



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NANO BOYUTLU METAL OKSİT KATALİZÖRLERİNİN
HAZIRLANMASI VE FOTOKATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

**Kimya Müh. Ayça KAMBUR
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Gülin S. POZAN SOYLU
TEMMUZ, 2010**

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NANO BOYUTLU METAL OKSİT KATALİZÖRLERİNİN
HAZIRLANMASI VE FOTOKATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

**Kimya Müh. Ayça KAMBUR
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Gülin S. POZAN SOYLU
TEMMUZ, 2010**

İSTANBUL

Bu çalışma 01/09/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

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

Prof. Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Gülten ATUN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 5752 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleri ile bana her konuda yardımcı olan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Gülin S. POZAN SOYLU'ya,

Tez çalışmam boyunca laboratuvar ekipmanlarını kullanma olanağı sağlayan Sayın Prof. Dr. İsmail BOZ'a,

Tez çalışmamda UV analizleri için yardımlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ'a,

Yüksek lisans eğitimim boyunca hem deneysel çalışmalarımındaki yardımları hem de güzel arkadaşlıkları için Nihan ALTIPARMAK, Zeynep ÖZCELİK, Levent NERGİZ, Can DEĞER, Zeynep ZENGİN ve İlknur KÜTÜKÇÜ'ye,

Hem lisans hem yüksek lisans eğitimim boyunca her şartta yanımda olan canım dostlarım Gülşah YAŞAR ve Sibel HACILARLI'ya,

Desteği, özverisi ve güveni için Emre KARAKUZU'ya,

Gerek eğitimimim gerek yaşamım konusunda her zaman bana destek olan canım annem, babam ve kardeşlerime en içten dileklerle teşekkür ederim.

Temmuz, 2010

Ayça KAMBUR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	İ
İÇİNDEKİLER	İİ
ŞEKİL LİSTESİ	VI
TABLO LİSTESİ	İX
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.....	15
2.4.1.1. Homojen Prosesler.....	15
2.4.1.2. Heterojen prosesler (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi)	16
2.4.2. Fenton Prosesi	18
2.5. FOTOREAKTÖRLER.....	19
2.6. FENOL'ÜN FOTOKATALİTİK BOZUNMA REAKSİYONLARI.....	22
2.6.1. Fenol'ün Fotokatalitik Bozunmasına Ait Reaksiyon Mekanizması	22
2.6.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri.....	23

2.6.2.1. Emdirme Metodu.....	23
2.6.2.2. Sol-Jel Metodu	23
2.6.2.3. Çöktürme Metodu.....	28
2.6.2.4. Katı Hal Dağıtma (SSD) Yöntemi	29
2.6.3. Titanyum Dioksit'in Yapısı ve Fotokatalitik Reaksiyonlar İçin Önemi	29
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	33
3.1. MALZEME.....	33
3.1.1. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemeler.....	33
3.1.2. Fotokatalitik Fenol Bozunması Reaksiyonlarında Kullanılan Malzemeler	33
3.1.3. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)'nde Kalibrasyonunda Kullanılan Malzemeler	34
3.2. YÖNTEM.....	35
3.2.1. TiO₂ Katalizörlerinin Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanması.....	35
3.2.1.1. Titanyum Kaynağı Olarak Titanyum (IV) İzopropoksit Kullanımı	35
3.2.1.2. Titanyum Kaynağı Olarak Titanyum (IV) n-Bütoksit Kullanımı.....	35
3.2.1.3. Titanyum Kaynağı Olarak Titanyum Tetra Klorür Kullanımı	36
3.2.2. Zirkonyum Dioksit (ZrO₂) Katalizörlerinin Hazırlanması.....	36
3.2.3. ZrO₂-TiO₂ İkili Oksit Karışımlarının Hazırlanması	37
3.2.3.1. ZrO ₂ -TiO ₂ ve TiO ₂ -ZrO ₂ İkili Oksit Karışımlarının Katı Hal Dağıtma (SSD) Yöntemi ile Hazırlanması	37
3.2.3.2. ZrO ₂ -TiO ₂ İkili Oksit Karışımlarının Emdirme Yöntemi ile Hazırlanması.....	38
3.2.3.3. ZrO ₂ -TiO ₂ İkili Oksit Karışımlarının Sol-Jel Yöntemi ile Hazırlanması.....	38
3.2.4. Katalizör Karakterizasyonu Teknikleri.....	39
3.2.4.1. Braun-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi	39
3.2.4.2. X-Işını Kırınımı (XRD) ile Yapı Tayini	41
3.2.4.3. Fourier Infrared Dönüşümü (FTIR) Spektroskopisi Analizi.....	42
3.2.4.4. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizleri	43
3.2.4.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	43

3.2.4.6. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM).....	44
3.2.5. Fotokatalitik Reaksiyonların Çalışma Şartları	45
3.2.6. Fenol Konsantrasyonundaki Değişimin UV-Vis Spektrofotometrede Analizi	47
3.2.7. Reaksiyon Ürünlerinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile Analizi.....	47
4. BULGULAR	51
4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU SONUÇLARI	51
4.1.1. Braun-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi Sonuçları	51
4.1.1.1. <i>TiO₂ Katalizörlerine ait BET Yüzey Alanı Analizi Sonuçları.....</i>	<i>51</i>
4.1.1.2. <i>ZrO₂-TiO₂ İkili Oksit Katalizörlerine Ait BET Yüzey Alanı Analizi Sonuçları.....</i>	<i>52</i>
4.1.2. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları	54
4.1.2.1. <i>TiO₂ Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları.. ...</i>	<i>55</i>
4.1.2.2. <i>ZrO₂-TiO₂ İkili Oksit Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları.....</i>	<i>61</i>
4.1.3. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Sonuçları.....	65
4.1.4. Fourier Infrared Dönüşümü (FTIR) Spektroskopisi Sonuçları	68
4.1.5. Tramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları	70
4.1.6. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi Sonuçları.....	75
4.2. FOTOKATALİTİK FENOL BOZUNMASI REAKSİYONLARININ SONUÇLARI.....	77
4.2.1. TiO₂ Katalizörleri ile Yapılan Reaksiyonların Sonuçları	77
4.2.1.1. <i>Karanlıkta Bekletme Süresinin Fenolün Fotokatalitik Bozunması Üzerine Etkisi.....</i>	<i>77</i>
4.2.1.2. <i>Başlangıç Fenol Konsantrasyonunun Fenolün Fotokatalitik Bozunması Üzerine Etkisi</i>	<i>79</i>
4.2.1.3. <i>Kullanılan Katalizör Miktarının Fenolün Fotokatalitik Bozunması Üzerine Etkisi</i>	<i>80</i>
4.2.1.4. <i>Katalizörün Kalsinasyon Sıcaklığının Fenolün Fotokatalitik Bozunması Üzerine Etkisi.....</i>	<i>82</i>

4.2.1.5. Katalizörün Kalsinasyon Süresinin Fenolün Fotokatalitik Bozunması Üzerine Etkisi.....	83
4.2.1.6. Kullanılan Lambanın Işık Şiddetinin Fenolün Fotokatalitik Bozunması Üzerine Etkisi	84
4.2.1.7. Farklı Titanyum Kaynaklarından Hazırlanan TiO ₂ Katalizörlerinin Fenolün Fotokatalitik Bozunması Üzerine Etkisi	85
4.2.2. TiO₂ -ZrO₂ İkili Oksit Katalizörlerle Yapılan Reaksiyonlara Ait Aktivite Sonuçları	88
4.2.3. ZrO₂-TiO₂ İkili Oksit Katalizörlerle Yapılan Reaksiyonlara Ait Aktivite Sonuçları	90
4.2.4. Fenolün Fotokatalitik Bozunması Üzerine pH Etkisi.....	94
4.2.5. Reaksiyon Mekanizması ve Ürün Dağılımı	96
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	100
KAYNAKLAR.....	107
ÖZGEÇMİŞ.....	113

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Elektromanyetik spektrum	6
Şekil 2.2	: İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlere ait bant enerji seviyeleri.....	9
Şekil 2.3	: Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjisi.....	10
Şekil 2.4	: Yarı iletken partikülde hidroksil radikalının oluşum mekanizması	16
Şekil 2.5	: Fotokatalitik arıtma sistemlerinin genel mekanizması.....	17
Şekil 2.6	: Fenton sistemi	19
Şekil 2.7	: Manyetik spektrumda UV bölgesinin gösterimi	20
Şekil 2.8	: Fotoreaktörlerde en yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri	21
Şekil 2.9	: Fenolün açık formülü	22
Şekil 2.10	: Fenolün yapısı	22
Şekil 2.11	: Fenolün TiO_2 ve ışık varlığında bozunma mekanizması	23
Şekil 2.12	: Sol- jel oluşumu	24
Şekil 2.13	: Sol-jel yönteminde hidroliz aşaması	26
Şekil 2.14	: TiO_2 yarı iletkenine ait kristal formları	30
Şekil 2.15	: TiO_2 'in enerji diyagramı ve konu ile ilgili redox potansiyelleri ..	31
Şekil 3.1	: Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon esnasında iç görünümü	46
Şekil 3.2	: Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon esnasında dış görünümü	46
Şekil 3.3	: UV-vis cihazından elde edilen fenol için kalibrasyon eğrisi	47
Şekil 3.4	: Fenol için kalibrasyon eğrisi	49
Şekil 3.5	: Hidrokinon için kalibrasyon eğrisi.....	49
Şekil 3.6	: Kateşol için kalibrasyon eğrisi	50
Şekil 4.1	: $TiO_2(TiCl_4-300)$ katalizörüne ait XRD diyagramı.....	56
Şekil 4.2	: $TiO_2(TiCl_4-600)$ katalizörüne ait XRD diyagramı.....	57
Şekil 4.3	: $TiO_2(TiCl_4-900)$ katalizörüne ait XRD diyagramı.....	57
Şekil 4.4	: 600 °C'de farklı sürelerde kalsine edilen $TiO_2(TiCl_4)$ katalizörlerinin XRD diyagramları	59
Şekil 4.5	: $TiO_2(TB-600)$ katalizörüne ait XRD diyagramı.....	60
Şekil 4.6	: $TiO_2(TIP-600)$ katalizörüne ait XRD diyagramı.....	61
Şekil 4.7	: TiO_2-ZrO_2 ikili oksit katalizörlerine ait XRD diyagramları	62
Şekil 4.8	: TiO_2-ZrO_2 ikili oksit katalizörlerine ait XRD diyagramlarındaki kayma	63
Şekil 4.9	: ZrO_2-TiO_2 ikili oksit katalizörlerine ait XRD diyagramları.....	64
Şekil 4.10	: Örnek bir DRS spektrumu.....	65
Şekil 4.11	: TiO_2 ve ZrO_2-TiO_2 ikili oksit katalizörlerine ait DRS diyagramları.....	66
Şekil 4.12	: ZrO_2 ve TiO_2-ZrO_2 ikili oksit katalizörlerine ait DRS diyagramları ...	67
Şekil 4.13	: TiO_2 ile fenolün etkileşiminden meydana gelen kaymanın fenol referans spektrumu ile karşılaştırmalı gösterimi	69
Şekil 4.14	: Fenolün elektron verışı.....	70
Şekil 4.15	: $TiO_2(TIP-600)$ katalizörüne ait SEM görüntüsü	70
Şekil 4.16	: $TiO_2(TB-600)$ katalizörüne ait SEM görüntüsü.....	71

Şekil 4.17	: TiO ₂ (TiCl ₄ -600) katalizörüne ait SEM görüntüsü	71
Şekil 4.18	: TiO ₂ (TiCl ₄ -300) katalizörüne ait SEM görüntüsü	72
Şekil 4.19	: TiO ₂ (TiCl ₄ -900) katalizörüne ait SEM görüntüsü	72
Şekil 4.20	: Emdirme yöntemiyle hazırlanan %50 ZrO ₂ /TiO ₂ katalizörüne ait SEM görüntüsü	73
Şekil 4.21	: Sol-jel yöntemiyle hazırlanan %50 ZrO ₂ /TiO ₂ katalizörüne ait SEM görüntüsü	74
Şekil 4.22	: Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan %50 ZrO ₂ /TiO ₂ katalizörüne ait SEM görüntüsü	74
Şekil 4.23	: TiO ₂ (TiCl ₄ -600) katalizörüne ait TEM görüntüsü	76
Şekil 4.24	: Katı hal dağıtma yöntemi ile hazırlanan %50 /ZrO ₂ / TiO ₂ katalizörüne ait TEM görüntüsü.....	76
Şekil 4.25	: Karanlıkta bekletme süresinin fenolün fotokatalitik bozunmasına etkisi	78
Şekil 4.26	: Başlangıç fenol konsantrasyonunun fotokatalitik fenol bozunmasına etkisi	80
Şekil 4.27	: Kullanılan katalizör miktarının fenolün fotokatalitik bozunmasına etkisi	81
Şekil 4.28	: TiO ₂ (TiCl ₄) katalizörleri varlığında fenolün fotokatalitik bozunmasına kalsinasyon sıcaklığının etkisi	82
Şekil 4.29	: Farklı sürelerde kalsine edilen TiO ₂ (TiCl ₄ -600) katalizörlerinin fenolün fotokatalitik bozunmasına etkisi.....	83
Şekil 4.30	: Kullanılan lambanın ışık şiddetinin fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.....	84
Şekil 4.31	: Farklı titanyum kaynaklarından hazırlanan TiO ₂ katalizörleri ve ticari TiO ₂ katalizörünün fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması	85
Şekil 4.32	: UV, TiO ₂ +UV, TiO ₂ +karanlık ortamlarında fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması	88
Şekil 4.33	: ZrO ₂ katalizörü ile TiO ₂ -ZrO ₂ ikili oksit katalizörlerinin fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması	89
Şekil 4.34	: TiO ₂ (TiCl ₄ -600) katalizörü ile ZrO ₂ -TiO ₂ ikili oksit katalizörlerinin fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.....	91
Şekil 4.35	: Farklı yöntemlerle hazırlanan %50 ZrO ₂ /TiO ₂ ikili oksit katalizörlerinin fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması.....	92
Şekil 4.36	: %50 ZrO ₂ -TiO ₂ katalizörü ile ticari TiO ₂ (Degussa P25) katalizörlerinin fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması	93
Şekil 4.37	: Fotokatalitik fenol bozunması üzerine pH etkilerinin karşılaştırılması	95
Şekil 4.38	: Fotokatalitik fenol bozunmasına ait reaksiyon mekanizması	96
Şekil 4.39	: %30 ZrO ₂ /TiO ₂ (%70 TiO ₂ /ZrO ₂) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunmasına ait ürün dağılımı.....	98
Şekil 4.40	: %50 ZrO ₂ /TiO ₂ (%50 TiO ₂ /ZrO ₂) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunmasına ait ürün dağılımı.....	98

