



T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİMENTO BAĞLAYICILI KOMPOZİTLERDE,
KARBONATLAŞMA VE HİDRATASYON
REAKSİYONLARININ FOTOKATALİTİK VERİMLİLİĞE
ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

SELDA ZOR

İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Şule BAKIRCI ER

ORTAK DANIŞMAN

Prof. Dr. Mustafa ŞAHMARAN

KIRIKKALE - 2022



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

**ÇİMENTO BAĞLAYICILI KOMPOZİTLERDE,
KARBONATLAŞMA VE HİDRATASYON
REAKSİYONLARININ FOTOKATALİTİK VERİMLİLİĞE
ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ**

SELDA ZOR

İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Şule BAKIRCI ER

ORTAK DANIŞMAN

Prof. Dr. Mustafa ŞAHMARAN

KIRIKKALE - 2022

Selda ZOR tarafından hazırlanan “ÇİMENTO BAĞLAYICILI KOMPOZİTLERDE KARBONATLAŞMA VE HİDRATASYON REAKSİYONLARININ FOTOKATALİTİK VERİMLİLİĞE ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ” adlı tez çalışması, aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ/OY ÇOKLUĞU ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Şule BAKIRCI ER

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Ortak Danışman: Prof. Dr. Mustafa ŞAHMARAN

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Prof. Dr. İlhami DEMİR

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Eda AVANOĞLU SICACIK

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. Özer SEVİM

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Kırıkkale Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 06.07.2022

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Recep ÇALIN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYANI

Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Selda ZOR

06.07.2022

ÖZET

ÇİMENTO BAĞLAYICILI KOMPOZİTLERDE KARBONATLAŞMA VE HİDRATASYON REAKSİYONLARININ FOTOKATALİTİK VERİMLİLİĞE VE ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Şule BAKIRCI ER

Ortak Danışman: Prof. Dr. Mustafa ŞAHMARAN

Temmuz 2022, 90 sayfa

Dünya genelinde hava kirliliği, halk sağlığını, çevreyi ve ekonomiyi etkileyen önemli bir husustur. Havada asılı duran çeşitli maddeler hava kirliliğine neden olmakta ve hava kalitesini düşürmektedir. Hava kirliliğine sebebiyet veren temel kirleticilerden birinin, atmosfere salınan azot oksit/dioksit (NO_x [NO ve NO_2]) olduğu bilinmektedir. Gelişen teknoloji ile birlikte artan kentleşme, nüfus, araç sayısı ve sanayileşme vb. sonucunda NO_x emisyonlarına bağlı hava kirliliği ciddi boyutlara ulaşmış olup bu sorunun uygun şekilde ele alınması gerekmektedir. Fotokatalizör malzemeler (örneğin: nano titanyum dioksit [TiO_2]) kullanarak, farklı kaynaklardan (ultraviyole [UV], görünür, güneş ışığı vb.) açığa çıkan ışınlar yardımıyla fotokatalitik reaksiyonların uyarılması, NO_x 'in kirleticiliğini azaltmaktadır. İnşaat sektörü açısından, Çimento bağlayıcılı kompozitlerin sudan sonra en yaygın kullanılan malzeme olduğu düşünüldüğünde, çimento bağlayıcılı kompozitlere nano- TiO_2 ikame edilerek, NO_x 'in kirleticiliğini azaltan nitelikte çok fonksiyonlu çimento bağlayıcılı kompozitlerin geliştirilmesi hava kirliliğiyle mücadele etmek açısından değerli bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır.

Fotokatalitik reaksiyonları, çimento bağlayıcılı kompozitlerin ışın ve kirletici ulaşabilen (atmosfer koşullarına maruz kalan) yüzeylerinde meydana gelen yüzey reaksiyonları olarak tanımlamak mümkündür. Karbonatlaşma ve devam eden hidratasyon reaksiyonlarının bir sonucu olarak çimento bağlayıcılı kompozitlerin atmosferik koşullara maruz kalan yüzeylerinin kimyasal bileşimi, gözenekliliği ve mikroyapısı değişmekte ve bu durum fotokatalitik aktivite performansı üzerinde oldukça etkili olmaktadır. Bu nedenle, verimli fotokatalitik indirgeme kabiliyetine sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin geliştirilmesini sağlamak için çimento bağlayıcılı kompozitlerin uzun vadeli fotokatalitik indirgeme kabiliyetleri üzerinde etkili olan tüm

olası mekanizmalar için daha derin bir değerlendirme ve daha özel bir dikkat gerekli olmaktadır. Bu bağlamda, bu tez çalışması, karbonatlaşma ve devam eden hidrasyon reaksiyonlarının nano-TiO₂ içeren çimento esaslı sistemlerin fotokatalitik verimliliği ve NO_x indirgeme kabiliyeti üzerindeki etkilerini incelemeyi amaçlamaktadır. Bu kapsamda, 28 gün boyunca oda sıcaklığında (20±2°C) ve nem altında (%95±5) kürlendikten sonra 78,0 MPa basınç dayanıma, %39,6 NO_x indirgeme oranına ve %85,7 seçicilik değerine sahip çimento bağlayıcılı bir kompozit geliştirilmiştir. Numuneler oda sıcaklığında (20±2°C) ve nem altında (%95±5) 28 gün boyunca kürlendikten sonra iki farklı ortam koşulu [%95±5 bağıl nem, 20±2°C ve %65±5 bağıl nem, 50±5°C ve %4CO₂] altında 152 gün boyunca kürlenerek belirli periyotlarda fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Numunelerin fotokatalitik aktivite performansları, kimyasal ve mikroyapısal analizler yapılarak farklı açılardan değerlendirilmiş ve sonuçlar kapsamlı bir şekilde tartışılmıştır. Bu çalışmanın çıktılarının sürdürülebilirliğe büyük katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Çimento Bağlayıcılı Kompozitler, Karbonatlaşma, Fotokatalitik Aktivite, NO_x İndirgeme, Titanyum dioksit (TiO₂).

ABSTRACT

DETERMINATION OF CARBONATION AND HYDRATION REACTIONS ON PHOTOCATALYTIC EFFICIENCY AND ITS EFFECTS IN CEMENT BINDING COMPOSITES

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Civil Engineering, M. Sc. Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Şule BAKIRCI ER

Co-advisor: Prof. Dr. Mustafa ŞAHMARAN

July 2022, 90 pages

All around the world, air pollution is a major concern that affects public health, environment and economy. Various substances suspended in the air cause air pollution and reduce air quality. It is known that one of the main pollutants causing air pollution is nitrogen oxide/dioxide (NO_x [NO and NO_2]) released into the atmosphere. As a result of increasing urbanization, population, number of vehicles and industrialization, etc. with technological advances, air pollution caused by NO_x emissions has reached serious levels and thus should be handled appropriately. The use of photocatalyst materials (for example, nano titanium dioxide [TiO_2]) to trigger photocatalytic reactions with the help of rays emitted from different sources (ultraviolet [UV], visible, sunlight, etc.) lowers NO_x pollution. Considering that the cementitious composites are the most widely used material after water, the development of multi functional cementitious composites that reduce the NO_x pollution by inclusion of nano- TiO_2 appears to be a promising solution for reducing air pollution.

Photocatalytic reactions can be defined as surface reactions that occur on the rays- and contaminant-reachable (exposed to atmospheric conditions) surfaces of composites. The chemical composition, porosity, and microstructure of the surfaces of cementitious composites exposed to air conditions alter as a result of carbonation and ongoing hydration reactions, and this scenario has a significant impact on photocatalytic activity performance. Therefore, in order to ensure the development of cementitious composites with efficient photocatalytic reduction capability, a deeper consideration and more specific attention is required for all possible mechanisms that affect the long-term photocatalytic reduction capability of cementitious composites. To this end, this thesis study aims to investigate the effects of carbonation and ongoing hydration reactions on the photocatalytic efficiency and NO_x reduction capability of nano- TiO_2 included cementitious composites. In this context, after curing at room

temperature ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$) and humidity ($95\pm 5\%$) for 28 days, cementitious composite has been developed that has 78.0 MPa compressive strength, 39.6% NO_x reduction rate and the 85.7% selectivity value. After the curing at room temperature ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$) and humidity ($95\pm 5\%$) for 28 days, the samples were cured for 152 days under two different environmental conditions [$95\pm 5\%$ RH, $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ and $65\pm 5\%$ RH, $50\pm 5^{\circ}\text{C}$, 4CO_2] and their photocatalytic activities were determined at certain periods. The photocatalytic activity performances of the samples were evaluated from different perspectives by performing chemical and microstructural analyzes and the results were discussed extensively. The findings of this study are expected to make a significant contribution to sustainability.

Keywords: Cementitious Composites, Carbonation, Photocatalytic Activity, NO_x Reduction, Titanium dioxide (TiO_2)



TEŞEKKÜR

Her şeyden önce çalışmam sırasında değerli fikirlerini, bilgilerini, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmamın gerçekleşmesi için gerekli ortamı sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ŞAHMARAN'a paha biçilemez rehberliği için yürekten teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın başladığı ilk andan itibaren bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Şule BAKIRCI ER'e yürekten teşekkür ederim.

Tez savunma jürime katılan saygıdeğer hocalarım Sayın Prof. Dr. İlhami DEMİR'e, Sayın Doç. Dr. Özer SEVİM'e, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Eda AVANOĞLU SICACIK'a yürekten teşekkür ederim.

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumunun (TÜBİTAK) MAG-118M487 numaralı araştırma projesi kapsamında tamamlanan tez çalışmalarım sırasında mali desteğini esirgemeyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımı gerçekleştirmemde bana yardımcı olan Hacettepe Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümündeki tüm meslektaşlarıma katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Son olarak yüksek lisans çalışmalarım sırasında beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, hayatımın her kademesinde desteklerini her zaman yanımda hissettiğim yol arkadaşım Muhammed Faruk GÜNAL'a ve beni yetiştiren kıymetli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Selda ZOR

Temmuz 2022, Ankara

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ETİK BEYANI	i
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER DİZİNİ	xvi
KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
GİRİŞ	1
1.1. Genel	1
1.2. Araştırma Hedefleri ve Tez Organizasyonu.....	4
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	6
2.1. Fotokatalizör Malzemeler	6
2.2. Titanyum Dioksit (TiO ₂).....	7
2.2.1. Titanyum Dioksitin (TiO ₂) Fotokatalizör Malzeme Olarak Kullanılması .	10
2.2.2. Titanyum Dioksitin (TiO ₂) Fotokatalitik Mekanizması	12
2.2.3. Fotokatalitik Özelliği Etkileyen Faktörler.....	14
2.2.3.1. Titanyum Dioksitin (TiO ₂) Özgül Yüzey Alanı ve Tane Boyutunun Fotokatalitik Özelliğe Etkisi.....	14
2.2.3.2. Titanyum Dioksitin (TiO ₂) Kristal Yapısının Fotokatalitik Özelliğe Etkisi	15
2.2.3.3. Titanyum Dioksitin (TiO ₂) Kullanım Miktarının Fotokatalitik Özelliğe Etkisi	15
2.2.3.4. Kirlilik Konsantrasyonunun Fotokatalitik Özelliğe Etkisi.....	16
2.2.3.5. Işının Fotokatalitik Özelliğe Etkisi	16
2.2.3.6. Sıcaklık ve Nemin Fotokatalitik Özelliğe Etkisi	17
2.3. Çimento Bağlayıcı Kompozitlerde Titanyum Dioksitin (TiO ₂) Kullanımı ile İlgili Daha Önce Gerçekleştirilen Çalışmalar	18
3. DENEYSEL PROGRAM	27
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	27
3.1.1. Beyaz Portland Çimentosu (BPC)	27
3.1.2. Titanyum Dioksit (TiO ₂)	29
3.1.3. Sürfaktan Malzemeler	31
3.2. Yöntem.....	31
3.2.1. Kullanılan Karıştırma Yöntemleri	31

3.2.1.1.	Geleneksel Karıştırma Yöntemi	31
3.2.1.2.	Ultrasonikasyon Karıştırma Yöntemi	32
3.2.2.	Karışımların Hazırlanması	33
3.2.3.	Deney Prosedürleri.....	34
3.2.3.1.	Basınç Dayanımı Deneyi.....	34
3.2.3.2.	Fotokatalitik Aktivite Deneyi	34
3.2.3.3.	Civalı Porozimetre Analizi (MIP)	38
3.2.3.4.	Termogravimetrik Termal Analiz (TGA/DTG)	38
3.2.3.5.	X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)	39
3.2.3.6.	Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Ayrımlı X-Işını Analizi (SEM/EDX).....	40
4.	FOTOKATALİTİK ETKİYE SAHİP ÇİMENTO BAĞLAYICILI KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ	41
4.1.	Giriş	41
4.2.	Deneyel Çalışmalar	42
4.3.	Deneyel Çalışma Sonuçları ve Tartışma	43
5.	KARBONATLAŞMA VE DEVAM EDEN HİDRATASYON REAKSİYONLARININ ÇİMENTO BAĞLAYICILI KOMPOZİTLERİN NİHAİ FOTOKATALİTİK KABİLİYETİNE ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ.....	47
5.1.	Giriş	47
5.2.	Deneyel Çalışmalar	48
5.3.	Deneyel Çalışma Sonuçları ve Tartışma	52
5.3.1.	Hidratasyon Kinetiği ve Basınç Dayanımı.....	52
5.3.2.	Fotokatalitik Aktivite	55
5.3.3.	Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Ayrımlı X-Işını Analizi (SEM/EDX)	61
5.3.4.	Termogravimetrik Termal Analiz (TGA/DTG)	64
5.3.5.	X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)	66
5.3.6.	Civalı Porozimetre Analizi (MIP).....	69
6.	GENEL SONUÇLAR.....	72
	KAYNAKLAR.....	75
	ÖZGEÇMİŞ	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

3.1 Beyaz portland çimentosunun kimyasal kompozisyonu ve fiziksel özellikleri....	28
3.2 Titanyum dioksitin (TiO ₂) kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	30
3.3 Fotokatalitik aktivite deney standartlarında ve çalışmada kullanılan parametrelerin karşılaştırılması.....	35



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1 Ulusal Hava Kalitesi İzleme Ağı internet sitesi ara yüzü (Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, 2021)	2
2.1 Anataz, rutil ve brokit kristal fazlarına ait bağ yapılarının şematik gösterimi (Sayılkan, 2007).....	8
2.2 Anataz ve rutil kristal fazlarına ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açılarının şematik gösterimi (Diebold, 2003)	9
2.3 Bazı yarı iletken fotokatalizörlere ait bant aralığı enerjileri ve ışın dalga boyları	10
2.4 Farklı ışınlara ait dalga boyu dağılımları (Verhoeven, 2017)	11
2.5 TiO ₂ taneciklerinin ışına ile uyarılmasıyla başlayan fotokatalitik reaksiyonların aşamaları (Poon ve Cheung, 2007; Dylla vd., 2011; Janus ve Zajac, 2016).....	13
2.6 Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozit kullanılarak üretilen a) tünel (De Marco vd., 2013), b) hastane (Topçu vd., 2020), c) köprü (De Marco vd., 2013) ve d) kilise (Cassar vd., 2003) yapıları	19
3.1 Beyaz portland çimentosunun a) dijital kamera ve b) SEM altındaki görüntüsü.	28
3.2 Beyaz portland çimentosunun kristal yapısı.....	28
3.3 Beyaz portland çimentosunun tane boyutu dağılımı.....	29
3.4 Titanyum dioksitin (TiO ₂) a) dijital kamera ve b) SEM altındaki görüntüsü.....	29
3.5 Titanyum dioksitin (TiO ₂) kristal yapısı	30
3.6 Titanyum dioksitin (TiO ₂) tane boyutu dağılımı	30
3.7 a) Süper akışkanlaştırıcı (SA) ve b) poliakrilik asitin (PAA) dijital kamera altındaki görüntüsü.....	31
3.8 Geleneksel karıştırma yönteminin şematik gösterimi	32
3.9 Ultrasonikasyon karıştırma yönteminin şematik gösterimi.....	32
3.10 Karışımlarda kullanılan kalıplar ile üretilen numuneler	33
3.11 Basınç dayanımı deney düzeneğinin şematik gösterimi	34
3.12 Fotokatalitik aktivite deney düzeneği şematik gösterimi (Sahin vd., 2021)	35
3.13 Philips 36w ve Osram 18w lambalara ait dalga boyu değişim grafiği.....	36
3.14 Fotokatalitik aktivite deney düzeneği	37
3.15 Civalı porozimetre analizi (MIP) cihazı.....	38
3.16 Termogravimetrik termal analiz (TGA/DTG) cihazı.....	39

3.17. X-ışını kırınımı analizi (XRD) cihazı.....	40
3.18 a) Kaplama cihazı ve b) taramalı elektron mikroskobu ve enerji ayrımlı x-ışını analizi (SEM/EDX) cihazı	40
4.1 Farklı karıştırma yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin 7 ve 28 günlük numuneleri için deney sırasında NO _x indirgeme, NO indirgeme ve NO ₂ dönüşümü (%) ve sistem seçiciliği (%).....	44
4.2 Farklı karıştırma yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin 7 ve 28 günlük numuneleri için her deney sırasında NO _x , NO ve NO ₂ konsantrasyonlarının değişimi	44
4.3 Farklı TiO ₂ ikame oranları ile hazırlanan kompozitlerin 7 ve 28 günlük numuneleri için deney sırasında NO _x indirgeme, NO indirgeme ve NO ₂ dönüşümü (%) ve sistem seçiciliği (%).....	46
4.4 Farklı TiO ₂ ikame oranları ile hazırlanan kompozitlerin 7 ve 28 günlük numuneleri için her deney sırasında NO _x , NO ve NO ₂ konsantrasyonlarının değişimi	46
5.1 Numunelerin oda sıcaklığında (20±2°C) ve nem altında (%95±5) kürlenmesi ...	49
5.2 a) İklimlendirme kabini, (b) epoksi kaplanan numunelerin %4 karbondioksit (CO ₂) konsantrasyonu, 50±5°C sıcaklık ve %65 nem altında iklimlendirme kabini içinde kürlenmesi	50
5.3 Kimyasal ve mikroyapısal analizler için hazırlanan numuneler.....	52
5.4 Bağlayıcının ağırlıkça %5'i oranında TiO ₂ ikame edilen karışımın ve referans karışımın (TiO ₂ içermeyen) a) hidratasyon oranı ve b) kümülatif hidratasyon ısı değeri.....	53
5.5 Bağlayıcının ağırlıkça %5'i oranında TiO ₂ ikame edilen karışımın ve referans karışımın (TiO ₂ içermeyen) basınç dayanımı sonuçları	54
5.6 Oda sıcaklığında (20±2°C), nem altında (%95±5) kürlenmiş kompozitlerin 7, 28, 90 ve 180 günlük numuneleri için deney sırasında NO _x indirgeme, NO indirgeme ve NO ₂ dönüşümü (%) ve sistem seçiciliği (%).....	56
5.7 Oda sıcaklığında (20±2°C), nem altında (%95±5) kürlenmiş kompozitlerin 7, 28, 90 ve 180 günlük numuneleri için her deney sırasında NO _x , NO ve NO ₂ konsantrasyonlarının değişim	56
5.8 %4 karbondioksit (CO ₂) konsantrasyonu, 50±5°C sıcaklık ve %65 nem altında kürlenmiş kompozitlerin 7, 28, 90 ve 180 günlük numuneleri için deney sırasında NO _x indirgeme, NO indirgeme ve NO ₂ dönüşümü (%) ve sistem seçiciliği (%).....	59

5.9 %4 karbondioksit (CO ₂) konsantrasyonu, 50±5°C sıcaklık ve %65 nem altında kürlenmiş kompozitlerin 7, 28, 90 ve 180 günlük numuneleri için her deney sırasında NO _x , NO ve NO ₂ konsantrasyonlarının değişimi	59
5.10 Kompozitin a) 7 gün ve b) 28 gün boyunca oda sıcaklığında (20±2°C), nem altında (%95±5) kürlenmiş numunelerinin SEM görüntüsü ve EDX spektrumları	62
5.11 Kompozitin a) oda sıcaklığında (20±2°C), nemli ortamda (%95±5) kürlenmiş (28 gün), b) oda sıcaklığında (20±2°C), nemli ortamda (%95±5) kürlenmiş (90 gün) ve c) %4 karbondioksit (CO ₂) konsantrasyonunda, 50±5°C sıcaklıkta, %65 nemli ortamda kürlenmiş (90 gün) numunelerine ait SEM/ EDX element haritalama görüntüleri ve EDX spektrumları.....	63
5.12 Kompozitin a) oda sıcaklığında (20±2°C), nemli ortamda (%95±5) kürlenmiş (28 gün), b) oda sıcaklığında (20±2°C), nemli ortamda (%95±5) kürlenmiş (90 gün) ve c) %4 karbondioksit (CO ₂) konsantrasyonunda, 50±5°C sıcaklıkta, %65 nemli ortamda kürlenmiş (90 gün) numunelerine ait TGA/DTG analizi sonuçları (numunelerin 0-5 mm'lik kısmı)	65
5.13 Kompozitin a) oda sıcaklığında (20±2°C), nemli ortamda (%95±5) kürlenmiş (28 gün), b) oda sıcaklığında (20±2°C), nemli ortamda (%95±5) kürlenmiş (90 gün) ve c) %4 karbondioksit (CO ₂) konsantrasyonunda, 50±5°C sıcaklıkta, %65 nemli ortamda kürlenmiş (90 gün) numunelerine ait TGA/DTG analizi sonuçları (numunelerin 0-1 mm'lik kısmı)	66
5.14 Kompozitin a) oda sıcaklığında (20±2°C), nemli ortamda (%95±5) kürlenmiş (28 gün), b) oda sıcaklığında (20±2°C), nemli ortamda (%95±5) kürlenmiş (90 gün) ve c) %4 karbondioksit (CO ₂) konsantrasyonunda, 50±5°C sıcaklıkta, %65 nemli ortamda kürlenmiş (90 gün) numunelerine ait XRD analizi sonuçları (numunelerin 0-5 mm'lik kısmı) (■ Kalsiyum Karbonat (CaCO ₃), □ Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH ₂)), ● Trikalsiyum Silikat (C ₃ S), ○ Dikalsiyum Silikat (C ₂ S), Δ Titanyum Dioksit (TiO ₂))	67
5.15 Kompozitin a) oda sıcaklığında (20±2°C), nemli ortamda (%95±5) kürlenmiş (28 gün), b) oda sıcaklığında (20±2°C), nemli ortamda (%95±5) kürlenmiş (90 gün) ve c) %4 karbondioksit (CO ₂) konsantrasyonunda, 50±5°C sıcaklıkta, %65 nemli ortamda kürlenmiş (90 gün) numunelerine ait XRD analizi sonuçları (numunelerin 0-1 mm'lik kısmı) (■ Kalsiyum Karbonat (CaCO ₃), □ Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH ₂)), ● Trikalsiyum Silikat (C ₃ S), ○ Dikalsiyum Silikat (C ₂ S), Δ Titanyum Dioksit (TiO ₂))	68

5.16 Kompozitin a) oda sıcaklığında ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$), nemli ortamda ($\%95\pm 5$) kürlenene (28 gün), b) oda sıcaklığında ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$), nemli ortamda ($\%95\pm 5$) kürlenene (90 gün) ve c) $\%4$ karbondioksit (CO_2) konsantrasyonunda, $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, $\%65$ nemli ortamda kürlenene (90 gün) numunelerine ait MIP analizi sonuçları.....	70
5.17 Kompozitin a) oda sıcaklığında ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$), nemli ortamda ($\%95\pm 5$) kürlenene (90 gün) ve b) $\%4$ karbondioksit (CO_2) konsantrasyonunda, $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, $\%65$ nemli ortamda kürlenene (90 gün) numunelerine ait fenolftalein püskürtülen kompozit yüzeyleri.....	71



SİMGELER DİZİNİ

°C	Santigrad Derece
µg	Mikrogram
µm	Mikrometre
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
Bi	Bizmut
C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Fenolftalein
C ₂ H ₅ OH	Etil Alkol
C ₂ S	Belit (Dikalsiyum Silikat)
C ₃ A	Selit (Trikalsiyum Alüminat)
C ₃ S	Alit (Trikalsiyum Silikat)
C ₄ AF	Ferrit (Tetrakalsiyum Aluminoferrit)
Ca(OH) ₂	Kalsiyum Hidroksit
Ca ²⁺	Kalsiyum İyonu
CaCO ₃	Kalsiyum Karbonat
CaO	Kalsiyum Oksit
CdO	Kadmiyum Oksit
CdS	Kadmiyum Sülfür
cm ²	Santimetrekare
cm ³	Santimetreküp
CO	Karbon Monoksit
CO ₂	Karbon Dioksit
CO _x	Karbon Monoksit/Dioksit
C-S-H	Kalsiyum Silikat Hidrat
Dk	Dakika
e ⁻ /h ⁺	Elektron-Boşluk Çiftleri
E _g	Bant Aralığı Enerjisi
eV	Elektron Volt
Fe ₂ O ₃	Demir Oksit
g	Gram
GPa	Cigapaskal
H ₂ O	Su
HNO ₃	Nitrik Asit

$h\nu$	Foton Enerjisi
J	Joule
kN	Kilonewton
L	Litre
m^3	Metre Küp
MgO	Magnezyum Oksit
MPa	Megapaskal
nm	Nanometre
NO	Azot Oksit
NO ₂	Azot Dioksit
NO ₃ ⁻	Nitrat
NO _x	Azot Oksit/Dioksit
O ₂	Oksijen
O ₂ ⁻	Süperoksit İyonu
OH ⁻	Hidroksil İyonu
OH*	Hidroksil Radikali
ppb	Milyarda Bir
ppm	Milyonda Bir
SiO ₂	Silisyum Dioksit
sn	Saniye
SO ₃	Kükürt Trioksit
TiO ₂	Titanyum Dioksit
UV	Ultraviyole Işın
W	Watt
W/m ²	Watt/Metrekare
WO ₃	Tungsten Trioksit
ZnO	Çinko Oksit

KISALTMALAR DİZİNİ

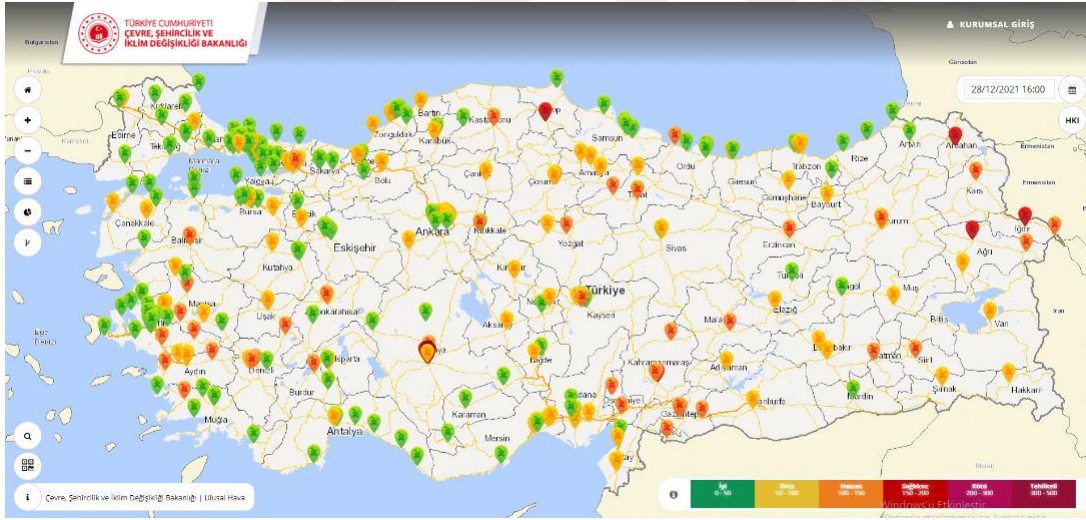
A*	Anataz
AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
BET	Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
BPC	Beyaz Portland Çimentosu
EDX	Enerji Ayrımlı X-Işını Analizi
ISO	Uluslararası Standardizasyon Kuruluşu
JIS	Japon Endüstriyel Standartlar Komitesi
MIP	Civalı Porozimetre Analizi
PAA	Poliakrilik Asit
S	Seçicilik
SA	Süperakışkanlaştırıcı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi
TGA/DTG	Termogravimetrik Termal Analiz
UNI	İtalya Standartları Organizasyonu
VOC	Uçucu Organik Bileşikler
XRD	X-Işını Kırınımı Analizi

GİRİŞ

1.1.Genel

Dünya genelinde hava kalitesi, insan sağlığını ve çevreyi etkileyen oldukça önemli bir konudur. Havada asılı halde bulunan çeşitli maddeler hava kirliliğine neden olarak hava kalitesini düşürmektedir. Şehirleşme, nüfus yoğunluğu ve motorlu taşıt sayısının artması ile sanayinin gelişmesi gibi birçok etkenin bir sonucu olarak, hava kirliliği ciddi boyutlara ulaşmış ve gelişmiş ülkeler tarafından en önemli çevresel sorunlardan biri haline gelmiştir. Hava kirliliğine sebebiyet veren temel kirleticiler, karbon monoksit/dioksit (CO_x (CO ve CO_2)) ve azot oksit/dioksit (NO_x (NO ve NO_2)) gibi uçucu organik gazlar olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu gazların emisyonu hava kirliliği bakımından büyük önem taşımaktadır. Çünkü herhangi bir koruma olmadan söz konusu gazların solunmaları, toksik yapıları nedeniyle özellikle üst solunum yolları için sağlık açısından çok tehlikeli sonuçlar ortaya çıkartabilmektedir (Sağlık Bakanlığı, 2021). Hava kirliliği her yıl dünya genelinde yaklaşık 8 milyon insanın hayatını kaybetmesine neden olmaktadır (Dünya Sağlık Örgütü [World Health Organization], 2021). Ayrıca hava kirliliği insanlar için kanserojen olarak sınıflandırılmıştır (Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı [International Agency for Research on Cancer], 2013). Bu nedenle ciddi seviyelere ulaşan bu gazların seviyesini indirmeye yönelik bir takım çevresel düzenlemeler yapılmakta ve konuyla alakalı bilimsel çalışmalar gerçekleştirilmektedir. İnsan sağlığına zararlı hava kirletici gazlar arasında yer alan NO_x gazı, yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır ve oldukça reaktif, renksiz, kokusuz ve suda erimeyen bir gazdır. Bu nedenle üst solunum yollarının en uç noktalarına kadar nüfuz ederek insan sağlığı üzerinde pek çok ciddi olumsuz etki göstermektedir (Sağlık Bakanlığı, 2021). NO_x gazı emisyonuna neden olan ana kaynaklar fabrikalar ve motorlu taşıtlardır (Cunha-Lopes vd., 2019). Gelişmiş ülkeler NO_x gazı emisyonunu kontrol altında tutmak ve/veya azaltmak adına çeşitli önlemler almıştır. Amerika Birleşik Devletleri (ABD), tarafından atmosfere salınan NO_x gazı emisyonunu miktarını sınırlamak üzere çeşitli düzenlemeler yapılmıştır (Çevre Koruma Ajansı [Environmental Protection Agency], 2010; Çevre Koruma Ajansı [Environmental Protection Agency], 2018). Avrupa Birliği'ne (AB) üye ülkeler tarafından da atmosfere salınan NO_x gazı emisyonunun miktarını sınırlamak ve zararlarını en aza indirmek adına birçok düzenleme yapılmıştır (Dünya Sağlık

Örgütü [World Health Organization], 2000; Avrupa Çevre Ajansı [European Environment Agency], 2011 Avrupa Çevre Ajansı [European Environment Agency], 2018; Avrupa Çevre Ajansı [European Environment Agency], 2020). Ülkemizdeki NO_x gazı emisyonu değerlerine bakıldığında, özellikle şehir merkezlerimizde durumun kaygı verici boyutlara ulaştığı görülmektedir. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'nın Ulusal Hava Kalitesi İzleme Ağı internet sitesindeki (Şekil 1.1) verilere göre (Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, 2021), 2021 yılı Aralık ayı içerisinde toplam 10 farklı istasyondan Ankara için ölçülen NO_x gazı emisyonu miktarının ortalama en yüksek 690,258 µg/m³, ortalama 165,369 µg/m³; NO gazı emisyonu miktarının ise ortalama en yüksek 254,737 µg/m³, ortalama 84,335 µg/m³ olduğu belirlenmiştir. Bu değerler hava kalitesi için gerekli sınır değerlerinin çok ötesinde NO_x gazı emisyonu olduğunu gözler önüne sermektedir. Bu durum, ülkemizdeki giderek artan kentleşme nedeni ile NO_x gazı emisyonlarının insan sağlığını olumsuz seviyede etkileyecek değerlere ulaştığını açıkça göstermektedir.



Şekil 0.1 Ulusal Hava Kalitesi İzleme Ağı internet sitesi ara yüzü (Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, 2021)

Fabrikalar ve motorlu taşıtların neden olduğu NO_x gazı emisyonlarının olumsuz etkilerini ortadan kaldırmaya yönelik atılabilecek adımlar dünya genelinde tartışılrsa da şehirleşme, nüfus yoğunluğu ve motorlu taşıt sayısının artması ile sanayinin gelişmesi atılabilecek somut adımların önündeki temel engeller olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle emisyonu azaltmaya yönelik alınabilecek önlemlerin yanı sıra emisyonu önlenemeyen NO_x gazlarını ortadan kaldırabilecek yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Şehir merkezlerinde bulunan yapıların yapımında

kullanılan temel yapı malzemelerine, asıl yapısal görevlerine ek olarak atmosferdeki NO_x gazlarını azaltmaya yönelik farklı fonksiyonların kazandırılması bir çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır. Hava kirliliğinin azaltılmasına yönelik yapı malzemelerinin tasarlanması ve geliştirilmesi insan sağlığı, çevresel sorunlar ve uzun süreli sürdürülebilirliğin sağlanabilmesi açısından oldukça önemlidir.

Güneş ışınlarının malzeme ve enerji üretiminde doğrudan ve dolaylı olarak kullanımı 1900'li yılların başlarına dayanmakta olup bu durum biyolojik ve çevresel dengenin sağlanması açısından önemli etkiye sahiptir. Yıl bazında dünya üzerine yaklaşık 5×10^{24} Joule (J) güneş enerjisi ulaşmaktadır (Sadiq ve Akhnouk, 2018). Böylesine büyük bir enerjinin varlığı, araştırmacıları bu enerji kaynağını kullanarak havadaki kirliliği azaltacak nitelikte özel yapı malzeme tasarımları geliştirmeye teşvik etmiştir. Hava kirliliğini azaltıcı nitelikte yapı malzemeleri geliştirme hedefi, inşaat mühendisliği disiplinine mensup araştırmacıları fotokatalizör malzemeleri çimento bağlayıcılı kompozitler içerisinde kullanmaya sevk etmiştir. Bu sayede yapı malzemelerinin geniş yüzey alanları sayesinde, güneş enerjisinden gelen ultraviyole (UV) ışınlarından yararlanılarak, hava kirliliğini verimli bir şekilde azaltmak amaçlanmıştır. Fotokatalizör malzemelerin bir türü ve aynı zamanda bir yarı iletken olan titanyum dioksit (TiO₂), UV ışınları altındaki güçlü yükseltgenme kapasitesi, asidik ve bazı temel bileşiklere maruz kaldığında kimyasal stabilitesini koruması, UV ışınlarının yokluğunda aktive olmaması ve toksik herhangi bir özellik göstermemesi nedeni ile son yıllarda özellikle uluslararası alanda araştırmalara konu olmaktadır.

Fotokatalizör malzemeleri çimento bağlayıcılı kompozitler içerisinde kullanarak ve daha sonrasında güneş enerjisinden gelen UV ışınlarından yararlanılarak, fotokatalitik reaksiyonlar tetiklenmiş olacak ve bu sayede çimento bağlayıcılı kompozitlere asıl yapısal görevlerine ek olarak atmosferdeki NO_x gazlarını azaltmaya yönelik farklı fonksiyonlar kazandırılmış olacaktır. Fotokatalitik reaksiyonları, atmosferik koşullara maruz kalan çimento bağlayıcılı kompozitlerin yüzeyinde gerçekleşen yüzeysel reaksiyonlar olarak tanımlamak mümkündür. Çimento bağlayıcılı kompozitlerin uzun vadede farklı ortam şartlarında mikro yapısı ve kimyası değişebilmektedir. Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcı kompozitlerin geliştirilmesi tüm bu etkiler göz önüne alınarak yapılmalıdır. Tez kapsamında fotokatalitik etkiye sahip içeren çimento bağlayıcılı kompozitlerin, erken ve ileri yaşlarda bileşimi, mikro yapısı ve

kimyasal özelliklerinin fotokatalitik reaksiyonlar üzerindeki etkisine odaklanılmıştır. Kimyasal olarak reaktif olmayan (inert) TiO_2 taneciklerinin çimento bağlayıcılı kompozitlere ikamesi ve uzun vadeli özellikleri üzerindeki etkisine ilişkin temel incelemeler, sahada uzun vadeli kullanım için bu malzemelerin uygunluğunu kanıtlamak adına kapsamlı bir şekilde değerlendirilmelidir.

