

T.C.
SIİRT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANOBOYUTTA FARKLI KATALİZÖRLERİN SENTEZLENMESİ VE
FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİLAL KILIÇVURAN ÇOBAN

(153102003)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

AĞUSTOS – 2017

SIİRT

TEZ KABUL VE ONAYI

Hilal KILIÇVURAN ÇOBAN tarafından hazırlanan “Nanoboyutta Farklı Katalizörlerin Sentezlenmesi Ve Fotokatalitik Uygulamaları” adlı tez çalışması 13/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

Danışman

Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

Üye

Doç. Dr. Nasrettin GENLİ

Üye

Yrd. Doç. Dr. Orhan BAYTAR

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Doç. Dr. Koray ÖZRENK

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Siirt Üniversitesi BAP tarafından 2016-SİÜFEB-28 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

İmza

Hilal KILIÇVURAN ÇOBAN



Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖN SÖZ

Yüksek lisans tez konumun belirlenmesinde ve bütün lisansüstü eğitimim sırasında daima teşvik ve güvenini hissettiğim, desteğini ve yardımlarını hiç esirgemeyen, fikirleri ile beni yönlendiren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e (Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı)

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bilimsel desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Orhan BAYTAR, Sayın Arş. Gör. Dr. Sabit HOROZ, Yüksek Lisans eğitimime katkı sağlayan tüm Kimya Mühendisliği Bölüm hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Varlığı ile bana her zaman moral veren ve her zaman yanımda olan, desteğini esirgemeyen sevgili eşim Aslan ÇOBAN'a

Ve hayatım boyunca beni her konuda destekleyen, bana güvenen, ilgi, şefkat ve sevgilerini benden esirgemeyen, ne olursa olsun her zaman yanımda olacaklarını bildiğim ve her şeyden çok sevdiğim ailem; en büyük destekçim olan biricik annem Semiha KILIÇVURAN, hiçbir konuda yardımını esirgemeyen bitanecik ablam Esra KILIÇVURAN, bugünlere gelmemi sağlayacak inancımı bana veren, desteği, özverisi ve bana olan güvenini hiç eksiltmemiş olan canım babam Enver KILIÇVURAN'a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Hilal KILIÇVURAN ÇOBAN

SIİRT-2017

İÇİNDEKİLER

ÖN SÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLO LİSTELERİ.....	vi
ŞEKİL LİSTELERİ.....	vii
KISALTMALAR VE SİMGE LİSTELERİ.....	viii
ÖZET	x
ABSTRACT.....	xi
1.GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	3
2.1. Boyar Maddeler.....	3
2.1.1. Boyalar ve boyar maddelerin özellikleri	3
2.1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	3
2.1.2.1. Bazik boyar maddeler	3
2.1.2.2. Asit boyar maddeler	3
2.1.2.3. Direkt boyar maddeler.....	3
2.1.2.4. Dispers boyar maddeler.....	4
2.1.2.5. Reaktif boyar maddeler	4
2.1.2.6. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması	4
2.1.2.7. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....	4
2.1.2.8. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	5
2.1.3. Boyar madde arıtma yöntemleri.....	5
2.1.3.1. Fiziksel arıtma yöntemleri.....	6
2.1.3.1.1. Membran filtrasyon	6
2.1.3.1.2. Adsorpsiyon	6
2.1.3.2. Biyolojik arıtma yöntemleri	7
2.1.3.3. Kimyasal arıtma yöntemleri.....	8
2.1.3.3.1. Klasik oksidasyon	8
2.1.3.3.2. Koagülasyon ve flokülasyon	9
2.1.3.3.3. Elektrokoagülasyon.....	9
2.1.3.4. Fotokatalitik	10
2.1.3.4.1. Fotokatalitik reaksiyon kinetiği.....	11
2.1.3.4.1.1. Birinci derece kinetik model	11
2.1.3.4.1.2. İkinci Derece Kinetik model	12
2.1.3.4.1.3. Yalancı birinci derece kinetik model	13
2.1.3.4.1.4. Yalancı ikinci derece kinetik model.....	13
2.1.4. Metilen mavisi kimyasal yapısı.....	14
2.3. Yarı İletken	15
2.3.1. Yarı iletken nedir?.....	15

2.3.2. Katkısız yarı iletkenler	16
2.3.3. Katkılı yarı iletkenler	17
2.3.4. n-Tipi yarı iletkenler	17
2.3.5. p-Tipi yarı iletkenler	17
2.3.6. Yarı iletkenlerin bant yapısı	18
2.3.7. Bir yarı iletken partikülü ve üzerinde meydana gelen temel prosesler	22
2.3.8. Yarı iletken nanokristaller - kuantum noktalar (QD)	22
2.4. Kaynak Özetleri	25
2.4.1. Fotokataliz hakkında literatür çalışmaları	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Deneysel Yöntem	29
3.1.1. Katalizör sentezlenmesi karakterizasyonu	29
3.1.2. Katalizör karakterizasyonu	29
3.1.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	29
3.1.2.2. Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX)	30
3.1.2.3. X-ışınları kırınım desenleri (XRD)	30
3.1.2.4. Brauner-emmett-teller gaz adsorpsiyonu (BET Yüzey alanı)	31
3.1.2.5. Fourier infrared dönüşümü spektroskopisi analizi (FT-IR)	31
3.1.2.6. Görünür bölge spektroskopisi (UV)	32
3.1.3. Fotokatalitik çalışmalar	32
3.2. Deneyslerde Kullanılan Malzeme ve Maddeler	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyonu	35
4.1.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)	35
4.1.2. EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi)	39
4.1.3. X-ışınları Kırınım Desenleri (XRD)	42
4.1.4. Yüzey Alanı (Brauner-Emmett-Teller Gaz Adsorpsiyonu - BET)	47
4.1.5. FT-IR (Fourier Infrared Dönüşümü Spektroskopisi Analizi)	53
4.1.6. UV (Görünür Bölge Spektroskopisi)	57
4.2. Fotokatalitik Çalışmalar	60
4.2.1. Yüzde fraksiyonun belirlenmesi	61
4.2.2. Boyarmadde başlangıç konsantrasyonu etkisi	70
4.2.3. Katalizör miktarının etkisi	73
4.3. Kinetik	76
4.3.1. Kinetik modelleri	77
5. SONUÇ	91
6. KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ	99

TABLO LİSTELERİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri	14
Tablo 4.1. $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Fe_{0.01}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Co_{0.001}S$ nano kristallerin EDX Analizi	41
Tablo 4.2. $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Fe_{0.01}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Co_{0.001}S$ nano kristaller için örgü sabitleri.....	45
Tablo 4.3. Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Fe_{0.01}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Co_{0.001}S$ nanokristallerin boyutları	46
Tablo 4.4. $CdZnS$, $CdZnNiS$, $CdZnFeS$, $CdZnMnS$, $CdZnCoS$ nano yapılı katalizörlerin yüzey alan hesapları.....	52
Tablo 4.5. $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Fe_{0.01}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Co_{0.001}S$ nano kristallerine ait dalga boyları, yasak enerji aralıkları ile bu yasak enerji aralıkları kullanılarak hesaplanan ortalama boyutlar	60
Tablo 4.6. Farklı katalizörlerin kinetik sabitleri.....	89

ŞEKİL LİSTELERİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Metilen mavisi molekülünün açık formülü	14
Şekil 2.2. Bir yarı iletkenin (a) $T=0\text{ K}$ 'de (b) $T>0\text{ K}$ 'de şematik enerji-bant diyagramı.....	16
Şekil 2.3. Sırasıyla saf, n-tipi ve p-tipi yarıiletken için oluşan safsızlık enerji düzeyleri.....	18
Şekil 2.4. Yarı iletken bir maddenin bant yapısı	19
Şekil 2.5. Fotokatalizörün ışık ile uyarılması sonucu elektron-boşluk çiftinin izleyebileceği yollar	19
Şekil 2.6. Yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjileri ve bant pozisyonları	21
Şekil 2.7. Bir yarı iletken partikülü ve üzerinde meydana gelen temel prosesler	22
Şekil 2.8. Bir yığın kristali, nanokristalleri ve bir yarı iletken molekülündeki elektronları değerlendirebilmek için uyarılmış durumların şematik bir gösterimi.	23
Şekil 2.9. Bir nanokristalde mavi kayma etkisinin şematik bir gösterimi.....	24
Şekil 4.1. Farklı katalizörlerin SEM görüntüleri	35
Şekil 4.2. Farklı katalizörlerin EDX görüntüleri	39
Şekil 4.3. Farklı katalizörlerin XRD grafikleri.....	42
Şekil 4.4. Farklı katalizörlerin BET grafikleri.....	47
Şekil 4.5. Farklı katalizörlerin FT-IR görüntüleri	53
Şekil 4.6. Farklı katalizörlerin UV grafikleri	57
Şekil 4.7. Farklı katalizörlerin farklı konsantrasyonlar da zamanla MM'nin bozunma yüzdesi.....	61
Şekil 4.8. Farklı katalizörlerin safsızlık yüzdelерinin yalancı 2. dereceden kinetik sabiti.....	65
Şekil 4.9. CdZnS MM'nin fotokatalitik bozundurulmasında CdZnMS (M: Ni, Mn, Co, Fe) katalizörü ile kıyaslanması	68
Şekil 4.10. Farklı katalizörlerin farklı konsantrasyonlarda zamanla MM'nin bozunma yüzdesi.....	70
Şekil 4.11. Farklı katalizör miktarlarının MM'nin bozundurmaya karşı yüzdesi	74
Şekil 4.12. Farklı katalizörler için MM bozundurulmasının 1. derece kinetik model grafikleri.....	77
Şekil 4.13. Farklı katalizörler için MM bozundurulmasının 2. derece kinetik model grafikleri.....	80
Şekil 4.14. Farklı katalizörler için MM bozundurulmasının yalancı 1. derece kinetik model grafikleri.....	83
Şekil 4.15. Farklı katalizörler için MM bozundurulmasının yalancı 2. derece kinetik model grafikleri.....	86

KISALTMALAR VE SİMGE LİSTELERİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
Al	: Alüminyum
As	: Arsenik
atm	: Atmosfer Basıncı Birimi
B	: Bor
BAP	: Benzo[a]piren
BET	: Brauner-Emmett-Teller gaz adsorpsiyonu
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
°C - °K	: Sıcaklık Birimleri (Santigrat ve Kelvin)
CB	: İletkenlik Bandı (Conduction Band)
CdS	: Kadmiyum Sülfür
CdZnS	: Kadmiyum Çinko Sülfür
CdZnCoS	: Kadmiyum Çinko Sülfür-Kobalt Katkılı
CdZnFeS	: Kadmiyum Çinko Sülfür-Demir Katkılı
CdZnMnS	: Kadmiyum Çinko Sülfür-Mangan Katkılı
CdZnNiS	: Kadmiyum Çinko Sülfür-Nikel Katkılı
CHR	: Chrisen
C ₀	: Başlangıç Konsantrasyonu [mg/L]
C _t	: t Zamanındaki Konsantrasyonu [mg/L]
CN	: Siyanür
CO ₂	: Karbon Di Oksit
dk	: Dakika
e ⁻	: Elektron
e ⁻ IB	: Yarı İletkenin İletkenlik Bandında Meydana Gelen Yükler
Ec	: İletim Bandı (eV)
Eg	: Band Aralığı (eV)
Ev	: Valens Bandı (eV)
eV	: Elektronvolt (1.6 x 10 ⁻¹⁹ J)
Fe ₂ O ₃	: Demir III Oksit
FLU	: Fluorene
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
g	: Gram
Ga	: Galyum
Ge	: Germanyum
h+	: Hol
h ⁺ DB	: Yarı İletkenin Değerlik Bandında Meydana Gelen (+) Yüklü Boşluklar
hv	: Foton Enerjisi (eV)
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
IB	: İletkenlik Bandı
k	: 1. Derece Hız Sabiti (s ⁻¹ , dk ⁻¹)
k ₁	: Adsorpsiyon Katsayısı (Lmg ⁻¹)
k ₂	: Kinetik Hız Sabiti (mgL ⁻¹ dk ⁻¹)
kHz	: Kiloherz
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	: Litre
M	: Molarite

mg	: Miligram
mHz	: Megahertz
MM	: Metilen Mavisi
mm	: Milimetre
mmol	: Milimol (Molaritenin Binde Biri)
MoO₃	: Molibden Trioksit
MoS₂	: Molibden Di Sülfid
nm	: Nanometre
Nb₂O₅	: Niobyum pentoksit
OH⁻	: Hidroksil İyonu
OH•	: Hidroksil Radikali
OTC	: Oksitetrasiklinin
OPP	: 2-Fenilfenolün
P	: Fosfor
pH	: Hidrojen İyonu Konsantrasyonu
ppm	: Litrede Bulunan Miligram Hacim Birimi
RR 2	: Reaktif Red 2
RB 5	: Reaktif Black 5
Sb	: Antimon
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	: Silisyum
SiC	: Silisyum Karbür
SiO₂	: Silisyum Oksit
SnO₂	: Kalay Di Oksit
SO₃H⁻	: Sülfonik Asit Kökü
SrTiO₃	: Stronsiyum Titanyum Oksit
t	: Zaman (Herhangi Bir An)
T	: Sıcaklık
TC	: Tetrasiklin
TiO₂	: Titanyum Dioksit
TOC	: Toplam Organik Karbon
US	: Ultrasonik
UV	: Ultraviyole Bölge (Mor ve Ötesi Işık)
VB	: Valans Bandı
V₂O₅	: Vanadyum Pentoksidin
ZnO	: Çinko Oksit
ZnO₂	: Çinko Peroksit
ZrO₂	: Zirkonyum Di Oksit
q	: Adsorpsiyon Madde Miktarı
q_e	: Herhangi Bir t Anında Adsorpsiyon Madde Miktarı
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
WO	: Volfram Oksit
WO₃	: Volfram Tri Oksit
4-NP	: 4-nitrofenolün

Simgeler

λ
 ∞

Açıklamalar

: Lamda (Radyoaktif Bozunum)
: Sonsuz

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NANOBOYUTTA FARKLI KATALİZÖRLERİN SENTEZLENMESİ VE FOTOKATALİTİK UYGULAMALARI

Hilal KILIÇVURAN ÇOBAN

Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

2017, 98 Sayfa

Günümüzde endüstride teknolojinin artmasıyla birlikte çevresel kirlilikler de paralel bir şekilde artış göstermektedir. Bu çevresel kirliliklerden yaşam için en önemli kaynaklardan biri olan su kirliliği de yer almaktadır. Su da bulunan ve kirlletici özelliği bulunan boyarmaddelerin giderilmesi önem arz etmektedir. Su da bulunan boyarmaddelerin giderilmesinde daha hızlı ve pratik olduğundan dolayı fotokatalitik yöntem tercih edilmektedir. Boyar maddelerin fotokatalitik bozundurulmalarında UV lambası varlığında yarı iletken katalizörler kullanılmaktadır.

Bu çalışmada metilen mavisinin UV-C lambası ortamında nano boyutta CdZnS, CdZnNiS, CdZnFeS, CdZnMnS ve CdZnCoS katalizörleri ile fotokatalitik bozundurulması incelenmiştir. CdZnS, CdZnNiS, CdZnFeS, CdZnMnS ve CdZnCoS katalizörlerin sentezlenmesi deneylerinde en iyi yüzde fraksiyonu belirlenmiş ve en etkili katalizör formülleri $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Fe_{0.01}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$ ve $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Co_{0.001}S$ olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu SEM, EDX, XRD, BET Yüzey Alanı, FT-IR, UV cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulma deneylerinde zaman, boyar madde başlangıç konsantrasyonu, katalizör miktarı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma kinetiğinin bütün katalizörler için yalancı ikinci derece kinetik olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalizör, Kadmiyum Çinko Sülfür, Katkılı Katalizör, Metilen Mavisi

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS OF NANOBOUTH DIFFERENT CATALYSTS

Hilal KILIÇVURAN ÇOBAN

The Graduate School of Natural and Applied Science of Siirt University

The Degree of Master of Science In Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

2017, 98 Pages

Nowadays, environmental pollution is increasing in parallel with the increase of industrial technology. Water pollution, which is one of the most important sources of life, is also included in this environmental pollution. It is important to remove the dyestuffs that are present in the water and have the pollutant properties. The photocatalytic method is preferred because it is faster and more practical in eliminating the dyes present in water. Semiconductor catalysts are used in the photocatalytic degradation of the luminescent materials. In the presence of UV lamps, semiconductor catalysts are used.

In this study, photocatalytic degradation of methylene blue with nano-sized CdZnS, CdZnNiS, CdZnFeS, CdZnMnS and CdZnCoS catalysts in UV-C lamp medium was investigated. The best percentage fractions were determined in the experiments of CdZnS, CdZnNiS, CdZnFeS, CdZnMnS and CdZnCoS catalysts and the most effective catalyst formulas were confirmed as $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Fe_{0.01}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$ ve $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Co_{0.001}S$.

The characterization of the synthesized catalysts was carried out with SEM, EDX, XRD, BET Surface Area, FT-IR, UV devices. The effect of parameters such as time, dye initial concentration and catalyst amount, on photocatalytic degradation experiments of methylene mixtures was investigated. The photocatalytic degradation kinetics of the methylene blue was found as pseudo- second order kinetics for all catalysts.

Keywords: Additive Catalyst, Cadmium Zinc Sulfide, Methylene Blue, Photocatalyst

1.GİRİŞ

Dünya nüfusunun artmasıyla birlikte şehirleşme ve teknolojik ilerlemeler de paralel arttığından dolayı doğal kaynakların giderek azalması, yapıların bozulması veya kirlenmesi gibi sorunları da beraberinde getirmektedir. Teknolojinin artmasına ayak uydurulmasının yanı sıra açığa çıkan çevre sorunlarını bilimsel ve sosyal teknikler ile en aza indirmek temel esas olmalıdır.

Çevre sorunlarının en önemli olanlardan birtanesi endüstrinin atıklarının bırakıldığı su kirliliğidir. Su kirliliği denildiğinde suyun içinde birden fazla boyar madde, ağır metal ve organik kirleticiler aklımıza gelmektedir. Boyar maddelerin suyun içine bırakılmasıyla su da yaşayan canlıların yaşamları için gerekli olan ışık ve oksijenin azalmasına neden olduğundan dolayı bu boyar maddelerin sudan uzaklaştırılması gerekmektedir. Boyar maddelerin sulardan uzaklaştırılması adsorpsiyon, ters osmoz, membran, koagülasyon ve fotokatalitik bozundurma gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında kolay uygulanabilir olması, düşük maliyet ve hızlı sonuç alma gibi avantajlarından dolayı fotokatalitik bozundurma ön plana çıkmaktadır. Metilen mavisi deri, boyama gibi birçok endüstri alanında kullanılmakta ve sulara atık olarak bırakılmaktadır. Metilen mavisinin sularda bulunması durumunda mide bulantısı, göz yanması, karın ağrısı, kanser gibi birçok sağlık problemine neden olmaktadır. Bu neden den dolayı sulardan metilen mavisinin giderilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada nano boyutta $CdZnS$, $CdZn_xNi_yS$, $CdZn_xFe_yS$, $CdZn_xMn_yS$ ve $CdZn_xCo_yS$ katalizörleri sentezlenmiş ve metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulmasında kullanılmıştır. Metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulma deneylerinde zamanla değişimi, çözelti başlangıç konsantrasyonu ve katalizör miktarı parametrelerin etkileri incelenmiştir. Artan zaman ile birlikte metilen mavisinin giderim yüzdesinin arttığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda artan çözelti konsantrasyonu ve katalizör miktarı ile birlikte metilen mavisinin bozunma yüzdesinin arttığı belirlenmiştir.



2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1. Boyar Maddeler

2.1.1. Boyalar ve boyar maddelerin özellikleri

Cisimlerin yüzeylerini çevresel dış etkenlere karşı korunması ve görünüşlerinin daha güzel olması için kullanılan maddelere boya denir. Boyama, boyaların cisim yüzeylerine uygulanması işlemine boyama denir. Boyalar yüzeylerin üstünde kalın bir yağ tabakası şeklinde uygulanır ve yağ tabakasının kuruması sonucu yüzey boyanmış olur. Boyama metotları genellikle süspansiyon ve çözelti halinde uygulanır (Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990).

2.1.2. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler suda çözünürlüklerine göre, boyama özelliklerine göre, kimyasal yapılarına göre; Bazik, Asit, Direkt, Dispers ve Reaktif Boyalar olarak sınıflandırılabilir (Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990, Özcan, Y., 1978).

2.1.2.1. Bazik boyar maddeler

Bazik boyar maddelerin kimyasal yapısı organik bazların hidroklorürleri halindedir. Yapısının renkli kısmında katyonik grubu taşırlar. Bazik boyar maddeler anyonik grup içeren elyaf lifleriyle bağlanırlar. Boyar madde içerisinde ki katyon ile anyonik grupla bağlanması sonucu tuz oluşur (Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990).

2.1.2.2. Asit boyar maddeler

Yapısında OH^- , SO_3H^- , COOH^- gibi oksokrom fonksiyonel grupları içeren boyarmaddelerdir. Asit yapılı boyarmaddeler Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , NH_4^+ vb. gruplarla tuz oluştururlar ve çözelti içinde negatif yükü verecek şekilde iyonlaşırlar. Yün, ipek ve derilerin boyanmasında kullanılırlar. Yıkama sonrası renk ve organik asit kirlilik parametresi oluşur (Rys ve Zollinger, 1972).

2.1.2.3. Direkt boyar maddeler

Direkt boyar maddeler sülfonik veya karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Direkt boyar maddeler suda çözünebilir boyar maddelerdir. Boyama işlemi yapılırken boyanacak yüzeye işlem uygulanmadan yapılabilir (Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990).

2.1.2.4. Dispers boyar maddeler

Dispers boyar maddeler suda eser miktarda çözünebilen boyar maddelerdir. Boyama işlemi sırasında boyanacak ürün yüzeyine difüzyon yöntemiyle uygulanırlar ve elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir (Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990).

2.1.2.5. Reaktif boyar maddeler

Reaktif boyar maddeler yapısında kovalent bağ özelliğine sahiptir. Partikül boyutları küçüktür ve buna bağlı olarak elyafıta boyama işlemi daha hızlı olmasını sağlamaktadır. Reaktif boyar maddeler suda kolay çözünebilen boyar maddelerdir. En çok selülozik elyafların boyanmasında kullanılırlar (Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990).

2.1.2.6. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Boyama uygulayıcıları için, boyar maddeler hangi yöntemlerle elyafı boyayabildiklerine göre sınıflandırılırlar.

- ♦ Bazik
- ♦ Asit
- ♦ Direkt
- ♦ Mordan
- ♦ Reaktif
- ♦ Küp
- ♦ İnkişaf
- ♦ Metal-Kompleks
- ♦ Dispersiyon
- ♦ Pigment

2.1.2.7. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Boyar maddeler suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak incelenir. Suda çözünen boyar madde tuz oluşturabilen grup taşır. Suda çözünebilen boyar maddeler anyonik, katyonik ve zwitter şeklinde sınıflandırılırlar (Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990). Suda çözünmeyen boyar maddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür;

- ♦ Substratta Çözünen Boyarmaddeler; Suda çok ince süspansiyonlar halinde dağıtılarak uygulanır (Kırlaroğlu, M., 2008).
- ♦ Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler; Solvent boyarmaddeleri olarak adlandırılabilirler. Organik çözücüde çözünürler. Sprey veya lak halinde uygulanırlar (Uygun, R., 2003).
- ♦ Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler; Çeşitli indirgenme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirilirler. Yeni halinde elyafa uygulanabilirler. Sonrasında elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Kükürt ve küpe boyarmaddeleri bu yöntemlere göre uygulanırlar (Browskğ, A. D., 2001).

- ♦ Polikondensasyon Boyarmaddeleri; Son dönemlerde geliştirilen boyarmaddelerdir ve elyaf üzerine uygulanması sırasında veya uygulandıktan sonra birbirleriyle ya da başka moleküllerle kondense olarak daha büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir (Doğan, M. ve ark., 2009).
- ♦ Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler; İki ayrı bileşenin elyaf içinde kimyasal reaksiyon oluşturur (Karaoğlu, M.H., 2007).
- ♦ Pigmentler; Diğer substratlara ve elyafa karşı affinitesi olmayan, boyar maddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyon halinde kuruyan reçineler ve yağlar içinde uygulanırlar (Fontana, F., 1782).

2.1.2.8. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırken molekülün temel yapısı, molekülün kromojen ve renk verici özelliği dikkate alınır (Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990). Sentez ve pratik uygulamalarının göz önüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma çerçevesinde boyarmaddeler 7 gruba ayrılır;

- | | |
|--------------------|--------------------|
| ♦ Azo | ♦ Aza (18) annulen |
| ♦ Nitro ve nitrozo | ♦ Karbonil |
| ♦ Polimetin | ♦ Kükürt |
| ♦ Arilmetin | |

2.1.3. Boyar madde arıtma yöntemleri

Tekstil endüstrisi atık suların boyar madde konsantrasyonu çok yüksek olan biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) barındıran atık sulardır. Bu yüksek miktarda kimyasal oksijen ihtiyacı ve renk verici maddelerin atık sularda bulunması hem estetik olarak kötüleştirerek hem de suda bulunan canlıların için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltmakta ve atık suyunda bulunan boyar maddelerinin giderimini zorlaştırmaktadır (Asfour ve ark., 1985).

Tekstil endüstrisi atık sularında kirletici parametrelerin çok çeşitli olması bu sektördeki atık sularında bulunan kirleticilerin giderilmesinde farklı yöntemlerinin kullanılması ihtiyacı açığa çıkmaktadır. Atık su arıtma tesislerinin ilk yatırım ve işletme maliyetlerini düşürmek için en uygun ve etkili arıtma tipinin belirlenmesi gerekir. Tekstil atık sularında bulunan boyarmaddelerin giderilmesi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin birleşimlerinden meydana gelen geleneksel metodlar mevcuttur (Elela ve ark., 1998).

2.1.3.1. Fiziksel arıtma yöntemleri

Fiziksel arıtma yöntemleri membran filtrasyon ve adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır.

2.1.3.1.1. Membran filtrasyon

Son zamanlarda çeşitli arıtma yöntemleri için gelişen teknolojiler ile atık suyun ekonomik olarak tekrar kullanımı mümkün olmaktadır. Özellikle suyun çok az olduğu bölgelerde ve çok su kullanılan endüstrilerde önemli alt yapı yatırımları yapılmadan önce atık suların ve kötü kalitede ki yüzey sularının tekrar kullanımı ekonomik bir alternatif olarak ön plana çıkmaktadır. Membran prosesleri atık suların tekrar kullanılmasına ve alternatif bir su kaynağı olarak imkan sunar (Yavuz, Y., 1998).

Fiziksel yöntemlerden birtanesi olan membran filtrasyon sistemleri tekstil atık sularında bulunan boyar madde giderme yöntemidir. Bu prosesler atık sulardan bazı boyar maddelerinin geri kazanımı ve suyun tekrar kullanılabilir hale getirilmesi gibi avantajlar sağlamaktadır. Membran teknolojileri Amerika Birleşik Devletleri'nde 1980'ler de Vat ve İndigo boyar maddelerin geri kazanılması amacıyla kullanılmaya başlanmıştır.

Atık sularda bulunan değerli maddelerin geri kazanması için iyi bir ayırma prosesi olan membran proseslerin gelecekte kullanılması ve gelişmelerini artması ümit edilmektedir. Bu sistemlerin en büyük dezavantajı ise membran üzerinde yoğunlaşan maddelerin uzaklaştırılmasıdır (Uygun, R., 2003).

Yöntem suyun tekrar kullanılması açısından önemli bir parametre olan suda çözülmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri maddelerin giderilmesinden sonra ortamda kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, işletme maliyetinin yüksek olması, membranların tıkanma olasılığı ve yenileme gerekliliği gibi dezavantajlara sahiptir (Robinson ve ark., 2001).

2.1.3.1.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazında çözülmüş olarak bulunan maddelerin bir katı madde yardımıyla yüzeye tutunma işlemi ile ortamdan uzaklaştırılması işlemidir. Katı madde yüzeyine tutunan maddelerin geri ayrılma işlemine desorpsiyon, katı maddeye adsorbent, katı yüzeye tutunan maddeye ise adsorbant adı verilmektedir.

Absorpsiyon ise katının yüzeyinde tutunma işlemi olmayıp gözeneklerin içerisine nüfuz etme işlemidir. Biyolojik olarak giderilmeyen boyar maddelerinin fiziksel bir yöntem olan adsorpsiyon yöntemi ile giderilmektedir. Adsorpsiyon işleminde en etkin olarak kullanılan adsorbent aktif karbondur (Erol, E., 2007).

Aktif karbonun asidik, bazik ve dispers boyalar için uygun olduğu ancak direk boyalar için uygun olmadığı belirtilmiştir. Aktif karbon sulu çözeltilerde, boyar maddelerin giderilmesinde de adsorpsiyon ile kullanıldığında yüksek bir verim elde edilmektedir. Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonu olarak 3'e ayrılmaktadır. Adsorpsiyon verimi adsorbent yüzey alanına çözelti başlangıç pH'na sıcaklığa, adsorbantın yapısına ve çözelti özelliğine göre değişir (Başbüyük, M., 1998).

2.1.3.2. Biyolojik arıtma yöntemleri

Biyolojik arıtma endüstriyel atık sularında bulunan kirleticilerin giderilmesi için (transfer) en önemli giderim prosesi tekstil endüstrisinin atık sularında bulunan boyar maddelerinin giderilmesinde fiziksel ve kimyasal yöntemlerin pahalı olması ve bütün boyar maddeler için kullanılmamaları ve uygulamalarının sınırlı olmasına neden olmaktadır.

Son zamanlarda yapılan bilimsel çalışmalarda birçok boya türünü atık sudan giderilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin varlığı vurgulanmış ve biyoteknolojik metodları ön plana çıkarılmıştır.

Yani teorik olarak biyolojik arıtma yöntemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, işletme maliyetinin daha az olması ve boyar maddelerinin giderilmesinde zararlı yan ürünlerinin oluşması gibi özelliklerden dolayı tekstil endüstrisinin atık sularında bulunan boyar maddelerin giderimi için ideal bir çözüm olarak kabul edilmektedir (Demiral, N., 2008).

Biyolojik arıtma yöntemi bazı fiziko-kimyasal arıtma yöntemleri koagülasyon sistemleri, karbon adsorpsiyonu, membran proseslerine göre avantajlı yapılan kimyasal oksijen testlerinde organik maddenin %70'nin biyosolidlere dönüştüğünün görülmesidir (Erol, E., 2007).

2.1.3.3. Kimyasal arıtma yöntemleri

Kimyasal arıtma sistemleri bazı fiziksel ve kimyasal süreçlerin bir arada olduğu yöntemdir. Bu sistem içerisinde dengeleme, hızlı karıştırma, yumaklaştırma, çöktürme, çamur giderme, filtrasyon ve dezenfeksiyon birimleri bulunabilir.

Kimyasal arıtma da kendi ağırlığıyla suda çökemeyen katı maddeler kolloidler ve çözünmüş maddelerin suya pıhtılaştırıcı ve pıhtılaştırmaya yardımcı madde ilave edilip karıştırmak suretiyle yumaklar halinde çökelmeleri sağlanır (Özcan, A., 2007).

Tekstil atık sularında bulunan boyar maddelerin giderilmesinde kullanılan kimyasal arıtma yöntemi uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bu kadar çok rağbet görmesinin en büyük nedeni atık su kalitesinden meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklere kolayca tolere edilebilir olmasıdır (Socha, K., 1991).

2.1.3.3.1. Klasik oksidasyon

Klasik oksidasyon kimyasal arıtma yöntemi içinde en çok kullanılan boyar madde giderme yöntemidir. Kimyasal oksidasyon; kimyasal türler arasında elektronların transferine dayanmaktadır. Bu yöntem yükseltgenme, indirgenme prosesi olarakta adlandırılmaktadır. Klasik kimyasal oksidasyonun amacı su içerisinde bulunan boyar maddenin oksitlenerek kararsız ara ürün veya son ürüne dönüştürülmesidir (Copper, P., 1995).

Oksitleme işlemlerin de oksitleyiciler ile boyar madde ya biyolojik bir forma dönüştürülmekte veya tamamen oksitlenmektedir. Oksitleme amacıyla klor, sodyum hipoklorit, ozon, hidrojen peroksit veya oksijen gazı gibi oksidanlar kullanılmaktadır (Legrini ve ark., 1993).

İleri oksidasyon sistemleri ise yüksek miktarda atık suyun bulunduğu ve yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ara ürünlerin (OH•) öncelikli olarak atık sudaki kirleticilerin oksitlendiği proseslerdir. İleri oksidasyon sistemlerinde kullanılan ileri kelimesi ise normalde çok yavaş gerçekleşen oksidasyon proseslerine göre çok daha hızlı bir şekilde oksidasyon işlemi gerçekleşmesinden gelmektedir. Ticari olarak uygulanan ileri oksidasyon sistemleri daha çok UV veya görünür ışık altında OH• radikallerinin üretimini gerçekleştirmektedir. Bu sistemlerde homojen ve heterojen sistemler olarak ikiye ayrılmaktadır (Bolton, J.R., 2001).

2.1.3.3.2. Koagülasyon ve flokülasyon

Koagülasyon işlemi çözültide asılı olarak bulunan koloidal taneciklerin elektriksel dengelerin bozulması işlemidir. Bu işlem destabilizasyon ismi ile de anılmaktadır.

Flokülasyon ise çözültide asılı olan koloidal taneciklerin elektriksel dengelerin bozulmuş olanların bir araya getirip yumak oluşturulması ve bu yumakların büyütülmesi işlemidir (Keskinler, ve ark., 1994).

Koagülasyon, flokülasyon arıtma yöntemleri daha çok suda bulunan organik maddeleri uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Koagülant maddeler daha çok suda az çözünen veya hiç çözünmeyen boyar maddeler üzerinde etki göstermektedir. Suda tamamen çözünen boyar maddeler üzerinde fazla etkin değildir. Sülfür ve dispers boyar maddeler mükemmel derece koagüle olmaktadır.

Bu nedenden dolayı renk gideriminin yüksek olduğu ve kolay çökmenin olduğu bir sistemdir. Aynı zamanda koagülasyon, flokülasyon işlemi bu tür boyar maddeler için kullanılabilir (Başbüyük, M., 1998).

Koagülasyon ve flokülasyon sistemi kurulum maliyetinin yüksek olması, proses de oluşan çamurun uzaklaştırılma maliyetinin yüksek olması sistemin dezavantajıdır (Gaeher ve ark., 1994).

2.1.3.3.3. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon atık suda askıda bulunan kolloidlerden iyon oluşturmak için elektrotların kullanıldığı, kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerinin birlikte kullanıldığı bir sistemdir. Elektrokoagülasyon sisteminde koagülasyonu sağlamak için iyonlar yerinde sentezlenmektedir.

Bu yöntem elektrolitik oksidasyon esnasında çözünen elektronlar ile koagülün türlerin oluşumu suda bulunan kirleticilerin elektriksel dengelerinin bozulması partikül süspansiyonu ve emisyonların parçalanması elektriksel yük dengesi bozulmuş parçacıkların flokları oluşturmak için yumaklaştırması olmak üzere 3 adımı kapsamaktadır (Mollah ve ark., 2004).

2.1.3.4. Fotokatalitik

"Fotokataliz" kelimesi Yunanca kökenli bir kelime olup iki kısımdan oluşmaktadır: "fotoğraf" (phos: ışık) ve "kataliz" kelimesi (katalpa: fren ayrı, ayırıştır). Fotokatalizasyonun net bir tanımı olmamakla birlikte terim olarak genelde ışığın bir maddeyi, fotokatalisti etkinleştirmek için kullanıldığı bir işlemi açıklamak mümkündür. Fotokatalizörler ısı ile aktive ve uygun enerjinin fotonları tarafından aktive edilmişlerdir. Fotokatalitik reaksiyonlar homojen veya heterojen olarak meydana gelmektedir (Serpone ve Pelizzetti, 1989).

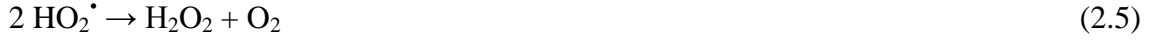
Ancak heterojen fotokatalik reaksiyon son yıllarda, çevresel ve enerji ile ilgili çeşitli uygulamalarda ve organik sentezlerde potansiyel kullanımı nedeniyle oldukça yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Heterojen fotokatalik reaksiyonda, bir katı fotokatalizör (metal veya yarı iletken) ile sıvı-gaz ortamında bulunan reaktifler ile bir arayüz oluşturulmasıdır (Serpone ve Pelizzetti, 1989).

Heterojen fotokatalik reaksiyonlar gibi çeşitli ortamlarda gerçekleştirilebilir (gaz fazı, saf organik sıvı fazlar veya sulu solüsyonlar). Klasik heterojen katalitik reaksiyonlar genel olarak beş adıma gerçekleşmektedir.

- 1) Sıvı fazdaki reaktiflerin katalizör yüzeyine aktarılması
- 2) Reaktanların en azından birinin adsorpsiyonu
- 3) Adsorbe edilmiş fazda reaksiyon
- 4) Ürün (ler) in desorpsiyonu
- 5) Ürünlerin arayüz bölgesinden çıkarılması

Fotokatalitik reaksiyon adsorbe edilen fazda meydana gelir (Adım 3). Fotokonsolüsyon ve esasen oksijen olmak üzere reaktanların fotodezpoze edilmesine rağmen, aktivasyon modu Basamak 1, 2, 4 ve 5 ile ilgili değildir (Malato ve Dissertation, 1997).

TiO₂ ile çeşitli boyaaların fotokatalitik bozunması için anataz formunda yoğun şekilde kullanılmaktadır. Metilen mavisinin TiO₂ katalizör ile fotokatalitik bozundurulması mekanizması aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir (Tanaka ve ark., 2000).



2.1.3.4.1. Fotokatalitik reaksiyon kinetiği

Metilen mavisinin fotokatalitik bozunma kinetiğini ve mekanizmasını belirlemek için kullanılan başlıca kinetik modeller aşağıda verildiği gibidir.

- ♦ Birinci derece kinetik model
- ♦ İkinci derece kinetik model
- ♦ Yalancı birinci derece kinetik modeli
- ♦ Yalancı ikinci derece kinetik modeli

2.1.3.4.1.1. Birinci derece kinetik model

Bu denklem Lagergren denklemi olarak da bilinmektedir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.9)$$

Burada q_e dengede adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), q_t herhangi bir t anında adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), k_1 (dak^{-1}) birinci derece hız sabitidir. Denklem $t = 0-t$ ve $q = 0-q$ aralığında belirli integrali alınıp yeniden düzenlendiğinde; Eşitlik (2.9)'un integrasyonu sonucunda aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2,303} \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.10'da verilen t değerlerine karşılık $\log(q_e - q)$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden birinci derece hız sabiti (k_1) ve kayma değerinden denge anında adsorpsiyon kapasitesi (q_e) bulunur.

Lagergen denkleminin deneysel verilere uygulanabilmesi için, denge adsorpsiyon kapasitesi q_e mutlaka bilinmelidir. q_e 'nin bilinmediği bazı durumlarda, adsorpsiyon olayı ölçülemeyecek derecede yavaştır. Ayrıca q_e ; herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı olan q_t 'dan büyük olmalıdır. Bu nedenle, gerçek denge adsorpsiyon kapasitesi q_e , $t = \infty$ için deneysel verilerin ekstrapolasyonu veya deneme yanılma yöntemi ile belirlenir. Birinci dereceden birinci derece hız sabiti (k_1) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius denkleminde kullanıldığında, adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

$$k_1 = Z_e \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.11)$$

Z_e : Arhenius frekans faktörü,

R : Evrensel gaz sabiti (8,314 j/mol K),

T : Mutlak sıcaklık (K) ve

E_a : Aktivasyon enerjisidir.

2.1.3.4.1.2. İkinci Derece Kinetik model

Birçok adsorpsiyon olayında, Lagergren birinci dereceden hız denklemi, dengeye geldiği zamana kadar geçen sürenin tüm zaman aralıklarına uygulanmaz ve genellikle denge temas süresinin ilk 20-30 dakikasına tam olarak uyar. Fakat ikinci dereceden hız denklemi denge temas süresinin tümü için uygulanabilir (Lagergreen, S. 1898). İkinci derece hız denklemine göre; adsorpsiyon kapasitesi adsorplayıcı üzerinde bulunan aktif bölgelerin sayısı ile orantılıdır ve kinetik hız yasası şöyle ifade edilir:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (2.12)$$

k_2 : Yalancı ikinci derece hız sabiti ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dakika}^{-1}$)

q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t : Herhangi bir t zamanda adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

t : Zaman (dakika)

$1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı grafiğe konulmalarıyla k_2 değeri hesaplanır. Elde edilen veriler yardımıyla adsorpsiyon hızına ait sabiti belirlenebilir (Başbüyük ve Forster, 2003).

2.1.3.4.1.3. Yalancı birinci derece kinetik model

Bazı karmaşık tepkimelerin koşullarını kontrol etmek amacıyla, daha düşük dereceli tepkimeler gibi davranmaları görülebilir. Bu durumda tepkimelerin hız ifadeleri basitleşmiş olur.

Tepkimeye girenlerden birinin derişimi sabit tutularak, birinci derecedenmiş gibi davranması sağlanan ikinci dereceden tepkimelere yalancı birinci derece tepkimeler denir.

Yalancı birinci dereceden reaksiyon hız eşitliğı şu şekilde ifade edilmektedir (Aksu, Z., 2002).

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{k_1}{q_m} \cdot \frac{1}{t} \right) + \left(\frac{1}{q_m} \right) \quad (2.13)$$

t: Zaman (dk)

k_1 : Yalancı birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1})

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe olan madde miktarıdır (mg/g)

2.1.3.4.1.4. Yalancı ikinci derece kinetik model

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliğı şu şekilde ifade edilmektedir (Aksu, Z., 2002).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.14)$$

Eşitlik (2.14)'ün integrasyonu sonucunda aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 \cdot q_e^2)} + \left(\frac{t}{q_e} \right) \quad (2.15)$$

t: Zaman (dk)

k_2 : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dk)

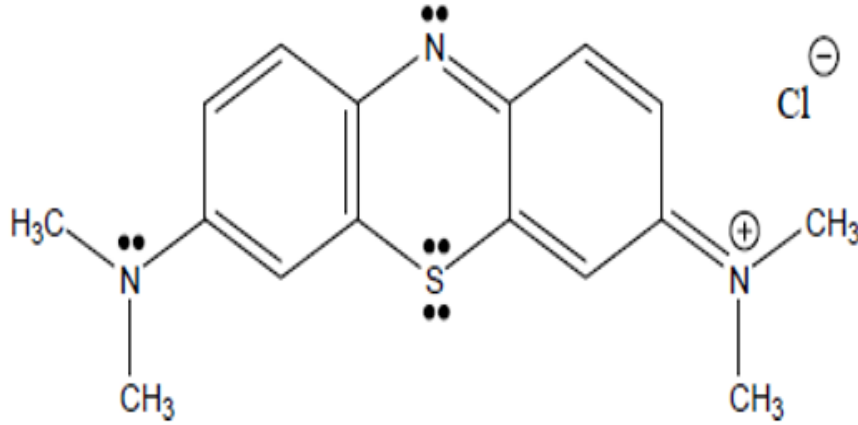
q_e : Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

2.1.4. Metilen mavisi kimyasal yapısı

Metilen mavisi ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) suda (4 g/l), etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyar maddedir.