- Şekil 4.41** : %80 ZrO₂/TiO₂ (%20 TiO₂/ZrO₂) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunmasına ait ürün dağılımı..... 99
- Şekil 5.1** : Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan ikili oksit katalizörleri varlığında yapılan fenolün fotokatalitik bozunması reaksiyonlarına ait hız sabitlerinin karşılaştırmalı gösterimi.....105

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Fotokatalitik Fenol bozunmasında Kullanılan Katalizörler	13
Tablo 3.1	: $TiCl_4$ ile hazırlanan TiO_2 katalizörlerine ait bilgiler	36
Tablo 4.1	: TiO_2 katalizörlerine ait BET yüzey alanı analizi sonuçları	51
Tablo 4.2	: ZrO_2-TiO_2 ikili oksit katalizörlerine ait BET yüzey alanı analizi sonuçları	53
Tablo 4.3	: TiO_2 katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları	55
Tablo 4.4	: ZrO_2-TiO_2 ikili oksit katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları.....	62
Tablo 4.5	: TiO_2 , ZrO_2 ve ikili oksit katalizörlere ait bant boşluğu enerjileri	68
Tablo 4.6	: SEM görüntülerinden hesaplanan tane boyutları	75
Tablo 4.7	: Fotokatalitik reaksiyona ait hız sabitleri ve % fenol bozunma etkinlikleri	87
Tablo 4.8	: ZrO_2 , TiO_2-ZrO_2 ikili oksit katalizörlerde reaksiyon hız sabitleri ve % fenol bozunma etkinlikleri	90
Tablo 4.9	: TiO_2 ve ZrO_2-TiO_2 ikili oksit katalizörlerde reaksiyon hız sabitleri ve fenol bozunma etkinlikleri	91

ÖZET

NANO BOYUTLU METAL OKSİT KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Su ortamındaki organik zehirli maddelerin giderimi insan ve çevre sağlığı için önemlidir. Bu tip kirleticilerin daha az zararlı 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 proje kapsamında, önemli kirleticilerden biri olan fenolün belirlenen konsantrasyon ve katalizör varlığında bir fotoreaktör sistemi içerisinde, UV ışığı varlığında fotokatalitik oksidasyon reaksiyonu incelenmiştir.

Bu çalışmada, UV ışığı absorplayabilecek katalizörlerin hazırlanması amaçlanmıştır. Farklı titanyum kaynakları (Titanyum (IV) isopropoksit, Titanyum (IV) n-bütoksit, Titanyum tetraklorür) kullanılarak sol-jel yöntemiyle TiO_2 katalizörleri hazırlanmıştır. Bu katalizörlere alternatif olarak çöktürme yöntemi ile ZrO_2 katalizörü hazırlanmıştır. Hazırlanan TiO_2 ve ZrO_2 katalizörlerinin fotokatalitik etkinliklerini arttırmak amacıyla da farklı yöntemlerle ZrO_2 - TiO_2 ikili metal oksit karışımları hazırlanmıştır. Katalizör hazırlama aşamasında parametre olarak, katalizörü oluşturan maddelerin ağırlıkça yüzdeleri, kalsinasyon sıcaklığı ve süresi göz önünde bulundurulmuştur. Hazırlanan katalizörlerin XRD, BET, FTIR, SEM/TEM ve DRS analizleri ile karakterizasyonları yapıldıktan sonra değişik koşullarda fenolün fotokatalitik oksidasyonu reaksiyonlarında test edilmiştir. Fenol dönüşümü UV-vis spektrofotometrede ve ürün dağılımı analizleri ise yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve GC-MS cihazında gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon reaksiyonunu etkileyen UV ışık şiddeti, katalizör miktarı ve başlangıç reaktan konsantrasyonu, karanlıkta bekletme süresi ve pH gibi parametrelerin reaksiyon kinetiğine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek değişik katalizörlerin fenolün fotokatalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktiviteleri karşılaştırılmıştır.

TiO_2 'nin kristal yapısı, katalizör hazırlama yöntemi ve katalizörün yapısındaki ağırlıkça oksit miktarlarının fotokatalitik bozunma üzerinde etkili olduğu anlaşılmıştır. Diğer titanyum kaynaklarına göre $TiCl_4$ kullanılarak hazırlanan TiO_2 katalizörü ile fenolün daha kısa sürede bozunması sağlanmıştır. Katı hal dağıtma yöntemi ile hazırlanan %50 ZrO_2 / TiO_2 katalizörünün ticari TiO_2 (Degussa P25) katalizöründen daha aktif olduğu görülmüştür.

SUMMARY

PREPARATION OF NANO SIZED METAL OXIDE CATALYSTS AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES

It is important to remove organic toxic compounds in aqueous media for environment and human health. There is a need 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.

In this project, photocatalytic oxidation of phenol (one of the major pollutants) was carried out in a photoreactor system by using catalyst and UV light.

In this study, preparation of the catalyst that can absorb UV light was aimed. Different titanium sources (titanium (IV) isopropoxide, titanium tetra chloride and titanium (IV) n-butoxide) were used to prepare the catalysts by sol-gel method. As an alternative to these catalysts ZrO_2 catalyst prepared by precipitation method. And also, by using different preparation techniques, ZrO_2 - TiO_2 binary metal oxide catalysts were prepared to increase photocatalytic efficiencies of TiO_2 and ZrO_2 . In preparing the catalyst, percent by weight of catalyst materials, calcination temperature and time were considered as parameters. After characterization by XRD, BET, FTIR, SEM/TEM, DRS analysis, these catalysts were used in photocatalytic oxidation of phenol under different conditions. Phenol concentration was followed by UV-vis Spectrophotometer and products were analyzed by high performance liquid chromatograph (HPLC) and GC-MS. Some other parameters that affect photocatalytic oxidation reaction like UV light intensity, the amount of catalyst and initial input concentration are considered for reaction kinetics. By using the results, the activity of different catalysts in photocatalytic oxidation reactions of phenol are compared.

It was understood that the crystal structure of TiO_2 , catalyst preparation technique and the oxide amount in catalyst were effective for photocatalytic degradation. Degradation of phenol has been achieved in a shorter time with TiO_2 catalyst prepared using $TiCl_4$.

It was seen that %50 ZrO_2 / TiO_2 prepared by solid state dispersion technique was more active than commercial catalyst TiO_2 (Degussa P25).

1. GİRİŞ

Günümüzde, su ve atık sularda bulunan toksik maddeler ve bu maddelerin sulardan giderimi önemli bir sorun oluşturmaktadır. 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 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 (H_2O_2 , ozon) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır (Kochany ve Bolton, 1992).

Bu çalışma kapsamında hazırlanan nano boyutlu katalizörler varlığında su kirleticilerinden biri olan fenolün fotokatalitik bozunması gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerde temel amaç; basit ve ucuz nitelikte katalizör üretim metodolojisi oluşturmak fenolün bozunma reaksiyonu sonrası daha az tehlikeli ürünlerin

oluşumunu sağlamaktır. Ayrıca sentezlenen katalizörlerin (nano boyutlu TiO_2 , ZrO_2 ve ZrO_2-TiO_2 ikili oksit katalizörler) 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.

Çalışmanın amacı, bozunmanın tam ve düşük reaksiyon sürelerinde tamamlanabilmesini sağlayacak bir katalizörün geliştirilmesi, sentezlenmesi, karakterize edilmesi ve bu katalizör ile su kirleticilerinden biri olan fenolün UV ışık 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 (Gürkaynak, 2007).

İstenilen ve özellikleri tasarlanabilen nano boyutlu partiküllerin sentezlenebilmesi katı hal kimyası çalışmaları kapsamındaki en yeni konular arasındadır. İyi kalitede bir nano partikülden beklenen özellikler; uygun bir partikül büyüklüğüne, yüksek yüzey alanına ve geniş 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 (Gürkaynak, 2007).

Nano malzemelerin karakteristiği temel olarak aşağıdaki özelliklerle belirlenir.

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

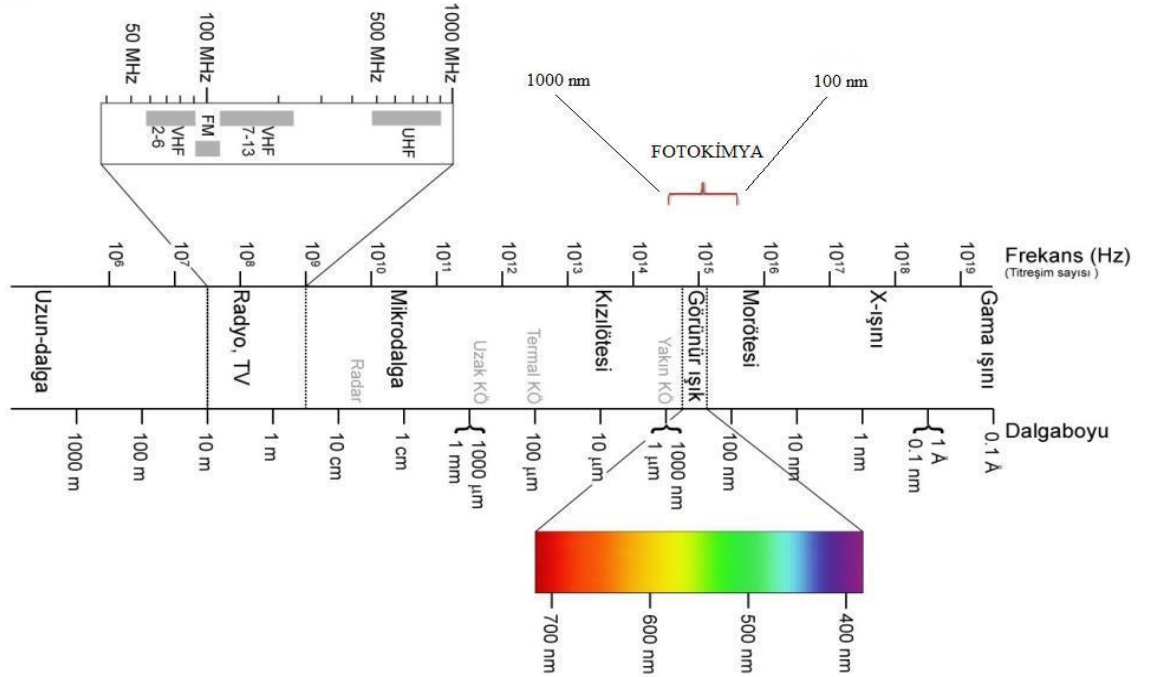
Yüzey özellikleri dahilinde incelenebilecek yüzey/hacim oranı nano malzemeler için önemli bir parametredir. Mikro veya mezo gözenekli yapıdaki malzemenin partikül boyutu küçüldükçe yüzey/hacim oranı artacaktır. Yüksek yüzey/hacim oranı yüksek katalitik aktiviteyi sağlamaktadır. Nano kristal atomların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

Katı katalizörlerin kullanıldığı heterojen proseslerde reaksiyonlar katalizörün iç ve dış yüzeyinde gerçekleşir. Dolayısıyla ürün oluşum hızı, reaktanın katalizör yüzeyinde ulaşabildiği alan ile 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 yüzeyle ilişkili olduğunun açıklanmasıyla değer kazanmaktadır. Yani geniş yüzey alanına sahip olma özellikleri sayesinde nano malzemeler kimyasal reaksiyonlarda yüksek katalitik aktivite gösterirler ve nanokatalizör olarak nitelendirilirler. Fakat katalitik etkiyi belirlemede yüzey alanı tek bir parametre değildir, reaktanın katı katalizör yüzeyinde 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.

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 gerçekleşir.

- 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,

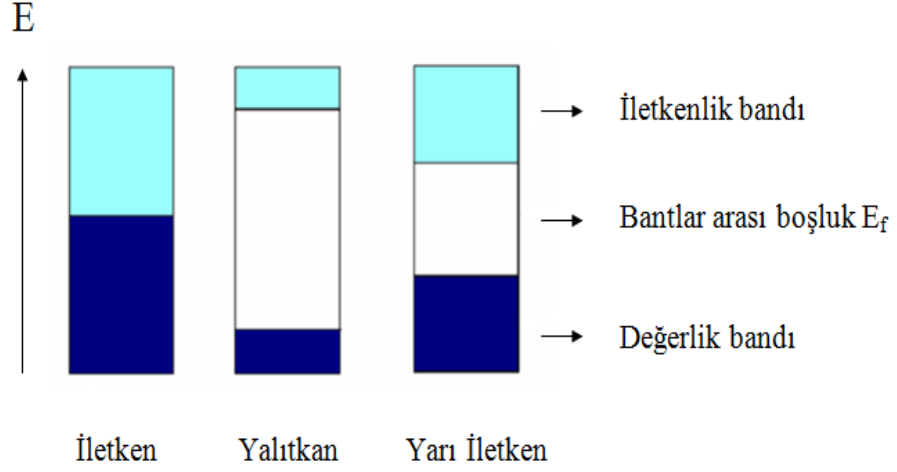
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (ekonomik anlamda önemli),
- Ucuz olmalı,
- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalı.

