Kil minerallerinin önemli bir davranışı Yapı düzlemlerinde iyonik yer değiştirmelerdir. Bu olay modifikasyon için kullanılır. Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları Si^{+4} yerine geçme ve oksijen ile tetrahedral koordinasyona giriş için yeterince küçüktür. Benzer bir şekilde Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Li^{+1} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} iyonları oktahedral düzlemde Al^{+3} ün yerini alabilir. Geniş boyutlu katyonlar K^+ , Na^+ , ve Cs^+ tabakalar arasına yerleşebilir ve böylece ara tabaka katyonları oluşur. An iyonik yer değiştirmede ayrıca muhtemeldir ve hidroksil iyonları (OH^-), F^- ile yer değiştirebilir.

Doğal kil minerallerinin partikül boyutu, tabaka yapısı ve iyonik yer değiştirme durumu spesifik özelliklerle farklı killerin oluşmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bununla birlikte düzlem yapısı da kil minerallerinin sınıflandırılmasında kullanılmaktadır. İsimleri için ise kimyasal kompozisyonu kullanılmaktadır [12].

Nanokil montmorilonit ham malzemeleri 2:1 tabakalı yapı ile simektit bir düzlem tabakasıdır. Kimyasal olarak sodyum kalsiyum alüminyum magnezyum silikat hidroksit hidrati olarak tanımlanabilir $(\text{NaCa})_{0.33}(\text{AlMg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Partikül boyutu, yüzey alanı, en/boy oranı nano killerde çok önemlidir. Partikülün uzunluk ve genişlik oranı 1.5 mikrondan mikronun 10 da birine kadar olabilir. Partikülün üçüncü boyutu literatür de kalınlık, en veya çap olarak tanımlanabilir. Ancak çap daha uygun olarak görülür. Bir partikülün çapı uzunluğundan oldukça küçüktür. Partikül çapı sadece metrenin milyarda biri (1nm) ölçülür. Bu yüzden ortalama en/boy oranı oldukça yüksektir ve 200 ile 500 arasında değişebilmektedir. Nano kilin küçük bir miktarı yüksek bir yüzey alanı gösterir. Nano killerin $750\text{m}^2/\text{g}$ ' dan daha fazla yüzey alanı gösterdiği bilinmektedir. Bu alan yaklaşık olarak 9 futbol sahası alanına eşittir.

Bentonitten elde edilen montmorilonit iki durumda olabilir, bunlar sodyum ve kalsiyum bileşimli halidir. Sodyum montmoriloniti bentonit içinde 10 dan 20 pct ya kadar diğer mineraller içerir bu mineraller feldspat, kalsit, silika ve kalsiyumdur. Sodyum montmorilonit yara bantlarında, petrol kuyusu sondaj çamurunda, kedi kumunda, sement çinilerde, makine yağlarında, boyalarda, dinamitlerde, kağıtlar da, ayakkabı boyalarında, betonda ve temizlik ve beyazlatıcılarda kullanılmaktadır.

İkinci tipi olan kalsiyum montmorilonit canlı organizmaların enzim üretimi için kullanılan mineralleri kapsar. Bunun yararlı etkileri incelenmiştir ve bu özellik için büyük baş hayvanların büyüme gelişmesinde kullanılarak ispatlanmıştır. Hidra termal bir çevre ile maruz kaldığında küçük boyutlu elementler için kalsiyum montmorilonitin özelliklerindeki değişim artış gösterebilir [12].

Beş bölgede montmorillonit önemli derecede bulunmaktadır. Bunlar Çin'de Himalayalar, Pakistan'da Urallar, Gürcistan ve Rusya'da Kafkaslar, Peru ve Ekvator'da Ant Dağları ve Utah'da Wasatch dağlarıdır. İlginç bir not montmorillonitin bulunduğu bu bölgelerde canlı yaşamının 120 veya 140 yıldır olduğu görülmektedir. Bunun muhtemel birincil nedeni olarak okyanus birikintileri ve volkanik küllerden birikmiş toprak bereketli miktarda montmorillonit kapsar ve

bunun fark edilmesi konaklamayı sağlar. Tarımsal ürünler bu bölgelerde daha lezzetli, hızlı büyüyen, hastalıklara daha dirençli ürünler üretilir. Montmorilonit içindeki başlıca elementler bütün yaşam organizmaları içinde enzim üretimini geliştirir [12].

Kil beslenme ile ilgili toksinleri, bakteriyel toksinleri, tiksine direnç gösteren metabolik toksinleri, kusma ve ishal gibi toksinleri emer. Montmorilonit temelli ürünler hemen toksik maddeleri bağlama ve sindirim kanalları üzerine çalışma ortaya koyar. Sonuçta insan vücudundan daha sonra atılır. NASA uzay programındaki astronotlar montmorilonitin yüksek kalsiyum içeriği buldurduğunu not etmişlerdir. Ek olarak 1910 balkan savaşı boyunca kil kullanımı ile ishalden ölüm oranları 60pct den 3pct ye kadar azaldığı görülmüştür. Kilin ayrıca kolera salgınına karşı dirençli olduğu görülmüş ve 1919 yılında Çin'deki salgında paha biçilemez bir tedavi edici rol oynamıştır.

Montmorilonit diğer killerin çoğunda olduğu gibi hidrofiliktir (suyu emebilen). Su absorpsiyonu ile şişer ve hacmi oldukça artar. Su tabakalar arası moleküler boşluklara nüfuz eder ve şişebilme seviyesine kadar şişebilir. Artan sıcak ve basınç altında montmorilonit aşamalı bir dehidrasyon ve faz değişimi gösterir ve illit e döner. İki kil minerali orta durum halinde bir mix-layer faz oluşturur. Sıcaklık ve basınçla montmorilonitin orijinal kompozisyonu ve mevcut sıvısı, porozitesi gibi kimyasal durumu değişebilir. Modifiye edilebilir yapı sonucunda montmorilonit için çeşitli kimyasal formüller bilinir. Ek olarak katyon değişimi dengesiz bir yük yaratır ve bu kimyasal kompozisyonun değişmesine izin verir. Doğada tam teorik formülü asla görülemez. Bu yüzden yapı değiştirmemiş haliyle $(OH)_4Si_8Al_4O_{20}.nH_2O$ olarak gösterilir.

Montmorilonit Fransa'da keşfedildi ve bu montmorilonitin formülü $(Ca_{0.14}Na_{0.02})_{\Sigma=0.16} (Al_{1.66} Mg_{0.36} Fe_{0.04})_{\Sigma=2.08} (Si_{3.90} Al_{10.10})_{\Sigma=4.00} O_{10}(OH)_2.1.02H_2O$ dur. Bu montmorilonit içindeki oksitli bileşimler Tablo 2.5 de gösterilmiştir. Bu keşfedilen montmorilonit de SiO_2 ve Al_2O_3 ün baskın oksitler olduğu görülmüş ve %50 den fazlasının SiO_2 den oluştuğu anlaşılmıştır [12].

Tablo 2.5. Montmorilonit içindeki oksit bileşimleri (Fransa, Montmorillon) [12]

Solüsyon	Oksitler	Yüzde oranları
1	SiO ₂	51.14
2	Al ₂ O ₃	19.76
3	Fe ₂ O ₃	0.83
4	MgO	3.22
5	CaO	1.62
6	Na ₂ O	0.11
7	K ₂ O	0.04
8	H ₂ O ⁺	7.99
9	H ₂ O ⁻	14.18
-	toplam	99.52

Montmorilonitin fiziksel özellikleri, kristalografi, optik özellikler, X-ışınları paterni ve polimorfizm olarak bilinir. Bu önemli fiziksel özellikler tablo 2.6 da gösterilmiştir. Başlıca belirleyiciler su absorpsiyonu ile genişleme, sabunsu hissi, su, renk ve yumuşaklık özellikleri tabloda gösterilmektedir.

Tablo 2.6. Montmorilonitin fiziksel özellikleri [12]

Solüsyon	Özellik ismi	Gözlem	Açıklama
1	Renk	Beyaz, açık beyaz, sarı, kahverengimsi sarı, yeşilimsi sarı	Pembe ile sarı veya yeşil renk tonu bulunabilir.
2	Yapraklanma	Mükemmel	Bir yönde mükemmeldir
3	Kırılma	Değişken	
4	Sertlik	1.5 ile 2	Talc-Gypsum
5	Yoğunluk	2 ile 2.7	Ortalama 2.35
6	Kristal sistemi	Monoklinik	-
7	Parlaklık	Sönük	-
8	Kanal	Beyaz	-
9	Lüminesense	yok	-
10	Transparanlık	Yarı saydam	Kristaller saydam, kütle opaktır.

Merkez metal iyonları Al⁺³ ve Si⁺⁴ kristal latis içinde demir gibi düşük valanslı iyonlarla yer değiştirmiş olabilir. Böylece her bir tabakanın düz yüzeyleri üzerinde dengesiz bir yük oluşur. Negatif yüklü dengesizlik hidratlaştırılabilen katyonların

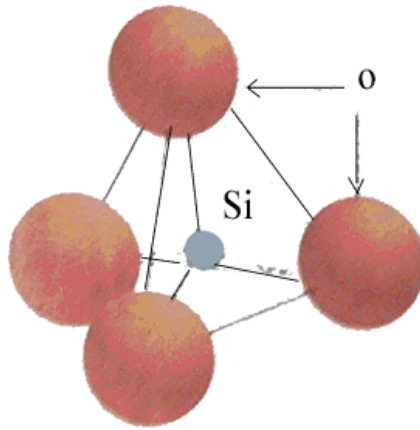
emilmesi ile nötr hale getirilebilir, bu katyonlar genellikle sodyum ve kalsiyumdur. Emilen katyonlar ayrıca diğer hidratlaştırılabilir organik katyonlar içeren katyonlarla değiştirilebilir. Katyon değişim kapasitesi yer değiştirebilme kapasitesini gösterir. Katyon değişim kapasitesi her 100 gram mineralin yer değiştirebilme miliekivalenindeki değeridir. Organik katyon yer değiştirme organofilik montmorilonit nanokil üretimi içinde kullanılabilir. Doğal veya modifiye edilmemiş nano killer polimerler içindeki dispersiyonu zordur. Bu yüzden organofilik olması için montmorilonit yüzeyi modifiye edilir [12].

İnterkalaytıl bir organik veya yarı organik kimyasalın montmorilonit kil tabakaları arasındaki boşluğa girmesi ve yüzeye bağ oluşturmasıdır. Hidrofilik montmorilonit kil interkalayışın prosesi yoluyla organofilik yapılır. Organofilik montmorilonit polimerik reçine içine disperse edilir. Bu polimer nanokompozitlerin üretim kaynağıdır. Çeşitli polimerler için yanmayı geciktirici etki elde etmek için kullanılmıştır. Bu polimerler polistiren, poliamid-6, polipropilen, polietilen, etilenevinil asetat, poliamid-12, polimetilmetakrilat, akrilonitril-butadien-stiren (ABS) ABS ve farklı akrilonitril bileşimi ile iki tipi kullanılır. stiren-butadin kauçuk, ve odun-fiber/plastik kompozitler kullanılır ASTM D635. Ancak piroliz boyunca farklı mekanizmalar ölçülmüştür. Polimerin üretimine bağlı olarak nanokilin bozunması değişebilir. Öyle ki polimer çapraz bağlı ve karbon katalizi oluşabilir. Organofilik montmorillonit ayrıca polimerlerin mekanik özellikleri ve bariyer özelliğini geliştirdiği görülmüştür.

Montmorilonitin çevresel kullanımına bakıldığında özellikle tıpta yoğun olarak kullanılmaktadır. Açık yaralar, mide ve bağırsak problemleri için farklı biçimlerde üretilir. Kalsiyum montmorilonitten ayrıca yaşam kili olarak bahsedilir. Çünkü onun mineral bileşimi hayati organizmalardaki enzim üretimlerini geliştirir. Montmorilonit diş macununda bulunur, dişler ve diş eti bakterilerini emerek temizlenmesine yardımcı olur. Diş ve diş etlerinde 90pct ye ulaşan oranda çürümeyi azaltır. Nanokil parçacıkları uygulamalarıyla ana endüstriyel bölgelerde doğa ve sağlık riskleri killerin kullanımı ile azaltılması ve güvenlik risklerinin ortadan kaldırılması gelecekte hedeflenmektedir [12].

2.7. Silisyum Dioksit (SiO₂)

Silisyum dioksit (Silika) günlük yaşamda ve elektronik üretiminde sıkça karşılaşılan bir maddedir. Silisyum dioksidin kuartz, kristobalit ve tridimit şeklinde üç farklı kristal yapısı mevcuttur. Silisyum dioksit hem saf hem de karışık halde birçok mineral ve değerli taşların önemli bir parçasıdır. Silika'nın cam içinde kullanımı antik çağlardan beri bilinmektedir. Camların işlenmesi ile elde edilen cam lensler ve optik ekipmanların kullanımı 5 yüzyıldan daha eskiye dayanmaktadır [13].



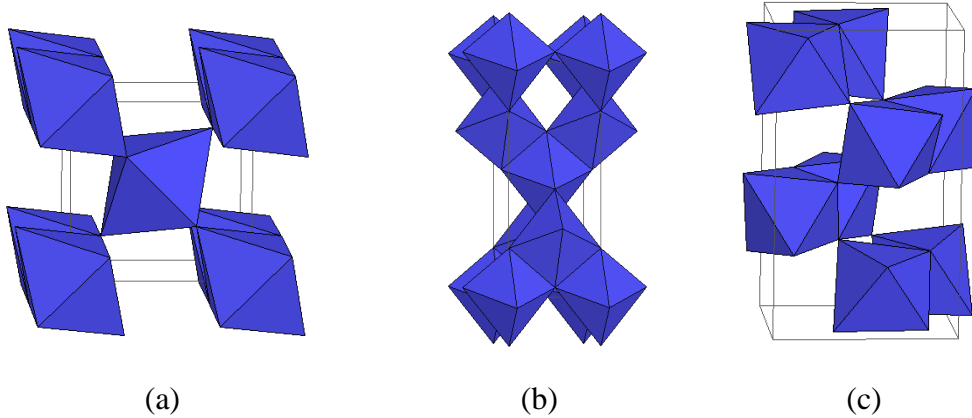
Şekil 2.2. SiO₂ kristal yapısı [14]

Şekil 2.2 de Silisyum dioksit kristal yapısı gösterilmektedir. Silisyum dioksit kovalent bağları ile güçlü bir yapıya sahiptir: 4 oksijen atomu bir silisyum atomu etrafında tetrahedron köşelerine yerleşmiştir. O-Si-O etrafındaki bağların tetrahedral açısı 109 derecedir. Si-O mesafesi 1,61 Å'dur [13].

Silisyum dioksitinin TiO₂ ile elde edilen kompozitlerinde, saf titanyum dioksitten daha yüksek fotoaktivite gösterdiği literatürde belirtilmiştir. SiO₂-TiO₂ kompozitleri sadece anataz dan rutile kararlı faz geçişini arttırmaz ayrıca yüzey alanını ve yüzey asitliğini de artırır. Bu nedenle de foto kataliz özelliğinde de artma görülür. Bu kompozitler düşük termal katsayısı ile camlarda ve foto kataliz ile organik kirliliklerin yok edilmesi uygulama alanlarında ilgi çekmektedir [15].

2.8. TiO₂ Yapısı ve Özellikleri

Titanyum dünya yer kabuğunda dokuzuncu en önemli elementtir. Titanyumun en çok karşılaşılan bileşimi ise TiO₂'dir ve anti-korozyon, kendini temizleyen kaplamalar, güneş pilleri ve foto katalitik olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Son zamanlarda anlaşılmıştır ki nano yapıları TiO₂ malzemelerin boyutları 100 nm den daha küçüktür. Bazı malzemeler küresel nano kristaller içerir ve nano partiküller, nano tüpler, nano plakalar ve nano fiberler ile birlikte bulunmaktadır [16]. Son zamanlarda TiO₂ ince filmlerle ilgilenilmeye başlanılmış ve bunun sebebi de TiO₂ ince filmlerin kimyasal, optik ve elektriksel özelliklerinden faydalanılmak istenmesidir. TiO₂' in üç farklı kristal yapısı vardır bunlar rutile (tetragonal), anatase (tetragonal) ve brookite (ortorombik) dir. Anatase tipi TiO₂ tetragonal sisteme benzemektedir ve temel olarak UV altında bir foto kataliz olarak kullanılmaktadır. Rutile tipi TiO₂ de tetragonal yapıya sahiptir ve temel olarak boya içinde beyaz pigment olarak kullanılır. Brookite tipi TiO₂ bir ortorombik kristal yapıya sahiptir. Şekil 2.3 de TiO₂ in kristal yapıları ve Tablo 2.7 de TiO₂'nin özellikleri gösterilmiştir [17,18].



