

Ağ Yapılı Al₂O₃ Üretimi ve Karakterizasyonu

Kübra ERTURAÇ*¹, Memnune KARDEŞ¹, Koray ÖZTÜRK¹

¹ Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Kocaeli.

e-posta: kerturac@gtu.edu.tr

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 18.09.2019

Öz

Fotokatalitik oksidasyon, organik kirleticilerin giderimi için kullanılan ileri oksidasyon süreçlerinden biridir. Fotokatalitik uygulamalarda kullanılmak üzere katalitik etkinliği arttırmak amacıyla yüksek yüzey alanına sahip fotokatalizör malzeme geliştirme ihtiyacı doğmuştur. Bu ihtiyaç doğrultusunda geliştirilen ağ yapılı seramikler düşük maliyet ve kolay üretilebilirliği sayesinde umut vaat etmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda ZnO ve TiO₂ gibi yarıiletken malzemeler ile ağ yapılı seramikler üretilmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Ancak, bu yapıların düşük mukavemeti kırılma eğilimine sebep olmakta ve fotokatalizörün ömrü kısalmaktadır. Bu çalışmada, diğer yöntemlere göre nispeten basit olan replika yöntemi kullanılarak, katalizör malzemeye destek olması amacıyla yüksek gözeneklilik ve yüzey alanına sahip ağ yapılı Al₂O₃ seramikler sentezlenmiştir. Sentezlenen ağ yapılı Al₂O₃, yüksek mukavemeti ile yarı iletken seramik katalizörün kullanım ömrünü arttırmak amacıyla destek olarak kullanılacaktır. Al₂O₃ tozlarından başlanarak sulu ortamda hazırlanan alümina asıltı, polimer sünger yüzeyine uygulandıktan sonra sinterlenerek polimer süngerden replika yöntemi ile açık gözenekli ağ yapılı alümina (Al₂O₃) üretilmiştir. Farklı gözenek yapılarına sahip ağ yapılı alümina sentezlenmiş, bu yapıların topolojik özellikler karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada; Tane Boyut Dağılımı analizi, X- Işınları Difraksiyon (XRD) analizi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi, Termogravimetrik Analiz (TGA) gibi analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler

Makro Gözenekli Seramikler; Katalizör Destekleri; Polimer Replika Methodu; Ağ yapılı Al₂O₃

Production and Characterization of Reticulated Al₂O₃

Abstract

Photocatalytic oxidation is one of the advanced oxidation processes used for the removal of organic pollutants. There has been a need to develop a high surface area photocatalyst material to increase catalytic efficiency for use in photocatalytic applications. Reticulated ceramics developed according to this need are promising due to their low cost and easy production. In previous studies, semiconductor materials such as ZnO and TiO₂ have been produced with reticulated ceramics and successful results have been obtained. However, the low strength of these structures causes brittleness and shortens the life of the photocatalyst. In this study, Al₂O₃ ceramics with high porosity and surface area were synthesized in order to support the catalyst material by using replica method which is relatively simple compared to other methods. The synthesized reticulated Al₂O₃ will be used as a support to increase the life of the semiconductor ceramic catalyst with its high strength. Alumina suspension prepared from Al₂O₃ powders was impregnated to the surface of polymer sponge and then sintered to produce reticulated alumina by replica method. Reticulated alumina with different pore structures was synthesized and topological properties of these structures were compared. In this study; Characterization methods such as particle size distribution analysis, X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) analysis and thermogravimetric analysis (TGA) were used.

Keywords

Macro Porous Ceramics; Catalysis Support; Polymer Replica Method; Reticulated Al₂O₃

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Ağ yapılı gözenekli seramikler, iyi mekanik özellikleri, geçirgenlikleri, yüksek yüzey alanları ve yüksek sıcaklıkta mükemmel kimyasal kararlılıkları nedeniyle, katalitik, biyomedikal ve filtreleme uygulamaları için son yıllarda büyük ilgi görmektedir (Ohji and Fukushima 2012).

