



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NANO ZnTiO₃ KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Beysim ÖZTÜRK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Danışman

Doç. Dr. Gülin S. POZAN SOYLU

Ekim, 2013

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NANO ZnTiO₃ KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Beysim ÖZTÜRK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Danışman

Doç. Dr. Gülin S. POZAN SOYLU

Ekim, 2013

İSTANBUL

Bu çalışma 30/10/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

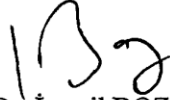
Tez Jürisi



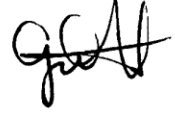
Doç.Dr. Gulin S. POZAN SOYLU (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



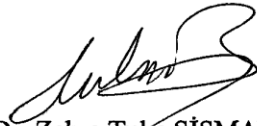
Prof.Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Zehra Tuba ŞİŞMANOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 27866 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek katkıda bulunan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Gülin S. POZAN SOYLU'ya teşekkür ederim.

Ayrıca gerek lisans gerekse yüksek lisans eğitimim süresince yolumu aydınlatan, lisans ve de yüksek lisans eğitiminin vizyon ve vicdan sahibi mühendisler yetiştirmek olduğunu gösteren isimlerini teker teker yazamadığım tüm hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarımnda yardımlarını esirgemeyen, bana destek veren Meltem İŞLEYEN, Eda SINIRTAŞ ve Saliha KUNDUZ'a teşekkür ederim.

Literatür çalışmaları kapsamında yapmış olduğu yardımlarıyla çalışmamı kolaylaştıran Adem Emre GÖKALP'e teşekkür ederim.

Yeri geldiğinde hesaplamalarımı kontrol edip sonuçlarımı teyit eden, yeri geldiğinde imla hatalarımın olup olmadığını kontrol eden ve hepsinden önemlisi gösterdiği anlayış ve sabrı için Nagihan AKGÜN'e teşekkür ederim.

Hayatımın her evresinde, ilk adımdan tutun da üniversite kapısından girişime ve şimdi de bu çalışmanın ortaya çıkmasında beni motive eden, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, yalnızca bu çalışma boyunca değil, tüm hayatım boyunca bana destek olan aileme en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Son olarak yardımı olup da burada sayamadığım herkese teşekkürlerimi sunarım.

Ekim, 2013

Beysim ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ	ixx
ÖZET.....	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. NANOTEKNOLOJİ, NANO MATERYALLER VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİ.....	3
2.2. FOTOKİMYA.....	6
2.2.1. Fotokimyasal Reaksiyonların Özellikleri	7
2.3. FOTOKATALİTİK REAKSİYONLAR İÇİN KATALİZÖRLER	7
2.3.1. Fotokatalizörler.....	7
2.4. İLERİ OKSİDASYON TEKNOLOJİLERİ.....	13
2.4.1. UV/Oksidasyon Teknolojileri.....	14
2.4.1.1. Homojen prosesler	14
2.4.1.2. Heterojen prosesler (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi)	15
2.4.2. Fenton Prosesi.....	18
2.5. FOTOREAKTÖRLER.....	19

2.6. 4-KLOROFENOL'ÜN FOTOKATALİTİK BOZUNMA REAKSİYONLARI .	21
2.6.1. 4-Klorofenol'ün Yapısı ve Fotokatalitik Bozunmasına Ait Reaksiyon Mekanizması	21
2.6.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri.....	23
2.6.2.1. Sol-Jel Metodu	23
2.6.2.2. Katı Hal Dağıtma (SSD)Yöntemi	28
2.6.2.3. Çöktürme Metodu	28
2.6.3. Çinko Titanat'ın Yapısı ve Fotokatalitik Reaksiyonlar İçin Önemi.....	29
2.6.4. Titanyum Dioksit'in Yapısı ve Fotokatalitik Reaksiyonlar İçin Önemi.....	32
2.6.5. Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı ve Literatür Bilgileri	35
3. MALZEME VE YÖNTEM	37
3.1. MALZEME	37
3.1.1. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemeler	37
3.1.2. 4-Klorofenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonlarında Kullanılan Malzemeler.....	38
3.1.3. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Kalibrasyonu İçin Kullanılan Malzemeler	38
3.2. YÖNTEM.....	39
3.2.1. ZnTiO ₃ Katalizörlerinin Sol-Jel Metoduyla Hazırlanması	39
3.2.2. Yüzey Aktif Madde (YAM) Katkılı ZnTiO ₃ -TiO ₂ Katalizörlerinin Hazırlanması.....	40
3.2.3. Metal Oksit Katkılı ZnTiO ₃ -TiO ₂ Katalizörlerinin Hazırlanması	42
3.2.3.1. Metal Oksitlerin Hazırlanması	42
3.2.3.2. ZnTi-4-Metal Oksit Katalizörlerinin Hazırlanması.....	42
3.2.4. Katalizör Karakterizasyonu Teknikleri.....	44
3.2.4.1. Braun-Emmet-Teller(BET) Yüzey Alanı Analizi	44

3.2.4.2. X-Işını Kırınımı (XRD) ile Yapı Tayini	46
3.2.4.3. Fourier Infrared Dönüşümü (FTIR) Spektroskopisi Analizi.....	47
3.2.4.4. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizleri	48
3.2.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	48
3.2.5. Fotokatalitik Reaksiyonların Çalışma Şartları.....	50
3.2.6. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile Analizi	52
4. BULGULAR	55
4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU SONUÇLARI.....	55
4.1.1. Braun –Emmet- Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi Sonuçları	55
4.1.2. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları	56
4.1.2.1. ZnTiO ₃ -TiO ₂ Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları.....	58
4.1.2.2. Yüzey Aktif Madde Modifiye Edilmiş ZnTi-4 Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları	62
4.1.2.3. Metal Oksit Kullanılarak Modifiye Edilmiş ZnTi-4 Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları.....	65
4.1.3. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Sonuçları	70
4.1.4. Fourier Infrared Dönüşümü (FTIR) Spektroskopisi Sonuçları.....	73
4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları.....	76
4.2. 4-KLOROFENOL'ÜN FOTOKATALİTİK OLARAK BOZUNMA REAKSİYONLARININ SONUÇLARI.....	79
4.2.1. Modifiye Edilmemiş ZnTiO ₃ -TiO ₂ Karışık Oksit Katalizörleri ile UV Işıma Altında Gerçekleştirilen Reaksiyonların Sonuçları.....	80
4.2.1.1. Fotoliz, Adsorpsiyon ve Hidrojen Peroksit Kullanımının Reaksiyon Üzerine Etkisi	80

4.2.1.2. Çinko Klorür Kullanılarak Hazırlanan ZnTiO ₃ -TiO ₂ Katalizörleri Varlığında UV-B Işık Altında 4-Klorofenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonları	81
4.2.1.3. Çinko Asetat Kullanılarak Hazırlanan ZnTiO ₃ -TiO ₂ Katalizörleri Varlığında UV-B Işık Altında 4-Klorofenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonları	82
4.2.2. Yüzey Aktif Madde İlave Edilmiş ZnTi-4 Katalizörleri ile UV-B Işık Altında Gerçekleştirilen Reaksiyonların Sonuçları.....	83
4.2.3. Metal Oksit ile Modifiye Edilmiş ZnTi-4 Katalizörleri ile UV-B Işık Altında Yapılan Reaksiyonların Sonuçları.....	86
4.2.4. Güneş Işığı Altında ZnTiO ₃ -TiO ₂ Katalizörleri Kullanılarak Yapılan Reaksiyonların Sonuçları	90
4.2.4.1. Fotoliz, Adsorpsiyon ve Hidrojen Peroksit Kullanımının Reaksiyon Üzerine Etkisi	90
4.2.4.2. Yüzey Aktif Madde İle Modifiye Edilmiş ZnTi-4 Katalizörleri Varlığında Güneş Işığı Altında Yapılan Reaksiyon Sonuçları.....	92
4.2.4.3. Metal Oksit ile Modifiye Edilmiş ZnTi-4 Katalizörleri Varlığında Güneş Işığı Altında Yapılan Reaksiyon Sonuçları.....	93
4.2.5. Reaksiyon Mekanizması ve Ürün Dağılımı.....	95
4.2.5.1. ZnTi-4, ZnTi-4 (10SDS), ZnTi-4 (7CuO) Katalizörleri Varlığında UV-B Işığı Altında Gerçekleştirilen 4-Klorofenol Bozunma Reaksiyonları	95
4.2.5.2. ZnTi-4, ZnTi-4(10SDS), ZnTi-4(7CuO) ve ZnTi-4(7Fe ₂ O ₃) Katalizörleri Varlığında Güneş Işığı Altında Gerçekleştirilen 4-Klorofenol Bozunma Reaksiyonları	98
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	103

KAYNAKLAR	112
ÖZGEÇMİŞ.....	122

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Elektromanyetik spektrum.	6
Şekil 2.2: İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri (Sayılkan, 2007).	9
Şekil 2.3: Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjileri (Sayılkan, 2007).....	10
Şekil 2.4: Yarı iletken partikülde hidroksil radikalının oluşum mekanizması.	16
Şekil 2.5: Fotokatalitik arıtma sistemlerinin genel mekanizması.	16
Şekil 2.6: Fenton sistemi (Esplugas ve diğ., 2002).....	19
Şekil 2.7: Manyetik spektrumda UV bölgesinin gösterimi.	20
Şekil 2.8: Fotoreaktörlerde en yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri.	20
Şekil 2.9: 4-Klorofenolün açık formülü (a), 4-klorofenolün yapısı (b).	22
Şekil 2.10: 4-Klorofenolün bozunma mekanizması (Lu ve diğ., 2005).	22
Şekil 2.11: Sol-jel oluşumu.	24
Şekil 2.12: Sol-jel yönteminde hidroliz aşaması	25
Şekil 2.13: ZnTiO ₃ 'ün kristal yapısı, Lin (2006).....	31
Şekil 2.14: TiO ₂ yarı iletkenine ait kristal formları.	33
Şekil 2.15: TiO ₂ 'in enerji diyagramı ve konu ile ilgili redoks potansiyelleri (Şam ve diğ., 2007).....	34
Şekil 3.1: Çinko asetat kullanılarak hazırlanan katalizörlere ait sentez şeması.....	40
Şekil 3.2: Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon esnasında iç görünümü.....	51
Şekil 3.3: Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon esnasında dış görünümü.....	51
Şekil 3.4: 4-Klorofenol için kalibrasyon eğrisi.	53
Şekil 3.5: Fenol için kalibrasyon eğrisi.	53
Şekil 3.6: 2-Klorofenol için kalibrasyon eğrisi.	54
Şekil 3.7: Kateşol için kalibrasyon eğrisi.	54
Şekil 4.1: Çinko kaynağı olarak ZnCl ₂ kullanılarak sol-jel yöntemiyle hazırlanmış ZnTiO ₃ -TiO ₂ katalizörlerine ait XRD diyagramları.....	60
Şekil 4.2: Çinko kaynağı olarak ZnAc kullanılarak sol-jel yöntemiyle hazırlanmış ZnTiO ₃ -TiO ₂ katalizörlerine ait XRD diyagramları	61
Şekil 4.3: Yüzey aktif madde modifiye edilmiş ZnTi-4 (10YAM) katalizörlerine ait XRD diyagramları.....	62
Şekil 4.4: Yüzey aktif madde modifiye edilmiş ZnTi-4 (10YAM) katalizörlerine ait.....	65
Şekil 4.5: Metal oksitler ile modifiye edilmiş ZnTi-4 (7MO) katalizörlerine ait XRD diyagramları.....	67
Şekil 4.6 : Metal oksitler ile modifiye edilmiş ZnTi-4 (7MO) katalizörlerine ait yakın plan XRD diyagramları	69
Şekil 4.7: Örnek bir DRS spektrumu.....	70
Şekil 4.8: ZnTi-4 üzerine %10 YAM ilavesiyle hazırlanan katalizörlere ait DRS diyagramları.....	71
Şekil 4.9: ZnTi-4 üzerine %7 metal oksit ilavesiyle hazırlanan katalizörlere ait DRS diyagramları.....	72
Şekil 4.10: ZnTi-4 ve yüzey aktif madde ilave edilmiş ZnTi-4(10YAM) katalizörlerine ait FTIR spektrumu.....	74

Şekil 4.11: ZnTi-4 ve metal oksit ilave edilmiş ZnTi-4(MO) katalizörlerine ait FTIR spektrumu	74
Şekil 4.12: ZnTi-4 (ZnAc/TiCl ₄) katalizörüne ait SEM görüntüleri; 10000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).....	78
Şekil 4.13: ZnTi-4 (10SDS) katalizörüne ait SEM görüntüleri; 10000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).....	78
Şekil 4.14: ZnTi-4 (7Fe ₂ O ₃) katalizörüne ait SEM görüntüleri; 10000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).....	78
Şekil 4.15: ZnTi-4+H ₂ O ₂ +Karanlık (adsorpsiyon), ZnTi-4+ UV-B, H ₂ O ₂ +UV-B (fotoliz), ZnTi-4+ H ₂ O ₂ +UV-B, ortamda 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.	81
Şekil 4.16: Çinko klorür ve farklı titanyum kaynaklarından hazırlanan karışık oksit yapıda ZnTiO ₃ /TiO ₂ katalizörlerinin 4-klorofenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.	81
Şekil 4.17: Çinko asetat ve farklı titanyum kaynaklarından hazırlanan ZnTiO ₃ -TiO ₂ katalizörlerinin 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.....	83
Şekil 4.18: Farklı oranlarda SDS modifiyesiyle hazırlanan ZnTi-4 katalizörlerinin UV-B ışık altında 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunumuna etkisi.	84
Şekil 4.19: ZnTi-4 üzerine %10 oranında farklı YAM modifiyesiyle hazırlanan katalizörlerin 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunumuna etkisi.	85
Şekil 4.20: Farklı oranlarda CuO ilavesiyle hazırlanan ZnTi-4 katalizörlerinin UV-B ışık altında 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunumuna etkisi.	87
Şekil 4.21: %7 oranında farklı metal oksit kullanılarak hazırlanmış katalizörlerin 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi	89
Şekil 4.22: ZnTi-4+H ₂ O ₂ +Karanlık (adsorpsiyon), ZnTi-4+ Güneş Işığı, H ₂ O ₂ +Güneş Işığı (fotoliz), ZnTi-4+ H ₂ O ₂ +Güneş Işığı, ortamlarında 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.	91
Şekil 4.23: %10 oranında farklı YAM kullanılarak hazırlanan ZnTi-4 (YAM) katalizörlerinin güneş ışığı altında 4-klorofenolün fotokatalitik bozunumuna etkisi.	93
Şekil 4.24: %7 oranında farklı metal oksit ilavesiyle hazırlanan ZnTi-4 (7 MO) katalizörlerinin güneş ışığı altında 4-klorofenolün fotokatalitik bozunmasına etkisi.....	94
Şekil 4.25: 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunmasına ait reaksiyon mekanizması.	95
Şekil 4.26: ZnTi-4 (ZnAc/TiCl ₄) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı.....	97
Şekil 4.27: ZnTiO ₃ (10 SDS) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı.....	97
Şekil 4.28: ZnTi-4(7CuO) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı.....	98
Şekil 4.29: ZnTi-4 (ZnAc/TiCl ₄) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı.....	100
Şekil 4.30: ZnTi-4(10SDS) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı.....	100
Şekil 4.31: ZnTi-4(7CuO) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı.....	101
Şekil 4.32: ZnTi-4(7Fe ₂ O ₃) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı.....	101

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: 4-Klorofenol'ün fotokatalitik bozunmasında kullanılan katalizörler.	12
Tablo 2.2: Yüze aktif maddelere ait maddelerin bazı kimyasal ve fiziksel özellikler	36
Tablo 3.1: Farklı oranlarda SDS ile modifiye edilmiş ZnTi-4 katalizörleri ve kodları.....	41
Tablo 3.2: Farklı oranlarda CTAB ile modifiye edilmiş ZnTi-4 katalizörleri ve kodları.	42
Tablo 3.3: Farklı oranlarda HTAB ile modifiye edilmiş ZnTi-4 katalizörleri ve kodları.	42
Tablo 3.4: Farklı oranlarda metal oksit ile modifiye edilmiş ZnTi-4 katalizörleri ve kodları. ...	43
Tablo 4.1: ZnTiO ₃ -TiO ₂ karışık oksit katalizörlerine ait BET yüzey alanı analizi sonuçları	55
Tablo 4.2: ZnTiO ₃ -TiO ₂ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.	58
Tablo 4.3: Yüze aktif madde katkılı ZnTiO ₃ -TiO ₂ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.	63
Tablo 4.4: %7 Metal oksit katkılı ZnTiO ₃ -TiO ₂ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.....	68
Tablo 4.5: Yüze aktif madde ve metal oksit ilave edilmiş katalizörlere ait bant boşluğu enerjileri.....	72
Tablo 4.6: Katalizörlere ait tane boyutları.	77
Tablo 4.7: %50 Oranında farklı yüze aktif maddeler ilavesiyle hazırlanan ZnTi-4 katalizörlerinin 4-klorofenol bozunma etkinlikleri (%).	84
Tablo 4.8: Yüze aktif madde katkılı ZnTi-4(YAM) katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve 4-klorofenol bozunma etkinlikleri (%).	86
Tablo 4.9: Metal oksit katkılı ZnTi-4(MO) katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve 4-klorofenol bozunma etkinlikleri (%).	87
Tablo 4.10: Farklı CuO oranlarıyla hazırlanmış ZnTi-4 (CuO) katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve 4-klorofenol bozunma etkinlikleri (%).	88
Tablo 4.11: %7 oranında farklı metal oksit ilavesiyle hazırlanmış ZnTi-4(MO) katalizörlerine ait reaksiyon hız sabitleri ve 4-klorofenol bozunma etkinlikleri (%). ...	90
Tablo 4.12: ZnTi-4 (10 YAM) katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve 4-klorofenol bozunma etkinlikleri (%).	92
Tablo 4.13: ZnTi-4 (7 MO) katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve 4-klorofenol bozunma etkinlikleri (%).	94
Tablo 5.1: Yüze Aktif Madde ve Metal Oksit ilave edilerek hazırlanmış ZnTiO ₃ -TiO ₂ karışık oksit katalizörlerinin yapısı ve güneş ışığı altında 45 dk sonundaki 4-klorofenol bozunma etkinlikleri (%)	109

ÖZET

NANO ZnTiO₃ KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Su ortamındaki organik zehirli maddelerin giderimi insan ve çevre sağlığı için önemlidir. Bu tip kirleticilerin daha zararsız bileşiklere dönüşümü veya tam oksidasyonu için etkili yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntemler içerisinde son yıllarda su ve atık su arıtımı için ileri oksidasyon teknolojileri olarak adlandırılan yöntemler dikkat çekmektedir. Bu prosesler organik kirleticilerin gideriminde önemli bir alternatif oluşturmaktadır.

Bu tez çalışmasında, bozunmayı tam ve düşük reaksiyon sürelerinde gerçekleştirebilecek oksit karışımı bir fotokatalizörün sentezlenmesi amaçlanmıştır. Farklı çinko kaynakları (Çinko klorür, Çinko asetat) ile farklı titanyum kaynakları (Titanyum (IV) izopropoksit, Titanyum (IV) n-bütoksit, Titanyum tetraklorür) kullanılarak sol-jel yöntemiyle ZnTiO₃-TiO₂ karışık oksit katalizörleri hazırlanmıştır. En yüksek aktiviteye çinko asetat ve titanyum tetraklorür kullanılarak hazırlanan ZnTiO₃-TiO₂ katalizörü varlığında ulaşılmıştır. Bu katalizörün aktivitesini iyileştirmek amacıyla bazı yüzey aktif madde (SDS, HTAB, CTAB) ve metal oksit (CuO, Fe₂O₃, Co₃O₄) katkılı ZnTiO₃-TiO₂ katalizörler hazırlanmıştır. Bu katalizörler uygun reaksiyon şartlarında model kirletici olarak seçilmiş 4-klorofenol'ün fotokatalitik oksidasyonunda test edilmiştir. Katalizörlerin XRD, BET, FTIR, SEM ve DRS analizleri ile optik ve yapısal özellikleri belirlenmiştir.

Ürün dağılımı yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazıyla takip edilmiştir. Fotokatalitik bozunma reaksiyonunda, ışık kaynağı, yüzey aktif madde miktarı ya da metal oksit miktarı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek katalizörlerin 4-klorofenol'ün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktiviteleri karşılaştırılmıştır. %7 Fe₂O₃ ilavesiyle hazırlanmış ZnTiO₃-TiO₂ karışık oksit katalizörü ile güneş ışığı varlığında 45 dakika sonunda tam bozunma sağlanmış ve hazırlanan tüm katalizörler arasında en yüksek bozunma hızı (1,471 mg/Ldak) elde edilmiştir.

SUMMARY

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANO ZnTiO₃ CATALYSTS AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES

It is important to remove organic compounds in aqueous media for environment and human health. It is necessary to find effective methods for degradation to less harmful compounds or complete oxidation of these pollutants. In recent years, new treatment methods called advanced oxidation Technologies have received increasing attention. Advanced oxidation Technologies represent a valuable alternative for the elimination of toxic organic contaminants.

The aim of this study was to synthesize a mixture oxide photocatalyst for complete of degradation in short reaction times. ZnTiO₃-TiO₂ catalysts were prepared using different zinc sources (Zinc chloride, Zinc acetate) and different titanium sources (Titanium (IV) isopropoxide, titanium (IV) n-butoxide, titanium tetrachloride) by the sol-gel method. The highest activity has been obtained with ZnTiO₃-TiO₂ catalyst, which was prepared from zinc acetate and titanium tetrachloride. In order to enhance the photocatalytic activity of this catalyst, some surfactants (SDS, HTAB, CTAB) and metal oxides (CuO, Fe₂O₃, Co₃O₄) doped ZnTiO₃-TiO₂ catalysts were prepared. The catalysts were performed to evaluate the photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol as a model pollutant under appropriate reaction conditions. The optical and structural properties of catalysts were determined by XRD, BET, FTIR, SEM and DRS techniques.

Product distribution has been observed by high performance liquid chromatography (HPLC) analysis. The parameters such as light source, the amount of surfactant or metal oxide were investigated in photocatalytic degradation. The results obtained by the different catalysts were compared with the activities of the photocatalytic oxidation reactions of 4-chlorophenol. ZnTiO₃-TiO₂ mixed oxide catalyst that prepared by the addition of 7% Fe₂O₃ provided a complete decomposition at the end of 45 minutes under the natural sunlight. Among all catalysts the highest reaction rate (1.471 mg /Lmin) was obtained on 7% Fe₂O₃ added ZnTiO₃-TiO₂ catalyst.

1. GİRİŞ

Son yıllarda, endüstrinin gelişimiyle ortaya çıkan kirlilikler ve bu maddelerin sudan giderimi dikkat çekici bir problem olmaktadır. Bunların yanında dönemsel kuraklıkların ortaya çıkardığı ya da ileride ortaya çıkması muhtemel görülen su sıkıntılarının, temiz su kaynaklarını optimum şekilde kullanılmasının gerekli olduğunu ortaya koymaktadır.

Su kirliliğinin en önemli nedenlerinden biri sanayi tesisleridir. Gıdadan ilaca, kâğıttan alkole, metalurjiden petrokimyaya, çimentodan deriye büyük bir çeşitlilik gösteren sanayi tesisleri birbirinden farklı, sayılamayacak kadar çok maddeyi atık olarak sulara boşaltmaktadır. Böylece çözünmüş maddeler, zehirli kimyasal reaktifler, radyoaktif atıklar, pestisitler ve petrol ile petrol türevleri gibi çok çeşitli maddeler kirletici olarak suya verilmektedir (Karadeniz, 2004).

Tüm bu gelişmeler nedeniyle doğaya, tolere edebileceği miktarın çok üzerinde atıksu salınımına neden olunmaktadır. Doğa tahribinin önüne geçilebilmesi için endüstriyel üretim sonucunda oluşan atık suların çevreye zararsız hale getirilecek düzeyde arıtılması ve geri kazanılarak endüstride tekrar kullanılması konuları araştırmaların ana konusu olmuştur. Endüstriyel atık suyun geri dönüşümü ile elde edilen geri kazanılmış suyun endüstride tekrar kullanımı sayesinde, ilave ve güvenilir su kaynaklarının temin edilmesi veya var olan temiz su kaynaklarının çoğaltılması, net su tüketimi ile atık su oluşumunun azaltılması açısından önemli faydalar sağlamaktadır.

Halen kullanımda 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. Bunun yanı sıra, bir çok ileri arıtma prosesi arıtımda etkili olmasına rağmen, kirleticileri yalnızca bir ortamdan diğerine transfer etmekte yada bertaraf edilmesi gereken atık meydana getirmektedir (örn. adsorpsiyon, iyon değişimi). Biyolojik bozunma prosesi, organik atıkların arıtılmasında en çok kullanılan yöntem olmakla birlikte, birçok toksik karışımın mikroorganizmalara karşı öldürücü olması, bazı kimyasal maddelerin biyolojik olarak bozunması sonucunda ise daha toksik

ürünlerin meydana gelebilmesi nedeniyle yöntemin uygulanabilirliği sınırlıdır. Bundan dolayı, son yıllarda toksik maddelerin zararsız bileşenlere dönüşümünün sağlandığı prosesler ile ilgili araştırmalar sürdürülmektedir ve bu bağlamda ileri oksidasyon teknolojileri dikkat çekmektedir (Akbal ve Balkaya, 2002).

İleri oksidasyon prosesleri birçok organik kirliliği hızlı bir şekilde ve ayırım yapmaksızın oksitleyen hidroksil radikallerinin (OH*) üretimi temeline dayanmaktadır. Bu prosesler yarı iletkenler ve ışık, yarı iletken ve oksitleyiciler gibi farklı fotokataliz sistemlerini içermektedir. Bu sistemler içerisinde heterojen fotokataliz ise reaktif boyaları içeren birçok organik kirliliğin tam mineralizasyonunu sağlayan önemli yıkıcı bir teknoloji olarak bilinmektedir (Kansal ve diğ., 2007).

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H₂O₂, ozon) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır (Kochany ve Bolton, 1992).

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerde temel amaç; basit ve ucuz nitelikte katalizör üretim metodolojisi oluşturmak 4-klorofenol'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 oksit karışımı bir fotokatalizörün sentezlenmesi, bazı metal oksit (CuO, Fe₂O₃, Co₃O₄) ve yüzey aktif malzemeler (SDS, CTAB, HTAB) ile geliştirilmesi, karakterize edilmesi ve bu katalizörler ile su kirleticilerinden biri olan 4-klorofenol'ün UV ışık ve güneş ışığı altında bozunmasını sağlamaktır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. NANOTEKNOLOJİ, NANO MATERYALLER VE FOTOKATALİTİK ETKİNLİKLERİ

Nano kelimesi Yunanca nannos kelimesinden gelir ve “küçük yaşlı adam veya cüce” demektir. Günümüzde nano, teknik bir ölçü birimi olarak kullanılır ve herhangi bir birimin milyarda biri anlamını taşır. Genellikle metre ile birlikte kullanılır. Nanometre, 1 metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğu temsil eder (yaklaşık olarak ard arda dizilmiş 5 ila 10 atom).

Nanoteknoloji maddeyi dolaylı olarak atom boyutuna yani “nano-boyutuna” indirgeme işidir. Bir başka ifadeyle nanoteknoloji teknolojinin, büyüklüğü metrenin 100 milyon ile 1 milyarda biri arasında değişen malzemelerin üretimi, montajı ve kullanımı ile ilgilenen koluna verilen isimdir. Nanoteknoloji, atomları tek tek kullanarak, yalnızca çalışabilen değil, iş gören, makro dünyada olmayan niteliklere sahip aygıtların üretilmesini ve kullanılmasını amaçlayan bir alandır.

Nanoteknolojinin yüksek potansiyeli, Kuantum fiziğinin kanunları sayesinde açığa çıkmaktadır. Bu aşamada kuantum fizik yasaları devreye girer ve optik, elektronik, manyetik depolama, hesaplama, katalizör ve diğer alanlarda yeni uygulamalara olanak sağlar.

Maddeler nano boyutta farklı davranışlar gösterir. Olağan halde elektriği ve ışığı iletmeyen maddelerin, nano boyutta tam tersi özellikler göstermesi ve olağan boyutta sert olmayan maddelerin nano boyutta elmadan bile sert bir 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 özellikle 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 (Doğan, 2004).

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 bir por hacmine sahip olabilmesi ve aynı zamanda da kimyasal, termal, hidrotermal ve mekanik dayanıklılığının 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 bir çok 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. Partikül boyutu, şekil/yüzey morfolojisi ve aglomerasyonlarının kontrolü nano yapılı partiküllerin özelliklerini yakından etkilemektedir (Köse, 2013).

Nano malzemelerin karakteristiği temel olarak aşağıdaki özelliklerle belirlenir.

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

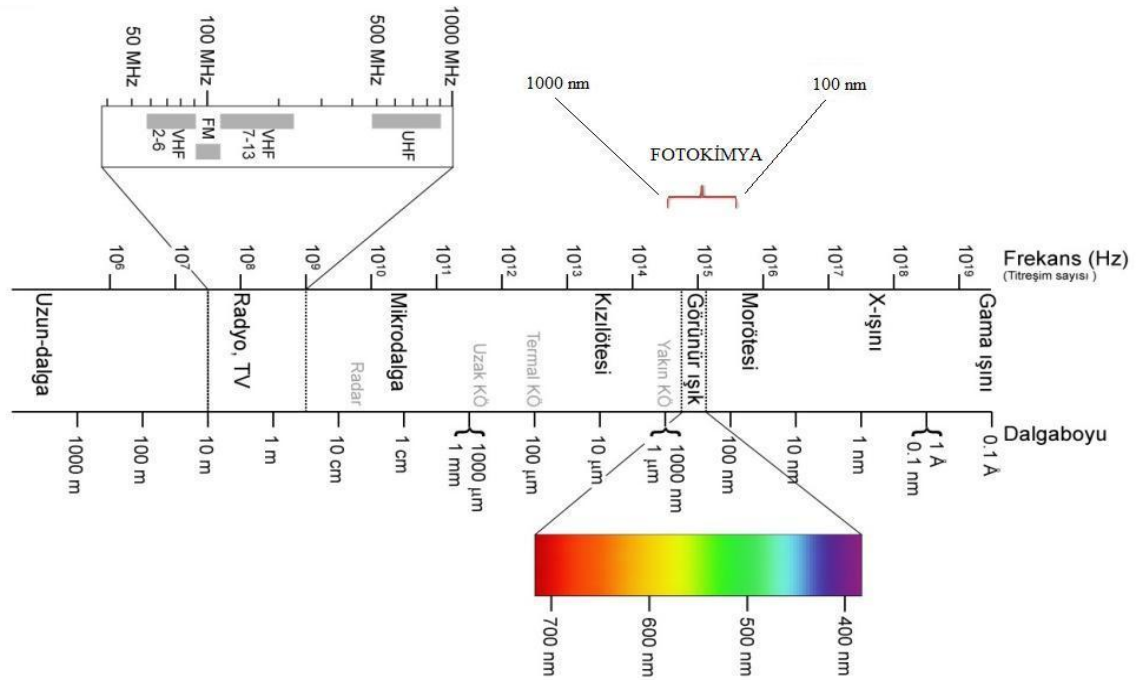
Yüzey özellikleri dahilinde incelenebilecek yüzey/hacim oranı nano malzemeler için önemli bir parametredir. Mikro veya mezo gözenekli yapıdaki malzemenin partikül boyutu küçüldükçe yüzey/hacim oranı artacaktır. Yüksek yüzey/hacim oranı yüksek katalitik aktiviteyi sağlamaktadır. Nano kristal atomların 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 doğrudan 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 yüzeye 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 üzerine 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 belirli dalga boyundaki ışığın absorplanmasıyla elektriksel olarak uyarılan atom ya da moleküllerin kimyasal reaksiyonlarını kapsar (Wiley, 1997).



Şekil 2.1: Elektromanyetik spektrum.

Şekilde elektromanyetik spektrum görülmektedir. Fotokimya 100-1000 nm dalgaboyu arasındaki ışığı kapsamaktadır.

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.

2.3. 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.

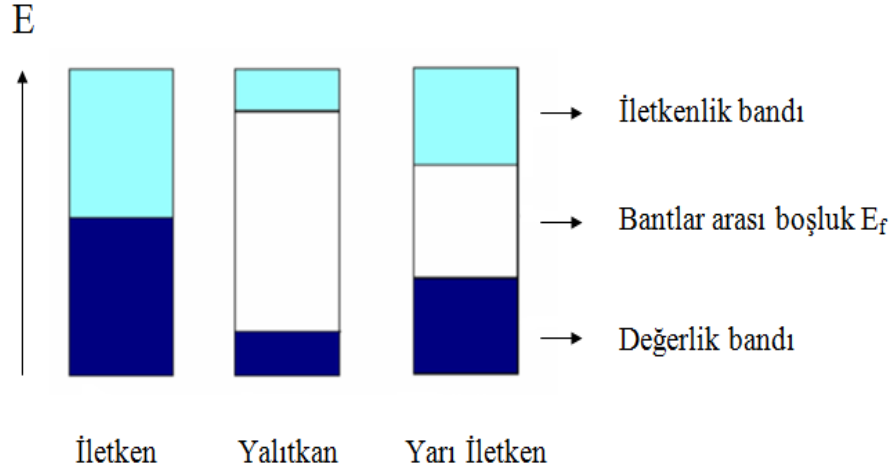
Yukarıdaki özelliklerden biri sağlanamıyorsa ideal bir fotokatalizörden bahsetmek oldukça zordur (Sayılkan, 2007).

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 (advanced oxidation technologies–AOT) 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.

Bant teorisine göre, değerlik bandı uygulanacak bir dış etki ile uyarılabilecek elektronlarla dolu enerji seviyesi olarak, iletkenlik bandı ise, elektronlar uyarılıncaya kadar boş kalan enerji seviyesi olarak tanımlanır. Şekil 2.2’de gösterilen E_f , bant enerji aralığının ortasındaki enerji seviyesidir. Bu enerji seviyesi, yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve derişimine göre

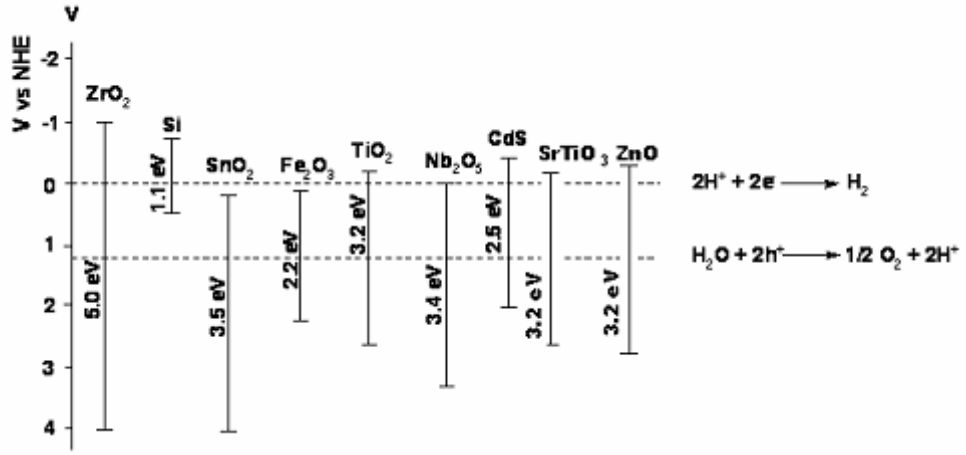
değişmektedir. İlave edilen katkı maddesinin (genellikle geçiş metal iyonu ve az da olsa ametaller) türüne göre yarı iletken, n-tipi veya p-tipi yarı iletken özelliği kazanmaktadır. Yarı iletkenlerin fotokatalitik reaksiyonlarda kullanımına ait reaksiyon mekanizması ilerleyen konularda yer alacaktır.



Şekil 2.2: İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri (Sayılkan, 2007).

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 boşluğu 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 boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır. Şekil 2.3'de bu yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri görülmektedir (Sayılkan, 2007).

Birçok basit oksit ve sülfid yarı iletkenler geniş aralıkta kimyasal reaksiyonları artıracak veya katalizleyecek yeterli bant boşluk enerjisine sahiptir. Ancak bu yarı iletkenler arasında TiO_2 'nin çevresel uygulamalar için çok uygun olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca, TiO_2 biyolojik ve kimyasal olarak inert, kimyasal korozyona ve fotokorozyona karşı dayanıklı ve ucuzdur.



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

Şekil 2.3'de görülen bant enerji düzeyleri, suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerleri ile karşılaştırılarak verilmiştir. 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'ün 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 kullanılmayacağı söylenebilir.

Fotokatalizörlerin redoks potansiyelleri, sahip oldukları bant boşluk aralığında olmalıdır ki, bu durum; Şekil 2.3'de görüldüğü gibi sadece titanyum(IV) oksit, stronsiyum titanat (SrTiO_3) ve çinko oksit (ZnO)'de görülmektedir. Bu oksitler, bazı organik kirliliklerin parçalanmasında ve UV ışığıyla suyun parçalanmasıyla hidrojen ve oksijen üretiminde kullanılmaktadır (Kato ve Kudo, 2002).

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'de 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).

Literatürde fotokatalitik 4-klorofenol 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, 4-klorofenol bozunumu üzerine pek çok katalizörle çalışılmış olsa da bozunma reaksiyonlarının uzun sürelerde gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca, kullanılan bu fotokatalizörler arasında ZnTiO_3 yapısında bir katalizöre rastlanmamıştır. Bu konuda sentezlenecek karışık oksit yapıdaki ZnTiO_3 katalizörü ile daha kısa sürede hızlı bir bozunma sağlanabilmesi açısından literatürdeki bu çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

Tablo 2.1: 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunmasında kullanılan katalizörler.

Katalizör	4-Klorofenol Dönüşümü (%)	Süre (dk)	Kaynak
ZnO (Merck)	100	180	Abdullah ve diğ. (2009)
TiO ₂ (Degussa P25)	100	480	Alhakimi ve diğ. (2003)
TiO ₂ (Aldrich)	100	480	Alfano ve diğ. (2008)
TiO ₂ (mikrodalga yöntemi)	83	120	Lu ve diğ. (2005)
TiO ₂ /CdSe	100	250	Wu ve diğ. (2004)
Pt-TiO ₂	91	390	Yamazaki ve diğ. (2012)
Pt/TiO ₂	90	120	Serpone ve diğ. (2006)
TiO ₂ /AC (Aktif Karbon)	90	120	Naeem ve diğ. (2013)
Karbon-modifiye TiO ₂	78	240	Xu ve diğ. (2007)
TiO ₂ nanotüp	89	180	Li ve diğ. (2009)
TiO ₂ /WO ₃	65	180	Wu ve diğ. (2008)
N-F-katılmış TiO ₂	76	300	Zheng ve diğ. (2011)
P-modifiye TiO ₂	87	270	Ksibi ve diğ. (2011)
N-katılmış TiO ₂	82	360	Jin ve diğ. (2009)
TiO ₂ /CdS	90	150	Kim ve diğ. (1999)
Sm, N, P-üçlükatılmış TiO ₂	87	120	Jiang ve diğ. (2013)
ZnFe ₂ O ₄	74	360	Li ve diğ. (2011)
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	95	280	Rodriguez-Gonzalez ve diğ. (2009)
Bi ₂ WO ₆	95	360	Zhu ve diğ. (2008)
Fe ₂ O ₃ /RR (Raschig cam halkaları)	84	300	Bandara ve diğ. (2007)
Cd _(1-x) Zn _x S nanopartikülleri	84	720	Zhan ve diğ. (2010)
Peroksi Asetik Asit (PAA)	97	180	Mukhopadhyay ve diğ. (2012)

2.4. 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[•]), 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 oksidandırılar (Zepp ve diğ., 1987).

Doğal sulardaki OH[•] konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısıl değişimlere olduğu kadar suyun bileşimine de bağlıdır. Nitrat fotolizi, deniz suyunda önemli bir radikal kaynağıdır. Hidrojen peroksit (H₂O₂) göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli OH[•] kaynağıdır. Hidrojen peroksit suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal hümkik maddeler oksijeni süperoksit anyonu (O₂^{•-}) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de H₂O₂ oluşumuna neden olmaktadır (Cooper ve Zika, 1983). Hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi OH[•] oluşturmaktadır, fakat H₂O₂ güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı için bu prosesle OH[•] oluşumu nispeten yavaştır (Zepp ve diğ., 1987).



Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede daha az seçicidirler ve hız sabitleri ozon, H₂O₂ ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla "ileri oksidasyon prosesleri" ya da OH[•] oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak bilinmektedir (Topudurti, 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 (H₂O₂, 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.

2.4.1. 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).