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.

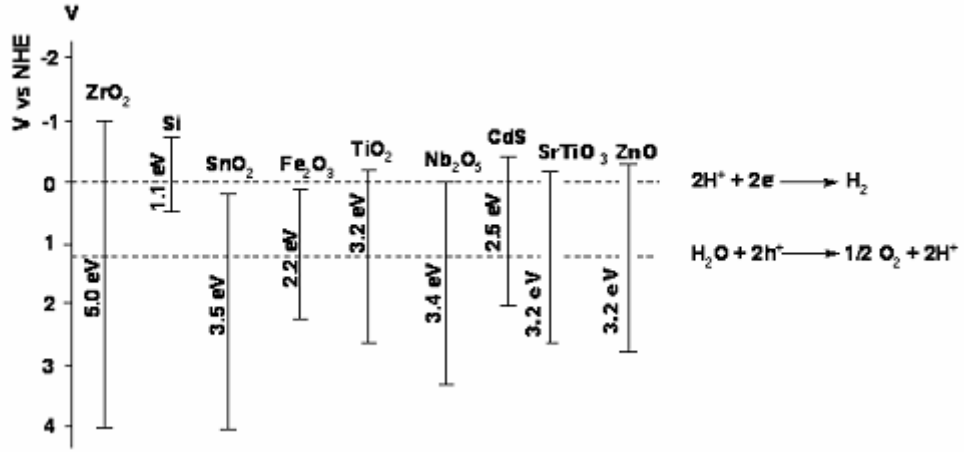


Şekil 2.2: İletken, yalıtkan ve yarı iletkenin enerji bant seviyeleri (Sayılkan, 2007).

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

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).



Şekil 2.3: Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjileri (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 TiO₂'nin çevresel uygulamalar için çok uygun olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca, TiO₂ biyolojik ve kimyasal olarak inert, kimyasal korozyona ve fotokorozyona karşı dayanıklı ve ucuzdur.

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, 2007), 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 Iangphasuk, 1997). Uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi arttıkça fotokatalitik etkinlik artacağından, kadmiyum sülfürün fotokatalizör olarak etkin bir şekilde kullanılamayacağı 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 1000 °C' nin üzerinde kalsinasyonu ve sürekli öğütmeyi gerektirmektedir (Mo ve Ching, 1995). Bu oksitlerin sentezi ucuz, basit ve kolaydır. Ancak, hazırlanan bu malzemeler, yaklaşık 1 m^2/g kadar küçük olan yüzey alanına ve oldukça düşük homojenliğe sahip oldukları için, katı başlatıcıyla aralarındaki reaksiyonu tamamlayamazlar (Arai ve diğ., 1986). ZnO ise sulu ortamda uzun süre kararlı olamadığı ve hidroksitine, Zn(OH)_2 , dönüştüğü için kullanılmamaktadır.

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, Fe₂O₃ fotokatodik korozyona uğrarken, metal sülfürler fotoanodik korozyona uğradıkları için kararsızdırlar (Fox ve Dulay, 1993).

Diğer bütün metal oksitlerin fotokatalizör olarak kullanılmasındaki eksiklikleri değerlendirildiğinde, en etkin olanının (bant boşluğu enerjisinin değeri, bu enerji aralığının pozisyonu ve daha sonra anlatılacak olan birçok faktör açısından) TiO₂ olduğu net bir şekilde görülmektedir (Sayılkan, 2007).

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

Tablo 2.1: Fotokatalitik fenol bozunmasında kullanılan katalizörler

Katalizör	Fenol Dönüşümü (%)	Süre (dk)	Kaynak
TiO ₂	62.5	180	Sobczynski ve diğ., 2004
TiO ₂	52.0	500	Naeem ve Ouyang, 2010
TiO ₂	33.0	300	Adan ve diğ., 2007
TiO ₂	55.0	300	Tryba ve diğ., 2006
H ₂ O ₂ / TiO ₂	45	300	Tryba ve diğ., 2006
TiO ₂ (Degussa P25)	90.0	300	Zainudin ve diğ., 2010
TiO ₂ (Degussa P25)	85.0	150	Li ve diğ., 2008
TiO ₂ (Degussa P25)	58.0	180	Chiou ve diğ., 2008
TiO ₂ (Degussa P25)+ H ₂ O ₂	98.0	180	Chiou ve diğ., 2008
Asidik TiO ₂ (Nitrat asidi)	100.0	120	Colon ve diğ., 2006
Asidik TiO ₂ (Fosfat asidi)	48.0	120	Colon ve diğ., 2006
TiO ₂ / β-MnO ₂	50	150	Li ve diğ., 2008
TiO ₂ /α-MnO ₂	10	150	Li ve diğ., 2008
TiO ₂ /δ-MnO ₂	10	150	Li ve diğ., 2008
Ce/TiO ₂	100.0	180	Caimei ve diğ., 2006
TiO ₂ /SO ₄ ⁻²	90.0	120	Colon ve diğ., 2003
Fe ⁺³ /TiO ₂	65.0	500	Naeem ve Ouyang, 2010
Fe-TiO ₂	48.0	300	Adan ve diğ., 2007
Fe-TiO ₂	62.5	300	Tryba ve diğ., 2006
H ₂ O ₂ /Fe-TiO ₂	50.0	300	Tryba ve diğ., 2006
Fe-C-TiO ₂	44.0	300	Tryba ve diğ., 2006
TiO ₂ /ZSM-5/Silika jel	100.0	300	Zainudin ve diğ., 2010
ZnO	97	150	Li ve diğ., 2008
ZnO/ β-MnO ₂	90	150	Li ve diğ., 2008
ZnO/α-MnO ₂	90	150	Li ve diğ., 2008
ZnO/δ-MnO ₂	85	150	Li ve diğ., 2008

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 hümik 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 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 yada yarı iletken partiküller (örn. titanyum dioksit) 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

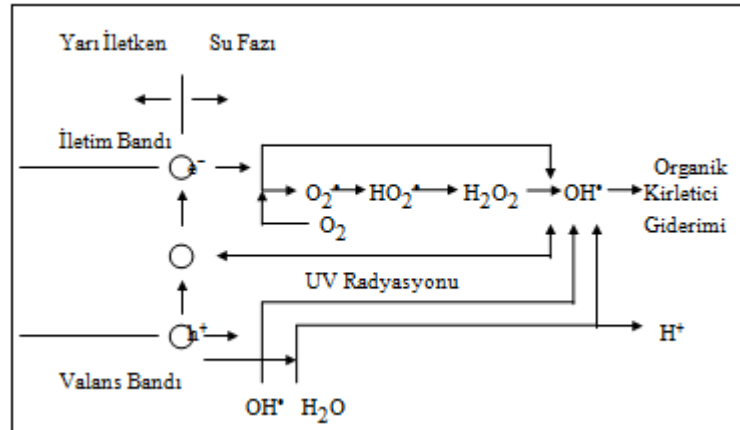


2.4.1.2. Heterojen prosesler (Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi)

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).

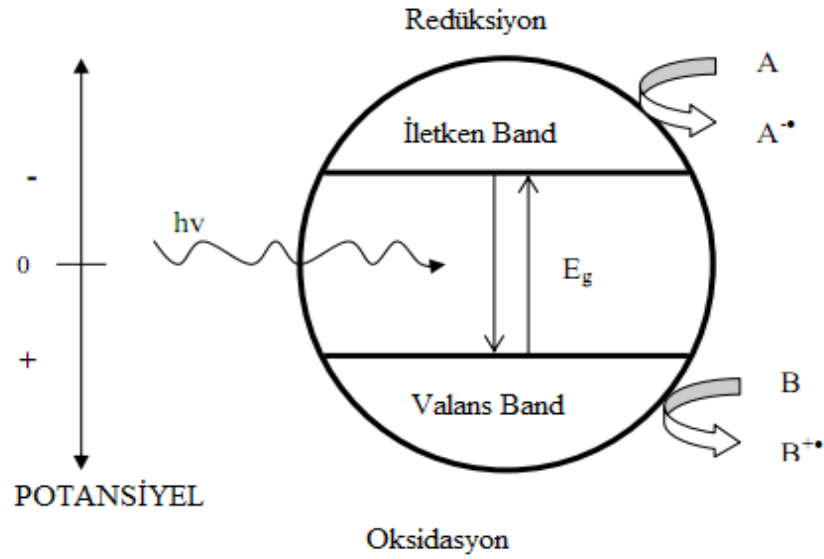
Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe_2O_3 , SrTiO_3 , In_2O_3 , $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$, WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve ZnFe_2O_4 gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok 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 ışınlaması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH⁻ iyonları ve H₂O molekülleri, TiO₂ yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH⁻ ve H₂O gruplarının TiO₂'in valans bant boşlukları ile OH[•] 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)

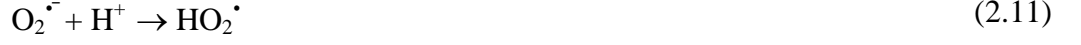
Yarı iletkenlerde OH[•] oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

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



2. O₂^{-•} 'den, H₂O₂ oluşumu yoluyla; Yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu (O₂^{-•}) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda

$O_2^{\cdot -}$ ile H^+ reaksiyonundan perhidroksil radikali (HO_2^{\cdot}) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



H_2O_2 'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması OH^{\cdot} meydana getirmektedir (Pelizzetti ve diğ., 1990). H_2O_2 , elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve OH^{\cdot} meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen H_2O_2 fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen H_2O_2 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)

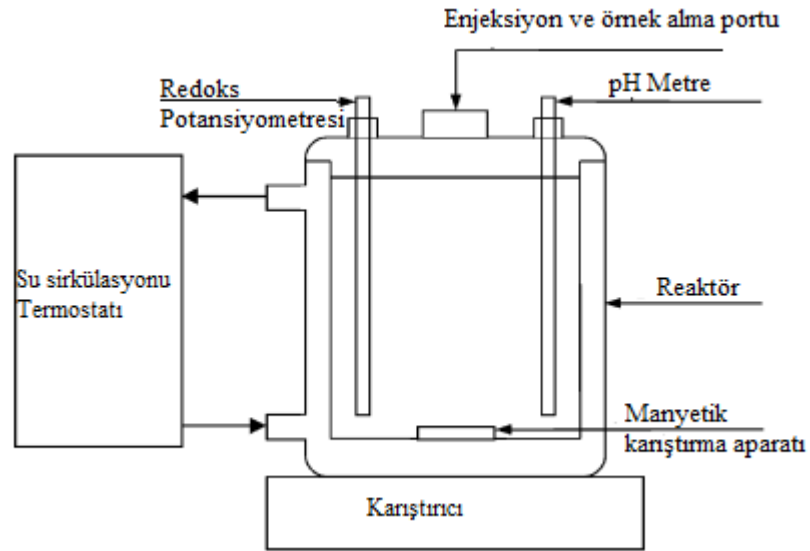
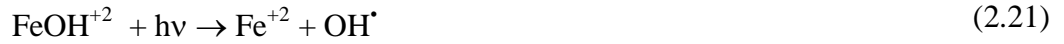
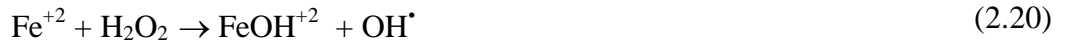


2.4.2. Fenton Prosesi

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



Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlamasıyla 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

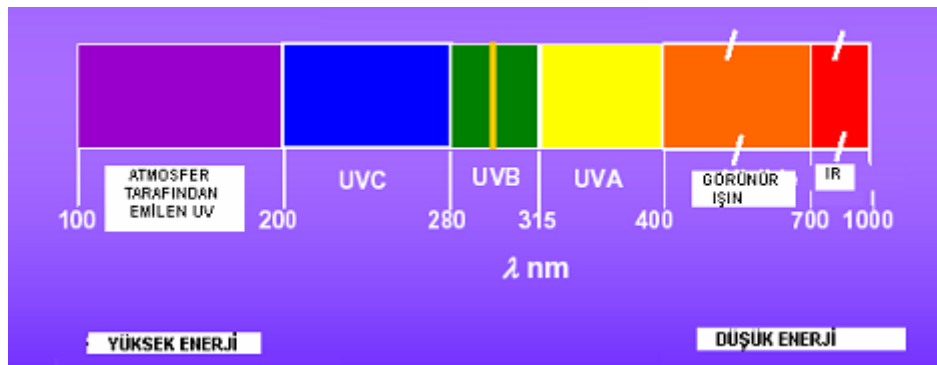
Fotoreaktör tasarımındaki ilk aşamalar; ışık kaynağı, ışınlama sistemi, reaktör tipi ve en uygun katalizörün seçilmesidir. Tasarım aşamasında, birçok reaktör tipinin incelenmesi gerekli olabilir. Çoğu durumda, özellikle reaksiyon kinetiği bilinmiyorsa laboratuvar deneyleri ve/veya pilot tesis çalışmaları 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. Bu faktörler aşağıda sırasıyla sunulmaktadır (Rajenshwar, 1996):

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

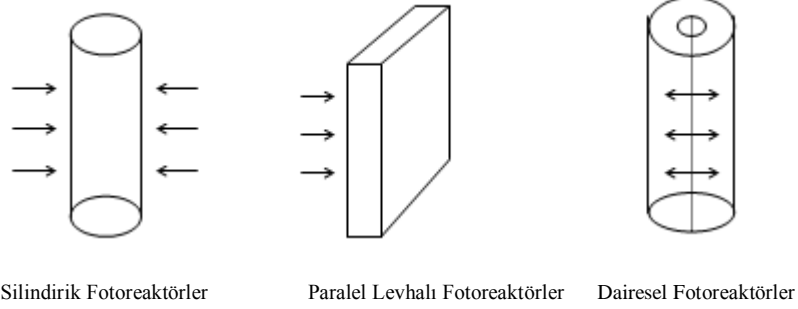
TiO₂ ışık spektrumundaki görünür alanın altındaki ışınları absorblar. Bu yüzden TiO₂'in fotoaktivitesi 384 nm'ye eşit ya da daha düşük dalgalınlardaki ışığın kullanılmasını gerektirmektedir. Maximum absorbansı yaklaşık olarak 340nm'de vermektedir (Thiruvengkatachari ve diğ., 2008).