Metilen mavisi molekülünün açık formülü Şekil 2.1’de, metilen mavisinin fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de görülmektedir (Yaşar ve Özcan, 2004).



Şekil 2. 1. Metilen mavisi molekülünün açık formülü (Yaşar ve Özcan, 2004)

Tablo 2. 1. Metilen mavisinin fiziksel özellikleri (Kertmen, M., 2006)

Sınıflandırma Numarası	52015
Molekül Ağırlığı	319,9 g/mol
Suda Çözünürlük	% 3,55
Alkolde Çözünürlük	% 1,48
λ_{max}	665 nm
Boya Grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik

2.3. Yarı İletken

2.3.1. Yarı iletken nedir?

Yarı iletken partiküllerin UV radyasyonu vasıtası kirleticilerin fotokatalitik olarak bozunmasında önemli bir prostestir. Birçok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında yaygınca kullanılır. Fotokatalitik sistem, süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır (Bahnemann ve ark., 1991).

Birçok metal oksid yarı iletken olarak bilinir. Fotokatalitik bozunma prosesi için TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 ve SiC gibi çok sayıda madde; giderimi ve oksidasyonu çok zor olan birçok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında katalizör olarak kullanılmıştır. Bunlar içerisinde bu proseslerde kullanılan en uygun yarı iletkenin, TiO_2 olduğu tespit edilmiştir. TiO_2 , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kapasiteye sahiptir (Mehos ve Turchi, 1993).

UV radyasyonu etkisiyle yarı iletkende elektron boşlukları oluşur. Hidroksit iyonları ile su molekülleri oluşan bu elektron boşlukları vasıtasıyla, TiO_2 yüzeyine adsorblanırlar. Çok geniş pH aralıklarında, TiO_2 'in elektron boşluklarına adsorplanan hidroksit iyonları $OH\cdot$ radikalleri oluşturmak üzere oksidasyon kapasitesini arttırır (Turchi ve Ollis, 1990).

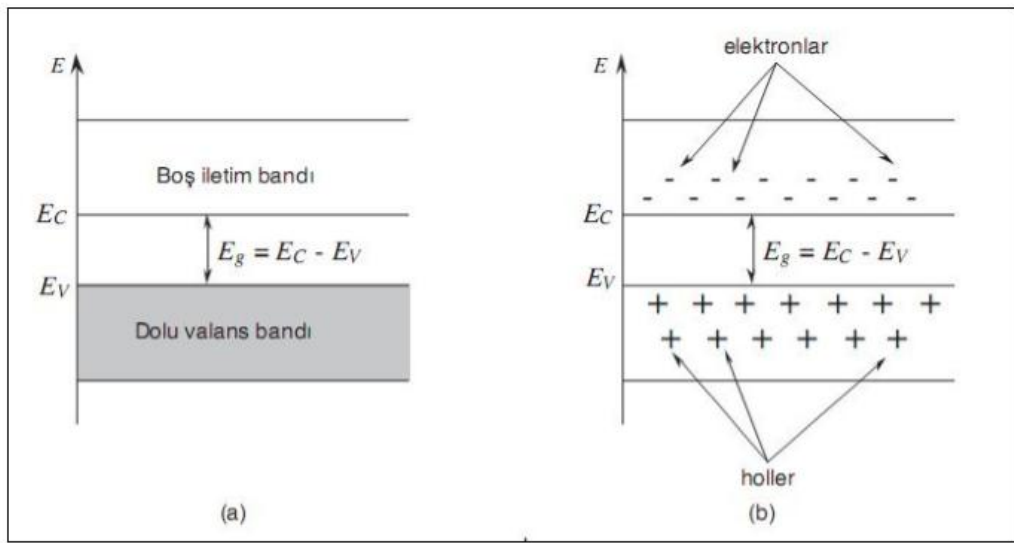
TiO_2 iki şekilde uygulanmaktadır; Sulu ortamda süspanse halde veya kuvars kum, cam, aktif karbon vb. gibi destek materyallerde birleşik şekilde olmak üzere desteklenmiş birleşik TiO_2 kullanımının etkinliği, süspanse TiO_2 tekniğine göre daha düşük oksidasyon özelliği taşıdığı bilirse de süspanse TiO_2 'in reaksiyon ortamından geri kazanılması için ilave ekipman ve enerji gereksinimi dolayısıyla immobilize edilmiş TiO_2 kullanımı süspanse halde kullanımı daha uygundur (Haarstrick ve ark., 1996).

İmmobilize TiO_2 , hem de Fenton süreçleri de her iki proses de denenmiştir. Buna örnek olarak Jihyun ve arkadaşlarının yaptığı çalışma örnek olarak gösterilebilir. Çalışmada TiO_2 destekli karbon nano tüp kullanılarak Fenton prosesi oluşturulmuş ve Metilen Mavisi giderimi denenmiştir (Jihyun ve Eunsung, 2014).

Yine Ruales ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada TiO_2 desteği ile bir foto-Fenton süreci oluşturulmuş ve kent atık sularında bulunan E.Coli bakterisi için bir giderim çalışması yapılmıştır. Her iki çalışmada da giderim verimleri kayda değerdir (Ruales ve ark., 2014).

2.3.2. Katkısız yarı iletkenler

Katkısız kovalent bağı bir yarı iletkenlerde, valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki yasaklanmış bölge oldukça dar bir enerji aralığına sahiptir. Valens bandında bulunan elektronlar termal enerji kazanarak, kolaylıkla boş iletkenlik bandına geçerler ve maddenin iletken olmasına neden olurlar. Boş iletim bandına geçen bu elektronlar, terk ettikleri valens bandında kovalent bağda bir boşluk (elektron boşluğu, h^+ , hole) bırakmaktadırlar. Şekil 2.2’de bir yarı iletkenin (a) $T=0\text{ K}$ ’de (b) $T > 0\text{ K}$ ’de şematik enerji-bant diyagramı gösterilmektedir (Castellan, G.W., 1983).



Şekil 2. 2. Bir yarı iletkenin (a) $T=0\text{ K}$ ’de (b) $T > 0\text{ K}$ ’de şematik enerji-bant diyagramı (Castellan G.W., 1983)

Sonuç olarak, yarı iletkende yük taşıyıcı elektron/boşluk, h^+/e^- , çiftleri oluşmuş olmaktadır. Sıcaklık arttıkça yarı iletkenin, elektriksel iletkenliği daha fazla sayıda elektronun iletkenlik bandına geçmesi nedeniyle artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda pozitif iyonların termal titreşimlerin artması nedeniyle, elektronlar normal hareketinden büyük bir sapma göstermektedirler. Yarı iletkenler, foto iletkenlik özelliği de göstermektedirler. Bir yarı iletkeni ışık gönderildiğinde; gönderilen ışığın dalga boyu valens ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkına eşit veya büyük olduğu zaman; termal uyarılmada olduğu gibi elektronlar valens bandından iletkenlik bandına geçerler (Castellan, G.W., 1983).

2.3.3. Katkılı yarı iletkenler

Bu grupta yer alan yarı iletkenlerin valens ve iletkenlik bandları arasındaki enerji farkı öz yarı iletkenlerden biraz daha büyüktür. Bu maddelere, az miktarda başka maddeler ilave edilerek, yasaklanmış bölgede yeni enerji düzeyleri meydana getirilebilmektedir. Yarı iletkenler için katkılama işlemi önemlidir. Katkılama işlemi uygun atomların yarı iletken içerisinde çeşitli tekniklerle katkılanmasıyla yapılmaktadır. Yarı iletken içerisinde yapılan katkılanmadan sonra, özelliklerinde önemli ölçüde değişiklikler meydana gelmektedir. Bu durumda istenilen özellikte yarı iletken elde etmek için, yarı iletken içerisinde belirli oranda safsızlık atomları kullanılmaktadır. Safsızlık atomları yarıiletkenin istenilen özelliğine göre donörler (elektron verici) ya da akseptörlerdir (elektron alıcı). Yarı iletkenler katkılama işleminden sonra yük taşıyıcının cinsine bağlı olarak n-tipi ya da p-tipi özellik göstermektedirler (Caferov, T., 1998).

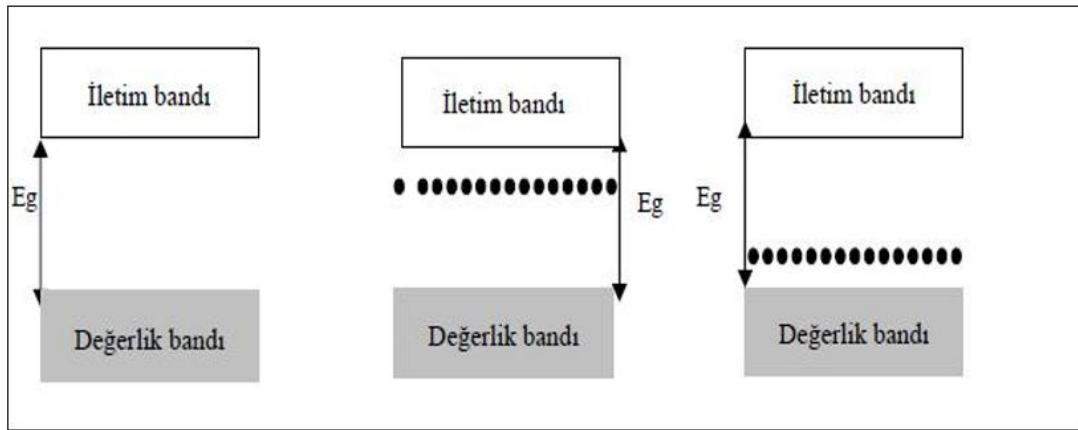
2.3.4. n-Tipi yarı iletkenler

n – tipi yarı iletkenlerde, yük taşıyıcılar negatif yüklü elektronlarla oluyorsa bu tip yarı iletkenler n-tipi yarı iletkenler olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.3.) n-tipi yarı iletkenlerin çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlardır. Bu durumda yarı iletken donör atomlarıyla katkılanmıştır. Örneğin IV. grup elementlerinden silisyum (Si) veya germanyum (Ge) kristaline V. Grup elementlerinden biri (P, As, Sb, ...) katkılanarak n-tipi Si yarı iletkeni elde edilebilir (Tyagi, 1991).

2.3.5. p-Tipi yarı iletkenler

Bir yarı iletkende elektriksel iletim çoğunlukla boşluklar sayesinde oluyorsa bu tip yarı iletkenlere p-tipi yarı iletken (Şekil 2.3.) olarak adlandırılmaktadır. Bu tip yarı iletkenlerde boşluk yoğunluğu elektron yoğunluğundan çok fazladır. Si veya Ge gibi yarı iletkenler içine periyodik cetvelin IIIA grubundan (Al, Ga, B(bor)...) gibi safsızlıklar ile katkılanırsa silisyum atomu IIIA grubundan bir element ile kovalent bağ yapmaktadır. Oluşan kovalent bağda bir elektron eksik olacaktır. Bu eksikliği diğer Si-Si bağlarından bir elektronu yakalayarak yapmaktadır. Bu eksiklik safsızlık atomuna bağlı bir boşluk gibi görülebilir. Bu boşluk, elektron geçişiyle safsızlık atomu içinde hareket edebilir. Böyle bir safsızlık atomu bant aralığı içinde enerji seviyesi oluşturur ve bu ek seviye değerlik bandının hemen üstündedir (Tyagi, 1991).

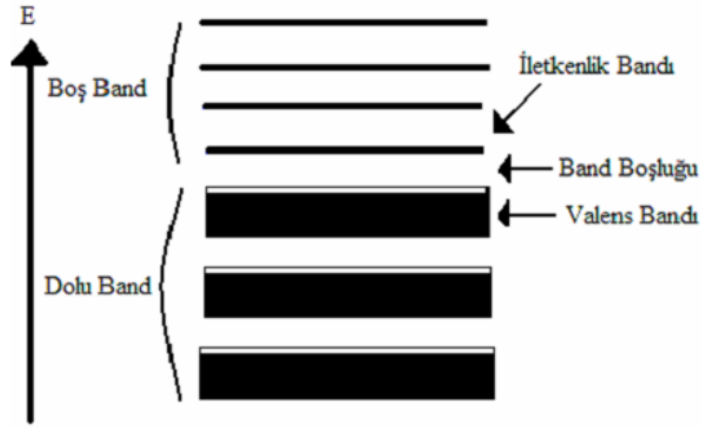
Boşluğun bir elektronun değerlik bandından safsızlık seviyesine ısısız uyarılması sonucunda oluştuğu düşünülebilir. Böyle bir geçiş ile sadece değerlik bandı içinde bir boşluk yani bir taşıyıcı olmaktadır. Serbest elektron safsızlık seviyesi veya iletim seviyesinin hiçbirinde oluşmaz. Bu tip safsızlıklar alıcı (Akseptör) olarak adlandırılır ve bant aralığında meydana gelen ek seviyeye ise alıcı seviyesi adı verilir. Boşluk yoğunluğu akseptör yoğunluğuna bağlı olarak, boşlukların elektriksel iletkenliğe katkısı elektronlardan daha fazla olacaktır. Yük taşıyıcı, pozitif yüklü boşlukların sayısı elektronların sayısından fazla olduğu için, bu tip yarı iletkenler p – tipi yarı iletken olarak adlandırılmaktadır (Castellan, 1983; Menşur, 2002).



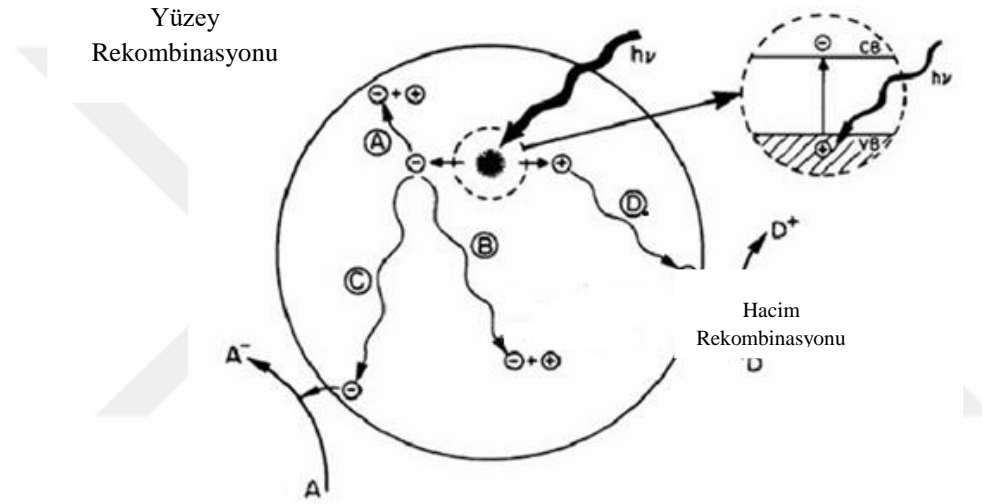
Şekil 2. 3. Sırasıyla saf, n-tipi ve p-tipi yarıiletken için oluşan safsızlık enerji düzeyleri (Tyagi, M.S., 1991)

2.3.6. Yarı iletkenlerin bant yapısı

Yarı iletken maddeler iletkenliği yalıtkanlarınkı ile iletkenlerinki arasında yer alan maddelerdir. Yarı iletken maddelerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki bant boşluğu 5 eV' tan küçük olduğu için oda sıcaklığında yarı iletkenin değerlik bandında bulunan elektronlar termal olarak uyarılarak iletkenlik bandına geçmelerine olanak sağlayacak kadar enerjiye sahip olurlar. İletkenlik bandına geçen bu elektronlar, komşu atomlar arasındaki kovalent bağları kırarak katı içerisinde serbestçe hareket edebilirler. Uyarılan elektronların ayrıldığı kovalent bağlarda boşluklar meydana gelir ve iletkenlik bu boşlukların hareketiyle sağlanır. Düşük sıcaklıklarda elektronların termal enerjisi valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki bant boşluğunu aşmaya yetmediğinden iletkenlik sağlanamaz ve madde bir yalıtkan gibi davranır. Yarı iletken bir maddenin elektronik yapısı Şekil 2.4.'de gösterilmektedir (Xiaobo, C., 2005).



Şekil 2. 4. Yarı iletken bir maddenin bant yapısı (Xiaobo, C., 2005)



Şekil 2. 5. Fotokatalizörün ışık ile uyarılması sonucu elektron-boşluk çiftinin izleyebileceği yollar (Xiaobo, C., 2005)

Şekil 2.5’de bir yarı iletken fotokatalizörün ışık ile uyarılması sonucunda oluşan elektron-boşluk çiftlerinin izleyebileceği yollar gösterilmektedir. Bu yollar şöyle özetlenebilir:

- ♦ Elektron-boşluk çifti, yarı iletken tanenin, yüzeyinde (A) ya da hacminde (B) tekrar bir araya gelebilir, bunun sonucunda da termal enerji açığa çıkarabilir.
- ♦ Uyarılma sonucu oluşan elektron-boşluk çifti yarı iletkenin yüzeyine doğru göç edebilir ve yarı iletken bu elektronlarını oksijen gibi bir elektron alıcıya vererek oksijeni redükleyebilir (C).
- ♦ Boşluk yüzeye doğru göç edip elektron verici bir türün elektronu ile birleşerek bu elektron verici türleri okside edebilir (D).

Elektron ve boşlukların takip ettikleri yol adsorplanan maddenin redox potansiyel seviyelerine ve yarı iletkenin değerlik ve iletkenlik bantı seviyelerine bağlıdır. Elektron transferinin gerçekleşmesi için, fotokatalizör yüzeyine adsorplanan maddenin indirgenme potansiyeli, yarı iletkenin iletkenlik bant potansiyelinden düşük olmalıdır (Xiaobo, C., 2005).

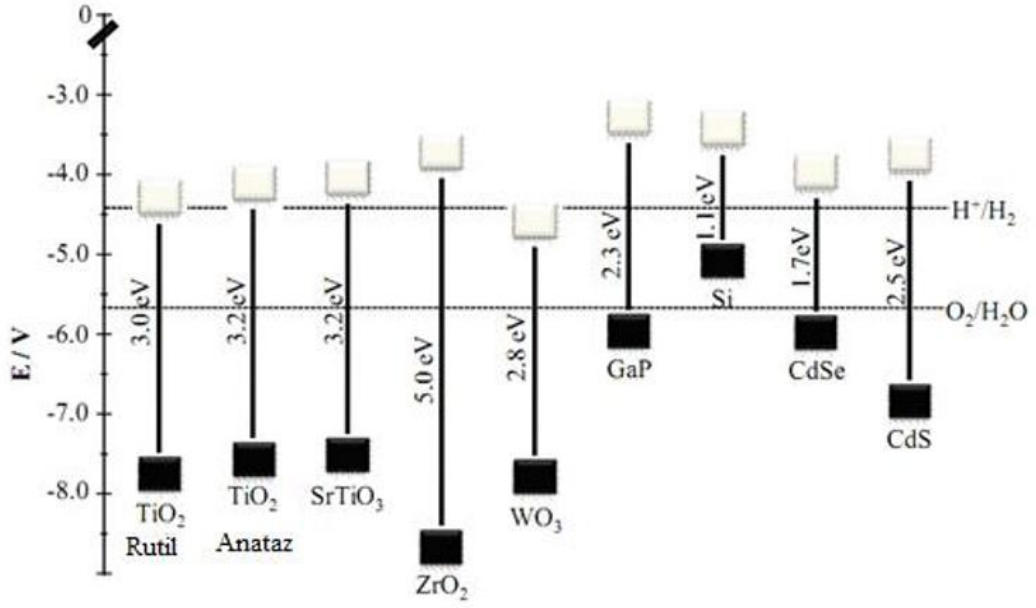
Elektronun uyarılması sonucu değerlik bandında oluşan boşluğun enerji seviyesi ise, adsorplanan maddenin yükseltgenme potansiyelinden daha büyük olmalıdır ki ancak bu koşulda fotokatalitik reaksiyon gerçekleşebilir. Bu şartı sağlayan bir yarı iletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ($h\nu$) ile uyarıldığında, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandında elektron fazlalığı, değerlik bandında ise elektron boşluğu oluşur (Xiaobo, 2005).

Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Uyarılan elektronlar indirgen reaktif olarak, elektron boşlukları ise yükseltgen reaktif olarak davranmaktadır. Bir yarı iletkende elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır. Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir (Xiaobo, C., 2005).

Bu açıklamalar ışığında, bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir:

- ♦ Fotokatalizörün foton absorpsiyonu sonucu uyarılması,
- ♦ Reaktantın sıvı fazdan katalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu,
- ♦ Adsorpsiyon fazında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi,
- ♦ Fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin desorpsiyonu (Xiaobo, C., 2005).

Çeşitli metaloksit ve sülfürler (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , CdS , SnO_2 vb), yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Bant boşluğu enerjisi yarı iletkenlere özgü sabit bir değer olup her bir yarı iletken için değişmektedir. Bu enerji fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır (Chern, J. M., Wu, C. H., 2006).



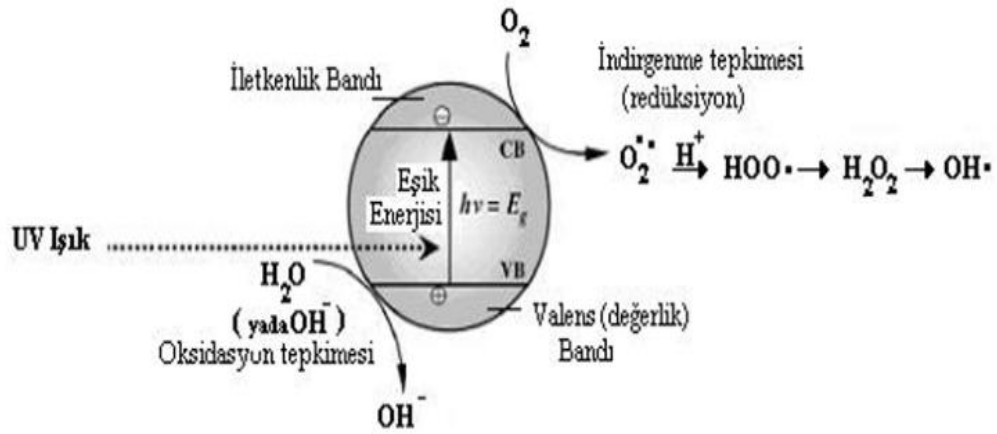
Şekil 2. 6. Yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjileri ve bant pozisyonları (pH=1) (So, W.W., Kim, K.J., Moon, S.J., 2004)

Şekil 2.6.'da bu yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri ve bant pozisyonları görülmektedir. Yarı iletken maddenin suyu fotokatalitik olarak ayrıştırabilmesi için değerlik bandının oksijenin oksidasyon enerji potansiyelinden düşük olması, iletkenlik bandının hidrojenin redüksiyon enerji potansiyelinden yüksek olması gerekmektedir (So ve ark., 2004).

Şekilden de görüldüğü gibi SnO₂, Fe₂O₃, WO₃ ve Si fotokatalizörleri bant pozisyonları suyun oksidasyon ve redüksiyon potansiyelleriyle uyumlu olmadığı için suyu ayrıştırma reaksiyonunu gerçekleştiremezken TiO₂, ZrO₂, CdS, SrTiO₃, ZnO fotokatalizörleri gerçekleştirebilir. Fakat bu kimyasal reaksiyonu katalizleyebilecek bant boşluğu enerjisine sahip olmalarına rağmen bazı fotokatalizörler çeşitli nedenlerle kullanılamazlar. Bu nedenler; yarı iletken maddenin çabuk korozyona uğraması (CdS gibi), bant boşluğu enerjisinin sadece UV ışıkla uyarılabilecek kadar geniş olması (ZrO₂ gibi), sulu ortamda kararsız olması (ZnO gibi) şeklinde açıklanabilir. Yarı iletkenler arasında TiO₂, bant boşluğu enerjisinin değeri, bu enerji aralığının pozisyonu ve daha sonra anlatılacak olan birçok faktör açısından üzerinde en fazla çalışılan fotokatalizör olmuştur (So ve ark., 2004).

2.3.7. Bir yarı iletken partikülü ve üzerinde meydana gelen temel prosesler

Bir yarı iletken, elektronlar ile dolu olan bir valens bandına, (VB), ve boş enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandına, (CB) sahiptir. Kullanılan ışığın $h\nu$ enerjisi yarı iletkenin valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı E_g 'den daha büyük olduğunda partikül içinde elektron/boşluk, e^-_{CB}/h^+_{VB} , çiftleri oluşmaktadır. Bir yarı iletken partikülü ve üzerinde meydana gelen temel prosesler Şekil 2.7.'de gösterilmiştir (Banerjee ve ark., 2006).



Şekil 2. 7. Bir yarı iletken partikülü ve üzerinde meydana gelen temel prosesler (Banerjee ve ark., 2006)

2.3.8. Yarı iletken nanokristaller - kuantum noktalar (QD)

Alexander Efros, cam matriste Alexei I. Ekinow ve Louis Brus ise koloidal çözeltide ilk defa yarı iletken nanokristalleri (NC_s) geliştirdi. Kuantum noktaları terimi, ilk kez Mark A. Reed tarafından üç boyutlu olarak sınırlandırılmış yarı iletken kuantum kuyusu olarak tanımlandı.

II-VI, III-V, IV-VI ve IV grubu yarı iletkenlerinin elektrik, optik, kimyasal ve manyetik özellikleri boyuta bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Örneğin, optiksel olarak, kuantum noktaları, malzemelere bağlı olarak 2-20 nm aralığında tipik çaplara sahip küçük ışık yayan parçacıklardır. Kuantum sınırlama etkisi nedeniyle bir kuantum noktası, boyut bağımlı fotoluminesans özelliği gösteren bir yarı iletken nanokristaldir.

Yarı iletkenlerde, değerlik ve iletim bantları arasında, elektronların bir fotonun emilimi yoluyla uyarılabildiği küçük bir boşluk vardır. Bant genişliği, valans bandının (VB üstü) ile iletim bandının (CB) alt kısmı arasındaki farktır.

Bir elektron VB'den CB'ye hareket ederken, pozitif yüklü bir delik oluşturur. Bu nedenle, yarı iletkenin uyarılımı bir elektron-delik çifti oluşturur:

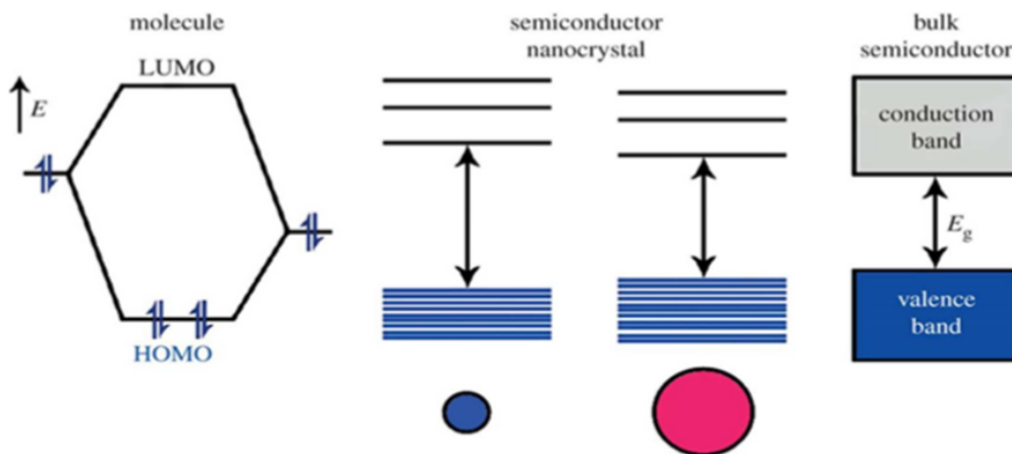
$$hf \leftrightarrow e^-_{(CB)} + h^+_{(VB)} \quad (2.16)$$

Burada hf fotonun enerjisidir. Elektron ve delik arasındaki mesafe Bohr yarıçapı, α , olarak adlandırılır.

$$\alpha = h^2 \cdot \frac{\epsilon}{4\pi^2 \cdot e^2} \cdot \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.17)$$

Burada ϵ dielektrik sabiti iken m_e^* ve m_h^* sırasıyla elektronların ve deliklerin etkin kütleleridir.

Yarı iletken nanokristallerin enerji seviyeleri, kuantum sınırlama etkisine bağlı olarak bireysel kristallerin boyutu ve şekli ile yakından ilişkilidir. Kuantum sınırlama etkisi, parçacık çapı eksitonların Bohr yarıçapı ile aynı büyüklükte, tipik olarak nanometre cinsindeyken görülebilir. Parçacık boyutu küçük olduğunda, enerji tayfı ayırık olur. Böylece enerji durumlarındaki fark ve band genişliği boyuta bağlı olarak değişir. Bir yığın kristalinde, nanokristallerde ve bir yarı iletken molekülünde elektronları değerlendirebilmek için uyarılmış durumların şematik bir gösterimi Şekil 2.8'de gösterilmektedir.

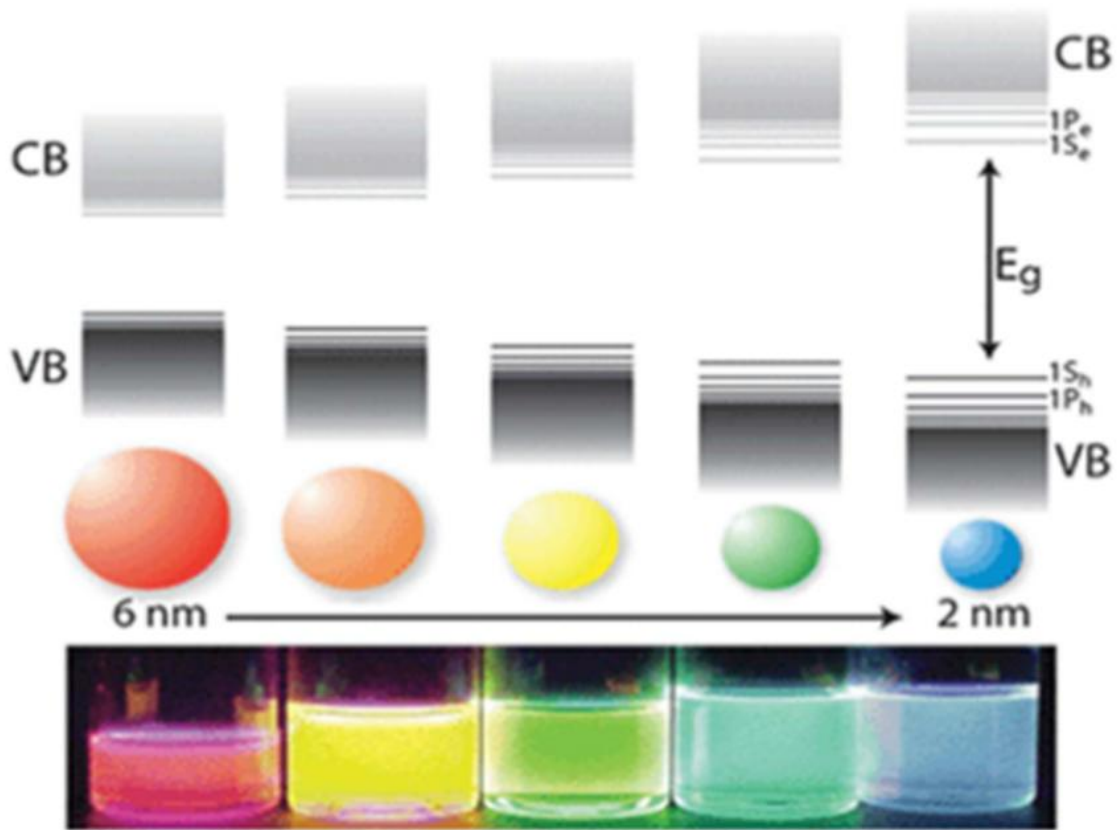


Şekil 2.8. Bir yığın kristali, nanokristalleri ve bir yarı iletken molekülündeki elektronları değerlendirebilmek için uyarılmış durumların şematik bir gösterimi.

Kuantum noktalarının bant genişlikleri ile boyutları arasındaki ilişki Brus tarafından açıklanmıştır. Bant genişliğinin nanokristallerin yarıçapı üzerindeki ters kare bağımlılığı, aşağıdaki denklemlerle ifade edilir.

$$E_{g^{QDs}} = E_{g^{bulk}} + \left(\frac{\hbar^2}{8r^2}\right) \cdot \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) \quad (2.18)$$

Kuantum noktalarının bant genişlikleri, kuantum sınırlandırma etkisinden dolayı artar. Daha küçük boyutlu Kuantum noktaları daha güçlü kuantum sınırlandırma etkisine neden olur. Kuantum noktalarının boyutu azaldıkça, bant genişliklerinin ve bölünen enerji bantlarının artışı daha belirgin hale gelir ve Şekil 2.9' da gösterildiği gibi optik spektrumun mavi kaymasına neden olur.



Şekil 2.9. Bir nanokristalde mavi kayma etkisinin şematik bir gösterimi.

Genellikle, elektronun taban durumundan uyarılmış duruma uyarılmasından sonraki radyasyonsuz bir titreşim gevşetme işlemi, elektronu en düşük uyarılmış duruma getirir (Horoz, S., 2015).

2.4. Kaynak Özetleri

2.4.1. Fotokataliz hakkında literatür çalışmaları

Lu ve arkadaşları FTO iletkenli cam üzerine elektron çökeltme metoduyla $TiO_2/CdSe$ ince film kaplanmış katalizör üretmişlerdir. Ürettikleri katalizörlerin karakterizasyonu XRD ve SEM cihazları ile gerçekleştirmişlerdir. Üretilen katalizörlerin metilen mavisinin görünür fotokatalitik bozundurulmasında kullanmışlardır. Sentezledikleri katalizörü saf TiO_2 ile kıyaslamış ve kendi katalizörünün daha etkin olduğunu tespit etmişlerdir (Lu ve ark., 2006).

Mohamed ve Aazam hidrotermal metod ile ürettikleri YVO_4 nanoparçacıklara foton destekli çöktürme metoduyla Ag bağlayarak bir katalizör üretmişlerdir. Ürettikleri fotokatalizörü görünür ışık altında metilen mavisinin bozundurulmasında kullanmışlardır. Ag'ın YVO_4 'in içinde iyi dağıldığını ve yüzey alanının azaldığını tespit etmişlerdir. %0,3 Ag toplanmış YVO_4 katalizörün daha iyi olduğunu belirlemişlerdir (R.M. Mohamed, E.S. Aazam 2014).

Sahu ve Patel güneş ışığı altında metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulmasında kullanılmak üzere emdirilme yöntemiyle kobalt katkılı nötralize kırmızı çamuru üretmişlerdir. Kobalt nötralize kırmızı çamur oranını belirlemişler ve en iyi oranın (20:80) olduğu tespit etmişlerdir (Sahu ve Patel 2016).

Dariani ve arkadaşları laboratuarda UV-A lambalarını kullanarak metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulması için yeni bir reaktör tasarlamışlardır. Fotokatalizör olarak nano TiO_2 kullanmışlar ve proses parametrelerini optimize etmişlerdir. Metilen mavisini fotokatalitik bozundurulmasında; boyar madde başlangıç konsantrasyonu, TiO_2 miktarı, pH, TiO_2 partikül boyutu parametrelerin etkisini incelenmişlerdir. Partikül boyutu azaldıkça etkisinin arttığını tespit etmişlerdir (Dariani ve ark., 2016).

Lei ve arkadaşları SbO_2 üzerine Fe_2O_3 nano parçacıklarını büyütmüşler ve metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulmasında kullanmışlardır. Sentezledikleri Fe_2O_3/SnO_2 katalizörün Fe_2O_3 katalizöründen 12 kat daha etkili olduğunu ifade etmişlerdir (Lei ve ark., 2017).

Jing ve arkadaşları farklı meshlerde ki çelik elekler üzerine hidrotermal yöntemle tutturdıkları ZnO nano parçacıkları kullanarak metilen mavisinin UV ışığı altında fotokatalitik bozunmasını incelemişlerdir. Katalizör üretim parametrelerinin yanında ZnO ortamda ki yoğunluğunun da etkili olduğunu ifade etmişlerdir (Jing ve ark., 2017).

Dhandapani ve arkadaşları metilen mavisinin görünür ışık varlığında fotokatalitik bozundurulmasında kullanılmak üzere ZrO₂ ve Nd-ZrO₂ katalizörlerin sol-jel yöntemiyle sentezlemişlerdir. Sentezledikleri katalizörlerin karakterizasyonunu XRD, SEM, HRTEM, XP ve UV-VİS cihazları ile gerçekleştirmişlerdir. Katalizörlerin XRD analizi ile yüksek yapılı olduklarını ve SEM analizi ile küre şeklinde 40 nm partikül boyutuna sahip olduklarını belirlemişlerdir. Nd-ZrO₂ bant boşluğunun 2.8 eV olduğunu, ZrO₂ ise 2.6 eV olduğunu belirlemişlerdir. Katalizörün bant boşluğunun artmasıyla fotokatalitik aktivitesinin arttığını ifade etmişlerdir (C. Dhandapani ve ark., 2016).

Regmi ve arkadaşları hidrotermal mikrodalga yöntemiyle Lantanit-BiVO₄ (Yb⁺², Er⁺³ ve Tm⁺³) yarı iletkeni sentezlemişlerdir ve metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulmasında kullanmışlardır. Sentezledikleri yarı iletken katalizörün karakterizasyonunu SEM, TEM, XRD, Raman Spektroskopisi, FT-IR, UV-VİS, DRS ve PL cihazları ile gerçekleştirmişlerdir. En iyi fotokatalitik aktivitenin BiVO₄ ile bağlanan Yb⁺², Er⁺³ ve Tm⁺³ 6:3:3 olduğunu ifade etmişlerdir. Sentezledikleri katalizörün bant genişliğinin düşük olduğu ve içi boş bir yapı olduğundan aktivitesinin yüksek olduğunu tespit etmişlerdir (Regmi ve ark., 2017)

Bhuyon ve arkadaşları düzgün dağılımlı ultra küçük W₈O₄₉ nano parçacıklarını (5-7 nm) sentezleyip metilen mavisini fotokatalitik aktivitesinde kullanmışlardır. Sentezledikleri katalizörü XRD, TEM, FT-IR ve BET yüzey alanı cihazlarıyla karakterize etmişlerdir. XRD ile katalizörün faz oluşumunun monoklinik olduğunu, BET yüzey alanınının 27.17 m²/g olduğunu ve TEM ile partikül boyutunun 5-7 nm olduğunu belirlemişlerdir. Metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulması H₂O₂ ortamında gerçekleştirmişlerdir (Bishal Bhuyan ve ark., 2017).

Kalaivani ve Suja TiO₂-inülin katalizörünü sentezleyip metilen mavisini fotokatalitik bozundurulmasında kullanmışlardır. Sentezledikleri katalizörün karakterizasyonunu UV-VİS, FT-IR, XRD, SEM, TEM ve TGA cihazları ile gerçekleştirmişlerdir (G. Jayanthi Kalaivani, S.K. Suja 2016).

Yu ve arkadaşları metilen mavisi fotokatalitik bozundurulmasında kullanmak için F doplanmış TiO_2 katalizörünü sol-jel yöntemiyle sentezlemişlerdir. Sentezledikleri katalizörü UV-VİS, XRD, SEM ve TEM cihazları ile karakterize etmişlerdir. Metilen mavisi fotokatalitik bozundurma yüzdesi saf TiO_2 için %32 iken % F- TiO_2 için ise %91 olduğunu bulmuşlardır (Yu ve ark., 2014).

Qin ve arkadaşları grafen oksit yüzeyine tutturdıkları ZnO katalizörünü basit çözelti yöntemiyle hazırlamışlardır ve metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulmasında kullanmışlardır. SEM ve TEM cihazları ile yaptıkları karakterizasyon ile katalizörün micro hücre yapıda olduğunu tespit etmişlerdir (Qin ve ark., 2017).

Wu ve arkadaşları C_3N_4 -GO- TiO_2 (GO: Grafit Oksit) katalizörünü üreterek metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulmasında kullanmışlardır. Metilen mavisinin fotokatalitik bozunma kinetiğinin birinci derecede olduğunu ve reaksiyon sabitinin $0.0137 dk^{-1}$ olduğunu tespit etmişlerdir (Wu ve ark., 2017).

Liu ve arkadaşları metilen mavisinin hem adsorpsiyonu hem de fotokatalitik bozundurulmasında kullanmak için $WO_{3/9}$ - C_3N_4 katalizörü sentezlemişlerdir. Adsorpsiyon ve fotokatalizör olarak %30'luk $WO_{3/9}$ - C_3N_4 'u da daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Sentezledikleri $WO_{3/9}$ - C_3N_4 katalizörü saf WO_3 'den çok daha iyi olduğunu ifade etmişlerdir. Metilen mavisinin fotokatalitik bozunma kinetiğinin yalancı ikinci dereceden olduğunu ve metilen mavisinin adsorpsiyonunun denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğunu tespit etmişlerdir (Xin Liu ve ark., 2017).

Fujii ve arkadaşları 4 tip farklı yapıda WO_3 katalizörün sentezlemişlerdir ve bu katalizörlere P6 bağlayarak metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulmasında kullanmışlardır. P6 bağlanan katalizörlerin daha etkili olduğunu ifade etmişlerdir (Fujii ve ark., 2015).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Yöntem

Tez kapsamında yapılması düşünülen deneysel çalışmalar iki ayrı adımda gerçekleştirilmiştir.

3.1.1. Katalizör sentezlenmesi karakterizasyonu

$Cd_{1-x}Zn_xS$ nano partiküllerin sentezlenmesi; $Cd_{1-x}Zn_xS$ nano partikül katalizörü kimyasal çöktürme yöntemiyle üretilmiştir. Katalizör sentezlenmesinde kadmiyum kaynağı kadmiyum klorür, çinko kaynağı çinko asetat ve sülfür kaynağı sodyum sülfür kullanılmıştır. Katalizör formülünde bulunan x kadmiyumun mol sayısının % 0,1-% 10 oranı alınarak en iyi Cd/Zn oranı belirlenmiştir.

$Cd_{1-x}Zn_xS$ katalizörü kimyasal çöktürme yöntemiyle Mn, Fe, Co, Ni metalleri katkılanılarak $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yS$ (M: Mn, Fe, Co, Ni) katalizörü sentezlenmiştir.

3.1.2. Katalizör karakterizasyonu

Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu SEM, EDX, XRD, BET, FT-IR, ve UV cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu ortaya çıkan ikincil elektronlardır.

Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar fotoçöğütücü tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir ve elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir.

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri keV mertebesindedir). Ortaya çıkan karakteristik X ışını (ki bu ışının enerjisi her atoma özeldir), SEM’de incelenen malzemenin element bakımından muhtevasının nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur (Url-1).

3.1.2.2. Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX)

X-ışını floresans spektroskopisi, X-ışınlarının spektrumlarının fotoğraflayarak, bu ışınların yorumlaması amaçlıdır.

Bazı elementlerin yayımladığı X-ışınlarının spektrumlarını fotoğraflayarak, bu ışınların dalga boyları ile elementlerin atom numaraları arasında bir ilişki bulunduğunu ve elementlerin özelliklerinin atom ağırlıklarına değil atom numaralarına bağlı olduğunu deneysel olarak göstermiştir.

Floresans özellik: Uyarıcı radyasyon başlılığında ışık yayımı başlar ve uyarıcı radyasyon sona erdiğinde ışıma sona eriyorsa bu maddenin floresans özellik gösterdiği söylenir.