Atık sulardaki zararlı organik kirleticilerin parçalanarak zararsız CO₂ ve H₂O'ya dönüştürülmesi ve havadaki uçucu organik bileşiklerin giderilmesi amacıyla geliştirilen fotokataliz mekanizması için bugüne kadar birçok farklı malzeme geliştirilmiştir (Konyar vd. 2017, Hu et al. 2008). Özellikle yarıiletken ZnO ve TiO₂, sahip oldukları geniş bant aralığı ve yüksek yük taşıyıcı yoğunluğu ile bu alanda öne çıkan fotokatalizör malzemelerdir (Plesch et al. 2009, Kocakuşakoğlu vd. 2015). Katalizör malzemenin, organik kirleticileri verimli bir şekilde parçalayabilmesi için sahip olması gereken en önemli parametre yüksek yüzey alanıdır. Bunun yanı sıra, tekrar kullanılabilirliği ve çevreye zararsız olması da beklenen özelliklerdir. Bu kapsamda, ağ yapılı Al₂O₃ seramik yapı, fotokatalizör malzemeye destek olarak tekrar kullanılabilirliğini, yüksek yüzey alanına ve iyi mukavemete sahip olmasını sağlayacaktır (Okada et al. 2011, Ding et al. 2001, Hwang et al. 2001).

Ağ yapılı alümina süngerlerin üretiminde kullanılan en yaygın yöntemlerden biri polimer replika yöntemidir (Eom et al. 2013). İstenilen performanslara sahip sünger yapılı seramik malzemeler geliştirmek için birçok adım optimize edilmelidir. Poliüretan sünger seçimi, seramik asıltının hazırlanması ve süngere emdirilmesi, kurutmayı içeren termal döngü, uçucu bileşenlerin yanması ve seramik kısmın sinterlenmesi izlenmesi gereken adımlardır (Bowen 2015). Yöntemin uygulanması aşamasında dikkat edilmesi gereken husus, polimer sünger eşit şekilde kaplayabilecek, sinterlemeden sonra bünynenin dayanıklı olması için yeterli yoğunlukta olacak ve kolay sinterlenebilecek seramik asıltının hazırlanmasıdır. (Akpınar vd. 2012, Ma et al. 2015)

Bu çalışmada, sulu ortamda hazırlanan alümina asıltı polimer sünger yüzeyine kaplandıktan sonra sinterlenerek, polimer süngerden replika yöntemi ile açık gözenekli ağ yapılı alümina (Al₂O₃) üretilmiştir. Replika yönteminde kullanılan polimer süngerinin gözenek boyutuna bağlı olarak seramik yapının yüzey alanı ve gözenekliliği istenilen ölçüde

ayarlanabilir. Bu sebeple verimliliği arttırmak amacıyla iki farklı gözenek boyutuna (PPI, lineer inç başına düşen gözenek sayısı) sahip poliüretan (PU) sünger kullanılarak, iki farklı gözenek boyutuna sahip ağ yapılı Al₂O₃ üretilmiştir. Yapıya mukavemet kazandırmak ve kırılmaları engellemek amacıyla asıltı kompozisyonu ideal olarak ayarlanmıştır. Nihai yapı sağlam ve yüksek yüzey alanına sahip olacak şekilde tasarlanmıştır. Gözenek boyutunun ve sinterleme aşamasının ağ yapılı alümina seramik bünnye üzerine etkisi, çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle ortaya konmuştur.

2. Materyal ve Metot

Kullanılan malzemeler; Al₂O₃ (Almatis CT3000), Saf Su, Amonyum Poliakrilat (Darvan, 821A), Amonyak (Merck, 25% Amonnia sollution), 24 PPI Poliüretan Sünger, 12 PPI Poliüretan Sünger.

2.1 Asıltının Hazırlanması

Birinci kaplama için gerekli olan seramik asıltının hacimce kompozisyonu yaklaşık %56 Su, %40 Al₂O₃, %4 dağıtıcı, olacak şekilde hazırlanmıştır. Burada Al₂O₃ olarak ticari ismiyle CT3000, dağıtıcı olarak Darvan 821A kullanılmıştır. Al₂O₃'ün kullanım amacı; katalizör malzemeye taban oluşturup, mukavemet kazandırmaktır. Seramik şekillendirme işlemlerinde yaş bünnyeye iyi mekanik özellikler kazandırmak için seramik toz asıltısına dağıtıcıların eklenmesi gerekmektedir. Belirli kompozisyona göre hazırlanan asıltının kararlı olması için pH:10 olacak şekilde ayarlanmıştır.