Şekil 2.3 TiO₂ kristal yapıları (a) rutile, (b) anatase, (c) brookite [19]

Son on yılda TiO₂'in kullanımı giderek artmaktadır. TiO₂ açık ve kapalı ortamlarda hava arıtma ve temizleme için bir foto katalitik olarak kullanılmaktadır. Bu özelliği ayrıca sular içerisindeki organik kirliliklerin parçalanması ve yok edilmesi için de kullanılmaktadır [20].

Rutil ve anataz faz geçiş sıcaklıkları incelendiğinde genel ifadeyle rutilin yüksek sıcaklıklarda, anataz fazının ise daha düşük sıcaklıklarda kararlı olduğu belirtilmektedir. Partikül boyutu göz önüne alındığında rutil fazın anataz fazına göre daha üstün olduğu görülmektedir. Ancak bildiğimiz gibi malzemelerin makro yapıdan nano yapıya doğru geçtikçe fiziksel özellikleri değişmektedir. Yanqun Shao ve arkadaşlarının nano boyuttaki anataz ve nano boyuttaki rutil arasındaki geçiş sıcaklığı ile ilgili yapmış olduğu çalışmada 600°C' ye kadar anataz fazının yapıya hakim olduğu ve daha yüksek sıcaklıklarda rutil fazın oluşmaya başladığı görülmüştür. Bunun yanında anataz rutil geçişi emprüte ve stokiometriden oldukça etkilenmektedir [21,22].

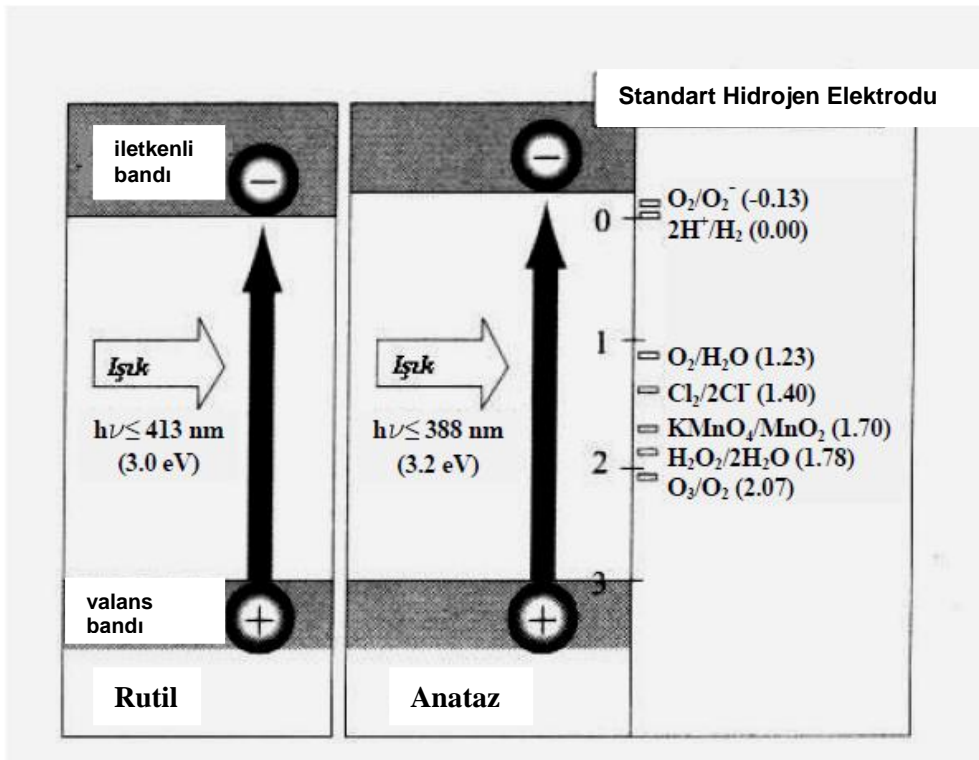
Tablo 2.7 TiO₂ kristal yapılarının özellikleri [19]

	Rutile TiO ₂	Anatase TiO ₂	Brookite TiO ₂
Kristal Sistemi	Tetragonal	Tetragonal	Orthorombik
Nokta grubu	4/mmm	4/mmm	Mmm
Uzay grubu	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pbca
Birim hücre			
a(A ⁰)	4.5845	3.7842	9.184
b(A ⁰)	4.5845	3.7842	5.447
c(A ⁰)	2.9533	9.5146	5.145
Yoğunluk(g/cm ³)	4.2743	3.895	4.123

2.9. TiO₂'nin Foto Katalitik Özelliği

1972' de Fujishima ve Honda TiO₂ elektrotlar üzerinde suyun foto katalitik ayrışmasını keşfetti. Bu olay heterojen foto kataliz içinde yeni bir çağ başlattı. O zamandan beri kimya mühendisleri, fizikçiler ve kimyacılar TiO₂'nin foto katalitik verimini ve temel prosesini yoğun bir şekilde araştırdı. Son zamanlarda çevresel temizlik uygulamaları heterojen foto kataliz içinde en çok araştırılan bölüm haline gelmiştir. TiO₂ temelli bu foto kataliz atık sular ve kirli hava içindeki organik bileşikler tamamen yapısını bozmak için potansiyel uygulama oluşturmakta ve esin kaynağı olmaktadır [20].

Anataz ve rutil yapıları, her bir Ti^{+4} iyonunun 6 tane O^{-2} iyonu oktahedronu ile çevrelenen TiO_6 oktahedral zincirleriyle tanımlanabilirler. Bu iki faz arasındaki farklılık, oktahedronun distorsiyonunda yatmaktadır. Ortorombik distorsiyon gösteren rutil düzenli değildir. Diğer taraftan, anataz, rutile göre daha az distorsiyona uğramıştır. Anataz da, Ti-Ti mesafeleri rutile göre daha fazladır. Bununla birlikte, anatazdaki Ti-O mesafeleri, rutile göre daha kısadır. Bu farklılıklar, anataz ve rutilin kütle yoğunluklarına ve bant yapılarına yansımaktadır. Anatazın kütle yoğunluğu 3.894 g/cm^3 iken rutilin kütle yoğunluğu 4.250 g/cm^3 'tür. Literatürde anatazın rutilden daha fazla foto aktivite gösterdiği rapor edilmiştir. Anatazın yasak bant aralığı 3.2 eV iken rutilin yasak bant 3.0 eV 'tur. Anataz yapının rutilden daha fazla foto aktivite göstermesinin temel nedenlerinden bir tanesi yasak bant aralıklarından kaynaklanmaktadır. Anatazın yasak bant aralık enerjisi 3.2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalgalarda ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Rutilin yasak bant aralığı enerjisi 3.0 eV olup 413 nm ve daha düşük dalga boylarında ki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Şekil 2.4 de TiO_2 'in enerji diyagramı ve redox çiftleri gösterilmiştir [23].



Şekil 2.4. TiO_2 'in enerji diyagramı ve redox potansiyelleri [23]

TiO₂' in ticari ölçekte su işletme tesislerinde bir fotokataliz olarak kullanılmasının nedenleri aşağıda açıklanmıştır.

- Fotokataliz reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleşir.
- Fotokataliz reaksiyonlar ara ürünlerin üretiminde foto kataliz reaksiyon hasara uğramaz çünkü organik kirlilikler CO₂, HCl ve su gibi toksik olmayan maddeler genellikle tamamen mineralize edilir.
- Fotokataliz pahalı değildir ve cam, fiberler, paslanmaz çelik, inorganik malzemeler, kum, aktif hale getirilmiş karbonlar gibi çeşitli substratlar üzerinde desteklenir ve yeniden kullanılmaya izin verir.
- Fotonun meydana getirdiği boşluklar oldukça yükseltgeyici ve fotonun meydana getirdiği elektronlar dioksijenden süper oksitlere geçebilir [18].

2.10. Foto Katalitik Reaksiyon Prosesi

Bir yarı iletken olan TiO₂'nin foto-aktivasyonundan redox çevre meydana geldiğinden organik ve inorganik kirlilikleri indirger. Işınlanmaya uğramış TiO₂ üzerine foto katalitik reaksiyonun genel prosesi Tablo 2.8 de gösterilmiştir. Kirliliklerin foto ayrıştırma prosesi TiO₂ partiküller üzerine rutile için 3.0eV veya anatase için 3.2eV bant aralığı değerinden daha yüksek veya eşit UV radyasyonunun emilmesi yoluyla başlar. Bu yarı iletkenin valans bant(boşluk) ve iletim bandı(elektron) içinde elektron ve boşluk çifti yaratır. Rutil tip TiO₂ ayrıca görünür ışık bölgesindeki radyasyonu da emebilir. Ancak anatase tipi TiO₂ indirgeme gücü daha güçlü olduğundan rutil tipten daha yüksek foto katalitik aktivite sergiler. Bu enerji verilmiş boşluklar ve elektronlar redoks reaksiyon içinde kullanmak için ya ısı olarak enerji emilip harcanır ve yeniden şekillendirilir ya da kullanılabilir olur. Redoks reaksiyonlar içinde enerji boşlukları ve elektronlar verici veya alıcı türünde emilmesi ile çifte tabakalı partiküller etrafında yarı iletken yüzey üzerinde veya yakınında reaksiyon gösterir. Katı bölge yarı iletken/sıvı bir elektrik alan junction yaratır. Bu elektrik alan enerji verilmiş elektron ve boşluk çiftlerine ayrılır ve

yeniden birleşme başarısız olur. TiO_2 'nin ışıklanmış bölgesine boşlukların geçmesine ve TiO_2 partiküllerinin aydınlatılmamış bölümüne elektronların geçmesine izin verir. Aslında foto katalitik bozunmanın en fazla olduğu reaktif oluşum için ilk adım kabul edilir ama boşluk tuzakları ile hidroksil kısa ömürlüdür. OH ya yüksek hidroksilat yarı iletken yüzeyde ya da UV radyasyon altında kirli moleküllerin direk olarak oksidasyonu ile oluşur. Ayrıca muhtemeldir ki aynı anda bu durumlar içinde her iki yöntemle OH meydana gelip oluşabilir. Bu oksijen boşlukları emilmesi sürecinin hemen ardından redüksiyonu takip eder. Oksijen molekülleri ya oksijen moleküllerinin çözünmesi (sulu sistem içinde) ya da sulu sistem içinde diğer alıcı elektronların mevcut olması ile elde edilir [18].

Tablo 2.8 Aydınlatılmış TiO_2 üzerine fotokatalitik reaksiyon prosesinin genel mekanizması [18]

Proses	Rekasiyon adımları
Elektron boşluk çiftlerinin oluşumu (yarı iletken valans bandı boşluk iletken bandı elektron)	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2^- + OH^*$ (veya TiO_2^+) (1)
	$TiO_2^- + O_2 + H^+ \rightarrow TiO_2 + HO_2$ (2)
	$TiO_2^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow TiO_2 + H_2O + OH^*$ (3)
İletim bandından elektron taşıma	$TiO_2^- + 2H^+ \rightarrow TiO_2 + \cdot H_2$ (4)
Organik kirliliklerin yükseltgenmesi (oksidlenmesi)	$H^+ + H_2O \rightarrow OH^* + H^+$ (5)
	$H^+ + HO^- \rightarrow OH^*$ (6)
Boşluk Yakalama	$OH^* + O_2 + C_xO_yH_{(2x-2y+2)} \rightarrow x$ (7)
Verimsiz temel reaksiyonlar	$CO_2 + (x-y+1)H_2O$
	$TiO_2^- + OH^* + H^+ \rightarrow TiO_2 + H_2O$ (recombination) (8)
	$2OH^* \rightarrow H_2O_2$ (9)
	$2HO_2^- \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (10)
	$2OH^* + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$ (11)
	$2OH^* + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{\cdot-} + H_2O$ (12)

2.11. İnterkalasyon Tipi Kompozitler

Doğal olarak veya tabaka yapısının sentetik kristalleri, grafit ve kil gibi yapıların tabaka boşlukları arasına girerek meydana gelen iki boyutlu nanokompozitlerdir. Tabaka kristalleri iki tiptir; birincisi tabakaları dengesiz yüklü olanlar ve ikincisi nötr yüklü olanlardır. 2:1 kil mineralleri ve anyonik killer birinci grubu oluştururken 1:1 kil mineraller ve grafitler ikinci tipe örnektir. Bir çok tabaka kristali olmasına rağmen sadece grafit ve killer üzerine yoğun bir çalışma yapılmıştır. Temel interkalasyon tipi kompozitler; sütunlu killer, arasında metal yer alan killer ve kil-organik kompozitlerdir [24].

Sütunlu kil tipi interkalasyon kompozitlerde montmorilonit, hektorit, saponit, notronit, beidelit gibi smektit ailesi killeri kullanılmaktadır. Polimerik hidroksil kanyonlar ile tabakalar arasındaki katyonlar yer değiştirir ve daha sonra dehidrasyon ile tabakalar arasında seramik oksit sütunlar oluşur. Bu yöntem ile ZrO_2 , Cr_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 v.b gibi oksit sütunlarla birlikte, karışık oksit olarak ifade edilen $Al_2O_3-SiO_2$, SiO_2-TiO_2 gibi oksitler kil tabakaları arasına sütunlar şeklinde yerleştirilebilmektedir [24].

Arasına metal yerleştirilen kil nanokompozitlerde montmorillonit gibi genişleyebilen bir kil içerisinde var olan yüzey ve tabakalar arasındaki boşluklara çeşitli metal iyonları yerleştirilerek heterojen kataliz verimini arttırılması sağlanır [24].

Kil-organik nanokompozitlerde ise özellikle smektit grup olmak üzere şişebilen killer tabakalar arasındaki zayıf bağ yapısından dolayı kil-organik nanokompozitlerin oluşmasına izin vermektedir. Bu kompozitlerin oluşumu diğer katyonlarla tabakalar arasındaki katyonların yer değiştirmesi veya polar organik moleküllerin adsorbsiyonu yolu ile iki şekilde üretilebilmektedir. Bu şekilde elde edilen kompozitlerde ayrıca Si_3N_4 , SiC , AlN gibi oksit olmayan seramik yapılarda tabakalar ara yerleştirilebilmektedir [24].

BÖLÜM 3. XRF KAREKTERİZASYON YÖNTEMİ

3.1. XRF Nedir ve XRF' in Temeli

XRF malzemenin bütün kimyasal kompozisyonunu tanımlayan analitik bir metottur. Malzemeler katı, sıvı, toz veya diğer biçimlerde olabilir. Bazı durumlarda XRF, kaplamaların tabaka kompozisyonu ve kalınlıklarını belirlemede kullanılır.

Metot hızlı, kesin ve yapıya hasar verici değildir. Genellikle küçük numuneler gerektirir. Metallerde, seramiklerde, yağ, polimer, plastik, yiyecek endüstrisi, madencilik, mineraloji ve jeoloji, artık malzemeler ve çevresel su analizleri gibi birçok alanda uygulanmaktadır. XRF ayrıca eczacılık ve araştırma için çok yararlı bir tekniktir.

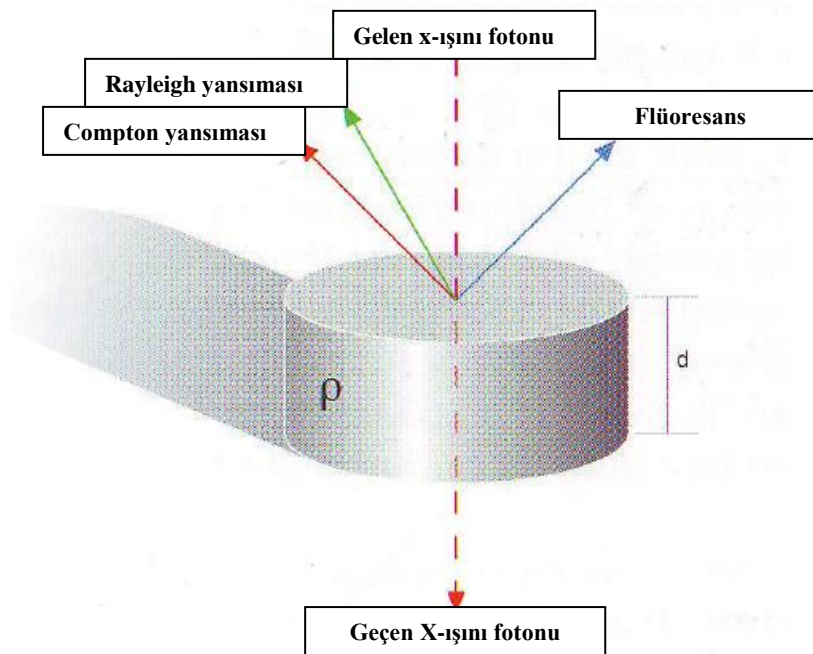
Spektrometre sistemi iki ana grup içine ayrılabilir. Bu sistemler enerji dağılımlı sistem (EDXRF) ve dalga boyu dağılımlı sistem (WDXRF) dir. Elementlerin analizinin olabilirliği ve onların ortaya çıkarılabilme seviyeleri temel olarak spektrometre sisteminin kullanımına bağlıdır. EDXRF için elementsel alan sodyumdan (Na) uranyuma (U) kadar iken, WDXRF için ise bu alan daha geniştir ve Berilyumdan (Be) uranyuma (U) kadar gitmektedir.. Konsantrasyon derecesi ppm altı seviyelere kadar inmektedir. Genel olarak bilinen yüksek atom numaralı elementlerin bulunmalarının hafif elementlere göre daha iyi olmasıdır.