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



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.

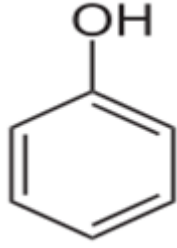
4. Karıştırma ve akım karakteristikleri: Homojen fotoreaksiyonlar için reaktanların fotonlarla temasının sağlanması gereklidir. Bu tür temaslar reaktör içindeki karıştırma ve akım karakteristiklerine bağlıdır. Katalizörlerin mevcut olduğu fotoreaktörler için reaktanlar, fotonlar ve katalizörler arasındaki 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.

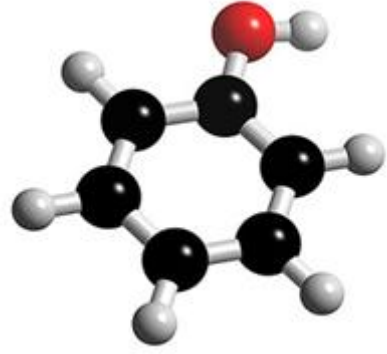
2.6. FENOL'ÜN FOTOKATALİTİK BOZUNMA REAKSİYONLARI

2.6.1. Fenol'ün Fotokatalitik Bozunmasına Ait Reaksiyon Mekanizması

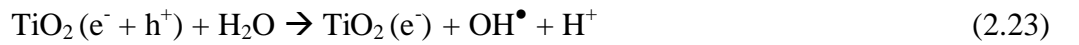
Karbolik asit olarak da bilinen ve C_6H_5OH kapalı formülüne sahip fenoller, aromatik halkaya bir ya da daha fazla hidroksil grubunun bağlandığı aromatik bileşiklerdir. Saf halde, renksiz veya beyazdan hafifçe pembeye çalan renkte kristal katı şeklindedir. Tatlımsı, buruk bir kokuya sahiptir. Açık formülü Şekil 2.9'da gösterilmektedir. Fenolün fotokatalitik bozunmasına ait reaksiyon mekanizması da Şekil 2.11'da görülmektedir.

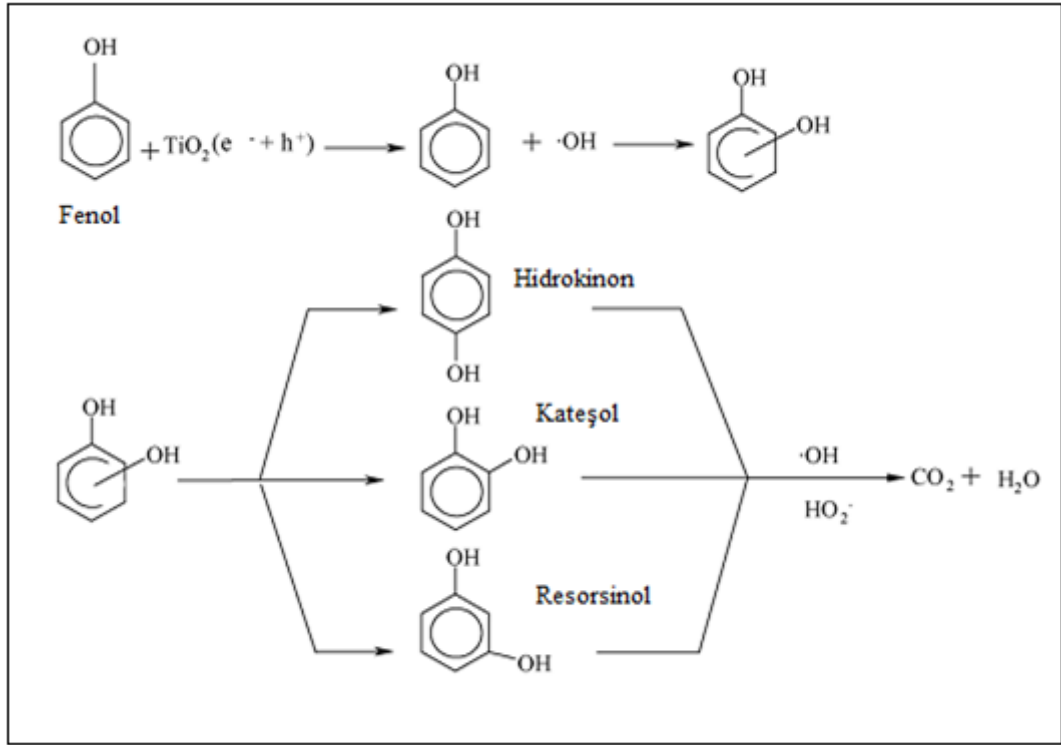


Şekil 2.9: Fenolün açık formülü



Şekil 2.10: Fenolün yapısı





Şekil 2.11: Fenolün TiO_2 ve ışık varlığında bozunma mekanizması (Bosco, 2006)

2.6.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Çalışma kapsamında kullanılan katalizör hazırlama metodları hakkında bilgi verilmiştir.

2.6.2.1. Emdirme Metodu

Bu yöntemin temel prensibi aktif componentin çözeltisinin destek materyal üzerine emdirilmesidir. Özellikle aktif componenti pahalı olan katalizörler bu şekilde hazırlanmaktadır. Emdirme işleminden sonra katalizörler kurutulur ve yüksek sıcaklıktaki kalsinasyon işlemi ile metal tuzlarından kaynaklanan safsızlıklar giderilir.

2.6.2.2. Sol-Jel Metodu

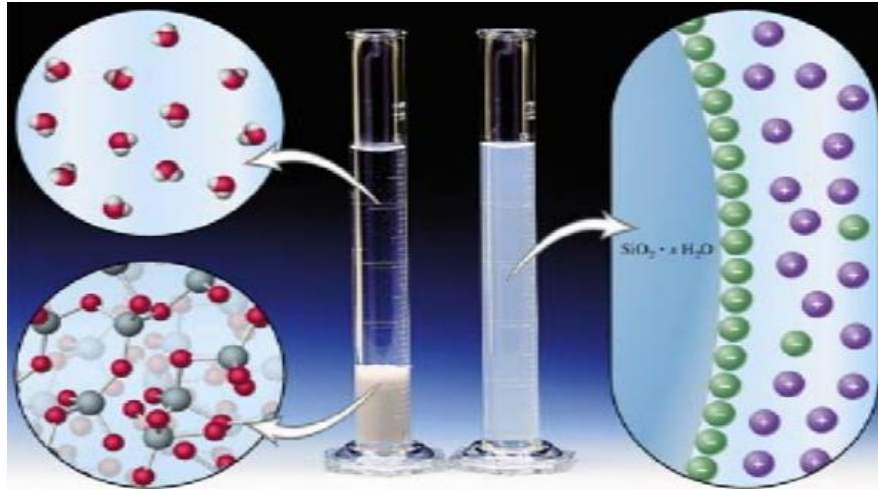
Sol-jel yöntemi son yirmi yıldır üzerinde çalışılan bir üretim yöntemi olup, kelime anlamıyla solüsyon ve jelleşme kelimelerinin kısaltılışı olarak kullanılmaktadır. Bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir (Temirkıran ve Ertuğrul, 2010).

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 çökeklere denir. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır.



Şekil 2.12: Sol- jel oluşumu

Sol-jel Yönteminin Basamakları

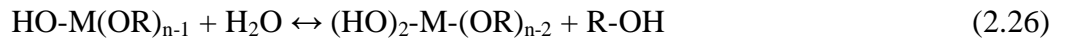
- Alkoksit hidrolizi
- Peptidleşme veya polimerizasyon
- Jel eldesi
- Kalsinasyon / Sinterleme

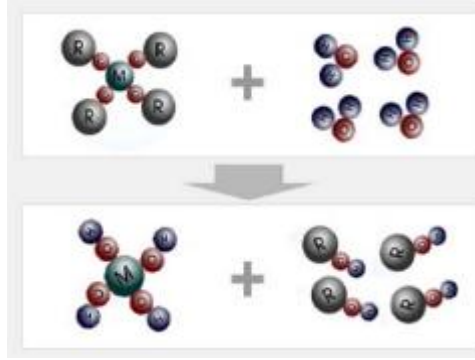
Alkoksit Hidrolizi: Alkoksitler sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılırlar. Genel gösterimi $M(OR)_n$ formülüyle ifade edilir.

- 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/bazik 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.

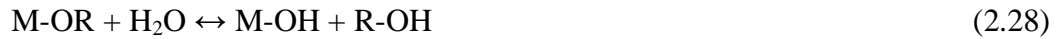
Hidroliz reaksiyonu şu basamaklardan oluşur:





2.13: 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. Yükleme 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. Eklenilecek 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 sahip 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, colloidal 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 α - Al_2O_3 'ya dönüşümü sırasında ara fazla oluşmaktadır. Ara fazlar ve dönüşüm sıcaklıkları aşağıdaki gibidir; 450, 750, 100, 1200 °C



Bohmit fazından α - 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 δ - Al_2O_3 tetragonal, θ - Al_2O_3 monoklinik, α - 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 sure 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.

2.6.2.3. Çöktürme Metodu

Bu yöntemin temel prensibi iki ya da ikiden fazla çözeltinin 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.

2.6.2.4. Katı Hal Dağıtma (SSD)Yöntemi

Katı hal dağıtma metodu diğer yöntemler kadar yaygın değildir. 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.

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

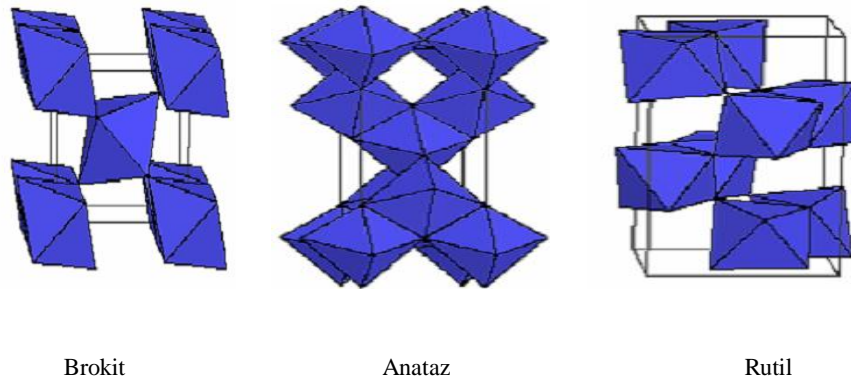
TiO₂, 3,2 eV'luk bant boşluğu enerjisine sahip olan ve 400 nm'den küçük dalga boylarında UV ışınlanması ile aktive edilen bir yarı iletkenidir (Diller, 2010).

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 TiO₂'in sudan ayrılmasının zorluğu ve solar enerjinin maksimum %10' unun TiO₂ yüzeyinde kullanılabilmesidir (Zollinger, 1991)

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO₂ iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspansiyon halde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). Immobilize TiO₂ kullanımının etkinliği, genellikle süspansiyon halde TiO₂'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş TiO₂ kullanımı süspansiyon halde TiO₂ kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspansiyon halde TiO₂ 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: H₂O₂) 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 kullanılır. 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).

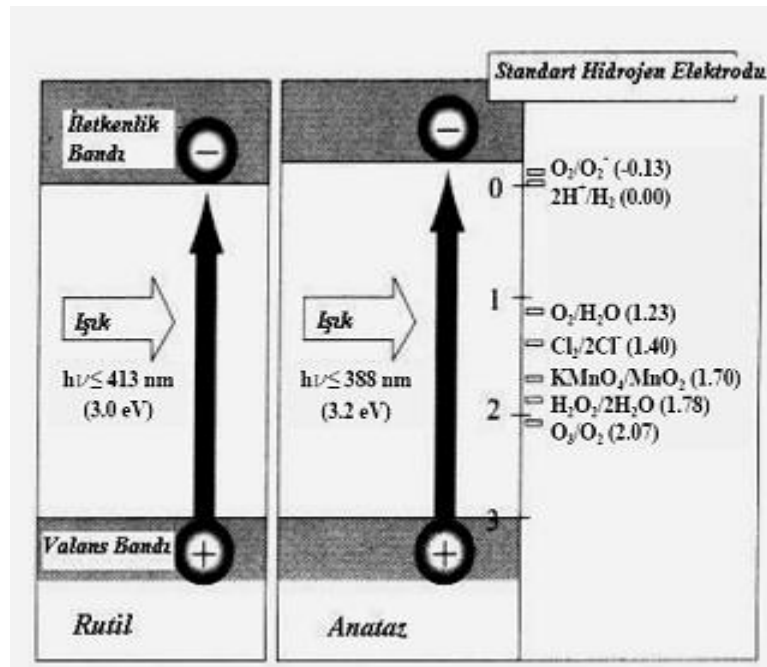


Şekil 2.14. TiO_2 yarı iletkenine ait kristal formları

Anataz ve rutil yapıları, her bir Ti^{+4} iyonunun 6 tane O^{-2} iyonu oktahedronu ile çevrelenen TiO_6 oktahedral zincirleriyle tanımlanabilirler. Bu iki faz arasındaki farklılık, oktahedronun distorsiyonunda yatmaktadır. Ortorombik distorsiyon gösteren rutil düzenli değildir. Diğer taraftan, anataz, rutile göre daha az distorsiyona uğramıştır. Anataz da, Ti-Ti mesafeleri rutile göre daha fazladır. Bununla birlikte, anatazdaki Ti-O mesafeleri, rutile göre daha kısadır. Bu farklılıklar, anataz ve rutilin kütle yoğunluklarına ve bant yapılarına yansımaktadır. Anatazın kütle yoğunluğu 3.894 g/cm^3 iken rutilin kütle yoğunluğu 4.250 g/cm^3 'tür (Linsebigler ve diğ., 1995).

