

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON FİBER ESASLI TUNGSTEN KATALİZÖRLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep BALTA

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2018

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON FİBER ESASLI TUNGSTEN KATALİZÖRLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Zeynep BALTA
(165107001)**

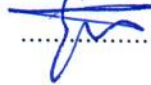
Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı


Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Esra BİLGİN ŞİMŞEK

HAZİRAN 2018

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 165107001 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Zeynep BALTA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**KARBON FİBER ESASLI TUNGSTEN KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Esra BİLGİN ŞİMŞEK** 
Yalova Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Dr. Öğr. Üyesi Esra BİLGİN ŞİMŞEK** 

Doç.Dr.Ercan ÖZDEMİR 

Dr. Öğr. Üyesi Pelin BARAN 

Teslim Tarihi : 16.05.2018
Savunma Tarihi : 11.06.2018



ÖNSÖZ

Eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesini büyük bir sabır ve hoşgörüyle benimle paylaşan, karşılaştığım her türlü zorlukla yakından ilgilenerek başa çıkmamı sağlayan tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Dr.Öğr.Üyesi Esra BİLGİN ŞİMŞEK' e sonsuz saygı ve sevgi ile teşekkürlerimi sunarım.

İş ve okul hayatlarındaki yoğunluklarına rağmen her türlü zorlukla başa çıkmamda önemli rol oynayan, desteklerini ve güleryüzlerini hiçbir zaman eksik etmeyen kuzenlerim Aslı BALTA' ya ve Burcu BOZBEY' e, arkadaşım İlkur KÜÇÜKSARI' ya;

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hissettiğim, ilgi ve sevgilerini benden esirgemeyen her şeyden çok sevdiğim aileme; babam Mustafa BALTA' ya, annem Gülten BALTA' ya, ağabeyim Faruk BALTA' ya ve ablam Tuba EMRE' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2018

Zeynep Balta
Kimya ve Süreç Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
SİMGE LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. FOTOKATALİTİK SİSTEM	3
2.1 Fotokataliz Prensibi.....	3
2.2 Bant Teorisi ve Yarı iletken Fotokatalizörler.....	4
2.3 Yarı İletken Fotokatalizörlerin Sentez Yöntemleri	6
2.3.1 Sol-jel Yöntemi	6
2.3.2 Hidrotermal Yöntem	7
2.3.3 Solvotermal Yöntem	8
2.4 Fotokatalizin Uygulama Alanları	9
2.4.3 Suyun Arıtılması	9
2.4.1 Havanın Temizlenmesi.....	10
2.4.2 Gıda Endüstrisi.....	11
3. TUNGSTEN ESASLI FOTOKATALİZÖRLER	13
3.1 Tungsten Özellikleri	13
3.2 Literatürde WO ₃ ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	14
3.3 Bizmut Tungstat Özellikleri	17
3.4 Literatürde Bi ₂ WO ₆ ile İlgili Yapılan Çalışmalar	18
4. KARBON ESASLI FOTOKATALİZÖRLER	21
4.1 Aktif Karbon.....	22
4.2 Karbon Nanotüp	23
4.3 Grafen	26
4.4 Fulleren.....	29
4.5 Karbon Fiber.....	31
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
5.1 Materyal	35
5.2 Yöntem	35
5.2.1 Karbon fiber sentezi	35
5.2.2 Karbon Fiber Esaslı WO ₃ katalizörlerinin sentezi	36
5.2.3 Karbon Fiber esaslı Bi ₂ WO ₆ Katalizörlerinin Sentezi	36
5.2.4 Katalizörlerin Karakterizasyonu	36
5.2.5 Fotokatalitik Bozunma Deneyleri	37
5.2.6 Langmuir-Hinshelwood Kinetik Modelinin Uygulanması	39
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	41
6.1 Karbon Fiber Karakterizasyonu	41

6.2 Karbon Fiber Esaslı Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	43
6.2.1 FTIR analizi.....	43
6.2.2 SEM analizi.....	44
6.2.3 XPS analizi.....	46
6.2.4 Raman analizi.....	50
6.3 Fotokatalitik Bozunma Deneyleri.....	51
6.3.1 Karbon Fiber Esaslı Katalizörlerin Karşılaştırılması	51
6.3.2 Karbon Fiber Oranı Etkisi	56
6.3.3 Katalizör Dozu Etkisi.....	59
6.3.4 Başlangıç OR II Konsantrasyonu Etkisi.....	62
6.3.5 pH Etkisi.....	64
6.3.6 Döngü Deneyleri	67
7. SONUÇ.....	69
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	83



KISALTMALAR

AC	: Aktif Karbon
BPA	: Bisfenol-A
CB	: İletkenlik Bandı
CF	: Karbon Fiber
CNT	: Karbon Nanotüp
FBP	: Flurbiprofen
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Fourier Transform Infra Red)
IBU	: Ibuprofen
OR.II	: Orange II
ROS	: Reaktif Oksitleyici Türler
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	: Ultraviyole
VB	: Valans Bandı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
XPS	: X-ray Fotoelektron Spektroskopisi

SİMGE LİSTESİ

- C_0 : Kirleticinin Başlangıç Konsantrasyonu
 C_{60} : Fulleren
 C : Kirleticinin t Zaman Sonraki Konsantrasyonu
 e^- : Elektron
 E_g : Bant Boşluğu Enerjisi
 h^+ : Boşluk
 k_{app} : Yalancı Birinci Derece Hız Sabiti
 T : Sıcaklık
 λ : Dalgaboyu





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1 : Fotokatalizörlerin hız sabitleri..... 54





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Fotokataliz mekanizması [8].	3
Şekil 2.2: Metallerin bant boşluk enerjileri [16].	6
Şekil 2.3: Su arıtımında kullanılan endüstriyel ölçekli fotoreaktörler [8].	10
Şekil 2.4: Bakterilerin fotokataliz yoluyla giderilmesi [28].	12
Şekil 3.1 : WO ₃ /TiO ₂ nanokompozitinin fotokatalitik mekanizması [43].	16
Şekil 3.2 : a) Bi ₂ WO ₆ ' nın kristal yapısı [45] b) Bi ₂ WO ₆ ' nın şarj oluşumu ile ışık ile boya bozunması arasındaki şematik diyagram [44].	17
Şekil 3.3 : Bi ₂ WO ₆ fotokatalizörlerinin üretimi [47].	18
Şekil 3.4 : Elektron-boşluk ayırma işlemi ve Bi ₂ WO ₆ /TiO ₂ ' nin fotokatalitik mekanizması [50].	19
Şekil 4.1: Aktif karbon esaslı fotokatalizörün kataliz mekanizması [56].	22
Şekil 4.2: TiO ₂ /ACF nanokompozitinin SEM görüntüsü [57].	23
Şekil 4.3: Görünür ışın altında WO ₃ /CNT fotokataliz mekanizması [64].	25
Şekil 4.4: Grafen/yarı iletken nanokompozitinin fotokatalitik aktivite mekanizması [67].	27
Şekil 4.5: a) Grafen bant aralığı diyagramı, b) Grafen ilavesinin fotokatalitik verimi arttırması. [68].	27
Şekil 4.6: TiO ₂ /C ₆₀ nanokompozitinin fotodegradasyon mekanizması [76].	29
Şekil 4.7: Fullerenin elektron transferini arttırmasının şematik gösterimi [79].	30
Şekil 4.8: C ₆₀ ile modifiye edilmiş Bi ₂ WO ₆ için elektron transferinin şematik gösterimi [80].	31
Şekil 4.9: TiO ₂ /karbon fiber etki mekanizması [63].	32
Şekil 4.10: Karbon fiberin (a) ve TiO ₂ /karbon fiber yapısının(b) SEM görüntüleri [87].	33
Şekil 4.11: Farklı örneklerin görünür ışık altındaki aktivitelerinin (A) ve adsorpsiyon aktivitelerinin (B) karşılaştırılması [89].	34
Şekil 5.1: Görünür ışın fotoreaktörü [92].	37
Şekil 5.2: UV-A fotoreaktörü [92].	38
Şekil 6.1: Karbon fiber numunesine ait SEM analizi.	41
Şekil 6.2: Karbon fiber numunesine ait XPS analizi.	42
Şekil 6.3: Karbon fiber numunesine ait FTIR analizi.	43
Şekil 6.4: Tungsten katalizörlerin FTIR spektrumları.	44
Şekil 6.5: Bi ₂ WO ₆ katalizörlerinin FTIR spektrumu.	44
Şekil 6.6: WO ₃ /CF, WO ₃ /TiO ₂ ve WO ₃ /TiO ₂ /CF katalizörlerinin SEM analizleri...	45
Şekil 6.7: Bi ₂ WO ₆ ve Bi ₂ WO ₆ /CF katalizörlerinin SEM analizi.	46
Şekil 6.8: WO ₃ /TiO ₂ /CF katalizörüne ait XPS Spektrumları.	47
Şekil 6.9: Bi ₂ WO ₆ /CF katalizörüne ait XPS spektrumları.	49
Şekil 6.10: WO ₃ /TiO ₂ /CF numunesine ait Raman Analizi.	50
Şekil 6.11: Bi ₂ WO ₆ /CF numunesine ait Raman analizi.	50
Şekil 6.12: WO ₃ esaslı katalizörlerin karanlık ortamdaki adsorpsiyon eğrileri.	51
Şekil 6.13: WO ₃ esaslı katalizörler ile UVA ışık altında OR. II giderimi.	52

Şekil 6.14: WO ₃ esaslı katalizörler ile görünür ışık altında OR. II giderimi.	53
Şekil 6.15: Bi ₂ WO ₆ esaslı katalizörler ile UV-A ışık altında Orange II giderimi.....	54
Şekil 6.16: Bi ₂ WO ₆ esaslı katalizörler ile görünür ışık altında Orange II giderimi. ..	55
Şekil 6.17: Katalizörlerin hız sabitlerinin karşılaştırılması.	56
Şekil 6.18: WO ₃ /TiO ₂ /CF karbon fiber oranının adsorpsiyon performansına etkisi. 57	
Şekil 6.19: Farklı karbon fiber oranına sahip WO ₃ /TiO ₂ /CF katalizörlerinin görünür ışın altında OR II giderim eğrileri.	58
Şekil 6.20: Bi ₂ WO ₆ /CF Karbon fiber oranının adsorpsiyon giderimine etkisi.....	58
Şekil 6.21: Farklı karbon fiber oranına sahip Bi ₂ WO ₆ /CF katalizörlerinin görünür ışın altında OR II giderim eğrileri.	59
Şekil 6.22: WO ₃ /TiO ₂ /CF katalizör dozunun fotokatalitik giderime etkisi.	60
Şekil 6.23: Bi ₂ WO ₆ /CF katalizör dozunun fotokatalitik giderime etkisi.	61
Şekil 6.24: Boyar madde başlangıç konsantrasyonunun WO ₃ /TiO ₂ /CF' nin fotokatalitik verimine etkisi.	62
Şekil 6.25: Başlangıç konsantrasyonunun Bi ₂ WO ₆ /CF' nin fotokatalitik verimine etkisi.	64
Şekil 6.26: Çözelti pH değerinin WO ₃ /TiO ₂ /CF' nin fotokatalitik aktivite verimine etkisi.	65
Şekil 6.27: Çözelti pH değerinin Bi ₂ WO ₆ /CF' nin fotokatalitik aktivite verimine etkisi.	66
Şekil 6.28: WO ₃ /TiO ₂ /CF katalizörüne ait döngü deneyi sonuçları.	67
Şekil 6.29: Bi ₂ WO ₆ /CF katalizörüne ait döngü deneyi sonuçları.	68

KARBON FİBER ESASLI TUNGSTEN KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Son on yılda, sanayileşmenin hızla gelişmesi ve nüfus artışı ile birlikte temiz su kaynaklarının azalması önemli bir problem haline gelmiştir. Bu nedenle, ekstraksiyon, oksidasyon, adsorpsiyon, biyodegradasyon ve fotokatalitik bozunum gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Yarı iletkenlerin kullanıldığı fotokatalitik sistemler, çeşitli organik kirleticileri kolayca biyo-bozunur bileşiklere ayırmakta ve işlem sonunda onları zararsız karbon dioksit ve suya dönüştürmektedir. Titanyum Dioksit (TiO_2), UV ışın altında yüksek aktivite gösteren, yüksek fotokorozyon direncine sahip bilinen etkin fotokatalizördür. Ancak geniş bant aralığına sahip olması ve buna bağlı aktive olabilmesi için ultraviyole ışınımı gerektirmesi, TiO_2 'nin uygulamalarını kısıtlamaktadır. Bu sebeplerden dolayı TiO_2 'ye alternatif olabilecek, bant aralığını azaltıp fotokatalitik aktiviteyi arttırabilecek yeni tip yarı iletken malzemeler geliştirilmiştir. Tungsten trioksit (WO_3) dar bant aralığı (2.4–2.8), toksik olmama, fotosensitivite, fotokorozyon direnci ve ucuz olma özellikleri nedeniyle TiO_2 fotokatalizörleri için yeni bir alternatiftir. Ayrıca, TiO_2 güneş radyasyonunun yalnızca % 5'ini absorbe ederken, WO_3 güneş radyasyonunun % 30'unu absorbe edebilmektedir. Bu çalışmada, karbon fiber esaslı tungsten trioksit (WO_3) ve bizmut tungstat (Bi_2WO_6) katalizörlerinin fotokataliz yöntemiyle endüstriyel boyar madde olan Orange II bozunma verimleri incelenmiştir. Karbon fiber (CF) esaslı WO_3 ve Bi_2WO_6 katalizörleri sırasıyla solvotermal ve hidrotermal yöntemlerle sentezlenmiştir. Karşılaştırma amaçlı ayrıca WO_3/TiO_2 ve Bi_2WO_6 katalizörler sentezlenerek katalizörlerin giderim verimleri karşılaştırılmış; en etkin katalizör belirlenmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonu SEM, XPS, Raman ve FTIR analizleri ile detaylı incelenmiştir. Fotokataliz deneyleri iki farklı dalgaboyunda (UV-A, Görünür ışın) incelenmiş ve deneyler ayrıca karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın devamında farklı karbon fiber oranına sahip katalizörler sentezlenerek karbon fiber katkısının fotokatalitik performansa etkisi incelenmiştir. Deneysel veriler Langmuir-Hinshelwood kinetik modeline uygulanmış ve her bir katalizörün kinetik hız sabitleri hesaplanmıştır. Daha sonra farklı ortam parametrelerinin (organik kirleticinin başlangıç konsantrasyonu, katalizör miktarı, pH) fotokatalitik giderim verimine etkileri incelenerek fotokatalitik bozunum için uygun koşullar belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{CF}$ katalizör için en uygun karbon fiber oranı ağırlıkça %5 olarak, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ fotokatalizör için en uygun karbon fiber oranı ise %15 olarak belirlenmiştir. Başlangıç kirletici konsantrasyonunun fotokatalitik giderime etkisi incelendiğinde; her iki katalizör için de, kirleticinin başlangıç konsantrasyonu arttıkça fotokatalitik giderim yüzdesinde düşüş gözlenmiştir. Fotokatalizörün başlangıç miktarındaki artışın ise belli bir seviyeye kadar fotokatalitik giderimi arttırdığı gözlenmiştir. $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{CF}$ asidik ortamda yüksek katalitik verim sergilemiş; $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ katalizörü ise bazik ortamda yüksek fotokatalitik performans göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Fotokataliz, tungsten, bizmut, karbon fiber, su arıtımı, Orange II



SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES OF CARBON FIBER BASED TUNGSTEN CATALYSIS

SUMMARY

In the last decades, the lack of clean water sources have become an important issue due to the rapid growth of industrialization and population growth. Therefore, various practical methods such as extraction, oxidation, adsorption, biodegradation and photocatalytic degradation have been developed. The photocatalytic systems –in which semiconductors are used– decompose the organic pollutants into biodegradable compounds and in the end transform them into harmless carbon dioxide and water. Titanium dioxide (TiO_2) is a known efficient photocatalyst which has high activity under UV light and high photo-corrosion resistance. However, the utilization of TiO_2 is limited because of the wide band gap of TiO_2 which requires ultraviolet radiation to become active. Owing to these reasons, new type of semiconductors have been developed that can be an alternative to TiO_2 by reducing band gap and increasing photocatalytic performance. Tungsten trioxide (WO_3) is a novel alternative for TiO_2 photocatalyst because of its narrow band gap (2.4–2.8), non-toxicity, photosensitivity, resilience to photocorrosion and inexpensiveness. Also, while TiO_2 absorbs just 5% of solar radiation, WO_3 absorbs 30% of solar radiation. In this study, the degradation efficiency of the industrial dye Orange II was investigated by carbon fiber based tungsten trioxide (WO_3) and bismuth tungstate (Bi_2WO_6) catalysts. Carbon fiber (CF) based WO_3 and Bi_2WO_6 catalysts were produced by solvothermal and hydrothermal methods, respectively. For comparison, raw WO_3/TiO_2 and Bi_2WO_6 catalysts were also synthesized and the most efficient catalyst was determined. Characterization of catalysts was examined by SEM, XPS, Raman and FTIR analyses. Photocatalytic experiments were investigated under two different wavelengths (UV-A, Visible) and were also performed in the dark conditions. Catalysts with different carbon fiber ratios were synthesized and the effect of CF addition on the photocatalytic performance was investigated. The experimental data were applied to the Langmuir–Hinshelwood kinetic model and the kinetic constants of each catalysts were calculated. Then, the effects of different parameters (initial concentration of organic contaminant, amount of catalyst, pH) on the efficiency of photocatalytic removal were examined and optimum conditions were determined for the photocatalytic degradation. According to results, the optimum CF ratios were determined as 5% and 15% for $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{CF}$ and $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$, respectively. When the effect of catalytic removal of initial pollutant concentration was investigated, for both catalysts, the percentage of catalytic removal decreased as the initial pollutant concentration increased. It was observed that the catalytic degradation efficiency increased with the increase in the amount of catalyst to a certain level. According to the pH effect studies, $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{CF}$ exhibited high catalytic efficiency in acidic medium; while $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ catalyst showed high photocatalytic performance in the alkaline medium.

Keywords: Photocatalysis, carbon fiber, tungsten, bismuth, water purification, Orange II



1. GİRİŞ

Çeşitli renk üretiminden ve renk tüketen endüstriden kaynaklanan renkli atık sular, görünürlüğü ve kontrol edilemez doğası nedeniyle en büyük endişe kaynağı olan atıksulardır [1][2]. Organik boyalar, kağıt üretimi, tekstil gibi birçok endüstride uzun yıllardır kullanılmakta ve boyama işleminden sonra deşarj edilmekte ve suların kirliliğine sebep olmaktadır [3]. Yıllık olarak, 7×10^5 tondan fazla sentetik tekstil boyaları ve diğer endüstriyel boya maddeleri üretilmektedir. Yüksek çözünürlüğü, mutajenik olması, toksisitesi ve biyolojik olarak bozunabilir olmaması nedeniyle bu boyalar sularda kirletici olarak görülmekte ciddi çevresel bozulmalara ve sağlık sorunlarına neden olabilecek organik kirletici sınıfında yer almaktadırlar [4].

Bu nedenlerle, organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılması son yıllarda önem kazanmıştır. Bu kirleticilerin en büyük çevre sorunlarından biri, sulu ortamdaki yüksek stabilitesi ve ışık ve oksidasyon maddelerine karşı kararlılığıdır. Boyar maddeler biyolojik olarak parçalanabilir olmadıkları için geleneksel biyolojik yöntemlerin yetersiz olduğu görülürken, kimyasal işlemler çoğu durumda tatmin edici sonuçlar ortaya koymaktadır. Ancak kimyasal yöntemler pahalıdır ve bazı durumlarda, aşırı miktarda kullanıma bağlı olarak ikincil kirliliğe sebep olmaktadır [2][4]. Organik kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılması için oksidasyon, ekstraksiyon, adsorpsiyon, biyodegradasyon ve yarı iletkenlerin kullanıldığı fotokatalitik bozunma gibi bazı teknikler geliştirilmiştir. Kullanılan yöntemler arasında; bu kirleticilerin, yarı iletkenler malzemeler ile fotokatalitik bozunumu daha etkin olarak görülmektedir [3].

Fotokataliz; bir maddenin, genellikle bir yarı iletkenin, yeterli ışık enerjisi ile etkileşime girerek, kirleticinin fotokatalitik dönüşümüne neden olabilecek reaktif oksitleyici türlerin (ROS) üretilmesi sürecidir [5]. Yarı iletken malzemeler, fotokatalizde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yarı iletken fotokatalitik sistemler, UV/güneş ışığına yakın bölgelerde uygulanabilir olması, kirleticilerin tamamen mineralize edilmesi, kimyasal katkılara ihtiyaç duyulmadan uygulanması ve düşük

maliyete sahip olması gibi özelliklerinden dolayı atık su arıtımında umut vaad eden teknolojilerdir [6].

Bu çalışmada, fotokatalitik performansı iyileştirmek amacıyla karbon fiber esaslı WO_3 ve Bi_2WO_6 katalizörleri sentezlenmiştir. Katalizörlerin morfolojik ve kimyasal yapısı SEM, XPS, Raman ve FTIR analizleri ile araştırılmıştır. Farklı karbon fiber oranlarıyla sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri Orange II azo boyar maddesinin giderimine karşı UV-A ve Görünür ışın altında incelenmiştir. Çalışmanın devamında; fotokatalitik performansa etki eden başlangıç konsantrasyonu, katalizör dozu, çözelti pH' sı gibi ortam parametrelerinin etkileri incelenerek optimum koşullar tespit edilmiştir.

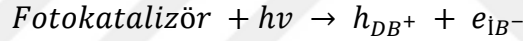


2. FOTOKATALİTİK SİSTEM

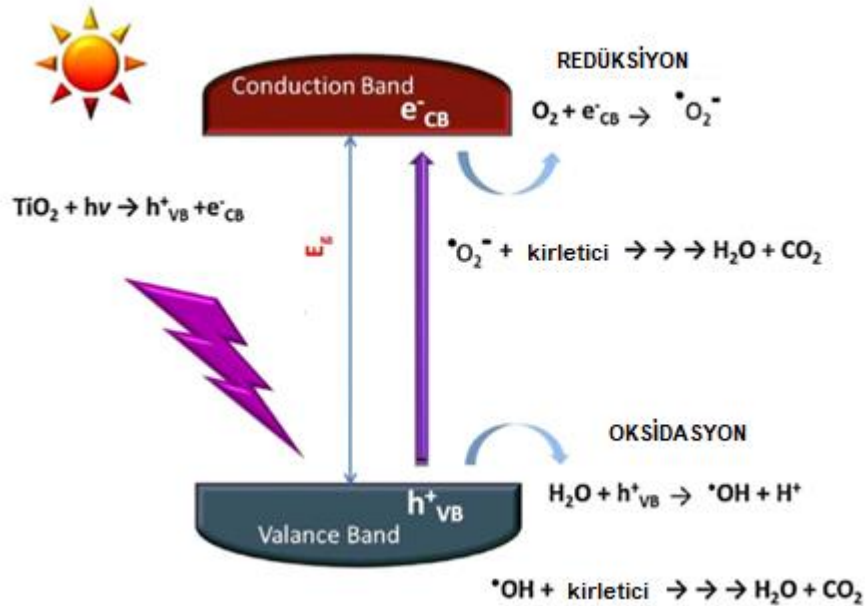
Fotokataliz; bir kimyasal dönüşümü meydana getirmek veya hızlandırmak için ışığın ve katalizörün kullanıldığı prosestir. Bir diğer ifadeyle, fotokataliz, “bir katalizör varlığında, fotoreaksiyonun hızlanması” olarak da tanımlanabilmektedir. Bu tanım, ışığa duyarlı bir malzeme tarafından ışığın absorbe edilmesini ve bu sayede bir kimyasal türde fotokimyasal değişikliklerin meydana geldiği bir işlemi kapsamaktadır [7].

2.1 Fotokataliz Prensibi

Fotokatalizörler bant aralığı enerjisinden daha büyük enerjiye sahip foton tarafından uyarıldığında, güçlü bir oksidasyon yeteneği meydana gelmektedir (Şekil 2.1). Bu uyarılma neticesinde, valans (değerlik) bandından iletkenlik bandına elektron geçişi gerçekleşmektedir (Eşitlik 2.1).



2.1



Şekil 2.1: Fotokataliz mekanizması [8].

Valans bandından elektronun transferi neticesinde, h⁺ olarak gösterilen bir enerji boşluğu meydana gelir. Bu sayede elektron-boşluk (e⁻-h⁺) çiftleri oluşur. İletken

metallerde oluşan elektron-boşluk çiftleri hemen birleşir. Ancak yarı iletkenlerde oluşan elektron-boşluk çiftleri fotokatalizör yüzeyine difüze olarak oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarını başlatırlar. Bu reaksiyonlarda elektronlar redüksiyon reaksiyonlarında (indirgeyici olarak), boşluklar ise oksidasyon reaksiyonlarında (oksiteleyici olarak) yer alırlar. Ortamda oksijen gibi kolay indirgenebilen bir elektron alıcısının var olması durumunda, iletkenlik bandındaki elektronlar moleküler haldeki oksijeni indirgeyerek süperoksit anyonlarının (O_2^-) oluşmasını sağlar (Eşitlik 2.2). Valans bandında oluşan boşluklar ise yüksek oksitleyici özelliğe sahip olduklarından oksidatif bir yol başlatırlar ve su ya da yüzeyde adsorplanan OH^- iyonlarıyla reaksiyona girip yüksek aktiviteye sahip hidroksil radikallerini ($\cdot OH$) oluştururlar (Eşitlik 2.3). Oluşan süperoksit anyonlar ve hidroksil radikalleri çok reaktifirler. Bu yüzden kirleticilerle reaksiyona girerek H_2O ve CO_2 oluştururlar [8][9][10].



Tüm bu işlemler, fotokataliz sistemi üzerindeki kirleticilerin fotokatalitik bozunumunun son hızını ve etkinliğini etkilemektedir. Bu nedenle, fotokatalizörlerin ışık absorpsiyon yeteneğinin geliştirilmesinin ve aktif oldukları spektrumun genişletilmesinin, uyarılan yük ayırımı ve göç oranının artırılmasının ve uyarılmış yüklerin rekombinasyonunun engellenmesinin fotokatalizörlerin fotokataliz aktivasyonlarını geliştirmesi beklenmektedir [9].

2.2 Bant Teorisi ve Yarı iletken Fotokatalizörler

Yarı iletkenler, elektriği iletebilme açısından değerlendirildiklerinde, iletken ile yalıtkan arasında bir özelliğe sahip olan malzemelerdir. Normal koşullarda yalıtkanlardır ve ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim gibi dış etkiler tarafından uyarıldıklarında değerlik elektronlarının bir kısmını serbest hale geçirerek iletken duruma geçerler. Uygulanan dış etki veya etkiler kesildiğinde yalıtkan hallerine geri dönerler. Bant teorisi, bütün malzemeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar.

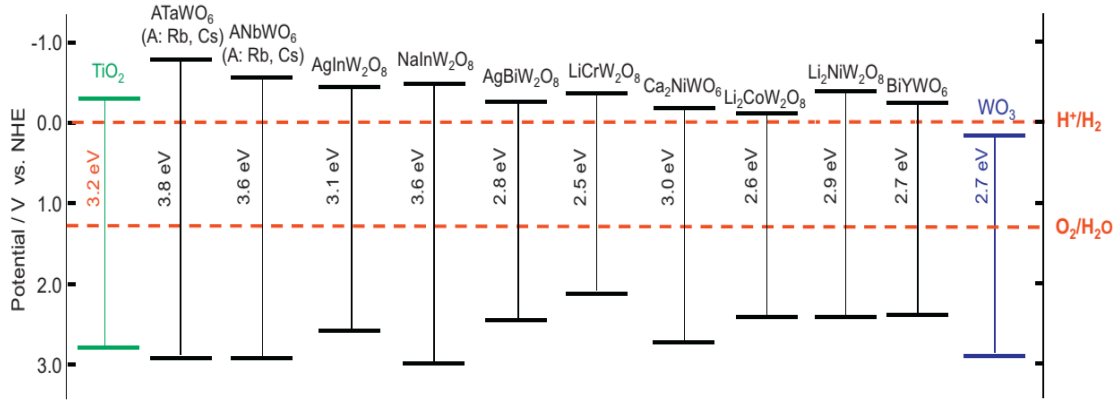
Yarı iletkenler, elektron içeren valans (değerlik) bandına (VB) ve boş iletkenlik (CB) bandına sahiptirler. Bu bantlar birbirlerinden bir enerji boşluğu ile ayrılırlar. Valans bandından iletkenlik bandına elektron transfer olabilmesi için, yarı iletkenin absorbe

ettiği fotonun enerjisinin valans bant ile iletkenlik bandının arasındaki boşluğun enerjisinden fazla olması gerekmektedir. Malzemeler, bu bantlar arasında bulunan boşluğun enerjisiyle sınıflandırılırlar. İletken malzemelerde, değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirlerine bitişik durumdadır. Yalıtkanlarda ise değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasında oldukça büyük bir enerji farkı mevcuttur. Yarı iletkenlerde iki bant arasındaki boşluk yalıtkanlara nispeten daha azdır. Termal, ışık veya elektriksel gibi dış etkenler neticesinde elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçerler. Elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesini sağlayan dış etken ışık ise, bu tür malzemelere “fotokatalizör” adı verilmektedir. İdeal bir fotokatalizör; görünür ışıkta veya yakın UV ışınları ile aktif edilebilmeli, fotoaktivasyon verimi yüksek olmalı, ucuz olmalı, kolay sentezlenebilmeli, toksik olmamalı, reaksiyon sonunda ortamdan kolayca uzaklaştırılabilmeli ve geniş yüzey alanına sahip olmalıdır [11].

Bir yarı iletken fotokatalizörün; bant boşluğu enerjisi, kristal yapı, yüzey alanı ve parçacık boyutu gibi malzemenin elektronik, yapısal ve morfolojik özellikleriyle etkinliği ilişkilendirilmektedir. Bu değişkenlerin kontrol edilme olasılığı teknolojik olarak; yüksek fotokatalitik etkinliğe sahip malzemelerin geliştirilmesi, atık su arıtımı gibi çevresel alanlara uygulanmasına olanak sağlaması açısından önem taşımaktadır. [12].

Metal oksitler aktif, düşük maliyetli ve kolay elde edildiğinden en çok incelenen fotokatalizörlerdir [13]. Metal oksitler arasında yer alan Titanyum Dioksit (TiO_2), polimorf UV ışınlaması altındaki yüksek aktivitesi, fotokorozyon işlemine karşı yüksek stabilite ve düşük maliyet nedeniyle yarı iletkenler arasında en çok incelenen fotokatalizördür. Titanyum dioksit kullanılarak UV ışınlaması altında deterjanlar, boyalar, böcek öldürücüler ve herbisitler gibi refrakter organik kirleticileri parçalamak için çalışmalar yapılmıştır [14]. Ancak Titanyum dioksitin, geniş bant aralığı (anataz TiO_2 için 3.2 eV) ve fotokatalitik aktivasyon için ultraviyole ışınımını ($\lambda < 380$ nm) gerektirmesi, görünür ışık altında düşük fotokatalitik etkinlik sergilemesi gibi özellikleri pratik uygulamalarını kısıtlamaktadır [13][14]. Güneş, bol miktarda foton kaynağıdır ancak; UV ışığı, görünür bölge (% 45) ile karşılaştırıldığında yalnızca küçük bir fraksiyona (~% 5) sahiptir [15]. Bu durum, fotokatalitik bozunma işlemleri için güneş ışığının kullanımına engel olur. Ayrıca TiO_2 ' in ışığa maruz bırakılması neticesinde oluşan elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon hızlarının

yüksek olması da fotokatalitik bozunma verimini düşüren etkenlerden birisidir.



Şekil 2.2: Metallerin bant boşluk enerjileri [16].