XRF analizinde tekrarlanabilirlik çok yüksektir. İyi standart bir örnek bulunduğu zaman mümkün olan çok doğru sonuçlar verir. Ölçüm zamanı elementlerin numaralarına yani kararlılık durumlarına bağlıdır. Bu süre saniye ve otuz dakika arasında değişir. Bir ölçümden sonra analiz zamanı sadece birkaç saniyedir [25].

XRF içinde bir kaynak ile üretilen X-ışınları numuneye ışınlanır. Çoğu durumda kaynak bir x-ışını tüpüdür ama farklı radyoaktif malzemeler alternatif olarak kullanılabilir. Numune içinde elementlerin tanınması, belirli enerji ile (optik ışık içinde eşdeğer renkler) flüoresans x-ışını radyasyonu yayılmasıdır. Belirli enerjiler bu elementlerin karakteristiğidir ve farklı bir renk için farklı bir enerji eşdeğeri vardır. Numune ile gönderilen radyasyonun enerji ölçümü ile renklerin tanımlanması ve elementlerin ortaya çıkması sağlanır. Bu adıma niteleyici analiz denir. Gönderilen enerjinin yoğunluk ölçümü numune içinde her bir elementin ne kadar bulunduğunu tanımlar ve bu adıma niceleyici analiz denir [25].

3.2. Madde ile X-ışınlarının Etkileşimi

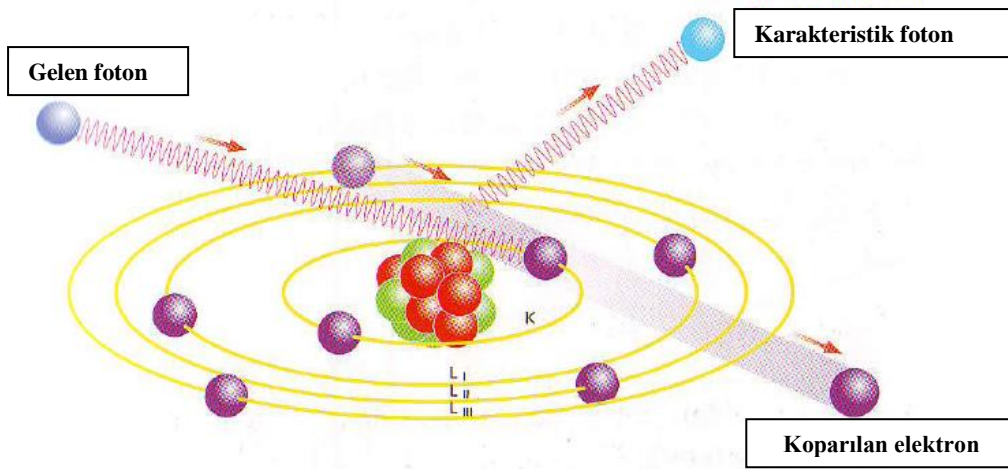
X-ışınları maddeye temas ettiği zaman üç ana etkileşim vardır. Eğer x-ışını fotonu malzemenin bir katına yönelirse, ışının bir kısmı malzemeyi geçecek, bir kısmı emilecek (flüoresans radyasyon üretimi) ve bir kısmı geri yansıyacaktır. Yansıma bir enerji kaybıyla veya enerji kaybı olmadan meydana gelebilir. Bunlar Compton saçılımı ve Rayleigh saçılımı olarak bilinir. Bu saçılımlar Şekil 3.1 de gösterilmiştir. Flüoresans ve yansıma malzemenin kompozisyonuna, yoğunluğuna (ρ), kalınlığına (d) ve x-ışınları enerjisine bağlıdır [25].



Şekil 3.1. Madde ile X-ışınlarının üç temel etkileşimi [25]

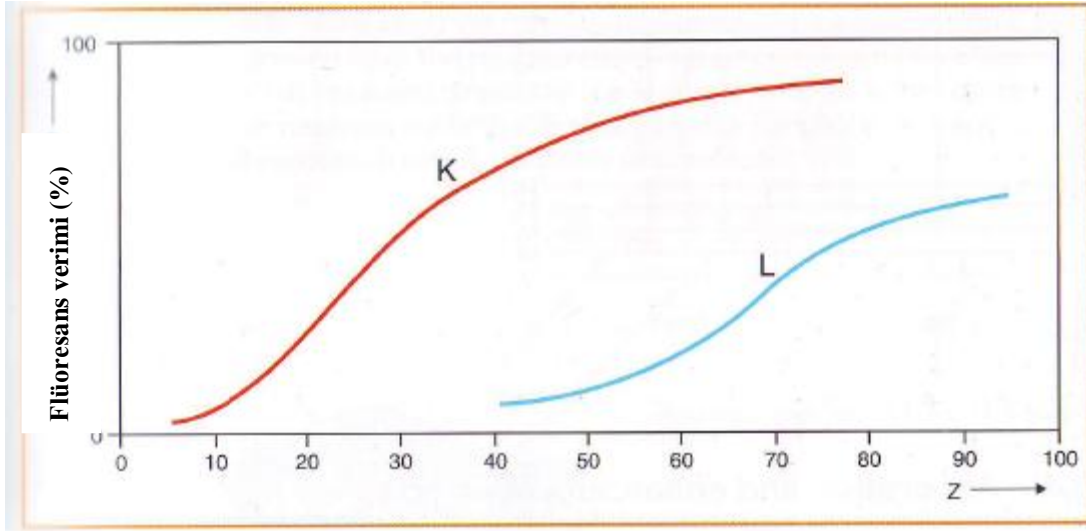
3.2.1. Karakteristik flüoresans x-ışını üretimi

Üretilen X-ışını numunenin K bandına gelerek bir elektronunu koparır. Daha sonra atomlar bu kararsızlık durumundan kararlı hale geçmeyi ister ve L bandından elektron K da ki boşluğu doldurur. L bandındaki elektron yüksek enerjiye sahip olduğu için K' ya geçtiğinde enerji farkı açığa çıkar ve x-ışını fotonu olarak yayılır. Bu x-ışını fotonları toplanarak elementin kimliği belirlenir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Karakteristik Işımların Üretimi [25]

Bir atomdan bir elektron koparmak için x-ışınları enerjisi elektronunun bağlanma enerjisinden yüksek bir seviyede olmalıdır. Eğer bir elektron koparırsa, gelen ışın emilir ve emilim ne kadar fazla ise flüoresans o kadar fazla olur. Diğer taraftan eğer enerji aşırı yüksekse birçok foton atomları geçecektir ve sadece birkaç elektron koparılmış olacaktır. Şekil 3.3 de yüksek enerji hemen hemen hiç absorblanmamış ve düşük flüoresans üretmiştir. Eğer fotonun enerjisi düşük ise ve K bandı elektronlarının bağlanma enerjilerine yakın geliyorsa ışınım giderek emilir. Fotonun enerjisi elektronun bağlanma enerjisinin hemen üstünde olduğu zaman en yüksek verime ulaşılır ve elektron koparılmış olur. Eğer enerji bağlanma enerjisinden düşük olursa, artış ve keskin kenar görülmüş olabilir. Yani uygun banttan elektron koparmak için enerji aşırı düşüktür. Ama düşük banttan elektron koparmak için aşırı yüksektir [25].

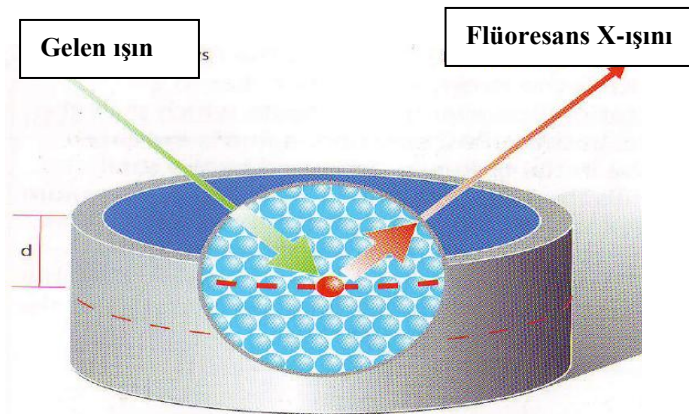


Şekil 3.3. K ve L elektronları için flüoresans verimi [25]

Flüoresans verimi yayılan flüoresans fotonlarının önceki atom boşluklarına oranıdır. Atom numarası düşük olan elementlerin (hafif elementler) flüoresans verimi de düşüktür ve bunların ölçümü zordur.

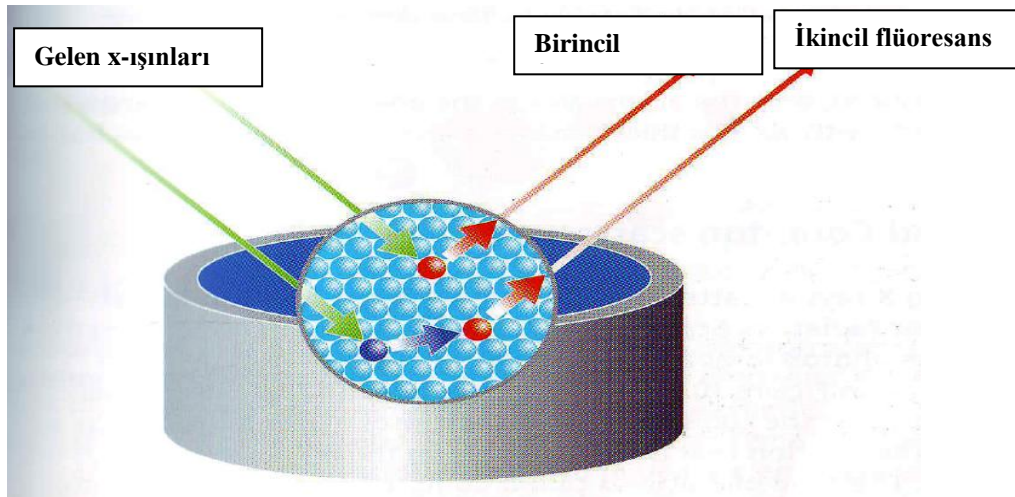
3.2.2. Işığın emilim etkileşimi

Numune içine gelen x-ışını belli bir tabakayı geçmek zorundadır. Bu durumda ışığın belli bir kısmı emilir. Daha sonra oluşan karakteristik ışınımda aynı tabakayı geçmek zorundadır ve bu sırada yeniden ışının bir kısmı emilir. Enerji miktarı radyasyon enerjisinin geçmek zorunda olduğu atomların yol uzunluğuna (d), yoğunluğuna ve elementlerin atom numaralarına bağlıdır. Şekil 3.4 de gelen ve flüoresans X-ışınlarının emilimi gösterilmiştir [25].



Şekil 3.4. Flüoresans x-ışınları ve gelen ışının absorpsiyonu [25]

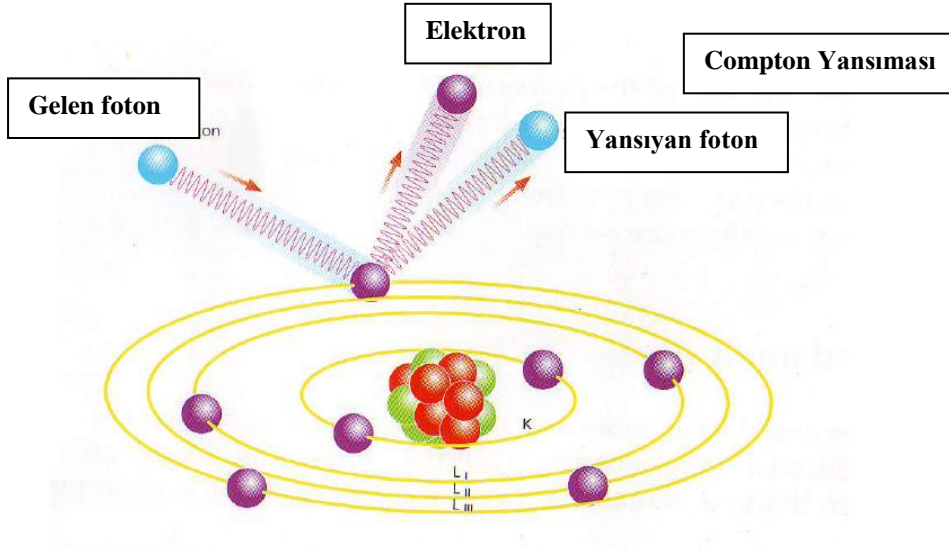
Flüoresans ışınımı birincil ve ikincil olmak üzere iki gruba ayrılır. x-ışınları kaynağından direk olarak gelen ışın, atomdan elektron koparıp x-ışınları flüoresansı oluşturursa buna birincil flüoresans denir. Eğer bir atomdan çıkan x-ışını flüoresansı başka bir atomdan elektron koparıp x-ışını flüoresansı oluşturursa buna ikincil ışın denir (Şekil 3.5). Spektrometre birincil ve ikincil ışınları toplayıp ölçüm yapar. Numunenin kalınlığı ne kadar fazla ise emilim o derece artacaktır. Emilim limiti malzemeye ve radyasyon enerjisine bağlıdır. Analiz sadece analiz derinliği içindeki atomlarla yapılır. Bu nedenle farklı standartlardaki kalınlıkta numune hazırlanıp analiz yapılmalıdır [25].



Şekil 3.5. Birincil ve ikincil flüoresans [25]

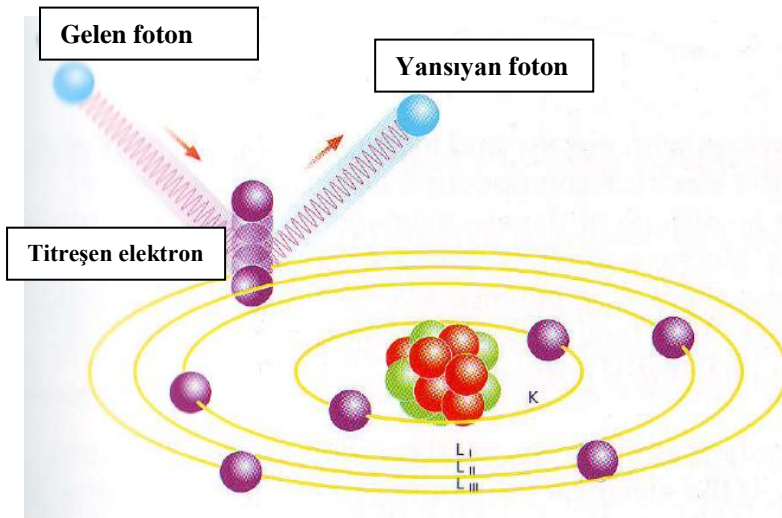
3.2.3. Rayleigh ve Compton yansıması

Bir foton bir elektrona çarpar ve elektronu koparır ise yayılma olur ve fotonun enerjisinin bir kısmı kaybolur. Çünkü enerjinin bir kısmı elektronu koparmak için kullanılmıştır. Bu olay bilardo toplarına benzetilebilir. Çarpışmadan sonra ilk topun enerjisinin bir kısmı kaybolur. Topa çarptığı için kaybolan enerji elektrona çarpılma açısına bağlıdır. Bu tip yayılmalara Compton yansıması veya karmaşık saçılım denir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Compton yansıması [25]

Diğer olay Rayleigh yansımasıdır. Elektron sınırına güçlü bir şekilde foton çarptığı zaman olur. Bu çarpışma sonucunda elektronlar kendi valanslarında kalırlar ama gelen radyasyonun frekansıyla titremeye başlarlar. Bu titremeden dolayı elektronlar gelen radyasyon gibi aynı frekans da radyasyon meydana getirirler. Buna Rayleigh yansıması denir veya eş evreli saçılma denilir (Şekil 3.7).