Genellikle anataz formundaki TiO_2 diğer TiO_2 türlerine göre daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir (Fujishima ve diğ., 2000).

Anataz formunun rutilden daha fotoaktif olmasının bir nedeni bant enerji yapılarındaki farklılıklarda yatmaktadır. Anatazın bant boşluğu enerjisi 3.2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalgalı boylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Rutilin bant boşluğu enerjisi 3.0 eV olup 413 nm ve daha düşük dalgalı boylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Eğer TiO_2 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 ($\bullet\text{OH}$) oluşturur. Hem boşluklar hem de hidroksil radikalleri çok güçlü oksidantlardır ve birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilirler (Fujishima vd., 1999).



Şekil 2.15: TiO_2 '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 anatazın 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, fakat anatazın iletkenlik bandı enerjisi, enerji diyagramında daha yüksektir ve bu da anatazın daha yüksek redükleme gücüne sahip olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı anataz, çok önemli

bir reaksiyon olan moleküler oksijenin (O_2) süperoksite ($O_2^{\bullet-}$) elektrolitik redüksiyonunu gerçekleştirebilmektedir (Fujishima vd., 1999).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME

3.1.1. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemeler

Bu çalışma kapsamında yapılan fenolün fotokatalitik bozunması reaksiyonlarında kullanılmak üzere başta TiO_2 olmak üzere ZrO_2 ve ZrO_2-TiO_2 ikili oksit katalizörler hazırlanmıştır. Katalizör hazırlama işlemlerinde kullanılan kimyasal malzemeler şunlardır:

Amonyak çözeltisi, NH_4OH	(Lachema, % 25)
Asetik asit, CH_3COOH	(Sigma-Aldrich, % 100)
Etil Alkol, C_2H_6O	(Sigma-Aldrich, % 100)
n-Hekzan	(Merck, %99)
Titanyum (IV) n-Bütoksit, $C_{16}H_{36}O_4Ti$	(Acros Organics, % 99)
Titanyum tetra klorür, $TiCl_4$	(Fluka, > % 99)
Titanyum(IV) isopropoksit, $C_{12}H_{28}O_4Ti$	(Acros Organics, % 98)
Zirkonyum (IV) propoksit $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	(Aldrich, %70'lik çözelti 1-propanol içinde)
Zirkonyum dioksit, ZrO_2	(BDH)
Zirkonyum(IV) oksinitrat hidrat, $ZrO(NO_3)_2.H_2O$	(Fluka, % 27)

3.1.2. Fotokatalitik Fenol Bozunması Reaksiyonlarında Kullanılan Malzemeler

Fotokatalitik fenol bozunması reaksiyonunu gerçekleştirmek üzere yaklaşık 100 ml hacimli 3 boyunlu, kuvarz reaktör kullanılmıştır. Reaksiyonları gerçekleştirmek üzere kendinden karıştırma ve havalandırma sistemine sahip, içerisine 8 adet lamba takılabilen, saat ayarlamalı fotoreaktör sistemi kullanılmıştır. Reaksiyonlarda bidestile su ile seyreltilen fenol kullanılmıştır. Asidik ve bazik ortamlarda yapılan çalışmalarda hidroklorik asit ve sodyum hidroksit kullanılmıştır.

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

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

Bu amaçla kullanılan kimyasal malzemeler:

Fenol, C ₆ H ₅ OH	(Merck, % 99)
Hidrokinon	(Merck, % 99)
Kateşol	(Merck, % 99)
Metanol	(Sigma Aldrich, HPLC gradient)

3.2. YÖNTEM

3.2.1. TiO₂ Katalizörlerinin Sol-Jel Metoduyla Hazırlanması

3.2.1.1. Titanyum Kaynağı Olarak Titanyum (IV) İzopropoksit Kullanımı

Katalizörü hazırlamada titanyum (IV) izopropoksit (TIP) (C₁₂H₂₈O₄Ti), asetik asit ve su molar oranları sırasıyla 1:10:350 olacak şekilde kullanılmıştır (Sibu ve diğ., 2002). Gerekli miktardaki titanyum izopropoksit, asetik asit üzerine sürekli karıştırma altında eklendikten sonra bu karışıma yine sürekli karıştırma altında bir saat boyunca damla damla su ilave edilmiştir. Suyun ilave edilmesiyle sol oluşumu sağlanmış ve hafif kıvamlı bir çözelti elde edilmiştir. Bir saatlik olgunlaştırma işleminin ardından çözeltiler 70 °C'de kurumaya bırakılmış ve kurutma sonunda toz halindeki kristaller elde edilmiştir. Oluşan kristaller 10 °C/dk hızla ısıtma uygulanarak 4 saat PROTHERM marka kalsinasyon fırınında kalsine edilmiş ve TiO₂(TIP-600) kodu ile isimlendirilmiştir. Titanyum (IV) izopropoksit kullanımıyla hazırlanan TiO₂'nin oluşum mekanizması şu şekilde gösterilebilir (Mahshid, 2007):



3.2.1.2. Titanyum Kaynağı Olarak Titanyum (IV) n-Bütoksit Kullanımı

Katalizörü hazırlamada titanyum (IV) n-bütoksit (TB) (C₁₆H₃₆O₄Ti) ve suyun hacim oranları sırasıyla 1/6 olacak şekilde kullanılmıştır (Baorang ve diğ., 2002). Gerekli miktarda destile suya manyetik karıştırma altında titanyum (IV) n-bütoksit damla damla ilave edilmiştir. Oluşan jel 105 °C'de sarı kristale dönene kadar kurutulmuştur. Kuruyan jel anataz yapıda TiO₂ oluşturmak üzere 10 °C/dk hızla ısıtma uygulanarak 4 saat 600 °C'de kalsine edilmiştir. Hazırlanan katalizör TiO₂(TB-600) olarak isimlendirilmiştir. Titanyum (IV) n-bütoksit ile hazırlanan TiO₂'nin oluşum mekanizması şu şekilde gösterilebilir:



3.2.1.3. Titanyum Kaynağı Olarak Titanyum Tetra Klorür Kullanımı

Katalizörü hazırlamada titanyum tetra klorür (TiCl₄) ve etil alkol hacim oranları sırasıyla 1:10 olacak şekilde kullanılmıştır. Gerekli miktarda TiCl₄ etil alkol üzerine manyetik karıştırma altında ve oda sıcaklığında damla damla ilave edilmiştir. Açık sarı bir solüsyon oluşmuştur. Oluşan solüsyon jel oluşturmak üzere birkaç gün bekletilmiş ardından da etüvde kurutulmuştur (Zhu ve diğ., 2000). Kurutulan katalizör 300, 600 ve 900 °C’de 10 °C/dk ısıtma hızıyla 4 saat kalsine edilerek kalsinasyon sıcaklığının, oluşan titanyum dioksit fazları ve fotokatalitik fenol bozunması reaksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. En iyi fotokatalitik aktiviteyi 600 °C’de kalsine edilen katalizörün vermesi üzerine kalsinasyon süresinin kristal boyut ve fotokatalitik aktivite üzerine etkisini incelemek amacıyla kurutulmuş katalizör 600 °C’de 2, 4 ve 6 saat kalsine edilmiştir. Hazırlanan katalizörlere ait kodlar Tablo 3.1’de gösterilmektedir.

Tablo 3.1: TiCl₄ ile hazırlanan TiO₂ katalizörlerine ait bilgiler

Katalizör Kodu	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	Kalsinasyon süresi(saat)
TiO ₂ (TiCl ₄ -300)	300	4
TiO ₂ (TiCl ₄ -600)-2	600	2
TiO ₂ (TiCl ₄ -600)	600	4
TiO ₂ (TiCl ₄ -600)-6	600	6
TiO ₂ (TiCl ₄ -900)	900	4

TiCl₄ ile hazırlanan TiO₂’nin oluşum mekanizması şu şekilde gösterilebilir:



Bazı durumlarda TiCl₄ O₂ ile direkt olarak oksitlenir:

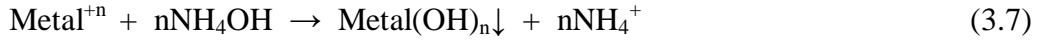


3.2.2. Zirkonyum Dioksit (ZrO₂) Katalizörlerinin Hazırlanması

Fotokatalitik fenol bozunması reaksiyonlarında test edilmek üzere hazırlanan ZrO₂ katalizörü çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır (Lai ve diğ., 2008).

Zirkonyum nitratın 0,6M’lik çözeltisi destile su kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden 50 ml alınarak ultrasonik karıştırıcıda 50 °C’de tamamen çözünme sağlanana

kadar karıştırılmıştır. pH değeri 10 olana kadar manyetik karıştırma altında, damla damla amonyak çözeltisi ilave edilmiştir. Amonyak çözeltisi ilavesiyle birlikte zirkonyum hidroksit çökmüştür.



Çöktürme işleminin ardından CEM marka mikrodalga fırında 500W'da 3dk bırakılmıştır. Mikrodalga fırından çıkarılan karışım süzölmüş ve destile su ile yıkandıktan sonra 100°C'de 20 saat kurutulmuştur. Kurutma işlemiyle nemi uzaklaştırılan malzeme, toz haline gelene kadar bilyalı öğütücüde iyice öğütüldükten sonra 500 °C'de 3 saat kalsine edilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.2.3. ZrO₂-TiO₂ İkili Oksit Karışımlarının Hazırlanması

Ağırlıkça farklı oranlarda TiO₂ ve ZrO₂ içerikli ZrO₂-TiO₂ ikili oksit katalizörleri katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanmıştır (Durgakumari ve diğ., 2002). Bu yöntemle hazırlanan ve en yüksek fotokatalitik aktiviteyi gösteren %50 ZrO₂-TiO₂ katalizörü emdirme ve sol-jel yöntemleri ile de hazırlanarak katalizör hazırlama yönteminin fotokatalitik aktivite üzerine etkisi incelenmiştir.

3.2.3.1. ZrO₂-TiO₂ ve TiO₂-ZrO₂ İkili Oksit Karışımlarının Katı Hal Dağıtma (SSD) Yöntemi ile Hazırlanması

Farklı titanyum kaynakları ile hazırlanan TiO₂ katalizörlerinden en yüksek fotokatalitik aktiviteyi veren TiO₂(TiCl₄-600) katalizörü ve çöktürme yöntemi ile hazırlanan ZrO₂ katalizörü birlikte kullanılarak katı hal dağıtma metodu ile ZrO₂-TiO₂ ikili oksit katalizörleri hazırlanmıştır.

TiO₂-ZrO₂ katalizörleri fiziksel olarak karıştırılarak hazırlandıkları için %50 TiO₂ yüklemesine kadar TiO₂/ZrO₂ ifadesi, %50'den yukarısı için ZrO₂/TiO₂ ifadesi kullanılmıştır. Ağırlıkça farklı oranlarda TiO₂ ve ZrO₂ yüklemelerinin etkisi dikkate alınmıştır.

Hazırlama aşamasında, hesaplanan miktarlarda ZrO₂ ve TiO₂ toz halinde havanda karıştırılıp üzerine bir miktar etanol ilave edilmiş ve etanolün bir kısmı uçana kadar

karıştırmaya devam edilmiştir. Etanolün tamamen uğması için etüvde 100 °C’de 1 saat kurutma yapılmasının ardından 450 °C’de 6 saat kalsine edilmiştir.

3.2.3.2. ZrO_2 - TiO_2 İkili Oksit Karışımlarının Emdirme Yöntemi ile Hazırlanması

Petkowicz ve diğ. (2010) zeolit desteği üzerine $TiCl_4$ kullanarak TiO_2 /zeolit katalizör hazırlamıştır. Bu ęalıřmadaki sadece TiO_2 /zeolit hazırlama yöntemi esas alınarak %50 ZrO_2 - TiO_2 ikili oksit katalizörü hazırlanmıştır.

Öncelikle belirlenen oranda TiO_2 oluşumunu sağlayacak miktarda titanyum kaynağı (TB)’nın 0.05 M’lık ęözeltisi n-hekzan ile manyetik karıştırma altında hazırlanmıştır. ęöktürme yöntemi ile hazırlanan ZrO_2 katalizörü bir petri kabına belirlenen miktarda yerleştirildikten sonra hazırlanan ęözelti yavaş yavaş ZrO_2 ’e emdirilmiştir. ZrO_2 ’in ęözeltiyi tamamen emmesi için dikkatli bir şekilde damlatma yapılmıştır. Her emdirmeden sonra 80°C’deki etüvde kurutma yapılmıştır. Emdirme ve kurutma işlemleri birbirine takip edecek şekilde titanyumlu ęözelti bitene kadar bu işlemler tekrar edilmiştir. ęözelti bittikten sonra oluşan malzeme nemin tamamen uzaklaşması için 16 saat 105 °C’de kurutulmuş, öğütölmüş ve 600°C’de 4 saat kalsine edilmiştir.

3.2.3.3. ZrO_2 - TiO_2 İkili Oksit Karışımlarının Sol-Jel Yöntemi ile Hazırlanması

Bu tez ęalıřmasında sol-jel yöntemi ile $TiCl_4$ kullanılarak hazırlanan ve en iyi fotokatalitik aktiviteyi gösteren TiO_2 katalizörüne hazırlama aşamasında zirkonyum propoksit katılarak ZrO_2 - TiO_2 katalizörü hazırlanmıştır.

Katalizörü hazırlamada titanyum tetra klorür ($TiCl_4$) ve etil alkol hacim oranları sırasıyla 1:10 olacak şekilde kullanılmıştır. Gerekli miktarda $TiCl_4$ etil alkol üzerine manyetik karıştırma altında ve oda sıcaklığında damla damla ilave edilmiştir. Açık sarı bir solüsyon oluşmuştur. Bu solüsyon 1 saat manyetik karıştırma altında tutulduktan sonra belirlenen miktarda zirkonyum propoksit eklenmiş ve 48 saat süreyle karıştırmaya devam edilmiştir. Oluşan kıvamlı malzeme 105 °C’de kurutulmuş ve 600 °C’de 4 saat kalsine edilmiştir.