Bu sebeplerden dolayı, yüksek fotokatalitik etkinliğe sahip görünür ışıkta aktive olabilen yeni fotokatalizörlerin geliştirilmesi (Şekil 2.2) günümüzdeki araştırma konularından biri olmuştur. Fotokatalitik açıdan karşılaştırma yapıldığında, oksit yapıdaki fotokatalizörler valans ve iletim bantları pH değişikliğinden etkilenmektedirler ancak oksit olmayan fotokatalizörlerin valans ve iletim bantları pH değişikliklerinden etkilenmemektedirler [8]. Fotokatalitik bozunum işlemlerindeki verimi arttırmak için, TiO₂'ye alternatif olması açısından, CdS, SnO₂, WO₃, SiO₂, ZrO₂, Bi₂WO₆, V₂O₅ gibi metal oksit fotokatalizörlerle ilgili çalışmalar yapılmaktadır [3] [14] [17].

2.3 Yarı İletken Fotokatalizörlerin Sentez Yöntemleri

Bir yarı iletken fotokatalizörün etkinliği; katı yüzeyin fizikokimyasal özelliklerinden etkilenmektedir. Dolayısıyla fotokatalizörün hazırlama yöntemi fotokatalizör etkinliğini etkilemektedir [18]. Fotokatalizörler parçacık boyutunun, şeklinin ve dağılımının kontrol edilebildiği sol-jel, hidrotermal, solvotermal, sonokimyasal, anodik oksidasyon, direkt oksidasyon, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, elektro kaplama gibi yöntemlerle üretilmektedir [19].

2.3.1 Sol-jel Yöntemi

Sol-jel işlemi, kolloidal parçacıkların (sol) oluşumu yoluyla moleküler öncü maddelerinden katı bir malzeme (jel) üretme yöntemidir [20]. Sol-jel yöntemi, homojenlik, yüksek hassasiyet, yüksek saflık ve kontrol edilebilir morfolojiye sahip fotokatalizörleri üretme potansiyeli nedeniyle fotokatalizör üretiminde tercih edilmektedir. Bu yöntem, basit işlem, düşük sıcaklıkta uygulanan ve düşük maliyetli

bir sentez prosedürü olması gibi avantajlarıyla da tercih edilebilir bir prosedürdür. Sol jel prosedürü, öncü moleküllerin M metal atomları M–OH–M veya M–O–M köprüleri oluşturulduğu sırada hidroliz ve polikondensasyon işlemini içerir ve sonuç olarak oksitler veya hidroksitler oluşturur [19]. Literatürde bu yöntemle, WO₃, ZrO₂, ZnO, SrTiO₃ ve TiO₂' yi içeren birçok fotokatalizör üretilmiştir.

Katı maddeler sıvı maddeler içerisinde dağılmış olarak durduklarında bu sisteme sol adı verilmektedir. Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için solü meydana getiren katı maddeler dibe çökmeden askı halinde kalırlar. Dibe çökmeyen bu katı maddenin çözelti içerisinde genişlemesi suretiyle hacmi büyük bir boyuta ulaşırsa bu durumda bu katı maddeye jel denir. Katı yapının devamlılığı, jele elastik bir özellik kazandırır [11]. Sol-jel işleminden sonra, nihai fotokatalizörleri oluşturmak için yaşlandırma, kurutma ve kalsinasyon işlemleri yapılmaktadır. Sol-jel yöntemiyle TiO₂ üretiminde; sol, H₂O varlığında jele dönüşmekte ve bu sırada Ti(OR)_{4-x}(OH)_x ve Ti(OH)₄ (0 ≤ x ≤ 4) ara ürünleri oluşabilmektedir. Bu ara ürünler, organik zincirlere sahiptirler ve hidrojen bağları yoluyla su yakalayabilmektedirler. Bu durum, TiO₂ jel yapısında mikro gözeneklere sebebiyet verebilmektedir. Sol-jel işleminin adımı olan kalsinasyon işlemi, bu suyun uzaklaştırılmasını sağlamakta ve TiO₂ yapısının aglomerasyonunu engellemektedir [19].

2.3.2 Hidrotermal Yöntem

'Hidrotermal' terimi jeolojik kökenli bir terimdir. İlk olarak İngiliz jeolog Sir Roderick Murchison (1792-1871) tarafından, yerkürenin kabuğunda değişik kayalar ve minerallerin oluşumunu sağlayan değişikliklere sebep olan suyun yüksek sıcaklık ve basınçta etkisini tanımlamak için kullanılmıştır. Hidrotermal yöntem, özellikle elektronik, mikroskopik, manyetik veri depolama, biyomedikal gibi çok çeşitli teknolojik uygulamalar için nanoyapıdaki malzemelerin üretiminde sağladığı avantajlardan dolayı ileri malzeme üretiminde en önemli araçlardan biri haline gelmiştir. Hidrotermal teknik, homojen nanopartiküllerin üretimine yardımcı olmakta ve aynı zamanda nano-hibrid ve nanokompozit materyallerin üretiminde kullanılan tekniklerden biri olarak görev yapmaktadır. Hidrotermal yöntem, normal koşullarda çözünmeyen malzemeleri eritmek ve yeniden kristalleştirmek için sulu solventler ve mineralleştiriciler varlığında, yüksek basınç ve sıcaklık koşulları altında

gerçekleştirilen heterojen bir reaksiyon olarak tanımlanmıştır. Başka bir tanımla hidrotermal yöntem, oda sıcaklığının üzerinde sulu veya susuz bir çözücünün, kapalı bir sistemde 1 atm' den daha yüksek basıncın varlığında gerçekleşen herhangi bir heterojen kimyasal reaksiyondur [21].

Hidrotermal üretim, genellikle teflon astarı olan veya olmayan paslanmaz çelik otoklavlarda, kontrollü sıcaklık ($T < 200^{\circ}\text{C}$) ve/veya basınç ($p < 10 \text{ MPa}$) koşulları altında, sulu çözeltilerdeki reaksiyonlarla gerçekleştirilen bir yöntemdir. Sıcaklık, buhar doygunluğu basıncı ile düzenlenen suyun kaynama noktası üzerine çıkarılabilmektedir. Hidrotermal sentezde, nanopartiküller veya alkoksitler 10–15 mol/L NaOH ile karıştırılmaktadır. Ardından karışımların, teflon kağı otoklavda $110\text{--}180^{\circ}\text{C}$ ' de 16–72 saat süre ile muamele edilmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir [19].

Hidrotermal muameleden sonra elde edilen çökelti saf su ile yıkanır ve ardından HCl solüsyonuna dispers edilir. Çökelti ardından kalsinasyon işlemine tabi tutulur [19].

2.3.3 Solvotermal Yöntem

Solvotermal yöntem, sulu olmayan organik çözücü içinde tepkimenin gerçekleştirilmesine dayanan, yüksek kaliteli manyetit nanopartiküllerin sentezlenmesi için kullanılan yaygın yöntemlerden biridir. Solvotermal yöntem, ZrO_2 , CeO_2 ve Fe_2O_3 gibi seramik malzemelerin üretiminde kullanılan bir üretim yöntemidir. Su yerine organik çözücüler kullanılması dışında hidrotermal yöntemle benzeyen bir yöntemdir [22]. Sıcaklık ve basınç, hidrotermal prosesden daha yüksek değerlerde olabilmektedir. Bunun yanında, solvotermal yöntem, kristal faz, minimum aglomerasyon, nanoboyut açısından hidrotermal yöntemden daha kontrol edilebilir-dir.

Solvotermal prosedürde, öncül olarak kullanılan kimyasallar ve organik çözücüler solvotermal muamele için teflon kaplı bir otoklav içerisinde karıştırılır. Genel itibarıyla alkol, toluen, aseton, karboksilik asit olmak üzere dört çeşit organik çözücü vardır. Alkol bunların içinden en çok kullanılan ve araştırılanıdır. Elde edilen çökelti yıkanıp kurutulur. Solvotermal yöntemle hazırlanan nanomalzeme yüksek kristallığe sahiptir. Bu yüzden kalsinasyon gerekli değildir. Hidrotermal süreçte olduğu gibi solvotermal yöntemde de elde edilen malzemenin yapıları organik çözücülere, pH' a, reaksiyon sıcaklığı ve zamana ve işlem sonrası kalsinasyona bağlıdır [19].

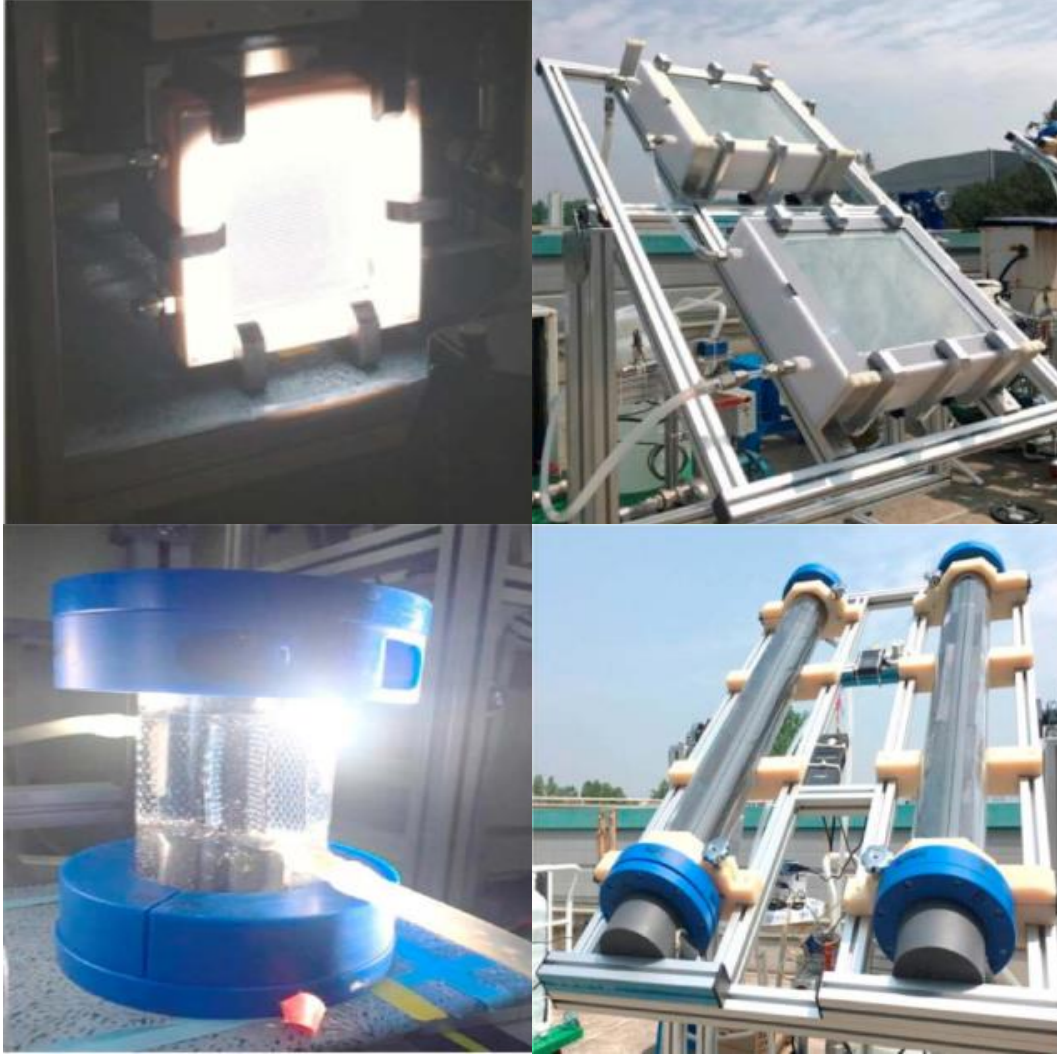
2.4 Fotokatalizin Uygulama Alanları

2.4.3 Suyun Arıtılması

Dünya genelinde, yaklaşık 780 milyon insan hala gelişmiş içme suyu kaynaklarına erişememektedir. Hem gelişmekte olan hem de sanayileşmiş ülkelerdeki endüstriyel faaliyetler, doğal su kaynaklarını kirleterek su kıtlığının artmasına sebep olmaktadır [23]. Göller, nehirler ve yeraltı suları gibi tatlı su kaynakları, çeşitli organik ve inorganik kirleticilerle kirletilmektedir.

Günümüzde kullanılan adsorpsiyon veya koagülasyon gibi mevcut su arıtma teknolojileri, kirleticileri diğer safhalara aktararak konsantre hale getirmektedir. Ancak kirleticiler, bu yöntemlerde varlıklarını korumakta ve tamamen elimine edilememektedirler. Çökeltme, filtrasyon, kimyasal ve membran teknolojileri gibi diğer su arıtma prosesleri ise yüksek işletme maliyeti içermekte ve ekosisteme zarar verebilecek ikincil kirleticiler üretebilmektedirler. Bu konsantre zehirli bulaşıcı maddelerin miktarları aşırı derecede fazladır ve çevresel farkındalıktan dolayı dünya çapında bu kirleticiler için endişe duyulmaktadır. Klorlama en çok kullanılan en yaygın dezenfeksiyon işlemidir. Ancak klorlama neticesinde meydana gelen yan ürünler insan sağlığı açısından mutajenik ve kanserojen etkiye sahiptirler [24].

Su arıtımında karşılaşılan bu sorunlar gelişmiş oksidasyon prosesleri alanındaki Ar-Ge çalışmalarının hızlanmasına sebebiyet vermiştir. Bu yöntem, refrakter organik bileşiklerin, dezenfeksiyon yan ürünlerinin ve su patojenlerinin mineralizasyonu için yüksek ölçüde reaktif türlerin (H_2O_2 , $OH\cdot$, $O_2\cdot^-$, O_3) üretimine dayanmaktadır. Gelişmiş oksidasyon prosesleri arasında yer alan yarı iletken katalizörler (WO_3 , TiO_2 , ZnS , ZnO , Fe_2O_3 , CdS) kullanarak gerçekleştirilen heterojen fotokataliz yönteminin, birçok organik bileşiğin biyolojik olarak bozunabilir bileşikler haline getirilmesindeki ve en sonunda zararsız karbondioksit ve suya mineralize edilmesindeki verimliliği ispat edilmiştir [24].



Şekil 2.3: Su arıtımında kullanılan endüstriyel ölçekli fotoreaktörler [8].

Heterojen fotokataliz, su arıtımında endüstriyel ölçekte de kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemin; (i) çalışma sıcaklığı ve basıncı, (ii) ana bileşiklerin ve bunların ara bileşiklerinin ikincil kirlilik oluşturmada tamamen mineralizasyonu ve (iii) düşük işletme maliyetleri gibi avantajları su arıtımında daha geniş alanda uygulamalarını sağlamaktadır. Kirleticilerin Şekil 2.3' deki gibi döner ve düz tipteki (flat-type) fotoreaktörlerde gerçekleştirilen katalitik reaksiyonlar ile giderimleri sağlanmaktadır [8][24].

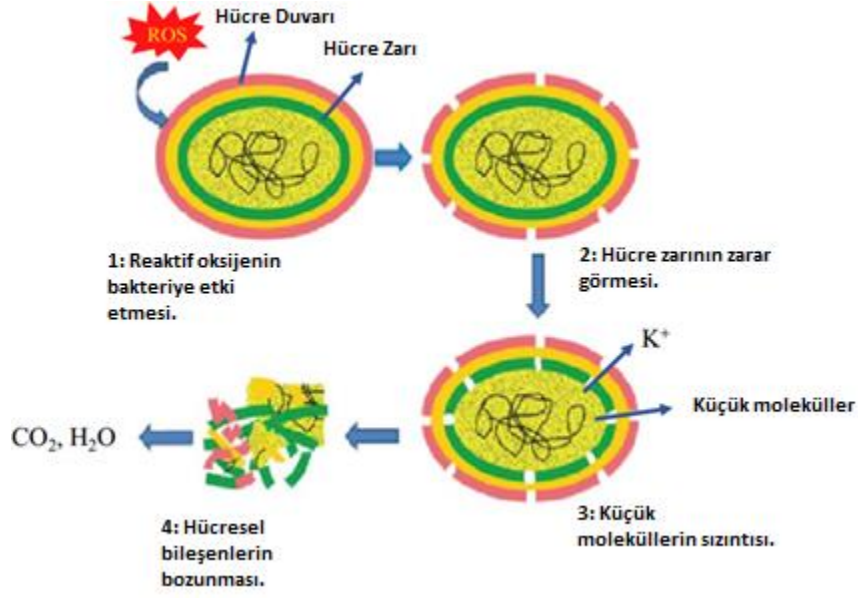
2.4.1 Havanın Temizlenmesi

Dünya sağlık örgütü (WHO) raporlarına göre; hava kirliliği, iç ve dış havanın organik ve inorganik kimyasal kirleticiler tarafından kirlenmesi olarak tanımlanmaktadır [25][26]. Hava kirliliği, özellikle büyük sanayi merkezlerinde solunum yolu

hastalıkları gibi sağlık sorunlarıyla bağlantılı olduğu için, hava temizleme önemli bir konu haline gelmiştir [25]. Hava kirliliğine sebep olan kirleticiler; gaz fazındaki organik ve inorganik kirleticilerden (CO, azot içeren bileşikler, sülfür içeren bileşikler gibi), patojenlerden (bakteri, virüs, mantar) ve katı haldeki organik ve inorganik kirleticilerden oluşmaktadır [25][26]. NO_x olarak bilinen azot oksitler, sis ve asit yağmuru oluşumuna sebebiyet vermelerinden ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı konsantrasyonları izlenen kirleticiler arasında yer almaktadır. Azot oksitler, gaz fazında azot ve oksijen arasındaki bir endotermik reaksiyon vasıtasıyla yüksek sıcaklıklarda oluşur. Halen, NO ve NO₂ yaygın olarak içten yanmalı motorlarda meydana gelen reaksiyon süreçlerinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, azot oksitlerin atmosferden verimli bir şekilde çıkarılması için bir yöntem geliştirilmesi, hava kalitesinin korunması için büyük önem taşımaktadır [25]. Fotokataliz; hava arıtımında kullanılan etkili yöntemlerden biridir. Hava arıtma sistemlerinde çoğunlukla TiO₂, WO₃, Fe₂O₃, BiVO₄, Ag₃PO₄, Cds gibi fotokatalizörler kullanılmaktadır.

2.4.2 Gıda Endüstrisi

Gıda endüstrisinde kullanılan geleneksel yöntemler dezenfeksiyon ve dekontaminasyon olmakla birlikte, bu teknikler çoğunlukla yoğun kimyasal işlemlere ihtiyaç duymakta ve bu da artıklar, kirlilik gibi problemleri arttırabilmektedir. Fotokataliz gıda endüstrisinde; organik boyalar, pestisit herbisit, azot bileşikleri gibi birçok kalıntının parçalanması için kullanılmaktadır [26]. Fotokataliz yöntemi ile, belli dalga boylarında mikropların DNA'larına zarar verilerek gıdaların korunması sağlanmaktadır. TiO₂ fotokatalizörleri, bakteri, mantar, alg ve virüs gibi geniş bir mikroorganizma spektrumunu inaktive etmekte veya yok etmektedir. Reaktif oksijen türleri hücre fonksiyonlarını ve yapılarını bozabilmekte, hasar verebilmekte ve DNA ve hücre zarının kimyasal modifikasyonuna veya parçalanmasına neden olabilmektedir. Fotokataliz, mikrobiyal inaktivasyon için geleneksel termal yöntemlere alternatif olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda gıda ürünlerinin dezenfeksiyonu için fotokataliz yönteminin uygulanması, taze ürünlerin geleneksel klor yıkamasının yerine uygulanabilmektedir [27].



Şekil 2.4: Bakterilerin fotokataliz yoluyla giderilmesi [28].

Fotonlar tarafından uyarılmış reaktif oksijen alanları (ROS) Şekil 2.4’ de görüldüğü gibi bakteri ile temas ederek hücre duvarına ve hücre zarına zarar verir. Bunun üzerine hücre geçirgenliği artar ve bakteri hücrelerinden iyon ve küçük molekül çıkışı olur. Bu da hücre ölümüne sebep olur [28].

3. TUNGSTEN ESASLI FOTOKATALİZÖRLER

3.1 Tungsten Özellikleri

Tungsten doğada gri-beyaz halde bulunan, gövde merkezli kübik kristal yapıya sahip bir metaldir. Yoğunluğu $19,3 \text{ g/cm}^3$, ergime sıcaklığı $3422 \text{ }^\circ\text{C}$, buharlaşma sıcaklığı $5555 \text{ }^\circ\text{C}$ dir. Suda, asitlerin ve alkalilerin çoğunda çözünmeyen, sıcak konsantre nitrik asitte yavaşça çözünen, doymuş sulu klorat çözeltisi ve bazik ferrosiyanyür çözeltisi içinde çözünen bir metaldir [29].

Tungsten yaklaşık $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de oksijen ile reaksiyona girer. Metal, kırmızı ısıda havada veya oksijenle ısıtıldığında hızla okside olur. Bu reaksiyondan oluşan iki tane oksit bilinmektedir; birincisi mavi renkli monoklinik dioksit (WO_2) ve ikincisi limon sarısı trioksit (WO_3). Tungsten trioksit (WO_3), en kararlı oksittir ve metali oksijen içinde ısıtmanın nihai ürünüdür. WO_3 , doğada sarı halde bulunan ve zengin sarı renginden dolayı boya ve seramikte pigment olarak kullanılan bir metal oksittir [30]. Yoğunluğu 7.2 g/cm^3 , ergime sıcaklığı $1472 \text{ }^\circ\text{C}$ dir. WO_3 suda çözünmez, asitler içinde çok az çözünür ve kostik alkaliler içinde çözünür [29].

Kristal WO_3 ; triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, hekzagonal, kübik gibi ve monoklinik-tetragonal, monoklinik-triklinik, monoklinik-hekzagonal, ortorombik-hekzagonal, ortorombik-monoklinik ve ortorombik-kübik gibi karışık kristal yapılaraya sahip bir metal oksittir [31]. Monoklinik faz, ortorombik ve altıgen fazlara nispeten daha çok tercih edilen bir fotokatalizör olup, triklinik ve kübik kristal yapılaraya en az dikkat edilmekte ve tetragonal polimorf üzerinde nadiren araştırma yapılmaktadır. Monoklinik WO_3 'te en küçük hücre 8 W ve 24 O atomundan oluşur. WO_3 yapısı, zincirlerin W atomları boyunca bağlandığı ve W-O-W benzeri zincirlerden oluştuğu düşünülmektedir [16].

WO_3 , optik, elektriksel ve fotokatalitik özelliklerinden dolayı detaylı olarak incelenen bir n-tipi yarı iletken metal oksittir [32][33]. WO_3 , kristal yapısına ve sitokiyometrisine bağlı olarak, görünür bölgede yaklaşık 480 nm ' ye denk gelen 2.4-2.8 eV bant aralığı enerjisine sahiptir. Bu sayede güneş radyasyonunun yaklaşık %30' unu absorbe edebilmektedir [6]. Görünür bölgedeki performansları açısından

karşılaştırıldıklarında WO_3 , TiO_2 ' den daha yüksek bir fotokatalitik etkinliğe sahip bir yarı iletken malzemedir. Karışık metal oksitler ve katkı oksitlerle karşılaştırıldığında WO_3 , elde edilmesi, modifiye edilmesi ve kullanımı kolay bir fotokatalizördür [34].

WO_3 ; yüksek oksidasyon gücü, fotokorozyona karşı yüksek direnç, toksik olmama ve kararlılık gibi birçok avantajı sayesinde metal oksit fotokatalizörlere karşı güçlü bir alternatif oluşturmaktadır [31] [35] [36]. WO_3 , fotoelektrokimya ve organik kirleticilerin fotobozunumu, boyaya duyarlı malzemeler, güneş pilleri, gaz sensörleri ve elektrokromik cihazlar gibi teknolojik olarak ileri alanlarda kullanılmaktadır [37].

WO_3 ' ün fotokatalitik performansı, sentez aşamasında kullanılan sıcaklıklarla ayarlanabilen fiziksel ve dokusal özelliklere sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda işlem tanecik büyümesini başlatarak aglomerasyon oluşumu ve buna bağlı olarak daha iyi bir kristalografik bağlantıyı sağlar. Bunun sonucu olarak da katalizör yüzeyinde rekombinasyon merkezlerini azalır ve yük transfer özellikleri gelişir. İndirgenmiş WO_3 (mavi renkli), oksitlenmiş WO_3 ' e (sarı renkli) oranla daha düşük bir performans sergilemektedir. İndirgenmiş WO_3 yüzeyinde daha az oksijen atomuna sahipken, oksitlenmiş WO_3 yüzeyinde hidroksil radikallerinin oluşumuna yardımcı olan $-OH$ grubunun yoğunluğu daha fazladır [6]. İndirgeyici eğilimi sebebiyle W^{6+} , elektron depolama ve görünür ışığa cevap veren türler olarak işlev gören bileşik oluşumu sırasında W^{5+} ya dönüşebilir. WO_3 , $ZnO-TiO_2$ fotokatalizörlerine kıyasla daha asidiktir ve bu yüzden kompozitin yüzeysel asidik özellikleri, daha fazla $-OH$ anyonunun adsorpsiyonunu mümkün kılan ve ayrıca kompozit yüzeyi üzerindeki kirletici konsantrasyonunu zenginleştiren Bronsted asidik alanların eklenmesi ile de gelişir [38].

3.2 Literatürde WO_3 ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Zou ve diğ. [39], yüksek bant aralığı değeri nedeniyle görünür ışık altında fotokatalitik aktiviteye sahip olmayan TiO_2 fotokatalizöre W^{6+} iyonu yükleyip metilen mavisi giderimi için çalışmışlardır. Elde edilen sonuca göre, W^{6+} iyonları, katkılı titanyumun iletim bandı elektronlarını yakalamaktadır (Eşitlik 3.1), böylece elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu önlemektedir. Tungsten yüklü TiO_2 fotokatalizörü ile yapılan metilen mavisi giderimi reaksiyonu hızının, katkısız TiO_2 katalizörü ile yapılan çalışmadan 10 kat fazla olduğu gözlenmiştir. Tungsten iyonları, TiO_2 yüzeyine

doğru gc etme eğilimi göstermektedirler ve bu nedenle izoelektrik noktayı katkısız TiO₂' den daha dşuk değerlere kaydırmaktadırlar. Tungsten, 6⁺ valans durumundayken bir elektron alıcısı olarak çalışmaktadır. Bu çalışmaya göre, W⁶⁺' nin varlığı, iki mekanizma ile titanyumun fotobozunma yeteneğini geliştirmiştir: 1) elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonlarını azaltmak ve 2) titanyum bant aralığını daraltarak görünür bölgeye genişletmek.



Tungsten ile modifiye edilmiş TiO₂ fotokatalizörü kullanılarak metilen mavisinin fotokatalitik giderimi için yapılan bir çalışmada, saf TiO₂' nin fotokatalitik reaksiyon hızı WO₃ yüklenmesiyle arttığı gözlenmiştir. Saf TiO₂' nin reaksiyon hızı 16.1 x 10⁻³ dk⁻¹ iken, %0.6-2 mol aralığında WO₃ yüklenmesiyle reaksiyon hızınının 16.5-28 x 10⁻³ dk⁻¹ aralığında artış gösterdiği gözlenmiştir [40].

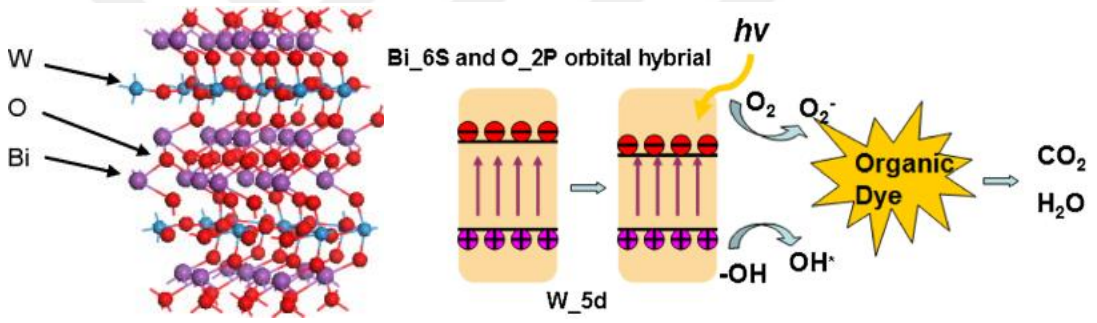
Riboni ve diğ. [41]; WO₃-TiO₂ ve TiO₂ fotokatalizrlerini karşılaştırmış; tungsten içeriğinin %1' den %3' e arttırılmasıyla, fotokatalitik verimin de arttığını bildirmişlerdir. Bu durumun sebebi, W nclerinin fotokatalizörün yüzey alanını arttırmasına ve dolayısıyla kirletici adsorpsiyonunun artması olarak grlmştir.

Benzer şekilde Ramos-Delgado ve diğ. [18]; WO₃/TiO₂ fotokatalizörü ile tarım ilaçlarında kullanılan hammadde olan malathion giderimini incelemişlerdir. Deneylelerden elde edilen sonuçlara göre WO₃' n ağırlıkça yüzdesi %2-%5 aralığında arttığı fotokatalizörün performansının da arttığı gözlenmiştir. Bant boşluğu enerjileri (E_g) karşılaştırıldığında ise; katalizör yapısındaki WO₃ oranının artmasının bant boşluğu enerjisini düşürdüğü ve buna bağlı olarak fotokatalizörün çalışma aralığını görünür bölgeye doğru kaydığı gözlenmiştir.

Ağırlıkça %1-4 oranlarında W ile modifiye edilmiş TiO₂ fotokatalizörleri ile Metilen mavisi ve Fenolun fotokatalitik bozunum verimleri Yang ve diğ. tarafından incelenmiştir. Elde edilen verilere göre, ağırlıkça %3 oranında Tungsten içeren fotokatalizör UV ışınlaması altında maksimum verim gösterirken, ağırlıkça %4 oranında Tungsten içeren fotokatalizör ise görünür ışık altında maksimum performans göstermiştir. Ağırlıkça %3 oranında W modifiyeli TiO₂ fotokatalizörlerinin UV ışığı altındaki fotokatalitik etkinliklerinin yüksek bulunması artan yük ayırma verimliliğinden ve TiO₂ zerindeki yüksek oranda dağılmış amorf WO₃ tarafından geliştirilmiş yüzey özelliklerinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

3.3 Bizmut Tungstat Özellikleri

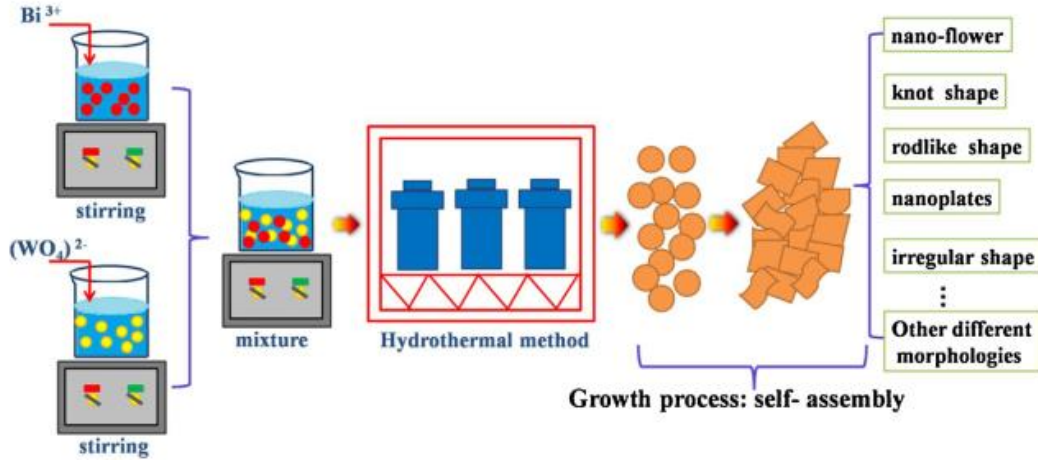
Bizmut tungstat (Bi_2WO_6), perovskit tabakalı bir yapıda, dar bant aralığına (2.6-2.8 eV) sahip Aurivillius ailesinin üyesi yarı iletken bir fotokatalizördür [1]. Bi_2WO_6 'nın kristal yapısı, bir WO_6 oktahedra tabakası ve bir $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ tabakasından oluşmaktadır (Şekil 3.2a). WO_6 katmanları, WO_6 oktahedranın üst üste bağlanmasıyla oluşur. Bu yapı, katyonik yapı boyunca katalizörün yüzeyine ışın kaynaklı elektron-boşluk transferine yardımcı olur ve bu da katalizörün, Şekil 3.2b' de görüldüğü gibi yüksek bir oksidasyon aktivitesine ve yük hareketliliğine sahip olmasını sağlar. Bu özellikler, fotokatalitik performansın geliştirilmesinde rol oynamaktadır. Bi_2WO_6 'nın bant yapısında, W 5d yörüngesi iletim bandını ve Bi 6s ve O 2p hibrit orbitalleri değerlik bandını oluşturmaktadır. Değerlik bandı arttıkça bant aralığı azalmakta ve bu da fotokatalitik aktiviteyi arttırmaktadır [44].