X-ışınlarının enerjisini doğrudan doğruya ölçer. Oluşturdukları spektrum enerji başına sayma sayısıdır. Enerji dağılımlı spektrometresinde ise örnekte mevcut olan her bir değişik elementten gelen saymalar aynı anda saptanır. Sayma sayıları çok azdır. EDX kısa dalga boylu X-ışını yayınlan elementlerinin analizinde üstünlük taşımaktadır (Url-2).

3.1.2.3. X-ışınları kırınım desenleri (XRD)

Kırınım olayı, aralarındaki uzaklık d olan ve aynı Miller indislerine sahip düzlemlerden yansıyan x-ışınlarının girişimleri sonucu oluşur. Nitel ve nicel malzeme analizlerinde kullanılır. Ayrıca kristal yapı çözümü ve arıtımı için de kullanılmaktadır (Url-3).

Elde edilen katalizörün partikül boyutu XRD verileri baz alınarak aşağıda formülü verilen Scherrer eşitliği ile belirlenecektir.

$$d = (k \cdot \lambda) / B \cdot \cos \theta \quad (3.1)$$

d= nanopartikül boyutu nanometre cinsinden

k=yüzey faktörü, boyutsuzdur. Genellikle 0.9 olarak kullanılır

λ = kullanılan XRD cihazının dalga boyu

B= elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği

θ = düzlemin gözleendiği Bragg açısı

3.1.2.4. Brauner-emmett-teller gaz adsorpsiyonu (BET Yüzey alanı)

BET cihazı katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri, mikro, mezo ve makro gözenek boyutunu ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte tespit edebilmektedir.

Deneyler sonucunda maddenin hangi basınçta ne kadar azot tuttuğunu gösteren “adsorpsiyon izotermi” elde edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi ortaya çıktıktan sonra katıların BET Yüzey Alanı (Tek veya Çok Noktalı), Mikro gözenek Boyut Dağılımı (0.5 nm – 2 nm), Mezo gözenek Boyut Dağılımı (2 nm – 50 nm), Toplam Gözenek Hacmi, Ortalama Gözenek Boyutu gibi parametreleri hesaplanabilmektedir (Url-4).

3.1.2.5. Fourier infrared dönüşümü spektroskopisi analizi (FT-IR)

Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilir.

Fourier transformasyonu (matematiksel metot) uygulanarak veriyi zaman alanından frekans alanına aktarır. Veri değişik frekanslarda oluşan absorpsiyonlar grafiğe dökülür (Url-5).

3.1.2.6. Görünür bölge spektroskopisi (UV)

Işının belli dalga boyları madde tarafından absorblanır. Bu enerji maddeyi (yani onu oluşturan atom veya molekülleri) uyarılmış hale geçirir.

Absorplanan fotonların sayısı, ortamdaki absorpsiyon yapan türlerin sayısı ile orantılıdır. Monokromatik ve I_0 şiddetinde ışıma, ortamı daha küçük olan I şiddetinde terk eder. Bir çözeltiliden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde katettiği yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı, emilen ışık miktarı ise doğru orantılıdır.

Kalitatif analizlerde UV ve görünür bölge yapı değerlendirmesinde kullanılır (Ur1-6).

3.1.3. Fotokatalitik çalışmalar

Bu aşamada, elde edilen katalizör kullanılarak kendi tasarladığımız ve kuracağımız reaktör kullanılarak kesikli sistemde metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulması incelenecektir.

Metilen mavisinin fotokatalitik bozunma deneyleri 50 ml çözelti hacmi, 30 mg katalizör kütlesi, 5 ppm boyar madde başlangıç konsantrasyonu şartlarında gerçekleştirilecektir.

Boyar maddenin konsantrasyonu UV spektroskopisi ile belirlenecektir. Metilen mavisinin fotokatalitik bozundurma deneylerinde ortam başlangıç pH (2, 4, 6, 8, 10), çözelti başlangıç konsantrasyonu (2, 5, 10, 20) ve katalizör miktarı (20 mg, 30 mg, 50 mg, 75 mg, 100 mg) parametreleri incelenecektir. Metilen mavisinin bozunması zamanı ile değişimi belirlenip bozunma kinetiği belirlenecektir.

3.2. DeneYlerde Kullanılan Malzeme ve Maddeler

Kimyasallar;

Metilen Mavisi / Tekkim

Cadmiumchlorid Reinst [CdCl₂. H₂O] %99 / Merck

Zinc Acetate [Zn(CH₃COO)₂.2H₂O] %99 / Sigma- Aldrich

Sodium Sulphide [Na₂S.XH₂O] %62 /Alfa Aesar

Nickel (II) Nitrate Hexahydrate [Ni(NO₃).6H₂O] %98 /Alfa Aesar

Demir (III) Klorid Dihidrat [FeCl₃.2H₂O] %98/ Tekkim

Cobalt (II) Nitrate Hexahydrate [Co(NO₃).6H₂O] %98 /Alfa Aesar

Manganese (II) Acetate [Mn(OOCCH₃)₂] %98 /Alfa Aesar

Oksijen 10 Lt / Habaş

Methanol [CH₃OH] %99.8 / Merck

Malzemeler;

Beher (250 ml) / Isolab

Beher (1000 ml) / Isolab

Çift Uçlu Spatül / Isolab

Deney Tüpü / Isolab

Eppendorf Tüpü / Isolab (1,5 ml kapaklı)

Erlen / Isolab

Etüv / Binder

Huni / Isolab

Hassas Terazi

Laboratuar Standı / Isolab

Manyetik Karıştırıcı / Heidolph

Manyetik Karıştırıcılı Balık / Isolab

Mikro Kaşıklı Spatül / Isolab

Otomatik Pipet / VWR (1000 µl)

Otomatik Pipet Ucu / Isolab (Şeffaf 100 – 1000 ul)

Porselen Havan / Isolab

Santrifüj / Cence (H-1850)

Spektrofotometre Küveti / Isolab (1,5 ml)

UV-C Lamba / Philips

UV Spektrofotometre / Zuzi (4201/20)

3 Çeneli Düz Saplı Kıskaç / Isolab



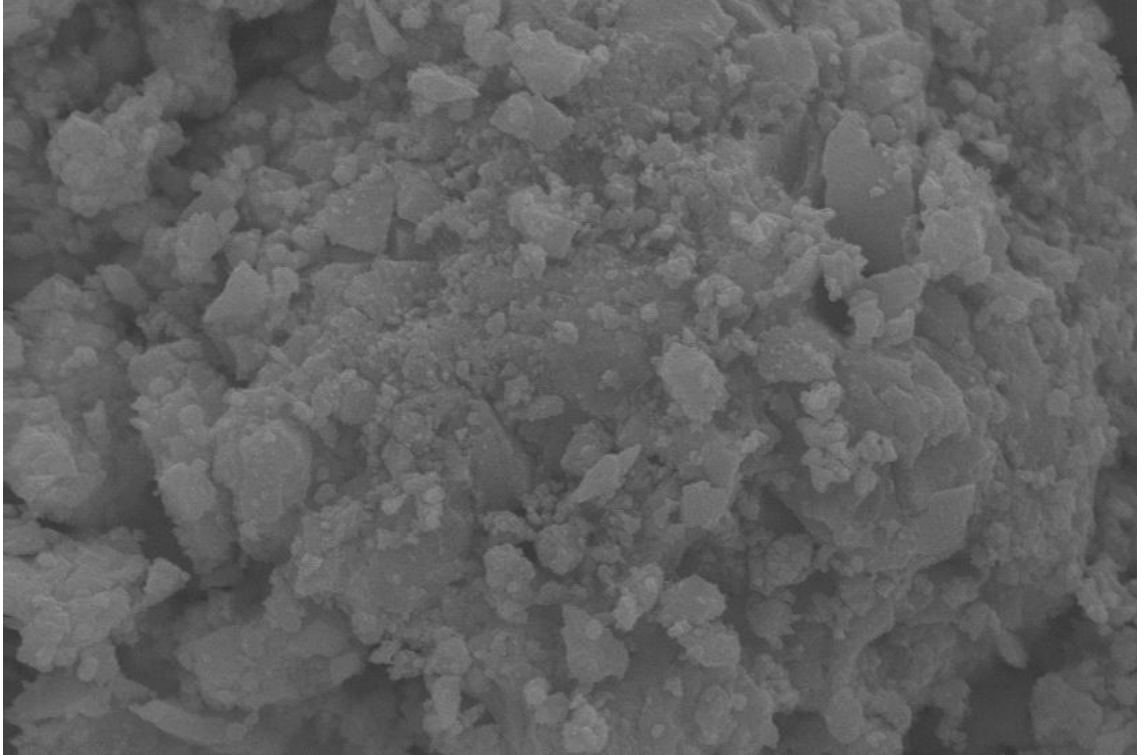
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen bulgular iki farklı başlık altında incelenmiştir.

4.1. Katalizörlerin Karakterizasyonu

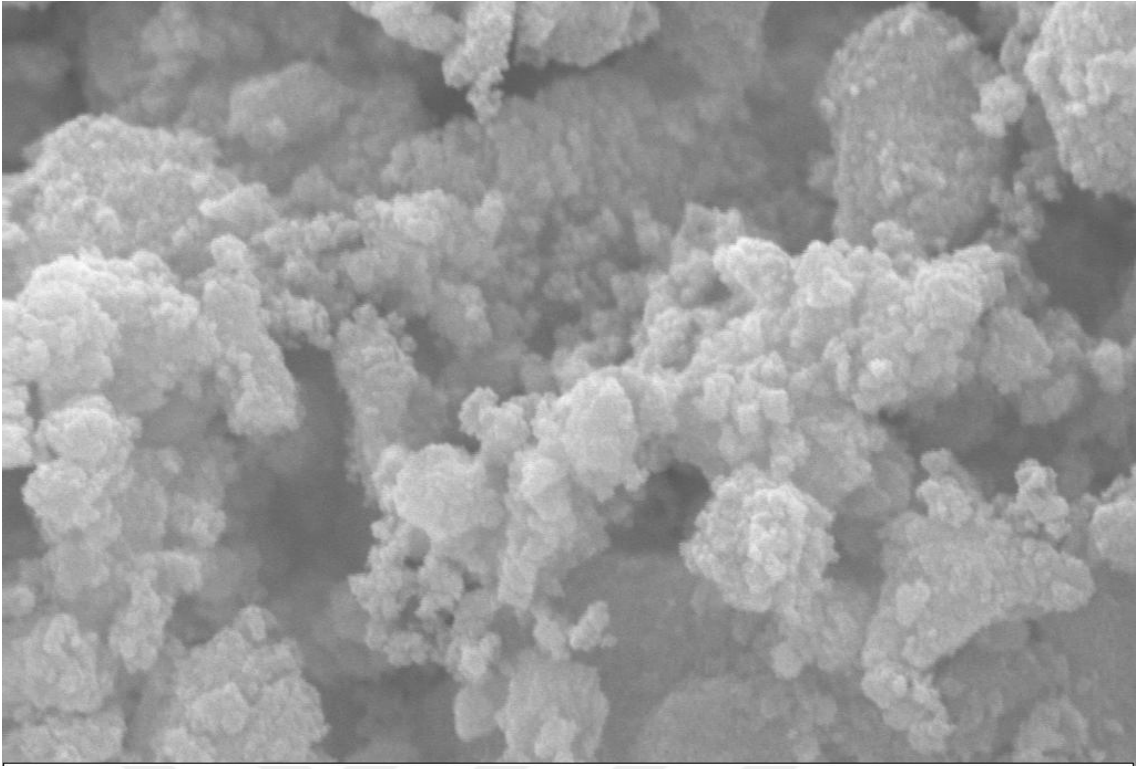
4.1.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Sentezlenen katalizörlerin SEM görüntülerini Şekil 4.1.'de verilmiştir.

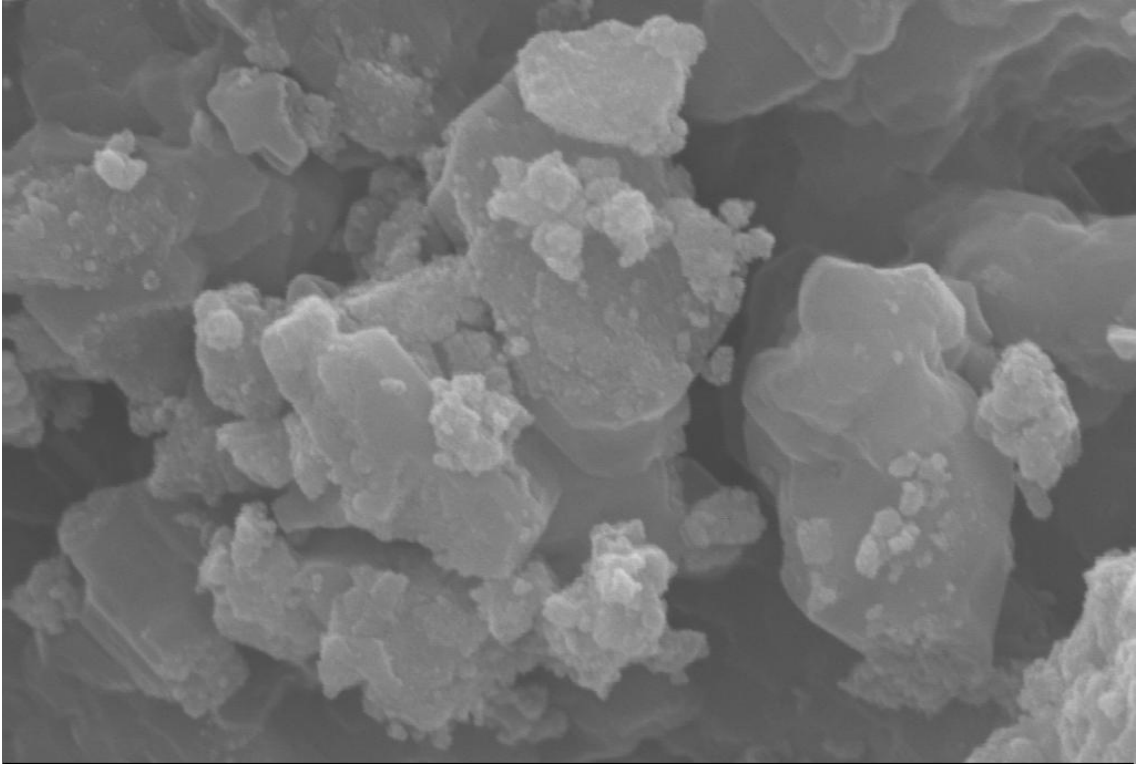


a) CdZnS

Şekil 4. 1. Farklı katalizörlerin SEM görüntüleri (200 nm)
a) CdZnS

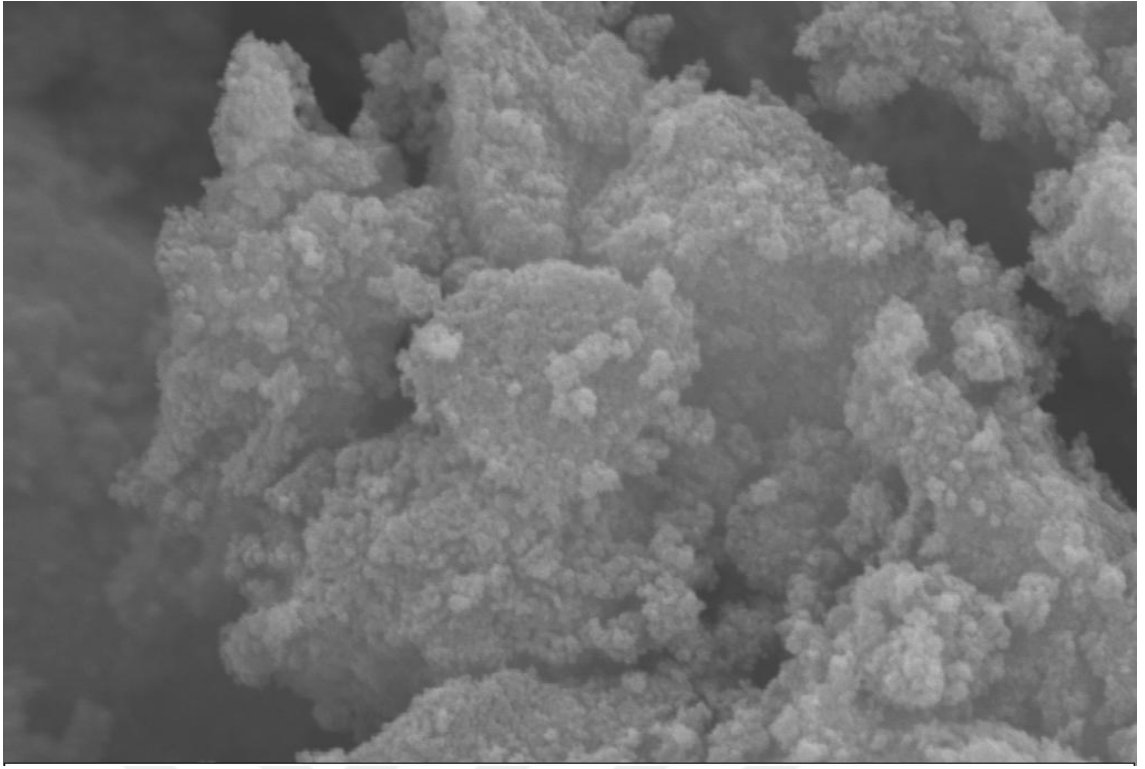


b) CdZnNiS

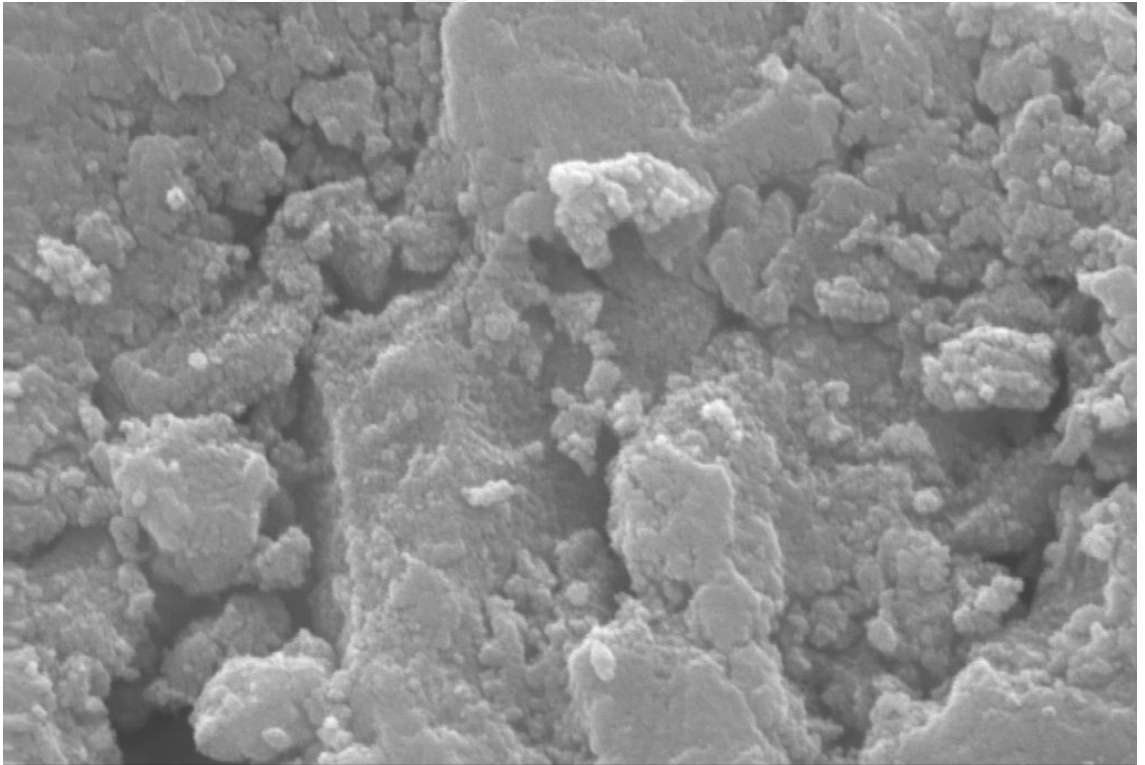


c) CdZnMnS

Şekil 4. 2. Farklı katalizörlerin SEM görüntüleri (200 nm)
b) CdZnNiS, c) CdZnMnS



d) CdZnFeS



e) CdZnCoS

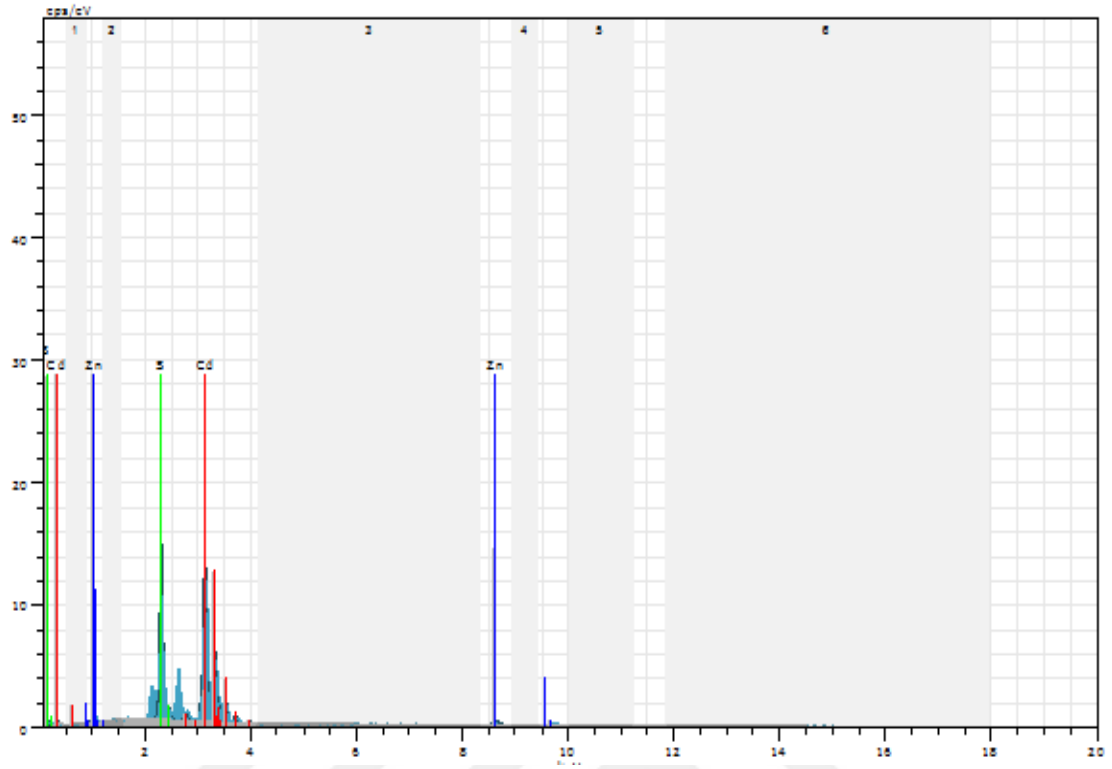
Şekil 4. 3. Farklı katalizörlerin SEM görüntüleri (200 nm)
d) CdZnFeS, e) CdZnCoS

$Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.975}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.978}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S$, $Cd_{0.97}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$, ve $Cd_{0.93}Zn_{0.02}Co_{0.05}S$ nano kristallerin şekil ve morfoloji özellikleri SEM analizi ile araştırılmıştır.

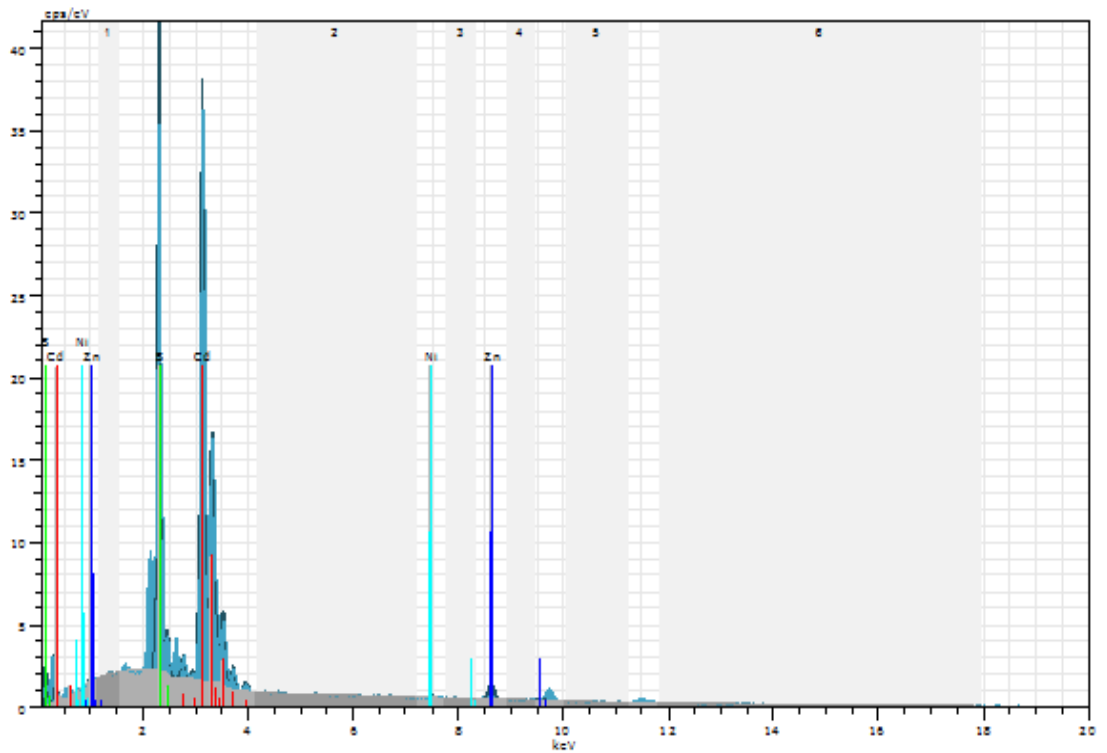
Şekil 4.1.a,b,c,d,e'de sırasıyla $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.975}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.978}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S$, $Cd_{0.97}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$, ve $Cd_{0.93}Zn_{0.02}Co_{0.05}S$ nano kristallerin tipik SEM görüntüsünü göstermektedir. $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.975}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.978}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S$, $Cd_{0.97}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$, ve $Cd_{0.93}Zn_{0.02}Co_{0.05}S$ nano kristallerin sıkı dolgulu yüzey morfolojisine sahip olduğu gözlemlendi ve bu sonuç Theerthagiri ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma ile tutarlılık göstermektedir. Theerthagiri ve arkadaşları, kompozit malzemelerin sıkı bir şekilde paketlenmiş yüzey morfolojisine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, bu durumun yük taşıyıcı ayırımı ve fotokatalitik etkinlik için yararlı olduğu rapor edilmiştir.

4.1.2. EDX (Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi)

Sentezlenen katalizörlerin EDX görüntülerini Şekil 4.2.'de verilmiştir.

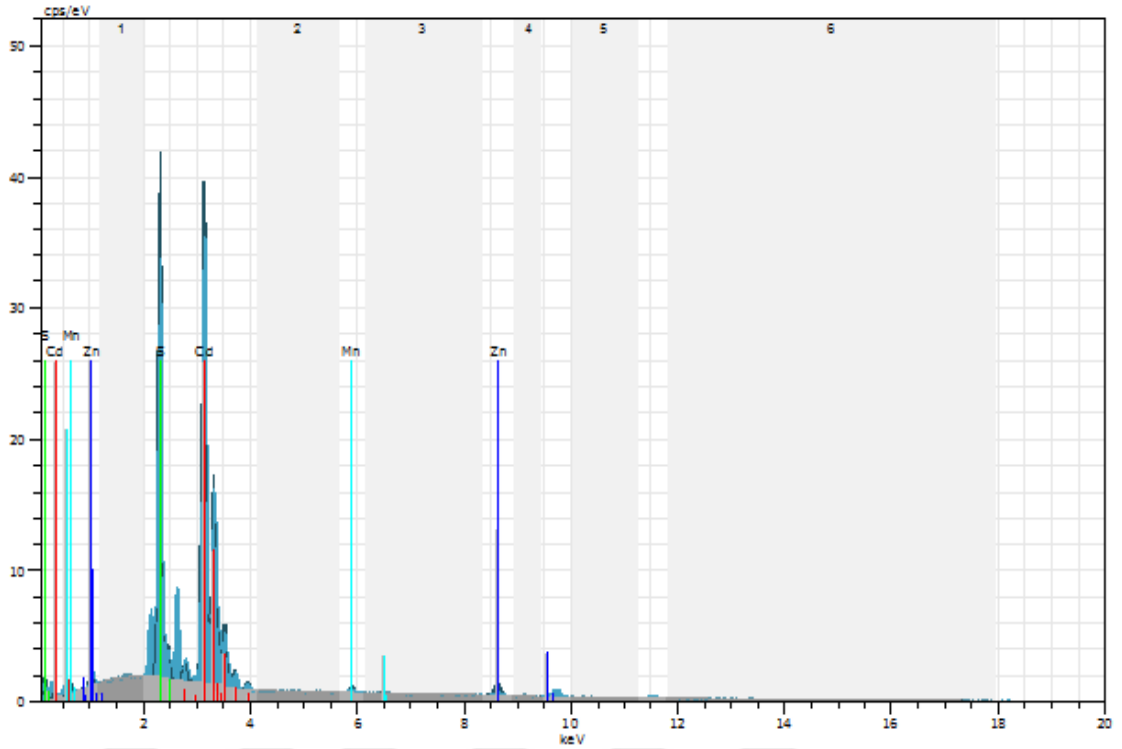


a) CdZnS

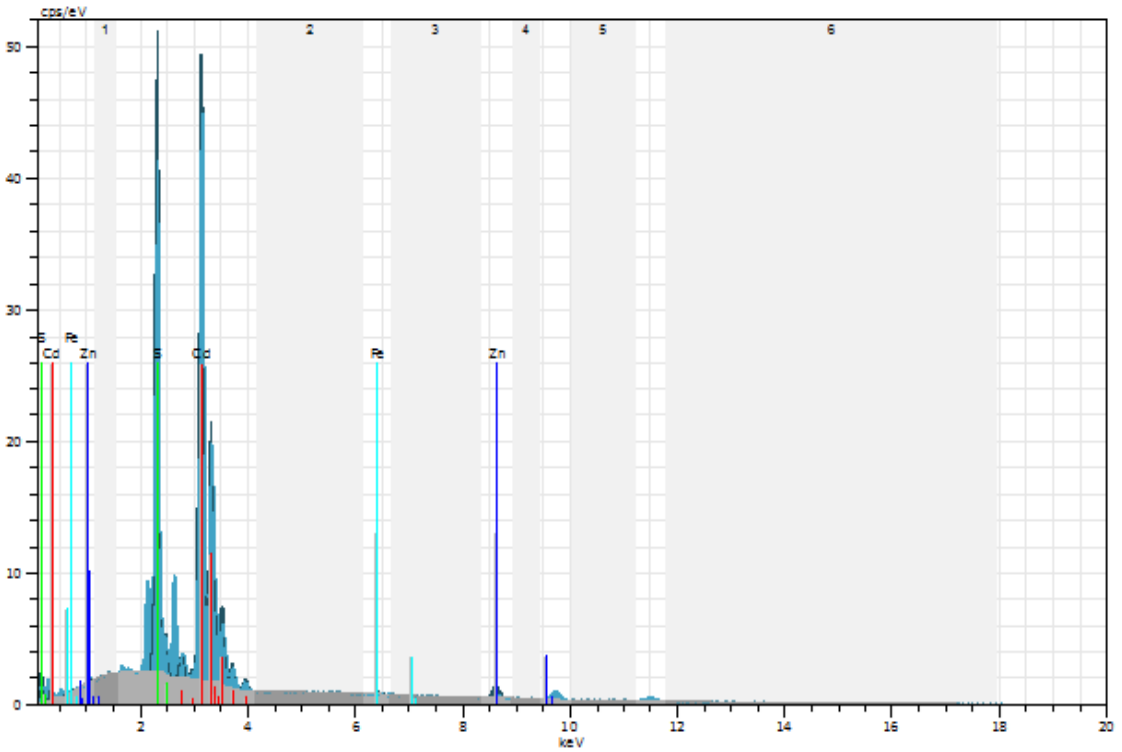


b) CdZnNiS

Şekil 4. 4. Farklı katalizörlerin EDX görüntüleri (200 nm)
a) CdZnS, b) CdZnNiS

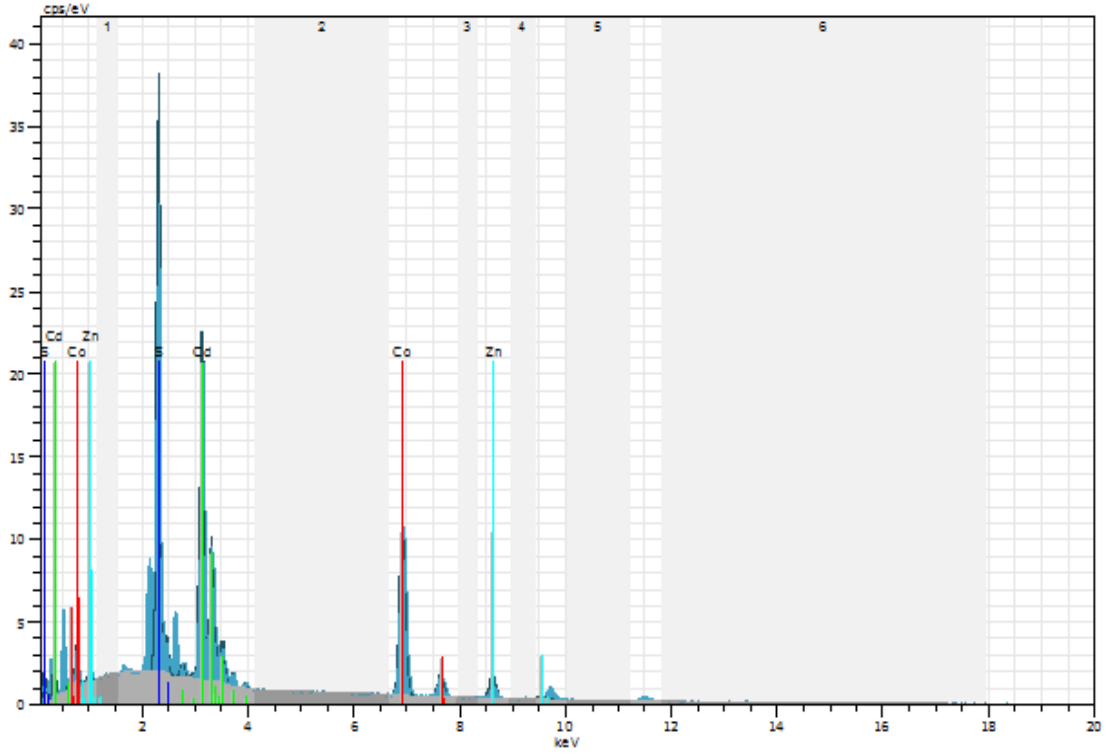


c) CdZnMnS



d) CdZnFeS

Şekil 4. 5. Farklı katalizörlerin EDX görüntüleri (200 nm)
c) CdZnMnS, d) CdZnFeS



e) CdZnCoS

Şekil 4. 6. Farklı katalizörlerin EDX görüntüleri (200 nm)
e) CdZnCoS

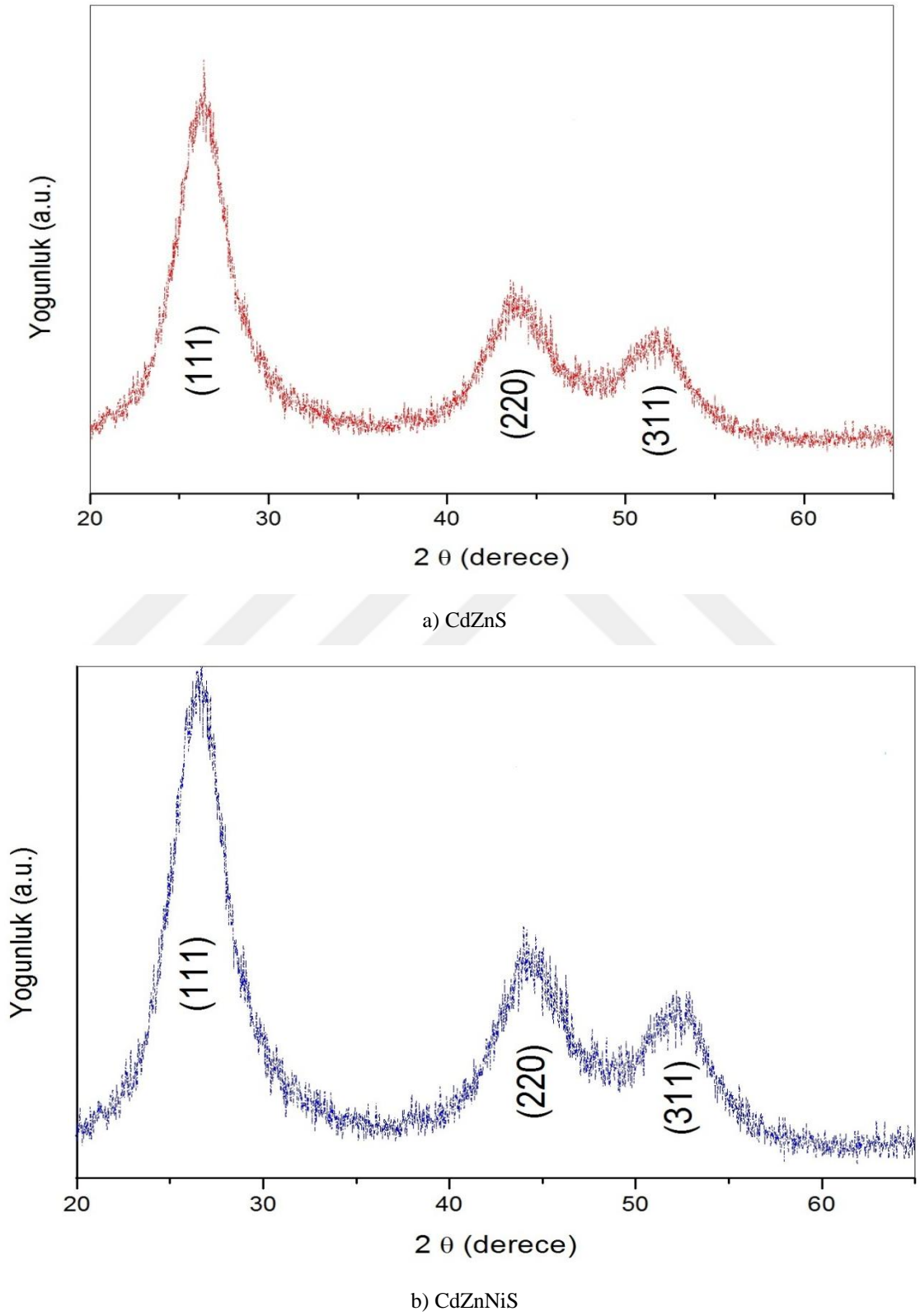
X-ışınları spektrumlarının enerji dağılımı (EDX) analizi $\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.975}\text{Zn}_{0.02}\text{Ni}_{0.005}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.978}\text{Zn}_{0.02}\text{Fe}_{0.002}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{S}$, ve $\text{Cd}_{0.93}\text{Zn}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{S}$ nano kristallerin gerçek atomik oranlarını tespit etmek için yapılmıştır. Her bir örnek için atomik yüzdeler Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4. 1. $\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.975}\text{Zn}_{0.02}\text{Ni}_{0.005}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.978}\text{Zn}_{0.02}\text{Fe}_{0.002}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.93}\text{Zn}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{S}$ nano kristallerin EDX Analizi

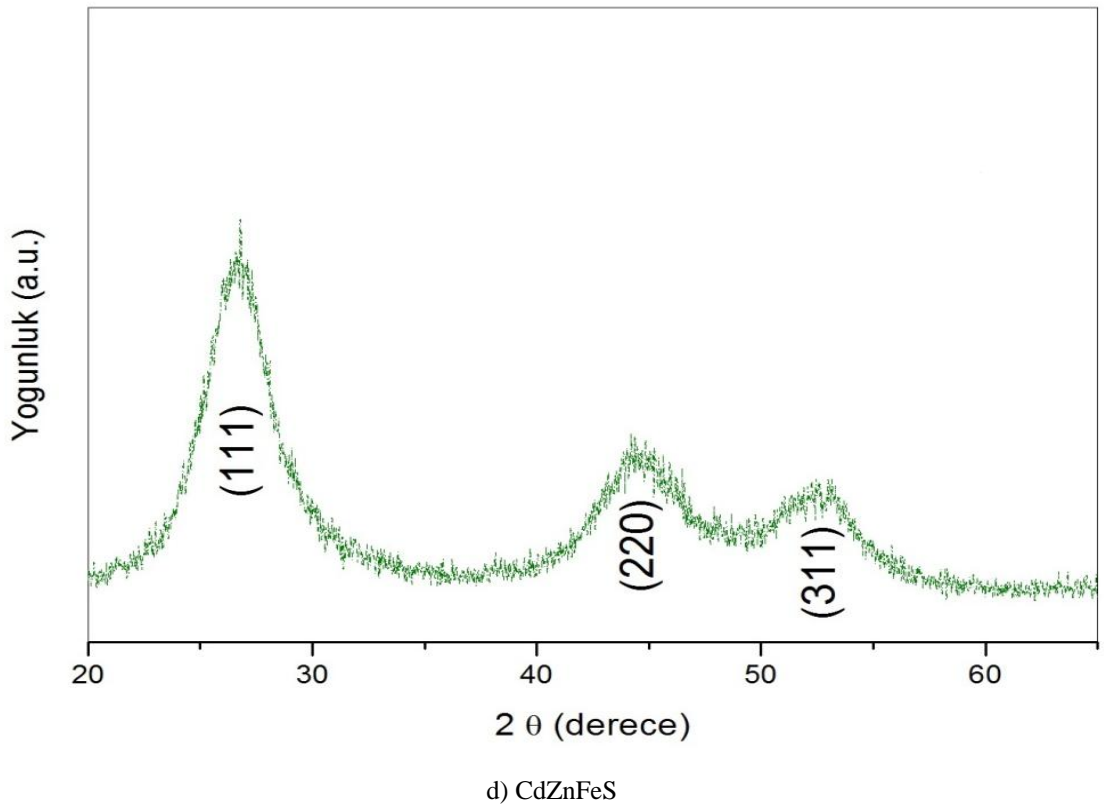
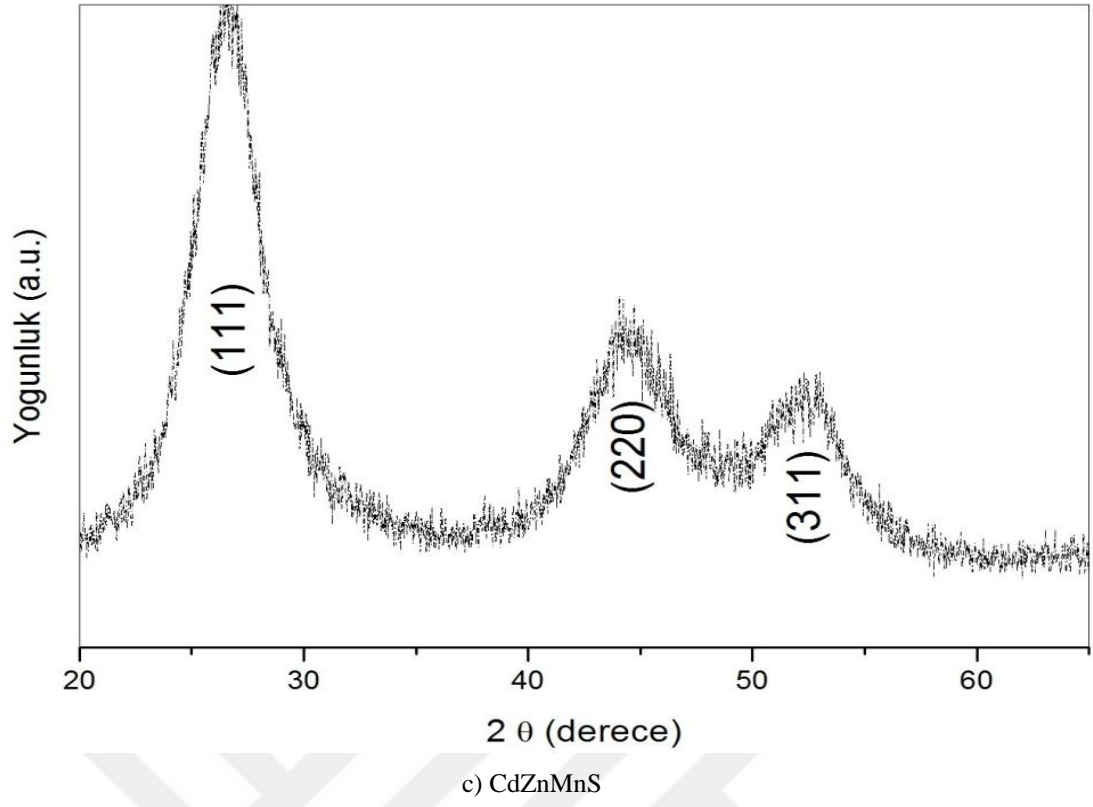
Katalizörler	Cd (wt%)	Zn (wt%)	S (wt%)	Ni (wt%)	Fe (wt%)	Mn (wt%)	Co (wt%)
$\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{S}$	48.57	1.43	50	-	-	-	-
$\text{Cd}_{0.975}\text{Zn}_{0.02}\text{Ni}_{0.005}\text{S}$	48.16	1.51	50	0.33	-	-	-
$\text{Cd}_{0.978}\text{Zn}_{0.02}\text{Fe}_{0.002}\text{S}$	47.74	1.49	50	-	0.77	-	-
$\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{S}$	47.75	1.49	50	-	-	0.76	-
$\text{Cd}_{0.93}\text{Zn}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{S}$	48.472	1.52	50	-	-	-	0.008

4.1.3. X-Işınları Kırınım Desenleri (XRD)

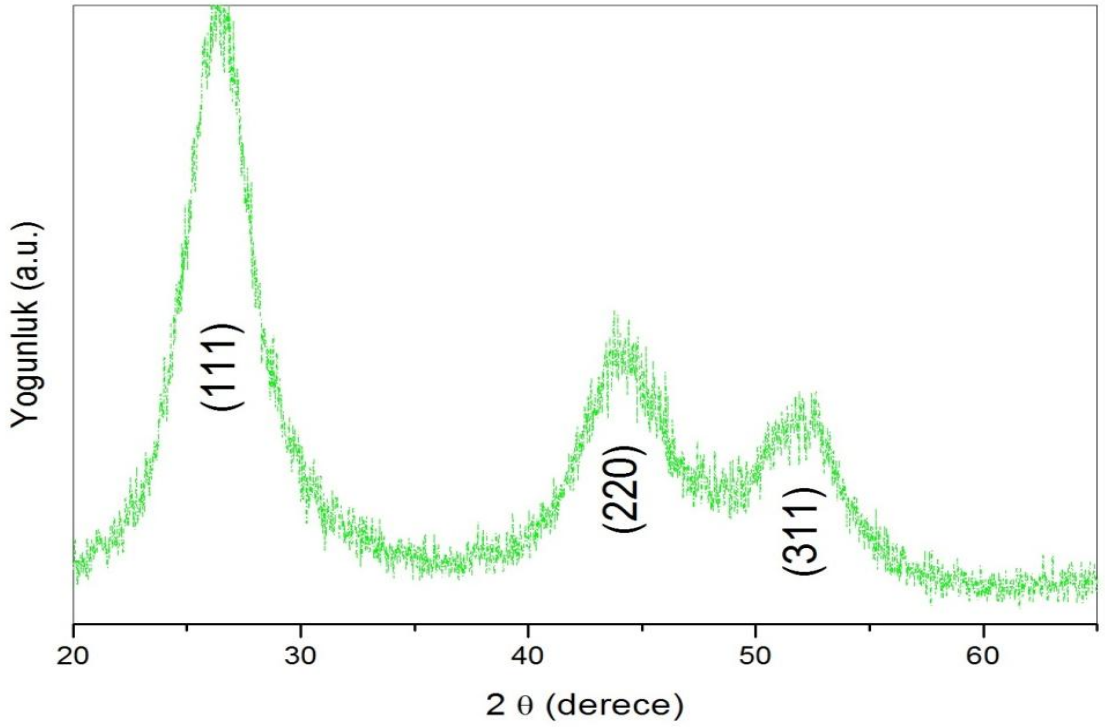
Sentezlenen katalizörlerin XRD görüntülerini Şekil 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4. 7. Farklı katalizörlerin XRD grafikleri
a) CdZnS, b) CdZnNiS



Şekil 4. 8. Farklı katalizörlerin XRD grafikleri
c) CdZnMnS, d) CdZnFeS



e) CdZnCoS

Şekil 4. 9. Farklı katalizörlerin XRD grafikleri
e) CdZnCoS

Oda sıcaklığında hazırlanan $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.975}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.978}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S$, $Cd_{0.97}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$, ve $Cd_{0.93}Zn_{0.02}Co_{0.05}S$ nano kristaller için XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.3.a,b,c,d,e' de gösterilmektedir.