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 cm^3 cinsine çevrilir ve mm cinsinden basınç değerlerine karşılık gelen grafikleri çizilir. Elde edilen grafiğe adsorpsiyon izotermi adı verilir. Brunauer ve Emmett, 0.606 silika üzerinde çeşitli gazların adsorpsiyonunu gerçekleştirerek adsorpsiyon izotermi elde etmişlerdir. Klasik prosedürü kolaylaştırmak için helyum (adsorplanamayan gaz) ve azot karışımının katı yüzeye adsorplandığı bir metot geliştirilmiştir. Çalışma basıncı sabit tutulurken adsorplanacak gazın kısmi basıncı, gaz karışımının kompozisyonun değiştirilmesiyle çeşitlendirilmiştir. Bu metoda göre ortam deneye 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 izotermine 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 (3.8) genişleterek çok tabakalı adsorpsiyona uyarlamışlardır (Smith, 1981).

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{p}{V_m} \quad (3.8)$$

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 (3.9) elde etmişlerdir (Smith, 1981).

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)p}{cV_m p_0} \quad (3.9)$$

Genişletilmiş bu denklemde p_0 , doygunluk 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 (3.9) ve doğrunun eğimi (3.8) V_m 'nin elde edilmesini sağlayan denklemlerdir (Smith, 1981).

$$1 = \frac{1}{cV_m} \quad (p/p_0 = 0) \quad (3.10)$$

$$s = \frac{c-1}{cV_m} \quad (3.11)$$

(3.10) ve (3.11) denklemlerinin ortak çözümüyle V_m değerini veren (3.12) denklemi elde edilmiştir (Smith, 1981).

$$V_m = \frac{1}{1+s} \quad (3.12)$$

Yüzeğe adsorplanan gaz hacmi (V_m) kolayca molekül sayısına dönüştürülmüştür. Katı malzemenin yüzeyinde bir tane molekülün kapladığı alan α ile gösterilmiş ve yüzeyde adsorplanan toplam molekül sayısı ile bir tane molekülün yüzeyde kapladığı alan çarpıldığında katının toplam yüzey alanı (3.13) elde edilmiştir (Smith, 1981).

$$S_g = \left(\frac{V_m N_0}{V} \right) \times \alpha \quad (3.13)$$

(3.13) denkleminde N_0 , Avogadro sayısını (6.023×10^{23} molekül/mol) V ise V_m 'nin ölçüldüğü şartlarda gazın mol başına hacmini göstermektedir. V_m 'nin standart şartlarda (1 atm basınç ve 0 °C sıcaklık) ölçülmesiyle $V=22.4$ cm³/g mol alınmaktadır. ($V_m N_0/V$) adsorplanan molekül sayısını ve S_g ise katının gramı başına karşılık gelen yüzey alanını göstermektedir (Smith, 1981). Sorptometre cihazında yapılan analizde katalizörlerin yüzey alanları bu teoriye dayanılarak elde edilmiştir.

Brunauer ve Emmett, molekülerin iki boyutlu olması nedeniyle α değerinin yüzey üzerindeki molekülün izdüşüm alanı olduğunu önermiştir. Adsorplanan molekülün küresel olduğu düşünülürse bu değer daha büyük olacak ve yüzey üzerindeki izdüşüm alanı da dairesel olacaktır. α değeri (3.14) denklemi ile gösterilmiştir (Smith, 1981).

$$\alpha = 1.09 \times \left(\frac{M}{N_0 \rho} \right)^{2/3} \quad (3.14)$$

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 (3.14) denkleminden α değeri 16.2×10^{-16} bulunmuştur. Bu sonuç (3.13) denklemine yerine konulduğunda katı malzemenin gram başına yüzey alanı (3.15) elde edilmiştir. Birimi cm²/g'dır (Smith, 1981).

$$S_g = 4.35 \times 10^4 V_m \quad (3.15)$$

Hazırlanan katalizörlerin, bu teoriye dayanılarak elde edilen BET yüzey alanı ve por dağılım değerleri, Costech marka 1042 model sorptometrede gerçekleştirilen analizler ile elde edilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanı por dağılım ölçümleri, örneklerin nemini gidermek amacıyla 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 numuneye karşılaştığı zaman kırınım gerçekleşir. Katıyı oluşturan atomik düzenlenme ya dalgayı dağıtma kapasitesine sahiptir ya da dalgaboyunun büyüklüğüne denk gelecek kadar boşluklara (d) sahiptir. X-ışınlarının dalga boyu (λ), katıların sahip oldukları düzlemler arası boşluklara denk gelecek kadar kısadır. Farklı atomik düzenlenmelere sahip katılar ışını farklı açıyla ve şiddetle kırarlar.

X-ışınları katıya çarptığı zaman, kırılarak birim hücre içinde düzenli bir biçimde dizilmiş atomlar tarafından “Bragg Bentano” yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara 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, $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ ($\lambda=1.5405$) radyasyonu üreten, Rigaku marka D/Max-2200 model cihazda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler $2^\circ/\text{dak}$. tarama hızıyla 10° ile 90° açıları arasında yapılmıştır.

3.2.4.3. Fourier Infrared Dönüşümü (FTIR) Spektroskopisi Analizi

FTIR analizleri, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikrodalga bölgesi ve $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ 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.

TiO₂-fenol etkileşimini inceleyebilmek amacıyla Perkin Elmer Precisely Spectrum One markalı cihazda CaF₂ pencereler kullanılarak fenol ve fenolle etkileşim halinde olan TiO₂ katalizörünün spektrumları alınmıştır.

3.2.4.5. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Analizleri

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

3.2.4.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

SEM cihazı, çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taraması 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 mercekleri, 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 JEOL JSM-6335F marka cihazda yapılmıştır.

3.2.4.7. *Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)*

Geçirimli elektron mikroskopunda, ince bir katı numune (200 nm den küçük) yüksek monoenerjili elektronlarla bombardımana tutulur. Bu elektronların enerji seviyelerine bağlı olarak numuden geçerler veya kırınımına uğrarlar. Kırınımına uğrayan elektronlar difraksiyon paterni oluşturarak malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verirler.

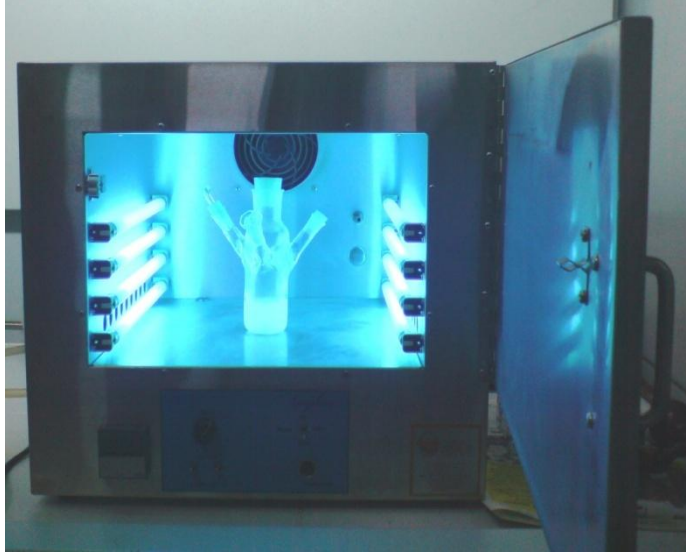
Numuneden geçen elektronlar ise malzeme içindeki atomları ile etkileşime bağlı olarak hem atomik yapı hemde malzeme hakkında bilgi verirler.

Bu tez çalışmasındalı TEM analizleri JEOL HRTEM 2100 marka cihazda yapılmıştır.

3.2.5. Fotokatalitik Reaksiyonların Çalışma Şartları

Bu çalışma kapsamında yapılan fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonları kuvars malzemeden yapılmış, 75 ml hacimli, üç boyunlu reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de iç ve dış görünümü yer alan, içine 8 adet toplam 64W güce ve 8 mW/cm² ışına şiddetine sahip UV lamba takılan, kendinden manyetik karıştırmaya sahip Luzchem marka fotoreaktör sistemde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda UV-B ($\lambda=312$ nm) lamba kullanılmıştır. Sıcaklık uygulanmamıştır. Çözeltinin nötral pH’ı değiştirilmeden çalışılmıştır. Reaktörün boyunlarından biri örnek almak için, diğeri gaz girişini sağlamak, bir diğeri ise gaz çıkışını sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Reaktöre önce fenol çözeltisi ardından katalizör konulmuştur. Ürün dağılımının gözlemlenebilmesi için belirli zaman aralıklarında numune alınmış ve alınan numuneler 0,45µm çapında teflon filtrelerden geçirildikten sonra UV-vis spektrofotometresinde analiz edilmek üzere şişelere yerleştirilmiştir. Bütün reaksiyonlar 1 saat ışık vermeden (karanlıkta) ve karıştırma altında, 1 saatten sonra 5 saat ışık vererek devam ettirmeyeyle birlikte toplam 6 saat sürdürülmüştür.

Literatürde geniş konsantrasyon aralıklarında ve miktarlarda çalışıldığı görülmüştür. Ancak kullanılan reaktörün hacmi gözönünde bulundurularak 50 ml fenol çözeltisi ile çalışmanın uygun olduğuna karar verilmiştir. Tüm reaksiyonlarda uygulamak üzere değişik fenol konsantrasyonu, katalizör miktarı ve karanlıkta bekletme süresi gibi parametreler denenmiş. En iyi sonuçların 25 ppm fenol konsantrasyonunda, 0,1 g katalizör ile birlikte alındığı sonucuna varılmıştır. Denenen farklı karanlıkta bekletme sürelerinin ardından 1 ve 2 saat karanlıkta bekletmenin reaksiyona etkisine bakıldığında ikisinin de yakın sonuçlar verdiği kanaat getirilmesinin ardından tüm reaksiyonlarda 1 saat karanlıkta bekletmenin ardında 5 saat süreyle ışına verme ile birlikte toplam 6 saat reaksiyon sürdürülmüştür. Hazırlanan tüm katalizörler bu reaksiyon şartları uygulanarak denenmiştir.



Şekil 3.1: Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon esnasında iç görünümü

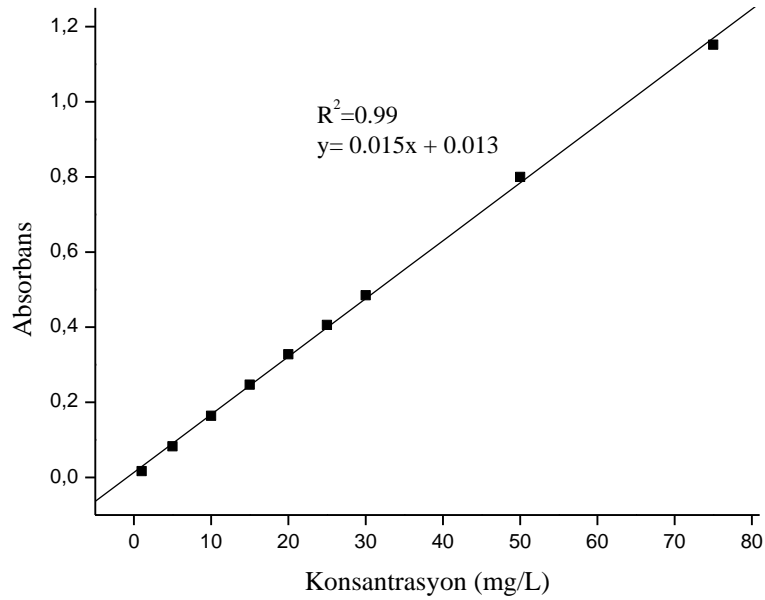


Şekil 3.2: Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fotoreaktörün reaksiyon esnasında dış görünümü

3.2.6. Fenol Konsantrasyonundaki Değişimin UV-Vis Spektrofotometrede Analizi

Belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan sıvı numune filtrelendikten sonra fenol konsantrasyonları Shimadzu marka UV-vis spektrofotometrede ölçülmüştür. Fenole ait maksimum absorbands değeri 269 nm’de görülmüştür.

Okunan absorbands değerlerinden fenol konsantrasyonuna geçebilmek amacıyla bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan fenol standartlarının absorbandslarının ölçülmesinin ardından konsantrasyon ile absorbands arasında grafik oluşturulmuş ve kalibrasyon denklemi elde edilmiştir. Fenole ait kalibrasyon grafiği Şekil 3.3’de görülmektedir.



Şekil 3.3: UV-vis cihazından elde edilen fenol için kalibrasyon eğrisi

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

Bu çalışma kapsamında yapılan fotokatalitik reaksiyonların ürün dağılımı analizleri Thermo Finnigan markalı yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazında

gerçekleştirilmiştir. HPLC’de hareketli faz olarak %70 metanol+%30 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.