2.2 Değirmende Öğütme

Belirli bir kompozisyon ve pH a göre hazırlanan asıltı, ideal sinterleme davranışı için küçük tane boyutuna sahip olacak şekilde, farklı sürelerde değirmende öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

Hazırlanan seramik asıltı 3 mm boyutlarında ZrO_2 topraklarla dolu bilyalı değirmende homojen bir karışım elde edilinceye kadar döndürülmüştür. Toz

2.3 Birinci Kaplama Aşaması

Polimer sünger replika yöntemi kullanılarak, farklı gözenek boyutlarına sahip PU süngerler, iç gözenekler seramik malzeme ile dolduruluncaya kadar seramik bir süspansiyona batırılmıştır. Daha sonra bu sünger, fazla süspansiyonu çıkarmak ve polimer süngerin orijinal hücre yapısının dikmeleri üzerinde ince bir seramik kaplamanın oluşumunu sağlamak için silindirlerden geçirilmiştir. Bu aşamada, asıltının, silindirler tarafından uygulanan kesme koşulları altında kısmen çıkarılması için yeterince akışkan olması gerekir, ancak geri kalan seramik ıslak kaplama, damlamayı önleyecek kadar viskoz olmalıdır. Bu nedenle kaplamadan önce değirmenden alınan seramik asıltının toz oranı fazla su miktarı buharlaştırılarak ağırlıkça %80'e ayarlanmıştır. Seramik asıltı ile kaplanan polimer numuneler, fırınlama işleminden önce yapıda fazla çekme olmaması ve çatlakların önüne geçilebilmesi amacıyla oda sıcaklığında 24 saat bekletilerek kurutulmuştur.

2.4 Piroliz ve Sinterleme

Birinci kaplaması aşamasından sonra hazırlanan numuneler, oda sıcaklığında bir gece kurutulduktan sonra, 300 ila 600 °C arasında yavaş ısıtma rejimi ile pirolize edilmiştir. Bu işlem ile birlikte polimer sünger yapıyı terk eder. Polimer süngerin yanma aşaması, uygun sıcaklıkta uygun ısıtma hızı kullanılarak dikkatli bir şekilde gerçekleştirilmelidir, aksi takdirde kurutulmuş seramik ağ yapı polimerin yanmasıyla oluşan gazın basıncı sebebiyle tahrip olabilir. Piroliz işleminin ardından sıcaklık rejimi 1000°C'ye çıkarılıp geride kalan seramik bünyenin sinterlenmesi sağlanmıştır.

2.5 İkinci Kaplama Aşaması

Sinterlenme esnasında yapıda meydana gelen çatlakların giderilmesi ve bünyeni

parçacık boyutunun mikron altı seviyelere düşmesi ve tane boyut dağılımının dar bir aralığa sahip olması istenmektedir.

sağlamlaştırılması amacıyla ikinci kaplamaya ihtiyaç duyulmaktadır. İkinci kaplama aşamasında, yüksek gözenekli ağ yapılı seramik numuneler, seramik malzeme ile dolduruluncaya kadar hazırlanan seramik asıltıya daldırılmıştır. Burada seramik asıltının ağırlıkça bileşim yüzdesi, gözeneklerin fazla kapanmaması ve kaplamanın ince olabilmesi amacıyla ağırlıkça %50 katı oranına düşürülmüştür. Asıltı düşük viskoziteye sahip olduğu için, seramik bünyeye tam olarak nüfuz edebilmesi ve ıslatma özelliklerini iyileştirmek amacıyla bu işlem vakum altında yapılmıştır. Gözeneklerin kapalı kalmaması için, fazla asıltı hava yardımı ile yapıdan uzaklaştırılmıştır.

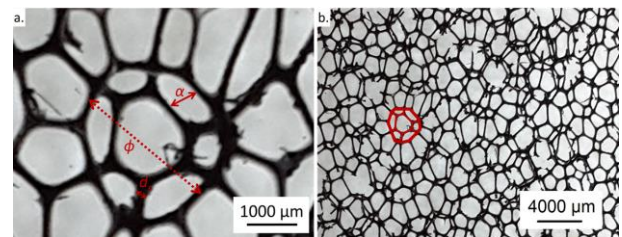
2.6 Sinterleme

İkinci kaplama aşamasından sonra, ağ yapılı seramik numuneler 1500 °C' de sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu aşamadan sonra fotokatalizör malzemeye altlık destek olarak kullanılmak üzere nihai ağ yapılı Al_2O_3 elde edilmiştir.