(111), (220) ve (311) düzlemlerine tekabül eden tüm XRD kırınım tepeleri, ZnS ve CdS'nin kübik kristal yapısının tepe noktaları olarak tanımlanabilir. Ni, Fe, Mn ve Co katkılı CdZnS nano kristallerin XRD desenlerinde ekstra bir desen ya da pik gözlemlenmemiştir. Bu durum Ni, Fe, Mn ve Co katkı malzemelerin başarılı bir şekilde CdZnS nanokristaller içine katkıldığını göstermektedir.

(111) düzlemi baz alınarak Eşitlik (4.1)'de verilen denklem kullanılarak $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.975}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.978}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S$, $Cd_{0.97}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$, ve $Cd_{0.93}Zn_{0.02}Co_{0.05}S$ nano kristallerin örgü sabitleri hesaplanmıştır ve elde edilen değerler Tablo 4.2.'de gösterilmiştir.

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.1)$$

a : Örgü Sabiti,

θ : Brag saçılım açısı,

λ : Kullanılan XRD cihazın dalga boyu,

(hkl) : Miller indisleri

Tablo 4. 2. Cd_{0.98}Zn_{0.02}S, Cd_{0.975}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S, Cd_{0.978}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S, Cd_{0.97}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S, Cd_{0.93}Zn_{0.02}Co_{0.05}S nano kristaller için örgü sabitleri

Katalizör	(111) Düzlemine Tekabül Eden Brag Açısı (Derece)	Örgü Sabitleri (Å)
Cd _{0.98} Zn _{0.02} S	26.38	5.86
Cd _{0.975} Zn _{0.02} Ni _{0.005} S	26.56	5.84
Cd _{0.978} Zn _{0.02} Fe _{0.002} S	26.73	5.79
Cd _{0.97} Zn _{0.02} Mn _{0.01} S	26.69	5.80
Cd _{0.93} Zn _{0.02} Co _{0.05} S	26.47	5.82

Bu örgü sabitleri, Rodriguez ve arkadaşları tarafından CdS nanokristalleri için elde edilen örgü sabitinden daha küçüktür. Bu durumun sebebi, Vegard yasası ile açıklanabilir. Zn²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının iyonik yarı çapları Cd²⁺ 'dan daha küçük olduğu için XRD saçılım pikleri daha yüksek Bragg kırınım açısına doğru kayma gösterir ve bu durum örgü sabitlerinde düşüşe sebep olur.

Cd_{0.98}Zn_{0.02}S, Cd_{0.975}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S, Cd_{0.978}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S, Cd_{0.97}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S, ve Cd_{0.93}Zn_{0.02}Co_{0.05}S nano kristalleri için elde edilen üç geniş XRD kırınımı deseni, elde edilen örnek boyutlarının küçük olduğunu göstermektedir. Nanokristallerin ortalama parçacık boyutları, Eşitlik (4.2)'de verilen Debye-Scherrer formülünü kullanarak nispeten güçlü (111), (220) ve (311) kırınımların tepe genişliklerine göre hesaplandı ve elde edilen veriler Tablo (4.3)'de verilmiştir.

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

t : Nanokristallerin boyutu,

θ : Brag kırınımı açısı,

λ : Kullanılan XRD cihazının dalga boyu,

β : Radyan cinsinden yarı yükseklikteki tam genişlik

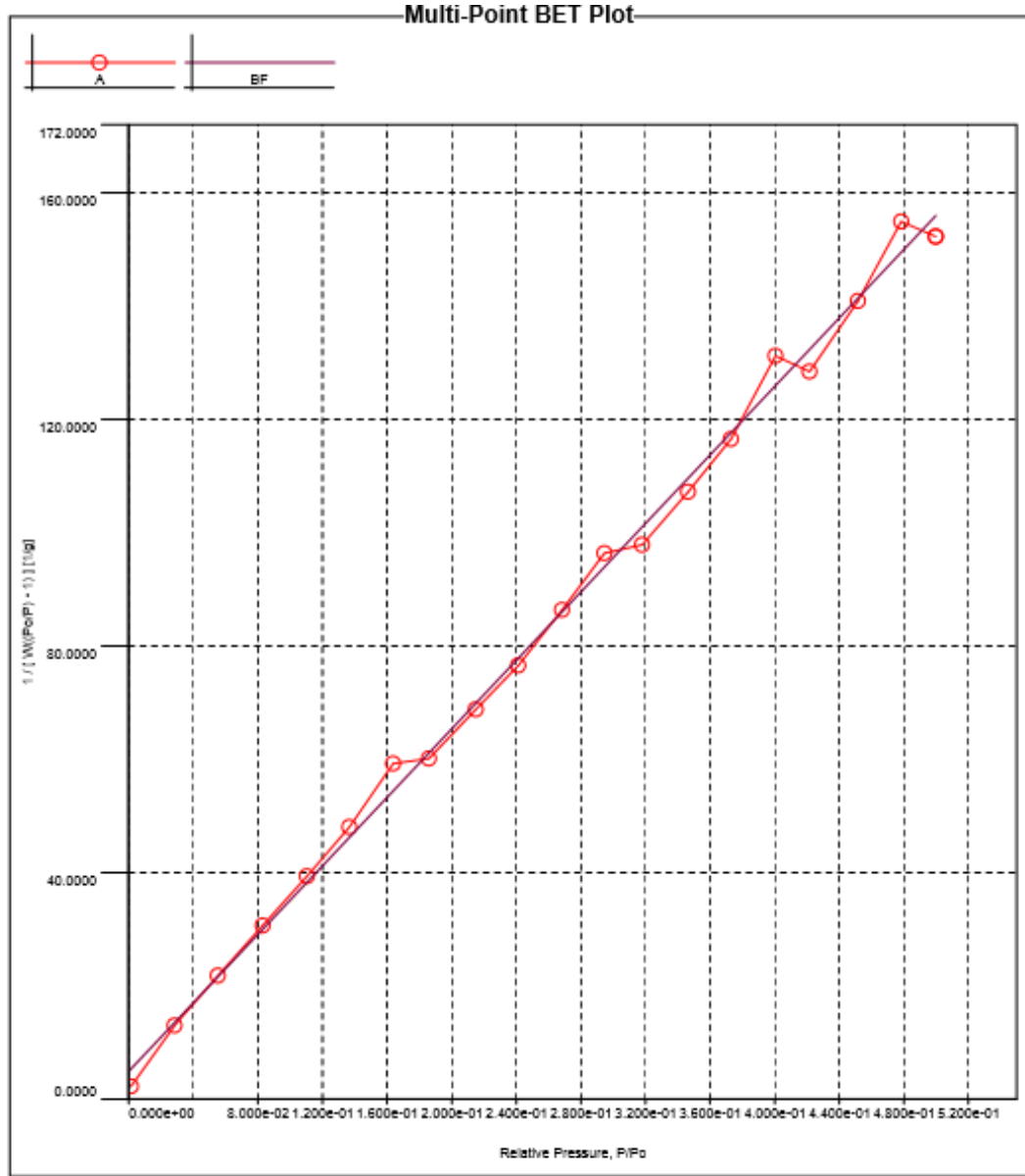
Tablo 4. 3. Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak $\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.975}\text{Zn}_{0.02}\text{Ni}_{0.005}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.978}\text{Zn}_{0.02}\text{Fe}_{0.002}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.93}\text{Zn}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{S}$ nanokristallerin boyutları

Katalizör	Nanokristallerin Boyutu (nm)
$\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{S}$	2.30
$\text{Cd}_{0.975}\text{Zn}_{0.02}\text{Ni}_{0.005}\text{S}$	2.10
$\text{Cd}_{0.978}\text{Zn}_{0.02}\text{Fe}_{0.002}\text{S}$	2.07
$\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{S}$	2.07
$\text{Cd}_{0.93}\text{Zn}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{S}$	2.21

Tablo 4.3.'de görüldüğü gibi $\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{S}$ nanokristaller Ni, Fe, Mn ve Co ile katkılandıklarında, boyutları azalmaktadır. Açıkça görülmektedir ki; katkılama işlemi yarı yükseklikteki tam genişliği (β) arttırmakta ve bu durum nanokristallerin boyutlarını etkilemektedir.

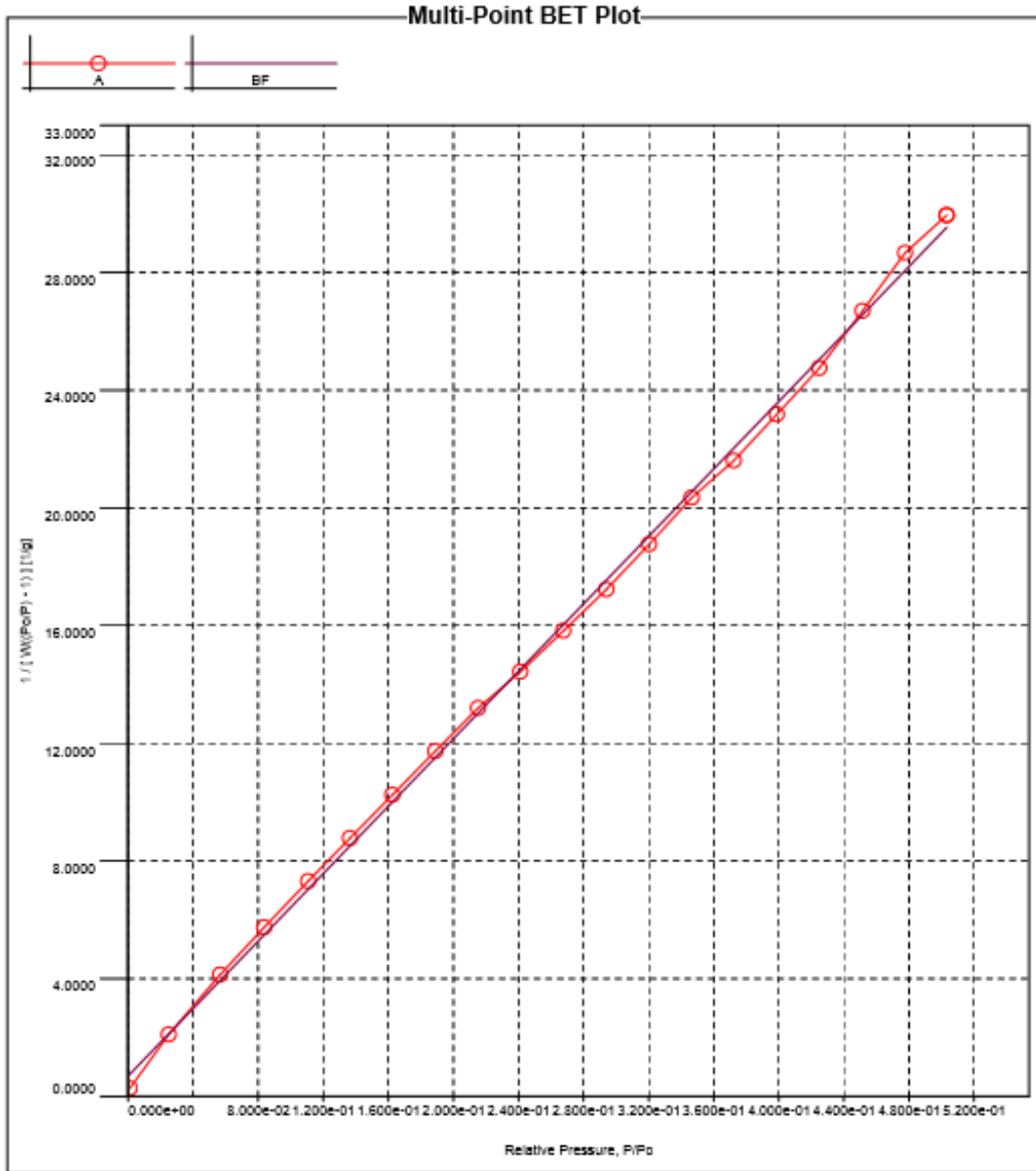
4.1.4. Yüzey Alanı (Brauner-Emmett-Teller Gaz Adsorpsiyonu - BET)

Sentezlenen katalizörlerin BET grafikleri Şekil 4.4.'de verilmiştir.



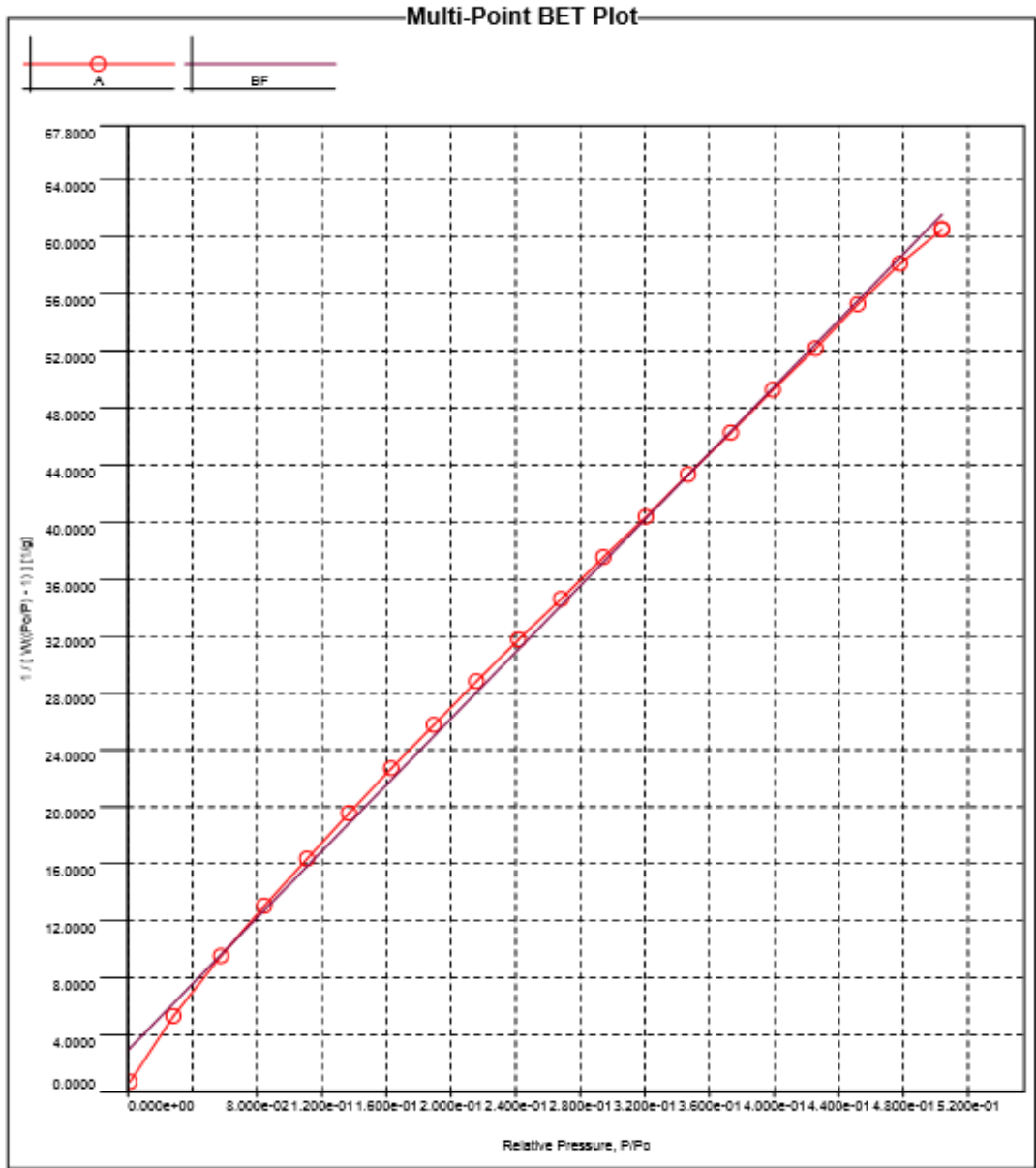
a) CdZnS

Şekil 4. 10. Farklı katalizörlerin BET grafikleri
a) CdZnS



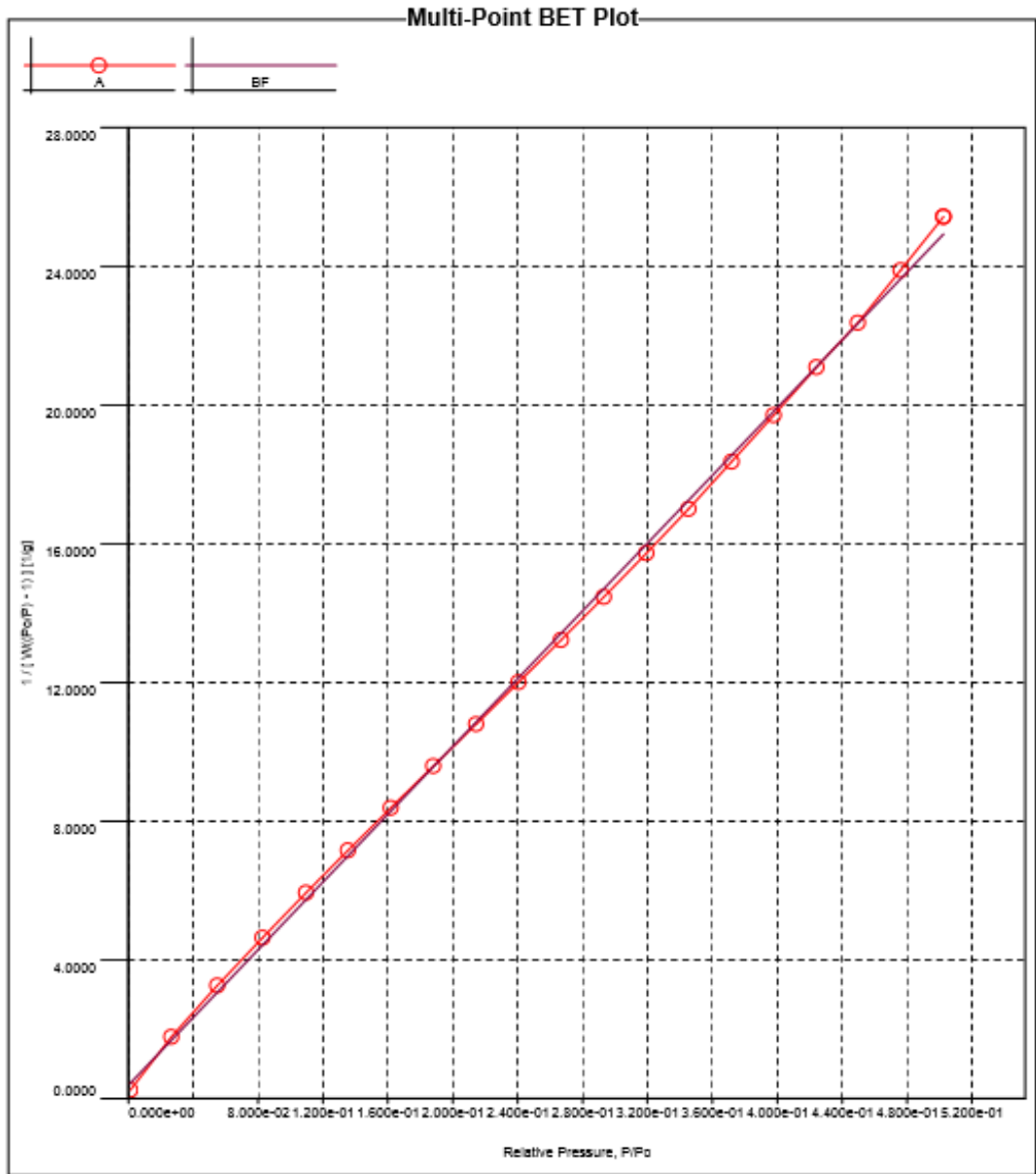
b) CdZnNiS

Şekil 4. 11. Farklı katalizörlerin BET grafikleri
b) CdZnNiS



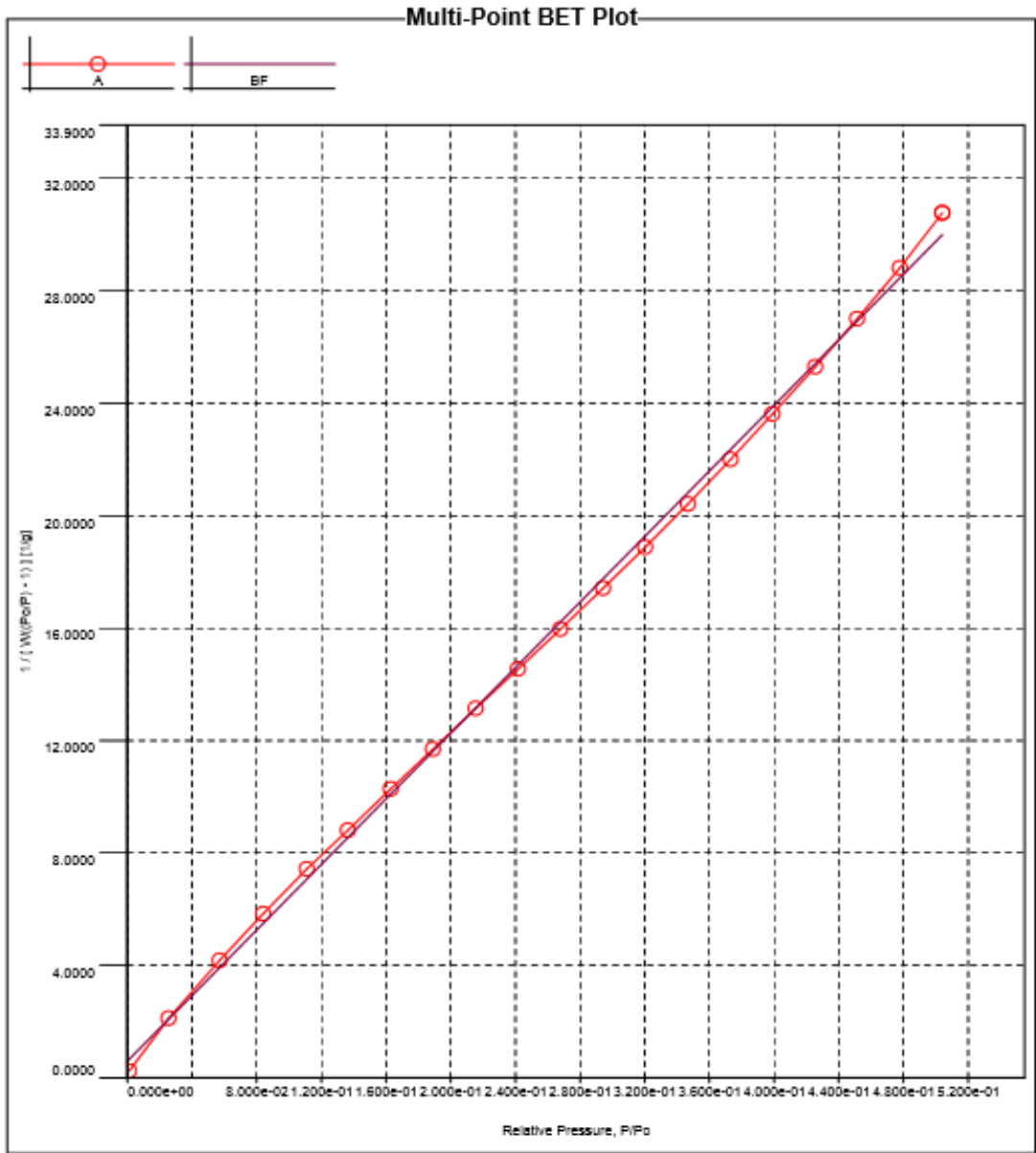
c) CdZnMnS

Şekil 4. 12. Farklı katalizörlerin BET grafikleri
c) CdZnMnS



d) CdZnFeS

Şekil 4. 13. Farklı katalizörlerin BET grafikleri
d) CdZnFeS



e) CdZnCoS

Şekil 4. 14. Farklı katalizörlerin BET grafikleri
e) CdZnCoS

CdZnS, CdZnNiS, CdZnFeS, CdZnMnS, CdZnCoS nano yapılı katalizörlerinin BET yüzey alanlarının grafikleri Şekil 4.4. a,b,c,d,e’de gösterilmektedir ve yüzey alanları hesaplanmış verileri Tablo 4.4’de verilmiştir.

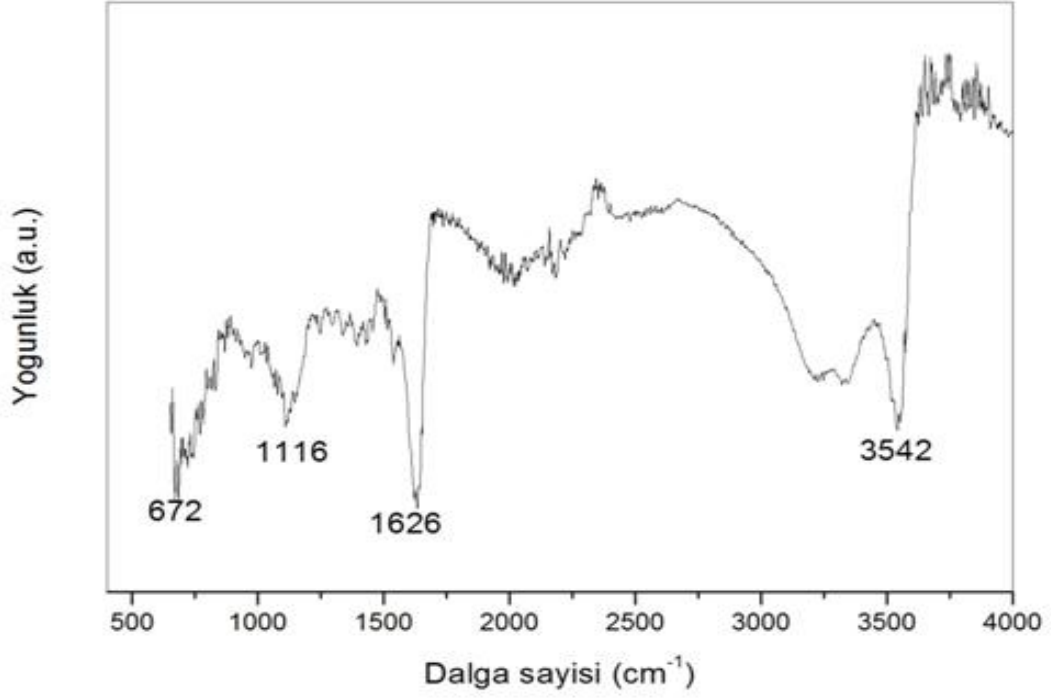
Tablo 4. 4. CdZnS, CdZnNiS, CdZnFeS, CdZnMnS, CdZnCoS nano yapılı katalizörlerinin yüzey alan hesapları

Katalizör	Yüzey Alanı (m ² /g)
CdZnS	11.341
CdZnNiS	60.056
CdZnFeS	70.765
CdZnMnS	29.189
CdZnCoS	59.101

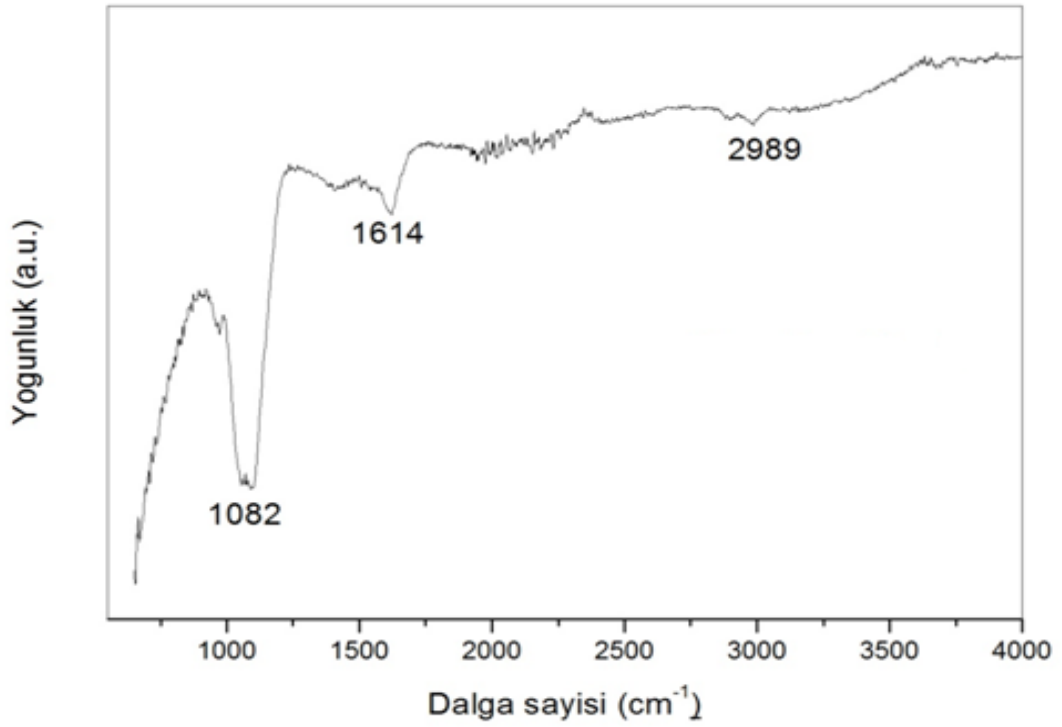
Tablo 4.4’de görüldüğü gibi Cd_{0,98}Zn_{0,02}S, Cd_{0,975}Zn_{0,02} Ni_{0,005}S, Cd_{0,978}Zn_{0,02} Fe_{0,002}S, Cd_{0,97}Zn_{0,02} Mn_{0,01}S, ve Cd_{0,93}Zn_{0,02}Co_{0,05}S katalizörlerin BET yüzey alanları belirlenmiş ve CdZnS’ün Ni, Fe, Mn, Co metalleriyle katkılındığında yüzey alanlarının arttığı tespit edilmiştir. Yüzey alanının artan partikül boyutuyla azaldığı tespit edilmiştir. Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’teki partikül boyutlarına ve BET yüzey alanlarına bakıldığında genel olarak partikül boyutu azaldıkça katalizör yüzey alanının arttığı görülmektedir.

4.1.5. FT-IR (Fourier Infrared Dönüşümü Spektroskopisi Analizi)

Sentezlenen katalizörlerin FT-IR görüntülerini Şekil 4.5.'de verilmiştir.

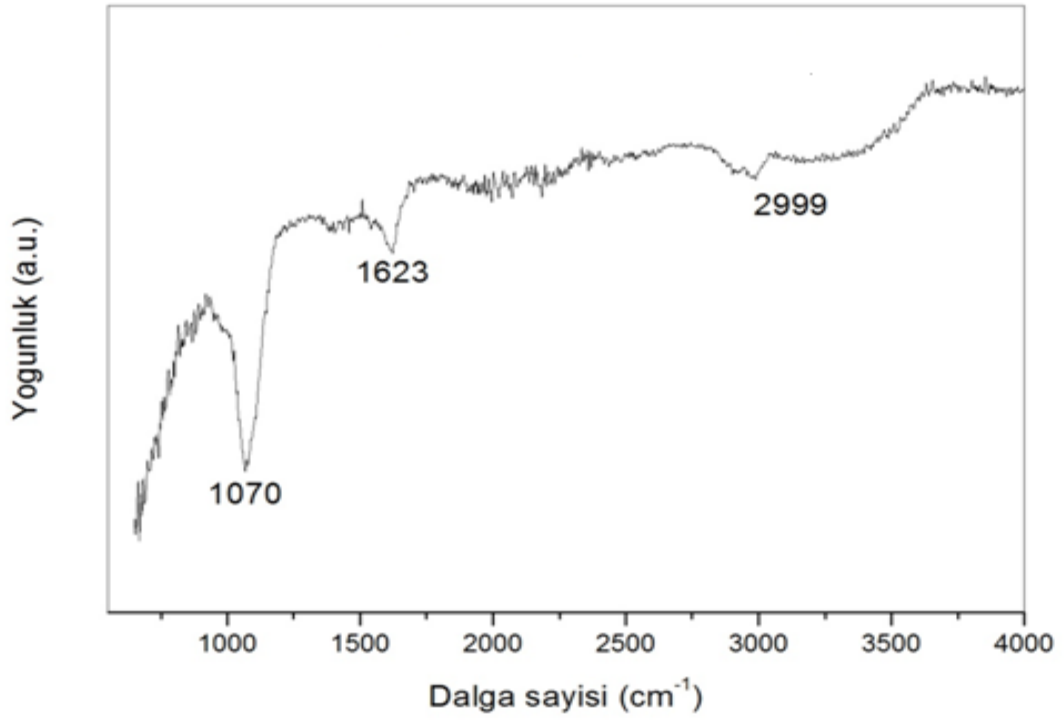


a) CdZnS

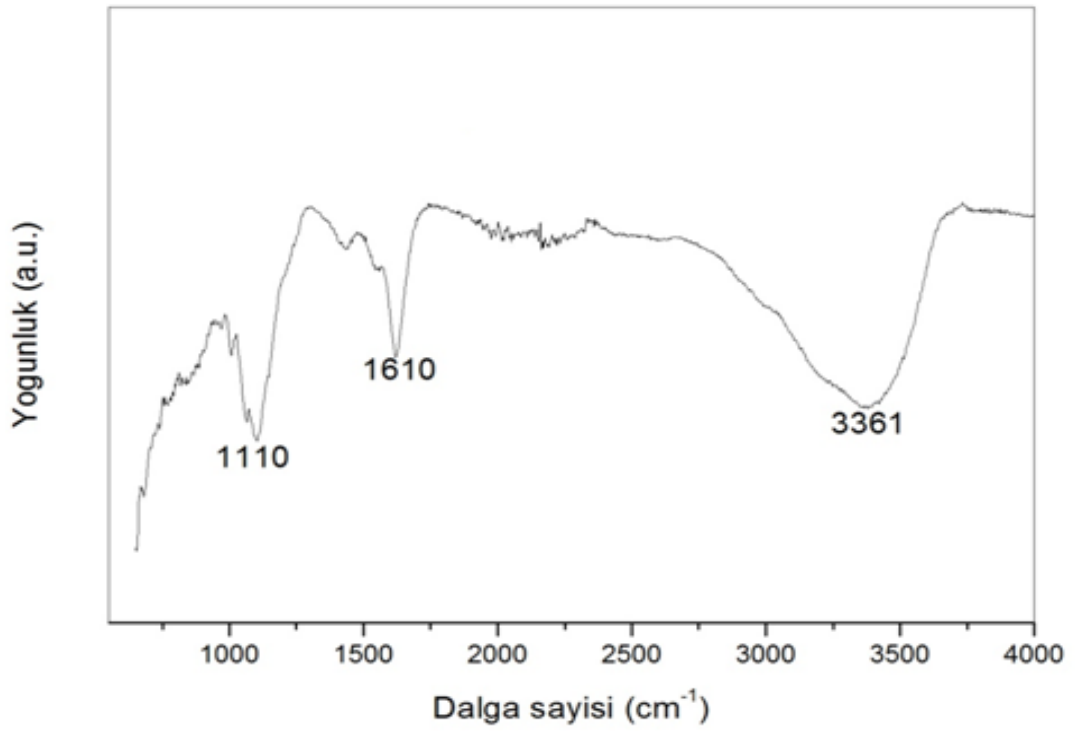


b) CdZnNiS

Şekil 4. 15. Farklı katalizörlerin FT-IR görüntüleri
a) CdZnS, b) CdZnNiS

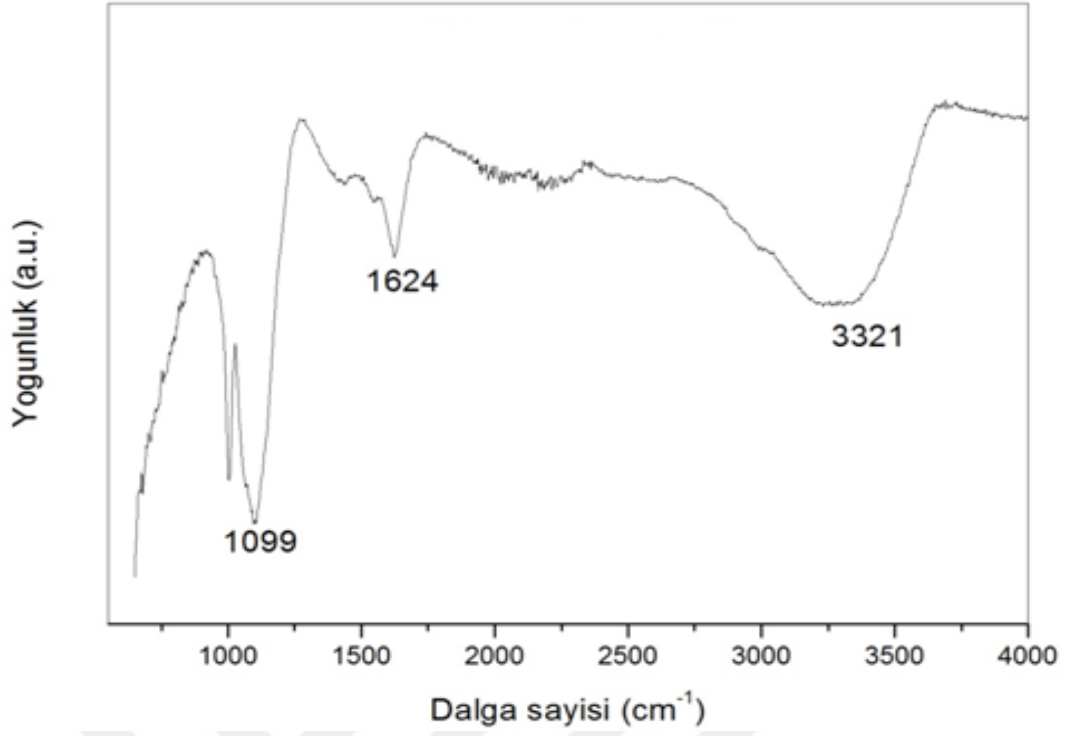


c) CdZnMnS



d) CdZnFeS

Şekil 4. 16. Farklı katalizörlerin FT-IR görüntüleri
c) CdZnMnS, d) CdZnFeS



e) CdZnCoS

Şekil 4. 17. Farklı katalizörlerin FT-IR görüntüleri
e) CdZnCoS

Şekil 4.5. a'da $\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{S}$ nanokristallere ait FTIR spektrumu Şekil 4.5. a'da verilmektedir. 3542 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik, numunedeki nemin varlığına bağlı olarak su moleküllerinin O-H gerilme titreşimine atfedilir. 1626 cm^{-1} 'de elde edilen pik su moleküllerinin çok zayıf eğilme titreşimlerinden ortaya çıkmıştır. 1116 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik, deney esnasında kullanılan metanolün C-O gerilme titreşimi ile bağdaştırılır. Cd-S geriliminden dolayı 672 cm^{-1} de bir pik elde edilmiştir.