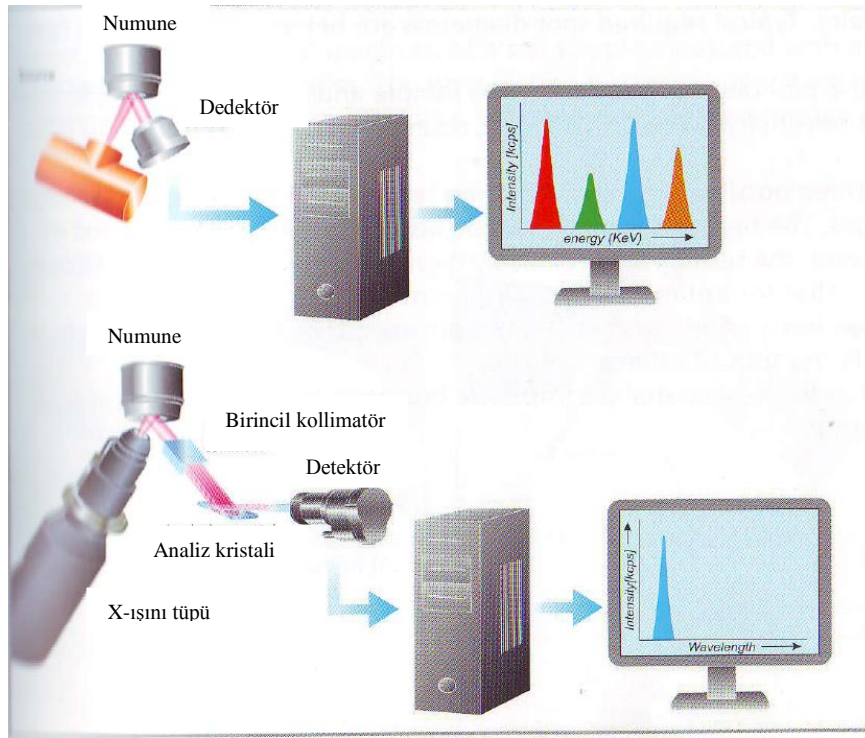
Şekil 3.7. Rayleigh Yansıması [25]

Hafif elementler yüksek Compton ve düşük Rayleigh yansıması gösterir. Çünkü bunların elektron bağlanmaları güçlü değildir. Ağır elementlerde Compton yansıması görülmez sadece Rayleigh yansıması gözlemlenebilir [25].

3.3. XRF Spektrometresi

Bütün spektrometreler için temel konsept bir numune ve bir algılama sistemidir. Kaynak numuneye ışık gönderir ve detektör numuneden gelen ışınımı ölçer.

Çoğu durumda kaynak x-ray tüpleridir. Spektrometre sistemleri genellikle iki temel gruba ayrılır. Enerji dağılımlı sistem (EDXRF) ve dalga boyu dağılımlı sistem (WDXRF) iki sistem arasındaki farklılık detektör sisteminin farklı olmasından dolayıdır. EDXRF spektrometresinin sahip olduğu detektör numuneden direkt olarak gelen karakteristik yansımanın enerji farklılıklarını ölçebilir. Şekil 3.8 de EDXRF ve WDXRF spektrometrelerinin temel dizaynı gösterilmiştir [25].



Şekil 3.8. EDXRF ve WDXRF spektrometreleri [25]

WDXRF spektrometresi farklı enerji dağılımı için bir kristal analizinde kullanılır. Farklı yönler içinde farklı enerjiler, farklı kırınımalar gösterir ve farklı yönlerde farklı renkler elde edilir. Bu davranışı bir prizmaya benzetebiliriz. Tablo 3.1 de EDXRF ve WDXRF spektrometre özelliklerinin karşılaştırılması tablo şeklinde gösterilmiştir.

Tablo 3.1. EDXRF ve WDXRF spektrometrelerinin karşılaştırılması [25]

Elementsel Aralık	EDXRF	WDXRF
Algılama limitleri	Na...U (Sodyum...Uranyum)	Be...U (Berilyum...Uranyum)
Duyarlılık	Hafif elementler için daha düşük uyumlu Ağır elementler için iyi	Hafif elementler için makul Ağır elementler için iyi
Çözünürlük	Hafif elementler için uyumluluğu düşük Ağır elementler için iyi	Hafif elementler için iyi Ağır elementler için uygunluğu daha düşük
Maliyet	Oldukça ucuz	Oldukça pahalı
Güç tüketimi	5...100 W	200...4000 W
Ölçüm	Eş zamanlı	Ardışık/eş zamanlı
Kritik Hareketli parçalar	yok	Kristal, açılı ölçer

3.4. XRF Analizin’de Numune Hazırlama

İyi bir analiz ve iyi bir ölçüm iyi hazırlanmış bir numune ile başlar. Bu bölümde farklı numune tiplerinin nasıl hazırlandığı ve nasıl ölçüm yapıldığı açıklanacaktır [25].

3.4.1. Numune hazırlama

Bütün fırın bileşiminde bir çelik disk için örnek vermek gerekirse malzemenin sadece küçük bir bölümü analiz edilir. Numune bütün malzemeyi temsil eder nitelikte olmalıdır ve bu yüzden çok dikkatli seçilmelidir. Modern spektrometrelerin hassasiyeti aşırı yüksektir ve parmak izleri analizin hassasiyetini bozabileceği için numuneye dokunulurken dikkat edilmelidir. Diğer temel gereklilik ise seçilecek numunenin homojen bir numune olmalıdır. Spektrometreler sadece numunelerin yüzey tabakalarını analiz edebilir ve bu nedenle numune seçilirken bu durum dikkate alınmalıdır.

Birçok spektrometre yarıçapı 5 ve 50 mm arasındaki dairesel diskler ile numune ölçümü için tasarlanmıştır. Numune bir kap içine yerleştirilir ve daha sonra bu kap

spektrometre içine yerleştirilerek analiz edilir, akışkan tozların ve sıvıların ölçümüne bir film ile numune desteklenir ve daha sonra analiz edilir [25].

3.4.1.1. Katı numunelerin hazırlanması

Katıların numune hazırlama süreci çok zaman gerektirmez. Çoğu durumda temizleme ve parlatma yeterlidir. Metaller hava ile temas ettiği zaman oksitlenebilirler bu nedenle analizden önce parlatma işleminin yapılması ve daha sonra analizin gerçekleştirilmesi önerilmektedir [25].

3.4.1.2. Toz Numunelerin hazırlanması

Tozlar bir film desteği üzerine yerleştirilir ve direkt olarak ölçülebilirler. Diğer yöntem bir kalıp içinde yüksek basınç altında (20000 kg) preslenerek tablet şekline getirilir. Bazen tabletin kalitesini geliştirmek için bir bağlayıcı malzeme eklenir. Bu işlemlerden sonra tablet ölçülür ve analiz edilir. Eğer bir bağlayıcı malzeme kullanılırsa bu analiz hesaplaması içine alınmak zorundadır çünkü o ana malzemeye ait değildir ve numune dikkatli bir şekilde homojen olarak elde edilmelidir [25].

3.4.1.3. Füzyon ergitme ile numune hazırlama

Tozlar bir bağlayıcı flux eklenmesi ile (1000°C – 1200°C) bir cam biçimine ergitilebilir. Bu numune homojendir ve direkt olarak ölçülebilir. Çünkü ergitme sürecin de H₂O veya CO₂ gibi bileşimler buharlaşır ve sadece numune bileşimi kalır. S, Hg, ve Cd gibi elementler de ısınma ile numunedan ayrılır ve ortaya belli bir kayıp çıkar. Bu kayba ısıtma kaybı (LOI) (loss on ignition) denir. Füzyon öncesi ve sonrası numune ağırlığı değişimi ile tanımlanır. Analiz hesabı içine flux kullanımı ve LOI alınmalıdır. Flux malzemesi çoğunlukla bileşiminde hafif elementler içerir Li₂B₄O₇ gibi bu yüzden onlar ölçülemez [25].

3.4.1.4. Sıvı Numunelerin hazırlanması

Film ile desteklenmiş özel bir kap içine sıvı dökülür. Yeterli sıvıyı elde etmek için bazen çözücüler eklenir. Sıvılar bir vakum içinde kesinlikle ölçülemez çünkü sıvılar buharlaşmak isteyecektir, bu nedenle hava ortamı içinde ölçülür. Ama hava radyasyonun çoğunu emer ve bu durum hafif elementlerin ölçümünü imkânsız kılar. Spektrometre haznesi bu yüzden sıvı He gazı ile doldurulur ve böylece buharlaşma ve radyasyon emilimi azaltılır ve zor hale getirilir [25].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Malzemeler

Kil kompozitlerin üretimi için kullanılan montmorillonit Çek Cumhuriyeti'nin Ivančice bölgesinden getirilmiştir. SiO₂ ise Almanyanın Dorfner GmbH & Co şirketinden alınmıştır. Kullanılan NH₃ Çek Cumhuriyeti'nin MACH chemikálie s.r.o şirketinden ve hidroliz yönteminde prekürsür olarak kullanılan TiCl₄ ise Çek Cumhuriyetinin Fisher Scientific, spol. S.r.o şirketinden alınmıştır. Tablo 4.1 de kompozitlerin üretiminde kullanılan ham Montmorillonit ve SiO₂'in X-ray flüoresans analizi ile elde edilen kimyasal kompozisyonları gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Montmorillonit ve SiO₂ yapılarının kimyasal kompozisyonu

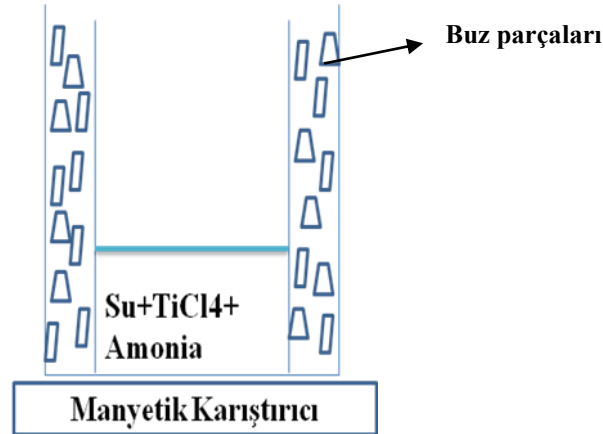
Oksitler %Ağ	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Diğerleri
MMT	11,9	49,3	0,49	<0,0005	0,85	4,86	1,8	9,15	20,56
SiO ₂	1,7	96,9	<0,00069	<0,0005	0,16	<0,0014	0,0	0,00	0,2

4.2. Hidroliz Yöntemi ile TiO₂ Partiküllerinin Üretimi

TiO₂ partiküllerinin hidroliz yöntemi ile üretimi için TiCl₄ prekürsürü kullanılmıştır. TiCl₄'ün H₂O ile reaksiyonu sonucu TiO₂ partiküllerinin üretilmesi hedeflenmiştir. Ancak bu reaksiyon ekzotermik olduğundan dolayı reaksiyon bir buz banyosu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1 de gerçekleştirilen hidroliz işlemi şematik olarak gösterilmiştir.

TiO₂ partiküllerini elde etmek için ilk önce buz banyosu hazırlanmış ve daha sonra bu banyo içerisine 20ml saf su ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcı ile bir yandan karıştırılan su içerisine şırınga yardımıyla 15ml TiCl₄ ilavesi yapılmıştır. Bu

süspansiyon içerisine aşırı asidik ortamı engellemek ve pH'ı yükseltmek için 5ml NH₃ ilave edilmiştir. Daha sonra bu süspansiyon dört saat manyetik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra Bu süspansiyon içerisinden 20ml alınarak 10ml' si TiO₂-MMT kompoziti üretmekte kullanılırken diğer 10 ml' si TiO₂-SiO₂ kompozitinin üretilmesinde kullanılmıştır.



Şekil 4.1 hidroliz yöntemi için hazırlanan buz banyosu ve yöntemin şematik gösterimi

Kompozit üretimi için kullanılmış TiO₂ süspansiyonun geri kalan kısmına 70°C de kurutma ve daha sonra bir saat 600°C de kalsinasyon işlemi uygulanarak TiO₂ partikülleri elde edilmiştir.

4.3.TiO₂-MMT ve TiO₂-SiO₂ Kompozitleri'nin Üretimi

4.3.1. TiO₂ süspansiyonu kullanılarak elde edilen TiO₂-MMT ve TiO₂-SiO₂ kompozitleri

TiO₂ süspansiyonundan elde edilen MMT-TiO₂ kompozitinin üretimi için 5 gram MMT, 5ml su içerisine ilave edilerek karıştırılırken üzerine 10 ml TiO₂ süspansiyonu ilave edilmiştir ve bu MMT-TiO₂ süspansiyonu 4 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra 70°C de kurutma işlemi yapılmıştır. Son olarak da 400°C ve 600°C de kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Bu şekilde MMT-TiO₂ kompoziti elde edilmiştir ve bundan sonra bu kompozitimiz çalışmamızda TM1 kompoziti olarak isimlendirilecektir. TiO₂ süspansiyonundan TiO₂-SiO₂ kompoziti üretiminde de aynı yol izlenerek TiO₂-SiO₂ kompoziti elde edilmiştir ve bundan sonra çalışmamızda bu

kompozitimiz TS1 kompoziti olarak isimlendirilecektir. Tablo 4.2. de TiO_2 süspansiyonundan elde edilen kompozitler için kullanılan malzemeler ve miktarları gösterilmiştir.

Tablo 4.2. TiO_2 süspansiyonundan üretilen kompozitlerin elde edilmesinde kullanılan malzeme ve miktarlar.

Kompozitler	TiO_2 Süspansiyon (ml)	SiO_2 (g)	MMT (g)	Saf Su (ml)
TM1	10	-	5	5
TS1	10	5	-	5

4.3.2. $TiCl_4$ prekürsürü kullanılarak üretilen TiO_2 -MMT ve TiO_2 - SiO_2 kompozitleri

$TiCl_4$ prekürsüründen direk olarak üretilen TiO_2 -MMT kompoziti için ilk önce bir buz banyosu hazırlanmıştır. Daha sonra bu banyonun içine ilk önce 40ml saf su ilave edilmiştir ve daha sonra bu saf su içerisine 10 gram MMT partikülleri eklenmiştir. MMT partiküllerinin su içerisinde çözünmesi beklendikten sonra şırınga yardımıyla 15ml $TiCl_4$ ilavesi yapıldı. Daha sonra yoğun asidik yapının ph değerini yükseltmek için 15ml NH_3 ilavesi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerden sonra TiO_2 -MMT süspansiyonumuz dört saat karıştırılmış ve karıştırma işleminden sonra kompozitlerimize santrifüj yapılarak su ile birkaç kez yıkanmıştır. Bu işlemin ardından $70^\circ C$ kurutma işlemi yapılmış ve daha sonra ise $400^\circ C$ ve $600^\circ C$ de kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonucunda çalışmamızda bundan sonra TM2 olarak isimlendirilecek TiO_2 -MMT kompozitimiz elde edilmiştir.

$TiCl_4$ prekürsüründen direk olarak TiO_2 - SiO_2 kompozit üretiminde ise daha önceden hazırlanan buz banyosu içerisine 10ml su ilave edilmiştir ve bu su içerisine daha sonra 10 gram SiO_2 partikülleri eklenmiştir. SiO_2 partiküllerinin su içerisinde çözünmesi beklendikten sonra 15ml $TiCl_4$ prekürsürü bir şırınga yardımıyla süspansiyon içerisine ilave edilmiş ve yoğun asidik yapının ph değerini yükseltmek için 5ml NH_3 ilavesi yapılmıştır. Bu işlemden sonra 4 saat karıştırma işlemi yapılmış ve santrifüj işlemiyle su ile birkaç kez yıkanmıştır. Daha sonra $70^\circ C$ de kurutma

işlemi yapılmıştır. Bu işlemde sonrada 400°C ve 600°C lerde kalsinasyon işlemi gerçekleştirilerek TiO₂-SiO₂ kompozitleri elde edilmiştir ve bundan sonra bu kompozit, çalışmamızda TS2 kompoziti olarak isimlendirilecektir.

Tablo 4.3. de direk olarak TiCl₄ prekürsüründen elde edilmiş TiO₂-MMT ve TiO₂-SiO₂ kompozitlerinin elde edilmesinde kullanılan malzemeler ve miktarları gösterilmiştir.

Tablo 4.3. TiCl₄ ile üretilmiş kompozitlerin üretiminde kullanılan malzeme ve miktarları.