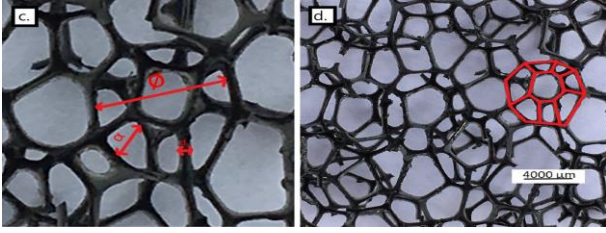
3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Süngerlerin Topolojik Özellikleri

Bu çalışmada iki farklı gözenek boyutuna sahip polimer (PU) sünger kullanılmıştır. Bu süngerlerin topolojik özellikleri, hücre boyutu pencere boyutu, dal kalınlığı ve PPI cinsinden hesaplanmıştır (Tablo 1). Büyük gözenekli süngerin (Şekil 2) PPI numarası, küçük gözenekli süngerin (Şekil 1) iki katı çıkmıştır. Buna ilaveten, gözenek boyutunun yanında büyük gözenekli süngerin ağ dallarının kalınlığı da daha fazladır.



Şekil 1. Küçük gözenekli sünger a) hücre görüntüsü b) sünger görüntüsü.



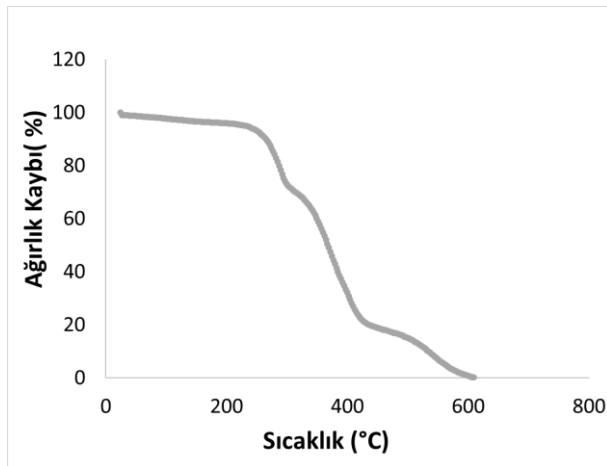
Şekil 2. Büyük gözenekli sünger a) hücre görüntüsü b) sünger görüntüsü.

Tablo 1. Küçük ve büyük gözenekli poliüretan süngerlerin topolojik özellikleri.

	Küçük Gözenekli	Büyük Gözenekli
Hücre Boyutu (ϕ , μm)	2400 \pm 40	3460 \pm 20
Pencere Boyutu (α , μm)	800 \pm 80	1200 \pm 10
Dal Çapı (d_s , μm)	181 \pm 10	400
PPI Numarası	24	12

3.2 Poliüretan Sünger için TGA Analizi

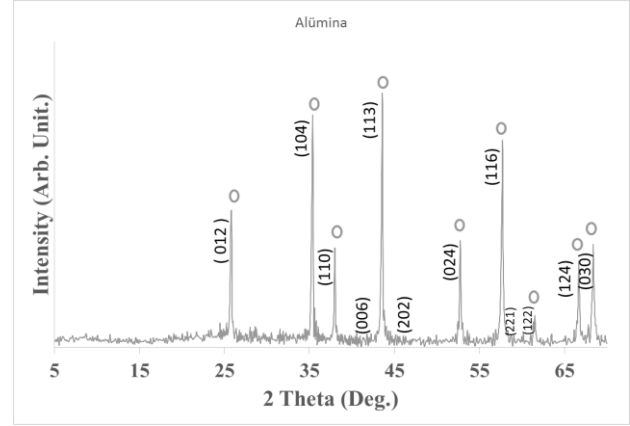
Piroliz işleminin hangi sıcaklıkta yapılacağına karar vermek için, kullanılan poliüretan süngere TGA analizi yapılmıştır. Şekil 3'te verilen TGA analiz sonucunda, süngerin 600 °C' de yapıdan uzaklaştığı tespit edilmiştir. Bu sebeple piroliz aşamasının 600 °C' de yapılmasına karar verilmiştir.



Şekil 3. Poliüretan süngerin TGA analizi.

