



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



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KOMPOZİT FeVO₄ NANOPARTİKÜLLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE
FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Meltem İŞLEYEN

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı programı**

Danışman

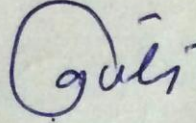
Doç. Dr. Gülin Selda Pozan SOYLU

Ocak, 2015

İSTANBUL

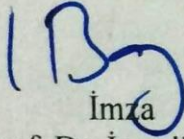
Bu çalışma 12/01/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



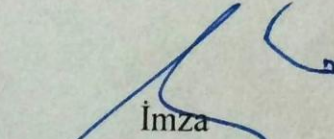
İmza

Doç. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



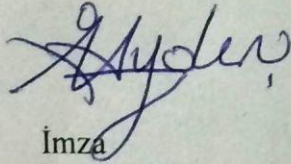
İmza

Prof. Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



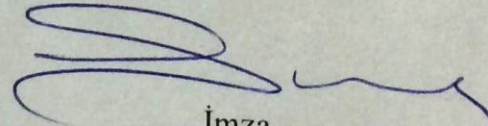
İmza

Prof. Dr. Suat YILMAZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof. Dr. İsmail AYDIN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 39083 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Gerek lisans gerekse yüksek lisans eğitimim süresince beni yönlendiren, ihtiyacım olduğunda yardımlarını esirgemeyen ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam Sayın Doç. Dr. Gülin S. POZAN SOYLU'ya teşekkür ederim.

Ayrıca üniversite eğitimim boyunca yardımlarını esirgemeyen ve yolumu aydınlatan tüm bölüm hocalarıma teşekkür ederim.

Bu çalışma, 111M210 proje numarası ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca aynı ortamı paylaştığım yol arkadaşlarım Eda SINIRTAŞ, Saliha KUNDUZ ve Beysim ÖZTÜRK'e hem deneysel çalışmalarımındaki yardımları hem de güzel arkadaşlıkları için teşekkür ederim.

Lisans eğitimimden bu yana her daim yanımda olup sıkıntılarımı paylaşan, bugüne kadar desteğini esirgemeyen arkadaşım Sinem GÖKÇEN'e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olduklarını hissettiğim, bana her koşulda güvenen ve her konuda sabır, destek ve özveri gösteren, değerli babama, anneme ve kardesime aileme en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Son olarak üzerimde emeği olup da burada yazamadığım herkese teşekkürlerimi sunarım.

Ocak, 2015

Meltem İŞLEYEN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	viii
ÖZET.....	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. NANOTEKNOLOJİ, NANO MATERYALLER VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİ.....	4
2.2. FOTOKİMYA	7
2.2.1. Fotokimyasal Reaksiyonların Özellikleri	8
2.2.2. Fotokimya Uygulamaları	8
2.3. FOTOKATALİTİK REAKSİYONLAR İÇİN KATALİZÖRLER.....	9
2.3.1. Fotokatalizörler	9
2.4. FOTOKATALİTİK AKTİVİTEYİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER.....	14
2.4.1. Yüzey Alanı ve Partikül Boyutu	14
2.4.2. Metal İyonu İlavesi	15
2.4.3. Işık Şiddeti	16
2.4.4. Başlangıç Kirlilik Değişimi	16
2.4.5. Fotokatalizör Miktarı	17
2.4.6. Su Molekülünün Etkisi	18
2.5. İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ	18
2.5.1. UV/Oksidasyon Teknolojileri.....	20
2.5.1.1. Homojen prosesler	20
2.5.1.2. Heterojen prosesler (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi)	21
2.5.2. Fenton Prosesi	24
2.6. FOTOREAKTÖRLER	26

2.7. FENOL'ÜN FOTOKATALİTİK BOZUNMA REAKSİYONLARI.....	29
2.7.1. Fenol Hakkında Genel Bilgi	29
2.7.1.1. Fenol Tanımı ve Özellikleri.....	29
2.7.1.2. Fenol'ün Kullanım Alanları.....	30
2.7.1.3. Fenol'ün Toksik Etkisi.....	31
2.7.1.4. Fenol'ün Oluşturduğu Kirlilik	31
2.7.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri.....	32
2.7.2.1. Hidrotermal Yöntem.....	32
2.7.3. Demir Vanadat'ın Yapısı ve Fotokatalitik Reaksiyonlar İçin Önemi.....	36
2.7.4. Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı ve Literatür Bilgileri.....	37
3. MALZEME VE YÖNTEM	39
3.1. MALZEME.....	39
3.1.1. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemeler	39
3.1.2. Fotokatalitik Fenol Bozunması Reaksiyonlarında Kullanılan Malzemeler ...	39
3.1.3. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı sıvı Kromatografisi (HPLC)'nde Kalibrasyonunda Kullanılan Malzemeler	40
3.2. YÖNTEM	40
3.2.1. FeVO ₄ Katalizörlerinin Hidrotermal Yöntem ile Hazırlanması	40
3.2.2. Yüzey Aktif Madde (YAM) Katkılı FeVO ₄ Katalizörlerinin Hidrotermal Yöntem ile Hazırlanması.....	42
3.2.3. Katalizör Karakterizasyonu Teknikleri.....	43
3.2.3.1. Braun-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi.....	43
3.2.3.2. X-ışını Kırınımı (XRD) ile Yapı Tayini.....	46
3.2.3.3. Fourier Infrared Dönüşümü (FTIR) Spektroskopisi Analizi.....	47
3.2.3.4. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizleri.....	47
3.2.3.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	48
3.2.4. Fotokatalitik Reaksiyonların Çalışma Şartları	49
3.2.5. Fenol ve ve Reaksiyon Ürün Konsantrasyonlarının Tayin Edilmesi.....	50
4. BULGULAR	54
4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU SONUÇLARI	54
4.1.1. Braun-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi Sonuçları	54
4.1.2. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları	55
4.1.2.1. Saf FeVO ₄ Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları.....	56
4.1.2.2. Yüzey Aktif Madde Katkılı FeVO ₄ Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları.....	58

4.1.3. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Sonuçları.....	60
4.1.4. Fourier Infrared Dönüşümü (FTIR) Spektroskopisi Sonuçları.....	63
4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi sonuçları	65
4.2. FENOL'ÜN FOTOKATALİTİK OLARAK BOZUNMA REAKSİYONLARININ SONUÇLARI.....	68
4.2.1. Reaksiyon Parametreleri	71
4.2.1.1. <i>Farklı Işık Kaynaklarının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi.....</i>	<i>71</i>
4.2.1.2 <i>Hidrojen Peroksit Kullanımının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi.....</i>	<i>71</i>
4.2.2. Sentez parametreleri.....	73
4.2.2.1. <i>Hazırlanan Katalizör Sentez pH'ının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi.....</i>	<i>73</i>
4.2.2.2. <i>Hidrotermal Reaksiyon Sıcaklığının ve Katalizör Sentez Süresinin Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi</i>	<i>74</i>
4.2.3. Saf FeVO ₄ Katalizörü Üzerine Yüzey Aktif Madde Katkısının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi	77
4.2.4. Reaksiyon Mekanizması ve Ürün Dağılımı	80
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	83
KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ.....	99

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Elektromanyetik spektrum	7
Şekil 2.2: İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri.....	10
Şekil 2.3: Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjileri (Sayılkan, 2007).....	11
Şekil 2.4: Yarı iletken partikülde hidroksil radikalının oluşum mekanizması.	22
Şekil 2.5: Fotokatalitik arıtma sistemlerinin genel mekanizması.(Yiğit ve diğ., 2007)	22
Şekil 2.6: Manyetik spektrumda UV bölgesinin gösterimi.	28
Şekil 2.7: Fotoreaktörlerde en yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri (Arslan, 2007).	28
Şekil 2.8: Fenol'ün açık formülü ve yapısı.	29
Şekil 2.9: Otoklav	33
Şekil 2.10: FeVO ₄ yapısının gösterimi.	37
Şekil 3.1: FeVO ₄ hazırlanması akış şeması.	42
Şekil 3.2: Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon esnasında iç ve dış görünümü.....	50
Şekil 3.3: Benzokinon için kalibrasyon eğrisi.	52
Şekil 3.4: Hidrokinon için kalibrasyon eğrisi.	52
Şekil 3.5: Fenol için kalibrasyon eğrisi	53
Şekil 3.6: Kateşol için kalibrasyon eğrisi	53
Şekil 4.1: Farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen FeVO ₄ katalizörlerine ait XRD diyagramları.....	58
Şekil 4.2: Yüzey aktif madde katkılı FeVO ₄ (3-75) katalizörlerine ait 24.0°- 30.0° aralığındaki 2θ değişimleri.	60
Şekil 4.3: Örnek bir DRS spektrumu.....	61
Şekil 4.4: Farklı pH'larda (3, 7, 11) sentezlenen FeVO ₄ katalizörlerine ait DRS spektrumları...61	
Şekil 4.5: : Yüzey aktif madde katkılı FeVO ₄ (3-75) katalizörlerine ait DRS spektrumları.	63
Şekil 4.6: Farklı pH'larda (3, 7, 11) sentezlenen ve HTAB katkılı FeVO ₄ katalizörlerinin FTIR spektrumları.	64

Şekil 4.7: a) FeVO ₄ (3-75) b) FeVO ₄ (7-75) c) FeVO ₄ (11-75) katalizörlerine ait SEM görüntüleri.	66
Şekil 4.8: a) FeVO ₄ (3-75) d) FeVO ₄ (3-75)-HTAB e) FeVO ₄ (3-75)-PEG f) FeVO ₄ (375)-SDS katalizörlerine ait SEM görüntüleri	67
Şekil 4.9: FeVO ₄ (3-75)+H ₂ O ₂ +karanlık (adsorpsiyon), FeVO ₄ (3-75)+H ₂ O ₂ +güneş, FeVO ₄ (3-75), Güneş+H ₂ O ₂ (fotoliz) ortamlarının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.....	70
Şekil 4.10: Farklı ışık kaynaklarının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.	71
Şekil 4.11: H ₂ O ₂ kullanımının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.....	72
Şekil 4.12: Katalizör pH'ının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi	74
Şekil 4.13: Hidrotermal reaksiyon sıcaklığının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.....	75
Şekil 4.14: FeVO ₄ (3-75) katalizörü üzerine farklı YAM modifiyesiyle hazırlanan katalizörlerin fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi	78
Şekil 4.15: Fotokatalitik fenol bozunmasına ait reaksiyon mekanizması.....	80
Şekil 4.16: FeVO ₄ (3-75) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunma reaksiyonuna ait ürün dağılımı.	81
Şekil 4.17: FeVO ₄ (3-75)-HTAB katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunma reaksiyonuna ait ürün dağılımı	82

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Fenol'ün fotokatalitik bozunmasında kullanılan katalizörler	14
Tablo 2.2: Fenol'ün fiziksel özellikleri (Kirk Othmer, 1982)	30
Tablo 2.3: Ana atığı fenol olan endüstriler (Metcalf ve Eddy, 2003)	32
Tablo 2.4: Yüze aktif maddelere ait maddelerin bazı kimyasal ve fiziksel özellikler.	38
Tablo 3.1: Hazırlanan FeVO ₄ katalizörlerine ait bilgiler.	42
Tablo 4.1: FeVO ₄ katalizörlerine ait BET yüzey alanı analizi sonuçları.....	54
Tablo 4.2: Yüze aktif madde katkılı FeVO ₄ katalizörlerine ait BET yüzey alanı analizi sonuçları.....	55
Tablo 4.3: Saf FeVO ₄ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.	56
Tablo 4.4: Saf FeVO ₄ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.	59
Tablo 4.5: Saf ve YAM katkılı katalizörlere ait bant boşluk enerjileri.....	63
Tablo 4.6: Katalizörlere ait tane boyutları.	68
Tablo 4.7: Farklı sentez sürelerinde hazırlanan FeVO ₄ katalizörlerinin Fenol bozunma etkinliklerinin karşılaştırılması	76
Tablo 4.8: Saf FeVO ₄ katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve % fenol bozunma etkinlikleri.....	77
Tablo 4.9: Saf FeVO ₄ katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve % fenol bozunma etkinlikleri.....	79
Tablo 5.1: YAM katkılı FeVO ₄ (3-75) katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları ve doğal güneş ışığı altında 45 dakika sonundaki fenol bozunma etkinlikleri.....	86

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A	: Toprak alkali metal
α	: Yüzey üzerindeki molekülün izdüşüm alanı
A_0	: Katsayı
B	: Geçiş metali
β	: Maksimum yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği
c	: Kristalit şekle göre değişen bir faktör
c_B	: İletim bandı
C_0	: Başlangıç kirletici konsantrasyonu
e^-	: Elektron
E_g	: Bant boşluk enerjisi
h	: Planck sabiti
h^+	: Elektron boşluğu
I	: Bağlı yoğunluk
K_{ads}	: Langmuir adsorpsiyon sabiti
k_b	: Boltzman sabiti
k_r	: Langmuir-Hinshelwood reaksiyon hız sabiti
M	: Adsorplanan molekül ağırlığı
n	: Sabit
n_i	: Taşıyıcı başlangıç yoğunluğu
N_0	: Avogadro sayısı
p	: Gaz kısmi basıncı
p_0	: Doygunluk basıncı
ppm	: Milyonda bir madde derişimi
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu
R	: Reflektans
r_0	: Başlangıç reaksiyon hızı
S_g	: Yüzey alanı
D	: Ortalama kristalit boyut
T	: Sıcaklık
V	: Katı yüzey üzerine adsorplanan gaz hacmi
V_B	: Değerlik bandı
V_m	: Tek bir tabaka oluşması için adsorplanan gaz hacmi
ν	: Elektromanyetik radyasyon frekansı
λ	: Dalga boyu
θ	: Yansıma açısı

Kısaltmalar	Açıklama
BQ	: Benzokinon
DPT	: Devlet planlama teşkilatı
FWHM	: Yarı yükseklikteki pik genişliği
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HT	: Hidrotermal yöntem
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
UV	: Ultraviyole
WHO	: Dünya sağlık örgütü
Xe	: Ksenon lambası
HTAB	: Hekzadesiltrimetil-amonyum bromit
PEG	: Polietilen glikol
SDS	: Sodyumdodesil sülfat

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KOMPOZİT FeVO_4 NANOPARTİKÜLLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Meltem İŞLEYEN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

Fenol atık sularda bulunan organik kirleticilerden biridir. Bu tez çalışmasında, fenol'ün, görünür ışık altında fotokatalitik olarak kısa sürede tam mineralizasyonu ya da daha az zararlı bileşiklere dönüştürülmesini sağlayacak etkin katalizörlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla, ilk olarak hidrotermal yöntemle saf triklinik FeVO_4 katalizörü sentezlenmiş ve fotokatalitik aktiviteyi geliştirmek için yüzey aktif madde (HTAB, PEG, SDS) katkılı FeVO_4 katalizörler hazırlanmıştır. Katalizör hazırlama aşamasında, oksit katalizörün sentez metodu, çözelti pH'ı, reaksiyon süresi ve sıcaklığı gibi değişkenler göz önünde bulundurulmuştur. Ayrıca ışık kaynağı, H_2O_2 miktarı gibi bazı parametreler de reaksiyon kinetiği açısından dikkate alınmıştır. Katalizörlerin optik ve yapısal özellikleri BET, XRD, FTIR, DRS, SEM analizleri ile belirlenmiştir.

Fotokatalitik bozunma sonrası elde edilen ürün konsantrasyonları yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve gaz kromatografisi-kütle spektroskopisinde (GC-MS) takip edilmiş ve bozunma hızları hesaplanarak katalizör aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Doğal güneş ışığı altında gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda, $\text{FeVO}_4(3-75)$ -HTAB katalizörü ile 45 dakikada %100 fenol bozunması elde edilmiştir.

Ocak 2015, 111 Sayfa.

Anahtar kelimeler: FeVO_4 , yüzey aktif madde, fotokatalitik, karakterizasyon, H_2O_2

SUMMARY

M.Sc. THESIS

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITE FeVO₄ NANOPARTICLES AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES

Meltem İŞLEYEN

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Doç. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU

Phenol is one of the organic pollutants in the wastewater. In this research, it is purposed to reach a complete photocatalytic degradation of phenol in short term or synthesize active catalysts to obtain less harmful compounds under visible light.

For this purpose, firstly pure triclinic FeVO₄ catalysts were synthesized by facile hydrothermal method. To enhance photocatalytic activity, the surfactants (HTAB, PEG, SDS) doped FeVO₄ catalysts were prepared. During catalyst preparation stage, the synthesis method of oxide catalyst, pH of the solution, reaction time and temperature were considered as variables. Additionally, some other parameters, such as light source and amount of H₂O₂ were considered in terms of reaction kinetics. The optical and structural properties of the catalysts were determined by BET, XRD, FTIR, DRS, SEM techniques.

The concentrations of photocatalytic degradation were analyzed in high pressure liquid chromatography (HPLC) and gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS) and the degradation reaction rates were calculated and the activities of catalysts were compared. The result of the activity tests under natural daylight, 100% phenol degradation was obtained in 45 minutes by FeVO₄(3-75)-HTAB catalyst.

January 2015, 111 Pages.

Keywords: FeVO₄, surfactant, photocatalytic, characterization, H₂O₂.

1. GİRİŞ

Son yıllarda, çevre kirliliği problemi giderek artan çevre bilinci sayesinde, ulusal ve uluslararası politik düzeyde en önemli problemlerden biri haline gelmiştir. Yüzeysel ve yeraltı sularının kirlenmesine neden olan en önemli kaynaklar endüstriyel atık sulardır.

Ülkemizde artan endüstri ile birlikte gıdadan ilaca, kâğıttan alkole, metalurjiden petrokimyaya, çimentodan deriye büyük bir çeşitlilik gösteren sanayi tesisleri birbirinden farklı, sayılamayacak kadar çok maddeyi atık olarak sulara boşaltmaktadır. Bu nedenle, suların içeriğindeki bu organik ve toksik maddelerin çeşitli arıtma yöntemleriyle istenen düzeye indirgenmesi ve geri kazanılarak endüstride tekrar kullanılmasının sağlanması gerek işletmelere gerekse ülkemize büyük yararlar sağlayacaktır.

Bu amaçla kullanılmakta olan geleneksel arıtım yöntemleri bu tip kirleticilerin gideriminde çoğu kez yetersiz kalmakta, ileri arıtım yöntemlerinin kullanılması durumunda ise çok düşük kirletici seviyelerinde istenen verim alınamamakta yada proses çok masraflı olmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri (İOP), bu tür atık suların arıtımında oldukça etkili yöntemler olarak önem kazanmaktadır. Bu yöntemler oldukça etkili hidroksil radikallerin (OH^{*}) oluşumuna dayalı bir yöntem olup, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir (Esplugas ve diğ., 1994). Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesine, kirletici organik maddelerin tamamen mineralizasyona uğramasına, CO₂ ve H₂O gibi son ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır (Legrini ve diğ., 1993).

İleri oksidasyon prosesleri, verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle ümit verici bir yöntem olarak görünmektedirler. Hidroksil radikalleri, suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler. Bu nedenle, doğal sularda diğer

proseslere bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidanlardır (Üstün ve diğ., 2007).

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında, O_3 ya da H_2O_2 gibi oksitleyici maddelerin, TiO_2 gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri yer almaktadır (Akbal ve Balkaya, 2002). Bu sistemler içerisinde heterojen fotokataliz ise birçok organik kirliliğin tam mineralizasyonunu sağlayan önemli yıkıcı bir teknoloji olarak bilinmektedir (Kansal ve diğ., 2007). Heterojen fotokataliz yarı iletkenlerin çok ucuz ve aromatik maddeleri parçalayacak kapasitede oluşları nedeni ile kullanılmakta olan diğer yöntemlerden daha üstündür.

Atık sularda bulunan zararlı organik maddelerin “fotokataliz” ile zararsız ürünlere dönüştürülmesine ilişkin yapılan çalışmaların çoğunda, fotokatalitik aktivitenin sağlanması için UV ışınları kullanılmaktadır. Ancak, UV ışığı ile gerçekleştirilen proseslerin en önemli problemlerinden biri UV lambasının yüksek derecede elektrik enerjisi gereksinimi olup, işletme masraflarının artmasına neden olmaktadır. Bu nedenden dolayı reaksiyon süresinin minimize edilmesi ve ayrıca diğer reaksiyon koşullarının (pH, kimyasal madde seçimi ve konsantrasyonu, kirletici/oksidant madde oranı vb.) optimize edilerek, enerji gereksiniminin azaltılması gerekmektedir. UV kullanımından kaynaklanan yüksek enerji gereksiniminden dolayı UV ışığı üretiminde doğal bir kaynak olan güneş kullanılmaya başlanmıştır (Malato ve diğ., 2003; Bahnemann, 2004).

Güneş ışığından yararlanarak sulardaki kirleticilerin bozunumu diğer arıtım teknolojileri ile kıyaslandığında, dikkate değer ölçüde düşük enerji gereksinimi ve yerinde arıtım imkanı gibi avantajlara sahiptir. Çeşitli araştırmacılar tarafından arazide pilot ölçekte gerçekleştirilen çalışmalarda, laboratuvarında UV lambası ile gerçekleştirilen fotokatalitik bozunma çalışmalarında elde edilen verimlere ulaşıldığı literatürden bilinmektedir. Bu çalışmalarda ayrıca, doğal ortamda katalizör varlığında güneş ışığı etkisiyle kirleticilerin bozunumunun yalnızca Akdeniz ülkeleri gibi bol güneş alan ülkelerde etkin olmadığı, güneşten az veya çok yararlanabilen tüm alanlarda etkili olduğu ifade edilmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerde temel amaç; ekonomik ve basit nitelikte katalizör üretim metodolojisi oluşturmak ve fenol'ün bozunma reaksiyonu sonrası daha az tehlikeli ürünlerin oluşumunu sağlamaktır. Ayrıca sentezlenen katalizörlerin yüksek mekanik dayanım, kimyasal kararlılık, hidrofobik özellik ve en ideal durumlarda da bozunma sonrası kullanılabilir zararsız bileşiklere dönüşümü sağlayabilecek özellikte seçici ve etkin olması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, bozunmanın tam ve düşük reaksiyon sürelerinde tamamlanabilmesini sağlayacak bir fotokatalizörün sentezlenmesi, bazı yüzey aktif maddeler (HTAB, PEG, SDS) ile aktivitesinin geliştirilmesi, karakterize edilmesi ve bu katalizörler ile su kirleticilerinden biri olan fenol'ün güneş ışığı altında bozunmasını sağlamaktır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. NANOTEKNOLOJİ, NANO MATERYALLER VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİ

Nano kelimesi, Yunanca “cüce” anlamındaki “nanos”tan gelmekte olup, herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Nanoyapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere (10^{-9} metre) karşılık gelmektedir. İnsan saç teli çapının yaklaşık 100000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılmaktadır. Bir başka deyişle, bir nanometre içine yan yana ancak 2-3 atom dizilebilmektedir.

Yapılan araştırmalar bir malzemenin boyutu küçüldükçe malzemeye ait yeni özelliklerin ortaya çıktığını göstermektedir. Boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girmekte, elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin bir hal almaktadır. Daha da önemlisi, malzemeyi oluşturan atom sayısı 100’ler düzeyine inince, atomsal yapının geometrisi hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesinde etken rol oynuyor. Nano ölçeklerdeki bir yapıya yeni eklenen her atomun fiziksel özelliklerde neden olduğu değişiklikler, bu atomun cinsine, nano yapının türüne ve geometrisine bağlı olarak farklılık gösteriyor. Nano ölçeklerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmekte; mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir (Aydınlı ve Dana, 2005).

Olağan halde elektriği ve ışığı iletmeyen maddelerin, nano boyutta tam tersi özellikler göstermesi ve olağan boyutta sert olmayan maddelerin nano boyutta elmadan bile sert davranış göstermelerinin anlaşılması, günümüzde nanoteknolojiyi gündeme getirmiştir. Malzemeler nano boyutta küçültüldüğü zaman, normalde görmediğimiz yeni üstün özelliklerin ortaya çıkması; böylece üretilen nanoteknoloji ürünlerinin daha dayanıklı, daha hafif ve daha hassas özelliklerle donatılmış olması günümüzde nanoteknolojiyi ilgi odağı haline getirmiştir.

Son yıllarda, kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin ve enzimatik olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, yüzey kimyası ve yüzey/ara yüzey özellik ve ilişkilerinin araştırılması, bu tekniklere uygun analiz ve kontrol sistemlerinin geliştirilmesi alanındaki gelişmeler kimyacıları nanoteknolojiye yönlendirmiştir (Gürkaynak, 2007).

İstenilen ve özellikleri tasarlanabilen nano boyutlu partiküllerin sentezlenebilmesi, katı hal kimyası çalışmaları kapsamındaki en yeni konular arasındadır. İyi kalitede bir nano partikülden beklenen özellikler; uygun bir partikül büyüklüğüne, yüksek yüzey alanına ve geniş por hacmine sahip olabilmesi ve aynı zamanda da kimyasal, termal, hidrotermal ve mekanik dayanıklılığın yüksek olmasıdır. Partikülleri boyutlarına göre şu şekilde sıralayabiliriz;

- ❖ Mikro-gözenekliler: por büyüklüğü < 2 nm
- ❖ Mezo-gözenekliler: 2 nm $<$ por büyüklüğü < 50 nm
- ❖ Makro gözenekliler: por büyüklüğü > 50 nm

Halen makro-gözenekli yapıdaki bileşiklerin düşük yüzey alanları, büyük ve homojen olmayan por dağılımları nedeni ile kullanım alanları sınırlıdır. Buna karşılık mikro ya da mezo gözenekli yapıdaki partiküller ki; genellikle nanopartiküller olarak adlandırılan materyaller partikül büyüklüğünün çok önemli olduğu birçok katalitik reaksiyonlarda ve ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır (Gürkaynak, 2007).

Katı hal kimyası en çok yeni sentez metotlarının geliştirilmesi, sentezlenen maddelerin karakterize edilmesi ve yapılarının aydınlatılmasını incelemektedir. İstenilen maddelerin mikro ve nano boyutta sentezlenebilmesi esas zor olan kısımdır. Nano kimyanın ilgilendiği kısım daha çok büyüklüğü 1-100 nm arasında olan maddelerin sentezi ve karakterizasyonu için yeni metotlar geliştirilmesidir. Nano boyutlu maddeler bileşimlerine, büyüklüklerine ve şekil özelliklerine bağlı olarak, kullanım alanlarına göre yeni ve farklı elektronik, optik, magnetik, fotokimyasal, elektrokimyasal, katalitik ve mekanik özellikler göstermektedir (Chakravorty, 1993).

Yığın kristaller durumunda malzemenin özellikleri çoğunlukla kimyasal bileşime bağlıdır ve genellikle partikül büyüklüğünden bağımsızdır. Fakat kristallerin büyüklüğü nanometre seviyesine indiğinde, kristalin elektronik yapısı bilinen bant modellerinden farklı ve kuantum enerji seviyelerine modifiye olur. Bu durumda malzemenin özellikleri büyük oranda partikül büyüklüğüne bağlıdır (Gürkaynak, 2007).

Nano malzemelerin karakteristiği temel olarak aşağıdaki özelliklerle belirlenir.

- 1- Tane boyutu ve dağılımı
- 2- Yüzey enerjisi
- 3- Yüzey yapısı
- 4- Yüzey özellikleri

Yüzey özellikleri dahilinde incelenebilecek yüzey/hacim oranı nano malzemeler için önemli bir parametredir. Mikro veya mezo gözenekli yapıdaki malzemenin partikül boyutu küçüldükçe yüzey/hacim oranı artacaktır. Yüksek yüzey/hacim oranı yüksek katalitik aktiviteyi sağlamaktadır. Nano kristal atomların çoğu yüzeyde bulduklarından nano parçacıkların yüzeyi, malzemenin özelliklerinin belirlenmesinde büyük önem taşır. Bu atomlar yığın halinde bulunan atomlara kıyasla kimyasal olarak daha aktiftirler.

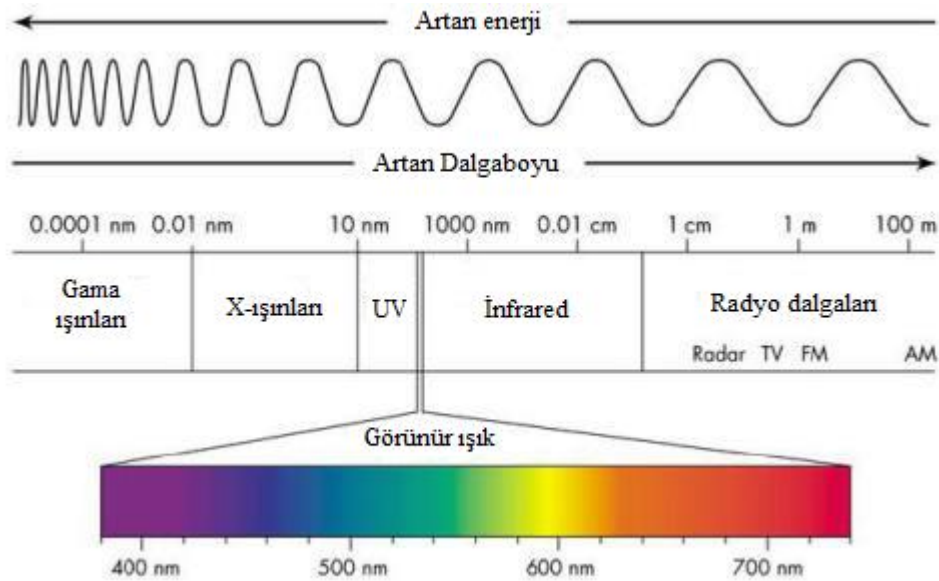
Katı katalizörlerin kullanıldığı heterojen proseslerde reaksiyonlar katalizörün iç ve dış yüzeyinde gerçekleşir. Dolayısıyla ürün oluşum hızı, reaktanın katalizör yüzeyinde ulaşabildiği alan ile doğru ilişkilidir (Smith, 1981). Reaktanın katalizör yüzeyinde ulaştığı alan ne kadar büyükse birim zamanda katalizör miktarı başına ürüne dönüşen reaktan miktarı da o kadar fazladır. Daha önce bahsedilen nano malzemelerin sahip olduğu yüksek yüzey/hacim oranı, heterojen proseslerde gerçekleşen reaksiyon mekanizmasının yüzeyle ilişkili olduğunun açıklanmasıyla değer kazanmaktadır. Yani geniş yüzey alanına sahip olma özellikleri sayesinde nano malzemeler kimyasal reaksiyonlarda yüksek katalitik aktivite gösterirler ve nanokatalizör olarak nitelendirilirler. Fakat, katalitik etkiyi belirlemede yüzey alanı tek bir parametre değildir, reaktanın katı katalizör yüzeyinde adsorplandığı, reaksiyonun

gerçekleşmesinden sorumlu aktif sitelerin varlığı da önemli bir parametredir (Smith, 1981).

Nanoteknoloji ile katalizörler birbirini tamamlamaktadır. Böylelikle nanokatalizörle nanoteknolojinin çok önemli bir parçası olmuştur. Nanokatalizörlerin bilinen katalizörlere göre daha yüksek aktiviteleri ve daha iyi seçicilikleri vardır. Bu yüksek aktivite ve seçicilik nanokatalizörlerin daha büyük yüzey alanlarından, yüzeyde bulunan atomlarının daha büyük oranlarından ve kendilerine özel kristal yapılarından kaynaklanmaktadır (Kerkez, 2008).