2.4.1.1. 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



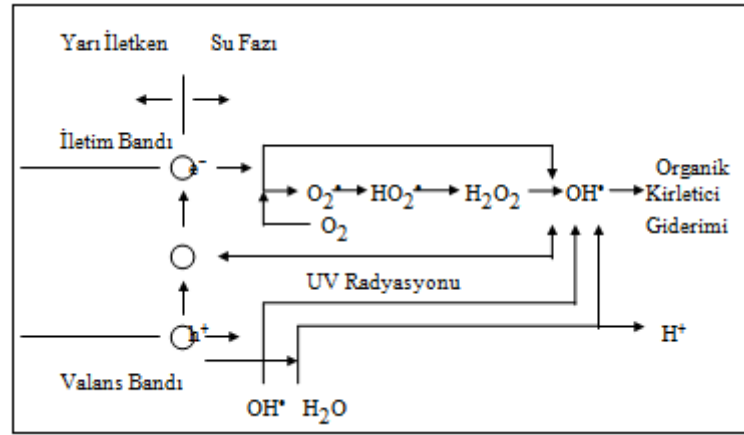
2.4.1.2. Heterojen prosesler (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi)

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 çözücünde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır (Bahnemann 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).

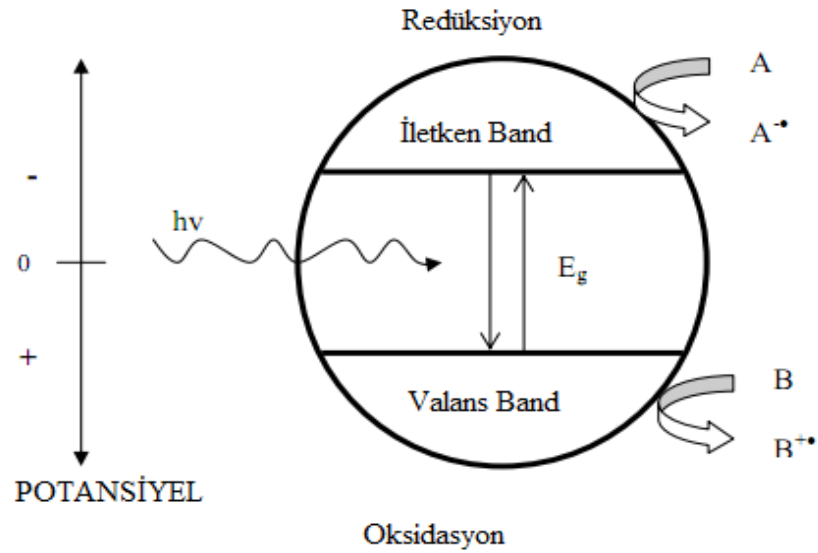
Daha evvel de bahsedildiği üzere yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek 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 radikalının oluşum mekanizması.

UV ışınlanması 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:

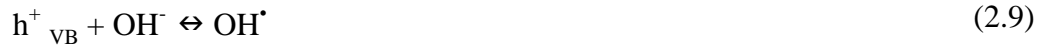


Şekil 2.5: Fotokatalitik arıtma sistemlerinin genel mekanizması.

(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;



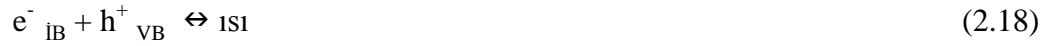
2. O₂^{-•} 'den, H₂O₂ oluşumu yoluyla; Yüzeğe adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu (O₂^{-•}) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda O₂^{-•} ile H⁺ reaksiyonundan perhidroksil radikali (HO₂[•]) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit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



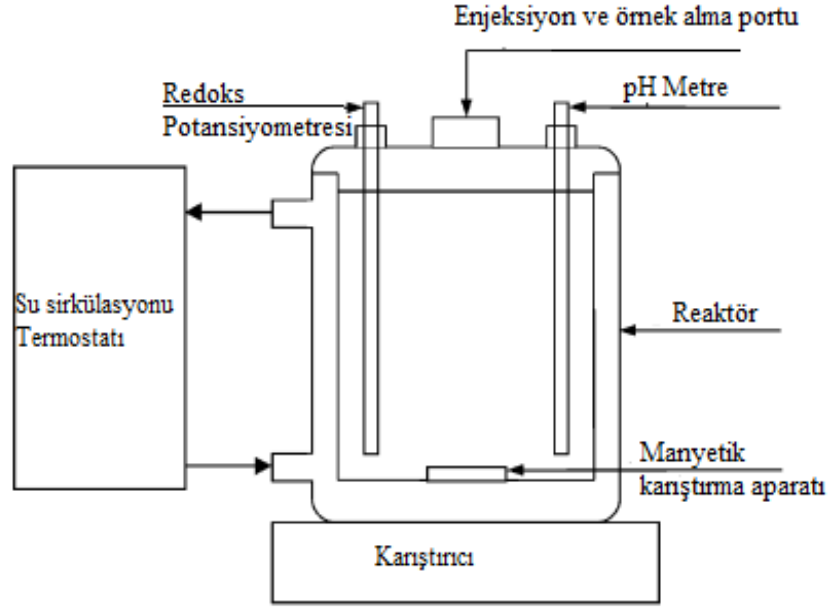
2.4.2. Fenton Prosesi

Fenton reaksiyonları çoğu organik bileşiği parçalama kabiliyeti nedeniyle yaygın kabul görmektedir. Ayrıca çevrede OH^\bullet aracılığıyla gerçekleşen oksidasyonlar için de önemli bir yol sağlamaktadır. Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon Fe^{+2} 'in OH^\bullet meydana getirmek üzere H_2O_2 ile oksidasyonudur (Leung, 1992).



Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlanmasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde OH^\bullet , Fe^{+2} fotolizi ve Fe^{+2} ile H_2O_2 reaksiyonuyla oluşmaktadır (Haag ve Yao, 1992).





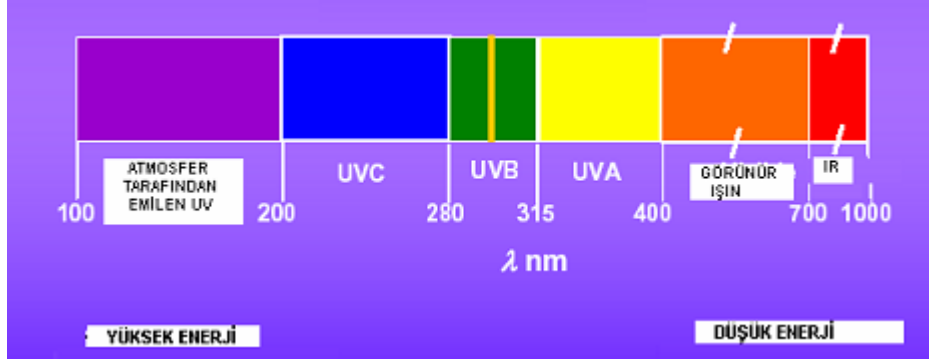
Şekil 2.6: Fenton sistemi (Esplugas ve diğ., 2002).

2.5. FOTOREAKTÖRLER

Fotoreaktör tasarımındaki 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 yada 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 (Rajenshwar, 1996). Bu faktörler aşağıda sırasıyla sunulmaktadır:

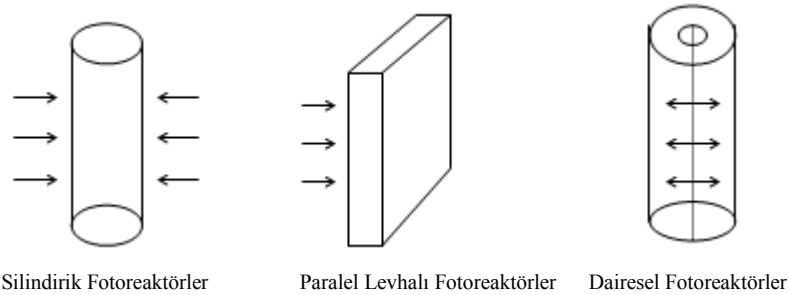
1. Işık kaynağı: Bir fotoreaktörün performansı, ışık kaynağına bağlıdır. Lamba seçimi reaksiyon enerji gereksiniminin lamba özellikleriyle karşılaştırılmasıyla yapılır. Eğer ışık kaynağı reaktöre daldırılacaksa çözeltinin ışık ile temas etmemesi için lamba cam bir kılıfa yerleştirilir. Fotokatalitik bozunma prosesinde ışık kaynağı olarak düşük, orta

ve yüksek basınçlı cıva lambaları, ksenon lambaları, cıva/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 yapan orta basınçlı cıva lambaları da kullanılır.



Şekil 2.7: 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 2.8: Fotoreaktörlerde en yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri.

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

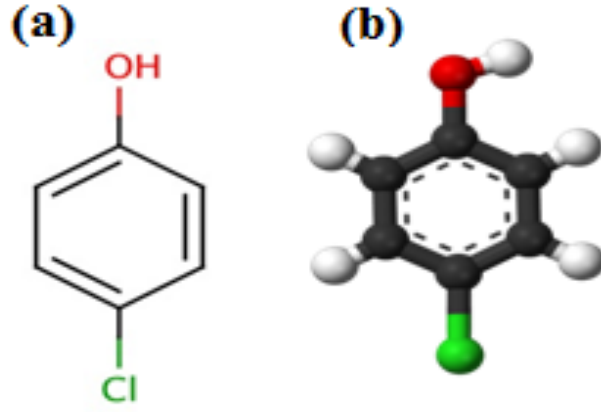
en iyi ışık geçirgenliği sağlar, fakat maliyeti diğerlerinden çok daha yüksektir. Bununla birlikte, düşük dalga boylarında (<300 nm) kuvars en uygun materyaldir. Işık geçirgenliğindeki azalma, reaktör duvarının kalınlığı ile de artmaktadır. Bu yüzden reaktör boyutu, işletme sıcaklığı ve basınç aralıkları 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.

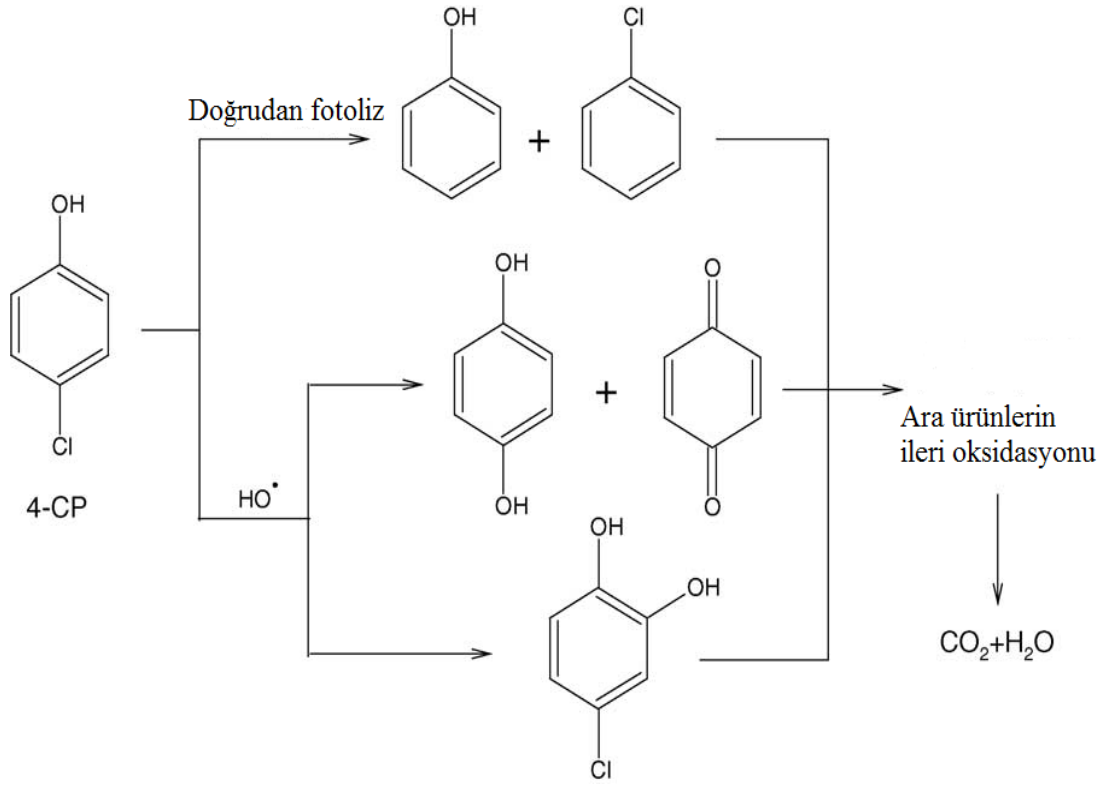
2.6. 4-KLOROFENOL'ÜN FOTOKATALİTİK BOZUNMA REAKSİYONLARI

2.6.1. 4-Klorofenol'ün Yapısı ve Fotokatalitik Bozunmasına Ait Reaksiyon Mekanizması

4-Klorofenol, C_6H_4OH kapalı formülüne sahiptir. Klorofenoller, aromatik halkaya bir ya da daha fazla hidroksil grubunun ve klor iyonunun bağlandığı aromatik bileşiklerdir. Klorofenoller, böcek ilaçları, tarım ilaçları ve ahşap koruyucuları olarak geniş kullanımından kaynaklanan toprak ve su kirleticilerinin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Özellikle bu sınıfın bir temsilcisi olan ve atıkların yakılmasından bir yan ürün olarak açığa çıkan 4-Klorofenoller, insan sağlığına ciddi zararlar verebilir ve çevre kalitesinin düşmesine sebep olabilmektedir (Chaudhary ve Grimes, 2008; Hou ve diğ., 2010). Çevresel kirleticiler önemlidir, çünkü sulu ortamlarda kanserojen karaktere sahip olmakla birlikte buldukları her ortamda toksik etki gösterirler (Adav ve diğ., 2007). ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA, 1987) ve Avrupa Birliği yönergesi (EEC, 1990), sulu ortamlarda sürekli izlenmesi gereken ve halka verilen sularda izin verilen üst limit değeri 0.5 mg/L olan klorofenolleri “öncelikli kirleticiler” olarak tanımlamıştır. Açık formülü Şekil 2.9a ve yapısı Şekil 2.9b gösterilmektedir. 4-Klorofenolün fotokatalitik bozunmasına ait reaksiyon mekanizması Şekil 2.10'da görülmektedir.



Şekil 2.9: 4-Klorofenolün açık formülü (a), 4-klorofenolün yapısı (b).



Şekil 2.10: 4-Klorofenolün bozunma mekanizması (Lu ve diğ., 2005).

2.6.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

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

2.6.2.1. Sol-Jel Metodu

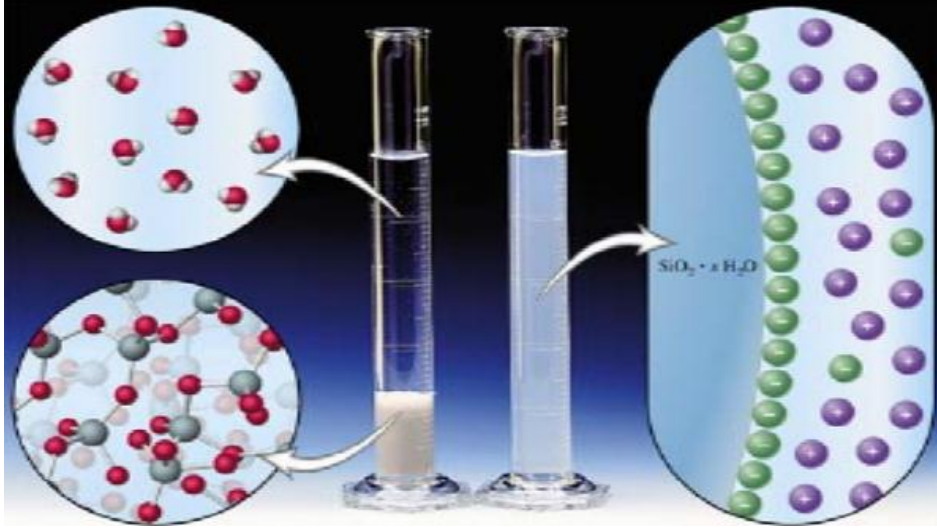
Sol-jel yöntemi son yirmi yıldır üzerinde çalışılan bir üretim yöntemi olup, kelime anlamıyla solüsyon ve jelleşme kelimelerinin kısaltılışı olarak kullanılmaktadır. Bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir (Temirkıran ve Ertuğrul, 2010).

Sol-Jel, metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve tanelerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektro kimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüyüp sistem içerisindeki bütün noktalar ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir.

Sol; sıvı içerisinde kolloidal katı tanelerinin kararlı bir süspansiyonudur. Bu katı taneleri, yerçekiminden daha büyük dispersiyon kuvvetlerinden sorumlu olduğundan yeterince küçük olmalıdır.

Kolloid; olarak tanımlanan taneler gözle görülemeyecek kadar küçük 500 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) ve daha altındaki boyutlara sahip tanelerdir. Bu taneler normal optik mikroskopla görülemezler. Çünkü maksimum boyutları ışığın dalga boyuna eşittir.

Jel; kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklere denir. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır.



Şekil 2.11: Sol-jel oluşumu.

Sol-jel Yönteminin Basamakları

- Alkoksit hidrolizi
- Peptidleşme veya polimerizasyon
- Jel eldesi
- Kalsinasyon / Sinterleme

Alkoksit Hidrolizi: Alkoksitler sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar. Genel gösterimi $M(OR)_n$ formülüyle ifade edilir.

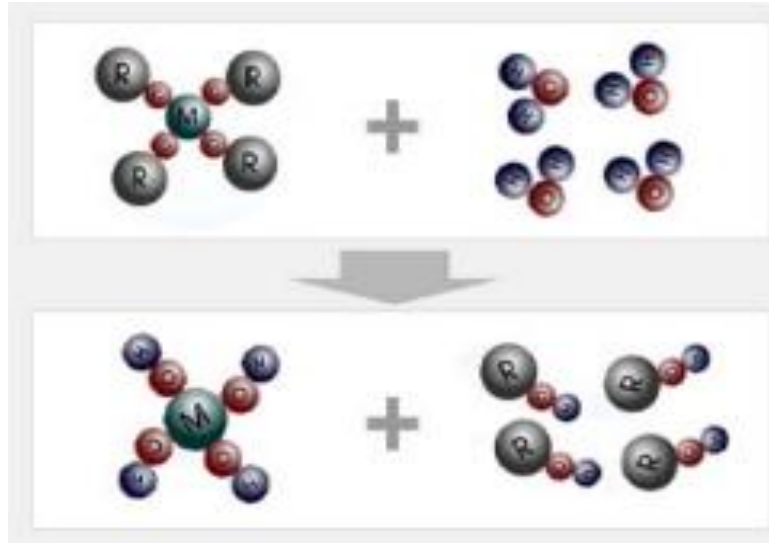
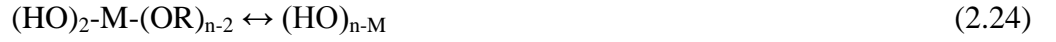
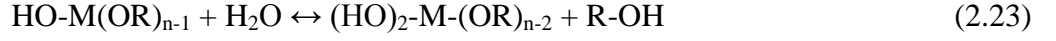
- M ; kaplanacak metal malzemeyi,
- R ; CH_3 (metil), C_2H_5 (etil) gibi alkil grubunu,
- n ; metalin değerine göre değişen değerliğini gösterir. İçerdikleri yüksek elektro negatif OR grubu sebebiyle, metal alkoksitlerin reaksiyona katılımları yüksektir. OR'deki alkil grupları değiştirmekle fiziksel özelliklerde farklılıklar sağlanır.

Hidroliz hızını etkileyen faktörler: su miktarı, katalizör tipi, çözücü derişimi, sıcaklıktır.

Normal olarak alkoksitler alkolde çözünür ve asidik/bazık ya da nötr şartlarda su ile hidroliz olur. Optimum molar su/alkoksit oranı 100'dür. Böylece alkoksit taneleri, bol su içinde birbirleri arasındaki mesafeyi açabilirler. Asit katalizörler, polimerleri hafif

bağlarla bağlarken, baz katalizörler kuvvetli bağlarla bağlar. Destile su ile sıcak ortamda ($>80\text{ }^{\circ}\text{C}$) çalışıldığında daha kararlı bir kolloid yapı oluşturur.

Hidroliz reaksiyonu şu basamaklardan oluşur:



Şekil 2.12: Sol-jel yönteminde hidroliz aşaması

Kondenzasyon reaksiyonu ise 3 basamakta gerçekleşir:



Peptidleşme: Peptidleşme çökeltilerin bir çözücü etkisi ile dağıtılmasıdır. Bu çökeltilerin dağıtılmasıyla bir sol hazırlanmış olur. Peptidleşmede kullanılan en uygun maddeler elektrolitlerdir. Elektrolitler tanelere belli bir yük verirler. Yükleminin

gerekliliğinin nedeni, kolloidal tanelerin ancak yüklü oldukları zaman kararlı halde bulunabilmeleridir. Peptidleşme, bir dekoagülasyon olayıdır. Koagülasyon ise kolloidal tanelerin elektrik yükünün sıfır olması sonucu büyüyerek çökmeleridir. Bir çözelti, negatif yüklü bir kolloidal çözelti oluşturuyorsa, OH⁻ iyonları ile (bazlarla), pozitif yüklü bir kolloidal çözelti oluşturuyorsa H⁺ iyonları ile (asitlerle) peptidleştirilirler. Ekleniecek asit miktarı ortamın pH değeri ile ayarlanır. Çözeltiye verilen elektrolit gereğinden az veya çok olursa, peptidleşme meydana gelmez. Yüksek derişimdeki elektrolit, taneleri yüksüz bırakarak peptidleşmeyi önler. Az miktarda kullanıldığında ise verdiği yük de yeterli olmayacağından çökelti durumu devam eder.

Sol-jel yönteminde polimerizasyon üç adımda gerçekleşir;

- 1- Monomerlerin polimerizasyonu ile tanelerin oluşması
- 2- Tanelerin büyümesi
- 3- Tanelerin bir zincir içerisinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı oluşması yoluyla kalınlaşarak jelleşmesidir.

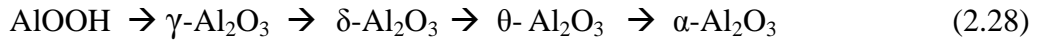
Polimerizasyon adımının oluşmasında etkili olan faktörler: pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, konsantrasyon, katalizör ve miktarı, yaşlandırma sıcaklığı, yaşlandırma süresi.

Jel eldesi: Polimerlerin kümeleşerek yoğunlaşmasıyla, jel salkımlarının büyümesine jelleşme denir. Jeller zayıf ve kuvvetli bağlardan oluştuğu gibi, mikro boyutunda birbirine bağlı olan gözeneklere saip viskoelastik maddelerdir. Düşük sıcaklıklarda yer alan sol'un jele dönüşmesiyle; kaplama, fiber ve hacimli şekillerin şekillendirilmesi yapılabilir. Jel genel olarak iki bileşenden oluşur:

- 1- Katı
- 2- Sıvı

Jel, sıvısı çok olan katı ve sıvı fazlar arası bir sistemdir. Jelleşme olayı, kolloidal tanelerin şekilleriyle yakından ilgilidir. Jeli oluşturan moleküller birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Jel oluşumunun en önemli adımı, bu jelin çatlak oluşumuna imkan vermeden kurutulmasıdır. Bunun için de çok yavaş kurutma yapılarak, meydana gelecek gerilmeler giderilebilir.

Faz dönüşümleri: İlk olarak jel, kurutmadan daha yüksek sıcaklıklarda ısıtılır ve böylece daha kararlı fazlara dönüşür. Madde kendiliğinden kristalografik olarak yeniden düzenlenerek katı ağını oluşturur ve gözenek dokuması değişir. Örneğin; Al_2O_3 sisteminin sol-jel yöntemi ile üretiminde başlangıç maddesi olarak alkoksitler veya Al-hidratlar kullanılmaktadır. Al-hidroksitlerin $\alpha-Al_2O_3$ 'ya dönüşümü sırasında ara fazla oluşmaktadır. Ara fazlar ve dönüşüm sıcaklıkları aşağıdaki gibidir; 450, 750, 100, 1200 °C.



Bohmit fazından $\alpha-Al_2O_3$ fazına geçiş sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak ilerleyen bir dönüşümdür. Bu ortamda kafes yapılarında değişim olmaktadır. Bohmit ortorombik kristal yapıya sahipken $\delta-Al_2O_3$ tetragonal, $\theta-Al_2O_3$ monoklinik, $\alpha-Al_2O_3$ trigonal yapıya sahiptir. Al_2O_3 'ün sinterlenmesi için önce α' 'ya dönüşümünün gerçekleşmesi gerekir. Sol-jel yönteminde sisteme ilave edilen alfa alumina dolgu maddesi, dönüşüm için gerekli olan çekirdek görevi görmekte ve γ 'dan α' 'ya dönüşümü hızlandırmaktadır. Dönüşüm süre ve sıcaklığını düşürmekte ve dolayısıyla sistemin daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmesine olanak vermektedir. Bunun sonucunda 1200 °C'de tam olarak sinterlenmiş, teorik yoğunluğa çok yaklaşmış malzeme elde edilir.

Sol-Jel yönteminin üstünlükleri:

- Yöntemin kimyasal yönü kontrol edilebilir.
- Hammaddelere kıyasla daha iyi homojenlik sağlanır.
- Toz boyutu mikronun altında elde edilir.
- Üretim için düşük sıcaklıklar yeterlidir.
- Yeni maddeler ve özellikler elde etmek mümkündür.
- İnce filmler gibi özel mamüllere müsaittir.
- Hava kirliliğine neden olmaz

Sol-Jel yönteminin dezavantajları:

- Bu yöntemle elde edilen tozların maliyeti yüksektir.
- Proses esnasında büzülme miktarı büyüktür.

- İnce gözenekler yapıda yer alabilir.
- Yapıda kalıntı hidroksil yer alabilir.
- Organik çözücüler sağlığa zararlıdır.
- İşlem süresi uzundur.

2.6.2.2. Katı Hal Dağıtma (SSD)Yöntemi

Katı haldeki malzemelerin fiziksel olarak karıştırılmaları esasına dayanmaktadır. Diğer yöntemlerde en az bir faz sıvıdır ve genellikle katalitik olarak aktif olan materyal sıvı fazdan katı faza aktarılır. Katı hal dağıtma reaksiyonları ‘‘katıdan katıya’’ reaksiyonlar şeklindedir. Başlangıç materyali de sonuçta oluşan da bir katıdır. Katı hal dağıtma metodunda moleküler düzeyde karıştırma olması önemlidir.

Katı hal dağıtma yönteminde, belirlenen ağırlıkça oranlarda katı maddeler tartılarak seramik havana alınmıştır. Seramik çubuk yardımıyla birbiri içerisine iyice yedirilerek ve ezilerek karıştırılmıştır. Her iki maddenin tanecikleri birbirlerinden ayırt edilemeyecek duruma gelinceye kadar karıştırma işlemi sürdürülmüştür. İlk karıştırma aşamasından sonra pastör pipeti yardımıyla az miktarda mutlak etanol damla damla ilave edilerek pasta kıvamında bir karışım elde edilmiştir. Bu karışım kıvamlı haldeyken karıştırma ve ezme işlemine devam edilmiştir. Son aşamada mutlak etanol az miktarda, damla damla tekrar katılmaktadır ve karışım üzerinde az miktarda sıvı gözlenene kadar ilave edilmiştir. Mutlak etanolün son katılımı sonrası etüvde belirlenen sıcaklık ve sürede kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Katı hal dağıtma yönteminin en önemli özelliği solvent gerektirmemesi, basit araç gereçler yardımıyla yapılabilmesi, hazırlama süresinin kısalığı nedeniyle iş gücü maliyetinde düşük olacağı dikkate alındığında tüm bu nedenlerle ekonomik oluşudur.

2.6.2.3. Çöktürme Metodu

Bu yöntemin temel prensibi iki ya da ikiden fazla çözeltilinin karıştırılarak çöktürme işleminin gerçekleştirilmesidir. Bu işlemi filtrasyon, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri takip eder. Sulu metal tuzu çözeltisi sulu alkali ile reaksiyona sokulur ve çözünmeyen metal hidroksit ya da karbonat çöktürülür. Metal hidroksitler ya da karbonatlar ısıtıldığında oksitleri ile yer değiştirir. Çökelti çok fazla kristalden

oluşmuşsa, kristallerin büyüklükleri, destekli metal katalizörlerin partikül büyüklükleri üzerinde etkili olabilir. Sonuç olarak ince kristaller destekli metal katalizörlerin yüksek yüzey alanlı olmasını sağlar.

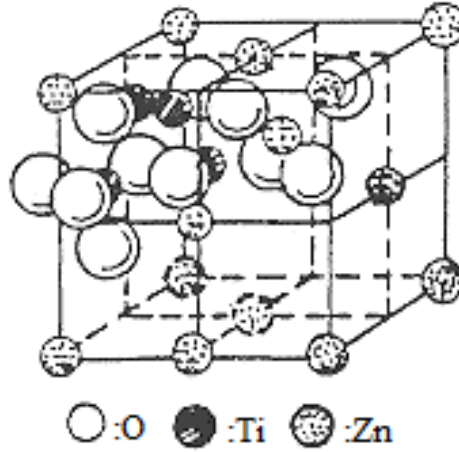
2.6.3. Çinko Titanat'ın Yapısı ve Fotokatalitik Reaksiyonlar İçin Önemi

ATiO_3 genel formüllü titanyum esaslı ilmenit tipi oksitler, katı oksit yakıt hücreleri (SOFCs) (Yamamoto ve diğ., 1987), metal-hava bariyerleri (Shimizu ve diğ., 1988), gaz sensörleri (Obayashi ve diğ., 1976) ve hidrokarbon oksidasyonu, CO ve NO_2 gibi uçucu organik bileşiklerin giderilmesi konusunda kullanılmaktadır (Takehira ve diğ., 2002). Geniş uygulama alanlarının olması nedeniyle fonksiyonel inorganik maddeler olarak kabul edilmiştir. Bu ailenin bir üyesi olan çinko titanat (ZnTiO_3), boya pigmenti (McCord ve diğ., 1945), sıcak kömür gazlarının desülfürizasyonu için katalitik sorbent (Özdemir ve diğ., 1999) olarak kullanılmaktadır. Son çalışmalar, aynı zamanda mikrodalga rezonatör malzemeleri için ve daha da önemlisi düşük sıcaklıkta birlikte ateşlenmiş seramikler (LTCC) kapasitör, indüktör vs. için kullanılabilecek yararlı bir aday olabileceğini göstermiştir (Kim ve diğ., 1999). Ayrıca bazı boyar maddelerin fotokatalitik olarak bozunmasında da kullanılmıştır (Li ve diğ., 2009a).

Çinko titanat genellikle yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyonuyla sentezlenir ve kristallendirilir (Dulin ve diğ., 1960; Chang ve diğ., 2004; Yamaguchi ve diğ., 1987). Katı hal sentezinin sınırlamaları nedeniyle, özellikle büyük ZnTiO_3 tane büyüklüğü, kontrolsüz ve düzensiz morfolojiler ve tekrarlanan ısıl işlemler sırasında meydana gelen kirlilikler nedeniyle birkaç alternatif kimyasal yöntem geliştirilmiştir. Ayrıca, 1000°C 'nin altında gerçekleştirilen kristalizasyon için daha uzun bir ısıl işlem gereklidir (Jun ve diğ., 2001; Pineda ve diğ., 1997). Bu da kristal büyümesine yol açarak ki bu da malzemedeki arzu edilen özelliklerinin azalmasına neden olur. Kimyasal sentez yöntemleri ise kristalleşme sıcaklığını düşürmek için kullanılmaktadır. Örneğin, Jothimurugesan ve Gangwal (1998), birlikte çöktürme yöntemini takiben 700°C 'de 2 saat uygulanan ısıl işlem ile kristal yapıda çinko titanat üretmişlerdir. Bununla birlikte üründe ikincil fazlar da saptanmıştır. S. Lew ve diğ. (1992), sitrat yöntemiyle ve 720°C 'de 12 saat uygulanan ısıl işlem ile aynı malzemedeki üretmişlerdir. Kristalleşme sadece uzun sinterleme sürelerinden sonra meydana gelmekle birlikte geniş tane büyümesi de oluşur. Kimyasal metodlar arasında sol-jel tekniği, düşük maliyetli basit

sentetik yol, mükemmel bileşimsel kontrol, molekül düzeyinde yüksek homojenlik, büyük ve karmaşık şekiller üzerinde ince film üretilebilmesi ve bunların en önemlisi, düşük kristalleşme sıcaklığına sahip olması sebebiyle önemli avantajlar sunar. Bu nedenle, sol-jel metoduyla düşük sinterleme sıcaklığında ilmenit yapıya sahip kristal $ZnTiO_3$ üretimi hedeflenmiştir ve bir çok çalışma yapılmıştır. Phani ve Santucci (2001), sol-jel metodunu kullanarak titanyum butoksit ve çinko asetat başlangıç malzemeleriyle, $700^\circ C$ 'de 5 saatte, etanol solventi ve etilen glikol gibi bir katkı maddesi ekleyerek kristal kübik $ZnTiO_3$ ince filmi üretmişlerdir. Sinterleme sıcaklığı $600^\circ C$ - 5 saatten $700^\circ C$ - 5 saate çıkarıldığında, kübik $ZnTiO_3$ fazından başka, az miktarda rhombohedral $ZnTiO_3$ fazı da gözlenmiştir. Chang ve diğ. (2002) tarafından çinko asetat, titanyum butoksit, etanol, etilen glikol ve sitrik asit anhidridi kullanılarak Pechini prosesi de dahil olmak üzere sol-jel metoduyla $ZnTiO_3$ tozları hazırlanmıştır. $800^\circ C$ 'de ve 6 saatlik sinterleme sonrası fazlarda kristal $ZnTiO_3$ 'ün yanı sıra, Zn_2TiO_4 ve rutil- TiO_2 ' in bazı fazlarını elde edilmiştir. Başlangıç maddesi olarak saf ZnO ve TiO_2 tozlarını kullanarak katı-hal reaksiyonu sonucunda perovskit yapıda çinko titanat ($ZnTiO_3$) tozları hazırlandığı Chang ve diğ. (2004) tarafından bildirilmiştir. Kristal $ZnTiO_3$, Zn_2TiO_4 ve rutil- TiO_2 fazları karışımı $800^\circ C$ 'de 12 saatte elde edilmiştir. Çinko titanat tozları, L. Zhao ve diğ. (2005) öncülüğünde, çinko asetat dihidrat ve titanyum butoksit kullanılarak sol-jel prosesiyle hazırlanmıştır. $700^\circ C$ 'de 2 saat boyunca sinterlenmiş tozlarda Zn_2TiO_4 ve rutil- TiO_2 'in yanı sıra küçük bir miktar amorf $ZnTiO_3$ faz tespit edilmiştir. $900^\circ C$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda 2 saat sinterlemeden sonra X-ışını kırınımı ile $ZnTiO_3$, Zn_2TiO_4 ve rutil- TiO_2 'in kristal fazlarına ait pikler elde edilmiştir. Hou ve diğ. (2005), çinko hegzahidrat ve titanyum butoksit malzemeleri ile sol-jel prosesi sonucu hegzagonal $ZnTiO_3$ tozlarının bulunduğunu rapor etmişlerdir. Sinterleme zamanı yayınlarında yer almamıştır. Phani ve diğ. (2007), titanyum butoksit ve çinko asetat reaktanlarıyla, solvent olarak 2-metoksi etanol, kompleksleştirici ve şelatlaştırıcı olarak asetil aseton ve yüzey aktif madde olarak setiltrimetil amonyum bromid kullanarak, sol-jel yoluyla nanokristal $ZnTiO_3$ film hazırlamışlardır. Yaptıkları çalışmada, kristalizasyon prosesinde mikrodalga ışınlama ve geleneksel tavlama etkisini incelemişlerdir. Geleneksel tavlama kullanılması durumunda, film $400^\circ C$ 'de sinterleme sonucunda amorf yapı sergilerken, $800^\circ C$ 'de 3 saat sinterleme sonucunda keskin ve yüksek yoğunluklu pikler görülmüştür. Kübik $ZnTiO_3$ fazına karşılık gelen pikin yanı sıra, sırasıyla $2\theta = 27.4^\circ$ ve $2\theta = 42.7^\circ$ yansımalarında rutil TiO_2 ve Zn_2TiO_4

izleri bulunmuştur. Chai ve diğ. (2008), çinko asetat, etilen glikol, titanyum butoksit ve sitrik asit anhidriti kullanarak Pechini prosesi ile nano-boyutlu $ZnTiO_3$ tozları sentezlemişlerdir. Sentezlenen toz, 700-1000°C aralığında $ZnTiO_3$ ve Zn_2TiO_4 karışımından oluşmaktadır. $ZnTiO_3$ 'ün kristalizasyonu için optimum sıcaklığın 6 saatte 800°C olduğu bildirilmiş ve Zn_2TiO_4 ve rutil- TiO_2 'in izleri gözlenmiştir. Fan ve diğ. (2012), çinko asetat, tetrabütil titanat, etanol, deiyonize su ve sitrik asit kullanarak $ZnTiO_3$ katalizörleri hazırlamışlardır. Ksenon lamba ışık kaynağı altında hümik asit (HA) bozunumunu incelemişler ve 800 °C'de kalsine edilen katalizörün aktivitesinin daha yüksek olduğunu bulmuşlardır.



Şekil 2.13: $ZnTiO_3$ 'ün kristal yapısı, Lin (2006).

Literatürde $ZnTiO_3$ fotokatalizörü kullanılarak 4-klorofenol bozunumunu inceleyen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışma özgün değeriyle literatürdeki eksikliği gidermeye yardımcı olacaktır. Ayrıca araştırmacıların dikkatini konu üzerine çekerek gelişmelere basamak teşkil edecektir.

Literatürde $ZnTiO_3$ toz fotokatalizörü alkoliz metoduyla hazırlanmıştır. Fotokatalitik aktivitenin fizikokimyasal özelliklerden biri olan katalizör fazına bağlı olduğu bulunmuştur. 800 °C'de 3 saat kalsine edilerek hazırlanan saf hegzagonal- $ZnTiO_3$ katalizörü maksimum fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Fotokatalitik aktivite metil viyoleto boyar maddesi üzerinden güneş ışığı altında incelenmiştir (%100 degradasyon 90 dakika). Katalizör konsantrasyonu ve pH değeri fotokatalitik aktivite üzerinde

önemli rol oynamaktadır. Saf hegzagonal-ZnTiO₃ optimal konsantrasyon ve pH değeri 4g/L ve 8 olarak 10mg/L boyar madde-su karşımı için bulunmuştur (Li ve diğ., 2009a).

Çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri ve titanat nantüplerinden oluşan nanokompozitler çözelti kimyası yöntemiyle hazırlanmıştır. Rhodamine B (RB) fotobozunum reaksiyonu kullanılarak, görünür alanda nanokompozitlerin fotokatalitik aktivite gösterdikleri bulunmuştur (%100 degradasyon 12 saatte). Elde edilen fotokatalitik aktivite, ZnO nanopartiküllerinden ya da titanat nantüplerinden üstünlük göstermiştir (Li ve diğ., 2009b).

Nanokompozit çinko titanatın üzeri cam ve kuartz bileşenleri ile sol-jel yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Isıl işlem uygulanmasının çinko titanat nanokompozitinin kristal fazını değiştirdiği görülmektedir. Sıcaklık yükseltildikçe daha saf hegzagonal zink titanate fazı meydana gelmiştir. Nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesi Direct Blue 71 (DB71) degradasyonu UV görünür ışık altında incelenmiştir. Sonuçlar ışığında hazırlanan numuneler içersinde hegzagonal çinko titanat nanokompozitinin en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür (Habibi ve Mikhak, 2012).

Üç farklı metal titanat (ZnTiO₃, FeTiO₃ ve Bi₄Ti₃O₁₂) fotokataliz reaksiyonu için kobalt destekli katalizör hazırlamada kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörler fenolün peroksimonosülfat (PMS) ya da peroksidisülfat (PDS) ile görünür ışık altında fotokimyasal oksidasyon reaksiyonunda denenmiştir. Farklı desteklerin farklı fotokimyasal davranışlar oluşturması nedeniyle uygun desteklerle katalizörlerin oldukça yüksek aktivite gösterdiği anlaşılmıştır. PMS kullanılmasıyla Co(%5)/ZnTiO₃ ve Co(%3)/Bi₄Ti₃O₁₂ katalizörlerinin her ikisi de fenol degradasyonunu 120 dakikada tamamlamıştır bunlara kıyasla Co(%5)/FeTiO₃ katalizörü varlığında ise 150 dakikada sadece %66.9 fenol bozunması elde edebilmiştir (Wang ve diğ., 2011).