3.1 Al₂O₃ Tozları için XRD analizi

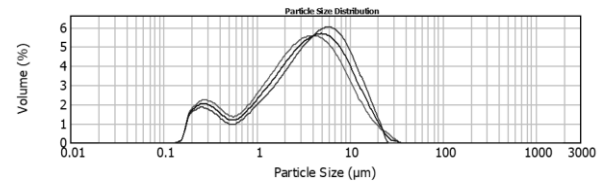
Ticari adıyla Almatis CT3000 olarak bilinen Al₂O₃ tozunun yapısında hangi fazların bulunduğunu tespit etmek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4'te verilen XRD analiz sonucunda, kullanılan Al₂O₃'ün literatürdeki α -Al₂O₃ pikleri ile birebir eşleştiği görülmüştür (Barma et al. 2014, Kumarasamy et al. 2012).



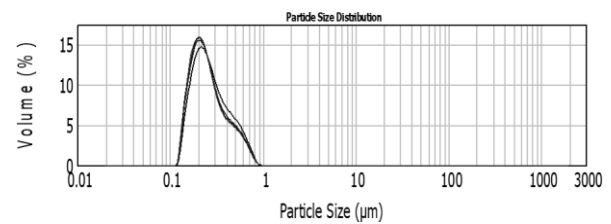
Şekil 4. Al₂O₃ tozları için XRD analizi

3.3 Değirmende Öğütme

Sinterleme özelliklerini iyileştirmek için, tane boyutunun küçük ve tane boyut dağılımının dar bir aralıkta olması beklenmektedir (Peng et al. 2000). Belirli bir kompozisyona göre hazırlanan asıltı, bilyalı değirmende 24 ve 72 saat olmak üzere öğütülmüştür. Şekil 5'te 24 saatlik ve Şekil 6'da 72 saatlik öğütme sonucunda elde edilen tane boyut analiz sonuçları verilmiştir. Tane boyut dağılımı 72 saat öğütme sonucunda daha dar bir aralıkta olduğu için optimum öğütme süresi olarak 72 saat seçilmiştir.



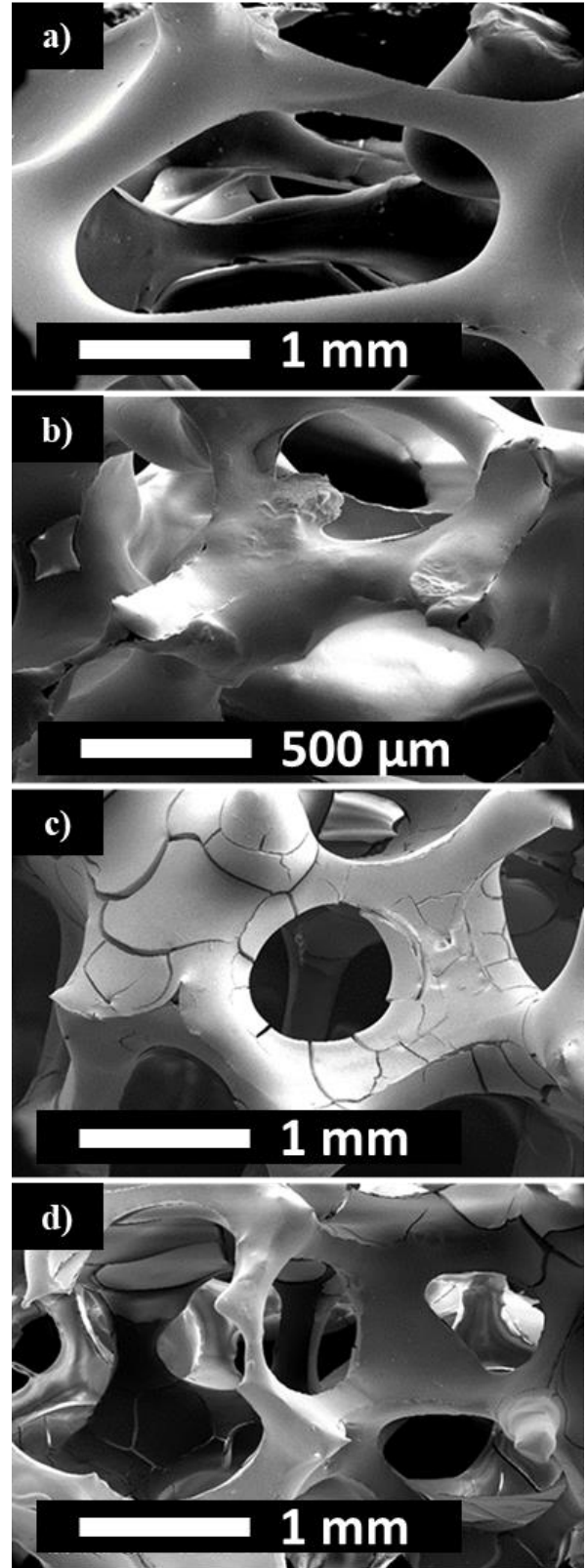
Şekil 5. 24 saatlik öğütmeden sonra tane boyut dağılımı.