2.2. FOTOKİMYA

Fotokimya, 100-1000 nm dalgaboyundaki ışığın atom ya da moleküller tarafından absorplanması sonucunda meydana gelen kimyasal olayların incelendiği bilim dalıdır. Şekil 2.1’de elektromanyetik spektrum görülmektedir.



Şekil 2.1: Elektromanyetik spektrum.

Organik, inorganik kimya ve biyokimyayı kapsayan pek çok fotokimyasal reaksiyon bulunmaktadır. Fotokimya, kimya ile fiziğin dönüm noktasında bulunmaktadır. Fotokimyasal prosesler absorpsiyon ve emisyon gibi kimyasal bir değişim içermeyen fiziksel prosesleri de kapsamaktadır (Kambur, 2010).

Fotokimyasal reaksiyonların avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- 1-Işık, büyük oranda spesifik ve ekolojik bir reaktif olarak düşünülebilir.
- 2-Fotokimyasal reaksiyonlar termal olanlara göre daha ılımlı koşullarda (basınç ve sıcaklık) gerçekleşir.
- 3-Genellikle oda sıcaklığında ya da altında çalışıldığı için endüstriyel proseslerin güvenliği açısından önemli bir durumdur.
- 4-Pek çok geleneksel sentez fotokimyasal adımlar eklenerek kısaltılabilir.

2.2.1. Fotokimyasal Reaksiyonların Özellikleri

Fotokatalitik reaksiyonlar yarı iletkenlerin yüzeylerinde gerçekleşir (Diller, 2010).

Fotokataliz temel olarak birbirinden bağımsız beş basamakta gerçekleşmektedir.

- a- Elektronların sıvı fazdan katalizör yüzeyine hareketi
- b- Reaktanların katalizör yüzeyine adsorpsiyonu
- c- Adsorplanmış yüzeyde fotokatalitik reaksiyon
- d- Ara ürünlerin desorpsiyonu
- e- Ürünlerin yüzeyden ayrılması

Fotokatalitik reaksiyon, katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda, reaktanın katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlayıp, parçalanma olayı sona erinceye kadar devam eder.

2.2.2. Fotokimya Uygulamaları

Endüstrideki fotokimya uygulamaları aşağıdaki gruplar altında toplanmaktadır.

- Lüminesans
- Işıksız deaktivasyon
- Elektron transferi
- Enerji transferi
- İzomerleşme
- Katılma
- Hidrojen ayrılması
- Parçalanma

2.3. FOTOKATALİTİK REAKSİYONLAR İÇİN KATALİZÖRLER

2.3.1. Fotokatalizörler

Fotokatalizör, ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gereklidir:

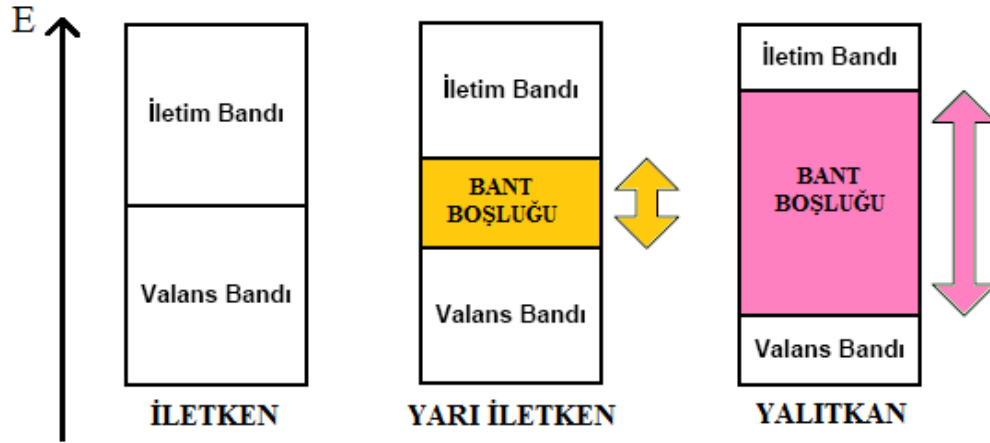
- Kimyasallardan, dış etkilere etkilenmemeli,
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (ekonomik anlamda önemli),
- Ucuz olmalı,
- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalı.

Yukarıdaki özelliklerden biri sağlanamıyorsa ideal bir fotokatalizörden bahsetmek oldukça zordur (Sayılkan, 2007).

Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde, fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Mylonas, 1994).

Heterojen fotokatalizörler ılımlı veya tam yükseltgenme, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, suların ve değişik yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin, kötü kokuların katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi birçok amaca yönelik tepkimelerde kullanılmaktadır. Bu tepkimelerin yer aldığı teknoloji ise, ileri oksidasyon teknolojileri olarak tanımlanmaktadır. Heterojen fotokatalizörler normal olarak katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeyinde, gaz faz, sulu çözelti veya saf organik sıvı faz gibi değişik ortamlarda etkili olabilirler.

Heterojen fotokatalizörler olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yarı iletken maddeler, “bant teorisi” ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar (Lubkin, 1996). Materyaller bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. İletken maddelerde değerlik bandı (valans bandı) ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu bant boşluğu yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilir. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları Şekil 2.2’de görülmektedir.

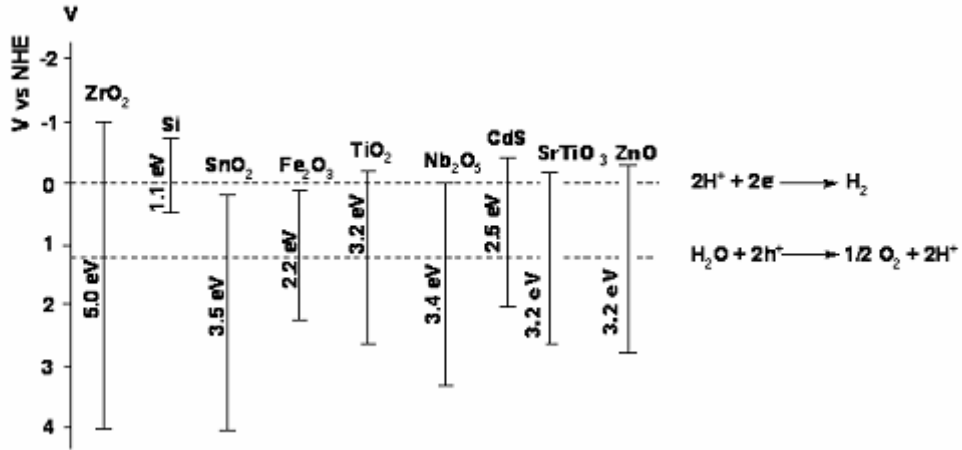


Şekil 2.2: İletken, yalıtkan ve yarı iletkenin enerji bant yapıları.

Bant teorisine göre, değerlik bandı uygulanacak bir dış etki ile uyarılabilecek elektronlarla dolu enerji seviyesi olarak, iletkenlik bandı ise, elektronlar uyarılmaya kadar boş kalan enerji seviyesi olarak tanımlanır.

Yarı iletken fotokatalizör olarak oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfidler kullanılmaktadır (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , CdS , SnO_2 , vb). Bant boşluk enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, ışınlanan veya uyarılan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar (h^+_{DB}) oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması

için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluk enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır. Şekil 2.3'te bu yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri görülmektedir (Sayılkan, 2007).



Şekil 2.3: Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjileri (Sayılkan, 2007).

Elektron transferinin gerçekleşmesi için, fotokatalizör yüzeyine adsorplanan maddenin indirgenme potansiyeli, yarı iletkenin iletkenlik bant potansiyelinden düşük olmalıdır. Elektronun uyarılması sonucu değerlik bandında oluşan boşluğun enerji seviyesi ise, suyun yükseltgenme potansiyelinden daha büyük olmalıdır ki ancak bu koşulda elektroliz olayı gerçekleşebilir.

Bazı yarı iletkenler kimyasal olayları katalizleyecek veya hızlandıracak yeterli bant boşluk enerjisine sahip olmalarına rağmen çeşitli nedenlerle fotokatalizör olarak kullanılmazlar. Örneğin; ZrO₂'in bant boşluk enerjisi, suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekilde oldukça büyük olarak görülmektedir (5 eV). Fotokatalizörün uyarılması için gerekli olan enerji arttıkça, onu uyaracak olan fotonun dalga boyu küçülmekte ve elektromanyetik spektrumun uzak ultraviyole bölgesine doğru kaymakta (Karunakaran ve Senthilvelan, 2005), bu da fotokatalizörün uygulama alanlarını daraltmaktadır.

CdS'nin bant boşluğu enerjisi 2.5 eV değerinde ve suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak

şekildedir. Ancak bu bileşiğin ışık ile uyarılması sonucu, iletkenlik bandına geçen elektronun, iletkenlik bandında kalma süresi oldukça kısadır (Reutergardh ve Langphasuk, 1997). Uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi arttıkça fotokatalitik etkinlik artacağından, kadmiyum sülfürün fotokatalizör olarak etkin bir şekilde kullanılamayacağı söylenebilir.

ABO_3 yapısında ve (A: Toprak alkali metal ve B: Geçiş metali) yüksek saflıkta olan perovskit oksit tozlar, yaygın olarak elektro optik malzemelerin, ince film elektronik bileşenlerin ve yoğun ferroelektrik malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca perovskitlerin yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinde iyi bir katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir (Arai ve diğ., 1986; Lennikov ve diğ., 2007). Ancak, küçük yüzey alanı ve katıların homojenliğinin az olması, reaksiyonu başlatıcılar ve katı faz arasındaki reaksiyonun tamamlanması gibi nedenlerden dolayı, katalizörlerin hazırlanması için ilgi çekici değildir. Yaygın olarak titanatların ($MTiO_3$; M: iki değerlikli metal) hazırlanması, metal karbonat ve titanyum oksitin yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu ve sürekli öğütmeyi gerektirmektedir (Mo ve Ching, 1995). Bu oksitlerin sentezi ucuz, basit ve kolaydır. Ayrıca, Şekil 2.3'te görülen yarı iletkenlerden bazıları, sulu ortamda uzun süre kararlı olamamaktadır. Hatta n-Si örneğinde olduğu gibi, bazı durumlarda fotoyükseltgenme kinetikleri de zayıf olabilmektedir. Örneğin, metal sülfürler fotoanodik korozyona uğradıkları için kararsızdırlar (Fox ve Dulay, 1993).

Diğer bütün metal oksitlerin fotokatalizör olarak kullanılmasındaki eksiklikleri değerlendirildiğinde, en etkin olanının (bant boşluğu enerjisinin değeri, bu enerji aralığının pozisyonu ve daha sonra anlatılacak olan birçok faktör açısından) TiO_2 olduğu net bir şekilde görülmektedir (Sayılkan, 2007). Ancak, TiO_2 yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3,2 eV bant boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık ($\lambda < 387$ nm) veya görülen ışık ile uyarılabilir. Bu ışık güneş ışınlarının yalnızca % 4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. Ayrıca TiO_2 taneciklerindeki elektron-delik (e^-/h^+) çiftlerinin yeniden birleşmesi nano saniyeler boyutundadır. Dolayısıyla bu durum kuantum verimini düşürmektedir ve TiO_2 'nin pratik uygulamalardaki kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle, yüksek fotokatalitik aktivite gösterebilen orijinal malzemelerden sentezlenen, dar bant boşluğuna ($E_g < 3,0$ eV) sahip, özellikle görünür

alanda aktif olabilecek yeni katalizörlerin sentezlenmesi gereksinimi ortaya çıkmaktadır.

Son yıllarda, görünür ışığa duyarlı fotokataliz reaksiyonları geliştirmek için CdIn_2S_4 , Ag_3VO_4 , BiVO_4 , InNbO_4 , InVO_4 , FeVO_4 , CeVO_4 , LaVO_4 , PrVO_4 , GdVO_4 ve NdVO_4 gibi dar bant boşluğuna sahip yarı iletkenler kullanılarak çok sayıda yeni yarı iletken fotokatalizör sentezlenmiştir (Kohtani ve diğ., 2002; Deng ve diğ., 2008). Bu yeni fotokatalizörlerin dar bant boşluğu, elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına geçişini kolaylaştırmakta, böylece malzemenin fotokatalitik aktivitesi artmış olmaktadır.

Bu katalizörler arasında FeVO_4 , görünür ışık altındaki mükemmel fotokatalitik performansı, düşük bant boşluk enerjisi (2,7), zehirli olmaması, ferroelastiklik ve iyonik iletkenlik gibi ilginç teknolojik özelliklere sahip olması nedeniyle son yıllarda dikkatleri üzerine çekmektedir.

Literatürde fotokatalitik fenol bozunması ile ilgili yapılan çalışmalarda yaygın olarak kullanılan katalizörler ve bu katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlar sonucunda elde edilen dönüşümler Tablo 2.1’de görülmektedir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, fenol bozunması üzerine pek çok katalizörle çalışılmış olsa da gerek katalizör sentezi gerekse bozunma reaksiyonlarının uzun sürelerde gerçekleştiği görülmektedir. Bu konuda sentezlenecek kompozit yapıdaki FeVO_4 katalizörü ile daha kısa sürede hızlı bir bozunma sağlanabilmesi açısından literatürdeki bu çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

Tablo 2.1: Fenol'ün fotokatalitik bozunmasında kullanılan katalizörler.

Katalizör	Fenol dönüşümü (%)	Süre	Kaynak
Cu ₂ O/BiVO ₄	40	360	Wang ve diğ. (2013)
Co ₃ O ₄ -BiVO ₄	96	180	Long ve diğ. (2006)
TiO ₂ (P25)	90	300	Zainudin ve diğ. (2010)
TiO ₂ (P25+H ₂ O ₂)	98	180	Chiou ve diğ. (2008)
TiO ₂ (H ₂ O ₂)	45	300	Tryba ve diğ. (2006)
ZrO ₂ -TiO ₂	100	75	McMonomon ve diğ. (2011)
CM-n-TiO ₂	100	90	Shabon ve diğ. (2013)
Fe-C-TiO ₂ (H ₂ O ₂)	90	300	Tryba, (2008)
ZnO/ α -MnO ₂	90	150	Li ve diğ. (2008)
K-ZnO/La ₂ O ₃	98	150	Li ve diğ. (2013)
ZnFe ₂ O ₄	73	360	Cao ve diğ. (2009)
Ag ₃ PO ₄ /Bi ₂ WO ₆	100	45	Fu ve diğ. (2013)
NiO	100	60	Hayat ve diğ. (2011)
CeO ₂ /MgAl	50	420	Valente ve diğ. (2011)
Bi ₂ MoO ₆	90	480	Yin ve diğ. (2010)

2.4. FOTOKATALİTİK AKTİVİTEYİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Fotokatalitik aktivite, fotokatalitik reaksiyonun bağıl veya kesin hızı olarak tanımlanmaktadır (Kaneko ve Okura, 2002). Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi; yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu, kristal boyutu ve kristal türü, ilave edilen metal iyonunun türü, miktarı ve bunlardan oluşan oksitler, uygulanan ışın şiddeti ve ışınlama süresi, ortam sıcaklığı, çözeltideki kirlilik derişimi, ortamda bulunan anyon ve katyonlar ve pH gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Bu faktörlerin hemen hepsi, katalizör yüzeyine gönderilen ışığın absorplanan miktarı, elektron ve boşlukların yeniden birleşmesi ve katalizör yüzeyindeki “aktif kısımların” azlığı veya fazlalığı ile yakından ilişkilidir.

2.4.1. Yüzey Alanı ve Partikül Boyutu

Fotokatalitik olarak herhangi bir kirliliğin katalizör yüzeyinde parçalanarak uzaklaştırılması katalizör yüzeyinde gerçekleştiği için, katalitik aktivite doğrudan adsorpsiyonun gerçekleştiği toplam yüzey alanına ve buna bağıl olarak tanecik boyutuna önemli ölçüde bağıl olacaktır. Bu parametre üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen, fotokatalitik aktivitenin yarı iletkenin yüzey alanından ve tanecik boyutundan nasıl etkilendiği, henüz kesinlik kazanmamıştır (Cazla ve diğ., 2007; Carrera ve diğ., 2007; Jui ve diğ., 2007). Bazı çalışmalarda, katalizörün tanecik boyutu küçük olduğu zaman bu iki yükün (e^-_{IB} ile h^+_{DB}) birbirine çok yakın olacağı ve bunların yeniden birleşme olasılığının fazla olacağı ifade edilirken (Almquist ve Biswas, 2002;

Wang ve diğ., 1997), başka çalışmalarda ise bu yüklerin yüzeye daha kolay göç edebileceği ve yüklerin birbirinden ayrı tutulmasını sağlayan tuzakların bulunduğu kısımlara kolayca ulaşabileceği belirtilmektedir (Cao ve diğ., 1999; Kim, 2001).

Tanecik boyutu küçük olan yarı iletkenlerde, iletkenlik bant enerji seviyesi normalden daha yüksek bir değere ulaşırken, değerlik bant seviyesi değişmeden kalır. Bundan dolayı, tanecik boyutu büyüdükçe bant boşluk enerjisi de orantılı olarak daha büyük olacağından yarı iletken, üzerine düşen ışığın çok az kısmını absorplayabilecektir. Bunların sonucunda da yarı iletkenin fotokatalitik etkinliği son derece az olacaktır. Ancak, tanecik boyutunun çok azalmasının da, fotokatalitik aktivitenin her zaman artacağı anlamına gelmediği de bazı deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir (Wang ve diğ., 1997; Zhang ve diğ., 1998).

2.4.2. Metal İyonu İlavesi

Fotokatalitik aktivite gösteren yarı iletken, başka bir faz ile temas ettiği zaman, yarı iletken içerisinde yeniden bir yük dağılımı olmaktadır. Hareketli yük taşıyıcıları, yarı iletken ve temas ettiği faz arasında transfer olduğunda, yarı iletkenin elektronik bant potansiyeli, yüzeye yakın bölgelerde yükün birikmesine ve/veya tükenmesine bağlı olarak bozulabilmektedir. Sonuçta, bantlar yukarı yüzeye doğru (n-tipi yarı iletkenlerde olduğu gibi) veya aşağı yüzeye doğru (p-tipi yarı iletkenlerde olduğu gibi) yüzeye yaklaşabilmektedirler. Örneğin TiO_2 yüzeyinde doğal olarak, oksijen atomlarının uzaklaşması ile oluşan oksijen boşlukları nedeni ile beş koordinasyona sahip Ti^{3+} bölgeleri oluşur. Bu bölgeler güçlü elektron tuzakları görevi görerek, yarı iletkenin yüzey bölgelerinin negatif olarak yüklenmesine neden olur. Bu etkiyi dengeleyebilmek için yarı iletken içerisinde pozitif yüklü tabakalar oluşturularak, elektriksel potansiyelinde kaymanın, dolayısı ile bağlayıcı bağların yukarı kaymasının gerçekleşmesi sağlanmaktadır.

İlave edilen metalin derişimi de fotokatalitik aktivitede önemli rol oynamaktadır. Bazı çalışmalarda, yüksek derişimde metal iyonunun ilave edildiği durumlarda, yarı iletken yüzeyindeki aktif bölgelerin azalması, fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olabileceği öne sürülmüştür (Sayılkan, 2007).

2.4.3. Işık Şiddeti

Fotokatalitik aktivitenin başlatılması için yarı iletkenler, sahip oldukları bant boşluğu enerjisine eşit veya daha büyük bir ışınla uyarılmak zorundadırlar. Fotokataliz tepkimesinde kullanılacak yarı iletkenin türüne göre, kullanılan ışığın şiddetine bağlı olarak fotokataliz tepkimesinde bazı değişiklikler meydana gelebilmektedir. Katalizör yüzeyi, düşük ışın şiddetine sahip bir ışınla ışınlandığında, parçalanma tepkime hızı ışının yoğunluğu ile doğrusal olarak artış göstermektedir. Orta şiddette ışın ile ışınlandırıldığında hız, ışık yoğunluğunun karesi ile orantılı olarak artmaktadır (Xiao ve diğ., 2007). Işın şiddeti daha da artırıldığında, gözlenen etki düşük ışın şiddeti ile hemen hemen aynıdır, yani hız ışının yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Eğer çok yüksek ışın şiddeti kullanılacak olursa, bazen elektron ve boşluk çiftinin yeniden bir araya gelmesi söz konusu olabiliyor ki, bu durumda hız arzu edilen oranda artmamış olmaktadır. Işın kaynağı olarak ultraviyole ışın yerine, doğrudan güneş ışınları kullanıldığında, belli bir süre sonunda fotokatalitik parçalanma hızının, başlangıçta arttığı, belirli bir süre sonunda ise sabit kaldığı belirlenmiştir (Almquist ve Biswas, 2002; Ku ve diğ., 2006). Bunun nedeni, belirli bir süre sonunda ışın yoğunluğunda çok fazla değişimin olmamasıdır.

2.4.4. Başlangıç Kirlilik Derişimi

Fotokatalitik amaçla kullanılacak olan bir yarı iletkenin aktivitesi, ortamda bulunan kirliliğin miktarına da son derece bağlıdır. Genellikle belli bir seviyeye kadar, kirlilik (örneğin boya) derişimindeki artışın, kirliliğin parçalanma hızını artırdığını, ancak derişimde belirli bir seviyeden sonra görülen artışın, kirliliğin parçalanma hızında önemli bir azalmaya sebep olduğu belirlenmiştir. Bir yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesi, dolayısıyla kirliliğin parçalanma hızı, yarı iletken yüzeyinde kirliliği yükseltgeyerek parçalanmasına sebep olan $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile son derece ilişkilidir. Kirliliğin başlangıç derişimi belirli bir değere kadar arttığı zaman, yükseltgeyici türler ile kirlilik oluşturan moleküller arasında gerçekleşen tepkimenin hızı da artmaktadır. Bu durumda ortamda bulunan kirlilik kolayca yükseltgenerek parçalanmakta ve zararsız türlerin oluşumu kolayca gerçekleşmektedir. Ancak, kirliliği oluşturan molekül derişimi belli bir değer üzerinde olduğu zaman, yarı iletkenin katalitik aktivitesinde azalma ortaya çıkmaktadır. Çünkü kirlilik oluşturan moleküller, yarı iletkenin yüzeyine

düşen ışınla aktif hale geçen bölgelerin kapatılmasına neden olarak, kirliliklerin yükseltgenerek parçalanmasını sağlayan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşmasını engellemektedir. Diğer bir olası sebep ise, ortamdaki kirlilik moleküllerinin derişiminin artması sonucu, katalitik aktivitenin oluşumunu sağlayan ultraviyole ışınlarının önemli bir kısmı, TiO_2 moleküllerine göre, kirlilik oluşturan moleküller tarafından daha çok absorplanarak, yarı iletken yüzeyinde kirlilik moleküllerinin parçalanmasını sağlayan $\cdot\text{OH}$ ve $\text{O}_2\cdot^-$ radikallerinin oluşumunun engellenmesi nedeniyle fotokatalitik parçalanma tepkimesinin hızının yavaşlamasına neden olmaktadır (Sakthivel ve diğ., 2003; Daneshvar ve diğ., 2003; So ve diğ., 2002).

2.4.5. Fotokatalizör Miktarı

Fotokatalitik tepkimelerde, yarı iletken yüzeyine düşen ışın fotonlarının tamamen soğurulabilmesini sağlamak ve gereksiz yere fazla miktarda yarı iletken kullanımından kaçınmak için, maksimum fotokatalitik aktivite sağlayan katalizör miktarının belirlenmesi gereklidir. Ancak, gerekli olan katalizörün optimum miktarının ne olacağı aynı zamanda ortamdaki kirlilik derişimi ile doğrudan ilişkilidir (Kabra ve diğ., 2004; Neppolian ve diğ., 2002).

Katalizör miktarının etkisini, fotokataliz tepkimesinin gerçekleştirildiği ortamlar göz önüne alınarak iki farklı şekilde değerlendirmek gerekir. Eğer fotokatalitik parçalama tepkimesi, katalizör ve kirlilik moleküllerinin bir arada bulunduğu bir süspansiyonda gerçekleştiriliyorsa, katalizör miktarı değıştikçe fotokatalitik aktivitesi de değışmektedir. Ancak maksimum miktarının ne kadar olacağı, katalizörün sentez yöntemine, yüzey özelliklerine (tanecik boyutu, yüzey alanı vb) ve parçalanacak moleküllerin yapısına son derece bağlıdır. Bu tür ortamlarda genellikle, katalizör miktarı belli bir orana kadar arttıkça, kirlilik oluşturan moleküllerin fotokatalitik parçalanma hızı da doğrusal olarak artmaktadır. Fotokatalitik parçalanma hızı, katalizör miktarı, belirli bir değerin üzerinde olduğunda yavaşlamaktadır. Bu azalmanın değışik nedenleri olabilir. Katalizör miktarı arttıkça, süspansiyon içerisinde gönderilen ışın etkisi ile uyarılarak aktif hale geçen yarı iletken taneciklerin yanında, ışın ile etkileşemediği için temel halde duran tanecikler de mevcut olacaktır.

Bunun dışında, taneciklerin agglomerasyonu ve çökmesi de olumsuz etki eden faktörlerdir. Bu durumda yarı iletken, boya ve ışın absorpsiyonu için uygun olmayan yüzeylere sahip olacaktır. Eğer fotokatalitik tepkime, yarı iletken içeren ince bir film şeklinde kaplanmış yüzeyde gerçekleştiriliyorsa, kaplamanın bileşimi fotokataliz tepkimesini değiştirmekte önemli rol oynamaktadır. İnce film fotokatalizörlerde, kaplamadaki yarı iletkenin katı oranı arttıkça fotokatalitik parçalanma hızı da artış göstermektedir. Bunun nedeni olarak, kaplama yüzeyine düşürülen ışın etkisi ile aktif hale geçecek yüzey alanının artması sonucu, yüzeyin hidrofilik özellik kazanmış olması ileri sürülebilir. Çünkü bu durumda, hidrofilik özellik sayesinde, çözelti ortamında yükseltgen olarak davranan radikal türlerin de miktarının artması ile katalitik aktivite de artmış olacaktır.

2.4.6. Su Molekülünün Etkisi

Yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesine su moleküllerinin önemli bir etkisi vardır. Fotokataliz ortamında bulunan su molekülleri, yarı iletkenin ultraviyole ışınları ile etkileşmesinin hemen ardından, yüzeyden oksijen atomlarının ayrılması ile oluşan boşluklara, yükseltgen olarak etki yapacak olan hidroksil radikallerini oluşturmak üzere yüzeyden ayrılır. Hemen ardından yarı iletken yüzeyine adsorplanan kirlilik moleküllerinin tam bir mineralizasyona uğrayacağı parçalanma tepkimesi gerçekleşir. Yarı iletkenin yüzeyine adsorplanarak bağlanacak olan su moleküllerinin olmadığı bir reaksiyon ortamında, yükseltgen olarak davranıp kirlilik moleküllerinin parçalanarak zararsız ürünlere dönüşümünde önemli rol oynayan hidroksil ve/veya peroksit radikallerinin oluşumu söz konusu olmayacaktır. Bunun etkisiyle de, fotokataliz tepkimesi önemli ölçüde yavaşlayacaktır. Fotokataliz tepkimelerinde, yarı iletkenin gerek tanecik olarak, gerekse ince bir film şeklinde kullanılmasında, yarı iletken yüzeylerinin hidrofilik özellik kazanması önemli bir rol oynamaktadır.

2.5. İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktif ara ürünler olduğu düşünülmektedir (Glaze ve diğ., 1993).

Hidroksil radikalleri (OH^\bullet), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler (Sedlak ve Andren, 1991). Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırlar (Zepp ve diğ., 1987).

Doğal sulardaki OH^\bullet konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısıl değişimlere olduğu kadar suyun bileşimine de bağlıdır. Nitrat fotolizi, deniz suyunda önemli bir radikal kaynağıdır. Hidrojen peroksit (H_2O_2) göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli OH^\bullet kaynağıdır. Hidrojen peroksit suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal hümik maddeler oksijeni süperoksit anyonu ($\text{O}_2^{\bullet-}$) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de H_2O_2 oluşumuna neden olmaktadır (Cooper ve Zika, 1983). Hidrojen peroksidin doğrudan fotolizi OH^\bullet oluşturmaktadır, fakat H_2O_2 güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı için bu prosesle OH^\bullet oluşumu nispeten yavaştır (Zepp ve diğ., 1987).



Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede daha az seçicidirler ve hız sabitleri ozon, H_2O_2 ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla "ileri oksidasyon prosesleri" ya da OH^\bullet oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak bilinmektedir (Topudurti ve diğ., 1993).

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2 , ozon) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır (Kochany ve Bolton, 1992).

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit, çinko titanat gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır.

2.5.1. UV/Oksidasyon Teknolojileri

UV/Oksidasyon Teknolojileri, ya uygun bir oksidan madde (hidrojen peroksit yada ozon) ilavesiyle homojen bir ortamda ya da yarı iletken partiküller (örn. titanyum dioksit, çinko oksit) içeren heterojen bir ortamda meydana gelmektedir (Rajenshwar, 1996). Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre de homojen prosesler (UV/H₂O₂, UV/O₃) ve heterojen prosesler (yarı iletken partiküllerin fotolizi) olarak adlandırılmaktadır. OH[•], fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyonla da meydana gelmektedir. Fenton prosesinde OH[•], hidrojen peroksitin Fe⁺² ve Fe⁺³ tuzlarıyla reaksiyona girmesi ile meydana gelmektedir (Sun ve Pignatello, 1993).

2.5.1.1. Homojen prosesler

UV radyasyonu/hidrojen peroksit (UV/H₂O₂) prosesi: Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidanlardır (Prat ve diğ., 1988). Hidrojen peroksit UV ışınlanması altında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile hidrojen peroksitin ışınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen OH[•] oluşturmaktadır (Draper ve Crosby, 1984). H₂O₂ tarafından UV radyasyonunun maksimum absorpsiyonu yaklaşık 220 nm'de meydana gelmektedir. H₂O₂'in UV ışığıyla fotolizi ile OH[•] oluşumu aşağıdaki denklemlerle verilmektedir.



UV radyasyonu/ozon (UV/O₃) prosesi: Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, OH[•] oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H₂O₂ oluşturmaktadır (Topudurti ve diğ., 1993). Bu reaksiyon aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir.



ya da



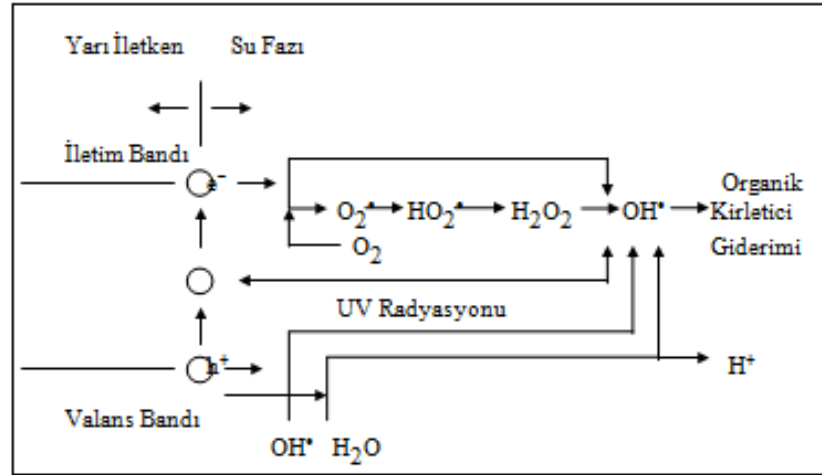
2.5.1.2. Heterojen prosesler (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi)

UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, bir çok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücüde süspansiyon halinde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır (Bahnmann ve diğ., 1991).