1.2.Araştırma Hedefleri ve Tez Organizasyonu

Tez kapsamında planlanan araştırma planı çerçevesinde, çok ölçekli tasarım yaklaşımı kullanılarak, karbonatlaşma ve devam eden hidrasyon reaksiyonlarının yeni nesil çok fonksiyonlu fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin nihai fotokatalitik verimlilik ve azot oksit/dioksit (NO_x (NO ve NO_2)) indirgeme kabiliyetine etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu genel hedefin gerçekleşmesi için bir dizi alt spesifik amaçlar belirlenmiştir. Bu amaçlar, halihazırda ülkemizde daha önce neredeyse hiç çalışılmamış; uluslararası literatür bakımından büyük bir çoğunluğu ortaya konmamış parametrelerin dikkate alınmasıyla oluşturulmuştur. Özellikle şehir merkezlerinde hava kirliliğine neden olan NO_x gazı emisyonlarının olumsuz etkilerini ortadan kaldırmaya yönelik yeni nesil çimento bağlayıcılı kompozitler geliştirilerek karbonatlaşma ve devam eden hidrasyon reaksiyonlarının fotokatalitik etkisinin anlaşılması ve malzeme performansının detaylı olarak ortaya konması yeni nesil çok fonksiyonlu yapı malzemeleri konusuna özgün değerler kazandırmıştır. Tezin temel amaçlarının elde edilebilmesi amacıyla aşağıda sıralanan spesifik amaçlar belirlenmiştir:

1. Çimento bağlayıcılı kompozitlerde, nano boyutta titanyum dioksit (TiO_2) taneciklerinin homojen bir şekilde dağılabilmesi için geleneksel karıştırma yönteminin ve ultrasonikasyon karıştırma yönteminin fotokatalitik verimlilik ve NO_x indirgeme kabiliyeti bakımından karşılaştırılması ve nano boyutta TiO_2 taneciklerinin optimum kullanım oranının bu etkiler göz önüne alınarak belirlenmesi,
2. Çimento bağlayıcılı kompozitlerde, karbonatlaşma ve devam eden hidrasyon reaksiyonlarının fotokatalitik verimlilik ve NO_x indirgeme kabiliyetine etkilerinin belirlenmesi,

3. Karbonatlaşma ve devam eden hidrasyon reaksiyonlarının, çimento bağlayıcılı kompozitlerin mikroyapısal ve kimyasal özellikleri üzerine etkileri belirlenerek kompozitlerin fizikokimyasal yapısı ile fotokatalitik verimlilik ve NO_x indirgeme kabiliyeti arasındaki etkileşimlerin belirlenmesi.

Tez çalışmaları yukarıda sıralanan spesifik amaçlar doğrultusunda aşağıda açıklandığı gibi beş bölüm halinde yapılandırılmıştır. Bölüm 1 giriş bölümü olup bu bölümde araştırmanın önemi, çalışmanın amacı, hedefleri ve kapsamı açıklanmaktadır. Bu bölüm ayrıca tez organizasyonunu sunmaktadır. Belirlenen amaçlar kapsamında giriş bölümünü takiben, Bölüm 2 fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitleri konu alan bir literatür araştırması olup bu bölümde hem fotokatalizör malzemeler hem de fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitler hakkında daha önce gerçekleştirilen araştırma ve geliştirme çalışmaları özetlemekte ve aynı zamanda iki malzeme teknolojisinin birleştirilmesindeki avantajlar ve teknik zorluklar sunulmaktadır. Bölüm 3 tez çalışmaları kapsamında takip edilen deneysel program detaylarını sunmakta olup bu bölümde tez kapsamında kullanılan malzeme özellikleri ile üretilen numunelere uygulanan deney yöntemlerinden bahsedilmektedir. Bölüm 4'te tez çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen ön çalışmalar sunulmuş olup nano boyutta TiO₂ taneciklerinin homojen bir şekilde dağılabilmesi için geleneksel karıştırma yöntemi ve ultrasonikasyon karıştırma yöntemi, fotokatalitik verimlilik ve NO_x indirgeme kabiliyeti bakımından karşılaştırılmıştır. Ayrıca en iyi karıştırma yöntemi kullanılarak nano boyutta TiO₂ taneciklerinin optimum kullanım oranı belirlenmiştir. Bölüm 5'te karbonatlaşma ve devam eden hidrasyon reaksiyonlarının çimento bağlayıcılı kompozitlerin nihai fotokatalitik verimlilik ve NO_x indirgeme kabiliyetine etkilerinin belirlendiği çalışmalar gerçekleştirilmiş olup çimento bağlayıcılı kompozitlerin mühendislik özellikleri ve mikroyapısal karakterizasyonu belirlenerek karbonatlaşma ve devam eden hidrasyon reaksiyonlarının çimento bağlayıcılı kompozitlerin nihai fotokatalitik verimlilik ve NO_x indirgeme kabiliyetine etkilerinin altında yatan nedenlerin belirlendiği çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bölüm 6 sonuç bölümü olup bu bölümde deneysel çalışmaların sonuçları sunulmuş ve tartışılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Tez çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen literatür araştırması fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin geliştirilmesine, karbonatlaşma ve devam eden hidratasyon reaksiyonlarının fotokatalitik verimliliğe ve azot oksit/dioksit (NO_x (NO ve NO_2)) indirgeme kabiliyetine etkilerine odaklanmaktadır. Hem titanyum dioksit (TiO_2) hem de fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitler hakkında daha önce gerçekleştirilen araştırma ve geliştirme çalışmaları özetlenmekte ve aynı zamanda iki malzeme teknolojisinin birleştirilmesindeki avantajlar ve teknik zorluklar sunulmaktadır.

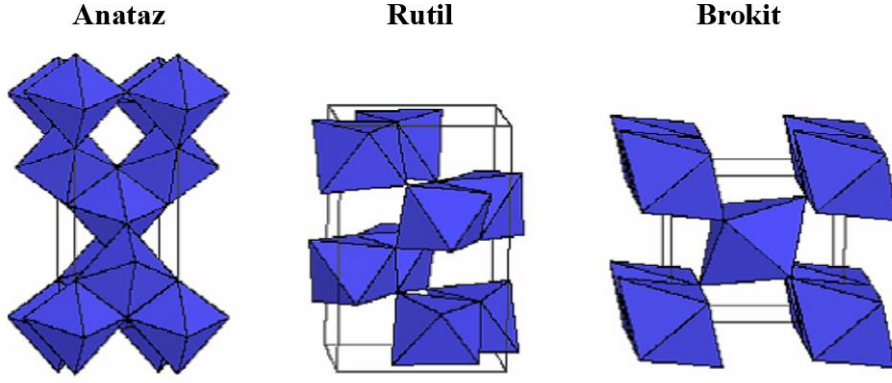
2.1. Fotokatalizör Malzemeler

Hava kirliliği günümüzün en büyük problemlerinden biridir ve farklı meslek disiplinleri hava kirliliğini azaltma noktasında oldukça çaba sarf etmektedir. Havadaki zararlı kirleticilerden biri olan azot oksit/dioksit (NO_x (NO ve NO_2)) gazı emisyonlarını, fotokatalitik reaksiyonlar sayesinde zararsız atık ürünlere ayrıştırılması, hava temizliği için yenilikçi ve etkili bir yaklaşım olarak gösterilmektedir. İnşaat mühendisliği çerçevesinde değerlendirmek gerekirse, dünyada sudan sonra en çok tüketilen malzemenin çimento bağlayıcılı kompozit malzemeler olduğu düşünüldüğünde, bu tür malzemeler içerisinde fotokatalizör malzemeleri kullanmak suretiyle hava kirliliğini belirli oranda azaltabilmek mümkün olabilmektedir. Geniş yüzey alanına sahip çimento bağlayıcılı kompozit elemanlar NO_x gazı emisyonundan kaynaklanan kirliliğe yüksek oranda maruz kalabildiğinden fotokatalitik reaksiyonlar yoluyla atmosferdeki bu kirliliği bertaraf edebilme potansiyeline sahiptir. Fotokatalitik reaksiyon, yarı iletken bir fotokatalizör malzemenin ışına maruz kalmasına bağlı olarak bir sıvı ya da bir gaz ortam ile girdiği reaksiyon olarak tanımlanmaktadır. Fotokatalizör malzemeler olarak, verimliliklerinin yüksek olması sebebiyle titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO) ve kadmiyum oksit (CdO) gibi malzemeler sıklıkla tercih edilmektedir (Zhao ve Yang, 2003). Bu malzemeler küçük bir enerji yardımı ile kirlilikleri ayrıştırarak zararsız atık ürünlere dönüştürmektedir (Zhao ve Yang, 2003). Fotokatalizör malzemelerin bir türü ve aynı zamanda bir yarı iletken olan TiO_2 , ultraviyole (UV) ışınları altındaki güçlü yükseltgenme kapasitesi, asidik ve bazı temel bileşiklere maruz kaldığında kimyasal stabilitesini koruması, UV ışınlarının

yokluğunda aktive olmaması, toksik herhangi bir özellik göstermemesi ve diğer fotokatalizör malzemelere oranla daha ucuz olması nedeniyle en yaygın kullanılan fotokatalizör malzeme olarak gösterilmektedir (Hager vd., 2000; Zhao ve Yang, 2003; Husken vd., 2009; Wang vd., 2007).

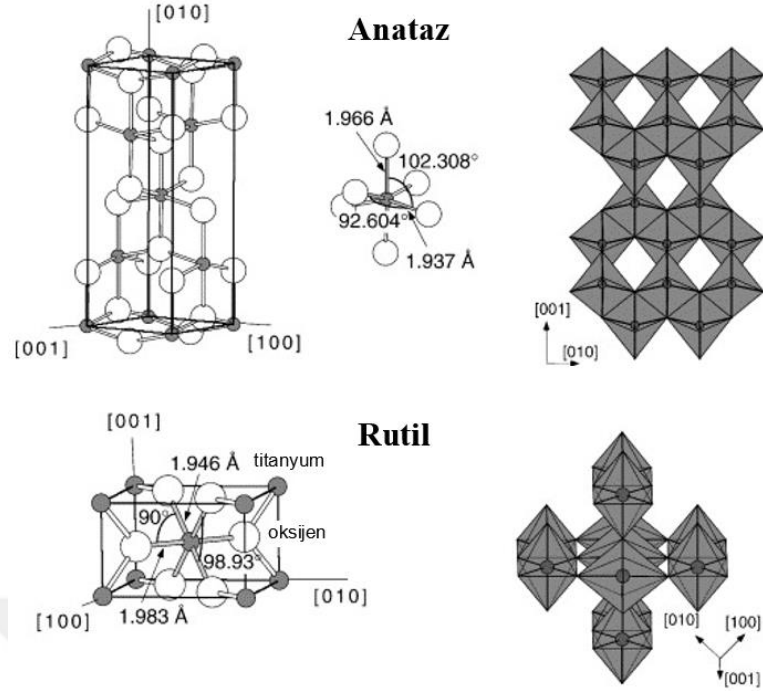
2.2. Titanyum Dioksit (TiO₂)

Atmosferik basınç koşulları altında titanyum dioksit (TiO₂) 3 farklı fazda bulunmaktadır (Mo ve Ching, 1995). Bunlar; anataz (yarı kararlı), rutil (kararlı) ve brokit (yarı kararlı) fazlarıdır. Ayrıca yüksek basınç şartları altında kübik florit, pirit gibi farklı TiO₂ fazları da bulunabilmektedir (Hanaor ve Sorrell, 2011). Brokit fazı 11 ve 35 nm arasındaki tane boyutları için en kararlı fazdır (Zhang ve Banfield, 2000). Rutil fazının 35 nm'den daha büyük tane boyutlarında anataz fazının ise 11 nm'den küçük tane boyutlarında en kararlı faz olduğu bilinmektedir (Zhang ve Banfield, 2000). Rutil fazı, termodinamik olarak en kararlı ve yaygın fazdır (Mayabadi vd., 2014; Fazli vd., 2017). Anataz fazı, yüksek sıcaklıklarda rutil faza dönüşebilmekte ancak bu dönüşüm geri döndürülemez olmaktadır. Atmosferik basınç altında farklı fazlardaki TiO₂ tanecikleri suda çözünmez ve kimyasal olarak inert bir yapıya sahiptir (Fisher ve Egerton, 2001). Hem anataz hem de rutil fazı kimyasal ve termal olarak kararlı, yüksek yükseltgenme kapasitesi, görünür ışınlar altında geçirgen olma ve yüksek hidrofilik özellikleri sayesinde çeşitli araştırmalarda sıklıkla kullanılan fotokatalizör malzemelerdir. Brokit fazı laboratuvar şartları altında elde edildiğinden ve zor bir üretim süreci gerektirdiğinden, diğer doğal fazlara kıyasla daha az bulunmaktadır. Bu sebeple araştırmacılar genel olarak anataz ve rutil fazları üzerinde çalışmalar gerçekleştirmiştir. Anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal fazın bağ yapıları Şekil 2.1'de (Sayılkan, 2007), anataz ve rutil kristal fazların atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Şekil 2.2'de (Diebold, 2003) sunulmuştur.



Şekil 2.1 Anataz, rutil ve brokit kristal fazlarına ait bağ yapılarının şematik gösterimi (Sayılkan, 2007)

Hem anataz hem de rutil fazlarının kristal yapısında Ti^{4+} iyonunun altı adet O_2^- iyonu tarafından çevrilerek TiO_6 oktahedral zincir bağı bulunduğunu görülmektedir (Sayılkan 2007). Bu iki faz, oktahedronun her birinin bozunmaya uğramasıyla ve oktahedral zincirlerinin yerleşim durumuna göre birbirinden ayrılmaktadır. Rutil fazındaki oktahedral yapı düzenli olmamakla birlikte hafif ortorombik bükülme göstermektedir. Anataz fazındaki oktahedral yapı ortorombik yapıdan daha az olan bir simetride büyük ölçüde bozulmuştur. Anataz ve rutil fazlarındaki TiO_2 taneciklerinin kafes hacimleri sırasıyla yaklaşık olarak $0,1363 \text{ nm}^3$ ve $0,0624 \text{ nm}^3$ olarak belirlenmiştir (Hanaor ve Sorrell, 2011). Örgü parametreleri (kafes parametreleri) olarak verilen a, b ve c değerleri birim hücre kenarlarının uzunluğunu temsil etmekte olup bu değerler anataz fazı için $a=0,378 \text{ nm}$; $c=0,951 \text{ nm}$, rutil fazı için $a=0,459 \text{ nm}$; $c=0,296 \text{ nm}$ ve brokit fazı için $a=0,918 \text{ nm}$; $b=0,545 \text{ nm}$; $c=0,515 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir (Burdett vd., 1987; Peters ve Vill, 1989; Mo ve Ching, 1995; Hanaor ve Sorrell, 2011). Örgü parametreleri değerlendirildiğinde rutil formun anataz forma oranla kısa fakat daha geniş olduğu anlaşılmaktadır. Rutil fazın, anataz faza göre nispeten daha kısa ve daha geniş bir kafes yapısına sahip olması her iki fazın fiziksel ve kimyasal özellikler açısından farklı olduğunu göstermektedir. Rutil fazının daha sert olması da bu gerekçe ile açıklanabilmektedir. Anataz ve rutil fazları için sertlik değerleri ise sırasıyla 5,5-6 Mohs ve 6-6,5 Mohs olarak belirlenmiştir (Hanaor ve Sorrell, 2011).

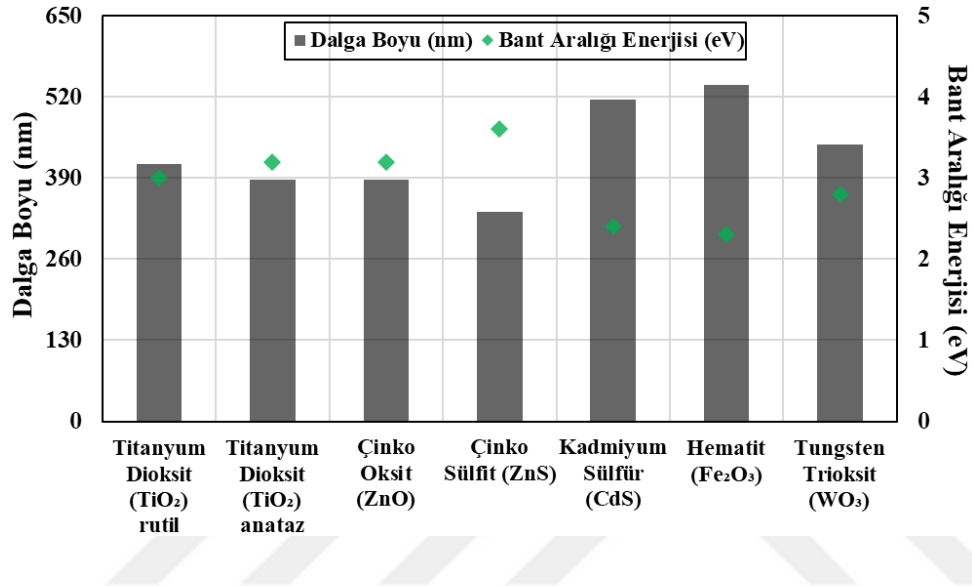


Şekil 2.2 Anataz ve rutil kristal fazlarına ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açılarının şematik gösterimi (Diebold, 2003)

Anataz fazı sadece ultraviyole (UV) ışını ile uyarılabilirken rutil fazı hem görünür hem de UV ışını ile uyarılabilmektedir (Hanson, 2014). Değerlik bant enerjileri aynı olan anataz ve rutil fazları için bant aralığı enerjisi (E_g) değerleri sırasıyla 3,2 elektron volt (eV) (karşılık gelen dalga boyu 388 nm) ve 3,0 eV (karşılık gelen dalga boyu 413 nm) olarak belirlenmiştir (Daude vd., 1977; Beltran vd., 2006; Hanaor ve Sorrell, 2011). Anataz ve rutil fazlarının kristal yapılarının aynı olduğu (tetragonal) (Fisher ve Egerton, 2001), ancak anataz fazındaki birim hücredeki atom sayısının (toplam 4) rutil fazındaki birim hücredeki atom sayısının (toplam 2) iki katı olduğu belirlenmiştir (Peters ve Vill, 1989; Burdett vd., 1987). Kırılma indisi bakımından rutil fazının kırılma indisinin (2,79) anataz fazının kırılma indisinden (2,54) nispeten daha fazla olduğu belirlenmiştir (Fisher ve Egerton, 2001; Hanaor and Sorrell, 2011). Son olarak hacimsel modül olarak da bilinen bulk modülü değerlendirildiğinde rutil fazının bulk modülünün (206 GPa) anataz fazın bulk modülünden (183 GPa) daha fazla olduğu görülmektedir (Wang ve Lewis, 2005).

2.2.1. Titanyum Dioksitin (TiO₂) Fotokatalizör Malzeme Olarak Kullanılması

Titanyum dioksit (TiO₂), çinko oksit (ZnO), demir oksit (Fe₂O₃), tungsten trioksit (WO₃), kadmiyum oksit (CdO), kadmiyum sülfür (CdS) ve bizmut (Bi) gibi hava temizleme amacıyla kullanılan birçok fotokatalizör malzeme bulunmaktadır (Ibhadon ve Fitzpatrick, 2013; Zhao ve Yang, 2003). Bu yarı iletken malzemelerin bazılarının bant aralığı enerjileri ve ışın dalga boyları Şekil 2.3'te sunulmuştur.

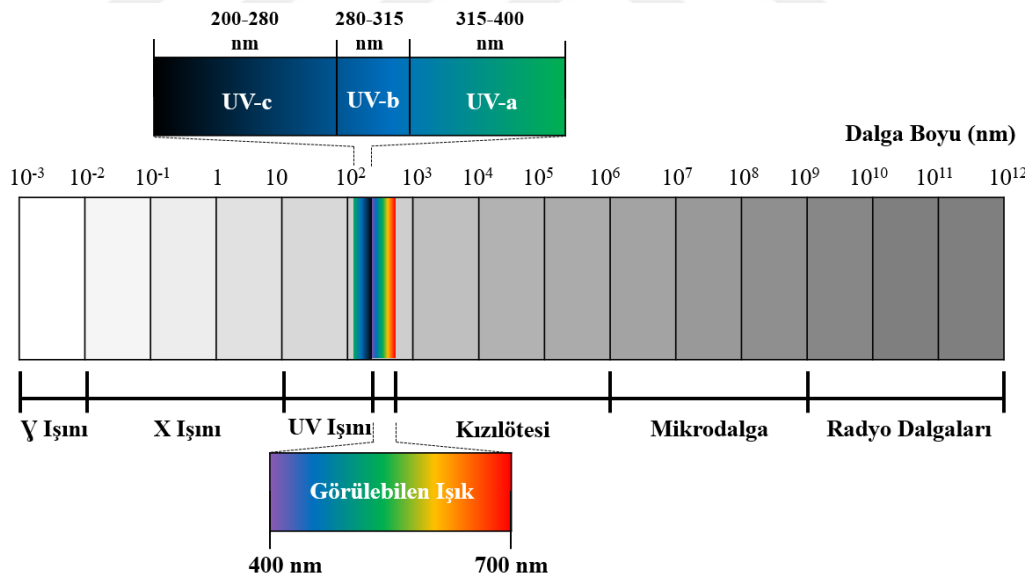


Şekil 2.3 Bazı yarı iletken fotokatalizörlere ait bant aralığı enerjileri ve ışın dalga boyları

Kimyasal açıdan incelendiğinde fotokatalitik reaksiyonun güneşten gelen ultraviyole (UV) ışınlarını adsorblayan yarı iletken bir fotokatalizör kullanılarak gerçekleştirilen ve fotokimyasal reaksiyon sonucunda özellikle hava ve sudaki kirliliklerin giderilmesinde kullanılan bir işlem olduğu görülmektedir. Fotokatalizör olarak kullanılan yarı iletken malzemelerin fotokatalitik yetenekleri değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki enerji farkı olarak ifade edilen enerji miktarına bağlıdır. Her ne kadar TiO₂ taneciklerinin uyarılması için gerekli olan bant aralığı enerjileri CdS, Fe₂O₃, WO₃ taneciklerine oranla bir miktar yüksek olsa da TiO₂ taneciklerinin aktif olduğu dalga boyunun, güneşten gelen ve atmosfere ulaşabilen UV-a ışınlarının dalga boyu aralığı olan 315-400 nm aralığında olması, dolayısıyla doğal ortama en uygun malzeme olması, TiO₂ taneciklerinin diğer yarı iletkenlere oranla daha fazla tercih edilme sebeplerindedir. TiO₂ taneciklerinin tercih edilmesinin tek nedeni fotokatalitik yetenekleri değildir. Bunun yanı sıra, asidik ve bazı temel bileşiklere maruz kaldığında kimyasal stabilitesini koruması, UV ışınlarının yokluğunda aktive

olmaması, toksik herhangi bir özellik göstermemesi ve diğer fotokatalizör malzemelere oranla daha ucuz olması nedeniyle en yaygın kullanılan fotokatalizör malzeme olarak gösterilmektedir (Hager vd., 2000; Zhao ve Yang, 2003; Husken vd., 2009; Wang vd., 2007). Kısaca, performans ve maliyet açısından değerlendirildiğinde, TiO₂ en uygun fotokatalizör malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır.

Fotokatalitik reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan UV ışınları; farklı dalga boylarına sahip olmakla birlikte, UV-a, UV-b ve UV-c olarak 3 kategoriye ayrılmaktadır (Perincek vd., 2007). Güneşten atmosfere ulaşabilen UV-a ışını (315-400 nm) en yaygın ışınlar arasındadır. Ozon tabakası bu ışınların geçmesine izin vermektedir. Güneşten atmosfere kısmen ulaşan UV-b ışını (280-315 nm) oldukça tehlikelidir. Bu ışınların büyük bir kısmı, ozon tabakası tarafından engellenmektedir. UV-c ışını ise (200-280 nm) sağlık açısından en tehlikeli ışınlardır. Ozon tabakasında büyük oranda tutulmaktadır. Işında olduğu gibi, mor ve ötesi ışımada, dalga boyu nanometre (nm) olarak tanımlanmaktadır. Farklı ışınların dalga boyu dağılımları Şekil 2.4'te (Verhoeven, 2017) gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Farklı ışınlara ait dalga boyu dağılımları (Verhoeven, 2017)

Fotokatalitik reaksiyon, ışın altında fotonların sağladığı enerjinin TiO₂ taneciklerinin bant aralığı enerjisi (E_g) miktarına eşit ya da daha fazla olduğu durumlarda elektron boşluk çiftini meydana getirmesiyle başlamaktadır. Elektronun (e^-), değerlik bandından iletim bandına ilerlemesiyle birlikte arkasında (değerlik bandında) bir boşluk (h^+) bırakmaktadır. Oluşan bu elektron-boşluk çifti de yükseltgenme-

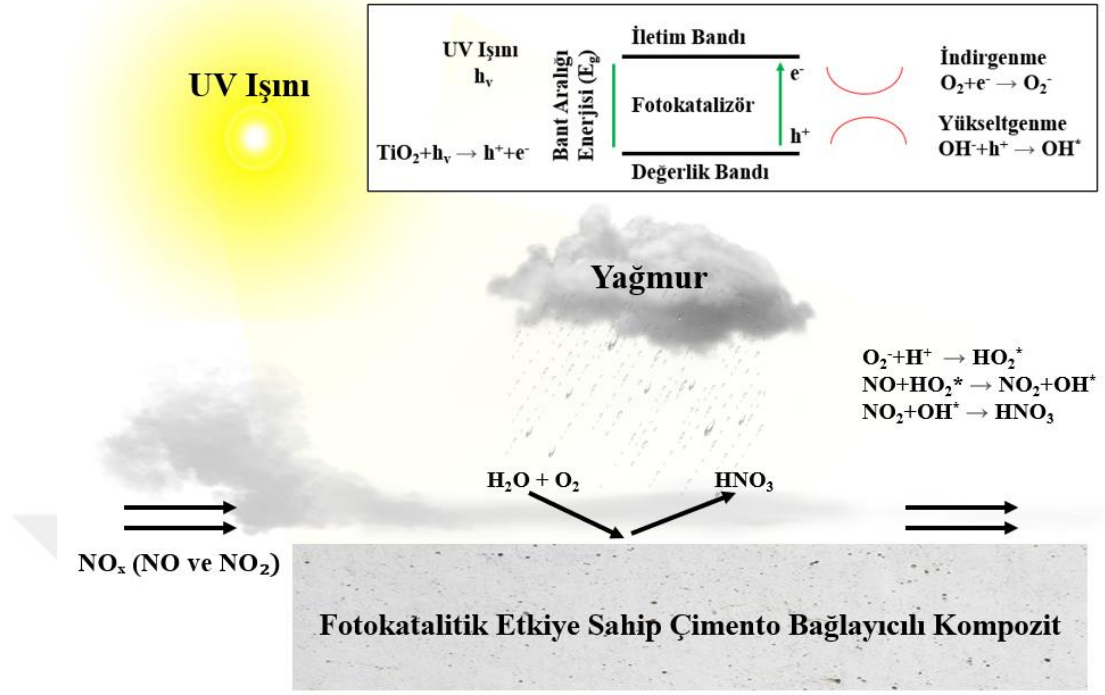
indirgenme reaksiyonlarına neden olmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmalarda TiO₂ taneciklerinin etkili bir şekilde azot oksit/dioksit (NO_x (NO ve NO₂)) gazlarının indirgenmesini sağladığı görülmüştür (Husken vd., 2009). Ayrıca TiO₂ taneciklerinin hava kalitesini olumsuz etkileyen bazı uçucu organik bileşiklerin de (VOC) etkili bir şekilde indirgenmesini sağladığı bildirilmiştir (Wang vd., 2007). Yarı iletken TiO₂ taneciklerinin fotokatalitik etkisi boyut, şekil, tip ve yarı iletken taneciklerde gerçekleşecek değişimlere oldukça bağlıdır (Znaidi vd., 2001). Bu tip yarı iletken taneciklerin çimento bağlayıcılı kompozitlerde kullanımının yeri düşünüldüğünde, TiO₂ tanecikleri içeren çimento bağlayıcılı kompozitlerin uzun vadedeki etkisinin araştırılması oldukça önemli bir hal almaktadır.

2.2.2. Titanyum Dioksitin (TiO₂) Fotokatalitik Mekanizması

Fotokatalizör bir malzeme, fotokatalitik aktivite adı verilen bir kimyasal reaksiyonu uyarmak için ışının enerjisini kullanarak azot oksit/dioksit (NO_x (NO ve NO₂)) gibi hava kirletici ajanları bozunmaya uğratan ve zararsız ürünlere dönüştüren ve/veya ortadan kaldıran, atmosferik havanın kalitesini iyileştirebilen bir malzemedir. Fotokimyasal bozunma sürecini yarı iletken fotokatalizörlerin bant aralığı enerjisine (E_g) eşdeğer veya daha yüksek bir foton enerjisine sahip bir ışının ışıması yoluyla tetiklemek gerekmektedir. Fotokatalitik reaksiyonlar titanyum dioksit (TiO₂) taneciklerinin yüzeyinde gerçekleşmektedir. TiO₂ taneciklerinin fotokatalitik reaksiyon mekanizması (süreci) aşağıda adım adım açıklanarak Şekil 2.5'te şematik olarak gösterilmiştir.

i) İlk olarak, bir ışınlama kaynağından yayılan fotonlar, fotokimyasal bozunma sürecini başlatmak için fotokatalizörlerin yüzeyine ulaşır. Fotokatalizörlerin yüzeyine ulaşan fotonların enerjisi (h_v), fotokatalizörlerin bant aralığı enerji değerine (E_g) (h_v ≥ E_g) eşit veya daha büyük olduğunda, fotokatalizörler ışımının (görünür ışın veya ultraviyole (UV) ışınları) etkisiyle uyarılır. Fotokatalitik reaksiyonun bu ilk adımında, bir ışınlama kaynağından gelen foton yardımıyla, fotokatalizörün değerlik bandından iletim bandına elektron hareketi ile değerlik bandında bir boşluk oluşur. Eşitlik 2.1'de sunulan reaksiyon elektron-boşluk (e⁻/h⁺) çiftlerinin oluşumunu göstermektedir (Zhu ve Zhou, 2019):





Şekil 2.5 TiO_2 taneciklerinin ışığa ile uyarılmasıyla başlayan fotokatalitik reaksiyonların aşamaları (Poon ve Cheung, 2007; Dylla vd., 2011; Janus ve Zając, 2016)

ii) Fotonların uyarması sonucu oluşan boşluklar (h^+), fotokatalitik reaksiyon sürecinde son derece yükseltgen özelliğe sahiptir. İkinci aşamada, boşluklar yüksek derecede aktif hidroksil radikalleri (OH^*) oluşturmak için hidroksil gruplarını yükseltmektedir (Yang vd., 2007; Zhao vd., 2007).

Daha sonra elektron alıcısı olarak iletim bandında bulunan serbest elektronu kullanarak oksijenin (O_2) indirgenmesinden süperoksit iyonu (O_2^-) radikali elde edilmektedir (Husken vd., 2009; Zhu ve Zhou, 2019; Banerjee vd., 2006). Şekil 2.5'te gösterildiği üzere yükseltgenme-indirgenme işlemi, Eşitlik 2.2'de sunulan reaksiyonları takiben gerçekleşmektedir. Genel olarak O_2 'nin yokluğunda fotokatalitik reaksiyon sürecinin neredeyse tamamen durduğunu vurgulamak önemlidir. O_2 'nin indirgenmesiyle elde edilen O_2^- oldukça aktif olduğu için ya doğrudan kirletici molekülleri oksitlemek ve parçalamak üzere saldırmakta ya da hidroksil radikallerinin oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle oksijen, fotokatalitik reaksiyon süreci için çok önemlidir. Genel olarak fotokatalitik reaksiyon sürecinde süperoksit (O_2^-) ve hidroksil (OH^-) radikallerinin efektif olarak yer aldığı söylenebilir.

Boşluk yakalama, $\text{OH}^- + \text{h}^+ \rightarrow \text{OH}^*$

Elektron yakalama, $\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$ (2.2)

iii) Son olarak, oluşan reaktif hidroksil radikalleri NO_x gazı gibi kirleticileri oksitlemektedir. Havada taşınan kirletici moleküller, TiO_2 taneciklerinin yüzeyinde, Eşitlik 2.3'te gösterilen reaksiyonlar yoluyla daha zararsız ürünlere dönüştürülmektedir.

$\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^*$

$\text{NO} + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}^*$

$\text{NO}_2 + \text{OH}^* \rightarrow \text{HNO}_3$ (2.3)

2.2.3. Fotokatalitik Özelliği Etkileyen Faktörler

Titanyum dioksit (TiO_2) taneciklerinin fotokatalitik aktivitelerini etkileyen birtakım etkenler bulunmakta olup, bunların bir kısmı doğrudan fotokatalizör ile ilişkilidir. Örneğin; spesifik yüzey alanı, tane boyutu, kristal yapısı ve fazı bu faktörler arasında bulunmaktadır. Bunun yanı sıra; kirlilik konsantrasyonu, ışın türü, ışının yoğunluğu, dalga boyu ve süresi, ortamın sıcaklığı, nem durumu ve pH derecesi fotokatalitik aktivite üzerine etki eden diğer faktörler arasındadır. Bu faktörlerin fotokatalitik aktivite üzerindeki genel etkileri aşağıda detaylandırılmıştır.

2.2.3.1. Titanyum Dioksitin (TiO_2) Özgül Yüzey Alanı ve Tane Boyutunun Fotokatalitik Özelliğe Etkisi

Titanyum dioksit (TiO_2) taneciklerinin fotokatalitik aktivitesi spesifik yüzey alanı ve tane boyutu ile doğrudan ilişkilidir. Fotokatalitik reaksiyonlar, fotokatalizör malzemenin yüzeyinde gerçekleştiğinden, fotokatalitik aktivite doğrudan adsorpsiyonun gerçekleştiği toplam yüzey alanına ve bununla ilişkili olan tane boyutuna bağlı olmaktadır. Bu parametre üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen (Carrera vd., 2007; Calza vd., 2007; Jiu vd., 2007), fotokatalitik aktivitenin yarı iletkenin yüzey alanından ve tane boyutundan tam anlamıyla nasıl etkilendiği, henüz kesinlik kazanmamıştır. Gerçekleştirilen çalışmalarda optimum tane boyutu olarak farklı değerler bildirilmiş olsa da, TiO_2 tane boyutunun belirli bir seviyeye kadar

azalmasının fotokatalitik aktiviteye olumlu etkisi olduğu bilinmektedir (Zhang vd., (1998); Jang vd., (2001); Maira vd., (2000); Almquist ve Biswas, (2002); Wang vd., (1997)). TiO_2 tane boyutunda meydana gelen azalma spesifik yüzey alanında artışa neden olmakta ve bu durumda fotokatalitik aktivitenin artmasına katkıda bulunmaktadır. Tane boyutundaki artış her ne kadar fotokatalitik aktivite için gerekli olan optik özellikleri iyileştirse de spesifik yüzey alanındaki azalma bu kazancı ortadan kaldırmaktadır (Lin vd., 2006). Ek olarak TiO_2 taneciklerinin tane boyutundaki azalma, topaklanmayı kolaylaştırabilmekte ve bu durum aktif yüzey alanlarının mevcudiyetini ve kirleticilerin fotokatalizör yüzeyindeki etkileşimini azaltmakta ve böylece fotokatalitik aktiviteyi düşürebilmektedir (Lin vd., 2006; Maira vd., 2000; Pellegrino vd., 2017; Yuangpho vd., 2015).

2.2.3.2. Titanyum Dioksitin (TiO_2) Kristal Yapısının Fotokatalitik Özelliğe Etkisi

Titanyum dioksit (TiO_2) taneciklerinin yaygın olarak kullanılan fazları daha önce de belirtildiği üzere anataz ve rutil fazlarıdır. Her ne kadar farklı sonuçlar olsa da genel olarak anataz fazı, rutil fazına oranla daha yüksek fotokatalitik aktivite sağlamaktadır. (Brown vd., 1985; Sclafani vd., 1990; Tanaka vd., 1991; Fox ve Dulay, 1993; Etacheri, 2015; Wang vd., 2015; Garcia-Segura ve Brillas, 2017; Ilie vd., 2017). Bununla birlikte, bazı araştırmacılar rutil fazın, anataz fazına oranla daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu bildirmiştir (Watson vd., 2003; Mills vd., 2003; Jia vd., 2018; Vijayarangamuthu vd., 2020). TiO_2 taneciklerinin anataz ve rutil fazlarının fotokatalitik aktiviteleri arasındaki farkların kristal yapılarıyla doğrudan ilişkili olduğu belirlenmiştir (Reza vd., 2017; Xu vd., 2011; Schindler ve Kunst, 1990; Schneider vd., 2014).

2.2.3.3. Titanyum Dioksitin (TiO_2) Kullanım Miktarının Fotokatalitik Özelliğe Etkisi

Titanyum dioksit (TiO_2) taneciklerinin fotokatalitik aktivitesi üzerine etkili olan bir diğer parametre de kullanılan fotokatalizör miktarıdır. TiO_2 taneciklerinin yüzeyinde fotonların etkin bir şekilde adsorpsiyonunu sağlamak ve fazla fotokatalizör kullanımını önlemek adına optimum düzeyde fotokatalizör kullanmak gereklidir. Optimum TiO_2 miktarı, tane boyutu, spesifik yüzey alanı vb. birçok parametreye

bağlıdır (Krýsa vd., 2004). Fotokatalizör miktarındaki artışın fotokatalitik aktivite oranında/miktarında artışa neden olduğu literatürde mevcut birçok çalışma ile bildirilmiştir (Qamar vd., 2005; Hung ve Yuan, 2000; Azad ve Gajanan, 2017a; Azad ve Gajanan, 2017b; Azad ve Gajanan, 2017c). Öte yandan fotokatalitik aktivitedeki bu artışın belirli bir TiO_2 miktarına kadar geçerli olduğunu ve bu değerden sonra sabit kaldığını veya azaldığını belirten çalışmalar da vardır (Zhang vd., 2002; Daneshvar vd., 2003; Sohrabi ve Ghavami, 2008; Coleman vd., 2007; Chen ve Liu, 2007; Huang vd., 2019).