Şekil 3.2 : a) Bi_2WO_6 'nın kristal yapısı [45] b) Bi_2WO_6 'nın şarj oluşumu ile ışık ile boya bozunması arasındaki şematik diyagram [44].

Bi_2WO_6 , morfolojik özellikleri, dar bant boşluğu enerjisi ve hibritleşmiş O 2p ve Bi 6s² değerlik bantları sayesinde fotokatalitik verimi artırıcı bir destekçi olarak kullanılmaktadır [45][46]. Bi_2WO_6 , üretim esnasındaki çözeltinin pH değeri, reaktif çözücüler, zaman ve sıcaklığa bağlı olarak; nano-çiçek yapıdaki mikroküreler, düğüm, çubuk, tanecik ve granül haldeki şekillerde üretilebilmektedir [47]. Bi_2WO_6 üretimi için, katı hal reaksiyonları, sıvı faz çökeltileri, sonokimyasal reaksiyonlar, mikro emülsiyon yöntemleri, hidrotermal reaksiyonlar ve solvotermal reaksiyonlar gibi bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında hidrotermal ve solvotermal yöntemleri düşük maliyet, yüksek verimlilik, büyük ölçeklilik gibi özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılan prosedürlerdir.

Ayrıca bu yöntemlerle düşük sıcaklıklarda nano boyutlarda malzeme üretimi yapılabilmektedir (Şekil 3.3)[45][48].

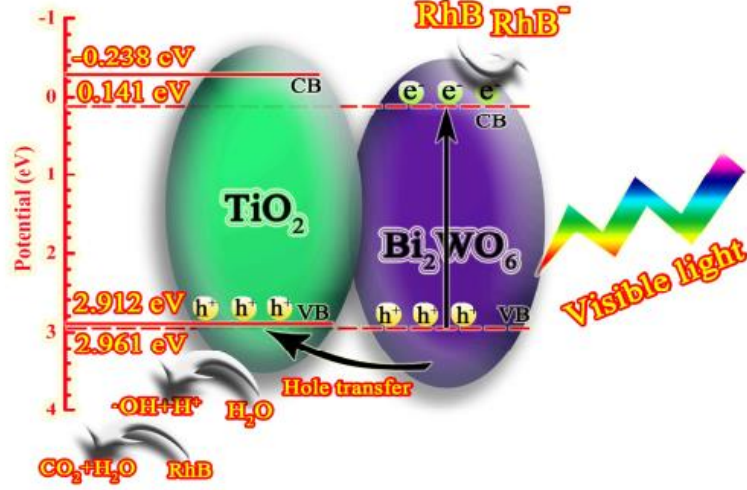


Şekil 3.3 : Bi₂WO₆ fotokatalizörlerinin üretimi [47]

Bi₂WO₆' nın tabakalı yapısı, elektronların ve boşlukların farklı yönlerde aktarılması için elverişlidir. Bu da elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu etkin bir şekilde önleyerek yüksek fotokatalitik performans sağlamaktadır. Bi₂WO₆, görünür ışık absorpsiyon performansı, fotokorozyona karşı yüksek kararlılığı sayesinde fotokatalitik giderim proseslerinde kullanılan önemli bir malzemedir. Güneş spektrumundaki toplam enerjisinin yaklaşık %3-5' ini oluşturan ultraviyole fotonları kullanabilen bir yarı iletken fotokatalizördür [45][49].

3.4 Literatürde Bi₂WO₆ ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Guo ve diğ. [50], Rodamin B boyar madde giderimi için TiO₂, Bi₂WO₆ ve TiO₂/Bi₂WO₆ katalizörleri kullanmışlardır. Bi₂WO₆' nın TiO₂ fotokatalizörün bant boşluğu enerjisini azaltması ve elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonlarını engellemesi sayesinde performansı arttırdığını gözlemlemişlerdir (Şekil 3.4). 1-3 aralığında Bi/Ti oranlarına sahip katalizörlerin karşılaştırıldığı çalışmada, Bi/Ti oranının 2 olduğu fotokatalizör 20 dakikada %99 giderim sağlarken, TiO₂ tek başına 20 dakikada %30 giderim sağlamıştır. Fotokatalizördeki Bi₂WO₆ oranının artması görünür bölgedeki aktivasyonu artırırken, orandaki artışın devam etmesi halinde Bi₂WO₆' nın TiO₂' nin aktif bölgelerini kapladığından dolayı verimde azalmaya sebep olduğu belirtilmiştir.



Şekil 3.4 : Elektron-boşluk ayırma işlemi ve $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$ ' nin fotokatalitik mekanizması [50].

Yang ve diğ. [49], Bi_2WO_6 /grafen fotokatalizörü sentezleyerek metilen mavisi gideriminde kullanmışlardır. Karanlık evrede yaptıkları çalışmalarda Bi_2WO_6 ' nın 12 saatte tek başına %3.1 oranında boya adsorbe ettiğini, Bi_2WO_6 /grafen fotokatalizörünün ise %92.7 oranında boya adsorbe ettiğini gözlemlemişlerdir. Çözeltiyi ışığa maruz bıraktıkları evrede ise, Bi_2WO_6 12 saatte %22.3 oranında giderim sağlarken, Bi_2WO_6 /grafen fotokatalizörünün bu oranı %50.6' ya çıkardığını gözlemlemişlerdir. Grafenin yalnızca adsorpsiyon kapasitesini arttırmadığını aynı zamanda fotokatalitik performansı da arttırdığı sonucuna ulaşmışlardır.



4. KARBON ESASLI FOTOKATALİZÖRLER

Son yıllarda fotokatalitik aktiviteyi arttırmak için aktif karbon, karbon nanotüp, grafen, fulleren, karbon fiber gibi karbon malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler yüksek spesifik yüzey alanı, üstün elektron iletkenliği, kararlılık, esneklik gibi özelliklere sahip etkin maliyetle çeşitli ortam uygulamalarında yarı iletken ile birlikte kompozit olarak ilişkili bir bileşen olarak görülmektedir. Karbon malzemeler, metal oksitlerin yüzeylerindeki elektrik yüzeylerini arttırması ve yük taşıyıcı dinamiklerini değiştirmeleri nedeniyle metal oksitlerin ışığı absorbe edebilme özelliklerini değiştirmektedirler [51]. Yarı iletken karbonlu malzemelerin fotokatalitik davranışlarında birçok açıdan avantajlar bulunmaktadır: i) büyüme sürecindeki nanopartiküllerin aglomerasyonunu önlemekte ve aynı zamanda tekrar kullanımda mükemmel bir destek sağlamaktadır; ii) karbon nanomalzemelerinin yüzey hidrofilik fonksiyonel grubu ve çekirdekleşme yerlerinin yüksek yoğunluklu geniş yüzey alanı, ıslak kimyasal yaklaşım ve fiziksel yöntemlerle hiyerarşik morfoloji ile metal oksitlerin düzgün büyümesi için uygun substratlar olarak görev yapmaktadır; iii) iletkenlik bandı elektronlarını adsorbe edilmiş oksijene taşımak için mükemmel kanallar veya iletken yollar olarak görev yapmaktadır; iv) kompozitin yüzey alanının yüksek olması, kompozit yüzeyi üzerindeki organik kirleticilerin konsantrasyonunun da artmasını sağlamaktadır; v) yüzey kusurlarını gidermekte ve ayrıca bileşik kararlılığını arttırmaktadır [38].

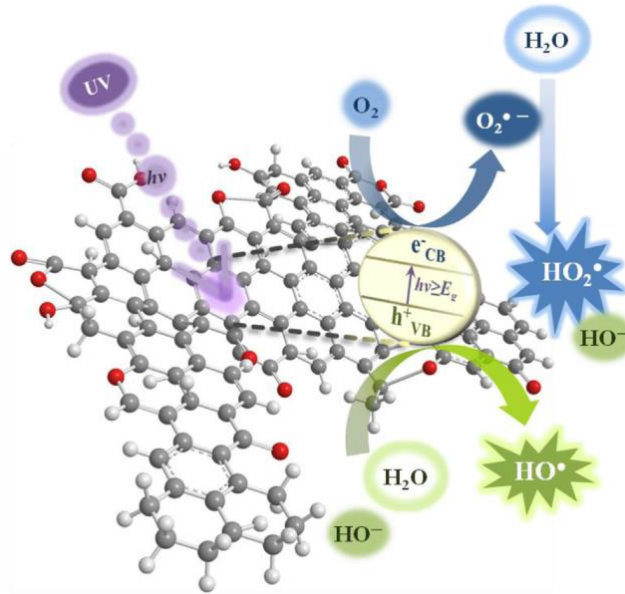
Karbon türevleri yüzey oksijen atomlarının deaktivasyonunu önleyerek metal oksitlerin anti-fotokorozyon özelliklerini geliştirmektedir. Bu özellik ZnO ve WO₃ katalizörlerinin yüzey korozyonunu önlemede daha etkin olmaktadır. Fulleren, karbon nanotüp, grafen gibi karbon formlarının benzersiz π - π konjugasyonu ve yüksek iletkenlikleri sayesinde elektron hareketlerini desteklemekte ve organik kirleticiler ile karbon malzemeler arasında etkili adsorpsiyon sağlamaktadırlar [38].

Fotokatalizörlere karbon yapılar ile destekte bulunmak, elektron-boşluk rekombinasyonunun önlenmesi; bant aralığının azaltılması; hibrid fotokatalizörün yüzey alanının artması gibi nedenlerle fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde arttırır.

Bu sebeple, katalizöre karbon yapısı ile destekte bulunmak, kompleks organik kirleticilerin bozunması için önemli avantaj sağlamaktadır [30].

4.1 Aktif Karbon

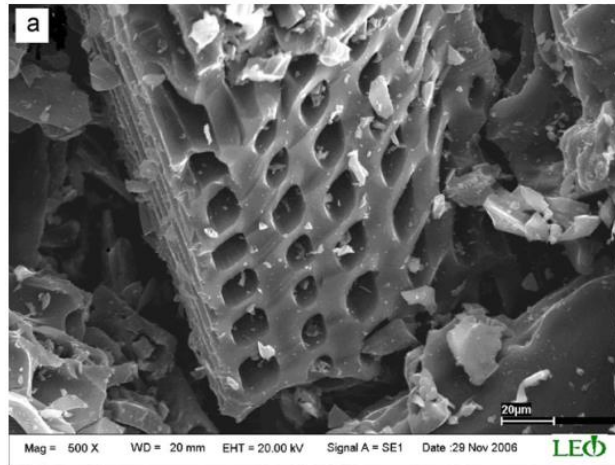
Aktif karbonlar (AC); , makroskopik (>25 nm), mezo (1-25 nm) ve mikro (<1 nm) gözenek aralıklarındaki gözenek yapısı, yüksek yüzey alanı ($900-1200 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$) ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sayesinde suyun, havanın ve birçok kimyasal ve doğal ürünün saflaştırılması için adsorban olarak kullanılan amorf yapıdaki karbon malzemelerdir. Aktif karbonun temel yararı, üzerinde fotokatalizör partiküllerinin yayılarak hareketsiz kalabileceği bir yapı sağlayarak fotokatalizörle sinerjik etki oluşturmasıdır [52]. Aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri; yüzey alanı, gözeneklilik ve yüzey fonksiyonel gruplar gibi özelliklere bağlıdır. Bu karakteristik özellikler ise aktif karbonun üretiminde kullanılan hammadde türüne ve aktivasyon yöntemine bağlıdır [53][54]. AC içeren kompozitler, nano boyutlardaki katalizörlerin çözeltiden uzaklaşmalarını kolaylaştırır [55]. Aktif karbonun fotokataliz mekanizması Şekil 4.1’ de gösterilmiştir. Işınlamayla gelen fotonların aktif karbonla teması halinde, elektronlar değerlik bandından iletim bandına iletilmekte ve elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir. Fotonlar tarafından uyarılmış elektronlar grafen tabaka üzerinde adsorbe edilen organik kirletici ve oksijen moleküllerine ulaşarak fotobozunum reaksiyonlarını başlatmaktadırlar [56].



Şekil 4.1: Aktif karbon esaslı fotokatalizörün kataliz mekanizması [56].

Gar ve diğ. [53], aktif karbonun fotokatalitik performansına etkisini incelemek için TiO_2 ve TiO_2 /aktif karbon katalizörleri ile antibiyotik giderimini incelemiştir. Saf TiO_2 katalizörü yalnızca %5 antibiyotik adsorpsiyonu sağlarken TiO_2 /aktif karbon katalizöründe bu oran %17' ye yükselmiştir. Işınlamaya maruz bırakıldığı evrede ise TiO_2 fotokatalizörün %89 giderim ($t=150$ dak.) sağladığı, TiO_2 /aktif karbon katalizörün ise %100 giderim ($t= 120$ dak.) sağladığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçların aktif karbonun fotokatalizörün aktif yüzey alanını artırmasıyla adsorpsiyon kapasitesini arttırmasına bağlanmıştır. Ayrıca bu çalışmayla aktif karbonun, yalnızca daha yüksek bozunum verimine erişilmesini değil aynı zamanda fotokatalitik sürecin hızlanmasını sağladığını da ortaya koymuşlardır.

Asiltürk ve diğ. [57], TiO_2 katalizöre aktif karbon eklenerek elde ettikleri fotokatalizörü (TiO_2 /ACF) boyar madde gideriminde kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, deneyin 70. Dakikasında TiO_2 fotokatalizör %86 giderim sağlarken TiO_2 /ACF fotokatalizör %97 giderim sağlamıştır. Fotokatalitik giderim verimindeki bu artışın sebebi aktif karbonun Şekil 4.2' deki SEM görüntüsünde görüldüğü gibi gözenekli ve katmanlı yapısı sayesinde fotokatalizörün BET yüzey alanını arttırmasına ve TiO_2 ' nin bant boşluğunu daraltmasına bağlanmıştır.



Şekil 4.2: TiO_2 /ACF nanokompozitinin SEM görüntüsü [57].

4.2 Karbon Nanotüp

Karbon nanotüp (CNT), bir nano ölçekli dış çapa (genellikle 1-30nm) sahip uzun, ince, içi boş bir silindir halinde haddelenmiş bir (tek duvarlı) veya zayıf van der Waals kuvvetlerinin tüpleri birbirine bağladığı birden fazla (çok duvarlı) eş merkezli grafen silindirlere oluşmaktadır [58][59]. Karbon-karbon kovalent

bağları,doğadaki en güçlü bağlar arasında yer aldığı için, nanotüplerin eksenine boyunca yönlendirilmiş bu bağların düzenlenişine dayanan bu yapı, son derece yüksek mukavemet/ağırlık oranı olan çok güçlü bir nanomalzeme üretmektedir [59].

Ticari kullanım için üretilen karbon nanotüplerin; kirleticilerin taşınmasını kolaylaştıracak şekilde, hem sabit fazlı sorbentler hem de dağınık fazlı sorbentler olarak, potansiyel bakımdan uygun yapıları vardır. Fiziksel ve kimyasal özelliklerin istenilen şekildeki kombinasyonu nedeniyle hem tek duvarlı hem de çok duvarlı karbon nanotüpler artan oranlarda üretilmektedir ve bunlar en çok kullanılan nanomalzemeler arasında yer almaktadır [58]. Karbon nanotüpler, aktif karbonla karşılaştırıldıklarında; çeşitli organik kimyasalların adsorpsiyonunda daha yüksek verim göstermektedirler [23].

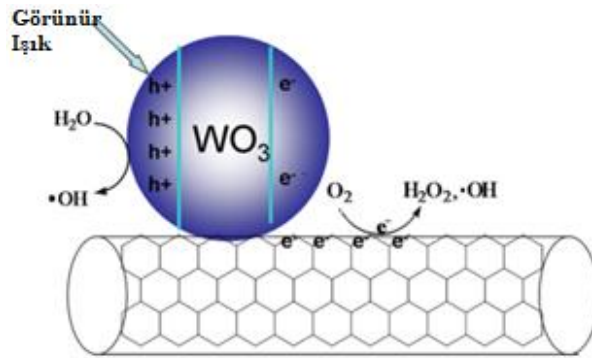
Karbon nanotüpler, içi boş geometrileri sebebiyle büyük spesifik yüzey alanlarına sahiptirler [60]. Karbon nanotüpler, mükemmel mekanik mukavemet, benzersiz elektronik özellikler, termal iletkenlik ve termal kararlılık göstermektedirler [61]. Bu yapılar elektron iletir ve yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi sağlayabilirler. Tüm bu özelliklerinden dolayı karbon nanotüpler çevre temizliğinde kullanılabilecek malzemelerdir [62].

Aktif karbonlarda en büyük dezavantaj, düşük molekül ağırlığına sahip polar organik bileşikler açısından düşük adsorpsiyon eğilimine sahip olmasıdır. Karbon nanotüpler, π - π etkileşimleri, hidrofobik etki, eş değerli bağlanma, hidrojen bağlanması ve elektrostatik etkileşimler de dâhil olmak üzere çeşitli kirletici-karbon nanotüp etkileşimleri nedeniyle bu polar organik kirleticilerin çoğunu çok güçlü bir şekilde adsorbe edebilmektedirler. Karbon nanotüp yüzeyi, π elektronu açısından zengin olduğundan, C-C bağları veya benzen halkalı organik moleküller ile π - π etkileşimine izin verir. –COOH, -OH, -NH₂ gibi fonksiyonel gruplara sahip olan organik bileşikler, elektron veren grafitik karbon nanotüp yüzeyi ile hidrojen bağı oluşturabilirler. Elektrostatik çekim, uygun pH değerine sahip ortamda pozitif yüklü organik kimyasalların adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır [23].

Karbon nanotüpler, yapısal, kimyasal, elektrik, termik gibi özelliklerinden dolayı çeşitli bilim dallarında önemli bir ilgi kaynağı olmuştur. Fotokataliz, karbon nanotüplerin kullanılabileceği olası bir uygulama olarak görülmektedir. Nitekim karbon nanotüpler, yüksek yüzey alanı ve yüksek kaliteli aktif alanlar, bant aralığının

modifikasyonu ile elektron-boşluk rekombinasyonunun geciktirilmesi ve görünür ışıkta aktif olunabilmesi gibi özelliklere katkıda bulunma potansiyeli göstermektedir. Tek duvarlı nanotüpler için yüzey alanı 400–900 m²/g, çok duvarlı nanotüpler için ise yüzey alanı 200–400 m²/g değerlerindedir. Karbon nanotüpler, aktif karbon kullanarak elde edilen reaktif yüzey alanı oranlarına yaklaşılabilecek potansiyeline sahiptir. Ayrıca karbon nanotüpler, morfolojinin kontrol edilebilmesi gibi bir fayda da sağlamaktadır. Karbon nanotüpler bunların yanında, neredeyse hiç direnç olmadan, 25°C’ de elektronların iletimini sağlayabilen karbon temelli malzemelerdir. Fotonlar tarafından uyarılan elektronlar, fotokatalizörün yüzeyine göç ederken, TiO₂ ile etkileşimde olan karbon nanotüplere taşınabilirler. Böylece, elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu da engellemiş olur [62]. Karbon nanotüpler; organik kirletici moleküllerin fotokatalizör üzerine adsorpsiyonu için yüzey alanlarını arttırmakla kalmayıp aynı zamanda elektron-boşluk rekombinasyonunu engellemekte ve fotokatalitik reaksiyonun meydana geldiği bölgelere yük transferini kolaylaştırmaktadır [63].

Tian ve diğ. [64], WO₃/karbon nanotüp katalizörünü metilen mavisinin fotokatalitik giderimi için solvotermal yöntemle sentezlemişlerdir. WO₃/karbon nanotüp hibrit nanoyapısının fotokatalitik mekanizması Şekil 4.3’ deki gibidir. WO₃ katalizörü ve karbon nanotüple elde ettikleri hibrit yapıyla yaptıkları deneylerde, WO₃ fotokatalizörün 120 dakika içerisinde %40 giderim sağladığını, WO₃/CNT fotokatalizörün ise %60 giderim sağladığını gözlemlemişlerdir. WO₃/CNT hibrit nanoyapıları, büyük yüzey alanlarından, görünür ışık bölgesindeki absorpsiyon kapasitesi artışından ve elektron-boşluk çiftlerinin etkin bir biçimde ayrılmasından dolayı görünür ışık altında metilen mavisi giderimi için yüksek fotokatalitik etki göstermişlerdir.



Şekil 4.3: Görünür ışın altında WO₃/CNT fotokataliz mekanizması [64].

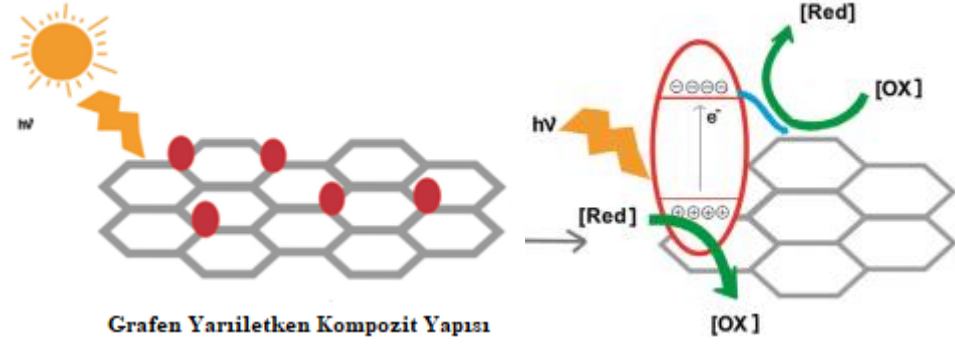
Karbon nanotüplerin TiO_2 fotokatalizörünün fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon kapasitesi verimine etkilerinin incelendiği bir çalışmada, karbon nanotüp ile TiO_2 'nin karışımının, üç azo boyar maddesinin giderimi için TiO_2 katalizörünün katalitik etkinliğinin büyük ölçülerde artmasına sebebiyet verdiği ve aktif karbon/ TiO_2 hibrit katalizöre göre daha etkili olduğu anlaşılmıştır. Aktif karbonun $825\text{m}^2/\text{g}$ 'lık yüzey alanı ile küçük moleküllü boya ları çok iyi adsorbe edebilme kapasitesine rağmen; kompleks yapıya sahip boya ların giderimi için, fotokatalitik aktiviteyi artırıcı işlevinin olmadığı, ancak karbon nanotüplerin büyük moleküler yapıya sahip azo boya ları adsorbe edebildikleri ve bu sayede fotokatalitik performans artırıcı niteliğe sahip olduğu bildirilmiştir [62].

4.3 Grafen

Grafen, yüksek yüzey alanlarına sp^2 hibridize karbon altıgen modeline sahip, 2-D kristalli, bir karbonun bir atom kalınlığında bir karbon allotropudur. Bu özellikleri grafeni, çok yönlü seçici katalitik performansı sunan, metal ve yarı iletken katalizör nanopartikülleri için ideal iki boyutlu katalizör desteği haline getirmektedir. Grafen esaslı yarı iletkenli nanokompozitler elektronik, termal ve mekanik özelliklerinin iyi olması sebebiyle, elektrokatalitik, elektrokimyasal algılama ve elektrokimyasal enerji dönüşüm özelliklerinden dolayı artan bir ilgi görmektedirler [65] [66]. Grafen esaslı kompozitler, fotokataliz, ilaç dağıtım, enerji depolama ve sensörler gibi birçok alanda kullanılmıştır [32] [33]. Grafenin pürüzsüz yüzeye sahip katmanlı bir yapıda olduğu, ısıya maruz bırakıldığında van der Waals etkileşiminden dolayı grafenin yığılma eğilimi gösterdiği ve bunun sonucu olarak da kenarlarının kıvrılmış şekilde olduğu gözlemlenmektedir [33].

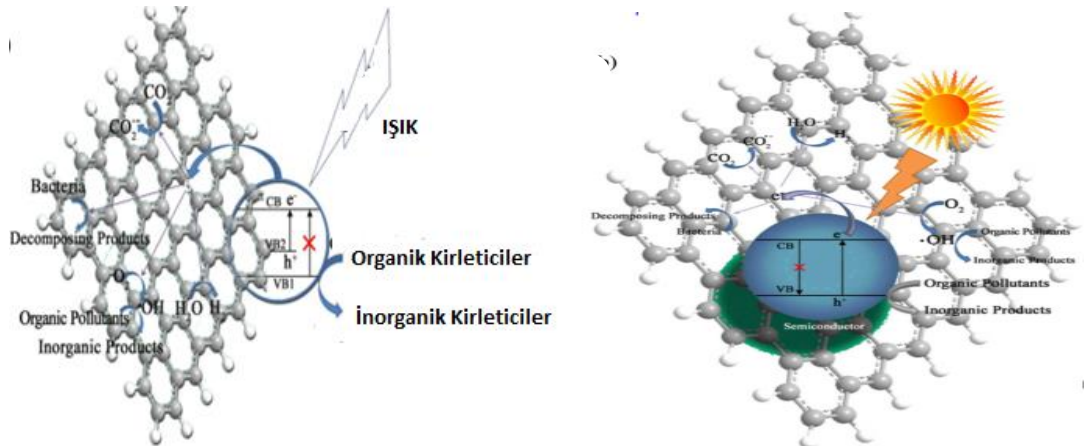
Grafenin yarı iletkenlerin fotokatalitik aktivitelerinde artış sağlamasındaki mekanizması Şekil 4.4' de gösterilmiştir. Elektronlar uyarılarak valans bandından iletkenlik bandına geçiş yapmakta ve elektron-boşluk çiftlerini oluşturmaktadırlar. Bu elektron-boşluk çiftleri daha sonra nanokompozit üzerinde adsorbe edilmiş bir substratı seçici olarak indirgemekte veya oksitlemektedir [67]. Grafen, hızlı şarj transferi ve verimli şarj ayırma özelliklerinden dolayı fotokatalitik aktiviteyi arttırmada büyük öneme sahiptir. Grafen materyalleri kullanarak görünür ışığa dayalı fotokatalitik sistemlerin oluşturulması, elektronların ve boşlukların transferini etkin bir şekilde hızlandırmaktadır ve yüksek fotokatalitik etkinliğe ulaşmak için

fotoelektrik yük ayrımını teşvik etmektedir [9]. Grafenin daha pozitif Fermi seviyesinden dolayı, grafen titanat nanotüp yüzeyine elektron aktarmak için ışığa duyarlı bir malzeme görevi görmektedir [61].



Şekil 4.4: Grafen/yarı iletken nanokompozitinin fotokatalitik aktivite mekanizması [67].

Grafen ilavesi, elektron-boşluk çiftlerini yavaşlatmakla birlikte π - π etkileşimleri yoluyla elektronların yük aktarım hızını ve yüzey alanını arttırmasına bağlı olarak yüzeyde adsorbe edilen kimyasal molekül miktarını arttırabilir. Yarı iletkenlere grafen ilavesi yapıldığında, uygun reaksiyon koşullarında bir kompozit oluşturmak için, yarı iletken ve grafen yüzeyleri arasında bir dizi M-C veya M-O-C (M: Metal) kimyasal bağları oluşur. Sonuçta, yarı iletkenin bant boşluğunu daraltan enerji seviyeleri üretilir. Bu durum, yarı iletkenin ışık absorpsiyon aralığını genişleterek görünür ışığa karşı duyarlılığını artırır. Şekil 4.5' te Grafenin bant aralığı diyagramı ve grafenin şarj transferini arttırarak fotokataliz verimini arttırması şematik olarak gösterilmiştir [68].



Şekil 4.5 : a) Grafen bant aralığı diyagramı, b) Grafen ilavesinin fotokatalitik verimi arttırması. [68].

Rong ve diğ. [69], grafenin farklı miktarlarının kullanıldığı TiO₂/grafen kompozitlerinin poliakrilamid bozunumu üzerindeki etkisini incelemişlerdir ve grafen miktarının degradasyon için fotokatalitik etki üzerinde belirgin bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre grafen miktarı arttıkça C/C₀ değerinin değeri azalmıştır. Bunun sebebi, fotokatalizörlerin bant aralığının, grafen miktarının artması ile azalması olarak gösterilmiştir.

Zeda ve Wonchum [70], karbon malzemelerin CoS₂ katalizörün fotokatalitik aktivitesine etkilerini incelemişlerdir. CoS₂, CoS₂-C60/TiO₂, CoS₂-CNT/TiO₂ ve CoS₂-G/TiO₂ kompozitleri hazırlanarak karşılaştırılmıştır. Çalışmanın karanlıkta 2 saat adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırıldığı kısmında, en iyi adsorpsiyon miktarı CoS₂-G/TiO₂ katalizörü kullanıldığında gözlemlenmiştir. Saf CoS₂ katalizörü karbon malzemeli katalizörlere oranla düşük adsorpsiyon verimi sergilemiştir. Eklenen karbon malzemeler, adsorpsiyon kapasitesini arttıran BET yüzey alanını arttırmıştır. Katalizörler arasında en yüksek BET yüzey alanına sahip katalizör, en yüksek adsorpsiyon veriminin gözlemlendiği CoS₂-G/TiO₂ katalizör olarak belirlenmiştir. Katalizörlerin fotokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması, degradasyon miktarının adsorpsiyon kapasitesindeki artış ile artırılabilirliğini göstermiştir.

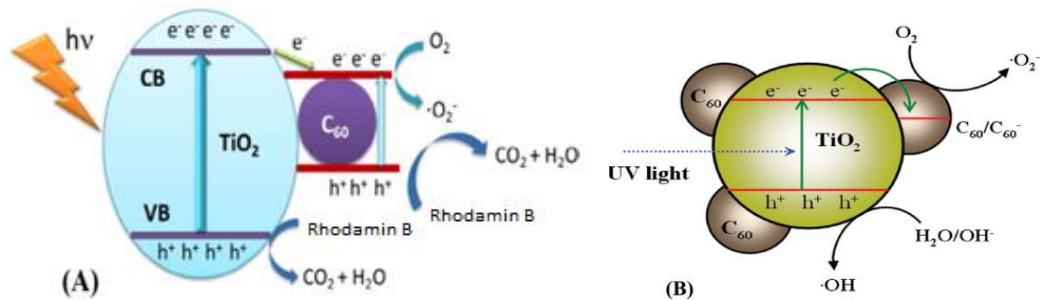
Nguyen-phan ve diğ. [71], TiO₂ fotokatalizöre ağırlıkça %1, 5 ve 10 oranlarında grafen ekleyerek metilen mavisi gidermişlerdir. Grafen oksit konsantrasyonunun artmasıyla ışık kaynağından bağımsız olarak metilen mavisinin bozunma veriminde artışlar gözlemlenmiştir. %10 oranında Grafen oksit eklenmiş fotokatalizör, 1 saat UV ışık altında %100, görünür ışık altında ise yaklaşık olarak %95 oranında giderim sağlamıştır. Grafen oksitin degradasyon verimini artırması, öncelikle boya molekülleri için ek bir adsorban görevi gördüğü ve ardından da faz sınırına veya arayüze etkili ayrışma sağlamak amacıyla yayılmasına bağlanmıştır. Yüksek grafen oksit içeriği, karboksil, epoksi ve hidroksil grupları gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların çok daha yüksek yoğunluğu sayesinde daha iyi bir adsorpsiyona neden olduğu bildirilmiştir. Grafen oksit ayrıca elektron alıcısı olarak görev yapmış ve elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu engelleyerek fotokatalitik aktivite verimini arttırmıştır. Grafen oksitin ışığa duyarlılık özelliğinden dolayı TiO₂/Grafen nanokompozitlerinin ışık emilimini görünür bölgeye kadar uzatabildiği de bildirilmiştir.