Şekil 4.5.b'de $\text{Cd}_{0.975}\text{Zn}_{0.02}\text{Ni}_{0.005}\text{S}$ nanokristallere ait FTIR spektrumlarını göstermektedir. 2989 cm^{-1} pozisyonunda elde edilen pik C-O gerilim titreşimine atfedilirken 1614 ve 1082 cm^{-1} 'de elde edilen pikler ise deney esnasında kullanılan metanolün C-O gerilme titreşimi ile bağdaştırılır.

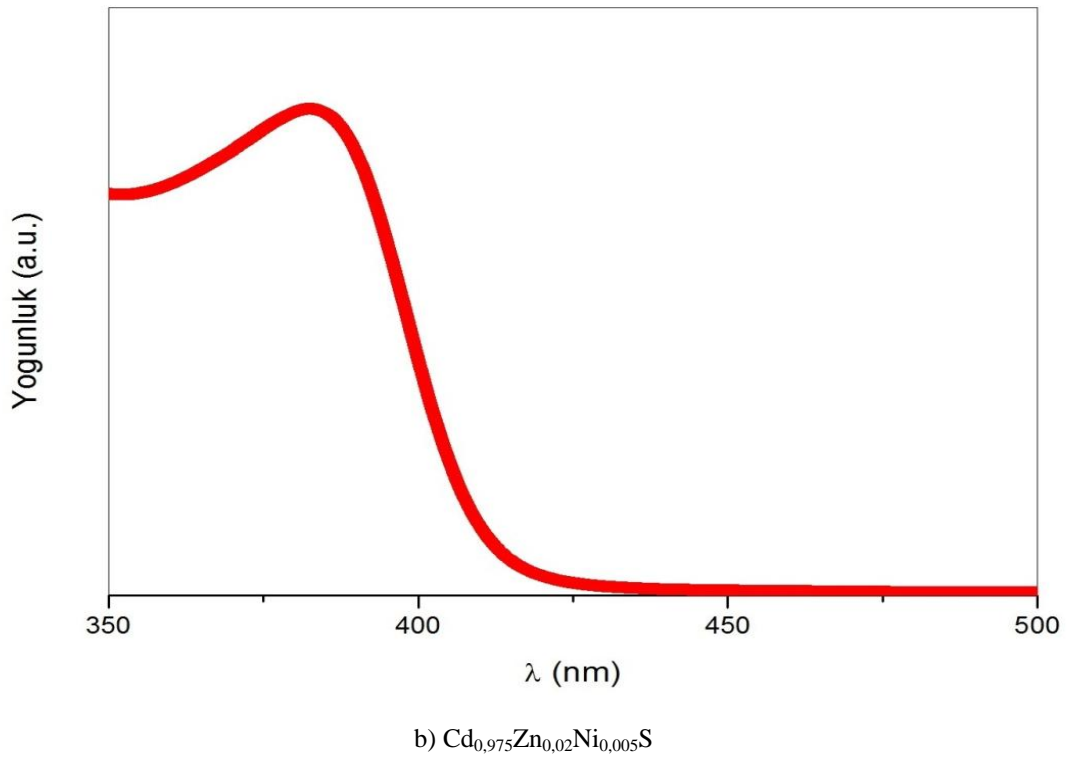
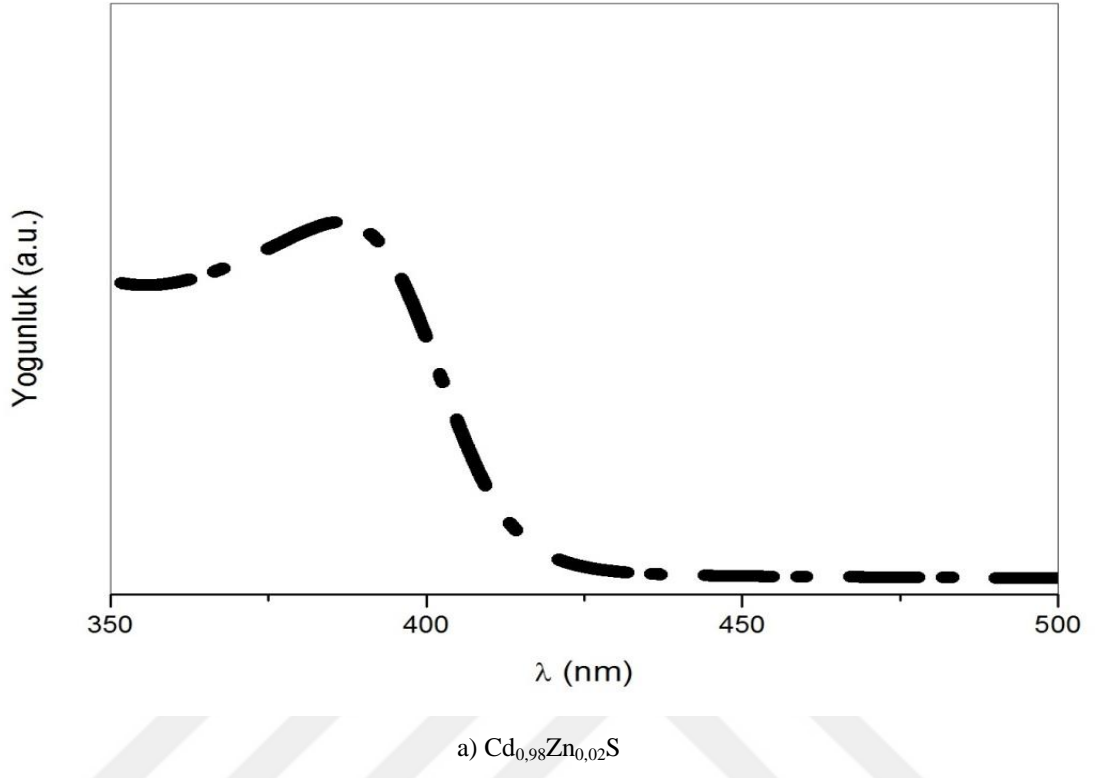
Şekil 4.5.c'de $\text{Cd}_{0.978}\text{Zn}_{0.02}\text{Fe}_{0.002}\text{S}$ nanokristallere ait FTIR spektrumları Şekil 4.5.c'de gösterilmektedir. 1100, 1610 ve 3361 cm^{-1} lokasyonlarında pikler gözlemlenmiştir. 1100 ve 1610 cm^{-1} pikler yukarı da belirtildiği gibi metanolün C-O gerilme titreşiminden kaynaklanırken 3361 cm^{-1} 'deki pik ise numunedeki nemin varlığına bağlı olarak su moleküllerinin O-H gerilme titreşiminden dolayı ortaya çıkmıştır.

Şekil 4.5.d'de $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{S}$ nanokristallere ait FTIR spektrumlarını göstermektedir. Bu grafikte Şekil 4.5.d'de elde edilen piklerin benzerlerinin gözlemlendiği görülmektedir. Yani; 2999 cm^{-1} pozisyonunda elde edilen pik C-O gerilim titreşimine atfedilirken 1623 ve 1070 cm^{-1} 'de elde edilen pikler ise deney esnasında kullanılan metanolün C-O gerilme titreşimi ile bağdaştırılır.

Şekil 4.5.e'de $\text{Cd}_{0.93}\text{Zn}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{S}$ nanokristallere ait FTIR spektrumlarını göstermektedir. Bu numune için de, 3 tane pik gözlemlenmiştir. Bu pikler; hem nemin varlığına bağlı olarak su moleküllerinin O-H gerilme titreşiminden (3321 cm^{-1}) hem de metanolün C-O gerilme titreşiminden (1099 ve 1624 cm^{-1}) dolayı ortaya çıkmıştır.

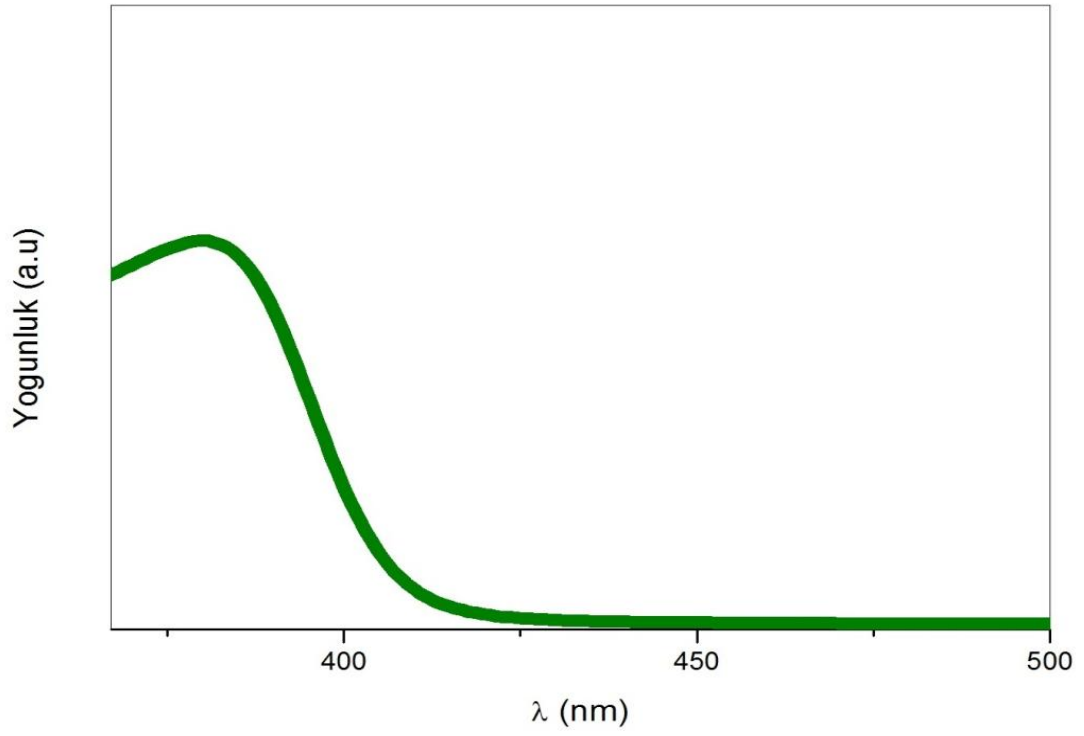
4.1.6. UV (Görünür Bölge Spektroskopisi)

Sentezlenen katalizörlerin UV görüntülerini Şekil 4.6.'da verilmiştir.

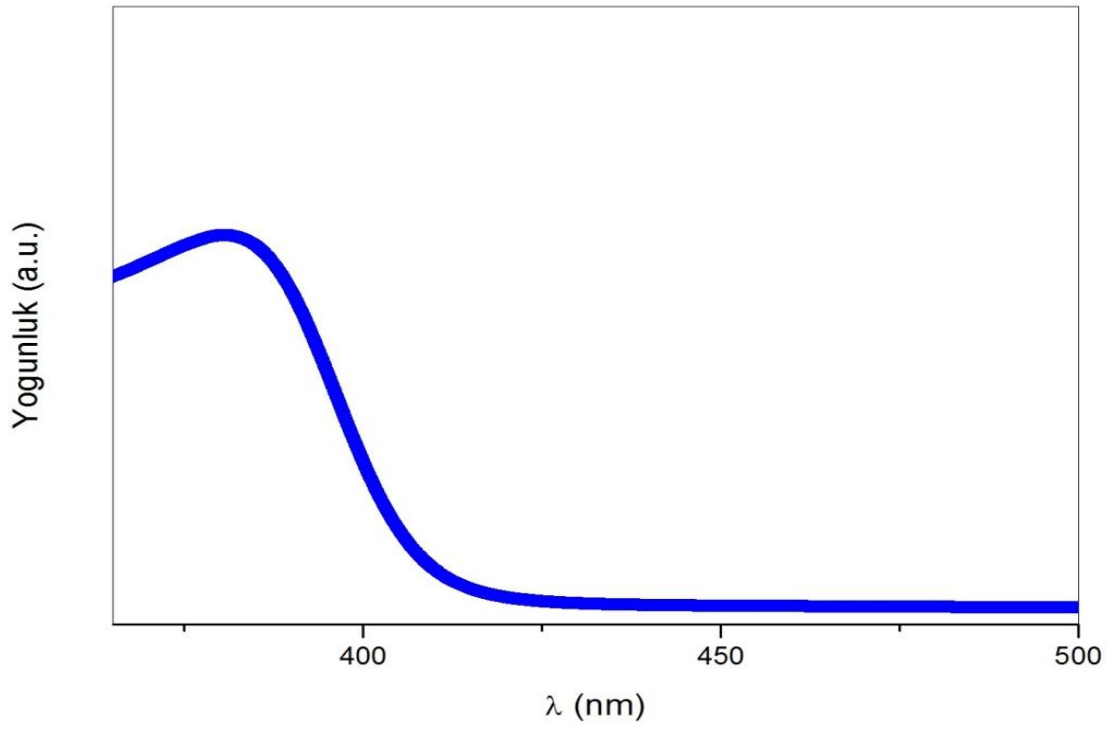


Şekil 4. 18. Farklı katalizörlerin UV grafikleri

a) $\text{Cd}_{0,98}\text{Zn}_{0,02}\text{S}$, b) $\text{Cd}_{0,975}\text{Zn}_{0,02}\text{Ni}_{0,005}\text{S}$

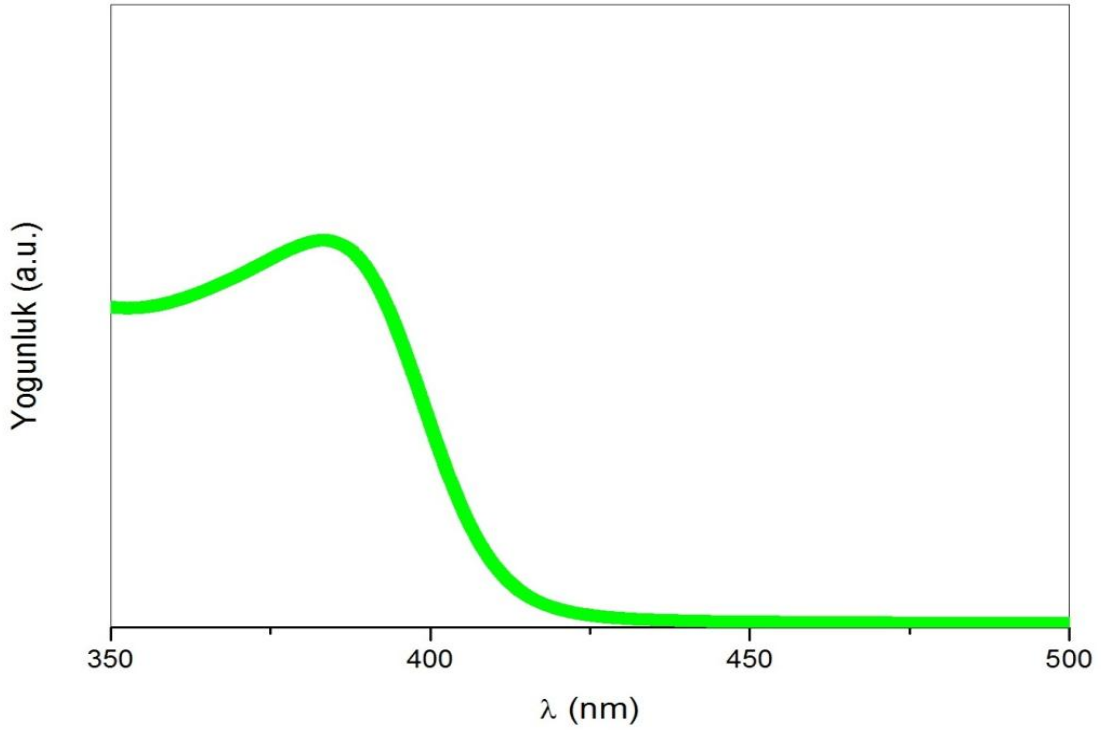


c) Cd_{0.97}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S



d) Cd_{0.978}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S

Şekil 4. 19. Farklı katalizörlerin UV grafikleri
c) Cd_{0.97}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S, d) Cd_{0.978}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S



e) $\text{Cd}_{0.93}\text{Zn}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{S}$

Şekil 4. 20. Farklı katalizörlerin UV grafikleri
e) $\text{Cd}_{0.93}\text{Zn}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{S}$

Optisel soğurum ölçümünü gerçekleştirmek için belirli miktarlarda $\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.975}\text{Zn}_{0.02}\text{Ni}_{0.005}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.978}\text{Zn}_{0.02}\text{Fe}_{0.002}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{S}$, ve $\text{Cd}_{0.93}\text{Zn}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{S}$ nano kristaller etanol içinde çözüldü. Şekil 4.6 a,b,c,d,e,'de etanol çözeltisi içinde çözülen $\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.975}\text{Zn}_{0.02}\text{Ni}_{0.005}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.978}\text{Zn}_{0.02}\text{Fe}_{0.002}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.97}\text{Zn}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{S}$, ve $\text{Cd}_{0.93}\text{Zn}_{0.02}\text{Co}_{0.05}\text{S}$ nano kristallerin optisel soğurum spektrumlarını sergilenmektedir. Şekil 4.6 a,b,c,d,e'de kullanılarak nano kristallerin hangi dalga boyunda soğurulduğu ve bu dalga boylarına karşılık gelen yasak enerji aralıkları tespit edilmiştir. Ayrıca bu yasak enerji aralıkları baz alınarak Brus eşitliği kullanılarak nano kristallerin boyutları hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerler Tablo 4.5'de gösterilmektedir.

Tablo 4. 5. $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.975}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.978}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S$, $Cd_{0.97}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$, $Cd_{0.93}Zn_{0.02}Co_{0.05}S$ nano kristallerine ait dalga boyları, yasak enerji aralıkları ile bu yasak enerji aralıkları kullanılarak hesaplanan ortalama boyutlar

Katalizör	Dalga boyu (nm)	Yasak enerji aralığı (eV)	Nanokristallerin boyutu (nm)
$Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$	387	3.20	2.00
$Cd_{0.975}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$	384.1	3.24	1.95
$Cd_{0.978}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S$	381.1	3.25	1.94
$Cd_{0.97}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$	380.8	3.26	~1.94
$Cd_{0.93}Zn_{0.02}Co_{0.05}S$	384.8	3.22	1.96

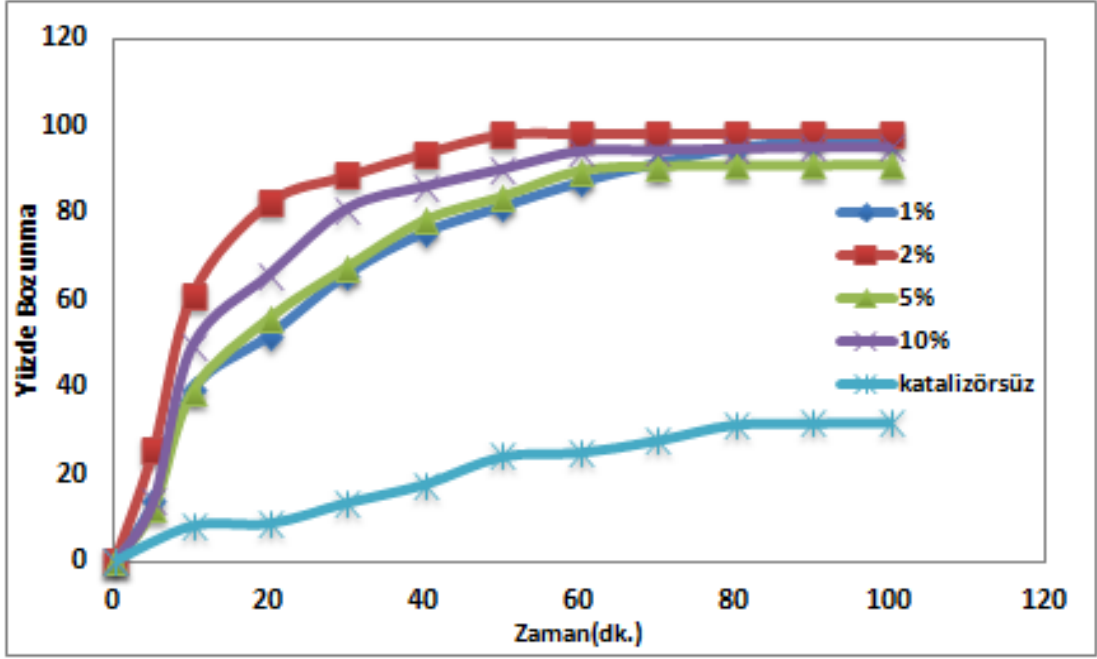
Tablo 4.5.'de görülebileceği gibi, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$ nanokristaller Ni, Fe, Mn ve Co ile katkılındıklarında soğurum dalga boyları azalırken bu nanokristallerin yasak enerji aralıkları artmaktadır. Artan yasak enerji aralığına paralel olarak nanokristallerin boyutları azalmaktadır. Bu durum kuantum sınırlama etkisiyle uyuşmaktadır. Bu etkiye göre nanokristallerin boyutları, bu nanokristallerin optiksel özelliklerini etkilemektedir. Başka bir deyişle, nanokristallerin boyutları azaldıkça yasak enerji aralıkları artmaktadır.

4.2. Fotokatalitik Çalışmalar

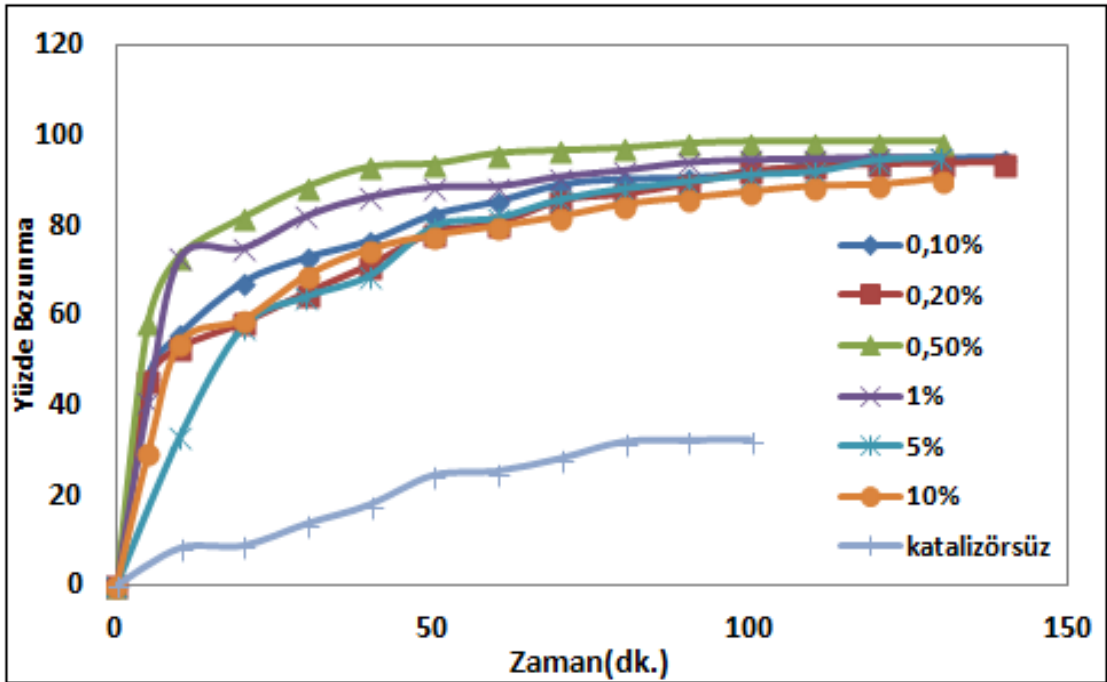
Metilen mavisinin farklı katalizörler ($CdZnS$, $CdZnNiS$, $CdZnFeS$, $CdZnMnS$, $CdZnCoS$) varlığında UV-C lambası altında fotokatalitik bozunması incelenmiştir. Metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulmasında bütün katalizörlerin yüzde fraksiyonu, boyar madde başlangıç konsantrasyonu ve katalizör miktarı parametreleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda ayrı ayrı verilmiştir.

4.2.1. Yüzde fraksiyonun belirlenmesi

Katalizörlerin yüzde fraksiyonu MM bozundurulmasına olan etkisi 25 ml çözelti, 25 ppm MM konsantrasyonu ve 30 mg katalizör varlığında incelenmiştir. Bütün katalizörler için elde edilen zaman ile metilen mavisinin yüzde bozundurmaya karşı grafiğe geçirilip Şekil 4.7.'de verilmiştir.

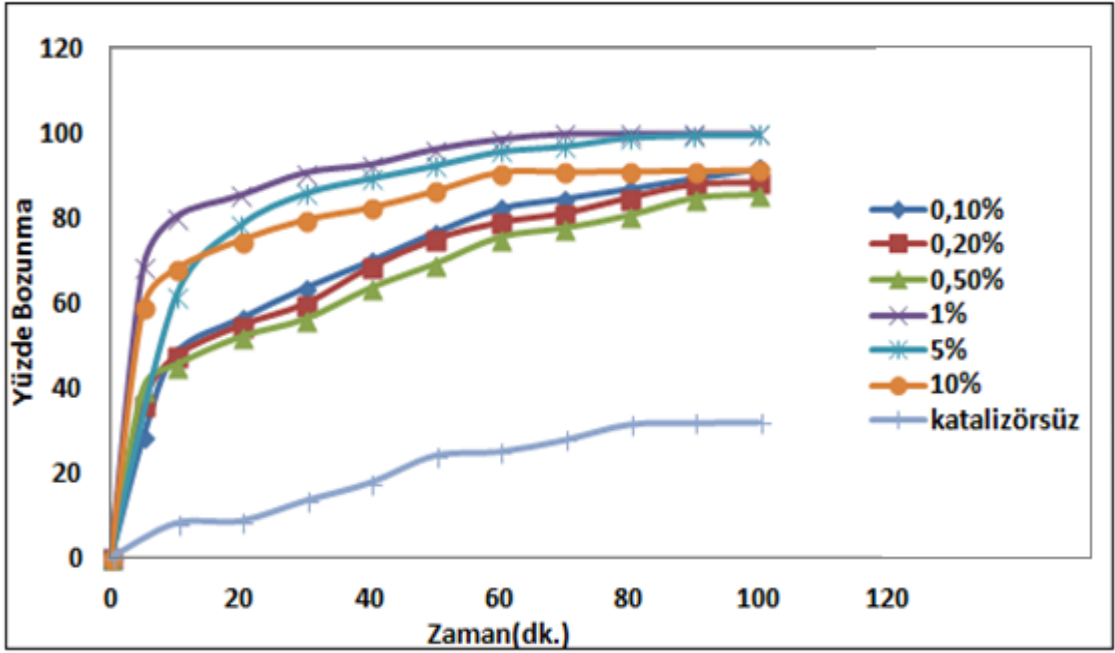


a) CdZnS

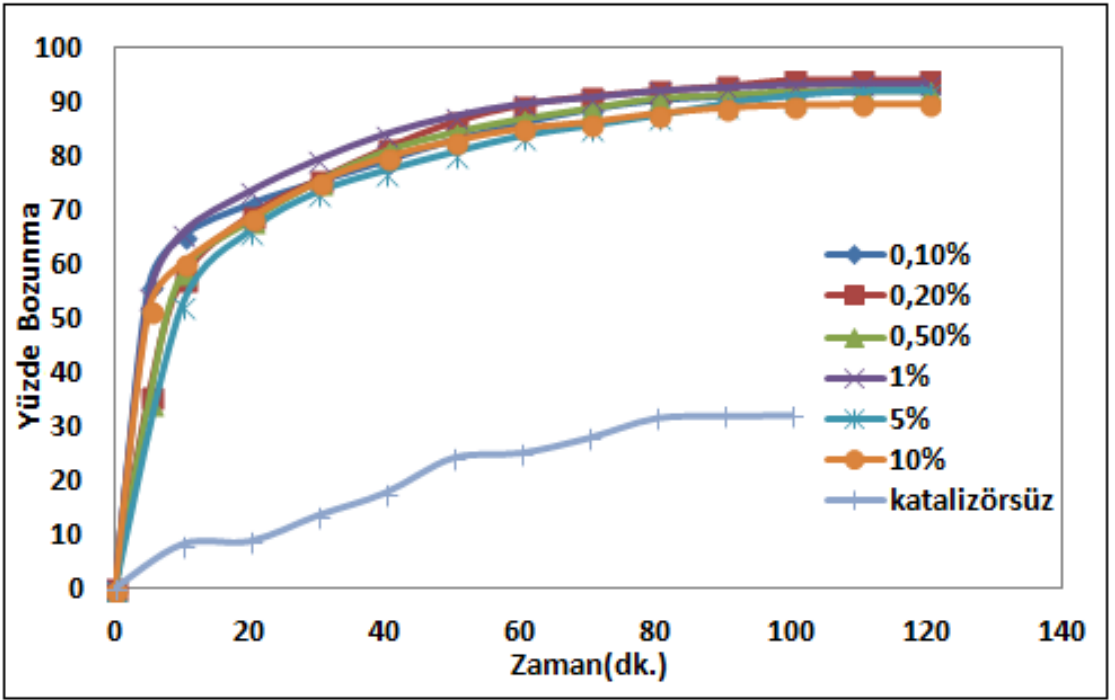


b) CdZnNiS

Şekil 4. 7. Farklı katalizörlerin farklı konsantrasyonlar da zamanla MM'nin bozunma yüzdesi (25 ppm, 25 ml) a) CdZnS, b) CdZnNiS

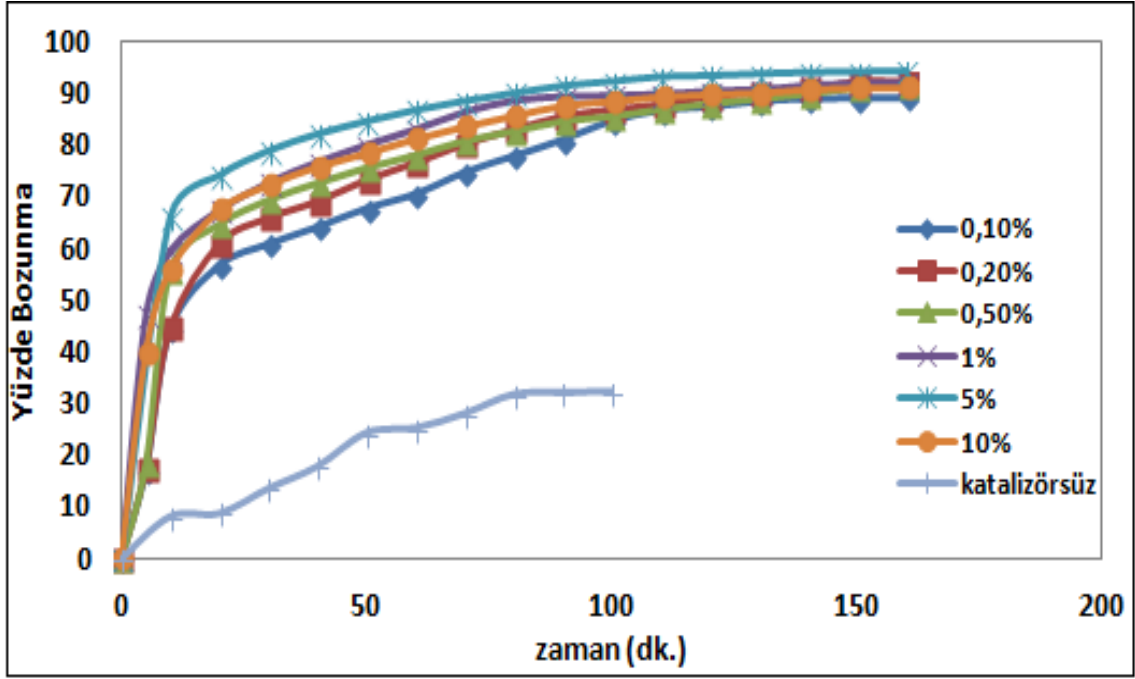


c) CdZnMnS



d) CdZnFeS

Şekil 4. 7. Farklı katalizörlerin farklı konsantrasyonlar da zamanla MM'nin bozunma yüzdesi (25 ppm, 25 ml) c) CdZnMnS, d) CdZnFeS



e) CdZnCoS

Şekil 4. 7. Farklı katalizörlerin farklı konsantrasyonlar da zamanla MM'nin bozunma yüzdesi (25 ppm, 25 ml) e) CdZnCoS

Şekil 4.7.a.'da görüldüğü gibi katalizör yapısında ki çinko (Zn) miktarının %1'den %2'ye arttığında MM'ni bozundurma yüzdesinin arttığı bileşik içinde Zn yüzdesinin %2'den fazla olduğunda ise MM'nin bozundurulma yüzdesinin azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeninin ortamda bulunan fazla çinko parçacıkların katalizörün aktif bölgelerini azalttığı düşünülmektedir. Şekil üzerinde görüleceği gibi katalizörsüz ortamda bozunma %30 civarında iken katalizörümüz olan CdZnS varlığında ise MM'nin %100'e yakın bozunduğu görülmektedir. Fotokatalizin ilk 20 dakikasında bozunmanın %85 civarında tamamlandığı kalan %15'in ise (%0,02 Zn varlığında) kalan 40 dak içerisinde bozunduğunu görebiliriz. Katalizör varlığında MM'nin bozunması lineer olmayıp eğrisel bir davranış göstermektedir.

Bundan sonraki MM'ni fotokatalitik bozundurulma deneylerinde %2 çinko katkılı katalizör kullanılmıştır. Ayrıca metal katkılı CdZnMS (M: Ni, Fe, Mn, Co) katalizörün sentezlenmesinde de %2 çinko katkılı katalizör kullanılmıştır.

Şekil 4.7.b.'de görüldüğü gibi Cd_{1-x}Y_xZn_xNi_yS katalizöründe nikel (Ni) safsızlığı %0,1'den %0,5'e arttığında MM'nin bozundurulma yüzdesinin arttığı ve Ni safsızlığının %5'den fazla olduğunda ise MM'nin bozundurulma yüzdesinin azaldığı görülmektedir.

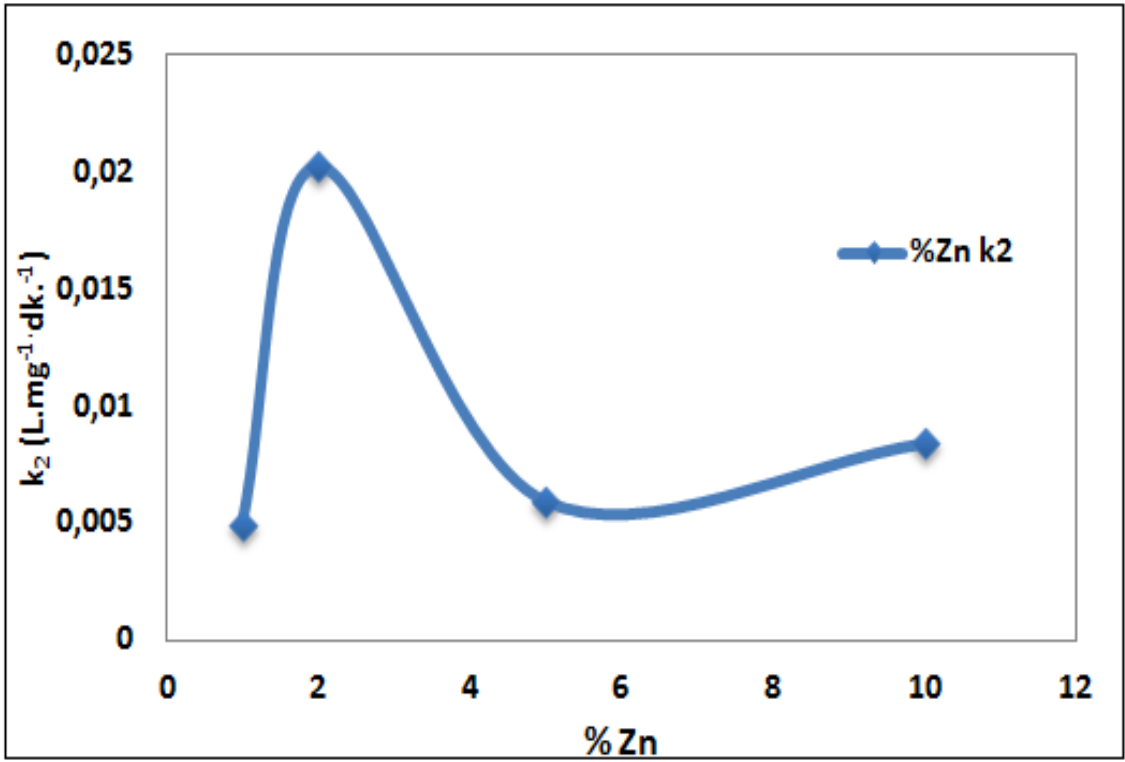
Şekilde görüldüğü gibi Ni katkılı CdZnS katalizör varlığında MM'nin en iyi bozunma hızınının %0,5 Ni katkılı katalizör varlığında elde edildiği belirlendi. Daha önceden Ni katkısı olmadığı durumda fotokataliz olayı 50 dakikada biterken Ni katkılı katalizör varlığında 40 dakikada bitiyor. Bu durumun muhtemel nedeni ortamda bulunan fazla Ni metalinin CdZnS'ün kafesinin içine girip aktif bölgeleri deaktivite ettiği düşünülmektedir. CdZnNiS katalizörü kullanılarak MM'nin fotokatalitik bozundurulmasının incelendiği deneylerde diğer parametreler %0,5 Ni safsızlığı içeren katalizör ile gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.7.c.'de görüldüğü gibi $Cd_{1-x-y}Zn_xFe_yS$ katalizöründe demir (Fe) safsızlığı %0,1'den %0,2'ye arttığında MM'nin bozundurulma yüzdesinin arttığı ve Fe safsızlığının %1'den fazla olduğunda ise MM'nin bozundurulma yüzdesinin azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni ortamda bulunan fazla Fe metalinin CdZnS'ün kafesinin içine girip aktif bölgeleri deaktivite ettiği düşünülmektedir. CdZnFeS katalizörü kullanılarak MM'nin fotokatalitik bozundurulmasının incelendiği deneylerde diğer parametreler %0,2 Fe safsızlığı içeren katalizör ile gerçekleştirilmiştir.

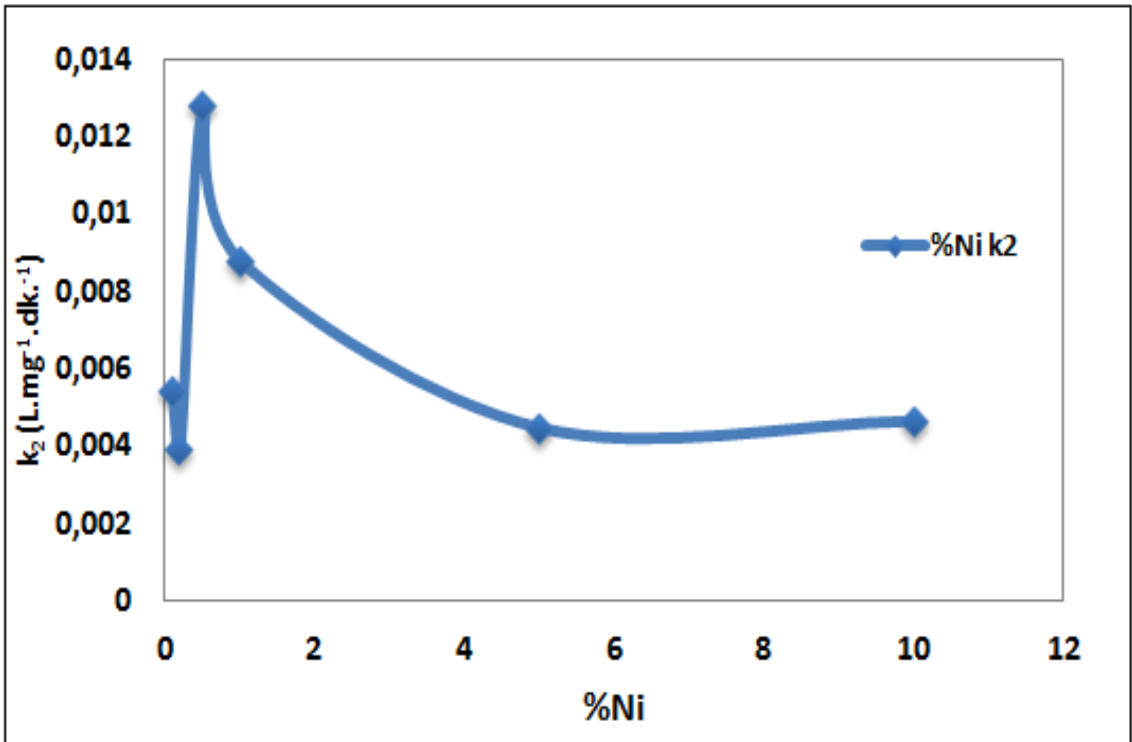
Şekil 4.7.d.'de görüldüğü gibi $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_yS$ katalizöründe mangan (Mn) safsızlığı %0,1'den %1'e arttığında MM'nin bozundurulma yüzdesinin arttığı ve Mn safsızlığının %5'den fazla olduğunda ise MM'nin bozundurulma yüzdesinin azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni ortamda bulunan fazla Mn metalinin CdZnS'ün kafesinin içine girip aktif bölgeleri deaktivite ettiği düşünülmektedir. CdZnMnS katalizörü kullanılarak MM'nin fotokatalitik bozundurulmasının incelendiği deneylerde diğer parametreler %1 Mn safsızlığı içeren katalizör ile gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.7.e.'de görüldüğü gibi $Cd_{1-x-y}Zn_xCo_yS$ katalizöründe kobalt (Co) safsızlığı %0,1'den %5'e arttığında MM'nin bozundurulma yüzdesinin arttığı ve Co safsızlığının %5'den az olduğunda ise MM'nin bozundurulma yüzdesinin azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni ortamda bulunan fazla Co metalinin CdZnS'ün kafesinin içine girip aktif bölgeleri deaktivite ettiği düşünülmektedir. CdZnCoS katalizörü kullanılarak MM'nin fotokatalitik bozundurulmasının incelendiği deneylerde diğer parametreler %5 Co safsızlığı içeren katalizör ile gerçekleştirilmiştir.

MM'nin fotokatalitik bozundurma kinetiğinin yalancı ikinci dereceden olduğu kinetik bölümünde belirlenmiş ve bütün katalizörlerin safsızlık yüzdelerinin yalancı ikinci dereceden kinetik sabitine k_2 ($L.mg^{-1}.dk.^{-1}$) karşı grafiği Şekil 4.8.'de verilmiştir.