2.2.3.4. Kirlilik Konsantrasyonunun Fotokatalitik Özelliğe Etkisi

Titanyum dioksit (TiO_2) taneciklerinin fotokatalitik aktivitesi üzerine etkili olan bir diğer parametre kirlilik tipi ve konsantrasyonudur. Kirletici konsantrasyonunun belirli bir seviyeye kadar artması ile fotokatalizörün indirgeme hızı da artmaktadır. Ancak bu belirli seviyenin ötesinde kirletici konsantrasyonundaki daha fazla artış, fotokatalitik aktivite hızında bir azalmaya neden olmaktadır (Kiriakidou vd., 1999; Kabra vd., 2004; Saquib, 2003; Sivalingam vd., 2003; Saquib ve Muneer, 2003; Sakthivel vd., 2003; Augugliaro vd., 2002; Sohrabi vd., 2009). Bu azalmanın olası nedenlerinden biri yüksek miktardaki kirletici konsantrasyonu ile fotokatalizörlerin yüzeyindeki aktif yüzey alanlarının ışınlama yoluyla uyarılmasının önlenmesi ve bunun sonucunda fotokatalitik indirgeme için gereken hidroksil (OH^*) ve süperoksit iyonu (O_2^-) radikallerinin daha fazla üretilmesinin engellenmesi olarak gösterilmektedir (Azad ve Gajanan, 2017c; Augugliaro vd., 2002; Saquib ve Muneer, 2003; Kiriakidou vd., 1999; Mazierski vd., 2017). Bir başka sebep olarak ise kirletici moleküllerin ışınların önemli bir kısmını adsorbe etmesi ve böylece TiO_2 taneciklerinin yeterli miktarda ışınlamaya maruz kalamaması ve dolayısıyla fotokatalitik indirgeme miktarının bir miktar azalması olarak gösterilebilmektedir (Jun vd., 2006).

2.2.3.5. Işının Fotokatalitik Özelliğe Etkisi

Fotokatalitik aktivite üzerinde en etkili faktörlerden birisi de fotokatalizörün ışın adsorpsiyon yoğunluğudur. Işın adsorpsiyon yoğunluğu arttıkça fotokatalitik aktivite de artmaktadır (Zhang vd., 2019). Fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesinin başlatılması için temel gereksinimlerden biri, fotokatalizörün yüzeyine ulaşan fotonların enerjisinin ($h\nu$), bant aralığı enerjisine (E_g) eşit veya daha büyük olmasıdır.

Fotokatalizör tarafından ışın enerjisinin yüksek miktarda adsorbe edilmesi yüksek fotokatalitik aktivite potansiyeli sağlamaktadır (Karunakaran ve Senthilvelan, 2005; Qamar vd., 2006; Walter vd., 2010; Joo vd., 2013; Matos vd., 2018). Gerçekleştirilen çalışmalarda fotokatalizörün reaksiyon hızının artan ışın yoğunluğu ile arttığı ve daha yüksek miktarda ışın adsorpsiyonu ve daha fazla elektron-boşluk çifti oluşumu ile sonuçlandığı bildirilmiştir (Curcó vd., 2002; Bahnemann; 1999; Hung ve Yuan, 2000; Xiao vd., 2007; Aguado vd., 1994). Bununla birlikte artan ışın yoğunluğu ile artan foton sayısına rağmen aktif alanların sınırlı olması sebebiyle belirli seviyeden sonra ışın yoğunluğundaki artışın fotokatalitik aktiviteye etkisi olmamaktadır (Xiao vd., 2007; Ollis vd., 1991; Reza vd., 2017).

2.2.3.6. Sıcaklık ve Nemin Fotokatalitik Özelliğe Etkisi

Fotokatalitik aktivitede etkili olan yük taşıyıcıların kinetik davranışında reaksiyon sıcaklığı da önemli bir role sahiptir. Daha verimli bir fotokatalitik aktivite süreci sağlamak için, adsorpsiyon-desorpsiyon süreçleri arasında bir denge sağlanmalıdır. Sıcaklığın bu süreçler üzerindeki etkisi göz önüne alındığında, fotokatalitik aktivite açısından sıcaklık için optimum bir aralık veya değer bulunmaktadır (Soares vd., 2007; Pichat ve Hermann, 1989; Gogate ve Pandit, 2004; Kim vd., 2002; Ollis vd., 1989; Hermann, 1999). Genel olarak sıcaklık arttıkça fotokatalizör yüzeyindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızı artmaktadır (Azad ve Gajanan, 2017c). Aşırı yüksek sıcaklık fotokatalitik aktiviteyi azaltmaktadır. Ayrıca kirletici maddelerin fotokatalitik aktivite ile zararsız ürünlere dönüştürülmesinde su moleküllerinin de önemli bir rolü bulunmaktadır (Zhang vd., 2020). Fotokatalitik aktivite için su gerekli bir unsurdur. Fotokatalizörler, ışının varlığında su molekülleri ile etkileşimi sonucunda radikal türlerin (hidroksil ve/veya süperoksit radikalleri) oluşumu sağlanmaktadır (Kim vd., 2002). Su moleküllerinin konsantrasyonu, fotokatalizör yüzeyinde karbon birikintilerinin oluşmasına neden olarak fotokatalizörün aktivitesini azaltabilmektedir (Einaga vd., 1999; Einaga vd., 2002). Daha yüksek nem konsantrasyonunda fotokatalizör yüzeyinde bir film tabakası oluşabilmekte ve bu durum kirletici moleküllerin adsorpsiyonunun azalmasına ve fotokatalitik reaksiyonların oluşmasının engellenmesine neden olabilmektedir (Zhang vd., 2007; Zhang vd., 2020; Rismanchian vd.,2014). Bu bağlamda kirletici bileşiklerin hidrofilik/hidrofobik özelliklerine, nemin yoğunluğu ve konsantrasyonu vb. özelliklere bağlı olarak nem,

kirleticinin fotokatalitik indirgeme hızını hem olumlu hem de olumsuz etkileyebilmekte olup, birçok çalışmada bu yönde sonuçlar elde edilmiştir (Einaga vd., 1999; Einaga vd., 2002; Ao vd., 2003; Maggos vd., 2007; Kim vd., 2002; Zhang vd., 2020; Zhang vd., 2007; Hay vd., 2015).

2.3.Çimento Bağlayıcı Kompozitlerde Titanyum Dioksitin (TiO₂) Kullanımı ile İlgili Daha Önce Gerçekleştirilen Çalışmalar

İnert bir malzeme olan titanyum dioksit (TiO₂), çimento bağlayıcı kompozitlere farklı kristal faz ve tane boyutlarında ilave edilerek ya da çimento yerine ikame edilerek kullanılmaktadır. Kullanılan TiO₂ taneciklerinin farklı faz, boyut ve miktarda kullanımı, kompozitin azot oksit/dioksit (NO_x (NO ve NO₂)) indirgeme özellikleriyle birlikte erken ve nihai yaş mühendislik özelliklerine de etki etmektedir. Daha önce de belirtildiği üzere çimento bağlayıcı kompozitlere fotokatalizör malzemeler ile NO_x indirgeme kabiliyeti kazandırılarak hava kirliliği ile büyük oranda mücadele edilebilmektedir. Çimento bağlayıcı kompozitler kullanılarak üretilen yapısal/yapısal olmayan elemanların geniş yüzey alanları, fotokatalitik reaksiyonların gerçekleştirilmesi adına ideal bir seçenek olarak görülmektedir. TiO₂ ikameli çimento bağlayıcı kompozitlerden etkin fotokatalitik aktivite elde etmenin önündeki en önemli zorluklardan biri, güneş ışınlarının, çimento bağlayıcı kompozitin tüm yüzeylerine derinlemesine bir şekilde ulaşmasının sağlanmasıdır. Bu sebeple, çimento bağlayıcı kompozitlerden etkin bir fotokatalitik aktivite sağlanması, ilgili tüm faktörlerin dikkate alınarak optimize edilmiş tasarım, geliştirme ve üretim süreçlerine bağlıdır. Mevcut literatürde, NO_x indirgeme kabiliyeti olan sürdürülebilir fotokatalitik etkiye sahip yapı malzemeleri geliştirmek için çimento bağlayıcı kompozitlerde TiO₂ taneciklerinin kullanımına odaklanan birçok çalışma bulunmakta olup bu bölümde bu çalışmalara yer verilerek çözülmeyen problemler ana hatlarıyla tartışılmıştır.

Literatürde daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda TiO₂ taneciklerinin fotokatalitik aktivitesi ve TiO₂ içeren çimento bağlayıcı kompozitlerin fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmaların birçoğu fotokatalitik aktiviteyi karakterize etmek ve geliştirmek üzerine yapılmış olup, fotokatalitik reaksiyonların çimento bağlayıcı kompozitler üzerindeki uzun vadeli potansiyel etkisini değerlendirmek için nispeten az sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Çimento bağlayıcı kompozitlerin uzun vadede, farklı ortam şartlarında mikro yapısı ve kimyası değişebilmektedir.

Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcı kompozitlerin geliştirilmesi tüm bu etkiler göz önüne alınarak yapılmalıdır. Tez kapsamında erken ve ileri yaşlarda, TiO_2 içeren çimento bağlayıcı kompozitlerin bileşimi, yapısı ve özelliklerinin fotokatalitik reaksiyonlar üzerindeki etkisine odaklanılmıştır. Kimyasal olarak reaktif olmayan (inert) TiO_2 taneciklerinin çimento bağlayıcı kompozitlere ikamesi ve uzun vadeli özellikleri üzerindeki etkisine ilişkin temel incelemeler, sahada uzun vadeli kullanım için bu malzemelerin uygunluğunu kanıtlamak adına kapsamlı bir şekilde değerlendirilmelidir. Çimento bağlayıcı kompozitlerin atmosferdeki NO_x gazını yüzeyine verimli bir şekilde adsorbe ettiği bilinmesine rağmen erken ve ileri yaşlardaki fotokatalitik aktivitesi ayrıntılı bir şekilde belirlenmelidir. Nispeten yeni olan bu teknolojinin, dünyanın çeşitli bölgelerinde kullanılmaya başlandığı düşünüldüğünde (Şekil 2.6) bu teknolojiden daha iyi yararlanmak adına dikkatli ve detaylı deneysel çalışmaların yapılması gerekmektedir.



Şekil 2.6 Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcı kompozit kullanılarak üretilen a) tüneller (De Marco vd., 2013), b) hastane (Topçu vd., 2020), c) köprü (De Marco vd., 2013) ve d) kilise (Cassar vd., 2003) yapıları

Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcı kompozitlerin performansı ve verimliliği, karışım tasarımına ve üretim prosesine büyük ölçüde bağlıdır. Bu nedenle

fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin geliştirilmesi aşamasında fotokatalitik aktiviteyi etkileyen ana parametreler dikkate alınarak ve gerçek saha koşulları olabildiğince simüle edilerek malzeme tasarımlarının geliştirilmesi gerekmektedir.

Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerde TiO_2 taneciklerinin homojen dağılımı fotokatalitik aktiviteyi doğrudan etkilemektedir. Nano boyutta TiO_2 içeren sistemlerde nano malzemelerinin topaklanması genel bir problem olup, bu duruma nano malzemelerin yüksek yüzey alanı ve tanecikler arasındaki yoğun yüzey etkileşimi sebep olabilmektedir (Kawashima vd., 2014). Bu nedenle diğer nano malzemeler için olduğu gibi nano boyutta TiO_2 taneciklerinin de çimento bağlayıcılı kompozitlerde homojen dağılımını sağlamak adına uygun karıştırma yöntemi kullanmak oldukça önemlidir. Nano boyutta TiO_2 taneciklerinin çimento bağlayıcılı kompozitler boyunca dağılımını ve bu tür sistemlerin özellikleri üzerindeki etkilerini, özellikle fotokatalitik aktiviteyi dikkate alarak araştırmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Macphee ve Folli, 2016; Yousefi vd., 2013; Dantas vd., 2019; Sahin vd., 2021). Nano boyutta TiO_2 taneciklerinin çimento bağlayıcılı kompozitlerde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak ve taneciklerin yüzey yükünün durumunu sonuçlar doğrultusunda değiştirerek en iyi fotokatalitik aktivite değerini elde etmek amacıyla literatürde farklı prosedürler kullanılmaktadır.

Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerde fotokatalizör tipi ve kristal fazının fotokatalitik aktivite üzerinde önemli derecede etkili bir faktör olduğu göz önüne alınarak çimento bağlayıcılı kompozitlere ikame edilen farklı fazdaki TiO_2 tanecikleri ile fotokatalitik aktivite arasındaki ilişkiyi belirlemek, üretilebilirlik ve fotokatalitik aktivite bakımından optimum koşulları sağlamak adına oldukça önemlidir. Farklı TiO_2 fazlarının çimento bağlayıcılı kompozitlerin fotokatalitik aktivitesi üzerindeki etkisi ile ilgili çok sayıda çalışma, anataz ve rutil fazlarının kombinasyonu ile (%80 anataz ve % 20 rutil) elde edilen “Degussa P25” adlı ticari ürünün tekli kullanımlara oranla daha iyi aktivite gösterdiğini bildirmektedir (Chen ve Poon, 2009; Rhee vd., 2018; Poon ve Cheung, 2007) Ancak, bunun tam tersi yönde çalışmalarda mevcuttur (Park vd., 2020). Öte yandan, anataz fazının daha etkili olduğu kabul edilse de (Yu ve Brouwers, 2009; Melo vd., 2012), Poon ve Cheung (2007) tarafından yapılan çalışmada tam tersi bir davranış gözlemlenmiştir. Çalışmada farklı

TiO₂ fazlarına sahip çimento bağlayıcılı harç karışımların fotokatalitik aktivitesi belirlenmiş ve rutil fazı içeren karışımların anataz fazı içeren karışımlara oranla daha iyi aktivite sergilediği tespit edilmiştir.

Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerde TiO₂ tane boyutunun fotokatalitik aktivite üzerinde önemli derecede etkili bir faktör olduğu göz önüne alınarak çimento bağlayıcılı kompozitlere ikame edilen TiO₂ taneciklerinin tane boyutu ile bu tür sistemlerin fotokatalitik aktivitesi arasındaki ilişkiyi ele alan çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Genel olarak daha yüksek yüzey alanına sahip TiO₂ taneciklerinin, daha düşük yüzey alanına sahip TiO₂ taneciklerine kıyasla daha iyi fotokatalitik aktivite yeteneği sergilediği tespit edilmiştir (Chen ve Poon, 2009, Husken vd., 2008; Hunger vd., 2008, Meng vd., 2020 ve Folli vd., 2010).

Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerde fotokatalitik reaksiyonların etkinliği üzerinde TiO₂ kullanım miktarının önemli derecede etkili bir faktör olduğu göz önüne alındığında kullanılacak optimum TiO₂ miktarını belirlemek oldukça önemlidir. Büyük miktarlarda nano malzemelerin varlığı, topaklanma eğilimini artırabildiğinden malzemelerin homojen dağılımını daha da zorlaştırabilmekte ve bu da verimliliği olumsuz etkileyerek, fotokatalitik aktivitede bir azalmaya yol açabilmektedir (Senff vd., 2013; Xu vd., 2020). Chen ve Poon (2009) tarafından da bildirildiği gibi, TiO₂ kullanım oranındaki belirgin bir artış, fotokatalitik aktivite kabiliyetinde orantılı bir artış göstermemektedir. Bu nedenle çeşitli çalışmalarda verimli fotokatalitik aktivite kabiliyeti sağlamak için optimum TiO₂ kullanım oranı/aralığı için belirli bir eşğin olduğu tespit edilmiştir (Lucas vd., 2013; Chen vd., 2018; Karapati vd., 2014; Xu vd., 2020).

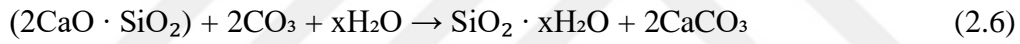
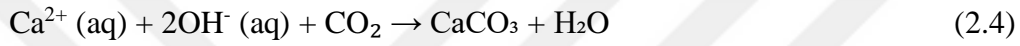
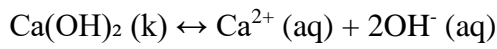
Çimento bağlayıcılı kompozitlerde fotokatalizör olarak kullanılan TiO₂ taneciklerinin özellikleri fotokatalitik aktivite üzerinde önemli etkilere sahip olsa da bu tür sistemlerde karışım bileşimi, özellikle içeriğe özgü mikroyapısal değişiklikler nedeniyle fotokatalitik aktiviteyi önemli bir şekilde etkilemektedir. Pérez-Nicolas ve diğerleri (2015), çimento bağlayıcılı kompozitlerde kalsiyum alüminatların varlığının fotokatalitik aktivite için faydalı olduğunu belirtmiştir. Guo ve Poon (2018), beyaz portland çimentosu kullanımının, geleneksel portland çimentosuna göre daha yüksek fotokatalitik aktivite sağladığını belirtmiştir. Sugrañez ve diğerleri, (2013) daha yüksek miktarda hidrasyon ürünü oluşumunun gözeneklerin doldurulması yoluyla

daha yoğun bir mikro yapı sağladığını ve bu durumun fotokatalitik aktiviteyi azalttığını, daha düşük miktarda hidrasyon ürünü ve çimento taneleri arasındaki boşluğu dolduran adsorbe su miktarının artmasının ise daha gözenekli bir yapı sağladığını ve bu durumun daha yüksek fotokatalitik aktivite sağladığını belirtmiştir. Yapılan bazı araştırmalarda da (Meng vd., 2020, Matějka vd., 2012, Lee vd., 2014, Guo vd., 2015 ve Boonen ve Beeldens 2014) artan gözeneklilikle birlikte fotokatalitik aktivite oranında artışlar gözlemlenmiştir. Chen ve diğerleri, (2020) gözenekliliğin fotokatalitik aktiviteye olumlu katkısı olduğunu belirtmiştir. Gözenekler, kirleticilerin kolayca akması için bir kanal görevi üstlendiğinden, fotokatalizörlerin birikmesi için daha fazla yüzey alanı ve son ürünlerin birikimi için daha fazla alan sağlayarak fotokatalizör yüzeyinin kaplanmasını önlemektedir.

Fotokatalitik reaksiyonları atmosferik koşullara maruz kalan çimento bağlayıcı kompozitlerin yüzeyinde meydana gelen yüzeysel reaksiyonlar olarak tanımlamak mümkündür. Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcı kompozitlerde, özellikle ileri yaşlarda karbonatlaşma derecesinin ve devam eden hidrasyon reaksiyonlarının fotokatalitik verimliliğe ve NO_x indirgeme kabiliyetine etkilerinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcı kompozitlerde karbonatlaşma ve devam eden hidrasyon reaksiyonları ileri yaşlarda fotokatalitik verimlilik üzerinde oldukça etkilidir. Karbonatlaşma ile betonun faz bileşimi değişmektedir. Bunun sonucunda betonun pH derecesi ve gözeneklilik durumu da etkilenmektedir. Ayrıca emilen karbondioksit (CO₂) hidrasyon ürünleriyle reaksiyona girerek kalsiyum karbonat (CaCO₃) oluşumuna neden olduğu için toplam yüzeydeki TiO₂ içeriği azalmaktadır. Karbonatlaşmanın fotokatalitik aktivite üzerindeki etkilerinin anlaşılması ve verimliliğinin artırılması adına gerçekleştirilen çalışmalar literatürde oldukça sınırlı sayıdadır. Bu nedenle karbonatlaşma mekanizmasının anlaşılması ve fotokatalitik performansı ve verimliliği nasıl etkilediğinin belirlenmesi için tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar literatüre önemli manada katkı sağlayacaktır.

Bilindiği üzere, çimento bağlayıcı kompozitler atmosferik karbondioksite ve neme maruz kaldıklarında karbonatlaşmaya uğrarlar. Karbonatlaşmanın ardından çimento bağlayıcı kompozitlerin gözeneklilik ve içyapısındaki değişikliklerle birlikte malzemenin yüzeyinin kimyasal bileşimi de değişmektedir. Karbonatlaşma, çimento

bağlayıcı kompozit malzemelerde alt tabakada fiziksel olarak herhangi bir bozulmaya neden olmasa da kimyasal bileşim, gözenek yapısındaki değişiklikler ve fotokatalitik reaksiyonların ultraviyole (UV) ışınlarının ulaştığı karbonatlaşmış yüzeyde meydana geldiği düşünüldüğünde, fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcı kompozitlerin performansı üzerinde önemli etkiye sahip olmaktadır. Karbonatlaşma, karbondioksitin kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) (Eşitlik 2.4), kalsiyum silikat hidrat jeli (C-S-H jeli) (Eşitlik 2.5) ve susuz kalsiyum silikatlar (C_3S ve C_2S) (Eşitlik 2.6) gibi ana hidratasyon ürünleriyle reaksiyona girmesiyle gerçekleşmektedir (Papadakis vd., 1991).



Yüzeyde kalsiyum karbonat oluşumu, fotokatalitik reaksiyonların gerçekleştiği yüzeyde bulunan TiO_2 taneciklerinin (ve fotokatalitik olarak aktif alanlar) bu karbonatlaşma ürünleri ile kaplanarak örtülmesine neden olabilmektedir. TiO_2 içeren çimento bağlayıcı kompozitler hidrofilik özellikte olduğundan yüzeydeki su bir mikro tabaka oluşturmaktadır (Fujishima vd., 2008). Bu mikro tabaka hem karbondioksit emilimi hem de fazla kalsiyum hidroksitin çözünmesi için yüzey alanını arttıracığından aktif bölgelerin kalsiyum karbonat ile olası kaplanma ihtimalini daha da arttırmaktadır. Karbonatlaşma sırasında, çimento bağlayıcı kompozitlerde meydana gelen değişikliklerin fotokatalitik aktiviteyi etkileyeceği açıktır. Çünkü fotokatalitik reaksiyonların UV ışınının altında malzemenin yüzeyinde meydana geldiği bilinmektedir. Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcı kompozitlerin çoğunun dış ortamda olduğu düşünüldüğünde ileri yaşlarda bu malzemelerin fotokatalitik aktivitesi ve uzun vadeli karbonatlaşma oranları dikkate alınmalıdır. Bununla birlikte, tüm bu varsayımlar yalnızca portland çimentosu içeren kompozitlerin karbonatlaşması düşünüldüğünde geçerli olmaktadır. Literatürde birçok çalışmada belirtildiği üzere karbonatlaşmanın çimento bağlayıcı kompozitlerin

mikroyapısı üzerindeki etkisi her zaman aynı şekilde gerçekleşmemektedir. Örneğin, puzolanik katkıların ikame edildiğinde, karbonatlaşmanın kompozitin mikroyapısında bir gözeneklilik azalmasına neden olmadığı çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (Shi vd., 2016; Serdar vd., 2017; Shah vd., 2018). Buna ilaveten, gözeneklilikteki değişikliklerin ve farklı karbonatlaşma tiplerinin TiO_2 tanecikleri üzerinde yaptığı etkinin fotokatalitik aktivitenin azalmasına neden olan ana faktörlerden biri olup olmadığı da net değildir. Ayrıca çeşitli puzolanik katkıların sisteme ikame edilmesiyle farklı tipteki karbonatlaşma çeşitlerine (kalsiyum hidroksit ve kalsiyum silikat hidrat jelin karbonatlaşması) bağlı olarak fotokatalitik aktivitenin azalıp azalmadığı veya hangi oranda azaldığı hakkında da literatürde şimdiye kadar detaylı ve sistematik bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Karbonatlaşma sonucunda çimento bağlayıcı kompozitlerdeki mikroyapısal değişiklikler büyük oranda kalsiyum hidroksit miktarının etkisiyle doğrusal olarak artan karbondioksit bağlama kapasitesine ve kompozitin faz bileşimine bağlıdır. Karbondioksitin kalsiyum hidroksitle reaksiyonu, kalsiyum karbonat oluşumuna ve bunun sonucunda, daha yoğun bir yapı oluşumuna neden olmaktadır. Puzolanik katkının ikamesi ile daha düşük CaO/SiO_2 oranı nedeniyle çimento bağlayıcı kompozitlerin karbondioksit bağlama kapasitesi azalmakta ve ikincil kalsiyum silikat hidrat jeli oluşturmak için kalsiyum hidroksit tüketilmektedir. Termodinamik modelleme, kalsiyum silikat hidrat jelinin karbonatlaşmasının kalsiyum hidroksit karbonatlaşmasından sonra gerçekleştiğini öngörürken (Glasser ve Matschei, 2007; Shi vd., 2016) deneysel veriler kalsiyum silikat hidrat jelinin ve kalsiyum hidroksitin karbonatlaşmasının aynı anda gerçekleştiğini göstermektedir (Castello vd., 2009; Morandea vd., 2014; Shah vd., 2018). Kalsiyum silikat hidrat jelinin karbonatlaşma mekanizması, kalsiyum silikat hidrat jel katmanlarının dekalsifikasyonu ve amorf silika oluşumu tarafından yönetilen kalsiyum hidroksitin karbonatlaşmasından farklıdır (Sevelsted ve Skibsted, 2015). Kalsiyum silikat hidrat jelinin karbonatlaşması katıların hacminde azalmaya (karbonatlaşma/dekalsifikasyon büzülmesi olarak bilinir) ve gözeneklerin kabalaşmasına, toplam kompozit gözenekliliğinin artmasına neden olur. Ayrıca yalnızca portland çimentosu içeren kompozitlerde de toplam gözenek miktarı azaltılsa bile, karbonatlaşmanın ardından gözeneklerin kabalaştığının gözlemlendiğini de belirtmek gerekir (Shah vd., 2018). Bununla birlikte, kompozitlerin iç gözenekliliğinin, karbonatlaşmanın kaçınılmaz olduğu gerçek yüzey gözenekliliğini yansıtmadığına dikkat edilmelidir.

Kalsiyum hidroksit karbonatlaşması ile gözenekliliğin azalması ve kalsiyum silikat hidrat jel karbonatlaşması ile gözenekliliğin artması mikroyapısal açıdan değerlendirildiğinde farklı karbonatlaşma reaksiyonlarının tetiklenmesi ile çimento bağlayıcılı kompozitlerin yüzeyinin gözenek yapısındaki değişiklikler kontrol edilerek fotokatalitik özelliklerin optimize edilebilecek olması bu tez çalışmasının özgün noktalarından biridir. Tez kapsamında, yeni tasarlanacak fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin fotokatalitik aktivite açısından kararlılık kabiliyeti, farklı mertebelerde karbonatlaşma ve hidratasyon reaksiyonları sonunda belirlenerek mevcut durum ortaya konacaktır.

Bir diğer önemli husus, karbonatlaşma etkisinin fotokatalitik reaksiyonların seçiciliği üzerindeki etkisidir. Fotokatalitik reaksiyonların verimli bir şekilde gerçekleşebilmesi için çimento bağlayıcılı kompozitlerin optimum özellikleri sağlansa bile fotokatalitik aktivite miktarı çok az değerlerde kalabilmektedir (Bloh vd., 2014). Azot oksit (NO) gazının fotokatalitik aktivitesi sırasında önce azot dioksit (NO₂) oluşur ve ardından nitratlara (NO₃⁻) oksitlenmektedir. Oluşan NO₂ gazının bir kısmı atmosfere salınabilir. NO₂ gazının toksisitesi NO gazından önemli ölçüde daha yüksek olduğundan (Yang vd., 2017) fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin seçicilik yeteneği önemli bir özelliktir ve bu konuda sınırlı sayıda araştırma bulunmaktadır. Daha önce gerçekleştirilen çalışmalar esas olarak fotokatalizörün kendisinin modifikasyonu yoluyla fotokatalitik reaksiyon seçiciliğinin iyileştirilmesine odaklanmıştır (Bloh vd., 2014; Kou vd., 2017). Bununla birlikte fotokatalizör çimento bağlayıcılı kompozite ikame edilerek kullanıldığında saf fotokatalizörlere kıyasla daha yüksek seçicilik değerleri gözlemlenebilmektedir. Yine de bu davranışın altında yatan nedenler tam olarak anlaşılamamıştır. Yakın zamanda gerçekleştirilen çalışmalar, fotokatalizörün ikame edildiği çimento bağlayıcılı kompozitin kimyasal bileşiminin NO₂ gazı miktarının azalması üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Bu nedenle yüksek NO₂ adsorpsiyon kapasitesine sahip bir yüzey sağlamak seçicilik iyileştirmek için potansiyel bir çözüm olabilecektir. Bu nedenle karbonatlaşmanın seçicilik üzerindeki etkileri kapsamlı bir şekilde belirlenmelidir. Kalsiyum hidroksit ve kalsiyum silikat hidrat jelinin yüksek NO₂ adsorpsiyon kapasitesi hesaba katıldığında (Zhang vd., 2008; Krou vd., 2013), çimento bağlayıcılı kompozitlerin fotokatalitik reaksiyonların verimliliği için mükemmel bir seçenek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte kalsiyum karbonatların NO₂ gazını

adsorbe etme kabiliyeti kalsiyum hidroksit ve kalsiyum silikat hidrat jeline kıyasla önemli ölçüde daha düşük olduğundan karbonatlaşma etkisinin daha fazla değerlendirilmesi gerekmektedir (Nelli ve Rochelle, 1996). Tüm bu bilgiler ışığında tez çalışmaları, çimento bağlayıcılı kompozitlerde karbonatlaşma reaksiyonlarının fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisini araştırmayı amaçlamaktadır. Bu nedenle karbonatlaşmanın neden olduğu fizikokimyasal değişiklikler analiz edilmiş ve matristeki kalsiyum hidroksitin etkisi araştırılmıştır. Fotokatalitik etki üzerinde oluşturabilecekleri olası olumsuz etkilerin azaltılması/ortadan kaldırılması ve sürdürülebilir kalkınmaya katkı sağlanması amacı ile, karbonatlaşma ve devam eden hidratasyon reaksiyonlarının fotokatalitik reaksiyonlar ve NO_x indirgeme kabiliyetlerine etkileri belirlenmiştir.



3.DENEYSEL PROGRAM

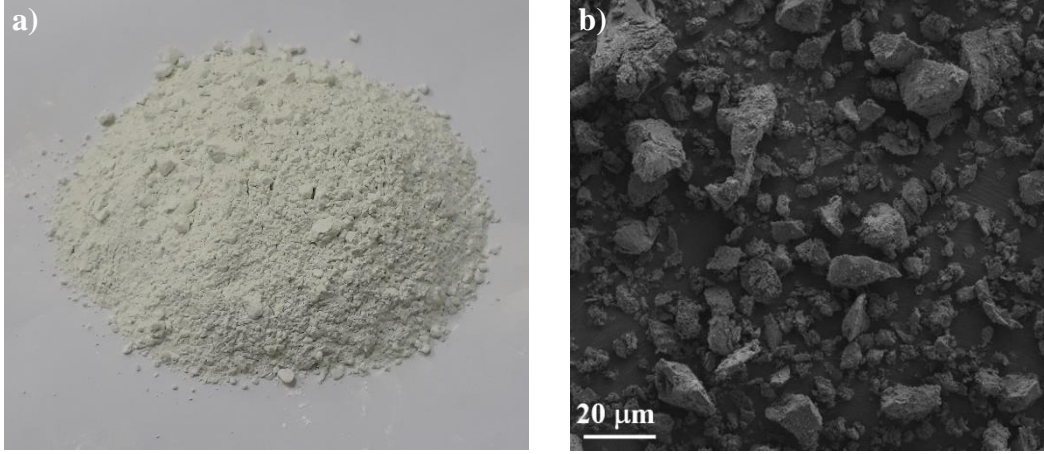
Bu bölümün “Kullanılan Malzemeler” kısmında deneysel çalışmalarda kullanılan malzemelerin temini ve fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında temel bilgiler detaylı olarak sunulmuştur. “Yöntem” kısmında ise çalışmalar kapsamında üretilen karışımların ve numunelerin hazırlanması süreci ve numunelere uygulanan deney yöntemleri ve parametreleri tüm detayları ile sunulmuştur.

3.1.Kullanılan Malzemeler

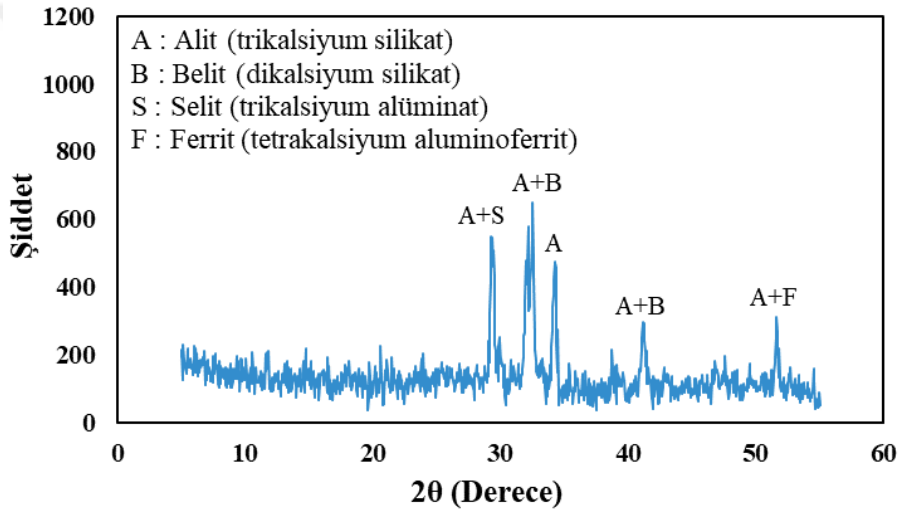
Bu bölümde, çalışmada ana bağlayıcı malzeme olarak kullanılan beyaz portland çimentosunun (BPC) ve fotokatalizör olarak kullanılan nano boyutta titanyum dioksitin (TiO_2) fiziksel ve kimyasal özellikleri sunulmuştur. Beyaz portland çimentosunun ve titanyum dioksitin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi adına çeşitli analizler gerçekleştirilmiştir. Tane boyutu dağılımları lazer dağılımı yöntemi ile, kimyasal içerikleri x-ışını floresans analizi (XRF) ile, kristal yapıları x-ışını kırınım analizi (XRD) ile ve morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılan süperakışkanlaştırıcı (SA) ve poliakrilik asitin (PAA) özellikleri sunulmuştur. Her bir malzemenin kullanılma nedeni hakkında kısaca bilgi verilmiştir.

3.1.1.Beyaz Portland Çimentosu (BPC)

Temel bağlayıcı malzeme olarak bütün karışımlarda EN 197-1, (2012) çimento standardında belirtilen nitelikleri karşılayan CEM I 52,5R tipi beyaz portland çimentosu kullanılmıştır. Beyaz portland çimentosunun özgül ağırlığı $3,15 \text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiştir. Tez çalışmaları kapsamında kullanılan beyaz portland çimentosu Çimsa'dan temin edilmiştir. Beyaz portland çimentosunun dijital kamera altındaki görüntüsü ve SEM altındaki görüntüsü Şekil 3.1'de, XRD analizi ile belirlenen kristal yapısı Şekil 3.2'de, XRF analizi ile belirlenen kimyasal kompozisyonu Çizelge 3.1'de, lazer dağılımı yöntemi ile belirlenen tane boyutu dağılımı ise Şekil 3.3'te sunulmuştur.



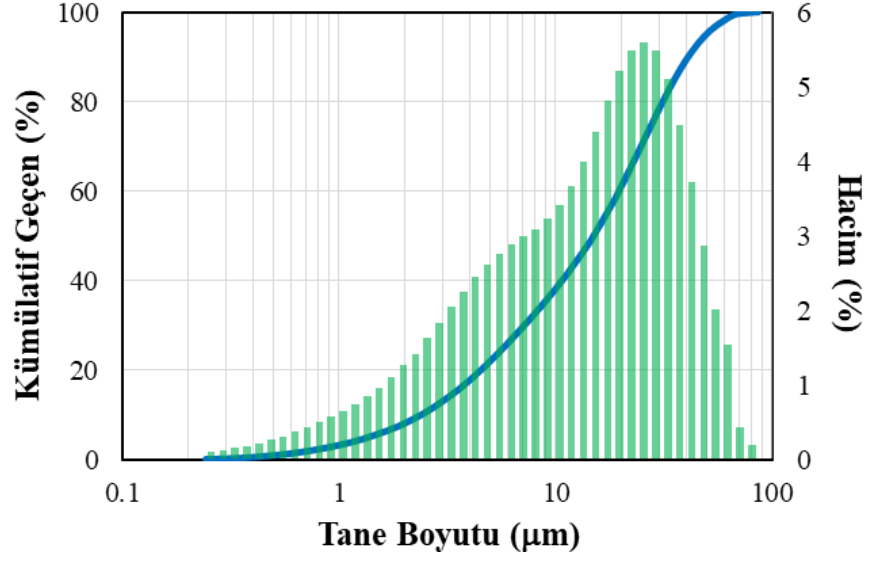
Şekil 3.1 Beyaz portland çimentosunun a) dijital kamera ve b) SEM altındaki görüntüsü



Şekil 3.2 Beyaz portland çimentosunun kristal yapısı

Çizelge 3.1 Beyaz portland çimentosunun kimyasal kompozisyonu ve fiziksel özellikleri

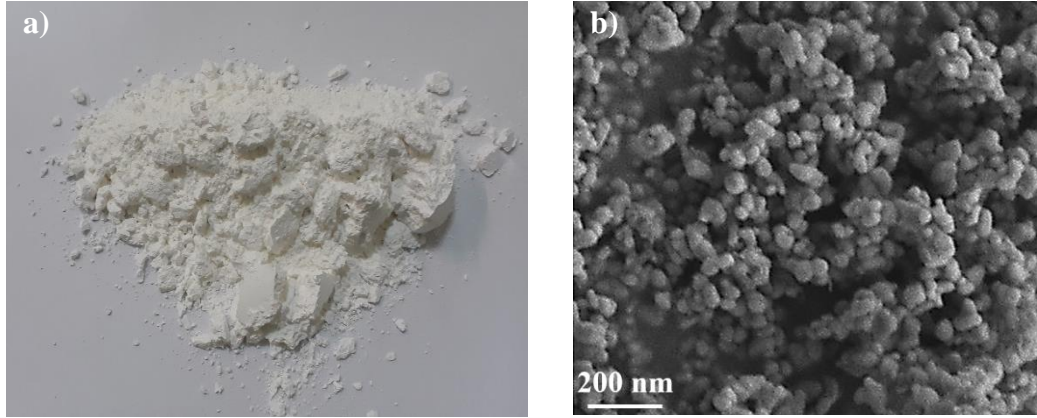
Kimyasal Kompozisyon (%)						Fiziksel özellikler		
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Kızdırma Kaybı	Özgül Ağırlık (g/cm ³)	Özgül Yüzey, Blaine (cm ² /g)
21,39	3,37	0,89	62,60	2,39	4,55	3,10	3,15	4650



Şekil 3.3 Beyaz portland çimentosunun tane boyutu dağılımı

3.1.2. Titanyum Dioksit (TiO_2)

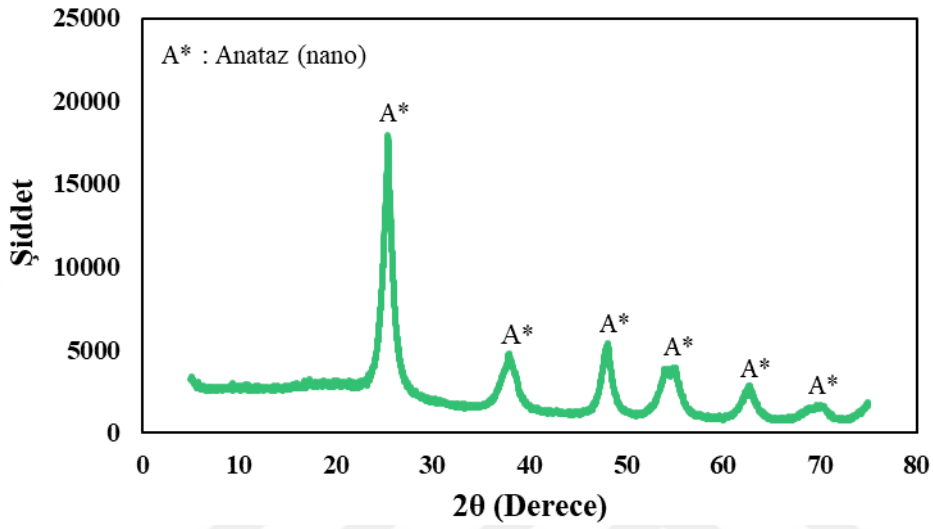
Fotokatalizör malzeme olarak bütün karışımlarda anataz formuna sahip nano boyutta titanyum dioksit (TiO_2) kullanılmıştır. TiO_2 taneciklerinin dijital kamera altındaki görüntüsü ve SEM altındaki görüntüsü Şekil 3.4'te, kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.2'de, XRD analizi ile belirlenen kristal yapısı Şekil 3.5'te, lazer dağılımı yöntemi ile belirlenen tane boyutu dağılımı ise Şekil 3.6'da sunulmuştur.