Şekil 6. 72 saatlik öğütmeden sonra tane boyut dağılımı.

3.4 İki Farklı Gözenek için SEM Görüntüleri

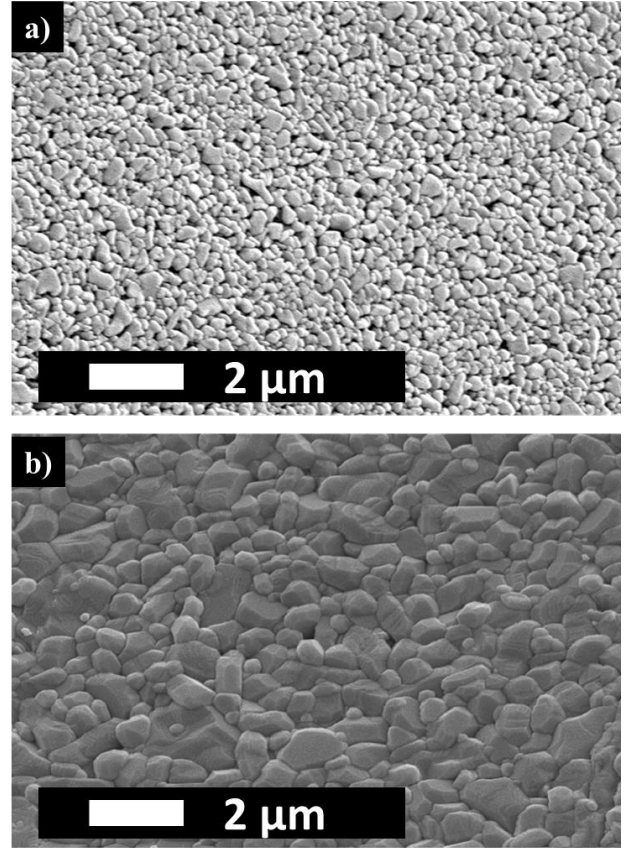
İki farklı gözenek boyutuna sahip ağ yapılı Al_2O_3 seramik numunelerin mikroyapı karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 7(a) ve (c)'de büyük gözenekli numunenin sırasıyla birinci ve ikinci kaplama sonrasında elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 7(b) ve (d)'de ise küçük gözenekli numunenin sırasıyla birinci ve ikinci kaplama sonrasında elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 7. Birinci kaplamadan sonra büyük gözenekli (a) ve küçük gözenekli (b) ve ikinci kaplamadan sonra büyük gözenekli (c) ve küçük gözenekli (d) yapıları ait SEM görüntüleri.

SEM görüntüleri incelendiğinde, her iki gözenek boyutu için de ikinci kaplamadan sonra yapıda mevcut bulunan çatlakların azaldığı ve yapının

ayakta durabilecek duruma geldiği görülmektedir (Andre R. Studart, 2006). Şekil 8(a)'da birinci kaplama sonrasında, şekil 8(b)'de ikinci kaplama sonrasında elde edilen bünyelere ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Birinci kaplamada sinterleme 1000 °C'de gerçekleştirilmiştir ve tane boyutu küçüktür. İkinci kaplama sonrasında 1500 °C'de gerçekleştirilen sinterleme işlemi ile tane boyutu büyümüş, gözenek ağı yok olmuş, porların büyük tanelerde ve tane sınırlarında hapsolmesiyle gözenek miktarının azaldığı gözlemlenmiştir (Ma et al. 2015).



Şekil 8: a) Birinci kaplama sonrası için mikroyapı görüntüsü b) ikinci kaplama sonrası için mikroyapı görüntüsü.