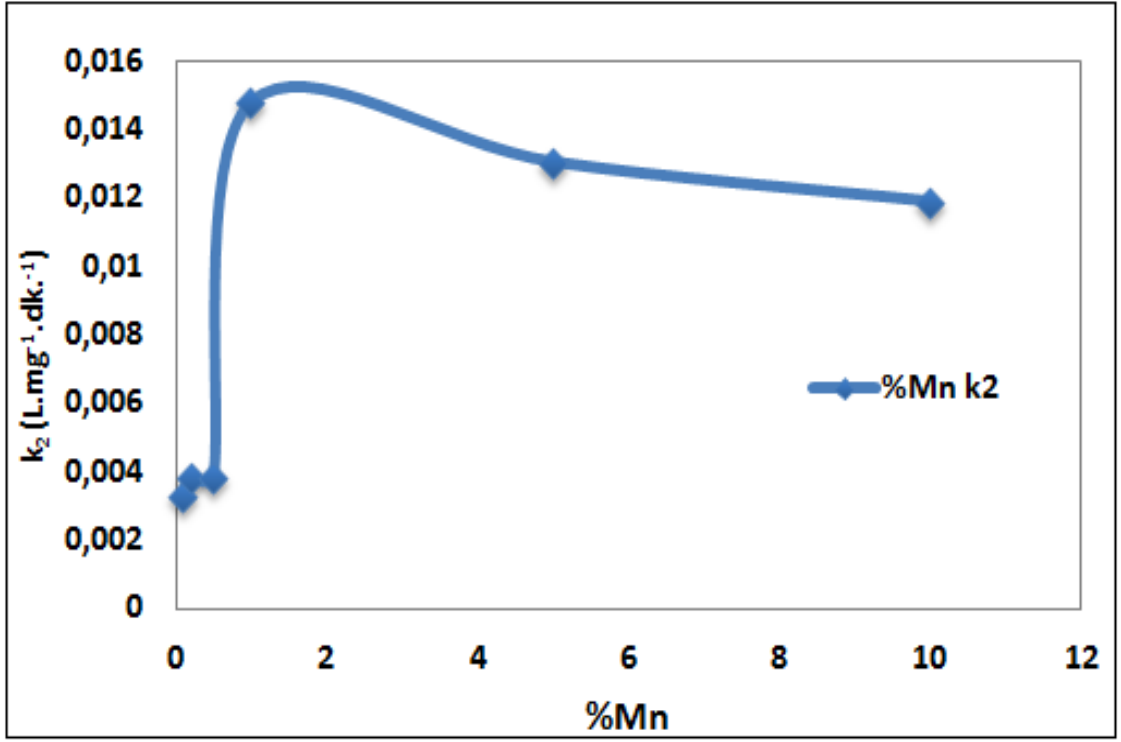


a) CdZnS

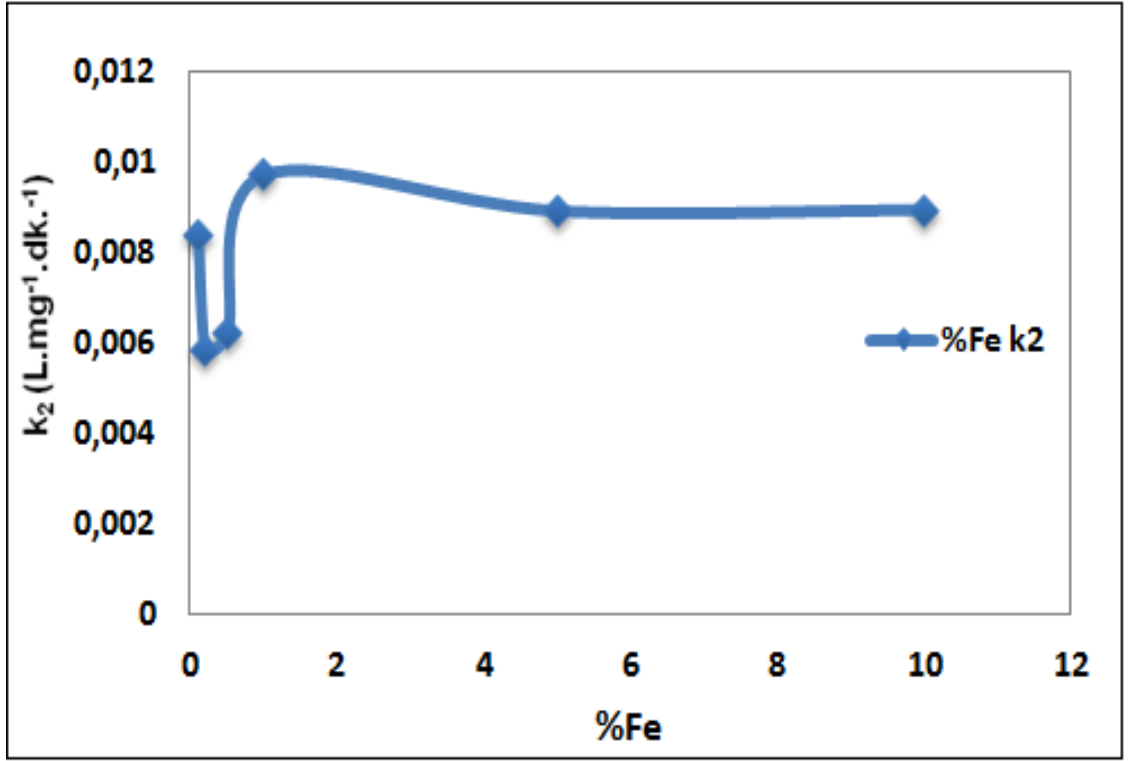


b) CdZnNiS

Şekil 4. 8. Farklı katalizörlerin safsızlık yüzdelерinin yalancı 2. dereceden kinetik sabiti
a) CdZnS, b) CdZnNiS

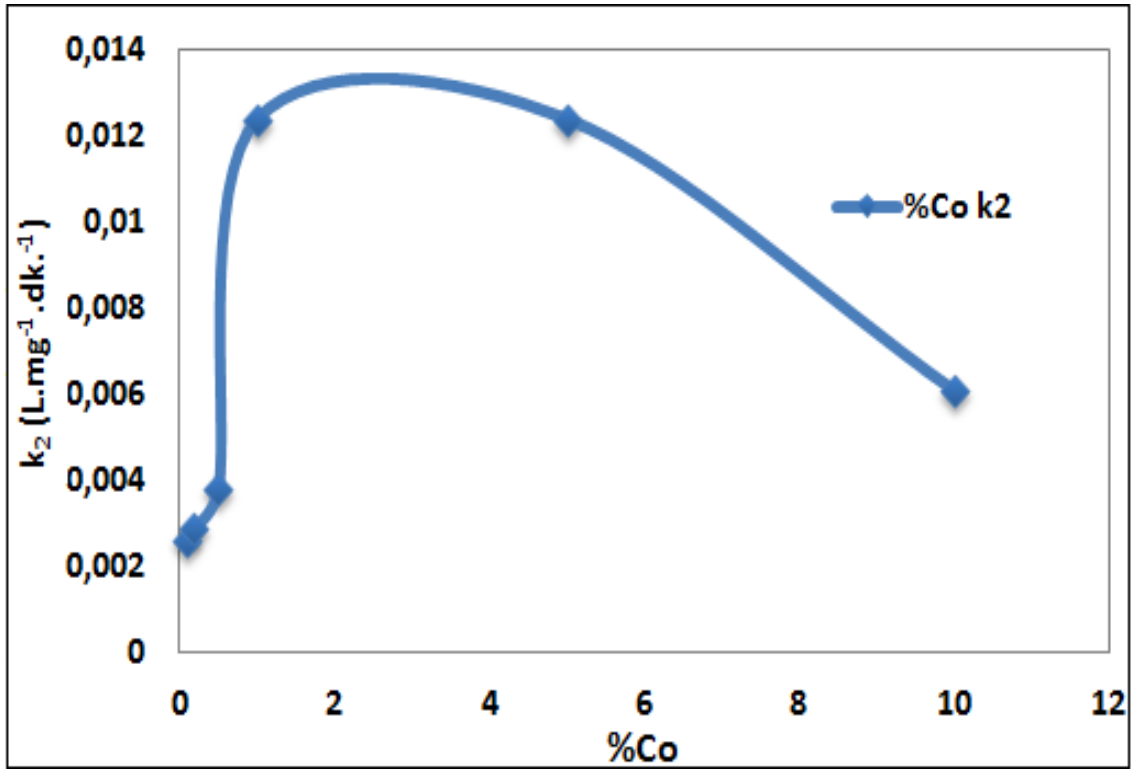


c) CdZnMnS



d) CdZnFeS

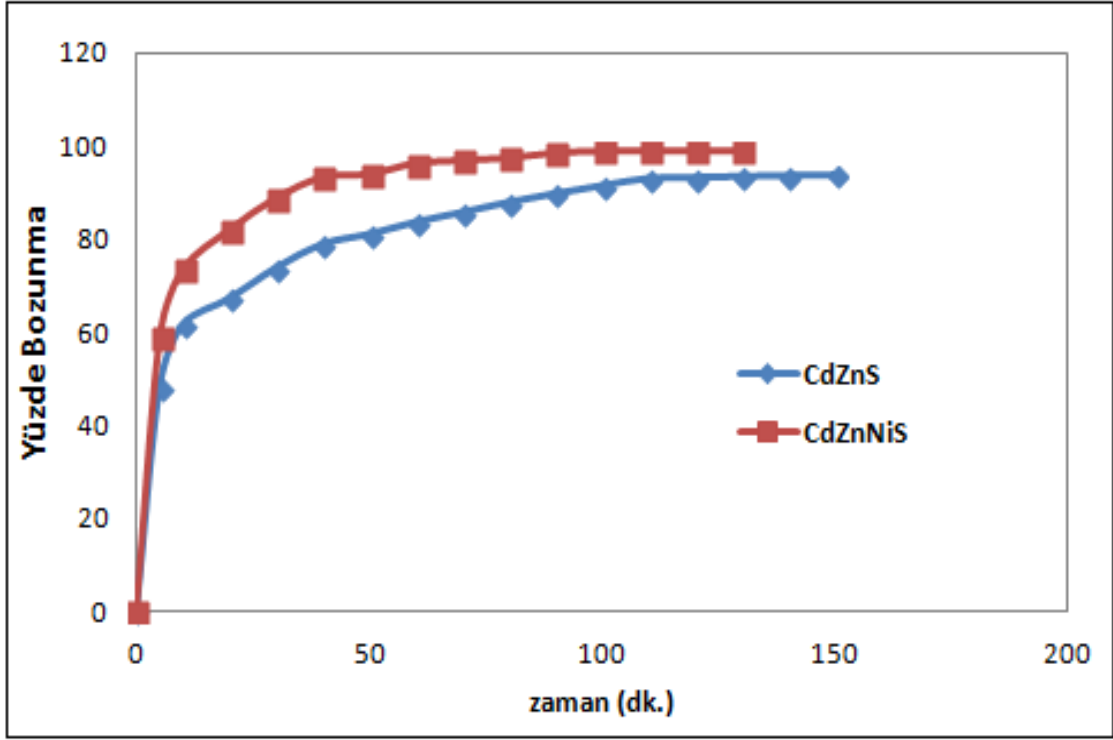
Şekil 4. 8. Farklı katalizörlerin safsızlık yüzdelерinin yalancı 2. dereceden kinetik sabiti
c) CdZnMnS, d) CdZnFeS



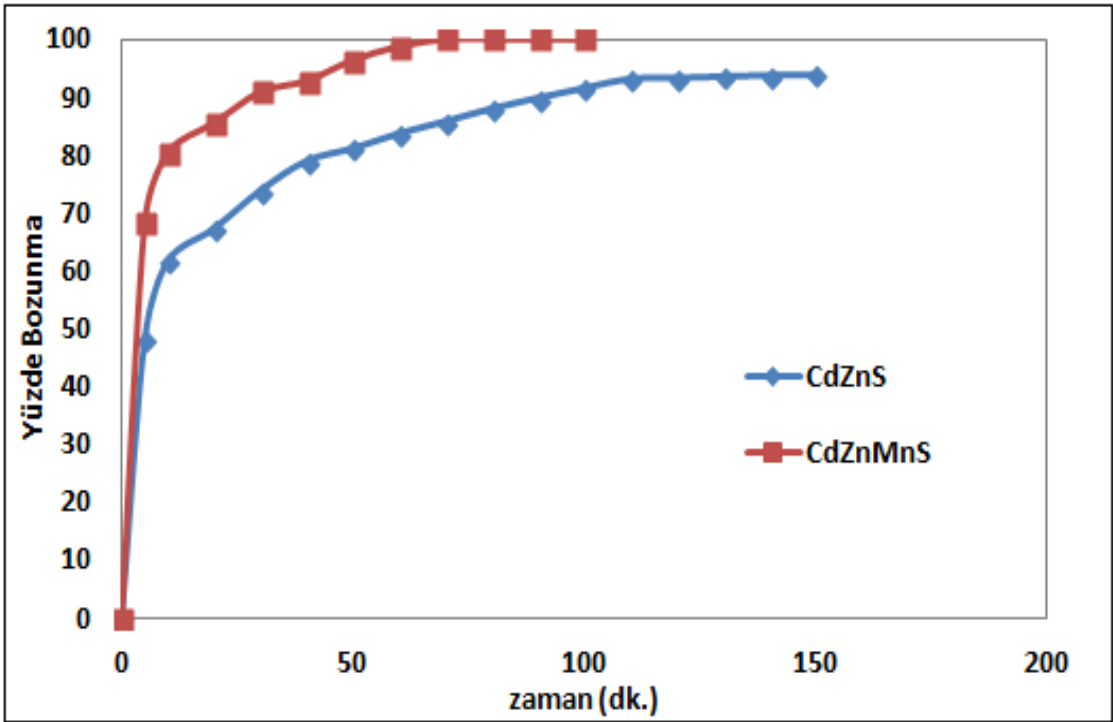
e) CdZnCoS

Şekil 4. 8. Farklı katalizörlerin safsızlık yüzdelerinin yalancı 2. dereceden kinetik sabiti
e) CdZnCoS

Şekil 4.8.'de ki sonuçlar Şekil 4.7.'de verilen sonuçları desteklemektedir. Şekil 4.8(c)'de görüldüğü gibi demir safsızlığının 0.1'den 0.5 artmasıyla hız sabitinin azaldığı ve safsızlık miktarı 0.5'den büyük olduğunda ise arttığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni ortam bulunan Fe safsızlığının belli bir değere kadar katalizörün aktif bölgelerini deaktive ettiği ve belli bir değerden sonra ise tekrar aktivitesinin artırıldığı buda hız sabitinin değerinin düşük olmasına neden olmaktadır. Fe safsızlığındaki durumun aynısı Ni safsızlığında mevcuttur.

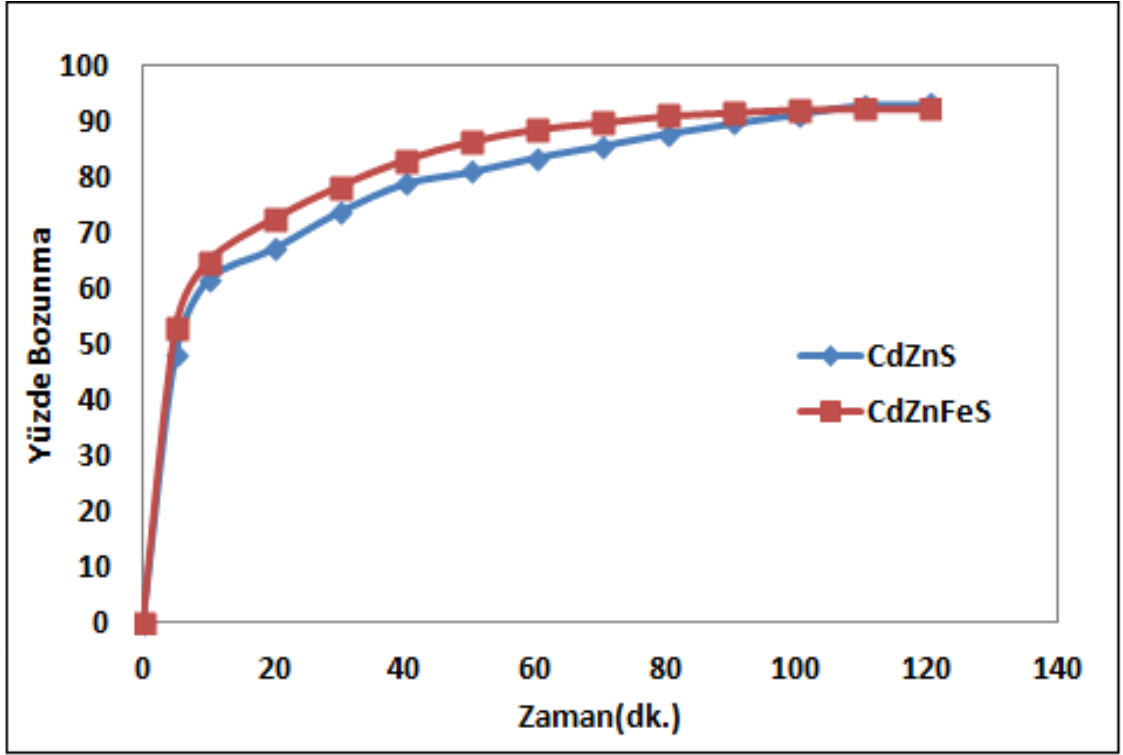


a) CdZnS - CdZnNiS

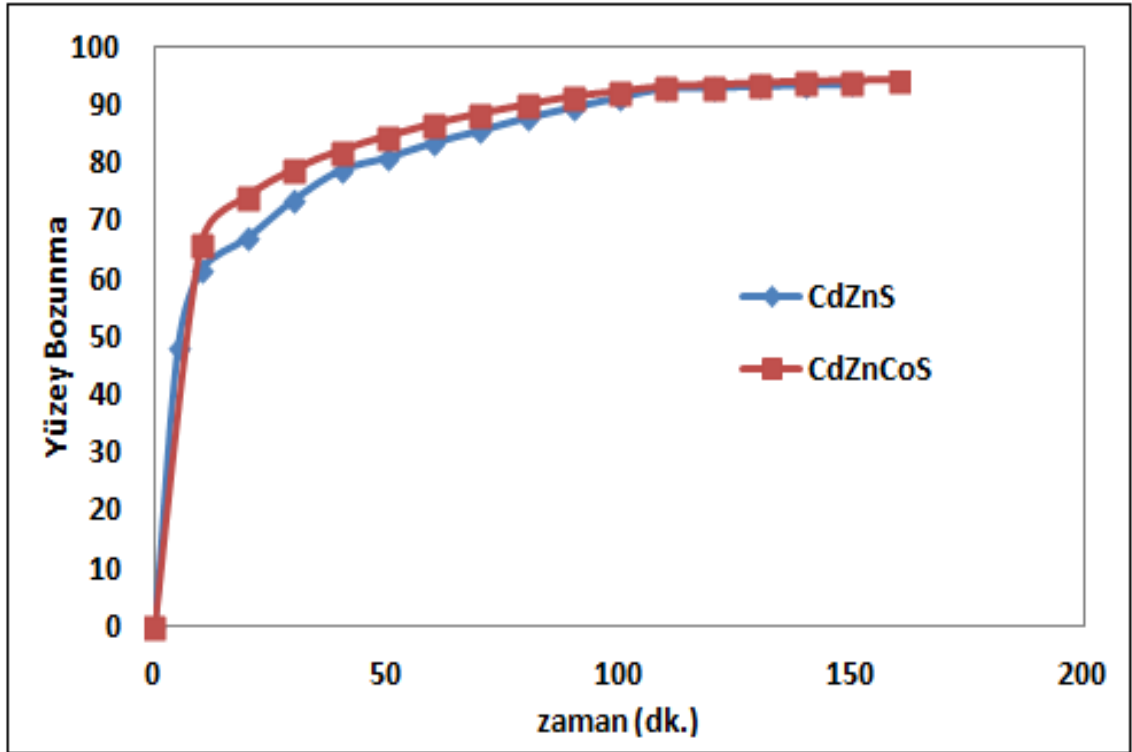


b) CdZnS - CdZnMnS

Şekil 4. 9. CdZnS MM'nin fotokatalitik bozundurulmasında CdZnMS (M: Ni, Mn, Co, Fe) katalizörü ile kıyaslanması (25 ppm, 25 ml) a) CdZnS- CdZnNiS, b) CdZnS- CdZnMnS



c) CdZnS - CdZnFeS



d) CdZnS - CdZnCoS

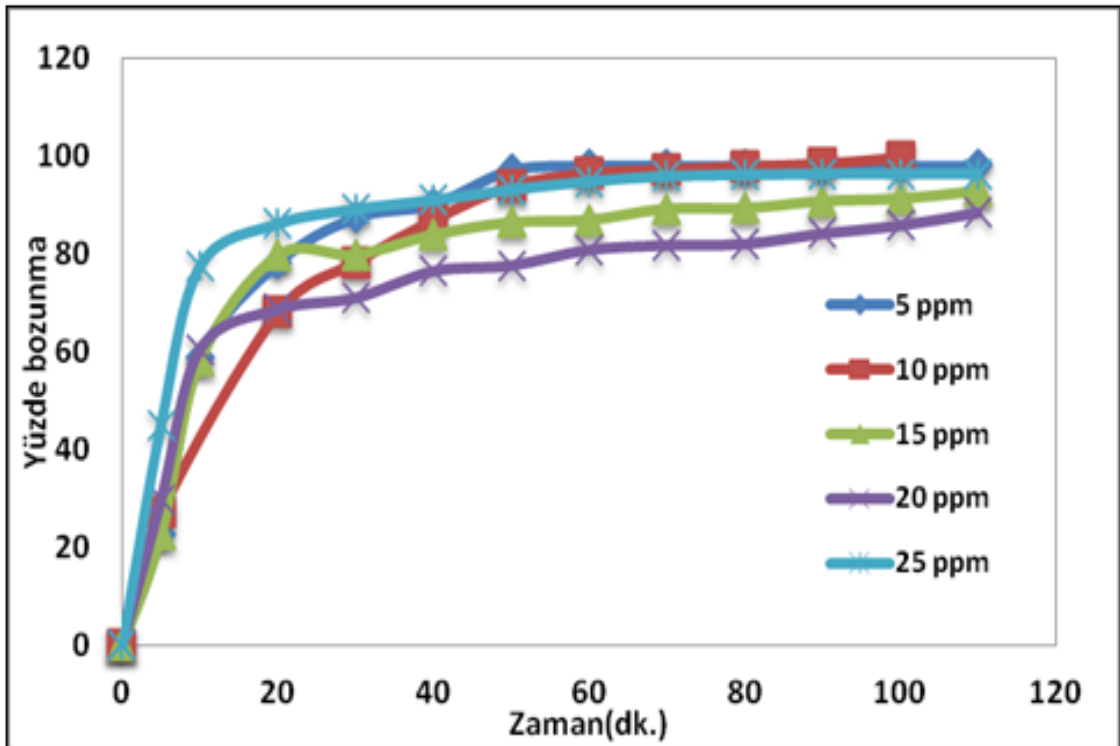
Şekil 4. 9. CdZnS MM'nin fotokatalitik bozundurulmasında CdZnMS (M: Ni, Mn, Co, Fe) katalizörü ile kıyaslanması (25 ppm, 25 ml) c) CdZnS- CdZnFeS, d) CdZnS- CdZnCoS

CdZnMS (M: Ni, Mn, Co, Fe) katkıli katalizörlerin CdZnS ile kıyaslanmış ve Şekil 4.9.'da verilmiştir. Şekil 4.9.'da öngörüldüğü gibi CdZnS'ün metal safsızlıklar ile katkılandırılmasıyla aktivitesinin arttığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni metal safsızlıkların CdZnS'ün aktivitesinin arttığı düşünülmektedir. Şekil 4.9.'da verilen katalizörlerin MM fotokatalitik bozundurulması üzerine bir kıyaslanma yapıldığında (k_2 referans alınarak) çıkan sonuçların sıralaması aşağıda verilmiştir.

CdZnMnS > CdZnCoS > CdZnNiS > CdZnFeS > CdZnS

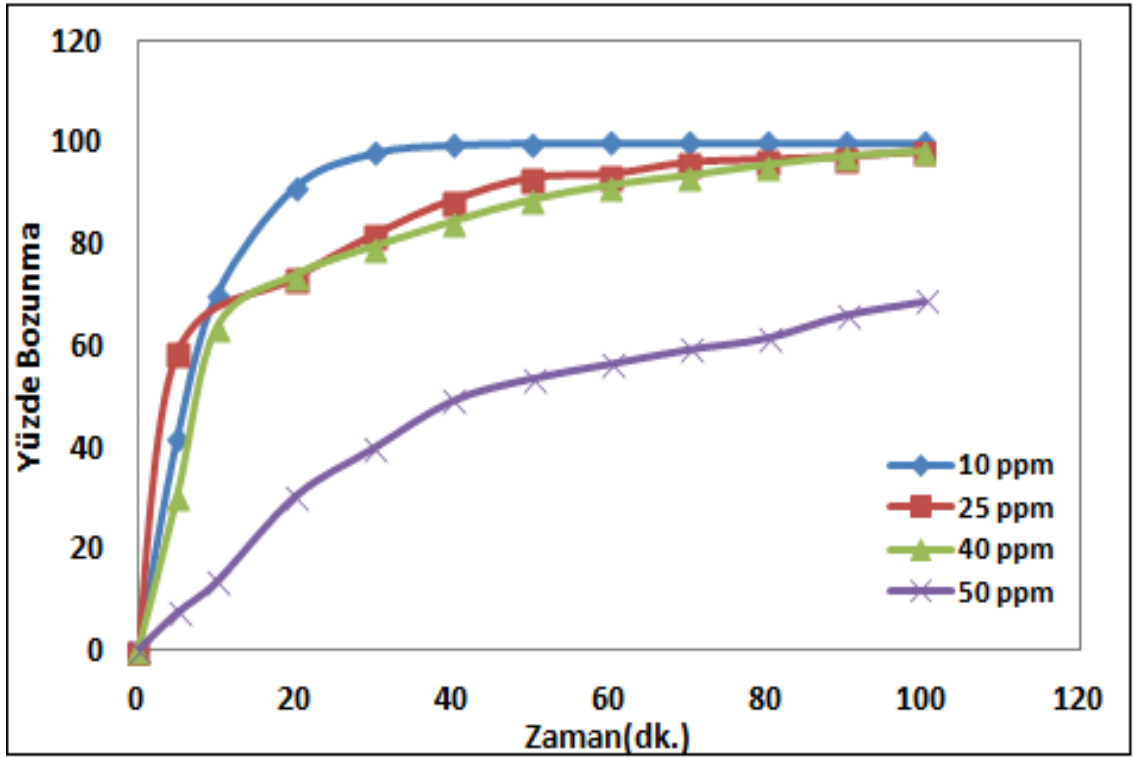
4.2.2. Boyarmadde başlangıç konsantrasyonu etkisi

4.2.1.'de katalizörlerin en iyi yüzde mol fraksiyonları belirlenmiş olup metilen mavisinin farklı başlangıç konsantrasyonuna olan etkisi incelenmiştir. 25 ml çözelti, 30 mg katalizör varlığında farklı metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonuna (10 ppm, 25 ppm, 40 ppm, 50 ppm) karşı olan etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.10.'da verilmiştir.

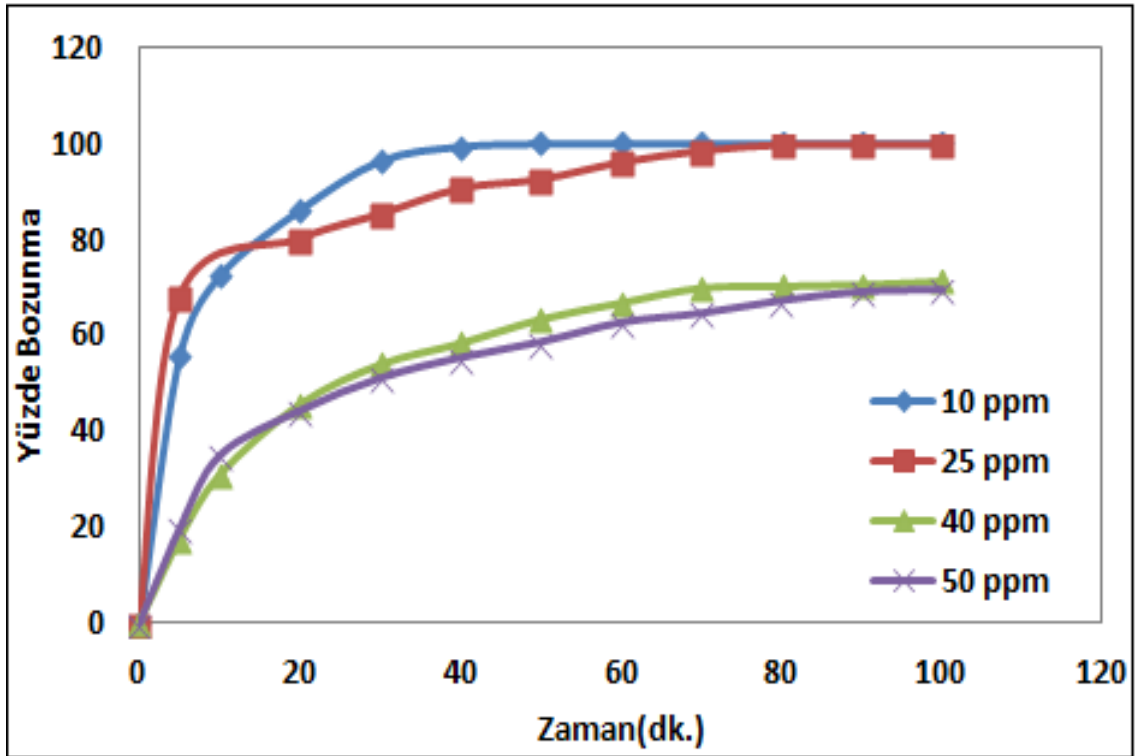


a) CdZnS

Şekil 4. 10. Farklı katalizörlerin farklı konsantrasyonlarda zamanla MM'nin bozunma yüzdesi (25ml, 30mg katalizör) a) CdZnS

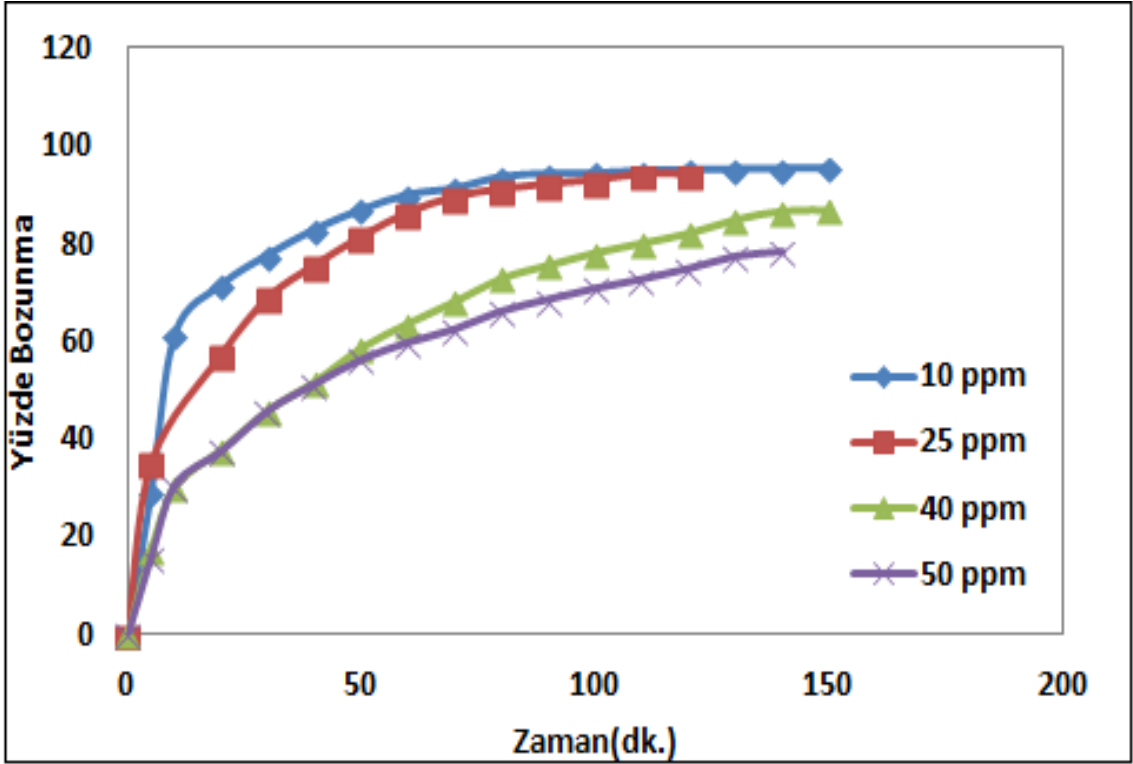


b) CdZnNiS

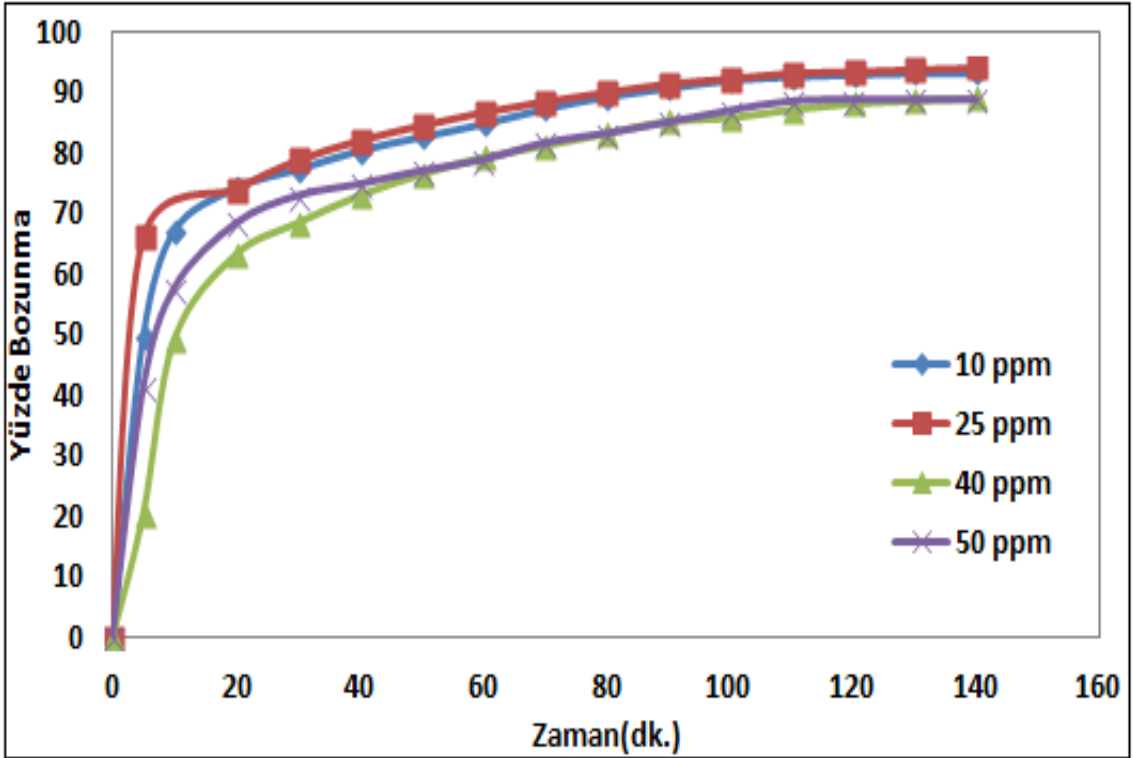


c) CdZnMnS

Şekil 4. 10. Farklı katalizörlerin farklı konsantrasyonlarda zamanla MM'nin bozunma yüzdesi (25ml, 30mg katalizör) b) CdZnNiS, c) CdZnMnS



d) CdZnFeS



e) CdZnCoS

Şekil 4. 10. Farklı katalizörlerin farklı konsantrasyonlarda zamanla MM'nin bozunma yüzdesi (25ml, 30mg katalizör) d) CdZnFeS, e) CdZnCoS

Şekil 4.10.'da görüldüğü gibi bütün katalizörler için metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla metilen mavisinin bozundurma yüzdesinin azaldığı görülmektedir. Metilen mavisinin çözelti başlangıç konsantrasyonu ile bozunma yüzdesi arasında ters bir orantı söz konusudur.

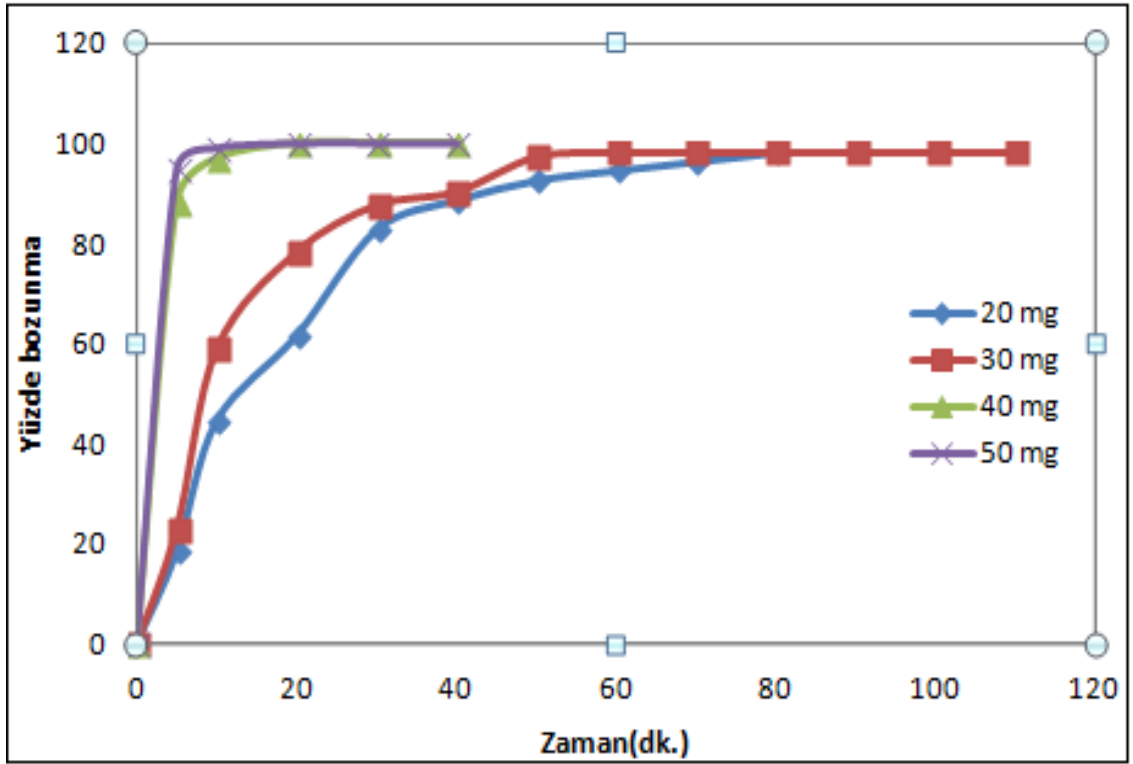
Bu durumun muhtemel nedeni çözelti ortamında bulunan MM konsantrasyonunun artmasıyla katalizör yüzeyinde adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta dolayısıyla katalizör yüzeyinde oluşacak hidroksil (OH⁻) iyonunun adsorpsiyonunu engelleyerek katalizörün fotokatalitik aktivasyonunun azaldığı düşünülmektedir.

Yani çözelti ortamında hidroksil iyonunun oluşum miktarının azalışı MM'nin bozunma yüzdesinin düşmesine yol açmaktadır. Katalizör yüzeyinde bulunan aktif bölgeler (OH⁻) hidroksil iyonlarının geçmesine ortamda bulunan fazla MM miktarının engel olmasıdır.

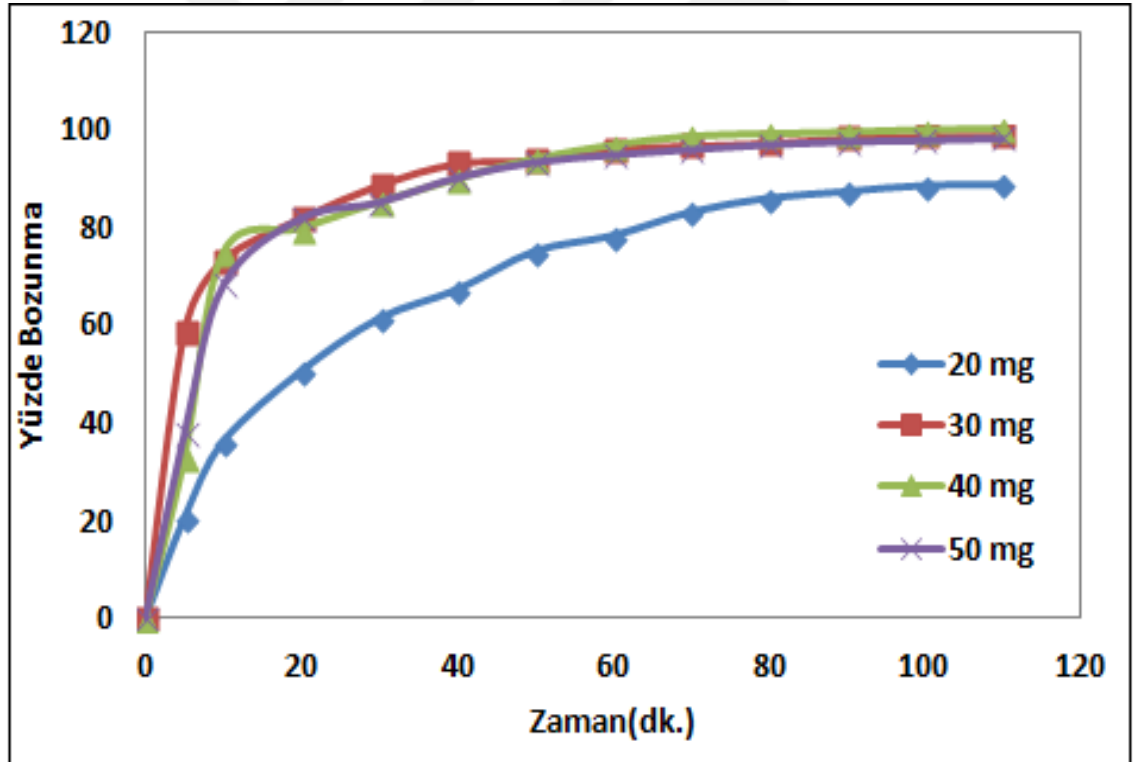
Lambert-Beer yasası temel alındığında metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla çözelti ortamına giren foton miktarı azalmakta ve kataliz yüzeyinde daha az foton adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Bu da daha düşük reaksiyon hızının olduğunu göstermektedir. Bu da elde ettiğimiz deney sonuçlarını destekler niteliktedir.

4.2.3. Katalizör miktarının etkisi

Literatürde katalizör miktarını MM'nin fotokatalitik bozundurulması üzerine etkisi belirtilmiştir. Her katalizör için 25 ml çözelti, 25 ppm boyarmadde başlangıç konsantrasyon varlığında katalizör miktarının MM bozundurulma yüzdesine karşı grafiği Şekil 4.11.'de verilmiştir.