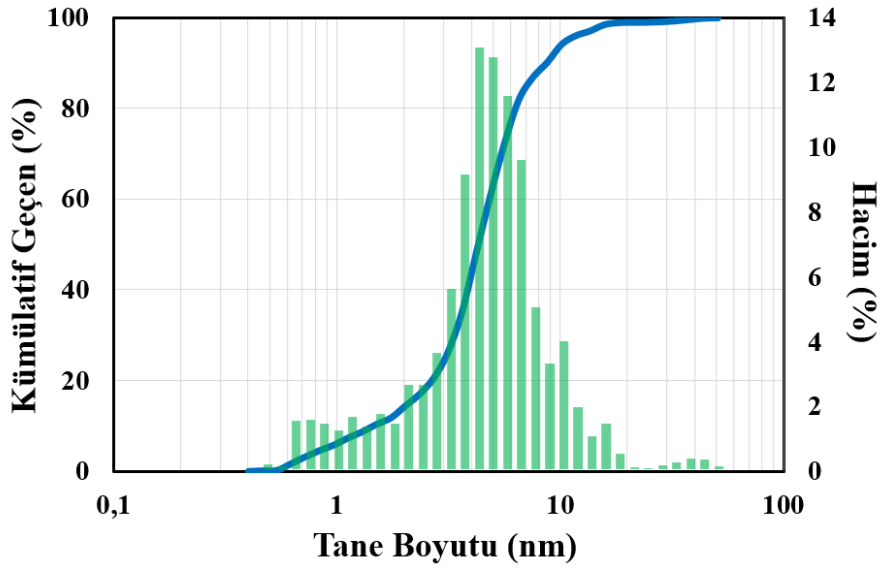
Şekil 3.4 Titanyum dioksitin (TiO_2) a) dijital kamera ve b) SEM altındaki görüntüsü

Çizelge 3.2 Titanyum dioksitin (TiO_2) kimyasal ve fiziksel özellikleri

Safılık (%)	Özgül Ağırlık (g/cm^3)	Özgül Yüzey, Blaine (cm^2/g)
99,8	3,55	796.000



Şekil 3.5 Titanyum dioksitin (TiO_2) kristal yapısı



Şekil 3.6 Titanyum dioksitin (TiO_2) tane boyutu dağılımı

3.1.3. Sürfaktan Malzemeler

Sürfaktan malzeme olarak, bütün karışımlarda ince taneciklerin çimento bağlayıcılı kompozitlerin homojen bir şekilde karışımının sağlanması amacıyla süper akışkanlaştırıcı (SA) ve poliakrilik asit (PAA) olmak üzere iki farklı kimyasal katkı kullanılmıştır. Birincisi BASF Yapı Kimyasalları firması tarafından üretilen, MasterGlenium 51 ticari ismiyle piyasada yer alan süper akışkanlaştırıcıdır. İkincisi Acar Kimya A.Ş. firması tarafından üretilen EXOSEL KLC 11 ticari ismiyle piyasada yer alan poliakrilik asittir. Çalışma kapsamında kullanılan sürfaktan malzemelerin dijital kamera altındaki görüntüleri Şekil 3.7’de sunulmuştur.



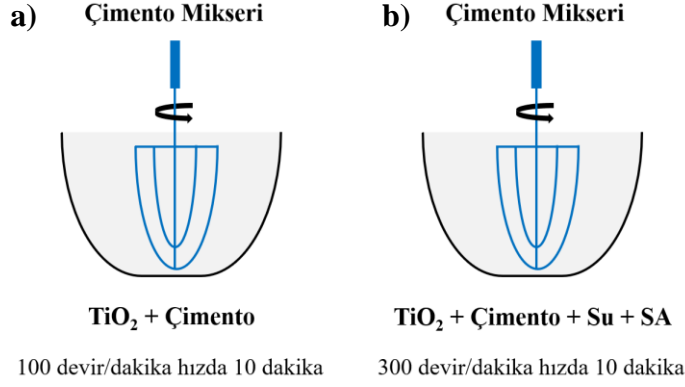
Şekil 3.7 a) Süper akışkanlaştırıcı (SA) ve b) poliakrilik asitin (PAA) dijital kamera altındaki görüntüsü

3.2. Yöntem

3.2.1. Kullanılan Karıştırma Yöntemleri

3.2.1.1. Geleneksel Karıştırma Yöntemi

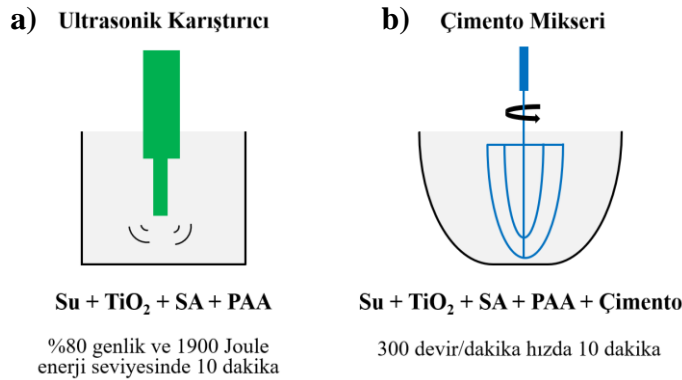
Geleneksel karıştırma yöntemi, referans olması bakımından EN 196-1, (2016) standardında belirtilen standart harç karıştırma yönteminin hamur fazına modifiye edilmesi şeklinde oluşturulmuştur. Buna göre, kuru halde titanyum dioksit (TiO_2) ve çimento birlikte mikserde 10 dakika boyunca 100 devir/dakika hızda karıştırılmıştır (Şekil 3.8a). 10 dakika sonra mikser 100 devir/dakika hızda çalışırken karışım suyunun tamamı kuru karışım üzerine yaklaşık 30 saniye içerisinde ilave edilmiştir. Daha sonra mikser 300 devir/dakika hıza yükseltilmiş ve süper akışkanlaştırıcının tamamı (%1) 30 saniye içerisinde mikserde ilave edilmiştir. Daha sonra bu hızda tüm malzemelerin karıştırılmasına 10 dakika boyunca devam edilmiştir (Şekil 3.8b).



Şekil 3.8 Geleneksel karıştırma yönteminin şematik gösterimi

3.2.1.2. Ultrasonikasyon Karıştırma Yöntemi

Ultrasonikasyon karıştırma yöntemi, referans olması bakımından EN 196-1, (2016) standardında belirtilen standart harç karıştırma yönteminin hamur fazına modifiye edilmesi şeklinde oluşturulmuştur. Ancak geleneksel karıştırma yönteminden farklı olarak titanyum dioksit (TiO₂) tanecikleri ultrasonik karıştırıcı kullanılarak süspansiyon içinde homojen olarak dağıtılmıştır. Ultrasonikasyon karıştırma yönteminde TiO₂ taneciklerinin homojen olarak dağılımlarının iyileştirilebilmesi amacıyla hem poliakrilik asit (PAA) hem de süper akışkanlaştırıcı (SA) kullanılmıştır (Toplam bağlayıcı malzeme ağırlığının %0,5+0,5'i kadar). İlk olarak TiO₂ tanecikleri, poliakrilik asit, süper akışkanlaştırıcı ve karışım suyunun tamamı %80 genlik ve 1900 Joule enerji seviyesinde ultrasonik karıştırıcı ile 10 dakika boyunca karıştırılmıştır (Şekil 3.9.a). Karıştırma süresinin sonunda süspansiyon 100 devir/dakika hızda çalışan mikserdeki çimentoya 30 saniye içerisinde ilave edilmiştir. Daha sonra tüm malzemelerin karıştırılmasına 10 dakika boyunca 300 devir/dakika hızda devam edilmiştir (Şekil 3.9.b).



Şekil 3.9 Ultrasonikasyon karıştırma yönteminin şematik gösterimi

3.2.2. Karışımların Hazırlanması

Fotokatalitik aktivite, mikroyapı ve kimyasal kompozisyon arasındaki ilişki önemlidir ve üretimleri gerçekleştirilen kompozit karışımlarda mikroyapının ve kimyasal kompozisyondaki farklılıkların uygulanan karıştırma prosedürlerinden büyük oranda etkilendiği iyi bilinmektedir. Bu nedenle tez çalışmasında kontrollü laboratuvar koşulları altında karışımlar hazırlanmıştır. Her karışımın hazırlanmasında ve çeşitli deneylerin gerçekleştirilmesinde aynı prosedür uygulanmıştır. Ayrıca tüm deneyler aynı kişi tarafından gerçekleştirilmiştir. Belirlenen karıştırma yöntemi kullanılarak üretimleri gerçekleştirilen kompozit karışımlar gerekli standartlar uygulanarak kalıplara yerleştirilmiştir. Karışımların basınç dayanımlarının belirlenebilmesi için 50x50x50 mm küp numuneler, fotokatalitik performanslarının belirlenebilmesi için 50x50x100 (yükseklikxgenişlikxboy) mm prizmatik numuneler üretilmiştir. Karışımlarda kullanılan kalıplar ile üretilen numuneler Şekil 3.10'da sunulmuştur.

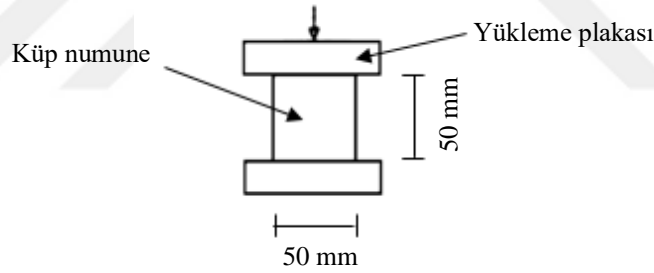


Şekil 3.10 Karışımlarda kullanılan kalıplar ile üretilen numuneler

3.2.3. Deney Prosedürleri

3.2.3.1. Basınç Dayanımı Deneyi

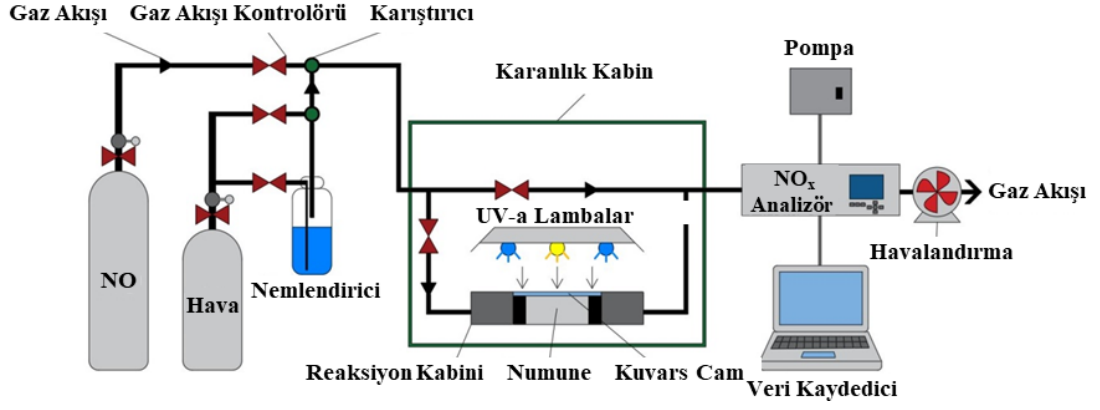
Hazırlanan hamur karışımlarının her birinden basınç dayanımının belirlenebilmesi için her yaşta 3 adet numune kullanılmak üzere 50x50x50 mm boyutlarında küp numuneleri hazırlanmıştır. Bütün numuneler ortalama sıcaklığı $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ olan etüvlerde nem altında deney tarihine kadar muhafaza edilmiştir. Deneydeki olası belirsizlikleri en aza indirmek için üst ve alt yüzeylerin düzlüğünün sağlanması amacıyla numunenin dökümü sırasında üste gelen ve pürüzlü olan yüzey, uygulanan basınç kuvvetine paralel olarak yerleştirilmiştir (Gunal, 2020). Basınç dayanımı deneyi, ASTM C39 (2003) standardına uygun olarak 0,9 kN/sn yükleme hızında 100 ton kapasiteli bir deney cihazı kullanılarak küp numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Basınç dayanımı üretilen 3 numuneden elde edilen sonuçların ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Basınç dayanımı deney düzeneği Şekil 3.11’de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.11 Basınç dayanımı deney düzeneğinin şematik gösterimi

3.2.3.2. Fotokatalitik Aktivite Deneyi

Hazırlanan hamur karışımlarının her birinden fotokatalitik aktivitenin belirlenebilmesi için her yaşta 3 adet numune kullanılmak üzere 50x50x100 (yükseklikxgenişlikxboy) mm boyutlarında prizmatik numuneleri hazırlanmıştır. Fotokatalitik aktivite açısından en verimli azot oksit/dioksit (NO_x (NO ve NO_2)) indirgeme kabiliyetinin belirlenmesi için Şekil 3.12’de şematik olarak gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır. Cihaz NO ve NO_2 gazlarını beraber kullanılabilir şekilde Hacettepe Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü tarafından tasarlanmıştır.



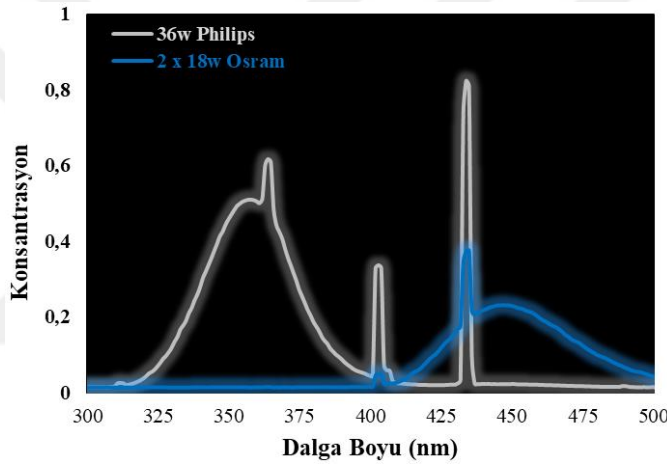
Şekil 3.12 Fotokatalitik aktivite deney düzeneği şematik gösterimi (Sahin vd., 2021)

Bu çalışmada sadece NO gazı kullanılarak fotokatalitik aktivite deneyi gerçekleştirilmiştir. Deney numunesinin $50 \pm 1 \text{ cm}^2$ 'lik yüzeyine uygulanan NO gazının deney sonundaki değişimine göre fotokatalitik aktivite değerleri belirlenmiştir. Çizelge 3.3'te çalışmada kullanılan çeşitli parametreler ISO 22197-1, JIS 1701-1 ve UNI 11247 standartlarında uygulanan parametrelerle karşılaştırılmıştır. Buradan görüleceği üzere mevcut çalışmada deney süresi daha az tutulmakla birlikte ISO 22197-1 ve JIS 1701-1 standartlarında belirtilen parametrelerle uyumlu olacak şekilde fotokatalitik aktivite deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3 Fotokatalitik aktivite deney standartlarında ve çalışmada kullanılan parametrelerin karşılaştırılması

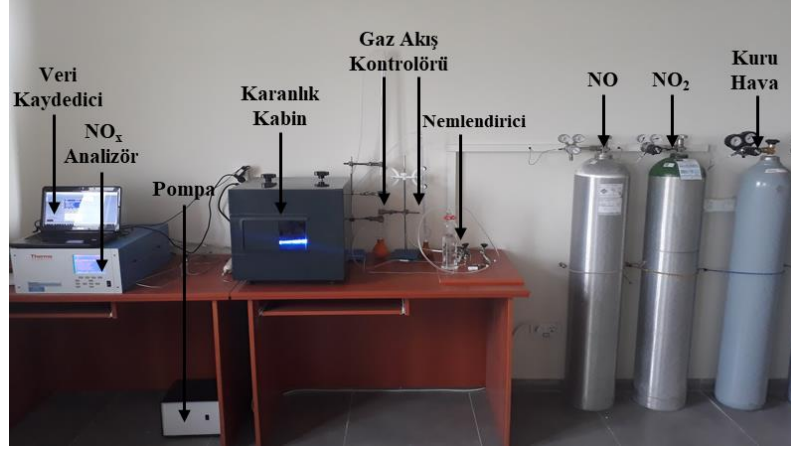
Deney Parametreleri	ISO 22197-1 Standardı	JIS R 1701-1 Standardı	UNI 11247 Standardı	Çalışmada Kullanılan Parametreler
Gaz Türü	NO	NO	NO ve NO ₂	NO
Gaz Konsantrasyonu	1000 ppb	1000 ppb	400 ppb NO + 150 ppb NO ₂	1000±50 ppb
Gaz Akış Oranı (L/dk)	3	3	3	3
Deney Süresi	5 Saat	5 Saat	1 Saat	30 dk*
UV Işın Yoğunluğu (W/m²)	10	10	20	10
Numune Yüzey Alanı (cm²)	49,25	49,25	65	50±1
Analiz Parametreleri	Absorbe edilen kirletici gaz	Absorbe edilen kirletici gaz	NO _x indirgeme yüzdesi	NO _x indirgeme yüzdesi

Çalışmada gerçek ortamı en iyi şekilde yansıttığından dolayı dinamik deney metodu kullanılmıştır. Numune üzerinden sürekli olarak gaz akışı sağlanmış ve gazlara ait anlık değişim değerleri Thermo marka 42i model NO_x analizör cihazı kullanılarak kaydedilmiştir. Numune yüzeyi (50±1 cm²) ile ultraviyole (UV) ışınını geçirebilen kuvars cam arasında 5 mm mesafe bulunmaktadır. Bu mesafeden 3 litre/dakika hızında 1000±50 ppb NO gazının akışı sağlanmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan ışın kaynağı seçilirken güneş ışığını simüle edebilecek karakterde olacak şekilde ve anataz ve rutil fazının aktifleşme aralığını kapsayacak dalga boyuna sahip olmasına özen gösterilmiştir. Bu doğrultuda Philips marka 36w beyaz lamba ve Osram marka 18w mavi lamba sisteme entegre edilmiştir. Lambalara ait dalga boyu aralığı grafiği Şekil 3.13'te sunulmuştur.



Şekil 3.13 Philips 36w ve Osram 18w lambalara ait dalga boyu değişim grafiği

Akış hızı ve konsantrasyonu ayarlanan NO gazı numune yüzeyine temas etmeden önce nemlendirme şişesinde %50-60 civarı nemlendirildikten sonra numune yüzeyine verilmiştir. Deneylerde kullanılan NO gazı, azot gazı (N₂) ile balans edilmiş ve 100 ppm gaz içermektedir. Kuru hava ile NO gazı 100 ppm'den 1 ppm'e seyreltilmiştir. Sisteme verilen NO değeri sürekli olarak NO_x analizör cihazında ölçülmüştür. Deney sırasında akış hızı 3 litre/dakika olarak ayarlanan ve ilk konsantrasyonu 1 ppm olan NO miktarı NO_x analizöründe kontrol edilmiştir. Nemin fotokatalitik etkinliğe önemli düzeyde etki ettiği literatür taraması kapsamında tespit edilmiş olmasından dolayı tüm numunelerin aynı koşullarda deneye tabi tutulması amacıyla fotokatalitik aktivite deneyi uygulanacak numuneler 50±5°C sıcaklıkta etüvde kurutulduktan sonra numunenin deney uygulanacak yüzeyi zımparalanıp ardından temizlenerek fotokatalitik aktivite deneyine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.14 Fotokatalitik aktivite deney düzeneği

Fotokatalitik aktivitenin belirlenmesi için çalışma kapsamında geliştirilen ve kullanılan deney düzeneği Şekil 3.14'te gösterilmektedir. Etüvde kurutulan numuneler deney haznesine yerleştirildikten sonra lambalar kapalı iken sisteme, belirtilen akış hızı ve oranlarda gaz akışı sağlanmış ve gaz konsantrasyonu dengelendikten en az 10 dakika sonra UV lamba açılmıştır. Böylelikle sistem tarafından önceden adsorbe edilmeden kaynaklı ölçüm hatalarının önüne geçilmiş ve NO_x indirgemesinin sadece numuneden kaynaklı olması sağlanmıştır. Deney tamamlandıktan sonra gaz akışı devam ederken UV lamba kapatılarak ilk gaz konsantrasyonu sağlanana kadar deney devam ettirilmiştir. Deneysel sonuçlarda, çimento bağlayıcılı kompozitlerin fotokatalitik aktivite performansı Eşitlik 3.1, Eşitlik 3.2 ve Eşitlik 3.3'te sunulan denklemler kullanılarak belirlenmiştir. Söz konusu denklemler sırasıyla NO_x indirgeme, NO indirgeme ve NO_2 dönüşüm (%) değerlerini göstermektedir. Ayrıca sistemin fotokatalitik verimliliğini belirlemek amacıyla, toksik NO_2 yerine zararsız nitrat olarak sonuçlanan bozunmuş NO oranını ifade eden seçicilik değeri kullanılmıştır ve Eşitlik 3.4'te sunulan denklemden elde edilmiştir (Balbuena vd., 2018; Si vd., 2021).

$$NO_x(\%) = \frac{NO_{xi} - NO_{xs}}{NO_{xi}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

$$NO(\%) = \frac{NO_i - NO_s}{NO_i} \cdot 100 \quad (3.2)$$

$$NO_2(\%) = \frac{NO_{2s} - NO_{2i}}{NO_i} \cdot 100 \quad (3.3)$$

$$S(\%) = \frac{NO_{x(\%)}}{NO(\%)}. 100 \quad (3.4)$$

Burada NO_x (%), NO (%) ve NO_2 (%) sırasıyla NO_x indirgeme, NO indirgeme ve NO_2 dönüşümüdür; NO_{xi} , NO_i ve NO_{2i} sırasıyla NO_x , NO ve NO_2 gazlarının başlangıç konsantrasyonlarıdır; NO_{xs} , NO_s ve NO_{2s} sırasıyla NO_x , NO ve NO_2 gazlarının son konsantrasyonlarıdır; son olarak, S (%) sistem seçiciliğidir.

3.2.3.3. Civalı Porozimetre Analizi (MIP)

Hazırlanan hamur karışımlarının her birinden civalı porozimetre analizi (MIP) için her yaşta 3 adet numune kullanılmak üzere yaklaşık 6x6x8 mm boyutlarında prizmatik numuneler hazırlanmıştır. Bütün numuneler ortalama sıcaklığı $50\pm 5^\circ\text{C}$ olan etüve 1 gün süreyle muhafaza edilmiş ve ardından civalı porozimetre analizi gerçekleştirilmiştir. Analizdeki olası belirsizlikleri en aza indirmek için hazırlanan 3 numuneden elde edilen sonuçların ortalaması alınarak sonuçlar hesaplanmıştır. Civalı porozimetre cihazı, düşük basınç (50 psi'a kadar) ve yüksek basınç (55,000 psi'a kadar) olmak üzere iki örnek haznesine sahiptir. Civalı porozimetre cihazında 200 μm ile 0,004 μm arasındaki gözenek çapları ölçülebilmektedir. 4-200 μm arası gözeneklere sahip örnekler için düşük basınç analizi kullanılırken, 0,004 μm -10 μm arası gözeneklere sahip örnekler için yüksek basınç analizi kullanılmaktadır. Çalışma kapsamında yüksek basınç analizi kullanılmıştır. Civalı porozimetre cihazı Şekil 3.15'te gösterilmektedir.



Şekil 3.15 Civalı porozimetre analizi (MIP) cihazı

3.2.3.4. Termogravimetrik Termal Analiz (TGA/DTG)

Hazırlanan hamur karışımlarının her birinden termogravimetrik termal analiz (TGA/DTG) için her yaşta 3 adet numune kullanılmak üzere yaklaşık 50 mg ağırlığında toz numuneler hazırlanmıştır. Bütün numuneler ortalama sıcaklığı $50\pm 5^\circ\text{C}$ olan etüve 1 gün süreyle muhafaza edilmiş ve ardından termogravimetrik termal analiz

gerçekleştirilmiştir. Analizdeki olası belirsizlikleri en aza indirmek için hazırlanan 3 numuneden elde edilen sonuçların ortalaması alınarak sonuçlar hesaplanmıştır. Termogravimetrik termal analizde numune sabit bir ısıtma hızında ısıtılmakta ve kütlede meydana gelen değişim, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak tespit edilmektedir. Çalışma kapsamında 50 mg toz numuneler dakikada 10°C sıcaklık artış hızı ile 1000°C'ye kadar ısıtılarak termogravimetrik termal analiz kullanılmıştır. Elde edilen termogravimetrik analiz eğrilerinin türevleri alınarak termogravimetrik analiz diyagramları (DTG) elde edilmiştir. Termogravimetrik analiz cihazı Şekil 3.16'da gösterilmektedir.



Şekil 3.16 Termogravimetrik termal analiz (TGA/DTG) cihazı

3.2.3.5. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)

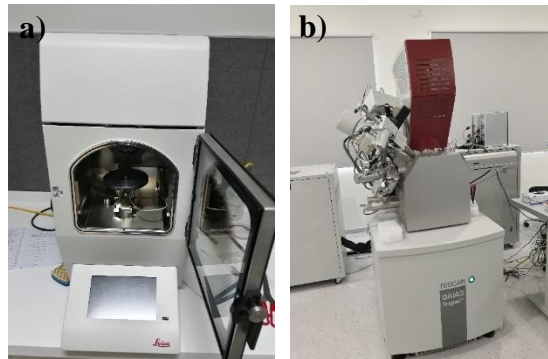
Hazırlanan hamur karışımlarının her birinden x-ışını kırınımı analizi (XRD) için her yaşta 3 adet numune kullanılmak üzere yaklaşık 50 mg ağırlığında toz numuneler hazırlanmıştır. Bütün numuneler ortalama sıcaklığı $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ olan etüve 1 gün süreyle muhafaza edilmiş ve ardından x-ışını kırınımı analizi gerçekleştirilmiştir. Analizdeki olası belirsizlikleri en aza indirmek için hazırlanan 3 numuneden elde edilen sonuçların ortalaması alınarak sonuçlar hesaplanmıştır. X-ışını kırınımı analizi malzemelerin kristal yapılarının ve içerdikleri fazların belirlenmesinde kullanılmaktadır. Çalışma kapsamında 50 mg toz numunelerin X-ışını kırınımı analizi $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 55^{\circ}$ kademeli tarama modu aralığı kullanılarak kaydedilmiş ve elde edilen verilere göre fazların karakteristik pikleri belirlenmiştir. X-ışını kırınımı analizi cihazı Şekil 3.17'de gösterilmektedir.



Şekil 3.17. X-ışını kırınımı analizi (XRD) cihazı

3.2.3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Ayrımlı X-ışını Analizi (SEM/EDX)

Hazırlanan hamur karışımlarının her birinden taramalı elektron mikroskobu ve enerji ayrımlı x-ışını analizi (SEM/EDX) için her yaşta 1 adet numune kullanılmak üzere yaklaşık 6x6x8 mm boyutlarında prizmatik numuneler hazırlanmıştır. Bütün numuneler ortalama sıcaklığı $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ olan etüvde 1 gün süreyle muhafaza edilmiş ve ardından kaplama cihazında altın ile homojen bir şekilde kaplanmıştır. Kaplama cihazı Şekil 3.18.a'da gösterilmektedir. Daha sonra kaplanan numuneler üzerinden taramalı elektron mikroskobu ve enerji ayrımlı x-ışını analizi gerçekleştirilmiştir. Deneydeki olası belirsizlikleri en aza indirmek için hazırlanan numunenin farklı bölgelerinden elde edilen sonuçların ortalaması alınarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Numunelerin mikron boyutta görüntüleri alınıp, haritalama yöntemi (mapping) ile taranan alanların element dağılımları belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji ayrımlı x-ışını analizi cihazı Şekil 3.18.b'de gösterilmektedir.



Şekil 3.18 a) Kaplama cihazı ve b) taramalı elektron mikroskobu ve enerji ayrımlı x-ışını analizi (SEM/EDX) cihazı

4.FOTOKATALİTİK ETKİYE SAHİP ÇİMENTO BAĞLAYICILI KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

4.1.Giriş

Fotokatalizör malzeme olarak titanyum dioksit (TiO_2) ve TiO_2 taneciklerinin çimento bağlayıcılı kompozitlerde kullanımı hakkında Bölüm 2’de yapılan literatür araştırması, iki malzeme teknolojisini birleştirmenin zorluğu üzerindeki etkileri göstermektedir. Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin malzeme tasarımındaki zorluk; araştırma, geliştirme ve teknolojik uygulamalardaki genel ilerlemeyi yavaşlatmaktadır. Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin hızlı gelişimi ile ilgili zorlukların üstesinden gelmek için, iki malzeme teknolojisinin birleştirme problemini sistematik olarak çözen yeni bir tasarım yöntemi geliştirilmesi gerekmektedir. Bu bölümde fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin tasarımı ve geliştirilmesi ele alınacaktır. Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin tasarımında, kullanılan karıştırma yöntemi ve kullanım miktarı olmak üzere iki ana faktör vardır. Bu kapsamda bu bölümde fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozit tasarımının uygulanabilirliğini ve etkililiğini göstermek için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiş, fotokatalitik aktivite arttırılarak ve yüksek verimlilik sağlanarak daha yüksek azot oksit/dioksit (NO_x (NO ve NO_2)) indirgeme kapasitesine ve daha düşük enerji tüketimine sahip optimize edilmiş fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozit geliştirilmiştir.

Tez çalışmalarının bu aşamasında; çok ölçekli tasarım yaklaşımı kullanılarak mühendislik özelliklerinden ödün vermeden TiO_2 ikameli yeni nesil çimento bağlayıcılı kompozitlerin geliştirilmesinde kullanılacak karıştırma yönteminin belirlenmesi ve kullanılacak karıştırma yöntemi ile optimum TiO_2 ikame oranının belirlenmesi amaçlanmıştır. Sahin ve diğerleri (2021), nano boyuttaki TiO_2 taneciklerinin çimento bağlayıcılı matrise homojen bir şekilde dağıtılabilmesi için pratik yeni karıştırma yöntemlerinin geliştirilmesi adına 5 farklı karıştırma yöntemi kullanarak çalışmalar gerçekleştirmiş ve TiO_2 taneciklerinin çimento bağlayıcılı matrise homojen bir şekilde dağıtılabilmesi için en iyi karıştırma yönteminin ultrasonikasyon karıştırma yöntemi kullanılarak elde edildiğini belirtmiştir. Bu

nedenle tez çalışmaları kapsamında fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcı kompozitlerin geliştirilmesi aşamasında kullanılacak karıştırma yöntemine karar verilmesi adına geleneksel karıştırma yöntemi ve ultrasonikasyon karıştırma yöntemi ile karışımlar hazırlanarak fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiş ve karıştırma yönteminin seçilmesine bu şekilde karar verilmiştir. Xu ve diğerleri (2020), nano boyuttaki TiO_2 taneciklerinin çimento bağlayıcı matriste optimum kullanım oranının belirlenmesi adına dört farklı kullanım oranında (%2,5, %5, %7,5 ve %10) TiO_2 ikame ederek çalışmalar gerçekleştirmiş ve TiO_2 taneciklerinin çimento bağlayıcı kompozitlere ikamesinde belirli bir seviyenin ötesinde önemli bir fark olmadığını belirtmiştir. Bu nedenle tez çalışmaları kapsamında fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcı kompozitlerin geliştirilmesi aşamasında TiO_2 taneciklerinin çimento bağlayıcı matriste optimum kullanım oranının belirlenmesi adına TiO_2 tanecikleri karışımlara üç farklı kullanım oranında (bağlayıcının ağırlıkça %2,5, %5, %7,5'i) ikame edilerek fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiş ve optimum kullanım oranının seçilmesine bu şekilde karar verilmiştir.

4.2.Deneysel Çalışmalar

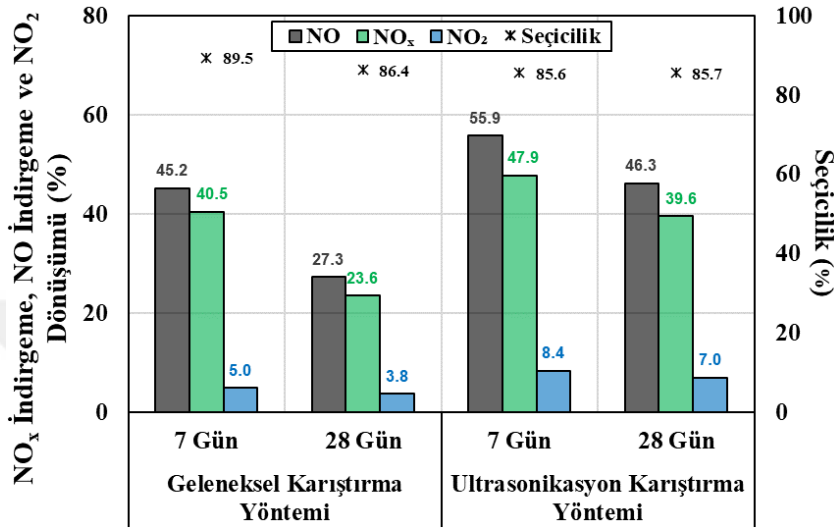
İlk olarak çalışma kapsamında kullanılacak karıştırma yöntemine karar verilmesi adına deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmalarının bu aşamasında uygulanan iki farklı karıştırma yöntemi (geleneksel ve ultrasonikasyon karıştırma yöntemi) temelde iki farklı karıştırma cihazı (harç mikseri ile geleneksel karıştırma, ultrasonik karıştırıcı ile karıştırma) ile kurgulanmıştır. Söz konusu iki farklı karıştırma cihazının çeşitli kombinasyonlarıyla uygulanan iki farklı karıştırma yöntemine dair detaylar Bölüm 3.2.1'de sunulmuştur. Karıştırma yönteminin belirlendiği çalışmalarda TiO_2 tanecikleri matrise tek bir ikame oranında (bağlayıcının ağırlıkça %5'i) ilave edilmiştir. Taneciklerin homojen dağılması için sürfaktan etkiyi sağlayacak süper akışkanlaştırıcı (SA) ve poliakrilik asit (PAA) belirli oranda (%0,5-1) ayrı ayrı veya kombine edilerek kullanılmıştır. Tüm karışımlarda su/bağlayıcı oranı sabit 0,35 olarak kullanılmıştır. Her iki karıştırma yönteminin kullanılmasıyla hazırlanan hamur numunelerin farklı yaşlarda fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Fotokatalitik aktivitenin belirlenebilmesi adına gerçekleştirilen ölçümlerde 50x50x100 (yükseklikxgenişlikxboy) mm boyutlarında prizmatik numuneler kullanılmıştır. Karıştırma yöntemi belirlendikten sonra çalışma kapsamında kullanılacak optimum

TiO₂ miktarının belirlenmesi adına deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda TiO₂ tanecikleri karışımlara üç farklı kullanım oranında (bağlayıcının ağırlıkça %2,5, %5, %7,5'i) ikame edilmiştir. Taneciklerin homojen dağılması için sürfaktan etkiyi sağlayacak süper akışkanlaştırıcı ve poliakrilik asitin her biri %0,5 olacak şekilde kombine edilerek kullanılmıştır. Tüm karışımlarda su/bağlayıcı oranı sabit 0,35 olarak kullanılmıştır. Bu aşamada da hazırlanan hamur numunelerin farklı yaşlarda fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Fotokatalitik aktivitenin belirlenebilmesi adına gerçekleştirilen ölçümlerde 50x50x100 (yükseklikxgenişlikxboy) mm boyutlarında prizmatik numuneler kullanılmıştır.