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe_2O_3 , SrTiO_3 , In_2O_3 , $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$, WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve ZnFe_2O_4 gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır (Malati, 1995; Ha ve Anderson, 1996).

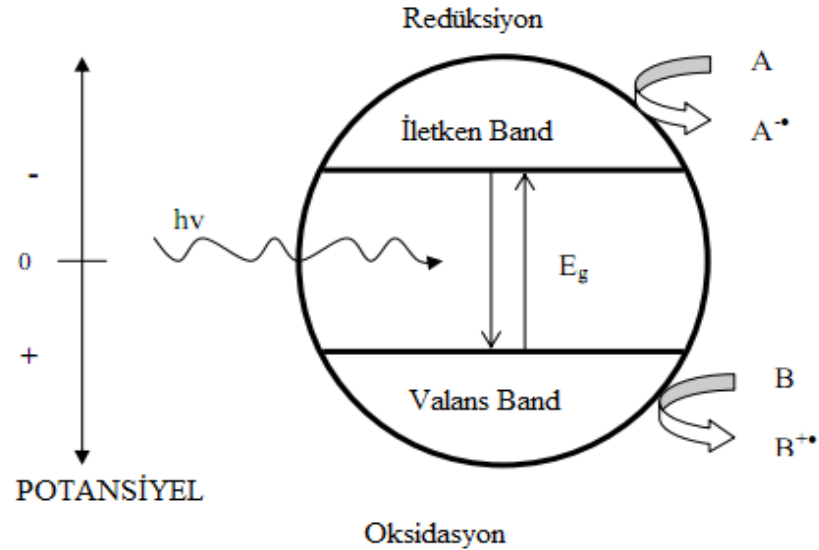
Daha evvel de bahsedildiği üzere yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletken kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir (Pelizzetti, 1990). Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.





Şekil 2.4: Yarı iletken partikülde hidroksil radikalinin oluşum mekanizması.

UV ışınlaması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH^- iyonları ve H_2O molekülleri, TiO_2 yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH^- ve H_2O gruplarının TiO_2 'in valans bant boşlukları ile OH^\bullet oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür (Turchi ve Ollis, 1990). Radikal oluşumu bir başka gösterimle şöyledir:



Şekil 2.5: Fotokatalitik arıtma sistemlerinin genel mekanizması.

(A, indirgenebilir ve B, oksitlenebilir maddeler) (Yiğit ve diğ., 2007)

Yarı iletkenlerde OH[•] oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

1. Valans bandı boşluklarının adsorblanan H₂O ya da yüzey OH⁻ grupları ile reaksiyonu yoluyla;



2. O₂^{-•} 'den, H₂O₂ oluşumu yoluyla; Yüzeğe adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu (O₂^{-•}) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda O₂^{-•} ile H⁺ reaksiyonundan perhidroksil radikali (HO₂[•]) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



H₂O₂'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması OH[•] meydana getirmektedir (Pelizzetti ve diğ., 1990). H₂O₂, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve OH[•] meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen H₂O₂ fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen H₂O₂ fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.

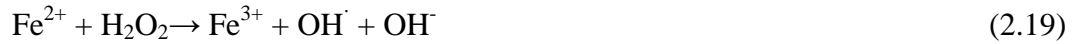


Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında olabilmektedir (Tseng ve Huang, 1991).



2.5.2. Fenton Prosesi

Bir ileri oksidasyon prosesi olan Fenton yaklaşık 100 yıl önce keşfedilmiştir. Ancak, bir oksidasyon prosesi olarak kullanımı 1960'lardan sonrasına rastlamaktadır. Fenton prosesi biyolojik parçalanabilirliğin artırılması, toksisitenin azaltılması, koku ve renk gideriminde etkili olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem asidik koşullarda $FeSO_4$ ve H_2O_2 'nin birbirleriyle reaksiyona girerek kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerinin oluşturulması esasına dayanmaktadır.



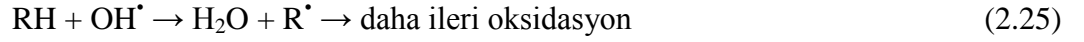
Demir iyonu, H_2O_2 'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri seklindedir.



Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksidi kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe^{+3} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır.



Hidroksil radikalleri protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir.



Fenton prosesi, genel olarak dört aşamada gerçekleşmektedir: pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir (Bidga, 1995).

Fenton proses H_2O_2/Fe^{+2} oranına bağlı olarak farklı arıtma fonksiyonlarına sahiptir. Fe^{+2} miktarının H_2O_2 'den fazla olması halinde arıtımda oksidasyon yerine kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır.

Fenton prosesinin başlıca avantajları şunlardır:

- Hem demir hem de hidrojen peroksidin ucuz olması.
- Homojen katalitik yapısından dolayı kütle transfer sınırlamasının olmaması.
- Prosesin teknolojik olarak basit olması.

Fenton proseslerinin en büyük dezavantajı, etkin çalışma pH aralığının sınırlı olması ve kullanılan demirli katalizörün çöktürülmesi sonucu oluşan arıtma çamurunun yeniden arıtılması gerekliliği ve buna bağlı olarak arıtım maliyetinin artması gibi nedenlerden dolayı tek başına uygulanamamasıdır.

Fenton prosesini etkileyen faktörler:

- ❖ pH: Fenton prosesle kirleticilerin parçalanmasında işletme pH' ı etkin bir parametredir (Lin ve Lo, 1997; Kang ve Hwang, 2000). Fenton prosesle yapılan çalışmalarda, çoğunlukla optimum pH olarak 3 bulunmuştur (Neyens ve Baeyens, 2003). Daha düşük pH' larda $[Fe^{+2}(H_2O)]^{+2}$ oluşumu meydana geldiğinden daha az hidroksil radikali üretilmektedir. $pH > 4$ olması halinde Fe^{+2} komplekslerinin oluşumundan dolayı parçalanma hızı azalır.
- ❖ Demir iyonu konsantrasyonu: Demir iyonu konsantrasyonunun artmasıyla parçalanma hızı artar. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Hatta, fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarı artmaktadır.

- ❖ Hidrojen Peroksit konsantrasyonu: Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır (Kang ve Hwang, 2000). Ancak, fazla miktarda hidrojen peroksit konsantrasyonu durumunda hidroksil radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir. Aynı zamanda fazla hidrojen peroksit konsantrasyonu KOİ' nin artmasına da neden olmaktadır.
- ❖ Sıcaklık: Fenton prosete diğer etkin parametre sıcaklıktır. Yapılan bir çalışmada 30°C optimum sıcaklık olarak bulunmuştur (Lin ve Lo, 1997). Sıcaklığın 10 °C'den 40 °C' ye artmasıyla parçalanma veriminin değişmediği, 40 °C üzerinde hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanmasının artmasından dolayı soğutma işleminin yapılması gerektiği tavsiye edilmiştir (Rivas ve diğ., 2001).
- ❖ Kirletici konsantrasyonu: Genellikle, daha düşük kirletici konsantrasyonu uygundur. Endüstriyel atık sular için çoğu zaman Fenton prosesle oksidasyondan önce seyreltme gerekmektedir. Fenton prosesle p-klorofenol'ün oksidasyon karakteristiğinin araştırıldığı çalışmada, p-klorofenol'ün parçalanma ürünü olan klor iyonunun 50 mM olması halinde Fenton prosesle p-klorofenol'ün parçalanma veriminin oldukça azaldığı bulunmuştur (Kwon ve diğ., 2004).
- ❖ Tamponlayıcı tipi: pH ayarlamada kullanılan tamponlayıcının tipi de önemlidir. En yüksek oksidasyon verimini asetat tamponu verirken, en az verim fosfat ve sülfat tamponu ile elde edilmektedir (Benitez ve diğ., 2001).

2.6. FOTOREAKTÖRLER

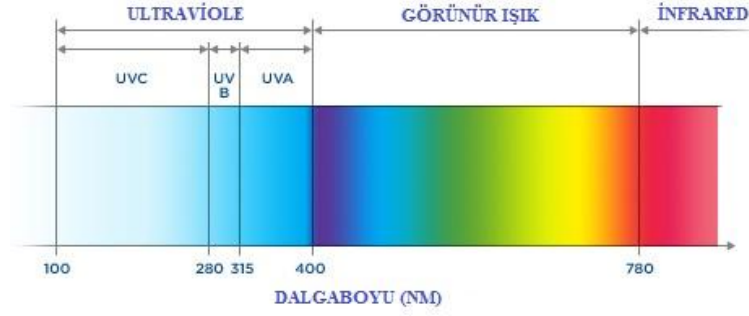
Fotoreaktör tasarımıdaki ilk aşamalar; ışık kaynağı, ışınlama sistemi, reaktör tipi ve en uygun katalizörün seçilmesidir. Tasarım aşamasında, birçok reaktör tipinin incelenmesi gerekli olabilir. Çoğu durumda, özellikle reaksiyon kinetiği bilinmiyorsa laboratuvar

deneyleri ve/veya pilot tesis çalışmaları gerçekleştirilir. Bu sonuçlar daha sonra ölçek yükseltilmesinde kullanılabilir (Rajenshwar, 1996).

Reaktör tasarımı ya sabit yatak ya da akışkan yatak olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir (Ha ve Anderson, 1996; Mehos ve Turchi, 1993; Haarstrick ve diğ., 1996). Eğer sabit yataklı reaktör kullanılırsa, katalizör ince bir tabaka şeklinde uygulanır ve büyük reaktör hacmi gereklidir. Akışkan yataklı fotoreaktörler temas veriminin artırılması için daha uygundur. Fotoreaktör tipinin seçilmesinde bazı faktörlere öncelikle dikkat edilmesi gerekmektedir. Bu faktörler aşağıda sırasıyla sunulmaktadır (Rajenshwar, 1996).

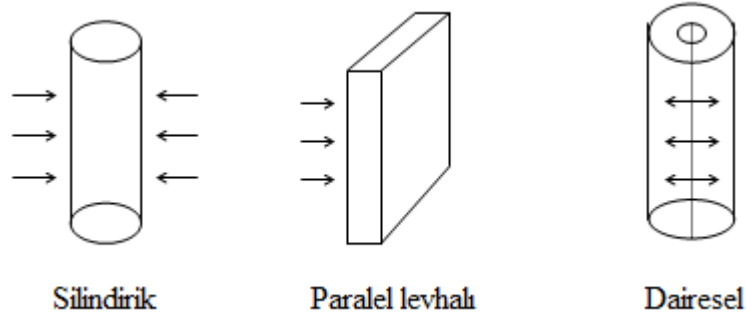
1. Işık kaynağı: Bir fotoreaktörün performansı, ışık kaynağına bağlıdır. Lamba seçimi reaksiyon enerji gereksiniminin lamba özellikleriyle karşılaştırılmasıyla yapılır. Eğer ışık kaynağı reaktöre daldırılacaksa çözeltilinin ışık ile temas etmemesi için lamba cam bir kılıfa yerleştirilir. Fotokatalitik bozunma prosesinde ışık kaynağı olarak düşük, orta ve yüksek basınçlı civa lambaları, ksenon lambaları, civa/ksenon lambaları, güneş ışığı kullanılmaktadır (Malati, 1995; Ha ve Anderson, 1996). Güneş enerjisinin kullanılması düşünülüyorsa, güneş ışığının UV bölümünün oldukça az olduğu hatırlanmalıdır.

Bir fotokatalitik reaktörde UV-A (320-380 nm) düşük şiddetli UV-A ışınımı sağlayan florasan lamba ile sağlanır. Yüksek, orta ve düşük UV spektrumunda yüksek şiddetli ışınım yayan orta basınçlı civa lambaları da kullanılır. Buna rağmen, eğer reaktör kувartzdan yapılmamış ise düşük (UV-C; 200-280 nm) ve orta (UV-B; 280-315 nm) civa lambasından yayılan ışık kesilir (Thiruvengkatachari ve diğ., 2008).



Şekil 2.6: Manyetik spektrumda UV bölgesinin gösterimi.

2. Reaktör geometrisi: Fotoreaktörler için reaktör geometrisi çok önemlidir. Bir fotoreaktörün geometrik şekli genellikle ışınlamadan maksimum fayda alınacak şekilde seçilir. En yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri silindirik, paralel levhalı ve daireseldir. Her üç reaktör için ışınlama reaktör yüzeyine dikey yöndedir. Eğer reaktör sürekli ise, reaktörü eksen yönünde ışınlamak da uygundur.



Şekil 2.7: Fotoreaktörlerde en yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri (Arslan, 2007).

3. Reaktör materyali: Fotoreaktörler için inşa materyalinin seçimi, kullanılacak materyalin ışık geçirgenliği sağlayacak özellikte olmasının gerekli oluşu nedeniyle sınırlıdır. Tasarımcı farklı tipte camlar arasında seçim yapmak durumundadır. Ticari olarak bulunabilen materyaller; optik cam, pyreks cam, vycor cam ve kuvarstır. Kuvars en iyi ışık geçirgenliği sağlar, fakat maliyeti diğerlerinden çok daha yüksektir. Bununla birlikte, düşük dalga boylarında (<300 nm) kuvars en uygun materyaldir. Işık geçirgenliğindeki azalma, reaktör duvarının kalınlığı ile de artmaktadır. Bu yüzden reaktör boyutu, işletme sıcaklığı ve basınç aralıkları da sınırlıdır. Bu çalışmada üç boyunlu, silindirik, düz tabanlı, kuvars bir reaktör kullanılmıştır.

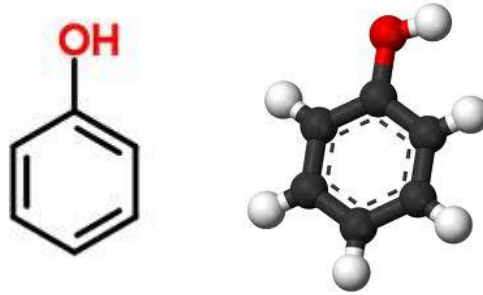
4. Karıştırma ve akım karakteristikleri: Homojen fotoreaksiyonlar için reaktanların fotonlarla temasının sağlanması gereklidir. Bu tür temaslar reaktör içindeki karıştırma ve akım karakteristiklerine bağlıdır. Katalizörlerin mevcut olduğu fotoreaktörler için reaktanlar, fotonlar ve katalizörler arasındaki temas çeşitli yollarla sağlanabilir. Reaktörün karıştırılması, karıştırıcılar vasıtasıyla sağlanabilmektedir, özellikle sıvı-katı fotoreaktörler için bu en kolay yöntemdir. Reaktör, katalizörün sürekli hareketini sağlamak için döndürülerek de karıştırılabilmektedir. Bu çalışmada kullanılan fotoreaktör sistemi kendinden karıştırmalı bir yapıya sahiptir. Sistem içerisinde manyetik karıştırma sağlanmaktadır.

2.7. FENOL'ÜN FOTOKATALİTİK BOZUNMA REAKSİYONLARI

2.7.1. Fenol Hakkında Genel Bilgi

2.7.1.1. Fenol Tanımı ve Özellikleri

Eski adıyla “karbolik asit” olarak bilinen fenol, tatlımsı katran kokulu renksiz kristaller halindedir. Fenoller, benzen halkasına doğrudan bağlı hidroksil grubu bulunduran bileşiklerdir. Fenol monohidroksibenzenin (C_6H_5OH) özel adı ve ayrıca hidroksibenzenden türemiş olan bileşik sınıfının genel adıdır (Odabaşoğlu, 2005).



Şekil 2.8: Fenol'ün açık formülü ve yapısı.

Fenol ilk defa 1839 yılında F. Runge tarafından kömür katranından ayrılmış ve “karbolik asit” olarak adlandırılmıştır. Bu tarihten sonra fenol'ün benzenin sülfolanması ve sülfonun hidrolizi yoluyla ilk defa sentetik olarak elde edilmesine kadar geçen sürede kömür katranı fenol elde edilmesinde kullanılan tek kaynak olma özelliğini korumuştur (Ullman, 1962).

Fenol'ün bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Fenol'ün fiziksel özellikleri (Kirk Othmer, 1982).

ÖZELLİKLER	
Formül	C ₆ H ₅ O ₆
Molekül ağırlığı, g	94,144
Erime noktası, °C	40,90
Kaynama noktası, °C	181,75
Yoğunluğu, g/cm ³	1,05760
Parlama noktası, °C	79
Erime ısısı, kal/g	29
Buharlaşma ısısı, kal/g	103,4
Yanma ısısı, kal/g	779
Refraktif indeksi (n)	1,5425
200°C'de disosiasyon sabiti (K)	1,28*10 ⁻¹⁰

Fenol'ün erime noktası su içeriği ile değişir. 65,3 °C sıcaklığın üzerinde fenol ve su her oranda birbirine karışabilir. Fenol etil eter, metil alkol, karbon tetra klorür, asetik asit, gliserol, sıvı kükürt ve benzende çözünür (Kirk Othmer, 1982).

Fenol bileşiği su molekülleri ile hidroksil gruplarının varlığı nedeniyle kuvvetli hidrojen bağları yapabilirler ve bu nedenle suda çözünebilirler. Bu hidrojen bağları fenollerin asosiye olmasına neden olduğundan aynı molekül ağırlığına sahip olan hidrokarbonlardan daha yüksek kaynama noktasına sahiptirler (Odabaşoğlu, 2005).

2.7.1.2. Fenol'ün Kullanım Alanları

Fenol'ün en çok kullanıldığı alan, fenolik reçine üretimidir. Fenolik reçineler ise inşaat, otomotiv ve ev aletleri endüstrilerinde kullanılmaktadır. Patlayıcı maddelerin, farmasotik ürünlerin, boyar maddelerin, emülgatörlerin, yumuşatıcıların, yağlama yağlarının, bitki koruma ilaçlarının, plastik maddelerin ve diğer birçok kimyasal ürünlerin üretiminde fenol'ün ara ürün olarak önemli bir yeri vardır (Alpagut, 1995). Fenol ve türevleri sentetik reçinelerin, kauçuk işleme ve yalıtım malzemelerinin, yüksek sürtünmeye dayanıklı maddelerin üretiminde, biyosid, dezenfektan, boya, antioksidan, orlon üretimi, azot işleme, tekstil sanayi, fiberglas üretimi, dökümhaneler, patlayıcı maddeler ve fotoğrafçılıkta kullanılan bazı kimyasalların üretiminde ayrıca katı ve sıvı yakıtların işlenmesi sırasında yan ürün olarak kullanılmaktadırlar (Yıldız, 2004).

2.7.1.3. Fenol'ün Toksik Etkisi

Fenol bileşiği çok düşük konsantrasyonda dahi suda tat ve koku problemi oluşturan, yüksek konsantrasyonlarda ise insan ve su yaşamı bakımından toksik etkisi bulunan bir grup organik bileşiklerdir. Fenolik bileşiklerin pek çoğunun tehlikeli ve zehirli yapısından dolayı çevre koruma dernekleri tarafından denetlenmeleri istenmektedir. Çünkü önlem alınmadığı için veya kaza ile yüzey sularına karışan fenoller yok olmaksızın uzun süre sularda kalabilirler.

Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından fenoller için sularda izin verilebilir konsantrasyon 0,5 µg/L ve izin verilebilecek maksimum konsantrasyon 0,002 µg/L olarak belirlenmiştir. Türk standartlarında da izin verilebilecek maksimum fenol konsantrasyonu 0,002 µg/L olarak belirlenmiştir. 2 mg/L fenol konsantrasyonu balıklar için toksiktir ve 10-100 mg/L arasındaki konsantrasyonlar 96 saat içinde sucul yaşamın ölümüyle sonuçlanmaktadır (Korbahti ve Tanyolaç, 2003). Fenolik bileşikler, WHO tarafından belirlenen 126 öncelikli kirletici arasında 11. sırada yer almaktadır (Caturla ve diğ., 1988). En önemli nokta zehirli kirleticilerin besin zinciri içinde birikmeleridir. Bu ise insanlar için kanserojen etkiye neden olmaktadır (Anthony, 1981).

Fenol buharı solunduğunda solunum yollarına ciddi şekilde zarar verir. Kapalı çalışma alanlarında izin verilen maksimum fenol konsantrasyonu 5 ppm'dir. Uzun süreli fenol buharına maruz kalındığında ise kronik zehirlenme ortaya çıkar. Kronik zehirlenme karaciğer ya da böbreklere aşırı zarar verdiği durumda ölüm ile sonuçlanabilir (Sax, 1975). Ancak solunum yolları zehirlenmesi oldukça seyrekdir (Alpagut, 1995).

2.7.1.4. Fenol'ün Oluşturduğu Kirlilik

Endüstride fenol kullanım alanlarının her biri birer endüstriyel fenolik kirletici kaynağıdır. Petrokimya, petrol rafinerileri, kok fabrikaları, plastik ve reçine, deri ve tekstil üretim fabrikalarının içinde bulunduğu pek çok endüstrinin atık suyunda fenolikler bulunmaktadır (Rengaraj ve diğ., 2002). Tablo 2.3'te temel atığı fenol olan endüstriler ve rapor edilen fenol konsantrasyonları yer almaktadır.

Tablo 2.3: Ana atığı fenol olan endüstriler (Metcalf ve Eddy, 2003).

Sanayi	Fenol Konsantrasyonu (mg/L)
Petrol rafinerileri	40-185
Petrokimya	200-1220
Tekstil	100-150
Deri	4,4-5,5
Kok fırınları	600-3900
Kömür gazlaştırma	1700-7000
Demir sanayi	5,6-9,1
Kauçuk sanayi	3-10
Selüloz ve kağıt sanayi	22
Fenolik reçine	1600
Fiber glas	40-2564
Boya üretimi	1,1

2.7.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan katalizör hazırlama metodları hakkında bilgi verilmiştir.

2.7.2.1. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem ilk olarak, 1839 yılında Alman kimyacı Robert Bunsen tarafından, kalın duvarlı cam tüp içerisinde 200 °C ve 100 bar üzerindeki sıcaklık ve basınçta, sulu çözelti içerisinde kimyasalları reaksiyona sokarak baryum karbonat ve stronsiyum karbonat sentezlemesi ile gerçekleştirildi. Hidrotermal yöntem genellikle suyun mevcudiyetinde yer alan prosesi ifade etmek için kullanılır. Tek kristallerin sentezinde kullanılan, yüksek basınç altında sıcak su içerisinde malzemenin çözünürlüğüne bağlı olan bir yöntem olarak tanımlanmaktadır. Hidrotermal sentez yöntemi, olağan koşullarda çözünmeyen maddeleri yüksek sıcaklık ve basınçta çözmek ve kimyasal etkileşimlerle ürünü kristal yapıda sentezlemek amacıyla yapılmaktadır. Bu yöntem yüksek sıcaklık katı-hal reaksiyonları için oldukça elverişlidir. Bunun yanında serbest tek kristalin büyütülmesi ve saflaştırılması açısından da önemlidir.

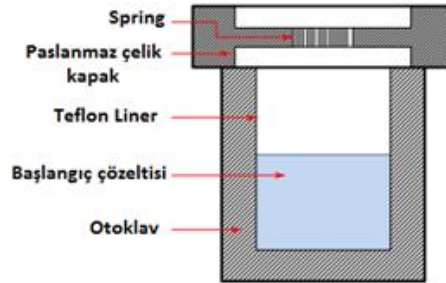
Hidrotermal çözücüler 100 °C ve 1 atm üzerindeki sıcaklık ve basınçta özellikle kritik noktalarda değişik özelliklere sahiptir. Hidrotermal reaksiyonları anlamak için hidrotermal koşullar altında çözücü özelliklerinin iyice bilinmesi gerekir. Bu yöntemde kullanılan yüksek sıcaklıktaki su, başlangıç maddelerinin dönüşümü için önemli rol oynamaktadır.

Su, 100-150 °C ve 150-375 °C arası koşullarda sırasıyla ‘kızgın’ ve ‘süperkritik’ olarak isimlendirilir. Süperkritik akışkanlar hem sıvı hem de gaz özelliği gösterirler. Yüksek viskoziteye sahiptirler ve oda koşullarında çok düşük çözünürlük gösteren kimyasal bileşikler kolaylıkla çözerler. Süperkritik su, benzersiz meta stabil fazların ve tek kristallerin sentezi için mükemmel bir reaksiyon ortamı sağlar. Kızgın su, reaktifleri çözme yeteneğine sahiptir ve iletimin daha iyi gerçekleşmesi ve reaktiflerin karışması için iyi bir reaksiyon ortamıdır.

Su kullanımının en büyük avantajlarından biri, çevresel olarak yararlı olması ve diğer çözücülerden daha ucuz olmasıdır. Toksik, yanıcı, kanserojen ve mutajen olmayan, termodinamik olarak kararlı bir maddedir. Bir başka avantajı da çok uçucu bir madde olmasıdır. Böylece ürün çok kolay bir şekilde elde edilebilir.

Bu yöntemde sıcaklık, basınç ve mineralleştiriciler başlangıç maddelerinin çözünürlüğünü arttırmak ve istenilen fazın oluşumu doğrultusunda çözelti koşullarını değiştirmek için kullanılır. Mineralleştiriciler çözünen kompleksler oluşturarak başlangıç maddelerinin çözünürlüğünü arttıran kompleks ajanlarıdır.

Hidrotermal sentezi sonsuz sınırlar içinde tarif etmek gerekir. Hidrotermal sentez 1 atm den daha büyük ve oda sıcaklığının üzerinde sulu ortamdaki her bir heterojen reaksiyona uygulanabilir.



Şekil 2.9: Otoklav.

Hidrotermal sentez yöntemi; cihaz, sıcaklık ve basınç uygulamalarının kontrolünü, çözünürlük ölçümlerini ve kristallenme kinetiğini içerir. Bunların her biri hidrotermal çalışmada son derece önemlidir. Hidrotermal sentezlerde gerekli olan basınçları

sağlamak için özel nitelikteki otoklavların kullanılması gereklidir. Genellikle bu iş için ağzı kapatılmış kuartz ve cam ampullerin kullanımı kadar içi teflon kaplı dışı paslanmaz çelikten yapılmış kapların kullanımı oldukça yaygındır.

Kaplar için seçilmiş materyaller hidrotermal reaksiyonlarda çok önemli rol oynarlar. Bu yüzden bu kapları seçerken, arzu edilmiş şartlar altındaki çözeltinin aşındırıcı özellikleri kadar, reaksiyon ürünündeki istenmeyen bir kirliliğinde göz önünde bulundurulması gerekir. Sülfür, selenyum, arsenik, antimon ve bizmut içeren çözeltilerin varlığında, cam veya kuartz camdan yapılmış kaplar kadar, grafit, titanyum ve özellikle de teflon kapların kullanımı oldukça elverişlidir. Hidroflorik asit dışındaki, nötral ve asidik ortamlarda, ayrıca da aşındırıcı oksidasyon reaksiyonlarının olduğu ortamlarda borosilikat ve kuartz camların kullanımı oldukça uygundur. Bu kaplarda reaksiyon gerçekleştirilirken çıkılabilecek maksimum basınç, ampullerin çapına, duvarların gücüne, sıcaklığa ve kullanılan camın mekanik özelliklerine bağlıdır. İnce duvarlı camdan yapılmış tüpler, ancak birkaç yüz barlık basınçlara dayanabilirler.

Hidrotermal işlemde reaksiyon karışımı ısıtılır ve böylece numune yüksek basınç altında buhara maruz bırakılmış olur. Sonuçta dar bir boyut dağılımı, kontrol edilebilir bir bileşim ve morfolojiye sahip tozlar elde edilmiş olur. Son ürünün tanecik boyutu ve kararlılığı pH değerine, reaktif konsantrasyonuna, reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlıdır.

Hidrotermal metod ile nanoparçacıklar/nanokristaller, tek boyutlu malzemeler (nanofibers, nanobelts, nanotubes ve nanorods), iki boyutlu malzemeler (nanosheets ve nanoplates) ve diğer nano yapıları malzemelerin sentezi gerçekleştirilebilmektedir.

Hidrotermal yöntem düşük sıcaklık fazlarının ve meta stabil bileşiklerin sentezinde yararlıdır. Yüksek sıcaklık tekniği olarak kabul edilmesine rağmen, gerçekte bu sıcaklıklar geleneksel erime yöntemleri ile karşılaştırıldığında düşük sıcaklıklardır. Düşük sıcaklıkta kristal büyümesi, diğer sentetik metodlarla hazırlanması zor ya da imkansız olan polymorf büyümesine olanak sağlar.

Hidrotermal yöntemin avantajları:

- ✓ Reaksiyon için çok fazla zaman gerekmez.
- ✓ Hızlı difüzyon sürecinden dolayı hızlı büyüme oranı sağlar.
- ✓ Bu metotta, sol-jel metodunda kullanılan pahalı alkoksitlerin yerine basit asetat ve nitrat tuzları kullanılır.
- ✓ Yüksek kristalinite
- ✓ Yüksek ürün saflığı
- ✓ Dar boyut dağılımı
- ✓ Düşük agregasyon
- ✓ Kristal boyut ve morfoloji kontrolü
- ✓ Çevre dostu
- ✓ Düşük maliyet
- ✓ Az enerji gereksinimi

Dezavantajları:

- Yüksek basınç gereksinimi
- Veri toplama güçlüğü

Mikroporöz maddelerin sentezi ve kristal yapımı, iyonik iletkenler, kompleks oksitler gibi maddelerin sentezinde hidrotermal metodun çok etkili bir sistem olduğu kanıtlanmıştır.

Son 20 yıl süresince solvotermal reaksiyonlar, malzeme kimyasında inorganik malzeme sentezlerinde, orjinal inorganik organik yapının kararlı hale getirilmesinde, mikro ya da nano partiküllerin hazırlanması için çekirdeklenmenin kontrolü ve kristal geliştirmede, yeni proseslerin geliştirilmesinde, oldukça fazla ilerleme kaydetmiştir. Solvotermal metodlar hidrotermal metodlar ile prensip olarak aynı olup, sadece su yerine çözücü farklılığı vardır. Solvotermal reaksiyon için su en önemli çözücü olmasına rağmen, başka çözücüler de kullanılabilir. Kimyasal reaksiyonlarda değişik tipteki çözücülerini kullanmadaki amaç gerekli sıcaklık ve basıncı düşürmeye çalışmaktır. Suda yeterince

çözünme olmadığı ya da ürünün suyla reaksiyona girdiği durumlarda diğer çözücülerin kullanılması zorunludur.

2.7.3. Demir Vanadat'ın Yapısı ve Fotokatalitik Reaksiyonlar İçin Önemi

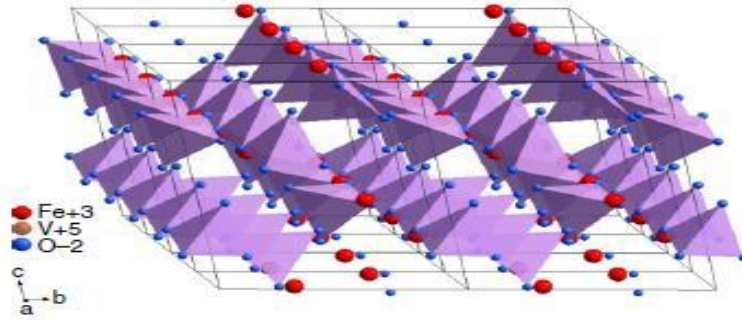
Son yıllarda, görünür ışığa duyarlı fotokataliz reaksiyonları geliştirmek için CdIn_2S_4 , Ag_3VO_4 , BiVO_4 , InNbO_4 , InVO_4 , FeVO_4 , CeVO_4 , LaVO_4 , PrVO_4 , GdVO_4 ve NdVO_4 (Kale ve diğ., 2006; Hu ve diğ., 2007; Kohtani ve diğ., 2002; Zhang ve diğ., 2006; Sun ve diğ., 2010) gibi dar bant boşluğuna sahip yarı iletkenler kullanılarak çok sayıda yeni yarı iletken fotokatalizör sentezlenmiştir. Bu yeni fotokatalizörlerin dar bant boşluğu, elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına geçişini kolaylaştırmaktadır. Bu sayede malzemenin fotokatalitik aktivitesinde artış meydana gelmektedir. Bu bulgular titan içermeyen görünür ışık tabanlı yarı iletken fotokatalizörlerin sentezi için önem arz etmektedir.