Bilgin Şimşek ve diğ. [72], grafenin oksitin (GO) TiO₂ ve ZnO katalizörlerin performanslarına etkisini bisfenol-A (BPA), ibuprofen (IBU) ve flurbiprofen (FBP) gidererek incelemişlerdir. Görünür ışık altında yapılan deneylerde BPA gideriminin TiO₂, ZnO, TiO₂/ZnO, GO/TiO₂, GO/TiO₂/ZnO için sırasıyla; %34.7, 32.8, 42.8, 87.7, 94.9 olduğu gözlenmiştir. IBP ve FBP için ise giderim yüzdeleri saf TiO₂ için %25 ve GO/TiO₂/ZnO için sırasıyla %79.6 ve %82.2 olarak ölçülmüştür. Grafenin TiO₂/ZnO yapısının performansını artırması, grafenin elektron özelliklerine, iki boyutlu yapısına ve bant boşluğu enerjisinin azalmasını sağlayan desteğine atfedilmiştir.

4.4 Fulleren

Fulleren (C₆₀), delokalize konjuge yapısı nedeniyle önemli özelliklere sahip, 0.6 nm çapında bir karbon allotropudur [73].

Fulleren, yarı iletken malzemelerin fotokatalitik performanslarını arttıran bir destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Fulleren, yarı iletken fotokatalizörlerin iletim bandına ek elektronlar sağlamakta, fotokatalizörlerin optik absorpsiyon aralıklarını uzatmak için onları ışığa duyarlı hale getirmektedir [74]. Ayrıca fullerenler, elektron-boşluk rekombinasyon hızını azaltarak yük taşıyıcıların ömrünü uzatmaktadır [75]. Fotokatalizörün fotokatalitik aktivite performansındaki artış Şekil 4.6' daki mekanizma ile açıklanmıştır. Fotokatalizöre ışık etki etmesiyle birlikte fotonlar tarafından uyarılmış elektronlar yarı iletkenin yüzeyine bağlanmış fullerenin en düşük moleküler orbitaline hızla göç etmekte ve daha sonra kirleticiyi degrade eden O₂⁻ radikalini oluşturmak üzere moleküler oksijen ile reaksiyonuna girmektedir. Aynı zamanda valans bandı, doğrudan katalizör yüzeyine adsorplanan kirletici molekülünü degrade etmektedir. Fullerenin yarı iletken ile sinerjik etkisi, kompozit fotokatalizörün görünür ışığa duyarlı hale gelmesine katkıda bulunmuştur [76].

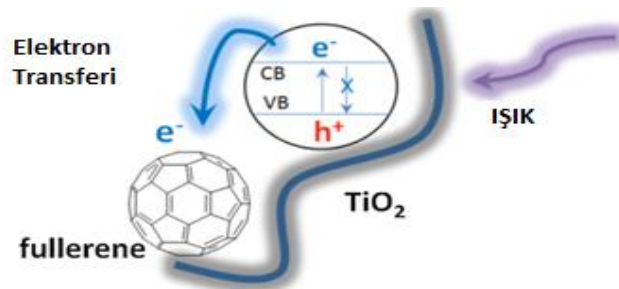


Şekil 4.6: TiO₂/C₆₀ nanokompozitinin fotodegradasyon mekanizması [76].

Dai ve diğ., fullerenin fotokatalitik aktiviteye etkisini incelemek için fulleren ile modifiye edilmiş $PbMoO_4$ sentezlemiştir. Hidrotermal yöntemle hazırlanan C_{60} - $PbMoO_4$ fotokatalizörlerinin Rhodamin B gideriminde, $PbMoO_4$ katalizörünün fotokatalitik veriminden 4.1 kat daha verimli olduğunu gözlemlemiştir. Verimdeki bu artış, fullerenin yük ayırma kapasitesine ve elektron alıcısı olarak görev yapmasına; ayrıca, hidrotermal yöntem sayesinde $PbMoO_4$ ile fulleren arasında oluşan kimyasal bağın elektron transferini kolaylaştırılması olarak açıklanmıştır [77].

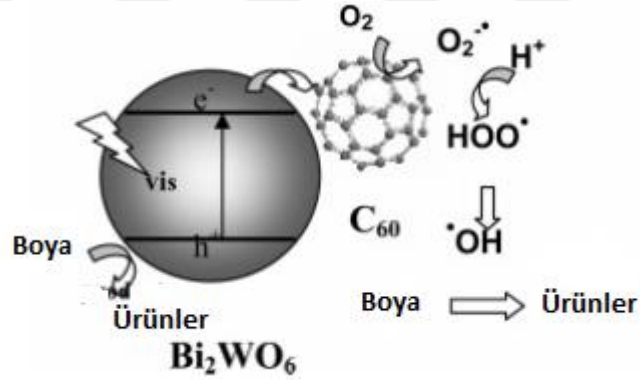
Qi ve diğ. [78], fullerenin fotokatalitik aktiviteye etkilerini incelemek için solvotermal yöntem kullanarak farklı oranlarda fulleren ile modifiye edilmiş TiO_2 üretmişlerdir. TiO_2 fotokatalizör ile yapılan çalışmada 60 dakika sonunda %70 Metilen mavisi giderimi yapılırken, ağırlıkça %2 oranında C_{60} ile modifiye edilmiş TiO_2 fotokatalizörün 60 dakikada %100 giderim yaptığı gözlemlenmiştir. C_{60} , TiO_2 nanopartiküllerinin yüzeyinde yüksek oranda dağılmıştır. C_{60} ve TiO_2 arasındaki etkileşimlerin C_{60}/TiO_2 nanokompozitlerinin etkin yük ayırma ve adsorpsiyon kapasitesine önemli oranda katkı sağladığı, bant boşluğunu daralttığı ve bunlar sayesinde de fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Cho ve diğ. [79], fulleren ile modifiye ettikleri TiO_2 fotokatalizörü metilen mavisi gideriminde kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, 160 dakika sonunca TiO_2 fotokatalizörünün UV ışık altında %49 giderim sağladığı, C_{60}/TiO_2 fotokatalizörün ise TiO_2 fotokatalizörden daha yüksek fotokatalitik aktivite verimi sergilediği gözlemlenmiştir. Fullerenin varlığında fotonlar tarafından uyarılmış elektronların yüksek hareketlilikleri nedeniyle TiO_2 ' den fullerene elektron transferi olmaktadır. Bu durumda fullerenler Şekil 4.7' de görüldüğü gibi elektron alıcısı olarak hareket ederek rekombinasyonu engellediği ve bu sayede fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.7: Fullerenin elektron transferini arttırmasının şematik gösterimi [79].

Zhu ve diğ. [80], fullerenin (C_{60}) fotokatalitik aktiviteye etkisini incelemek için Bi_2WO_6/C_{60} fotokatalizörleri sentezlemişlerdir. Metilen mavisi giderimi yaptıkları çalışmada, ağırlıkça farklı oranlarda C_{60} ile modifiye edilmiş fotokatalizörler ile modifiye edilmemiş Bi_2WO_6 fotokatalizörü kullanarak çalışmalar yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, Bi_2WO_6 tek başına kullanıldığında 2 saat içerisinde %25 oranında giderim sağlarken, ağırlıkça %1.25 C_{60} içeren Bi_2WO_6/C_{60} fotokatalizörün 2 saat içerisinde %80 giderim sağladığı sonucuna ulaşmışlardır. C_{60} yüzdesinin 0.6' ten 1.25' e çıkardıkça bozunma oranı %36' dan %71' e çıktığını gözlemlemişlerdir. C_{60} ' ın fotokatalitik aktiviteyi hızlandırmasını; Bi_2WO_6 ile C_{60} arasındaki etkileşim sayesinde C_{60} ' ın elektron alıcısı olarak görev yapması (Şekil 4.8) olarak bildirmişlerdir. C_{60} ' ın varlığında Bi_2WO_6 ' nın fotonlar tarafından uyarılmış elektronlarının yüzeye göçünün kolaylaştığı sonucuna varmışlardır

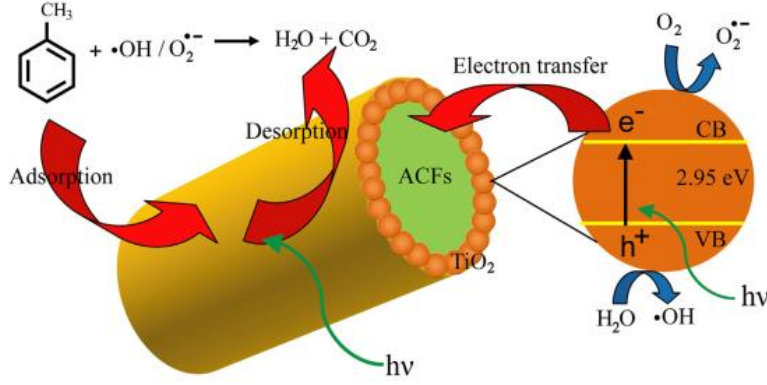


Şekil 4.8: C_{60} ile modifiye edilmiş Bi_2WO_6 için elektron transferinin şematik gösterimi [80].

4.5 Karbon Fiber

Aktif karbon fiber, granül aktifleştirilmiş karbondan daha büyük gözenek hacmi ve daha düzgün bir mikro gözenek boyutu dağılımına sahip karbon malzemelerden biridir. Genellikle, aktif karbon fiberlerin granül aktif karbondan daha yüksek adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı oranlarına ve daha büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir [81][82][83]. Karbon fiberler, yüzeyinde farklı yarı iletken nanoparçacıkların depolanabileceği, potansiyel bir destek olarak görülmektedir. Şekil 4.9' da karbon fiberin etki mekanizması gösterilmektedir. Karbon fiberler; adsorpsiyon kapasitesi, yüksek yüzey alanı, gözeneklilik ve yüksek iletkenlik gibi özelliklerinin sağladığı önemli avantajlarından dolayı, atık su arıtımı için yarı iletken malzemeler ile birlikte fotokatalitik uygulamalarda kullanılmaktadır.

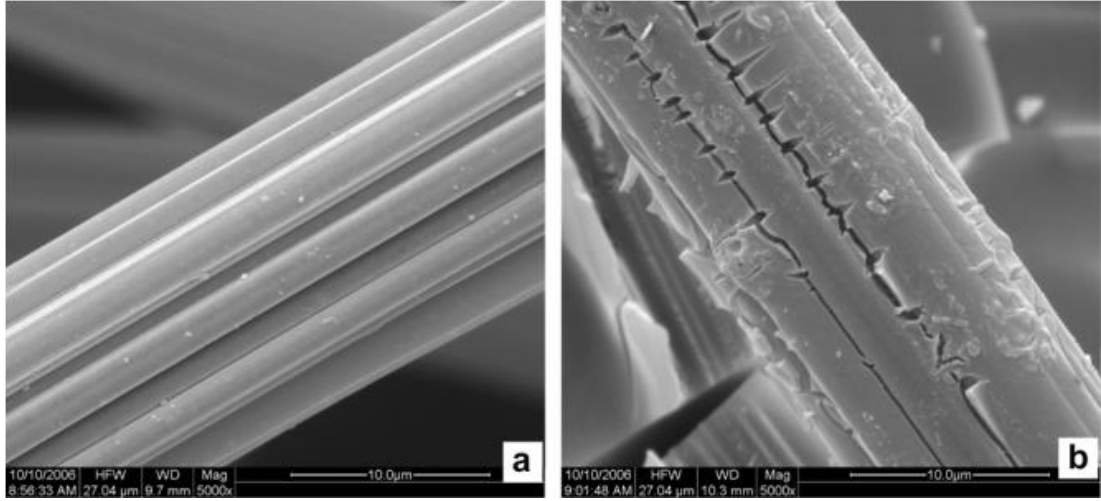
Yüksek iletken ve uzun karbon nanofiberlerin, elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu engellemesi ve fotokatalitik etkinliği geliştirmesi için, ışık tarafından üretilen elektronları yakalayıp taşımakta oldukları bildirilmiştir [84].



Şekil 4.9: TiO₂/karbon fiber etki mekanizması [63].

Karbon fiberler, uniform gözenek yapısına bağlı olarak yüksek adsorpsiyon kabiliyeti ve adsorpsiyon hızı sergilemektedirler. Karbon fiberin bu derin olmayan mikro gözenekleri, doğrudan yüzeye açılmaktadır. Bu da büyük bir adsorpsiyon kapasitesi ve hızlı adsorpsiyon/desorpsiyon ile sonuçlanır [85]. Karbon fiberler, ince, hafif yapı malzemesidir ve gelişmiş malzemeler için ağırlıklı olarak hafif, yüksek gerilimli mukavemet, üretim esnekliği ve ısı direnci gibi avantajlar sunabilen karbon atomlarından oluşur. Bunun yanında karbon fiberler, korozif koşullar altında iletken, esnek ve kararlı bir yapı sergilemektedirler. Ayrıca, bir substrat olarak fotokatalizöre geniş bir yüzey alanı sağlayabilirler. Karbon fiberlerin mikro gözenekli yüzeyleri, kirletici adsorpsiyonunu ve fotokatalitik aktivite verimini büyük ölçüde arttırmaktadır. Bu sebeplerden dolayı karbon fiberler, kirleticilerin katalitik giderimi uygulamaları için ideal bir alt tabaka malzemesi olarak görülmektedirler [86].

Shi ve diğ. [87], karbon fiber destekli TiO₂ katalizörlerini metil oranj ve asit fuksin boyalarının giderimi için kullanmışlardır. Karbon fiber kullanılan fotokatalizörle gerçekleştirilen deneylerde boyaların, TiO₂ katalizörü tek başına kullanıldığında yapılan deneylerden daha hızlı bir şekilde giderildikleri gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçların karbon fiberin yüzey alanını 38.4 m²/g değerinden 434.9 m²/g değerine çıkartmış olmasına bağlanmıştır. Şekil 4.10' da karbon fiber ve TiO₂/karbon fiber yapılarının SEM görüntüleri gösterilmiştir. Karbon fiberin tek başına olduğu yapıda uzun olukların olduğu, TiO₂/karbon fiber yapısının SEM görüntüsünde ise ve TiO₂' nin karbon fibere sabitlendiği görülmektedir.



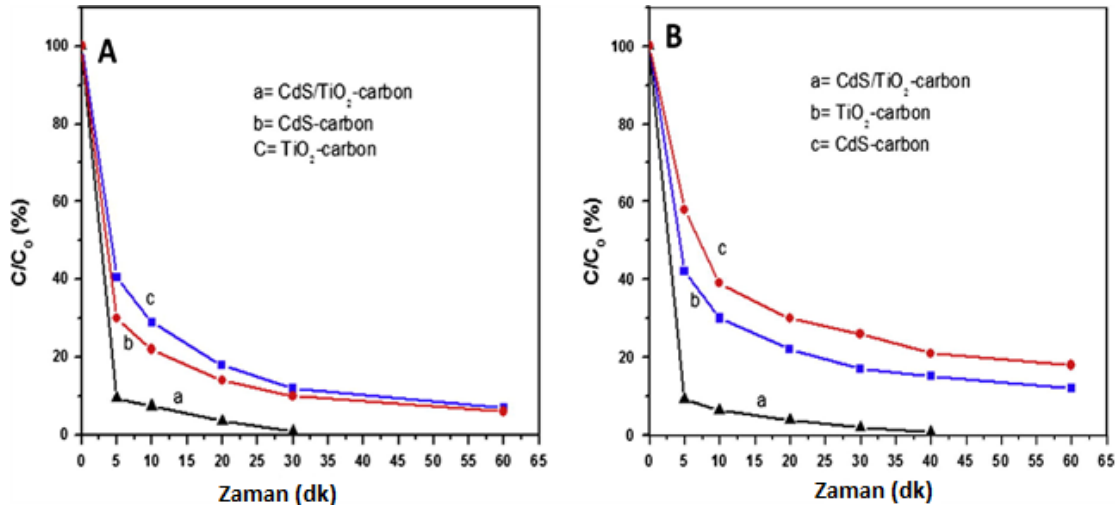
Şekil 4.10: Karbon fiberin (a) ve TiO₂/karbon fiber yapısının(b) SEM görüntüleri [87].

Bilgin Simsek ve diğ. [88], Zr/Ti katalizörü karbon fiber ile modifiye ederek Orange II boya gideriminde kullanmışlardır. Ağırlıkça %10 karbon fiber içeren katalizörün boya molekülleri ile arasındaki π - π etkileşiminden dolayı Zr/Ti katalizöründen daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Deneylerden elde ettikleri sonuçlara göre, Zr/Ti/CF' nin 3 saatte %95.8, Zr/Ti' nin 3 saatte %87.6 oranlarında giderim yaptığını gözlemlemişlerdir. Karbon fiber ile modifiye edilmiş katalizörün fotokatalitik aktivite verimindeki artışı, karbon fiberin fotokatalizörün bant aralığını azaltmasına, adsorpsiyon-fotokataliz arasındaki sinerjik etkiye, elektronların karbon fiberin iletim bandı tarafından yakalanmasından kaynaklanan elektron-boşluk rekombinasyon hızının azalmasına bağlanmıştır.

Pant ve diğ. [84], Ag-ZnO fotokatalizöre karbon nanofiber ekleyerek elde ettikleri nanokompozitin, Metilen mavisinin giderimindeki fotokatalitik aktivitesini incelemişlerdir. Yapılan çalışmaya göre, ZnO parçacıklarının fotokatalitik etkinliği; Ag nanoparçacıkları ile duyarlı hale getirilerek ve içerisine karbon nanofiber dahil edilerek önemli ölçüde artırılabilirdiği tespit edilmiştir. Elde edilen Ag-ZnO/karbonfiber fotokatalizörün, UV ışığı veya görünür ışık altında sulu çözeltideki boyar maddeyi giderebildiği gözlemlenmiştir. ZnO fotokatalizörünün fotokatalitik performansının artması, ışık ile oluşturulmuş elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonundaki azalmaya, gelişmiş elektron taşımaya, yük taşıyıcılarının hareket kabiliyetine ve karbon fiberlerin adsorpsiyon kapasitesine atfedilmiştir.

CdS/TiO₂ fotokatalizör ile yapılan çalışmalarda fotokatalizörün sağladığı birçok avantajın yanında, CdS/TiO₂ nanoparçacıklarının pratik uygulamalarda kullanımını

sınırlayan, geri kazanımın zorluğu, kolay kohezyon gibi dezavantajlara rastlanmıştır. Bunun önüne geçmek için, nanoparçacıkların destekleyici maddelere immobilizasyonu benimsenmiştir. Bu bağlamda yapılan çalışmalardan birinde destekleyici olarak karbon nanofiberler kullanılmıştır. Bu durumda karbon fiberler, fotokatalizöre sadece destek sağlamakla kalmayıp aynı zamanda bir adsorban görevi görerek boyaların bozunmasını arttırmıştır (Şekil 4.11). Yarı iletken nanoparçacıkların karbon fiberlere eklenmesinin, katalizör kaybını önlediği ve art arda kullanılabilmesini sağlandığı da gözlenmiştir. Sentezlenen karbon nanofiber, yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergileyerek organik kirleticilerin hızlı bir şekilde giderilmesini sağlamıştır [89].



Şekil 4.11: Farklı örneklerin görünür ışık altındaki aktivitelerinin (A) ve adsorpsiyon aktivitelerinin (B) karşılaştırılması [89].

Pant ve diğ. [90], karbon nanofiberlerin TiO₂/ZnO nanoparçacıklarına etkisini incelemiştir. Yapılan çalışmaya göre TiO₂/ZnO fotokatalizörü Metilen mavisini 180. dakikada 10 ppm' den 3 ppm' e indirmişken, TiO₂/ZnO-karbon nanofiber fotokatalizörü 150. dakikada 10 ppm Metilen mavisinin %100' ünü gidermiştir. Fotokatalizörün tekrar kullanımı incelendiğinde ise, birinci ve ikinci kullanımda katalizörün 150. dakikada boyar maddenin tamamını giderdiği; 3. kullanımda ise 180. dakikada boyar maddenin tamamını giderdiği sonucuna ulaşılmıştır. 3. kullanımda verimin düşmesi ise, organik kirleticilerin adsorban maddenin aktif bölgelerini bloke etmesine atfedilmiştir.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, organik kirletici olarak seçilen Orange-II boyar maddesinin fotokatalitik giderimi ve bu giderime etki eden farklı parametreler incelenmiştir. Bütün deneyler aynı ortamda, aynı koşullarda ve aynı fotoreaktör kullanılarak yapılmıştır.

5.1 Materyal

Çalışma kapsamında; tetrabütül titanat (Acros Organics, %99), $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, etanol, HCl (%37), $\text{Bi}(\text{NO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, %98), HNO_3 , NH_3 , Orange II (Sigma-Aldrich %85) kimyasalları kullanılmıştır.

Katalizör sentezi ve fotokatalitik performans deneylerinde aşağıda belirtilen laboratuvar ekipmanları kullanılmıştır.

- Terazı (Shimadzu ATX224)
- Destile su cihazı (Protek Lab MIPRO)
- Etüv (Elektromag M 420P)
- Hidrotermal reaktör
- pH metre (Hanna Instruments HI2211)
- Manyetik karıştırıcı (Heidolp MR3001, Isotex, IKA)
- UV- spektrofotometre (PG Instruments T80+ UV/Vis)
- Ultrasonic banyo (Isolab)

5.2 Yöntem

5.2.1 Karbon fiber sentezi

Karbon fiber (CF) sentezi Slovak Araştırma Grubu tarafından Slovak Bilimler Akademisinde gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %15 ZnCl_2 çözeltisi selüloz mikrofıberlere eklenerek karıştırılmış; elde edilen bulamaç 120°C 'de kurutulmuş ve 1 saat karbon dioksit atmosferinde 600°C ' de karbonize edilmiştir. Elde edilen son

ürün saf su ile yıkanarak $ZnCl_2$ uzaklaştırılmış ve $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat kurutulmuştur [91].

5.2.2 Karbon Fiber Esaslı WO_3 katalizörlerinin sentezi

Karbon fiber esaslı WO_3 - TiO_2 katalizörleri solvotermal yöntemle, ağırlıkça %3 - %10 karbon fiber oranlarında sentezlenmiştir. Başlangıç olarak, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ve tetrabütül titanat, etanol çözeltisinde 1 saat boyunca karıştırılmıştır (Çözelti A). Diğer yandan belirli miktarda tartılan karbon fiber 1 saat boyunca ultrasonik banyoda etanol içerisinde süspanse edilmiştir (Çözelti B). Çözelti A, Çözelti B' ye oda sıcaklığında sürekli karıştırma altında damlatılmış; ardından HCl ve H_2O içeren karışım çözeltiye büret ile eklenmiştir. Elde edilen koloidal süspansiyon 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Bir gece boyunca bekletilen jel teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavda $180\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 12 saat boyunca hidrotermal muameleye tabi tutulmuştur. Süre sonunda çökelti distile su ile yıkanarak $100\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kurutulmuştur. Elde edilen ürün $WO_3/TiO_2/CF$ olarak adlandırılmıştır. Karşılaştırma amacıyla; sırasıyla CF ve TiO_2 eklenmeden WO_3/TiO_2 ve WO_3/CF katalizörleri aynı yöntemle sentezlenmiştir.

5.2.3 Karbon Fiber esaslı Bi_2WO_6 Katalizörlerinin Sentezi

Karbon fiber esaslı Bi_2WO_6 nanokompozitler, ağırlıkça %3- %15 karbon fiber oranlarında hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir.

Öncelikle belirli ağırlıktaki $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 2.5 M HNO_3 çözeltisi içinde, $Na_2WO_4 \cdot H_2O$ ise saf su içerisinde 30 dakika boyunca çözdürülmüştür. Daha sonra çözeltiler birbirleriyle homojen olarak karıştırılmıştır (Çözelti A). Diğer yandan belirli miktarda karbon fiber saf su içerisinde ultrasonik banyoda karıştırılmıştır (Çözelti B). Çözelti A damla damla Çözelti B içerisine eklenmiş; amonyum hidroksit (NH_4OH) ile son çözelti pH'sı 7'ye yükseltilerek 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavda $180\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 18 saat boyunca hidrotermal muameleye tabi tutulmuştur. Süre sonunda çökelti distile su ile yıkanarak $100\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kurutulmuştur. Son ürün Bi_2WO_6/CF olarak adlandırılmıştır. Karşılaştırma amacıyla; sırasıyla CF eklenmeden Bi_2WO_6 katalizörü aynı yöntemle sentezlenmiştir.

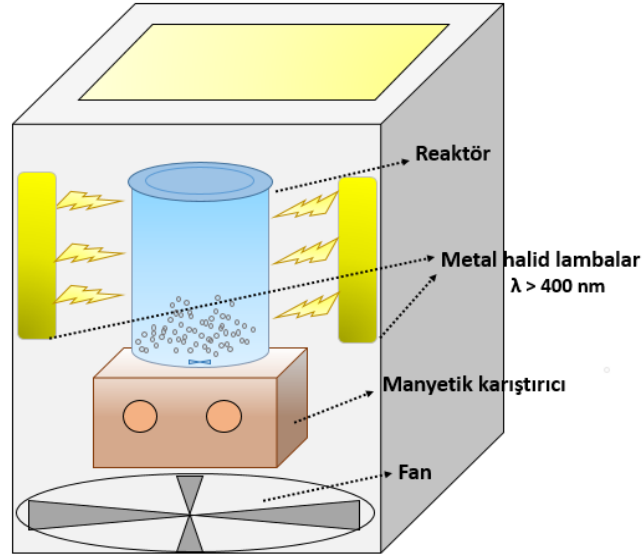
5.2.4 Katalizörlerin Karakterizasyonu

Hazırlanan katalizörlerin FTIR spektrumu $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında Perkin Elmer Spectrum One cihazı ile gerçekleştirilmiş ve yapılarındaki fonksiyonel

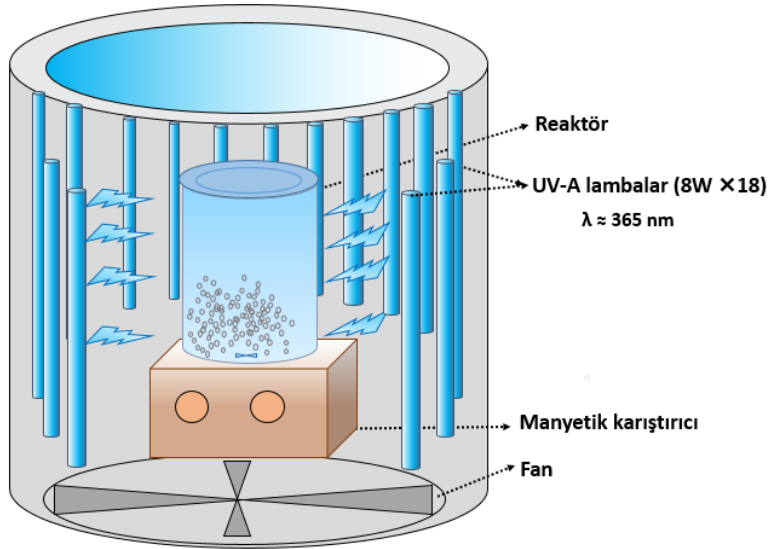
gruplar belirlenmiş ve yapı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Katalizörlerin yüzey morfolojisi Philips XL30 ESEM–FEG/EDAX marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi katalizör yapısındaki elementlerin bağ özellikleri incelenmiş; analizler Thermo Scientific K-Alpha X-ray photoelectron spectrometer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin Raman analizleri 100 mW 532 nm lazer kullanılarak (objektif 5X, exposure time 10 s; lazer gücü parlak alan için %0.5; siyah için %10) gerçekleştirilmiştir.

5.2.5 Fotokatalitik Bozunma Deneylei

Karbon fiber esaslı WO_3/TiO_2 ve Bi_2WO_6 katalizörlerinin fotokatalitik aktivitesi, Orange II (OR II) azo boyar maddesinin giderimine karşı UV-A ve görünür ışın altında incelenmiştir. Görünür bölgede ışınlama sağlamak için iki metal halojenür lamba (λ : 400-800 nm) ile çevrilmiş, kabin altındaki bir fan ile soğutulan kare biçimli bir reaktör kullanılmıştır (Şekil 5.1). UV-A ışını altındaki deneyler ise, laboratuvar ölçekli silindirik şekilde paslanmaz çelik reaktörde gerçekleştirilmiştir. UV-A ışık kaynakları olarak 18 adet UV lambası (Philips TL 8 W Actinic BL, λ ~365 nm, Şekil 5.2) kullanılmıştır.



Şekil 5.1: Görünür ışın fotoreaktörü [92].



Şekil 5.2: UV-A fotoreaktörü [92].

Fotokatalitik deneylerin ilk aşamasında WO_3/CF , WO_3/TiO_2 , $WO_3/TiO_2/CF$, Bi_2WO_6 , Bi_2WO_6/CF katalizörlerinin katalitik aktiviteleri UV-A ve Görünür ışın altında incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Bunun yanısıra, karbon fiber içeren katalizörlerin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla karanlık ortamda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

İkinci aşamada; farklı karbon fiber oranları içeren katalizörler kullanılarak, karbon fiberin fotokatalitik performansa etkisi incelenmiştir. Fotokatalitik bozunma deneyleri öncesi; hazırlanan çözeltiler 30 dak boyunca karanlık ortamda adsorpsiyon-desorpsiyon dengesini sağlamak için bekletilmiş ve süre sonunda fotokataliz tepkimesi başlatılmıştır. Reaksiyon süresince süspansiyondan 5 mL numuneler alınarak şırınga filtre ile süzölmüş ve Orange II konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometresi (PG Instruments T80+ UV/Vis) kullanılarak 485 nm’de analiz edilmiştir.

Deneylerin üçüncü aşamasında optimum karbon fiber oranına sahip katalizör belirlenerek ortam parametrelerinin (katalizör dozu, Orange II başlangıç konsantrasyonu, çözelti pH’sı) katalitik aktiviteye etkileri incelenmiştir. Katalizör dozu (0.1, 0.3, 0.5 g/L), Orange II başlangıç konsantrasyonu (5, 10, 15 mg/L) ve pH (3, 6, 10) etkilerinin incelenmesi aynı prosedür kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Son aşamada katalizörlerin dayanımı ve kararlılığını ölçmek amacıyla tekrar kullanım/döngü çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Birinci kullanım sonunda katalizörler

şırınga filtre ile süzülüp yıkanarak taze Orange II çözeltisi ile yeniden karıştırılmıştır ve bu şekilde döngüler devam ettirilmiştir.

5.2.6 Langmuir-Hinshelwood Kinetik Modelinin Uygulanması

Fotokatalitik giderim verileri Langmuir-Hinshelwood kinetik modeline uygulanmıştır:

$$-\frac{dC}{dt} = k_r \frac{k_r K_e C}{1 + K_e C} \quad 5.1$$

Denklemden k_r ; reaksiyon hız sabitini ($\text{mg L}^{-1}\text{dk}^{-1}$), K_e adsorpsiyon sabitini (Lmg^{-1}) temsil etmektedir.

Denklemden $k_r K_e$ terimi $k_{app}(\text{dk}^{-1})$ hız sabiti olarak değerlendirilmektedir. Bu durumda denklem;

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_{app}C}{1 + K_e C} \quad 5.2$$

Fotokatalitik deneylerin çoğunun düşük konsantrasyonlarda gerçekleştiriliyorsa $1 + K_e C \ll 1$ terimi ihmal edilebilmektedir.