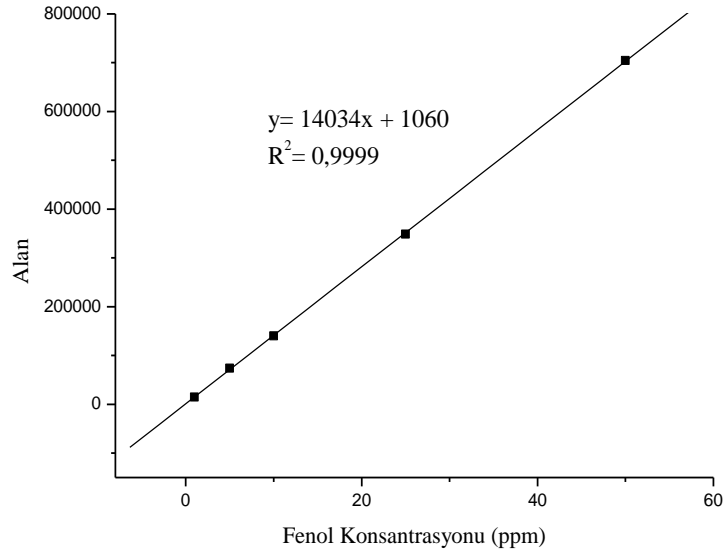
Fenol’ün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki bileşenlerin kolonda alıkonma zamanları ve kolondan çıkış sırası aşağıda verilmiştir:

Hidrokinon : 1,7 dk

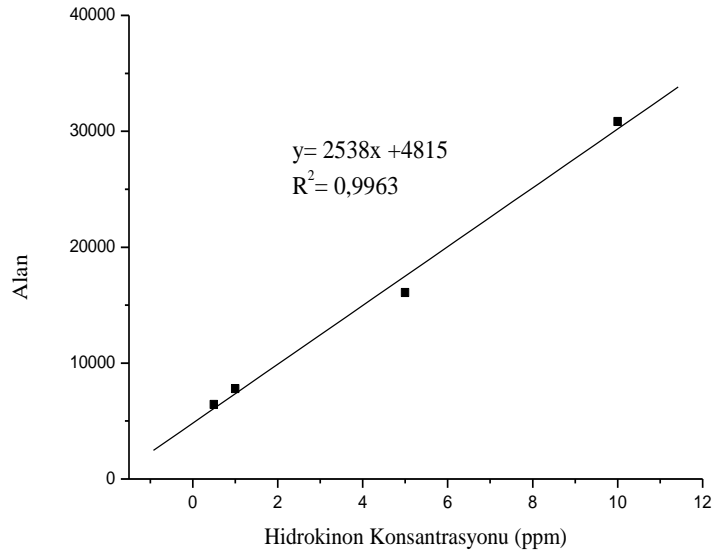
Kateşol : 2,0 dk

Fenol : 2,4 dk

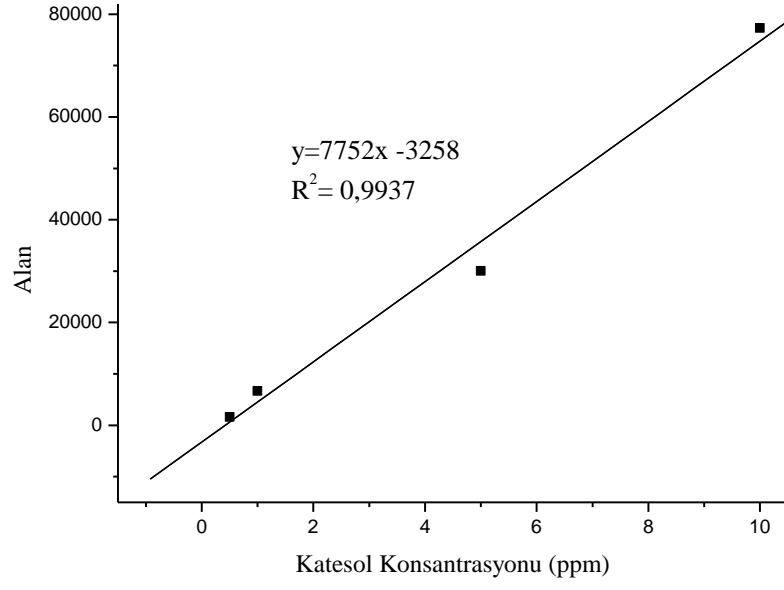
Fotokatalitik bozunma reaksiyonları sonucunda elde edilen fenol dönüşümü ve oluşan hidrokinon, kateşol miktarını belirlemek için fenol, hidrokinon ve kateşolün ayrı ayrı kalibrasyon denklemleri oluşturulmuştur. Bu amaçla fenol, hidrokinon ve kateşolün farklı konsantrasyondaki sulu çözeltileri hazırlanmış, HPLC cihazında analiz edilmiş ve çıkan alanlarla konsantrasyon arasında bir bağlantı kurularak kalibrasyon denklemi elde edilmiştir. Bu denklem kullanılarak reaksiyon boyunca fenol konsantrasyonunda meydana gelen azalma ile birlikte hidrokinon ve kateşol konsantrasyonunda meydana gelen değişiklikler takip edilmiş ve reaksiyon hızlarına geçilmiştir. Reaksiyona giren fenol ve reaksiyon sonrası oluşan ürünler hidrokinon, kateşolün miktarlarını belirlemede kullanılan kalibrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 3.4, Şekil 3.5, Şekil 3.6’de gösterilmiştir.



Şekil 3.4: Fenol için kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.5: Hidrokinon için kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.6: Katesol için kalibrasyon eğrisi

4. BULGULAR

4.1. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU SONUÇLARI

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

Farklı titanyum kaynaklarından hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen TiO_2 katalizörlerinin ve ZrO_2-TiO_2 ikili oksit katalizörlerinin sorptometre cihazında BET yüzey alanları tayin edilmiştir.

4.1.1.1. TiO_2 Katalizörlerine ait BET Yüzey Alanı Analizi Sonuçları

Farklı titanyum kaynaklarından hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen TiO_2 katalizörlerinin BET yüzey alanı sonuçları Tablo 4.1’de görülmektedir.

Farklı titanyum kaynaklarından sol-jel yöntemiyle hazırlanarak $600\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 4 saat kalsine edilen katalizörlerin yüzey alanları karşılaştırıldığında, en yüksek yüzey alanına ($29\text{ m}^2/\text{g}$) titanyum kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanıldığında erişildiği görülmektedir. Titanyum kaynağı olarak titanyum (IV) izopropoksit kullanıldığında $16\text{ m}^2/\text{g}$ ve titanyum bütoksit kullanıldığında $5\text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı elde edilmiştir. Buradan kullanılan farklı titanyum kaynaklarının yüzey alanını etkilediği sonucuna varılmaktadır. Ancak; reaksiyonlarda yüzey alanının büyüklüğü ya da küçüklüğünden çok aktif merkezlerin yüzeye dağılımı ve sayısı önem taşımaktadır.

Tablo 4.1: TiO_2 katalizörlerine ait BET yüzey alanı analizi sonuçları

Katalizör Kodu	BET Yüzey Alanı (m^2/g)
TiO_2 (TIP-600)	16
TiO_2 (TB-600)	5
TiO_2 ($TiCl_4$ -300)	120
TiO_2 ($TiCl_4$ -600)	29
TiO_2 ($TiCl_4$ -900)	9
TiO_2 (Degussa P25)	50

TiCl₄ kullanılarak hazırlanan ve 300, 600, 900 °C’de 4 saat kalsine edilerek hazırlanan katalizörlerin BET yüzey alanları karşılaştırıldığı zaman, kalsinasyon sıcaklığı artışıyla birlikte yüzey alanında düşüş olduğu görülmüştür.

Fotokatalitik reaksiyonlar karmaşık proseslerdir ve katalizörün kalsinasyon sıcaklığı gibi pek çok faktörden etkilenebilirler. Kalsinasyon sıcaklığındaki yükselme yüzey alanında ters etki yapar ve bu bazen fotokatalitik aktivitede tahmin edilemeyen sonuçlar elde edilmesine yol açabilir. Kalsinasyon sıcaklığı ile birlikte yüzey alanında meydana gelen azalma ile kristal boyutta meydana gelen yükselme karşılaştırıldığında kristal boyuttaki artış fotokatalitik reaksiyonda daha önemlidir (Gao ve diğ., 2010).

Li ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada hazırladıkları katalizörleri farklı sıcaklarda kalsine etmiş ve kalsinasyon sıcaklığı arttıkça BET yüzey alanlarında azalma olduğunu ifade etmişlerdir.

Bu çalışma göz önünde bulundurulduğunda elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Buradan, katalizörün kalsinasyon sıcaklığı arttıkça yüzey alanının azaldığı sonucuna varılmaktadır.

4.1.1.2. ZrO₂-TiO₂ İkili Oksit Katalizörlerine Ait BET Yüzey Alanı Analizi Sonuçları

Katı hal dağıtma , emdirme ve sol-jel yöntemleri ile hazırlanan ZrO₂-TiO₂ ikili oksit katalizörlerinin BET yüzey alanları incelenmiş ve Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan ve ağırlıkça farklı oranlarda ZrO₂ ve TiO₂ içeren ikili oksit karışımlarının BET yüzey alanı sonuçları incelendiğinde %10 ve %30 ZrO₂ içeren ZrO₂-TiO₂ katalizörlerde yüzey alanı TiO₂’den küçük olmasının yanı sıra kendi aralarında ZrO₂ artışıyla birlikte yüzey alanında da bir artış söz konusu olmuştur. Bu artış yapıya %50 oranında ZrO₂ katılmasıyla birlikte devam etmiş ve TiO₂’den daha büyük yüzey alanı elde edilmiştir. TiO₂ gibi düşük yüzey alanlı, gözenekli bir yapıya %50 ZrO₂ ilavesinin katalizörün yüzey alanını iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.2: ZrO₂-TiO₂ ikili oksit katalizörlerine ait BET yüzey alanı analizi sonuçları

	Katalizör Kodu	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
	TiO ₂	29
SSD	%10 ZrO ₂ /TiO ₂	11
	%30 ZrO ₂ /TiO ₂	23
	%50 ZrO ₂ /TiO ₂	43
*E	%50 ZrO ₂ /TiO ₂	38
*S	%50 ZrO ₂ /TiO ₂	39
	ZrO ₂	90
SSD	%20 TiO ₂ /ZrO ₂	63
	%30 TiO ₂ /ZrO ₂	57
	%50 TiO ₂ /ZrO ₂	43

*E= Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizör
*S= Sol-jel yöntemiyle hazırlanan katalizör
SSD=Kati hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan katalizör

Yüzey alanı 90 m²/g olan ZrO₂'e TiO₂ katılmasıyla birlikte yüzey alanında düşüş gözlenmiştir. İçerikteki TiO₂ miktarı arttıkça da yüzey alanındaki düşüşler devam etmiştir. Bu azalma, TiO₂'nin, ZrO₂'in yapısındaki gözeneklerin içine girerek porları doldurmasından kaynaklanmaktadır.

Ağırlıkça %50 oranında ZrO₂ içeren ZrO₂-TiO₂ ikili karışımlarının farklı yöntemlerle hazırlanmasıyla elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, % 50 ZrO₂ ilavesinin TiO₂'in yüzey alanını iyileştirdiği görülmüştür. Katalizör hazırlama yöntemlerine göre yüzey alanları karşılaştırıldığında 43 m²/g yüzey alanı ile katı hal dağıtma yönteminin ön sırada olduğu görülmüştür. Bunu, 39 m²/g yüzey alanı ile sol-jel metoduyla hazırlanan katalizör takip ederken en düşük yüzey alanına 38 m²/g ile emdirme yöntemiyle varılmıştır. Buradan, katalizör hazırlama yönteminin katalizörün yüzey alanını etkilediği sonucuna varılmaktadır.

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 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.

Hazırlanan katalizörlerden TiO₂ içerenlerdeki rutil ve anataz yapı yüzdelerini belirlemek üzere aşağıdaki denklem kullanılmıştır (Wen ve diğ., 2009).

$$\text{Rutil} = 1 / (1 + 0,884 I_A / I_R) \quad (4.2)$$

I_A: Temel anataz piki alanı (101)

I_R: Temel rutil piki alanı (110)

4.1.2.1. TiO_2 Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan TiO_2 katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları Tablo 4.3'de görülmektedir.

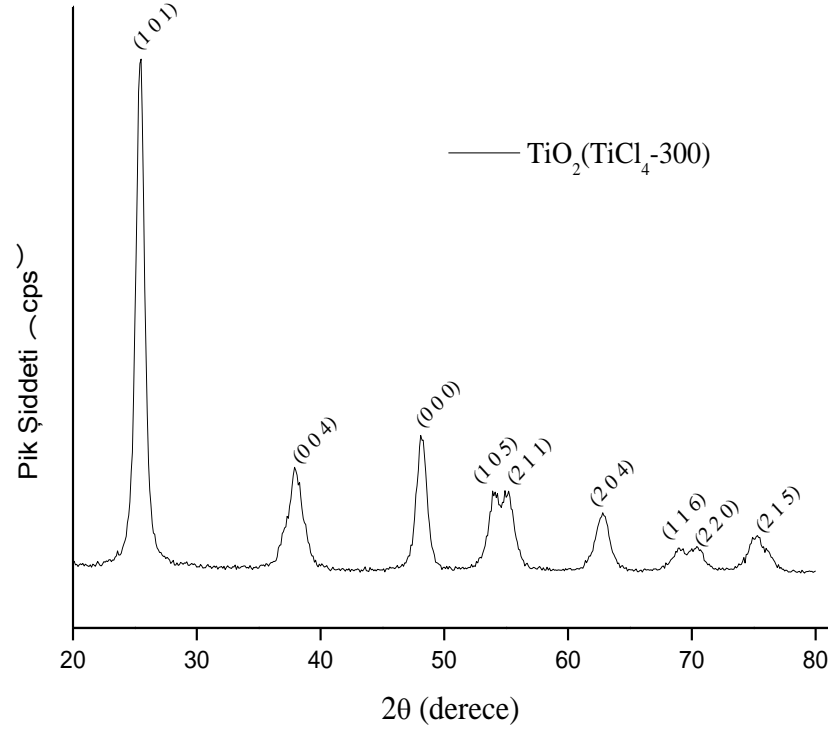
Tablo 4.3: TiO_2 katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları

Katalizör Kodu	Kristalit Boyutu (nm)	Kristal Yapı
$TiO_2(TIP-600)$	23.2	% 100 Anataz
$TiO_2(TB-600)$	27.1	%99 Anataz %1 Rutil
$TiO_2(TiCl_4-300)$	11.3	% 100 Anataz
$TiO_2(TiCl_4-600)-2$	21.2	% 100 Anataz
$TiO_2(TiCl_4-600)-4$	30.2	% 100 Anataz
$TiO_2(TiCl_4-600)-6$	32.4	% 100 Anataz
$TiO_2(TiCl_4-900)$	34.8	% 6 Anataz %94 Rutil
TiO_2 (Degussa P25)	26.7	%70 Anataz %30 Rutil