Vanadat (V), demir iyonu ile asidik koşullar altında oldukça kararlı katı maddeler oluşturarak kombine olabilmektedir. Bu nedenle, demir iyonu ve vanadat anyonu içeren bileşiğin çift-yönlü Fenton-benzeri heterojen katalizör olarak kullanılması imkanlar dahilindedir. Fenton-benzeri yol izleyerek H_2O_2 varlığında çeşitli organik ve inorganik bileşiklerin oksidasyonu heterojen veya homojen olarak katalizlenebilmektedir. Katalizlenebilecek bileşikler sülfür dioksiti, tioesterleri, alkenleri, alkoller ve aromatik ya da alifatik hidrokarbonları içerir (Bonchio ve diğ., 2001). Demir vanadatın (FeVO_4) birincil alkollerin ve hidrokarbonların kısmi oksidasyonu için çok kararlı ve de seçimliliği yüksek bir katalizör olduğu yapılan literatür çalışmalarında görülmektedir (Klissurski ve diğ., 2004).

Günümüzde, araştırmacılar demir ile ilgili üç tip materyal üzerine odaklanmaktadır : (i) Demir –oksijen serisi bileşikleri, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-}\gamma\text{-FeOOH}$ (Bandara ve diğ., 2001), Fe_3O_4 ve $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ vb. (Costa ve diğ., 2008) gibi; (ii) Fe-hareketsiz malzemeleri ve bu malzemelerde Nafion membran (Parra ve diğ., 2004), polietilen film (Dhananjeyan ve diğ., 2001), uçucu kül (Flores ve diğ., 2007), polielektrolit mikrokabuklar (Robertson ve diğ., 1972), reçine (Cheng ve diğ., 2004), silika (Noorjahan ve diğ., 2005), kil (Ramirez ve diğ., 2007) ve Al_2O_3 (Muthovel ve diğ., 2007), Fe-hareketsizleştirici katı

matris olarak kullanılmaktadır; (iii) doğal Fe-içerikli malzemeler, limonit ve götit vb. gibi malzemeler üzerine çalışmalar yapılmaktadır (de Souza ve diğ., 2007).

FeVO_4 ; FeVO_4 -I, FeVO_4 -II, FeVO_4 -III ve FeVO_4 -IV olarak isimlendirilen 4 farklı polimorfa sahiptir. FeVO_4 -I oda sıcaklığında kararlı bir fazdır; diğerleri yüksek sıcaklık ve basınçta bulunurlar, metastabildirler (Muller ve diğ., 1975). FeVO_4 -I 'de Fe^{3+} iyonlarının, ikisi düzensiz oktahedral FeO_6 ve biri üçgensel bipiramit FeO_5 çevresi olmak üzere üç kristalografik yeri vardır. Fe-O polihedral formları, 6 sütun çifte bağlı bükülmüş zincir ve bu zincirler üç boyutlu yapıyı oluşturmak için tetrahedral olarak VO_4 ile bağlanmışlardır.



Şekil 2.10: FeVO_4 yapısının gösterimi

Sol-jel metoduyla hazırlanan ince FeVO_4 filmlerinin elektrokromik özellikleri ve titreşim spektrumları daha önce çalışılmıştır (Vuk ve diğ., 2002). Geçiş metallerinin ortovanadatları (M^{+3}VO_4 , $\text{M}=\text{Fe},\text{Ce},\text{In}$) üzerine yoğun olarak çalışılmaktadır çünkü, lityum pilleri içerisinde katot materyali olarak kullanılabilme potansiyeli mevcuttur (Denis ve diğ., 1999). Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı araştırmacılar çeşitli vanadatların, yeniden şarj edilebilen Li pilleri için elektrot malzemesi olarak faydalı olabileceğini vurgulamaktadırlar. FeVO_4 zaten hava ortamındaki H_2S varlığını tespit etmek için gaz sensörü malzemesi kullanılmaktadır (Mangamma ve diğ., 1996).

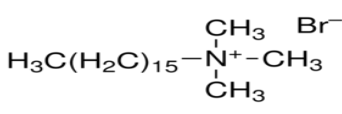
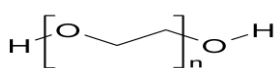
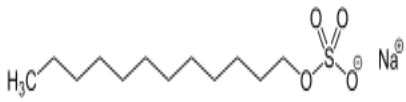
2.7.4. Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı ve Literatür Bilgileri

Yüzey aktif madde olarak Hekzadesiltrimetil-amonyum bromit (HTAB), Polietilen glikol (PEG), Sodyumdodesil sülfat (SDS) kullanılmıştır. Bu maddelere ait bilgiler Tablo 2.2'de görülmektedir.

HTAB kullanımını inceleyen literatürdeki çalışmalar arasından Pramauro ve diğ., (2006)'nin fenol ve bazı klorofenollerin (2,5-diklorofenol, 2,4,5-triklorofenol) fotokatalitik bozunumu üzerine yaptıkları çalışmada hazırladıkları HTAB katılmış TiO_2 katalizör süspansiyonun HTAB katılmamış TiO_2 katalizör süspansiyonundan daha olumlu kinetik etkisinin olduğunu ifade etmişlerdir.

Bu tez çalışmasında kullanılan yüzey aktif maddelerin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri incelendiğinde SDS düşük molekül ağırlığıyla ve yüksek sıcaklıklarda dayanımıyla ön plana çıkmaktadır. Bozunma sıcaklığının yüksek olması kullanım alanını genişletmektedir. Literatürde SDS kullanılarak TiO_2 ve polimer karışımları hazırlanmış ve Rodamin 6G'nin sonofotokatalitik bozunmasında kullanılmıştır (Khalaf ve diğ., 2013). Zhang ve diğ., (2009)'nin boyar maddelerin bozundurulması üzerine yaptıkları çalışmada, $BiVO_4$ katalizörü üzerine bazı YAM katkıları (HTAB, PVA, PEG) yapmışlardır. Yaptıkları deneyler sonucunda, HTAB ialesiyle birlikte, bant boşluk enerjisi düşük, sf bir kristal yapıya sahip ve aynı zamanda görünür alanda etkin bir katalizör elde etmişlerdir.

Tablo 2.4: Yüzey aktif maddelere ait maddelerin bazı kimyasal ve fiziksel özellikler.

Y.A.M.	Kimyasal Formülü ve Açık Gösterimi	Molekül ağırlığı (g/mol)	Bozunma sıcaklığı (°C)	Çözünürlük (Suda)
HTAB	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ 	364,45	210	13 g/l (20°C)
PEG	$H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ 	20000	-	-
SDS	$C_{12}H_{25}NaO_4S$ 	288,37	500	1g/10 ml

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

3.1.1. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemeler

Bu tez çalışması kapsamında fenol'ün fotokatalitik bozunması reaksiyonlarında kullanılmak üzere başta saf FeVO_4 olmak üzere FeVO_4 yüzey aktif madde katkılı katalizörler hazırlanmıştır. Katalizörlerin hidrotermal yöntemle hazırlanmasında yüksek sıcaklık ve basınca dayanabilen, paslanmaz çelikten yapılmış bir otoklav (Parr, Model 4843) kullanılmıştır. Katalizör hazırlama işlemlerinde kullanılan kimyasal malzemeler şunlardır:

Amonyak çözeltisi, NH_4OH	(Lachema, % 25)
Amonyum vanadat, NH_4VO_3	(Alfa Aesar, % 99)
Aseton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	(Sigma aldrich, % 99)
Demir(III) nitrat nonahidrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	(Merck, % 99)
Etil alkol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	(Sigma Aldrich, absolute)
Hekzadesiltrimetil-amonyum bromit (HTAB)	(Merck, % 97)
Polietilen glikol (PEG)	(ABCR)
Sodyumdodesil sülfat (SDS)	(Merck, % 85)
Nitrik asit (HNO_3)	(Merck)

3.1.2. Fotokatalitik Fenol Bozunması Reaksiyonlarında Kullanılan Malzemeler

Fotokatalitik fenol bozunması reaksiyonunu gerçekleştirmek üzere yaklaşık 100 mL hacimli 3 boyunlu, kuvarz reaktör kullanılmıştır. Güneş ışığı altında yapılan reaksiyonlar, manyetik karıştırıcı üzerinde fotoreaktör güneşi doğrudan alabileceği bir noktaya yerleştirilerek ışırtıcı üzerinde gerçekleştirilmiştir. UV-B, UV-A ve görünür lambalar kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar kendinden karıştırma ve havalandırma sistemine sahip, içerisine 8 adet lamba takılabilen, saat ayarlamalı

fotoreaktör sistemi kullanılarak yapılmıştır. Reaksiyonlarda bidestile su ile seyreltilen fenol kullanılmıştır.

3.1.3. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı sıvı Kromatografisi (HPLC)'nde Kalibrasyonunda Kullanılan Malzemeler

Bozunma reaksiyonları sonucunda meydana gelen fenol dönüşümü ve oluşan ürünlerin konsantrasyonlarını belirlemek üzere HPLC cihazında fenol, kateşol, hidrokinon ve benzokinonun ayrı ayrı farklı konsantrasyonları analiz edilmiş ve kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur.

Bu amaçla kullanılan kimyasal malzemeler:

Benzokinon	(Merck, % 99)
Fenol, C ₆ H ₅ OH	(Merck, % 99)
Hidrokinon	(Merck, % 99)
Kateşol	(Merck, % 99)
Metanol	(Merck, HPLC gradient)
Asetik asit, CH ₃ COOH	(Sigma aldrich, % 100)

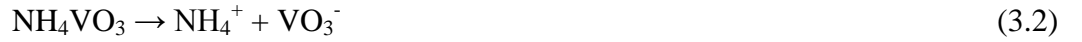
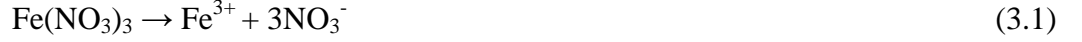
3.2. YÖNTEM

3.2.1. FeVO₄ Katalizörlerinin Hidrotermal Yöntem ile Hazırlanması

FeVO₄ katalizörleri, yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınçta çalışabilen, paslanmaz çelikten yapılmış bir otoklavda (Parr, Model 4843) hidrotermal yonteme göre hazırlanmıştır.

FeVO₄ katalizörleri, demir (III) nitrat nonahidrat tuzu kullanılarak, farklı pH (3, 7 ve 11) ve farklı olgunlaştırma sıcaklığında (75°C, 140°C ve 180°C) 8 saatlik olgunlaştırma süresi uygulanarak hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler fenol'ün bozunma reaksiyonlarında test edilerek olgunlaştırma sıcaklığının ve sentez pH değerinin etkisi incelenmiştir.

Hidrotermal yonteme göre, demir tuzunun 0,26 M'lık sulu çözeltisi hazırlanmış ve 0,053 M NH₄VO₃ zeltisi üzerine karıştırma altında yavaş yavaş ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırma sonrasında sarı bir çözelti oluşmuştur. Asidik olan (pH3) olan bu çözeltiye pH değeri istenilen değere getirilene kadar şiddetli karıştırma altında, damla damla NH₃ zeltisi ilave edilmiştir.



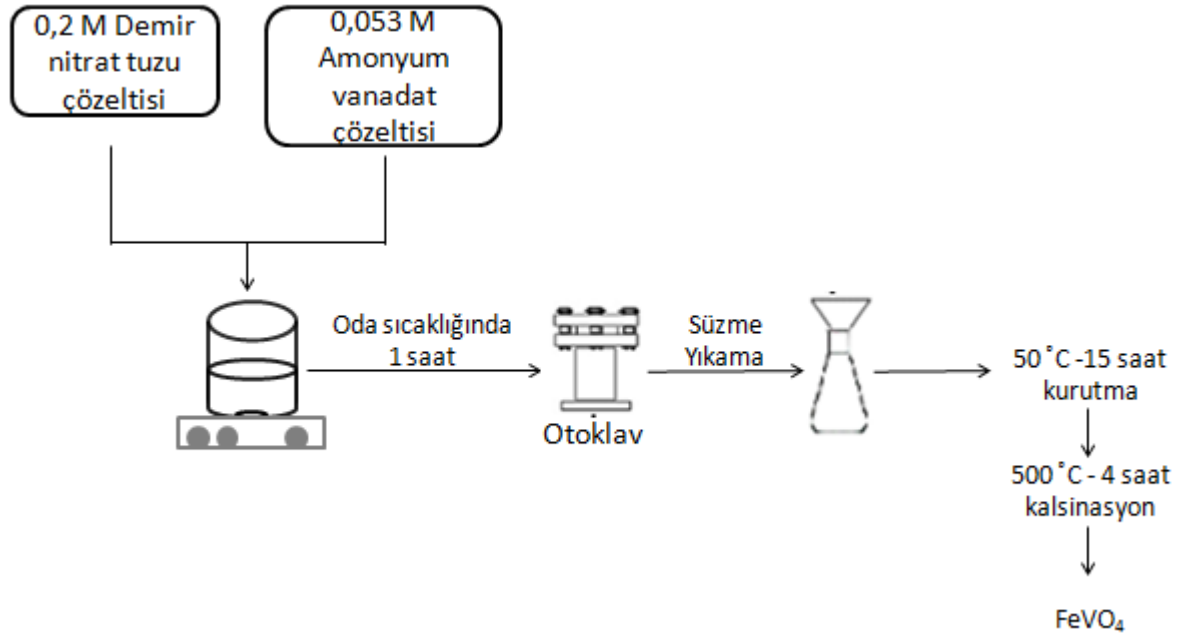
Elde edilen çözelti otoklava alındıktan sonra istenilen sıcaklık değeri ayarlanarak 8 saatlik reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Çözelti, hidrotermal işlem süresince otoklav içerisindeki yüksek sıcaklık ve basınç altında suyunu kaybederek FeVO₄ yapısına dnşmştir.



Hidrotermal ktrme işlemi sonucunda elde edilen keltiiler szlmş ve sırasıyla destile su, mutlak etanol ve aseton ile birkaç kez yıkandıktan sonra 50 °C'de 15 saat kurutulmuştur.

Kurutma işlemiyle nemi uzaklaştırılan katalizör, 10°C/dak. hızla ısıtma uygulanarak 500 °C'de 4 saat dikey tip kalsinasyon fırınında kalsine edilip bilyalı değirmende ğtlerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Hazırlanan katalizörler FeVO₄(x,y) (x=pH değeri, y=sıcaklık değeri) şeklinde isimlendirilmiştir.



Şekil 3.1: FeVO₄ hazırlanması akış şeması.

Hazırlanan katalizörlere ait kodlar Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Hazırlanan FeVO₄ katalizörlerine ait bilgiler.

Katalizör Kodu	pH	İşlem Sıcaklığı (°C)
FeVO ₄ (3-75)	3	75
FeVO ₄ (7-75)	7	75
FeVO ₄ (11-75)	11	75
FeVO ₄ (3-140)	3	140
FeVO ₄ (3-180)	3	180

3.2.2. Yüzey Aktif Madde (YAM) Katkılı FeVO₄ Katalizörlerinin Hidrotermal Yöntem ile Hazırlanması

Bu tez çalışmasında hidrotermal yöntem ile hazırlanan ve en iyi fotokatalitik aktiviteyi gösteren FeVO₄(3-75) katalizörü üzerine yüzey aktif maddeler HTAB, PEG ve SDS ilave edilerek aktiviteye olan etkileri incelenmiştir. Yüzey aktif madde katkılı kompozit katalizörler de hidrotermal yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Literatür araştırmaları sonrasında uygun YAM miktarı 1g olarak tespit edilmiştir.

Demir nitrat çözeltisi amonyum vanadat çözeltisine ilave edildikten sonra birkaç dakika karıştırma ardından yüzey aktif madde ilavesi yapılmıştır. Adından karışım oda

sıcaklığında 1 saat karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu aşamadan sonra uygulanan adımlar saf FeVO_4 katalizörüyle aynıdır. Elde edilen YAM katkılı katalizörler 50°C 'de 15 saat kurutma ardından 500°C 'de 4 saat kalsine edilmiştir.

Hazırlanan katalizörler $\text{FeVO}_4(x,y)\text{-YAM}$ ($x=\text{pH}$ değeri, $y=\text{sıcaklık}$ değeri, YAM: Yüzey aktif madde) şeklinde isimlendirilmiştir.

3.2.3. Katalizör Karakterizasyonu Teknikleri

3.2.3.1. Braun-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi

Katalizörlerin yüzey alanlarını ölçmek için uygulanan standart metot, bir gazın katı yüzeyi üzerine adsorplanması esasına dayanır. Genellikle dengede (1 atm ve 0°C) ve normal kaynama noktasında ($-195,8^\circ\text{C}$) yüzeye adsorplanan azot miktarı 1 atm 'den düşük farklı azot basınçlarda ölçülür. Bu metot Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu olarak bilinir. Dengeye adsorplanan azot miktarları cm^3 cinsine çevrilir ve mm cinsinden basınç değerlerine karşılık gelen grafikleri çizilir. Elde edilen grafiğe adsorpsiyon izotermi adı verilir. Brunauer ve Emmett, $0,606$ silika üzerinde çeşitli gazların adsorpsiyonunu gerçekleştirerek adsorpsiyon izotermi elde etmişlerdir. Klasik prosedürü kolaylaştırmak için helyum (adsorplanamayan gaz) ve azot karışımının katı yüzeye adsorplandığı bir metot geliştirilmiştir. Çalışma basıncı sabit tutulurken adsorplanacak gazın kısmi basıncı, gaz karışımının kompozisyonun değiştirilmesiyle çeşitlendirilmiştir. Bu metoda göre ortam dengeye gelene kadar kompozisyonu bilinen gaz karışımı katı yüzeyine adsorplanmış ve ardından yüzeye adsorplanan azot, ısıtma ve helyum akışı altında yüzeyden desorplanmıştır. Desorplanan azot miktarı termal iletkenlik dedektörü ile belirlenmiştir. Her bir karışım için elde edilen sonuç bir noktayı gösterir. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan bütün gaz karışımları katıya adsorplanarak bütün izoterm tamamlanmıştır. Elde edilen adsorpsiyon izotermi düşük basınçlarda yapılan çalışmalarda doğrusal bir grafik elde edilmiştir. Basınç yükseldikçe doğrusallık bozulmuştur ve sapmalar görülmüştür. İşte bu doğrusal alan tek tabakalı adsorpsiyona karşılık gelmektedir. Yani bu bölgede adsorplanan azot katı yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturmaktadır. Basınç artışıyla katı yüzeyinde oluşan tabaka sayısı artmakta yani çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşmektedir (Smith, 1981).

Brunauer, Emmett ve Teller, Langmuir izotermine ait denklemi (3.4) genişleterek çok tabakalı adsorpsiyona uyarlamışlardır (Smith, 1981).

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{p}{V_m} \quad (3.4)$$

Bu denklemde p , gazın kısmi basıncını; K , adsorpsiyon denge sabitini; V , katı yüzey üzerine adsorplanan gaz hacmini; V_m ise katı yüzey üzerinde bütün aktif sitelerin kaplanması yani tek bir tabaka oluşması için adsorplanan gaz hacmini temsil etmektedir. Brunauer, Emmett ve Teller bu denklemi genişleterek, çok tabakalı adsorpsiyon denklemini (3.5) elde etmişlerdir (Smith, 1981).

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)p}{cV_m p_0} \quad (3.5)$$

Genişletilmiş bu denklemde p_0 , doyum basıncı olup c ise gaz-katı sistemi için belli bir sıcaklıktaki sabit bir sayıdır. $p/V(p_0 - p)$ ve p/p_0 arasında çizilen grafik lineer bir doğru verir. x değeri p/p_0 ve y değeri $p/V(p_0 - p)$ olan bu denklemin y eksenini kesen noktası (3.4) ve doğrunun eğimi (3.5) V_m 'nin elde edilmesini sağlayan denklemlerdir (Smith, 1981).

$$1 = \frac{1}{cV_m} \quad P/P_0=0 \quad (3.6)$$

$$s = \frac{c-1}{cV_m} \quad (3.7)$$

(3.6) ve (3.7) denklemlerinin ortak çözümüyle V_m değerini veren (3.8) denklemi elde edilmiştir (Smith, 1981).

$$V_m = \frac{1}{1+s} \quad (3.8)$$

Yüzeğe adsorplanan gaz hacmi (V_m) kolayca molekül sayısına dönüştürülmüştür. Katı malzemenin yüzeyinde bir tane molekülün kapladığı alan α ile gösterilmiş ve yüzeyde adsorplanan toplam molekül sayısı ile bir tane molekülün yüzeyde kapladığı alan çarpıldığında katının toplam yüzey alanı (3.9) elde edilmiştir (Smith, 1981).

$$S_g = \left(\frac{V_m N_0}{V} \right) \times \alpha \quad (3.9)$$

(3.9) denkleminde N_0 , Avogadro sayısını (6.023×10^{23} molekül/mol) V ise V_m 'nin ölçüldüğü şartlarda gazın mol başına hacmini göstermektedir. V_m 'nin standart şartlarda (1 atm basınç ve 0 °C sıcaklık) ölçülmesiyle $V=22,4$ cm³/g mol alınmaktadır. $(V_m N_0 / V)$ adsorplanan molekül sayısını ve S_g ise katının gramı başına karşılık gelen yüzey alanını göstermektedir (Smith, 1981). Sorptometre cihazında yapılan analizde katalizörlerin yüzey alanları bu teoriye dayanılarak elde edilmiştir.

Brunauer ve Emmett, molekülerin iki boyutlu olması nedeniyle α değerinin yüzey üzerindeki molekülün izdüşüm alanı olduğunu önermiştir. Adsorplanan molekülün küresel olduğu düşünülürse bu değer daha büyük olacak ve yüzey üzerindeki izdüşüm alanı da dairesel olacaktır. α değeri (3.10) denklemi ile gösterilmiştir (Smith, 1981).

$$\alpha = 1.09 \times \left(\frac{M}{N_0 \rho} \right)^{2/3} \quad (3.10)$$

Bu denklemde M , adsorplanan moleküllerin ağırlığını ve ρ ise adsorplanan moleküllerin yoğunluğunu temsil etmektedir. $(M/N_0 \rho)$ adsorplanan bir molekülün hacmini göstermektedir. Yoğunluk olarak, saf likidin adsorpsiyon sıcaklığındaki yoğunluğu alınmıştır. Azotun -195,8 °C'deki yoğunluğu 0,808 g/cm³ olup (3.10) denkleminden α değeri $16,2 \times 10^{-16}$ bulunmuştur. Bu sonuç (3.9) denkleminde yerine konulduğunda katı malzemenin gram başına yüzey alanı (3.11) elde edilmiştir. Birimi cm²/g'dır (Smith, 1981).

$$S_g = 4.35 \times 10^4 V_m \quad (3.11)$$

Hazırlanan katalizörlerin, bu teoriye dayanılarak elde edilen BET yüzey alanı ve por dağılım değerleri, Costech marka 1042 model sorptometrede gerçekleştirilen analizler ile elde edilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanı por dağılım ölçümleri, örneklerin nemini gidermek amacıyla 200 °C'de 4 saat boyunca ön işleme tabi tutulmasından sonra yapılmıştır.

3.2.3.2. X-ışını Kırınımı (XRD) ile Yapı Tayini

XRD analizi, UV ışınından daha kuvvetli, gama ışınından daha zayıf bir ışın olan X-ışınının kullanılmasıyla yapılan bir analizdir. Katı maddelerin tanımlanmasında ve kristal yapıların belirlenmesinde kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Katı maddelerdeki atomik ve moleküler düzenlenmelerin ve düzlemler arası uzaklıkların anlaşılmasını sağlar. Cihazın çalışma prensibi, katı numuneye X-ışınının gönderilerek kırılma ve dağılma verilerinin toplanmasına dayanır. Gönderilen ışın, düzenli olarak dizilmiş atomlardan oluşan katı numuneye karşılaştığı zaman kırınım gerçekleşir. Katıyı oluşturan atomik düzenlenme ya dalgayı dağıtma kapasitesine sahiptir ya da dalgaboyunun büyüklüğüne denk gelecek kadar boşluklara (d) sahiptir. X-ışınlarının dalga boyu (λ), katıların sahip oldukları düzlemler arası boşluklara denk gelecek kadar kısadır. Farklı atomik düzenlenmelere sahip katılar ışını farklı açıyla ve şiddetle kırarlar. X-ışınları katıya çarptığı zaman, kırılarak birim hücre içinde düzenli bir biçimde dizilmiş atomlar tarafından “Bragg Bentano” yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönelirler. Katı numuneye çarpan ve yansıyan ışın “Bragg” açısı adı verilen belirli bir θ açısına sahiptir. Bragg yasasına ($n\lambda = 2d\sin\theta$) göre, X-ışınlarının sahip olduğu dalga boyu, atomik düzenlenmeler arasındaki boşluklar ve yansıma açısı ile bir ilişki içerisinde dir.

Cihazda gonyometre merkezine yerleştirilmiş, paralel X-ışınları üreten bir kollimatör bulunmaktadır. Cihazın çalışma prensibine göre gonyometrenin döndürülmesiyle belirli yansıma açıları ayarlanır ve istenilen dalga boyundaki X-ışını kristal üzerine düşürülür. Kristal üzerine gelen X-ışınları Bragg yasasına uyarak dalga boylarına göre farklı fakat belirli açılarla yansır. Bir kristalin kırınım diyagramı, belirli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeleri (pikleri) içerir. Elde edilen bu diyagramlardan pik pozisyonlarına göre hangi fazların mevcut olabileceği, pik yüksekliklerinden fazların derişimi ve pik genişliklerinden de kristalit boyutu hesaplanabilir. Kristalit boyut, Scherer denklemi ($t = C\lambda / B\cos\theta$) kullanılarak hesaplanır. Burada λ , X-ışınının dalga boyu olup birimi angström (Å)’dür. B, 100’lük pik için yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği (FWHM); θ , Bragg açısı ya da yansıma açısı; C kristalit şekle göre değişen bir faktör ve t ise kristalit boyut olup birimi angström (Å)’dür.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin XRD analizleri, Cu/K α ($\lambda=1,54056$) radyasyonu üreten, Rikagu marka D/Max-2200 model cihazda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 2°/dak. tarama hızıyla 10° ile 80° açıları arasında yapılmıştır.

3.2.3.3. Fourier Infrared Dönüşümü (FTIR) Spektroskopisi Analizi

FT-IR analizleri, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikrodalga bölgesi ve 4000-400 cm⁻¹ dalga boyları arasında yer alan infrared bölgesinde yapılır. İnfrared ışınlarının enerjisi, moleküllerin içerdiği bağları bozacak kadar kuvvetli değildir. Elektronik uyarma yapamazlar ancak atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşim genliklerini artırır.

FT-IR analizi bileşikte bulunan bağların ve gerilmelerin ispatlanması amacıyla yapılır ve dalga boyunun bir fonksiyonu olarak elde edilen sonuçlar infrared spektrumu olarak adlandırılır. Her bileşiğin infrared spektrumu farklıdır. Spektrumların oluşumu, infrared ışınının moleküler vibrasyonel geçişi sırasında absorpsiyon bantlarının üretilmesi esasına dayanır. İnfrared ışınının moleküle absorplanma şiddeti, foton enerjisinin moleküle transferine bağlıdır. Seçme kuralına göre absorpsiyon, moleküler vibrasyonun dipol momentinde değişime neden olduğunda gerçekleşir. Yani dönen molekülün infrared radyasyonunu absorplaması için sürekli dipol momente sahip olması gerekmektedir.

FT-IR spektrometresi ışın kaynağı, monokromatör ve dedektör olmak üzere başlıca üç kısımdan oluşur. Kaynaktan çıkan ışının yarısı örnekten, diğer yarısı da referenstan geçer. Referans olarak infrared ışınlarını absorplamayan ve katı numunelerin ölçümlerinde kullanılan potasyum bromür (KBr) tercih edilir. Monokromatörden geçen ışın dalga boylarına ayrılıp dedektör üzerine düşer ve elektrik sinyaline dönüştürülerek sonuçlar infrared spektrumu olarak elde edilir.

3.2.3.4. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizleri

Difüz reflektans spektroskopisi UV bölgeden IR bölgeye kadar uygulanabilir. Katı-toz numunelere kolaylıkla uygulanabilir. İnce filmleri karakterize etmek için de uygundur. DRS'de örnek hazırlamak için herhangi bir standart yöntem yoktur. İyice öğütülmüş standart ya da numune deliğe yerleştirilir ve ölçüm alınır. Bu analiz yarı iletkenlerin bant boşluk enerjisinin hesaplanmasında kullanılır. FeVO₄ katalizörlerinin bant boşluk

enerjilerini belirlemek üzere DRS analizleri Shimadzu UV-3600 markalı cihazda yapılmıştır.

3.2.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM cihazı, çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Elektron ışını örnek yüzeyine odaklanır ve örnek yüzeyini taramaya başlar. Işının örnek yüzeyini taramaya başlamasıyla yüzeyden yansıyan elektronlar örneğe göre birkaç yüz volt pozitif voltajda tutulan anot ile toplanır. Toplayıcı anottaki akım yükseltilir ve katot ışın tüpündeki mikroskop ışını ile eş zamanlı olarak taranan elektron ışınlarını değiştirmek için kullanılır. Bu nedenle katot ışın tüpü örneğin oldukça büyütülmüş olan görüntüsünü alır. Özellikle yüzeyin engebeli yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur. SEM'in ayırma gücü 10 nm mertebesindedir.

Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne aktarılır.

SEM cihazı optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç ana kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekle, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır.

Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve

numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasındaki SEM analizleri FESEM-QUANTA 450 FEG marka cihazda yapılmıştır.

3.2.4. Fotokatalitik Reaksiyonların Çalışma Şartları

Bu çalışma kapsamında yapılan fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonları kuvars malzemedan yapılmış 100 ml hacimli, üç boyunlu reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar doğal güneş ışığı, UV-B, UV-A ve görünür lambalar varlığında gerçekleştirilmiştir. Doğal güneş ışığı varlığında yapılan reaksiyonlar Haziran-Ağustos aylarında 9.00-14.00 saat aralığında fotoreaktör manyetik karıştırıcı üzerinde güneşi doğrudan alabileceği bir noktaya yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. UV-B ve UV-A ışınması altındaki reaksiyonlar Şekil 3.4'te iç ve dış görünümü yer alan, içine 8 adet toplam 64 W güce ve 8 mW/cm² ışınma şiddetine sahip UV lamba takılan, kendinden manyetik karıştırmaya sahip Luzchem marka fotoreaktör sistemde gerçekleştirilmiştir. Halojen lamba ile yapılan çalışmalar için içi alüminyum folyo ile kaplanmış izole kabin sistemi kullanılmıştır. Kabin içerisinde manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş 2 boyunlu kuartz reaktör ve sıcaklık yükselmesini engellemek için reaktöre yakın olacak şekilde 2 adet fan yerleştirilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca sıcaklık sürekli takip edilmiş ve ortalama sıcaklığının 25±2 olduğu gözlemlenmiştir. 100 W'lık halojen lamba kullanılmıştır. Reaksiyonlar sırasında sıcaklık uygulanmamıştır. Çözeltinin nötral pH'ı değiştirilmeden çalışılmıştır. Reaktöre önce fenol çözeltisi ardından katalizör konulmuştur. Ürün dağılımının gözlemlenebilmesi için belirli zaman aralıklarında numune alınmış ve alınan numuneler 0,45 µm çapında teflon filtrelerden geçirildikten sonra HPLC cihazında analiz edilmek üzere şişelere yerleştirilmiştir. Bütün reaksiyonlar 30 dakika ultrasonik karıştırmayı takiben 1 saat ışık vermeden (karanlıkta) ve karıştırma altında, 1 saatten sonra 5 saat ışık vererek devam ettirmeyle birlikte toplam 6 saat 30 dakika sürdürülmüştür.