2.6.4. Titanyum Dioksit'in Yapısı ve Fotokatalitik Reaksiyonlar İçin Önemi

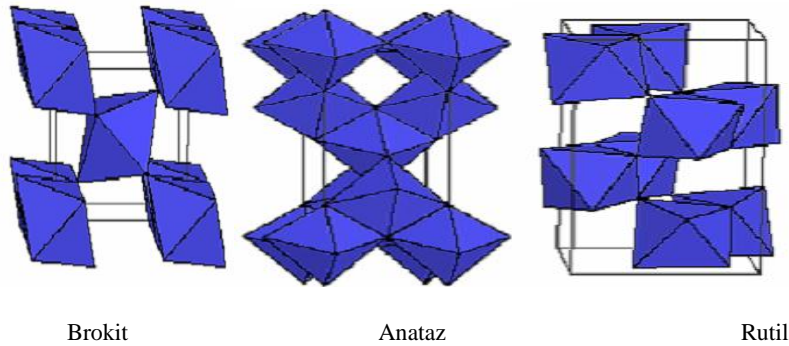
TiO₂, 3,2 eV'luk bant boşluğu enerjisine sahip olan ve 400 nm'den küçük dalga boylarında UV ışınlanması ile aktive edilen bir yarı iletkenidir (Diller, 2010).

TiO₂ ucuz, stabil olması ve sudaki zararlı organik bileşikleri UV ışınlanması altında oksijen, su ve CO₂ gibi zararsız bileşiklere dönüştürmesi nedeniyle literatürde en çok kullanılan yarı iletken madde olup Avrupa ve ABD'inde içme suyunda dezenfeksiyon

ve organik madde arıtımı amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Yiğit ve diğ., 2007). En belirgin dezavantajı uygulama sonunda su içinde süspansiyon halde kalan TiO_2 'in sudan ayrılmasının zorluğu ve solar enerjinin maksimum %10' unun TiO_2 yüzeyinde kullanılabilmesidir (Zollinger, 1991)

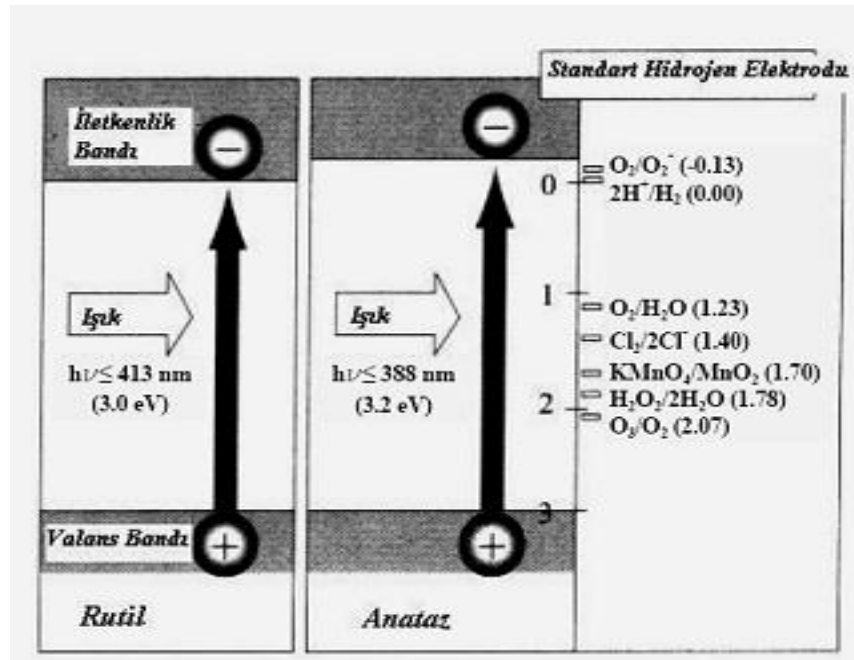
Fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO_2 iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspansiyon halde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). Immobilize TiO_2 kullanımının etkinliği, genellikle süspansiyon halde TiO_2 'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş TiO_2 kullanımı süspansiyon halde TiO_2 kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspansiyon halde TiO_2 kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır (Haarstrick, 1996). Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (örn pH), oksidant kullanımı (örn: H_2O_2) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini arttırmak da mümkündür (Manilal, 1992). Bu faktörler, sistemin etkinliğini arttırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır.

Titanyum dioksit su dezenfeksiyonunda ileri oksidasyon süreçlerinde katalizör olarak kullanılmaktadır (Kambur, 2010). TiO_2 'nin tehlikeli organik kimyasalları ve bazı inorganik kirleticileri azaltımı araştırılmıştır. TiO_2 anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır. Optik özellikleri, donukluk, dayanıklılıktan dolayı anataz ve rutil yapıda olanlar fotokatalitik amaçlarda kullanılmaktadırlar (Yiğit ve diğ., 2007).



Şekil 2.14: TiO_2 yarı iletkenine ait kristal formları.

Anatazin bant boşluğu enerjisi 3.2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalgalıylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Rutilin bant boşluğu enerjisi 3.0 eV olup 413 nm ve daha düşük dalgalıylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Eğer TiO₂ yarı iletkeni bant boşluğu enerjisine eşit veya bant boşluğu enerjisinden daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur. Daha evvel de bahsedildiği üzere valans bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalistin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek oldukça reaktif olan hidroksil radikalini (\bullet OH) oluşturur. Hem boşluklar hem de hidroksil radikalleri çok güçlü oksidanttırlar ve birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilirler (Fujishima ve diğ., 2000).



Şekil 2.15: TiO₂'in enerji diyagramı ve konu ile ilgili redoks potansiyelleri (Şam ve diğ., 2007).

Anataz ve rutilin valans bant enerjileri, Şekil 2.15'de gösterilen enerji diyagramında çok düşük bir seviyededir. Bu durum, hem anatazin hem de rutilin valans bantlarında oluşan boşlukların (ve hidroksil radikallerinin) yüksek oksitleme gücüne sahip olduğu anlamına gelmektedir. Rutilin iletkenlik bandı enerjisi, suyu elektrolitik olarak hidrojene indirgemek için gerekli olan potansiyele yakındır.

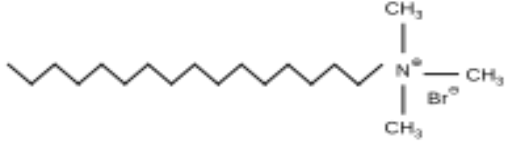
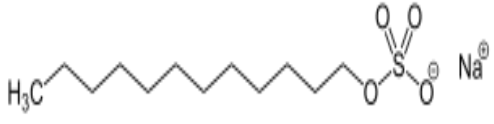
2.6.5. Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı ve Literatür Bilgileri

Yüzey aktif madde olarak Hekzadesiltrimetil-amonyum bromit (HTAB), N-Setil-NNN-trimetil amonyum bromid (CTAB), Sodyumdodesil sülfat (SDS) kullanılmıştır. Bu maddelere ait bilgiler Tablo 2.2’de görülmektedir.

CTAB ve HTAB aynı molekül formüllere sahip olmalarına karşı farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip maddelerdir. Literatürde CTAB katkılı TiO_2 katalizörleri hazırlanmış ve metiloranj’ın fotokatalitik bozunum reaksiyonları gerçekleştirilmiştir ve CTAB kullanımının fotokatalitik aktiviteyi olumlu etkilediği sonucuna ulaşılmıştır (Zhong ve diğ., 2013). 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 ağırlıyla 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 sonofotokatalik bozunmasında kullanılmıştır (Khalaf ve diğ., 2013).

Tablo 2.2: 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	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ $\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{15}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3 \quad \text{Br}^-$	364,45	210	13 g/l (20°C)
CTAB	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ 	364,45	230	3 g/l (20°C)
SDS	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ 	288,37	500	1g/10 ml

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

3.1.1. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemeler

Bu tez çalışması kapsamında 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunması reaksiyonlarında kullanılmak üzere başta $ZnTiO_3-TiO_2$ olmak üzere $ZnTiO_3-TiO_2$ yüzey aktif madde ve $ZnTiO_3-TiO_2$ metal oksit katkılı katalizörler hazırlanmıştır. Katalizör hazırlama işlemlerinde kullanılan kimyasal malzemeler şunlardır:

Amonyak çözeltisi, NH_4OH	(Lachema, % 25)
Asetik asit, CH_3COOH	(Sigma-Aldrich, % 100)
Bakır nitrat, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	(Lachema, % 98)
Çinko asetat, $Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$	(Merck, % 99)
Çinko klorür, $ZnCl_2$	(Merck, % 99)
Demir nitrat, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	(Merck, % 99)
Etil alkol, C_2H_6O	(Sigma-Aldrich, % 100)
Etilen glikol, $C_2H_6O_2$	(Merck, % 99)
Hekzadesiltrimetil-amonyum bromit (HTAB)	(Merck, % 97)
Hidrojen peroksit çözeltisi, H_2O_2	(Merck, % 30)
Kobalt nitrat, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	(Merck, % 99)
N-Setil-NNN-trimetil amonyum bromit (CTAB)	(Merck, % 99)
n-Hekzan, C_6H_{14}	(Merck, % 99)
n-Propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$	(Merck, % 99)
Sitrik asit, $C_6H_8O_7$	(Merck, % 99)
Sodyumdodesil sülfat (SDS)	(Merck, % 85)
Titanyum (IV) izopropoksit, $C_{12}H_{28}O_4Ti$	(Acros Organics, % 98)
Titanyum (IV) n-Bütoksit, $C_{16}H_{36}O_4Ti$	(Acros Organics, % 99)
Titanyum(IV) tetra klorür, $TiCl_4$	(Fluka, > % 99)

3.1.2. 4-Klorofenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonlarında Kullanılan Malzemeler

4-Klorofenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonunu gerçekleştirmek üzere yaklaşık 100 ml hacimli 3 boyunlu, kuvarz reaktör kullanılmıştır. UV-B ışınması altındaki reaksiyonları gerçekleştirmek üzere kendinden karıştırma ve havalandırma sistemine sahip, içerisine 8 adet lamba takılabilen, zaman ayarlamalı fotoreaktör sistemi kullanılmıştır. Reaksiyonlarda bidestile su ile seyreltilen fenol kullanılmıştır. Güneş ışığı altındaki reaksiyonları gerçekleştirmek üzere kendinden karıştırma sistemine sahip manyetik karıştırıcı kullanılmış ve fotoreaktör güneş ışığını doğrudan alabileceği bir noktaya yerleştirilmiştir.

3.1.3. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Kalibrasyonu İçin Kullanılan Malzemeler

Bozunma reaksiyonları sonucunda meydana gelen 4-klorofenol dönüşümünü ve oluşan ürünlerin konsantrasyonlarını belirlemek üzere HPLC cihazında 4-klorofenol, fenol, kateşol, 2-klorofenol, benzokinon farklı konsantrasyonlarla analiz edilmiş ve kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bu amaçla kullanılan kimyasal malzemeler:

4-Klorofenol	(Merck, % 98)
Fenol	(Merck, % 99)
2-Klorofenol	(Merck, % 98)
Kateşol	(Merck, % 99)
Metanol	(Sigma Aldrich, HPLC grade)

3.2. YÖNTEM

3.2.1. ZnTiO₃ Katalizörlerinin Sol-Jel Metoduyla Hazırlanması

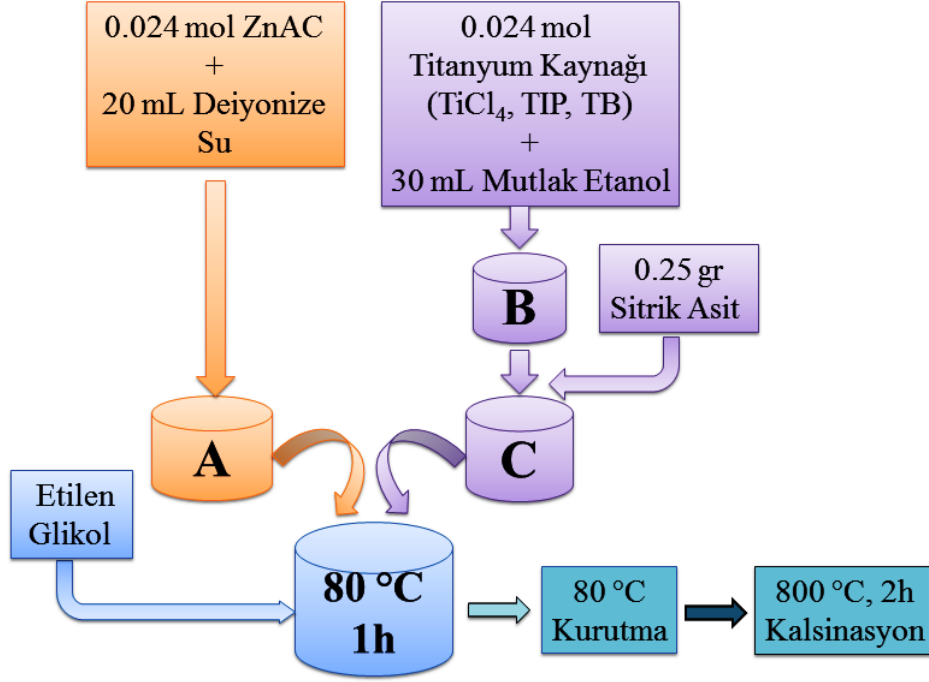
3.2.1.1. Çinko Kaynağı Olarak Çinko Klorür Kullanımı

Çinko klorür (3.32 gr), asetik asitte (30 ml) sürekli karıştırma altında çözündürülmüş ve karışıma n-propanol (20 ml) ilave edilmiştir. Meydana gelen çözelti sürekli karıştırma altında tutularak soğuması beklenmiştir. Sürekli karıştırma altındaki bu çözelti üzerine çinko klorür ile molar oranları 1:1 olacak şekilde gerekli miktarda titanyum kaynağı (titanyum tetra klorür (TiCl₄), titanyum bütoksit (TB), titanyum izopropoksit (TIP)) damla damla ilave edilmiştir. Daha sonra karışıma az miktarda su (2 ml) ilave edilerek karıştırma işlemi sürdürülmüştür. Suyun ilave edilmesiyle sol oluşumu sağlanmış ve hafif kıvamlı bir çözelti elde edilmiştir. 8 saat süren olgunlaştırma işleminin ardından çözelti 110°C'de etüvde kurutulmaya bırakılmış ve kurutma sonrasında toz kristaller elde edilmiştir. Meydana gelen kristaller 10°C/dk hızla ısıtma uygulanarak, 800 °C'de 2 saat PROTHERM marka kalsinasyon fırınında kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası ürün, bilyalı öğütücüde 10 dakika öğütülmüş ve titanyum kaynağına göre farklılık arz edecek şekilde ZnCl₂/TiCl₄ kullanılarak hazırlanan katalizörü ZnTi-1, ZnCl₂/TB kullanılarak hazırlanan katalizörü ZnTi-2, ZnCl₂/TIP kullanılarak hazırlanan katalizör ZnTi-3 olarak isimlendirilmişlerdir.

3.2.1.2. Çinko Kaynağı Olarak Çinko Asetat Kullanımı

Stokiyometrik miktarda (0.024 mol) çinko asetat ve titanyum kaynağı (titanyum tetra klorür (TiCl₄), titanyum bütoksit (TB), titanyum izopropoksit (TIP)) katyonik oran Zn:Ti = 1:1 olacak şekilde ayrı ayrı deiyonize su (20 ml) ve etanolde (30 ml) sürekli karıştırma altında çözündürülmüştür. Bu çözeltiler sırasıyla A ve B olarak isimlendirilmiştir. Daha sonra B çözeltisi üzerine, transparan faz oluşuncaya kadar, sitrik asit (0,25g) ilave edilmiş ve C çözeltisi elde edilmiştir. Sürekli karıştırma altındaki A çözeltisi üzerine C çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. Stabilizör ajan olarak çok az miktarda etilen glikol katılmıştır. Karışım sürekli karıştırma altında 80°C'de 1 saat homojen sol meydana getirmek üzere olgunlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Olgunlaştırma işleminden sonra 80°C'de kurumaya bırakılmış ve kurutma sonunda toz kristaller elde edilmiştir. Meydana gelen kristaller 10°C/dk hızla ısıtma uygulanarak, 800°C'de 2 saat PROTHERM marka kalsinasyon fırınında kalsine edilmiştir.

Kalsinasyon sonrası, ürün bilyalı öğütücüde 10 dakika öğütülmüş ve titanyum kaynağına göre farklılık arz edecek şekilde ZnAc/TiCl₄ kullanılarak hazırlanan katalizör ZnTi-4, ZnAc/TB kullanılarak hazırlanan katalizör ZnTi-5, ZnAc/TIP kullanılarak hazırlanan katalizör ZnTi-6 olarak isimlendirilmiştir. Sentez yöntemine ait akış şeması Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Çinko asetat kullanılarak hazırlanan katalizörlere ait sentez şeması.

3.2.2. Yüzey Aktif Madde (YAM) Katkılı ZnTiO₃-TiO₂ Katalizörlerinin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında sol-jel yöntemi ile ZnAc ve TiCl₄ kullanılarak hazırlanan ve en iyi fotokatalitik aktiviteyi gösteren ZnTi-4 katalizörü üzerine yüzey aktif maddeler CTAB, HTAB ve SDS ilave edilerek aktiviteye olan etkileri incelenmiştir. Yüzey aktif madde katkılı karışık oksit katalizörleri katı hal dağıtma yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu yöntem katı haldeki malzemelerin fiziksel olarak karıştırılmaları esasına dayanmaktadır. Diğer yöntemlerde en az bir faz sıvıdır ve genellikle katalitik olarak aktif olan materyal sıvı fazdan katı faza aktarılır.

Katı hal dağıtma yönteminde, belirlenen ağırlıkça oranlarda ZnTi-4 ve YAM (CTAB, HTAB, SDS) tartılarak seramik havana alınmıştır. Seramik çubuk yardımıyla birbiri

içerisine iyice yedirilerek ve ezilerek karıştırılmıştır. Her iki maddenin tanecikleri birbirlerinden ayırt edilemeyecek duruma gelinceye kadar karıştırma işlemi sürdürülmüştür. İlk karıştırma aşamasından sonra pastör pipeti yardımıyla az miktarda mutlak etanol damla damla ilave edilerek pasta kıvamında bir karışım elde edilmiştir. Bu karışım kıvamlı haldeyken karıştırma ve ezme işlemine devam edilmiştir. Son aşamada mutlak etanol az miktarda, damla damla tekrar katılmaktadır ve karışım üzerinde az miktarda sıvı gözlenene kadar ilave edilmiştir. Mutlak etanolün son katılımı sonrası etüvde belirlenen sıcaklık (110°C) ve sürede (90 dakika) kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma sonunda elde edilen toz halindeki ürün 10°C/dak hızla ısıtma uygulanarak PROTHERM marka kalsinasyon fırınında 150 °C'de 6 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı yüzey aktif maddelerin bozunma sıcaklıklarına uygun olacak şekilde belirlenmiştir. Yüzey aktif maddelerin bozunum sıcaklıkları HTAB için 210°C, CTAB için 230°C ve SDS için 500°C olduğu genel bilgiler kısmında verilmiştir. Kalsinasyon sonrası ürün bilyalı öğütücüde 10 dakika öğütülmüştür. Hazırlanan katalizörlere ait açıklamalar Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Farklı oranlarda SDS ile modifiye edilmiş ZnTi-4 katalizörleri ve kodları

Katalizör Adlandırılması	Katalizör ve YAM oranları	
	(ZnTiO ₃ -TiO ₂)	SDS
ZnTi-4 (5 SDS)	%95	%5
ZnTi-4 (10 SDS)	%90	%10
ZnTi-4 (25 SDS)	%75	%25
ZnTi-4 (50 SDS)	%50	%50
ZnTi-4 (75 SDS)	%25	%75

Tez çalışması kapsamında öncelikle ağırlıkça ZnTi-4 (50YAM) katkılı katalizörler hazırlanmıştır ve fotokatalitik reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörler içerisinde en yüksek aktiviteyi gösteren SDS katkılı katalizörün farklı ağırlıkça oranları hazırlanarak aktiviteleri denenmiş ve bunlar içerisinde ağırlıkça ZnTi-4 (10SDS) katkılı katalizörün en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Bu bulgu sonrası %90ZnTi-4 ile %10CTAB ve %10HTAB katkılı katalizörler ayrı ayrı hazırlanarak fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Tüm bu hazırlanan katalizörlere ait bilgiler Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Farklı oranlarda CTAB katkısıyla hazırlanan ZnTi-4 katalizörleri ve kodları.

Katalizör Adlandırılması	Katalizör ve YAM oranları	
	(ZnTiO ₃ -TiO ₂)	CTAB
ZnTi-4 (10 CTAB)	%90	%10
ZnTi-4 (50 CTAB)	%50	%50

Tablo 3.3: Farklı oranlarda HTAB katkısıyla hazırlanan ZnTi-4 katalizörleri ve kodları.

Katalizör Adlandırılması	Katalizör ve YAM oranları	
	(ZnTiO ₃ -TiO ₂)	HTAB
ZnTi-4 (10 HTAB)	%90	%10
ZnTi-4 (50 HTAB)	%50	%50

3.2.3. Metal Oksit Katkılı ZnTiO₃-TiO₂ Katalizörlerinin Hazırlanması

3.2.3.1. Metal Oksitlerin Hazırlanması

Modifikasyonda kullanılmak üzere metal oksitler (CuO, Co₃O₄, Fe₂O₃) hazırlanmıştır. Metal oksitler, nitrat tuzlarından birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Yeterli miktarda metal nitrat (Cu(NO₃)₂·3H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O) sıcak deiyonize su içerisinde çözülmüştür. Meydana gelen çözelti 65 °C'ye ısıtılmıştır. Çözelti üzerine yavaş yavaş NH₃ çözeltisi (%25 ağı.) ilave edilerek çöktürme işlemi gerçekleştirilmiş ve pH değeri 10'a ayarlanmıştır. Oluşan çözeltilere 65 °C'de 2 saat manyetik karıştırma uygulanmıştır. Bundan sonra çözeltilere 3 dakika 500W mikrodalga ışınlanması uygulanmıştır. Çökelti filtre edilmiş bir kaç kez deiyonize su ile yıkanıp, 100 °C'de 20 saat kurutulmuş ve 500 °C'de 5 saat kalsine edilmiştir. Tez kapsamında kullanılan metal oksitlerin tamamı bu yöntemle ayrı ayrı hazırlanmıştır.

3.2.3.2. ZnTi-4-Metal Oksit Katalizörlerinin Hazırlanması

Yüzey aktif madde kullanılarak hazırlanan katalizörler kısmında bahsedildiği gibi tez çalışmasında sol-jel yöntemi ile ZnAc ve TiCl₄ kullanılarak hazırlanan ve de en iyi fotokatalitik aktiviteyi gösteren karışık oksit yapıdaki katalizör üzerine farklı metal oksitler (CuO, Fe₂O₃, Co₃O₄) ilave edilerek aktiviteye olan etkileri incelenmiştir. Metal oksit katkılı edilmiş ZnTi-4 katalizörleri katı hal dağıtma yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Katı hal dağıtma yönteminde, belirlenen ağırlıkça oranlarda ZnTi-4 ve

metal oksitler (CuO, Fe₂O₃, Co₃O₄) tartılarak seramik havana alınmıştır. Bu aşamadan sonrası 3.2.2 kısmında daha önce anlatılan şekilde uygulanmıştır. Hazırlanan metal oksit katkılı karışımlar etüvde belirlenen sıcaklık (110°C) ve sürede (90 dakika) kurutma işlemine tabi tutulmuşlardır. Kurutma sonunda elde edilen toz halindeki ürün 10°C/dak hızla ısıtma uygulanarak PROTHERM marka kalsinasyon fırınında 450°C'de 6 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası ürün bilyalı öğütücüde 10 dakika öğütülmüştür.

Tez çalışması kapsamında öncelikle ağırlıkça %5 metal oksit modifiye edilmiş katalizörler hazırlanmıştır ve fotokatalitik reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörler içerisinde en yüksek aktiviteyi gösteren %5 CuO modifiyeli karışık oksit yapıdaki katalizörün farklı ağırlıkça oranları hazırlanarak aktiviteleri test edilmiştir. Hazırlanan bu katalizörler içerisinde ağırlıkça %7 CuO katkılı katalizörün en yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgu sonrası diğer tüm metal oksitler kullanılarak %7 ağırlıkça oranında ZnTi-4 üzerine katılarak hazırlanan katalizörlerin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Tüm bu hazırlanan katalizörlere ait bilgiler Tablo 3.4'de ve aktivite sonuçları ise bulgular kısmında verilmiştir.

Tablo 3.4: Farklı oranlarda metal oksit katkılı ZnTi-4 katalizörleri ve kodları.

Katalizör Adlandırılması	(ZnTiO ₃ -TiO ₂) (%)	Doplanan Metal Oksit (%)
ZnTi-4 (3 CuO)	97	3 CuO
ZnTi-4 (5 CuO)	95	5 CuO
ZnTi-4 (7 CuO)	93	7 CuO
ZnTi-4 (10 CuO)	90	10 CuO
ZnTi-4 (5 Fe ₂ O ₃)	95	5 Fe ₂ O ₃
ZnTi-4 (7 Fe ₂ O ₃)	93	7 Fe ₂ O ₃
ZnTi-4 (5 Co ₃ O ₄)	95	5 Co ₃ O ₄
ZnTi-4 (7 Co ₃ O ₄)	93	7 Co ₃ O ₄

3.2.4. Katalizör Karakterizasyonu Teknikleri

3.2.4.1. 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 °C) yüzeye adsorplanan azot miktarı 1 atm'den düşük farklı azot basınçlarda ölçülür. Bu metot Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu olarak bilinir. Dengede adsorplanan azot miktarları cm³ cinsine çevrilir ve mm cinsinden basınç değerlerine karşılık gelen grafikleri çizilir. Elde edilen grafiğe adsorpsiyon izotermi adı verilir. Brunauer ve Emmett, 0.606 gram 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 kompozisyonunun 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 (3.1) genişleterek çok tabakalı adsorpsiyona uyarlamışlardır (Smith, 1981).

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{p}{V_m} \quad (3.1)$$

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 (3.2) elde etmişlerdir (Smith, 1981).

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)p}{cV_m p_0} \quad (3.2)$$

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 (3.2) ve doğrunun eğimi (3.1) V_m 'nin elde edilmesini sağlayan denklemlerdir (Smith, 1981).

$$1 = \frac{1}{cV_m}(p/p_0 = 0) \quad (3.3)$$

$$s = \frac{c-1}{cV_m} \quad (3.4)$$

(3.3) ve (3.4) denklemlerinin ortakçözümüyle V_m değerini veren (3.5) denklemi elde edilmiştir (Smith, 1981).

$$V_m = \frac{1}{1+s} \quad (3.5)$$

Yüzeye 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 (3.6) elde edilmiştir (Smith, 1981).

$$S_g = \left(\frac{V_m N_0}{V} \right) \times \alpha \quad (3.6)$$

(3.6) 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 $V=22.4 \text{ cm}^3/\text{g mol}$ 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 (3.7) denklemi ile gösterilmiştir (Smith, 1981).

$$\alpha = 1.09 \times \left(\frac{M}{N_0 \rho} \right)^{2/3} \quad (3.7)$$

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 (3.7) denkleminde α değeri 16.2×10^{-16} bulunmuştur. Bu sonuç (3.6) denkleminde yerine konulduğunda katı malzemenin gram başına yüzey alanı (3.8) elde edilmiştir. Birimi cm²/g'dır (Smith, 1981).

$$S_g = 4.35 \times 10^4 V_m \quad (3.8)$$

Hazırlanan katalizörlerin, bu teoriye dayanılarak elde edilen BET yüzey alanı ve por dağılım değerleri, Quantachrome, Autosorb-6 sorptometrede gerçekleştirilen analizler ile elde edilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanı por dağılım ölçümleri, örneklerin nemini gidermek amacıyla 150 °C'de 3 saat boyunca ön işleme tabi tutulmasından sonra yapılmıştır.

3.2.4.2. X-Işını 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 numuneyle karşılaştığı zaman kırınım gerçekleşir. Katıyı oluşturan atomik düzenlenme ya dalgayı dağıtma kapasitesine sahiptir ya da

dalga boyunun 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 yönlendirilir. 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 içerisindedir.

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 ($\lambda=1.5405$) radyasyonu üreten, Rigaku marka D/Max-2200/PC model cihazda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 2°/dak. tarama hızıyla 20° ile 80° açıları arasında yapılmıştır.

3.2.4.3. Fourier Infrared Dönüşümü (FTIR) Spektroskopisi Analizi

FTIR 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.

FTIR 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.

FTIR 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. Hazırlanan katalizörlerin FTIR analizleri Perkin Elmer Precisely Spectrum One markalı cihaz kullanılarak katalizörlerinin spektrumları alınmıştır.

3.2.4.4. 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. İyi öğütülmüş standart ya da numune deliğe yerleştirilir ve ölçüm alınır. Bu analiz yarı iletkenlerin bant boşluğu enerjisinin hesaplanmasında kullanılır. ZnTiO₃ katalizörlerinin bant boşluk enerjilerini belirlemek üzere DRS analizleri Shimadzu UV-3600 markalı cihazda yapılmıştır.

3.2.4.5. 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 mikroskopunda 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.

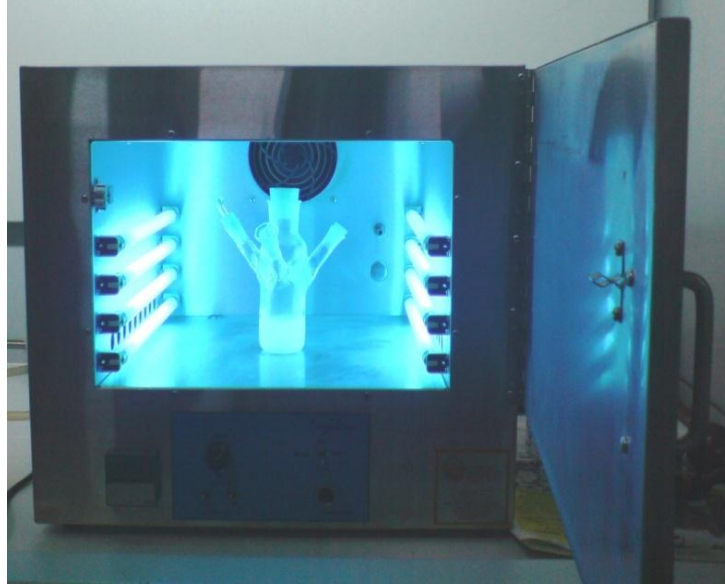
Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler,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

3.2.5. Fotokatalitik Reaksiyonların Çalışma Şartları

Bu çalışma kapsamında yapılan 4-klorofenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonları kuvars malzemeden yapılmış, 100 ml hacimli, üç boyunlu reaktörde gerçekleştirilmiştir. UV-B ışınması altındaki reaksiyonlar Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'de 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. Çalışmalarda UV-B ($\lambda=312$ nm) lamba ve doğal güneş ışığı kullanılmıştır. Sıcaklık uygulanmamıştır. Çözeltinin nötral pH'ı değiştirilmeden çalışılmıştır. Reaktörün boyunlarından biri örnek almak, diğeri gaz girişini sağlamak, bir diğeri ise gaz çıkışını sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Reaktöre önce 4-klorofenol çözeltisi, ardından katalizör ve eğer kullanılacaksa az miktarda hidrojen peroksit konulmuştur. Ürün dağılımının gözlemlenebilmesi için belirli zaman aralıklarında numune alınmış ve alınan numuneler 0,45µm 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 ZnTiO₃ ya da ZnTiO₃-TiO₂ kullanılarak 4-klorofenol bozunumu konusunda herhangi bir çalışma olmaması nedeniyle TiO₂ kullanılarak yapılan çalışmalar dikkate alınmıştır. Bu incelemeler sonucunda 25 ppm 4-klorofenol konsantrasyonunda, 0.1 g katalizör ile çalışılması uygun görülmüştür. Karanlıkta bekletme süresinin 1 saat olması ve hidrojen peroksit miktarıda 0.30 ml kullanılması uygun görülmüş ve tüm reaksiyonlar bu sabit şartlar altında gerçekleştirilmiştir.



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



Şekil 3.3: Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon esnasında dış görünümü.

3.2.6. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile Analizi

Bu çalışma kapsamında yapılan fotokatalitik reaksiyonların ürün dağılımı analizleri Thermo Scientific markalı yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazında gerçekleştirilmiştir. 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 küçültülmesi 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.

4-Klorofenol’ün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki ortaya çıkabilecek bileşenlerin kolonda alıkonma zamanları ve kolondan çıkış sırası aşağıda verilmiştir:

Kateşol (2,22 dakika)

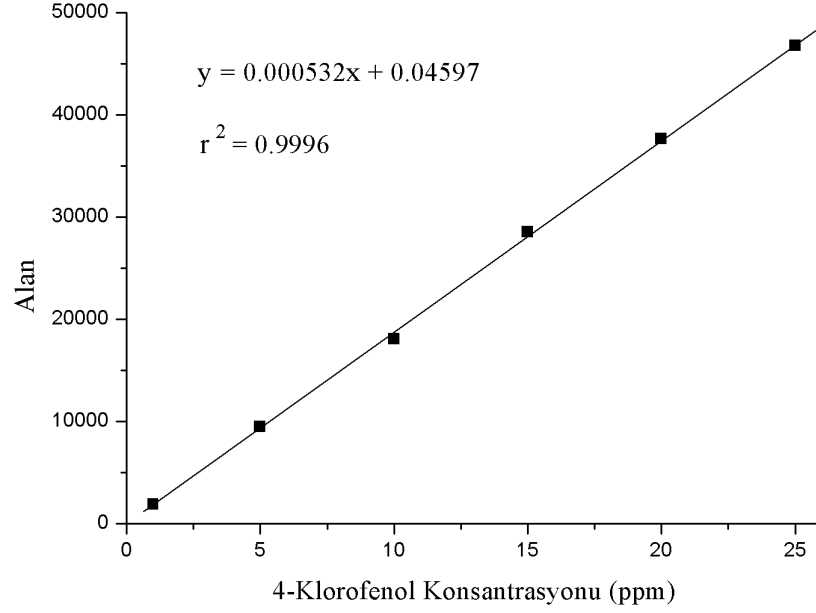
Fenol (2,64 dakika)

2-Klorofenol (3,15 dakika)

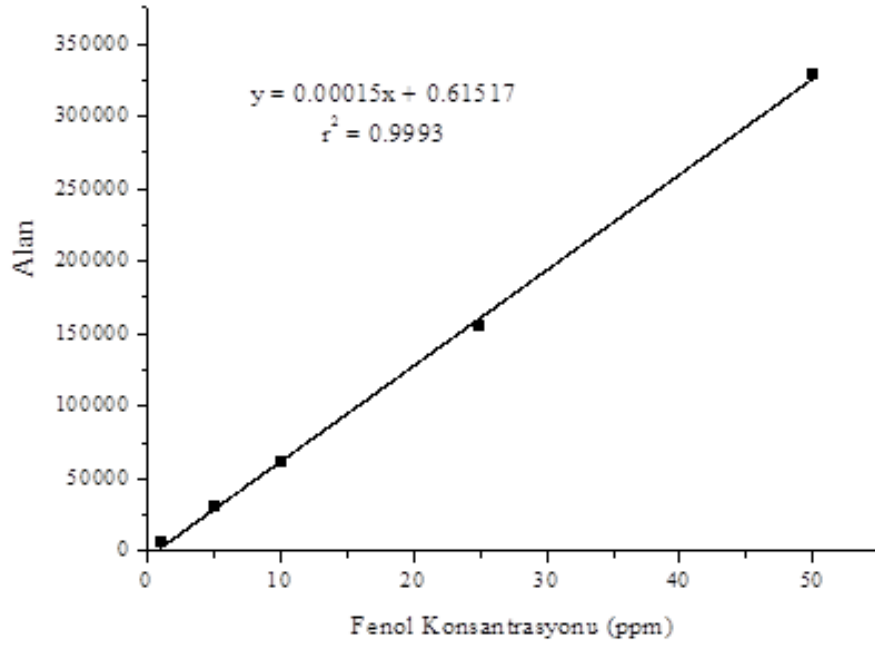
4-Klorofenol (3,82 dakika)

Fotokatalitik bozunma reaksiyonları sonucunda elde edilen 4-klorofenol dönüşümü ve oluşan kateşol, fenol ve 2-klorofenol miktarını belirlemek için 4-klorofenol, kateşol, fenol ve 2-klorofenol’ün ayrı ayrı kalibrasyon denklemleri oluşturulmuştur. Bu amaçla 4-klorofenol, fenol, 2-klorofenol 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 4-klorofenol konsantrasyonunda meydana gelen azalma ile birlikte yan ürünlerin konsantrasyonunda meydana gelen değişiklikler takip edilmiş ve reaksiyon hızlarına geçilmiştir. Reaksiyona giren 4-klorofenol ve reaksiyon sonrası

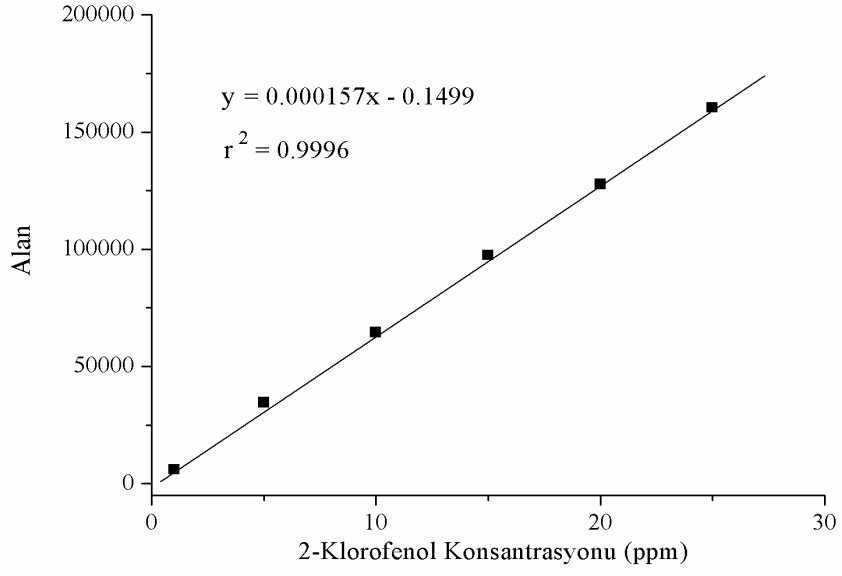
oluşan ürünlerin miktarlarını belirlemede kullanılan kalibrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 3.4, Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



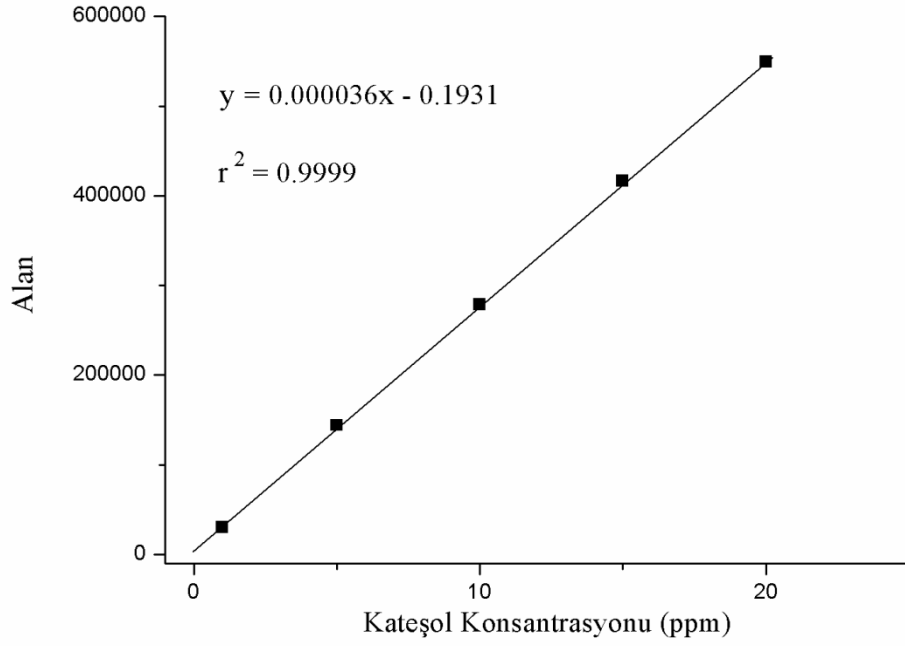
Şekil 3.4: 4-Klorofenol için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.5: Fenol için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.6: 2-Klorofenol için kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.7: Kateşol için kalibrasyon eğrisi.