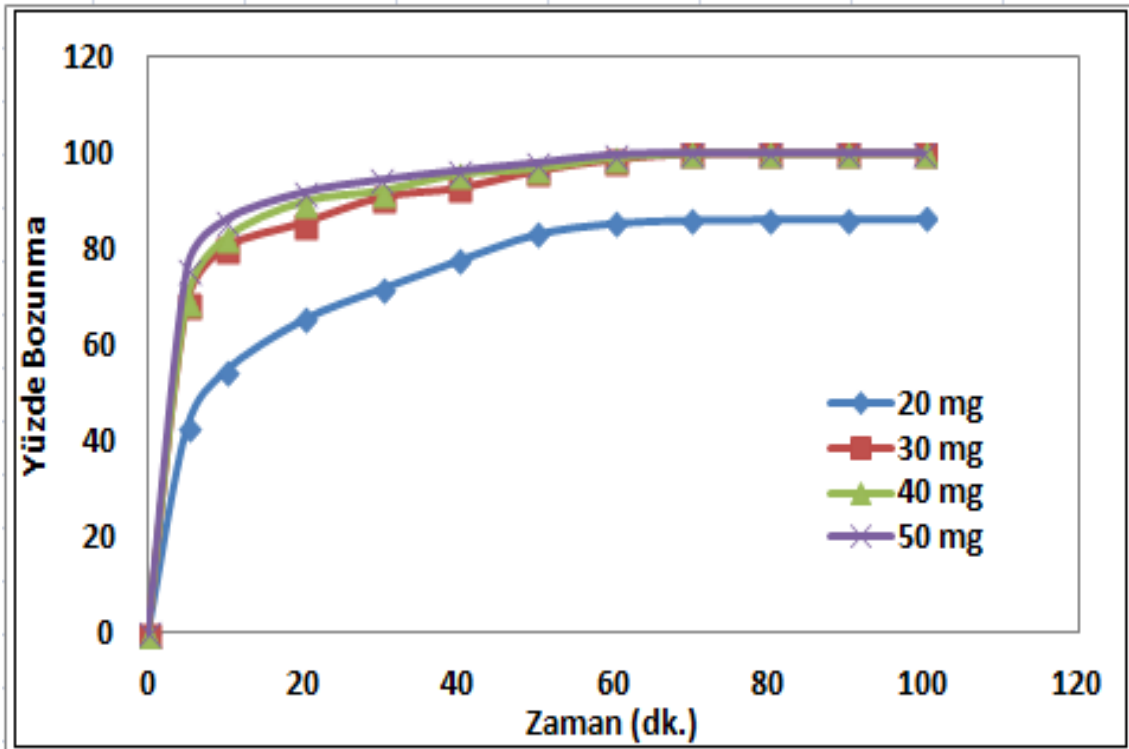


a) CdZnS

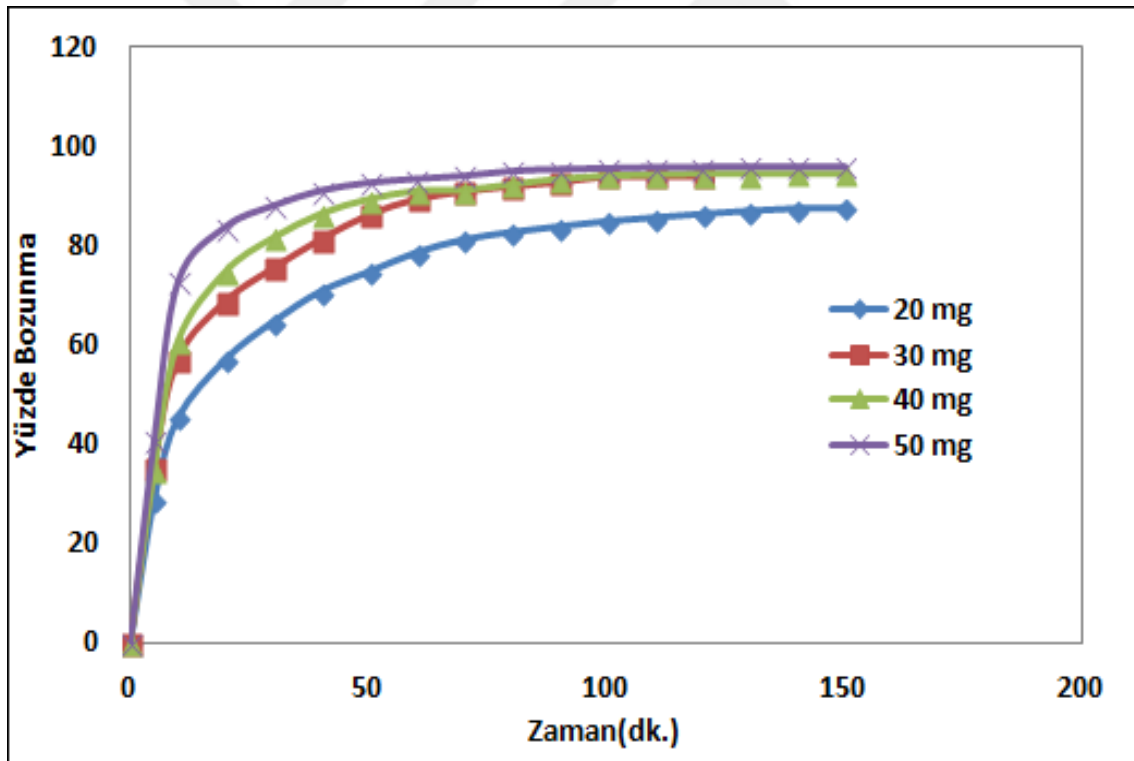


b) CdZnNiS

Şekil 4. 11. Farklı katalizör miktarlarının MM'nin bozundurmaya karşı yüzdesi (25ppm, 25 ml)
a) CdZnS, b) CdZnNiS

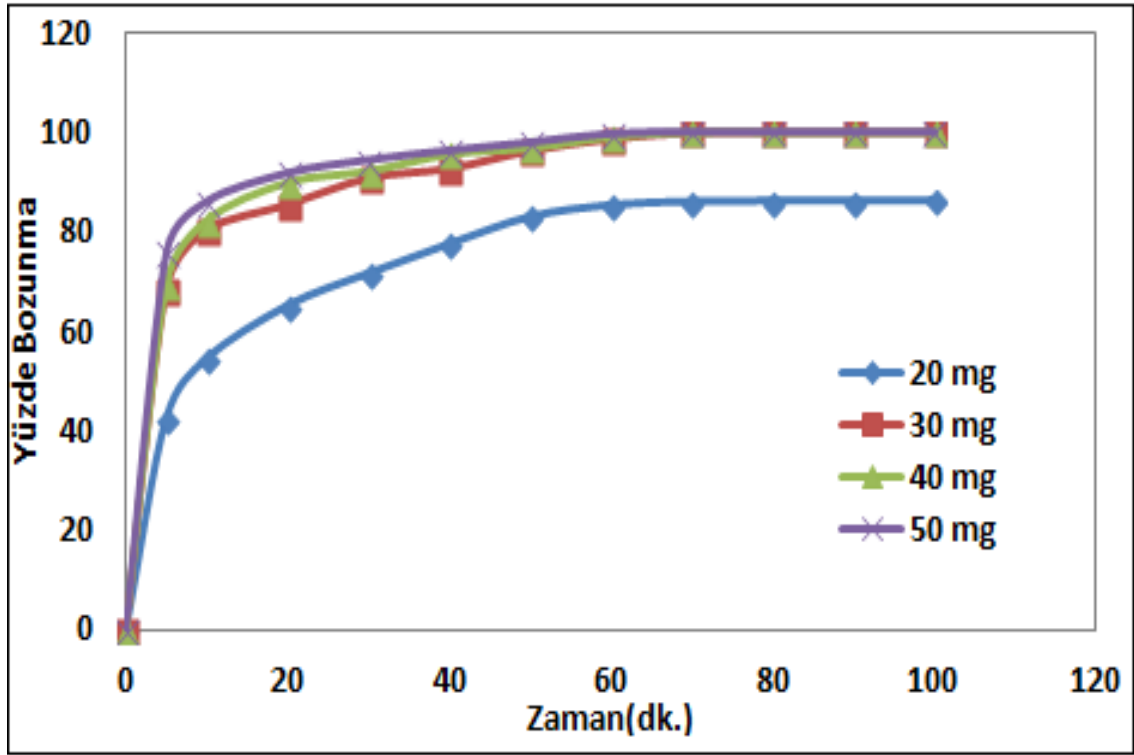


c) CdZnMnS



d) CdZnFeS

Şekil 4. 11. Farklı katalizör miktarlarının MM'nin bozundurmaya karşı yüzdesi (25ppm, 25 ml)
c) CdZnMnS, d) CdZnFeS



e) CdZnCoS

Şekil 4. 11. Farklı katalizör miktarlarının MM'nin bozundurmaya karşı yüzdesi (25ppm, 25 ml)
e) CdZnCoS

Şekil 4.11.'de görüldüğü gibi her katalizör için katalizör miktarının artmasıyla metilen mavisinin bozundurulma yüzdesinin arttığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni artan katalizör miktarı ile birlikte katalizör yüzey alanı ve sistem için gerekli olan aktif bölgelerinin sayısının artması sonucu katalizör yüzeyinde ışık absorpsiyonu ve hidroksil radikallerinin (OH•) oluşması arttığından dolayı metilen mavisinin bozunma reaksiyonunda artmaktadır.

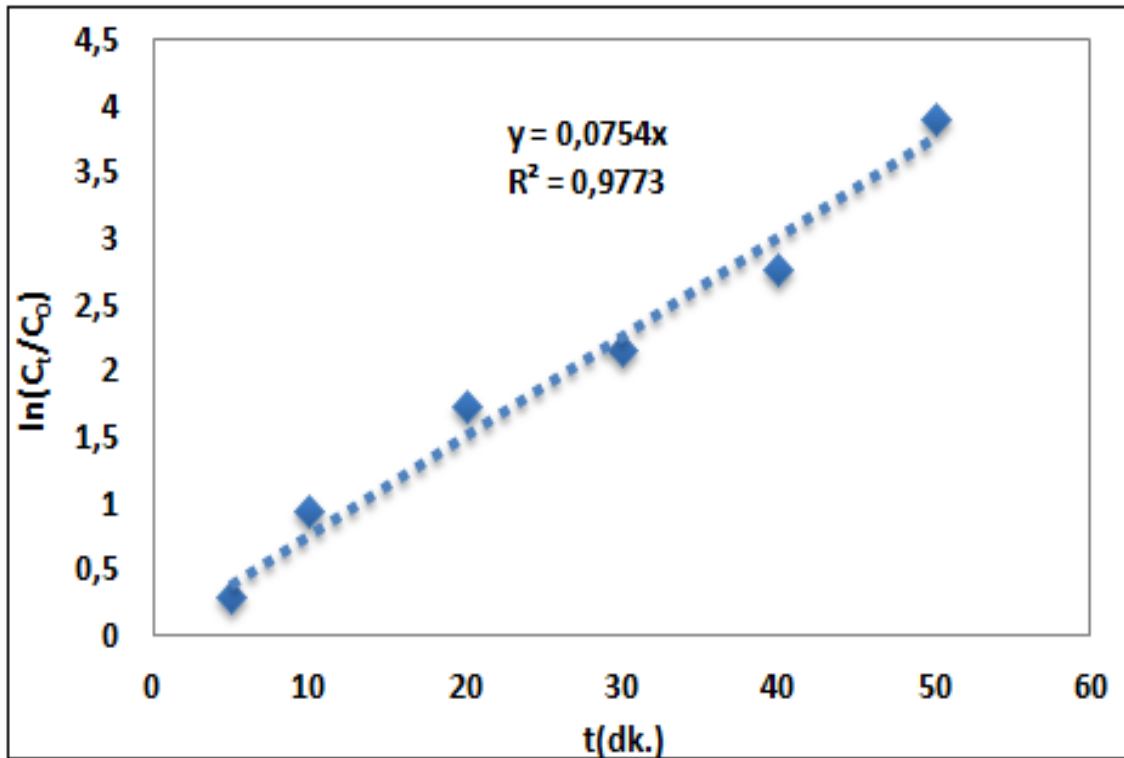
4.3. Kinetik

Metilen mavisinin fotokatalitik bozunma kinetiği ve bozunma reaksiyon dinamiği hız sabiti terimleri yardımıyla değerlendirilmektedir. Bir katalizörün temel özelliklerini değerlendirilmesi için fotokatalitik bozunma kinetiği çalışmaları önemlidir. Çalışmanın bu basamağında CdZnS, CdZnNiS, CdZnFeS, CdZnMnS, CdZnCoS katalizörleri kullanarak 25 ml çözelti hacmi, 25 ppm metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu, 30 mg katalizör miktarı ve farklı çalışma zamanları (0-160 dk.) deneysel çalışmaları yürütülmüştür. Elde edilen veriler kullanılarak metilen mavisinin fotokatalitik bozunma kinetik davranışı aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Bu amaçla Bölüm 2.2' de teorileri verilen birinci derece kinetik model, ikinci derece kinetik model, yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model olmak üzere 4 farklı kinetik model kullanılmıştır.

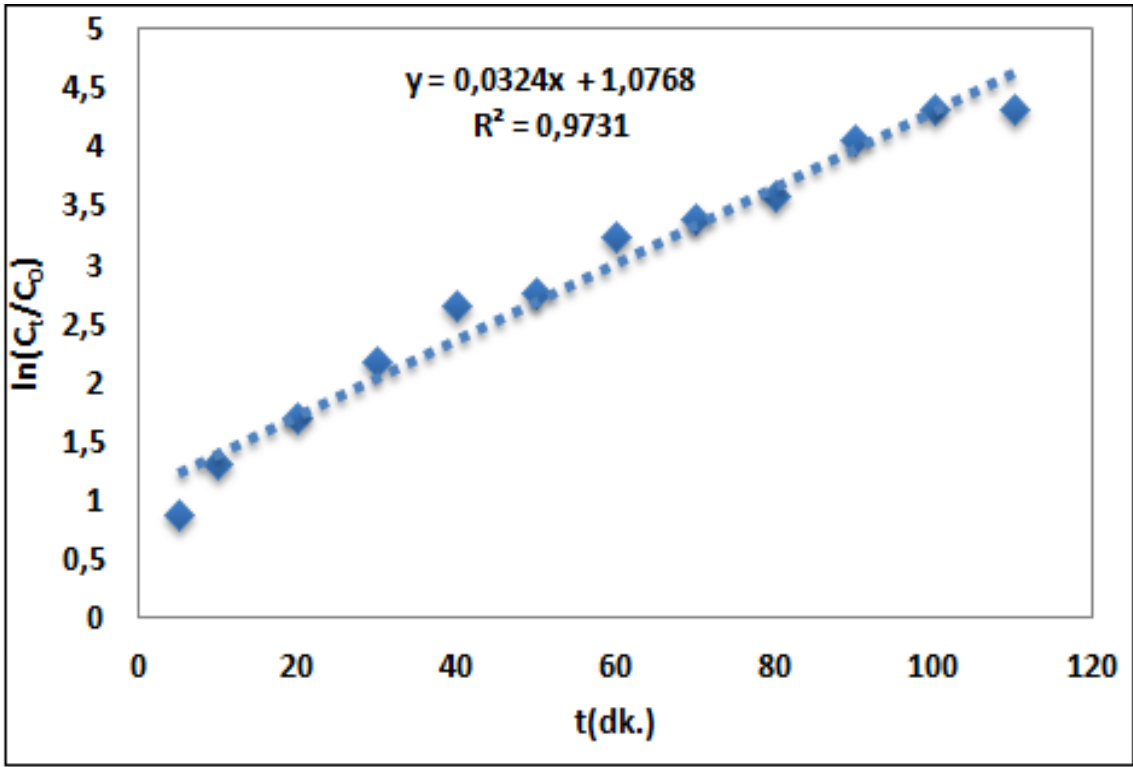
İncelenen modellere ait metilen mavisi bozunma kinetik grafikleri Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15'de verildiği gibidir.

4.3.1. Kinetik modelleri

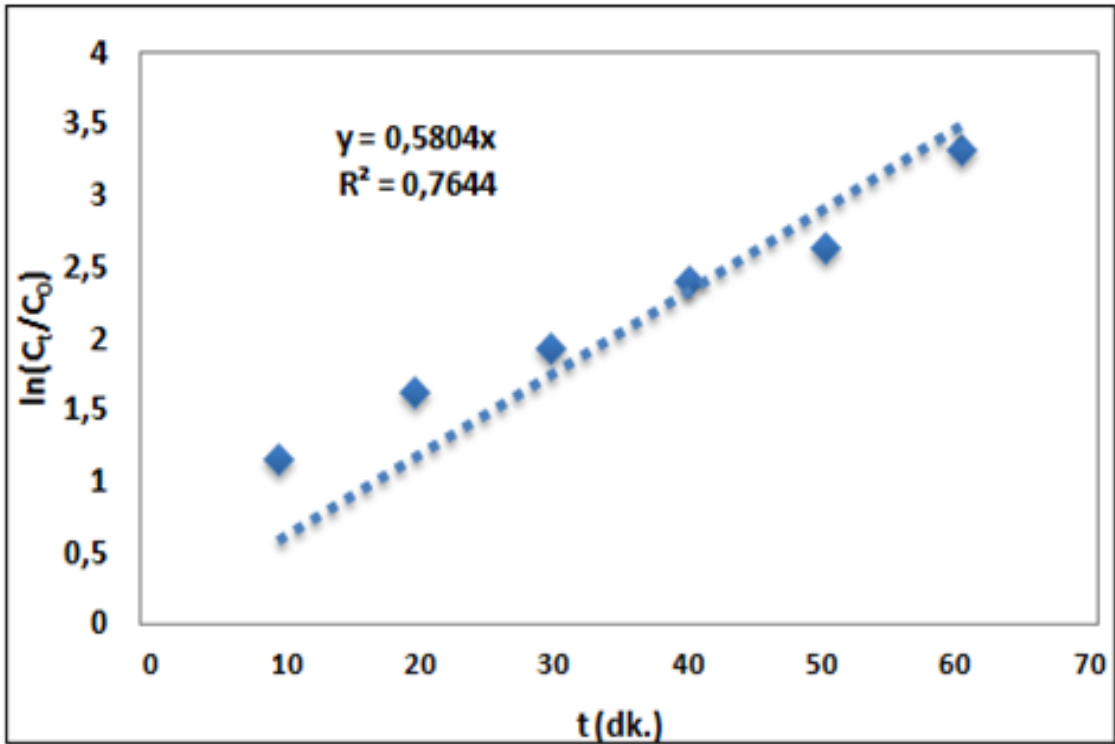


a) CdZnS

Şekil 4. 12. Farklı katalizörler için MM bozundurulmasının 1. derece kinetik model grafikleri
a) CdZnS

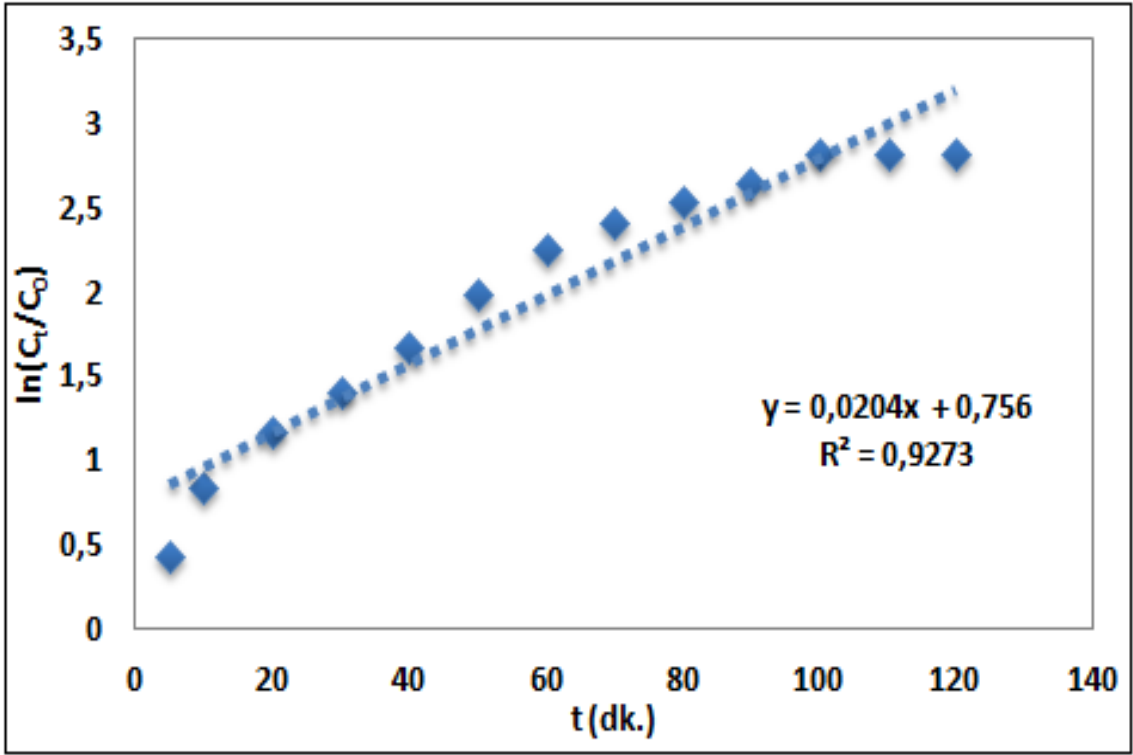


b) CdZnNiS

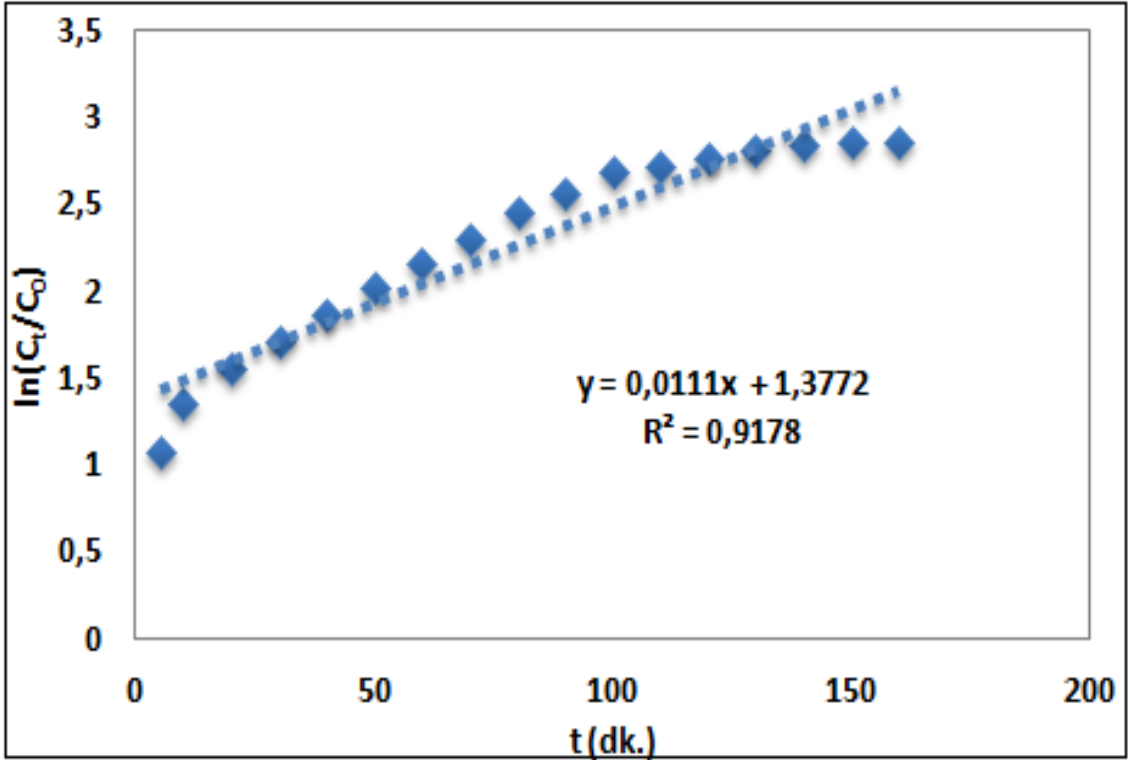


c) CdZnMnS

Şekil 4. 12. Farklı katalizörler için MM bozundurulmasının 1. derece kinetik model grafikleri
b) CdZnNiS, c) CdZnMnS

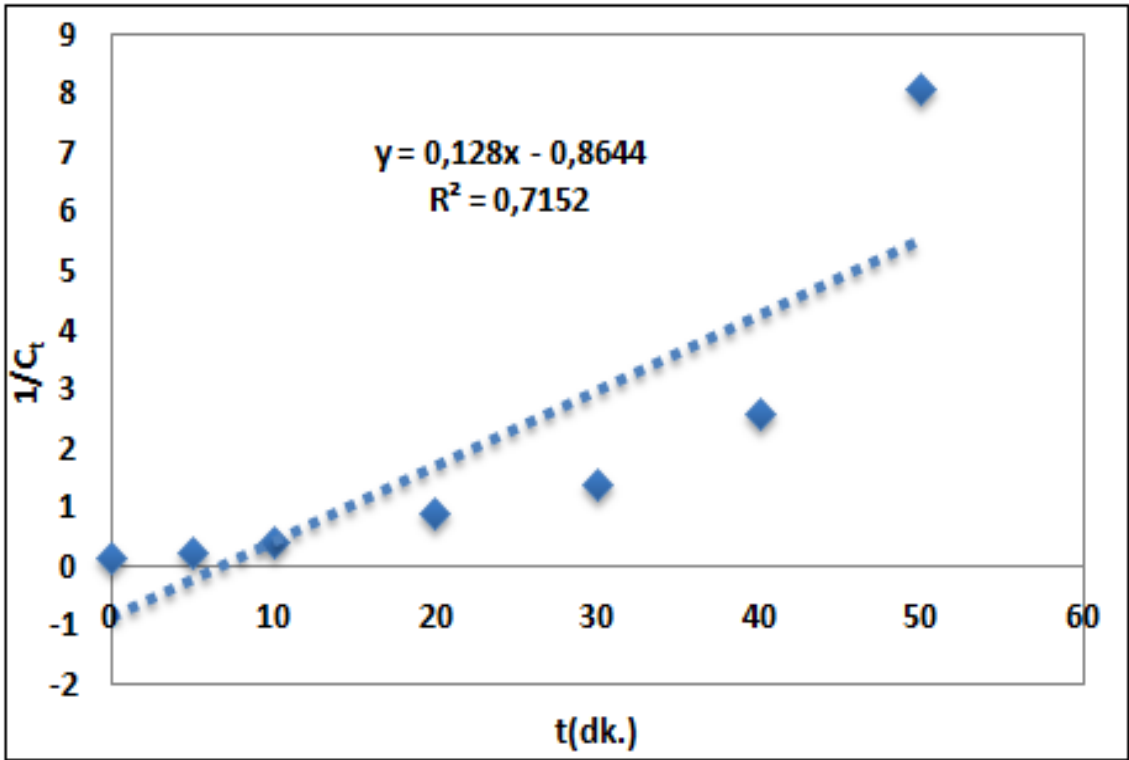


d) CdZnFeS

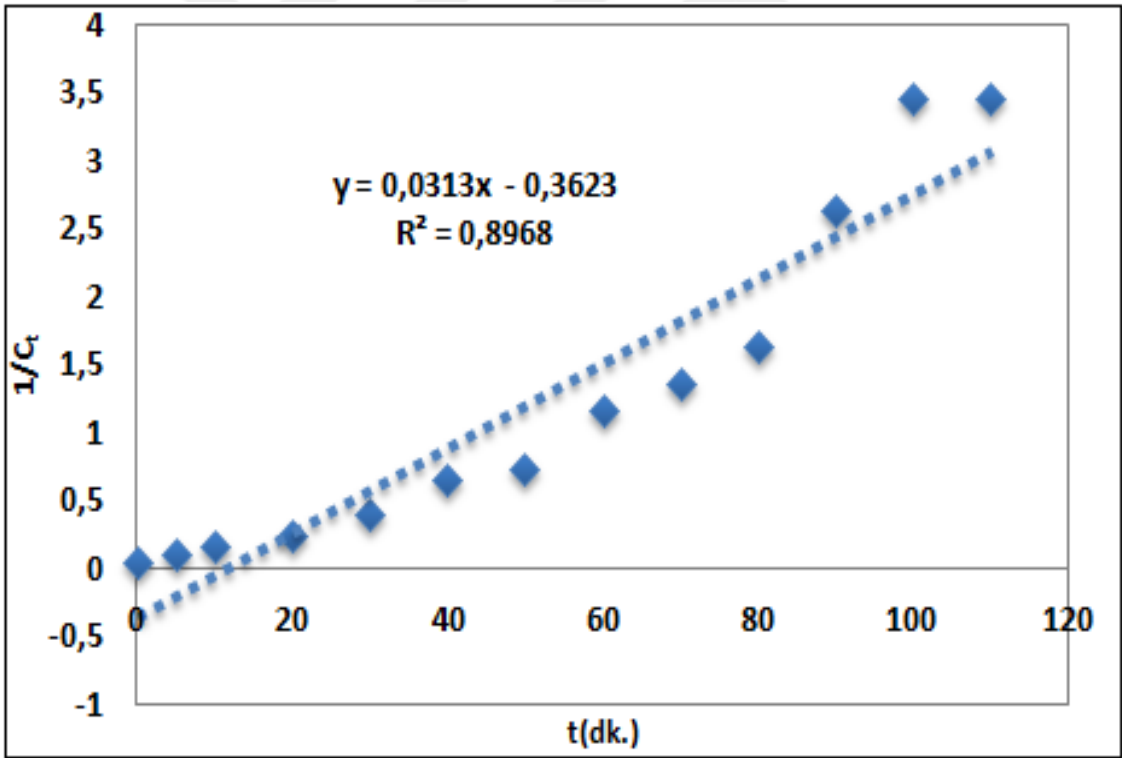


e) CdZnCoS

Şekil 4. 12. Farklı katalizörler için MM bozundurulmasının 1. derece kinetik model grafikleri
d) CdZnFeS, e) CdZnCoS

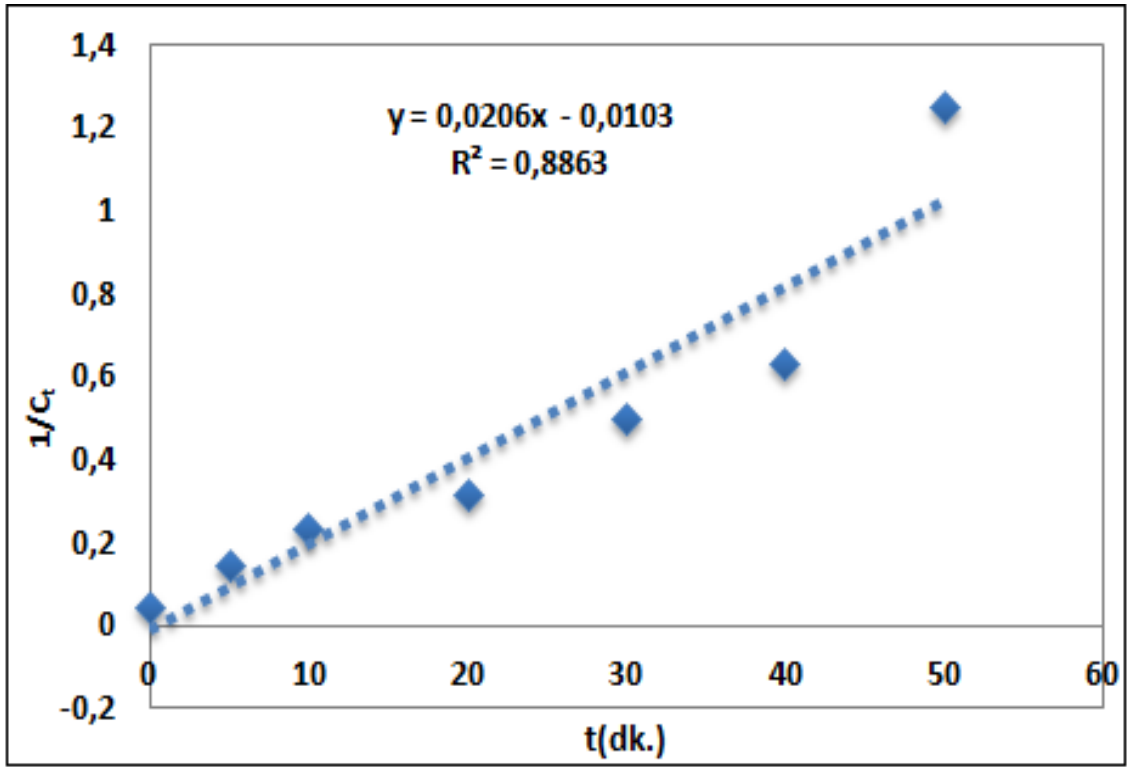


a) CdZnS

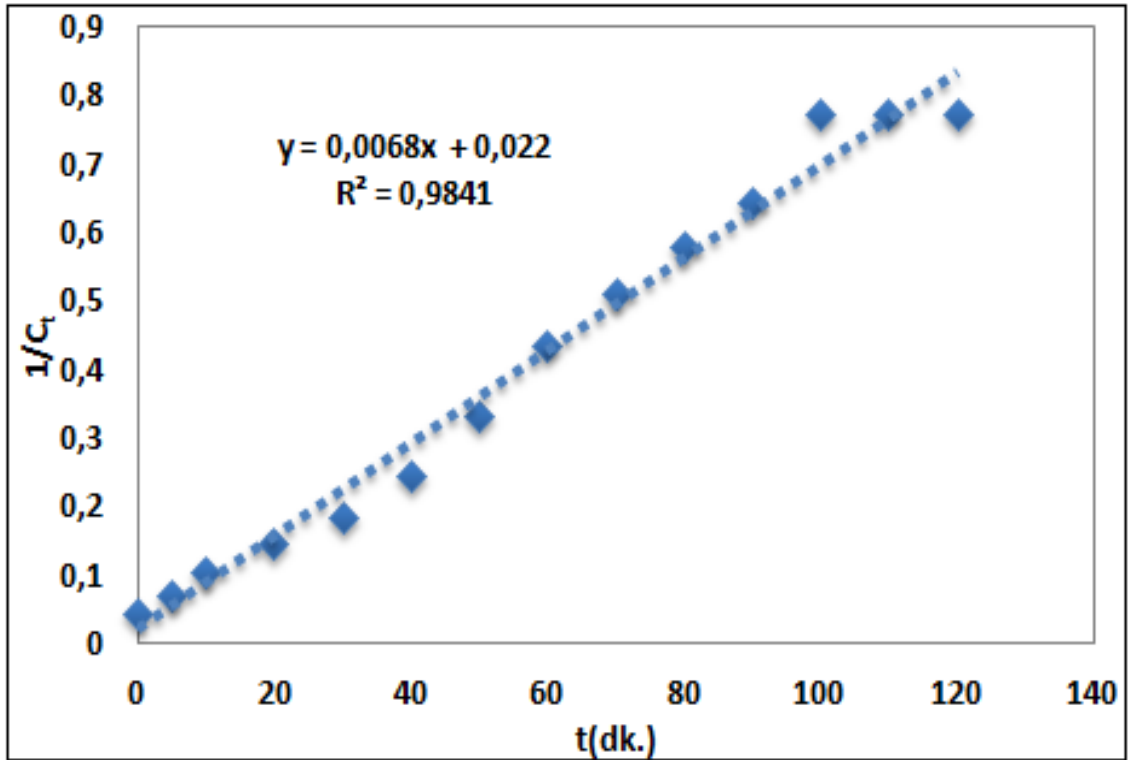


b) CdZnNiS

Şekil 4. 13. Farklı katalizörler için MM bozundurulmasının 2. derece kinetik model grafikleri
a) CdZnS, b) CdZnNiS

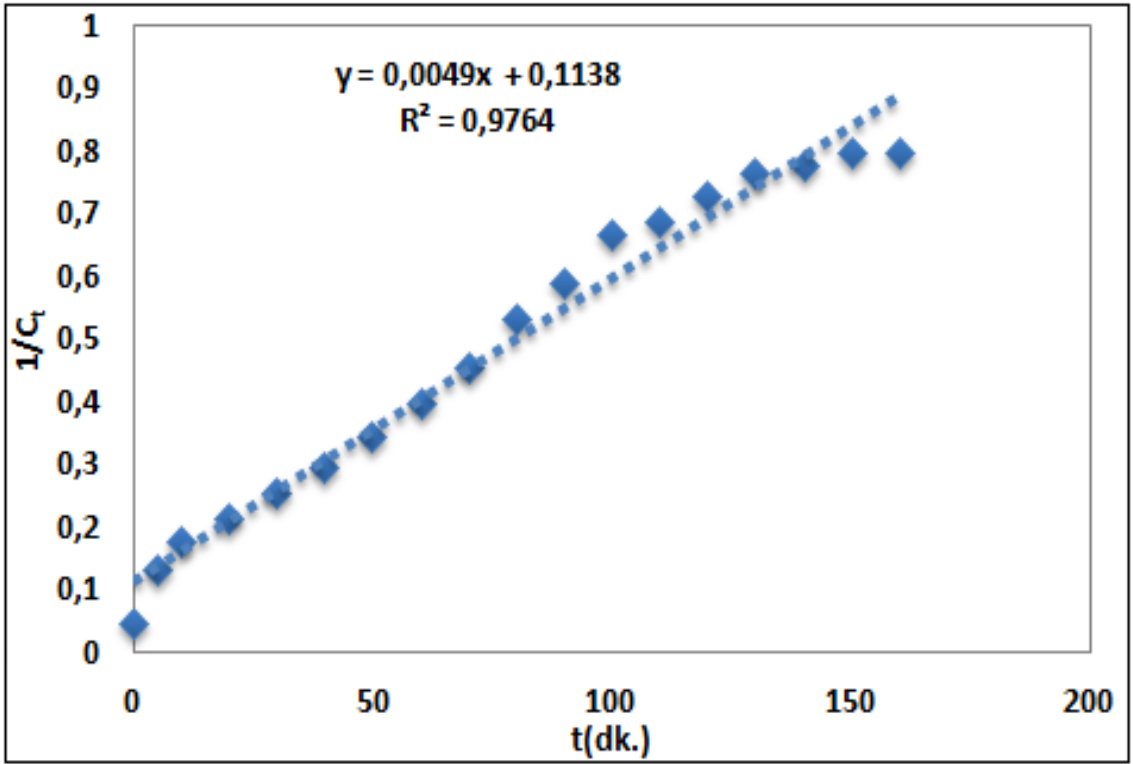


c) CdZnMnS



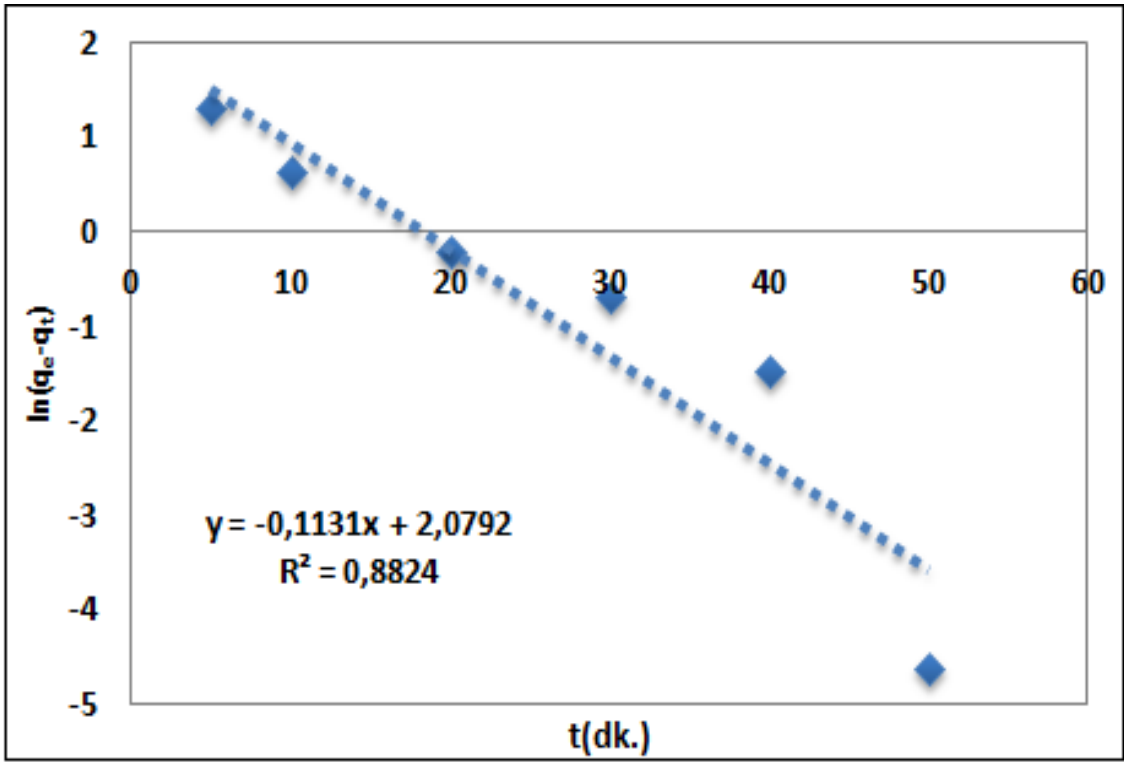
d) CdZnFeS

Şekil 4. 13. Farklı katalizörler için MM bozundurulmasının 2. derece kinetik model grafikleri
c) CdZnMnS, d) CdZnFeS

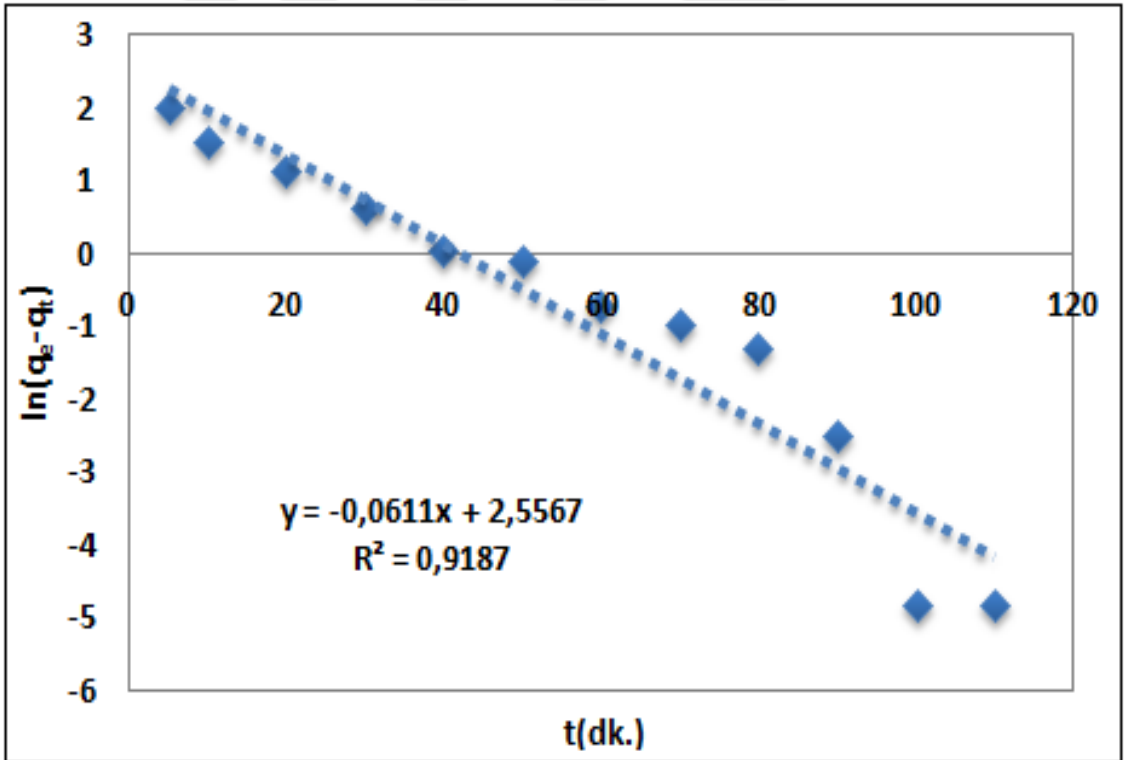


e) CdZnCoS

Şekil 4. 13. Farklı katalizörler için MM bozundurulmasının 2. derece kinetik model grafikleri
e) CdZnCoS