Literatürde FeVO₄ katalizörü kullanılarak fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonu üzerine yapılan çalışmalarda genel olarak 50 mL fenol çözeltisi kullanıldığı görülmüştür. Hem yapılan çalışmalar hem de kullanılan reaktörün hacmi göz önünde

bulundurularak 50 mL fenol çözeltisi ile çalışmanın uygun olduğuna karar verilmiştir. Ayrıca literatürde geniş konsantrasyon aralıklarında ve miktarlarda çalışıldığı görülmüştür. Tüm reaksiyonlarda uygulamak üzere değişik fenol konsantrasyonu, katalizör miktarı ve H₂O₂ miktarı gibi parametreler denenmiştir. En yüksek fenol bozunma etkinliğinin 25 ppm fenol konsantrasyonunda, 0,1 g katalizör ve 0,3 mL H₂O₂ ile alındığı sonucuna varılmıştır. Hazırlanan tüm katalizörler bu reaksiyon şartları uygulanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2: Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon esnasında iç ve dış görünümü.

3.2.5. Fenol ve ve Reaksiyon Ürün Konsantrasyonlarının Tayin Edilmesi

Belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan sıvı numune filtreledikten sonra fenol ve yan ürünlerin (benzokinin, hidrokinon ve kateşol) konsantrasyonu Thermo Scientific markalı yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazında belirlenmiştir. HPLC’de hareketli faz olarak %60 metanol + %40 su karışımı sabit faz olarak C₁₈ kolonu kullanılmıştır.

Sıvı kromatografisi yönteminin özel bir uygulaması olan yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yönteminde, sabit faz olarak kullanılan parçacık boyutlarının önemli ölçüde küçültülmeli sonucu hareketli faz ile etkileşen sabit faz yüzey alanı büyür ve böylece kolonun etkinliği artırılmış olur. Çok sıkı olarak doldurulmuş kolondan hareketli fazın belirli bir hızla geçebilmesi için bir basınç uygulanması gerekir. Bu

yüksek verimdeki kolonların ve oldukça yüksek basınçların kullanıldığı HPLC, element türlendirilmesinde en yaygın biçimde uygulanan kromatografi türüdür.

Fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda çıkması muhtemel bileşenlerin kolonda alıkonma zamanları ve kolondan çıkış sırası aşağıda verilmiştir:

Benzokinon: 2,18 dak.

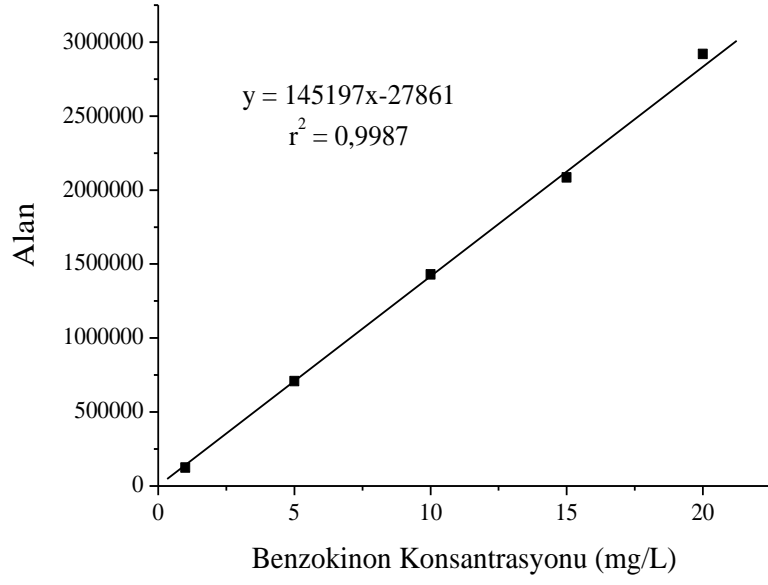
Hidrokinon: 1,98 dak.

Kateşol: 2,22 dak.

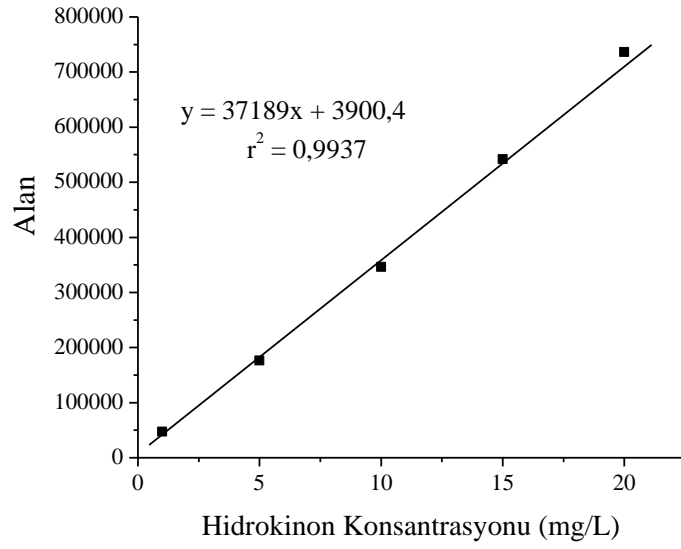
Fenol: 2,64 dak.

Fotokatalitik bozunma reaksiyonları sonucunda yan ürün olarak kateşol ve kısa zincirli organik asitler tespit edilmiştir. Organik asitler, GC-MS cihazında belirlenmiş ve fenol bozunma eğrilerinde toplam asit miktarı olarak belirtilmiştir.

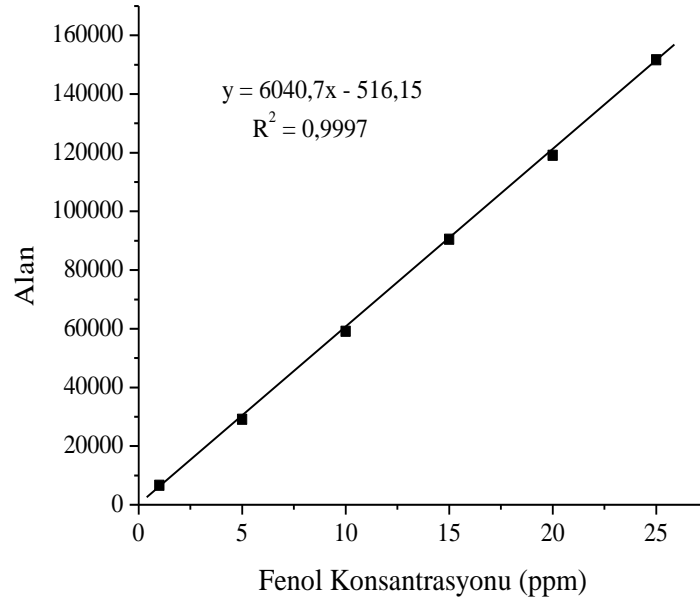
Fenol dönüşümü ve oluşan kateşol miktarını belirlemek için fenol ve kateşolün ayrı ayrı kalibrasyon denklemleri oluşturulmuştur. Bu amaçla fenol ve kateşolün farklı konsantrasyondaki sulu çözeltileri hazırlanmış, HPLC cihazında analiz edilmiş ve çıkan alanlarla konsantrasyon arasında bir bağlantı kurularak kalibrasyon denklemi elde edilmiştir. Bu denklem kullanılarak reaksiyon boyunca fenol konsantrasyonunda meydana gelen azalma ile birlikte kateşol konsantrasyonunda meydana gelen değişiklikler takip edilmiş ve reaksiyon hızlarına geçilmiştir. Reaksiyona giren fenol ve reaksiyon sonrası oluşan ürünlerin (kateşol, hidrokinon, benzokinon) miktarlarını belirlemede kullanılan kalibrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 3.3-3.6'da gösterilmiştir.



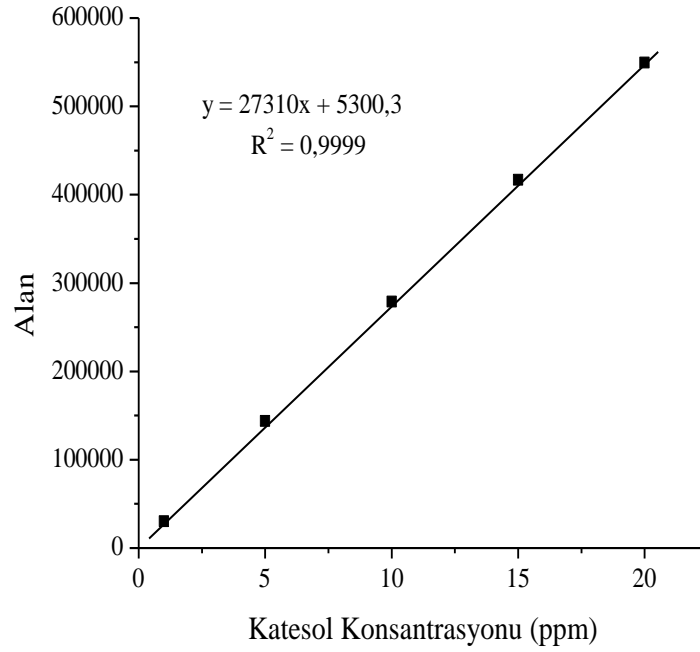
Şekil 3.3: Benzokinon için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.4: Hidrokinon için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.5: Fenol için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.6: Katesol için kalibrasyon eğrisi.

4. BULGULAR

4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU SONUÇLARI

4.1.1. Braun-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi Sonuçları

Hidrotermal yöntem ile farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen saf FeVO_4 katalizörlerinin ve farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak sentezlenen FeVO_4 katalizörlerinin sorptometre cihazında BET yüzey alanları ölçülmüştür.

Tablo 4.1 incelendiğinde, sentez pH ve sıcaklık değerlerinin değişimiyle, katalizörlerin yüzey alanlarının da değiştiği görülmektedir. Farklı pH'larda sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları karşılaştırıldığında, en yüksek yüzey alanına ($30 \text{ m}^2/\text{g}$) pH 7'de sentezlenen katalizör ile ulaşılmıştır. pH değeri arttıkça yüzey alanında önce artma sonra azalma olduğu görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen katalizörler dikkate alındığında ise en düşük yüzey alanına ($10 \text{ m}^2/\text{g}$) sentez sıcaklığı 180°C olduğunda erişildiği görülmektedir. 75°C ve 140°C 'de sentezlenen katalizörlerin yüzey alanlarının sırasıyla $15 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $13 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça katalizörlerin yüzey alanında az da olsa bir azalma olduğu görülmektedir. Farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen saf FeVO_4 katalizörlerinin BET yüzey alanı sonuçları Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: FeVO_4 katalizörlerine ait BET yüzey alanı analizi sonuçları.

Katalizör Kodu	BET Yüzey Alanı (m^2/g)
$\text{FeVO}_4(3-75)$	15
$\text{FeVO}_4(7-75)$	30
$\text{FeVO}_4(11-75)$	17
$\text{FeVO}_4(3-140)$	13
$\text{FeVO}_4(3-180)$	10

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde; Zhang ve diğ. (2009) yaptıkları çalışmada, farklı pH değerlerinde BiVO₄ katalizörleri sentezlemişler ve pH değeri arttıkça yüzey alanlarının önce arttığını ve sonra da azaldığını ifade etmişlerdir.

Bu çalışmalar dikkate alındığında elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu anlaşılmıştır.

Yüzey aktif madde katkılı FeVO₄ katalizörlerinin BET yüzey alanları ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: Yüzey aktif madde katkılı FeVO₄ katalizörlerine ait BET yüzey alanı analizi sonuçları.

Katalizör Kodu	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
FeVO ₄ (3-75)	15
FeVO ₄ (3-75)-HTAB	35
FeVO ₄ (3-75)-SDS	41
FeVO ₄ (3-75)-PEG	32

Tablo 4.2 incelendiğinde, tüm yüzey aktif madde katkılarının saf katalizörün yüzey alanının yükselmesine katkıda bulunduğu anlaşılmıştır. Ancak kendi aralarındaki değişimin ise oldukça küçük olduğu görülmüştür.

4.1.2. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin kristal yapılarının belirlenmesinde ve fazlarının tespitinde XRD analizlerinden yararlanılmıştır. Ölçümler 2°/dak tarama hızıyla 10° ile 80° açıları arasında yapılmıştır. XRD analizi yapılan katalizörlerin kristalit boyutları 100’lük saçılım piki kullanılarak Scherrer denklemi (4.1) ile hesaplanmıştır.

$$D = \frac{c\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

D : Ortalama kristalit boyut

C : Kristalin şekline göre 0,8-1 arasında değişen faktör (1 alınmıştır)

λ : X-ışınının dalga boyu (1,54056’ya eşittir)

β : 100’lük pikin radyan cinsinden maksimum yarı yükseklikteki genişliği

θ : Yansıma açısı (Bragg açısı)

Ölçümler sonucu elde edilen XRD diyagramları peakfit programında yeniden düzenlenerek maksimum yarı yükseklikteki küresel çizgi genişliği (β) yerine kullanılan ve 100'lük pike karşılık gelen FWHM (full width half maximum-yarı yükseklikteki pik genişliği) değeri hesaplanmıştır. FWHM değeri radyana dönüştürülüp denklemde yerine konulmuş ve böylece katalizörlerin ortalama kristalit boyutları hesaplanmıştır.

Deneysel sonuçlar incelendiğinde, genel olarak triklinik FeVO_4 fazının oluştuğu ve bazı durumlarda kübik Fe_3O_4 oksit yapısının da meydana geldiği gözlenmiştir.

Hazırlanan katalizörlerdeki triklinik FeVO_4 ve kübik Fe_3O_4 dağılımları (%) aşağıda belirtilen denklem ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{Triklinik FeVO}_4 = I_T / (I_T + I_C) \quad (4.2)$$

I_T : Temel triklinik piki intensitesi, $2\theta = 27,0$ (0 1 2)

I_C : Temel kübik piki intensitesi, $2\theta = 35,8$ (3 1 1)

4.1.2.1. Saf FeVO_4 Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

Hidrotermal yöntem ile hazırlanan FeVO_4 katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları Tablo 4.3'te görülmektedir.

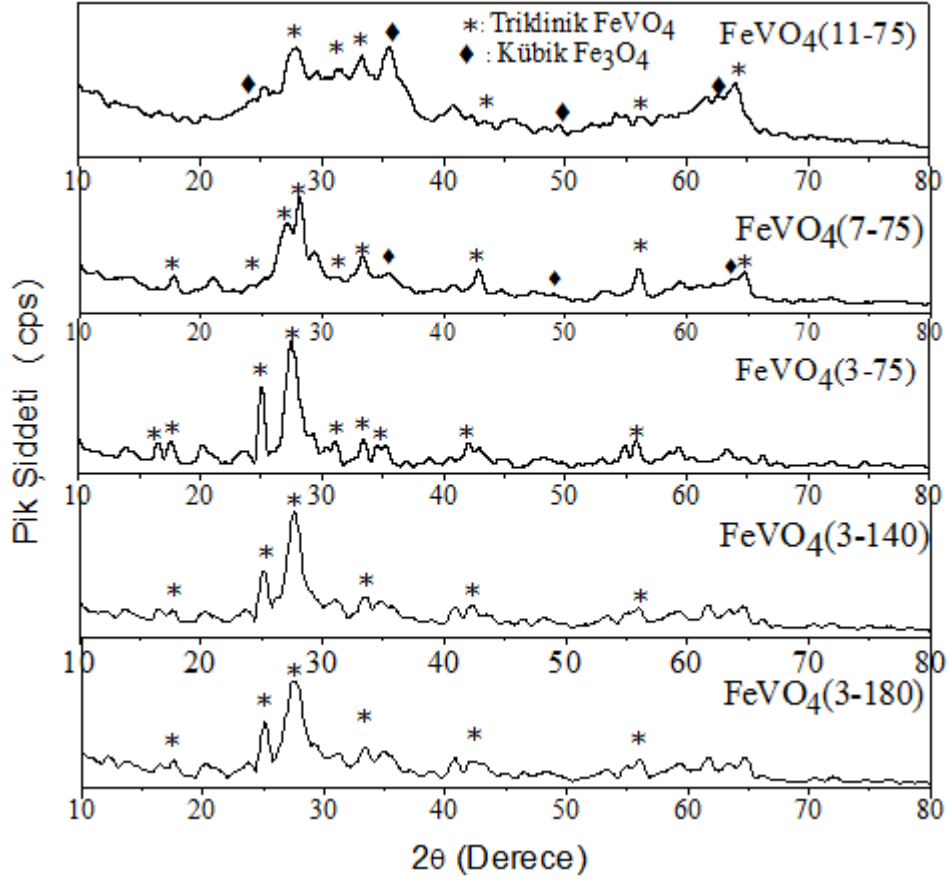
Tablo 4.3: Saf FeVO_4 katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.

Katalizör Kodu	Kristalit Boyut (nm) FeVO_4	Kristal Yapı (%)	
		Triklinik FeVO_4	Kübik Fe_3O_4
$\text{FeVO}_4(3-75)$	18	100	-
$\text{FeVO}_4(7-75)$	11	82	18
$\text{FeVO}_4(11-75)$	7	51	49
$\text{FeVO}_4(3-140)$	28	100	-
$\text{FeVO}_4(3-180)$	31	100	-

Farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen FeVO_4 katalizörlerinin XRD diyagramları, ortaya çıkan tüm fazlara ait karakteristik pikler Şekil 4.1'de görülmektedir. pH 3'de sentezlenen FeVO_4 katalizörünün XRD diyagramı incelendiğinde, yapıda sadece

triklinik kristal düzenine sahip FeVO_4 (JCPDS 38-1372) yapısının bulunduğu ve literatürde daha önce farklı yöntemlerle sentezlenmiş triklinik FeVO_4 çalışmalarıyla uyumlu olduğu gözlenmiştir (Nithya ve diğ., 2011; Melghit ve diğ., 2007). Taneciklerin XRD diyagramlarında görülen piklere ait 2θ değerlerinin triklinik FeVO_4 için belirlenen $16,5^\circ$, $25,1^\circ$, $27,2^\circ$, $31,2^\circ$, $34,7^\circ$ ve $41,4^\circ$ 2θ açılara karşılık gelen (1 1 0), (1 2 0), (0 1 2), (2 2 1), (2 2 1) ve (2 3 0) kristal yansımalarına denk geldiği belirlenmiştir. Başka fazlara ve safsızlıklara ait piklere rastlanmamıştır. Ancak sentez pH değerinin artmasıyla (pH 7, pH 11) triklinik FeVO_4 (JCPDS 38-1372) fazının yanısıra kübik Fe_3O_4 (JCPDS 65-3107) safsızlığına ait piklerin de ortaya çıktığı görülmektedir. Yapılan hesaplamalara göre pH 7’de sentezlenen katalizör % 82 triklinik FeVO_4 , % 18 kübik Fe_3O_4 fazı; pH 11’de hazırlanan katalizörde ise % 51 triklinik FeVO_4 , % 49 kübik Fe_3O_4 fazı içermektedir.

Sonuçlar dikkate alındığında pH değerinin artmasıyla birlikte yapıdaki safsızlığın da arttığı anlaşılmıştır. Ayrıca sentez pH değeri arttıkça kristalit boyutun azalmasının yapıdaki bu safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.1: Farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen FeVO_4 katalizörlerine ait XRD diyagramları.

Farklı sıcaklıklarda sentezlenen FeVO_4 katalizörlerinin XRD diyagramları incelendiğinde bütün örneklerin XRD diyagramlarının triklinik FeVO_4 (JCPDS 38-1372) ile uyum içerisinde olduğu ve %100 triklinik yapıya sahip oldukları görülmektedir. Yapılan hesaplamalara göre pH değerinin aksine sentez sıcaklığı arttıkça 140°C'ye kadar kristal boyut düzenli bir şekilde artmış ve daha yüksek sentez sıcaklığına çıktığında ise hemen hemen sabit kalmıştır.

4.1.2.2. Yüzey Aktif Madde Katkılı FeVO_4 Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD)

Analizi Sonuçları

Sentezlenen katalizörler arasında en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olan FeVO_4 (3-75) katalizörü dikkate alınarak üzerine seçilmiş bazı yüzey aktif maddeler (YAM) ilave edilerek katkı katalizörler hazırlanmıştır. 500°C'de 4 saat ısıl işlem sonunda elde edilen bu toz malzemelerin yapıları XRD analizi ile aydınlatılmıştır. Aktivite sonuçları ilerleyen kısımlarda detaylı olarak açıklanmıştır.

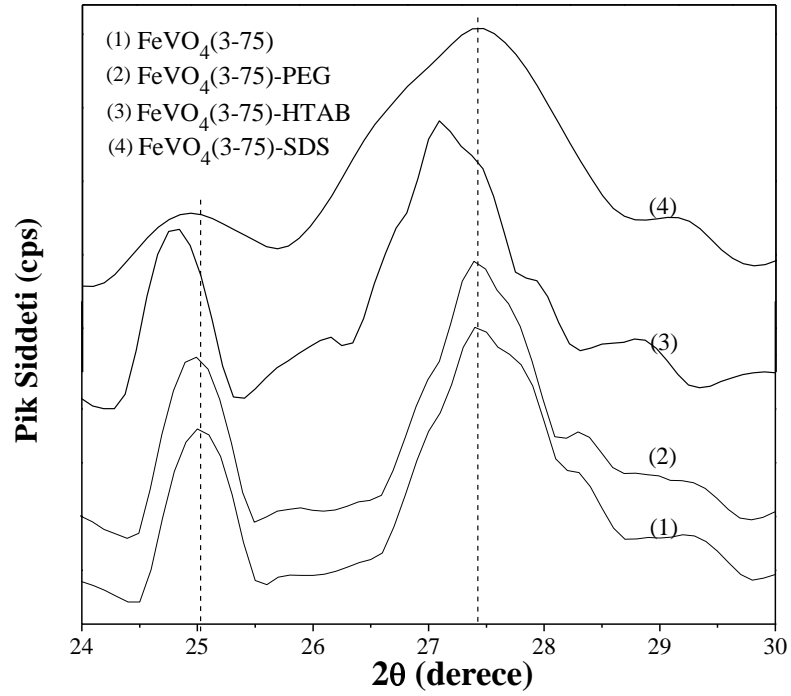
Tablo 4.4: Saf FeVO₄ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.

Katalizör Kodu	Kristalit Boyut (nm)	Kristal Yapı (%) Triklinik FeVO₄
FeVO ₄ (3-75)	18	100
FeVO ₄ (3-75)- HTAB	13	100
FeVO ₄ (3-75)- SDS	8	100
FeVO ₄ (3-75)-PEG	16	100

YAM katkılı FeVO₄ katalizörlerinin XRD analizi sonuçları Tablo 4.4'te, elde edilen XRD diyagramları ise Şekil 4.2'de görülmektedir. Elde edilen XRD diyagramları incelendiğinde yüzey aktif madde katkısı ile katalizörün yapısında hiçbir değişikliğin olmadığı, bütün katalizörlerin triklinik kristal düzenine (JCPDS 38-1372) sahip FeVO₄ ile uyum içerisinde ve % 100 triklinik faza sahip oldukları görülmektedir.

YAM katkılı FeVO₄ katalizörlerine ait XRD diyagramları $2\theta=24-30^\circ$ aralığında incelendiğinde (Şekil 4.2) triklinik FeVO₄ 100'lük pikine ait (hkl = 0 1 2) 20 değerlerinde kayma olduğu görülmüştür. Saf FeVO₄ yapısında rastlanan $2\theta= 27,42^\circ$ değerinin HTAB ilavesiyle $26,61^\circ$ olduğu, dolayısıyla diğer yüzey aktif maddelere göre daha küçük 2θ değerine sahip olduğu görülmüştür. 2θ değerlerinin daha düşük açılara kayması Bragg kanununa göre kristal tabakalar arasındaki mesafenin arttığını göstermektedir (Kambur, 2010). Bu sonuçla, yüzey aktif madde katkıları arasından HTAB'nin saf FeVO₄ yapısına daha iyi katıldığı söylenebilir. Bu etkileşimin aktiviteyi de olumlu yönde etkilediği görülmüştür.

Scherrer denkleminde göre kristalit boyutu üzerine etki eden bir diğer parametre ise formülde β olarak tanımlanan FWHM (full width half maximum- yarı yükseklikteki pik genişliği) değeridir. FWHM değerindeki değişiminin kristalit boyutunu oldukça etkilediği bilinmektedir (Swapna ve Kumar, 2013). Diğer YAM katkılı katalizörlere göre SDS katkılı katalizörde FWHM artış göstermiştir. Bu artışa bağlı olarak kristalit boyut da azalmıştır.



Şekil 4.2: Yüzey aktif madde katkılı FeVO_4 (3-75) katalizörlerine ait 24.0° - 30.0° aralığındaki 2θ değişimleri

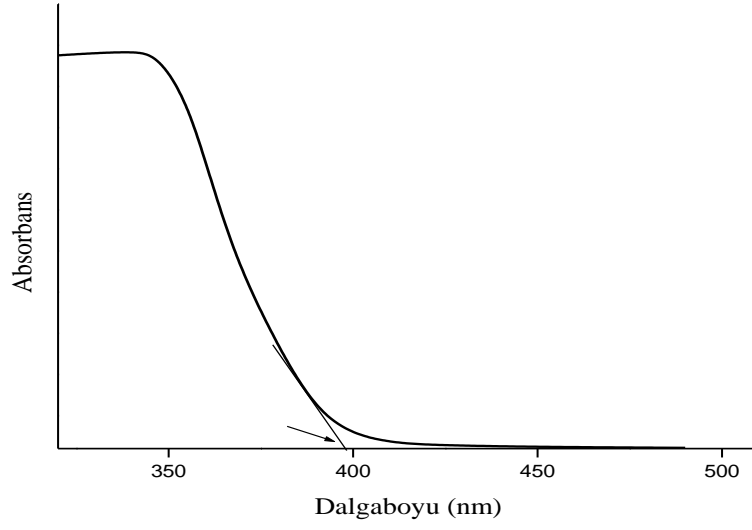
4.1.3. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin bant boşluğu enerjileri difüz reflektans spektroskopisi (DRS) ile aydınlatılmıştır.

Analizler Shimadzu UV-3600 marka cihazda yapılmış olup reflektans spektrumları 200-800 nm arasında alınmıştır. Elde edilen % Reflektans değerlerine 4.3'teki eşitlik uygulanmış ve Kubelka-Munk dönüşümü yapılarak absorptans değerlerine geçilmiştir (Fuller ve Griffiths, 1978).

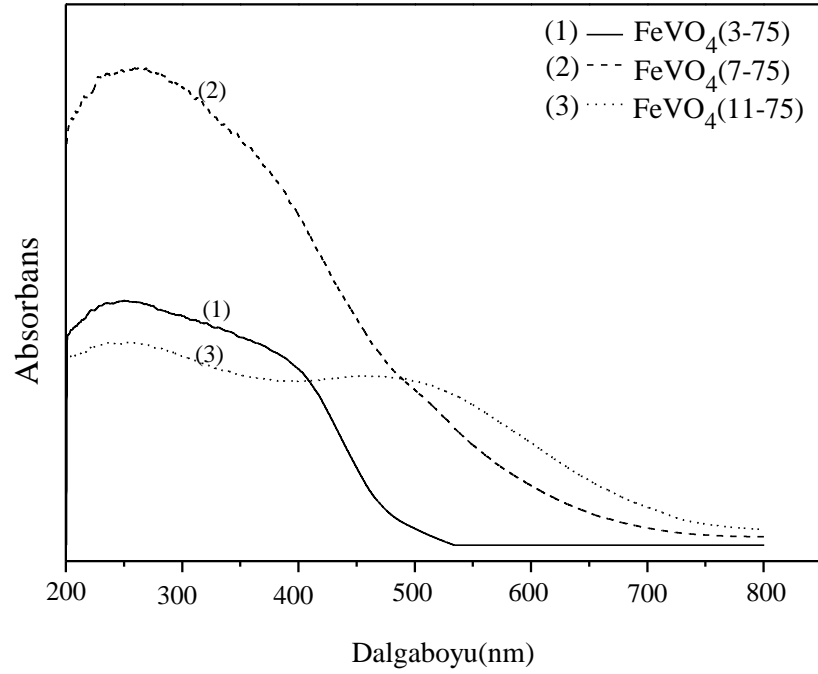
$$f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad R = \text{Reflektans} \quad (4.3)$$

Şekil 4.3'te görüldüğü üzere absorptans ile dalga boyu arasında çizilen grafikte oluşan eğriden x eksenine çekilen teğetin x eksenini kestiği noktadaki dalga boyu değeri okunmuştur. Okunan değer "Bant boşluğu enerjisi= $1240/\text{Dalga boyu}$ " (Hisieh ve diğ., 2009) eşitliğinde yerine konularak malzemenin bant boşluğu enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil 4.3: Örnek bir DRS spektrumu

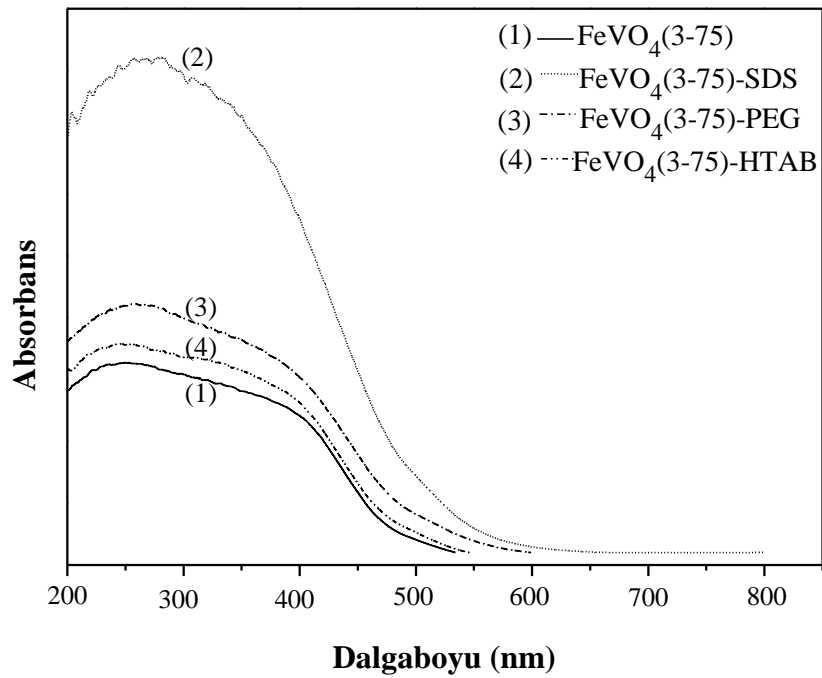
Farklı pH değerlerinde (3, 7, 11) sentezlenmiş FeVO_4 katalizörlerine ait spektrumlar Şekil 4.4'te görülmektedir.