4. BULGULAR

4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU SONUÇLARI

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

Farklı titanyum ve çinko kaynaklarından hazırlanan ZnTiO₃-TiO₂ karışık oksit yapıdaki katalizörlerin ve yüzey aktif madde ya da metal oksit katkılarıyla hazırlanmış katalizörlerinin sorptometre cihazında BET yüzey alanları tayin edilmiş ve Tablo 4.1’de listelenmiştir.

Sol-jel yöntemiyle hazırlanan ZnTi-1 ve ZnTi-4 katalizörlerinde çinko kaynağının farklılığı BET yüzey alanını etkilemiştir. Çinko asetat ve TiCl₄ ile hazırlanan ZnTi-4 katalizörünün yüzey alanı 4,29 m²/g elde edilmiştir.

Tablo 4.1: ZnTiO₃-TiO₂ karışık oksit katalizörlerine ait BET yüzey alanı analizi sonuçları

Katalizör Kodu	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
ZnTi-1 (ZnCl ₂ /TiCl ₄)	2,27
ZnTi-4 (ZnAc/TiCl ₄)	4,29
ZnTi-4 (10SDS)	4,36
ZnTi-4 (10CTAB)	1,96
ZnTi-4 (10HTAB)	3,24
ZnTi-4 (7CuO)	4,34
ZnTi-4 (7Fe ₂ O ₃)	5,30
ZnTi-4 (7Co ₃ O ₄)	4,93

Yüzey aktif madde katkılı katalizörlerde ise yüzey aktif madde yapısına bağlı olarak yüzey alanı da değişmiştir. En yüksek yüzey alanı ZnTi-4 (10SDS) katalizöründe gözlenmiş olup, aktivite açısından olumlu etki sağlamıştır. CTAB ve HTAB yüksek molekül ağırlıkları nedeniyle yüzeyindeki porları kapatarak yüzey alanının düşmesine

neden olmuşlardır. SDS ise daha küçük molekül ağırlığı ile yüzeydeki porların arasına girerek yüzeyin genişlemesini sağlamıştır.

Zhong ve diğ. (2013) CTAB katkılı TiO₂ katalizörleri varlığında, fotokatalitik olarak metiloranj'ın renk giderimini incelemişlerdir. CTAB katkılı katalizörün BET yüzey alanları herhangi bir katkı yapılmamış TiO₂ katalizöründen daha küçük olduğu görülmüştür. Ayrıca, literatür çalışmaları incelendiğinde, BiVO₄ katalizörü üzerine yüzey aktif madde olarak SDS katılmasıyla BET yüzey alanının arttığı tespit edilmiştir (Xia ve diğ., 2009).

Farklı metal oksit katkıları ile de yüzey alanının değiştiği anlaşılmıştır. Özellikle, ZnTi-4 (Fe₂O₃) katalizörünün toplam yüzey alanı 5,30 m²/g olarak diğer katalizörlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, saf haldeki ZnTi-4(ZnTiO₃-TiO₂) katalizörüne gerek SDS gerekse metal oksit katkısı toplam yüzey alanını iyileştirmiştir.

Stephen ve diğ. (2013)'nin metil mavisini ve metiloranj'ın ZnO-CuO katalizörleri varlığında fotokatalitik renk giderimlerini inceledikleri çalışmalarında ZnO katalizörü üzerine %10 CuO katkısının BET yüzey alanını 8,6 m²/g'dan 15,4 m²/g'a çıkardığı belirtilmiştir.

Öztürk ve diğ. (2012)'nin sinterlenme sıcaklığının ZnO/TiO₂ kompozit tabakalarına olan etkisini inceledikleri çalışmalarında kalsinasyon sıcaklığı artışıyla BET alanının azaldığını ortaya koymuşlardır. ZnO/TiO₂ oranının 1:1 olduğu 600 °C, 650 °C, 700 °C'de kalsine edilen örneklerin BET yüzey alanlarının 15.7, 14.1, 6.1 şeklinde azaldığını ifade etmişlerdir. Tez kapsamında hazırlanan katalizörlerin 800 °C'de 2 saat kalsine edildiği dikkate alındığında BET yüzey alanı değerlerinin literatürdeki çalışmalarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

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 90° açıları arasında yapılmıştır. XRD analizi yapılan katalizörlerin kristalit boyutları Hegzagonal ZnTiO₃ fazına ait 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 sonuçlara göre, hegzagonal $ZnTiO_3$ fazının diğer fazlara kıyasla aktivite üzerinde daha etkili olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle kristalit boyut hesaplamalarında hegzagonal $ZnTiO_3$ yapısı dikkate alınmıştır.

Hazırlanan katalizörlerdeki hegzagonal ve kübik $ZnTiO_3$ ayrıca, anataz ve rutil TiO_2 dağılımları (%) aşağıda belirtilen denklem ile hesaplanmıştır (Chang ve diğ., 2008).

$$\% \text{Hegzagonal } ZnTiO_3 = I_H / (I_H + I_C + I_A + I_R) \quad (4.2)$$

I_H : Temel hegzagonal piki intensitesi, $2\theta = 32,7$ (1 0 4)

I_C : Temel kübik piki intensitesi, $2\theta = 35,4$ (3 1 1)

I_A : Temel anataz piki intensitesi, $2\theta = 25,4$ (1 0 1)

I_R : Temel rutil piki intensitesi, $2\theta = 37,5$ (1 1 0)

4.1.2.1. ZnTiO₃-TiO₂ Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan ZnTiO₃-TiO₂ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları Tablo 4.2’de görülmektedir.

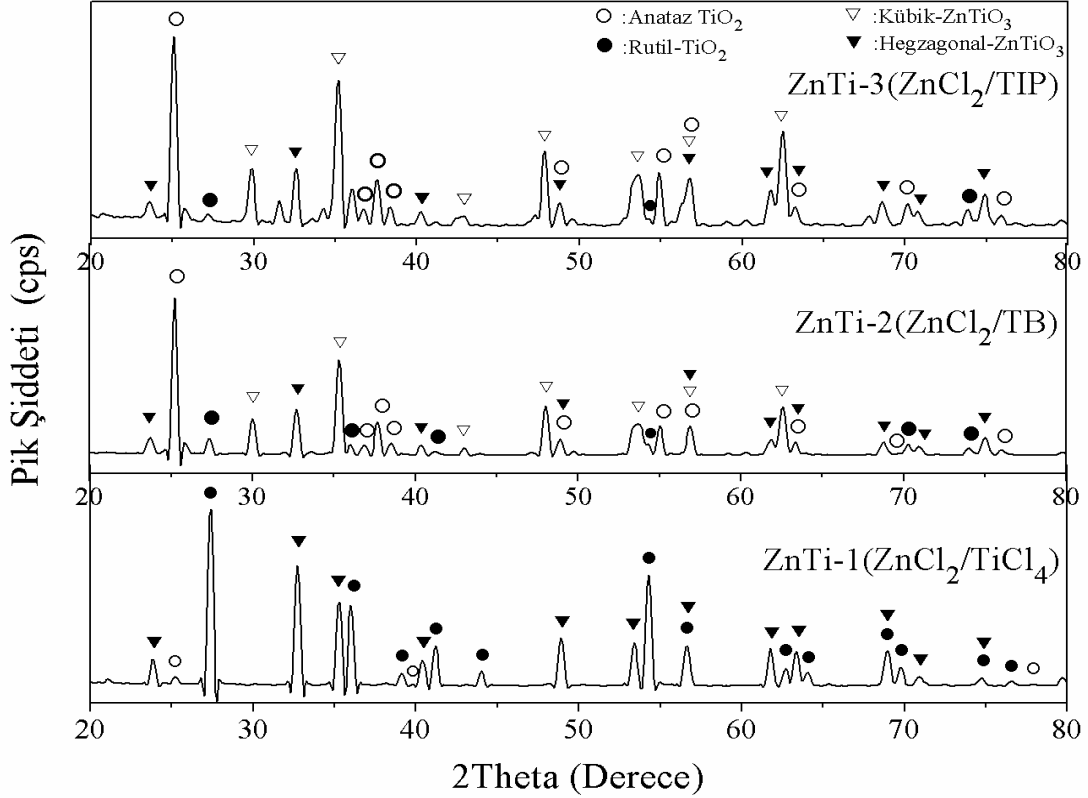
Tablo 4.2: ZnTiO₃-TiO₂ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.

Katalizör Kodu	Kristalit Boyut (nm) *(FWHM Değeri)	Kristal Yapı	Toplam	
			ZnTiO ₃	TiO ₂
ZnTi-1 (ZnCl ₂ /TiCl ₄)	44.1 *(0,207)	% 1 Anataz TiO ₂ % 58 Rutil TiO ₂ % 41 Hegzagonal ZnTiO ₃	% 41	% 59
ZnTi-2 (ZnCl ₂ /TB)	39.0 *(0,231)	% 49 Anataz TiO ₂ % 5 Rutil TiO ₂ % 15 Hegzagonal ZnTiO ₃ % 31 Kübik ZnTiO ₃	% 46	% 54
ZnTi-3 (ZnCl ₂ /TIP)	34.9 *(0,268)	% 60 Anataz TiO ₂ % 2 Rutil TiO ₂ % 8 Hegzagonal ZnTiO ₃ % 30 Kübik ZnTiO ₃	% 38	% 62
ZnTi-4 (ZnAc/TiCl ₄)	26.9 *(0,348)	% 17 Anataz TiO ₂ % 30 Rutil TiO ₂ % 19 Hegzagonal ZnTiO ₃ % 34 Kübik ZnTiO ₃	% 53	% 47
ZnTi-5 (ZnAc/TB)	28.4 *(0,324)	% 2 Anataz TiO ₂ % 21 Hegzagonal ZnTiO ₃ % 77 Kübik ZnTiO ₃	% 98	% 2
ZnTi-6 (ZnAc/TIP)	29.3 *(0,313)	% 6 Anataz TiO ₂ % 20 Hegzagonal ZnTiO ₃ % 74 Kübik ZnTiO ₃	% 94	% 6

Sol-jel yöntemiyle farklı çinko ve titanyum kaynakları kullanılarak hazırlanan $ZnTiO_3$ - TiO_2 katalizörlerinin XRD diyagramları, ortaya çıkan tüm fazlara ait karakteristik pikler Şekil 4.1, Şekil 4.2’de görülmektedir. 800 °C’de kalsine edilmiş $ZnTiO_3$ - TiO_2 katalizörlerine ait XRD diyagramlarının, hegzagonal $ZnTiO_3$ (JCPDS (26-1500)), kübik $ZnTiO_3$ (JCPDS (39-0190)), anataz TiO_2 (JCPDS (21-1272)) ve rutil TiO_2 (JCPDS (21-1276)) kristal düzenine sahip $ZnTiO_3$ ve TiO_2 ’den oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.1’de $ZnCl_2$ kullanılarak farklı titanyum kaynakları ile hazırlanan katalizörlerin XRD grafikleri verilmiştir. ZnTi-1 ($ZnCl_2/TiCl_4$) katalizörü 23.9 (1 0 2), 32.7 (1 0 4), 35.3 (1 1 0), 40.4 (1 1 3), 48.9 (2 0 4), 53.5 (2 0 5), 56.7 (1 0 8), 61.8 (2 1 4), 63.3 (3 0 0) 2 θ açılarında hegzagonal $ZnTiO_3$ ’e ait pikler, 25.2 (1 0 1) anataz TiO_2 piki, 27.4 (1 1 0), 36.0 (1 0 1), 39.1 (2 0 1), 41.2 (1 1 1), 44.0 (2 1 0), 54.3 (2 1 1), 62.7 (0 0 2), 64.0 (3 1 0), 69.0 (3 0 1), 69.8 (1 1 2), 74.6 (2 0 2) 2 θ açılarında rutil TiO_2 fazlarına rastlanmıştır. ZnTi-2 ($ZnCl_2/TB$) katalizörü 23.7 (1 0 2), 32.7 (1 0 4), 40.3 (1 1 3), 48.9 (2 0 4), 56.9 (1 0 8), 61.9 (2 1 4), 63.3 (3 0 0) 2 θ açılarında hegzagonal $ZnTiO_3$ ’e ait pikler, 30.0 (2 2 0), 35.3 (3 1 1), 43.0 (4 0 0), 53.7 (4 2 2), 56.9 (5 1 1), 62.6 (4 4 0) 2 θ açılarında kübik $ZnTiO_3$ ’e ait pikler görülmüştür. Bu piklerin yanı sıra 25.2 (1 0 1), 36.8 (1 0 3), 38.6 (1 1 2), 55 (2 1 1), 69.8 (2 2 0), 76.0 (2 1 5) 2 θ açılarında anataz TiO_2 ve ayrıca 27.4 (1 1 0), 36.0 (1 0 1), 41.2 (1 1 1), 54.3 (2 1 1), 70.2 (1 1 2), 74.0 (2 0 2) 2 θ açılarında rutil TiO_2 fazlarına rastlanmıştır. ZnTi-3 ($ZnCl_2/TIP$) katalizörü çok ufak kaymalarla ZnTi-2 ($ZnCl_2/TB$) katalizörüne benzer pikler vermiştir ve değerleri şu şekildedir. 23.7 (1 0 2), 32.6 (1 0 4), 40.3 (1 1 3), 48.8 (2 0 4), 56.8 (1 0 8), 61.8 (2 1 4), 63.3 (3 0 0) 2 θ açılarında hegzagonal $ZnTiO_3$ ’e ait pikler, 29.9 (2 2 0), 35.2 (3 1 1), 42.9 (4 0 0), 53.6 (4 2 2), 56.8 (5 1 1), 62.5 (4 4 0) 2 θ açılarında kübik $ZnTiO_3$ ’e ait pikler görülmüştür. Bu piklerin yanı sıra 25.2 (1 0 1), 36.7 (1 0 3), 38.5 (1 1 2), 55 (2 1 1), 70.1 (2 2 0), 75.9 (2 1 5) 2 θ açılarında anataz TiO_2 ve ayrıca 27.2 (1 1 0), 54.5 (2 1 1), 73.9 (2 0 2) 2 θ açılarında rutil TiO_2 fazlarına rastlanmıştır. $ZnCl_2$ kullanılarak yapılan sentezlerde titanyum kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanıldığında kübik $ZnTiO_3$ fazına rastlanmamıştır ayrıca anataz TiO_2 fazına ait pikler azalırken rutil TiO_2 fazına ait piklerin arttığı görülmüştür.

Çinko kaynağı olarak çinko asetat kullanılarak ve farklı titanyum kaynaklarından (TIP, TB, $TiCl_4$) yararlanılarak hazırlanan karışık oksit katalizörlerinin XRD diyagramları Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Hazırlanan bu katalizörlerin XRD diyagramlarından,

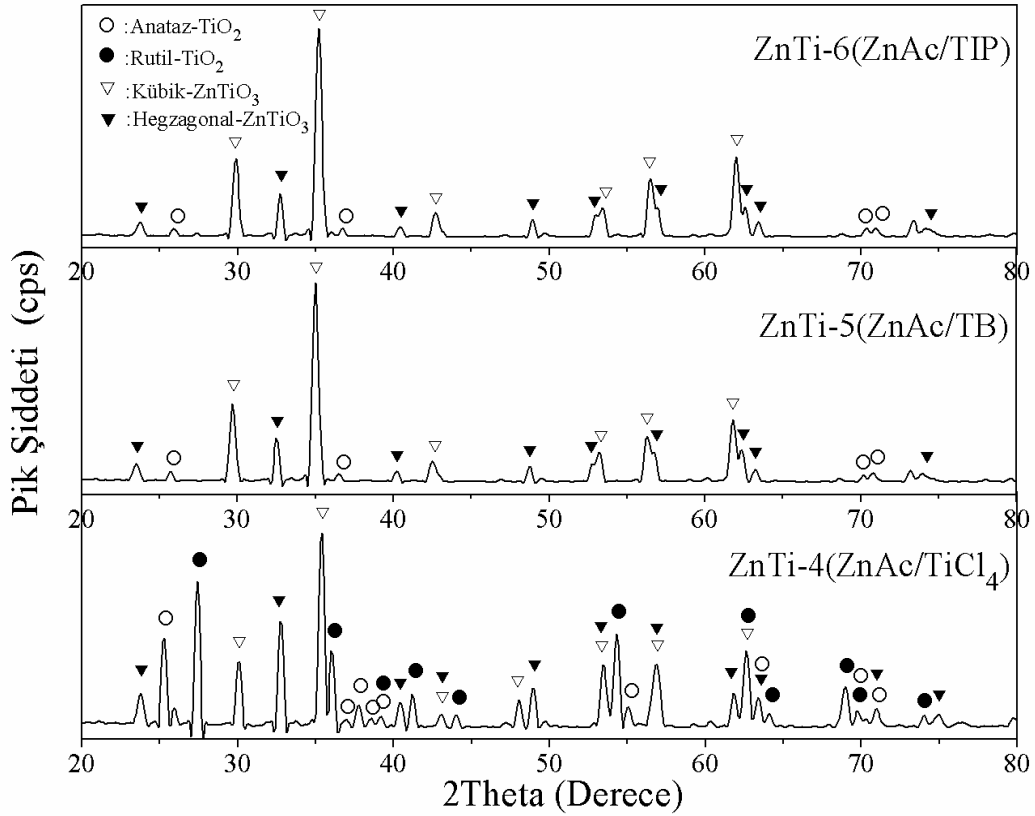
hegzagonal $ZnTiO_3$ (JCPDS (26-1500)), kübik $ZnTiO_3$ (JCPDS (39-0190)), anataz TiO_2 (JCPDS (21-1272)) ve rutil TiO_2 (JCPDS (21-1276)) kristal düzenine sahip $ZnTiO_3$ ve TiO_2 'den oluştuğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.1: Çinko kaynağı olarak $ZnCl_2$ kullanılarak sol-jel yöntemiyle hazırlanmış $ZnTiO_3$ - TiO_2 katalizörlerine ait XRD diyagramları

$ZnTi-4(ZnAc/TiCl_4)$ katalizörü 23.8 (1 0 2), 32.7 (1 0 4), 40.5 (1 1 3), 48.9 (2 0 4), 53.4 (2 0 5), 56.9 (1 0 8), 63.4 (3 0 0) 2θ açılarında hegzagonal $ZnTiO_3$ 'e ait pikler, 30.1 (2 2 0), 35.4 (3 1 1), 43.1 (4 0 0), 53.5 (4 2 2), 56.8 (5 1 1) 2θ açılarında kübik $ZnTiO_3$ 'e ait pikler görülmüştür. 25.3 (1 0 1) 36.9 (1 0 3), 38.6 (1 1 2), 55.0 (2 1 1), 69.8 (1 1 6), 70.9 (2 2 0) 2θ açılarında anataz TiO_2 , 27.4 (1 1 0), 36.1 (1 0 1), 39.2 (2 0 1), 41.2 (1 1 1), 44.0 (2 1 0), 54.3 (2 1 1), 62.6 (0 0 2), 64.1 (3 1 0), 69.0 (3 0 1), 69.8 (1 1 2), 74.2 (2 0 2) 2θ açılarında rutil TiO_2 fazlarına rastlanmıştır. $ZnTi-5(ZnAC/TB)$ katalizörü 23.6 (1 0 2), 32.5 (1 0 4), 40.2 (1 1 3), 48.8 (2 0 4), 48.8 (2 0 4), 56.7 (1 0 8), 63.3 (3 0 0) 2θ açılarında hegzagonal $ZnTiO_3$ 'e ait pikler, 29.8 (2 2 0), 35.1 (3 1 1), 42.8 (4 0 0), 53.3 (4 2 2), 56.4 (5 1 1) 2θ açılarında kübik $ZnTiO_3$ 'e ait pikler görülmüştür. Bu piklerin

yanı sıra 25.6 (1 0 1), 36.6 (1 0 3), 70.0 (1 1 6), 70.7 (2 2 0) 2 θ açılarında anataz TiO₂ fazlarına rastlanmıştır. ZnTi-6 (ZnAc/TIP) katalizörü de çok ufak kaymalarla ZnTi-5 (ZnAc/TB) kullanılarak hazırlanan katalizöre benzer pikler vermiştir ve değerleri şu şekildedir. 23.7 (1 0 2), 32.7 (1 0 4), 40.4 (1 1 3), 48.9 (2 0 4), 56.9 (1 0 8), 63.4 (3 0 0) 2 θ açılarında hegzagonal ZnTiO₃'e ait pikler, 29.9 (2 2 0), 35.2 (3 1 1), 42.7 (4 0 0), 53.4 (4 2 2), 56.5 (5 1 1), 62.1 (4 4 0) 2 θ açılarında kübik ZnTiO₃'e ait pikler görülmüştür. Bu piklerin yanı sıra 25.5 (1 0 1), 36.7 (1 0 3), 70.2 (2 2 0), 70.9 (2 2 0) 2 θ açılarında anataz TiO₂ fazına rastlanmıştır. TIP kullanılarak hazırlanan çinko kaynağı olarak çinko asetat ve ZnCl₂ kullanımı arasındaki farklılığın ZnAc kullanıldığında rutil TiO₂ fazının oluşmaması olduğu görülmektedir.



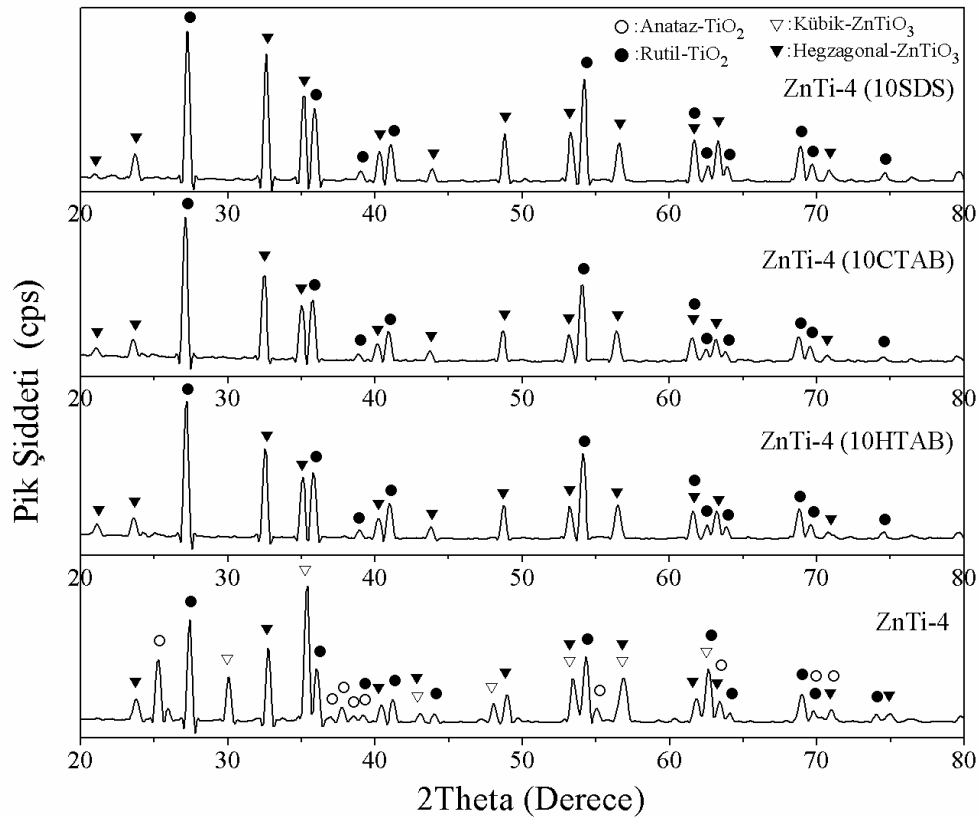
Şekil 4.2: Çinko kaynağı olarak ZnAc kullanılarak sol-jel yöntemiyle hazırlanmış ZnTiO₃-TiO₂ katalizörlerine ait XRD diyagramları

Titanyum tetraklorür (TiCl₄) kullanılarak hazırlanan ve çinko kaynağı olarak çinko klorür (ZnCl₂) ile çinko asetat (ZnAc) kullanılan iki katalizörün yapıları kıyaslandığında XRD analizleri sonucu ortaya çıkan temel farklılık ZnAc kullanımı ile yapıda kübik ZnTiO₃'ün meydana gelmesidir. Sentezlenen katalizörlerin tamamında TiO₂ fazına

rastlanmıştır. Mohammadi ve diğ. (2010)'nin farklı Zn:Ti molar oranları kullanarak sol-jel yöntemiyle $ZnTiO_3$ oluşumunu incelemişler ve çalışmalarında 1:1 oranında hazırlanan katalizörlerin yapısında rutil TiO_2 ve anataz TiO_2 'nin bulunabileceğini XRD analizleri sonrasında ifade edilmiştir. Bu yan fazların $ZnTiO_3$ 'ün sıcaklık etkisiyle bozunmasından ya da sentez sırasında meydana geldiği sanılmaktadır.

4.1.2.2. Yüzey Aktif Madde Modifiye Edilmiş ZnTi-4 Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

Katalizörler arasında en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olan ZnTi-4 ($ZnAc/TiCl_4$) katalizörü üzerine yüzey aktif madde (YAM) ilaveleri gerçekleştirilmiş ve $150^\circ C$ 'de 6 saat kalsinasyon işlemi sonunda elde edilen toz malzemelerin XRD diyagramları incelenmiştir. Aktivite sonuçları ilerleyen kısımlarda detaylı olarak ele alınacaktır.



Şekil 4.3: Yüzey aktif madde modifiye edilmiş ZnTi-4 (10YAM) katalizörlerine ait XRD diyagramları

Ağırlıkça %10 YAM katkılı katalizörlere ait XRD diyagramları Şekil 4.3'te verilmiştir. Yüzey aktif madde katkısı sonrası uygulanan kalsinasyon işlemi nedeniyle anataz TiO_2 ve kübik $ZnTiO_3$ fazları yapıdan ayrılmışlardır. Bu fazların rutil TiO_2 ve hegzagonal

ZnTiO₃'e dönüşebildiği Pillai ve diğ. (2011)'nin sol-jel yöntemiyle hazırladıkları ZnTiO₃ yapısına ait faz dönüşümlerini inceledikleri çalışmalarında ifade edilmektedir.

YAM katkı ZnTi-4 katalizörlerinin XRD diyagramlarını incelediğimizde, katkı tüm katalizörlerin aynı fazları içerdiği görülmektedir. ZnTi-4 (10SDS) katalizörü 23.7 (1 0 2), 32.6 (1 0 4), 35.2 (1 1 0), 40.3 (1 1 3), 48.8 (2 0 4), 53.3 (2 0 5), 56.6 (1 0 8), 61.7 (2 1 4), 63.3 (3 0 0) 2θ açılarında hegzagonal ZnTiO₃'e ait piklere sahiptir. 27.3 (1 1 0), 35.9 (1 0 1), 39 (2 0 1), 41 (1 1 1), 54.2 (2 1 1), 62.7 (0 0 2), 64.0 (3 1 0), 68.9 (3 0 1), 69.7 (1 1 2), 74.5 (2 0 2) 2θ açılarında rutil TiO₂ fazlarına rastlanmıştır.

Tablo 4.3: Yüzey aktif madde katkı ZnTiO₃-TiO₂ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.

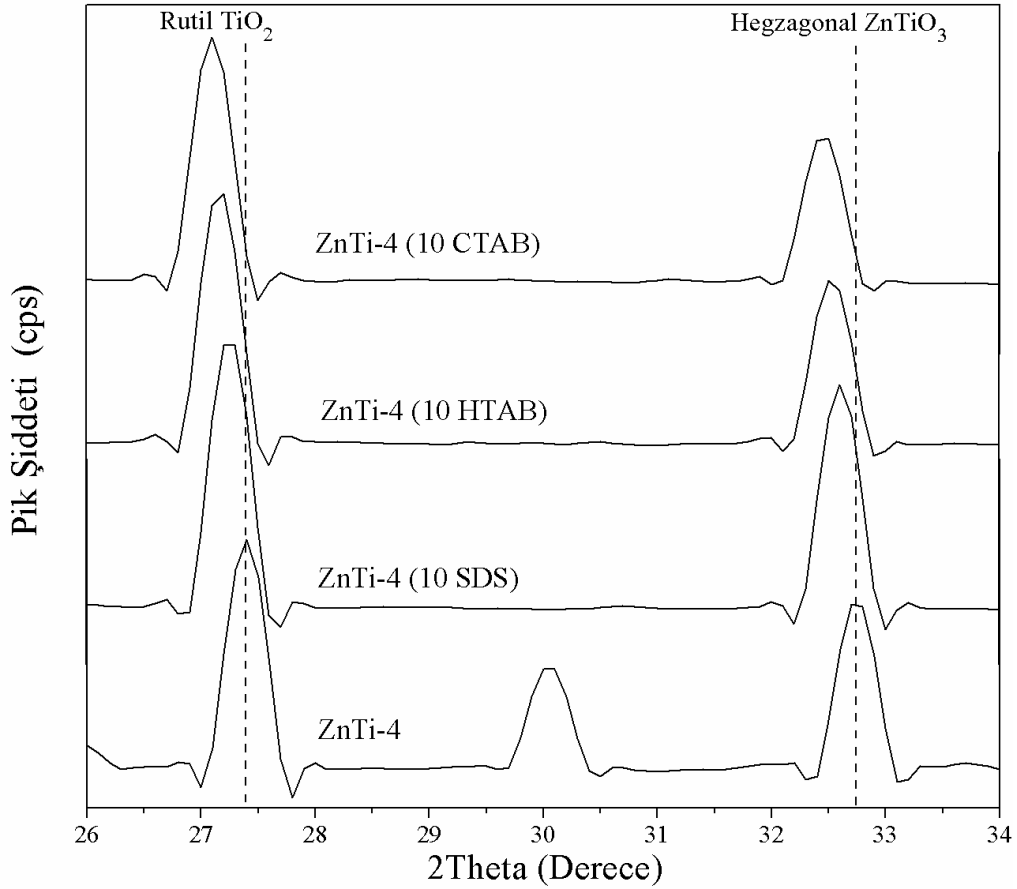
Katalizör Kodu	Kristalit Boyut (nm) *(FWHM Değeri)	Kristal Yapı	Toplam	
			ZnTiO ₃	TiO ₂
ZnTi-4	26.9 *(0,348)	%17 Anataz TiO ₂ %30 Rutil TiO ₂ %19 Hegzagonal ZnTiO ₃ %34 Kübik ZnTiO ₃	%53	%47
ZnTi-4 (10HTAB)	39.3 *(0,232)	%69 Rutil TiO ₂ %31 Hegzagonal ZnTiO ₃	%31	%69
ZnTi-4 (10CTAB)	33.4 *(0,246)	%66 Rutil TiO ₂ %34 Hegzagonal ZnTiO ₃	%34	%66
ZnTi-4 (10SDS)	25.2 *(0,355)	%52 Rutil TiO ₂ %48 Hegzagonal ZnTiO ₃	%48	%52

Tablo 4.3'den görüldüğü gibi ZnTi-4 (10SDS) katalizörünün kristalit boyutu 25.2 nm olarak hesaplanmıştır. Katalizörün yapısında %52 rutil TiO₂ ve %48 hegzagonal ZnTiO₃ bulunmaktadır. ZnTi-4(10HTAB) katalizöründe SDS'li olan katalizörden farklı bir yapıya rastlanmamıştır. ZnTi-4(10HTAB) katalizörünün kristalit boyutu 39.3 nm olarak hesaplanmıştır. Hegzagonal ZnTiO₃ intensitelerinde azalmaya bağlı olarak

yapısındaki ZnTiO₃ miktarının azaldığı görülmektedir. XRD analizi sonrasında yapılan kantitatif hesaplamaya göre HTAB katkısı sonrasında %69 rutil TiO₂ ve %31 hegzagonal ZnTiO₃ fazları tespit edilmiştir. ZnTi-4 (10CTAB) katalizöründe de SDS katkılı katalizörden farklı bir yapı görülmemiştir. ZnTi-4 (10CTAB) katalizörünün kristalit boyutu 33.4 nm olarak hesaplanmıştır. Katalizörün morfolojisi %66 rutil TiO₂ ve %34 hegzagonal ZnTiO₃'ten meydana geldiği XRD analizleri sonrasında hesaplanmıştır.

ZnTi-4(10YAM) karışık oksit katalizörlerine ait XRD diyagramları $2\theta=26-34^\circ$ aralığında incelendiğinde TiO₂ rutil 100'lük pikine ait (hkl = 1 1 0) 2θ değerlerinde ve ZnTiO₃ hegzagonal 100'lük pikine ait (hkl = 1 0 4) 2θ değerlerinde kayma olduğu görülmüştür. Şekil 4.4'de TiO₂ yapısında rastlanan $2\theta= 27.4^\circ$ değerinin SDS ilavesiyle 27.27° , HTAB ilavesiyle 27.20° , CTAB ilavesiyle 27.11° ve ZnTiO₃ yapısında rastlanan $2\theta= 32.7^\circ$ değerinin SDS ilavesiyle 32.61° , HTAB ilavesiyle 32.53° , CTAB ilavesiyle 32.45° olduğu görülmüştür. YAM ilavesi ile karakteristik piklerin daha düşük 2θ değerlerine kaydığı dikkati çekmektedir. 2θ değerlerinin daha düşük açılara kayması Bragg kanununa göre kristal tabakalar arasındaki mesafenin arttığını göstermektedir (Kambur, 2010). Scherrer denkleminde β olarak tanımlanan FWHM (full width half maximum- yarı yükseklikteki pik genişliği) değeridir. FWHM değerindeki değişiminin kristalit boyutunu oldukça etkilediği bilinmektedir (Swapna ve Santhosh Kumar, 2013). Diğer YAM katkılı katalizörlere göre SDS katkılı katalizörde FWHM artış göstermiştir. Bu artışa bağlı olarak kristalit boyutunda azalmıştır.

ZnTi-4 katalizörünün kristalit boyutu 26,9 nm olarak daha önceki kısımda ifade edilmişti. YAM ilavesiyle hazırlanan katalizörler içerisinde SDS katkısı ile kristalit boyut 25.2 nm'ye düşürmüştür. Diğer yüzey aktif madde (CTAB ve HTAB) ilaveleri ile kristalit boyut artmıştır. Bu sonuç, SDS'in CTAB ve HTAB'e oranla daha düşük molekül ağırlığa sahip olmasından kaynaklanmaktadır. YAM ile modifiye edilmiş ZnTi-4 katalizörlerinin yapısındaki hegzagonal faz azaldıkça kristalit boyutunun arttığı anlaşılmıştır. Anataz fazın rutil faza dönüşümünün 600 ile 900 °C arasında bir sıcaklıkta gerçekleştiğini ve sıcaklık artışı ile TiO₂ kristal boyutunun arttığını bilinmektedir (Mahshid ve diğ., 2007).



Şekil 4.4: Yüzey aktif madde modifiye edilmiş ZnTi-4 (10YAM) katalizörlerine ait 26.0°-34.0° aralığındaki 2θ değişimleri

4.1.2.3. Metal Oksit Kullanılarak Modifiye Edilmiş ZnTi-4 Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

Karışık oksit katalizörler arasında en iyi fotokatalitik aktiviteye sahip olan ZnTi-4 (ZnAc/TiCl₄) katalizörüne metal oksit (CuO, Fe₂O₃, Co₃O₄) ilavesi yapılmış ve 450 °C’de kalsinasyon sonrası toz malzemelerin XRD diyagramları incelenmiştir. Aktivite sonuçları ilerleyen kısımlarda detaylı olarak ele alınacaktır.

Metal oksit katkılı karışık oksit katalizörlere ait XRD diyagramı Şekil 4.5’te verilmiştir. Metal oksit katkısı sonrası uygulanan kalsinasyon işlemi nedeniyle anataz TiO₂ ve kübik ZnTiO₃ fazları yapıdan ayrılmışlardır. Bu fazların rutil TiO₂ ve hegzagonal ZnTiO₃’e dönüşebildiği Pillai ve diğ.(2011)’in sol-jel yöntemiyle hazırlanan çinko titanatların faz dönüşümlerini ve kristalizasyonlarını inceledikleri çalışmalarında ifade edilmektedir.

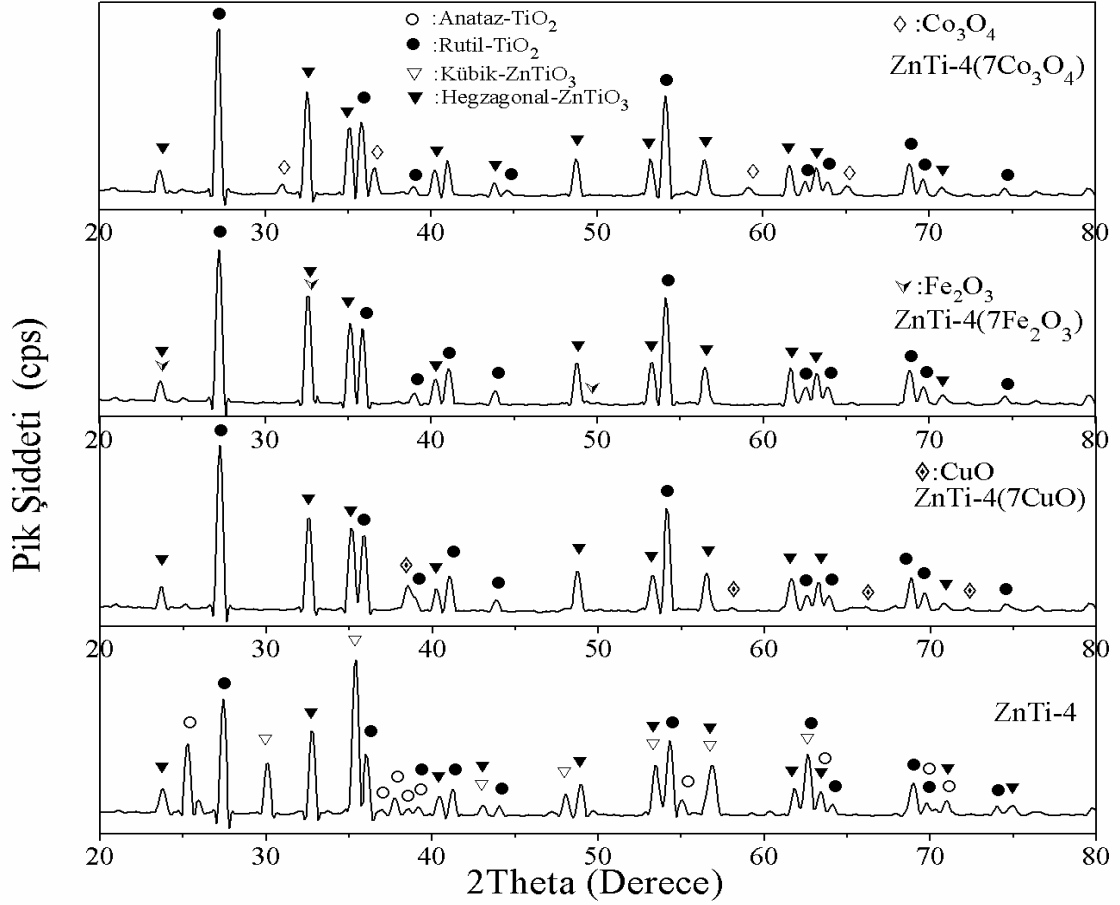
ZnTiO₃-TiO₂ katalizörlerine ait XRD diyagramlarının, hegzagonal ZnTiO₃ (JCPDS (26-1500)), kübik ZnTiO₃ (JCPDS (39-0190)), anataz TiO₂ (JCPDS (21-1272)) ve rutil TiO₂ (JCPDS (21-1276)) kristal düzenine sahip ZnTiO₃ ve TiO₂'den oluştuğu görülmüştür.

Metal oksit ile modifiye edilmiş ZnTi-4 katalizörlerinin XRD diyagramlarını incelediğimizde diyagramların hemen hemen aynı oldukları görülmektedir. Diyagramlardaki farklılıkların metal oksitlere ait karakteristik piklerden meydana geldiği görülmektedir. Bu karakteristik pikler CuO (JCPDS (05-0066)), Fe₂O₃ (JCPDS (33-0664)), Co₃O₄ (JCPDS (80-1537)) metal oksitlerine aittir ve diyagram üzerinde belirtilmiştir. ZnTi-4(7CuO) katalizörü; 23.7 (1 0 2), 32.5 (1 0 4), 35.2 (1 1 0), 40.3 (1 1 3), 48.7 (2 0 4), 53.3 (2 0 5), 56.5 (1 0 8), 61.6 (2 1 4), 63.3 (3 0 0) 2θ değerlerinde hegzagonal ZnTiO₃'e ait karakteristik piklere sahiptir. 27.2 (1 1 0), 35.9 (1 0 1), 39.0 (2 0 1), 41.1 (1 1 1), 54.1 (2 1 1), 62.6 (0 0 2), 63.9 (3 1 0), 68.8 (3 0 1), 69.7 (1 1 2), 74.6 (2 0 2) 2θ değerlerinde rutil TiO₂ fazlarına rastlanmıştır. Metal oksit katkılı katalizörlerin kristal boyutları ve yapılarına ait fazlar Tablo 4.4'de gösterilmiştir. ZnTi-4(7CuO) katalizörünün kristalit boyutu 31.1 nm olarak hesaplanmıştır. XRD analizi sonrası yapılan kantitatif analiz neticesinde, katalizör yapısında %7 CuO, %62 rutil TiO₂ ve %31 hegzagonal ZnTiO₃ olduğu anlaşılmıştır.