Bu durumda;

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad 5.3$$

Denklemin 5.3 aşağıdaki gibi doğrusal forma dönüştürülmektedir:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app}t \quad 5.4$$

Elde edilen sonuçlardaki hataları en aza indirmek için verilerin yerleştirilmesi gereken denklem, doğrusal olmayan (non-linear) ifadedir:

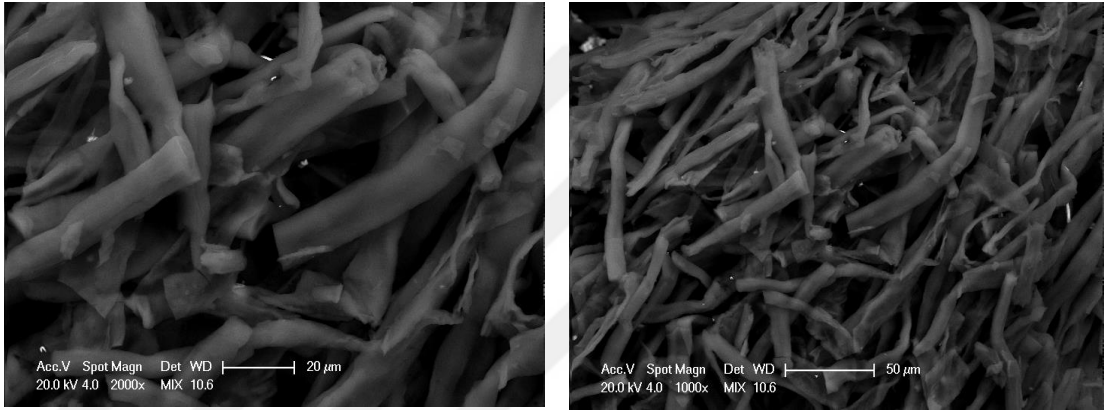
$$C = C_0 \exp(-k_{app}t) \quad 5.5$$



6. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1 Karbon Fiber Karakterizasyonu

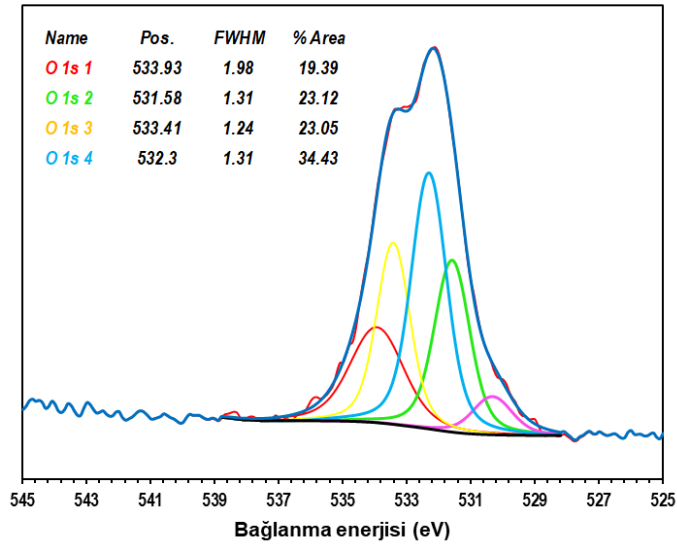
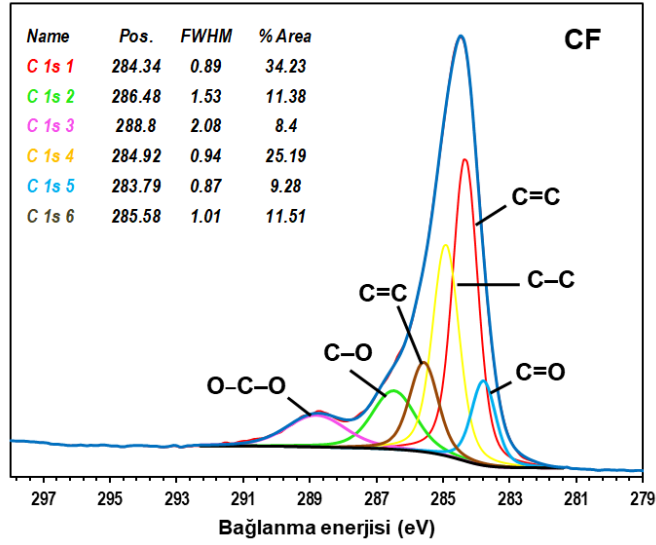
Karbon fiberlerin morfolojik özelliklerini ve yüzey özelliklerini incelemek için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.1). Numunelerin yüzey yapısı, liflerin rastgele bir şekilde düzenlendiğini ve uzunlamasına ve pürüzsüz fiber dokusuna sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.1: Karbon fiber numunesine ait SEM analizi.

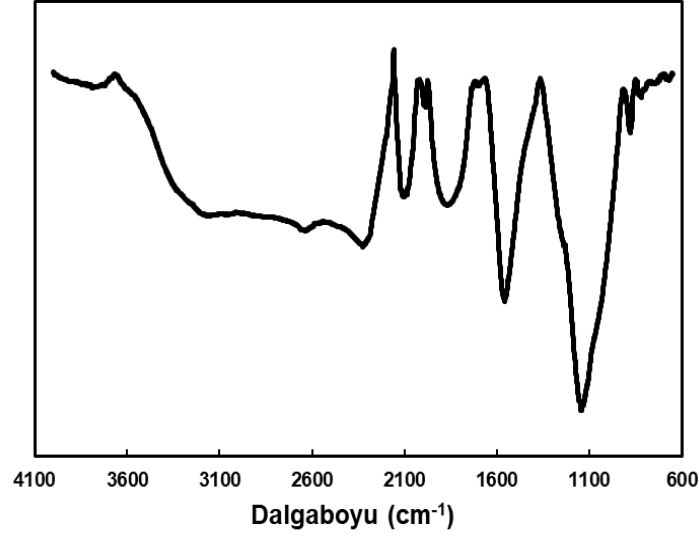
Karbon fiber yapısındaki atom bağlarını ve özelliklerini incelemek için XPS analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.2). C 1s bölgesinin spektrumunda 283.79, 284.34, 284.9, 286.48, 288.8 eV bağlanma enerjilerinde pikler gözlenmiştir. 284.9 eV değerindeki pik C-C bağlarına, 284.34 eV değerindeki pik C=C bağlarına karşılık gelmektedir [93][94]. 286.48 ve 288.8 eV değerlerindeki pikler ise sırasıyla C-O ve O-C=O yapılarının varlığını göstermektedir [3].

O 1s bölgesinin spektrumu incelendiğinde ise; 531.58 eV, 532.3 eV, 533.41 eV, 533.93 eV değerlerinde pikler gözlenmiştir. Literatürde 531.58 eV ve 533.41 eV değerlerindeki piklerin karbon fiber yüzeyi üzerinde adsorbe olmuş -OH gruplarına ait olduğu bildirilmiştir [1]. 532.3 eV ve 533.93 eV karbon fiber yapısındaki C-O bağlarını yani oksitlenmiş karbonu göstermektedir [81].



Şekil 6.2: Karbon fiber numunesine ait XPS analizi.

Karbon fiberin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 6.3), 1140 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} , 1860 cm^{-1} , 2080 cm^{-1} ve 2390 cm^{-1} dalgaboylarında pikler gözlenmiştir. 1560 cm^{-1} dalgaboyundaki pik aromatik C=C bağlarının titreşimlerini vermektedir. 1140 cm^{-1} dalgaboyunda elde edilen pik C-O; 1360 cm^{-1} değerindeki pik ise C-O veya C=C bağlarının titreşimlerini ifade etmektedir. 1860 cm^{-1} dalgaboyundaki pik C=O titreşimlerini ve 2080 ve 2390 cm^{-1} dalgaboylarındaki pikler C-H bağlarının varlığını göstermektedirler [91].



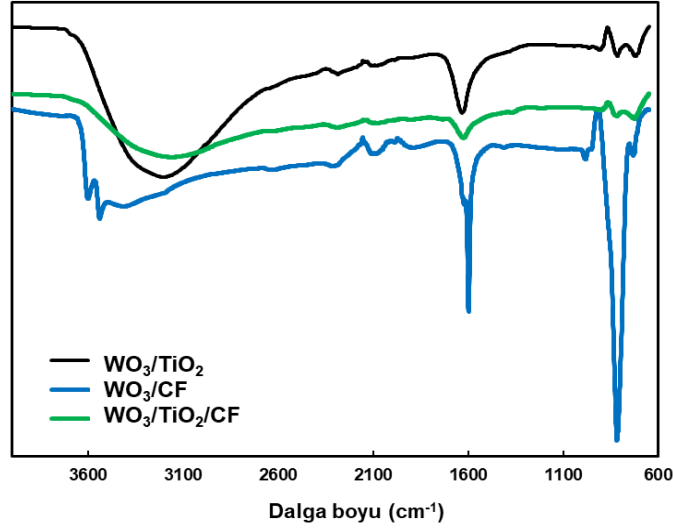
Şekil 6.3: Karbon fiber numunesine ait FTIR analizi.

6.2 Karbon Fiber Esaslı Katalizörlerin Karakterizasyonu

6.2.1 FTIR analizi

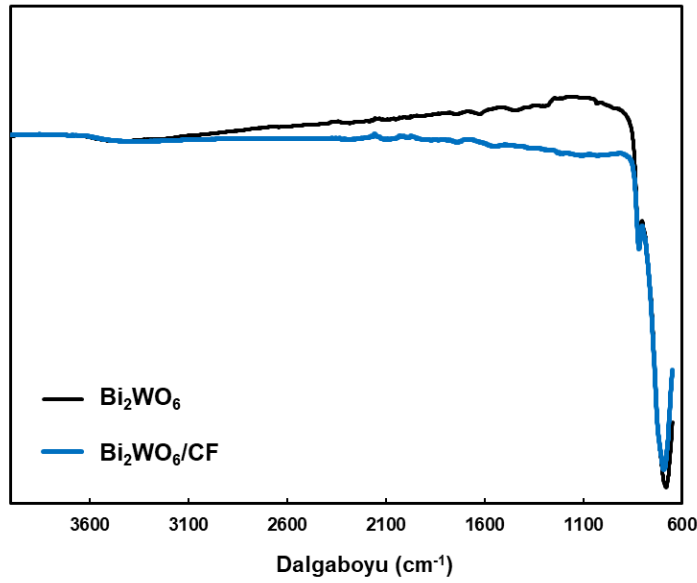
WO_3/TiO_2 , WO_3/CF ve $WO_3/TiO_2/CF$ katalizörlerin yapısındaki fonksiyonel grupların analizi FTIR analizi ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 6.4' de verilmiştir.

WO_3/CF ve $WO_3/TiO_2/CF$ numunelerinde karbon yapısına ait 1600 cm^{-1} değerinde C=C piki görülmüştür [25][95][96][97]. WO_3/CF katalizörünün spektrumunda, -OH gruplarının karakteristik pikleri olarak bilinen yaklaşık 3500 cm^{-1} civarında titreşim pikleri görülmüştür [98][99]. WO_3/TiO_2 ve WO_3/CF spektrumlarındaki yaklaşık 850 cm^{-1} değerindeki dalgaboyları W-O-W bağlarının titreşimini göstermektedir [17][33][93].



Şekil 6.4: WO₃ katalizörlerinin FTIR spektrumları.

Bi₂WO₆ ve Bi₂WO₆/CF katalizörlerine ait FTIR spektrumları Şekil 6.5’ de verilmiştir. Her iki numunedede yaklaşık 670 cm⁻¹ değerinde Bi-O bağının karakteristik piki gözlenmiştir [100].

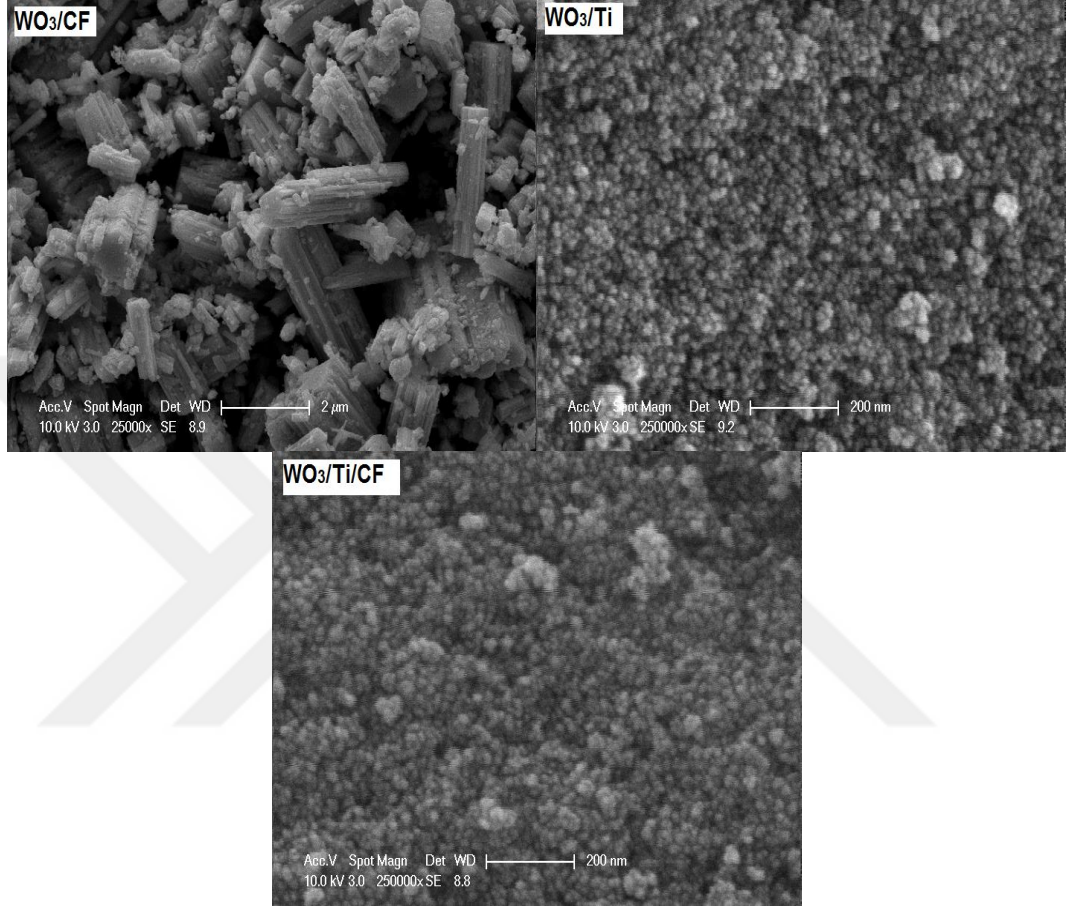


Şekil 6.5: Bi₂WO₆ katalizörlerinin FTIR spektrumu.

6.2.2 SEM analizi

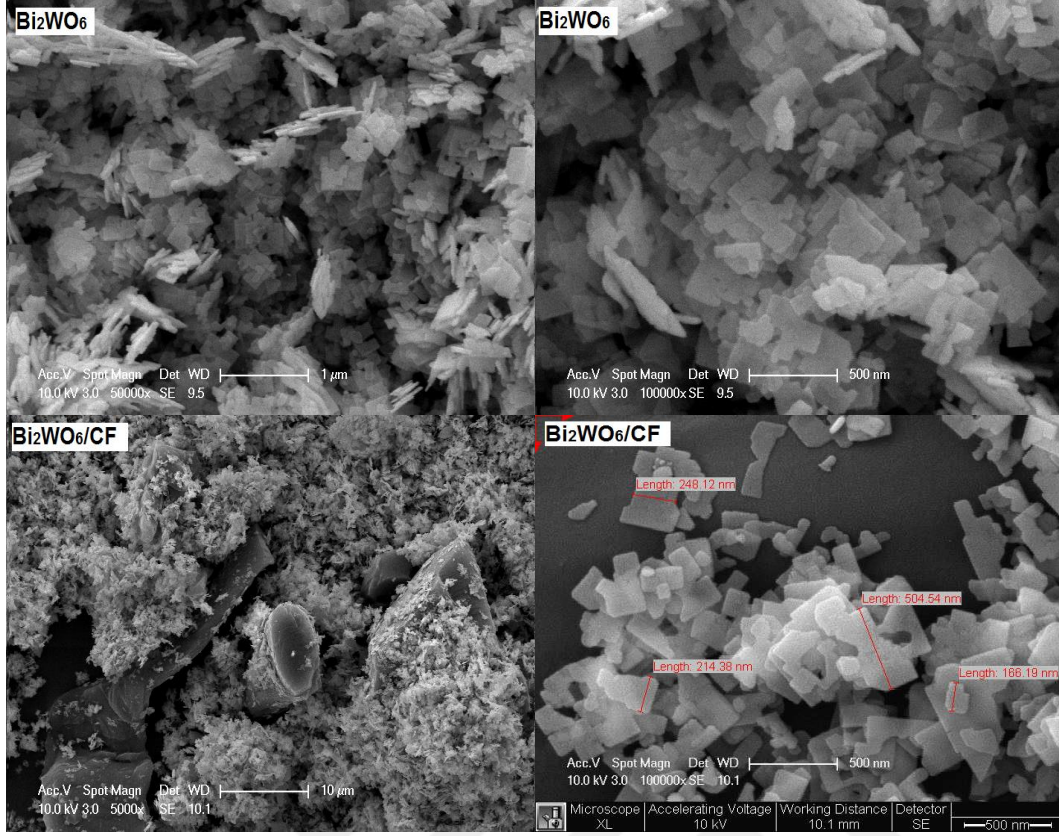
Şekil 6.6’ da WO₃/CF, WO₃/TiO₂ ve WO₃/TiO₂/CF yapılarının mikroyapı ve yüzey özelliklerinin incelendiği SEM görüntüleri gösterilmektedir. WO₃/CF katalizörün 2 µm ölçeğindeki morfolojisi incelendiğinde; çubuksu görünümdeki karbon fiberin yapı içerisinde belirgin bir dağılım gösterdiği ve WO₃ partiküllerinin karbon fiber

yüzeyine aglomera olduğu gözlenmektedir. WO_3/TiO_2 ve $WO_3/TiO_2/CF$ katalizörlerinde taneciklerin yapı itibariyle birbirlerine çok benzedikleri ve genellikle küresel formda oldukları görülmektedir. WO_3/TiO_2 ve $WO_3/TiO_2/CF$ yapılarında tanecik boyutu yaklaşık 16-18 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.6: WO_3/CF , WO_3/TiO_2 ve $WO_3/TiO_2/CF$ katalizörlerinin SEM analizleri.

Şekil 6.7’ deki Bi_2WO_6 yapısına ait SEM görüntüleri incelendiğinde; numunenin farklı boyutlarda düzensiz nano plakalardan oluştuğu gözlenmektedir. Bi_2WO_6 nano taneciklerinin pul gibi (flake like) zig zag şeklinde keskin geometrik köşelere sahip oldukları gözlenmektedir. Literatürde Bi_2WO_6 yapısına ait benzer sonuçlar Shad ve diğ. [101] ve Cui ve diğ. [102] tarafından da elde edilmiştir.

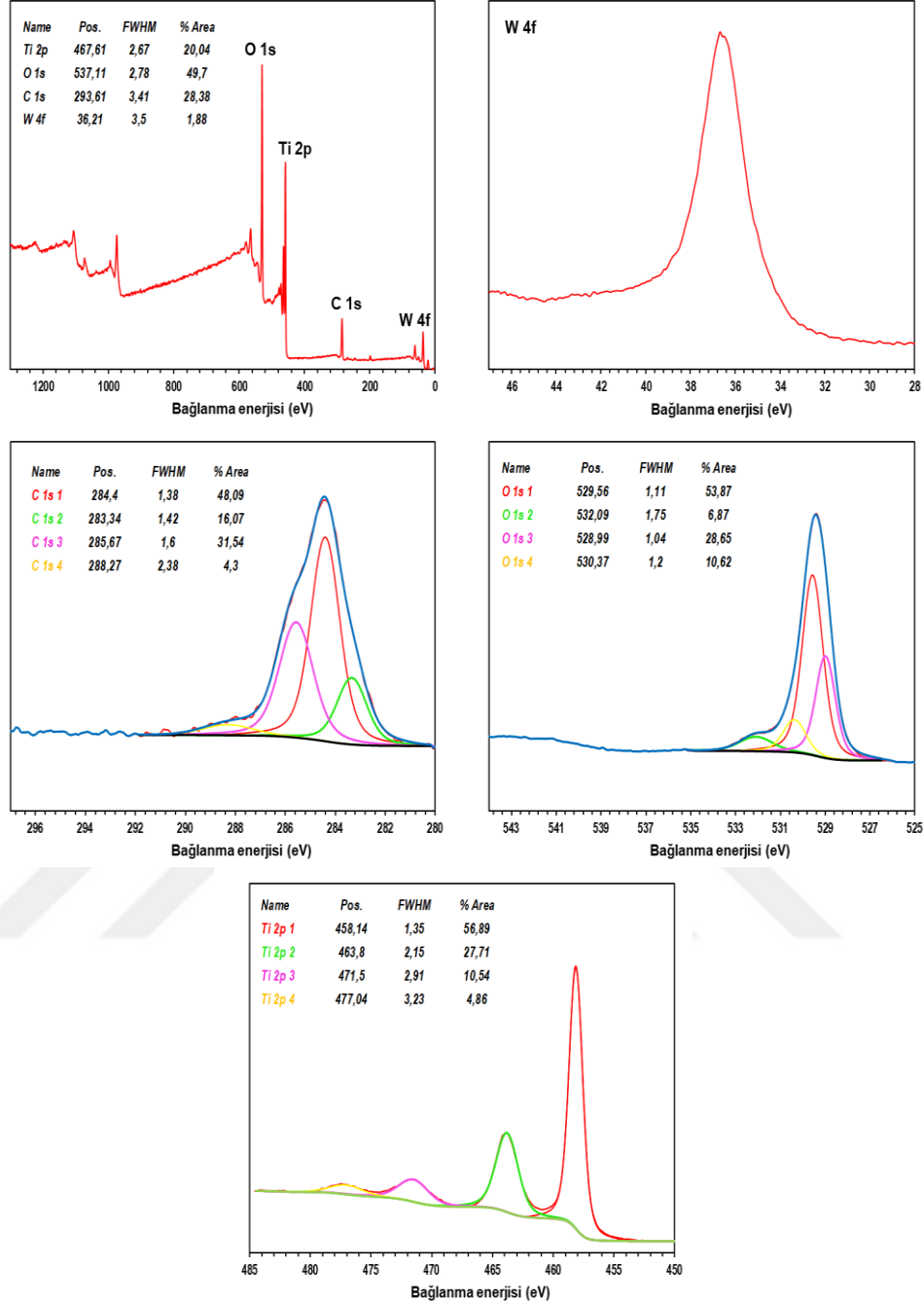


Şekil 6.7: Bi₂WO₆ ve Bi₂WO₆/CF katalizörlerinin SEM analizi.

Karbon fiber destekli Bi₂WO₆/CF katalizörünün SEM görüntüsü incelendiğinde ise (Şekil 6.7); karbon fiber yüzeyinin Bi₂WO₆ nanopartikülleri ile çevrelendiği gözlenmiştir. Karbon yapısı üzerindeki Bi₂WO₆ nanopartikül boyutları yaklaşık 166.19–504.54 nm aralığında ölçülmüştür.

6.2.3 XPS analizi

WO₃/TiO₂/CF üçlü nanokompozitinin temel bileşimleri ve kimyasal durumları X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. Numunelerin XPS analizi sonucu elde edilen genel ve ayrıntılı spektrum Şekil 6.8’de gösterilmiştir. Genel spektrum incelendiğinde WO₃/TiO₂/CF yapısında O, Ti, C ve W atomlarının var olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.8: WO₃/TiO₂/CF katalizörüne ait XPS Spektrumları.

Şekil 6.8’ de Tungsten bölgesine ait XPS spektrumu gösterilmiştir. Yaklaşık 36.5 eV’ luk bağlanma enerjisi değerindeki W 4f_{7/2} ait pik katalizör yapısındaki tungsten varlığını göstermektedir [3] [17] [15] [41]. O 1s bölgesi incelendiğinde ise; yaklaşık 529.8 eV enerji değerindeki pik W-O bağlarını göstermektedir [3] [17] [92].

C 1s bölgesinin spektrumunda 283.6, 284.4, 284.7 eV değerlerinde pikler gözlenmiştir. 283.6 eV değerindeki pik, katalizör yapısındaki Ti-C bağlarının

varlığını işaret etmektedir [103]. 284.4 ve 284.7eV bağlanma enerji değerlerindeki pikler ise C-C/C=C bağlarının varlığını göstermektedirler [3] [97] [104] [105].

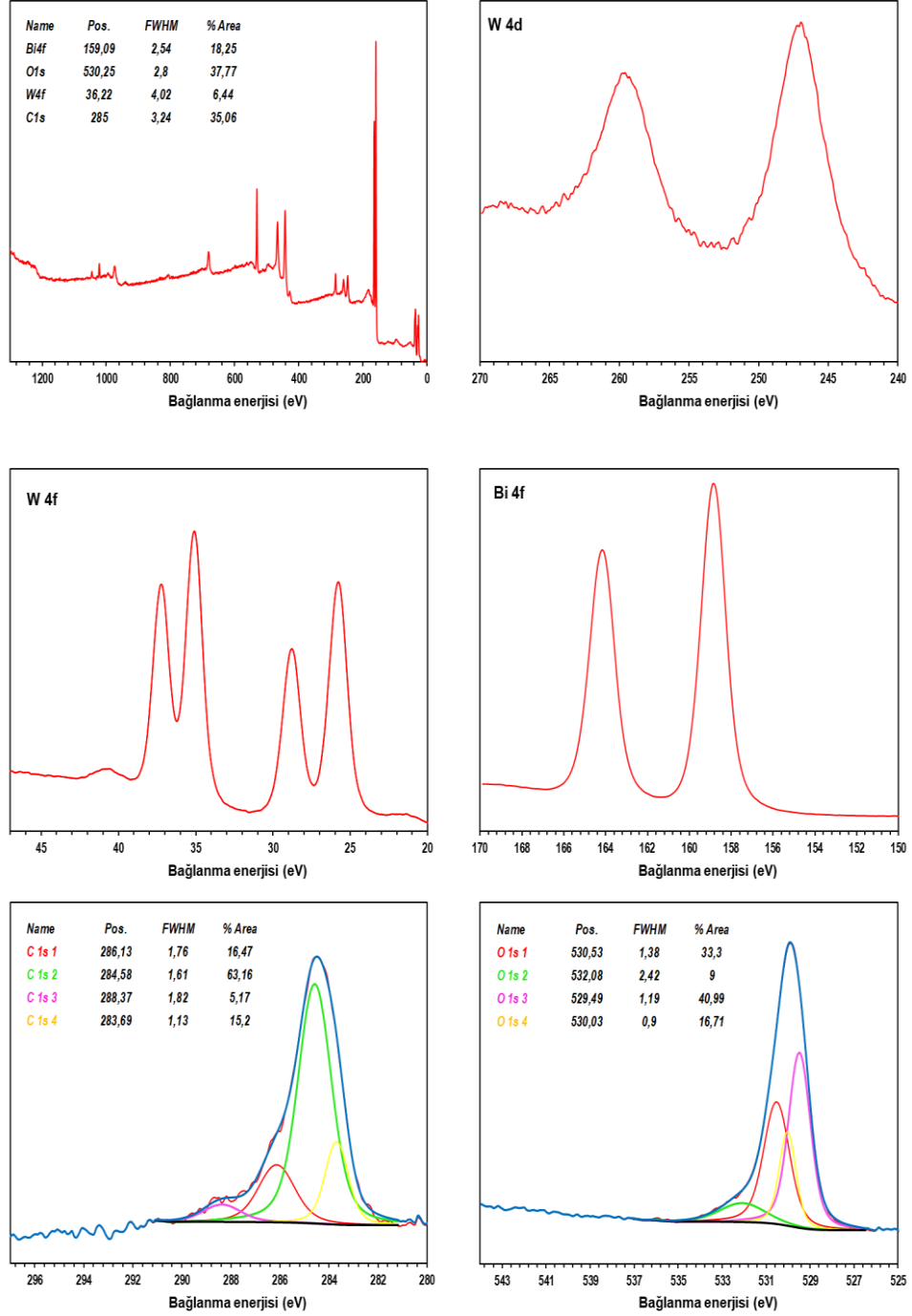
Ti 2p bölgesinin spektrumunda yaklaşık 458 eV ve 464 eV' luk bağlanma enerjisi değerinde iki pik gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla Ti 2p_{3/2} ve Ti 2p_{1/2}' yi temsil etmekte ve Ti⁺⁴ iyonunun bağlanma enerjisine atfedilmektedir. [92] [69] [41].

Bi₂WO₆/CF nanokompozitinin XPS analizi sonucu elde edilen genel ve ayrıntılı spektrum Şekil 6.9' da gösterilmiştir. Bi₂WO₆/CF katalizörüne ait genel spektrum incelendiğinde yapıda O, C, Bi ve W atomlarının bulunduğu gözlenmiştir.

W 4d spektrumu incelendiğinde, 247 ve 260 eV bağlanma enerji değerlerindeki pikler sırasıyla W 4d_{5/2} ve W 4d_{3/2} yapılarının varlığını göstermekte ve kafes yapıdaki tungstene işaret etmektedir. Bu iki pik arasında 13 eV değerinde bir pik ayrılığı vardır. Cai ve diğ. [32], bu piklerin W⁶⁺ iyonunun bağlanma enerjisine karşılık geldiğini belirtmişlerdir.

W 4f spektrumunda, yaklaşık 25.8, 29.0, 35.0 ve 37.2 eV bağlanma enerjisi değerlerinde 4 farklı pik mevcuttur. Zou ve diğ. [39], W 4f_{7/2}' nin 35.0 eV, W 4f_{5/2}' nin ise 37.2 eV bağlanma enerjilerinde pik gösterdiğini bildirmişlerdir. Benzer şekilde Lu ve diğ. [17], bu piklerin WO₃ 'ün W⁶⁺ oksidasyon durumunda bulunduğunu belirtmişlerdir.

Bi 4f spektrumunda; 158.6 eV ve 164 eV değerlerinde iki farklı pik mevcuttur. Sriwichai ve ark., 158.6 eV ve 164 eV piklerinin sırasıyla Bi 4f_{7/2} ve Bi 4f_{5/2}' ye ait olduğunu ayrıca bu piklerin Bi³⁺ iyonunun bağlanma enerjisini gösterdiğini bildirmişlerdir [1].



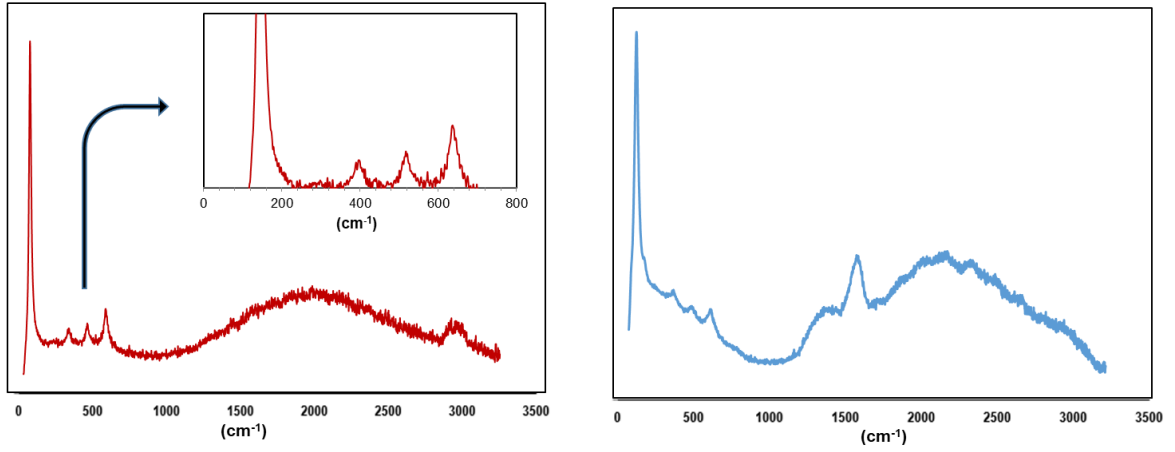
Şekil 6.9: Bi₂WO₆/CF katalizörüne ait XPS spektrumları.

C 1s spektrumu incelendiğinde, 284.4, 284.8, 286.2, 288.4 eV değerlerindeki bağlanma enerjilerinde pikler gözlenmiştir. Literatüre göre 284.4 eV ve 284.8 eV değerindeki piklerin her ikisi de; C–C/C=C bağlarını gösterdiği belirtilmiştir [93][106] [107][108][109]. 286.2 eV değerindeki pik, C–OH yapısının varlığını gösterirken, 288.4 eV değerindeki pik O=C–OH yapısının varlığını göstermektedir [103] [110] [111] [112] [113].