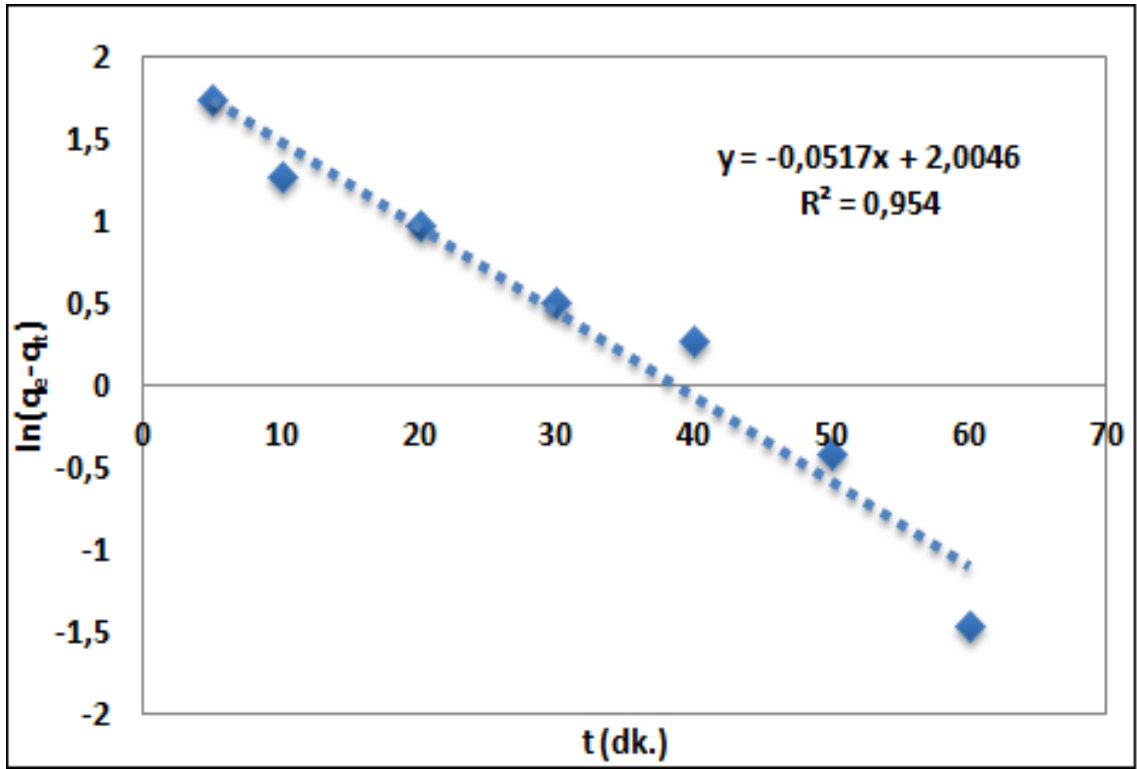


a) CdZnS

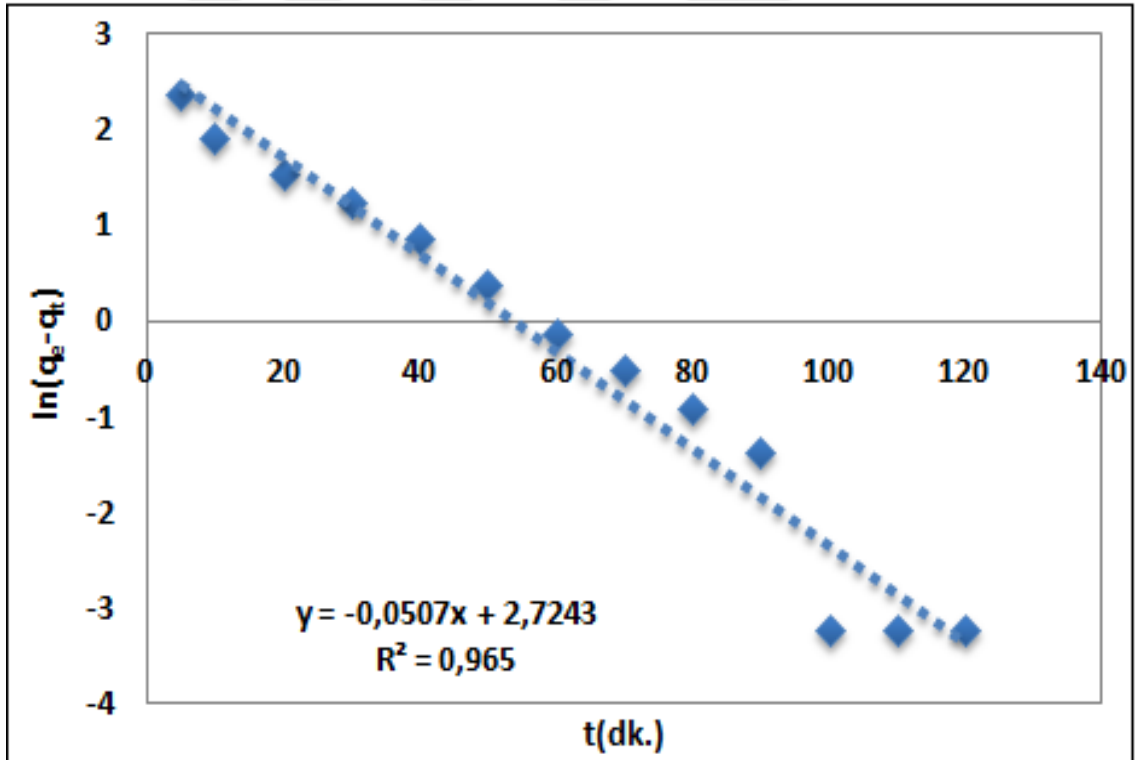


b) CdZnNiS

Şekil 4. 14. Farklı katalizörler için MM bozundurulmasının yalancı 1. derece kinetik model grafikleri
a) CdZnS, b) CdZnNiS

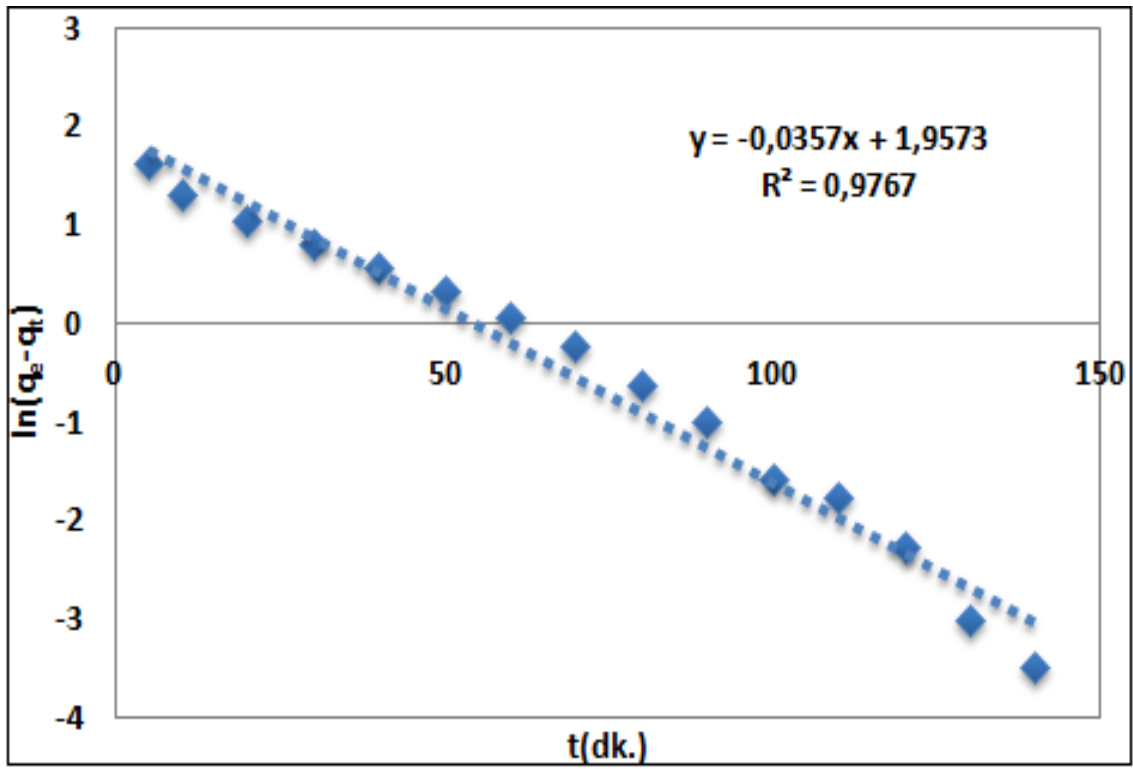


c) CdZnMnS



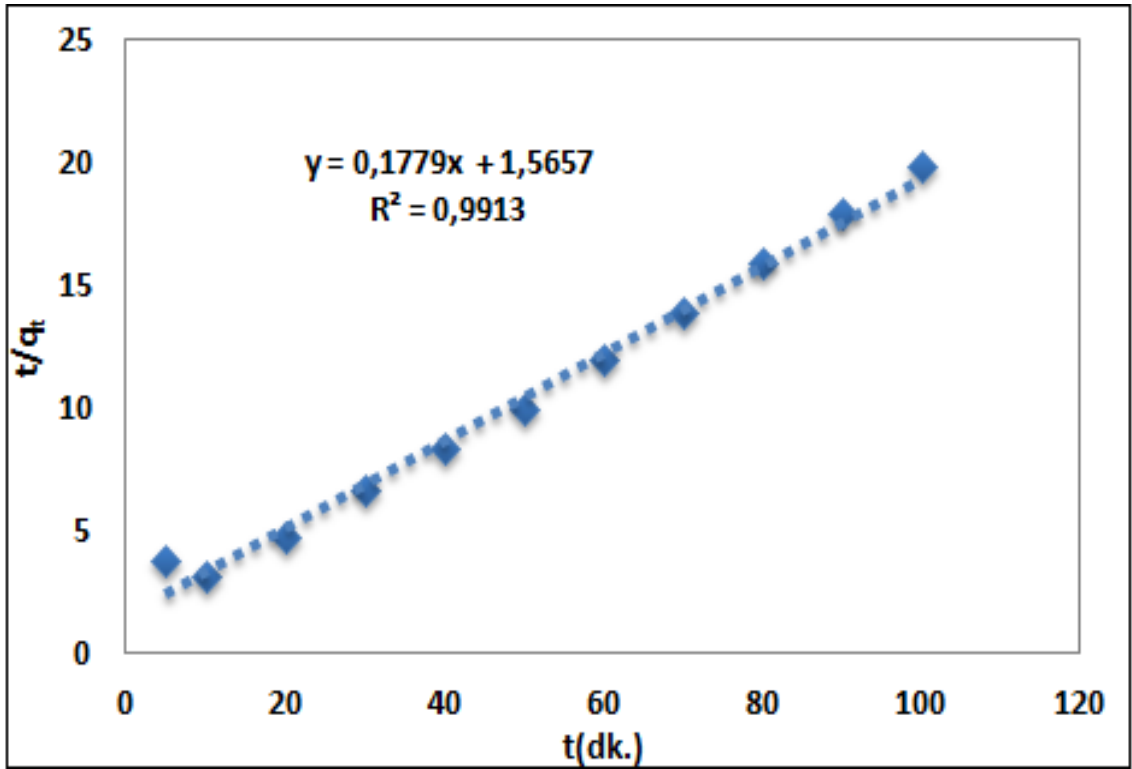
d) CdZnFeS

Şekil 4. 14. Farklı katalizörler için MM bozundurulmasının yalancı 1. derece kinetik model grafikleri
c) CdZnMnS, d) CdZnFeS

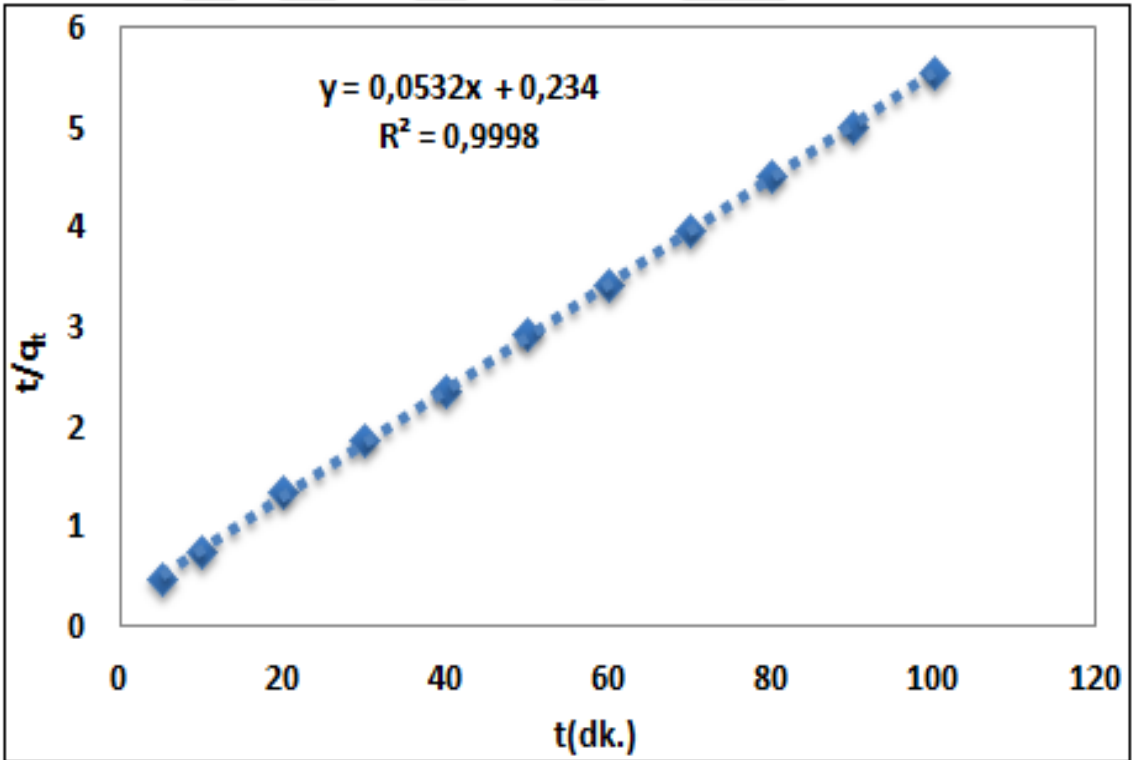


e) CdZnCoS

Şekil 4. 14. Farklı katalizörler için MM bozundurulmasının yalnızca 1. derece kinetik model grafikleri
e) CdZnCoS

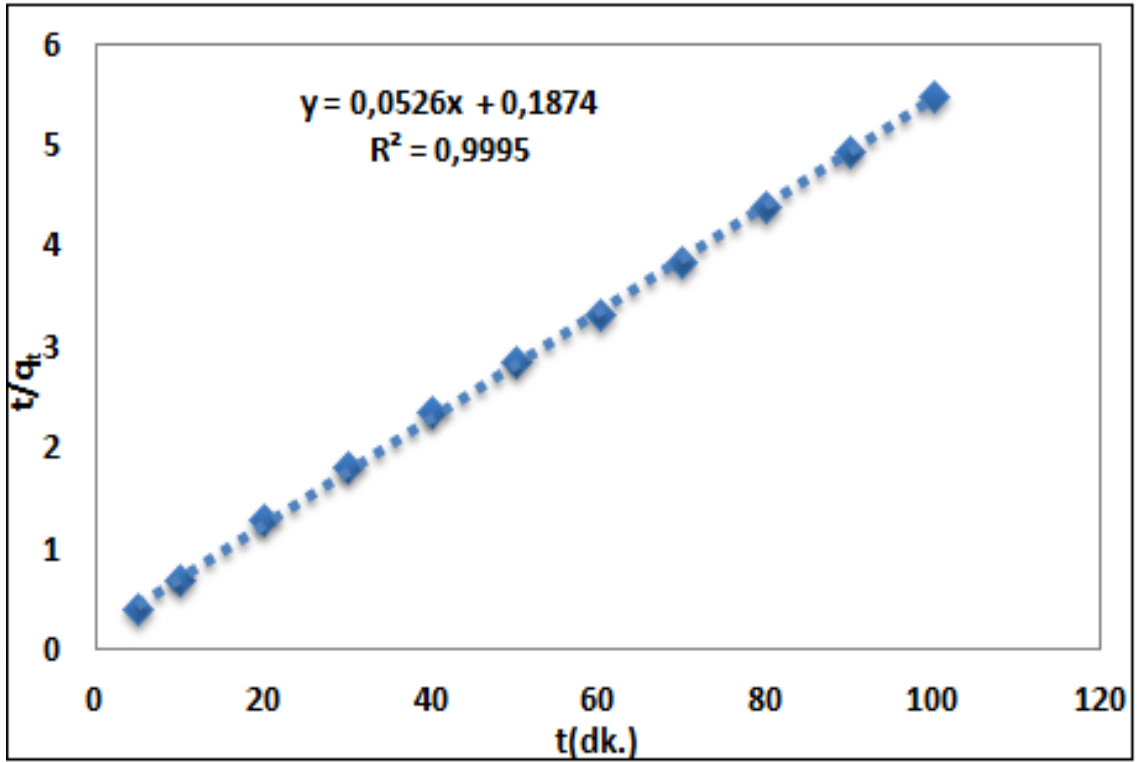


a) CdZnS

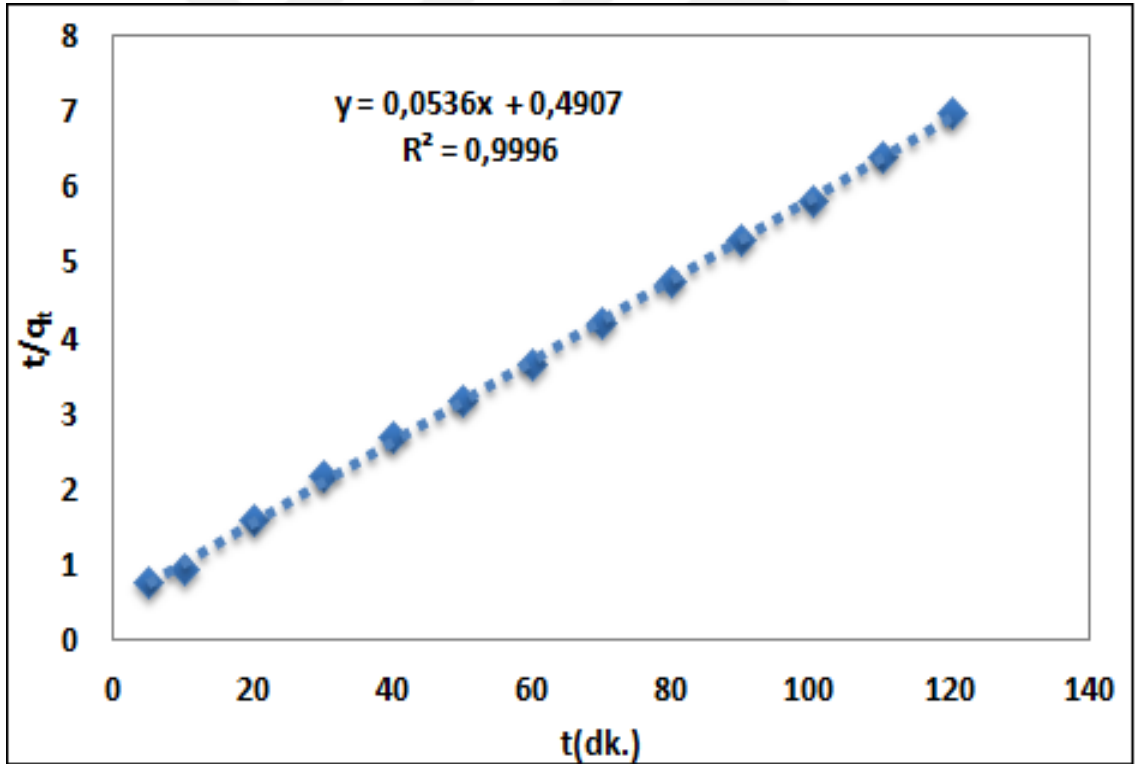


b) CdZnNiS

Şekil 4. 15. Farklı katalizörler için MM bozundurulmasının yalancı 2. derece kinetik model grafikleri
a) CdZnS, b) CdZnNiS

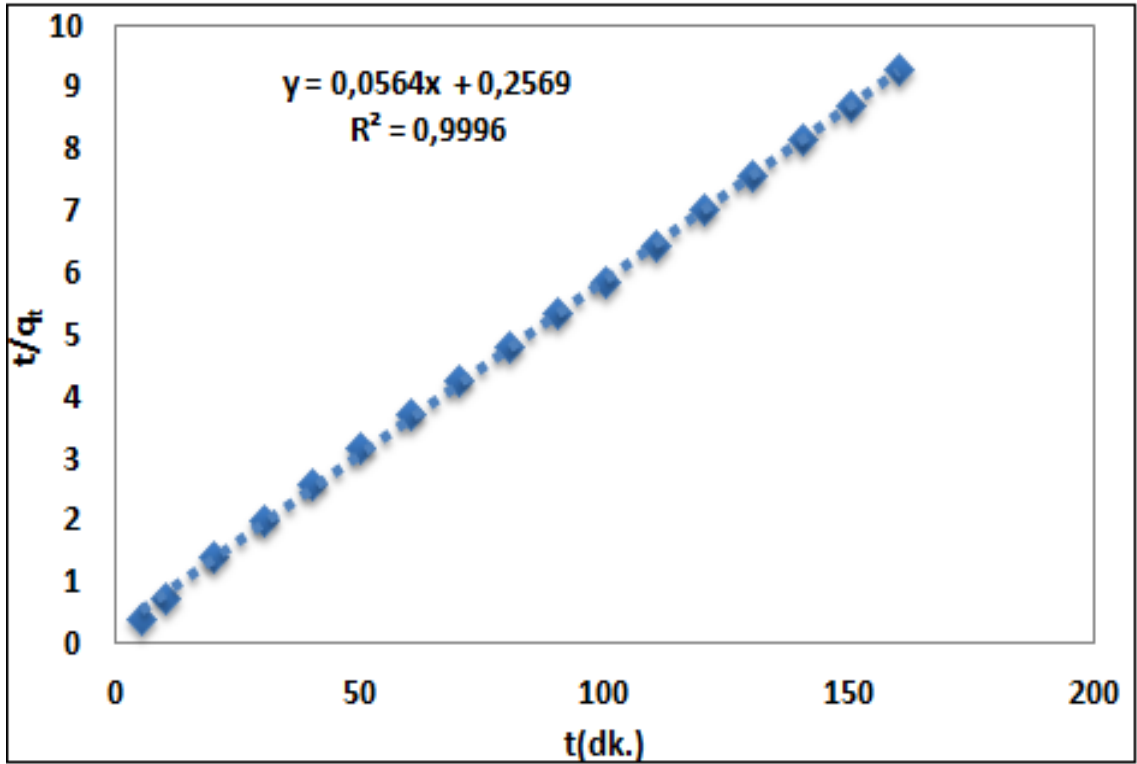


c) CdZnMnS



d) CdZnFeS

Şekil 4. 15. Farklı katalizörler için MM bozundurulmasının yalancı 2. derece kinetik model grafikleri
c) CdZnMnS, d) CdZnFeS



e) CdZnCoS

Şekil 4. 15. Farklı katalizörler için MM bozundurulmasının yalancı 2. derece kinetik model grafikleri
e) CdZnCoS

Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15’da veriler yardımıyla hesaplanan kinetik sabitleri Tablo 4.6.’da verilmiştir.

Tablo 4. 6. Farklı katalizörlerin kinetik sabitleri

KATALİZÖR	Birinci derece kinetik modeli		
	q_e (mg.g ⁻¹)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2
CdZnS	1	0,0754	0,9773
CdZnNiS	2,935272	0,0324	0,9731
CdZnFeS	2,12974	0,0204	0,9273
CdZnMnS	1	0,5804	0,7644
CdZnCoS	3,963787	0,0111	0,9178
KATALİZÖR	İkinci Derece Kinetik Modeli		
	q_e (mg.g ⁻¹)	k_2 (L.mg ⁻¹ .dk. ⁻¹)	R^2
CdZnS	2,373582	0,128	0,7152
CdZnNiS	1,43663	0,0313	0,8968
CdZnFeS	1,022244	0,0068	0,9841
CdZnMnS	1,010353	0,0206	0,8863
CdZnCoS	1,120528	0,0049	0,9764
KATALİZÖR	Yalancı birinci dereceden kinetik modeli		
	q_e (mg.g ⁻¹)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2
CdZnS	7,998068	0,1131	0,8824
CdZnNiS	12,8932	0,0611	0,9187
CdZnFeS	15,24574	0,0507	0,965
CdZnMnS	7,423124	0,0517	0,954
CdZnCoS	4,82109	0,0357	0,9767
KATALİZÖR	Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli		
	q_m (mg.g ⁻¹)	k_2 (L.mg ⁻¹ .dk. ⁻¹)	R^2
CdZnS	5,621135	0,020214	0,9913
CdZnNiS	18,79699	0,012095	0,9998
CdZnFeS	18,65672	0,005855	0,9996
CdZnMnS	19,01141	0,014764	0,9995
CdZnCoS	17,7305	0,012382	0,9995

Tablo 4.6.'da görüldüğü gibi bütün katalizörler için metilen mavisinin fotokatalitik bozunma kinetiğinin (R^2 'ye göre) yalancı ikinci derecede olduğu görülmektedir. Yalancı ikinci derece de kinetik sabitinin k_2 ($L.mg^{-1}.dk.^{-1}$) büyük olduğu bu da metilen mavisinin bozunma kinetiğinin hızlı olduğunu gösterir.



5. SONUÇ

Metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulması için CdZnS, CdZnNiS, CdZnFeS, CdZnMnS, CdZnCoS katalizörleri sentezlenmiş ve etkinlikleri incelenmiş olup elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

1) $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$ ve $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Co_{0.05}S$ katalizörlerin SEM görüntülerinden nano yapıda olduğu ve kristallerin sıkı dolgulu yüzey morfolojisine sahip olduğu belirlenmiştir.

2) Sentezlenen katalizörlerin yüzde birleşimleri EDX ile belirlenmiştir.

3) XRD sonuçlarına göre; CdZnS katalizörün kübik kristal yapıda olduğu ve Ni, Fe, Mn, Co katkı malzemelerinin CdZnS nano kristallerinin içine katkılındığı tespit edilmiştir.

4) Sentezlenen $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$ ve $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Co_{0.05}S$ katalizörlerin nano kristallerin partikül boyutu 2.30nm, 2.10nm, 2.07nm, 2.07nm, 2.21nm olduğu Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak belirlenmiştir. CdZnS nano kristalleri Ni, Fe, Mn, Co ile katkılındıklarında boyutlarının azaldığı tespit edilmiştir.

5) $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$ ve $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Co_{0.05}S$ katalizörlerin BET yüzey alanları sırasıyla 11.341 m²/g, 60.056 m²/g, 70.765 m²/g, 29.189 m²/g, 59.101 m²/g olduğu belirlenmiş ve CdZnS'ün Ni, Fe, Mn, Co metalleriyle katkılındığında yüzey alanlarının arttığı tespit edilmiştir. Yüzey alanının artan partikül boyutuyla azaldığı tespit edilmiştir.

6) Sentezlenen katalizörlerin UV karakterizasyonu gerçekleştirildiğinde $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$ ve $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Co_{0.05}S$ katalizörlerin dalga boyları 387 nm, 384.1 nm, 381.1 nm, 380.8 nm, 384.8 nm, yasak enerji aralığı sırasıyla 3.20 eV, 3.24 eV, 3.25 eV, 3.26 eV, 3.22 eV olduğu tespit edilmiş ve partikül boyut dağılımları sırasıyla 2.00 nm, 1.95 nm, 1.94 nm, ~1.94 nm, 1.96 nm olduğu belirlenmiştir. Bu partikül boyutları XRD ile belirlenen değerlere yakın olduğu tespit edilmiştir.

7) Metilen mavisi fotokatalitik bozundurulmasında kullanılan $Cd_{1-x}Zn_xS$ katalizörünün yüzde fraksiyonunun belirlendiği deneylerde en etkili katalizörün $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$ ve $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Co_{0.05}S$ olduğu tespit edilmiştir.

8) Metilen mavisi fotokatalitik bozundurulmasında kullanılan Ni, Fe, Mn, Co ile katkılandırılmış $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$ katalizörün farklı yüzdeler de safsızlıklar kullanılmış ve en etkili katalizörlerin $Cd_{0.98}Zn_{0.02}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Ni_{0.005}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Fe_{0.002}S$, $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Mn_{0.01}S$ ve $Cd_{0.98}Zn_{0.02}Co_{0.05}S$ olduğu tespit edilmiştir.

9) Metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulması incelendiği deneylerde artan çözelti başlangıç konsantrasyonu ve katalizör miktarıyla birlikte metilen mavisinin bozunma yüzdesinin arttığı belirlenmiştir.

10) Metilen mavisinin fotokatalitik bozundurulma deneylerinde artan zaman ile birlikte metilen mavisinin bozunma yüzdesinin arttığı ve $CdZnS$, $CdZnNiS$, $CdZnFeS$, $CdZnMnS$, $CdZnCoS$ katalizörlerin 25 ppm metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu için bozundurma yüzdesi sırasıyla %98, %98, %92, %100, %94 olduğu belirlenmiştir.



6. KAYNAKLAR

- Abo-Elela, S.I., El-Gohary, F.A., Ali, H.L. and Abdel Wahaab, "RSh. Treatability Studies Of Textile Wastewater, Environ. Technol ", Letts, 9: 101-8, 1998.
- Aksu, Z., (2002), "Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Batch Biosorption of Nickel(II) Ions onto *Chlorella Vulgaris*", Process Biochemistry, 38: 89–99.
- Asfour, H.M., Nassar, M.M., Fadal, O.A. and El-Guend, M.S., "Color Removal from Textile Effluents Using Hardwood Saw Dust as an Adsorbent, J. Chem ", Technol. Biotechnol., 35 (A), 28-35, 1985.
- Aya Fujii, Zhicong Meng, Chihiro Yogi, Takeshi Hashishin, Tomoe Sanada, Kazuo Kojima (2015) "Preparation Of Pt-loaded WO_3 With Different Types Of Morphology And Photocatalytic Degradation Of Methylene Blue"
- Bahnemann D., Bockelman D., Goslich R., (1991), "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO_2 Suspensions", Solar Energy Materials, 24, 564583.
- Banerjee S., Gopal J., Muraleedharan P., Tyagi A.K., Raj B., Physics And Chemistry Of Photocatalytic Titanium Dioxide: Visualization Of Bactericidal Activity Using Atomic Force Microscopy, Current Science. 90 (2006) 1378-1383.
- Başer, İ., İnancı, Y., (1990), "Boyarmadde Kimyası", Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayın 482 (2), 207.
- Başbüyük, M. ve Forster, C. F., (2003), "An Examination of the Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System", Process Biochemistry, 38: 1311-1316.
- Başbüyük, M., Yüceer, A., Yılmaz, T., "Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler ", Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, S. 82-86, Kayseri, 1998.
- Bishal Bhuyan, Bappi Paul, Siddhartha Sankar Dhar, Sethumathavan Vadivel (2017) "Facile Hydrothermal Synthesis Of Ultrasmall $W_{18}O_{49}$ Nanoparticles And Studies Of Their Photocatalytic Activity Towards Degradation Of Methylene Blue"
- Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W. and C.A. Tolman, "Figures of Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation technologies for Both Electric and Solar Driven Systems ", Pure Appl. Chem. 73, (4), 627-637, 2001.
- Browski, A. D, 2001, Adsorption — From Theory To Practice , Advances In Colloid And Interface Science 93,1-3,135-224.
- C. Dhandapani, R. Narayanasamy, S.N. Karthick, K.V. Hemalatha, S. Selvam, P. Hemalatha, M. Suresh kumar, S. Dinesh Kirupha, Hee-Je Kim (2016) "Drastic Photocatalytic Degradation Of Methylene Blue Dye By Neodymium Doped Zirconium Oxide As Photocatalyst Under Visible Light Irradiation"
- Caferov, T., Yarı İletken Fiziği, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi (1998) İstanbul.
- Castellan, G.W., Physical Chemistry, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Third Ed., (1983) 709-719, U.S.A.

- Chern, J. M., Wu, C. H., 2006, Kinetics Of Photocatalytic Decomposition Of Methylene Blue, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 6450-6457.
- Chhabilal Regmi, Yuwaraj K. Kshetri, Schindra Kumar Ray, Ramesh Prasad Pandey, Soo Wahn Lee (2017) "Utilization Of Visible To NIR Light Energy By Yb^{+3} , Er^{+3} and Tm^{+3} Doped BiVO_4 For The Photocatalytic Degradation Of Methylene Blue"
- Chunlin Lu, LinZhang, Yunwang Zhang, Shenye Liu (2006), "Electrodeposition Of TiO_2/CdSe Heterostructure Films And Photocatalytic Degradation Of Methyleneblue"
- Copper, P., "Colour in Dyehouse Effluent, Technical Executive ", Courtaulds Textiles, Nottingham, 1995.
- Demiral, N., "Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Teknolojisi ile Geri Kazanımı ", Koceli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli, 2008.
- Doğan, M., Abak, H., Alkan, M., 2009, Adsorption Of Methylene Blue Onto Hazelnut Shell: Kinetics, Mechanism And Activation Parameters, *Journal Of Hazardous Materials*, 164,172-181.
- Erol, E., "Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımı ", Koceli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli, 2007.
- Fangjun, Wu, Xin Li, Wei Liu, Shuting Zhang (2017) "Highly Enhanced Photocatalytic Degradation Of Methylene Blue Over The Indirect All-Solid-State Z-Scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-RGO-TiO}_2$ Nanoheterojunctions"
- Fontana, F., 1782, J.R. A History Of Chemistry, Meorie Die Mathematica Fisica Della Societa Itaiano, Vol II, Mac Milan Co. London 648746.
- G. Jayanthi Kalaivani, S.K. Suja (2016) "TiO₂(rutile) Embedded Inulin—A Versatile Bio-Nanocomposite For Photocatalytic Degradation Of Methylene Blue"
- Gaehr, F., Hermanuts, F. and Oppermann, W., "Ozonation-An Important Technique to Comply With New German Laws For Textile Wastewater Treatment ", *Water Science and Technology*, 30(3), 255-263, 1994.
- Haarstrick, A., Kut O.M., Heinzle E., (1996), "TiO₂-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor", *Environmental Science Technology*, 30 (3), 817-824.
- Horoz, S., 2015 "Investigation Of I₁-V₁ Semiconductor Quantum Dots For Sensitized Solar Cell Applications", Ph.D Thesis, Wyoming University Department of Physics & Astronomy, 3-8.
- Jiaqian Qin, Xinyu Zhang, Chengwu Yang, Meng Cao, Mingzhen Ma, Riping Liu (2017) "ZnO Microspheres-Reduced Graphene Oxide Nanocomposite For Photocatalytic Degradation Of Methylene Blue Dye"
- Jihyum, R. K., Eunsung K., (2014), "Heterogeneous photo-Fenton oxidation of methylene blue using CdS-Carbon nanotube/TiO₂ under visible light", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 644-652.

- K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga, Photocatalytic degradation of commercial azo dyes, *Water Res.*, 34(1) (2000) 327-333.
- Kertmen, M., (2006), "Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği ile Uzaklaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler, Atatürk Üniv. Müh. Fak. Çev. Müh. Böl. Ders Notları Sayı No:35, Erzurum, 1994.
- Kırlaroğlu, M., "Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Membran Teknolojisi ile Geri Kazanımı ", Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli, 2008.
- Lagergreen, S. 1898. Zur Theorie Der Sogennanten Adsorption Gelöster Stoffe. *Kunglia Svenska Vatenkaps Akademiens Handlingar*, Handl. 24, 4, 1-39.
- Legrini, O., E. Oliveros, A. M. Braun., "Photochemical processes for water treatment ", *Chem Rev.*, 93, 671-698, 1993.
- Manoj Kumar Sahu, Raj Kishore Patel (2016) "Novel Visible-Light-Driven Cobalt Loaded Neutralized Red Mud (Co/NRM) Composite With Photocatalytic Activity Toward Methylene Blue Dye Degradation"
- Mehos, M. S., Turchi C. S., (1993), "Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Groundwater", *Environmental Progress*, 12, 3, 194-199.
- Menşur, E., Sol-Gel Yöntemi ile CuO İnce Filmlerin ve Mikro yapısal ve Optik Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2002) Kocaeli.
- Mollah, M. Y. A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J. And Cocke, D. L., "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation ", *Journal of Hazardous Materials*, B114, 199-210, 2004.
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A.S., "Modification of Bentonite with a Cationic Surfactant: An Adsorption Study of Textile Dye Reactive Blue 19 ", *Journal Of Hazardous Materials* 140 , 173–179, 2007.
- Özcan, Y., (1978), "Tekstil Elyaf Boyama Tekniği", 1. baskı, Fatih Yayınevi.
- R.M. Mohamed, E.S. Aazam (2014) "Novel Ag/YVO₄ Nanoparticles Prepared By A Hydrothermal Method For Photocatalytic Degradation Of Methylene-Blue Dye"
- R.S. Dariani, A. Esmaili, A. Mortezaali, S. Dehghanpour (2016) "Photocatalytic Reaction And Degradation Of Methylene Blue On TiO₂ Nano-Sized Particles"
- Robinson, McMullan, T., Marchant, G. and Nigam, P., "Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative ", *Bioresource Technology* 77, 247-255, 2001.
- Ruales-Lonfata C., Benítezb N., Sienkiewicz A., Pulgar C., (2014), "Deleterious Effect Of Homogeneous And Heterogeneous Near-Neutral Photo-Fenton System On Escherichia Coli. Comparison With Photo-Catalytic Action Of TiO₂ During Cell Envelope Disruption", *Applied Catalysis B:Environmental*, 160-161, 286-297.
- Rui Lei, Hongwei Ni, Rongsheng Chen, Bowei Zhang, Weiting Zhan, Yang Li (2017) "Growth Of Fe₂O₃/SnO₂ Nanobelt Arrays On Iron Foil For Efficient Photocatalytic Degradation Of Methylene Blue"

- Rys, P., Zollinger H., (1972), "Fundamentals Of The Chemistry And Application Of Dyes, Willey", London, 3 (21), 160-183.
- S.Malato, Ph.D. Dissertation, Almeria University, Spain, 1997
- Serpone, M. and Pelizzetti, E. (Editors) (1989). Photocatalysis: Fundamentals and applications. John Wiley & Sons, Inc.
- So, W.W., Kim, K.J., Moon, S.J., 2004, Photo-Production Of Hydrogen Over The CdS TiO₂ Nano-Composite Particulate Films Treated With TiCl₄, International Journal Of Hydrogen Energy, 29, 229–234.
- Socha, K., "Treatment of Textile Effluents ", Textile Month, 12, 52-5, 1991
- Turchi, C. S., Ollis D. F., (1990), "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanism Involving Hydroxyl Radical Attack", Journal of Catalysis, 122, 178-192.
- Tyagi, M.S., Introduction to Semiconductor Materials and Devices, (1991) John Wiley&Sons.
- Uygun, R., "Demir ve Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı ", Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli, 2003.
- Wei Yu, Xinjuan Liu, Likun Pan, Jinliang Li, Junying Liu, Jing Zhang, Ping Li, Chen Chen, Zhuo Sun (2014) "Enhanced Visible Light Photocatalytic Degradation Of Methylene Blue By F-Doped TiO₂"
- Weixuan Jing, Yanyan Cheng, Weizhou Gao, Zhuangde Jiang, Kyle Jiang, Jiafan Shi, Fan Zhou (2017) "Different Photo-Catalytic Degradation Of Methylene Blue By Varied ZnO Nanorods On Dissimilar Stainless Steel Wire Sieves"
- Xiaobo, C., 2005, Synthesis And Investigation Of Novel Nanomaterials For Improved Photocatalysis, Doctor Of Philosophy, Case Western Reserve University, Department Of Chemistry.
- Xin Liu, Ailing Jin, Yushuai Jia, Tonglin Xia, Chenxin Deng, Meihua Zhu, Changfeng Chen, Xiangshu Chen (2017) "Synergy Of Adsorption And Visible-Light Photocatalytic Degradation Of Methylene Blue By A Bifunctional Z-Scheme Heterojunction Of WO₃/g-C₃N₄"
- Yaşar, S. B. ve Özcan M., (2004), "Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu ile Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı", BAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6(2):50-58.
- Yavuz, Y., "Tekstil Atıksularından Boyarmaddelerin Elektroadsorpsiyonla Giderimi ", Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 1998.
- Url-1 Türkiye Atom Enerjisi Kurumu < <http://www.taek.gov.tr/malzeme-teknolojisi/595-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir.html> > [Ziyaret Tarihi: 7 Mayıs 2017].
- Url-2 Anonim < <https://bunubenbugunogrendim.wordpress.com/tag/enerji-dagilimli-x-isini-floresans-teknigi/> > [Ziyaret Tarihi: 7 Mayıs 2017].
- Url-3 Türkiye Atom Enerjisi Kurumu < <http://www.taek.gov.tr/malzeme-teknolojisi/591-xrd-nedir-x-isini-kirinimi-nedir.html> > [Ziyaret Tarihi: 7 Mayıs 2017].

- Url-4 Kastamonu Üniversitesi < <http://merlab.kastamonu.edu.tr/portfolio-posts/bet-yuzey-alani-olcum-cihazi/.html> > [Ziyaret Tarihi: 7 Mayıs 2017].
- Url-5 Dokuz Eylül Üniversitesi
<<http://web.deu.edu.tr/metalurjimalzeme/pdf/MMZ3015MalzemekarakterizasyonuII/ftir.pdf> > [Ziyaret Tarihi: 7 Mayıs 2017].
- Url-6 Anonim < <https://www.slideshare.net/burakerdem/spektroskopik-analiz-yntemleri-12024675> > [Ziyaret Tarihi: 7 Mayıs 2017].





ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Hilal KILIÇVURAN ÇOBAN

Doğum Yeri ve Tarihi: 16.09.1988/İSTANBUL

Telefon: 0541 356 82 07

E-posta: hilalkilicvuran@hotmail.com



EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: ÜMRANIYE MEVLANA LİSESİ	2005
Önlisans	: KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ	2010
Üniversite	: HİTİT ÜNİVERSİTESİ	2014
Yüksek Lisans	: SİİRT ÜNİVERSİTESİ	2017

YABANCI DİLLER

İNGİLİZCE