Katkısız ZnTi-4 katalizöründe XRD analizi sonrası %19 hegzagonal ZnTiO₃ bulunduğu tespit edilmiştir. Metal oksit ilavesi sonrasında yapıdaki hegzagonal ZnTiO₃ miktarının arttığı gözlenmiştir. Lee ve Chen (2012) CuO ilavesinin ZnTiO₃ ince filmlerinin mikroyapısı ve faz dağılımı üzerine etkilerini incelemişler ve ZnTiO₃ üzerine CuO ilave edilmesiyle hegzagonal ZnTiO₃ miktarının arttırdığını belirtmişlerdir.

ZnTi-4 (7Fe₂O₃) katalizöründe ise Fe₂O₃ karakteristik pikleri haricinde ZnTi-4 (7CuO) katalizörünün XRD diyagramından farklı olabilecek herhangi bir pike rastlanmamıştır. ZnTi-4 (7Fe₂O₃) katalizörünün kristalit boyutu 23.7 nm olarak hesaplanmıştır. XRD analizi sonrasında yapılan kantitatif analiz sonrasındaki katalizörün yapısında %7 Fe₂O₃, %60 rutil TiO₂ ve %33 hegzagonal ZnTiO₃ bulunduğu anlaşılmıştır. ZnTi-4 (7Co₃O₄) Co₃O₄'e ait karakteristik piklerin haricinde ZnTi-4 (7CuO) katalizörünün XRD diyagramından farklı olan herhangi bir pike rastlanmamıştır. ZnTi-4 (7Co₃O₄) katalizörünün kristalit boyutu 35.6 nm olarak hesaplanmıştır. Katalizörün %7 Co₃O₄,

%64 rutil TiO_2 ve %29 hegzagonal ZnTiO_3 fazlarını içerdiği XRD analizleri sonrasında kantitatif hesaplar neticesinde anlaşılmıştır.



Şekil 4.5: Metal oksitler ile modifiye edilmiş ZnTi-4 (7MO) katalizörlerine ait XRD diyagramları

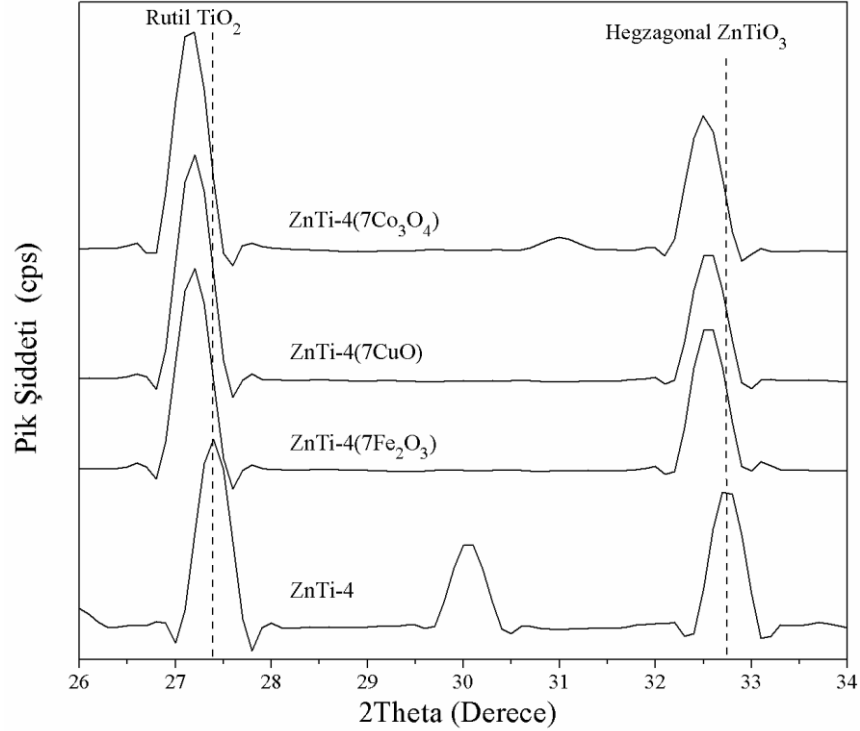
Tüm bu değerlendirmeler sonucunda metal oksit katkıli karışık oksitlerde kristal boyutu değişimi $\text{ZnTi-4(7Co}_3\text{O}_4) > \text{ZnTi-4(7CuO)} > \text{ZnTi-4(7Fe}_2\text{O}_3)$ şeklinde bulunmuş ve bu sonucun 4-klorofenol bozunma etkinliği ile uyum içerisinde olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.4: %7 Metal oksit katkılı ZnTiO₃-TiO₂ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları

Katalizör Kodu	Kristalit Boyutu (nm) *(FWHM Değeri)	Kristal Yapı	Toplam	
			ZnTiO ₃	TiO ₂
ZnTi-4	26.9 *(0,348)	%17 Anataz TiO ₂ %30 Rutil TiO ₂ %19 Hegzagonal ZnTiO ₃ %34 Kübik ZnTiO ₃	%53	%47
ZnTi-4 (7Co ₃ O ₄)	35.6 *(0,272)	%64 Rutil TiO ₂ %29 Hegzagonal ZnTiO ₃ %7 Co ₃ O ₄	%64	%29
ZnTi-4 (7CuO)	31.1 *(0,312)	%62 Rutil TiO ₂ %31 Hegzagonal ZnTiO ₃ %7 CuO	%62	%31
ZnTi-4 (7Fe ₂ O ₃)	23.7 *(0,371)	%60 Rutil TiO ₂ %33 Hegzagonal ZnTiO ₃ %7 Fe ₂ O ₃	%60	%33

ZnTi-4 (ZnTiO₃-TiO₂) katalizörü üzerine %7 metal oksit katkısıyla hazırlanan karışık oksit katalizörlerine ait XRD diyagramları $2\theta=26-34^\circ$ aralığında incelendiğinde (Şekil 4.6) TiO₂ rutil 100'lük pikine ait (hkl = 1 1 0) 2θ değerlerinde ve ZnTiO₃ hegzagonal 100'lük pikine ait (hkl = 1 0 4) 2θ değerlerinde kayma olduğu görülmüştür. Şekil 4.6'da TiO₂ yapısında rastlanan $2\theta=27.4^\circ$ değerinin Fe₂O₃ ilavesiyle 27.21° , CuO ilavesiyle 27.19° , Co₃O₄ ilavesiyle 27.16° olduğu ve ZnTiO₃ yapısında rastlanan $2\theta=32.7^\circ$ değerinin Fe₂O₃ ilavesiyle 32.56° , CuO ilavesiyle 32.53° , Co₃O₄ ilavesiyle 32.49° olduğu görülmüştür. Metal oksit ilavesiyle karakteristik piklerin daha düşük 2θ değerlerine kaydığı dikkati çekmektedir. 2θ değerlerinin daha düşük açılara kayması Bragg kanununa göre kristal tabakalar arasındaki mesafenin arttığını göstermektedir. Bragg kanununa göre kristalit boyut üzerine etki eden bir diğer parametre ise formülde

β olarak tanımlanan FWHM (full width half maximum- yarı yükseklikteki pik genişliği) değeridir. Diğer metal oksit katkılı katalizörlere göre Fe_2O_3 katkılı katalizörde FWHM artış göstermiştir. Bu artışa bağlı olarak kristalit boyutta azalmıştır.



Şekil 4.6 : Metal oksitler ile modifiye edilmiş ZnTi-4 (7MO) katalizörlerine ait yakın plan XRD diyagramları

Metal oksit ilave edilerek hazırlanan katalizörlerin XRD diyagramları (Şekil 4.6) incelendiğinde Fe_2O_3 ilavesiyle hazırlanan katalizörün diğer metal oksit ilaveli (CuO , Co_3O_4) katalizörlerden daha büyük 2θ değerlerinin olduğu görülmektedir. İyonik çapı küçük olan metallerin büyük iyonik çapa sahip olanlara oranla 2θ değerlerinin daha yüksek olduğu bilinmektedir (Meng ve diğ., 2009).

Katalizör yapısındaki iyonik çapların Ti (0,062 nm) ve Zn (0,074 nm) olduğu bilinmektedir (Paipitak ve diğ., 2013;). Karışık oksit yapısına ilave edilen metallerin iyonik çapları ise; Fe (0,065 nm), Cu (0,072 nm) ve Co (0,088 nm)'dir. (Bhowmik ve Naresh, 2010; Ping ve diğ., 2009; Ferrandon, 2001). XRD analizleri neticesinde, metal oksit katkıları arasında Fe_2O_3 ilavesinin gerek FWHM ve gerekse kristal boyutu oldukça etkilediği anlaşılmıştır. Bu sonuç, Fe^{+3} , ün düşük iyonik çapı nedeniyle kendisinden daha büyük iyonik çapa sahip Zn^{+2} iyonu ile etkileşiminden kaynaklanmaktadır. CuO ,

Co₃O₄ katkılı katalizörlere kıyasla, Fe⁺³ iyonlarının ZnTiO₃ kafes yapısına girmesi ile kristal boyut azaltmış ve bu değişim de aktiviteyi olumlu yönde etkilemiştir.

4.1.3. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Sonuçları

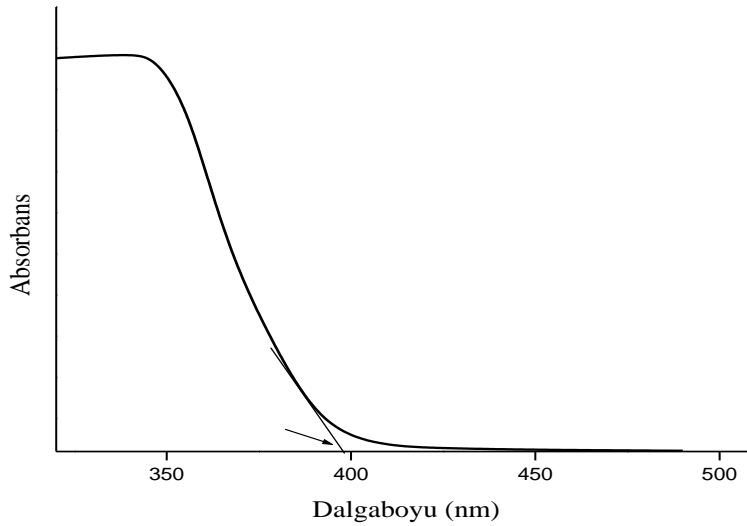
Hazırlanan katalizörlerin bant boşluğu enerjileri difüz reflektans spektroskopisi (DRS) ile aydınlatılmıştır.

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 absorbans değerlerine geçilmiştir (Fuller ve Griffiths, 1978).

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

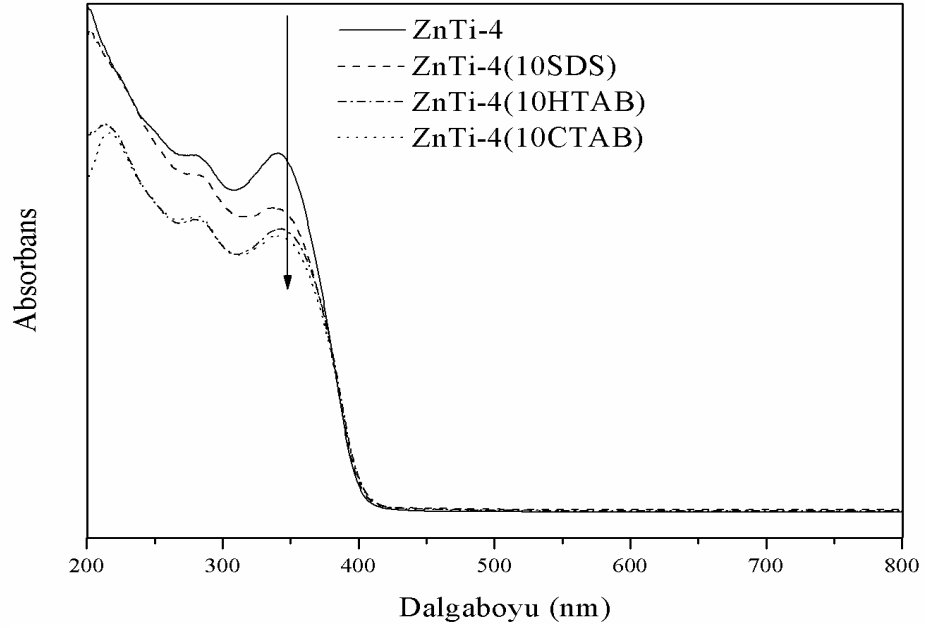
R = Reflektans

Şekil 4.7'de görüldüğü üzere absorbans ile dalgaboyu arasında çizilen grafikte oluşan eğriden x eksenine çekilen teğetin x eksenini kestiği noktadaki dalgaboyu değeri okunmuştur. Okunan değer "Bant boşluğu enerjisi= 1240/Dalgaboyu" (Hisieh ve diğ., 2009) eşitliğinde yerine konularak malzemenin bant boşluğu enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil 4.7: Örnek bir DRS spektrumu

ZnTiO₃ ve farklı yüzey aktif madde modifikasyonlarıyla hazırlanmış katalizörlere ait spektrumlar Şekil 4.8’de görülmektedir.

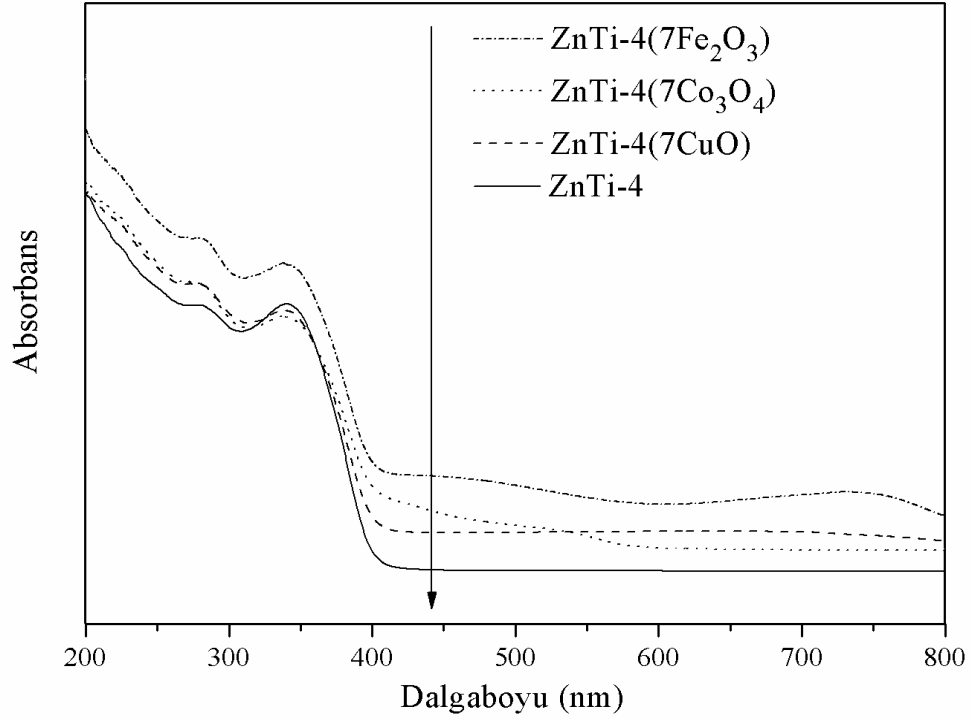


Şekil 4.8: ZnTi-4 üzerine %10 YAM ilavesiyle hazırlanan katalizörlere ait DRS diyagramları.

ZnTi-4 karışık oksit yapıdaki katalizöre YAM (SDS, CTAB, HTAB) ilavesi ile absorbans değerinin değiştiği ancak dalgalı boylarındaki değişikliğin çok az olduğu görülmektedir. Gözlenen kaymanın daha yüksek dalgalı boylarına doğru olması ile bant boşluğu enerjilerinde bir azalma gözlenmiştir.

Şekil 4.9’da, ZnTi-4 karışık oksit katalizörünün ve metal oksit (CuO, NiO, Fe₂O₃, Co₃O₄) katkısı ile hazırlanmış katalizörlere ait DRS diyagramları verilmiştir. Metal oksit katkısı ile birlikte absorbansın daha yüksek dalga boylarına doğru kaydığı ve dolayısıyla bant boşluğu enerjisinde azalma olduğu görülmüştür.

Wang ve diğ. (2011)’i farklı oranlarda Co₃O₄ içeren ZnTiO₃ katalizörlerini ıslak emdirme metoduyla hazırlanmış ve fenol’ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında test etmişlerdir. ZnTiO₃ katalizörünün bant boşluk enerjisi 2.96 eV olduğunu ifade etmişlerdir. ZnTiO₃’e farklı oranlarda Co₃O₄ katılmasıyla bant boşluğu enerjisindeki değişimi incelemişlerdir. Çalışmalarında, metal oksit oranı yükseldikçe bant boşluğu enerjisindeki azalmanın arttığını belirtmişlerdir. Bu bağlamda hazırlanan katalizörlerdeki metal oksit ilavesiyle DRS spektrumlarında meydana gelen kayma ve bant boşluğu enerjisindeki azalmalar literatürde yapılan çalışmayla örtüşmektedir.



Şekil 4.9: ZnTi-4 üzerine %7 metal oksit ilavesiyle hazırlanan katalizörlere ait DRS diyagramları

DRS diyagramlarından elde edilen sonuçlar değerlendirilerek hazırlanan katalizörlerin bant boşluğu enerjileri Tablo 4.5’de gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Yüzey aktif madde ve metal oksit ilave edilmiş katalizörlere ait bant boşluğu enerjileri

Katalizör Kodu	Bant boşluğu enerjisi (eV)
ZnTi-4	3.01
ZnTi-4 (10HTAB)	2.99
ZnTi-4 (10CTAB)	2.97
ZnTi-4 (10SDS)	2.96
ZnTi-4 (7CuO)	2.89
ZnTi-4 (7Co ₃ O ₄)	2.86
ZnTi-4 (7Fe ₂ O ₃)	2.82

Metal oksit katkısıyla bant boşluk enerjisindeki düşüş daha fazladır bu da yüzey aktif madde ilave edilerek hazırlanan katalizörlerin aktivitesinin yanında daha iyi aktivite göstermeleriyle uyumludur.

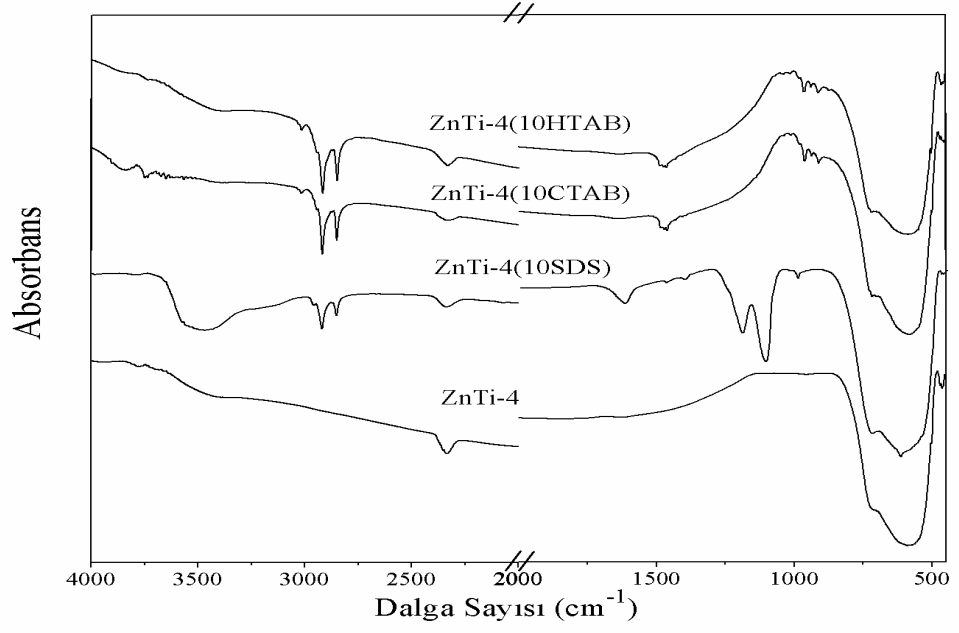
4.1.4. Fourier Infrared Dönüşümü (FTIR) Spektroskopisi Sonuçları

FTIR analizi hazırlanan katalizörlerin yapısında bulunan bağların ve gerilmelerin ispatlanması ve fotokatalitik reaksiyonlarda önem taşıyan hidroksil grubunun belirlenmesi amacıyla yapılmış ve dalga boyunun bir fonksiyonu olarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de gösterilmiştir.

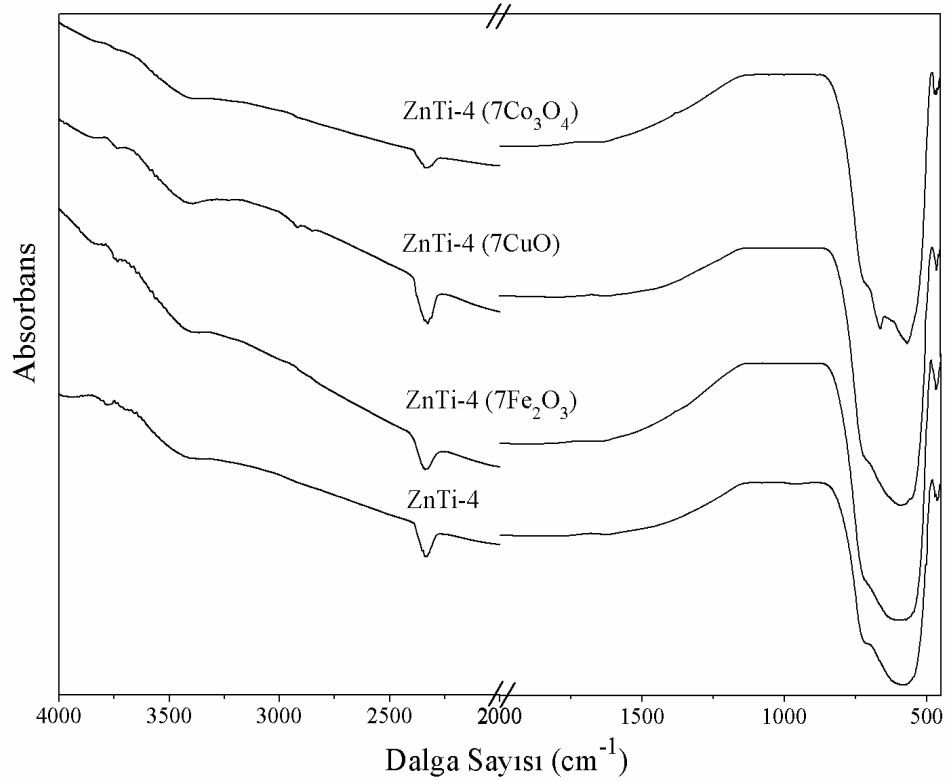
ZnTi-4 karışık oksit katalizörü ve yüzey aktif madde katkılı ZnTi-4 katalizörlerine ait FTIR spektrumu (Şekil 4.8) incelendiğinde saf ZnTi-4 katalizöründe 3400 cm^{-1} civarında ortaya çıkan pik, hidroksil (–OH) grubu varlığını göstermektedir. 2340 cm^{-1} yakınlarındaki pik ise CO_2 gerilmesini ifade etmektedir. Parmak izi bölgesi olarak adlandırılan bölgedeki 699 cm^{-1} , 585 cm^{-1} ve 460 cm^{-1} ’de ortaya çıkan karakteristik üçlü pikler Ti-O titreşim gerilmesine aittir. Bu gerilmeler TiO_6 grubunun varlığını göstermektedir.

Xue ve diğ. (2009)’i stearik asit jel metoduyla ZnTiO_3 sentezlemişlerdir. Bu çalışmalarında FTIR analizleri sonrasında $450\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki gerilmelerin güçlenmesinin TiO_6 oktahedranın karakteristik titreşim sıklığı olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca FTIR çizgisinin düz olmasının sentezlenen malzemenin kristalitlerinin daha iyi büyümesinden kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Yüzey aktif madde ilavesiyle elde edilen katalizörlere ait FTIR spektrumları Şekil 4.10’de görülmektedir. $3000\text{ cm}^{-1}\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığında tüm yüzey aktif maddelerin pik verdiği görülmüştür. Bu pikler C-H gerilmelerine aittir. Bu gerilmelerin tüm yüzey aktif madde katkılı katalizörlerde meydana gelmesi ilave edilen maddelerin kalsinasyon sonrası bozunmadıklarını ve yapıya katıldığı kaybolmadıklarını göstermektedir. Yüzey aktif madde modifiye edilmiş katalizörlerde 3400 cm^{-1} civarında hidroksil (–OH) grubu varlığını göstermektedir. 2340 cm^{-1} yakınlarındaki pik ise CO_2 gerilmesini ifade etmektedir. Parmak izi bölgesi olarak adlandırılan bölgede ortaya çıkan karakteristik üçlü pikler Ti-O gerilme titreşimine aittir. Bu gerilmeler TiO_6 grubunun varlığını göstermektedir.



Şekil 4.10: ZnTi-4 ve yüzey aktif madde ilave edilmiş ZnTi-4(10YAM) katalizörlerine ait FTIR spektrumu



Şekil 4.11: ZnTi-4 ve metal oksit ilave edilmiş ZnTi-4(MO) katalizörlerine ait FTIR spektrumu

SDS ilavesiyle hazırlanmış katalizörde 3400 cm^{-1} civarındaki $-\text{OH}$ grubu belirginleşmiştir. Ayrıca 1620 cm^{-1} civarında yine $-\text{OH}$ grubuna ait olan pikler gözlenmiştir. SDS katkılı katalizörün yapısında $-\text{OH}$ konsantrasyonunun daha yüksek olması fotokatalitik aktiviteyi olumlu etkilenmiştir. 1000 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} aralığındaki pikler ise C-N gerilmelerini göstermektedir. HTAB ve CTAB katkılı ZnTi-4 katalizörlerinin 1450 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikleri ise C-C gerilmelerine aittir. HTAB ve CTAB katkılı katalizörlerde ise $-\text{OH}$ konsantrasyonu daha düşüktür. Hidroksil grubu varlığının az olması ve bu katalizörlerin fotokatalitik aktivitelerinin SDS katkılı katalizörden daha düşük olması ile uyumludur. Ayrıca, fotokatalitik aktivite sadece hidroksil grubu varlığı ile ilişkilendirilemez, partikül boyutu, BET yüzey alanı, katalizörün yapısı ve bant boşluk enerjisi gibi parametrelerde fotokatalitik aktiviteyi etkilemektedir.

Metal oksit katkısı ile hazırlanmış katalizörlere ait FTIR spektrumları Şekil 4.11'de görülmektedir. Metal oksit katkısı katalizör yapısında önemli bir değişiklik meydana getirmemekle birlikte sadece parmak izi bölgelerinde ufak kaymalar meydana gelmiştir. Tüm metal oksit katkılı katalizörlerin FTIR spektrumlarında 3400 cm^{-1} civarında ($-\text{OH}$) grubu varlığını göstermektedir. Fe_2O_3 ve CuO katkılı katalizörlerin yapısında Co_3O_4 katkılı katalizöre oranla ($-\text{OH}$) konsantrasyonu daha fazla olduğu anlaşılmıştır. ($-\text{OH}$) konsantrasyonunun fazla olması katalizörlerin aktivitelerini olumlu etkilemiştir. 2340 cm^{-1} yakınlarındaki pik ise CO_2 gerilmesini ifade etmektedir. Parmak izi bölgesi olarak adlandırılan bölgede ortaya çıkan karakteristik üçlü pikler Ti-O gerilme titreşimine aittir. Bu pikler TiO_6 grubunun varlığını göstermektedir.

ZnTi-4 ($7\text{Co}_3\text{O}_4$) katalizörünün spektrumu incelendiğinde, 660 cm^{-1} civarında net bir şekilde görülebilen pikin Co_3O_4 'ün adsorpsiyon bandına ait olduğu bilinmektedir (Yaakob ve diğ., 2011). ZnTi-4 (7CuO) katalizörünün spektrumunda 546 cm^{-1} yakınlarında görülen pikin Cu-O ve Zn-O titreşimlerine ait olduğu ifade edilmiştir (Stephen ve diğ., 2013). ZnTi-4 ($7\text{Fe}_2\text{O}_3$) katalizörüne ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 648 cm^{-1} civarındaki pikin Fe_2O_3 absorpsiyonuna ait olduğu ayrıca TiO_2 kristali yüzeyindeki Ti-O bant titreşimleriyle ilave edilen maddelere (metal oksit, yüzey aktif madde) ait titreşimlerin üst üste gelmesi neticesinde bu ikili girişimlerin tek bir pik olarak diğerlerine göre derin ve geniş bir biçimde ortaya çıktığı Chen ve diğ. (2013) çalışmasında ifade edilmektedir. Tüm bu bilgiler dikkate alındığında tez çalışması

kapsamında hazırlanan metal oksit katkı katalizörlerin yapısında ilave edilen metal oksitin varlığı ispatlanmaktadır.

4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

Çinko asetat ve titanyum(IV) tetraklorür kullanılarak hazırlanan ZnTi-4 karışık oksit yapıdaki katalizörün ve bu katalizör üzerine yüzek aktif madde olarak SDS, metal oksit olarak CuO ilave edilerek hazırlanmış katalizörlerin SEM analizleri yapılarak tane boyutları incelenmiştir. Bu katalizörlere ait SEM görüntüleri Şekil 4.12, 4.13, 4.14'te verilmiştir.

Katalizörlere ait ortalama tane boyutları hesaplanarak Tablo 4.6'da gösterilmiştir. Tane boyutlarının ZnTi-4 ($7\text{Fe}_2\text{O}_3$) < ZnTi-4 (10SDS) < ZnTi-4 sırasında olduğu anlaşılmıştır.

Saf ZnTi-4 katalizörüne ait SEM görüntüsünde, tabakaların birbirine yakın olduğu dikkati çekmektedir. Yapı içerisinde yer yer kümelenmeler meydana gelmiştir. Taneler arası açıklıkların az olması BET yüzey alanının SDS ve Fe_2O_3 ilavesi ile hazırlanmış katalizörlerden daha düşük olmasını açıklamaktadır. Homojen olmayan düzensiz yapı ve irili ufaklı tanelerin varlığı görülmektedir.

Yüzey aktif madde olarak SDS ilave edilerek hazırlanan katalizöre ait SEM görüntüleri incelendiğinde irili ufaklı karışık tanelerin bir arada olduğu görülmektedir. SDS modifiye edilmiş ZnTi-4 katalizörünün 100000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü incelendiğinde bazı çubuksu yapılar göze çarpmaktadır. FTIR analizinde bahsettiğimiz gibi yüzey aktif maddelerin yapıya girdiğini SEM analizi de doğrulamaktadır. Einarsrud ve diğ. (2009)'nin hidrotermal yöntemle hazırladıkları KNbO_3 üzerine yüzey aktif madde olarak SDS ilave etmişlerdir. Belirli bir miktar SDS katılımı sonrası çubuksu yapıda partiküller ortaya çıkmıştır.

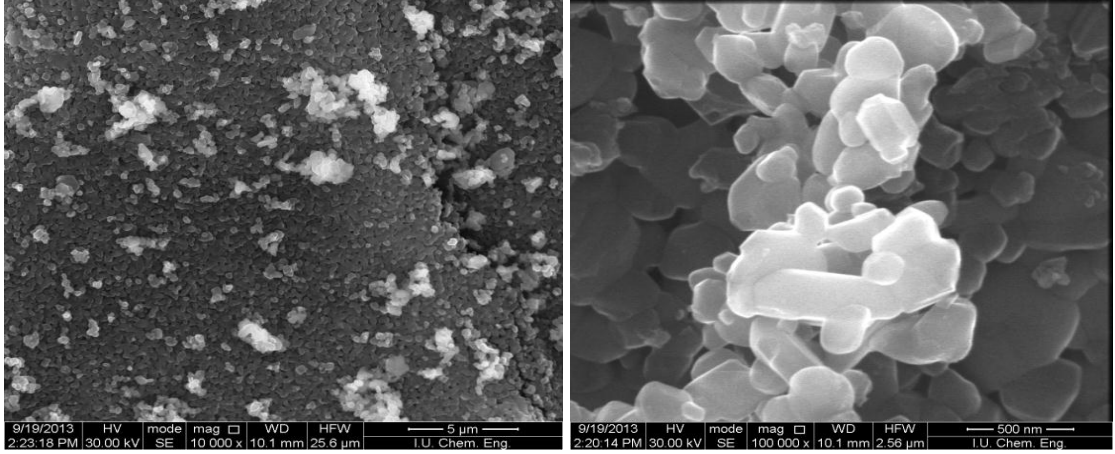
Fe_2O_3 ilavesi ile hazırlanan katalizöre ait SEM görüntüleri incelendiğinde ise, tane etkileşimleri dikkati çekmektedir. Ayrıca, ZnTi-4 ($7\text{Fe}_2\text{O}_3$) katalizörünün saf ZnTi-4 ve SDS katkı katalizöre göre daha küçük tane yapısına sahip olduğu ve Fe_2O_3 partiküllerinin karışık oksit yapısı içerisinde yüksek bir dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Yüzeyde homojen bir dağılım mevcut olup, tane boyutu 20-50 nm

civarında ölçülmüştür. Gerek homojen yapının varlığı ve gerekse küçük tane boyutu fotokatalitik aktivite üzerine olumlu etki sağlamıştır.

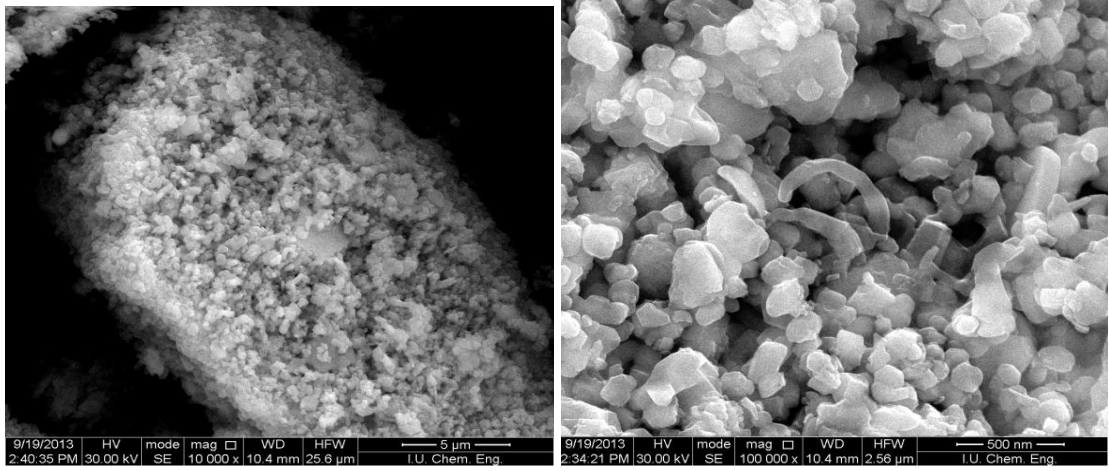
SEM analizi sonuçlarında elde edilen tane boyutlarının XRD analizi sonrası elde edilen kristal boyutlar ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Tablo 4.6: Katalizörlere ait tane boyutları.

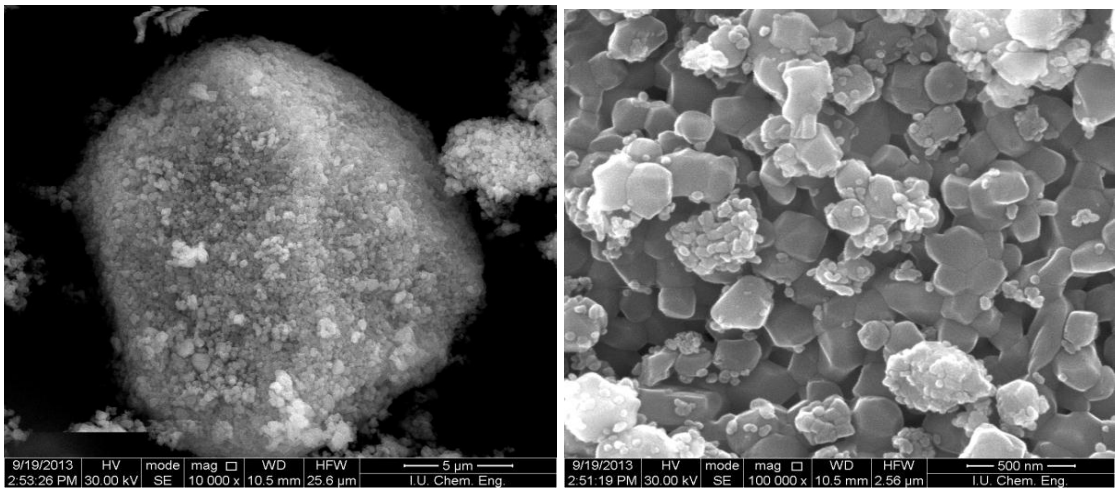
Katalizör Kodu	Tane Boyutu (nm)
ZnTi-4	90-150
ZnTi-4 (10SDS)	60-100
ZnTi-4 (7Fe ₂ O ₃)	20-50



Şekil 4.12: ZnTi-4 (ZnAc/TiCl₄) katalizörüne ait SEM görüntüleri; 10000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).



Şekil 4.13: ZnTi-4 (10SDS) katalizörüne ait SEM görüntüleri; 10000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).



Şekil 4.14: ZnTi-4 (7Fe₂O₃) katalizörüne ait SEM görüntüleri; 10000 büyütme (solda), 100000 büyütme (sağda).

4.2. 4-KLOROFENOL'ÜN FOTOKATALİTİK OLARAK BOZUNMA REAKSİYONLARININ SONUÇLARI

Tez çalışması kapsamında, hazırlanan ZnTiO₃-TiO₂ karışık oksit katalizörleri üzerine yüzey aktif madde katkılı ve ayrıca metal oksit ilave edilmiş katalizörlerin aktiviteleri 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında test edilmiştir. Reaksiyon ortamından belirli aralıklarla örnek alınarak, 4-klorofenol konsantrasyonu ve ürün dağılımları HPLC cihazında test edilmiştir.

4-Klorofenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda 1 saat karanlıkta bekletme süresi, 25 ppm başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu, 0.1 gr katalizör miktarı, 0.3 mL hidrojen peroksit ilavesi optimum reaksiyon koşulları olarak kararlaştırılmış ve hazırlanan tüm katalizörler bu şartlar altında test edilmiştir.

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 (Liu ve diğ., 2008).

Ayrıca literatürde yapılan bir çalışmada bisfenol A'nın fotokatalitik bozunması üzerine başlangıç bisfenol A konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. 15 ile 60 ppm arasında 4 farklı konsantrasyonla çalışılmıştır. Genel olarak bu tür reaksiyonların yalancı birinci mertebeden (pseudo) kinetik modele uyumlu olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte başlangıç bisfenol A konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hız sabitlerinin azaldığı görülmüştür. Bu nedenle bozunma kinetiklerini incelemek üzere eşitlik 4.4'de gösterilen Langmuir-Hinshelwood modeli tanımlanmıştır (Gao ve diğ., 2010). $1/C_0$ ile $1/r_0$ arasında çizilen grafiğin doğrusal olmasıyla reaksiyonun bu modele uyduğu anlaşılmaktadır. Grafiğin kesim noktasından Langmuir-Hinshelwood reaksiyon hız sabiti hesaplanmaktadır. Grafiğin eğiminden ise Langmuir adsorpsiyon sabiti hesaplanmaktadır.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K_{ads} C_0} + \frac{1}{k_r} \quad (4.4)$$

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

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

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

Farklı çinko ve titanyum kaynakları kullanılarak hazırlanan karışık oksit katalizörler ile 4-klorofenol'ün bozunma etkinliği karşılaştırılmıştır. Hazırlanan katalizörler içerisinde en yüksek aktiviteyi gösteren ZnTi-4 (ZnAc/TiCl₄) karışık oksit katalizörü üzerine yüzey aktif madde ve metal oksit ilavesi ile fotokatalitik aktivite iyileştirilmeye çalışılmıştır.