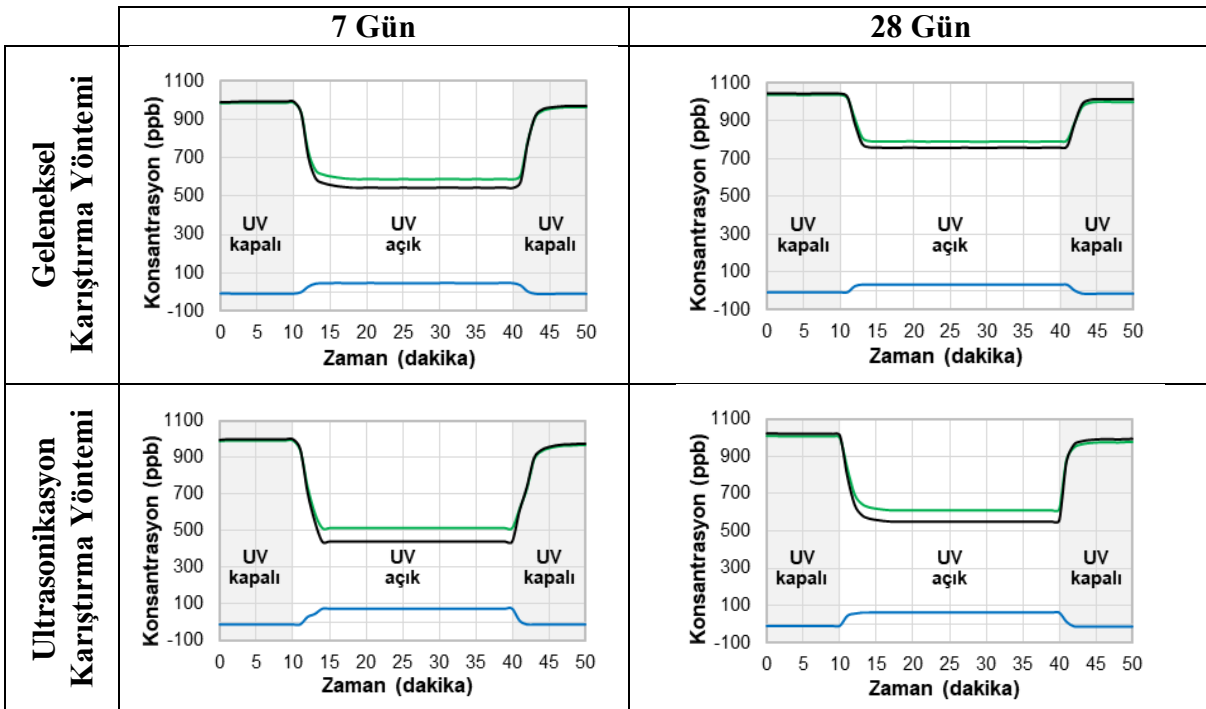
4.3.Deneysel Çalışma Sonuçları ve Tartışma

Bağlayıcının ağırlıkça %5'i oranında titanyum dioksit (TiO₂) ikame edilmesiyle elde edilen karışımlar kullanılarak hazırlanan 100×50×50 (yükseklikxgenişlikxboy) mm boyutlarındaki prizmatik numunelere ait farklı yaşlardaki fotokatalitik aktivite sonuçları (NO_x indirgeme oranı, NO indirgeme oranı ve NO₂ dönüşüm oranı), sistem seçicilik değeriyle birlikte fotokatalitik aktivitelerinin kolay karşılaştırması için Şekil 4.1'de sunulmuştur. Ayrıca fotokatalitik aktivite deney sürecinde NO_x, NO ve NO₂ konsantrasyon profillerine ait grafikler Şekil 4.2'de sunulmuştur. İki farklı karıştırma yöntemi ile hazırlanan karışımların fotokatalitik aktivite değerlerindeki farklar ve zamana bağlı olarak gösterdikleri kararlılık TiO₂ taneciklerinin homojen dağılıp dağılmadığı ile ilgili değerlendirme yapılabilmesine imkân sağlamaktadır. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de sunulan sonuçlar değerlendirildiğinde karıştırma yönteminden bağımsız olarak tüm numunelerde artan yaşla birlikte NO_x indirgeme ve NO indirgeme oranlarının azaldığı görülmektedir. Ultrasonikasyon karıştırma yöntemi kullanılarak hazırlanan kompozitlerin 7 ve 28 günlük NO_x indirgeme değerleri sırasıyla %47,9 ve %39,6 olarak elde edilmiştir. Geleneksel karıştırma yöntemi kullanılarak hazırlanan kompozitlerin 7 ve 28 günlük NO_x indirgeme değerleri ise sırasıyla %40,5 ve %23,6 olarak elde edilmiştir. NO_x indirgeme yüzdesinin geleneksel karıştırma yöntemine oranla yüksek çıkmasının nedeni olarak ultrasonikasyon karıştırma yönteminin TiO₂ taneciklerini kompozit içerisinde daha homojen dağıtması gösterilebilir. Fotokatalitik reaksiyonların sonunda numunelerden farklı NO₂ dönüşüm oranları elde edilmiştir. NO₂ gazının toksisitesinin birincil kirletici NO gazından önemli ölçüde daha yüksek olduğu gerçeği göz önüne alındığında (Yang vd., 2017), fotokatalitik reaksiyonlar

boyunca NO_2 gazı seviyelerinin değişimini ve sistem seçiciliğini izlemek büyük öneme sahiptir. Geleneksel karıştırma yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin sistem seçiciliğinin 7 günden 28 güne kadar azalan bir eğilim gösterdiği ancak ultrasonikasyon karıştırma yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin sistem seçiciliğinin nispeten değişmeyen bir eğilim gösterdiği açık bir şekilde görülmektedir.



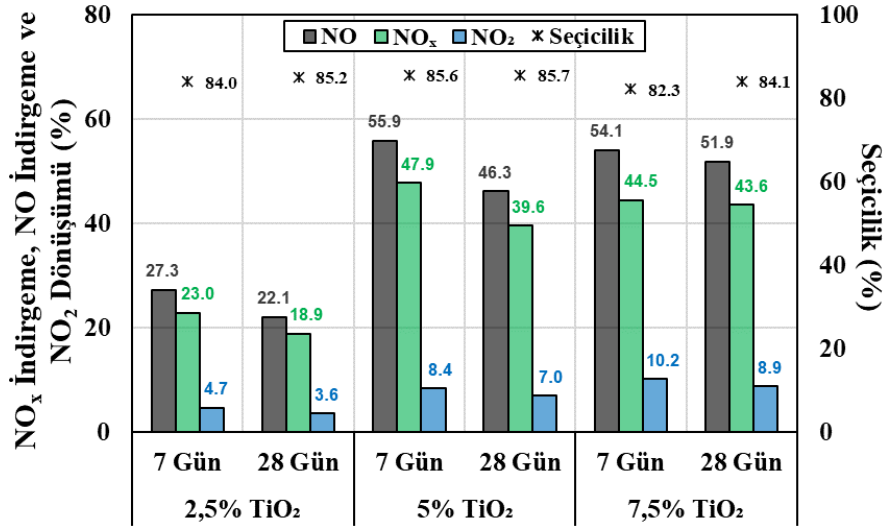
Şekil 4.1 Farklı karıştırma yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin 7 ve 28 günlük numuneleri için deney sırasında NO_x indirgeme, NO indirgeme ve NO_2 dönüşümü (%) ve sistem seçiciliği (%)



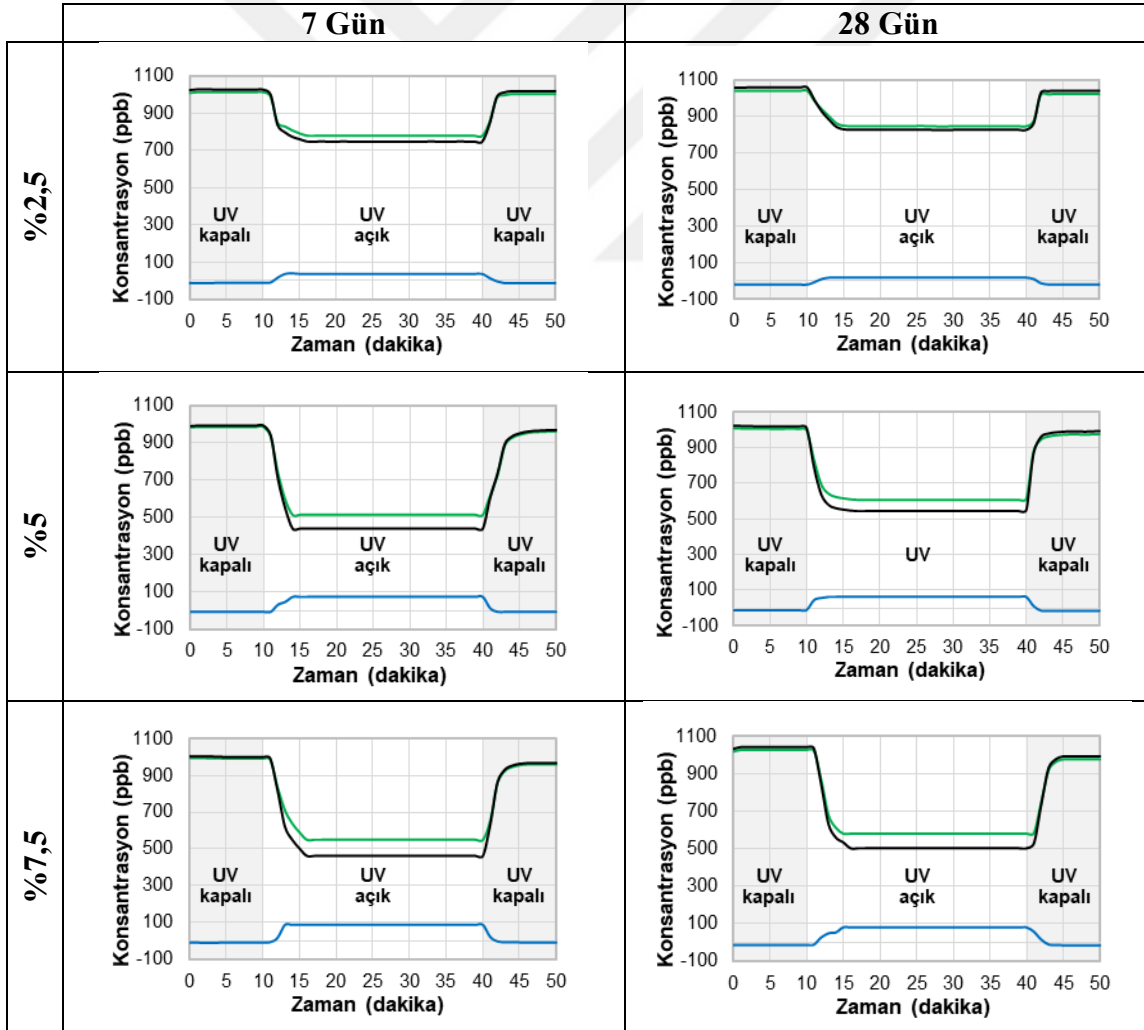
Şekil 4.2 Farklı karıştırma yöntemi ile hazırlanan kompozitlerin 7 ve 28 günlük numuneleri için her deney sırasında NO_x , NO ve NO_2 konsantrasyonlarının değişimi

Optimum TiO₂ miktarının belirlenmesi adına TiO₂ taneciklerinin matris içerisine üç farklı kullanım oranında (bağlayıcının ağırlıkça %2,5, %5, %7,5'i) ikame edilmesiyle elde edilen karışımlar kullanılarak hazırlanan 100×50×50 (yükseklikxgenişlikxboy) mm boyutlarındaki prizmatik numunelere ait farklı yaşlardaki fotokatalitik aktivite sonuçları (NO_x indirgeme oranı, NO indirgeme oranı ve NO₂ dönüşüm oranı), sistem seçicilik değeriyle birlikte fotokatalitik aktivitelerinin kolay karşılaştırması için Şekil 4.3'te sunulmuştur. Ayrıca fotokatalitik aktivite deney sürecinde NO_x, NO ve NO₂ konsantrasyon profillerine ait grafikler Şekil 4.4'te sunulmuştur. TiO₂ taneciklerinin farklı oranlarda (%2,5, %5, %7,5) kullanımlarıyla üretimleri gerçekleştirilen numunelerin fotokatalitik aktivite değerlerindeki değişim, optimum TiO₂ kullanım oranı ile ilgili değerlendirme yapılabilmesine imkân sağlamaktadır.

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te sunulan sonuçlar değerlendirildiğinde ikame oranından bağımsız olarak tüm numunelerde artan yaşla birlikte NO_x indirgeme ve NO indirgeme oranlarının azaldığı görülmektedir. Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerde optimum TiO₂ miktarının tespit edilmesi önemlidir. Şekil 4.3'te sunulan sonuçlar değerlendirildiğinde TiO₂ ikame oranının artmasıyla (toplam bağlayıcı ağırlığının %5'ine kadar) karışımların NO_x indirgeme oranlarının artmış olduğu ancak belirli bir TiO₂ ikame oranından sonra kompozitlerin NO_x indirgeme oranlarının nispeten azaldığı belirlenmiştir. Çalışma kapsamında %5 ikame oranında TiO₂ ikamesi ile üretilen karışım 28 günün sonunda %39,6 NO_x indirgenme oranı ve %85,7 seçicilik değeri ile en iyi fotokatalitik performans ve verimliliğin elde edildiği karışım olmuştur. Bu durumun TiO₂ taneciklerinin artan ikame oranlarıyla birlikte karışımın su ihtiyacını arttırmasıyla işlenebilirlikte önemli miktarda azalışa neden olması ve ikame oranlarındaki fazla artışla (%5 ve üzeri) birlikte TiO₂ taneciklerinin karışım boyunca homojen bir dağılım sağlanamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Büyük miktarlarda nano malzemelerin varlığı, topaklanma eğilimini artırabildiğinden malzemelerin dağılımını daha da zorlaştırabilmekte ve bu da verimliliği olumsuz etkileyerek fotokatalitik aktivitede bir azalmaya yol açabilmektedir (Senff vd., 2013; Xu vd., 2020). Chen ve Poon (2009) tarafından da bildirildiği gibi, TiO₂ kullanım oranındaki belirgin bir artış, fotokatalitik aktivite kabiliyetinde orantılı bir artış göstermemektedir. Bu nedenle, verimli fotokatalitik aktivite kabiliyeti sağlamak için TiO₂ kullanım oranı/aralığı için belirli bir eşğin olduğu ifade edilebilir (Lucas vd., 2013; Chen vd., 2018; Xu vd., 2020).



Şekil 4.3 Farklı TiO₂ ikame oranları ile hazırlanan kompozitlerin 7 ve 28 günlük numuneleri için deney sırasında NO_x indirgeme, NO indirgeme ve NO₂ dönüşümü (%) ve sistem seçiciliği (%)



Şekil 4.4 Farklı TiO₂ ikame oranları ile hazırlanan kompozitlerin 7 ve 28 günlük numuneleri için her deney sırasında NO_x, NO ve NO₂ konsantrasyonlarının değişimi

5. KARBONATLAŞMA VE DEVAM EDEN HİDRATASYON REAKSİYONLARININ ÇİMENTO BAĞLAYICILI KOMPOZİTLERİN NİHAİ FOTOKATALİTİK KABİLİYETİNE ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ

5.1.Giriş

Tez çalışmalarının bu aşamasında; karbonatlaşma ve devam eden hidratasyon reaksiyonlarının fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin nihai fotokatalitik aktivitelerine etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda kompozitlerin farklı ortam şartlarında erken ve ileri yaşlarda göstermiş olduğu fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiş ve çeşitli kimyasal ve mikroyapısal analizler gerçekleştirilerek erken ve ileri yaş mühendislik özellikleri ve mikroyapısal karakterizasyonları belirlenerek, malzemelerin performansı farklı açılardan değerlendirilmiştir. Karbonatlaşma ve devam eden hidratasyon reaksiyonları daha önce de belirtildiği üzere ileri yaşlarda çimento bağlayıcılı kompozitlerin boşluk yapısını ve kimyasını değiştirmektedir. Karbonatlaşma reaksiyonlarının gerçekleşmesi özellikle yüzey özelliklerinde büyük ölçüde değişikliğe neden olmaktadır. Bu durum sonucunda çimento bağlayıcılı kompozitlerin fotokatalitik aktivitelerinde zamanla önemli miktarda düşüşler gözlemlenmektedir. Bu aşamada yapılacak olan deneysel çalışmalar genel olarak devam eden hidratasyon reaksiyonlarının ve karbonatlaşmanın fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin fotokatalitik aktivite kabiliyetinin kararlılığı üzerine etkilerini belirlemeye yöneliktir. Bu aşamaya kadar yapılan çalışmaların hepsinde herhangi bir varyasyona neden olmamak ve geliştirilen çimento bağlayıcılı kompozitlerin performanslarının daha net belirlenmesi için sadece hamur fazında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada da çimento bağlayıcılı kompozitler üzerinde gerçekleştirilen fotokatalitik aktivite deneyleri ile kimyasal ve mikroyapısal analizler sadece hamur fazda gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar kompozitlerin uzun vadede ve farklı ortam şartlarında fotokatalitik etkisini anlamak ve fotokatalitik etkiye sahip titanyum dioksit (TiO_2) içeren çimento bağlayıcılı kompozitlerin performansını bu etkileri göz önünde bulundurarak iyileştirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

5.2.Deneysel Çalışmalar

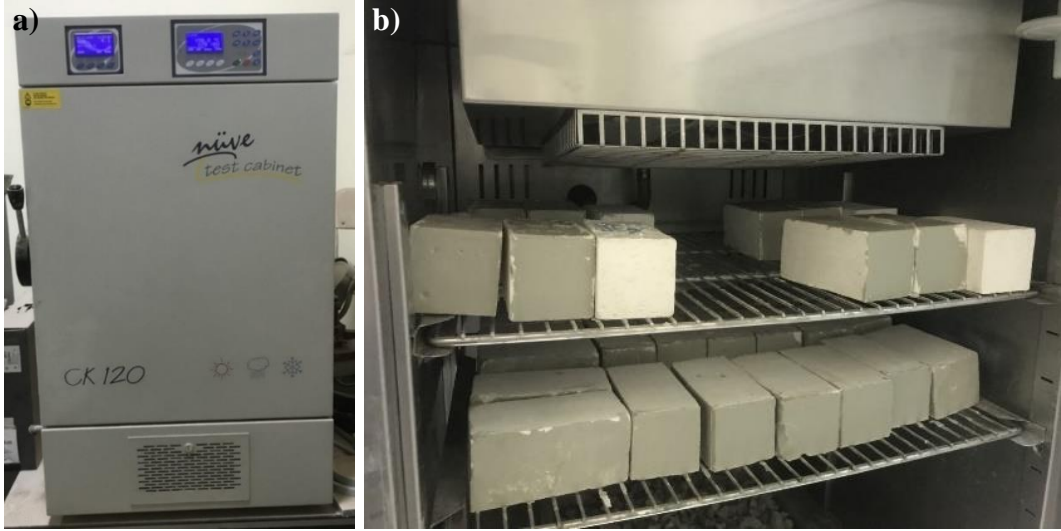
Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin uzun vadede ve farklı ortam şartlarında fotokatalitik özelliklerini anlamak ve kompozitlerin performanslarını bu özellikleri göz önünde bulundurarak iyileştirmek amacıyla çalışma kapsamında üretimleri gerçekleştirilen kompozitlerin farklı yaşlarda fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Ayrıca kompozitlerin fizikokimyasal yapısı ile fotokatalitik aktivitesi arasında ilişki kurmak ve bu durumun kompozitin mineralojisi üzerindeki etkilerini ve yapısını değerlendirmek amaçlanmıştır. Bu kapsamda çeşitli kimyasal ve mikroyapısal analizler gerçekleştirilerek malzemelerin performansı farklı açılardan değerlendirilmiştir. Çalışmalarda TiO_2 tanecikleri matrise tek bir ikame oranında (bağlayıcının ağırlıkça %5'i) ilave edilmiştir. Taneciklerin homojen dağılması için sürfaktan etkiyi sağlayacak süper akışkanlaştırıcı (SA) ve poliakrilik asitin (PAA) her biri %0,5 olacak şekilde kombine edilerek kullanılmıştır. Tüm karışımlarda su/bağlayıcı oranı sabit 0,35 olarak kullanılmıştır. Fotokatalitik aktivitenin belirlenebilmesi adına gerçekleştirilen ölçümlerde 50x50x100 (yükseklikxgenişlikxboy) mm boyutlarında prizmatik numuneler kullanılmıştır. Tez çalışmasının ana odağı yüksek mekanik performansa ulaşmak olmasa da incelenen çimento bağlayıcılı kompozitlerin yeterli mekanik performansa sahip olduklarını doğrulamak oldukça önemlidir. Bu kapsamda geliştirilen kompozitin farklı yaşlarda basınç dayanımının belirlenebilmesi için 50x50x50 mm boyutlarında küp numuneler kullanılmıştır. Ek olarak TiO_2 taneciklerinin kullanılmasıyla hazırlanan karışımların hidrasyon kinetiğine etkilerinin nasıl olduğu izotermal kalorimetre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Kompozitlerin mikroyapısal karakterizasyonu ve TiO_2 taneciklerinin dağılımı taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi kullanılarak belirlenmiştir. Numunelerin mikron boyutta SEM altındaki görüntüleri alınıp haritalama yöntemi (mapping) ile taranan alanların element dağılımları enerji ayrımlı x-ışını analizi (EDX) ile belirlenmiştir. Gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımları civalı porozimetre deneyi (MIP) kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen ürünlerin mineralojik oluşumları ve kristal yapıları x-ışını kırınım analizi (XRD) ile belirlenmiştir. Son olarak kompozitlerin yüksek sıcaklık altında sergiledikleri kimyasal ve mikroyapısal değişimler termogravimetrik termal analizi (TGA/DTA) kullanılarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen deneylere ve üretilen numunelere ilişkin detaylar Bölüm 3'te sunulmuştur.

Çalışma kapsamında üretimleri gerçekleştirilen kompozitlerin farklı ortam şartlarında kürlenmelerinin ardından ileri yaşlarda göstermiş olduğu fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi adına, kompozitler ilk olarak 7 ve 28 gün süre zarfında oda sıcaklığında ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$) nem altında ($\%95\pm 5$) kürlenerek numunelerin fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir. 28 gün sonunda hidrasyon reaksiyonlarının etkisinin anlaşılması için hazırlanan numuneler oda sıcaklığında ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$) ve nem altında ($\%95\pm 5$) etüvlerde (Şekil 5.1) kürlenmelerinin ardından 90 ve 180 günün sonunda fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar 28 günün sonunda elde edilen fotokatalitik aktivite sonuçlarıyla karşılaştırılarak kompozitlerin uzun vadede ve farklı ortam şartlarındaki fotokatalitik performans ve verimlilikleri değerlendirilmiştir.



Şekil 5.1 Numunelerin oda sıcaklığında ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$) ve nem altında ($\%95\pm 5$) kürlenmesi

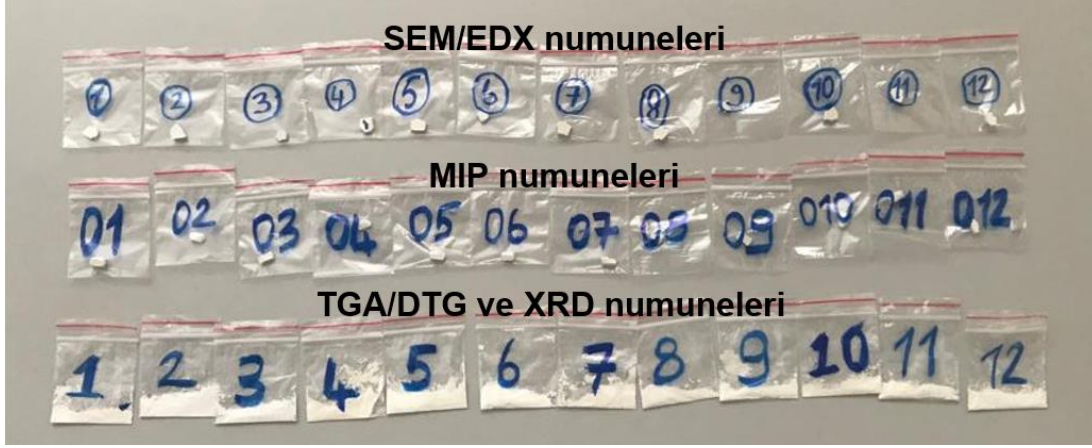
Üretimleri gerçekleştirilen kompozitler yukarıda da ifade edildiği üzere ilk olarak 7 ve 28 gün süre zarfında oda sıcaklığında ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$) nem altında ($\%95\pm 5$) kürlenerek numunelerin fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Daha sonra literatür verilerine göre karbonatlaşma reaksiyonlarının en hızlı olacağı beyan edilen (Fernández vd., 2004; Dhir vd., 2007) $\%4$ karbondioksit (CO_2) konsantrasyonu, $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve $\%65$ nem altında iklimlendirme kabini (Şekil 5.2.a) içerisinde kürlenmelerinin ardından 90 ve 180 günün sonunda karbonatlaşma reaksiyonlarına maruz kalmış numunelerin fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Karbonatlaşma reaksiyonlarının sadece fotokatalitik reaksiyonlar açısından deney uygulanacak yüzeyde oluşması için iklimlendirme kabini içerisinde numunelerin sadece deney uygulanacak yüzeyi açıkta bırakılmış diğer yüzeyleri epoksi ile kaplanmıştır (Şekil 5.2.b).



Şekil 5.2 a) İklimlendirme kabini, (b) epoksi kaplanan numunelerin %4 karbondioksit (CO₂) konsantrasyonu, 50±5°C sıcaklık ve %65 nem altında iklimlendirme kabini içinde kürlenmesi

Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin atmosferdeki azot oksit/dioksit (NO_x (NO ve NO₂)) gazını, yüzeyindeki TiO₂ tanecikleri sayesinde verimli bir şekilde bertaraf ettiği bilinmesine rağmen erken ve ileri yaşlardaki performanslarının ayrıntılı bir şekilde belirlenmesi ve karşılaştırmalı olarak incelenmesi gerekmektedir. Devam eden hidrasyon reaksiyonları ve zamana bağlı olarak gelişen karbonatlaşma, kompozitlerin uzun vadedeki fotokatalitik özelliklerinin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. Bu nedenle devam eden hidrasyon reaksiyonları ve karbonatlaşmanın fotokatalitik aktiviteye etkisinin incelenmesinin yanı sıra bu reaksiyonların kimyasının anlaşılması da bütüncül bir değerlendirme yapılabilmesi için hayati önem taşımaktadır. Bu nedenle gerçekleşen reaksiyonlar sonucu sentezlenen reaksiyon ürünlerinin kimyasal kompozisyonlarını ve mineralojik oluşumlarını belirlemek için çeşitli kimyasal ve mikroyapısal analizler gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen kimyasal ve mikroyapısal analizlerin tümü ilk olarak 28 gün sonuna kadar 20±2°C sıcaklıkta nem altında (%95±5) kürlenmiş ve fotokatalitik aktiviteleri belirlenen numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra farklı ortam şartlarında (oda sıcaklığında (20±2°C), nem altında (%95±5) kürlenmiş ve %4 karbondioksit (CO₂) konsantrasyonunda, 50±5°C sıcaklıkta, %65 nem altında kürlenmiş ve fotokatalitik aktiviteleri belirlenen numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. 90 günün (28+52 gün) sonunda gerçekleştirilen analiz sonuçları 28. günde gerçekleştirilen sonuçlarla kıyaslanarak performans değerlendirmeleri yapılmıştır. Bu bağlamda ilk olarak 28 gün sonuna kadar 20±2°C sıcaklıkta nem

altında (%95±5) kürlenen ve fotokatalitik aktiviteleri belirlenen numunelerin 0-5 mm'lik kısmından numuneler hazırlanarak SEM/EDX, TGA/DTG, MIP ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra farklı ortam şartlarında (oda sıcaklığında (20±2°C), nem altında (%95±5) kürlenen ve %4 karbondioksit (CO₂) konsantrasyonunda, 50±5°C sıcaklıkta, %65 nem altında kürlenen) kürlenen ve fotokatalitik aktiviteleri belirlenen numunelerin farklı bölgelerinden numuneler hazırlanarak SEM/EDX, TGA/DTG, MIP ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin fizikokimyasal yapısı ile fotokatalitik aktiviteleri arasında ilişki kurmak ve bu durumun kompozitin mineralojisi üzerindeki etkilerini ve yapısını değerlendirmek için kompozitlerin yüzeylerinin 0-5 mm'lik kısmından numune hazırlanarak XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik reaksiyonları beton yüzeyinde meydana gelen yüzeysel reaksiyonlar olarak tanımlamak mümkündür. Karbonatlaşmanın ardından çimento bağlayıcılı malzemelerin gözeneklilik ve içyapısındaki değişikliklerin yanı sıra malzemenin yüzeyinin kimyasal bileşimi de değişmektedir. Karbonatlaşma, çimento bağlayıcılı alt tabakada fiziksel olarak herhangi bir bozulmaya neden olmasa da kimyasal bileşim ve gözenek yapısındaki değişiklikler fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin performansı üzerinde önemli etkiye sahip olacaktır. Bu nedenle XRD analizi için kompozitlerin hem iç kısımlarından (0-5 mm) hem de yüzeylerinden (0-1 mm) numune alınarak analizler gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde TGA/DTG analizleri de kompozitlerin hem iç kısımlarından (0-5 mm) hem de yüzeylerinden (0-1 mm) numune alınarak gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin gözenek boyutunun ve gözenek boyut dağılımının, yüzey alanının ölçümünün ve kütleli yoğunluğun tayini için MIP analizi kompozitlerin 0-5 mm'lik kısmından numune alınarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kompozitlerin yüzey mikro yapısı, morfolojisi ve element dağılımı SEM/EDX analiziyle belirlenmiştir. Fotokatalitik reaksiyonlar çimento bağlayıcılı kompozit yüzeyinde meydana gelen yüzeysel reaksiyonlar olarak tanımlandığı için SEM/EDX analizleri kompozitlerin yüzey kısımlarından numune alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu sayede yüzeydeki karbonatlaşma oranı ve TiO₂ miktarı belirlenmiş ve malzemenin yüzey özelliklerinin fizikokimyasal yapısı ile fotokatalitik aktiviteleri arasında ilişki kurulmuştur.

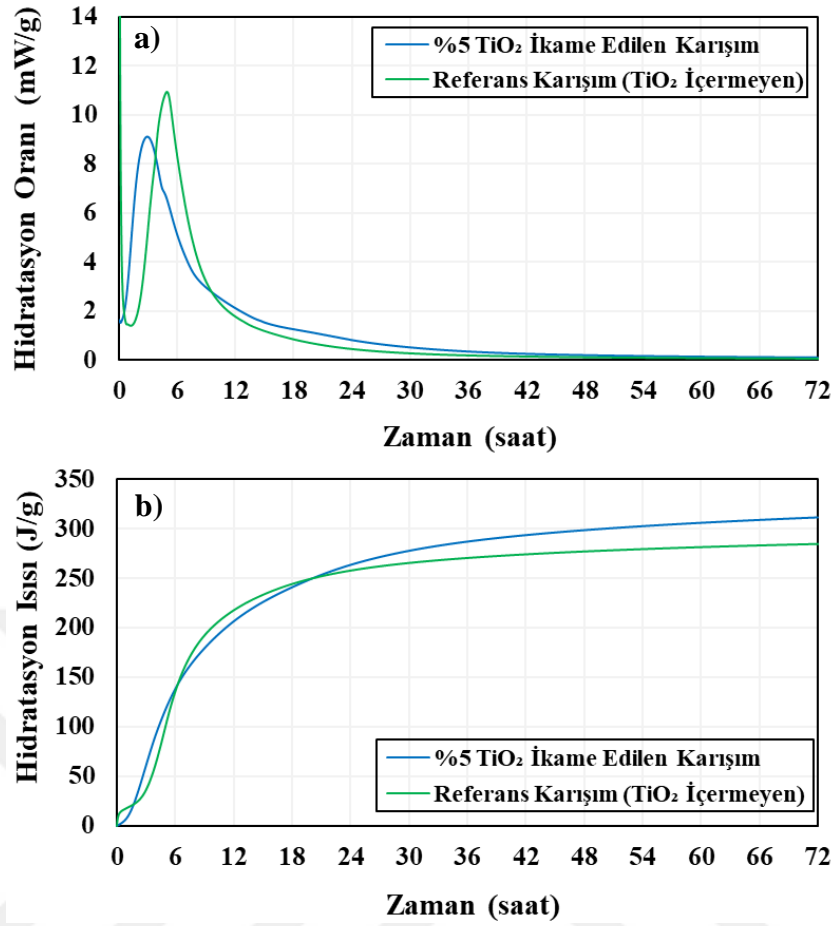


Şekil 5.3 Kimyasal ve mikroyapısal analizler için hazırlanan numuneler

5.3. Deneysel Çalışma Sonuçları ve Tartışma

5.3.1. Hidratasyon Kinetiği ve Basınç Dayanımı

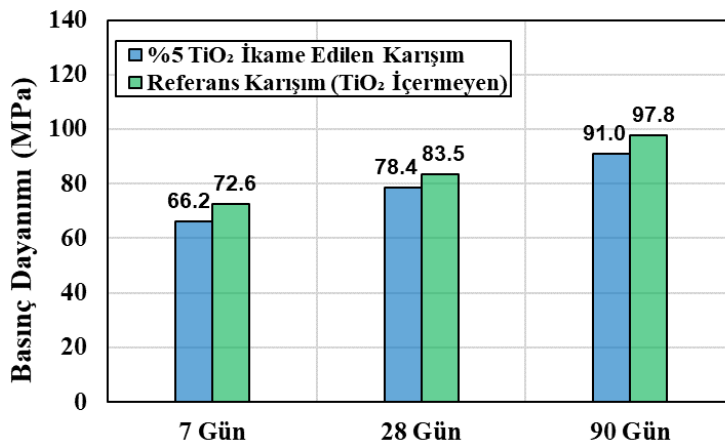
Bağlayıcının ağırlıkça %5'i oranında nano boyutta titanyum dioksit (TiO_2) ikame edilmesiyle hazırlanan karışımın ve karşılaştırma yapılabilmesi adına referans karışımın (TiO_2 içermeyen) hidratasyon kinetiği izotermal kalorimetre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Karışımların hidratasyon oranları ve kümülatif hidratasyon ısıları Şekil 5.4'te sunulmuştur. Nano boyutta anataz fazındaki TiO_2 taneciklerinin bağlayıcının ağırlıkça %5'i kadar kullanılmasıyla hazırlanan karışımın izotermal kalorimetre sonuçları incelendiğinde nano boyutta anataz TiO_2 kullanılmasıyla birlikte hidratasyon zirvesine daha erken ulaşıldığı görülmektedir. Bilindiği üzere küçük tanecik boyutuna sahip nano malzemeleri kullanmak hidratasyonu hızlandırma etkisine sahiptir (Mohseni vd., 2015; Li vd., 2017; Chen vd., 2012; Han vd., 2017). Her ne kadar erken yaşlarda anataz fazında TiO_2 ikame edilerek hazırlanan karışım hidratasyon zirvesine daha erken ulaşmış olsa da ilerleyen saatlerde her iki karışımın da yaymış oldukları toplam hidratasyon ısıları arasında oldukça küçük farklar gözlemlenmiştir. Bununla birlikte referans karışımından en yüksek pik değer elde edilmesi basınç dayanımı sonuçlarında detaylandırılan TiO_2 ikameli karışımlara kıyasla referans karışımın nispeten daha yüksek çimento içeriğine bağlanabilir.