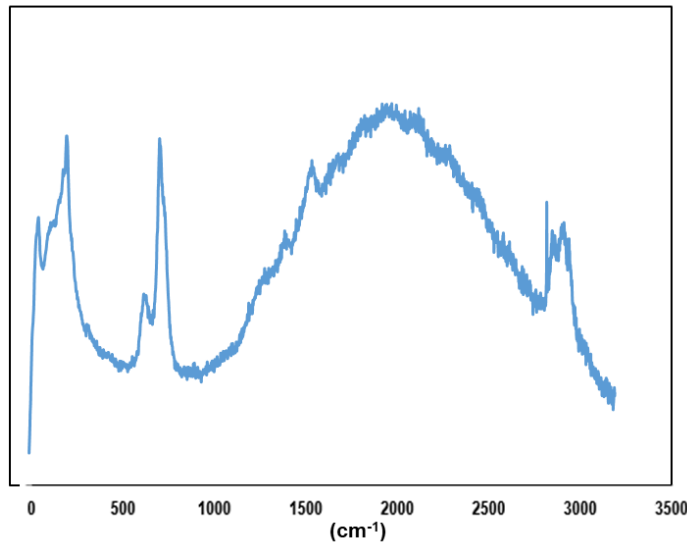
O 1s spektrumunda 529.8, 530.6, 531.5 eV' luk bağlanma enerjilerinde pikler gözlenmiştir. 529.8 eV değerindeki pik Bi-O bağlarına, 530.6 eV değerindeki pik; metal oksit içerisindeki kafes yapıdaki oksijeni, 531.5 eV değerindeki pik ise; hidroksil gruplarının (-OH) varlığını göstermektedir [1] [17] [113].

6.2.4 Raman analizi

WO₃/TiO₂/CF' nin raman spektrum sonuçları (Şekil 6.10) incelendiğinde yapıda karbon fiber ile birlikte TiO₂' nin varlığını gözlenmiştir. TiO₂' nin 150, 412, 520 ve 640 cm⁻¹ değerlerindeki pikleri sırasıyla anataz fazın the E_g, B_{1g}, B_{1g}+A_{1g}, and E_g modlarının varlığını işaret etmektedir [114]. Buna ek olarak, 1356 cm⁻¹ ve 1596 cm⁻¹ pikleri sırasıyla karbonun D ve G bantlarını temsil etmektedirler [115].



Şekil 6.10: WO₃/TiO₂/CF numunesine ait Raman Analizi.



Şekil 6.11: Bi₂WO₆/CF numunesine ait Raman analizi.

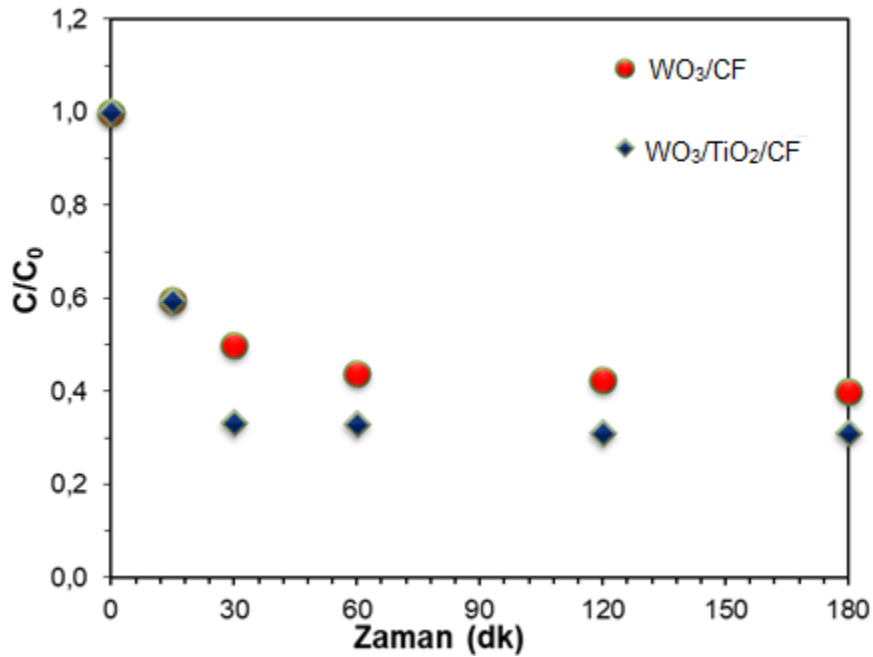
Şekil 6.11' de $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ ' nin Raman analizi gösterilmiştir. 725 cm^{-1} ve 794 cm^{-1} değerlerindeki pikler O-W-O terminalinin simetrik ve simetrik olmayan Ag modlarının varlığını göstermektedir [116] [117]. 303 cm^{-1} değerindeki pik Bi^{3+} and WO_6^{+6} hareketleriyle ilişkilendirilmektedir [117].

6.3 Fotokatalitik Bozunma Deneyleri

6.3.1 Karbon Fiber Esaslı Katalizörlerin Karşılaştırılması

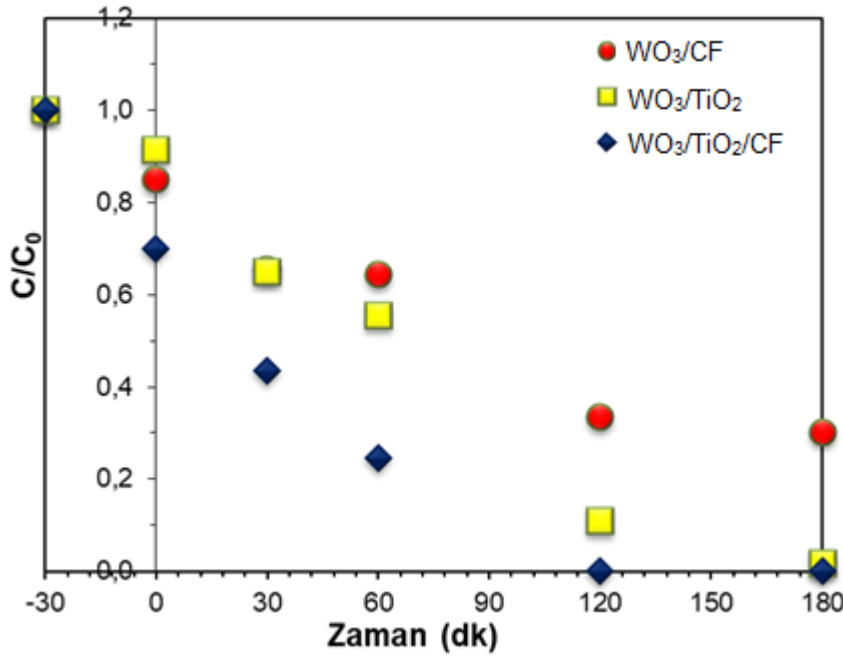
Fotokatalitik deneylerin ilk aşamasında WO_3/CF , WO_3/TiO_2 , $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{CF}$, Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ katalizörlerinin fotokatalitik aktiviteleri UV-A, Görünür ışın fotoreaktörlerinde ve karanlık ortamda karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Karanlık ortamda Orange II'nin adsorpsiyon yöntemi ile giderim çalışmaları WO_3/CF ve $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{CF}$ katalizörleri ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.12' de gösterilmiştir. Deneyin 30. dakikasına kadar maksimum giderim elde edilmiş, 30. dakikadan sonra adsorpsiyon dengeye ulaşmıştır. WO_3/CF katalizörü 3 saat içerisinde %60 giderim sağlarken, $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{CF}$ katalizörü 3 saat içerisinde yaklaşık olarak %70 oranında OR II giderimi sağlamıştır. Deneyin 30. dakikasından itibaren giderim olmadığı için fotokatalitik deneylerde karanlık ortam aşaması 30 dakika olarak belirlenmiştir.



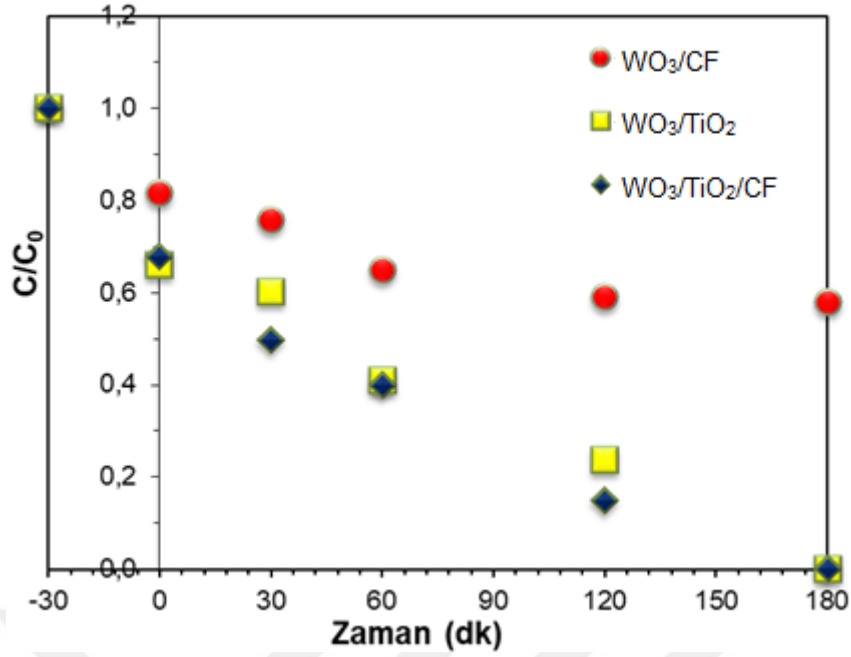
Şekil 6.12: WO_3 esaslı katalizörlerin karanlık ortamdaki adsorpsiyon eğrileri.

UV-A ışık altında yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre; WO₃/CF numunesi 3 saat içerisinde yaklaşık olarak %70 oranında OR. II giderimi sağlarken WO₃/TiO₂/CF katalizörü 2 saat içerisinde, WO₃/TiO₂ katalizörü ise 3 saat içerisinde %100 giderim sağlamıştır (Şekil 6.13). WO₃/TiO₂ fotokatalizörün UV-A ışın altında hız sabiti $1.4 \times 10^{-2} \text{ (dk}^{-1}\text{)}$ iken; karbon fiber eklenmesiyle elde edilen WO₃/TiO₂/CF fotokatalizörün hız sabiti $2.6 \times 10^{-2} \text{ (dk}^{-1}\text{)}$ değerine yükselmiştir (Çizelge 6.1).



Şekil 6.13: WO₃ esaslı katalizörler ile UVA ışık altında OR. II giderimi.

Görünür ışık altında yapılan çalışma Şekil 6.14’ de gösterilmiştir. Fotokataliz öncesi 30 dk boyunca karanlık ortama tabi tutulmuş; süre sonunda WO₃/CF katalizörü ile %20, WO₃/TiO₂ ve WO₃/TiO₂/CF katalizörleri ile ise yaklaşık %40 oranlarında OR. II giderimi gerçekleşmiştir. Fotokatalizin 120. dakikasında WO₃/TiO₂/CF %85 giderim sağlarken WO₃/TiO₂ %75 oranında giderim sağlamıştır. Karbon fiber eklenmesinin WO₃/TiO₂’ nin hız sabitini $1.5 \times 10^{-2} \text{ (dk}^{-1}\text{)}$ ’ den $1.85 \times 10^{-2} \text{ (dk}^{-1}\text{)}$ ’ e yükselttiği ve giderim verimini arttırdığı gözlenmiştir (Çizelge 6.1). WO₃/CF katalizörü ise 3 saat içerisinde yaklaşık %40 oranında OR II giderimi sağlamıştır.



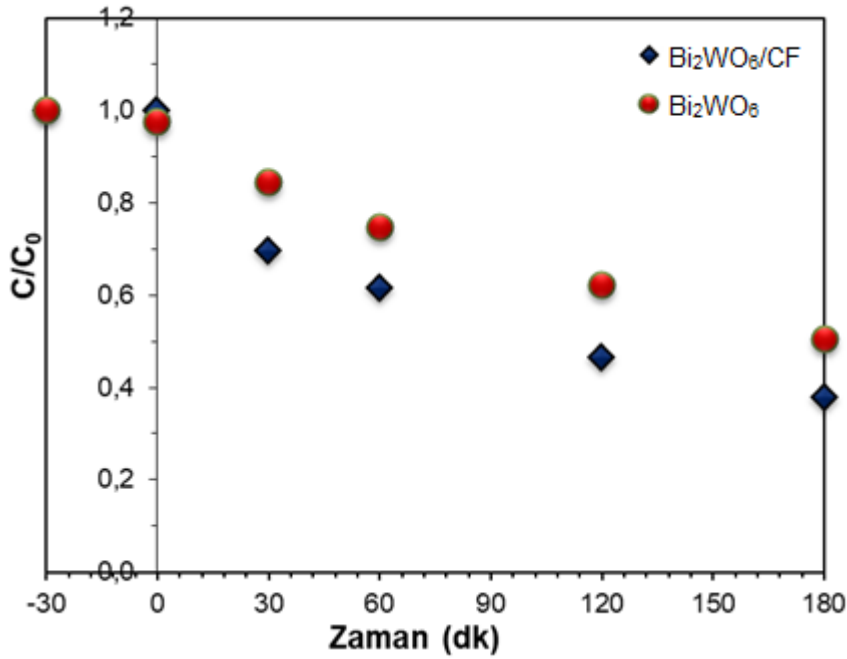
Şekil 6.14: WO₃ esaslı katalizörler ile görünür ışık altında OR. II giderimi.

WO₃/CF, WO₃/TiO₂, WO₃/TiO₂/CF katalizörlerinin karşılaştırıldığı çalışmalarda UV-A ve görünür ışın altında en yüksek katalitik performans WO₃/TiO₂/CF katalizöründe elde edilmiştir. Karbon fiber içeren katalizörlerin katalitik performanslarının yüksek olması; karbon fiber ekli fotokatalizörün bant aralığının daha düşük olmasından, elektronların karbon fiberin iletim bandı tarafından yakalanmasından kaynaklanan elektron-boşluk rekombinasyon hızının düşmesinden ve adsorpsiyon-fotokataliz arasındaki sinerjik etkiden kaynaklanmıştır [91].

Benzer sonuçlar Pant ve diğ. [90] tarafından da elde edilmiş; CF esaslı TiO₂/ZnO katalizörü ile metilen mavisi giderimini incelemişlerdir. Karbon fiberin katalizörün fotokatalitik performansını arttırdığını gözlemlemiş; performanstaki artışın sebebinin ise karbon fiberin katalizörün adsorpsiyon kapasitesini yükseltmesi olduğunu bildirmişlerdir.

Bi₂WO₆/CF ve Bi₂WO₆ fotokatalizörlerinin UV-A fotoreaktöründe gerçekleştirilen deneyinde (Şekil 6.15), Bi₂WO₆ katalizörü 3 saat içerisinde %49 oranında OR II giderim sağlarken; Bi₂WO₆/CF katalizörü ise %62 oranında giderim sağlamıştır. Saf Bi₂WO₆ numunesinin hız sabiti $0.4 \times 10^{-2} \text{ (dk}^{-1}\text{)}$ iken, karbon fiber esaslı Bi₂WO₆ katalizörün hız sabitinin $0.66 \times 10^{-2} \text{ (dk}^{-1}\text{'}$ e yükseldiği gözlenmiştir (Çizelge 6.1). Bu duruma; karbon fiber içeren katalizörün boya molekülleri ile arasındaki π - π etkileşimi ile adsorpsiyonu ile sinerji oluşturarak fotokatalitik giderim verimini

arttırması şeklinde açıklanabilir [86]. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiş; karbon esaslı Bi_2WO_6 katalizörlerinin performansı daha etkin bulunmuştur [102] [118] [119] [120] [121].

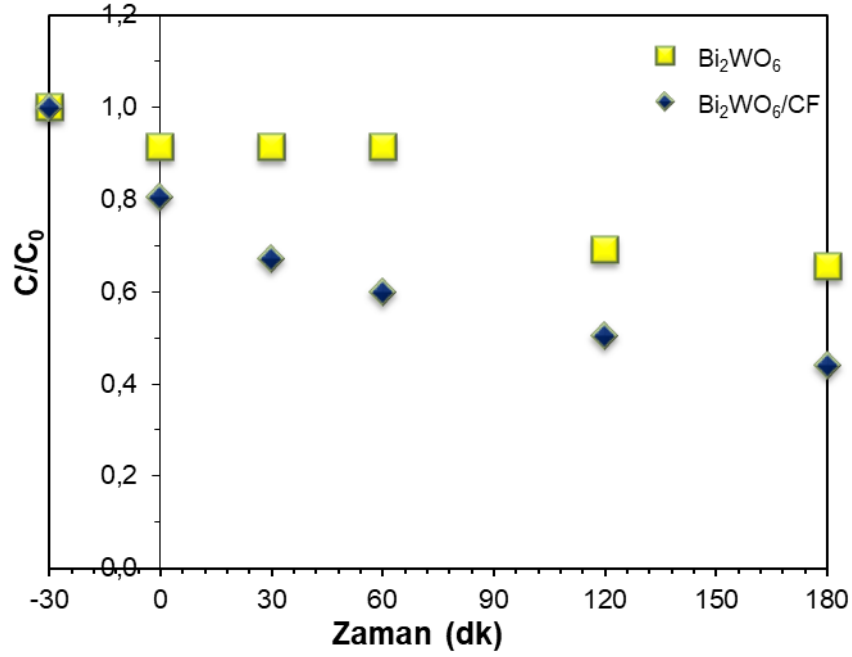


Şekil 6.15: Bi_2WO_6 esaslı katalizörler ile UV-A ışık altında Orange II giderimi.

$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ ve Bi_2WO_6 fotokatalizörlerinin görünür ışık altında gerçekleştirilen deney sonuçları Şekil 6.16' da gösterilmiştir. $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ 3 saat içerisinde %65 oranında giderim sağlarken Bi_2WO_6 katalizörü %50 oranında Orange II giderimi sağlamıştır. Katalizörlerin hız sabitlerine bakıldığında (Çizelge 6.1) Bi_2WO_6 katalizörün hız sabitinin $0.250 \times 10^{-2} (\text{dk}^{-1})$, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ 'nin hız sabitinin ise $0.490 \times 10^{-2} (\text{dk}^{-1})$ olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek giderim $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ fotokatalizörü ile sağlanmıştır.

Çizelge 6.1 : Fotokatalizörlerin hız sabitleri.

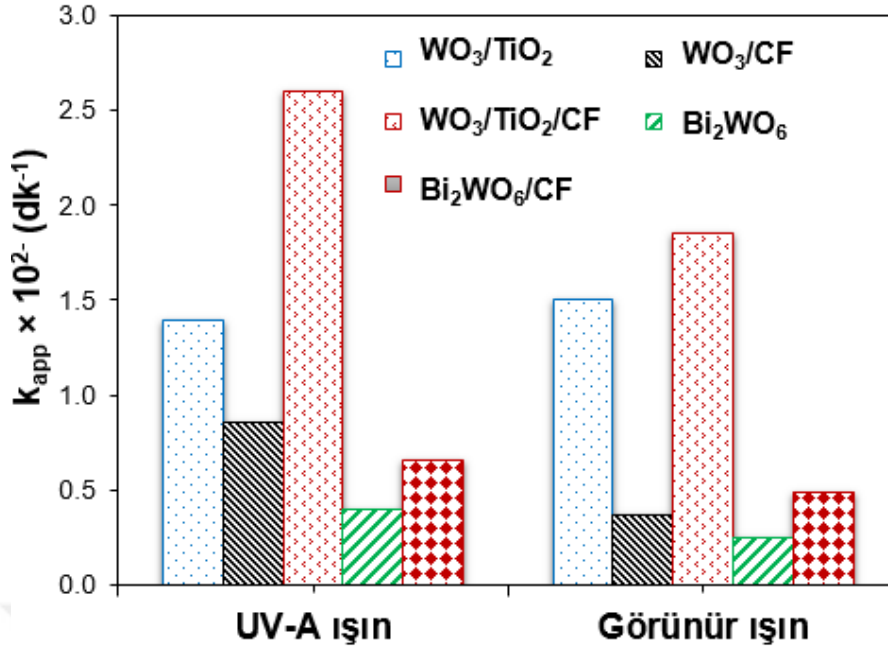
	UV-A ışın		Görünür ışın	
	$k_{\text{app}} \times 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2	$k_{\text{app}} \times 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2
WO_3/CF	0.858	0.863	0.367	0.783
WO_3/TiO_2	1.400	0.952	1.500	0.801
$\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{CF}$	2.600	0.886	1.850	0.825
Bi_2WO_6	0.400	0.849	0.250	0.858
$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$	0.660	0.895	0.490	0.852



Şekil 6.16: Bi₂WO₆ esaslı katalizörler ile görünür ışık altında Orange II giderimi.

Benzer sonuçlar Yue ve diğ. [119] tarafından da elde edilmiş, karbon nanotüp esaslı Bi₂WO₆ katalizörü ile tetrasiklin giderimini incelemişlerdir. Karbon nanotüp/Bi₂WO₆ kompozitlerinin fotokatalitik etkinliği arttırdığı sonucunu elde etmişlerdir. Karbon malzemelerin uyarılmış elektronların transferini kolaylaştırması, elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon hızının azaltılması bu durumun sebepleri olarak görülmüştür. Karbon esaslı nanokompozitin görünür ışık bölgesinde daha yüksek ışık absorpsiyonu sağladığı, yüzey alanını arttırması sebebiyle katalizör yüzeyine adsorbe olan kirletici miktarının da arttığı sonuçlarına ulaşmışlardır.

Tungsten ile modifiye edilmiş TiO₂ fotokatalizörü kullanılarak metilen mavisinin fotokatalitik giderimi için yapılan bir çalışmada, saf TiO₂' nin fotokatalitik reaksiyon hızı WO₃ yüklenmesiyle arttığı gözlenmiştir [40]. Saf TiO₂' nin reaksiyon hızı $16.1 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ iken, %0.6–2 mol aralığında WO₃ yüklenmesiyle reaksiyon hızının $16.5\text{--}28 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ aralığında artış gösterdiği gözlenmiştir (Şekil 6.17).

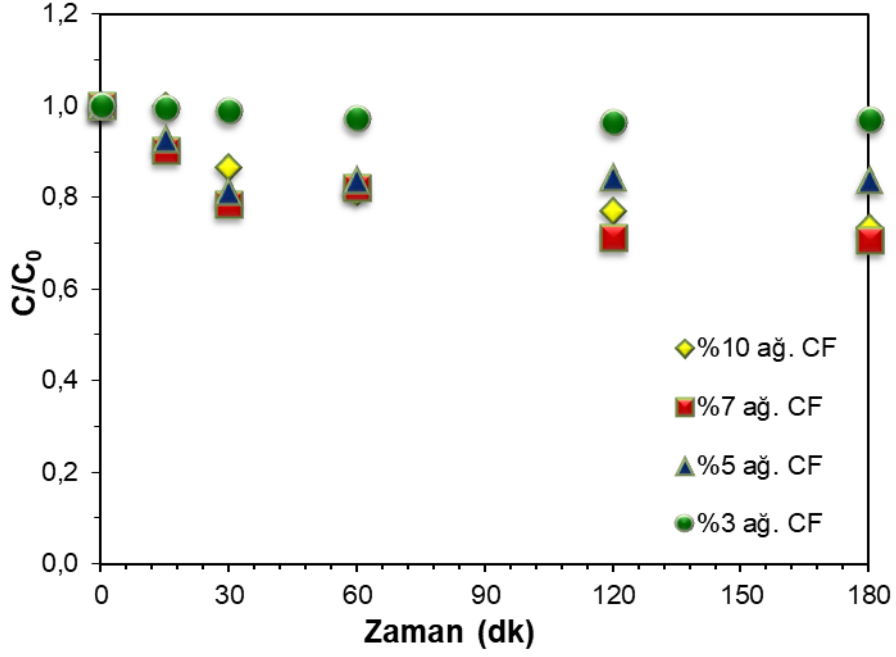


Şekil 6.17: Katalizörlerin hız sabitlerinin karşılaştırılması.

Buna göre sonraki aşamalarda deneyler belirlenen optimum katalizörler ile görünür ışın altında gerçekleştirilmiştir.

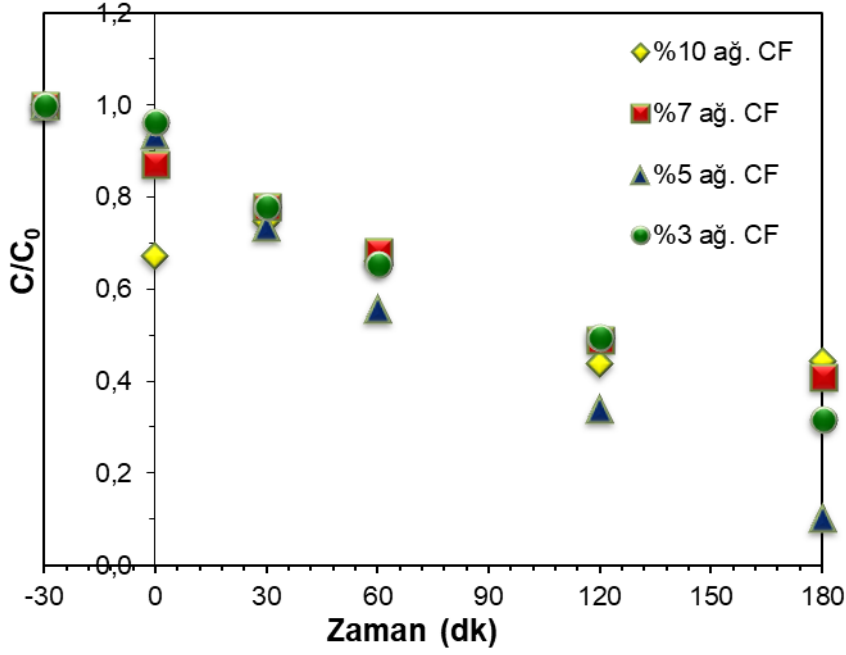
6.3.2 Karbon Fiber Oranı Etkisi

$WO_3/TiO_2/CF$ katalizörü kullanılarak OR. II' nin adsorpsiyon ile giderim deneyleri karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre; karbon fiber miktarı arttırıldıkça OR. II' nin giderim yüzdesinin arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 6.18). Bu sonuç, bileşikteki karbon fiber miktarının artmasıyla bileşiğin adsorpsiyon kapasitesinin de artmasına bağlanmıştır.



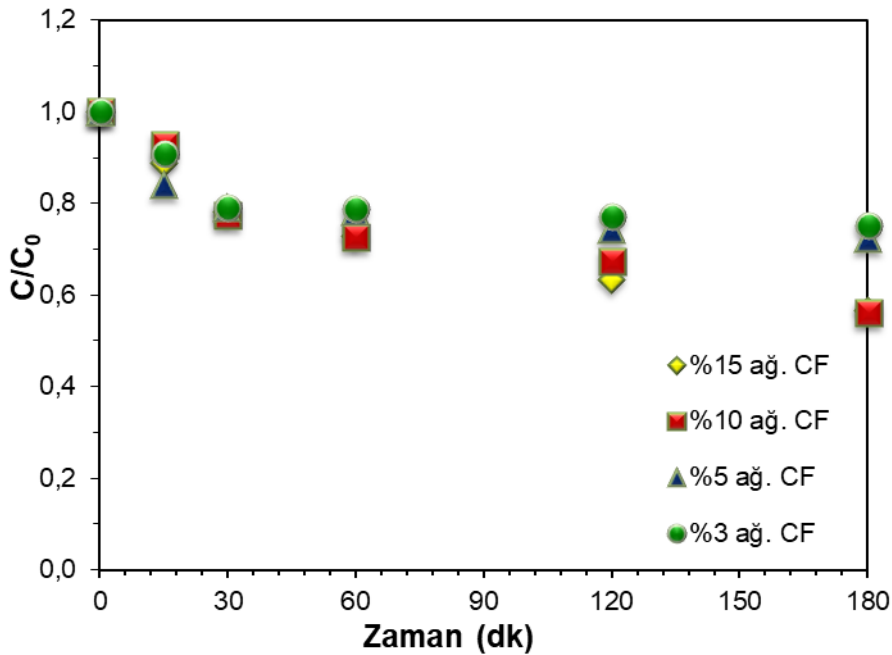
Şekil 6.18: $WO_3/TiO_2/CF$ karbon fiber oranının adsorpsiyon performansına etkisi.

Şekil 6.19’ de, görünür ışık altında farklı karbon fiber oranlarına sahip $WO_3/TiO_2/CF$ ’ nin fotokatalitik performansı gösterilmektedir. Karbon fiber oranı %3’ten %5’e yükseldiğinde 180 dak sonunda fotokatalitik giderim verimi %68’ den %90’a yükselmiştir. Karbon fiber oranı %7’e yükseldiğinde ise bozunma veriminin düştüğü gözlenmiştir. Bu durum; katalizör yapısındaki fazla miktardaki karbon fiberin ışın girişini engellemesi ve buna bağlı olarak bozunma veriminin düşmesi şeklinde açıklanabilir. Elde edilen sonuçlara göre göre optimum karbon fiber oranı %5 olarak belirlenmiştir. Benzer sonuçlar Tao ve diğ. [122], tarafından da gözlemlenmiştir; Grafen/ TiO_2 katalizörü kullanılarak parasetamolün giderimi için yapılan çalışmada grafenin belli bir orana kadar artırılmasının fotokatalitik giderim verimini arttırdığı ancak katalizör yapısında belirli bir oranı aşan grafen miktarının fotokatalitik bozunma veriminde düşüşe sebep olduğu gözlemlenmiştir.



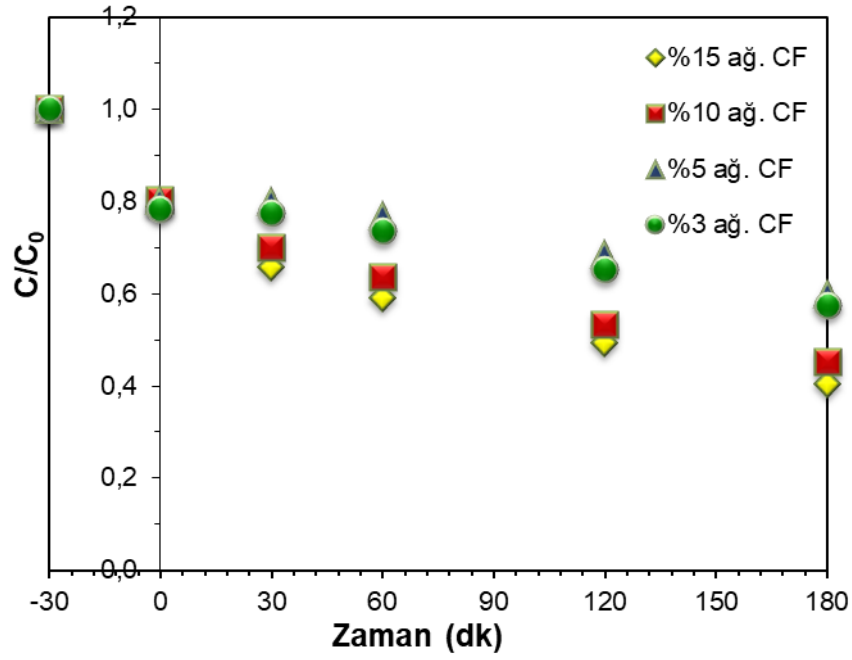
Şekil 6.19: Farklı karbon fiber oranına sahip WO₃/TiO₂/CF katalizörlerinin görünür ışın altında OR II giderim eğrileri.

Bi₂WO₆/CF fotokatalizörünün Orange II boyar maddesinin adsorpsiyon yoluyla giderimi deneyleri öncelikle karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir. Katalizör içeriğindeki karbon fiber oranı arttıkça, fotokatalitik verimin de arttığı gözlenmiştir. Bu durum; karbon fiber oranındaki artışın katalizörün yüzey alanını artırarak yüzeyde adsorbe olan kirletici miktarının artmasına bağlanmıştır (Şekil 6.20).



Şekil 6.20: Bi₂WO₆/CF Karbon fiber oranının adsorpsiyon giderimine etkisi.

OR. II boyar maddesinin fotokatalitik giderim reaksiyonları ağırlıkça %3, %5, %10 ve %15 karbon fiber oranına sahip $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ katalizörleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Şekil 6.21’ de görüldüğü gibi, $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ katalizörün içeriğindeki karbon fiber oranının artması fotokatalitik performansı arttırmıştır. Karbon fiber oranı %3 olduğunda OR. II boyar maddesinin 180 dakika içerisinde yaklaşık %50 oranında bozunduğu, karbon fiber oranı %15’ e yükseltildiğinde ise OR. II boyar maddesinin 180 dakika içerisinde %60 oranında giderildiği görülmektedir.



Şekil 6.21: Farklı karbon fiber oranına sahip $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ katalizörlerinin görünür ışın altında OR II giderim eğrileri.