4.2.1. Modifiye Edilmemiş ZnTiO₃-TiO₂ Karışık Oksit Katalizörleri ile UV Işıma Altında Gerçekleştirilen Reaksiyonların Sonuçları

4.2.1.1. Fotoliz, Adsorpsiyon ve Hidrojen Peroksit Kullanımının Reaksiyon Üzerine Etkisi

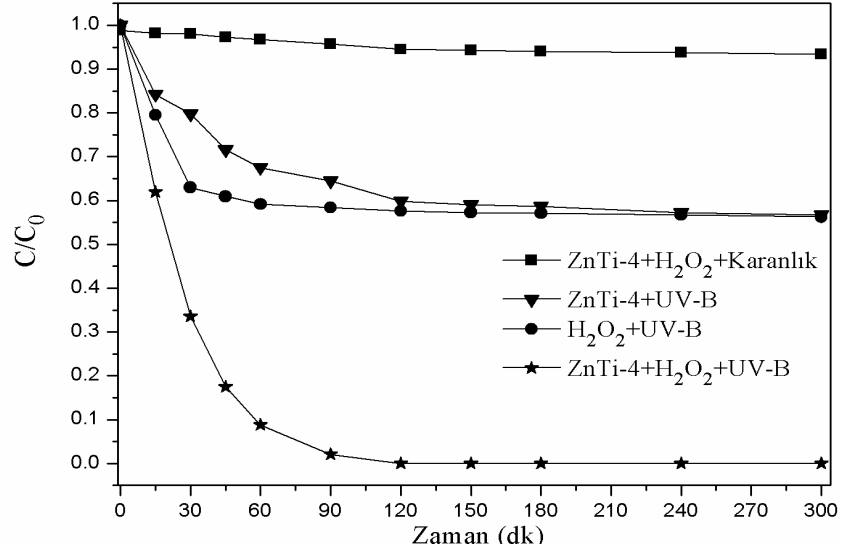
Fotokatalitik reaksiyonlarda ışık açılıp reaksiyon başlatılmadan evvel katalizör ile bozundurulacak malzemenin adsorpsiyonunu sağlayabilmek amacıyla bir saat süreyle karanlıkta karıştırma işlemi yapılmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalarda 30 dk, 45 dk, 60 dk ve 120 dk gibi karanlıkta bekletme süreleri uygulanmıştır. Karanlıkta bekletme süresinin fotokatalitik bozunmaya etkisini inceleyip karşılaştıran bir çalışma olmamıştır. Karanlıkta bekletme süresi adsorpsiyon dengesine ulaşıncaya kadar devam eder (Carpio ve diğ., 2005).

Bu tez çalışması kapsamında bazı reaksiyon parametrelerinin aktivite üzerine etkileri öncelikli olarak incelenmiştir. ZnTi-4 (ZnAc/TiCl₄) katalizörünün gösterdiği aktiviteyi karşılaştırmak üzere reaksiyonlar; katalizör kullanmadan sadece UV ışığı altında (fotoliz), hidrojen peroksit kullanılması ya da kullanılmaması durumlarında, herhangi bir ışık kaynağı kullanılmadan karanlıkta ve ayrıca katalizörsüz olarak reaksiyonlar ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlara ait sonuçlar şekil 4.15'de gösterilmiştir.

Karanlıkta ZnTi-4 katalizörü ve hidrojen peroksit (H₂O₂) varlığında 4-klorofenolün neredeyse hiç bozunmadığı görülmektedir. UV-B ışık altında hidrojen peroksit ve katalizör kullanılmadan yapılan reaksiyonlarda ise, az da olsa 4-klorofenol dönüşümleri 300 dakika sonunda sırasıyla %43 ve % 44 olarak gerçekleşmiştir. Fotokatalitik reaksiyon, UV-B ışık altında, hidrojen peroksit varlığında ve ZnTi-4 katalizörü

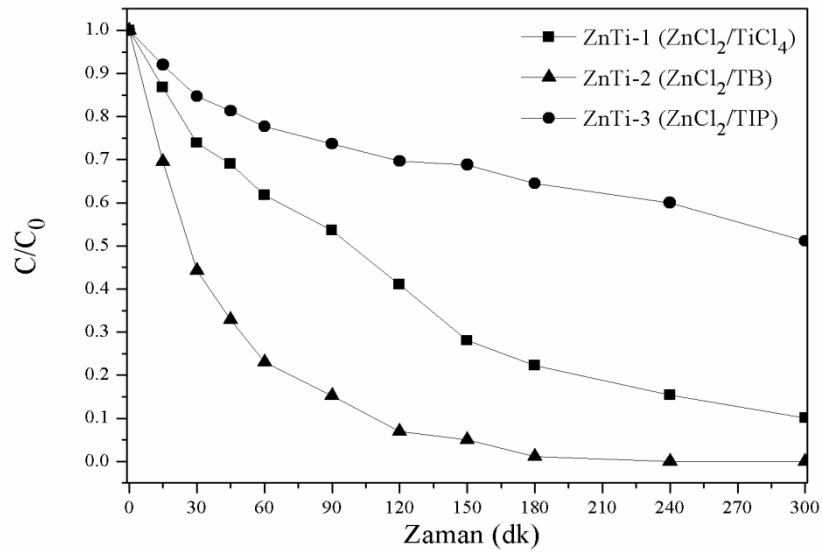
kullanılarak gerçekleştirildiğinde 120 dakikada %100 4-klorofenol bozunuma etkinliği elde edilmiştir.



Şekil 4.15: ZnTi-4+H₂O₂+Karanlık (adsorpsiyon), ZnTi-4+ UV-B, H₂O₂+UV-B (fotoliz), ZnTi-4+H₂O₂+UV-B, ortamda 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.

4.2.1.2. Çinko Klorür Kullanılarak Hazırlanan ZnTiO₃-TiO₂ Katalizörleri Varlığında UV-B Işık Altında 4-Klorofenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonları

Katalizör hazırlama süreci içerisinde farklı çinko ve titanyum kaynakları kullanılmıştır. Çinko kaynağı olarak çinko klorür ve titanyum kaynağı olarak titanyum tetra klorür, titanyum bütoksit, titanyum izopropoksit kullanılarak hazırlanmış ve 800 °C'de 2 saat



Şekil 4.16: Çinko klorür ve farklı titanyum kaynaklarından hazırlanan karışık oksit yapıda ZnTiO₃/TiO₂ katalizörlerinin 4-klorofenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.

kalsine edilmiş katalizörlerin UV-B ışıması altında 4-klorofenol bozunma reaksiyonunda gösterdikleri aktivite değişimi Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Titanyum kaynağı olarak titanyum bütoksit (TB) kullanılarak hazırlanan katalizör varlığında titanyum tetraklorür ($TiCl_4$) ve titanyum izopropoksit (TIP) ile hazırlanan karışık oksit katalizörlere göre daha yüksek 4-klorofenol bozunma etkinliğine ulaşılmıştır.

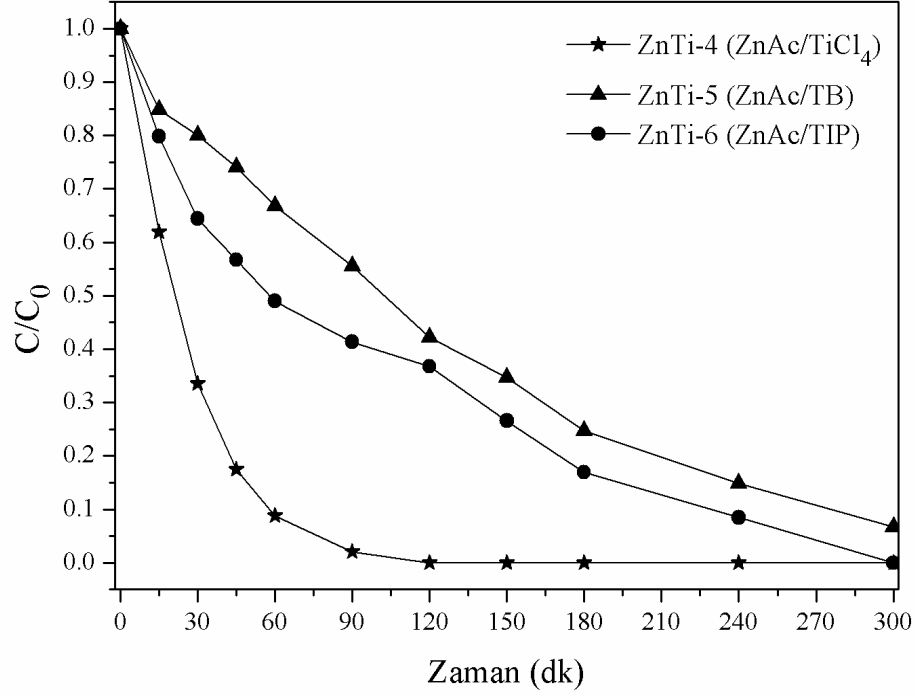
Sol-jel yöntemiyle hazırlanan ZnTi-1 ($ZnCl_2/TiCl_4$), ZnTi-2 ($ZnCl_2/TB$), ZnTi-3 ($ZnCl_2/TIP$) katalizörlerinin UV-B ışınım altında 300 dakika süreyle 4-klorofenolün fotokatalitik bozunmasında gösterdikleri etkinlikler incelendiğinde titanyum kaynağı olarak TB kullanıldığında 240 dakika sonunda %100 4-klorofenol bozunumuna ulaşılmıştır. TIP ve $TiCl_4$ kullanılarak hazırlanan katalizörlerde ise 300 dakika sonunda halen fotokatalitik reaksiyon devam etmektedir. Çinko klorür ile hazırlanan katalizörlere ait reaksiyon hız sabitleri hesaplanarak $ZnCl_2/TB$ (0,532 mg/Ldk) > $ZnCl_2/TiCl_4$ (0,214 mg/Ldk) > $ZnCl_2/TIP$ (0,023 mg/Ldk) olduğu görülmüştür.

4.2.1.3. Çinko Asetat Kullanılarak Hazırlanan $ZnTiO_3-TiO_2$ Katalizörleri Varlığında UV-B Işık Altında 4-Klorofenol'ün Fotokatalitik Bozunma Reaksiyonları

Farklı çinko kaynaklarını da test etmek amacıyla çinko asetat kullanılarak $ZnTiO_3-TiO_2$ katalizörleri hazırlanmıştır. Çinko kaynağı olarak çinko asetat ve titanyum kaynağı olarak titanyum tetraklorür ($TiCl_4$), titanyum bütoksit (TB), titanyum izopropoksit (TIP) kullanılarak hazırlanmış ve 800 °C'de 2 saat kalsine edilmiş katalizörlerin UV-B ışıması altında 4-klorofenol bozunma reaksiyonlarında gösterdikleri aktivite değişimleri Şekil 4.17'de karşılaştırılmıştır. Titanyum kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanılarak hazırlanan katalizör varlığında TB ve TIP ile hazırlanan karışık oksit yapıda katalizörlere göre daha yüksek 4-klorofenol bozunma etkinliğine ulaşılmıştır.

Sol-jel yöntemiyle hazırlanan ZnTi-4($ZnAc/TiCl_4$), ZnTi-5($ZnAc/TB$), ZnTi-6 ($ZnAc/TIP$), katalizörlerinin UV-B ışınım altında 300 dakika süreyle 4-klorofenolün fotokatalitik bozunmasında gösterdikleri etkinlikler incelendiğinde titanyum kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanıldığında 120 dakika sonunda %100 4-klorofenol bozunumuna ulaşılmıştır, TIP kullanılarak hazırlanmış katalizör ile 300 dakikada %100 4-klorofenol bozunmasına ulaşılmıştır. TB kullanılarak hazırlanan katalizöre ait reaksiyonda ise 300 dakika sonunda hala fotokatalitik reaksiyon devam etmektedir. Çinko asetat kullanılarak

hazırlanan katalizörlere ait reaksiyon hız sabitleri hesaplanarak ZnTi-4 (ZnAc/TiCl₄) (0,667 mg/Ldk) > ZnTi-6(ZnAc/TiP) (0,380 mg/Ldk) > ZnTi-5 (ZnAc/TB) (0,269 mg/Ldk) olduğu görülmüştür.



Şekil 4.17: Çinko asetat ve farklı titanyum kaynaklarından hazırlanan ZnTiO₃-TiO₂ katalizörlerinin 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.

Elde edilen bu sonuçlar sonrasında, ZnTi-4 (ZnAc/TiCl₄) katalizörünün hazırlanan diğer katalizörlere göre daha yüksek aktiviteye sahip olduğu ve diğer katalizörlere göre daha hızlı bir bozunma sağladığı görülmüştür. Yüzey aktif madde ve metal oksit katılarak aktivitenin geliştirilmesi çalışmalarında bu kısımdaki sonuçlar dikkate alınarak ZnAc/TiCl₄ kullanılarak hazırlanan karışık oksit yapıdaki katalizör üzerinden devam edilmiş ve bu yeni katalizörlerin 4-klorofenol bozunma reaksiyonları incelenmiştir.

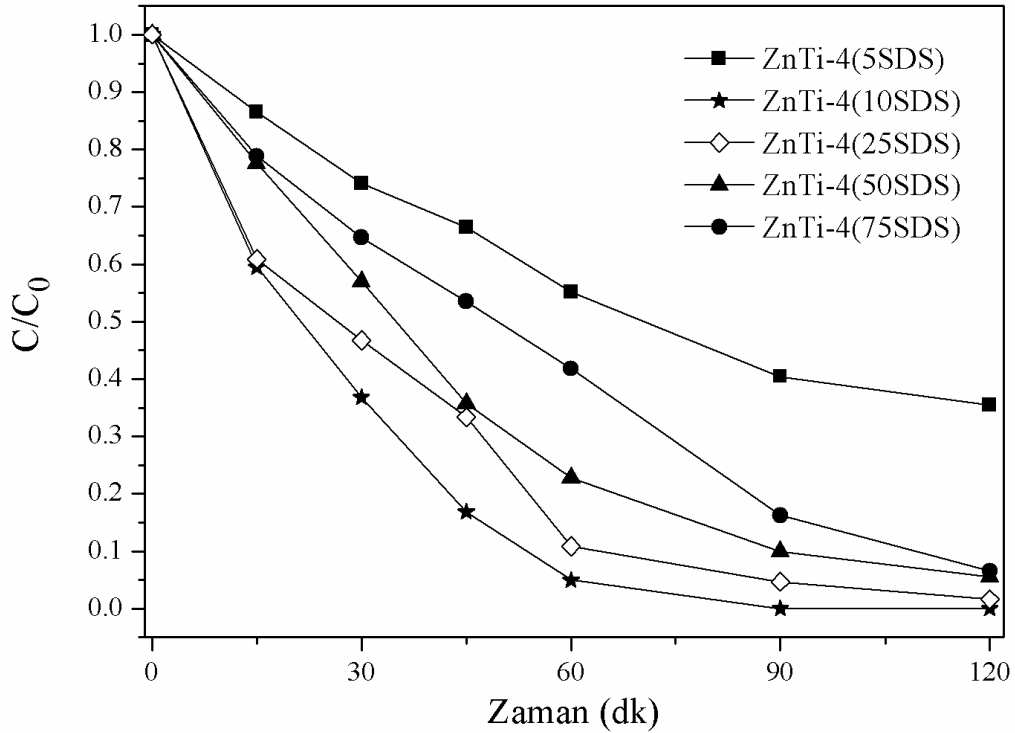
4.2.2. Yüzey Aktif Madde İlave Edilmiş ZnTi-4 Katalizörleri ile UV-B Işık Altında Gerçekleştirilen Reaksiyonların Sonuçları

ZnTi-4 ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrasında aktiviteyi arttırmak amacıyla yüzey aktif madde (YAM) katkılı katalizörler 1:1 oranında hazırlanarak, UV-B ışık altında 120 dakika süreyle 4-klorofenolün fotokatalitik bozunması incelenmiştir. Tablo 4.7'deki reaksiyon sonuçlarına göre 1:1 oranda YAM kullanımı ZnTi-4 katalizörünün

aktivitesini artırıcı etki yapmamıştır. Bu nedenle, en yüksek bozunma etkinliği gösteren SDS katkısının farklı oranları (%5, %10, %25, %50, %75) kullanılarak katalizörler sentezlenmiş ve aynı şartlar altında fotokatalitik reaksiyonları gerçekleştirilerek aktivite değişimleri incelenmiştir. Bu reaksiyonlara ait sonuçlar Şekil 4.18’de gösterilmiştir.

Tablo 4.7: %50 Oranında farklı yüzey aktif maddeler ilavesiyle hazırlanan ZnTi-4 katalizörlerinin 4-klorofenol bozunma etkinlikleri (%).

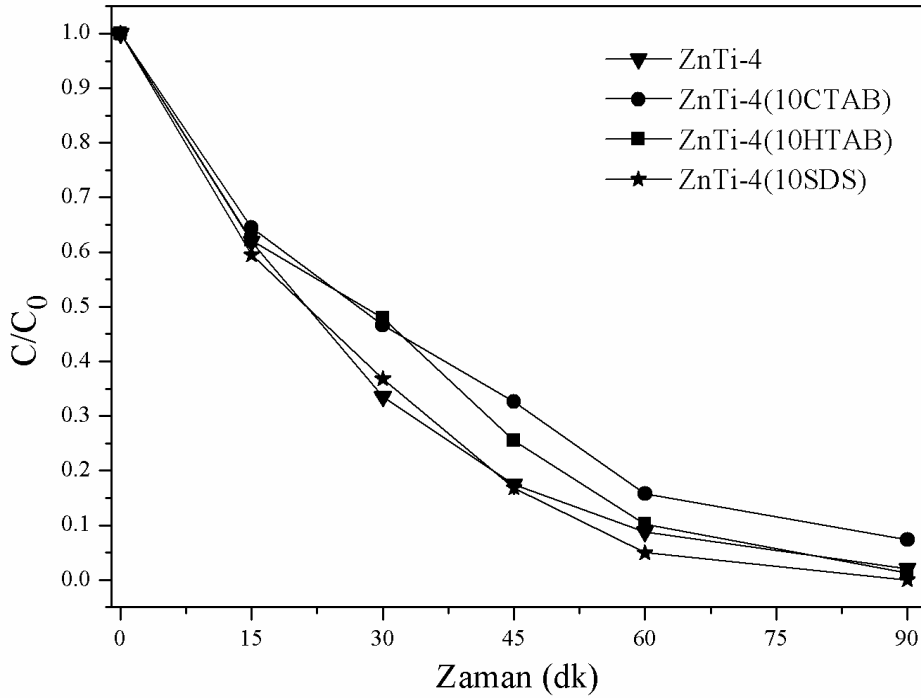
Katalizör	120 dk Sonundaki 4-Klorofenol Bozunma Etkinliği (%)
ZnTi-4	100
ZnTi-4(50 CTAB)	84
ZnTi-4(50 SDS)	93
ZnTi-4(50 HTAB)	79



Şekil 4.18: Farklı oranlarda SDS modifiyesiyle hazırlanan ZnTi-4 katalizörlerinin UV-B ışık altında 4-klorofenol’ün fotokatalitik bozunumuna etkisi.

Şekil 4.18'ten görüldüğü gibi %5, %10, %25, %50, %75 gibi farklı oranlarda SDS ilavesi aktiviteyi etkilemiştir. %10 SDS kullanılarak hazırlanan ZnTi-4(10SDS) katalizörü en yüksek aktiviteye sahiptir. Katkısız ZnTi-4 katalizörü varlığında 120 dakika sonunda %100 bozunma elde edilirken, %10 SDS katkısı ile 90 dakikada bozunma tamamlanmıştır. SDS oranı %5'ten %10'a yükseltildiğinde aktivitede bir artış görülürken, %10'un üzerinde aktivitede azalma olduğu anlaşılmıştır. Bozunma etkinliğinde bu azalma katalizör yüzeyinin aşırı miktarda yüzey aktif madde ile kapanması ve dolayısıyla yüzey alanında meydana gelen azalma ile ilişkilidir.

Katalizör için optimum YAM oranı %10 olarak bulunduktan sonra CTAB ve HTAB katkılı ZnTi-4 katalizörleri de %10 oranında aynı şartlarda hazırlanmış ve bu katalizörlerde aynı reaksiyon şartları altında 90 dakika süreyle 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlara ait sonuçlar şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19: ZnTi-4 üzerine %10 oranında farklı YAM modifiyesiyle hazırlanan katalizörlerin 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunumuna etkisi.

Şekil 4.19 incelendiğinde reaksiyonların ilk 15 dakikalık sürede bir birlerine yakın aktivite gösterdikleri ancak süre SDS ile modifiye edilmiş katalizörün diğerlerine oranla daha hızlı bozunma gösterdiği görülmektedir. Ayrıca %10 CTAB, %10 HTAB ve %10

SDS oranında YAM ile modifiye edilmiş ZnTi-4 katalizörlerine ait reaksiyon hız sabitleri ve 4-klorofenol bozunma etkinlikleri Tablo 4.8’de listelenmiştir. Tablo incelendiğinde 90 dakika sonunda SDS ile modifiye edilmiş katalizörün reaksiyon hız sabitinin diğer yüzey aktif madde ilave edilmiş katalizörlerden ve katkısız ZnTi-4 katalizöründen büyük olduğu görülmektedir. ZnTi-4 katalizörünün aynı dönüşüme ulaşmış olmalarına rağmen HTAB ilavesiyle hazırlanan katalizörden daha yüksek reaksiyon hız sabitine sahip olmasının sebebi reaksiyonun ilk 45 dakikalık bölümünde daha aktif olmasıdır. Sonuç olarak; gerek bozunma etkinliği ve gerekse bozunma hızı açısından SDS katkılı ZnTi-4 katalizörünün aktiviteyi iyileştirdiği anlaşılmıştır.

Tablo 4.8: Yüzey aktif madde katkılı ZnTi-4(YAM) katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve 4-klorofenol bozunma etkinlikleri (%).

Katalizör	k_r (mg/Ldk)	90 dk Sonundaki 4-Klorofenol Bozunma Etkinlikleri (%)
ZnTi-4	0,627	97
ZnTi-4(10CTAB)	0,565	93
ZnTi-4(10HTAB)	0,592	97
ZnTi-4(10SDS)	0,715	100

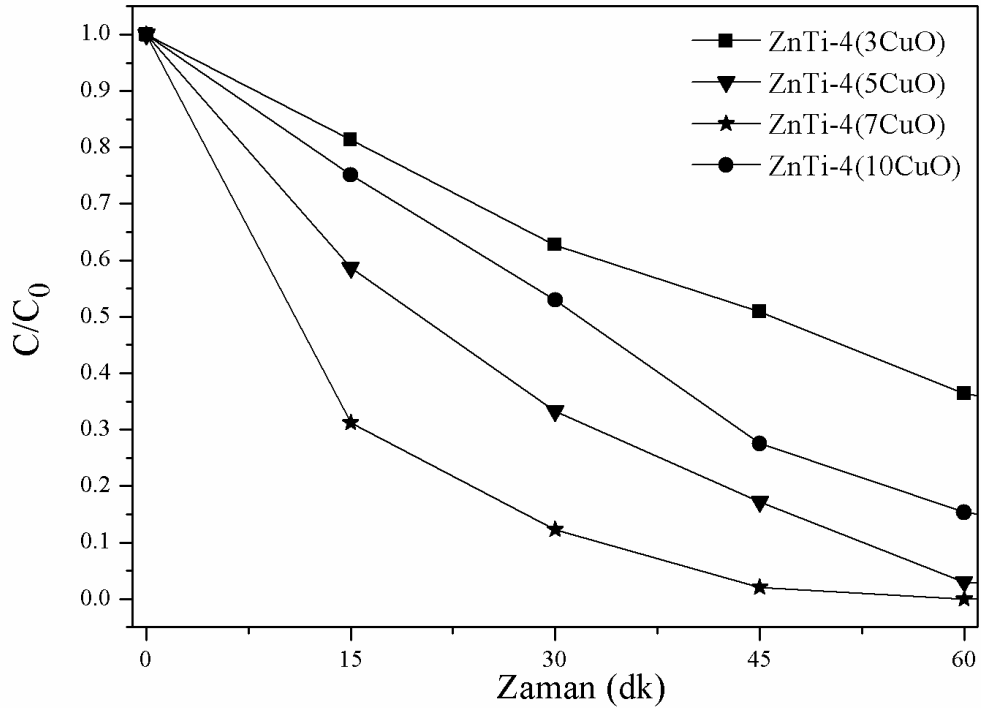
4.2.3. Metal Oksit ile Modifiye Edilmiş ZnTi-4 Katalizörleri ile UV-B Işık Altında Yapılan Reaksiyonların Sonuçları

YAM ile modifiye edilmiş katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrasında aktiviteyi iyileştirmek amacıyla metal oksit katkılı katalizörler hazırlanarak, UV-B ışına altında 90 dakika süreyle 4-klorofenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonu incelenmiştir. Öncelikle aktivite üzerine %5 oranında metal oksit katkılı katalizörler hazırlanmış ve bunlara ait bozunma etkinlikleri Tablo 4.9’da gösterilmiştir.

Tablo 4.9: Metal oksit katkı ZnTi-4(MO) katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve 4-klorofenol bozunma etkinlikleri (%).

Katalizör	90 dk Sonundaki %4-Klorofenol Bozunma Etkinliği (%)
ZnTi-4	97
ZnTi-4(5CuO)	100
ZnTi-4(5Fe ₂ O ₃)	96
ZnTi-4(5Co ₃ O ₄)	90

Reaksiyon sonuçlarına göre ZnTi-4 katalizörüne %5 oranında CuO ilavesi aktiviteye olumlu etki etmiştir. Bu sonuç ışığında, en yüksek aktiviteyi gösteren CuO'in ağırlıkça farklı oranlarını (%3, %5, %7, %10) içeren katalizörler hazırlanmış ve aynı şartlar altında fotokatalitik reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlara ait konsantrasyon değişimleri Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



Şekil 4.20: Farklı oranlarda CuO ilavesiyle hazırlanan ZnTi-4 katalizörlerinin UV-B ışık altında 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunumuna etkisi.

Şekil 4.20'den anlaşıldığı gibi saf ZnTi-4 yapısına %3, %5, %7, %10 gibi farklı oranlarda CuO ilavesi aktiviteyi etkilemiştir. %7 CuO ilavesiyle hazırlanan ZnTi-4 (7 CuO) katalizörü en yüksek aktiviteye sahiptir. CuO oranı %3'ten %7'ye çıkmasıyla aktivitede bir artış görülmüştür. Reaksiyonun 60 dakika sonunda bozunma etkinliği %64'ten %100'e yükselmiştir. Ancak CuO oranı %7'den fazla olduğunda (%10) aktivitede düşüş olmuştur (%85). Aktivitedeki azalma ZnTi-4 yapısına aşırı CuO ilavesi ile yüzeydeki porların kapanarak, yüzeyi örtmesinden ve dolayısıyla yüzey alanının azalmasından kaynaklanmaktadır.

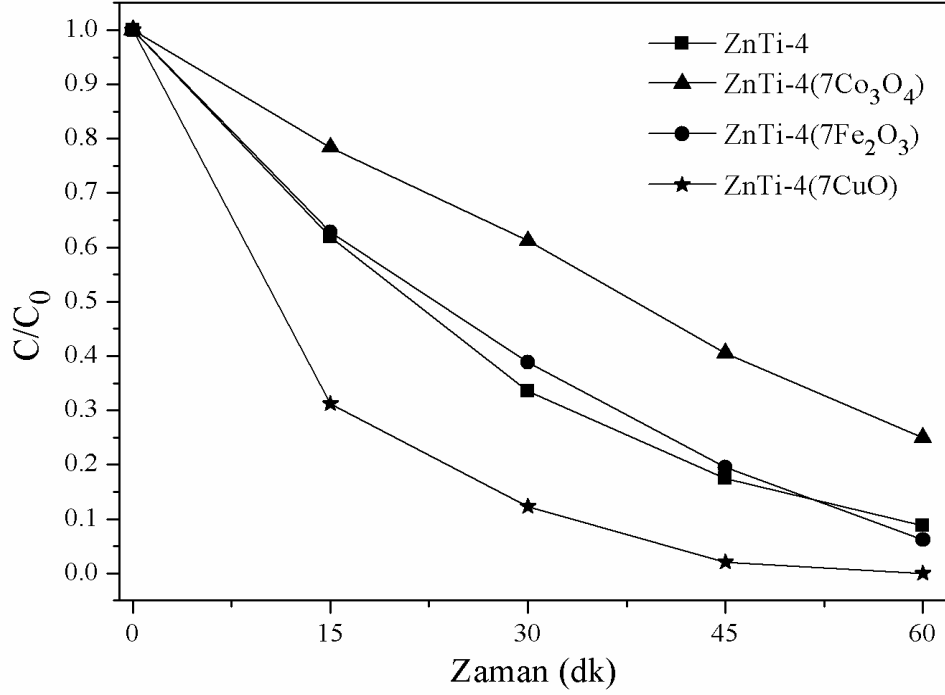
Katkısız ZnTi-4 katalizörülle 120 dakika sonunda %100 4-klorofenol dönüşümü sağlanabilmiştir. Katalizörlerin 60. dakika sonundaki etkinliklerini karşılaştırmak amacıyla Tablo 4.10'da reaksiyon hız sabitleri ve bozunma etkinlikleri verilmiştir. ZnTi-4 katalizörüne %7 CuO ilavesi ile 60 dakika sonundaki bozunma hızı katkısız ZnTi-4 katalizörünün bozunma hızından yaklaşık 1.5 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca bozunma hızında olduğu gibi bozunma etkinlikleri de %7 CuO ilavesinden sonra kayda değer bir artış göstermiştir.

Tablo 4.10: Farklı CuO oranlarıyla hazırlanmış ZnTi-4 (CuO) katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve 4-klorofenol bozunma etkinlikleri (%).

Katalizör	k_r (mg/Ldk)	60 dk Sonundaki 4-Klorofenol Bozunma Etkinliği (%)
ZnTi-4	0,627	91
ZnTi-4(3CuO)	0,280	64
ZnTi-4(5CuO)	0,823	97
ZnTi-4(7CuO)	0,992	100
ZnTi-4(10CuO)	0,552	85

Fotokatalitik bozunma reaksiyonu için metal oksit oranı %7 olarak tespit edildikten sonra ZnTi-4 üzerine diğer metal oksitler (Fe_2O_3 ve Co_3O_4) %7 oranında ilave edilerek katalizörler hazırlanmıştır. Bu katalizörler varlığında aynı reaksiyon şartlarında, UV-B

ışığa altında 60 dakika süreyle 4-klorofenolün bozunma reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlara ait aktivite değişimleri Şekil 4.21’de görülmektedir.



Şekil 4.21: %7 oranında farklı metal oksit kullanılarak hazırlanmış katalizörlerin 4-klorofenol’ün fotokatalitik bozunma reaksiyonuna etkisi

ZnTi-4 katalizörü üzerine %7 CuO, %7 Fe₂O₃ ve %7 Co₃O₄ ilavesi ile hazırlanmış katalizörlerin 60 dakika sonundaki bozunma etkinlikleri ve bozunma hızları Tablo 4.11’de verilmiştir. ZnTi-4 (7Co₃O₄) katalizörü varlığında 60 dakika sonunda %75 4-klorofenol bozunumu sağlanabilmiştir. ZnTi-4 (7Fe₂O₃) katalizörü varlığında 60 dakika sonunda %94 4-klorofenol dönüşümü sağlanabilmiştir. ZnTi-4(7CuO) katalizörü kullanıldığında ise 4-klorofenol’ün tamamının bozunduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak, kısa sürede bozunma etkinliği ve bozunma hızı açısından %7 CuO katkılı ZnTi-4 katalizörü varlığının 4-klorofenol’ün UV-B ışığa altında foto oksidasyonunda iyileştirici bir rol oynadığı anlaşılmıştır.

Tablo 4.11: %7 oranında farklı metal oksit ilavesiyle hazırlanmış ZnTi-4(MO) katalizörlerine ait reaksiyon hız sabitleri ve 4-klorofenol bozunma etkinlikleri (%).

Katalizör	k_r (mg/Ldk)	60 dk Sonundaki 4-Klorofenol Bozunma Etkinliği (%)
ZnTi-4	0,627	91
ZnTi-4(7Co ₃ O ₄)	0,476	75
ZnTi-4(7Fe ₂ O ₃)	0,706	94
ZnTi-4(7CuO)	0.992	100

4.2.4. Güneş Işığı Altında ZnTiO₃-TiO₂ Katalizörleri Kullanılarak Yapılan Reaksiyonların Sonuçları

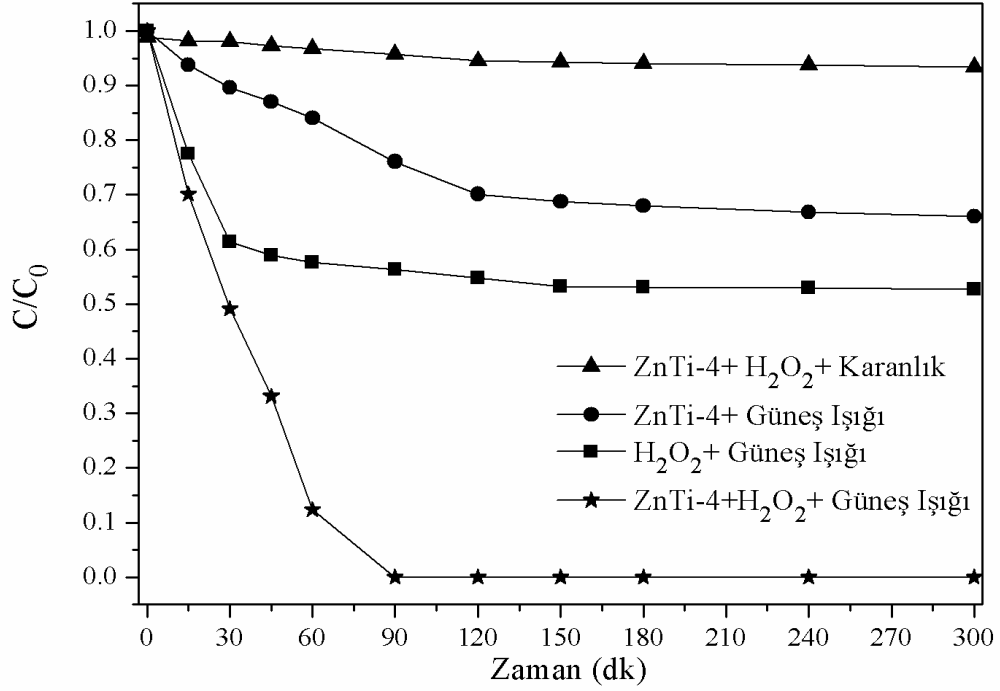
Bu tez çalışması kapsamında, hazırlanan katalizörlerin aktivitelerini iyileştirmek amacıyla günün en güneşli saatleri olan 10:00-15:00 saatleri arasında, yılın en güneşli ayları olan Temmuz ve Ağustos aylarında, tamamen bulutsuz bir havada ve güneş ışığının direkt olarak alınabildiği ortamda güneş ışığı reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Güneş ışığı altında yapılan reaksiyonlarda daha önceki kısımlarda açıklanmış olan en aktif ZnTi-4 (ZnAc/TiCl₄) katalizörü öncelikle test edilmiştir. Bu katalizöre ait fotoliz, adsorpsiyon denemeleri yapılarak güneş ışığının aktiviteye olan etkisi incelenmiştir. Daha sonra UV-B ışık altında en iyi aktivite sonuçlarını aldığımız yüzey aktif madde modifiye edilmiş katalizörlerin güneş ışığı altında aktiviteleri incelenmiştir ve son olarak metal oksit modifiye edilmiş katalizörlerin de güneş ışığı altındaki aktiviteleri incelenerek tez çalışması kapsamındaki fotokatalitik reaksiyonlar tamamlanmıştır.

4.2.4.1. Fotoliz, Adsorpsiyon ve Hidrojen Peroksit Kullanımının Reaksiyon Üzerine Etkisi

Tez çalışması kapsamında, bazı reaksiyon parametrelerinin aktivite üzerine etkileri 4.2.1.1 kısmında UV-B ışınması altında incelenmişti. Işık kaynağı olarak güneş ışığının kullanıldığı bu kısım ve ardındaki bölümlerde de öncelikle reaksiyon parametreleri incelenmiştir. ZnTi-4(ZnAc/TiCl₄) katalizörü referans olarak alınarak reaksiyon parametrelerine göre gösterdiği aktiviteleri karşılaştırmak üzere; katalizör kullanmadan

sadece güneş ışığı altında (fotoliz), hidrojen peroksitin kullanılması ya da kullanılmaması durumlarında, herhangi bir ışık kaynağı kullanılmadan karanlıkta ve ayrıca katalizörsüz olarak reaksiyonlar ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlara ait aktivite değişimleri Şekil 4.22’de gösterilmiştir.



Şekil 4.22: ZnTi-4+H₂O₂+Karanlık (adsorpsiyon), ZnTi-4+ Güneş Işığı, H₂O₂+Güneş Işığı (fotoliz), ZnTi-4+ H₂O₂+Güneş Işığı, ortamlarında 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.

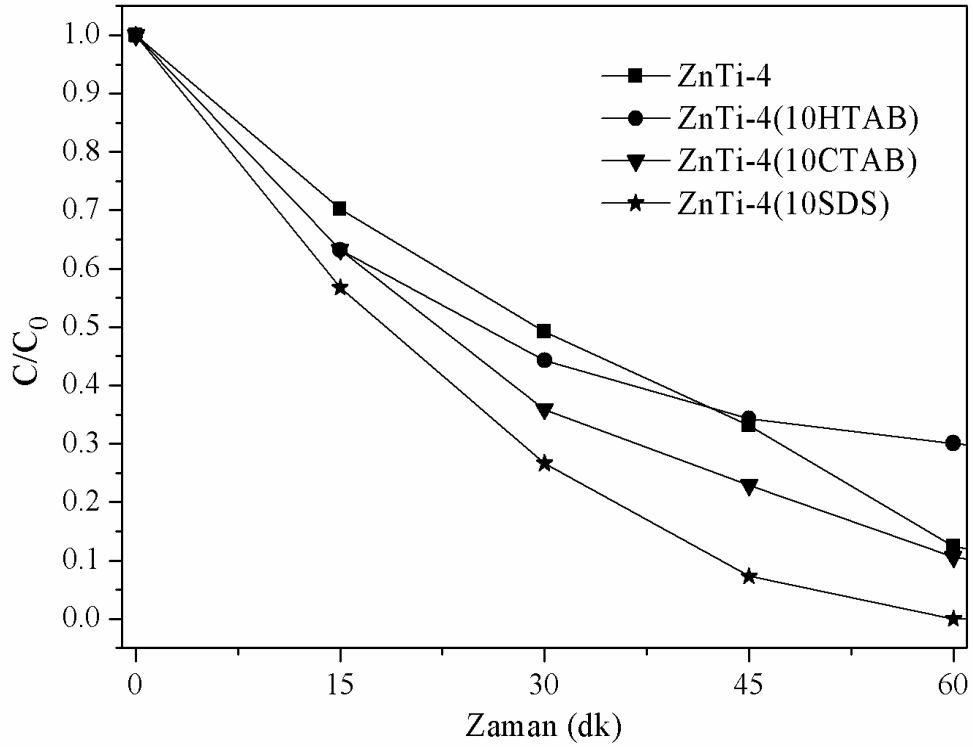
Şekil 4.22 incelendiğinde karanlıkta ZnTi-4 katalizörü ve hidrojen peroksit (H₂O₂) varlığında 4-klorofenol'ün neredeyse hiç bozunmadığı görülmektedir. Güneş ışığı altında hidrojen peroksit kullanılmadan ve güneş ışığı altında katalizör kullanmadan yapılan reaksiyonda ise az da olsa 4-klorofenol dönüşümleri 300 dakika sonunda sırasıyla %34 ve % 47 olarak gerçekleşmiştir. Fotokatalitik reaksiyon güneş ışığı altında, hidrojen peroksit varlığında ve ZnTi-4 katalizörü kullanılarak gerçekleştirildiğinde 90 dakikada sonunda 4-klorofenol'ün tamamının bozunduğu anlaşılmıştır. Elde ettiğimiz sonuçlar ile UV-B ışınması altındaki sonuçlar kıyaslandığında, güneş ışığının UV-B ışınmasından etkili olduğu söylenebilmektedir. UV-B ışık altında 120 dakikada %100 4-klorofenol dönüşümü elde edilebilirken güneş ışığı altında 90 dakikada tamamı bozunabilmiştir.