Kompozitler	TiCl ₄ (ml)	SiO ₂ (g)	MMT (g)	Saf Su (ml)	NH ₃ (ml)
TM2	15	-	10	40	15
TS2	15	10	-	10	5

4.4. Foto Katalitik Aktivite Ölçümü

Kompozitlerimizin foto katalitik aktivite ölçümleri için $6,259 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonuna sahip turuncu asit (AO7) organik boya maddesi kullanılmış ve buna karşı göstermiş oldukları foto aktivite değerleri hesaplanmıştır. Bu ölçüm için her bir kompozitten 0.05 gramlık iki adet numune hazırlanmıştır. Her bir numune içerisine 65 ml su, 5 ml AO7 asidi ilave edilerek bir solüsyon hazırlanmıştır. Bu iki numune ilk önce karanlık alan altın da bir saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu karıştırma işleminden sonra numunelerden bir tanesi filtre edilip kompozit malzeme sıvı solüsyondan ayrılmıştır. Diğer numune ise bir saat daha UV lamba altında bekletilmiştir. Daha sonra bu numunede filtre edilip kompozit malzeme sıvı solüsyondan ayrılmıştır. Bu karanlık ve UV lamba altında bekletilen numunelerimizin daha sonra absorban değerleri alınmıştır ve konsantrasyon ilişkisi ile yüzde foto aktivite değerleri hesaplanmıştır.

Foto aktivitenin hesaplanması için kullanılan $C = (5,66507 \times 10^{-5}) \times A + 5,70954 \times 10^{-8}$ formülünden hangi absorban değerinde hangi konsantrasyon değerinin verildiği hesaplanarak (eğer C1'e karanlık alan konsantrasyonu ve C2'ye UV lamba altındaki

numunenin konsantrasyonu dersek) yüzde foto aktivite $\%F = 100 - [(C2/C1) \times 100]$ formülünden hesaplanmıştır. (C=konsantrasyon, %F=yüzde foto aktivite ve A=Absorban)

4.5. Kompozitlerin Karakterizasyonu

4.5.1. X-ray flüoresans analizi (XRF)

Spectro marka Xepos model XRF cihazı kullanılmıştır. Üretilen kompozitlerin kimyasal kompozisyonları ortaya çıkarılmıştır. Kullanılan XRF cihazında 50 Watt Pd ışınımı kullanılmıştır ve detektör tipi SDD (Silicon Drift Detektör)'dür.

4.5.2. Taramalı elektron mikroskop analizi (SEM)

PHILIPS marka XL-30 model elektron mikroskobu kullanılmıştır. Numunelerin ikincil elektron görüntüleri ile kompozitler içinde ki TiO_2 dağılımı incelenmiştir. Aynı cihaz ile EDAX analizleri de alınarak kompozitlerin elementel analizi yapılmış ve SEM resimleri üzerinde TiO_2 partikülleri belirlenmeye çalışılmıştır.

4.5.3. X-ışınları difraktometresi (XRD)

Bruker Marka D8 Advance XRD cihazı kullanılmıştır. Dalga boyu 1.54059 \AA olan $CuK\alpha 1$ ışınımı kullanılmıştır. XRD piklerinden yararlanılarak TiO_2 fazları incelenmiş ve istenilen anatase fazının elde edilip edilmediği ortaya çıkarılmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon işlemi sonucu anatase ve rutil faz değişimi belirlenerek fotoaktiviteye olan etkileri yorumlanmıştır.

4.5.4. UV-VIS spektrometre

Üretilen kompozitlerin absorban değerlerinden yararlanılarak, absorban konsantrasyon eğrisinden hesaplanan konsantrasyon değerleriyle birlikte yüzde foto aktivite değerleri hesaplanmıştır. Bu cihazda ölçüm yapılırken referans numunesi olarak saf su kullanılmıştır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1. X-ray Flüoresans (XRF) Analizi

X-ray flüoresans (XRF) analiz cihazı ile üretilen TiO₂ partiküllerinin 600⁰C'de kasinasyon işlemi görmüş hali ve kompozitlerin kimyasal analizi yapılmıştır. Bu analiz sonuçlarına göre %97 saflıkta TiO₂ partikülleri üretilmiştir. Ayrıca üretilen kompozitlerin analiz sonuçları tablo 5.1 de ham MMT ve SiO₂ bileşimleri ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda TiO₂'nin ağırlıkça oranının arttığı görülmüştür. Ham MMT bileşiminde ağırlıkça %1.8 TiO₂ varken bu oran TM1 kompoziti için ağırlıkça %13 ve TM2 kompoziti için %10,9 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.1. Ham MMT ve SiO₂'nin XRF analiz sonuçları

Oksitler	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Diğerleri
%Ağ MMT	11,9	49,3	0,49	<0,0005	0,85	4,86	1,8	9,15	20,56
%Ağ SiO ₂	1,7	96,9	<0,00069	<0,0005	0,16	<0,0014	0,0	0,00	0,2

Yine tablo 5.1 ve tablo 5.2 karşılaştırıldığında ham SiO₂ bileşiminde ağırlıkça hiç TiO₂ oranı gözükmezken, TS1 kompozitinde ağırlıkça %20,32 ve TS2 kompozitinde %37.3 TiO₂ içerdiği görülmektedir. Tablo 5.2. de TM1, TM2 ve TS1, TS2 kompozitlerinin XRF cihazı ile yapılmış kimyasal kompozisyonları görülmektedir.

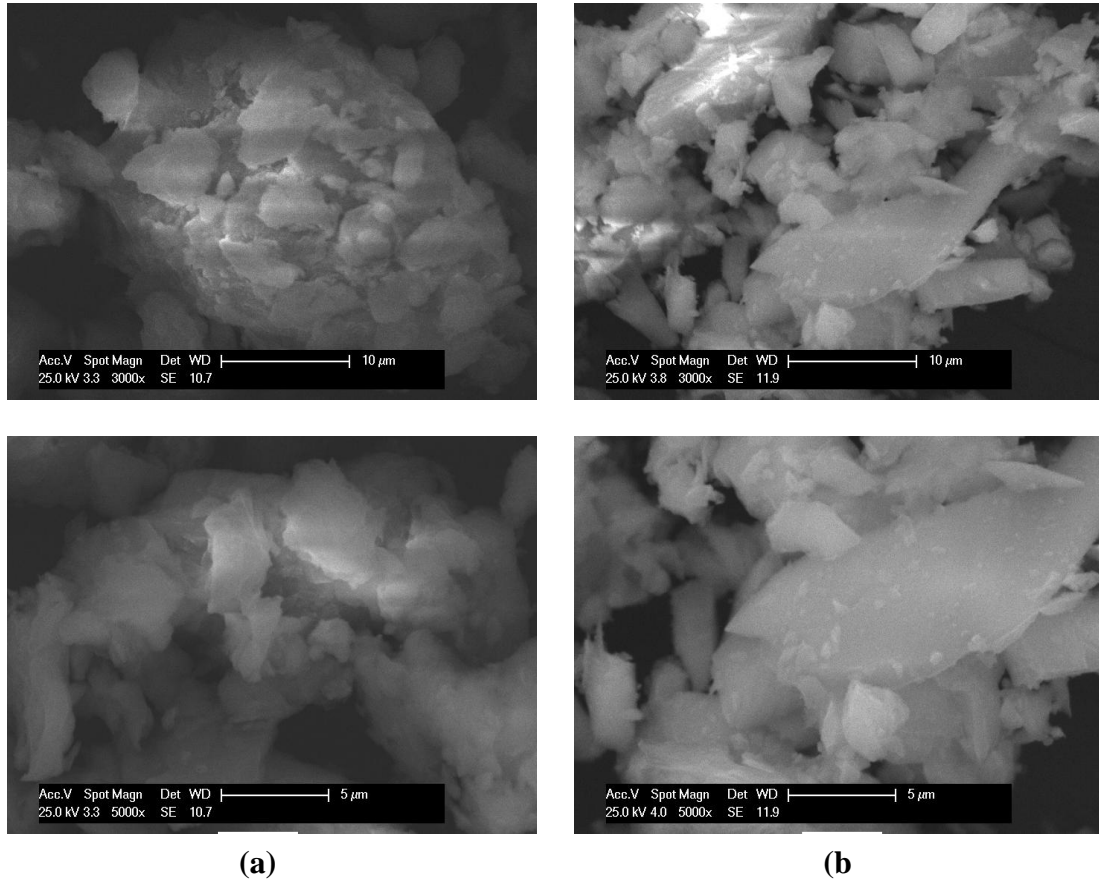
Tablo 5.2. Üretilen TiO₂ partikülleri ve kompozitlerin XRF analiz sonuçları

Oksitler	%Ağ TiO ₂	%Ağ TS1	%Ağ TS2	%Ağ TM1	%Ağ TM2
Al ₂ O ₃	<0,00038	0,8	0,5	11,9	11,5
SiO ₂	<0,0011	73,7	55,4	54,6	50,2
P ₂ O ₅	<0,0069	<0,00069	<0,00069	0,1	0,1
SO ₃	<0,00050	0,03	0,02	<0,0005	0,0
K ₂ O	<0,0011	0,14	0,14	0,8	0,8
CaO	0,14	<0,0014	0,00	0,1	0,0
TiO ₂	97,8	20,32	37,3	13,0	10,9
Fe ₂ O ₃	<0,0014	<0,0014	<0,0014	5,3	5,6
Diğerleri	1,1	4,0	5,6	13,20	19,9

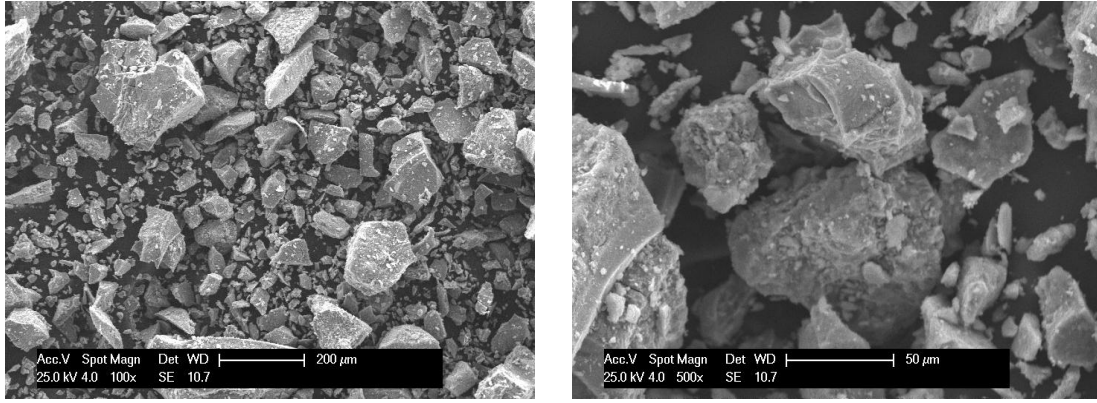
5.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak üretilen TiO₂ partiküllerinin ve kil kompozitlerinin ikincil elektron görüntüleri ile yüzey resimleri alınmıştır. Şekil 5.1. de kompozit üretimi için kullandığımız montmorilonit ve kuartz yapılarının 3000 ve 5000 büyütmede ki SEM görüntüleri gösterilmiştir. Montmorilonit yapısına bakıldığında yapının lameller şeklinde üst üste dizildiği açıkça görülmektedir kuartz yapısında ise yapının poroziteli hali açıkça görülmektedir. Şekil 5.2. de ise 600°C de kalsinasyon işlemi yapılmış TiO₂ partiküllerinin 100 ve 500 büyütmedeki SEM resimleri gösterilmiştir. TiO₂ partiküllerinin belli bölgelerde topaklanma gösterdiği ve bu nedenle farklı partikül boyutlarının ortaya çıktığı görülmüştür. Şekil 5.3 de TS1 kompozitin 100, 1000, 3000 ve 5000 büyütmedeki SEM resimleri gösterilmiştir. Şekil 5.4 de ise TS2 kompozitin 100, 1000, 3000 ve 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri gösterilmiştir. Bu resimler incelendiğinde geniş SiO₂ tabakaları üzerinde beyaz partiküller şeklinde TiO₂ partiküllerinin yer aldığı görülmüştür. TS2 kompozitinde daha fazla TiO₂ oranı olması nedeniyle TS2 kompozitinde beyaz

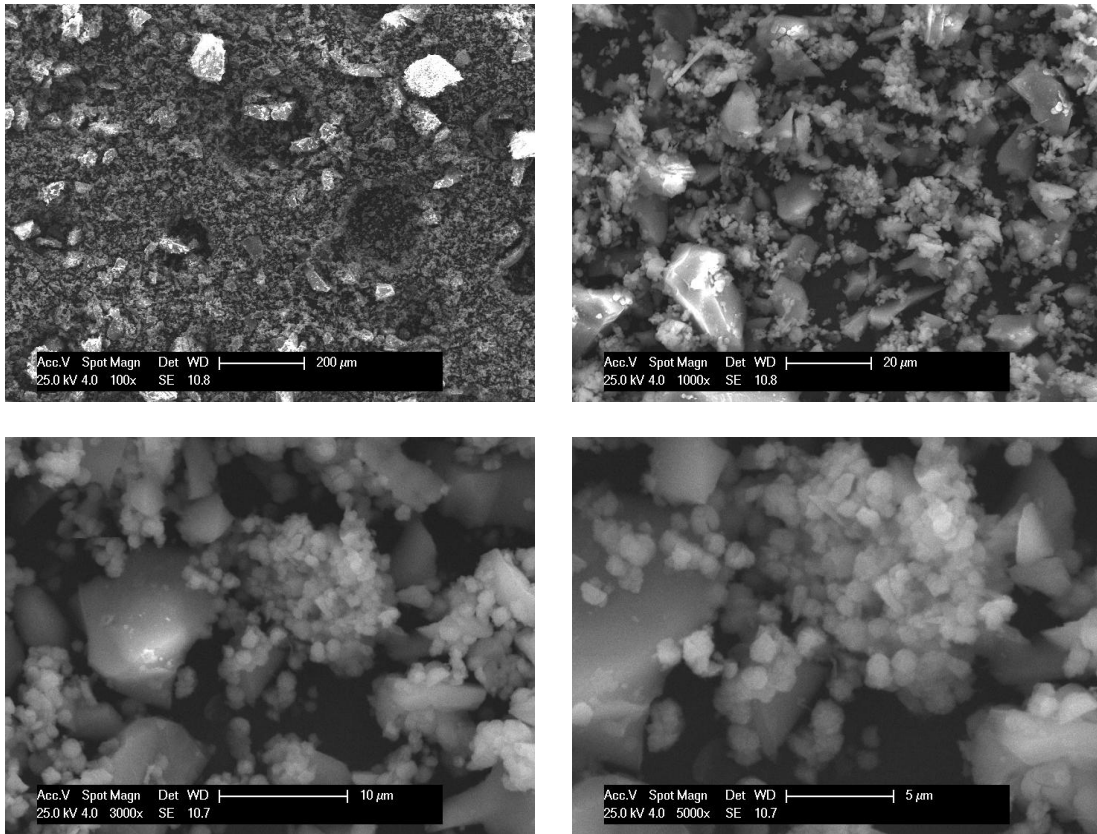
partiküller şeklindeki TiO_2 yapıları TS1 kompozitine göre daha yoğun görülmektedir. Şekil 6.5. de TM1 kompozitin 100, 1000, 3000 ve 5000 büyütmelerde SEM resimleri gösterilmiştir. Şekil 6.6. da ise TM2 kompozitinin 100, 1000, 3000 ve 5000 büyütmedeki SEM resimleri gösterilmiştir. Bu resimler incelendiğinde TiO_2 partikülleri açıkça partiküller şeklinde görülmemektedir. Bunun nedeni olarak TiO_2 partiküllerinin MMT tabakaları üzerine kaplanmış olduğu düşünülmektedir.