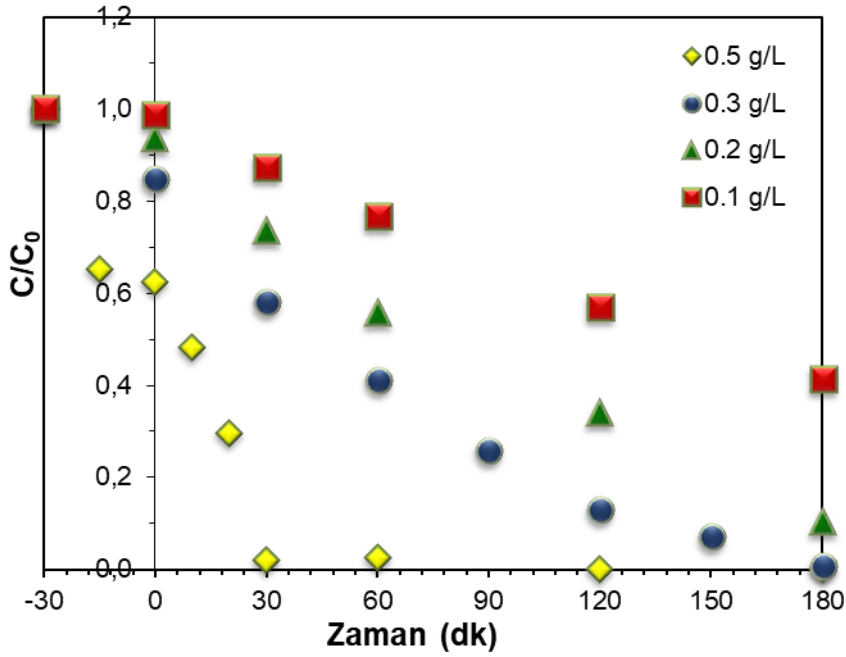
Elde edilen sonuçlara göre $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ fotokatalizörü için optimum karbon fiber oranı %15 olarak belirlenmiştir.

6.3.3 Katalizör Dozu Etkisi

Çalışmada 0.1 – 0.5 g/L aralığında katalizör dozları kullanılarak OR II’ nin fotokatalitik bozunumu incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 6.22 ve Şekil 6.23’ de gösterilmiştir.

$\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{CF}$ için; katalizör dozunun artmasıyla birlikte fotokatalizör yüzeyine adsorbe olan Orange II miktarı orantılı olarak artmıştır. Bu da fotokatalitik giderim miktarının orantılı bir şekilde artışını sağlamıştır (Şekil 6.22). Katalizör miktarı 0.1 g/L iken 180 dk içerisinde yaklaşık %59 oranında giderim gerçekleşirken; katalizör

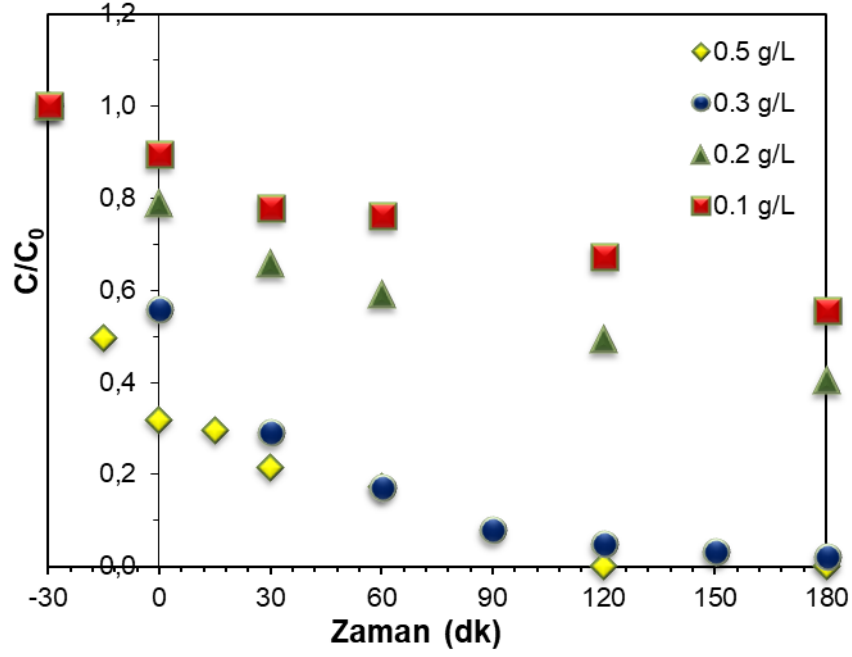
miktarı 0.5 g/L değerindeyken 60 dk içerisinde %97, 120 dk içerisinde ise %100 giderim sağlanmıştır.



Şekil 6.22: WO₃/TiO₂/CF katalizör dozunun fotokatalitik giderime etkisi.

Saepurahman ve diğ. [40], 0 ile 2 g/L aralığındaki WO₃/TiO₂ miktarıyla metilen mavisi giderimini incelemişlerdir. Katalizör miktarı 1 g/L' ye kadar arttırıldığında, katalizöre adsorbe olan metilen mavisi oranının artmasına bağlı olarak boyanın gideriminin de arttığını gözlemlemişlerdir. Ancak katalizör miktarının daha fazla artışının giderim verimini önemli ölçüde arttırmadığını bildirmişlerdir.

Rong ve diğ. [69], Polyacrilamide giderimi için yaptıkları çalışmada da benzer bir sonuca ulaşmışlardır. Ag–AgBr/TiO₂–grafen fotokatalizörünün dozunun 0-50 mg aralığında arttırılmasıyla birlikte polyacrilamide giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir.



Şekil 6.23: Bi₂WO₆/CF katalizör dozunun fotokatalitik giderime etkisi.

Benzer sonuçlar Bi₂WO₆/CF katalizörü ile de elde edilmiş; katalizör miktarı arttırıldıkça bozunma veriminin de arttığı gözlenmiştir. Bu artış; katalizör miktarının artmasıyla birlikte, absorbe edilen fotonların sayısının ve adsorbe edilen boya moleküllerinin sayısının artmasına bağlanmıştır [66]. Şekil 6.23' de görüldüğü gibi C/C₀ oranlarına bakıldığında, 0.1 g/L fotokatalizör miktarı kullanıldığında 180 dakika sonunda boyar maddenin yaklaşık %45' inin giderildiği, katalizör dozu 0.5 g/L değerine yükseltildiğinde ise deneyin 120. dakikasında boyar maddenin tamamının giderildiği gözlenmiştir. Fotokatalizör dozunun artmasıyla birlikte, katalizör yüzeyinde adsorpsiyon kapasitesi de artmasına bağlı olarak, çözeltinin karanlık evrenin sonunda %70 oranında boyar maddeden arındırıldığı gözlenmiştir.

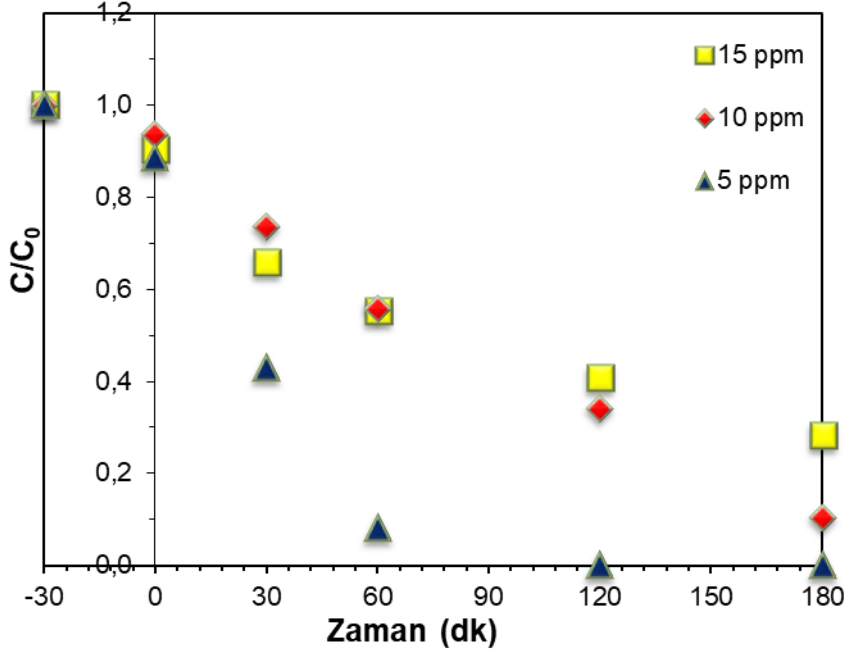
Muthirulan ve diğ. [66], TiO₂ ve TiO₂-grafen nanokompozitleri kullanarak Asit Orange 7 boyası degradasyonu için çalışmalar yapmışlardır. Fotokatalizör dozu 2-16 mg aralığında arttırıldığında; degradasyon oranının TiO₂ için %33' ten %90' a, TiO₂-grafen için ise %48.2' den %98.4 oranına yükseldiği gözlenmiştir.

Sahoo ve diğ. [2], Ag⁺ iyonları yüklenmiş TiO₂ fotokatalizör kullanarak 50 ppm başlangıç konsantrasyonundaki metil mavisinin fotokatalitik giderimi için yaptıkları çalışmada, katalizör dozunun 1 g/L değerine kadar arttırılmasıyla katalitik verimin de arttığı gözlemlenmiştir. Katalizör dozunun belli bir değere kadar artmasıyla katalitik verimin de artmasını, reaksiyon ortamında üretilen hidroksil iyonlarının sayısının

daki artışa bağlamışlar ve giderimin 0.5–1.5 g/L doz aralığında etkili olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

6.3.4 Başlangıç OR II Konsantrasyonu Etkisi

Başlangıçtaki OR II konsantrasyonunun (5, 10, 15 ppm) fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisi sabit fotokatalizör dozu (0.2 g/L) ile görünür ışık altında incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 6.24 ve Şekil 6.25’ de gösterilmiştir.



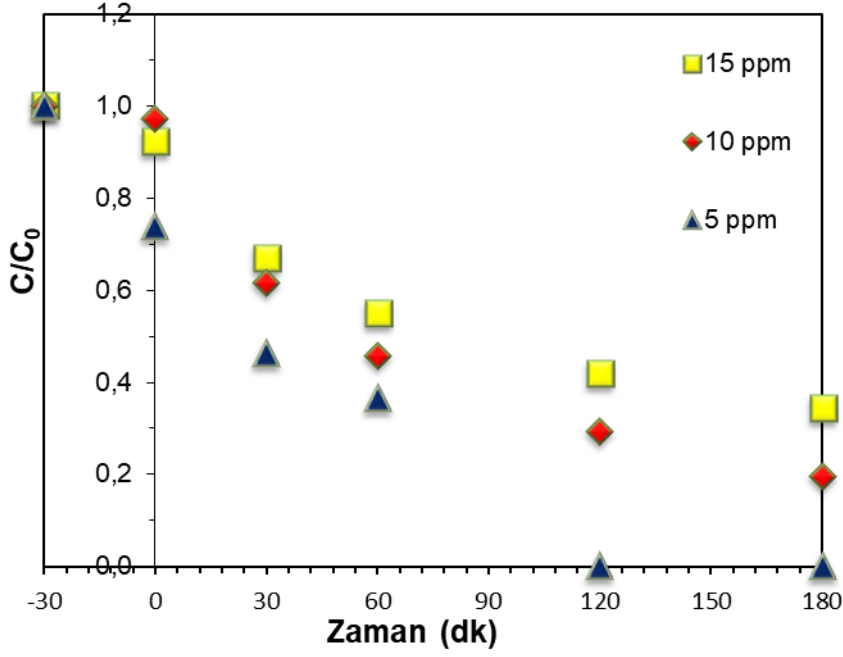
Şekil 6.24: Boyar madde başlangıç konsantrasyonunun WO₃/TiO₂/CF' nin fotokatalitik verimine etkisi.

WO₃/TiO₂/CF katalizörü ile yapılan çalışma sonuçlarına göre OR. II konsantrasyonu arttıkça degradasyon veriminin ters orantılı olarak azaldığı gözlenmiştir (Şekil 6.24). OR. II konsantrasyonunun artması, katalizör yüzeyi üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon miktarını arttırmakta ve boya katalizörün aktif bölgelerini kaplamaktadır. Bu da katalizör yüzeyinde oluşan OH⁻ adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik aktivasyonu azaltmaktadır. OH⁻ oluşumundaki bu azalış Orange II degradasyon veriminde düşüşe sebep olmaktadır. Ayrıca, UV ışığının önemli bir bölümünün fotokatalizörden ziyade boyalar tarafından absorbe edilmesi de (boyanın UV-tarama etkisi) düşüşe sebep olabilmektedir [40]. Lambert Beer kanunu göz önünde bulundurulduğunda çözeltinin konsantrasyonunun artması, çözeltiliye giren foton miktarında azalmaya sebep olarak fotokatalizör yüzeyindeki foton

adsorpsiyonunu da azaltmıştır. Bunun sonucu olarak reaksiyon hızının düştüğü gözlenmiştir.

Saepurahman ve diğ. [40], 10-60 ppm aralığındaki metilen mavisini WO_3/TiO_2 katalizörü ile giderdikleri çalışmada; kirleticinin başlangıç konsantrasyonundaki artışın fotokatalitik degradasyon hızını düşürdüğü şeklinde benzer bir sonuca ulaşmışlardır. Sahoo ve diğ. [2], tarafından yapılan bir çalışmada; Ag^+ iyonları yüklenmiş TiO_2 fotokatalizör metil mavisinin giderimi için kullanılmıştır. Çalışmada boyanın başlangıç konsantrasyonunun fotokatalitik degradasyon verimine etkisi incelenmiştir. Yapılan araştırmaya göre, metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonu artırıldığında fotokatalitik giderim veriminin azaldığı şeklinde, çalışmamıza benzer bir sonuç elde edilmiştir. Fotokatalitik degradasyon ışığa bağlı bir prosestir. Metil mavisinin başlangıç konsantrasyonu arttıkça, ışığın penetrasyon derinliği azalmakta ve ışık fotokatalizörün büyük bir bölümünün yüzeyine erişememektedir. Boyanın başlangıç konsantrasyonu arttıkça, degradasyon için gerekli olan fotokatalizör yüzeyi gereksinimi de artmaktadır. Aydınlatma süresi ve fotokatalizör dozu sabit olduğu için fotokatalizör yüzeyinde oluşan hidroksil radikallerinin miktarı da sabit kalmaktadır. Dolayısıyla boya molekülleriyle etkileşime giren serbest radikallerin sayısı göreceli olarak azalmaktadır. Giderim veriminin kirleticinin başlangıç konsantrasyonuyla ters orantılı bir şekilde azalmasını bu sebeplere atfetmişlerdir.

Bi_2WO_6/CF katalizör ile yapılan çalışma sonuçları Şekil 6.25' de gösterilmiştir. Kirletici konsantrasyonu arttıkça, katalizörün aktif bölgeleri, kirleticinin tarama etkisiyle (screening effect) kaplanmakta ve fotokatalizör yüzeyine daha az foton ulaşmakta, fotokatalizörün uyarım ihtimali azalmaktadır. Bu sebeple kirletici konsantrasyonu arttıkça degradasyon verimi azalmaktadır.



Şekil 6.25: Başlangıç konsantrasyonunun $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ ' nin fotokatalitik verimine etkisi.

Ghavami ve diğ. [99], sudaki rhodamin B giderimi için TiO_2 & Fe_2O_3 @grafen oksit ile kaplanmış polianilin nanotüp fotokatalizörleri kullanmışlardır. Yapılan çalışmada rhodamin B miktarı 5 mg/L değerinden 15 mg/L değerine kadar yükseltilmiştir. Kirleticinin başlangıç konsantrasyonu arttıkça giderim yüzdesi %100' den %30 oranına kadar düşmüştür.

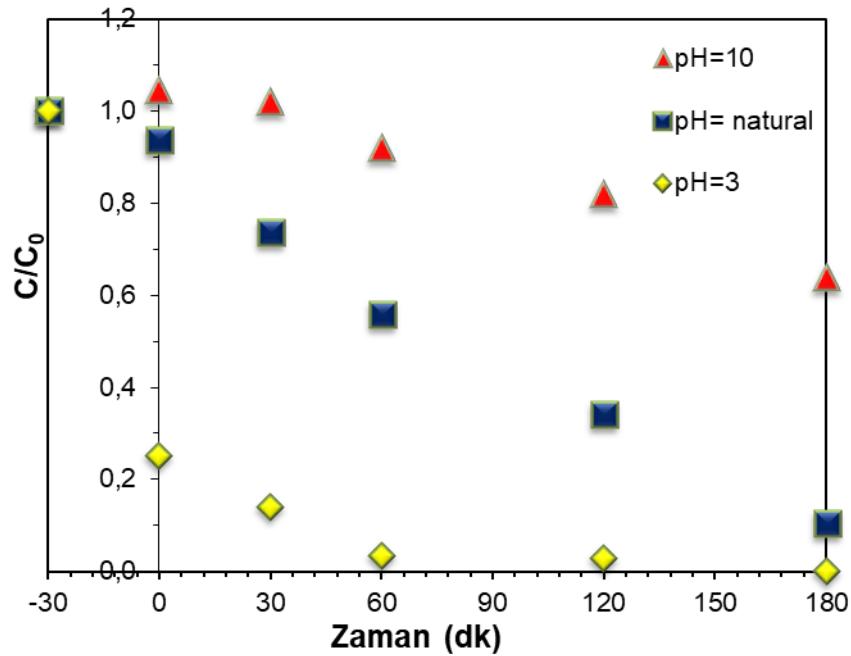
Muthirulan ve diğ. [66], Asit Orange 7 boyar maddesinin TiO_2 ve TiO_2 -grafen ile giderimi için çalışmışlardır. Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu 10–50 ppm aralığında arttırıldığında, TiO_2 fotokatalizör için bozunma oranı %80' den %40' a ve TiO_2 -grafen için %85' den %60' a kadar azalmıştır. Bu azalmayı, fotokatalizörlerin aktif yüzeyinde adsorbe olan boya konsantrasyonunun artmasına ve çözeltiye giren fotonların yol uzunluğunun azalmasına bağlı olarak katalizör yüzeyinde adsorplanan foton miktarının azalmasına bağlamışlardır.

6.3.5 pH Etkisi

Çözelti pH' si, fotokatalitik sistemde önemli bir rol oynamaktadır. pH sadece katalizör parçacıklarının yüzey yükünü değil aynı zamanda bir yarı iletken içindeki iletim ve valans bantlarının konumlarını da etkilemektedir [7]. Tekstil endüstrisindeki atıkların genellikle çok çeşitli pH değerleri vardır. Fotokatalitik bozunma verimi, katalizörün yüzey yükünden, boya moleküllerinin yükünden, boyaların katalizör yüze-

yinde adsorbe edilmesinden ve OH⁻ konsantrasyonundan etkilenmektedir. Kirletici çözeltisinin başlangıç pH' si fotokatalitik giderim işlemini kontrol eden önemli bir parametredir [66]. Sulu çözeltilerin pH' si, fotokatalizör yüzeyi üzerindeki -OH gruplarının yükleme sürecini güçlü bir şekilde etkilemektedir [123].

Bu çalışmada çözelti pH derecesinin fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenirken, katalizör dozu ve başlangıç konsantrasyonu gibi parametreler sabit tutularak çözeltinin pH değeri asidik ve bazik olarak ayarlanmıştır. Hazırlanan 10 ppm Orange II çözeltisi HNO₃ ve HCl kullanılarak sırasıyla bazik (pH=10) ve asidik (pH=3) hale getirilmiştir. WO₃/TiO₂/CF fotokatalizörü için elde edilen sonuçlar Şekil 6.26' da gösterilmiştir.



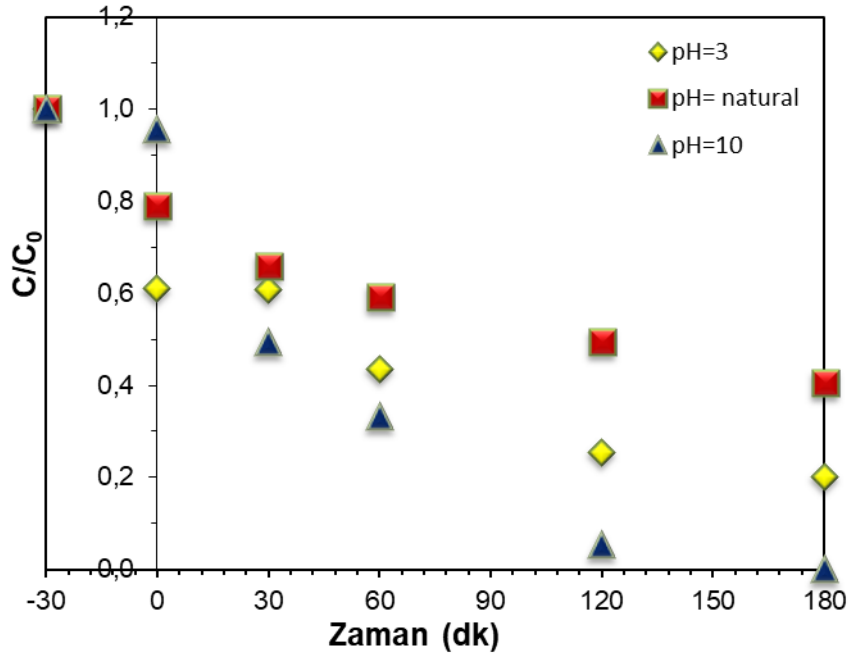
Şekil 6.26: Çözelti pH değerinin WO₃/TiO₂/CF' nin fotokatalitik aktivite verimine etkisi.

Elde edilen sonuçlara göre WO₃/TiO₂/CF katalizörü için, en yüksek katalitik giderim asidik koşullarda (pH 3) gözlemlenmiştir. Fotokatalizörün asidik koşullardaki maksimum aktivitesi, fotokatalizörün izoelektrik noktası (IEP) ile OR. II' nin pKa' sı arasındaki ilişki ile açıklanmaktadır.

Azo boyar madde molekülleri iki pKa değerine sahiptirler ve farklı pH değerlerine sahip ortamlarda üç farklı OR. II türü bulunmaktadır: (i) 1' den küçük pH' da iki kat protonlu (H₂L), (ii) 1-10.6 aralığındaki pH' da mono protonlu (HL⁻) ve (iii) 10.6' ın üzerindeki pH değerinde protonlanmamış (L²⁻). İzoelektrik yük noktası (IEP)

$\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{CF}$ için 3.8 olarak bulunmuştur. Katalizör yüzeyi, IEP noktalarının altında pozitif, IEP noktalarının üzerinde ise negatif yüklenmektedir. Asidik ortamda ($\text{pH}=3$), Negatif yüklü OR. II boyar maddesi (HL^-), katalizör yüzeyinde elektrostatik çekim nedeniyle adsorbe edilmektedir. Bazik ortamda ise ($\text{pH}=10$), katalizör yüzeyi negatif yükle yüklenmektedir. Coloumb kuvvetinden dolayı negatif yüklü OR. II moleküllerinin katalizör yüzeyindeki adsorpsiyonu azalmaktadır [92] [66] [124].

Muthirulan ve diğ. [66], TiO_2 ve TiO_2 -grafen fotokatalizörler kullanılarak, pH değeri 2-10 aralığında Asit Orange 7 boyar maddesinin giderimini incelemiştir. pH değeri arttıkça, TiO_2 için giderim verimi %95.2' den %76.5' e, TiO_2 -grafen için ise giderim verimi %98.8' den %88.6' ya kadar azaldığı görülmüştür. Verimdeki bu azalma fotokatalizörlerin pH' a bağlı olarak değişen yüzey yüklerine atfedilmiştir. Düşük pH değerinde, metal oksitlerin yüzeyi pozitif yüklenmektedir. Pozitif yüklü metal oksit yüzeyi, negatif yüklü olan boya anyonlarını etkin bir şekilde adsorbe edebilir. Yüksek pH değerinde metal oksitin yüzeyi negatif yüklenmektedir. Negatif yüklü metal oksitin yüzeyi boya anyonunu itmesi, Asit Orange 7 boyasının gideriminin azalmasına sebep olmaktadır.



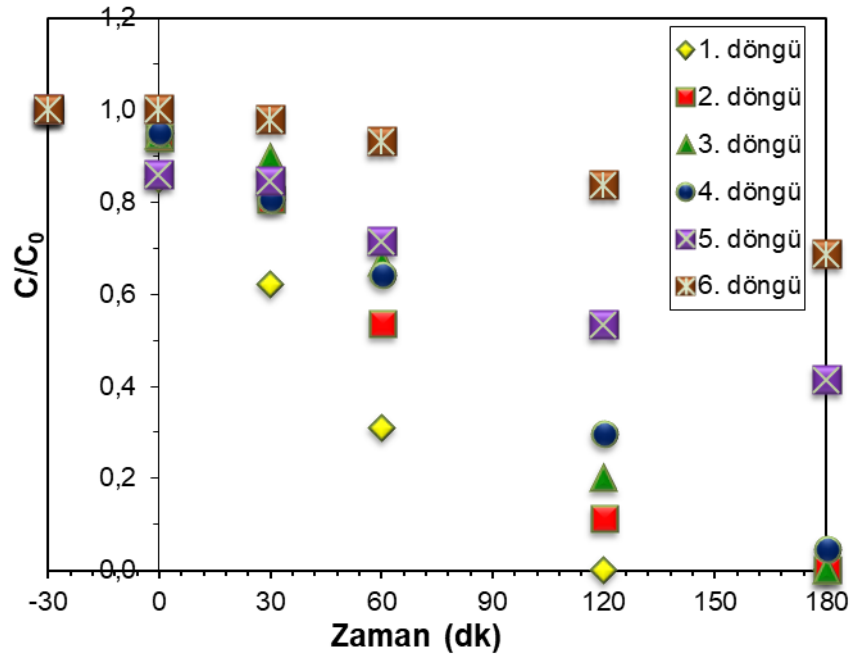
Şekil 6.27: Çözelti pH değerinin $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ ' nin fotokatalitik aktivite verimine etkisi.

$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ için izoelektrik yük noktası (IEP) 5.1 olarak bulunmuştur. $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ katalizörü bazik pH değerinde maksimum giderim sağlarken, asidik ortamda giderim

verimi düşmüştür. Benzer sonuçlar Yue ve diğ. [119] tarafından da elde edilmiş, tetrasiklin giderimi için karbon esaslı Bi_2WO_6 katalizörü kullanmışlardır. Bazı ortamlarda giderimin yüksek, asidik ortamda giderimin düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu durumun sebebi, giderim veriminden sorumlu ana aktif tür olan hidroksil radikallerinin alkali ortamda artması görülmüştür.

6.3.6 Döngü Deneyleri

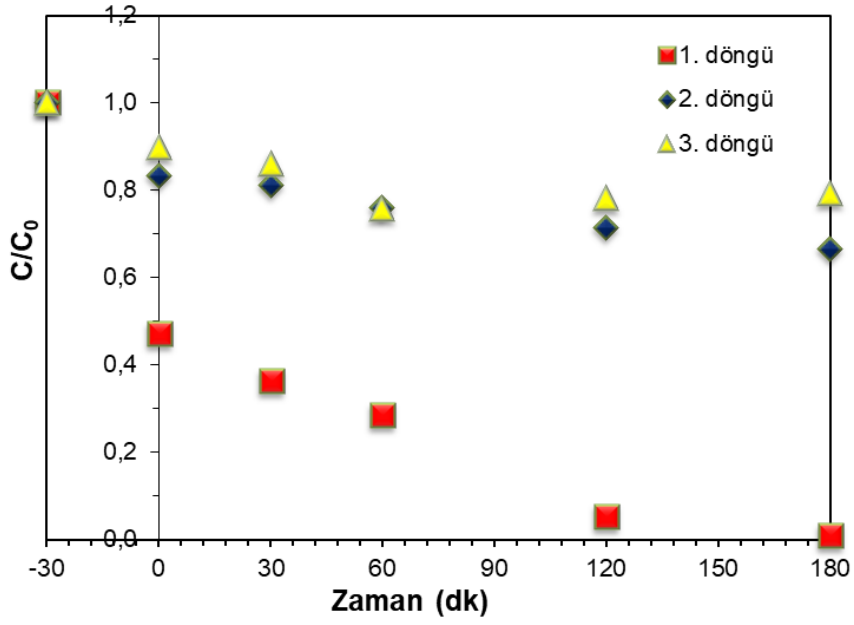
OR II giderimince fotokatalizörlerin kararlılığını incelemek için $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{CF}$ ve $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ numuneleri katalitik aktivite sonrası tekrar kullanımı incelenmiştir. $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{CF}$ katalizörü ile yapılan deneyler 6 döngü şeklinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.28). Elde edilen sonuçlarda; 1. 2. ve 3. döngülerde 3 saat içerisinde %100 giderim sağlanırken 4. 5. ve 6. döngüde 3 saat içerisinde sırasıyla %95, %58 ve %31 oranında giderim sağlanmıştır. Yan ve diğ. [93], karbon nanodot/ WO_3 nanokompozitiyle yaptıkları çalışmada deneyleri aynı koşullar altında 5 sefer tekrarlayarak metilen mavisi giderimi incelemişler ve 4. döngüde giderim yüzdesinin %95 olduğu belirlenmiştir. 5. döngüde ise giderim yüzdesinin %93.5'e düştüğünü belirtmişlerdir.



Şekil 6.28: $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{CF}$ katalizörüne ait döngü deneyi sonuçları.

$\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{CF}$ ile yapılan deneyler 3 defa tekrar edilmiştir (Şekil 6.29). İlk kullanımda giderim verimi %100 iken 2. deneyde verimin %33'e ve 3. deneyde verimin %20'

ye kadar azaldığı gözlemlenmiştir. Verimdeki düşüş nano boyuttaki fotokatalizörün kaybının önlenememesine bağlanmıştır.



Şekil 6.29: Bi₂WO₆/CF katalizörüne ait döngü deneyi sonuçları.

7. SONUÇ

Bu çalışmada karbon fiber esaslı tungsten ve bizmut katalizörlerinin organik azo boyar kirleticilerden biri olan OR. II' nin fotokatalitik giderimi incelenmiştir. Karbon fiber esaslı tungsten katalizörleri solvotermal yöntemle, bizmut-tungstat katalizörleri ise hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır. Fotokatalitik performans deneyleri UV-A, görünür ışın altında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında; WO_3/CF , WO_3/TiO_2 , $WO_3/TiO_2/CF$, Bi_2WO_6 ve Bi_2WO_6/CF katalizörleri UV-A ışın altında, görünür ışın altında ve karanlık ortamda karşılaştırılmıştır. Katalizörlere karbon fiber eklemesinin katalizörün çalışma aralığını görünür bölgeye genişletmesi, bant boşluğu enerjisini azaltması, boya molekülleri ile $\pi-\pi$ etkileşiminden dolayı adsorptif giderimini artırması ve elektron-boşluk rekombinasyonunu engellemesi sebeplerinden dolayı katalitik verimi arttırdığı gözlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise farklı karbon fiber oranlarında (ağırlıkça %3–10) katalizörler karşılaştırılarak; optimum karbon oranı tespit edilmiştir. $WO_3/TiO_2/CF$ için yapılan çalışmada; karbon fiber oranının %3' ten %5' e yükselmesiyle fotokatalitik giderim miktarının (t=180 dk) %68' den %90' a yükseldiği gözlemlenmiştir. Karbon fiber oranının %5' den daha fazla yükselmesi ise bozunma verimini düşürmüştür. Bu durum; karbon fiberin fazla miktarının katalizörün aktif bölgelerini kaplayarak ışık girişini engellemesine bağlanmıştır. Bi_2WO_6/CF için ise; karbon fiber oranının %3 olduğunda (t=180 dk) %50 oranında giderim gerçekleştiği, karbon fiber oranı %15' e yükseldiğinde ise %60 oranında giderim gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu durumda optimum karbon fiber oranları $WO_3/TiO_2/CF$ için %5, Bi_2WO_6/CF için ise %15 olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında katalizör dozu, OR. II başlangıç konsantrasyonu, çözelti pH'sı gibi ortam parametrelerinin bozunma verimine etkileri incelenmiştir. Katalizör dozunun etkisinin incelendiği çalışmada 0.1 – 0.5 g/L aralığında katalizör dozları kullanılarak OR II' nin fotokatalitik bozunumu incelenmiştir. $WO_3/TiO_2/CF$ miktarı 0.1 g/L iken 180 dk içerisinde yaklaşık %59 oranında giderim

gerçekleşirken; katalizör miktarı 0.5 g/L değerine yükseldiğinde 60 dk içerisinde %97, 120 dk içerisinde ise %100 giderim sağlanmıştır. Bi₂WO₆/CF katalizörü ile de benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Katalizör miktarı arttırıldıkça bozunma veriminin de arttığı gözlenmiştir. Bu artış; katalizör miktarının artmasıyla birlikte, absorbe edilen fotonların sayısının ve adsorbe edilen boya moleküllerinin sayısının artmasına bağlanmıştır. 0.1 g/L Bi₂WO₆/CF kullanıldığında 180 dk sonunda boyar maddenin yaklaşık %45' inin giderildiği, katalizör dozu 0.5 g/L değerine yükseltildiğinde ise deneyin 120. dakikasında boyar maddenin tamamının giderildiği gözlenmiştir.