4.2.4.2. *Yüzey Aktif Madde İle Modifiye Edilmiş ZnTi-4 Katalizörleri Varlığında Güneş Işığı Altında Yapılan Reaksiyon Sonuçları*

Güneş ışığı altında gerçekleştirilen reaksiyonlarda, UV-B ışınması altında en yüksek aktiviteyi gösteren katalizörler kullanılmıştır. Daha önceki kısımlarda optimum YAM oranı %10 olarak ortaya çıkarılmıştır. %10SDS, %10 CTAB ve %10 HTAB katkılı ZnTi-4(YAM) katalizörleri güneş ışığı altında aynı şartlarda test edilmiştir. Reaksiyonlara ait aktivite değişimleri Şekil 4.23’de görülmektedir. Ayrıca reaksiyonlara ait hız sabitleri ve 4-klorofenol bozunma etkinlikleri Tablo 4.12’de verilmiştir. Reaksiyon sonuçlarına göre, ZnTi-4 (10 SDS) katalizörünün diğer katalizörlerden oldukça aktif olduğu ve 60 dakikada %100 4-klorofenol dönüşümü gösterdiği anlaşılmaktadır. Buna ilaveten bozunma hızının saf ZnTi-4 katalizörünün bozunma hızından yaklaşık 3 kat daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir. %10 HTAB katkılı katalizör varlığında, saf ZnTi-4 katalizörüne kıyasla aktivitede iyileşme sağlanamamıştır. Ancak, %10 CTAB katkılı katalizör ile az da olsa bozunma etkinliği artmıştır. Bu aktivite değişimi yüzey aktif maddeye ait yapısal farklılıklardan kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.12: ZnTi-4 (10 YAM) katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve 4-klorofenol bozunma etkinlikleri (%).

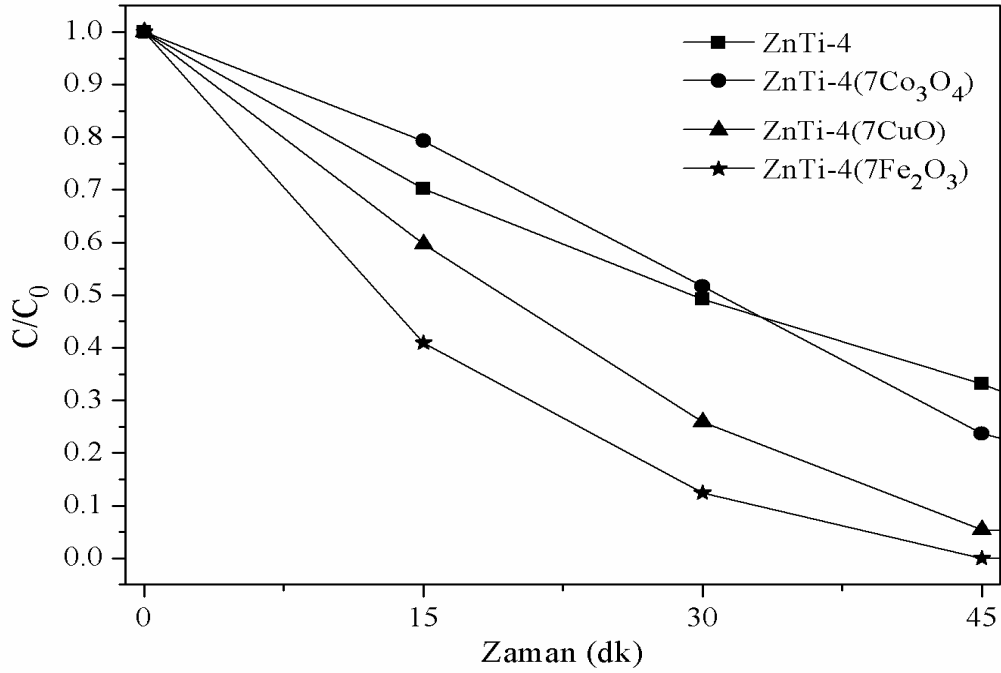
Katalizör	k_r (mg/Ldk)	60 dk Sonundaki 4-Klorofenol Bozunma Etkinliği (%)
ZnTi-4	0,463	87
ZnTi-4(10CTAB)	0,510	89
ZnTi-4(10HTAB)	0,351	76
ZnTi-4(10SDS)	1,379	100



Şekil 4.23: %10 oranında farklı YAM kullanılarak hazırlanan ZnTi-4 (YAM) katalizörlerinin güneş ışığı altında 4-klorofenolün fotokatalitik bozunumuna etkisi.

4.2.4.3. Metal Oksit ile Modifiye Edilmiş ZnTi-4 Katalizörleri Varlığında Güneş Işığı Altında Yapılan Reaksiyon Sonuçları

%7 CuO, %7 Fe₂O₃ ve %7 Co₃O₄ oranlarında metal oksit ile modifiye edilmiş ZnTi-4 katalizörleri güneş ışığı altında 4-klorofenol'ün bozunma reaksiyonunda test edilmiştir. Bu reaksiyonlara ait aktivite değişimleri Şekil 4.24'de, reaksiyonlara ait hız sabitleri ve % bozunma etkinlikleri Tablo 4.13'de verilmiştir. %7Co₃O₄ kullanılarak modifiye edilmiş ZnTi-4 katalizörü aktivite üzerinde azda olsa olumlu etki göstermiştir. ZnTi-4 (7CuO) katalizörü ise aktiviteyi oldukça iyileştirerek 60 dakika sonunda %96 4-klorofenol dönüşümüne ulaşmıştır. Güneş ışığı altında en yüksek aktivite ZnTi-4 (7Fe₂O₃) katalizörü ile sağlanmış ve 45 dakika sonunda 4-klorofenol'ün tamamı bozunmuştur. Bir başka ifadeyle herhangi bir modifikasyon yapılmamış ZnTi-4 katalizörü 45 dakika sonunda % 67 4-klorofenol bozunumuna ulaşabilirken sadece %7Fe₂O₃ katılarak yapılan modifikasyon sonrasında aynı sürede %100'lük 4-klorofenol bozunuma ulaşılması çok önemli bir gelişmedir.



Şekil 4.24: %7 oranında farklı metal oksit ilavesiyle hazırlanan ZnTi-4 (7 MO) katalizörlerinin güneş ışığı altında 4-klorofenolün fotokatalitik bozunmasına etkisi.

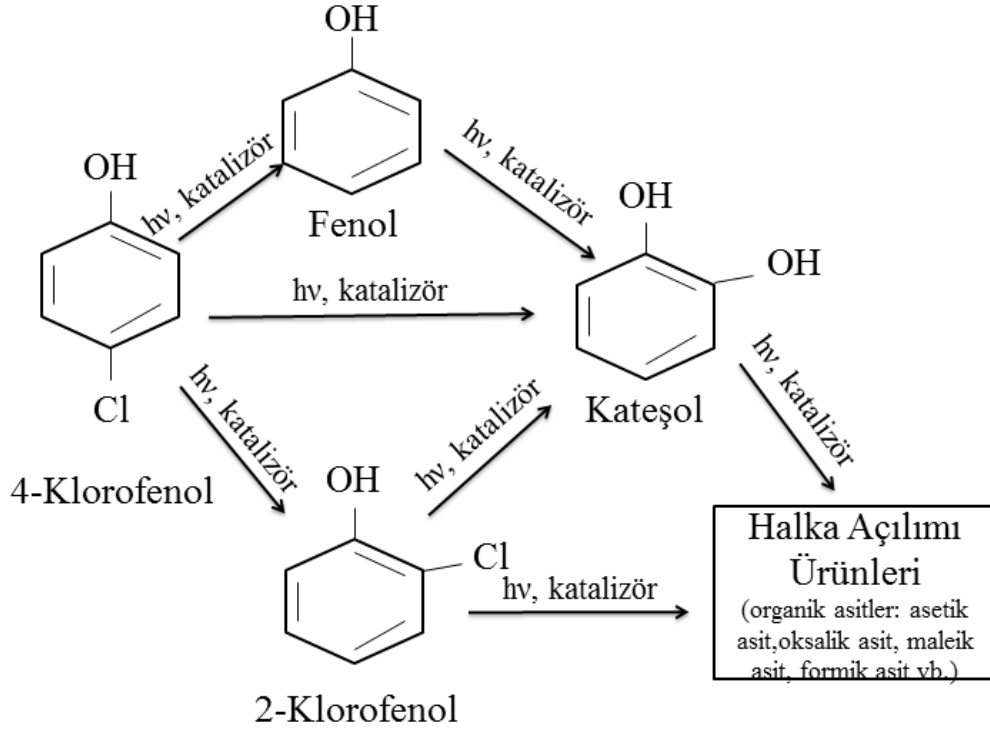
Tablo 4.13: ZnTi-4 (7 MO) katalizörleri varlığında gerçekleşen bozunma reaksiyonlarına ait hız sabitleri ve 4-klorofenol bozunma etkinlikleri (%).

Katalizör	k_r (mg/Ldk)	45 dk Sonundaki 4-Klorofenol Bozunum Etkinliği (%)
ZnTi-4	0,463	67
ZnTi-4(7Co ₃ O ₄)	0,627	76
ZnTi-4(7CuO)	0,797	93
ZnTi-4(7Fe ₂ O ₃)	1,471	100

Sonuç olarak katkısız ZnTi-4 katalizörünün bozunma etkinliğinden (%67) ve bozunma hızından (0,463 mg/Ldk) daha yüksek etkinlik (%100) ve hız (1.471) değerlerine ulaşılmıştır. Güneş ışığı altında 4-klorofenol gibi organik bir kirleticinin bozunma reaksiyonunun çok kısa sürede (45 dakika) ve yüksek reaksiyon hızlarında tamamlanması kirleticilerin giderimi konusunda teşvik edici olmakta ve yapılacak diğer çalışmalara ışık tutmaktadır.

4.2.5. Reaksiyon Mekanizması ve Ürün Dağılımı

ZnTiO₃-TiO₂ ve yüzey aktif madde ya da metal oksit ile modifiye edilmiş katalizörler varlığında gerçekleştirilen reaksiyonların ürün dağılımları değerlendirilmiştir. Fenol (Ph; karbolik asit), Kateşol (CT; 2-hidroksifenol), 2-Klorofenol (2-CP) temel yan ürünler olarak belirlenmiştir. Aromatik halkanın açılmasıyla birlikte asetik asit, maleik asit ve oksalik asit gibi çeşitli kısa zincirli asitler oluştuğu (Tryba ve diğ., 2006) GC-MS analizleri sonucunda görülmüştür. ZnTiO₃-TiO₂ karışık oksit katalizörleri ile yapılan reaksiyonlara ait reaksiyon mekanizmasının şematik görünümü Şekil 4.25’de yer almaktadır.



Şekil 4.25: 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunmasına ait reaksiyon mekanizması.

4.2.5.1. ZnTi-4, ZnTi-4 (10SDS), ZnTi-4 (7CuO) Katalizörleri Varlığında UV-B Işığı Altında Gerçekleştirilen 4-Klorofenol Bozunma Reaksiyonları

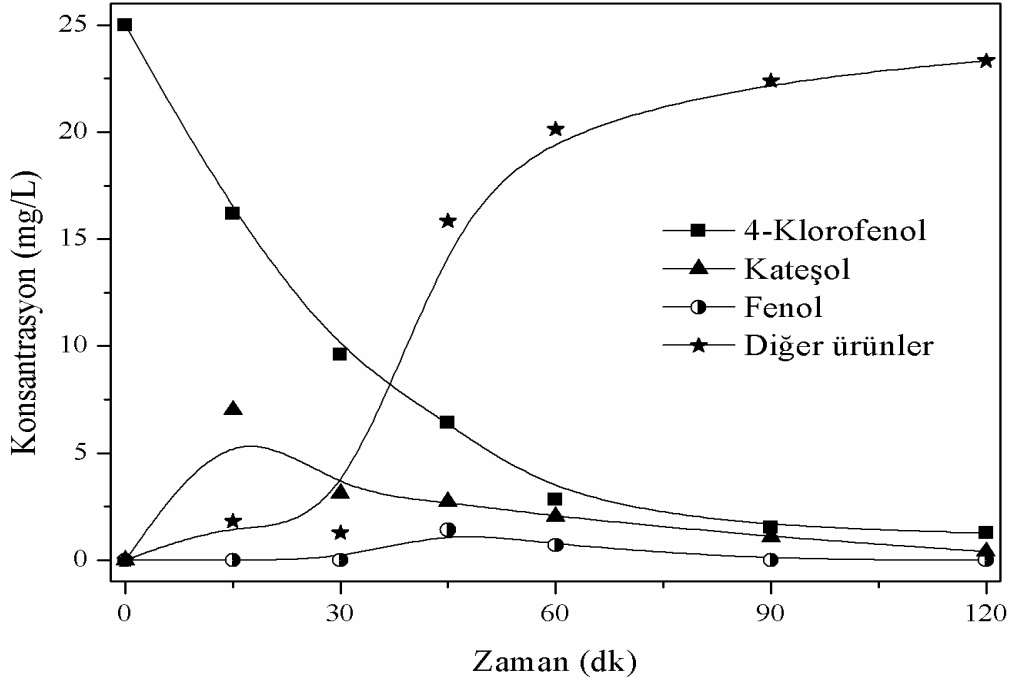
ZnTi-4, ZnTi-4 (10SDS), ZnTi-4 (7CuO) katalizörleri varlığında UV-B ışınması altında gerçekleştirilen reaksiyonların aktiviteleri kendi grupları içerisinde en yüksek değerlere

ulaşmıştır. Bu nedenle UV ışması altında gerçekleştirilen 4-klorofenol bozunma reaksiyonlarına ait ürün dağılımları bu üç katalizör kullanılarak ele alınmıştır.

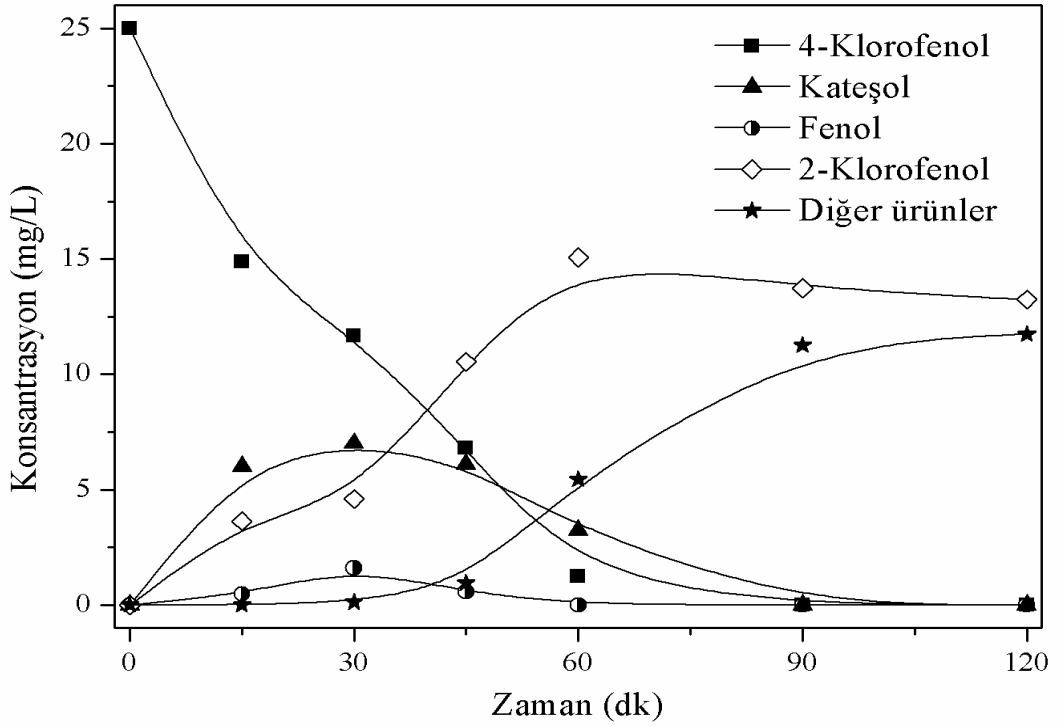
ZnTi-4, ZnTi-4 (10 SDS), ZnTi-4 (7 CuO) katalizörleri varlığında yapılan 4-klorofenol bozunma reaksiyonlarına ait ürün dağılımları Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28'de görülmektedir. Konsantrasyon profillerinde kateşolün belli bir maksimum değere ulaştıktan sonra azaldığı görülmektedir. Ürün dağılımları incelendiğinde ZnTi-4 katalizörü varlığında kateşol maksimum 7 ppm'e ulaştıktan sonra azalmaktadır. 2-Klorofenol'e rastlanmazken fenol konsantrasyonunda oldukça düşük olduğu görülmektedir. ZnTi-4 (10SDS) katalizörü ile ilk 30 dakikada maksimum kateşol konsantrasyonuna (6 ppm) ulaşılmıştır. Kateşole benzer şekilde fenol oluşumu da belli bir maksimum değere ulaştıktan sonra azalma göstermiştir ancak kateşole oranla yan ürün olarak daha düşük miktarda (1,6 ppm) ortaya çıkmıştır. 2-Klorofenol konsantrasyonu 60 dakika sonunda 15 ppm'e ulaşmaktadır. ZnTi-4 (7CuO) katalizöründe fenol konsantrasyonu 30 dk sonrasında maksimum değere (6 ppm) ulaşmıştır.

ZnTi-4 (10SDS) kullanıldığında yan ürünler arasında 2-klorofenole rastlanmıştır. 2-Klorofenol konsantrasyonunun zamanla arttığı ve 60 dakika sonunda 15 ppm'e ulaştığı daha sonra hafifçe azaldığı ve 120 dakika sonunda 13 ppm'e düştüğü görülmüştür. Yüzey aktif madde olarak SDS kullanımının 4-klorofenölü türevi olan 2-klorofenole dönüştürdüğü yani ortamdaki kirleticiyi mineralize etmediği ortaya çıkmıştır.

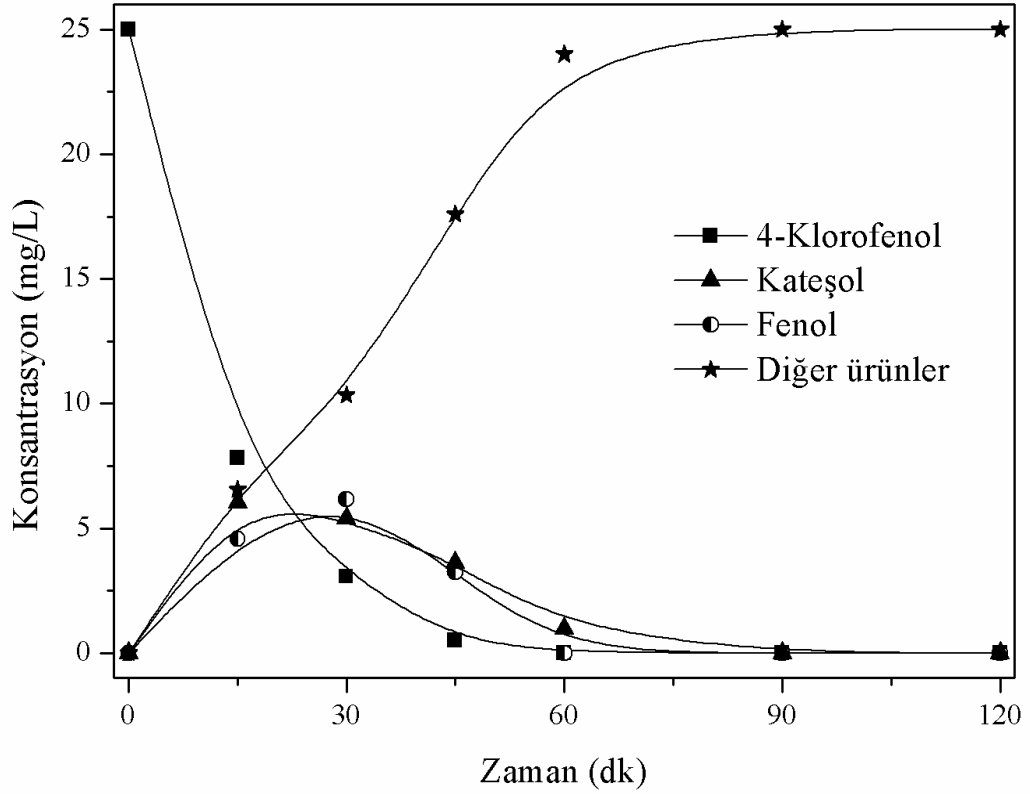
Santos ve diğ. (2002), yaptıkları çalışmada fenolün tamamen mineralizasyonu açısından kateşol oluşumunun, hidrokinon ve benzokinon oluşumundan daha avantajlı olduğunu belirtmişlerdir. Çünkü kateşol, reaksiyonun ilerleyişinde önce oksalik asite bozunmakta ve ardından H₂O ve CO₂ meydana gelmektedir ancak hidrokinon ve benzokinonun H₂O ve CO₂'e dönüşümü daha uzun süre gerektirmektedir.



Şekil 4.26: ZnTi-4 (ZnAc/TiCl₄) katalizörü varlığında gerçekleştirilen fotokatalitik 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı.



Şekil 4.27: ZnTiO₃ (10 SDS) katalizörü varlığında gerçekleştirilen fotokatalitik 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı.



Şekil 4.28: ZnTi-4(7CuO) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı.

ZnTi-4 (7CuO) katalizörü varlığında gerçekleşen 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı (Şekil 4.28) incelendiğinde ise, reaksiyonun ilk evrelerinde hızlı bir yan ürün artışıyla 30 dakika sonunda fenol 6 ppm'e, kateşol 5,5 ppm'e ulaşmıştır. Bunu takiben 90 dk sonunda tam mineralizasyonun gerçekleştiği görülmektedir. Konsantrasyon profillerinde diğer ürünler olarak belirtilen kısa zincirli asitlerin oluşumunun en fazla ZnTi-4 (7CuO) katalizörü varlığında meydana geldiği görülmüştür.

4.2.5.2. ZnTi-4, ZnTi-4(10SDS), ZnTi-4(7CuO) ve ZnTi-4(7Fe₂O₃) Katalizörleri Varlığında Güneş Işığı Altında Gerçekleştirilen 4-Klorofenol Bozunma Reaksiyonları

ZnTi-4, ZnTi-4(10SDS), ZnTi-4(7Fe₂O₃) katalizörleri varlığında güneş ışığı altında gerçekleştirilen reaksiyonların aktiviteleri kendi grupları içerisinde en yüksek değerlere ulaşmıştır. Ayrıca UV ışınması altında Fe₂O₃'den daha yüksek aktivite gösteren %7 CuO katkılı katalizör de kıyaslama amacıyla güneş ışığı altında yapılan reaksiyonların ürün dağılımı incelemelere dahil edilmiştir. Güneş ışığı altında gerçekleştirilen 4-klorofenol

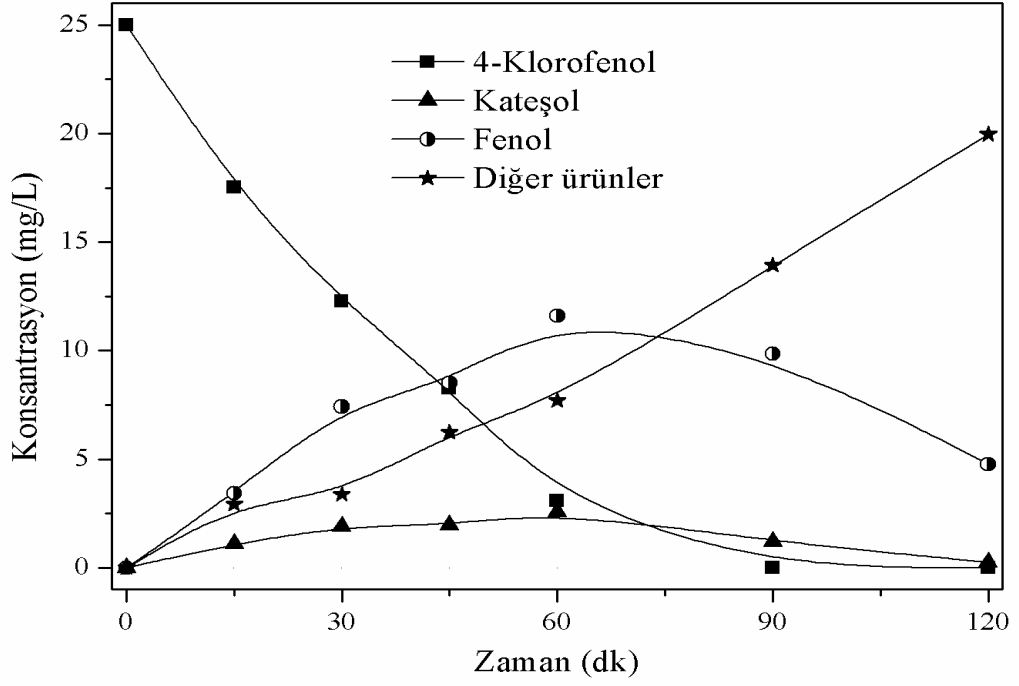
bozunma reaksiyonlarına ait ürün dağılımları bu nedenlerle dört katalizör kullanılarak ele alınmıştır.

ZnTi-4, ZnTi-4(10SDS), ZnTi-4(7CuO) ve ZnTi-4(7Fe₂O₃) katalizörleri varlığında yapılan 4-klorofenol bozunma reaksiyonlarına ait ürün dağılımları Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32’de görülmektedir. Konsantrasyon profillerinde tüm yan ürünlerin belli bir maksimum değere ulaştıktan sonra azaldığı görülmektedir.

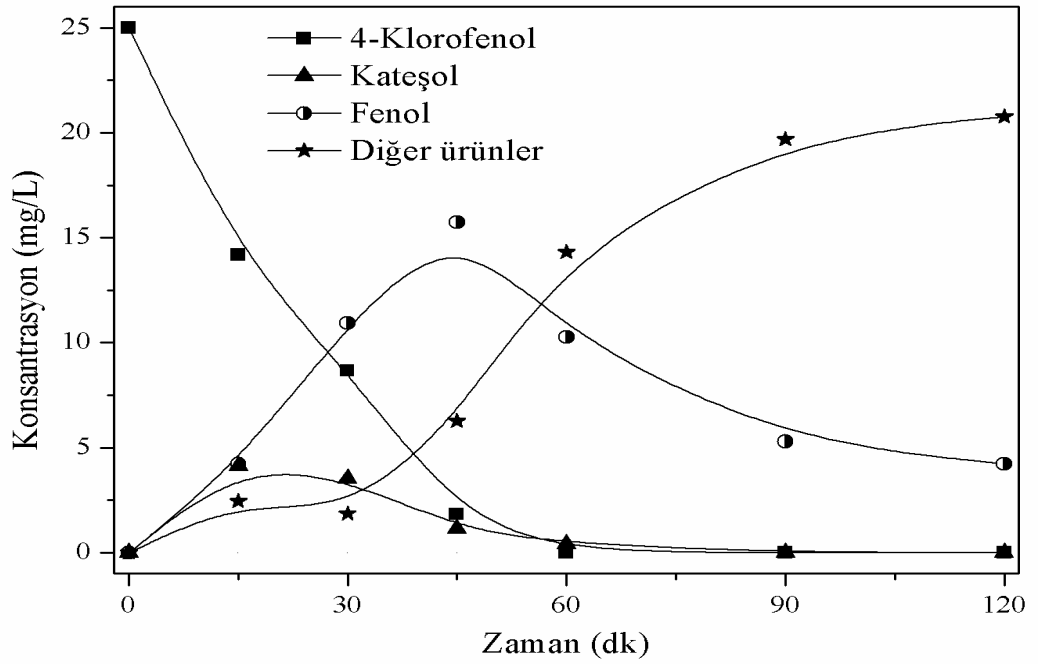
ZnTi-4 katalizörünün güneş ışığı altındaki reaksiyonu, UV ışığı altındakine oranla daha hızlı 4-klorofenol bozunumu (UV; 120dk’da, güneş; 90dk’da %100 4-klorofenol bozunumu) gerçekleştirmesine rağmen yan ürünleri tam olarak mineralize etmede etkili olamamıştır. Şekil 4.29 incelendiğinde ortamda fenol konsantrasyonun 60 dakika sonunda maksimum seviyeye (11,6 ppm) ulaştığı ve sonrasında zamanla azaldığı 120 dakika sonunda 4,8 ppm’e düştüğü görülmektedir.

ZnTi-4 (10SDS) katalizörü varlığında gerçekleşen 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı (Şekil 4.30) incelendiğinde ise fenol konsantrasyonunun maksimum değerinin (15,7 ppm) 45 dakikada ortaya çıktığı ve daha sonra azaldığı 120 dakika sonunda en düşük değerine (4,2 ppm) ulaştığı görülmüştür.

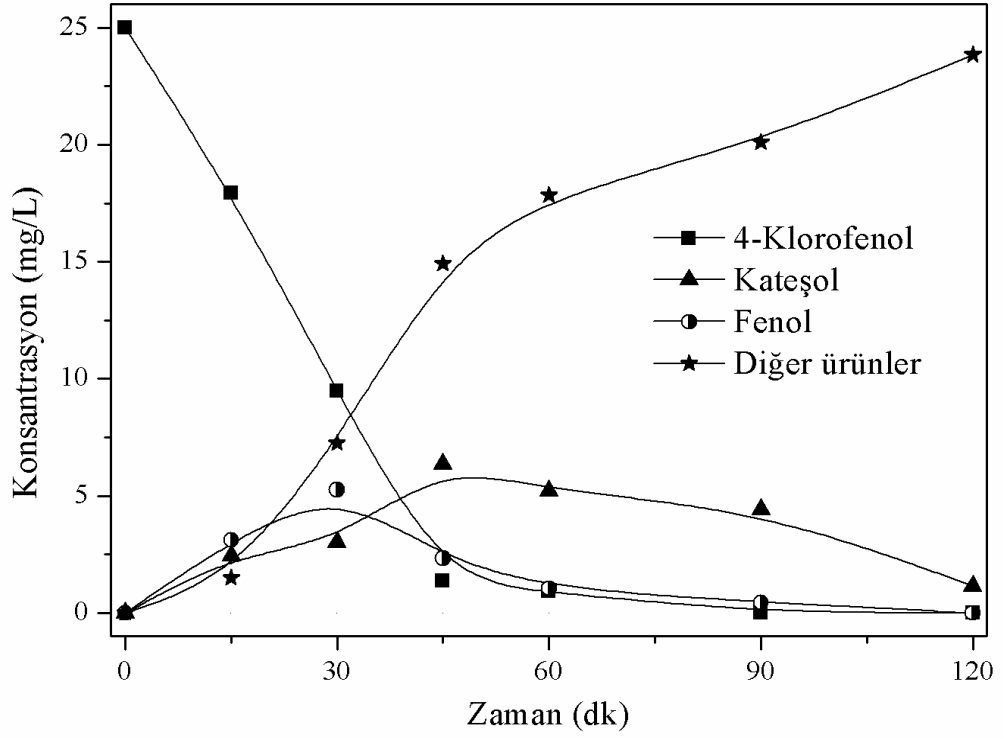
ZnTi-4(10SDS) katalizörü varlığında güneş ışığı altında gerçekleşen fotokatalitik olarak 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı (Şekil 4.30) aynı katalizörün UV ışık kaynağı altında gerçekleştirilen reaksiyonuna ait ürün dağılımı (Şekil 4.27) ile kıyaslanarak incelendiğinde en büyük farklılığın güneş ışığı altında 2-klorofenol oluşumuna rastlanmamasıdır. Bunun yerine diğer tüm güneş ışığı altında yapılan reaksiyonlarda olduğu gibi fenol yan ürün olarak daha yüksek miktarda ortaya çıkmıştır. UV ışık altında olduğu gibi güneş ışığı altında da 120 dakika sonunda yüzey aktif madde modifikasyonu ile hazırlanan katalizör tam mineralizasyona ulaşamamıştır.



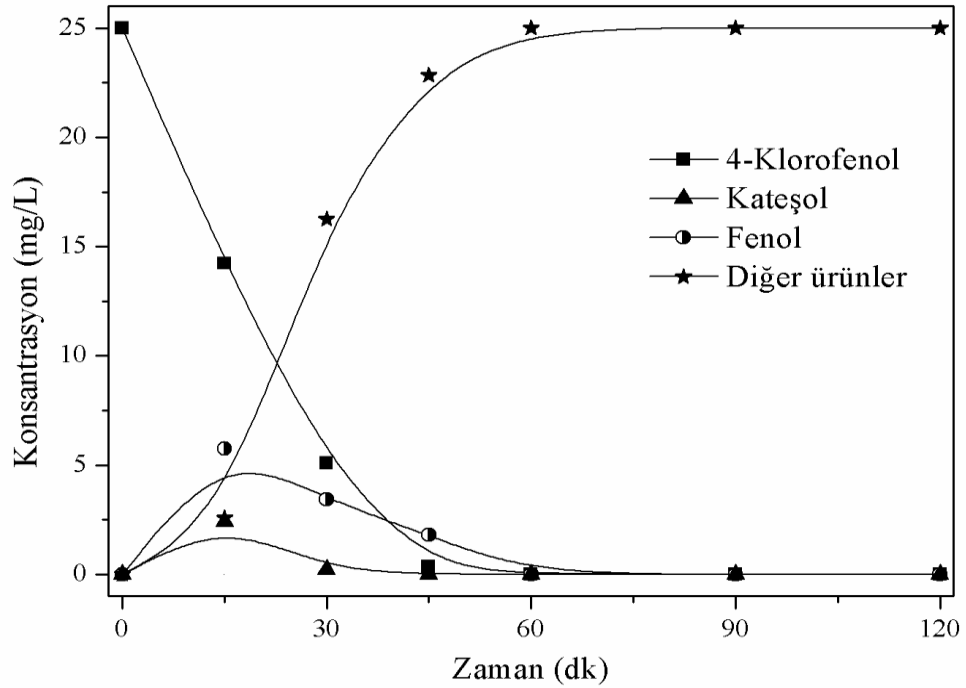
Şekil 4.29: ZnTi-4 (ZnAc/TiCl₄) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı.



Şekil 4.30: ZnTi-4(10SDS) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı.



Şekil 4.31: ZnTi-4(7CuO) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı.



Şekil 4.32: ZnTi-4(7Fe₂O₃) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı.

ZnTi-4(7CuO) katalizörü kullanılarak güneş ışığı altında gerçekleştirilen fotokatalitik reaksiyon esnasındaki yan ürün dağılımları Şekil 4.31’te gösterilmiştir. Bu ürün dağılımları UV ışık altında aynı katalizör varlığında gerçekleştirilen fotokatalitik reaksiyon esnasındaki yan ürün dağılımlarını gösteren Şekil 4.28 ile kıyaslandığında; fenol konsantrasyonunun güneş ışığı altında reaksiyonun ilk 30 dakikasında daha da arttığı (5,2 ppm) ayrıca kateşol miktarının maksimum olma süresinin 30 dakikadan 45 dakikaya kaydığı görülmektedir.. Bunun sonucu olarak daha uzun sürede mineralizasyon ürünlerine ulaşılmaktadır. Fenolün reaksiyonun ilerleyen safhalarında (30-60 dakika) fotokatalitik olarak bozunumu sonrasında yan ürün olarak kateşol oluşumu artmış ve 6,2 ppm’e ulaşmıştır. Bu aşamadan sonra mineralizasyona doğru reaksiyon ilerlemiş olsada 120 dakika sonunda tam mineralizasyona ulaşılamamıştır.

Tez kapsamında hazırlanan tüm katalizörler arasında ZnTi-4 ($7\text{Fe}_2\text{O}_3$) katalizörü varlığında güneş ışığı altında gerçekleştirilen fotokatalitik reaksiyon ile çok daha kısa sürede (45 dakika) %100 4-klorofenol dönüşümü ayrıca 60 dakika sonunda tam mineralizasyon sağlanabilmiştir. Ürün dağılımları incelendiğinde, fenol ve kateşol reaksiyonun ilk 15 dakikasında 5,7 ppm ve 2,4 ppm değerlerine ulaştıktan sonra azalmaya başlamışlardır. Diğer reaksiyonlardan farklı olarak diğer ürünler olarak belirtilen kısa zincirli asitlerin konsantrasyonlarında oldukça fazla artış görülmüştür. Bozunmanın tamamlandığı 45’nci dakika sonunda kısa zincirli asitleri içeren ürün konsantrasyonunun 22,8 ppm’e ulaştığı anlaşılmıştır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, nano boyutlu $ZnTiO_3-TiO_2$ karışık oksit yapıda katalizörler varlığında su kirleticilerinden biri olan 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, farklı çinko ve titanyum kaynakları kullanılarak sol-jel yöntemiyle $ZnTiO_3-TiO_2$ karışık oksit katalizörleri hazırlanmıştır. Bunun yanısıra fotokatalitik etkinliği iyileştirmek amacıyla, $ZnTiO_3-TiO_2$ ikili oksit yapıya çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş farklı metal oksitler (Fe_2O_3 , Co_3O_4 , CuO) ve yüzey aktif maddeler (CTAB, HTAB, SDS) ilave edilmiş ve aktiviteleri karşılaştırılmıştır.

$ZnTiO_3-TiO_2$ karışık oksit katalizörleri, titanyum (IV) izopropoksit, titanyum tetraklorür ve titanyum n-bütoksit gibi farklı titanyum kaynakları, çinko asetat ve çinko klorür gibi farklı çinko kaynakları kullanılarak sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Farklı titanyum ve çinko kaynağı katalizör yüzey alanında bir değişiklik yaratmıştır. Özellikle, çinko asetat ile hazırlanan katalizörde yüksek yüzey alanını elde edilmiştir. Ayrıca, yüzey aktif madde (YAM) ve metal oksit (MO) katkılarının da yüzey alanı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Yüzey aktif maddeler arasında SDS, saf katalizörün yüzey alanını az da olsa arttırabilmiştir. Metal oksit katkıların tamamı ise yüzey alanı üzerinde daha olumlu etki göstermiştir. Fe_2O_3 ilavesi ile hazırlanmış karışık oksit katalizörün tüm katalizörler içerisinde en yüksek BET yüzey alanına sahip olduğu anlaşılmıştır.

SEM görüntüleri sonucunda katalizörlerin ortalama tane boyutlarının karışık oksit yapıya yüzey aktif madde ve metal oksit ilavesiyle azaldığı ve $ZnTi-4(7Fe_2O_3) < ZnTi-4(10SDS) < ZnTi-4$ sırasında olduğu belirlenmiştir. $ZnTi-4(7Fe_2O_3)$ katalizörüne ait tane boyutu 20-50 nm olarak ölçülmüştür. Bu katkıların $ZnTiO_3-TiO_2$ yapısı ile iyi bir etkileşim içerisinde olduğu anlaşılmıştır. Gerek tane boyutundaki azalma ve gerekse yüzeydeki homojen dağılım $ZnTi-4(7Fe_2O_3)$ katalizörünün yüksek bozunma etkinliği göstermesinde önemli bir rol oynamıştır.

Titanyum (IV) izopropoksit, titanyum tetraklorür ve titanyum n-bütoksit gibi farklı titanyum kaynakları, çinko asetat ve çinko klorür gibi farklı çinko kaynakları

kullanılarak hazırlanan katalizörlerinin XRD diyagramlarında yapısal bazı farklılıklar belirlenmiştir. Kullanılan kaynağa göre yapıda rutil-TiO₂, anataz TiO₂, hegzagonal ZnTiO₃, kübik ZnTiO₃ fazlarının varlığı görülmüştür. Sadece ZnTi-4(ZnAc/TiCl₄) katalizörünün bu dört fazı da içerdiği ve bu sayede yüksek aktivite gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Yüzey aktif madde ZnTi-4(YAM) ve metal oksit katkılı ZnTi-4(MO) karışık katalizörlerin XRD diyagramlarında ise yapıdaki faz dağılımının değiştiği görülmüştür. Katkılı katalizörlerin bünyelerinde sadece rutil-TiO₂ ve hegzagonal-ZnTiO₃ fazlarının bulunduğu XRD analiziyle tespit edilmiş olup metal oksit katkılı katalizörlerin XRD diyagramlarında ayrıca CuO, Fe₂O₃ ve Co₃O₄'e piklerine de rastlanmıştır. XRD analizleri sonrasında yapılan hesaplamalar sonucunda kristal boyutu sıralaması ZnTi-4(7Co₃O₄) > ZnTi-4(7CuO) > ZnTi-4(7Fe₂O₃) şeklinde bulunmuş ve bu sonucun 4-klorofenol bozunma etkinliği ile uyum içerisinde olduğu sonucuna varılmıştır.

ZnTi-4 katalizörü üzerine YAM katkısı ile yapıdaki hegzagonal ZnTiO₃ fazı ve rutil TiO₂ fazı artmıştır. Buna karşılık kübik ZnTiO₃ ve anataz TiO₂ fazları ise kaybolmuştur. Ayrıca yapıya YAM ilavesi ile ZnTiO₃ fazına ait kristal boyut değişmiş ve saf haline göre karakteristik piklere ait 2θ açılarında azalma olmuştur. Bu da yüzey aktif maddelerin yapıya girdiğini göstermektedir.