Şekil 4.4: Farklı pH'larda (3, 7, 11) sentezlenen FeVO_4 katalizörlerine ait DRS spektrumları.

DRS spektrumları incelendiğinde pH'ın artmasıyla birlikte, kaymanın daha yüksek dalga boylarına doğru olduğu ve dolayısıyla bant boşluk enerjilerinde bir azalma meydana geldiği gözlenmiştir. Bu sonuç, bant boşluk enerjisindeki azalmanın, yapıda pH değeriyle birlikte paralel olarak artan Fe_3O_4 'ten kaynaklandığını göstermiştir.

FeVO_4 (3-75) ve farklı yüzey aktif madde katkısıyla hazırlanmış katalizörlere ait spektrumlar Şekil 4.5'te görülmektedir.



Şekil 4.5: Yüzey aktif madde katkılı FeVO_4 (3-75) katalizörlerine ait DRS spektrumları.

Farklı YAM katkılı FeVO_4 katalizörlerine ait DRS spektrumları incelendiğinde FeVO_4 'e HTAB, SDS ve PEG katkıları ile kırmızı kayma yani daha yüksek dalga boylarına kayma olduğu görülmüştür. Bant boşluk enerjisinin HTAB katkısı ile 0,14 eV'luk bir azalma ile 2,55 eV'dan 2,41 eV'a, SDS katkısı ile 0,08 eV'luk bir azalma ile 2,55 eV'dan 2,47 eV'a ve PEG katkısı ile de 0,04 eV'luk bir azalma ile 2,55 eV'dan 2,51 eV'a düştüğü anlaşılmaktadır. HTAB katkısı ile daha düşük bant boşluk enerjisine sahip olması, bu örneğin güneş ışığında absorpsiyon yeteneğini artıran bir alt iletim bandına sahip olduğunu gösterir. Şekil 4.5 incelendiğinde tüm YAM katkılarıyla hazırlanan katalizörlerde kırmızı kayma olduğu dikkati çekmektedir. Başka bir deyişle,

sentez sırasında yapıya YAM eklenmesi ile katalizör içine azot ve karbonun girmesi sonucu görünür ışık emilimi gerçekleşmektedir. Elde edilen sonuçların literatürde rastlanan değerlerle uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır.

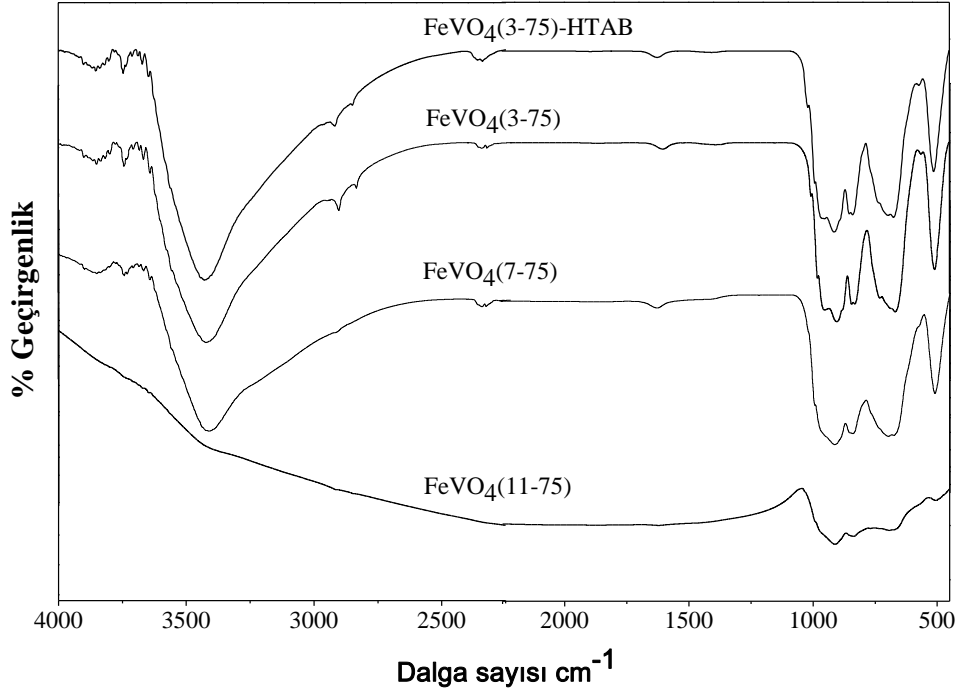
DRS diyagramlarından elde edilen sonuçlar değerlendirilerek hazırlanan katalizörlerin bant boşluk enerjileri Tablo 4.5’te gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Saf ve YAM katkılı katalizörlere ait bant boşluk enerjileri.

Katalizör Kodu	Bant boşluğu enerjisi (eV)
FeVO ₄ (3-75)	2,55
FeVO ₄ (7-75)	2,05
FeVO ₄ (11-75)	1,77
FeVO ₄ (3-75)-HTAB	2,41
FeVO ₄ (3-75)-SDS	2,47
FeVO ₄ (3-75)-PEG	2,51

4.1.4. Fourier Infrared Dönüşümü (FTIR) Spektroskopisi Sonuçları

FTIR analizi hazırlanan katalizörlerin yapısında bulunan bağların ve gerilmelerin ispatlanması, mevcut olan fonksiyonel grupların belirlenmesi ve fotokatalitik reaksiyonlarda önem taşıyan hidroksil grubunun belirlenmesi amacıyla yapılmış ve dalga boyunun bir fonksiyonu olarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.6: Farklı pH'larda (3, 7, 11) sentezlenen ve HTAB katkılı FeVO_4 katalizörlerinin FT-IR spektrumları.

Genel olarak, FeVO_4 , Fe-O çok yüzölçümünün üç boyutlu ön çalışma oluşturması için iki kat bükülmüş zincir olduğunda; iki FeO_6 oktahedra, bir FeO_5 trigonal biprimal ve üç VO_4 tetrahedra yapı içerir (Muller ve diğ., 1975; He ve diğ., 2008).

Literatürde yapılan çalışmalar dikkate alındığında, kristal FeVO_4 katalizörünün FT-IR spektrumu, $500 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ aralığında dört bölgeye ayrılmıştır. 1. Bölge ($1050 - 880 \text{ cm}^{-1}$) V-O gerilmesi; 2. Bölge ($880 - 700 \text{ cm}^{-1}$) V-O.. Fe köprü ve gerilmesi; 3. Bölge ($700 - 550 \text{ cm}^{-1}$) V-O..Fe ve V..O..Fe köprüleri ve son olarak 4. Bölge ($< 550 \text{ cm}^{-1}$) V-O-V ve Fe-O gerilmelerinden oluşmaktadır. Sentez pH değeri 3'ten yukarı değerlere yükseldiğinde bu piklerin şiddetinin azaldığı görülmüştür.

746 cm^{-1} 'deki güçlü ve geniş bant V-O antisimetrik gerilimini göstermektedir. Sentezlenen katalizörlerin spektrumunda sıcaklığın artışına bağlı bir değişim gözlenmezken pH değeri değiştiğinde bu bantta kaymalar görülmüştür. Bu kayma, VO_4 simetrisindeki kırılmalardan kaynaklanmaktadır. 3400 cm^{-1} 'deki geniş bant ve 1634 cm^{-1} 'deki küçük bant sırasıyla adsorblanmış su moleküllerinin gerilme ve esneme titreşimlerini göstermektedir (Gotic ve diğ., 2005). Şekil 4.6 incelendiğinde, OH

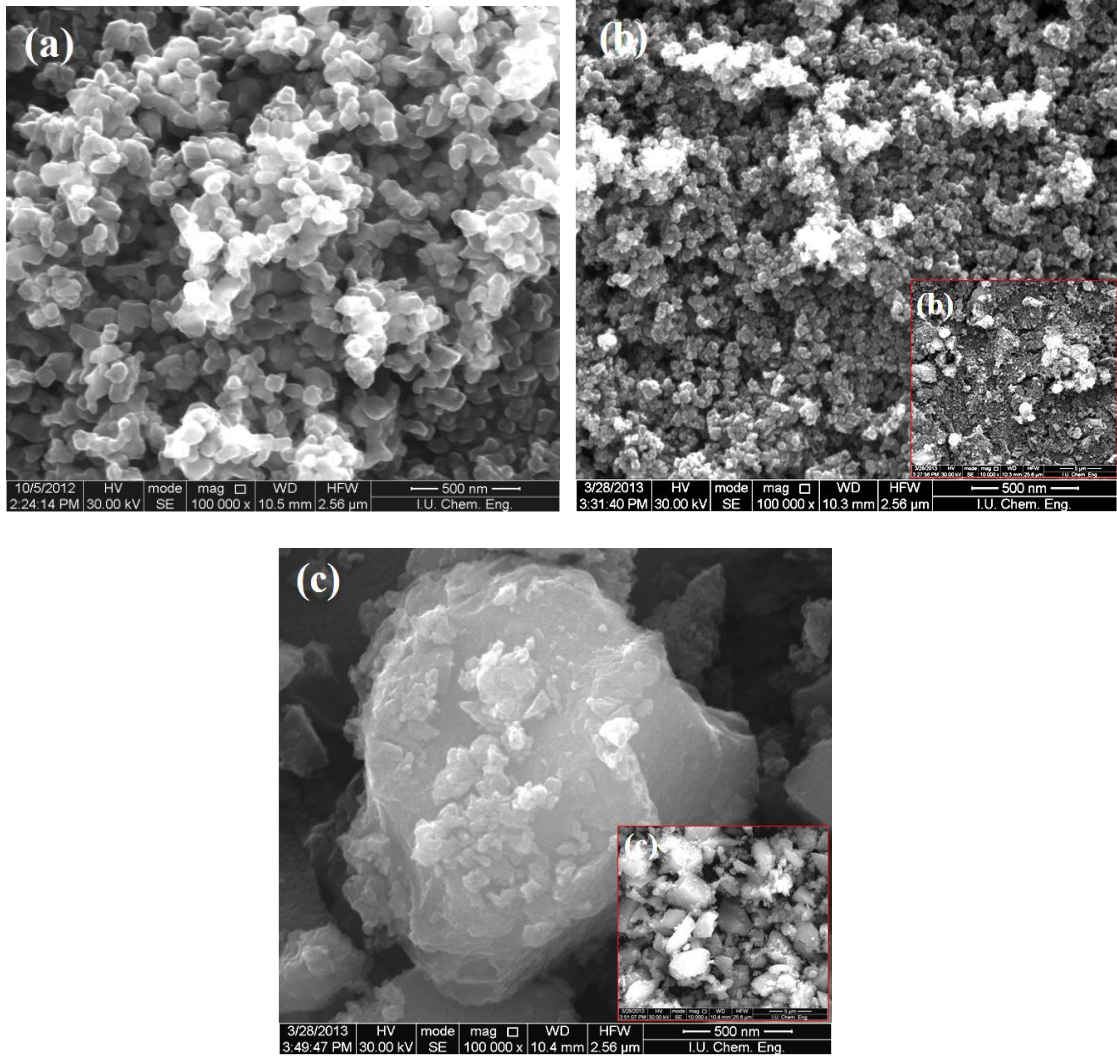
gruplarının konsantrasyonunun, pH'ın artmasıyla birlikte azaldığı ve hatta pH 11'de sentezlenen yapıda OH⁻ gruplarına ait piklerin tamamen kaybolduğu dikkati çekmektedir. Dolayısıyla sentezlenen katalizörler arasında, FeVO₄(3-75) katalizörünün OH⁻ grup konsantrasyonunun diğerlerine göre daha yüksek olduğu anlaşılmış ve bu fazla OH⁻ miktarı da katalizörün aktivitesini olumlu yönde etkilemiştir.

FeVO₄(3-75) katalizörü ve HTAB katkılı katalizöre ait FTIR spektrumu Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Tez kapsamında aktiviteleri incelenen diğer YAM (SDS ve PEG) katkılı katalizörlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, katalizörlere ait piklerde değişiklik görülmediğinden en yüksek aktiviteyi gösteren FeVO₄(3-75)-HTAB katalizörünün spektrumu değerlendirmeye alınmıştır.

HTAB ilavesiyle hazırlanmış katalizörde 3400 cm⁻¹ civarındaki -OH grubu daha da belirginleşmiştir. Ayrıca 1620 cm⁻¹ civarında yine -OH grubuna ait olan pikler gözlenmiştir. Katalizörün yapısında -OH konsantrasyonunun daha yüksek olması fotokatalitik aktiviteyi olumlu etkilenmiştir. 3000 cm⁻¹-2800 cm⁻¹ aralığında HTAB katkılı katalizörün pik verdiği görülmüştür. Bu pikler C-H gerilmelerine aittir. Bu gerilmelerin meydana gelmesi ilave edilen maddelerin kalsinasyon sonrası bozunmadıklarını ve yapıya katılarak kaybolmadıklarını göstermektedir.

4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi sonuçları

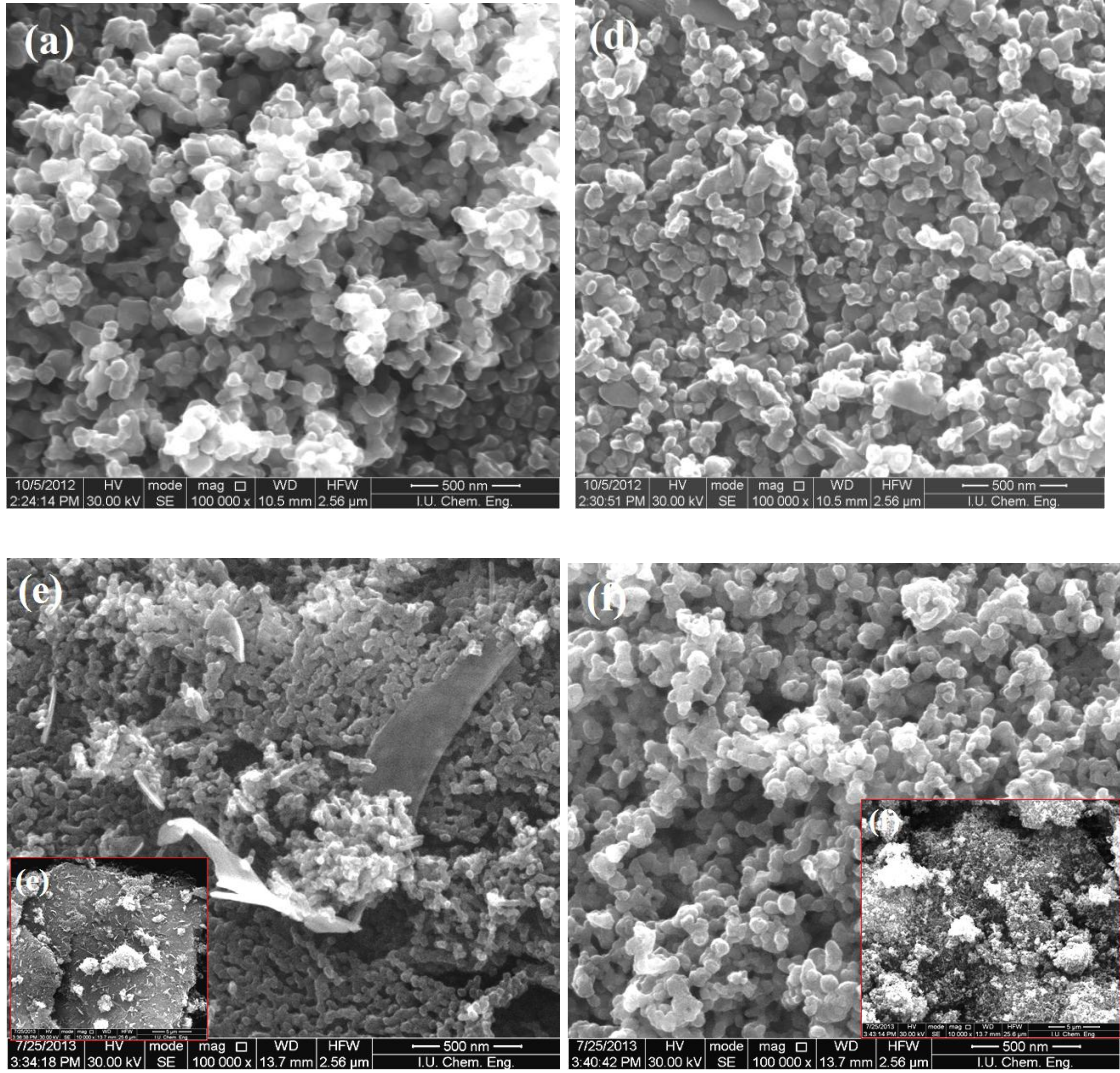
Hidrotermal yöntemle farklı pH' larda sentezlenen FeVO₄ katalizörlerinin SEM analizleri yapılmış, 10.000 ve 100.000 büyütme SEM görüntüleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7: a) FeVO₄(3-75) b) FeVO₄(7-75) c) FeVO₄(11-75) katalizörlerine ait SEM görüntüleri.

Şekil 4.7 incelendiğinde başlangıç çözeltisinin pH değerinin katalizörün morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmektedir. Şekil 4.7(a)'da görüldüğü gibi FeVO₄(3-75) katalizör, yüzeye homojen şekilde dağılmış küresel taneciklerden oluşmaktadır. Sentez pH değeri arttıkça yapıda önemli değişiklikler olduğu görülmektedir. FeVO₄(7-75) katalizörü küresel FeVO₄ parçacıkları arasına dağılmış Fe₃O₄ taneciklerden oluşmaktadır. Ayrıca küçük parçacıkların aglomerasyonu ve az sayıda çubuksu yapı görülmektedir. Sentez pH değeri 11 olduğunda FeVO₄ yapısı yüzeyinde düzensiz olarak dağılmış irili-ufaklı Fe₃O₄ yapısı dikkati çekmektedir.

Farklı yüzey aktif maddeler (HTAB, SDS, PEG) kullanılarak hazırlanan $\text{FeVO}_4(3-75)$ katalizörlerinin 10000 ve 100000 büyütme SEM görüntüleri Şekil 4.8'de görülmektedir.



Şekil 4.8: a) $\text{FeVO}_4(3-75)$ d) $\text{FeVO}_4(3-75)$ -HTAB e) $\text{FeVO}_4(3-75)$ -PEG f) $\text{FeVO}_4(3-75)$ -SDS katalizörlerine ait SEM görüntüleri.

Yüzey aktif madde olarak HTAB ilave edilerek hazırlanan katalizöre ait SEM görüntüleri incelendiğinde saf katalizörün küresel yapısı değişerek daha çubuksu bir görünüm kazanmıştır. Ayrıca irili ufaklı karışık tanelerin bir arada olduğu görülmektedir. Bu durum FTIR analizinde de bahsedildiği gibi HTAB'nin yapıya girdiğini doğrulamaktadır. PEG ve SDS katkılı katalizörlerin yapısı farklılık göstermektedir. $\text{FeVO}_4(3-75)$ -PEG katalizöründe çubuksu yapıların bazıları bir araya gelerek yığın oluştururken, $\text{FeVO}_4(3-75)$ -SDS katalizöründe çubuksu yapı

bulunmamaktadır. Ayrıca, SDS katkılı bu katalizörde tanecikler kümelenerek mantar benzeri yapılar oluşturmuşlardır. Kristal yüzeyde adsorplanan yüzey aktif maddelerin bu kümelenme eğilimi, moleküller arasındaki Van der Waals etkileşiminden kaynaklanmaktadır (Nithya ve diğ., 2011).

SEM analizi neticesinde; $\text{FeVO}_4(3-75)$ ve $\text{FeVO}_4(3-75)\text{-HTAB}$ katalizörüne ait tane boyutları ölçülmüş ve Tablo 4.6’da gösterilmiştir.

Tablo 4.6: Katalizörlere ait tane boyutları.

Katalizör Kodu	Tane Boyutu (nm)
$\text{FeVO}_4(3-75)$	60-130
$\text{FeVO}_4(3-75)\text{-HTAB}$	40-110

Tablodaki verilere göre yapıya HTAB ilavesi ile katalizörün parçacık boyutu azalmıştır. Yüzey aktif maddeler, XRD sonuçlarında da görüldüğü gibi, tanecik boyutunun düşmesini sağlayan bir yapıdadır ve bu şekilde tanecik morfolojisini etkilemektedir. HTAB katkısıyla birlikte, gerek homojen yapının varlığı ve gerekse küçük tane boyutu fotokatalitik aktivite üzerine olumlu etki sağlamıştır.

4.2. FENOL’ÜN FOTOKATALİTİK OLARAK BOZUNMA REAKSİYONLARININ SONUÇLARI

Tez çalışması kapsamında, hazırlanan saf FeVO_4 ve yüzey aktif madde katkılı FeVO_4 katalizörleri fenol’ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında denenmiştir. Reaksiyon ortamından belirli aralıklarla örnek alınarak, fenol konsantrasyonundaki azalma ve ürün dağılımları HPLC ve GC cihazlarında test edilmiştir.

Literatürde var olan çalışmalar incelendiğinde hidrotermal yöntemle FeVO_4 sentezinin olmadığı anlaşılmıştır. Araştırmacılar genellikle, sol jel, katı hal reaksiyonu gibi diğer sentez metodlarıyla triklinik FeVO_4 katalizörü hazırlamışlardır. Kaneti ve diğ. (2013) ise, diğerlerinden farklı olarak hidrotermal yöntemle katalizör sentezlemişler ve $\text{FeVO}_4 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ yapısını elde etmişlerdir.

Ayrıca FeVO_4 katalizörleri varlığında, güneş ışığı altında fenol'ün fotokatalitik bozunması ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Var olan çalışmalar genellikle boyar maddelerin bozunma reaksiyonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonları, 1 saat karanlıkta bekletme süresi, 25 ppm başlangıç fenol konsantrasyonu, 0,1 gr katalizör miktarı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon şartları için daha önceki benzer çalışmalarda belirlenmiş olan optimum değerler dikkate alınmıştır (Kunduz, 2014).

Genel olarak yüzeyde adsorplanmış aktif türlerin difüzyon hızı fotokatalitik reaksiyon hızından daha yüksektir. Bu nedenle fotokatalitik reaksiyon, hızı belirleyen adım olarak tercih edilir. Fotokatalitik bozunma Denklem 4.4'de gösterilen Langmuir-Hinshelwood eşitliği ile ifade edilir (Yonar ve diğ., 2006).

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K_{ads} c_0} + \frac{1}{k_r} \quad (4.4)$$

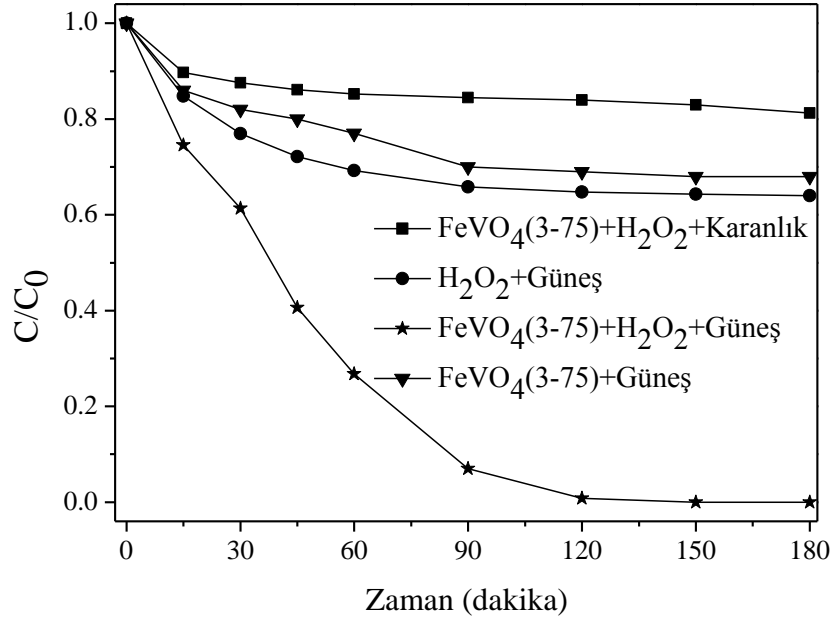
r_0 = Başlangıç reaksiyon hızı ($\text{mg L}^{-1} \text{dk}^{-1}$)

k_r = Langmuir-Hinshelwood reaksiyon hız sabiti ($\text{mg L}^{-1} \text{dk}^{-1}$)

K_{ads} = Langmuir adsorpsiyon sabiti (L mg^{-1})

Farklı pH ve sıcaklıklarda hazırlanan saf FeVO_4 katalizörleri ile yapılan fotokatalitik oksidasyon reaksiyonunda fenol dönüşümü takip edilmiştir. Hazırlanan katalizörler içerisinde fotokatalitik reaksiyonlarda en yüksek fenol bozunma etkinliği gösteren $\text{FeVO}_4(3-75)$ katalizörü üzerine farklı yüzey aktif maddeler ilave edilerek fotokatalitik aktivite iyileştirilmeye çalışılmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında, ilk olarak güneş ışığının ve uygun katalizör varlığının fenol bozunması üzerindeki önemi araştırılmıştır. Bu amaçla, doğal güneş ışığı varlığında $\text{FeVO}_4(3-75)$ katalizörünün gösterdiği aktiviteyi karşılaştırmak üzere reaksiyonlar, katalizör kullanmadan sadece güneş ışığı altında (fotoliz) ve $\text{FeVO}_4(3-75)$ katalizörü varlığında herhangi bir ışık kaynağı olmadan (adsorpsiyon) yapılmış ve aktivite sonuçları Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



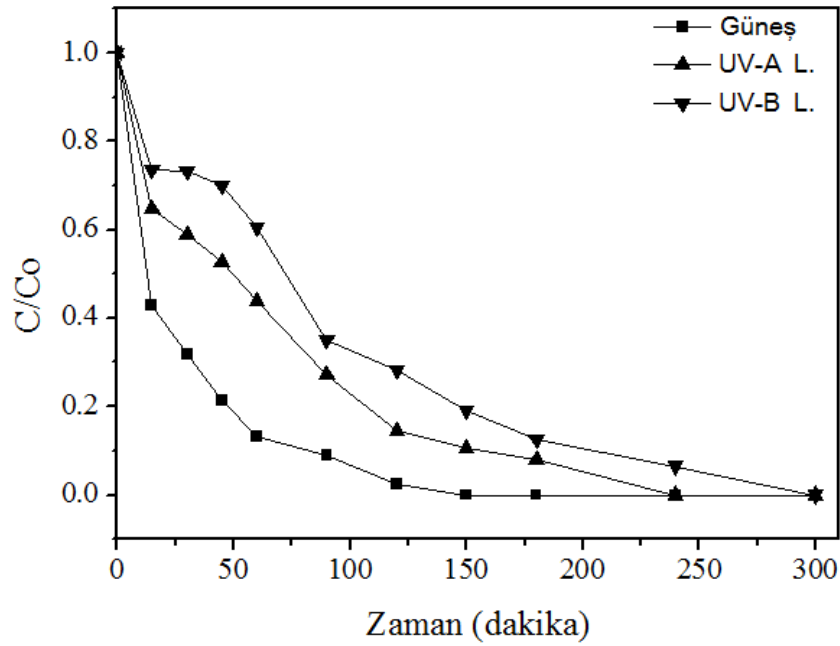
Şekil 4.9: FeVO₄(3-75)+H₂O₂+karanlık (adsorpsiyon), FeVO₄(3-75)+H₂O₂+güneş, FeVO₄(3-75), Güneş+H₂O₂ (fotoliz) ortamlarının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.

Yapılan denemeler sonucunda, güneş ışığı varlığında katalizör ilavesi ile 150 dakikada tam bozunma gerçekleşirken, aynı sürede sadece ışık altında %35, karanlıkta FeVO₄(3-75) katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda ise sadece %19 fenol bozunması gerçekleşmiştir. Ayrıca, H₂O₂ ilavesinin de katalizörün aktivitesini kayda değer bir şekilde arttırdığı dikkati çekmektedir. Güneş ışığı varlığında, tek başına H₂O₂ ile yapılan reaksiyon sonucunda, %35 dönüşüm sağlanırken, H₂O₂ olmadan sadece katalizör varlığında yapılan reaksiyonda sadece %30 dönüşüme ulaşılmıştır. Ancak hem, H₂O₂ hem de katalizör varlığında tam bozunma sağlanabilmiştir. Buna bağlı olarak reaksiyonların kısa süre içinde dengeye ulaştığı görülmüştür. Sonuç olarak, uygun katalizör ve ışık kaynağı ile devamlı bir konsantrasyon değişimi meydana gelmiş reaksiyon hızı yaklaşık 19 kat daha artmıştır.

4.2.1. Reaksiyon Parametreleri

4.2.1.1. Farklı Işık Kaynaklarının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

25 ppm fenol çözeltisinin 0,1g $\text{FeVO}_4(3-75)$ katalizörü varlığında, 0,15 mL H_2O_2 ilavesi ile farklı ışık kaynakları (Güneş ışığı, UV-B, UV-A, Görünür ışık) kullanılarak fotooksidasyonu gerçekleştirilmiş ve bozunma reaksiyonlarına ait konsantrasyon değişimleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



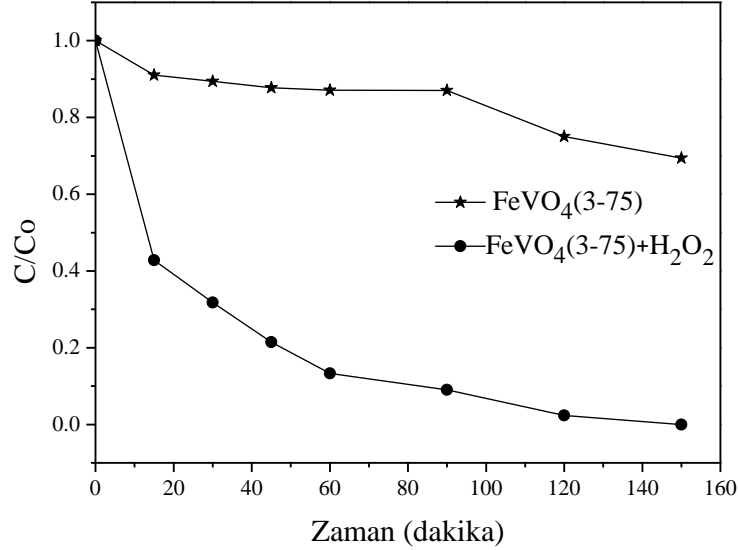
Şekil 4.10: Farklı ışık kaynaklarının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi

Reaksiyon sonuçlarına göre, en etkin bozunma güneş ışığı varlığında gerçekleşmiş olup reaksiyonun 150.dakikadasında % 100 bozunmaya ulaşılmıştır. Diğer ışık kaynaklarının etkinlikleri kıyaslandığında; UV-A ve UV-B lambaların güneş ışığından sonra etkin olduğu görülürken, görünür ışık varlığında 150 dakikada ancak % 62 dönüşüme ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar dikkate alındığında, bundan sonraki çalışmalar güneş ışığı varlığında gerçekleştirilmiştir.

4.2.1.2 Hidrojen Peroksit Kullanımının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

Hidrojen peroksit varlığı $\cdot\text{OH}$ radikalinin oluşumunu sağlayan kilit reaktif olması nedeniyle ileri oksidasyon proseslerinde organik kirleticilerin gideriminde önem

taşımaktadır. Şekil 11’de görüldüğü gibi H_2O_2 kullanılmasıyla birlikte $FeVO_4$ katalizörünün aktivitesi önemli ölçüde artmış ve reaksiyonun 150. dakikasında %100 fenol bozunması sağlanmıştır.