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmada başlangıç konsantrasyonları 5, 10, 15 ppm olarak belirlenerek deneyler yapılmıştır. Çözelti konsantrasyonundaki artışın, çözeltilere giren foton miktarını azaltması (Lambert Beer kanunu); her iki katalizörün de katalitik veriminin düşüşüne sebep olmuştur.

Tekrar kullanım deneylerinde ise, WO₃/TiO₂/CF katalizörü OR. II giderimi için kararlı bir yapı sergilemiştir. 4. kullanıma kadar giderim veriminde çok fazla düşüş gözlenmemiştir. 5. kullanımdan sonra ise verimde düşüşler gözlenmiştir. Bi₂WO₆ katalizörünün tekrar kullanım deneyinde ise; 2. Kullanımdan itibaren verimde düşüşler gözlenmiştir. Verimdeki bu düşüş nano yapıdaki katalizörün kaybına bağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Sriwichai, S., Ranwongsa, H., Wetchakun, K., Phanichphant, S. ve Wetchakun, N. (2014). Effect of iron loading on the photocatalytic performance of Bi_2WO_6 photocatalyst”, *Superlattices Microstructure*, 76, 362–375.
- [2] Sahoo, C. ve Gupta, A. K. (2012). Optimization of photocatalytic degradation of methyl blue using silver ion doped titanium dioxide by combination of experimental design and response surface approach, *Journal of Hazardous Materials*, 215–216, 302–310.
- [3] Li, X., Yang, S., Sun, J., He, P., Xu, X. ve Ding, G. (2014). Tungsten oxide nanowire-reduced graphene oxide aerogel for high-efficiency visible light photocatalysis, *Carbon*, 78, 38–48.
- [4] Jafari, S., Tryba, B., Kusiak-Nejman, E., Kapica-Kozar, J., Morawski, A. W. ve Sillanpää, M. (2016). The role of adsorption in the photocatalytic decomposition of Orange II on carbon-modified TiO_2 , *Journal of Molecular Liquids*, 220, 504–512.
- [5] Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Bryne, J. A., Oshea, K., Entezari, M. H., Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B Environmental*, 125, 331–349.
- [6] Kumar S. G. ve Rao, K. S. R. K. (2015). Tungsten-based nanomaterials (WO_3 & Bi_2WO_6): Modifications related to charge carrier transfer mechanisms and photocatalytic applications,” *Applied Surface Science*, 355, 939–958.
- [7] Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S. ve Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, *Water Res.*, 88, 428–448.
- [8] Byrne, C., Subramanian, G. ve Pillai, S. C. (2017). Recent advances in photocatalysis for environmental applications,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 3531-3555.
- [9] Li D. ve Shi, W. (2016). Recent developments in visible - light photocatalytic degradation of antibiotics, 37, 792–798.
- [10] Reza, M., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A., Daud, W. M. A. W. (2017). Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review, *J. Environ. Manage.*, 198, 78–94.
- [11] Efendiler, H. (2006). TiO_2 İnce Filmleri ile Kaplanmış Yüzeylerin *Stapylococcus aureus*’ a Karşı Fotokatalitik Bakterisidal Etkilerinin İncelenmesi, Ege Üniversitesi.
- [12] Martínez-de la Cruz, A., Martínez, D. S. ve Cuéllar, E. L. (2010). Synthesis

and characterization of WO₃ nanoparticles prepared by the precipitation method: Evaluation of photocatalytic activity under vis-irradiation, *Solid State Sciences*, 12, 88–94.

- [13] **Gan, L., Xu, L., Shang, S., Zhou, X. ve Meng, L.** (2016). Visible light induced methylene blue dye degradation photo-catalyzed by WO₃/graphene nanocomposites and the mechanism,” *Ceramic International*, vol. 42, no. 14, pp. 15235–15241.
- [14] **Li, X. Z., Li, F. B., Yang, C. L. ve Ge, W. K.** (2001). Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141, 209–217.
- [15] **Song, H., Jiang, H., Liu, X. ve Meng, G.** 2006 “Efficient degradation of organic pollutant with WO_x modified nano TiO₂ under visible irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181, 421–428.
- [16] **Janáky, C., Rajeshwar, K., De Tacconi, N. R., Chanmanee, W. ve Huda, M. N.** (2013). Tungsten-based oxide semiconductors for solar hydrogen generation, *Catalysis Today*, 199, 53–64.
- [17] **Lu, J., Wang, Y., Liu, F., Zhang, L. ve Chai, S.** (2017). Fabrication of a direct Z-scheme type WO₃/Ag₃PO₄ composite photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic performances, *Applied Surface Science*, 393, 180–190.
- [18] **Ramos-Delgado, N. A., Gracia-Pinilla, M. A., Maya-Treviño, L., Hinojosa-Reyes, L., Guzman-Mar, J. L. ve Hernández-Ramírez, A.** (2013). Solar photocatalytic activity of TiO₂ modified with WO₃ on the degradation of an organophosphorus pesticide, *Journal of Hazardous Materials*, 263, 36–44.
- [19] **Y. Wang, Y. He, Q. Lai, ve M. Fan,** (2014). Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material, *Journal of Environmental Sciences*, 26, 2139–2177.
- [20] **Feinle, A., Elsaesser, M. S. ve Hüsing, N.** (2015). Sol-gel synthesis of monolithic materials with hierarchical porosity, *Chemical Society Reviews*, 45, 3377-3399.
- [21] **Byrappa K. ve Adschiri, T.** (2007). Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53, 117–166.
- [22] **Bui, T. Q., Nu-Cam Ton, S., Duong, A. T. ve Tran, H. T.** (2017). Size-dependent magnetic responsiveness of magnetite nanoparticles synthesised by co-precipitation and solvothermal methods, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3, 107-112.
- [23] **Qu, X., Alvarez, P. J. J. ve Li, Q.** (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water Research*, 47, 3931– 3946.
- [24] **Nan, M., Jin, B., Chow, C. W. K. ve Saint, C.** (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research*, 44, 2997–3027.
- [25] **Trapalis, A., Todorova, N., Giannakopoulou, T., Boukos, N., Speliotis, T.,**

- Dimotikali, D., Jianguo, Y.** (2015). TiO₂/graphene composite photocatalysts for NO_x removal: A comparison of surfactant-stabilized graphene and reduced graphene oxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 637–647.
- [26] **Hinkova, A., Henke, S., Bubnik, Z., Pour, V., Salova, A., Slukova, M., Sarka, E.** (2015). Degradation of Food industrial pollutants by photocatalysis with immobilized titanium dioxide, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 27, 129–135.
- [27] **Ramesh, T., Nayak, B., Amirbahman, A., Tripp, C. P. ve Mukhopadhyay, S.** (2016). Application of ultraviolet light assisted titanium dioxide photocatalysis for food safety: A review, *Innovative Food Science and Emerging Technology*, vol. 38, pp. 105–115.
- [28] **Zhu, Z., Cai, H. ve Sun, D.** (2018). Titanium dioxide (TiO₂) photocatalysis technology for nonthermal inactivation of microorganisms in foods, *Trends in Food Science and Technology*, 75, 23–35.
- [29] **P. Patnaik**, (2003). *Handbook of Inorganic Chemicals*.
- [30] **Sudha D. ve Sivakumar, P.** (2015). Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 97, 112–133.
- [31] **Ahmed, B., Kumar, S., Ojha, A. K., Donfack, P.ve Materny, A.** (2017). Facile and controlled synthesis of aligned WO₃ nanorods and nanosheets as an efficient photocatalyst material, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 175, 250–261.
- [32] **Cai, Y., Wang, Y., Deng, S., Chen, G., Li, Q., Han, B., Han, R., Wang, Y.** (2014). Graphene nanosheets-tungsten oxides composite for supercapacitor electrode, *Ceramic International*, 40, 4109–4116.
- [33] **Chu, X., Hu, T., Gao, F., Dong, Y., Sun, W. ve Bai, L.** (2015). Gas sensing properties of graphene–WO₃ composites prepared by hydrothermal method, *Material Science and Engineering: B*, 193, 97–104.
- [34] **Sayama, K., Hayashi, H., Arai, T., Yanagida, M., Gunji, T. ve Sugihara, H.** (2010). Highly active WO₃ semiconductor photocatalyst prepared from amorphous peroxo-tungstic acid for the degradation of various organic compounds,” *Applied Catalysis B: Environmental.*, 94, 150–157.
- [35] **Li, B., Shao, X., Liu, T., Shao, L. ve Zhang, B.** (2016). Construction of metal/WO_{2.72}/rGO ternary nanocomposites with optimized adsorption, photocatalytic and photoelectrochemical properties, *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 325–333.
- [36] **Choobtashani M. ve Akhavan, O.** (2013). Visible light-induced photocatalytic reduction of graphene oxide by tungsten oxide thin films, *Applied Surface Science*, 276, 628–634.
- [37] **Fernández-Domene, R. M., Sánchez-Tovar, R., Lucas-Granados, B., Roselló-Márquez, G. ve García-Antón, J.** (2017). A simple method to fabricate high-performance nanostructured WO₃

photocatalysts with adjusted morphology in the presence of complexing agents, *Materials and Design*, 116, 160–170.

- [38] **Kumar, S. G. ve Rao, K. S. R. K.** (2017). Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO), *Applied Surface Science*, 391, 124-148.
- [39] **Zou, Y., Gong, Y., Lin, B. ve Mellott, N. P.** (2016). Photodegradation of methylene blue in the visible spectrum: An efficient W⁶⁺ ion doped anatase titania photocatalyst via a solvothermal method, *Vacuum*, 126, 63–69.
- [40] **Saepurahman, Abdullah, M. A. ve Chong, F. K.** (2010). Preparation and characterization of tungsten-loaded titanium dioxide photocatalyst for enhanced dye degradation, 176, 451–458.
- [41] **Riboni, F., Bettini, L. G., Bahnemann, D. W. ve Selli, E.** (2013). WO₃-TiO₂ vs. TiO₂ photocatalysts: Effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides, *Catalysis Today*, 209, 28–34.
- [42] **Yang, L., Si, Z., Weng, D. ve Yao, Y.** (2014). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of porous WO₃/TiO₂ hollow microspheres, *Applied Surface Science*, 313, 470–478.
- [43] **Ismail, A. A., Abdelfattah, I., Helal, A., Al-Sayari, S. A., Robben, L. ve Bahnemann, D. W.** (2016). Ease synthesis of mesoporous WO₃-TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic performance for photodegradation of herbicide imazapyr under visible light and UV illumination, *Journal of Hazardous Materials*, 307, 43–54.
- [44] **Liu, Y., Cai, R., Fang, T., Wu, J. ve Wei, A.** (2015). Low temperature synthesis of Bi₂WO₆ and its photocatalytic activities, *Material Research Bulletin*, 66, 96–100.
- [45] **He, R., Cao, S., Zhou, P. ve Yu, J.** (2014). Recent advances in visible light Bi - based photocatalysts, *Chinese Journal of Catalysis*, 35, 989–1007.
- [46] **Ketwong, P., Takashima, M., Nitta, A., Pookmanee, P. ve Ohtani, B.** (2018). Hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of stabilized bismuth vanadate/bismuth tungstate composites, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 2048-2054.
- [47] **Zhao, Y., Wang, Y., Liu, E., Fan, J. ve Hu, X.** (2018). Bi₂WO₆ nanoflowers: An efficient visible light photocatalytic activity for ceftriaxone sodium degradation, *Applied Surface Science*, 436, 854–864.
- [48] **Kaur, A., ve Kansal, S. K.** (2016). Bi₂WO₆ nanocuboids: An efficient visible light active photocatalyst for the degradation of levofloxacin drug in aqueous phase, *Chemical Engineering Journal*, 302, 194–203.
- [49] **Yang, J., Chen, D., Zhu, Y., Zhang, Y. ve Zhu, Y.** (2017). 3D-3D porous Bi₂WO₆/graphene hydrogel composite with excellent synergistic effect of adsorption-enrichment and photocatalytic degradation,

- [50] **Guo Q., Huang, Y., Xu, H., Luo, D., Huang, F., Gu, L., Wei, Y., Huang, Z., Fan, L., Wu, J.** (2018). The effects of solvent on photocatalytic properties of Bi₂WO₆/TiO₂ heterojunction under visible light irradiation, *Solid States Sciences*, 78, 95-106.
- [51] **Cheng, G., Xu, F., Xiong, J., Tian, F., Ding, J., Stadler, F., Chen, R.** (2016). Enhanced adsorption and photocatalysis capability of generally synthesized TiO₂-carbon materials hybrids, *Advanced Powder Technology*, 27, 1949–1962.
- [52] **Leary R. ve Westwood, A.** (2011). Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, *Carbon*, 49, 741–772.
- [53] **Gar, M., Taw, A. and Ookawara, S.** (2016). Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals, 4, 1929–1937.
- [54] **Malik, R., Ramteke, D. S. ve Wate, S. R.** (2007). Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon, 27, 1129–1138.
- [55] **Gamage, J., Cui, W. and Zhang, Z.** (2014). Synthesis and characterization of Ag /AgCl⁻ activated carbon composites for enhanced visible light photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 702–712.
- [56] **Velo-Gala, I., López-pe, J. J., Sanchez-Polo, M. and Rivera-Utrilla, J.** (2013). Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143, 694–704.
- [57] **Asiltürk, M., Şener, Ş.** (2012). TiO₂-activated carbon photocatalysts : Preparation, characterization and photocatalytic activities, *Chemical Engineering Journal*, 180, 354–363.
- [58] **Cho, H., Huang, H. ve Schwab, K.** (2011). Effects of Solution Chemistry on the Adsorption of Ibuprofen and Triclosan onto Carbon Nanotubes, *Langmuir*, 27, 12960–12967.
- [59] **Motoc, S., Remes, A., Pop, A., Manea, F. ve Schoonman, J.** (2013). Electrochemical detection and degradation of ibuprofen from water on multi-walled carbon nanotubes-epoxy composite electrode,” *Journal of Environmental Science*, 25, 838–847.
- [60] **Di, A., García-lópez, E., Marci, G. ve Palmisano, L.** (2012). A survey of photocatalytic materials for environmental remediation, *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, 3–29.
- [61] **Pang, Y. L., Lim, S., Ong, H. C. ve Chong, W. T.** (2014). A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts, *Applied Catalysis A: General*, 481, 127–142.
- [62] **Yu, Y., Yu, J., Chan, C., Che, Y., Zhao, J., Ding, L., Ge, W., Wong, P.** (2005). Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye, *Applied Catalysis B: Environmental*, 61, 1–11.

- [63] **Li, M., Lu, B., Ke, Q., Guo, Y. ve Guo, Y.** (2017). Synergetic effect between adsorption and photodegradation on nanostructured TiO₂/activated carbon fiber felt porous composites for toluene removal, *Journal of Hazardous Materials*, 333, 88–98.
- [64] **Tian, L., Ye, L., Liu, J. ve Zan, L.** (2012). Solvothermal synthesis of CNTs–WO₃ hybrid nanostructures with high photocatalytic activity under visible light, *Catalysis Communication*, 17, 99–103.
- [65] **Nipane, S. V., Korake, P. V. ve Gokavi, G. S.** (2014). Graphene-zinc oxide nanorod nanocomposite as photocatalyst for enhanced degradation of dyes under UV light irradiation, *Ceramic International*, 41, 4549-4557.
- [66] **Muthirulan, P., Devi, C. N. ve Sundaram, M. M.** (2013). A green approach to the fabrication of titania – graphene nanocomposites : Insights relevant to efficient photodegradation of Acid Orange 7 dye under solar irradiation, *Material Science in Semiconductor Processing*, 25, 219–230.
- [67] **Radhika, N. P., Selvin, R., Kakkar, R. ve Umar, A.** (2016). Recent advances in nano-photocatalysts for organic synthesis, *Arabian Journal of Chemistry*.
- [68] **Chen, J., Shi, J., Wang, X., Cui, H. ve Fu, M.** (2013). Recent progress in the preparation and application of semiconductor/graphene composite photocatalysts, *Chinese Journal of Catalysis*, 34, 621–640.
- [69] **Rong, X., Qiu, F., Zhang, C., Fu, L., Wang, Y. ve Yang, D.** (2015). Preparation of Ag-AgBr/TiO₂-graphene and its visible light photocatalytic activity enhancement for the degradation of polyacrylamide, *Journal of Alloys and Compounds*, 639, 153–161.
- [70] **Zeda M. ve Wonchun, O. H.** (2012). Photodegradation of Organic Dye by CoS₂ and Carbon (C₆₀, Graphene, CNT)/TiO₂ Composite Sensitizer, 33, 1495–1501.
- [71] **Nguyen-phan, T.-D., Pham, V. H., Shin, E. W., Pham, H., Kim, S., Chung, J. S., Kim, E. J. ve Hur, S. H.** (2011). The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites, *Chemical Engineering Journal*, 170, 226–232.
- [72] **Bilgin, E., Kilic, B., Asgin, M. ve Akan, A.** (2017). Graphene oxide based heterojunction TiO₂–ZnO catalysts with outstanding photocatalytic performance for bisphenol-A , ibuprofen and flurbiprofen, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 59, 115-126.
- [73] **Justh, N., Firkala, T., László, K., Lábár, J. ve Miklós, I.** (2017). Photocatalytic C₆₀-amorphous TiO₂ composites prepared by atomic layer deposition, *Applied Surface Science*, 419, 497–502.
- [74] **Cai, Q., Hu, Z., Zhang, Q., Li, B. and Shen, Z.** (2017). Fullerene (C₆₀)/CdS nanocomposite with enhanced photocatalytic activity and stability, *Applied Surface Science*, 403, 151–158.
- [75] **Li, H., Hou, W., Tao, X. ve Du, N.** (2015). Conjugated polyene-modified Bi₂MO₆ (M: Mo or W) for enhancing visible light photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 173, 27–36.

- [76] **Khalid, N. R., Majid, A., Tahir, M. B., Niaz, N. A. ve Khalid, S.** (2017). Carbonaceous-TiO₂ nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: A review, *Ceramics International*, 43, 14552–14571.
- [77] **Dai, K., Yao, Y., Liu, H., Mohamed, I., Chen, H. ve Huang, Q.** (2013). Enhancing the photocatalytic activity of lead molybdate by modifying with fullerene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 374–375, 111–117.
- [78] **Qi, K., Selvaraj, R., Fahdi, T., Al-Kindy, S., Kim, Y., Wang, G., Tai, C. ve Sillanpaa, M.** (2016). Enhanced photocatalytic activity of anatase-TiO₂ nanoparticles by fullerene modification: A theoretical and experimental study, *Applied Surface Science*, 387, 750–758.
- [79] **Cho E., Ciou, J., Zheng, J., Pan, J., Hsiao, Y., Lee, K. ve Huang, J.** (2015). Fullerene C₇₀ decorated TiO₂ nanowires for visible-light-responsive photocatalyst, *Applied Surface Science*, 355, 536–546.
- [80] **Zhu, S., Xu, T., Fu, H. ve Zhao, J.** (2007). Synergetic Effect of Bi₂WO₆ Photocatalyst with C₆₀ and Enhanced Photoactivity under Visible Irradiation, *Environmental Science and Technology*, 41, 6234–6239.
- [81] **Fu, P., Luan, Y. ve Dai, X.** (2004). Preparation of activated carbon fibers supported TiO₂ photocatalyst and evaluation of its photocatalytic reactivity, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 221, 81–88.
- [82] **Yao, S., Li, J. ve Shi, Z.** (2010). Particuology Immobilization of TiO₂ nanoparticles on activated carbon fiber and its photodegradation performance for organic pollutants, *Particuology*, 8, 272–278.
- [83] **Shi, J.** (2009). Preparation of Fe (III) and Ho (III) co-doped TiO₂ films loaded on activated carbon fibers and their photocatalytic activities, *Chemical Engineering Journal*, 151, 241–246.
- [84] **Pant, B., Park, M., Kim, H. ve Park, S.** (2016). Ag-ZnO photocatalyst anchored on carbon nanofibers: Synthesis, characterization and photocatalytic activities, *Synthetic Metals*, 220, 533–537.
- [85] **Hyo C. and Kim, B.** (2012). TiO₂ nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis, *Carbon*, 50, 2472–2481.
- [86] **Jiang, G., Li, X., Wei, Z., Jiang, T., Du, X. ve Chen, W.** (2014). Growth of N-doped BiOBr nanosheets on carbon fibers for photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation, *Powder Technology*, 260, 84–89.
- [87] **Shi, J., Zheng, J., Wu, P. ve Ji, X.** (2008). Immobilization of TiO₂ films on activated carbon fiber and their photocatalytic degradation properties for dye compounds with different molecular size, *Catalysis Communication*, 9, 1846–1850.
- [88] **Simsek, E. B., Demircivi, P., Berek, D. ve Novak, I.** (2017). Fabrication of carbon fiber supported zirconium–titanium nanocomposites for efficient photocatalytic decolorization of Orange II dye under visible light irradiation, *Reaction Kinetic, Mechanisms and Catalysis*, 124, 89–99.

- [89] **Pant, B., Pant, H. R., Barakat, N. A. M., Park, M., Saud, P. S., Kim, J. ve Kim, H.** (2013). Synthesis and photocatalytic activities of CdS/TiO₂ nanoparticles supported on carbon nanofibers for high efficient adsorption and simultaneous decomposition of organic dyes,” *Journal of Colloid and Interface Science*, 434, 159–166.
- [90] **Pant, B., Pant, H. R., Barakat, N. A. M., Park, M., Jeon, K., Choi, Y. ve Kim, H.** (2013). Carbon nanofibers decorated with binary semiconductor (TiO₂/ZnO) nanocomposites for the effective removal of organic pollutants and the enhancement of antibacterial activities, *Ceramics International*, 39, 7029–7035.
- [91] **Bilgin, E., Ivan, S., Sausa, O. ve Berek, D.** (2017). Microporous carbon fibers prepared from cellulose as efficient sorbents for removal of chlorinated phenols, *Research on Chemical Intermediates*, 43, 521–540.
- [92] **Simsek, E. B.** (2017). Solvothermal synthesized boron doped TiO₂ catalysts: Photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation,” *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 309–322.
- [93] **Yan, F., Kong, D., Fu, Y., Ye, Q., Wang, Y. ve Chen, L.** (2016). Construction of carbon nanodots/tungsten trioxide and their visible-light sensitive photocatalytic activity, *Journal of Colloid Interface Science*, 466, 268–274.
- [94] **Yuan X., Wang, H., Wu, Y., Chen, X., Zeng, G., Leng, J. ve Zhang, C.,** (2015). Short communication A novel SnS₂- MgFe₂O₄/reduced graphene oxide flower-like photocatalyst: Solvothermal synthesis, characterization and improved visible-light photocatalytic activity, *Catalysis Communications*, 61, 62–66.
- [95] **Rong, X., Qiu, F., Zhang, C., Fu, L., Wang, Y. ve Yang, D.** (2015). Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂-graphene photocatalyst under visible light irradiation,” *Ceramic International*, 41, 2502–2511.
- [96] **Cui C., Wang, Y., Liang, D., Cui, W., Hu, H., Lu, B., Xu, S., Li, X., Wang, C. ve Yang, Y.** (2014). Photo-assisted synthesis of Ag₃PO₄/reduced graphene oxide/Ag heterostructure photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 158–159, 150–160.
- [97] **Min S. ve Lu, G.** (2012). Dye-cosensitized graphene / Pt photocatalyst for high efficient visible light hydrogen evolution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 10564–10574.
- [98] **Vadivel, S., Vanitha, M., Muthukrishnaraj, A. ve Balasubramanian, N.** (2014). Graphene oxide – BiOBr composite material as highly efficient photocatalyst for degradation of methylene blue and rhodamine-B dyes, *Journal of Water Process Engineering*, 1, 17–26.
- [99] **Ghavami, M., Kassaee, M. Z., Mohammadi, R., Koohi, M. ve Haerizadeh, B. N.** (2014). Polyaniline nanotubes coated with TiO₂&γ-Fe₂O₃@graphene oxide as a novel and effective visible light photocatalyst for removal of rhodamine B from water, *Solid State*

Science, 38, 143–149.

- [100] **Zhang, Z., Wang, M., Cui, W. ve Sui, H.** (2017). Synthesis and characterization of a core–shell BiVO_4 @g- C_3N_4 photo-catalyst with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *RSC Advances*, 7, 8167–8177.
- [101] **Shad, N. A., Zahoor, M., Bano, K., Bajva, S. Z., Amin, N., Ihsan, A., Ali, R., Ali, A., Arshad, M. I., Wu, A., Iqbal, M. Z. ve Khan, W. S.** (2017). Synthesis of flake-like bismuth tungstate (Bi_2WO_6) for photocatalytic degradation of coomassie brilliant blue (CBB),” *Inorganic Chemistry Communications*, 86, 213–217.
- [102] **Cui, Y., Li, H., Hong, W., Fan, S. ve Zhu, L.** (2013). The effect of carbon content on the structure and photocatalytic activity of nano- Bi_2WO_6 powder, *Powder Technology*, 247, 151–160.
- [103] **Gao Y. ve Pu, X.** (2012). Combustion synthesis of graphene oxide– TiO_2 hybrid materials for photodegradation of methyl orange, *Carbon*, 50, 4093–4101.
- [104] **Ran, R., Meng, X. ve Zhang, Z.** (2016). Facile preparation of novel graphene oxide-modified $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{AgVO}_3$ composites with high photocatalytic activities under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 196, 1–15.
- [105] **Ao, Y., Wang, P., Wang, C., Hou, J. ve Qian, J.** (2013). Applied Surface Science Preparation of graphene oxide – Ag_3PO_4 composite photocatalyst with high visible light photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 271, 265–270.
- [106] **Ngoc, H., Luan, V. H., Thuy, L., Tri, N. ve Hong, S.** (2013). One-pot synthesis of a reduced graphene oxide–zinc oxide sphere composite and its use as a visible light photocatalyst, *Chemical Engineering Journal*, 229, 126–133.
- [107] **Huimin, Z., Fang, S. U., Xinfei, F. A. N., Hongtao, Y. U., Dan, W. U. ve Xie, Q.** (2012). Graphene- TiO_2 Composite Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Performance, *Chinese Journal of Catalysis*, 33, 777–782.
- [108] **Haldorai, Y., Rengaraj, A., Hwan, C. ve Suk, Y.** (2014). Fabrication of nano TiO_2 @graphene composite: Reusable photocatalyst for hydrogen production, degradation of organic and inorganic pollutants, *Synthetic Metals*, 198, 10–18.
- [109] **Cao, M., Wang, P., Ao, Y., Wang, C., Hou, J. ve Qian, J.** (2015). Photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A by a magnetically separable graphene– TiO_2 composite photocatalyst: Mechanism and intermediates analysis, *Chemical Engineering Journal*, 264, 113–124.
- [110] **Gao, P., Liu, J., Delai, D. ve Ng, W.** (2013). Graphene oxide – CdS composite with high photocatalytic degradation and disinfection activities under visible light irradiation,” *Journal of Hazardous Materials*, 250–251, 412–420.

- [111] **Zhang, D., Pu, X., Ding, G., Shao, X., Gao, Y., Liu, J., Gao, M. ve Li, Y.** (2013). Two-phase hydrothermal synthesis of TiO₂-graphene hybrids with improved photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds*, 572, 199–204.
- [112] **Fu, D., Han, G., Chang, Y. and Dong, J.** (2012). The synthesis and properties of ZnO-graphene nano hybrid for photodegradation of organic pollutant in water, *Materials Chemistry and Physics*, 132, 673–681.
- [113] **Jing, J., Zhang, Y., Li, W. ve Yu, W. W.** (2014). Visible light driven photodegradation of quinoline over TiO₂/graphene oxide nanocomposites, *Journal of Catalysis*, 316, 174–181.
- [114] **N. Raghavan, S. Thangavel, ve G. Venugopal,** (2015). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by reduced graphene-oxide/titanium dioxide/zinc oxide ternary nanocomposites, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30, 321–329.
- [115] **Washer, G. ve Blum, F.** (2008). Raman Spectroscopy for the Nondestructive Testing of Carbon Fiber, *Research Letters in Materials Science*, 2008, 1–3.
- [116] **Mehmood, F., Iqbal, J., Jan, T. ve Mansoor, Q.** (2017). Structural, Raman and photoluminescence properties of Fe doped WO₃ nanoplates with anti cancer and visible light driven photocatalytic activities, *Journal of Alloys Compounds*, 728, 1329–1337.
- [117] **Xiao, J., Dong, W., Song, C., Yu, Y., Zhang, L., Li, C. ve Yin, Y.** (2015). Nitrogen oxide gas-sensing characteristics of hierarchical Bi₂WO₆ microspheres prepared by a hydrothermal method, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 463–467.
- [118] **Lin, L., Yu, D., Wang, W., Gao, P., Bu, K. ve Liu, B.** (2016). Preparation of BiVO₄/Bi₂WO₆/multi-walled carbon nanotube nanocomposites for enhancing photocatalytic performance, *Materials Letters*, 185, 507–510.
- [119] **Yue, L., Wang, S., Shan, G., Wu, W., Qiang, L. ve Zhu, L.** (2015). Novel MWNTs-Bi₂WO₆ composites with enhanced simulated solar photoactivity toward adsorbed and free tetracycline in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177, 11–19.
- [120] **Chen, S. H., Yin, Z., Luo, S. L., Li, X. J., Yang, L. X. ve Deng, F.** (2012). Photoreactive mesoporous carbon/ Bi₂WO₆ composites: Synthesis and reactivity, *Applied Surface Science*, 259, 7–12.
- [121] **Zhang, J., Yuan, X., Jiang, L., Wu, Z., Chen, X., Wang, H., Wang, H. ve Zeng, G.** (2018). Highly efficient photocatalysis toward tetracycline of nitrogen doped carbon quantum dots sensitized bismuth tungstate based on interfacial charge transfer, *Journal of Colloid and Interface Science*, 511, 296–306.
- [122] **Tao, H., Liang, X., Zhang, Q. ve Chang, C.** (2014). Enhanced photoactivity of graphene/titanium dioxide nanotubes for removal of Acetaminophen, *Applied Surface Science*, 324, 258–264.
- [123] **Dozzi, M.V., Marzorati, S., Longhi, M., Coduri, M., Artiglia, L. ve Selli,**

E. (2016). Photocatalytic activity of TiO₂-WO₃ mixed oxides in relation to electron transfer efficiency, *Applied Catalysis B: Environmental*, 186, 157–165.

[124] **Abou, M. F.**, (2014). Adsorption and photocatalytic degradation of 2-CP in wastewater onto CS/CoFe₂O₄ nanocomposite synthesized using gamma radiation, *Carbohydrate Polymers*, 114, 65–72.





ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Zeynep Balta
Doğum Yeri ve Tarihi: Yalova, 30/03/1993
Adres: Sahil yolu Gelincik sok. no:48/3 Çiftlikköy/Yalova
E-Posta: zeyneppbalta@gmail.com
Lisans: Yalova Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği

Yayın ve Patent Listesi:

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Simsek E. B., Balta, Z. Berek, D., Novak, I.** 2017 One-step synthesis of carbon fiber based Bi_2WO_6 catalysts for photocatalytic decolorization under visible light irradiation, *The 3rd International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS)*, 3-7 May, 2017 Budapest, Hungary, pp. 348.