4. Sonuç

Bu çalışmada, fotokatalizör malzemeye destek olarak kullanılmak üzere diğer yöntemlere göre nispeten daha basit olan replika yöntemi kullanılarak, daha yüksek gözeneklilik oranlarına, yüzey alanına ve ışık geçirgenliğine sahip ağ yapılı gözenekli Al₂O₃ seramik yapı üretilmiştir. Elde edilen ağ yapılı seramikler, sünger yapılı seramik malzemenin yüzeyi, pencereler ve ağ duvarlarının

oluşturduğu gözenekli yapısı sayesinde katalizör malzemeye destek olarak kullanıma elverişlidir. İki farklı gözenek boyutuna sahip sünger kullanılarak nihai seramik bünye başarıyla elde edilmiştir ve gözenek boyutunun ağ kalınlığına ve nihai seramik bünyenin makroskobik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Büyük gözenek boyunun daha yüksek ışık geçirgenliği sağlayacağı için fotokatalitik

verimliliği olumlu yönde etkileyeceği öngörülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmaya destek veren Gebze Teknik Üniversitesi'ne ve aynı zamanda 118Y412 kodlu projeyi destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

Andre R. Studart, Urs T. Gonzenbach, Elena Tervoort, 2006. Processing Routes to ceramic Macroporous Ceramics: A Review. *Journal of the American Society*, 8-11.

Barma, S. Mandal, B., 2014. Effects of sintering temperature and initial compaction load on alpha-alumina membrane support quality, *Ceramics International* 40, 11299-11309.

Konyar, M., Yildiz, T., Aksoy, M., Yatmaz, H. C. Öztürk, K., 2017. Reticulated ZnO Photocatalyst: Efficiency Enhancement in Degradation of Acid Red 88 Azo Dye by Catalyst Surface Cleaning, *Chemical Engineering Communucation* 204, 705-710.

Beiyue Ma, Ying Li, Guoqiang Liu, Dongdong Liang, 2015. Preparation and properties of Al₂O₃-MgAl₂O₄ ceramic foams. *Ceramics International*, 3237-3244.

C. R. Bowen, T. Thomas, 2015, Macro-porous Ti₂AlC MAX phase ceramics by the foam replication method. *Ceramics International*, 12178- 12185.

Ding, Z., Hu, X., Yue, P. L., Lu, G. Q. Greenfield, P. F., 2001. Synthesis of anatase TiO₂ supported on

of azo dye molecules, *Journal of the European Ceramic Society* 35, 2845-2853.

Kumarasamy, D., Shanmugam, K. Balasubramanian, V., 2012. Influences of atmospheric plasma spraying parameters on the porosity level of alumina coating on AZ31B magnesium alloy using response surface methodology, *Progress in Natural Science: Materials International* 22, 468-479.

porous solids by chemical vapor deposition, *Catalysis Today* 68, 173-182.

Hwang, K.-S., Zhu, H. Y. Lu, G. Q., 2001. New nickel catalysts supported on highly porous alumina intercalated laponite for methane reforming with CO₂, *Catalysis Today* 68, 183-190.

J.T. Richardson, Y. Peng, D. Remue, 2000. Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop. *Applied Catalysis A: General* 204, 19-32.

Jung- Hye Eom, Young-Wook Kim, Santosh Raju, 2013. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 220-242.

Kiyoshi Okada, Toshihiro Isobe, Ken-ichi Katsumata, Yoshikazu Kameshima, Akira Nakajima, Kenneth J D MacKenzie, 2011. Porous ceramics mimicking nature preparation and properties of microstructures with unidirectionally oriented pores. *Science and Technology of Advanced Materials*, Issue 6.

Kocakuşakoğlu, A., Dağlar, M., Konyar, M., Yatmaz, H. C. Öztürk, K., 2015. Photocatalytic activity of reticulated ZnO porous ceramics in degradation

M.V. Twigg, J.T. Richardson, 2002. Theory and Applications of Ceramic Foam Catalysts. *Chemical Engineering Research and Design*, 183-189.

Peng, H. X., Fan, Z. Evans, J. R. G., 2000. Factors affecting the microstructure of a fine ceramic foam, *Ceramics International* 26, 887-895.

Plesch, G., Gorbár, M., Vogt, U. F., Jesenák, K. Vargová, M., 2009. Reticulated macroporous ceramic foam supported TiO₂ for photocatalytic applications, *Materials Letters* 63, 461-463.

S. Akpınar, M. Kusoglu, O. Ertugrul, K. Onel, 2012, In situ mullite foam fabrication using microwave energy. *Journal of the European Ceramic Society*, 843-848.

T. Ohji, M. Fukushima, 2012. Macro-Porous Ceramics: Processing and Properties. *International Materials Reviews*, 115-131.