Şekil 5.4 Bağlayıcının ağırlıkça %5'i oranında TiO₂ ikame edilen karışımın ve referans karışımın (TiO₂ içermeyen) a) hidrasyon oranı ve b) kümülatif hidrasyon ısıları değerleri

Bağlayıcının ağırlıkça %5'i oranında nano boyutta TiO₂ ikame edilmesiyle hazırlanan karışımın ve karşılaştırma yapılabilmesi adına referans karışımın (TiO₂ içermeyen) 50×50×50 mm boyutlarındaki küp numunelerine ait farklı yaşlardaki basınç dayanım değerleri Şekil 5.5'te sunulmuştur. Bağlayıcının ağırlıkça %5'i oranında nano boyutta TiO₂ ikame edilmesi çimento bağlayıcılı kompozitlerin basınç dayanımında nispeten azalmaya neden olmuştur. 90 günün sonunda TiO₂ ikame edilen karışımdan 91,0 MPa basınç dayanımı elde edilirken TiO₂ içermeyen referans karışımdan 97,8 MPa basınç dayanımı değeri elde edilmiştir. Çeşitli araştırmacılar, nano boyutta TiO₂ ikamesinin, çimento bağlayıcılı kompozitlerin basınç dayanımını arttıracaklarını ve gözenekliliğini azaltacaklarını belirtmiştir (Rahim ve Nair, 2016; Yang vd., 2015; Ma vd., 2015; Liv d., 2017; Noorvand vd., 2013). Öte yandan basınç dayanımındaki bu artış belirli bir TiO₂ ikamesine kadar geçerli olduğunu ve bu değerden sonra sabit kaldığını veya azaldığını belirtmek önemlidir (Xu vd., 2019; Erdem vd., 2020). Jimenez-Relinque ve

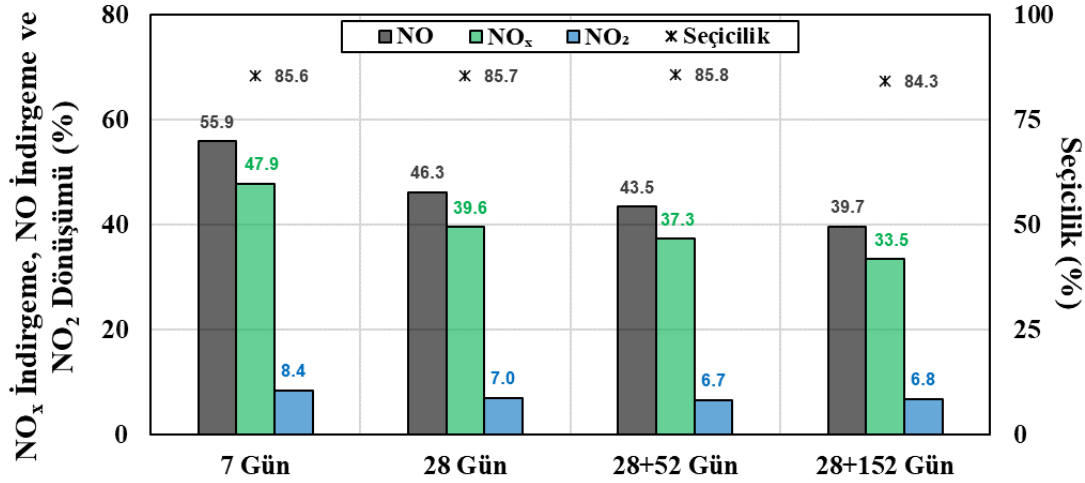
diğerleri, (2015) %2 oranında TiO_2 (çimento ağırlığına göre) ikamesinin çimento bağlayıcılı kompozitlerin basınç dayanımını azalttığını belirtmiştir. Buna karşın Salemi ve diğerleri, (2014), %2 oranında TiO_2 (çimento ağırlığına göre) ikamesinin çimento bağlayıcılı kompozitlerin basınç dayanımının TiO_2 içermeyen referans karışıma kıyasla arttığını bildirmiştir. Nano boyuttaki taneciklerin, basınç dayanımını farklı şekillerde etkilemesinin altında yatan birçok sebep bulunmaktadır. Öncelikle nano boyutlu tanecikler nispeten daha küçük tane boyutundan kaynaklanan dolgu etkisi nedeniyle daha yüksek yoğunluk oluşturmaktadır (Al-Dahawi vd., 2016). Öte yandan nano boyutta TiO_2 tanecikleri yüksek yüzey alanları nedeniyle bir çekirdek görevi görerek, hidrasyon ürünlerinin oluşumu için uygun koşulları sağlayan daha fazla çekirdeklenme alanlarının oluşumuna neden olduğu bilinmektedir. (Chen vd., 2012; Yeşilmen vd., 2015; Al Najjar vd., 2016). Tüm bu faktörler göz önüne alındığında nano boyutta TiO_2 taneciklerinin homojen dağılımı sağlanırsa ve matris içerisinde topaklanma problemleri engellenebilirse, nano boyutta TiO_2 taneciklerin ikamesi matriste zayıf noktaların oluşmasını engelleyecek ve basınç dayanımını önemli ölçüde arttıracaktır. Bununla birlikte kimyasal olarak reaktif olmayan (inert) TiO_2 taneciklerinin eklenmesi, üretilen hidrasyon ürünlerinin oranını/miktarını azaltacak ve daha düşük basınç dayanımına neden olacak şekilde karışımlarda daha az miktarda reaktif çimento (yüzde olarak) bulunmasına neden olacaktır (Jayapalan vd., 2013; Xu vd., 2019; Erdem vd., 2020).



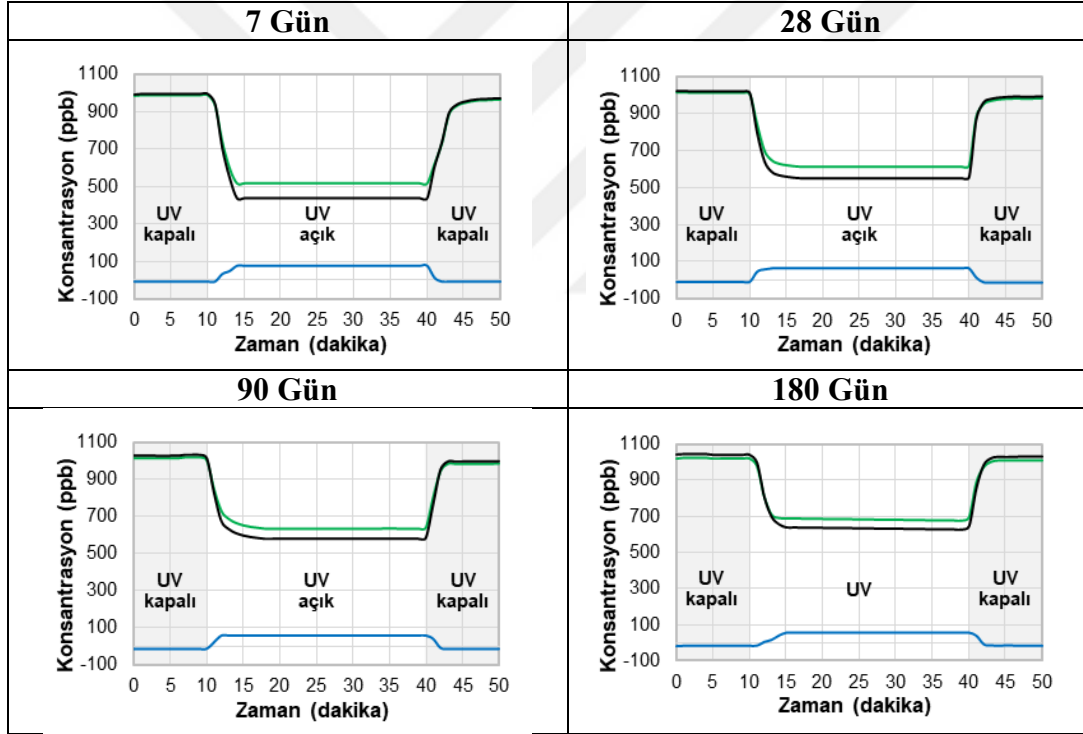
Şekil 5.5 Bağlayıcının ağırlıkça %5'i oranında TiO_2 ikame edilen karışımın ve referans karışımın (TiO_2 içermeyen) basınç dayanımı sonuçları

5.3.2. Fotokatalitik Aktivite

Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcı kompozitin 100x50x50 (yükseklikxgenişlikxboy) mm boyutlarındaki prizmatik numunelerinden farklı ortam şartlarında (oda sıcaklığında ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$), nemli ortamda ($95\pm 5\%$) kürlenmiş ve %4 karbondioksit (CO_2) konsantrasyonunda, $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, %65 nemli ortamda kürlenmiş ve farklı yaşlardaki (7, 28, 90 ve 180) fotokatalitik aktivite sonuçları (NO_x indirgeme oranı, NO indirgeme oranı ve NO_2 dönüşüm oranı), sistem seçicilik değeriyle birlikte fotokatalitik aktivitelerinin kolay karşılaştırması için Şekil 5.6 ve Şekil 5.8’de sunulmuştur. Ayrıca fotokatalitik aktivite deney sürecinde NO_x , NO ve NO_2 konsantrasyon profillerine ait grafikler Şekil 5.7 ve Şekil 5.9’da sunulmuştur. Üretimleri gerçekleştirilen numunelerin fotokatalitik aktivite değerlerindeki değişimler uzun vadede ve farklı ortam şartlarındaki fotokatalitik aktivite performansı ile ilgili değerlendirme yapılabilmesine imkân sağlamaktadır. Kimyasal olarak reaktif olmayan (inert) TiO_2 taneciklerinin çimento bağlayıcı kompozitlere ikamesi ve uzun vadeli özellikleri üzerindeki etkisine ilişkin temel incelemeler, sahada uzun vadeli kullanım için bu malzemelerin uygunluğunu kanıtlamak adına kapsamlı bir şekilde değerlendirilmelidir. Çimento bağlayıcı kompozitlerin atmosferdeki NO_x gazlarını yüzeyine verimli bir şekilde adsorbe ettiği bilinmesine rağmen erken ve ileri yaşlardaki fotokatalitik aktivitesi ayrıntılı bir şekilde belirlenmelidir. Fotokatalitik reaksiyonları atmosferik koşullara maruz kalan çimento bağlayıcı kompozit yüzeyinde meydana gelen yüzeysel reaksiyonlar olarak tanımlamak mümkündür. Fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcı kompozitlerde, özellikle ileri yaşlarda karbonatlaşma derecesinin ve devam eden hidrasyon reaksiyonlarının fotokatalitik verimliliği ve NO_x indirgeme kabiliyetine etkilerinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle devam eden hidrasyon reaksiyonlarının ve karbonatlaşma mekanizmasının anlaşılması ve fotokatalitik performansı ve verimliliği nasıl etkilediğinin belirlenmesi literatüre önemli manada katkı sağlayacaktır.



Şekil 5.6 Oda sıcaklığında ($20\pm 2^\circ\text{C}$), nem altında ($\%95\pm 5$) kürlenmiş kompozitlerin 7, 28, 90 ve 180 günlük numuneleri için deney sırasında NO_x indirgeme, NO indirgeme ve NO₂ dönüşümü (%) ve sistem seçiciliği (%)



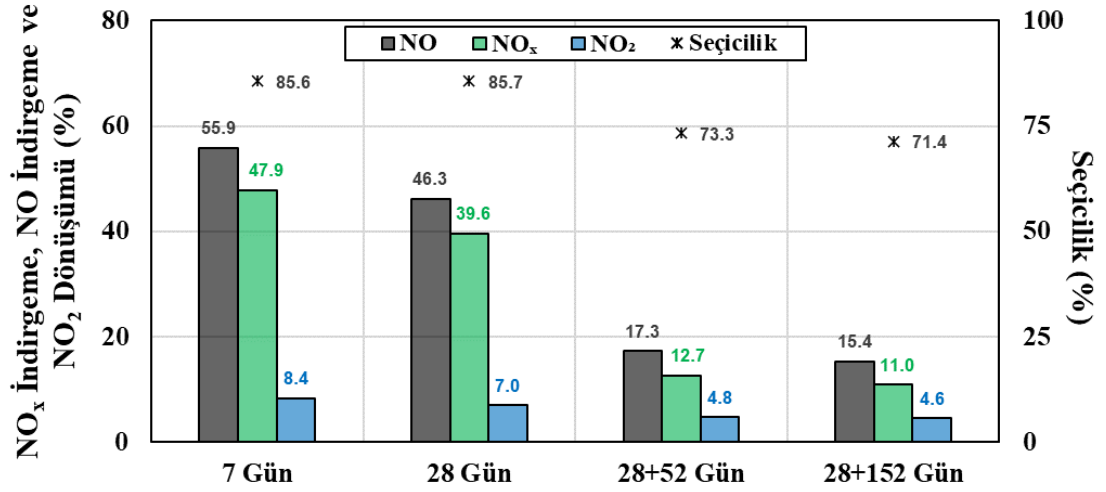
Şekil 5.7 Oda sıcaklığında ($20\pm 2^\circ\text{C}$), nem altında ($\%95\pm 5$) kürlenmiş kompozitlerin 7, 28, 90 ve 180 günlük numuneleri için her deney sırasında NO_x, NO ve NO₂ konsantrasyonlarının değişim

Oda sıcaklığında ($20\pm 2^\circ\text{C}$), nem altında ($\%95\pm 5$) kürlenmiş kompozitlerin $100\times 50\times 50$ mm (yükseklik \times genişlik \times boy) boyutlarındaki prizmatik numunelerinden farklı kürlenme yaşlarında (7, 28, 90 ve 180 gün) elde edilen fotokatalitik aktivite sonuçları (NO_x indirgenme oranı, NO indirgenme oranı ve NO₂ dönüşüm oranı), sistem seçicilik değerleriyle birlikte Şekil 5.6'da sunulmuştur. Ayrıca fotokatalitik aktivite deney

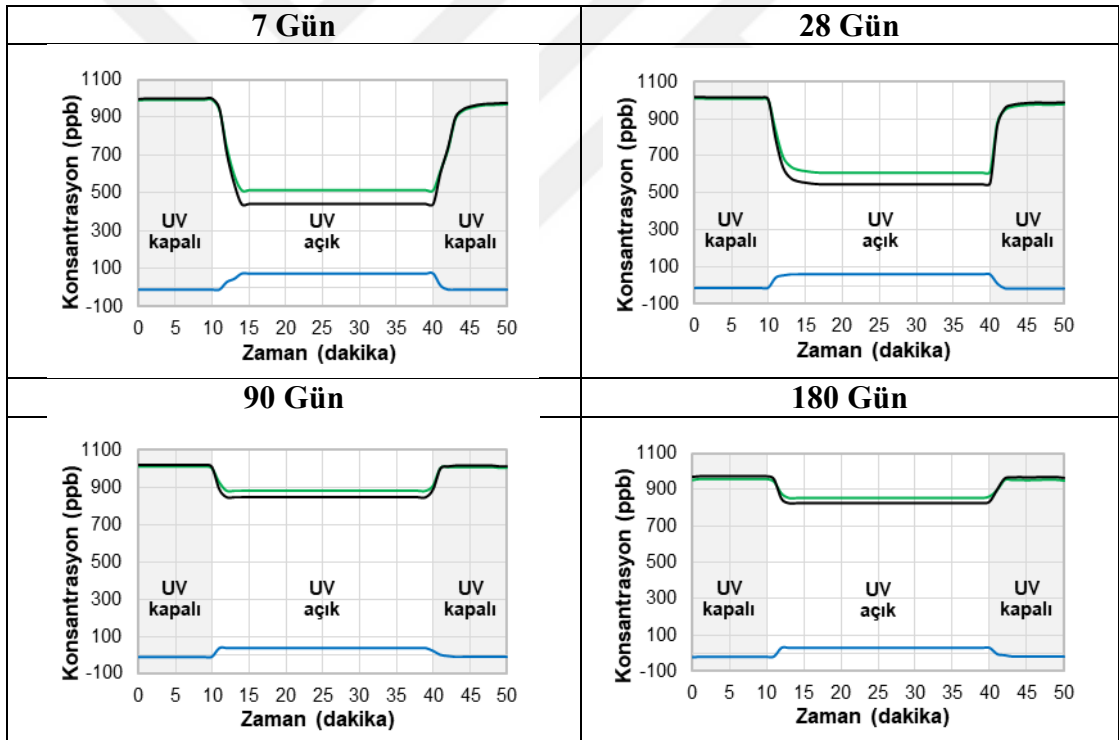
sürecinde NO_x, NO ve NO₂ konsantrasyon profillerine ait grafikler Şekil 5.7’de sunulmuştur. Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’den görüldüğü üzere 7, 28, 90 ve 180 günlük süre boyunca 20±2°C sıcaklıkta, nem altında (%95±5) kürlenmiş kompozitlerden sırasıyla %47,9, %39,6, %37,3 ve %33,5 NO_x indirgeme değerleri elde edilmiştir. Görüldüğü üzere en yüksek NO_x indirgenme yüzdeleri 7 günlük süre boyunca 20±2°C sıcaklıkta nem altında (%95±5) kürlenmiş kompozitlerden elde edilmiş olup zamana bağlı olarak NO_x indirgeme değerinin azaldığı belirlenmiştir. Her ay NO_x indirgeme değerlerindeki bu azalışın devam eden hidrasyon reaksiyonları sonucu oluşan yoğun yapıdan kaynaklandığı değerlendirilmektedir. NO_x indirgeme değerinin en çok azaldığı kürlenme yaşınının 28 günlük kürlenme yaşı olması dikkat çeken bir nokta olmuştur. Bu durumun hidrasyon reaksiyonlarının bu süreçte çok yoğun gerçekleşmesiyle ilişkili olduğu düşünülmüştür. 28 günlük kürlenme yaşının ardından NO_x indirgeme değerindeki azalma oldukça düşük seviyelerde gerçekleşmiştir. Kompozitin, 180 günlük kürlenme yaşının sonunda başlangıçtaki NO_x indirgeme değerinin yaklaşık %70’ini koruduğu belirlenmiştir. Hidrasyon reaksiyonlarının fotokatalitik aktivitede meydana getirdiği değişiklikler üzerine gerçekleştirdikleri çalışmada Lackhoff ve diğerleri, (2003) çimento bağlayıcılı kompozit ile fotokatalizörler arasında özel etkileşimler olduğunu belirtmiştir. Bununla birlikte Chen ve Poon (2009) gerçekleştirdikleri çalışmada TiO₂ taneciklerinin çimento bağlayıcılı kompozitlere ikame edilmesinin hidrasyon reaksiyonları sonucunda fotokatalitik aktivitedeki azalmanın, TiO₂ taneciklerinin diğer kimyasallarla reaksiyonundan kaynaklanmadığını belirtmiştir. Çimento bağlayıcılı kompozitlerde kürlenme yaşının artmasıyla kademeli olarak daha yoğun bir mikro yapı oluşmaktadır. Hidrasyon reaksiyonlarının ilerlemesi sırasında komşu tanecikler birbirleriyle temas ederek daha yoğun bir jel yapısı oluşumuna neden olarak mevcut boşlukları doldurmaktadır (Brandt, 2009). Çimento bağlayıcılı sistemlerde zamanla azalan boşluk yapısının esas olarak 10 ile 50 nm arasındaki boşlukların azalması olarak meydana geldiği değerlendirildiğinde (Aligizaki 2006), bu durum NO_x gazının daha düşük adsorpsiyonuna yol açabilecektir. Ayrıca daha önce bahsedildiği üzere nano boyutta TiO₂ tanecikleri reaksiyon ürünleri için çekirdeklenme alanlarının oluşumuna neden olmaktadır. Sonuç itibarıyla çimento bağlayıcılı kompozitlerde hidrasyon reaksiyonlarının devam etmesiyle hidrasyon ürünlerinin oluşumu, TiO₂ taneciklerinin yüzeyinde yoğun bir kaplama oluşturarak, NO_x gazı adsorpsiyonunu ve

ultraviyole (UV) ışınının fotokatalizör yüzeyine ulaşmasını engelleyerek fotokatalitik aktivitenin zamanla azalmasına neden olmaktadır.

%4 karbondioksit (CO₂) konsantrasyonu, 50±5°C sıcaklık ve %65 nem altında kürlenmiş kompozitlerin (yükseklikxgenişlikxboy) 100x50x50 mm boyutlarındaki prizmatik numunelerinden farklı kür yaşlarında (7, 28, 90 ve 180 gün) elde edilen fotokatalitik aktivite sonuçları (NO_x indirgenme oranı, NO indirgenme oranı ve NO₂ dönüşüm oranı), sistem seçicilik değerleriyle birlikte Şekil 5.8'de sunulmuştur. Ayrıca fotokatalitik aktivite deney sürecinde NO_x, NO ve NO₂ konsantrasyon profillerine ait grafikler Şekil 5.9'da sunulmuştur. Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'dan görüldüğü üzere 7 ve 28 günlük süre boyunca 20±2°C sıcaklıkta nem altında kürlenmiş kompozitlerden sırasıyla %47,9 ve %39,6 NO_x indirgeme değerleri elde edilmiştir. 28 günlük kürlemenin ardından, 90 ve 180 günlük kürlenme yaşına kadar %4 karbondioksit (CO₂) konsantrasyonu, 50±5°C sıcaklık ve %65 nem altında kürlenmiş kompozitlerden sırasıyla %12,7 ve %11,0 NO_x indirgeme değerleri elde edilmiştir. Görüldüğü üzere kürlenme yaşının artmasıyla kompozitlerin NO_x indirgenme değerlerinin oldukça azaldığı belirlenmiştir. Her ay NO_x indirgenmedeki bu azalışın devam eden hidratasyon reaksiyonları sonucu oluşan yoğun yapının yanı sıra karbonatlaşma reaksiyonlarından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Karbonatlaşmanın fotokatalitik aktivite üzerindeki olumsuz etkisinin, kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) kalsiyum karbonata (CaCO₃) dönüşümünde meydana gelen mikro yapı değişikliğine bağlı olduğu düşünülmektedir. Karbonatlaşma, beyaz portland çimentosu içeren çimento bağlayıcılı kompozitlerin yüzeyinin büyük bir bölümünün kalsiyum karbonatla kaplanmasına neden olmaktadır (Šavija ve Luković, 2016; Shi vd., 2016). Daha önceki çalışmalarda kalsiyum hidroksit kalsiyum karbonata dönüşümüyle yaklaşık %11 katı hacim artışı olduğu belirtilmiştir (De Ceukelaire ve Van Nieuwenburg, 2000). Çimento bağlayıcılı kompozit içindeki katı hacminin genişlemesi, toplam gözenekliliğin azalmasına neden olmaktadır (Šavija ve Luković, 2016; Stark vd., 2000). Bu nedenle gözeneklerdeki kalsiyum karbonat birikimi, fotokatalitik aktiviteyi azaltarak, NO_x gazının çimento bağlayıcılı kompozit yüzeyine adsorbe edilmesi üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olabilmektedir. Bu durum devam eden hidratasyon reaksiyonları sonucu oluşan ürünlerin birikiminin fotokatalitik aktiviteyi etkilediğinin kanıtı olarak kabul edilebilir.



Şekil 5.8 %4 karbondioksit (CO₂) konsantrasyonu, 50±5°C sıcaklık ve %65 nem altında kürlenmiş kompozitlerin 7, 28, 90 ve 180 günlük numuneleri için deney sırasında NO_x indirgeme, NO indirgeme ve NO₂ dönüşümü (%) ve sistem seçiciliği (%)



Şekil 5.9 %4 karbondioksit (CO₂) konsantrasyonu, 50±5°C sıcaklık ve %65 nem altında kürlenmiş kompozitlerin 7, 28, 90 ve 180 günlük numuneleri için her deney sırasında NO_x, NO ve NO₂ konsantrasyonlarının değişimi

Tüm bu sonuçlar çimento bağlayıcılı kompozitlerde fotokatalitik aktivitenin sadece kullanılan fotokatalizör aktivitesine değil, aynı zamanda çimento bağlayıcılı kompozitin bileşenlerinin özelliklerine de büyük ölçüde bağlı olduğunu göstermektedir. Daha önce de bahsedildiği üzere kalsiyum karbonat birikimi nedeniyle

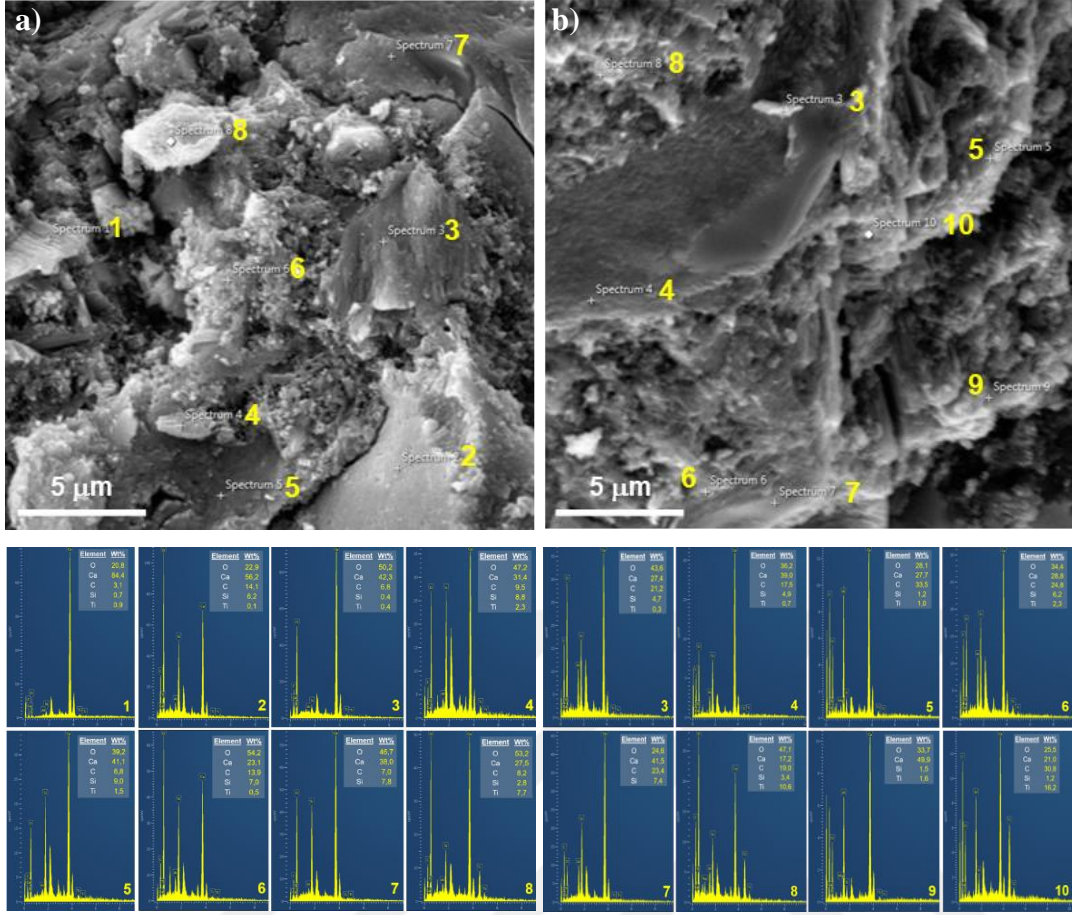
spesifik yüzey alanının azalması fotokatalitik aktiviteyi olumsuz etkilemektedir. Bununla birlikte, kalsiyum hidroksit'in kalsiyum karbonata dönüşmesiyle yaklaşık %11 katı hacim artışı olduğu düşünüldüğünde (De Ceukelaire ve Van Nieuwenburg, 2000) bu durum fotokatalitik performans ve verimlilikte gözlemlenen azalmadan sorumlu olan başka parametrelerin olduğunu düşündürmektedir. Diğer bir neden olarak karbonatlaşmaya bağlı olarak adsorpsiyonun azalması gösterilebilir (Dias, 2000). Kalsiyum karbonatların NO₂ gazını adsorbe etme kabiliyeti kalsiyum hidroksit ve kalsiyum silikat hidrat jelinden (C-S-H jeli) önemli ölçüde daha düşüktür (Nelli ve Reçelle, 1996). Azalan, adsorpsiyon daha az miktarda adsorbe edilmiş NO_x gazına neden olarak fotokatalitik aktivitenin azalmasına yol açmaktadır. Ayrıca, karbonatlaşmanın çimento bağlayıcı sistemlerin ağırlığında yaklaşık %35'e varan önemli bir artışa neden olduğu bildirilmektedir (Dias, 2000). Tez çalışmalarında gerçekleştirilen deneylerde fotokatalizör ağırlıkça sisteme eklenmiş olduğundan, karbonatlaşmaya bağlı ağırlık artışı daha az tanecik miktarına ve sonuç olarak fotokatalitik reaksiyonlar için daha az aktif bölgelerin varlığına neden olmaktadır. Tüm bu sonuçlar ışığında karbonatlaşma sırasında yüzey yapısındaki, adsorpsiyondaki ve ağırlıktaki değişikliklerin, çimento bağlayıcı kompozitlerin fotokatalitik aktivitesinin azalmasına yol açtığı düşünülmektedir. Fotokatalitik reaksiyonların ultraviyole (UV) ışını ile mümkün olmasından dolayı, bu tür kompozitlerin yüzeylerinin sürekli olarak aktif kalması gerekmektedir. Bu nedenle ileri yaşlarda çimento bağlayıcı kompozitlerin fotokatalitik aktivitesinin etkinliğinin, devam eden hidratasyon reaksiyonları ve karbonatlaşma nedeni ile olumsuz etkilendiği belirtilebilir (Lackhoff vd., 2003; Chen ve Poon, 2009). Tez kapsamında, öncelikle yeni tasarlanacak çok fonksiyonlu çimento bağlayıcı kompozitin fotokatalitik aktivite açısından kararlılık kabiliyeti, farklı mertebelerde karbonatlaşma ve hidratasyon reaksiyonları sonunda test edilerek mevcut durum ortaya konmuştur.

Bir diğer önemli husus, karbonatlaşma etkisinin fotokatalitik reaksiyonların seçiciliği üzerindeki etkisidir. Şekil 5.8'den %4 karbondioksit (CO₂) konsantrasyonu, 50±5°C sıcaklık ve %65 nem altında kürlenmiş numunelerin fotokatalitik aktivitelerinin düşmesinin yanı sıra seçicilik değerlerinin de oldukça azaldığı görülmektedir. Bu durum karbonatlaşmayla birlikte fotokatalitik verimliliğin oldukça azaldığının bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. NO₂ gazının toksisitesinin NO gazından önemli ölçüde daha yüksek olduğu düşünüldüğünde (Yang vd., 2017) fotokatalitik etkiye

sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin seçicilik yeteneği önemli bir özelliktir. Devam eden hidrasyon reaksiyonlarının etkisinin değerlendirildiği çalışmalarda $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta nem altında ($\%95\pm 5$) kürlenmiş numunelerden 180 günün sonunda seçicilik değeri $\%84,3$ olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte $\%4$ karbondioksit (CO_2) konsantrasyonu, $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve $\%65$ nem altında kürlenmiş numunelerden 180 günün sonunda elde edilen seçicilik değeri $\%71,4$ olarak belirlenmiştir. Bu durum karbonatlaşma reaksiyonları nedeniyle çimento bağlayıcılı kompozitlerde yüzey özelliklerinin değişmesinin fotokatalitik reaksiyonlar üzerinde etkisinin belirlenmesinin ve bu etkiler göz önünde bulundurularak tasarım yapılmasının ne kadar önemli olduğunu göstermektedir.

5.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Ayrımlı X-Işını Analizi (SEM/EDX)

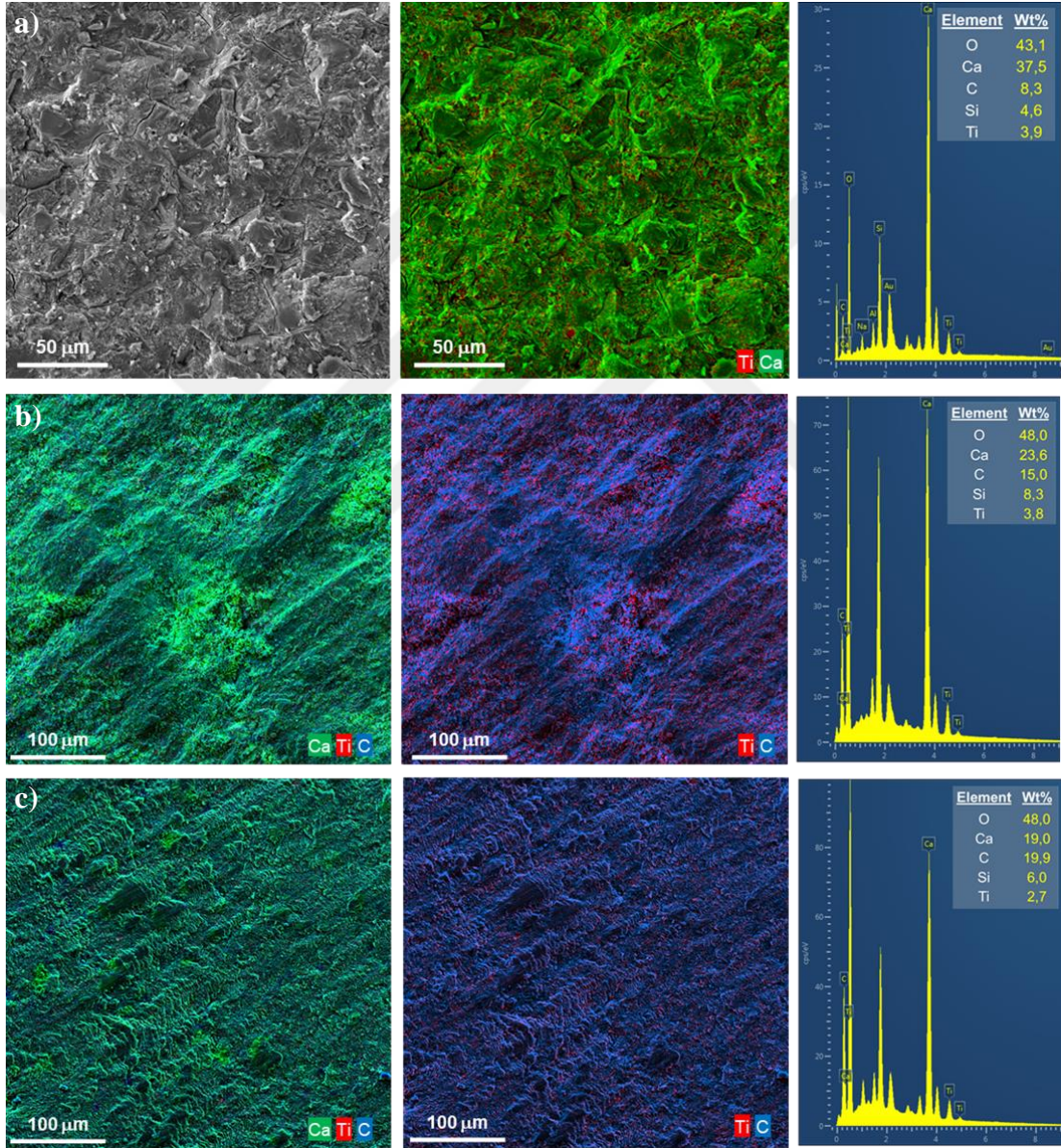
Tez çalışmalarının bu aşamasında fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozit için oluşan reaksiyon ürünlerinin mikro yapısı, morfolojisi ve titanyum dioksit (TiO_2) taneciklerinin homojen dağılıp dağılmadığı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji ayrımlı x-ışını analizi (EDX) kullanılarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında geliştirilen çimento bağlayıcılı kompozitin 7 ve 28 günlük numunelerinin mikro yapısı, morfolojisi ve element dağılımının incelenmesi adına gerçekleştirilen SEM/EDX analizleri sırasıyla Şekil 5.10'da sunulmuştur. Ayrıca tez çalışmalarının bu aşamasında NO_x indirgenme kabiliyetine sahip çimento bağlayıcılı kompozitin mikro yapısı, morfolojisi ve element dağılımının incelenmesinin yanı sıra kompozitin 28 gün boyunca kürlenmiş numunelerinin yüzeylerinden (fotokatalitik deneylerin yapıldığı yüzey) numune alınarak kompozitlerin yüzey mikro yapısı, morfolojisi ve element dağılımı da yine SEM/EDX analiziyle belirlenmiştir (Şekil 5.11). Kompozitlerin yüzey kısımlarından alınan numunelerin haritalama yöntemi (mapping) ile EDX analizi gerçekleştirilerek yüzey element dağılımı belirlenmiş ve Şekil 5.11'de sunulmuştur.



Şekil 5.10 Kompozitin a) 7 gün ve b) 28 gün boyunca oda sıcaklığında ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$), nem altında ($\%95\pm 5$) kürlenmiş numunelerinin SEM görüntüsü ve EDX spektrumları

Çimento ve su arasındaki reaksiyon, amorf veya zayıf kristalli kalsiyum silikat hidrat jeli (C-S-H jeli), kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ve kalsiyum sülfat hidrat (etrenjit, AFt) ve mono sülfat hidrat (AFm) dahil olmak üzere bir dizi hidratasyon ürünü oluşturmaktadır. Kalsiyum silikat hidrat jeli tüm çimento bağlayıcı sistemlerde ana bağlayıcı faz olarak karşımıza çıkmaktadır ve dayanıma en büyük katkıyı sağlamaktadır. Kalsiyum silikat hidrat jelinin morfolojisini ve element analizinin belirlenmesinde SEM/EDX analizi son derece önemli bir yere sahiptir. Sertleşmiş çimento bağlayıcı sistemin fiziksel özellikleri, çimentonun bileşimi, su/bağlayıcı oranı, kür koşulları gibi birçok faktörden etkilenen kalsiyum silikat hidrat jelinin morfolojisi ve bileşiminden büyük ölçüde etkilenmektedir. Şekil 5.10’da sunulan SEM görüntülerinden ve EDX spektrumlarından da anlaşılacağı üzere çalışma kapsamında geliştirilen çimento hamurunun birincil yapısı kalsiyum silikat hidrat jelinden oluşmaktadır. Bu jel, çimento taneciklerinin yüzeylerini kaplamış ve hidratasyon ürünleri arasında oldukça stabil ve kompakt bir yapı oluşmasına neden olmuştur. Her

ne kadar stabil ve kompakt bir yapı elde edilmiş olsa da bazı bölgelerde yaklaşık 2 mikron çapına kadar ulaşan gözenekler ve yer yer çatlakların olduğu görülmüştür. Şekil 5.10'da sunulan SEM görüntülerinden ve EDX spektrumlarından da anlaşılacağı üzere çalışma kapsamında geliştirilen çimento bağlayıcılı sistemin yapısında yer yer kalsiyum hidroksit oluşumu görülmektedir. Kalsiyum hidroksit farklı boyutlarda masif, prizma, hekzagonal, yassı şekilli veya büyük zayıf uzun kristaller şeklinde görülebilmektedir.