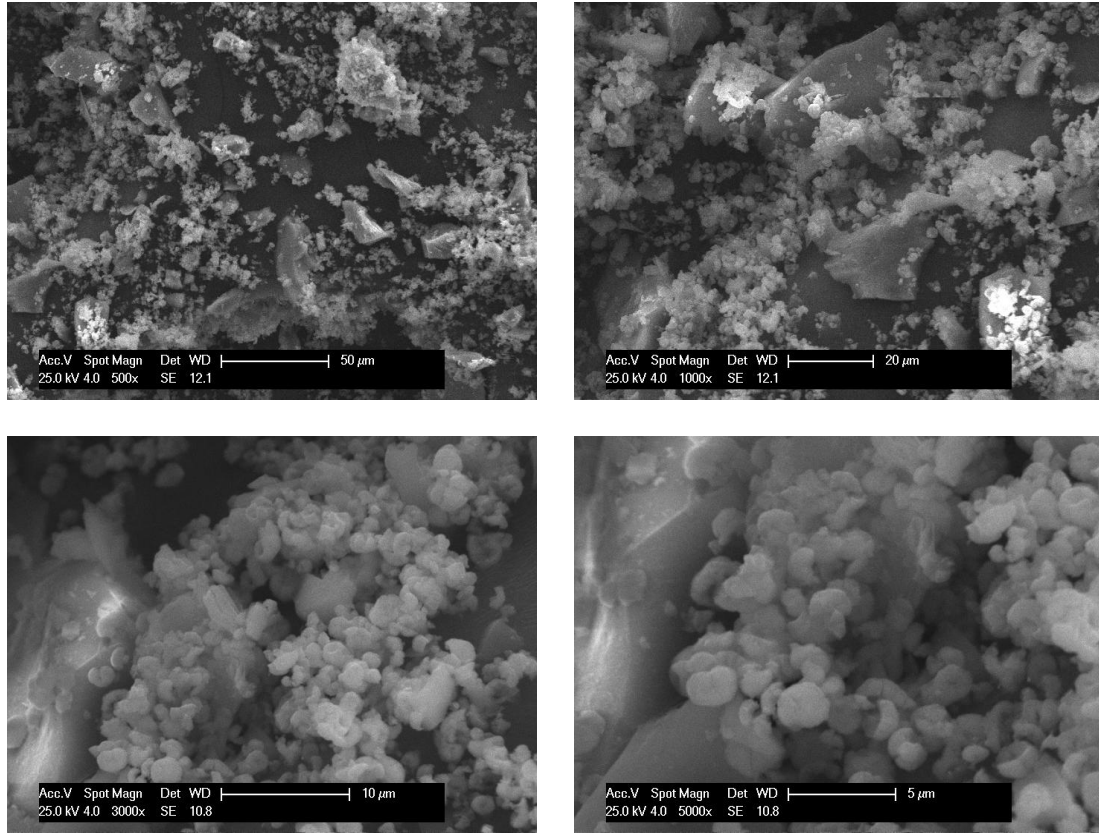
Şekil 5.1: Montmorilonit ve SiO_2 3000 ve 5000 büyütme SEM görüntüleri a)Montmorilonit, b) SiO_2



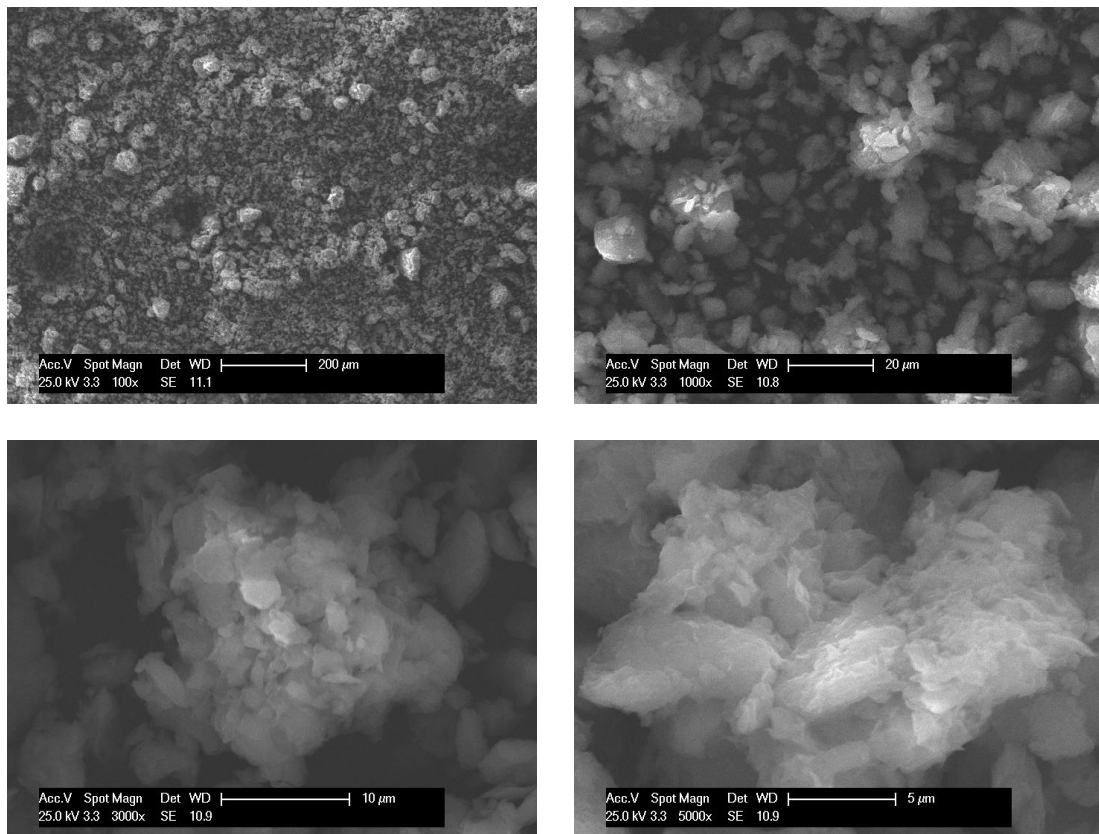
Şekil 5.2. TiO₂ partiküllerinin 100 ve 300 büyütmedeki SEM görüntüleri



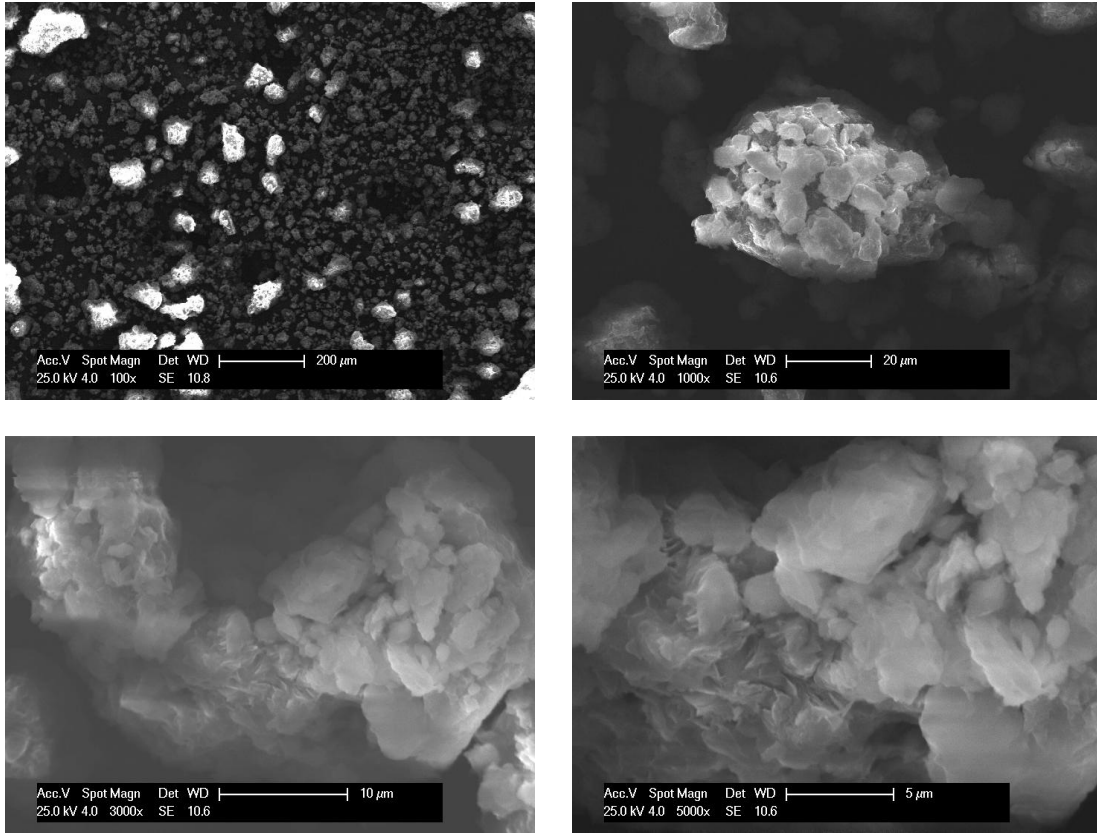
Şekil 5.3. TS1 kompozitin 100, 1000, 3000 ve 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 5.4. TS2 kompozitinin 100, 1000, 3000 ve 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 5.5. TM1 kompozitinin 100, 1000, 3000 ve 5000 SEM görüntüleri

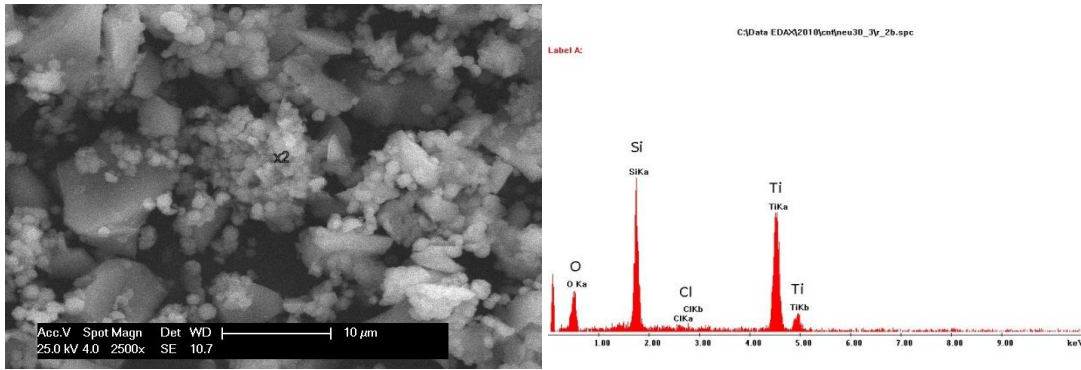


Şekil 5.6. TM2 kompozitinin 100,1000,3000 ve 5000 büyütme SEM görüntüleri

5.3. Kompozitlerin EDAX Analizi

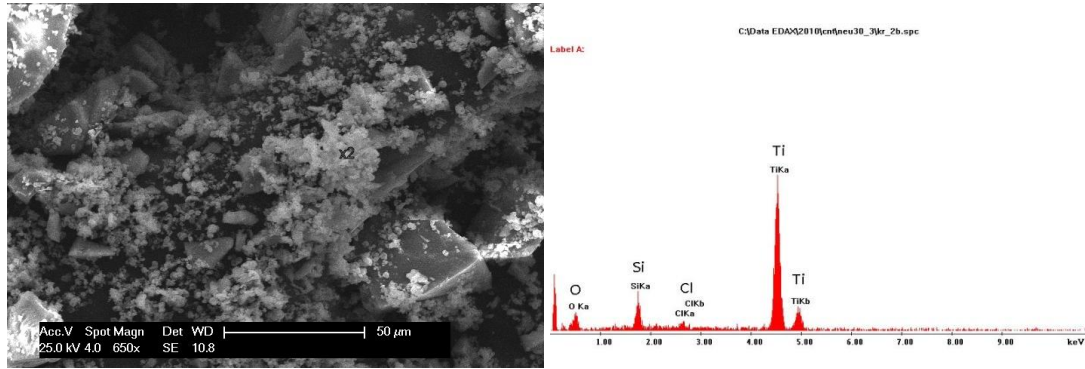
Şekil 5.7 de TS1 kompozitinin 2500 büyütmedeki SEM resmi üzerinden TiO_2 partikülleri olduğu düşünülen beyaz partiküllerin olduğu bölgeden EDAX analizi alınmış ve yoğun titanyum ve silisyum oranı görülmüştür. Bu analiz sonucuna dayanarak da TiO_2 partiküllerinin parçacıklar halinde SiO_2 tabakaları üzerine yerleştiği yorumu yapılmıştır. EDAX analizinde düşük miktarda görülen Cl iyonlarının nedeni kullanmış olduğumuz prekürsürden kaynaklandığı düşünülmüştür. Şekil 5.8 de TS2 kompozitinin 650x büyütmedeki SEM görüntüsü üzerinden TiO_2 partikülleri olarak düşünülen peyz partiküllerden EDAX analizi alınmıştır. Bu analiz sonucunda çok yüksek oranda titanyum piki elde edilmiştir. Buda bize TiO_2 partiküllerinin yoğun bir şekilde SiO_2 tabakaları üzerine yerleştiğini göstermektedir. EDAX analizinde görülen Cl piki ise prekürsürden kaynaklanmaktadır. Şekil 5.9 da TM1 kompozitinin 3000x büyütmedeki SEM resmi üzerinden 2 ve 3x olarak isimlendirilmiş, iki farklı noktadan alınan EDAX analizi gösterilmiştir. Bu her iki noktadan alınmış EDAX analizinde de titanyum ve montmorilonit bileşiminde

görülen magnezyum, alüminyum, demir ve silisyum pikleri görülmektedir. Bu nedenle TiO_2 partiküllerinin MMT tabakaları üzerine kaplandığı yorumu yapılmıştır. x3 noktasında 2 noktasına göre titanyum pikinin daha yoğun olduğu görülmüştür, bu da bize x3 noktasında 2 noktasına göre daha yoğun bir TiO_2 kaplamasının olduğunu göstermektedir. Şekil 5.10 da TM2 kompozitinin 3000 büyütmedeki SEM görüntüsü üzerinden x2 ve 3 noktaları olarak belirtilmiş iki nokta üzerinden EDAX analizi alınmıştır. Bu analiz sonuçları incelendiğinde de yine TiO_2 partiküllerinin MMT tabakaları üzerine kaplandığı görülmektedir. ancak x2 noktasında 3 noktasına göre daha yüksek bir titanyum piki görülmektedir. Bu da bize x2 noktasında 3 noktasına göre daha yüksek bir TiO_2 kaplamasının gerçekleştiğini göstermektedir.



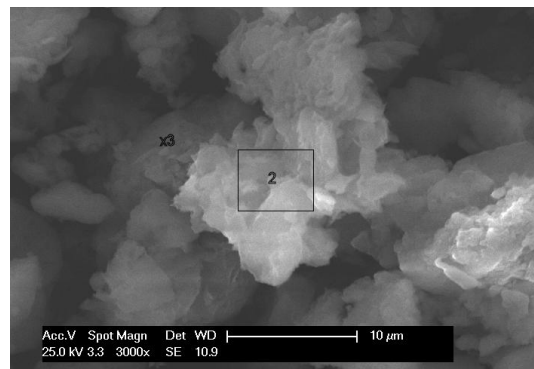
x2	O	Al	Si	Cl	Ti
Ağ%	50,19	-	20,06	0,82	28,93

Şekil 5.7. TS1 kompozitinin EDAX analizi

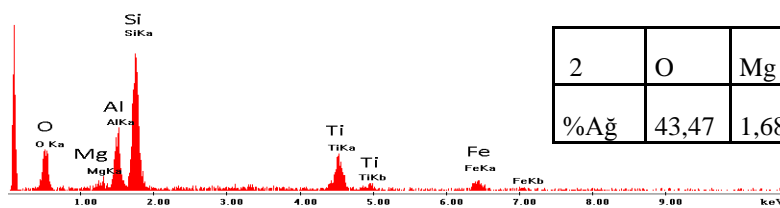


x2	O	Al	Si	Cl	Ti
%Ağ	43,3	-	7,65	1,79	47,26

Şekil 5.8. TS2 kompozitinin EDAX analizi



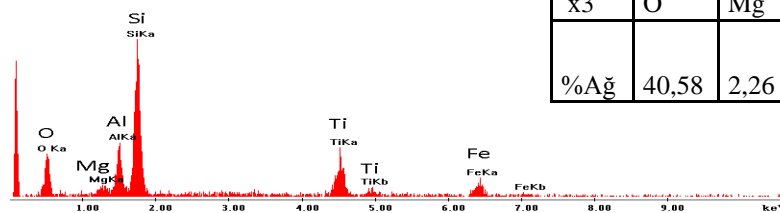
Label A:



2	O	Mg	Al	Si	Ti	Fe
%Ağ	43,47	1,68	11,22	29,21	9,54	4,89

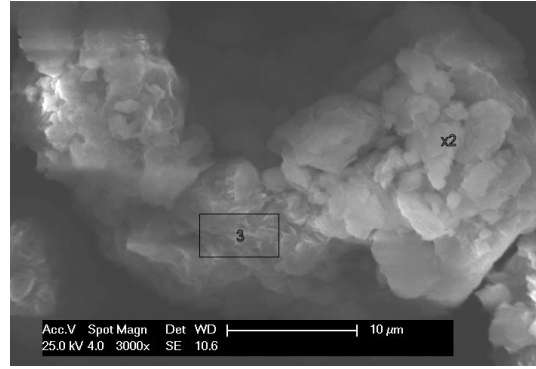
C:\Data\EDAX\2010\cnf\neu30_3vr_3b.spc

Label A:



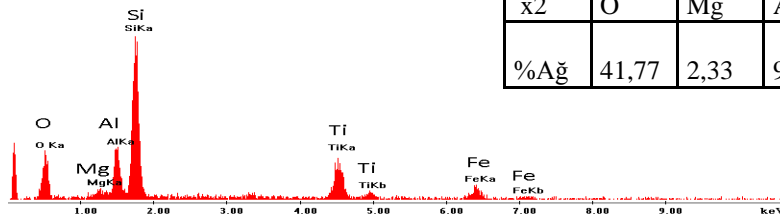
x3	O	Mg	Al	Si	Ti	Fe
%Ağ	40,58	2,26	9,58	30,44	10,34	6,8

Şekil 5.9. TM1 kompozitinin EDAX analizi



C:\Data EDA\2010\en\neu30_3\mkr_2b.spc

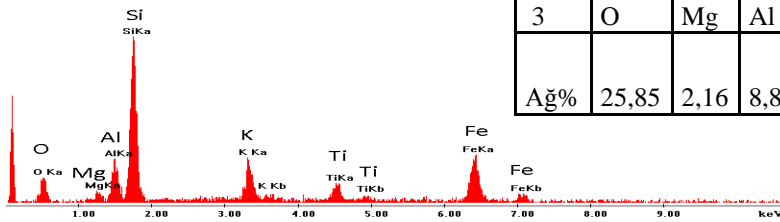
Label A:



x2	O	Mg	Al	Si	Ti	Fe
%Ağ	41,77	2,33	9,96	30,92	10,09	4,93

C:\Data EDA\2010\en\neu30_3\mkr_3p.spc

Label A:



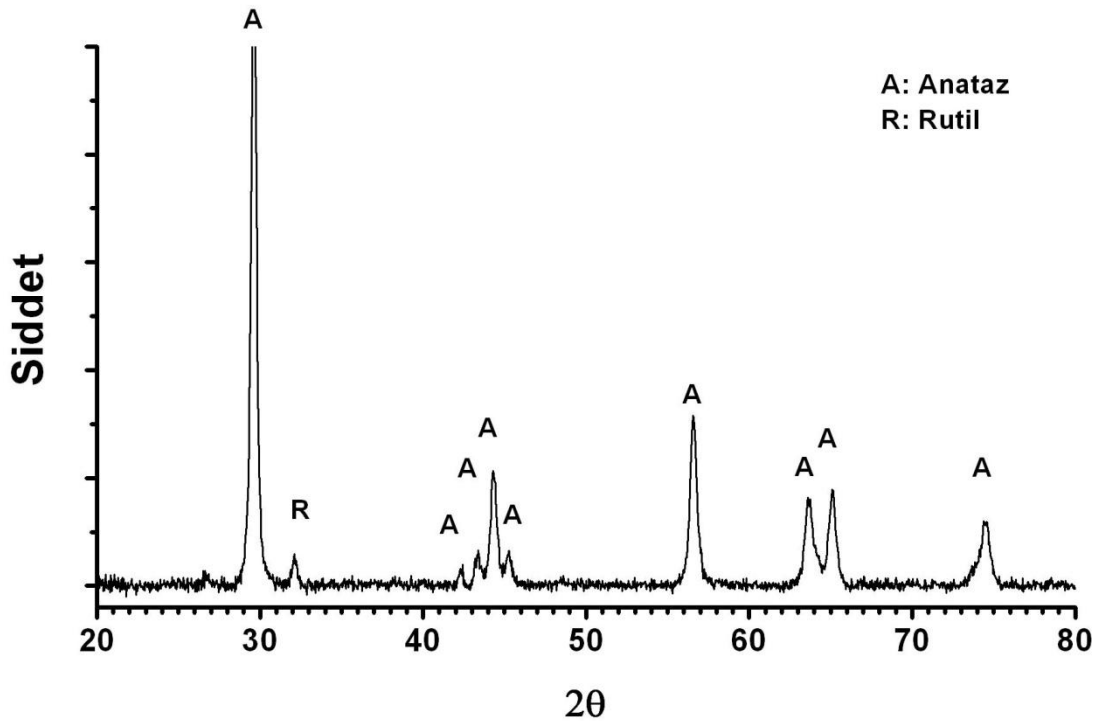
3	O	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
Ağ%	25,85	2,16	8,82	31,45	7,78	4,83	19,12

Şekil 5.10. TM2 kompozitinin EDAX analizi

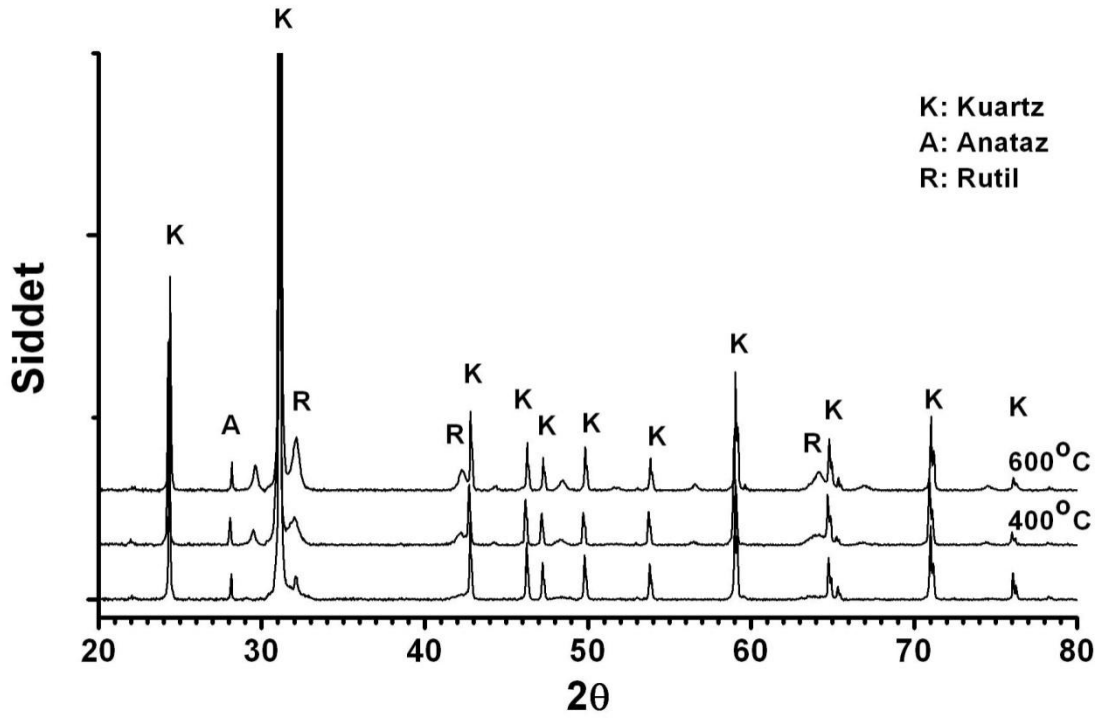
5.4. X-Işınları Difraksiyon (XRD) Analizi

600°C de kalsine edilmiş TiO₂ partiküllerinin, TS1, TS2, TM1, TM2 kompozitleri ile bu kompozitlerin 400°C ve 600°C sıcaklıklarda kalsine edilmiş yapılarının XRD analizleri alınarak faz yapıları incelenmiştir. Şekil 5.11’de 600°C’de kalsine edilmiş TiO₂ partiküllerinin XRD analizi gösterilmiştir. XRD analiz sonucu incelendiğinde yapıda yoğun bir anataz fazının olduğu sadece çok düşük şiddette rutil fazın olduğu görülmüştür. Şekil 5.12’de TS1 kompoziti ile 400°C ve 600°C sıcaklıklarda kalsine edilmiş TS1 kompozitin XRD analizi gösterilmiştir. Bu analiz sonucu incelendiğinde yapıda kuartz fazı ile birlikte rutil ve anataz fazları görülmektedir. TS1 kompozitinin kalsinasyon öncesi XRD analizinde yapıda sadece TiO₂’in anataz kristal yapısı varken, kalsinasyon yapıldıktan sonra rutil fazlarının olduğu ve 400°C ve 600°C

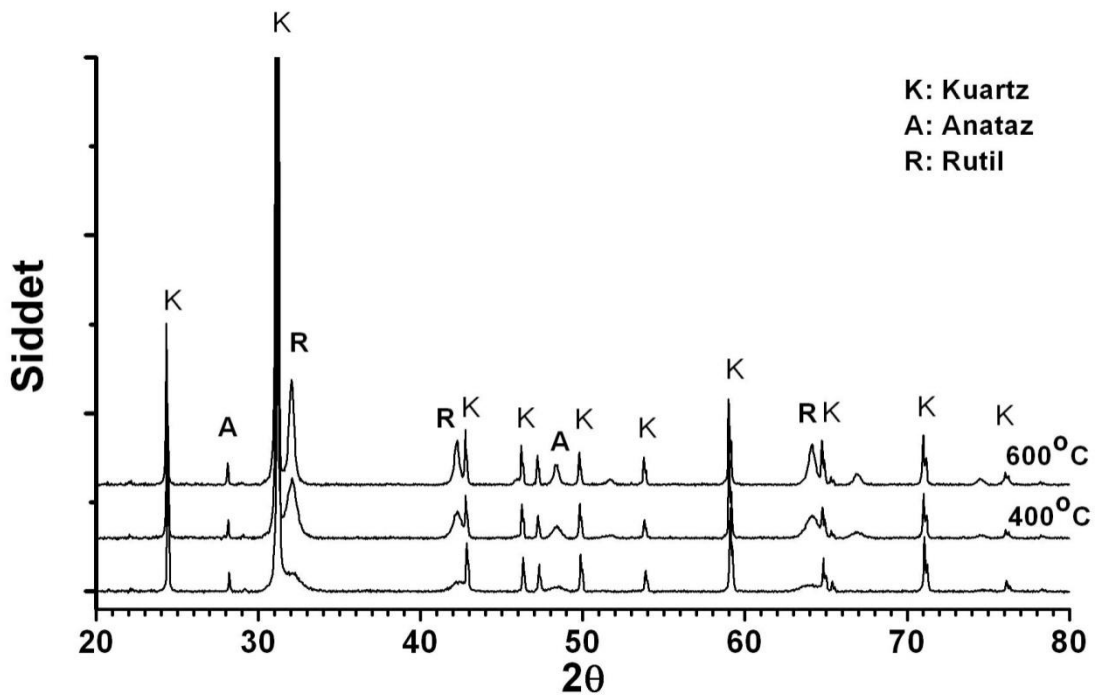
sıcaklıklarda kalsine edilmiş TS1 kompozitimizde TiO_2 'nin rutil faz yapısının yapıya hakim olduğu görülmüştür. Şekil 5.13' de TS2 kompozitimiz ile 400°C ve 600°C sıcaklıklarda kalsine edilmiş TS2 kompozitimizin XRD analizi gösterilmiştir. Burada da kalsinasyon öncesi TiO_2 'nin anataz fazı yapıda hakimken, kompozitin kalsinasyon işlemi sonrası rutil fazın yapıda hakim rol oynadığı görülmektedir. Şekil 5.14' de TM1 kompoziti ile 400°C ve 600°C sıcaklıklarda kalsine edilmiş TM1 kompozitinin XRD analizi gösterilmiştir. Yapıda bulunan montmorilonit, anataz ve rutil fazlarında sıcaklık değişimi ile birlikte belirgin bir değişiklik görülmemiştir. Şekil 5.15' de TM2 kompoziti ile 400°C ve 600°C sıcaklıklarda kalsine edilmiş TM2 kompozitin XRD analizi gösterilmiştir. Yapıda etkin olan montmorilonit, anataz ve rutil fazlarda kalsinasyon sıcaklığının değişmesiyle belirgin bir değişiklik görülmemiştir. Bu analiz sonuçlarında sıcaklık artışı ile birlikte anataz fazının yapıda büyümesi hedeflenirken, rutil fazları oluşmaya başlamıştır. Bildiğimiz gibi anataz rutil faz geçişleri emprütelerden oldukça etkilenmektedir, bu nedenle prekürsürden dolayı yapı içerisine ilave olan Cl^- iyonlarının bu faz değişimini etkilediği ve rutil fazların büyümesine sebep olduğu düşünülmüştür.



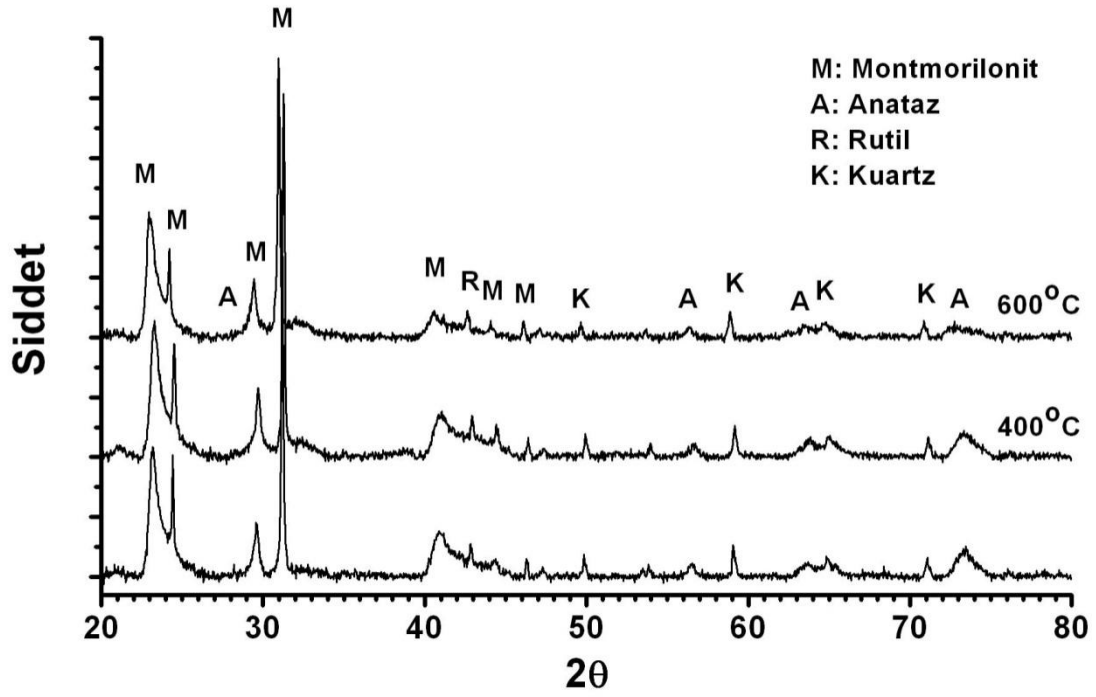
Şekil 5.11. 600°C de kalsine edilmiş TiO_2 'in XRD analizi



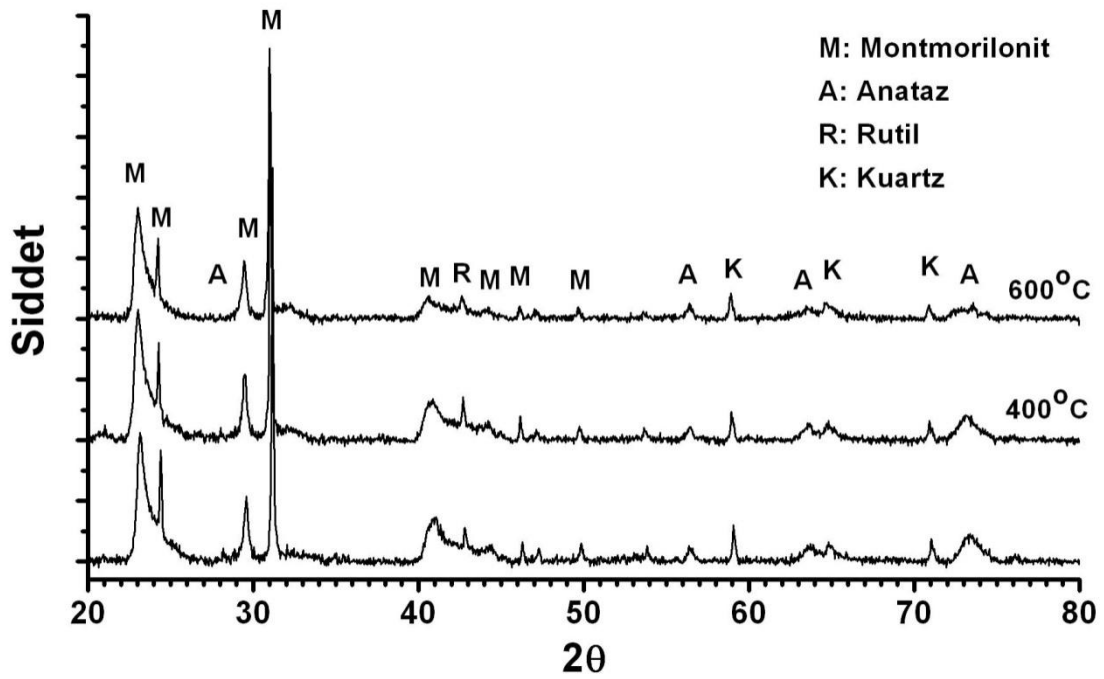
Şekil 5.12. TS1 kompoziti ile TS1 kompozitinin 400°C ve 600°C de kalsine edilmiş XRD analizi