Şekil 4.11: H_2O_2 kullanımının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.

Elde edilen bu sonuç H_2O_2 kullanılmadığında fenol'ün adsorpsiyonunun zayıf olduğunu göstermektedir ve bu da $FeVO_4$ 'te bulunan oksijenin ışıkla oluşturulan elektronları tutmaktaki zayıflığından kaynaklanmaktadır. Hidrojen peroksit ise ışıkla uyarılmış elektronları tutmakta ve etkili bir şekilde elektron delik çiftlerinin tekrar birleşmesini engellemektedir (Silva ve Faria, 2009).

Tüm bunların yanısıra, H_2O_2 miktarı da aktivite açısından önem taşımaktadır. Örneğin; fazla miktarda H_2O_2 kullanıldığında, hidrojen peroksit katalizör parçacıkları tarafından yüzeylerini modifiye etmek amacıyla adsorplanabilir. Bu da katalizörün aktivitesinin azalmasına yol açmaktadır (Tanaka ve diğ., 1989).

Çalışmada, 0,10-0,30 mL arası H_2O_2 ilaveleri kullanılmış ve 0,15 mL sonrası aktivitede bir değişme olmadığı görülmüştür. Bu nedenle bozunma reaksiyonlarında 0,15 mL H_2O_2 miktarının oksidasyon reaksiyonunda yeterli olabileceği tespit edilmiştir.

4.2.2. Sentez parametreleri

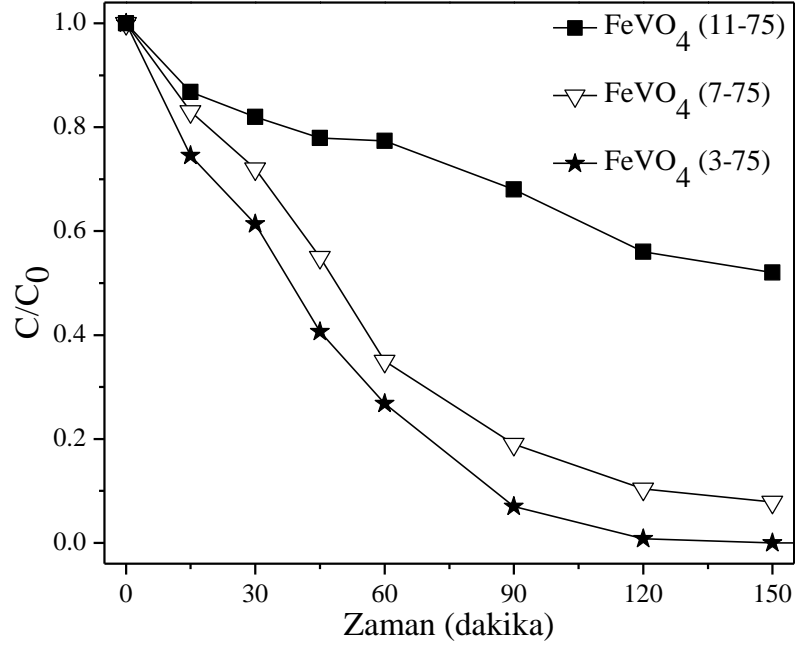
4.2.2.1. Hazırlanan Katalizör Sentez pH'ının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

FeVO₄ katalizörleri kullanılarak yapılan fotokatalitik çalışmalarda hazırlanan katalizörün pH'ı çok önemli bir parametredir. Farklı pH'larda yapılan sentezlerde, farklı kristal boyutlarda ve farklı fazlarda yapılar ortaya çıkabilmektedir.

Shen ve arkadaşları (2010)'da farklı fazların BiVO₄'ün fotokatalitik etkinliği üzerindeki etkisini incelemek amacıyla farklı pH değerlerinde katalizörler sentezlemiş ve %100 monoklinik yapıya sahip BiVO₄ katalizörünün daha etkin olduğunu tespit etmiştir.

Yu ve arkadaşları (2006) hidrotermal yöntem ile farklı sentez pH'larında TiO₂ sentezlemişler ve UV ışığı altında asetonun oksidasyonunda bu katalizörün fotokatalitik aktivitesini incelemiştir. Sonuç olarak, pH değerinin katalizörün kristal yapısı, faz dengesi ve fotokatalitik aktivite üzerinde kayda değer bir etkisi olduğu anlaşılmıştır.

Bu tez çalışmasında 3 farklı pH değerinde FeVO₄ katalizörleri sentezlenmiş ve XRD analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre pH 3'de sentezlenen katalizörün %100 triklinik FeVO₄ yapısında olduğu pH 7 ve pH 11'de sentezlenen katalizörlerde ise kübik Fe₃O₄ yapısının da oluştuğu anlaşılmıştır. Farklı pH'larda hazırlanmış bu katalizörlerin fenol'ün bozunma reaksiyonunda gösterdikleri aktivite değişimleri Şekil 4.12'de görülmektedir.

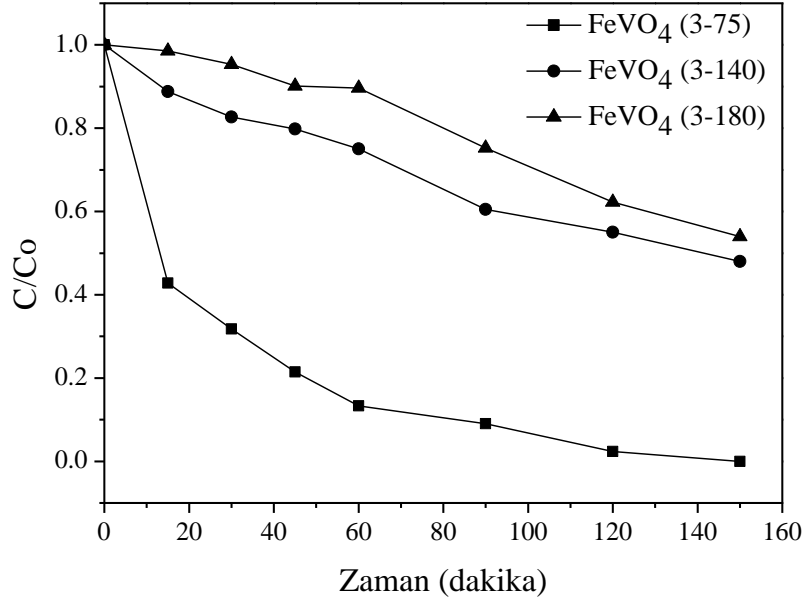


Şekil 4.12: Katalizör pH'nın fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.

Sonuçlara göre aktivite sırasının $\text{FeVO}_4(11-75) < \text{FeVO}_4(7-75) < \text{FeVO}_4(3-75)$ şeklinde olduğu anlaşılmıştır. Sentez pH değeri arttıkça fotokatalitik bozunma etkinliğinin azaldığı görülmektedir. Aktivitedeki bu azalmanın nedeni, kristal yapıdaki Fe_3O_4 bileşiğinin varlığından kaynaklanmaktadır.

4.2.2.2. Hidrotermal Reaksiyon Sıcaklığının ve Katalizör Sentez Süresinin Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

Hidrotermal reaksiyon sıcaklığı katalizörün kristal boyutu üzerinde etkili olduğu için fotokatalitik aktivite üzerine de etkisini test etmek amacıyla 75°C, 140°C ve 180°C'lerde FeVO_4 katalizörleri sentezlenmiş ve fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda test edilmiştir. Şekil 4.13'te, yapılan reaksiyonlara ait konsantrasyon değişimleri görülmektedir.



Şekil 4.13: Hidrotermal reaksiyon sıcaklığının fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.

Sonuçlar değerlendirildiğinde, aktivite değişiminin $\text{FeVO}_4(3-180) < \text{FeVO}_4(3-140) < \text{FeVO}_4(3-75)$ şeklinde olduğu anlaşılmıştır. 150 dakikalık reaksiyon sonunda, 140°C ve 180°C de hazırlanan katalizörler sırasıyla %52 ve %46 dönüşüm sağlarken, 75°C de hazırlanan katalizör ile %100 fenol bozunması gerçekleşmiştir.

XRD ve SEM analizi sonuçları incelendiğinde hidrotermal reaksiyon sıcaklığı arttıkça kristal boyutta artış olduğu görülmektedir. Kristal boyuttaki bu artışın aktivite üzerinde olumsuz etki sağladığı düşünülmektedir.

Tez kapsamında incelenen bir diğer parametre de otoklavda katalizör sentez süresidir. Asidik ortamda 75°C 'de 1, 2, 4, 6, 8 saat gibi farklı sürelerde katalizörler hazırlanmış ve aktivite sonuçları Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7: Farklı sentez sürelerinde hazırlanan FeVO₄ katalizörlerinin Fenol bozunma etkinliklerinin karşılaştırılması.

Katalizör	Otoklavda Sentez Süresi (saat)	%Fenol Bozunma Etkinliği (150dak.)
FeVO ₄	1	35
	2	48
	4	53
	6	90
	8	100
	9	100

Sonuçlar incelendiğinde, aktivitenin katalizör sentez süresiyle doğru orantılı olarak arttığı ve 8 saatten sonra sabit kaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında hidrotermal sentezle FeVO₄ hazırlanmasında sentez süresi 8 saat olarak belirlenmiştir.

Kaneti ve diğ., (2013) hidrotermal yöntemle farklı sentez sürelerinde FeVO₄.1.1H₂O katalizörünü sentezlemişler ve reaksiyon süresini kontrollü bir şekilde arttırdıklarında kristal yapının belirginleştiğini ve pik şiddetinin arttığını tespit etmişlerdir.

Genel olarak farklı pH ve sıcaklıklarda sentezlenen saf FeVO₄ katalizörleri varlığında elde edilen bozunma etkinlikleri ve bozunma reaksiyon hızları Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8: Saf FeVO₄ katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve % fenol bozunma etkinlikleri.

Katalizör	% Fenol Bozunma Etkinliği (150 dak)	k _r (mg L ⁻¹ dak ⁻¹)	R ²
FeVO ₄ (3-75)	100	0,45	0,940
FeVO ₄ (7-75)	90	0,36	0,945
FeVO ₄ (11-75)	45	0,14	0,830
FeVO ₄ (3-140)	52	0,22	0,850
FeVO ₄ (3-180)	46	0,18	0,910

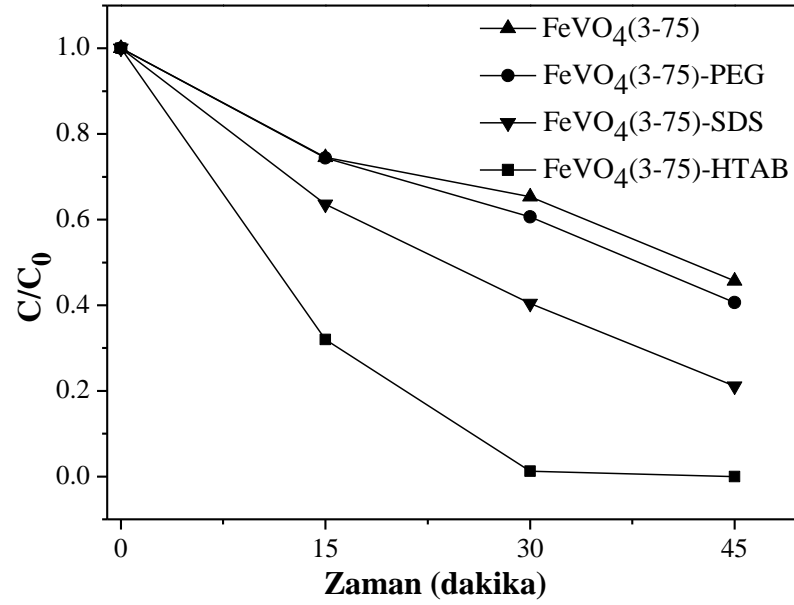
Elde edilen bu sonuçlara göre, FeVO₄(3-75) katalizörünün hazırlanan diğer katalizörlere göre daha yüksek fotoaktiviteye sahip olduğu ve daha hızlı bir bozunma sağladığı görülmüştür. O nedenle bu katalizörün etkinliğini arttırmak ve daha kısa sürede bozunma sağlayabilmek için yapıya yüzey aktif madde katkısı yapılmıştır.

4.2.3. Saf FeVO₄ Katalizörü Üzerine Yüzey Aktif Madde Katkısının Fenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonuna Etkisi

Saf FeVO₄ ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrasında aktiviteyi iyileştirmek amacıyla yüzey aktif madde (YAM) katkılı katalizörler hazırlanarak, güneş ışığı altında fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonu incelenmiştir.

HTAB, PEG ve SDS gibi seçilmiş bazı YAM' lar kullanılarak FeVO₄(3-75) katalizörü modifiye edilmiştir. Literatür araştırmaları ve yapılan denemeler sonucunda yüzey aktif madde katkı miktarı 1g olarak belirlenmiştir.

Fotokatalitik bozunma reaksiyonu için YAM miktarı belirlendikten sonra FeVO₄(3-75) katalizörü üzerine 1g HTAB, PEG ve SDS ayrı ayrı ilave edilerek katalizörler hazırlanmış ve bu katalizörler varlığında fenol'ün bozunma reaksiyonları güneş ışığı altında incelenmiştir. Reaksiyonlara ait sonuçlar Şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.14: FeVO₄(3-75) katalizörü üzerine farklı YAM modifiyesiyle hazırlanan katalizörlerin fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi.

Şekil 4.14 incelendiğinde tüm YAM katkılarının saf katalizörün aktivitesini arttırdığı görülmektedir. 45 dakika sonunda saf FeVO₄(3-75) katalizörü ile %55 dönüşüme ulaşırken, FeVO₄(3-75)-PEG katalizörü varlığında %60, FeVO₄(3-75)-SDS katalizörü varlığında %80 fenol giderimi sağlanabilmiştir. FeVO₄(3-75)-HTAB katalizörü varlığında ise tam bozunma gerçekleşmiştir.

Hidrotermal yöntemle, farklı YAM katkılarıyla hazırlanan FeVO₄(3-75) katalizörlerinin fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki reaksiyon hız sabitleri Langmuir-Hinshelwood modeline göre hesaplanmış ve % fenol bozunma etkinlikleri ile birlikte Tablo 4.9'da gösterilmiştir.

Tablo 4.9: Saf FeVO₄ katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve % fenol bozunma etkinlikleri.

Katalizör	% Fenol Bozunma Etkinliği (45 dak)	k _r (mg L ⁻¹ dak ⁻¹)	TOK %	R ²
FeVO ₄ (3-75)	55	0,45	56	0,940
FeVO ₄ (3-75)-HTAB	100	1,24	94	0,990
FeVO ₄ (3-75)-SDS	80	0,78	79	0,840
FeVO ₄ (3-75)-PEG	60	0,61	43	0,850

Tablo incelendiğinde 45 dakika sonunda HTAB katkılı katalizörü ile elde edilen bozunma hızının diğer katkılı katalizörlerden ve saf FeVO₄(3-75) katalizöründen yaklaşık 3 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, yüksek bozunma etkinliği ve bozunma hızı açısından HTAB katkılı FeVO₄(3-75) katalizörünün aktiviteyi kayda değer bir şekilde iyileştirdiği görülmektedir.

TOK ölçümleri TOC-V Shimadzu cihazında yapılmış olup sonuçlar Tablo 4.9'da verilmiştir. Toplam organik karbon giderimi (TOK), saf FeVO₄(3-75) katalizörü ile %56 iken, HTAB katkılı FeVO₄(3-75) katalizörüyle %94'e ulaşmıştır.

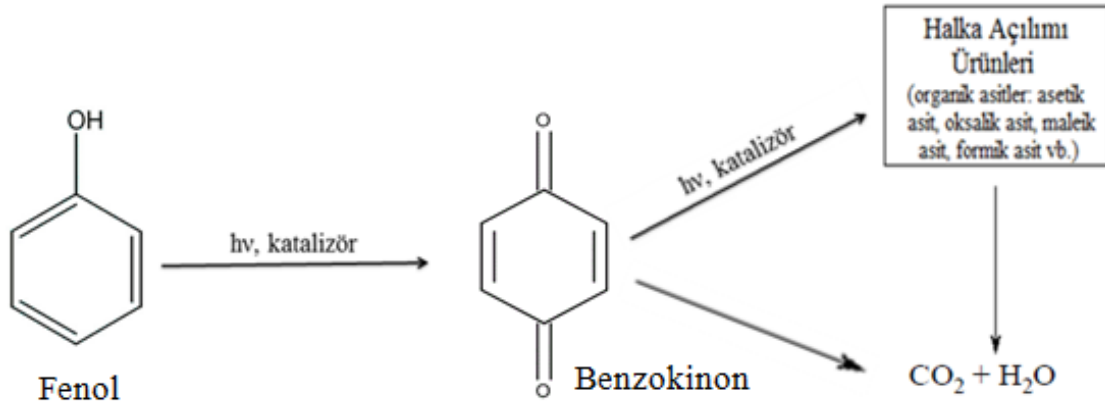
Literatürde yapılan benzer çalışmalar incelendiğinde, Wang ve diğ. (2011) sol-jel yöntemi ile YAM katkılı FeVO₄ katalizörleri sentezleyerek 18 W görünür lamba varlığında metil oranj'ın fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında test etmişler ve 12 saat sonunda %77 dönüşüm elde etmişlerdir.

Desphande ve Madras (2010) çalışmalarında metal (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) içeren CeVO₄ sentezlemiş ve fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda incelemişlerdir. 5 saatlik reaksiyon sonunda saf CeVO₄ katalizörü sadece %55 bozunma sağlarken, Cr ve Ni içerikli katalizör ile %80, Fe içerikli katalizör ile ise %95 dönüşüm elde etmişlerdir.

Bu tez çalışmasında, doğal güneş ışığı altında fenol gibi organik bir kirleticinin bozunma reaksiyonunun çok kısa sürede (45 dakika) ve yüksek reaksiyon hızlarında ($1,24 \text{ Lmg}^{-1}\text{dak}^{-1}$) tamamlanması kirleticilerin giderimi konusunda teşvik edici olmakta ve yapılacak diğer çalışmalara ışık tutmaktadır.

4.2.4. Reaksiyon Mekanizması ve Ürün Dağılımı

Saf FeVO_4 ve YAM katkılı $\text{FeVO}_4(3-75)$ katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların ürün dağılımları değerlendirilmiştir. Benzokinon (BQ) temel yan ürün olarak belirlenmiştir. Aromatik halkanın açılmasıyla birlikte asetik asit, maleik asit ve oksalik asit gibi çeşitli kısa zincirli asitler olduğu GC-MS analizleri sonucunda görülmüştür. Literatürde yapılan çalışmalar bu kısa zincirli asitlerin oluşumunu açıklamaktadır (Tryba ve diğ., 2006). FeVO_4 kompozit oksit katalizörleri ile yapılan reaksiyonlara ait reaksiyon mekanizmasının şematik görünümü Şekil 4.15’de yer almaktadır.

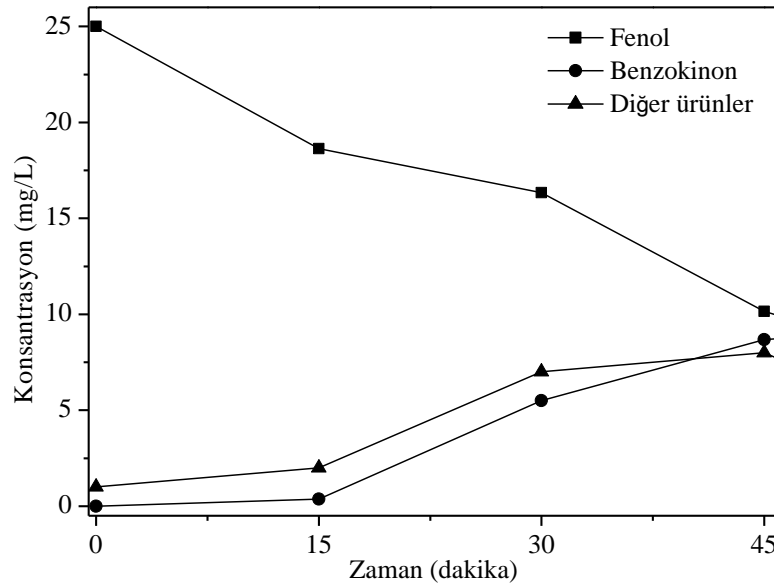


Şekil 4.15: Fotokatalitik fenol bozunmasına ait reaksiyon mekanizması.

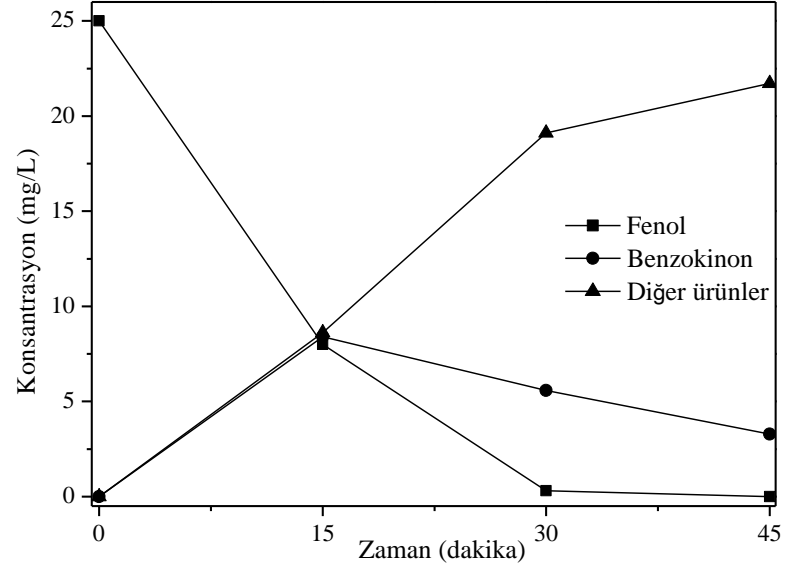
$\text{FeVO}_4(3-75)$ ve $\text{FeVO}_4(3-75)$ -HTAB katalizörleri varlığında yapılan bozunma reaksiyonlarına ait ürün dağılımları Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de görülmektedir. Bu katalizörlere ait ürün dağılımları incelendiğinde yan ürün olarak sadece benzokinon’a rastlanmıştır. Konsantrasyon profillerinde benzokinon konsantrasyonunun belli bir maksimum değere ulaştıktan sonra azaldığı görülmektedir.

$\text{FeVO}_4(3-75)$ saf katalizörüne HTAB ilavesi ile 15. dakikada 7 ppm benzokinon konsantrasyonuna ulaşılmış, 45 dakika sonunda ise reaksiyon ortamında 4 ppm benzokinon bulunduğu tespit edilmiştir.

Konsantrasyon profillerinde organik asitler olarak belirtilen kısa zincirli asitlerin (asetik asit, maleik asit, oksalik asit, formik asit) oluşumunun en fazla $\text{FeVO}_4(3-75)$ -HTAB katalizörü varlığında meydana geldiği görülmüştür. Bütün katalizörlerde 15 dakika gibi kısa bir sürede organik asit oluşumunun başladığı dikkat çekmektedir. $\text{FeVO}_4(3-75)$ katalizörü varlığında bozunmanın tamamlandığı 45'nci dakika sonunda kısa zincirli asitleri içeren ürün konsantrasyonunun 7 ppm olduğu görülürken, $\text{FeVO}_4(3-75)$ -HTAB katalizörü varlığında, 22 ppm' e ulaştığı anlaşılmıştır. Sonuç olarak, saf katalizöre göre daha yüksek organik karbon giderimi sağlandığı görülmektedir.



Şekil 4.16: $\text{FeVO}_4(3-75)$ katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunma reaksiyonuna ait ürün dağılımı.



Şekil 4.17: $\text{FeVO}_4(3-75)$ -HTAB katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunma reaksiyonuna ait ürün dağılımı.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, nano boyutlu yüzey aktif madde (YAM) katkılı kompozit katalizörler varlığında su kirleticilerinden biri olan fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal yöntem ile farklı pH (3, 7, 11) ve sıcaklıklarda (75°C, 140°C, 180°C) saf FeVO₄ katalizörler sentezlenmiştir. Bunun yanı sıra fotokatalitik etkinliği iyileştirmek amacıyla, FeVO₄ kompozit yapısına farklı yüzey aktif maddeler (HTAB, SDS, PEG) ilave edilmiş ve güneş ışığı altında fotokatalitik aktiviteleri test edilmiştir.

Saf katalizör varlığında, aktivite üzerinde, UV-B, UV-A lambalar ve güneş ışığı etkisi incelenmiş ve güneş ışığı varlığında çok daha kısa sürede (150 dakika) tam bozunma sağlandığı görülmüştür. UV-B ve UV-A lambaları güneş ışığından sonra alternatif ışık kaynağı olmuştur.

Saf FeVO₄ katalizörleri, farklı pH ve sıcaklıklarda hazırlanmış ve aktiviteleri karşılaştırıldığında FeVO₄(3-75) katalizörünün fenol'ün bozunmasında daha etkili olduğu görülmüştür. FeVO₄(3-75) katalizörü ile 150 dakikada tam bozunma gerçekleşmiştir. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen katalizörlerin aktivite sırasının ve bozunma hızlarının FeVO₄(3-180) (%46, 0,18 mg/Ldak.) < FeVO₄(3-140) (%52, 0,22 mg/Ldak.) < FeVO₄(3-75) (%100, 0,45 mg/Ldak.) şeklinde olduğu görülmüştür. Farklı pH'larda hazırlanan katalizörlerin aktivite sırasının ve bozunma hızlarının ise FeVO₄(11-75) (%45, 0,14 mg/Ldak.) < FeVO₄(7-75) (%90, 0,36 mg/Ldak.) < FeVO₄(3-75) (%100, 0,45 mg/Ldak.) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Böylece sentez pH ve sıcaklık değeri arttıkça katalizörlerin aktivitesinin ve bozunma hızının azaldığı anlaşılmaktadır.

Katalizör hazırlama aşamasında sentez sıcaklığının yapıyı değiştirmedeği ancak pH değişimlerinin yapı üzerine oldukça etkili olduğu görülmektedir. FeVO₄(3-75) katalizörünün saf triklinik yapıda olduğu ve sentez pH değeri arttıkça triklinik fazın

azaldığı, kübik Fe_3O_4 yapısının meydana geldiği görülmüştür. Triklirik fazın azalması katalizörün aktivitesini olumsuz yönde etkilemiştir. Gerek XRD analizi ve gerekse SEM analizi sonuçlarından, sentez pH değerinin artmasıyla yapıda meydana gelen kübik Fe_3O_4 yapısının etkileri görülmektedir. Yapıdaki Fe_3O_4 oranı arttıkça kristal boyut azalmakta ve katalizörün homojen dağılımını olumsuz etkilemektedir.

Fotokatalitik aktivite açısından büyük önem taşıyan OH^- varlığını ve yapıdaki gerilme/titreşimleri belirlemek amacıyla katalizörlerin FT-IR analizleri yapılmıştır. $\text{FeVO}_4(3-75)$ katalizörünün diğer katalizörlere kıyasla OH^- grup konsantrasyonunun yüksek olduğu ve bu durumun katalizörün aktivitesini olumlu yönde etkilediği anlaşılmıştır. Ayrıca, OH^- grup konsantrasyonunun katalizör hazırlama aşamasında pH değerinin artmasıyla azaldığı görülmüş ve pH 11 olduğunda OH^- gruplarına ait piklerin tamamen kaybolduğu tespit edilmiştir.

Fenol'ün fotokatalitik reaksiyonunda $\text{FeVO}_4(3-75)$ katalizörünün aktivitesini arttırmak amacıyla bazı yüzey aktif madde (HTAB, PEG, SDS) ilavesi yapılmıştır. Güneş ışığı varlığında en yüksek bozunma hızına ve bozunma etkinliğine HTAB katkısı ile ulaşılmıştır. Güneş ışığı altında, $\text{FeVO}_4(3-75)$ -HTAB katalizörü varlığında 45 dakika sonunda %100 fenol bozunması sağlanmıştır. Farklı yüzey aktif madde katkılı katalizörlerin aktivite sırasının ve bozunma hızlarının $\text{FeVO}_4(3-75)$ -HTAB (%100, 1,24 mg/Ldak.) > $\text{FeVO}_4(3-75)$ -SDS (%80, 0,78 mg/Ldak.) > $\text{FeVO}_4(3-75)$ -PEG (%60, 0,61 mg/Ldak.) şeklinde olduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak, 45 dakika sonunda $\text{FeVO}_4(3-75)$ katalizörünün bozunma etkinliği $\text{FeVO}_4(3-75)$ -HTAB katalizörü ile %45 kadar iyileştirilebilirken, bozunma hızı da yaklaşık 3 kat artmıştır. Bu iyileştirici etkinin, YAM'ların yapıya katılması sonucunda bazı yapısal ve optik özelliklerin değişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

YAM katkılı katalizörlerin karakterizasyon sonuçları incelendiğinde, yüzey aktif madde katkısının saf katalizörün kristal yapısını etkilemediği anlaşılmıştır. Ancak, YAM'ların yapıya katıldığı ve özellikle HTAB katkısının tane şekli ve dağılımını etkilediği SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. HTAB katkılı katalizörün diğer YAM'lara göre üstünlüğü, fotokatalitik bozunma için aktif site sağlayan ve güneş ışığını katalizör yüzeyine absorplayan gözenekli yapıların varlığından kaynaklanmaktadır. Gerek tane

boyutundaki azalma ve gerekse homojen dağılım, $\text{FeVO}_4(3-75)$ -HTAB katalizörünün yüksek fotokatalitik aktivite göstermesinde önemli rol oynamıştır.

Fotokatalitik aktivite açısından büyük önem taşıyan diğer bir parametre olan OH^- varlığını ve yapıdaki gerilme/titreşimleri belirlemek amacıyla yapılan FTIR analizleri sonucunda, OH^- grup konsantrasyonunun yüksek olmasının katalizörün aktivitesi üzerinde iyileştirici bir etki yarattığı düşünülmektedir. Ayrıca, yüzey aktif madde katkısı sonrası elde edilen katalizörlerin FTIR spektrumlarında 3000 cm^{-1} - 2800 cm^{-1} aralığında tüm yüzey aktif maddelerin pik verdiği görülmüştür. Bu pikler C-H gerilmelerine aittir. Bu gerilmelerin tüm YAM katkılı katalizörlerde meydana gelmesi bu katkıların kalsinasyon sonrası bozunmadıklarını ve yapıya katıldıklarını göstermektedir.

Hazırlanan katalizörlerin bant boşluğu enerjileri sentez pH değerinin artmasıyla azalmıştır. Bu azalmanın, katalizörün yapısında pH değeri ile paralel olarak artan Fe_3O_4 ' ten kaynaklandığı düşünülmektedir. $\text{FeVO}_4(3-75)$ katalizörüne HTAB ilavesi ile daha yüksek dalgaboylarına doğru kaymanın gerçekleştiği görülmektedir. Kaymanın daha yüksek dalga boylarına doğru olması ile bant boşluk enerjilerinde bir azalma gözlenmiştir. YAM katkısının etkisiyle bu katalizörlerin bant boşluk enerjilerinde meydana gelen azalma bozunma etkinliğini arttırmıştır. Fenol bozunma reaksiyonlarında güneş ışığı altında en aktif olan $\text{FeVO}_4(3-75)$ -HTAB katalizörünün bant boşluk enerjisi saf haline kıyasla $0,14 \text{ eV}$ 'luk bir azalma ile $2,55 \text{ eV}$ 'dan $2,41 \text{ eV}$ 'a değerine düşmüştür.