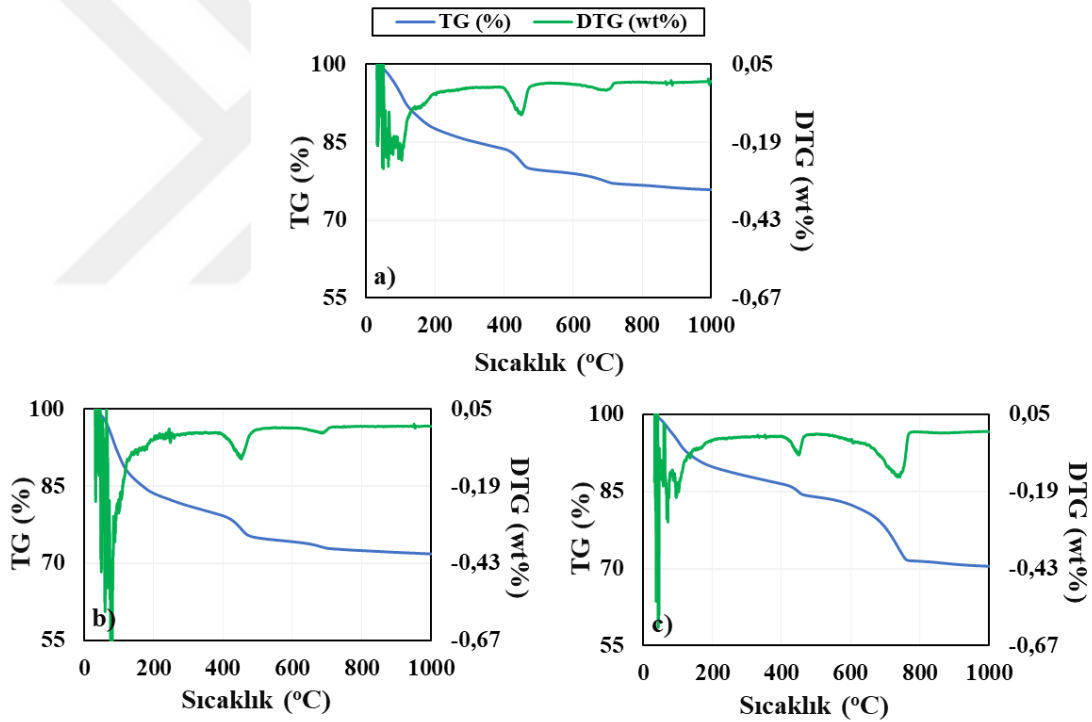
Şekil 5.11 Kompozitin a) oda sıcaklığında ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$), nemli ortamda ($\%95\pm 5$) kürlenmiş (28 gün), b) oda sıcaklığında ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$), nemli ortamda ($\%95\pm 5$) kürlenmiş (90 gün) ve c) $\%4$ karbondioksit (CO_2) konsantrasyonunda, $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, $\%65$ nemli ortamda kürlenmiş (90 gün) numunelerine ait SEM/ EDX element haritalama görüntüleri ve EDX spektrumları

Haritalama yönteminde yeşil renk kalsiyum elementini (Ca), mavi renk karbon elementini (C) ve kırmızı renk ise titanyum elementini (Ti) temsil etmektedir. Haritalama yönteminde bu elementlerin seçilmesinin nedeni fotokatalitik reaksiyonlar üzerinde en etkili olan bileşiklerin bünyesinde söz konusu elementlerin olmasıdır. Şekil 5.11'den görüldüğü üzere kompozitlerde kırmızı renkli titanyum elementleri TiO_2 taneciklerinin matris boyunca homojen dağıldığını göstermektedir. Kompozitlerin farklı ortam şartlarında kürlenmesiyle kalsiyum, karbon ve titanyum elementlerinin miktarları birbirine göre değişkenlik göstermiştir. SEM/EDX analizinde nano boyutta TiO_2 taneciklerinin homojen dağıldığı belirgin bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Bununla birlikte fotokatalitik aktivite ve titanyum elementi miktarı arasında doğrudan bir ilişki kurulamamıştır. Bununla birlikte karbonatlaşma reaksiyonları sonrasında SEM/EDX analiziyle belirlenen yüzeydeki titanyum elementi miktarının belirgin bir şekilde azaldığı belirlenmiştir.

5.3.4. Termogravimetrik Termal Analiz (TGA/DTG)

Tez çalışmalarının bu aşamasında fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcı kompozitin yüksek sıcaklık altında sergilediği kimyasal ve mikroyapısal değişim termogravimetrik termal analizi (TGA/DTG) kullanılarak belirlenmiştir. Çimento bağlayıcı kompozitlerde sıcaklıktan kaynaklanan kütle kayıplarının belirlenmesi ve oluşan hidratasyon ürünlerinin ileri analizler ile tanımlanabilmesi için TGA/DTG analizlerinden faydalanılmaktadır. TGA/DTG analizi esnasında değişen sıcaklık aralıklarında belirlenen kütle kayıplarına dayalı yaklaşık kalsiyum silikat hidrat jeli (C-S-H jeli), kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) ve kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) belirlenebilmektedir. TGA/DTG analizi esnasında yaklaşık $30^\circ C$ sıcaklıktan sonra kompozit kütlelerinde değişimler görülmüştür. Genel olarak çimento bağlayıcı kompozitlerin ayrışması üç ana aşamaya ayrılmaktadır (Deboucha vd., 2017). Bu aşamalar arası ciddi değişimler söz konusu olabilmektedir. Birinci aşama 25 ile $400^\circ C$ sıcaklık değerleri arasında buharlaşabilir su ve hidratların ayrışmasını temsil etmektedir. İkinci aşama 400 ile $600^\circ C$ sıcaklık değerleri arasında kalsiyum hidroksitin dehidroksilasyonunu temsil etmektedir. Son olarak üçüncü aşama 600 ile $800^\circ C$ sıcaklık değerleri arasında kalsiyum karbonatın dekarbonasyonunu temsil etmektedir. Bununla birlikte birinci aşamadaki 25 ile $400^\circ C$ sıcaklık değerleri arasındaki ilk tepe noktası da iki aşamaya ayrılabilir. İlk aşama 25 ile $105^\circ C$

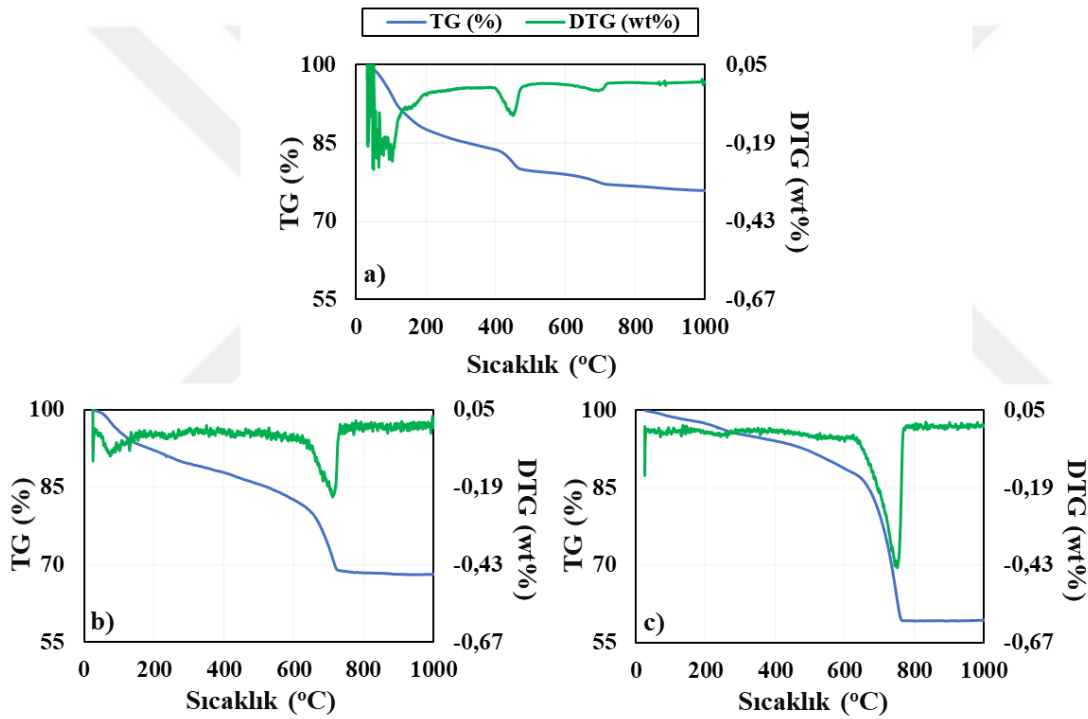
sıcaklık değerleri arasında serbest suyu temsil etmekte ve 105 ile 400°C sıcaklık değerleri arasında dehidrasyon reaksiyonunu temsil etmektedir. Ancak, bu ayrım hakkında farklı araştırmacılar arasında oldukça farklı görüşler bulunmaktadır. Buradaki temel fark, serbest ve kimyasal olarak bağlı su arasındaki fark olarak tanımlanabilir. Kalsiyum hidroksit ve kalsiyum karbonat miktarlarındaki değişim gözlemlenerek karbonatlaşma derecesi TGA/DTG analizi yardımıyla anlaşılmaktadır. Ancak kalsiyum silikat hidrat jelinin ne ölçüde karbonatlaştığını TGA/DTG verilerine dayanarak değerlendirmek oldukça karmaşıktır. Bu nedenle kalsiyum karbonat ve kalsiyum hidroksit üzerinden gerekli değerlendirmeler yapılarak sonuçlar yorumlanmıştır. Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'te kompozitlerin sırasıyla 0-5 mm ve 0-1 mm'lik kısımlarından numune alınarak gerçekleştirilen TGA/DTG analizinin sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 5.12 Kompozitin a) oda sıcaklığında ($20\pm 2^\circ\text{C}$), nemli ortamda ($95\pm 5\%$) kürlenene (28 gün), b) oda sıcaklığında ($20\pm 2^\circ\text{C}$), nemli ortamda ($95\pm 5\%$) kürlenene (90 gün) ve c) %4 karbondioksit (CO_2) konsantrasyonunda, $50\pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, %65 nemli ortamda kürlenene (90 gün) numunelerine ait TGA/DTG analizi sonuçları (numunelerin 0-5 mm'lik kısmı)

Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'te sunulan sonuçlar değerlendirildiğinde numunelerin iç kısımlarından (0-5 mm'lik kısım) ve yüzeylerinden (0-1 mm'lik kısım) alınan numunelerde farklı karbonatlaşma seviyeleri gözlemlenmektedir. Özellikle %4

karbondioksit (CO₂) konsantrasyonunda, 50±5°C sıcaklıkta, %65 nemli ortamda kürlenmiş kompozitlerin 0-1 mm'lik kısımlarından alınan numunelerin TGA/DTG analizi sonuçlarından kalsiyum karbonat ürünlerinin yüzey kısımlarda oldukça yoğun bir şekilde oluştuğu belirlenmiştir. Bununla birlikte %4 karbondioksit (CO₂) konsantrasyonunda, 50±5°C sıcaklıkta, %65 nemli ortamda kürlenmiş kompozitlerin 0-5 mm'lik kısımlarından alınan numunelerin TGA/DTG analizi sonuçlarından iç kısımlarda karbonatlaşma ürünlerinin azaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak TGA/DTG analizi sonuçları yüzeye yakın bir bölgede karbonatlaşma ürünlerinin yoğun bir şekilde oluştuğu ve fotokatalitik aktivitede zamanla azalmanın altında yatan ana nedenin karbonatlaşma ürünleri olduğunu göstermektedir.

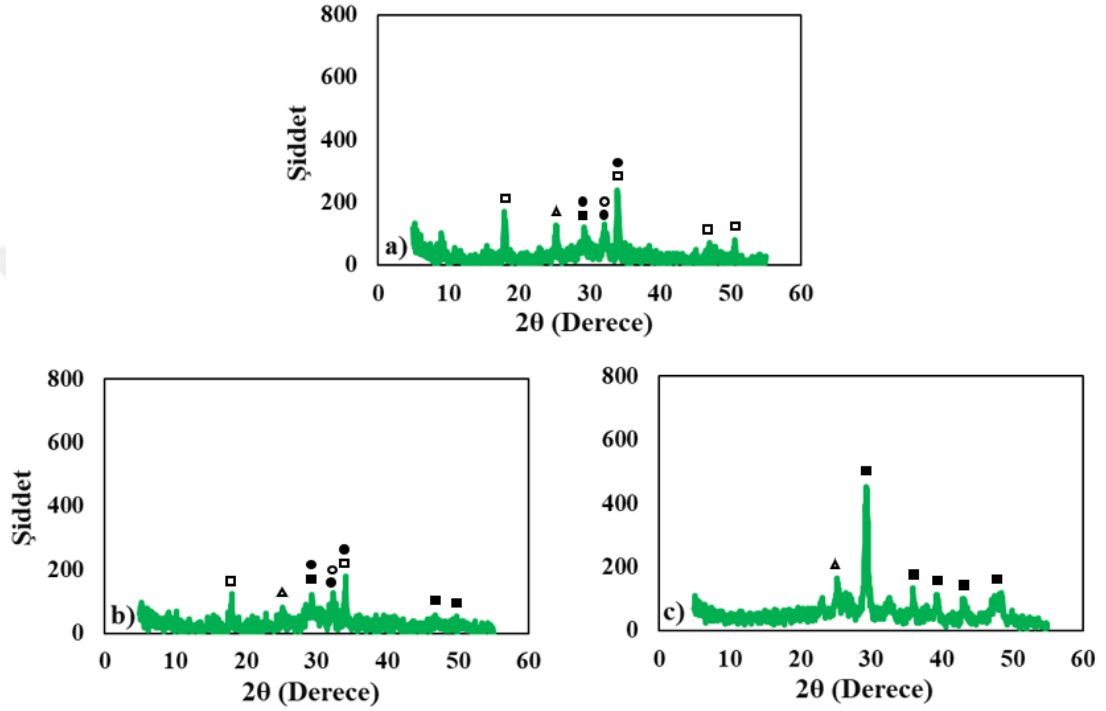


Şekil 5.13 Kompozitin a) oda sıcaklığında (20±2°C), nemli ortamda (%95±5) kürlenmiş (28 gün), b) oda sıcaklığında (20±2°C), nemli ortamda (%95±5) kürlenmiş (90 gün) ve c) %4 karbondioksit (CO₂) konsantrasyonunda, 50±5°C sıcaklıkta, %65 nemli ortamda kürlenmiş (90 gün) numunelerine ait TGA/DTG analizi sonuçları (numunelerin 0-1 mm'lik kısmı)

5.3.5. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)

Tez çalışmalarının bu aşamasında fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitin oluşan reaksiyon ürünlerinin kimyasal bileşimi ve kristal yapıları x-ışını kırınımı analizi (XRD) kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'te

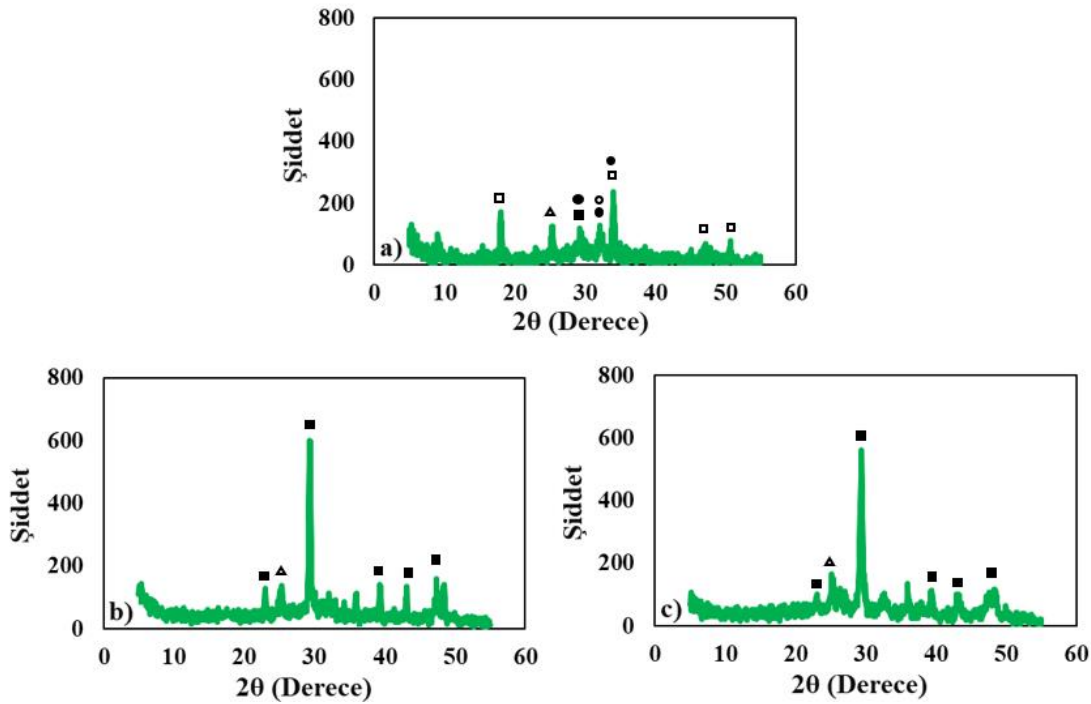
kompozitlerin sırasıyla 0-5 mm ve 0-1 mm'lik kısımlarından numune alınarak gerçekleştirilen XRD analizinin sonuçlarını göstermektedir. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen XRD analizleri, özellikle içerisinde en belirgin olan kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) veya diğer adıyla portlandit kırınım açıları dikkate alınarak yorumlanmıştır. Ayrıca tüm kompozitlerde farklı 2θ derece aralığında ve farklı şiddetlerde kalsiyum karbonat (CaCO_3) piklerinin oluşumu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.14 Kompozitin a) oda sıcaklığında ($20\pm 2^\circ\text{C}$), nemli ortamda ($\%95\pm 5$) kürlenmiş (28 gün), b) oda sıcaklığında ($20\pm 2^\circ\text{C}$), nemli ortamda ($\%95\pm 5$) kürlenmiş (90 gün) ve c) $\%4$ karbondioksit (CO_2) konsantrasyonunda, $50\pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, $\%65$ nemli ortamda kürlenmiş (90 gün) numunelerine ait XRD analizi sonuçları (numunelerin 0-5 mm'lik kısmı) (■ Kalsiyum Karbonat (CaCO_3), □ Kalsiyum Hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ● Trikalsiyum Silikat (C_3S), ○ Dikalsiyum Silikat (C_2S), Δ Titanyum Dioksit (TiO_2))

Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'te sunulan sonuçlar değerlendirildiğinde numunelerin iç kısımlarından (0-5 mm'lik kısım) ve yüzeylerinden (0-1 mm'lik kısım) alınan numunelerde farklı karbonatlaşma seviyeleri gözlemlenmektedir. Özellikle $\%4$ karbondioksit (CO_2) konsantrasyonunda, $50\pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, $\%65$ nemli ortamda kürlenmiş kompozitlerin 0-1 mm'lik kısımlarından alınan numunelerin XRD analizi sonuçlarından kalsiyum karbonat ürünlerinin yüzey kısımlarda oldukça yoğun bir şekilde oluştuğu belirlenmiştir. Bununla birlikte $\%4$ karbondioksit (CO_2) konsantrasyonunda, $50\pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, $\%65$ nemli ortamda kürlenmiş kompozitlerin 0-

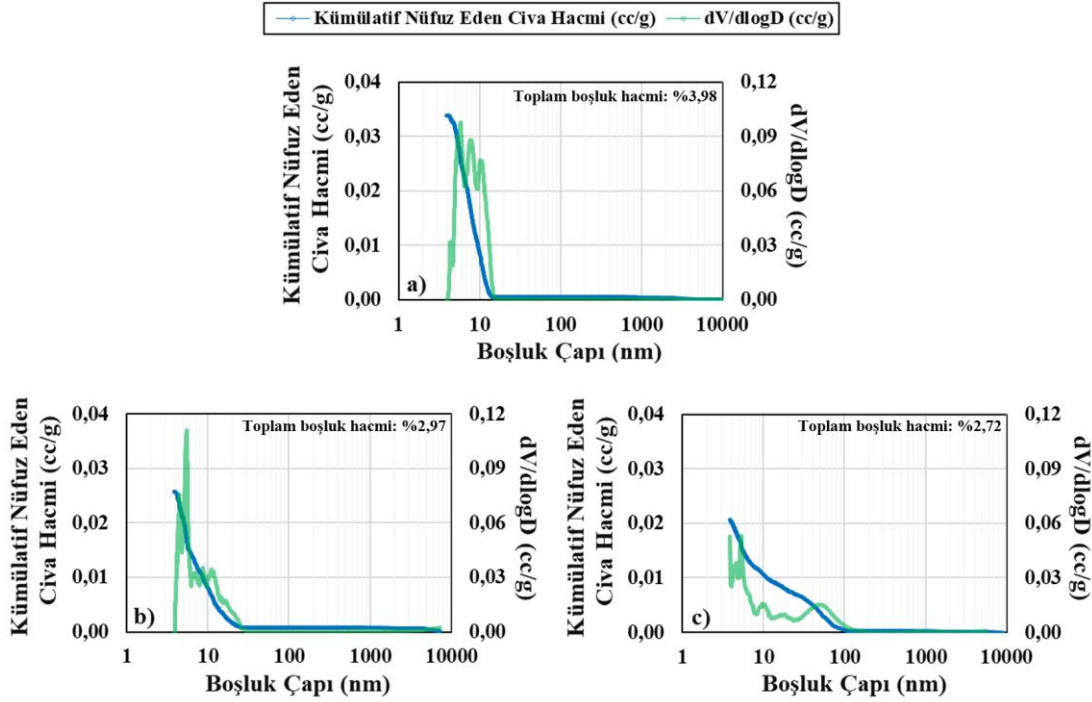
5 mm'lik kısımlarından alınan numunelerin XRD analizi sonuçlarından iç kısımlarda karbonatlaşma ürünlerinin nispeten azaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak XRD analizi sonuçları yüzeye yakın bir bölgede karbonatlaşma ürünlerinin yoğun bir şekilde olduğu ve fotokatalitik aktivitede zamanla azalmanın altında yatan ana nedenin karbonatlaşma ürünleri olduğunu göstermektedir. Tüm bu sonuçların TGA/DTG analizi sonuçlarıyla uyumlu olduğu belirtilebilir. Bu durum kompozitlerin uzun vadeli fotokatalitik aktivite performanslarının incelendiği çalışmalarla birlikte değerlendirildiğinde sonuçlar paralellik göstermektedir. Karbonatlaşmanın oldukça az gerçekleştiği kür yönteminde (oda sıcaklığında ($20\pm 2^\circ\text{C}$), nemli ortamda ($\%95\pm 5$)) fotokatalitik aktivite performansında göreceli olarak oldukça düşük miktarlarda ve değişken performans kayıpları yaşanmıştır. Ancak karbonatlaşmanın oldukça fazla miktarda gerçekleştiği kür yönteminde ($\%4$ karbondioksit (CO_2) konsantrasyonunda, $50\pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, $\%65$ nemli ortamda) oldukça fazla performans kayıpları yaşanmıştır.



Şekil 5.15 Kompozitin a) oda sıcaklığında ($20\pm 2^\circ\text{C}$), nemli ortamda ($\%95\pm 5$) kürlenmiş (28 gün), b) oda sıcaklığında ($20\pm 2^\circ\text{C}$), nemli ortamda ($\%95\pm 5$) kürlenmiş (90 gün) ve c) $\%4$ karbondioksit (CO_2) konsantrasyonunda, $50\pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, $\%65$ nemli ortamda kürlenmiş (90 gün) numunelerine ait XRD analizi sonuçları (numunelerin 0-1 mm'lik kısmı) (■ Kalsiyum Karbonat (CaCO_3), □ Kalsiyum Hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ● Trikalsiyum Silikat (C_3S), ○ Dikalsiyum Silikat (C_2S), Δ Titanyum Dioksit (TiO_2))

5.3.6. Civalı Porozimetre Analizi (MIP)

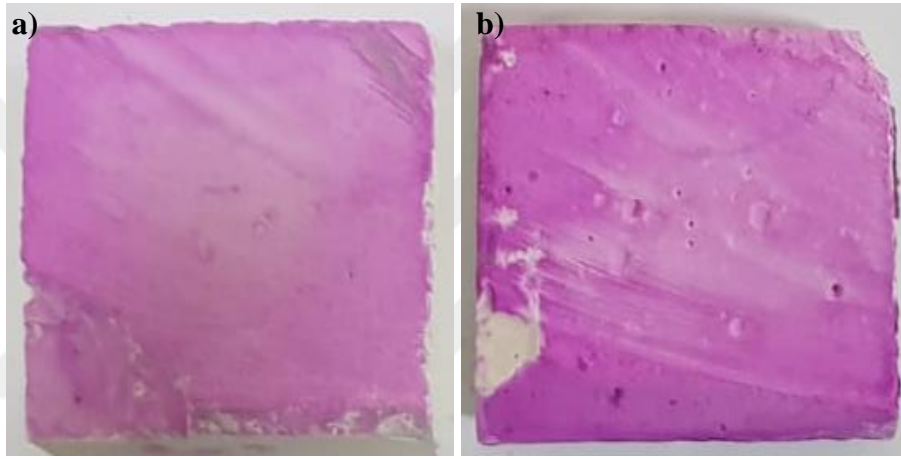
Tez çalışmalarının bu aşamasında fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitlerin yüzeylerinin (fotokatalitik deneylerin yapıldığı yüzey) 0-5 mm'lik kısmından numuneler alınarak oluşan reaksiyon ürünlerinin gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımı civalı porozimetre analizi (MIP) kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 5.16'da kompozitlerin 0-5 mm'lik kısımlarından numune alınarak gerçekleştirilen MIP analizine ait civanın nüfuz ettiği toplam boşluk hacmi ve kümülatif nüfuz eden civa hacmi sonuçlarını göstermektedir. Daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda çimento bağlayıcılı kompozitlerde karbonatlaşmayı araştırmak için TGA/DTG ve MIP analizinin birlikte kullanılmasının karbonatlaşma mekanizması hakkında nicel bilgiler sağladığı bilinmektedir. Şekil 5.16'da sunulan sonuçlar değerlendirildiğinde kompozitlerin farklı ortam şartlarında kürlenmesiyle oldukça farklı toplam boşluk hacmi miktarı ve boşluk boyutu dağılımı değerleri elde edilmiştir. Öncelikli olarak kürlenme yaşının artmasıyla toplam boşluk hacimlerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 5.16.a ve Şekil 5.16.b). Bu durum devam eden hidrasyon reaksiyonlarının oluşması nedeniyle daha yoğun kalsiyum silikat hidrat jelinin (C-S-H jeli) oluşumuna bağlı olarak beklenen bir durum olmuştur. Ayrıca kür yaşının artmasıyla boşluk boyutu çaplarının nispeten genel olarak azaldığını söylemek de mümkündür. Karbonatlaşmanın etkisi değerlendirilecek olursa, literatürde genel olarak karbonatlaşmaya maruz kalan çimento bağlayıcılı kompozitlerin toplam boşluk miktarının azaldığı ve boşluk çaplarının bir miktar irileştiği belirtilmektedir (Wu ve Ye, 2017). Tez çalışmaları kapsamında %4 karbondioksit (CO₂) konsantrasyonunda, 50±5°C sıcaklıkta, %65 nemli ortamda kürlenmiş kompozitlerde benzer bir durum görülmüştür. Bununla birlikte bu çalışmada genel olarak ortalama boşluk çapları bir miktar artmış olsa da toplam boşluk hacminde kayda değer bir fark görülememiştir (Shi vd., 2016). Hazırlanan kompozitlerin 0-5 mm'lik kısmından numune alınarak bu analizin gerçekleştirildiği unutulmamalıdır. Çalışmada tasarlanan kompozit halihazırda zaten düşük boşluk hacmine ve boşluk çapına sahiptir (Şekil 5.16.a). Ayrıca tasarlanan kompozit %4 karbondioksit (CO₂) konsantrasyonunda, 50±5°C sıcaklıkta, %65 nemli ortamda kürlendiğinde üst yüzey tabakasında kalsiyum karbonat oluşacak ve gözeneklilik azalacaktır. Bu durum üst yüzeyde daha geçirimsiz bir tabaka oluşmasına neden olarak fotokatalitik aktivitede ve adsorbe miktarında azalmaya neden olacaktır.



Şekil 5.16 Kompozitin a) oda sıcaklığında ($20\pm 2^\circ\text{C}$), nemli ortamda ($95\pm 5\%$) kürlenmiş (28 gün), b) oda sıcaklığında ($20\pm 2^\circ\text{C}$), nemli ortamda ($95\pm 5\%$) kürlenmiş (90 gün) ve c) %4 karbondioksit (CO_2) konsantrasyonunda, $50\pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, %65 nemli ortamda kürlenmiş (90 gün) numunelerine ait MIP analizi sonuçları

Adsorbe miktarında görülen azalma hem karbon monoksit/dioksit (CO_x (CO ve CO_2)) ve azot oksit/dioksit (NO_x (NO ve NO_2)) gibi gazlarının matris içerisine adsorbe miktarında bir azalmaya neden olacak ve bu durum fotokatalitik verimlilikte olduğu gibi karbonatlaşma ürünlerinin daha derinlerde oluşmasını da engelleyecektir. Nitekim çalışma kapsamında üretilen kompozitlerin karbonatlaşma derinliğinin belirlenmesi adına yüzeylere fenolftalein çözeltisi püskürtülmüş ve çözelti renginin tüm kompozit yüzeyinde pembe olduğu ve pH seviyesinin genel olarak korunduğu görülmüştür. Bu durum karbonatlaşma ürünlerinin daha derin bölgelerde oluşmadığını doğrulamaktadır. Fenolftalein çözeltisi geleneksel olarak karbonatlaşma derinliği ölçümleri için kullanılmaktadır. Çalışma kapsamında üretilen kompozitin karbonatlaşma derinliğinin belirlenebilmesi için numuneler 28 günlük başlangıç küresine ek olarak farklı ortam şartlarında (oda sıcaklığında ($20\pm 2^\circ\text{C}$), nem altında ($95\pm 5\%$) kürlenmiş ve %4 karbondioksit (CO_2) konsantrasyonunda, $50\pm 5^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, %65 nem altında kürlenmiş) kürlenmelerinin ardından ikiye kesilerek, kesilmiş olan yüzey üzerindeki partiküller zımpara ile temizlenmiştir. Karbonatlaşma derinliğinin belirlenmesi için taze kesilmiş kompozitin yüzeyine fenolftalein çözeltisi püskürtülmüştür (Şekil 5.17). Püskürtme sonucu oluşan renk farklılığı kumpas

yardımıyla ölçülerek karbonatlaşma derinliğinin belirlenmesi planlanmıştır. Fenolftalein çözeltisi %1 fenolftalein ($C_{20}H_{14}O_4$) %70 etil alkol (C_2H_5OH) içerisinde çözülerek hazırlanmaktadır. Fenolftaleinin püskürtüldüğü yüzeydeki renksiz bölgelerin pH seviyesi 9'un altındadır. Mor renge dönüştüğü alanlar ise betonun alkali olduğu bölgelerdir. Renklenme meydana gelmez ise renklenmenin olmadığı bölümler karbonatlaşan bölümlerdir ve bu bölümlerde karbonatlaşma derinliği ölçülebilmektedir. Ancak çalışma kapsamında fenolftalein püskürtülen kompozit yüzeylerin bütün kısımları mor ile pembe arasında değişken renk özelliği göstermiştir. Bu durum söz konusu kompozitlerde karbonatlaşmanın yüzeye çok yakın kısımlarında oluşmasıyla ilişkilendirilmiştir.



Şekil 5.17 Kompozitin a) oda sıcaklığında ($20\pm 2^\circ C$), nemli ortamda ($\%95\pm 5$) kürlenmiş (90 gün) ve b) %4 karbondioksit (CO_2) konsantrasyonunda, $50\pm 5^\circ C$ sıcaklıkta, %65 nemli ortamda kürlenmiş (90 gün) numunelerine ait fenolftalein püskürtülen kompozit yüzeyleri

6. GENEL SONUÇLAR

Gerçekleştirilen tez çalışmalarının merkezinde ülkemiz açısından çevresel, sosyal ve ekonomik anlamda oldukça önem arz eden ve günden güne büyüyen bir sorun olan hava kirliliğinin önemli bir bölümünü oluşturan azot oksit/dioksit (NO_x (NO ve NO_2)) emisyonlarının giderilmesi yer almaktadır. Bu bağlamda fotokatalitik etkiye sahip bütüncül tasarım yaklaşımı ile geliştirilmiş yeni nesil çok fonksiyonlu çimento bağlayıcılı kompozit malzemelerin geliştirilmesi ve böylelikle bu tarz malzemelerin daha yaygın bir şekilde uygun maliyetlerde kullanımlarının önünün açılması üzerine uzun vadeli performanslarının değerlendirilmesine odaklanmıştır. Tez çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen ve detayları önceki bölümlerde paylaşılan çalışmaların sonuçları her bir bölüm için aşağıda ayrı ayrı özetlenmiştir.

Karıştırma Yönteminin Belirlenmesi

Tez çalışmasının bu aşamasında; çok ölçekli tasarım yaklaşımı kullanılarak mühendislik özelliklerinden ödün vermeden titanyum dioksit (TiO_2) ikameli yeni nesil çimento bağlayıcılı kompozitlerin geliştirilmesi planlanarak tez çalışmalarında kullanılacak en iyi karıştırma yöntemi belirlenmiştir. Bu kapsamda hem geleneksel karıştırma yöntemi hem de ultrasonikasyon karıştırma yöntemi kullanılarak kompozitler üretilerek 7 ve 28 gün boyunca oda sıcaklığında ($20\pm 2^\circ\text{C}$) nem altında ($95\pm 5\%$) kürlenmelerinin ardından fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Ultrasonikasyon karıştırma yöntemi kullanılarak hazırlanan kompozitlerden geleneksel karıştırma yöntemi kullanılarak hazırlanan kompozite kıyasla 28 günün sonunda yaklaşık %168 oranında daha fazla oranda NO_x indirgeme değerlerinin elde edildiği belirlenmiştir. Bu kapsamda en iyi karıştırma yönteminin ultrasonik karıştırıcı (%80 genlik ve 1900 J enerji seviyesi) ve iki adet sürfaktanın beraber kullanıldığı (toplam bağlayıcı ağırlığının %0,5 SP ve %0,5 PAA) karıştırma yöntemi olduğu belirlenmiştir.

Kullanım Oranının Belirlenmesi

Tez çalışmasının bu aşamasında; çok ölçekli tasarım yaklaşımı kullanılarak mühendislik özelliklerinden ödün vermeden titanyum dioksit (TiO_2) ikameli yeni nesil çimento bağlayıcılı kompozitlerin geliştirilmesi planlanarak tez çalışmalarında

kullanılacak optimum TiO₂ miktarı belirlenmiştir. Bu kapsamda TiO₂ taneciklerinin kompozite %2,5, %5 ve %7,5 oranında ikame edilmesiyle kompozitler üretilerek 7 ve 28 gün boyunca oda sıcaklığında (20±2°C) nem altında kürlenmelerinin ardından fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Optimum kullanım oranının çimentonun ağırlıkça %5'i oranında TiO₂ taneciklerinin kullanılmasıyla elde edildiği belirlenmiştir.

Karbonatlaşma ve Devam Eden Hidratasyon Reaksiyonlarının Etkisinin Belirlenmesi

Tez çalışmasının bu aşamasında; karbonatlaşma ve devam eden hidratasyon reaksiyonlarının yeni nesil çok fonksiyonlu çimento bağlayıcılı kompozitlerin fotokatalitik verimliliğe ve NO_x indirgeme kabiliyetine etkileri belirlenmiştir. Bu kapsamda kompozitler ilk olarak 7 ve 28 gün süre zarfında oda sıcaklığında (20±2°C) nem altında (%95±5) kürlenerek numunelerin fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir. 28 gün sonunda hidratasyon reaksiyonlarının etkisinin anlaşılması için hazırlanan numuneler oda sıcaklığında (20±2°C) ve nem altında (%95±5) etüvlerde 180 günün sonuna kadar kürlenmiştir. Ayrıca 28 gün sonunda karbonatlaşmanın etkisinin anlaşılması için hazırlanan numuneler %4 karbondioksit (CO₂) konsantrasyonu, 50±5°C sıcaklık ve %65 nem altında iklimlendirme kabini içerisinde 180 günün sonuna kadar kürlenmiştir. İleri yaşlarda çimento bağlayıcılı kompozitlerin fotokatalitik aktivitesi, devam eden hidratasyon reaksiyonları ve karbonatlaşma nedeni ile olumsuz etkilenmektedir. Tez çalışmaları kapsamında, fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcılı kompozitin kararlılık kabiliyeti, farklı mertebelerde karbonatlaşma ve hidratasyon reaksiyonları sonunda belirlenip mevcut durum ortaya konmuştur. Ayrıca kompozitlerin farklı ortam şartlarında (oda sıcaklığında (20±2°C), nem altında (%95±5) ve %4 karbondioksit (CO₂) konsantrasyonunda, 50±5°C sıcaklıkta, %65 nem altında) kürlenmelerinin ardından kimyasal ve mikroyapısal analizleri gerçekleştirilerek uzun vadede ve farklı ortam şartlarında fotokatalitik aktivitedeki değişimin altında yatan nedenler anlaşılmış ve malzeme performansı detaylı olarak ortaya konmuştur. Bu aşamada gerçekleştirilen çalışmalarda genel olarak devam eden hidratasyon reaksiyonlarının malzemenin erken yaşlarda fotokatalitik aktivitesini etkilediği belirlenmiştir. Bununla birlikte hızlandırılmış karbonatlaşma kürüne tabi tutulan numunelerde kalsiyum karbonat (CaCO₃) oluşumuna bağlı olarak karışımların

fotokatalitik aktivitesinin oldukça düşük performans ve verimlilik gösterdiği belirlenmiştir. Tez çalışmaları kapsamında ortaya konan ana sonuçlar değerlendirilecek olursa:

- Çimento bağlayıcı kompozitlerin fotokatalitik aktivitesi, devam eden hidrasyon reaksiyonları ve karbonatlaşma nedeni ile farklı seviyelerde olumsuz etkilenmektedir.
- Devam eden hidrasyon reaksiyonlarının etkisi değerlendirilecek olursa; 180 günlük kürlenme yaşının sonunda başlangıçtaki fotokatalitik aktivite performansının yaklaşık %30'unu kaybettiği belirlenmiştir.
- Karbonatlaşmanın etkisi değerlendirilecek olursa; CaCO_3 oluşumuna bağlı olarak karışımların kimyasal bileşimi, gözenekliliği ve mikroyapısı değişmiş olup, bu nedenle fotokatalitik aktivitenin oldukça düşük performans ve verimlilik gösterdiği belirlenmiştir. 180 günlük kürlenme yaşının sonunda başlangıçtaki fotokatalitik aktivite performansının yaklaşık %77'sini kaybettiği belirlenmiştir.