Hazırlanan katalizörlerin bant boşluğu enerjileri difüz reflektans spektrofotometresinde (DRS) tayin edilmiştir. Saf ZnTi-4 katalizörüne ait bant boşluk enerjisi 3.01 eV olarak hesaplanmıştır. YAM katkısının bant boşluk enerjileri üzerine etkisinin az olduğu ancak metal oksit ilaveleri ile bant boşluk enerjilerinin oldukça fazla değiştiği anlaşılmıştır. ZnTi-4 katalizörüne metal oksit ilavesi ile daha yüksek dalga boylarına doğru kaymanın gerçekleştiği görülmektedir. Kaymanın daha yüksek dalga boylarına doğru olması ile bant boşluk enerjilerinde bir azalma gözlenmiştir. Metal oksit katkılı bu katalizörlerin bant boşluk enerjilerinde meydana gelen azalma bozunma etkinliğini arttırmıştır. 4-klorofenol bozunma reaksiyonlarında güneş ışığı altında en aktif olan Fe₂O₃ katkılı ZnTi-4 (7Fe₂O₃) katalizörünün bant boşluk enerjisi 2,82 eV değerine düşmüştür.

Fotokatalitik aktivite açısından büyük önem taşıyan OH⁻ varlığını ve yapıdaki gerilme/titreşimleri belirlemek amacıyla katalizörlerin FTIR analizleri yapılmış ve spektrumlar karşılaştırılmıştır. Parmak izi bölgesi olarak adlandırılan bölgedeki 699 cm⁻¹, 585 cm⁻¹ ve 460 cm⁻¹'de ortaya çıkan karakteristik üçlü pikler Ti-O titreşim gerilmesine aittir. Bu gerilmeler TiO₆ grubunun varlığını göstermektedir.

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. Diğer YAM katkılı katalizörlerden farklı olarak SDS ilavesiyle hazırlanmış katalizörde 3400 cm⁻¹ civarındaki -OH grubu belirginleşmiştir. Ayrıca 1620 cm⁻¹ civarında yine -OH grubuna ait pikler gözlenmiştir. Hidroksil grubunun en fazla SDS katkılı katalizörün yapısında yer alması fotokatalitik aktiviteyi olumlu etkilemiştir.

Metal oksit katkısı ise FTIR spektrumlarındaki piklerde önemli bir değişiklik meydana getirmemekle beraber sadece parmak izi bölgelerinde ufak kaymalar meydana gelmiştir. Bu kaymaların yapıya ilave edilen metal oksit ile katalizörün etkileşiminden kaynaklandığı bilinmektedir (Chen ve diğ., 2013). Ayrıca FTIR analizleri neticesinde ortaya çıkan gerilmeler sayesinde Cu-O, Zn-O, Ti-O, Ti-O-Ti titreşimleri literatür bilgileriyle uyum içerisindedir. Tüm metal oksit katkılı katalizörlerin FTIR spektrumlarında 3400 cm⁻¹ civarında (-OH) grubu varlığını göstermektedir. Fe₂O₃ ve CuO katkılı katalizörlerin yapısında Co₃O₄ katkılı katalizöre oranla daha fazla (-OH) konsantrasyonu elde edilmiştir. Bu sonuçla, yüksek (-OH) iyonu varlığında Fe₂O₃ ve CuO katkılı katalizörler varlığında daha yüksek fotokatalitik aktivite elde edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, nano boyutta hazırlanan ve karakterizasyonları yapılan ZnTi-4, ZnTi-4(YAM) ve ZnTi-4(MO) katalizörleri UV ve güneş ışığı altında 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında test edilmiştir.

Gerek çinko kaynağında ve gerekse titanyum kaynağındaki farklılıklar fotokatalitik aktiviteyi etkilemiştir. Karışık oksit katalizör yapısındaki toplam ZnTiO₃ ve TiO₂ miktarları dikkate alındığında, ZnTiO₃ ve TiO₂'in bir arada bulunmasının aktivite

üzerine olumlu etki yarattığı görülmüştür. $ZnTiO_3$ - TiO_2 karışık oksit katalizörler arasında en yüksek aktiviteye %53 $ZnTiO_3$ ve %47 TiO_2 karışımı (ZnTi-4) varlığında ulaşılabilmektedir.

Çinko klorür ile hazırlanan katalizörlere ait bozunma hız sabitleri değerlendirildiğinde ZnTi-2 ($ZnCl_2/TB$) (0,532 mg/Ldk) > ZnTi-1 ($ZnCl_2/TiCl_4$) (0,214 mg/Ldk) > ZnTi-3 ($ZnCl_2/TIP$) (0,023 mg/Ldk) olduğu görülmüş ve ZnTi-2 katalizörü varlığında 240 dakika sonunda %100 4-klorofenol bozunma etkinliğine ulaşılmıştır. Çinko asetat kullanılarak hazırlanan katalizörlere ait reaksiyon hız sabitlerinin ise; ZnTi-4 ($ZnAc/TiCl_4$) (0,667 mg/Ldk) > ZnTi-6($ZnAc/TIP$) (0,380 mg/Ldk) > ZnTi-5 ($ZnAc/TB$) (0,269 mg/Ldk) olduğu görülmüştür. Bu katalizörler arasında; ZnTi-4($ZnAc/TiCl_4$)'ün 4-klorofenol bozunmasında daha etkili olduğu görülmüştür ve 120 dakika sonunda %100 4-klorofenol dönüşümü elde edilmiştir. Çinko asetat kullanımının BET yüzey alanına olumlu etkisinin ve ZnTi-4($ZnAc/TiCl_4$) katalizörünün diğerlerinden daha düşük kristal boyuta sahip olması bozunma reaksiyonundaki etkinliği açısından avantaj sağlamıştır. Ayrıca, ZnTi-4 katalizörüne yüzey aktif madde ve metal oksit katılarak aktivitesinin geliştirilmesi konusunda yapılan çalışmalar da olumlu sonuç vermiştir.

YAM katkısı ile hazırlanmış katalizörlerde yapıdaki YAM farklılığı ve oranı bozunma süresini ve 4-klorofenol dönüşümünü etkilemiştir. %10 SDS katkılı katalizörün en yüksek bozunma etkinliği gösterdiği anlaşılmıştır. Bu orandan daha fazla YAM yüklemelerinde aktivitede düşüş olmuştur. Ayrıca farklı YAM katkılarının da aktivite üzerine etki yaptığı görülmüştür. %10HTAB, %10CTAB ve %10SDS katkılı ZnTi-4 katalizörleri UV-B ışık kaynağı altında test edilmiş ve %10 SDS katkılı ZnTi-4 katalizörü varlığında 90 dakika sonunda %100 4-klorofenol dönüşümüne ulaşılmıştır. Bozunma hız sabitleri karşılaştırıldığında ZnTi-4 (10SDS) (0,715 mg/Ldk) > ZnTi-4(10HTAB) (0,582 mg/Ldk) > ZnTi-4 (10CTAB) (0,565 mg/Ldk) şeklinde olduğu görülmüştür.

ZnTi-4 katalizörüne farklı metal oksit ilavesinin ve metal oksit oranının aktivite üzerinde etkili olduğu görülmüştür. CuO ilavesinin UV-B ışık altında bozunma hızını ve 4-klorofenol dönüşümünü yükselttiği anlaşılmıştır. Ağırlıkça %7 oranında CuO

ilavesi diğer CuO oranlarına kıyasla daha yüksek aktivite sağlamıştır. Farklı metal oksit katkılı katalizörlerin bozunma hızları karşılaştırıldığında ZnTi-4(7CuO) (0,992 mg/Ldk) > ZnTi-4(7Fe₂O₃) (0,576 mg/Ldk) > ZnTi-4(7Co₃O₄) (0,476 mg/Ldk) şeklinde olduğu anlaşılmıştır. UV-B ışınması altında 60 dakika sonunda ZnTi-4(7CuO) katalizörü varlığında %100 4-klorofenol bozunması sağlanmıştır.

Güneş ışığı altında yapılan reaksiyonlarda ise %10 CTAB, %10 HTAB ve %10 SDS oranında YAM katkılı ZnTi-4 katalizörleri test edilmiştir. YAM kullanılarak hazırlanan katalizörler arasında ZnTi4-(10SDS) katalizörü ile 60 dakikada %100 4-klorofenol bozunma etkinliğine ulaşmıştır. YAM olarak CTAB ve HTAB kullanımının katalizör aktivitesine olumlu etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Bu yüksek molekül ağırlıklı yüzey aktif maddelerin nano ZnTiO₃-TiO₂ karışık oksit yapısındaki porları kapatarak aktiviteyi olumsuz etkilediği düşünülmektedir.

%7 CuO, %7 Fe₂O₃ ve %7 Co₃O₄ katkılı ZnTi-4 katalizörleri güneş ışığı altında 4-klorofenol'ün bozunma reaksiyonlarındaki aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Bütün metal oksit katkılı katalizörler ZnTi-4 katalizörünün aktivitesini geliştirmiştir. Ancak %7Fe₂O₃ katkılı katalizör daha kısa sürede (45 dakika) tam bozunma sağlayabilmiştir. ZnTi-4 (7CuO) katalizörü ile 60 dakika sonunda %96 4-klorofenol dönüşümüne ulaşılırken, ZnTi-4 (7Co₃O₄) katalizörü ile 60 dakika sonunda %89 4-klorofenol dönüşümü elde edilmiştir. Farklı metal oksit katkılı katalizörlerin bozunma hızları karşılaştırıldığında; ZnTi-4 (7Fe₂O₃) (1,471 mg/Ldk) > ZnTi-4 (7CuO) (0,797 mg/Ldk) > ZnTi-4 (7Co₃O₄) (0,463 mg/Ldk) şeklinde olduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak, 45 dakika sonunda ZnTi-4 katalizörünün bozunma etkinliği ZnTi-4 (7Fe₂O₃) katalizörüyle %33 kadar iyileştirilebilmiştir. ZnTi-4 (7Fe₂O₃) katalizörünün yüzey alanının diğerlerine oranla yüksek olmasının yanı sıra bant boşluk enerjisinin ve tane boyutunun düşük olması ve metal oksit katkılı katalizörler arasında hegzagonal ZnTiO₃ fazının yüksek olması gibi etkenlerin bir araya gelerek aktivite üzerinde oldukça olumlu etki gösterdiği düşünülmektedir. Bu kaydedeğer gelişme kirleticilerin atık suların uzaklaştırılması konusunda yapılacak çalışmalara ışık tutmaktadır.

Farklı yüzey aktif madde ve metal oksitlerle hazırlanan ZnTiO₃-TiO₂ karışık oksit katalizörleri ile yapılan reaksiyonlara ait ürün dağılımları değerlendirildiğinde temel yan

ürünlerin Fenol (Ph; karbolik asit), Kateşol (CT; 2-hidroksifenol) ve 2-Klorofenol (2-CP) olduğu belirlenmiştir.

ZnTi-4(10SDS) katalizörü varlığında UV ışık altındaki fotokatalitik reaksiyon süresince yan ürünler arasında 2-klorofenol'e rastlanmıştır. Yüzey aktif madde olarak SDS kullanımını 4-klorofenol'ü yüksek bir oranda dönüştürse bile reaksiyon sonunda izomeri olan 2-klorofenol oluşturduğu yani ortamdaki kirleticiyi tam olarak mineralize etmediği anlaşılmıştır.

ZnTi-4(7CuO) katalizörü varlığında UV ışık altında gerçekleşen fotokatalitik 4-klorofenol bozunmasına ait ürün dağılımı incelendiğinde ise, 90 dk sonunda tam mineralizasyonun gerçekleştiği görülmüştür. Konsantrasyon profillerinden kısa zincirli asitlerin oluşumunun (asetik asit, oxalik asit, maleik asit) en fazla ZnTi-4(7CuO) katalizörü varlığında meydana geldiği anlaşılmıştır.

UV-B ile yapılan reaksiyonlara kıyasla, ZnTi-4, ZnTi-4(10SDS), ZnTi-4(7Fe₂O₃) katalizörleri varlığında güneş ışığı altında daha kısa sürede yüksek bozunma etkinlikleri elde edilmiştir.

Tablo 5.1 incelendiğinde, katkısız ZnTi-4 katalizörü daha fazla ZnTiO₃ fazına sahip olmasına karşın bunun sadece %19'u hegzagonal ZnTiO₃'e aittir. Yüzey aktif madde katkılı katalizörlerde yapının aktiviteyle ilişkisi incelendiğinde hegzagonal ZnTiO₃ fazı fazla olan katalizörün daha aktif olduğu görülmüştür. Metal oksit katkılı katalizörler de ise, aynı şekilde hegzagonal ZnTiO₃ miktarı yüksek olan katalizörün diğerlerine oranla daha aktif olduğu ortaya çıkmıştır.

Tablo 5.1: Yüzey Aktif Madde ve Metal Oksit ilave edilerek hazırlanmış ZnTiO₃-TiO₂ karışık oksit katalizörlerinin yapısı ve güneş ışığı altında 45 dk sonundaki 4-klorofenol bozunma etkinlikleri (%)

Katalizör	Kristalit Boyut (nm)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Bant Boşluk Enerjisi (eV)	% Faz Dağılımları		Bozunma Etkinliği (%)
				ZnTiO ₃	TiO ₂	
ZnTi-4 (ZnAc/TiCl ₄)	44.1	4.29	3.01	%53 % 19H-%34K	%47 % 17A-%30R	67
ZnTi-4(10HTAB)	33.4	3.24	2.99	%31 %31H	%69 %69R	66
ZnTi-4(10CTAB)	39.3	1.96	2.97	%34 %34H	%66 %66R	69
ZnTi-4(10SDS)	25.2	4.36	2.96	%48 %48H	%52 %52R	93
ZnTi-4(7Co ₃ O ₄)	35.6	4.93	2.86	%29 %29H	%64 %64R	76
ZnTi-4(7CuO)	31.1	4.34	2.89	%31 %31H	%62 %62R	93
ZnTi-4(7Fe ₂ O ₃)	23.7	5.30	2.82	%33 %33H	%60 %60R	100
H:Hegzagonal ZnTiO ₃ K:Kübik ZnTiO ₃ R:Rutil TiO ₂ A:Antaz TiO ₂						

ZnTi-4($7\text{Fe}_2\text{O}_3$) katalizörü varlığında güneş ışığı altında diğer katalizörlerden farklı olarak, daha kısa sürede (45 dakika) %100 4-klorofenol dönüşümü ve 60 dakika sonunda tam mineralizasyona ulaşılmıştır. Ayrıca reaksiyon sonunda sadece kısa zincirli asitlerin tespit edilmesi diğer YAM ve metal oksit katkılı katalizörlere göre üstünlük sağlamıştır.

Sonuç olarak;

- Hegzagonal ve kübik ZnTiO_3 , rutil ve anataz TiO_2 yapıyı içeren $\text{ZnTiO}_3\text{-TiO}_2$ karışık oksit katalizörleri sol-jel yöntemiyle hazırlanarak ilk defa 4-klorofenol'ün fotokatalitik bozunmasında test edilmiş ve etkin fotokatalitik bozunma sağlanmıştır.
- Tüm çinko ve titanyum kaynakları dikkate alındığında çinko asetat ve TiCl_4 kullanılarak hazırlanan ZnTi-4 katalizörü ile 4-klorofenol'ün daha kısa sürede tam mineralizasyona ulaşılmıştır.
- YAM ve metal oksit ilaveleri sonrası aktivitenin hegzagonal ZnTiO_3 faz miktarıyla ilişkili olduğu anlaşılmıştır.
- ZnTi-4(ZnAc/TiCl_4) katalizörü üzerine yüzey aktif madde olarak SDS'nin ilavesi sonrası aktivite UV ve güneş ışığı altında iyileşmiştir. Ancak yan ürün dağılımları incelendiğinde kirleticinin tam olarak giderilemediği anlaşılmıştır.
- Tüm reaksiyonlar ve hazırlanan katalizörler dikkate alındığında güneş ışığının UV ışık kaynağından daha etkili olduğu anlaşılmıştır.
- ZnTi-4 katalizörü üzerine ilave edilen YAM oranının %10 olması halinde en yüksek bozunma etkinliği sağlanmıştır.
- ZnTi-4 katalizörü üzerine CuO ilavesi UV ve güneş ışığı altında 4-klorofenol'ün bozunma etkinliğini iyileştirmiştir. UV ışık altında 60 dakika sonunda %100 4-klorofenol bozunması sağlanmıştır.
- ZnTi-4 katalizörü üzerine ilave edilen metal oksit oranının %7 olması halinde en yüksek 4-klorofenol dönüşümüne ulaşılmıştır.
- ZnTi-4 katalizörü üzerine %7 Fe_2O_3 ilavesiyle güneş ışığı altında en yüksek 4-klorofenol bozunma etkinliğine ulaşılmıştır. Doğal güneş ışığı altında 45 dakika sonunda %100 4-klorofenol bozunması ve tam mineralizasyon sağlanabilmiştir.

Bu tez çalışmasının neticesinde, nano yapıda sentezlenmiş $ZnTiO_3-TiO_2$ karışık katalizörleri 4-klorofenol'ün bozundurulmasında kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin 4-klorofenol gibi bir kirleticinin atık sulardan uzaklaştırılması konusunda yapılacak çalışmalara ışık tutacağı ve literatürde bu konudaki boşluğu dolduracağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

ABDULLAH, A. H., GAYA, U. I., ZAINAL, Z., HUSSEIN, M. Z., 2009, Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: Intermediates, influence of dosage and inorganic anions, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 57–63.

ADAV S S, CHEN M Y, LEE D J, REN N Q, 2007, Degradation of phenol by *Acinetobacter* strain isolated from aerobic granules, *Chemosphere*, 67(8), 1566–1572.

AKBAL, F., BALKAYA, N., 2002, Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri, *YTÜD*, 2002/4.

ALFANO, O. M., SATUF, M. L., BRANDI, R. J., CASSANO, A. E., 2008, Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, 37–49.

ALHAKIMI, G., GEBRIL, S., STUDNICKI, L. H., 2003, Comparative photocatalytic degradation using natural and artificial UV-light of 4-chlorophenol as a representative compound in refinery wastewater, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 103–109.

ARAI, H., YAMADA, T., EGUCHI, K., SEIYAMA, T., 1986, Catalytic Combustion of Methane Over Various Perovskite-type Oxides, *Applied Catalysis*, 26, 265.

BAHNEMANN, D., BOCKELMAN, D., GOSLICH, R., 1991, Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO₂ Suspensions, *Solar Energy Materials*, 24, 564-583.

BANDARA, J., KLEHM, U., KIWI, J., 2007, Raschig rings-Fe₂O₃ composite photocatalyst activate in the degradation of 4-chlorophenol and Orange II under daylight irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 76, 73–81.

BHOWMIK, R.N., NARESH. N., 2010, Structure, conductivity and complex impedance study of Co₃O₄ and Fe₃O₄ mixed spinel ferrites, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 8, 40-52.

CARPIO, E., ZUNIGA, P., PONCE, S., SOLIS, J., RODRIGUEZ, J., ESTRADA, W., 2005, Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ catalysis supported on activated carbon, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 228, 293-298.

CHAI, Y. L., CHANG, Y. S., CHEN, G. J., HSIAO, Y. J., 2008, The effects of heat-treatment on the structure evolution and crystallinity of ZnTiO₃ nano-crystals prepared by Pechini process, *Mater. Res. Bull.*, 43, 1066–1073.

CHANG C.C., CHEN J.Y., HSU T.L., LİN C.K., CHAN C.C., 2008, Photocatalytic properties of porous TiO₂/Ag thin films, *Thin Solid Films*, 516 1743-1747.

CHANG, Y. S., CHANG, Y. H., CHEN, I. G., CHEN, G. J., CHAI, Y. L., 2002, Synthesis and characterization of zinc titanate nano-crystal powders by sol-gel technique, *J. Cryst. Growth*, 243, 319–326.

CHANG, Y. S., CHANG, Y. H., CHEN, I. G., CHEN, G. J., CHAI, Y. L., FANG, T. H., WU, S., 2004, Synthesis, formation and characterization of ZnTiO₃ ceramics, *Ceram. Int.*, 30, 2183–2189.

CHAUDHARY, A.J., GRIMES, S.M., 2008, A combined photolytic–electrolytic system for the simultaneous recovery of copper and degradation of phenol or 4-chlorophenol in mixed solutions, *Chemosphere*, 72, 1636–1642.

CHEN, S., ZHANG, Y., HAN, W., WELLBURN, D., LIANG, J., LIU, C., 2013, Synthesis and magnetic properties of Fe₂O₃–TiO₂ nano-composite particles using pulsed laser gas phase evaporation–liquid phase collecting method, *Applied Surface Science*, 283, 422–429.

COOPER, W., ZIKA, P. R., 1983, Photochemical Formation of Hydrogen Peroxide in Surface and Ground Waters Exposed to Sunlight, *Science*, 200, 22, 711-712.

DİLLER, E., 2010, Sulu Ortamda Bulunan Azo Boyar Maddelerinin Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemi ile Parçalanması ve Kinetik Parametrelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

DOĞAN, M., 2004, 21. Yüzyılın Teknolojisi Nanoteknoloji, *Popüler Bilim Dergisi*, 128, 32-36

DRAPER, W. M., CROSBY, D. G., 1984, Solar Photooxidation of Pesticides in Dilute Hydrogen Peroxide, *J. Agric. Food. Chem.*, 32, 2, 231- 237.

DULIN, F. H., RASE, D. E., 1960, Phase equilibria in the system ZnO–TiO₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 125–131.

EINARSRUD, M. A., WANG, G., SELBACH, S. M., YU, Y., ZHANG, X., GRANDE, T., 2009, Hydrothermal synthesis and characterization of KNbO₃ nanorods, *CrystEngComm*, 11, 1958-1963.

ESPLUGAS, S., GIMENEZ, J., CONTRERAS, Z., PASCUAL, E., RODRIGUEZ, M., 2002, Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Research*, 36, 1034–1042.

FAN, C. M., WANG, Y. W., YUAN, P. H., WANG, Y., DING, G. Y., WANG, Y. F., 2012, Preparation of zinc titanate nanoparticles and their photocatalytic behaviors in the photodegradation of humic acid in water, *Ceramics International*, 38, 4173–4180.

FERRANDON, M., 2001, Mixed Metal Oxide – Noble Metal Catalysts for Total Oxidation of Volatile Organic Compounds and Carbon Monoxide, Doktora Tezi, Royal Institute of Technology, Stockholm.

FOX, M. A., DULAY, M. T., 1993, Heterogeneous Photocatalysis, *Chemical Reviews*, 93, 341-357.

FUJISHIMA, A., RAO, T. N. , TRYK, D.A., 2000, TiO₂ Photocatalysts and Diamond Electrodes, *Electrochimica Acta*, 45, 28, 4683-4690.

FULLER, M., GRIFFITHS, P., 1978, Diffuse reflectance measurements by infrared Fourier transform spectrometry, *Analytical Chemistry*, 50(13), 1906–1910.

GAO, B., LIM, T., M., SUBAGIO, D. P., LIM, T., Zr-doped TiO₂ for enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A, 2010, *Applied Catalysis A: General*, 375, 107-115.

GLAZE, W. H., KENNEKE, J. F., FERRY, J. L., 1993, Chlorinated Byproducts from the TiO₂- Mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetra Chloroethylene in Water, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 27, 177-184.

GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ, T., 2007, Nanoboyutlu Bakır İçeren İkili 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.

HAAG. W. R., YAO, C. C. D., 1992, Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1005-1013.

HAARSTRICK, A., KUT, O.M., HEINZLE, E., 1996, TiO₂-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3, 817-824.

HABIBI, M. H., MIKHAK, M., 2012, Titania/zinc oxide nanocomposite coatings on glass or quartz substrate for photocatalytic degradation of direct blue 71, *Applied Surface Science*, 258, 6745– 6752.

HISIEH, 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

HOU, L., HOU, Y. D., ZHU, M. K., TANG, J., LIU, J. B., WANG, H., YAN, H., 2005, Formation and transformation of ZnTiO₃ prepared by sol–gel process. *Mater. Lett.*, 59, 197–200.

HOU, Y., LI, X.Y., ZHAO, Q.D., QUAN, X., CHEN, G.H., 2010, Electrochemically assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by ZnFe_2O_4 -modified TiO_2 nanotube array electrode under visible light irradiation, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 5098–5103.

JIANG, H., WANG, Q., ZANG, S., LI, J., WANG, Q., 2013, Enhanced photoactivity of Sm, N, P-tridoped anatase- TiO_2 nano-photocatalyst for 4-chlorophenol degradation under sunlight irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 261, 44–54.

JIN, W., SUN, H., BAI, Y., LIU, H., XU, N., 2009, Photocatalytic decomposition of 4-chlorophenol over an efficient N-doped TiO_2 under sunlight irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 201, 15–22.

JOTHIMURUGESAN, K., GANGWAL, S. K., 1998, Regeneration of zinc titanate H_2S sorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1929–1933.

JUN, H. K., LEE, T. J., RYU, S. O., KIM, J. C., 2001, A study of Zn-Ti-based. H_2S removal sorbents promoted with cobalt oxides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 3547–3556.

KAMBUR, A., 2010, Nano boyutlu Metal Oksit Katalizörlerinin Hazırlanması ve Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.

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.

KARADENİZ, M., 2004, Çevre sorunlarının giderilmesinde endüstriyel hammaddeler, *Kimya Teknolojileri Dergisi Yayınları*, 90.

KARUNAKARAN, C., SENTHILVELAN, 2005, Photocatalysis with ZrO_2 : oxidation of aniline, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 233, 1-8.

KATO, H., KUDO, A., 2002, Visible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO_2 and SrTiO_3 Photocatalysts Co-doped with Antimony and Chromium, *Journal of Physical Chemistry: B*, 106, 5029-5034.

KERKEZ, Ö., 2008, Nano Boyutlu Epoksidasyon Katalizörünün Sentezi ve Tanımlanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.

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, K. J., KANG, M. G., HAN, H. E., 1999, Enhanced photodecomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by deposition of CdS on TiO_2 , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 125, 119-125.

KIM, H. T., NAHM, S., BYUN, J. D., 1999, Low-fired (Zn, Mg)TiO₃ microwave dielectrics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 3476–3480.

KOCHANY, J., BOLTON, J. R., 1992, Mechanism of Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. 2. Measurement of Primary Rate Constants for Reaction of OH[•] Radicals with Benzene and Some Halobenzenes Using an EPR Spin-Trapping Method following the Photolysis of H₂O₂, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2, 262–265.

KÖSE D., 2013, Manyetik Nanopartikül Destekli Katalizör Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.

KSIBI, M., ELGHNIJI, K., HENTATI, O., MLAIK, N., MAHFOUDH, A., 2012, Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO₂/UV system: Kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity, *Journal of Environmental Sciences*, 24(3), 479–487.

LEE, Y. C., CHEN, P. S., 2012, Effect of Cu dopant on microstructure and phase transformation of ZnTiO₃ thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 520, 2672–2678.

LENNIKOV V.V., PEDRA, J. M., GOMEZ, J. J., G.F. de la Fuente, CARDA, J. B., 2007, In situ synthesis of composite MTiO₃–Al₂O₃ coatings via laser zone melting, *Solid State Sciences*, 9, 404–409.

LEUNG, W. S., WATTS, R. J., MILLER, G. C., 1992, Degradation of Perchloro ethylene by Fento's Reagent: Speciation on Pathway, *J. Environ. Qual.*, 21, 377–381.

LEW, S., SAROFIM, A. F., FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M., 1992, The reduction of zinc titanate and zinc oxide-solids, *Chem. Eng. Sci.*, 47, 1421–1431.

LI, A. D., KONG, J. Z., ZHAI, H. F., LI, H., YAN, Q. Y., MA, J., WU, D., 2009a, Preparation, characterization and photocatalytic properties of ZnTiO₃ powders, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 918–923.

LI, L., LIU, G., LI, G., QIU, X., 2009b, Synthesis of ZnO/titanate nanocomposites with highly photocatalytic activity under visible light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*, 481, 492–497.

LI, X., HOU, Y., ZHAO, Q., TENG, W., HU, X., CHEN, G., 2011, Capability of novel ZnFe₂O₄ nanotube arrays for visible-light induced degradation of 4-chlorophenol, *Chemosphere*, 82, 581–586.

LI, X., WANG, N., WANG, Y., QUAN, X., CHEN, G., 2009, Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method, *Chemical Engineering Journal*, 146, 30–35.

LIN, Y.H., ZHANG, Z.T., HUANG, S.L., LI, J.L., 2006, Preparation of nanometer rutile TiO₂ powder and its characteristics, *Chen Yi Heat Pipe Research Web Documents*

LIU, Y., LI, Y., WANG, Y., XIE, L., ZHENG, J., LI, X., 2008, Sonochemical synthesis and photocatalytic activity of meso- and macro-porous TiO₂ for oxidation of toluen, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 153-157.

LU, X., AI, Z., YANG, P., 2005, Degradation of 4-chlorophenol by a microwave assisted photocatalysis method, *Journal of Hazardous Materials B*, 124, 147–152.

LUBKIN, G. B., 1996, Power Applications of High Temperature Superconductors, *Physics Today*, 49, 48.

MAHSHID, S., ASKARI, M., GHAMSARI SASANI, M., 2007, Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution, *Journal of Materials Processing Technology*, 189, 296-300.

MALATI, M.A., 1995, The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water, *Environ. Tech*, 15, 1093-1099.

MANILAL, V.B., HARIDAS, A., ALEXANDER, R., 1992, Photocatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of Photodegradation Products, *Water Res.*, 26, 8, 1035-1038.

MCCORD, A.T., SAUNDER, H.F., U.S. Patent 2739019, *Ceram. Abstr.*, 1945, 24, 155.

MENG, M., LUO, J.Y., YAO, J.S., LI, X.G., ZHA, Y.Q., WANG, X., ZHANG, T.Y., 2009, One-step Synthesis of Nanostructured Pd-doped Mixed Oxides MO_x-CeO₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) for Efficient CO and C₃H₈ Total Oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 87, 92-103.

MEHOS, M.S., TURCHI, C.S., 1993, Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Groundwater, *Environmental Progress*, 12, 3, 194-199.

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.

MOHAMMADI, M. R., FRAY, D. J., 2010, Low temperature nanostructured zinc titanate by an aqueous particulate sol–gel route: Optimisation of heat treatment condition based on Zn:Ti molar ratio, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 947–961.

MUKHOPADHYAY, M., DASWAT, D. P., 2012, Photochemical degradation of chlorophenol industry wastewater using peroxy acetic acid (PAA), *Chemical Engineering Journal*, 209, 1–6.

MYLONAS, A., PAPACONSTANTINO, E., 1994, Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO₂ and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution, *Journal of Molecular Catalysis*, 92, 261-267.

- NAEEM, K., OUYANG, F., 2013, Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Journal of Environmental Sciences*, 25(2), 399–404.
- OBAYASHI, H., SAKURAI, Y., GEJO, T., 1976, Perovskite-type oxides as ethanol sensors, *J. Solid State Chem.*, 17, 299–303.
- ÖZDEMİR, S., BARDAKCI, T., 1999, Hydrogen sulfide removal from coal gas by zinc titanate sorbent, *Sep. Purif. Technol.*, 16, 225–234.
- ÖZTÜRK, K., KONYAR, M., YATMAZ, H. C., 2012, Sintering temperature effect on photocatalytic efficiencies of ZnO/TiO₂ composite plates, *Applied Surface Science*, 258, 7440–7447.
- PAIPITAK, K., TECHITDHEERA, W., PORNTHEERAPHAT, S., PECHARAPA, W., 2013, Influence of Ti and Zn Dopants on Structural Properties and Electrochromic Performance of Sol-Gel Derived WO₃ Thin Films, *Energy Procedia* 34, 689–696.
- PELIZETTI, E., PRAMURO, E., MINERO, C., 1990, Sunlight Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Aquatic Systems, *Waste Management*, 10, 65–71.
- PHANI, A. R., PASSACANTANDO, M., SANTUCCI, S., 2007, Synthesis of nanocrystalline ZnTiO₃ perovskite thin films by sol–gel process assisted by microwave irradiation, *J. Phys. Chem. Solids*, 68, 317–323.
- PHANI, A. R., SANTUCCI, S., 2001, Effect of annealing temperature in the formation of rhombohedral phase in cubic-zinc titanium oxide thin films by sol-gel technique, *J. Mater. Sci. Lett.*, 20, 573–575.
- PILLAI, S. C., NOLAN, N. T., SEERY, M. K., 2011, Crystallization and Phase-Transition Characteristics of Sol-Gel-Synthesized Zinc Titanates, *Chemistry of Materials*, 23, 1496–1504.
- PINEDA, M., FIERRO, J. L. G., PALACIOS, J. M., CILLERUELO, C., GARCIA, E., IBARRA, J. V., 1997, Characterization of zinc oxide and zinc ferrite doped with Ti or Cu as sorbents for hot gas desulphurization, *Appl. Surf. Sci.*, 119, 1–10.
- PING, Z., BO, Y., LEI, Z., 2009, Mechanism of oxygen releasing of copper ferrite in the formation of the corresponding oxygen-deficient compound, *Science in China Series B: Chemistry*, 52, 101–108.
- PRAMAURO, E., FABBRI, D., PREVOT, A. B., 2006, Effect of surfactant microstructures on photocatalytic degradation of phenol and chlorophenols, *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 21–27.
- PRAT, C., VICENTE, M., ESPLUGAS, S., 1988, Treatment of Bleaching Waters in the Paper Industry by Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Water Res.*, 22, 663–668.

RAJENSHWAR, K., 1996, Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution, *Chemistry&Industry*, 454-458.

REUTERGARDH, L. B., M. LANGPHASUK, M., 1997, Photocatalytic decolourization of reactive azo dye a comparison between TiO₂ and CdS photocatalysis, *Chemospher*, 35(3), 585-596.

RODRIGUEZ-GONZALEZ, V., RUIZ-GOMEZ, M. A., TORRES-MARTINEZ, L. M., ZANELLA, R., GOMEZ, R., 2009, Sol-gel silver hexatitanates as photocatalysts for the 4-chlorophenol decomposition, *Catalysis Today*, 148, 109-114.

SANTOS, A., YUSTOS, P., QUINTANILLA, A., RODRIGUEZ, S., GARCIA-OCHOA, F., 2002, Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase, *Appl. Catal. B: Environ.*, 39, 97.

SAYILKAN, F., 2007, Nano- TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

SEDLAK, D. L., ANDREN, A. W., 1991, Aqueous-Phase Oxidation of Polychlorinated Biphenyls by Hydroxyl Radicals, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 25, 1419-1427.

SERPONE, N., HIDAKA, H., HORIKOSHI, S., TOKUNAGA, A., WATANABE, N., 2006, Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination technique IX. Peculiar hydrolytic and co-catalytic effects of platinum on the TiO₂ photocatalyzed degradation of the 4 chlorophenol toxin in a microwave radiation field, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 177, 129-143.

SHIMIZU, Y., UEMURA, K., MIURA, N., YAMAZOE, N., 1988, Gas-diffusion electrodes for oxygen reduction loaded with large surface area La_{1-x}Ca_xMO₃ (M = Co, Mn), *Chem. Lett.*, 12, 1979-1982.

SUN, Y., PIGNATELLO, J. J., 1993, Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2, 304-310.

SMITH, J.M., 1981, *Chemical Engineering Kinetics*, Third Edition, McGraw Hill Book Company.

STEPHEN, A., SARAVANAN, R., KARTHIKEYAN, S., GUPTA, V. K., SEKARAN, G., NARAYANAN, V., 2013, Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination, *Materials Science and Engineering C*, 33, 91-98.

ŞAM, E. D., ÜRGEN, M., TEPEHAN, F. Z., 2007, TiO₂ fotokatalistleri, *İtü dergisi/d Mühendislik*, 6, 5-6, 81-92

TAKEHIRA, K., SHISHIDO, T., KONDO, M., 2002, Partial oxidation of CH₄ over Ni/SrTiO₃ catalysts prepared by a solid-phase crystallization method, *J. Catal.*, 207, 307-316.

TEMIRKIRAN, E., ERTUĞRUL M., Sol-Jel Metoduyla Amorf Malzeme Üretimi, <http://web.sakarya.edu.tr/~toplan/amorf3.pdf>(Ziyaret Tarihi:18.07.2010)

TOPUDURTI, K.V., LEWIS, N.M., HIRS, S.H., 1993, The Applicability of UV/Oxidation Technologies Treat Contaminated Groundwater, *Environmental Progress*, 12, 1, 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 B: Environmental*, 63, 215-221.

TSENG, J.M., HUANG, C.P., 1991, Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation, *Wat. Sci. Tech.*, 23, 377-387.

TURCHI, C.S., OLLIS, D.F., 1990, Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanism Involving Hydroxyl Radical Attack, *J. Catalysis*, 122, 178192.

WANG, S., ZHOU, G., SUN, H., ANG, H. M., TADE, M. O., 2011, Titanate supported cobalt catalysts for photochemical oxidation of phenol under visible light irradiations, *Separation and Purification Technology*, 80, 626–634.

WILEY, J., 1997, Series in photoscience and photoengineering, *Homogeneous Photocatalysis*, 2, 1-13.

WU, C. H., LIN, C. F., ONN, Z. N., 2008, Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems, *Journal of Hazardous Materials* 154, 1033–1039.

WU, C. H., LO, S. C., LIN, C. F., HSIEH, P. H., 2004, Capability of coupled CdSe/TiO₂ for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *Journal of Hazardous Materials B*, 114, 183–190.

XIA, D., YANG, T., CHEN, G., CHEN, Y., 2009, Influence of the surfactant and temperature on the morphology and physico-chemical properties of hydrothermally synthesized composite oxide BiVO₄, *Materials Chemistry and Physics*, 114, 69–72.

XU, N., CHENG, Y., SUN, H., JIN, W., 2007, Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with combustion synthesized TiO₂ under visible light irradiation, *Chemical Engineering Journal*, 128, 127–133.

XUE, D., WANG, L., KANG, H., LIU, C., 2009, Low-temperature synthesis of ZnTiO₃ nanopowders, *Journal of Crystal Growth*, 311, 611–614.

YAAKOB, Z., SURAJA, P. V., BINITHA, N. N., RESMI, M. R., SILIJA, P. P., 2011, Photocatalytic degradation of dye pollutant over Ti and Co doped SBA-15: Comparison of activities under visible light, *Chemical Engineering Journal*, 176– 177, 265– 271.

YAMAGUCHI, O., MORIMI, M., KAWABATA, H., SHIMIZU, K., 1987, Formation and transformation of $ZnTiO_3$, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, C97–C98.

YAMAMOTO, O., TAKEDA, Y., KANNO, R., NODA, M., 1987, Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 22, 241–246.

YAMAZAKI, S., FUJIWARA, Y., YABUNO, S., ADACHI, K., HONDA, K., 2012, Synthesis of porous platinum-ion-doped titanium dioxide and the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 121–122, 148–153.

YİĞİT, Z., İNAN, H., SELÇUK, H., 2007, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam ve Çevre Teknolojisi, Su Arıtımında Nanopor Titanyum Dioksitin Fotokatalitik / Fotoelektrokatalitik Proseslerinde Kullanılması, 23-27 Ekim 2007, İzmir, TMMOB ÇEVRE MÜHENDİSLERİ ODASI.

ZEPP, R. G., HOIGNE, J., BADER, H., 1987, Nitrate-Induced Photooxidation of Trace Organic Chemicals in Water, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 443-450.

ZHAN, J., SONG, L., WEI, H., XU, H., 2010, Ethanol-thermal synthesis of $Cd_{1-x}Zn_xS$ nanoparticles with enhanced photodegradation of 4-chlorophenol, *Materials Research Bulletin*, 45, 1396–1400.

ZHAO, L., LIU, F., WANG, X., ZHANG, Z., YAN, J., 2005, Preparation and characterizations of $ZnTiO_3$ powders by Sol–Gel process, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 33, 103–106.

ZHENG, X., LI, X., ZHANG, H., YIN, Z., WEI, L., 2011, Visible light responsive N-F-codoped TiO_2 photocatalysts for the degradation of 4-chlorophenol, *Journal of Environmental Sciences*, 23(11), 1919–1924.

ZHONG, J. B., LI, J. Z., FENG, F. M., HUANG, S. T., ZENG, J., 2013, CTAB-assisted fabrication of TiO_2 with improved photocatalytic performance, *Materials Letters*, 100, 195–197.

ZHU, Y., FU, H., YAO, W., ZHANG, L., 2008, The enhanced photoactivity of nanosized Bi_2WO_6 catalyst for the degradation of 4-chlorophenol, *Materials Research Bulletin*, 43, 2617–2625.

ZOLLINGER, H., 1991, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, Color Chemistry: Syntheses, *VCH Publishers*, Weinheim, Germany.

ÖZGEÇMİŞ

22 Eylül 1987'de Kırcaali'de doğdum. Ailemle 1993 yılında Türkiye'ye göç edip Bursa'ya yerleştikten sonra ilkokulu Gazi Osman Paşa İlkokulunda, orta okulu Başöğretmen İlköğretim okulunda tamamladıktan sonra Bursa Erkek Lisesinin Yabancı Dil Ağırlıklı bölümünü kazandım ve 2006 yılında bu okuldan mezun oldum. 2007 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü kazandım. 2011 yılında lisans eğitimimi tamamladıktan sonra aynı okulda Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimime başladım.