Şekil 5.13. TS2 kompoziti ile TS2 kompozitin 400°C ve 600°C de kalsine edilmiş XRD analizi



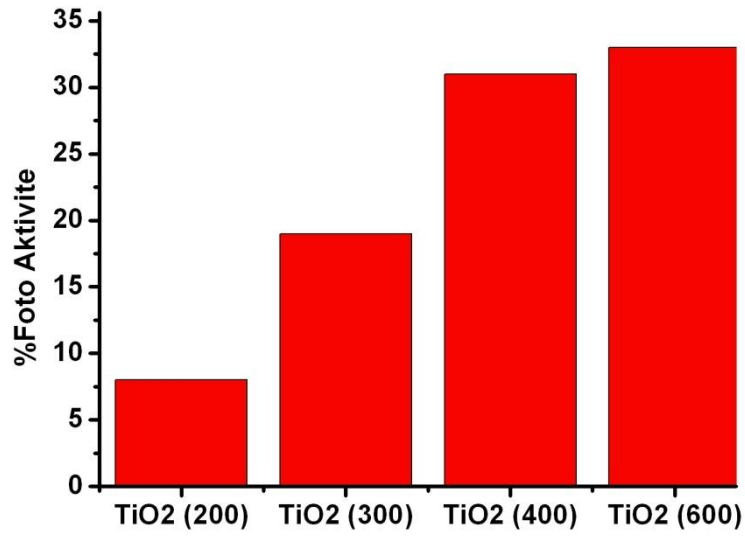
Şekil 5.14. TM1 kompoziti ile TM1 kompozitin 400°C ve 600°C de kalsine edilmiş XRD analizi



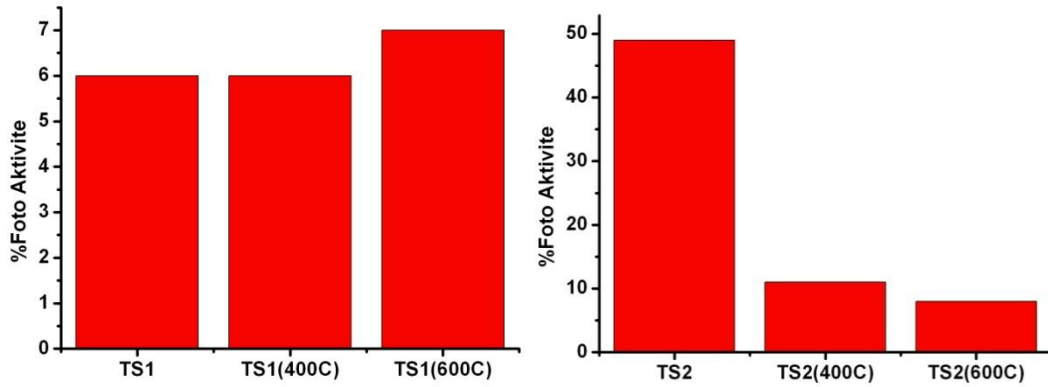
Şekil 5.15. TM2 kompoziti ile TM2 kompozitin 400°C ve 600°C de kalsine edilmiş XRD analizi

5.5. AO7'nin Foto Katalitik Bozunması

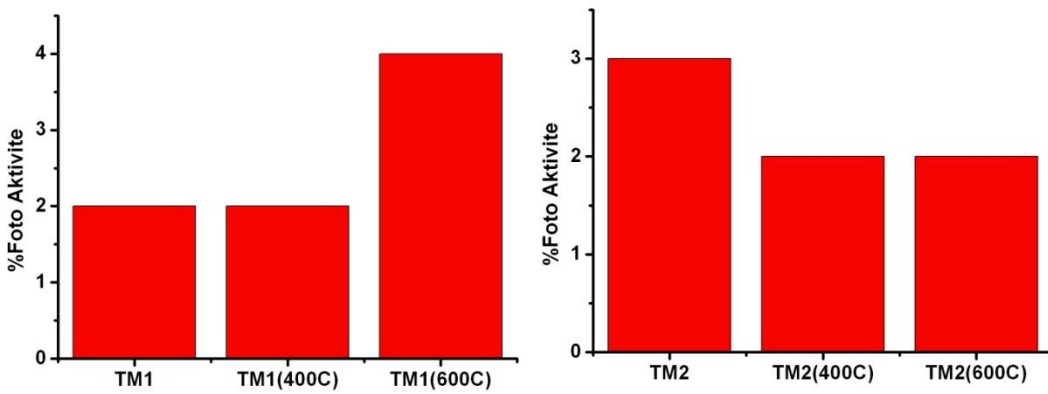
TiO₂ partiküllerinin ve TS1, TS2, TM1, TM2 kompozitlerinin AO7'e (turuncu asit) karşı göstermiş oldukları foto aktivite değerleri incelenmiştir. Şekil 5.16'da 200°C, 300°C, 400°C ve 600°C sıcaklıkta kalsine edilmiş TiO₂ partiküllerinin AO7'e karşı göstermiş olduğu foto aktivite değerleri gösterilmiştir. Bu değerler incelendiğinde kalsinasyon sıcaklığının artması ile AO7'de meydana gelen bozunma arttığı ve foto aktivite değerinin yükseldiği görülmektedir. 200°C' de kalsine edilmiş TiO₂ partiküllerinin göstermiş oldukları foto aktivite değeri %7' ler civarında iken 600°C' deki kalsinasyondan sonra TiO₂ partiküllerinin göstermiş olduğu foto aktivite değeri %33'lere çıkmıştır. Bunun sebebi sıcaklık artışı ile birlikte TiO₂ yapısında ki amorf fazların anataz fazına dönüşmesi ve 600°C'de yoğun bir şekilde anataz fazının oluşması ile birlikte yüksek bir foto aktivite değerinin bu nedenle elde edildiği düşünülmektedir. Şekil 5.17' de TS1 ve TS2 kompozitleri ile 400°C ve 600°C de kalsine edilmiş bu kompozitlerin foto aktivite değerleri gösterilmiştir. Bu değerler incelendiğinde TS1 kompoziti için kalsinasyon öncesi yapıda TiO₂'nin sadece anataz faz yapısı mevcut iken kalsinasyon sıcaklığının artışıyla rutil faz büyümesi ile birlikte büyüyen düşük şiddetteki anataz fazı, kalsinasyon öncesi %6 olan foto aktivite değerini 600°C deki kalsinasyondan sonra %7 ye yükselttiği düşünülmektedir. TS2 kompoziti için ise kalsinasyon öncesi yapıya hakim olan TiO₂'nin anataz fazı, kalsinasyon sıcaklığının artışıyla hakim faz rutile dönüşmüş ve foto aktivite değeri kalsinasyon sıcaklığının artması ile düşmüştür. TS2 kompozitinin kalsinasyon öncesi foto aktivite değeri %47' ler de iken, bu değer 600°C' de ki kalsinasyon sonrası %8 lere düşmüştür. Şekil 5.18' de TM1 ve TM2 kompozitleri ile 400°C ve 600°C de kalsine edilmiş bu kompozitlerin foto aktivite değerleri gösterilmiştir. Bu değerler incelendiğinde TM1 kompoziti için kalsinasyon öncesi foto aktivite değeri %2 ler civarındaki iken, bu kompozitin 600°C' de ki kalsinasyonundan sonra foto aktivite değerinin %4 lere yükseldiği görülmektedir. TM₂ kompozitinde ise kalsinasyon öncesi foto aktivite değeri %3 lere iken bu değer 600°C de ki kalsinasyon işleminden sonra %2 lere düşmüştür.



Şekil 5.16. TiO₂ partiküllerinin 200°C, 300°C, 400°C ve 600°C sıcaklırdaki kalsinasyonlarından sonraki foto aktivite değerleri



Şekil 5. 17. TS1 ve TS2 kompozleri ile 400°C ve 600°C de kalsine edilmiş bu kompozitlerin foto aktivite değerleri



Şekil 5.18. TM1 ve TM2 kompozitleri ile 400°C ve 600°C de kalsine edilmiş bu kompozitlerin foto aktivite değerleri

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1.Sonuçlar

Bu çalışmada hidroliz yöntemi ile TiO_2 partikülleri, TiO_2 -MMT (TM1, TM2) ve TiO_2 - SiO_2 (TS1, TS2) kompozitleri üretilmeye çalışılmıştır. Hidroliz yöntemi için $TiCl_4$ prekürsörü kullanılmıştır. Üretilen TiO_2 partikülleri ve kompozitlerin x-ışınları flüoresans (XRF), taramalı elektron mikroskobu (SEM), x-ışınları difraksiyonu (XRD) ile incelenmiş ve AO7' nin (turuncu asit) foto katalitik bozunması ile foto aktivite değerleri hesaplanmıştır. Bunlar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. $TiCl_4$ 'ün hidrolizi ile ağırlıkça %97,8 saflıkta TiO_2 partikülleri elde edilmiştir.
2. TS1 kompozitinde ağırlıkça %20,32 ve TS2 kompozitinde ağırlıkça %37,3 TiO_2 içeren kompozitlerimiz elde edilmiştir.
3. TM1 kompozitinde ağırlıkça %13 ve TM2 kompozitinde ağırlıkça %10,9 TiO_2 içeren kompozitlerimiz elde edilmiştir.
4. TiO_2 süspansiyonu ile üretilen TiO_2 - SiO_2 kompozitinin, $TiCl_4$ prekürsörü ile üretilen kompozite göre daha az TiO_2 ilavesi gerçekleşmiş bu durum TiO_2 -MMT kompoziti için tam tersi olarak elde edilmiştir.
5. TS1 ve TS2 kompozitlerinde SiO_2 tabakaları üzerine yuvarlak parçacıklar şeklinde yerleşen TiO_2 partikülleri, TM1 ve TM2 kompozitlerinde MMT tabakaları üzerine kaplanmıştır.

6. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla kompozitlerimizde rutil faz yoğunluğu artmaya başlamıştır.

7. AO7'ye karşı TS2 kompozitinin gösterdiği foto aktivite değeri %47 ile, %97 saflıkta ürettiğimiz TiO₂'nin göstermiş olduğu foto aktivite değerini geçmiştir.

6.2.Öneriler

1.Hidroliz yöntemi ile üretim için kullanılan TiCl₄ prekürsörü yerine titanyum sülfat, tetra izoprobil titanat gibi farklı prekürsürler kullanılabilir.

2.Farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi denenerek yoğun anataz fazı elde edilip foto aktivite değerleri arttırılabilir.

3.AO7 dışında mavi metilen, formaldehit, fenol v.b gibi farklı organik yapılar ile foto aktivite değerleri hesaplanabilir.

4.Kompozitler farklı sürelerde UV lamba altında bekletilip, sürenin foto katalitik üzerine etkisi belirlenebilir.

5.Kaolinit, Vermikülit gibi diğer killer içerisine TiO₂ ilavesi yapıp sonuçlar karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] AJAYAN, P., SCHADLER, M., BRAUN, L.S. P.V., Nanocomposite Science and Technology, Copyright WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30359-6, 2003.
- [2] JIANJUN, L., XINPING, L, SHENGLI Z., YINGCHUN Y., preparation and photocatalytic activity of silver and TiO₂ nanoparticles/montmorillonite composites, Applied Clay Science, Volume 37, Issues 3-4, Pages 275-280, September 2007.
- [3] DALGIÇ, A., KAVAK, O., kil mineralleri ve sağlık, Dicle Tıp Dergisi, Cilt 31, Sayı 2, sayfa 73-78, 2004.
- [4] GÜL, R., Atık sulardaki ağır metallerin killi topraklarla giderilmesi, Ekoloji Dergisi, internet web sitesi (www.ekoloji.com.tr/resimler/4-5.pdf).
- [5] AKIN, Y., ve ÇELİK, M. S., Montmorillonit Tipi Killerin Elektrokinetik Davranışı, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir/TÜRKİYE, 21-22 Nisan 1995.
- [6] KAMESHIMA, Y., KOIKE, T., ISOBE, T., NAKAJIMA, A., Kiyoshi Okada, Effect of the SiO₂/TiO₂ ratio on the solid acidity of SiO₂-TiO₂/montmorillonite composites, Materials Research Bulletin, Volume 44, Issue 9, Pages 1906-1909, September 2009.
- [7] KAMESHIMA, Y., TAMURU, Y., NAKAJIMA, A., OKADA, K., Preparation and properties of TiO₂/montmorillonite composites, Applied Clay Science, Volume 45, Issues 1-2, Pages 20-23, June 2009.
- [8] KUN, R., MOGYOROSI, K., DEKANY, I., Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO₂/montmorillonite nanocomposites, Applied Clay Science, Volume 32, Issues 1-2, Pages 99-110, April 2006.
- [9] XIUQIN, O., JUNPING, M., QIMIN, W., JUNMEI, Y., Enhanced Photoactivity of Layered Nanocomposite Materials Containing Rare Earths, Titanium Dioxide and Clay, Journal of Rare Earths, Volume 24, Issue 1, Supplement 1, Pages 251-254, December 2006.

- [10] BELESSI, V., LAMBROPOULOU, D., KONSTANTINAU, I., KATSOULIDIS, A., POMINIS, P., PETRIDIS, D., ALBANIS, T., Structure and photocatalytic performance of TiO₂/clay nanocomposites for the degradation of dimethachlor, *Applied Catalysis B:Environmental*, Volume 73, Issues 3-4, Pages 292-299, 11 May 2007.
- [11] AVRAMI, E., GUILLAND, H., HARDY, M., An Overview of Research in Earthen Architecture Conservation, The Getty Conservation Institution, 2008.
- [12] UDIN, F., Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals, *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*, 2804-Volume 39, Number 12, December 2008.
- [13] Silicon dioksit properties and application web sitesi, ([http://www.enigmaticconsulting.com/semiconductor_processing/CVD_Fundamentals/films/SiO₂_properties.html](http://www.enigmaticconsulting.com/semiconductor_processing/CVD_Fundamentals/films/SiO2_properties.html)), Haziran 2010.
- [14] Rock crystal quartz web sitesi (<http://rockcrystalquartz.com/crystal-structure/what-is-quartz-made-of/>), Haziran 2010.
- [15] JIAO, J., XU, Q., LI, L., Porous TiO₂/SiO₂ composite prepared using PEG as template direction reagent with assistance of supercritical CO₂ *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 316, Issue 2, 15, Pages 596-603, December 2007.
- [16] BAVYKIN, D. V., FRIEDRICH, J. M., WALSH, F. C., Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications, Volume 18 Issue 21, Pages 2807 – 2824, 10 Oct 2006.
- [17] ZHAO, L., LIAN, J., Effect of substrate temperature on structural properties and photocatalytic activity of TiO₂ thin films, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 17, Issue 4, Pages 772-776, August 2007.
- [18] PUMA, G. L., BONO, A., KRISHNAIAH, D., COLLIN, J. G., Preparation of titanium dioxide photo catalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 157, Issues 2-3, 15, Pages 209-219, September 2008.
- [19] University of Colorado, Minerals and Property Data, TiO₂ Group, internet web adresi (<http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>), Mart 2010.
- [20] LINSEBIGLER, A. L., LU, G., and JOHN T. YATES, J., Photocatalysis on TiO_n Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.* 1995, 95, 735-758.

- [21] SHAO, Y., TANG, D., SUN, J., LEE, L., XIONG, W., Lattice deformation and phase transformation from nano - scale anatase to nano scale rutile TiO₂ prepared by a sol-gel technique, China Particuology, Volume 2, Issue 3, Pages 119-123, June 2004 .
- [22] SERKAN, A., rutil fazlarının çekirdeklenme kinetiği, Bilim-Teknoloji dergisi, Kasım-Aralık sayısı, no:23, 2007.
- [23] ŞAM, E. D., ÜRGEN, M., TEPEHAN, F., TiO₂ fotokatalistleri, itü dergisi, cilt 6 sayı 5-6, 81-92, 2007.
- [24] KOMERNINI, S., Nanocomposite Materials, Chemical Processing of Ceramics, Second Edition, 2005.
- [25] BROUWER, P., Theory of XRF, Panalytical BV, Netherland, ISBN: 90-9016758-7, 2003.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğrul ÇETİNKAYA, 1986 yılında Ankara' da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Çorum'da tamamladı. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Lisans derecesini tamamladı. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans'a başladı ve halen yüksek lisansa devam etmektedir.