Tüm bu sonuçlar neticesinde fotokatalitik etkiye sahip çimento bağlayıcı kompozitlerde, kalsiyum karbonat oluşumuna neden olan temel bileşik olan kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) miktarının dikkatli bir şekilde çeşitli mineral katkıları kullanarak kontrol edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Diğer bir alternatif çözüm karışımın toplam porozitesini arttırarak karbonatlaşma ürünlerinin tüm yüzeyi kaplayacak şekilde oluşmasını engellemek olacaktır. Konuyla alakalı daha fazla çalışmanın yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aguado, M. A., Anderson, M. A., & Hill Jr, C. G. (1994). Influence of light intensity and membrane properties on the photocatalytic degradation of formic acid over TiO₂ ceramic membranes. *Journal of Molecular Catalysis*, 89(1-2), 165-178.
- Al Najjar, Y., Yeşilmen, S., Al-Dahawi, A. M., Şahmaran, M., Yıldırım, G., Lachemi, M., & Amleh, L. (2016). Physical and Chemical Actions of Nano-Mineral Additives on Properties of High-Volume Fly Ash Engineered Cementitious Composites. *ACI Materials Journal*, 113(6).
- Al-Dahawi, A., Öztürk, O., Emami, F., Yıldırım, G., & Şahmaran, M. (2016). Effect of mixing methods on the electrical properties of cementitious composites incorporating different carbon-based materials. *Construction and Building Materials*, 104, 160-168.
- Aligizaki, K. K. (2006). *Pore Structure of Cement-Based Materials: Tesing, Interpretation and Requirements*; TaylorFrancis: Oxon, CRC Press, 5-21.
- Almquist, C. B., & Biswas, P. (2002). Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity. *Journal of Catalysis*, 212(2), 145-156.
- Ao, C. H., Lee, S. C., Mak, C. L., & Chan, L. Y. (2003). Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(2), 119-129.
- ASTM Standard C39. (2003). *Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens*. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- Augugliaro, V., Baiocchi, C., Prevot, A. B., García-López, E., Loddo, V., Malato, S., ... & Pramauro, E. (2002). Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation. *Chemosphere*, 49(10), 1223-1230.
- Avrupa Çevre Ajansı (European Environment Agency). (2011). Air quality in Europe - 2011 report, EEA Report No 12/2011, *European Commission, European Environment Agency*, ISSN 1725-2237. https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2011/at_download/file. Son erişim tarihi: 28 Aralık 2021.
- Avrupa Çevre Ajansı (European Environment Agency). (2018). Air quality in Europe - 2018 report, EEA Report No 12/2018, *European Commission, European Environment Agency*, ISSN 1977-8449. https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2018/at_download/file. Son erişim tarihi: 28 Aralık 2021.
- Avrupa Çevre Ajansı (European Environment Agency). (2020). European Union emission inventory report 1990-2018, EEA Report No 05/2020, *European Commission, European Environment Agency*, ISSN 1977-8449. https://www.eea.europa.eu/publications/european-union-emission-inventory-report-1990-2018/at_download/file. Son erişim tarihi: 28 Aralık 2021.

Azad, K., & Gajanan, P. (2017a). Photodegradation of methyl orange in aqueous solution by the visible light active Co: La: TiO₂ nanocomposite. *Chemical Science Journal*, 164.

Azad, K., & Gajanan, P. (2017b). Photocatalytic degradation of Eriochrome Black-T by the Ni: TiO₂ nanocomposites. *Desalination and Water Treatment*, 71, 406-419.

Azad, K., & Gajanan, P. (2017c). Photocatalytic Activity of Co: TiO₂ Nanocomposites and their Application in Photodegradation of Acetic Acid. *Chemical Science*, 6(3), 385-392.

Bahnemann, D. (1999). Photocatalytic detoxification of polluted waters. *Environmental Photochemistry*, 285-351.

Balbuena, J., Cruz-Yusta, M., Pastor, A., & Sánchez, L. (2018). α -Fe₂O₃/SiO₂ composites for the enhanced photocatalytic NO oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 1553-1561.

Banerjee, S., Judy G., Muraleedharan, P., Tyagi, A.K. & Raj, B. (2006). Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. *Current Science*, 90 (10), 1378-1383.

Beltran, A., Gracia, L., & Andres, J. (2006). Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(46), 23417-23423.

Bloh, J. Z., Folli, A., & Macphee, D. E. (2014). Photocatalytic NO_x abatement: Why the selectivity matters. *RSC Advances*, 4(86), 45726-45734.

Boonen, E., & Beeldens, A. (2014). Recent photocatalytic applications for air purification in Belgium. *Coatings*, 4(3), 553-573.

Brandt, A. M. (2009). *Cement-based composites: materials, mechanical properties and performance*. CRC Press.

Brown, J. D., Williamson, D. L., & Nozik, A. J. (1985). Moessbauer study of the kinetics of iron (3+) photoreduction on titanium dioxide semiconductor powders. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(14), 3076-3080.

Burdett, J. K., Hughbanks, T., Miller, G. J., Richardson Jr, J. W., & Smith, J. V. (1987). Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K. *Journal of the American Chemical Society*, 109(12), 3639-3646.

Calza, P., Pelizzetti, E., Mogyorósi, K., Kun, R. & Dékány, I. (2007). Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72(3-4), 314-321.

Cappelletti, G., Ardizzone, S., Bianchi, C. L., Gialanella, S., Naldoni, A., Pirola, C., & Ragaini, V. (2009). Photodegradation of pollutants in air: enhanced properties of nano-TiO₂ prepared by ultrasound. *Nanoscale Research Letters*, 4(2), 97.

Carrera, R., Vázquez, A., Arce, E., Moran-Pineda, M., & Castillo, S. (2007). Photodecomposition of NO by sol-gel TiO₂ catalysts under atmospheric conditions: Effect of the method on the textural and morphologic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435, 788-791.

Cassar, L., Pepe, C., Tognon, G., Guerrini, G. L., & Amadelli, R. (2003). White cement for architectural concrete, possessing photocatalytic properties. *In Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement* (Vol. 4, pp. 2012-2021).

Castellote, M., Fernandez, L., Andrade, C., & Alonso, C. (2009). Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations. *Materials and Structures*, 42(4), 515-525.

Chen, J., & Poon, C. S. (2009). Photocatalytic cementitious materials: influence of the microstructure of cement paste on photocatalytic pollution degradation. *Environmental Science & Technology*, 43(23), 8948-8952.

Chen, J., Kou, S. C., & Poon, C. S. (2012). Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites. *Cement and Concrete Composites*, 34(5), 642-649.

Chen, S., & Liu, Y. (2007). Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere*, 67(5), 1010-1017.

Chen, X. F., Kou, S. C., & Poon, C. S. (2020). Rheological behaviour, mechanical performance, and NO_x removal of photocatalytic mortar with combined clay brick sands-based and recycled glass-based nano-TiO₂ composite photocatalysts. *Construction and Building Materials*, 240, 117698.

Chen, X. F., Lin, S. R., & Kou, S. C. (2018). Effect of composite photo-catalysts prepared with recycled clay brick sands and nano-TiO₂ on methyl orange and NO_x removal. *Construction and Building Materials*, 171, 152-160.

Coleman, H. M., Vimonses, V., Leslie, G., & Amal, R. (2007). Degradation of 1, 4-dioxane in water using TiO₂ based photocatalytic and H₂O₂/UV processes. *Journal of Hazardous Materials*, 146(3), 496-501.

Cunha-Lopes, I., Martins, V., Faria, T., Correia, C., & Almeida, S. M. (2019). Children's exposure to sized-fractioned particulate matter and black carbon in an urban environment. *Building and Environment*, 155, 187-194.

Curcó, D., Giménez, J., Addardak, A., Cervera-March, S. & Esplugas, S. (2002). Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants. *Catalysis Today*, 76, 177-188.

Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency – EPA). (2018) Review of the Primary National Ambient Air Quality Standards for Oxides of Nitrogen. *Federal Register*, 83, No.75, 17226-17278.

Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency – EPA). (2010). Primary National Ambient Air Quality Standards for Nitrogen Dioxide; Final Rule, *Federal Register*. 473-537.

- Daneshvar, N., Salari, D., & Khataee, A. R. (2003). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157(1), 111-116.
- Dantas, S. R. A., Serafini, R., de Oliveira Romano, R. C., Vittorino, F., & Loh, K. (2019). Influence of the nano TiO₂ dispersion procedure on fresh and hardened rendering mortar properties. *Construction and Building Materials*, 215, 544-556.
- Daude, N., Gout, C., & Jouanin, C. (1977). Electronic band structure of titanium dioxide. *Physical Review B*, 15(6), 3229.
- De Ceukelaire, L., & Van Nieuwenburg, D. (1993). Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete. *Cement and Concrete Research*, 23(2), 442-452.
- De Marco, T., Fava, G., Guerrini, G. L., Manganelli, G., Moriconi, G., & Riderelli, L. (2013). Use of photocatalytic products for sustainable construction development. *In Third International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*.
- Deboucha, W., Leklou, N., Khelidj, A., & Oudjit, M. N. (2017). Hydration development of mineral additives blended cement using thermogravimetric analysis (TGA): Methodology of calculating the degree of hydration. *Construction and Building Materials*, 146, 687-701.
- Dhir, R. K., Limbachiya, M. C., McCarthy, M. J., & Chaipanich, A. (2007). Evaluation of Portland limestone cements for use in concrete construction. *Materials and Structures*, 40(5), 459-473.
- Dias, W. P. S. (2000). Reduction of concrete sorptivity with age through carbonation. *Cement and Concrete Research*, 30(8), 1255-1261.
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5-8), 53-229
- Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization - WHO). (2000). Air Quality Guidelines for Europe, *World Health Organization Regional Publications, European Series*, No. 91. https://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf. Son erişim tarihi: 28 Aralık 2021.
- Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization - WHO). (2021). Air Pollution. https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1. Son erişim tarihi: 28 Aralık 2021.
- Dylla, H., Hassan, M. M., Schmitt, M., Rupnow, T., & Mohammad, L. N. (2011). Laboratory investigation of the effect of mixed nitrogen dioxide and nitrogen oxide gases on titanium dioxide photocatalytic efficiency in concrete pavements. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(7), 1087-1093.
- Einaga, H., Futamura, S., & Ibusuki, T. (1999). Photocatalytic decomposition of benzene over TiO₂ in a humidified airstream. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(20), 4903-4908.

Einaga, H., Futamura, S., & Ibusuki, T. (2002). Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 38(3), 215-225.

EN, T. 196-1, (2016) *Methods of testing cement–Part 1: Determination of strength*. Turkish Standard Institution, Ankara.

EN, T. 197-1, (2012) *Cement – Part 1: Composition, specification and conformity criteria for common cements*. Turkish Standard Institution, Ankara.

Erdem, T. K., Demirhan, S., Yıldırım, G., Banyhussan, Q. S., Şahin, O., Balav, M. H., & Şahmaran, M. (2020). Effects of Mixture Design Parameters on the Mechanical Behavior of High-Performance Fiber-Reinforced Concretes. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 32(12), 04020368.

Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., & Pillai, S. C. (2015). Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 1-29.

Fazli, F. I. M., Ahmad, M. K., Soon, C. F., Nafarizal, N., Suriani, A. B., Mohamed, A., ... & Murakami, K. (2017). Dye-sensitized solar Cell using pure anatase TiO₂ annealed at different temperatures. *Optik*, 140, 1063-1068.

Fernández Bertos, M., Simons, S. J. R., Hills, C. D., & Carey, P. J. (2004). A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 112(3), 193-205.

Fisher J., Egerton T.A. (2001). *Titanium compounds, inorganic, Kirk-Othmer encyclopaedia of chemical technology*. Wiley, New York.

Folli, A., Pochard, I., Nonat, A., Jakobsen, U. H., Shepherd, A. M., & Macphee, D. E. (2010). Engineering photocatalytic cements: understanding TiO₂ surface chemistry to control and modulate photocatalytic performances. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(10), 3360-3369.

Fox, M. A., & Dulay, M. T. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, 93(1), 341-357.

Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12), 515-582.

Garcia-Segura, S., & Brillas, E. (2017). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 31, 1-35.

Glasser, F. P., & Matschei, T. (2007). Interactions between Portland cement and carbon dioxide. *In Proceedings of the ICCI Conference*.

Gogate, P.R. and Pandit, A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, No. 3-4, 501 (2004).

Gunal, M.F. (2020). Jeopolimer bağlayıcılı sünek kompozitlerde otojen kendiliğinden iyileşme davranışının taşınma özellikleri bakımından incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale*.

Guo, M. Z., & Poon, C. S. (2018). Superior photocatalytic NO_x removal of cementitious materials prepared with white cement over ordinary Portland cement and the underlying mechanisms. *Cement and Concrete Composites*, 90, 42-49.

Guo, M. Z., Maury-Ramirez, A., & Poon, C. S. (2015). Photocatalytic activities of titanium dioxide incorporated architectural mortars: Effects of weathering and activation light. *Building and Environment*, 94, 395-402.

Hager, S., Bauer, R., & Kudielka, G. (2000). Photocatalytic oxidation of gaseous chlorinated organics over titanium dioxide. *Chemosphere*, 41(8), 1219-1225.

Han, B., Zhang, L., Zeng, S., Dong, S., Yu, X., Yang, R., & Ou, J. (2017). Nano-core effect in nano-engineered cementitious composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 95, 100-109.

Hanaor, D. A., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), 855-874.

Hanson, S. (2014). *Evaluation of concrete containing photocatalytic titanium dioxide*. The University of Utah.

Hay, S. O., Obee, T., Luo, Z., Jiang, T., Meng, Y., He, J., ... & Suib, S. (2015). The viability of photocatalysis for air purification. *Molecules*, 20(1), 1319-1356.

Hermann, J., (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, No. 1, 115.

Huang, M., & Wen, X. (2019). Experimental study on photocatalytic effect of nano TiO₂ epoxy emulsified asphalt mixture. *Applied Sciences*, 9(12), 2464.

Hung, C. H., & Yuan, C. (2000). Reduction of Azo-Dye Via TiO₂-2-Photocatalysis. *Journal-Chinese Institute of Environmental Engineering*, 10(3), 209-216.

Hung, C. H., & Yuan, C. (2000). Reduction of Azo-Dye Via TiO₂-2-Photocatalysis. *Journal-Chinese Institute of Environmental Engineering*, 10(3), 209-216.

Hunger, M., Hüskén, G., & Brouwers, H. J. H. (2008). Photocatalysis applied to concrete products-Part 2: Influencing factors and product performance. *ZKG International*, 61(10), 76-84.

Husken, G., & Brouwers, H. J. H. (2008). Air purification by cementitious materials: Evaluation of air purifying properties. *In International Conference on Construction and Building Technology*, Kuala Lumpur, Malaysia (Vol. 304).

- Husken, G., Hunger, M. & Brouwers, H. (2009). Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification. *Building and Environment*, 44(12), 2463-2474.
- Ibhadon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts*, 3(1), 189-218.
- Ilie, A. G., Scarisoareanu, M., Morjan, I., Dutu, E., Badiceanu, M., & Mihailescu, I. (2017). Principal component analysis of Raman spectra for TiO₂ nanoparticle characterization. *Applied Surface Science*, 417, 93-103.
- ISO 22197-1. (2007). *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials – part 1: removal of nitric oxide*.
- Jang, H. D., Kim, S. K., & Kim, S. J. (2001). Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, 3(2-3), 141-147.
- Janus, M., & Zajac, K. (2016). Concretes with photocatalytic activity. *High Performance Concrete Technology and Applications*, 141-160.
- Jayapalan, A. R., Lee, B. Y., & Kurtis, K. E. (2013). Can nanotechnology be ‘green’? Comparing efficacy of nano and microparticles in cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 36, 16-24.
- JIS R 1701-1. (2004). *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics)—test method for air purification performance of photocatalytic materials—part 1 removal of nitric oxide*. Japanese Standard Association, Tokyo.
- Jia, J., Mu, L., Lin, Y., & Zhou, X. (2018). Rutile versus anatase for quantum dot sensitized solar cell. *Electrochimica Acta*, 266, 103-109.
- Jimenez-Relinque, E., Rodriguez-Garcia, J. R., Castillo, A., & Castellote, M. (2015). Characteristics and efficiency of photocatalytic cementitious materials: Type of binder, roughness and microstructure. *Cement and Concrete Research*, 71, 124-131.
- Jiu, J., Isoda, S., Adachi, M. & Wang, F. (2007). Preparation of TiO₂ nanocrystalline with 3-5 nm and application for dye-sensitized solar cell. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189(2-3), 314-321.
- Joo, J. C., Ahn, C. H., Jang, D. G., Yoon, Y. H., Kim, J. K., Campos, L., & Ahn, H. (2013). Photocatalytic degradation of trichloroethylene in aqueous phase using nano-ZNO/Laponite composites. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 569-574.
- Jun, J., Dhayal, M., Shin, J., Kim, J. & Getoff, N. (2006). Surface properties and photoactivity of TiO₂ treated with electron beam. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(5), 583-589.
- Kabra, K., Chaudhary, R. & Sawhney, R. L. (2004). Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43(24), 7683-7696.

Karapati, S., Giannakopoulou, T., Todorova, N., Boukos, N., Antiohos, S., Papageorgiou, D., ... & Trapalis, C. (2014). TiO₂ functionalization for efficient NO_x removal in photoactive cement. *Applied Surface Science*, 319, 29-36.

Karunakaran, C. & Senthilvelan, S. (2005). Photooxidation of aniline on alumina with sunlight and artificial UV light. *Catalysis Communications*, 6(2), 159-165.

Kawashima, S., Seo, J. W. T., Corr, D., Hersam, M. C., & Shah, S. P. (2014). Dispersion of CaCO₃ nanoparticles by sonication and surfactant treatment for application in fly ash–cement systems. *Materials and Structures*, 47(6), 1011-1023.

Kim, S. B., Hwang, H. T., & Hong, S. C. (2002). Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas–solid interface of a TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere*, 48(4), 437-444.

Kiriakidou, F., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (1999). The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catalysis Today*, 54(1), 119-130.

Kou, J., Lu, C., Wang, J., Chen, Y., Xu, Z., & Varma, R. S. (2017). Selectivity enhancement in heterogeneous photocatalytic transformations. *Chemical Reviews*, 117(3), 1445-1514.

Krou, N. J., Batonneau-Gener, I., Belin, T., Mignard, S., Horgnies, M., & Dubois-Brugger, I. (2013). Mechanisms of NO_x entrapment into hydrated cement paste containing activated carbon—Influences of the temperature and carbonation. *Cement and Concrete Research*, 53, 51-58.

Krýsa, J., Keppert, M., Jirkovský, J., Štengl, V. & Šubrt, J. (2004). The effect of thermal treatment on the properties of TiO₂ photocatalyst. *Materials Chemistry and Physics*, 86(2-3), 333-339.

Lackhoff, M., Prieto, X., Nestle, N., Dehn, F., & Niessner, R. (2003). Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement—influence of semiconductor type and cement ageing. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43(3), 205-216.

Lee, B. Y., Jayapalan, A. R., Bergin, M. H., & Kurtis, K. E. (2014). Photocatalytic cement exposed to nitrogen oxides: Effect of oxidation and binding. *Cement and Concrete Research*, 60, 30-36.

Li, Z., Han, B., Yu, X., Dong, S., Zhang, L., Dong, X., & Ou, J. (2017). Effect of nano-titanium dioxide on mechanical and electrical properties and microstructure of reactive powder concrete. *Materials Research Express*, 4(9), 095008.

Lin, H., Huang, C. P., Li, W., Ni, C., Shah, S. I., & Tseng, Y. H. (2006). Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 68(1-2), 1-11.

Lucas, V.M., Ferreira, J.L.B. (2013). De Aguiar Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars - influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity. *Cement and Concrete Research*, 43 (1), pp. 112-120

Ma, B., Li, H., Mei, J., Li, X., & Chen, F. (2015). Effects of nano-TiO₂ on the toughness and durability of cement-based material. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1-10.

Macphee, D. E., & Folli, A. (2016). Photocatalytic concretes—The interface between photocatalysis and cement chemistry. *Cement and Concrete Research*, 85, 48-54.

Maggos, T., Bartzis, J. G., Leva, P., & Kotzias, D. (2007). Application of photocatalytic technology for NO_x removal. *Applied Physics A*, 89(1), 81-84.

Maira, A. J., Yeung, K. L., Lee, C. Y., Yue, P. L., & Chan, C. K. (2000). Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, 192(1), 185-196.

Matějka, V., Matějková, P., Kovář, P., Vlček, J., Přikryl, J., Červenka, P., ... & Kukutschová, J. (2012). Metakaolinite/TiO₂ composite: Photoactive admixture for building materials based on Portland cement binder. *Construction and Building Materials*, 35, 38-44.

Matos, J., Llano, B., Montaña, R., Poon, P. S., & Hidalgo, M. C. (2018). Design of Ag/and Pt/TiO₂-SiO₂ nanomaterials for the photocatalytic degradation of phenol under solar irradiation. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(19), 18894-18913.

Mayabadi, A. H., Waman, V. S., Kamble, M. M., Ghosh, S. S., Gabhale, B. B., Rondiya, S. R., ... & Gosavi, S. W. (2014). Evolution of structural and optical properties of rutile TiO₂ thin films synthesized at room temperature by chemical bath deposition method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75(2), 182-187.

Mazierski, P., Nadolna, J., Lisowski, W., Winiarski, M. J., Gazda, M., Nischk, M., ... & Zaleska-Medynska, A. (2017). Effect of irradiation intensity and initial pollutant concentration on gas phase photocatalytic activity of TiO₂ nanotube arrays. *Catalysis Today*, 284, 19-26.

Melo, J. V. S., Trichês, G., Gleize, P. J. P., & Villena, J. (2012). Development and evaluation of the efficiency of photocatalytic pavement blocks in the laboratory and after one year in the field. *Construction and Building Materials*, 37, 310-319.

Meng, C., Dong, P., Tian, H., Cheng, T., Li, J., Liu, Y., ... & Xi, X. (2020). Photocatalytic concrete paving block reinforced by TiO₂ nanotubes for NO removal. *Journal of Materials Science*, 55(29), 14280-14291

Mills, A., Lee, S. K., & Lepre, A. (2003). Photodecomposition of ozone sensitised by a film of titanium dioxide on glass. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155(1-3), 199-205.

Mo, S. D. & Ching, W. Y. (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*, 51(9), 13023.

Mohseni, E., Miyandehi, B. M., Yang, J., & Yazdi, M. A. (2015). Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-TiO₂ on the mechanical, rheological and

durability properties of self-compacting mortar containing fly ash. *Construction and Building Materials*, 84, 331-340.

Morandea, A., Thiery, M., & Dangla, P. (2014). Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cement and Concrete Research*, 56, 153-170.

Nelli, C. H., & Rochelle, G. T. (1996). Nitrogen dioxide reaction with alkaline solids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35(4), 999-1005.

Noorvand, H., Ali, A. A. A., Demirboga, R., Farzadnia, N., & Noorvand, H. (2013). Incorporation of nano TiO₂ in black rice husk ash mortars. *Construction and Building Materials*, 47, 1350-1361.

Ollis, D. F., Pelizzetti, E., & Serpone, N. (1989). Photocatalysis: fundamentals and applications. Edited by Serpone N. and Pelizzetti E., *Wiley Interscience*, New York, p603-634.

Ollis, D. F., Pelizzetti, E., & Serpone, N. (1991). Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 25(9), 1522-1529.

Papadakis, V. G., Vayenas, C. G., & Fardis, M. N. (1991). Fundamental Modeling and Experimental Investigation of. *ACI Materials Journal*, 88(4).

Park, J. J., Kim, S., Shin, W., Choi, H. J., Park, G. J., & Yoo, D. Y. (2020). High-Performance Photocatalytic Cementitious Materials Containing Synthetic Fibers and Shrinkage-Reducing Admixture. *Materials*, 13(8), 1828.

Pellegrino, F., Pellutiè, L., Sordello, F., Minero, C., Ortel, E., Hodoroaba, V. D., & Maurino, V. (2017). Influence of agglomeration and aggregation on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 216, 80-87.

Pérez-Nicolás, M., Balbuena, J., Cruz-Yusta, M., Sánchez, L., Navarro-Blasco, I., Fernández, J. M., & Alvarez, J. I. (2015). Photocatalytic NO_x abatement by calcium aluminate cements modified with TiO₂: Improved NO₂ conversion. *Cement and Concrete Research*, 70, 67-76.

Perincek, S. D., Duran, K., Körlü, A. E., & Bahtiyari, M. I. (2007). Ultraviolet technology. *Textile and Apparel*, 17(4), 219-223.

Peters, G., & Vill, V. (1989). Index of modern inorganic compounds. *Subvolume A. Landolt-Börnstein numerical data and functional relationships in science and technology*. Verlag, Berlin.

Pichat, P., Hermann, J.M., (1989). Adsorption-desorption, related mobility and reactivity in photocatalysis. In: Serpone, N., Pelizzetti, E. (Eds.), *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, NTC, pp. 217-250

Poon, C. S., & Cheung, E. (2007). NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials. *Construction and Building Materials*, 21(8), 1746-1753.

- Qamar, M., Muneer, M. & Bahnemann, D. (2006). Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management*, 80, 99-106.
- Qamar, M., Saquib, M., & Muneer, M. (2005). Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Dyes and Pigments*, 65(1), 1-9.
- Rahim, A., & Nair, S. R. (2016). Influence of nano-materials in high strength concrete. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 974, 15-21.
- Reza, K. M., Kurny, A. S. W., & Gulshan, F. (2017). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Applied Water Science*, 7(4), 1569-1578
- Rhee, I., Lee, J. S., Kim, J. B., & Kim, J. H. (2018). Nitrogen oxides mitigation efficiency of cementitious materials incorporated with TiO₂. *Materials*, 11(6), 877.
- Rismanchian, M., Akbari, J., & Keshavarzi, R. (2014). Photocatalytic removal of gaseous toluene by titanium dioxide coated on nickel foam: Influence of relative humidity and toluene concentration. *International Journal of Environmental Health Engineering*, 3(1), 29.
- Sadiq, M. Y., & Akhnoukh, A. K. (2018) Review on Photocatalysis Applications in Construction. *Construction in the 21st Century 10th International Conference*. Colombo, Sri Lanka.
- Sahin, O., Bay, S., İlcan, H., Yıldırım, G., & Şahmaran, M. (2021). Influence of mixing methods on the NO_x reduction capability and electrical properties of photocatalytic cementitious systems. *Cement and Concrete Composites*, 115, 103840.
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2003). Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77(1), 65-82.
- Salemi, N., Behfarnia, K., & Zaree, S. A. (2014). Effect of nanoparticles on frost durability of concrete. *Asian Journal of Civil Engineering (BHRC)*, 15, 411–420.
- Saquib, M. (2003). TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and Pigments*, 56(1), 37-49.
- Šavija, B., & Luković, M. (2016). Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities. *Construction and Building Materials*, 117, 285-301.
- Sayıllan F., (2007). Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi. Doktora Tezi. *İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Schindler, K. M., & Kunst, M. (1990). Charge-carrier dynamics in titania powders. *Journal of Physical Chemistry*, 94(21), 8222-8226.

Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9919-9986.

Sclafani, A., Palmisano, L., & Schiavello, M. (1990). Influence of the preparation methods of titanium dioxide on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion. *Journal of Physical Chemistry*, 94(2), 829-832.

Senff, L., Tobaldi, D. M., Lucas, S., Hotza, D., Ferreira, V. M., & Labrincha, J. A. (2013). Formulation of mortars with nano-SiO₂ and nano-TiO₂ for degradation of pollutants in buildings. *Composites Part B: Engineering*, 44(1), 40-47.

Serdar, M., Poyet, S., l'Hostis, V., & Bjegović, D. (2017). Carbonation of low-alkalinity mortars: Influence on corrosion of steel and on mortar microstructure. *Cement and Concrete Research*, 101, 33-45.

Sevelsted, T. F., & Skibsted, J. (2015). Carbonation of C–S–H and C–A–S–H samples studied by ¹³C, ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and concrete Research*, 71, 56-65.

Shah, V., Scrivener, K., Bhattacharjee, B., & Bishnoi, S. (2018). Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation. *Cement and Concrete Research*, 109, 184-197.

Shi, Z., Lothenbach, B., Geiker, M. R., Kaufmann, J., Leemann, A., Ferreira, S., & Skibsted, J. (2016). Experimental studies and thermodynamic modeling of the carbonation of Portland cement, metakaolin and limestone mortars. *Cement and Concrete Research*, 88, 60-72.

Si, H., Zhou, M., Fang, Y., He, J., Yang, L., & Wang, F. (2021). Photocatalytic concrete for NO_x degradation: Influence factors and durability. *Construction and Building Materials*, 298, 123835.

Sivalingam, G., Nagaveni, K., Hegde, M. S., & Madras, G. (2003). Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 45(1), 23-38.

Soares, E. T., Lansarin, M. A., & Moro, C. C. (2007). A study of process variables for the photocatalytic degradation of rhodamine B. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 24(1), 29-36.

Sohrabi, M. R., & Ghavami, M. (2008). Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1235-1239.

Sohrabi, M. R., Davallo, M., & Miri, M. (2009). Influence of operational parameters on eliminating azo dyes from wastewater by advanced oxidation technology. *International Journal of ChemTech Research*, 1, 446-451.

Stark, J. (2000). *Wicht, Zement und Kalk -Der Baustoff als Werkstoff*, Birkhäuser, Basel, p. 204.

Sugrañez, R., Álvarez, J. I., Cruz-Yusta, M., Mármol, I., Morales, J., Vila, J., & Sánchez, L. (2013). Enhanced photocatalytic degradation of NO_x gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide. *Building and Environment*, 69, 55-63.

T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. (2021). Ulusal Hava Kalitesi İzleme Ağı. <http://www.havaizleme.gov.tr>. Son erişim tarihi: 28 Aralık 2021.

T.C. Sağlık Bakanlığı. (2021). Türkiye'nin hava kirliliği ve iklim değişikliği sorunlarına sağlık açısından yaklaşım. <http://sbu.saglik.gov.tr/Ekutuphane/kitaplar/yaklasim.pdf>. Son erişim tarihi: 28 Aralık 2021.

Tanaka, K., Capule, M. F., & Hisanaga, T. (1991). Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chemical Physics Letters*, 187(1-2), 73-76.

Topçu, I. B., Akkan, E., Uygunoğlu, T., & Çalışkan, K. (2020). Self-Cleaning Concretes: An Overview. *Journal of Cement Based Composites*, 2, 6-12.

Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (International Agency for Research on Cancer – IARC). (2013). *Air Pollution and Cancer. IARC Scientific Publication*, No: 161. <http://www.iarc.fr/en/publications/books/sp161/AirPollutionandCancer161.pdf> . Son erişim tarihi: 28 Aralık 2021.

UNI 11247. (2010). Determination of the degradation of nitrogen oxides in air by photocatalytic inorganic materials: continuous flow test method. *Ente Nazionale Italiano di Unificazione*. Milan.

Verhoeven, G. (2017). The reflection of two fields: electromagnetic radiation and its role in (aerial) imaging. *AARGNews*, 55, 13-18.

Vijayarangamuthu, K., Youn, J. S., Park, C. M., & Jeon, K. J. (2020). Facile synthesis of core-shell-structured rutile TiO₂ with enhanced photocatalytic properties. *Catalysis Today*, 347, 18-22.

Walter, M. G., Warren, E. L., McKone, J. R., Boettcher, S. W., Mi, Q., Santori, E. A., & Lewis, N. S. (2010). Solar water splitting cells. *Chemical Reviews*, 110(11), 6446-6473.

Wang, C. C., Zhang, Z., & Ying, J. Y. (1997). Photocatalytic decomposition of halogenated organics over nanocrystalline titania. *Nanostructured Materials*, 9(1-8), 583-586.

Wang, H., & Lewis, J. P. (2005). Second-generation photocatalytic materials: anion-doped TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(2), 421.

Wang, S., Ang, H. & Tade, M. O. (2007). Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: *State of the art. Environment International*, 33(5), 694-705.

- Wang, X., Hu, H., Yang, Z., Kong, Y., Fei, B., & Xin, J. H. (2015). Visible light-active sub-5 nm anatase TiO₂ for photocatalytic organic pollutant degradation in water and air, and for bacterial disinfection. *Catalysis Communications*, 72, 81-85.
- Watson, S. S., Beydoun, D., Scott, J. A., & Amal, R. (2003). The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles. *Chemical Engineering Journal*, 95(1-3), 213-220.
- Wu, B., & Ye, G. (2017). Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation. *Construction and Building Materials*, 145, 52-61.
- Xiao, Q., Si, Z., Yu, Z. & Qiu, G. (2007). Sol-gel auto-combustion synthesis of samarium-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light irradiation. *Materials Science and Engineering: B*, 137(1-3), 189-194
- Xu, M., Bao, Y., Wu, K., Shi, H., Guo, X., & Li, V. C. (2019). Multiscale investigation of tensile properties of a TiO₂-doped Engineered Cementitious Composite. *Construction and Building Materials*, 209, 485-491.
- Xu, M., Gao, Y., Moreno, E. M., Kunst, M., Muhler, M., Wang, Y., ... & Wöll, C. (2011). Photocatalytic activity of bulk TiO₂ anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. *Physical Review Letters*, 106(13), 138302.
- Xu, Y., Jin, R., Hu, L., Li, B., Chen, W., Shen, J., ... & Fang, J. (2020). Studying the mix design and investigating the photocatalytic performance of pervious concrete containing TiO₂-Soaked recycled aggregates. *Journal of Cleaner Production*, 248, 119281.
- Yang, L. Y., Jia, Z. J., Zhang, Y. M., & Dai, J. G. (2015). Effects of nano-TiO₂ on strength, shrinkage and microstructure of alkali activated slag pastes. *Cement and Concrete Composites*, 57, 1-7.
- Yang, L., Hakki, A., Wang, F., & Macphee, D. E. (2017). Different roles of water in photocatalytic DeNO_x mechanisms on TiO₂: basis for engineering nitrate selectivity?. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(20), 17034-17041.
- Yang, R., Wang, M., Shen, Z., Wang, W., Ma, H. & Gu, J. (2007). The degradation and mineralization of 4-chlorophenol in aqueous solutions by electron beam irradiation in the presence of TiO₂ nanoparticles. *Radiation Physics and Chemistry*, 76(7), 1122-1125.
- Yeşilmen, S., Al-Najjar, Y., Balav, M. H., Şahmaran, M., Yıldırım, G., & Lachemi, M. (2015). Nano-modification to improve the ductility of cementitious composites. *Cement and Concrete Research*, 76, 170-179.
- Yousefi, A., Allah&rdi, A., & Hejazi, P. (2013). Effective dispersion of nano-TiO₂ powder for enhancement of photocatalytic properties in cement mixes. *Construction and Building Materials*, 41, 224-230.

- Yu, Q. L., & Brouwers, H. J. H. (2009). Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: experimental study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(3-4), 454-461.
- Yuangpho, N., Le, S. T. T., Treerujiraphapong, T., Khanitchaidecha, W., & Nakaruk, A. (2015). Enhanced photocatalytic performance of TiO₂ particles via effect of anatase–rutile ratio. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 67, 18-22.
- Zhang, H., & Banfield, J. F. (2000). Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(15), 3481-3487.
- Zhang, L. Y., You, J., Dong, Z. H., Zhong, Y. J., Li, Q. W., You, Y. H., ... & Sun, X. (2019). Preparation and photocatalytic properties of Ag modified fluorinated titanium dioxide. *Journal Of Synthetic Crystals*, 48(10), 1898-1906.
- Zhang, L., Anderson, W. A., Sawell, S., & Moralejo, C. (2007). Mechanistic analysis on the influence of humidity on photocatalytic decomposition of gas-phase chlorobenzene. *Chemosphere*, 68(3), 546-553.
- Zhang, L., Moralejo, C., & Anderson, W. A. (2020). A review of the influence of humidity on photocatalytic decomposition of gaseous pollutants on TiO₂-based catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 263-273.
- Zhang, T., ki Oyama, T., Horikoshi, S., Hidaka, H., Zhao, J., & Serpone, N. (2002). Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 73(3), 287-303.
- Zhang, X., Tong, H., Zhang, H., & Chen, C. (2008). Nitrogen oxides absorption on calcium hydroxide at low temperature. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(11), 3827-3833.
- Zhang, Z., Wang, C. C., Zakaria, R., & Ying, J. Y. (1998). Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(52), 10871-10878.
- Zhao, J. & Yang, X. (2003). Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review. *Building and Environment*, 38(5), 645-654.
- Zhao, Y., Li, C., Liu, X. & Gu, F. (2007). Highly enhanced degradation of dye with well-dispersed TiO₂ nanoparticles under visible irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 440(1-2), 281-286.
- Zhu, D., & Zhou, Q. (2019). Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 12, 100255.
- Znaidi, L., Seraphimova, R., Bocquet, J., Colbeau-Justin, C. & Pommier, C. (2001). Continuous process for the synthesis of nano-size TiO₂ powders and their use as photocatalysts. *Materials Research Bulletin*, 36(5–6), 811–825.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı

Yabancı Dil

Eğitim Durumu

Lisans

Yüksek Lisans