$\text{FeVO}_4(3-75)$ ve $\text{FeVO}_4(3-75)$ -HTAB katalizörleri ile yapılan reaksiyonlara ait ürün dağılımları değerlendirildiğinde temel yan ürün olarak Benzokinon (BQ) tespit edilmiştir. Konsantrasyon profillerinde benzokinon'un belli bir maksimum değere ulaştıktan sonra azaldığı görülmüştür. Ayrıca, organik asitler olarak belirtilen kısa zincirli asitlerin (asetik asit, maleik asit, oksalik asit, formik asit) oluşumunun en fazla $\text{FeVO}_4(3-75)$ -HTAB katalizörü varlığında meydana geldiği tespit edilmiştir.

Fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında kullanılan saf ve YAM katkılı $\text{FeVO}_4(3-75)$ katalizörlerinin 45 dakika sonundaki bozunma etkinlikleri, reaksiyon hız

sabitleri, bant boşluk enerjileri, BET yüzey alanları ve kristalit boyutları, Tablo 5.1’de gösterilmiştir.

Tablo 5.1: YAM katkılı $\text{FeVO}_4(3-75)$ katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları ve doğal güneş ışığı altında 45 dakika sonundaki fenol bozunma etkinlikleri.

Katalizör	Kristalit boyut (nm)	BET yüzey alanı (m^2/g)	Bant	k_r (mg/Ldak.)	Bozunma Etkinliği-45 dakika (%)
			Boşluk enerjisi (eV)		
$\text{FeVO}_4(3-75)$	18	15	2,55	0,45	78
$\text{FeVO}_4(3-75)\text{-HTAB}$	13	35	2,41	1,24	100
$\text{FeVO}_4(3-75)\text{-SDS}$	8	41	2,47	0,78	73
$\text{FeVO}_4(3-75)\text{-PEG}$	16	32	2,51	0,61	42
P25	32	50	3,12	0,35	27

$\text{FeVO}_4(3-75)\text{-HTAB}$ katalizörü varlığında, güneş ışığı altında diğer katalizörlerden farklı olarak daha kısa sürede (45 dakika) %100 fenol dönüşümüne ulaşılmıştır. Ayrıca reaksiyon sonunda diğer saf katalizöre göre fazla miktarda kısa zincirli asitlerin bulunması fotokatalitik etkinlik açısından üstünlük sağlamıştır.

Sonuç olarak;

- ✓ FeVO_4 katalizörü hidrotermal yöntemle hazırlanarak fenol’ün fotokatalitik bozunmasında test edilmiş ve etkin fotokatalitik bozunma sağlanmıştır.
- ✓ Sentez pH değerinin FeVO_4 katalizörlerinin tane boyutu, morfolojisi, bant boşluk enerjisi ve OH grup konsantrasyonu üzerinde hidrotermal reaksiyon sıcaklığından daha etkili olduğu görülmüştür.
- ✓ Sentez pH3 değerinde saf triklinik fazın oluştuğu, pH değeri arttıkça (pH 7, 11) triklinik fazın azaldığı ve pH’ la paralel olarak artan kübik Fe_3O_4 fazının oluştuğu görülmüştür.
- ✓ $\text{FeVO}_4(3-75)$ katalizörü diğer pH’larda sentezlenen katalizörlere göre fenol’ün fotokatalitik bozunmasında daha etkili olmuştur. Aktivitenin triklinik FeVO_4 faz miktarıyla ilişkili olduğu anlaşılmıştır.

- ✓ Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde, katalizör hazırlama şartlarının, saf katalizörlere yapılan YAM katkısının ve miktarının, reaksiyon parametrelerinin (ışık kaynağı, H₂O₂ miktarı) fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında katalizör aktivitesi üzerinde önemli bir rol oynadığı anlaşılmıştır.
- ✓ Tüm reaksiyonlar ve hazırlanan katalizörler dikkate alındığında güneş ışığının UV ışık kaynağından daha etkili olduğu anlaşılmıştır.
- ✓ Saf FeVO₄(3-75) katalizörü varlığında, doğal güneş ışığı altında 150 dakikada tam bozunma sağlanırken, HTAB ilavesi ile 45 dakikada reaksiyon tamamlanmıştır.
- ✓ Toplam organik karbon giderimi (TOK), saf FeVO₄(3-75) katalizörü ile %56 iken, HTAB katkılı FeVO₄(3-75) katalizörüyle %94'e ulaşmıştır.
- ✓ Hazırlanan FeVO₄ katalizörlerinin fenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda ticari TiO₂ (Degussa P25) katalizöründen daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu tez çalışması sonucunda, nano yapıda sentezlenmiş FeVO₄ katalizörleri fenol'ün bozundurulmasında kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Hazırlanan katalizörler ile fenol gibi tehlikeli bir kirleticinin atık sulardan uzaklaştırılması konusunda elde edilen sonuçların literatürdeki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akbal, F., Balkaya, N., 2002, Toksik organik kirleticilerin gideriminde ileri oksidasyon teknolojileri, *Yıldız Teknik Üniversitesi dergisi*, 4, 47-55.
- Almquist, C.B., Biswas P., 2002., Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity, *Journal of catalysis*, 212, 145-156.
- Alpagut, M., 1995, *Atıksulardan fenol giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Anthony, R.M., 1981, Determining maximum influent concentrations of priority pollutants for treatment plants, *Journal WBCF*, 53, 1457-1468.
- Arai, H., Yamada, T., Eguchi, K., Seiyama, T., 1986, Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides, *Applied catalysis*, 26, 265-276.
- Arslan, I., 2000, *Treatment of reactive dye-bath effluents by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation processes*, Thesis (PhD, Bogazici University.
- Aydınlı, A., Dana, A., 2005, Nanokristalden geleceğe bakmak, *Bilim ve Teknik, Yeni Ufuklara*. 8, 20-23.
- Bahnemann, D., Bockelman, D., Goslich, R., 1991, Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions, *Solar energy materials*, 24, 564-583.
- Bahnemann, D., 2004, Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Solar energy*, 77, 445-459.
- Bandara, J., Mielczarski J.A., Kiwi J., 2001, 2. Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light comparison with Titanium Oxide”, *Applied catalysis*, 34, 321–333.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J., Leal, A.I., 2001, The role of hydroxyl radicals for the decomposition of P-hydroxy Phenylacetic Acid in aqueous solutions, *Water research*, 35, 1338-1343.
- Bidga, R.J., 1995, Consider fenton’s chemistry for wastewater treatment, *Chemical engineering progress*, 91 (12), 62-66.
- Bonchio, M., Bortolini O., Conte V., Moro, S., 2001, Characterization and reactivity of triperoxo vanadium complexes in protic solvents, *European journal of inorganic chemistry*, 11, 2913–2919.

- Cao, L., Huang, A., Spiess, F. J., Suib, S. L., 1999, Gas-phase oxidation of 1-Butene using nanoscale TiO₂ photocatalysts, *Journal of catalysis*, 188, 48-57.
- Cao, S.W., Zhu, Y.J., Cheng, G.F., Huang, Y.H., 2009, ZnFe₂O₄ nanoparticles: Microwave-hydrothermal ionic liquid synthesis and photocatalytic property over phenol, *Journal of hazardous materials*, 171, 431-435.
- Carrera, R., Vazquez, A. L., Arce, E., Moran-Pineda, M., Castillo, S., 2007, Photodecomposition of NO by sol-gel TiO₂ catalysts under atmospheric conditions: effect of the method on the textural and morphologic properties, *Journal of alloys and compounds*, 434-435, 788-791.
- Caturla, F., Martinez, J.M., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinose, F., Torregrosa, R., 1988, Adsorption of substituted phenols on activated carbon, *Journal of colloid and interface science*, 124, 528-534.
- Cazla, P., Pelizzetti, E., Mogyrosi, K., Kun, R., Dekany, I., 2007, Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion, *Applied catalysis*, 72, 314-321.
- Chakravorty, D., Giri, A.K., 1993, Chemistry for the 21 st century monograph, *Chemistry of advanced materials A*, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Cheng, M.M., Ma, W.H., Li J., Huang, Y.P., Zhao, J.C., Wen, Y.X., Xu, Y.M., 2004, Visible-light-assisted degradation of dye pollutants over Fe(III)-loaded resin in the presence of H₂O₂ at neutral pH values, *Environmental science and technology*, 38, 1569-1575.
- Chiou, C. H., Wu, C. Y., Juang, R. S., 2008, Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process, *Chemical engineering journal*, 139, 322-329.
- Cooper, W., Zika, P.R., 1983, Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and ground waters exposed to sunlight, *Science*, 22, 711-712.
- Costa, R.C.C., Moura, F.C.C., Ardisson, J.D., Fabris, J.D., Lago, R.M., 2008, Highly active heterogeneous fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxide”, *Applied catalysis*, 83, 131-139.
- Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A.R., 2003, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: Investigation of the effect of operational parameters, *Journal of photochemistry and photobiology*, 157, 111-116.
- De Souza, W.F., Guimaraes, I.R., Oliveira, L.C.A., Guerreiro, M.C., Guarieiro, A.L.N., Carvalho, K.T.G., 2007, Natural and H₂-reduced limonite for organic oxidation by a Fenton-like system: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations”, *Journal of molecular catalysis*, 278, 145-151.

- Denis, S., Baudrin, E., Touboul, M., Tarascon, J.M., 1999, Synthesis and electrochemical properties of numerous classes of vanadates, *Journal of power sources*, 81–82, 79–84.
- Deshpande, A., Madras, G., 2010, Photocatalytic degradation of phenol by base metal-substituted orthovanadates, *Chemical engineering journal*, 161, 136-145.
- Dhananjeyan, M.R., Mielczarski, E., Thampi, K.R., Buffat, P.H., Bensimon, M., Kulik, A., Mielczarski, J., Kiwi, J., 2001, Photodynamics and surface characterization of TiO₂ and Fe₂O₃ photocatalysts immobilized on modified polyethylene films, *Journal of physical chemistry B*, 105, 12046–12052.
- Diller, E., 2010, *Sulu ortamda bulunan azo boyar maddelerinin fotokatalitik oksidasyon yöntemi ile parçalanması ve kinetik parametrelerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.
- Draper, W.M., Crosby, D.G., 1984, Solar photooxidation of pesticides in dilute hydrogen peroxide, *Journal of agricultural and food chemistry*, 32, 2, 231- 237.
- Esplugas S., Yue, P.L., Pervez, M.I., 1994, Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation, *Water research*, 28-6, 1323-1328.
- Flores, Y., Flores R., Gallegos, 2007, Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive Black 5/H₂O₂, A.A. , *Journal of molecular catalysis*, 281, 184–191.
- Fox, M.A., Dulay, M.T., 1993, Heterogeneous photocatalysis, *Chemical reviews*, 93, 341-357.
- Fu, G., Xu, G., Chen, S., Lei, L., Zhang, M., 2013, Ag₃PO₄/Bi₂WO₆ hierarchical heterostructures with enhanced visible light photocatalytic activity for the degradation of phenol, *Catalysis communications*, 40, 120–124.
- Fuller, M., Griffiths, P., 1978, Diffuse reflectance measurements by infrared fourier transform spectrometry, *Analytical chemistry*, 50(13), 1906–1910.
- Glaze, W.H., Kenneke, J.F., Ferry, J.L., 1993, Chlorinated by products from the TiO₂-mediated photodegradation of trichloroethylene and tetra Chloroethylene in water, *Environmental science and technology*, 27, 177-184.
- Gotić, M., Mušić, S., Ivanda, M., Soufek, M., Popović, S., 2005, Synthesis and characterization of Bismuth(III) Vanadate, *Journal of molecular structure*, 744–747, 535–540.
- Gürkaynak Altınçekiç, T., 2007, *Nanoboyutlu bakır içeren ikili katalizörlerin hazırlanması ve tanımlanması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi.

- Ha, H.Y., Anderson, M.A., 1996, Photocatalytic degradation of formic acid via metal-supported Titania, *Journal of environmental engineering*, 122, 217-221.
- Hayat, K., Gondal, M.A., Khaled, M.M., Ahmed, S., 2011, Effect of operational key parameters on photocatalytic degradation of phenol using nano nickel oxide synthesized by sol-gel method, *Journal of molecular catalysis*, 336, 64-71.
- He, Z., Yamaura, J.C., Ueda, Y., 2008, Flux growth and magnetic properties of FeVO₄ single crystals, *Journal of solid state chemistry*, 181, 2346-2349.
- Hsieh, C.T., Fan, W.S., Chen, W.Y., Lin, J.Y., 2009, Adsorption and visible-light-derived photocatalytic kinetics of organic dye on Co-doped Titania nanotubes prepared by hydrothermal synthesis, *Separation and purification technology*, 67, 312-318.
- Hu, X., Hu, C., 2007, Preparation and visible-light photocatalytic activity of Ag₃VO₄ powders, *Journal of solid state chemistry*, 180, 725-732.
- Jui, J., Isoda, S., Adachi, M., Wang, F., 2007, Preparation of TiO₂ nanocrystalline with 3-5 nm an application for dye sensitized solar cell, *Journal of photochemistry and photobiology*, 189, 314-321.
- Kabra, K., Chaudhary, R., Sawhney, R.L., 2004, Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review, *Industrial & engineering chemistry research*, 43, 7683-7696.
- Kale, B., Baeg, J., Lee, S., Chang, H., Moon, S., Lee, C., 2006, CdIn₂S₄ nanotubes and 'Marigold' nanostructures: A visible-light photocatalyst, *Advanced functional materials*, 16, 1349-1354
- Kambur, A., 2010, *Nano boyutlu metal oksit katalizörlerinin hazırlanması ve fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- Kaneko, M., Okura, I., 2002, *Photocatalysis: science and technology*, Springer, Tokyo/Berlin, ISBN: 354-0434-739, 29-33.
- Kaneti, Y., Zhang, Z., Yue, J., Jiang, X., Yu, A., 2013, Porous FeVO₄ nanorods: synthesis, characterization, and gas-sensing properties toward volatile organic compounds, *Journal of nanoparticle research*, 9, 1-15.
- Kang, Y.W., Hwang, K., 2000, Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process, *Water research*, 10, 2786-2790.
- Kansal, S.K., Singh, M. and Sud, D., 2007., Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *Journal of hazardous materials*, 141, 581-590.

- Karunakaran, C., Senthilvelan, 2005, Photocatalysis with ZrO_2 : oxidation of aniline, *Journal of molecular catalysis*, 233, 1-8.
- Kerkez, Ö., 2008, Nano boyutlu epoksidasyon katalizörünün sentezi ve tanımlanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Khalaf, H., Khalfaoui-Boutoumi, N., Boutoumi, H., David, B., 2013, Synthesis and characterization of TiO_2 -Montmorillonite/Polythiophene-SDS nanocomposites: Application in the sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G, *Applied clay science*, 80-81, 56-62.
- Kim, S.J., Lee, E.G., Park, S.D., Jeon, C.J., Cho, Y.H, Rhee, C.K., Kim, W.W., 2001, Photocatalytic effects of rutile phase TiO_2 ultrafine powder with high specific surface area obtained by a homogeneous precipitation process at low temperature, *Journal of sol-gel science and technology*, 22, 63-74.
- Kirk-Othmer, 1982, *Encyclopedia of chemical technology*, 5th ed., Wiley-Interscience publication, ISBN: 978-0-471-48506-3, Vol 17, 373-384.
- Klıssurski, D., Iordanova, R., Radev, D., Kassabov, ST., Milanova, M., Chakarova, K., 2004, Mechanochemically assisted synthesis of $FeVO_4$ catalysts, *Journal of materials science*, 39, 5375 – 5377.
- Kochany, J., Bolton, J.R., 1992, Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. measurement of primary rate constants for reaction of OH^\bullet radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of H_2O_2 , *Environmental science and technology*, 26(2), 262-265.
- Kohtani, S., Makino, S., Kudo, A., Tokumuro, K., Ishigaki, Y., Matsunaga, T., Nikaido, O., Hayakawa, K., Nakagaki, R., 2002, Photocatalytic degradation of 4-n-Nonylphenol under irradiation from solar simulator: Comparison between $BiVO_4$ and TiO_2 photocatalysts, *Chemistry letters*, 31(7), 660-661.
- Korbahti, B. , Tanyolac, A., 2003, Modeling of continuous electrochemical tubular reactor for phenol removal, *Chemical engineering communications*, 190, 749-762.
- Ku, Y., Lee, Y.C., Wang, W.Y., 2006, Photocatalytic decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV/ TiO_2 process with applied external bias voltage, *Journal of hazardous materials*, 138, 350-356.
- Kunduz, S., 2014, Geçiş elementi katkılı $BiVO_4$ katalizörlerinin geliştirilmesi, karakterizasyonu ve fotokatalitik etkinliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., Yoon, J., 2004, Characteristics of P-chlorophenol oxidation by fenton's reagent, *Water research*, 9, 2110-2118.

- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., 1993, Photochemical processes for water treatment, *Chemical reviews*, 93, 671-698.
- Lennikov, V.V., Pedra, J.M., Gomez, J.J., De La Fuente, G.F., Carda, J.B., 2007, In-Situ synthesis of composite $\text{MTiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ coatings via laser zone melting, *Solid state sciences*, 9, 404-409.
- Li, S., Ma, Z., Zhang, J., Wu, Y., Gong, Y., 2008, A comparative study of photocatalytic degradation of phenol of TiO_2 and ZnO in the presence of manganese dioxides, *Catalysis today*, 139, 109-112.
- Li, C., Hu, R., Qin, L., Ding, R., Li, X., Wu, H., 2013, Enhanced photocatalytic activity of $\text{ZnO/La}_2\text{O}_3$ composite modified by potassium for phenol degradation, *Materials letters*, 113, 190-194.
- Lin, S.H., Lo, C.C., 1997, Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Water research*, 31, 2050-2056.
- Long, M., Cai, W., Cai, J., Zhou, B., Chai, X., Wu, Y., 2006, Efficient photocatalytic degradation of phenol over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ composite under visible light irradiation, *Journal of physical chemistry B*, 110, 20211-20216.
- Lubkin, G.B., 1996., Power applications of high temperature superconductors, *Physics today*, 49, 48-51.
- Malati, M.A., 1995, The photocatalysed removal of pollutants from water, *Environmental tech*, 15, 1093-1099.
- Malato, S., Maldonado, M.I., Blanco, J., Caceres, J., Gernjak, W., Alarcon, D.C., 2003, Photocatalytic water treatment: practical applications with solar energy, *Proc. 3rd conference on oxidation technologies for water and wastewater*, 18 -22 May 2003 Goslar, Germany, 221-226.
- Mangamma, G., Prabhu, E., Gnanasakaran, T., 1996, Investigations on FeVO_4 as a gas sensor material", *Bulletin of electrochemistry*, 12, 696.
- Melgħit, K., Al-Mungi, A.S., 2007, New form of iron orthovanadate $\text{FeVO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ prepared at normal pressure and low temperature, *Materials science and engineering B*, 136, 177-181.
- Metcalf&Eddy, 1991, *Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse*, 3rd ed., McGraw-Hill, Inc., New York. ISBN: 0070416907.
- Metcalf and Eddy, 2003, *Wastewater engineering: Treatment and reuse*, 4th ed., McGraw Hill International Edition, New York, ISBN: 0070418780.
- Mo, S.D., Ching, W.Y., 1995, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Physical review B*, 51(9), 13023-13032.

- Muller, J., Joubert, J.C., 1975, Synthèse et structure cristalline d'un nouvel oxyde mixte $\text{FeV}_2\text{O}_6\text{H}_{0.5}$ relation avec la structure type diaspore, *Journal of solid state chemistry*, 14, 8.
- Muthuvel, I., Swaminathan, M., 2007, Heterogeneous Fe(III)- Al_2O_3 catalyst, *Catalysis communications*, 8, 981-986.
- Mylonas, A., Papaconstantinou, E., 1994, Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO_2 and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution, *Journal of molecular catalysis*, 92, 261-267.
- Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V., 2002, Solar light induced and TiO_2 assisted degradation of textile dye reactive blue 4, *Chemosphere*, 46, 1173-1181.
- Neyens, E., Baeyens, J., 2003, A review of classic fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of hazardous materials*, 98, 33-50.
- Nithya, V.D., Kalai, Selvan, R., Sanjeeviraja, C., Mohan Radheep, D., Arumugam S., 2011, Synthesis and characterization of FeVO_4 nanoparticles, *Materials research bulletin*, 46, 1654-1658.
- Noorjahan, M., Durga Kumari, V., Subrahmanyam, M., Panda, L., 2005, Immobilized Fe(III)-HY: An efficient and stable photo-fenton catalyst, *Applied catalysis*, 57, 291-298.
- Odabasoğlu, M., 2005, *Organik Kimya aromatik bileşikler*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, 271.
- Pramauro, E., Fabbri, D., Prevot, A.B., 2006, Effect of surfactant microstructures on photocatalytic degradation of phenol and chlorophenols, *Applied catalysis*, 62, 21-27.
- Parra, S., Henao, L., Mielczarski, E., Mielczarski J., Albers, P., Suvorova, E., Guindet, J., Kiwi, J., 2004, Synthesis, testing, and characterization of a novel nafion membrane with superior performance in photoassisted immobilized fenton catalysis", *Langmuir*, 20, 5621-5629.
- Pelizzetti, E., Pramauro, E., Minero, C., 1990, Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems, *Waste management*, 10, 65-71.
- Prat, C., Vicente, M., Esplugas, S., 1988, Treatment of bleaching waters in the paper industry by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Water research.*, 22, 663-668.
- Rajenshwar, K., 1996, Photochemical Strategies for abating environmental pollution, *Chemistry & Industry*, 454-458.

- Ramirez, J.H., Costa, C.A., Madeira, L.M., Mata, G., Vicente, M.A., Rojas-Cervantes, M.L., Lopez-Peinado, A.J., Martin-Aranda, R.M., 2007, Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay, *Applied catalysis*, 71, 44–56.
- Rengaraj, S., Moon, S.H., Sivabalan, R., Arabindoo, B., Murugesan, V., 2002, Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon, *Waste management*, 22, 543-548.
- Reutergardhl, B., M. Langphasuk, M., 1997, Photocatalytic decolourization of reactive azo dye a comparison between TiO₂ and CdS photocatalysis, *Chemosphere*, 35(3), 585-596.
- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., Frades, J., 2001, Treatment of olive oil mill wastewater by fenton's reagent, *Journal of agricultural and food chemistry*, 4, 1873-1880.
- Robertson, B., Kostiner, E., 1972, Crystal structure and mössbauer effect investigation of FeVO₄, *Journal of solid state chemistry*, 4, 29.
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., 2003, Solar photocatalytic degradation of azo dye: Comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Solar energy materials and solar cells*, 77, 65-82.
- Sax, N.I., 1975, *Dangerous properties of industrial materials*, 4 th Edition, Von Nostrand Reinhold Company, New York, Cincinnati, Toronto, London, Melbourne, ISBN: 0442273681.
- Sayıłkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz N., Arpaç, E. , Sayıłkan, H., 2007, Preparation of re-usable photocatalytic filter for degradation of malachite green dye under UV and Vis-irradiation, *Journal of hazardous material*, 148, 735-744.
- Sedlak, D.L., Andren, A.W., 1991, Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals, *Environmental science and technology*, 25, 1419-1427.
- Shaban, Y.A., El Sayed, M.A., El Maradny, A.A., Al Farawati, R.K., Al Zobidi, M.I., 2013, Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO₂ nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations, *Chemosphere*, 91, 307–313.
- Shen, Y., Huang, M., Huang, Y., Lin, J., Wu, J., 2010, The synthesis of bismuth vanadate powders and their photocatalytic properties under visible light irradiation, *Journal of alloys and compounds*, 496, 287–292.

- Silva, C.G., Faria, J.L., 2009, Effect of key operational parameters on the photocatalytic oxidation of phenol by nanocrystalline sol-gel TiO₂ under UV irradiation, *Journal of molecular catalysis*, 305, 147-154.
- Smith, J.M., 1981, *Chemical engineering kinetics*, Third Edition, McGraw Hill Book Company, ISBN: 0070587108.
- So, C.M., Cheng, M.Y., Yu, J.C., Wong, P.K., 2002, Degradation of azo dye procion red MX-5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere*, 46, 905-912.
- Sun, Y., Pignatello, J.J., 1993, Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV, *Environmental science technology*, 27, 2, 304-310.
- Sun, Y., Li, C., Zheng, W., 2010, Ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis of monoclinic structured LaVO₄ nanowires through topotactic transformation from hexagonal La(OH)₃ nanowires, *Crystal growth and design*, 10, 262-267.
- Swapna, R., Kumar, S., 2013, Growth and characterization of molybdenum doped ZnO thin films by spray pyrolysis, *Journal of physics and chemistry of solids*, 74, 418-425.
- Tanaka, K., Hisanaga, T., Harada, K., 1989, Efficient photocatalytic degradation of chloral hydrate in aqueous semiconductor suspension, *Journal of photochemistry and photobiology*, 48, 155-159.
- Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., Moon, S.I., 2008, A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process, *Korean journal of chemical engineering*, 25, 64-72.
- Topudurti, K.V., Lewis, N.M., Hirs, S.H., 1993, The applicability of UV/oxidation technologies treat contaminated ground water, *Environmental progress*, 12, 54-60.
- Tryba, B., Morawski, A.W., Inagaki, M., Toyoda, M., 2006, The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with and without H₂O₂ on TiO₂, Fe-TiO₂ and Fe-C-TiO₂ photocatalysts, *Applied catalysis*, 63, 215-221.
- Tryba, B., 2008, Immobilization of TiO₂ and Fe-C-TiO₂ photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water, *Journal of hazardous materials*, 151, 623-627.
- Tseng, J.M., Huang, C.P., 1991, Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation, *Water science technology*, 23, 377-387.
- Turchi, C.S., Ollis, D.F., 1990, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanism involving hydroxyl radical attack, *Journal of catalysis*, 122, 178192.

- Ullman, 1962, *Encyklopedia der techischen chemie*, Dritte Auflage, Urban&Schwarzenber, München, 13.Bond, 424-463.
- Üstün, G.E., Solmaz, S.K.A., Birgül, A., 2007, Regeneration of industrial district wastewater using a combination of fenton process and ion exchange-A case study, *Resources, conservation and recycling*, 52(2), 425-440.
- Valente, J.S., Tzompantzi, F., Prince, J., 2011, Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO₂/MgAl layered double hydroxides, *Applied catalysis*, 102, 276–285.
- Vuk, A., Orel B., Drazic, G., Desker, F., Colomban, P.H., 2002, UV-Visible and IR spectroelectrochemical studies of FeVO₄ sol-gel films for electrochromic applications, *Journal of sol-gel science and technology*, 23, 165.
- Wang, W., Huang, X., Wu, S., Zhou, Y., Wang, L., Shi, H., Liang, Y., Zou, B., 2013, Preparation of p–n junction Cu₂O/BiVO₄ heterogeneous nanostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity, *Applied catalysis*, 134–135, 293–301.
- Wang, C.C., Zhang, Z., Ying, J.Y., 1997, Photocatalytic decomposition of halogenated organics over nanocrystalline titania, *Nanostructured materials*, 9, 583-586.
- Xiao, Q., Si, Z., Yu, Z., Qiu, G., 2007, Sol–gel auto-combustion synthesis of samarium doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light irradiation, *Materials science and engineering*, 137(1-3), 189-194.
- Yıldız, Y.S., Bingul, Z., Demircioğlu, N., Đrdemez, S., 2004, Aktif karbon kullanarak atık sulardan fenol giderimi, *I.Ulusal Çevre Kongresi*, 13-15 Ekim, Sivas.
- Yiğit, Z., İnan, H., Selçuk, H., 2007, Su arıtımında nanopor Titanyum Dioksinin fotokatalitik / fotoelektrokatalitik proseslerinde kullanılması, *7. Ulusal çevre mühendisliği kongresi yaşam ve çevre teknolojisi*, 23-27 Ekim 2007, İzmir, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası.
- Yin, W., Wang, W., Sun, S., 2010, Photocatalytic degradation of phenol over cage-like Bi₂MoO₆ hollow spheres under visible-light irradiation, *Catalysis communications*, 11, 647–650.
- Yonar, T., Kestioglu, K., Azbar, N., 2006, Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process, *Applied cataysis*, 67, 223–228.
- Yu, J., Su, Y., Cheng, B., Zhou, M., 2006, Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared via hydrothermal method, *Journal of molecular catalysis*, 258, 104–112.
- Zainudin, F., Abdullah, Z., Mohamed, R., 2010, Characteristics of supported nano-TiO₂/ZSM-5/ silika gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol, *Journal of hazardous materials*, 174, 299-306.

- Zepp, R.G., Hoigne, J., Bader, H., 1987, Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water, *Environmental science and technology*, 21, 443-450.
- Zhang, F., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H., Pelizzetti, E., Serpone, N., 1998, TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation, *Applied catalysis*, 15, 147-156.
- Zhang, L., Fu, H., Zhang, C., Zhu, Y., 2006, Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of InVO₄ nanoparticles, *Journal of solid state chemistry*, 179, 804–811.
- Zhang, A., Zhang, J., Cui, N., Tie, X., An, Y., Li, L., 2009, Effects of Ph on hydrothermal synthesis and characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalyst, *Journal of molecular catalysis*, 304, 28–32.
- Zhang, A., Zhang, J., 2009, Characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalysts synthesized via a surfactant-assisted hydrothermal method, *Spectrochimica acta part*, 73, 336–341.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Meltem İŞLEYEN
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	1989, İSTANBUL
Telefon	0536 720 15 30
E-mail	meltemisleyen.iu@gmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı / Proses ve Reaktör Tasarımı Programı /	2015
Lisans	İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü	2012
Lise	Kadriye Moroğlu Lisesi (Yabancı dil ağırlıklı lise)	2007

Makaleler / Bildiriler

<p>İşleyen, M., Pozan Soylu, G.S., Demir ve Vanadyum İçerikli Oksit Karışımlarının Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Bozunma Etkinliklerinin İncelenmesi, <i>11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi</i>, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir.</p> <p>Isleyen, M., Pozan Soylu, G.S., The Elimination of Hazardous Compound for Environmental Protection: Photocatalytic Treatment of 4-chlorophenol, <i>ICCE 2013</i>, 25-28 Haziran 2013, Barselona, İspanya.</p>

- Pozan Soylu, G.S., Isleyen, M., Gokcen, S., Transition metal coated TiO₂ nanoparticles: Synthesis, characterization and their photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 140-141, pp 537-545.
- Sımrtaş, E., İşleyen, M., Pozan Soylu, G.S., İlaç Endüstrisinde Sülfosalisilik Asit ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, *1.İlaç Kimyası Kongresi*, 29-31 Mart 2013, Antalya.
- Kambur, A., Pozan Soylu, G.S., Isleyen, M., Gokcen, S., The Preparation and Characterization of ZnO-TiO₂ Binary Oxide for Photocatalytic Degradation of 4-chlorophenol, *12th Eurasia Conference on Chemical Sciences*, 16-21 Nisan 2012, Corfu-Yunanistan.
- İşleyen, M., Gökçen, S., Pozan Soylu, G.S., Geçiş Elementleriyle İyileştirilmiş Nano TiO₂ Katalizörler ile Fenol'ün Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi, *1.Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi*, 12-14 Mayıs 2011, Çorum.