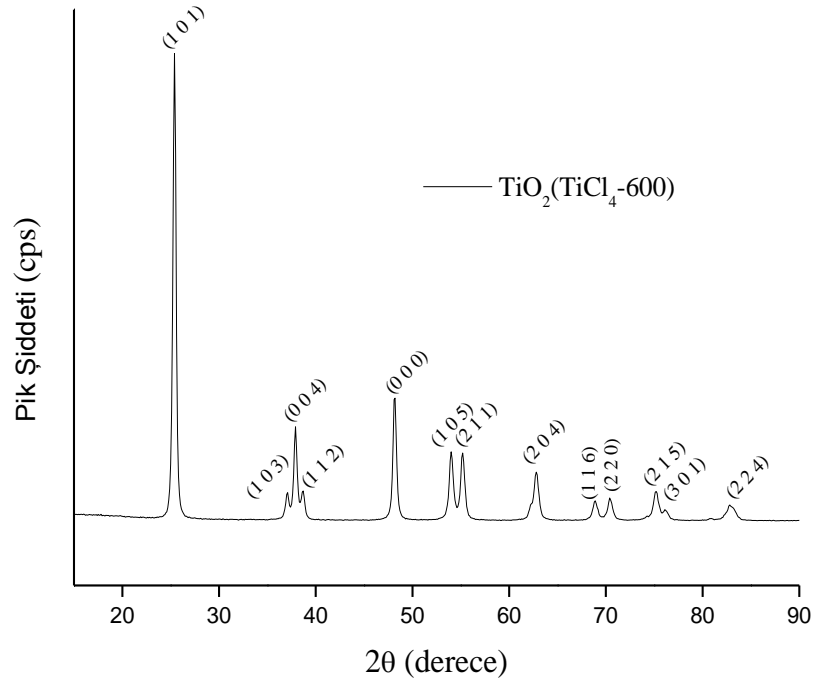
Sol-jel yöntemiyle $TiCl_4$ kullanılarak hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen TiO_2 katalizörlerinin XRD diyagramları, TiO_2 fazına ait karakteristik pikler ve hkl düzlemleri Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de görülmektedir. 300 °C'de ve 600 °C'de kalsine edilmiş TiO_2 katalizörlerine ait XRD diyagramlarının, anataz kristal düzenine sahip TiO_2 (JCPDS (21-1272)) ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır. 600 °C'de kalsinasyondan sonra elde edilen TiO_2 'ye ait pikler 300 °C'de kalsine edilmiş TiO_2 'den daha keskin hale gelmiş, pik şiddetleri artmış ve daha kristalin bir hale gelmiştir. Özellikle 37.0 (1 0 3), 38.6 (1 1 2) ve 76.2 (3 0 1) 2θ açılarında, 300 °C'de kalsine edilmiş TiO_2 katalizöründe görülmeyen pikler meydana gelmiştir. Ayrıca 54.0 (1 0 5), 55.2 (2 1 1), 68.9 (1 1 6), 70.4 (2 2 0) ve 75.2 (2 1 5) 2θ açılarında bulunan pikler 600 °C'de kalsine edilmiş TiO_2 katalizöründe birbirinden ayrılarak daha belirgin ve kristalin hale gelmişlerdir. Şekil 4.3'de XRD diyagramı görülen 900 °C'de kalsine edilmiş TiO_2 katalizörünün diğer katalizörlerden oldukça farklı bir kristal düzene sahip olduğu görülmüştür. Oksit yapının rutil kristal düzenine sahip olan TiO_2 (JCPDS (21-1276)) fazı ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır. Bu TiO_2 'nin kristalit boyutu diğer iki

katalizöre göre oldukça büyüktür ve yapılan hesaplama göre %70 rutil, %30 anataz faz içermektedir. Bu sonuçlar anataz fazın rutil faza dönüşümünün 600 ile 900 °C arasında bir sıcaklıkta gerçekleştiğini ve sıcaklık artışı ile TiO₂ kristal boyutunun arttığını göstermektedir (Mahshid ve diğ., 2007).

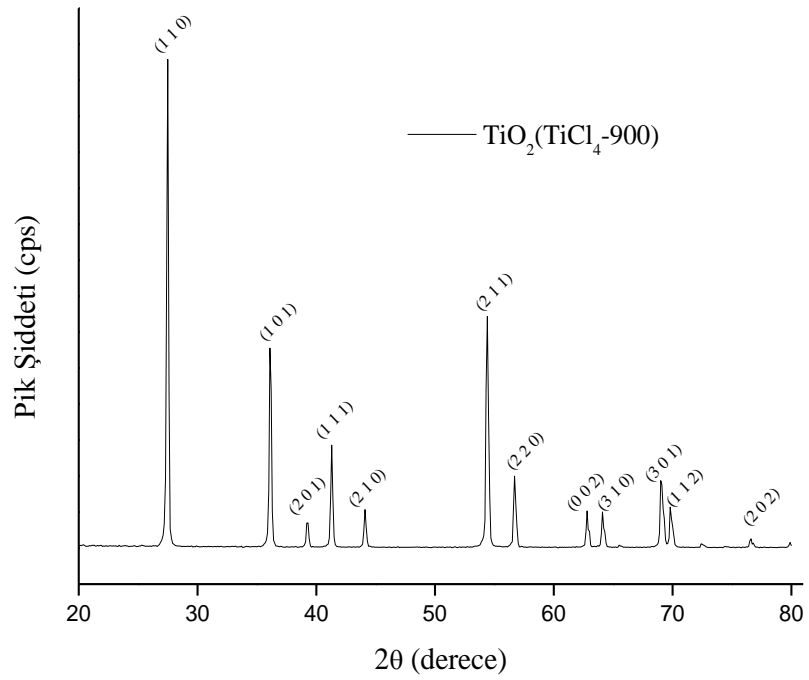
Ayrıca reaksiyonlarımızda alternatif ticari katalizör olarak kullandığımız TiO₂ (Degussa P25) katalizörüne ait XRD diyagramı değerlendirildiğinde oksit yapıda %70 Anataz, %30 rutil yapı olduğu hesaplanmıştır. Anataz yapıya ait kristal boyutun, TiO₂(TiCl₄) anataz kristal boyutuna yakın olduğu görülmüştür.



Şekil 4.1: TiO₂(TiCl₄-300) katalizörüne ait XRD diyagramı



Şekil 4.2: $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4-600)$ katalizörüne ait XRD diyagramı



Şekil 4.3: $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4-900)$ katalizörüne ait XRD diyagramı

Bu açıklamalara ilaveten, tane büyüklüğünün sıcaklığa oldukça bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile birlikte tane büyüklüğünün arttığı çok açıktır. Düşük kalsinasyon sıcaklıklarında artış daha yavaşken yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında artış hızlıdır. Tane büyüme hızı şu eşitlikle gösterilmektedir (Baorang ve diğ., 2002):

$$u = a_0 v_0 \left[\exp\left(-\frac{Q}{KT}\right) \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta F_v}{KT}\right) \right] \quad (4.3)$$

a_0 : Tanenin çapı

v_0 : Atomun atlama sıklığı

Q: Aktivasyon enerjisi

ΔF_v : İki faz arasındaki molar serbest enerji farkı

Kristalizasyon olmayanlar için $\Delta F_v \gg KT$, dolayısıyla eşitlik 4.3 eşitlik 4.4'e indirgenebilir.

$$u = a_0 v_0 \left[\exp\left(-\frac{Q}{KT}\right) \right] \quad (4.4)$$

Kalsinasyon sıcaklığı yüksek olduğunda aktivasyon enerjisi çok düşük olur, tane büyüme hızı büyüktür. Bu nedenle kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla tane büyüklüğü çok çabuk artar. Tam tersi olarak düşük kalsinasyon sıcaklıklarında aktivasyon enerjisi çok büyüktür ve tane büyüme hızı çok yavaştır (Baorang ve diğ., 2002).

Kalsinasyon süresinin tane büyüklüğüne etkisinin difüzyon ile kontrol edildiği düşünülmekte ve bu ilişki denklem 4.5'deki eşitlikle tanımlanmaktadır.

$$u \propto (\alpha Dt)^{1/2} \quad (4.5)$$

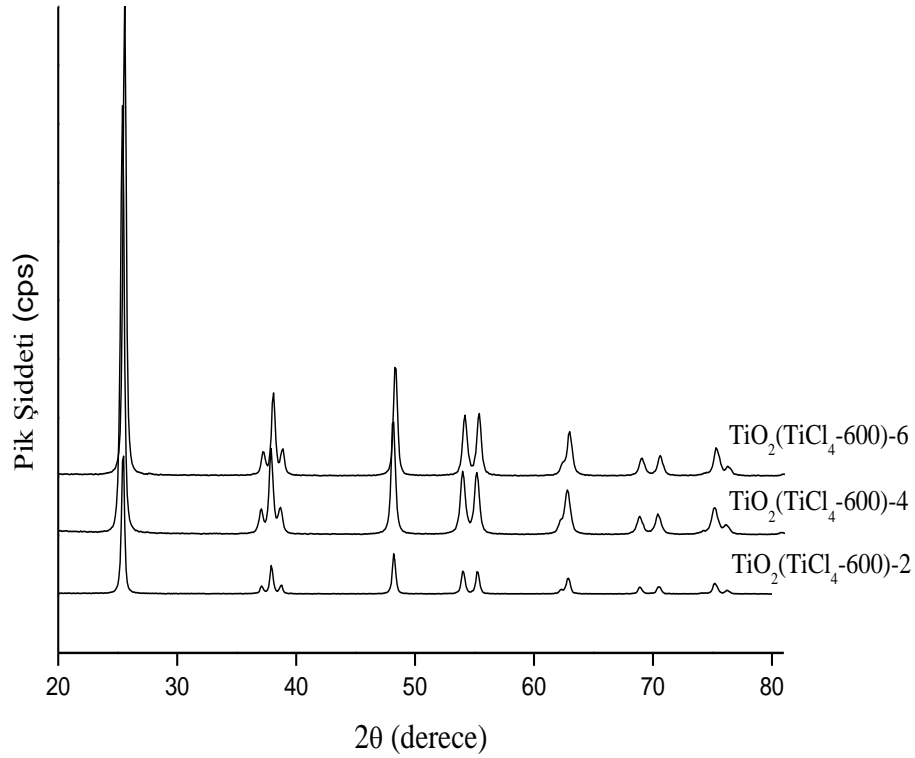
u: Tane büyüme hızı

D: Difüzyon sabiti

t: Kalsinasyon süresi

Düşük kalsinasyon sıcaklıklarında kalsinasyon süresinin pek etkisi olmayabilir. Ancak yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında tane büyüklüğü zamana bağlı olarak değişir. Tane büyüklüğüne kalsinasyon süresinin etkisi difüzyon ile kontrol edilir. Yani difüzyon kontrollüdür (Baorang ve diğ., 2002).

Hazırlanan TiO_2 katalizörlerinden en iyi aktiviteyi gösteren $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4)$ katalizörü 600°C 'de 2, 4 ve 6 saat kalsine edilerek kalsinasyon süresinin kristal boyut üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 4.4'de görülen sonuçlara göre kalsinasyon süresinin artmasıyla birlikte pik şiddetlerinin ve kristal boyutlarının arttığı görülmüştür.

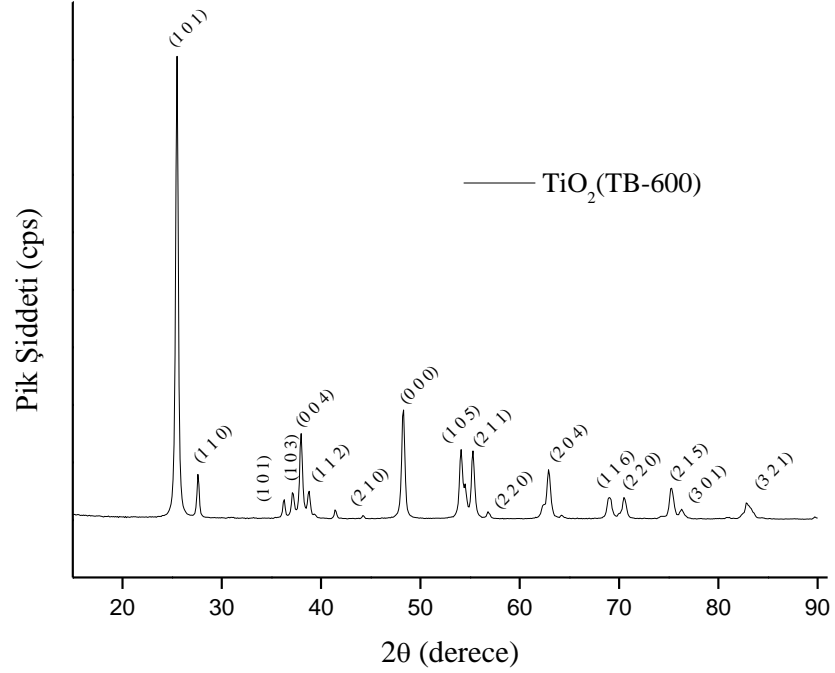


Şekil 4.4: 600°C 'de farklı sürelerde kalsine edilen $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4)$ katalizörlerinin XRD diyagramları

TiCl_4 'den farklı olarak diğer alternatif titanyum kaynakları kullanılarak hazırlanan katalizörlere ait XRD diyagramları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da görülmektedir.

Şekil 4.5'de XRD diyagramı görülen, titanyum n-bütoksit kullanılarak hazırlanan ve 600°C 'de kalsine edilen TiO_2 katalizöründe anataz (JCPDS 21-1272) ve rutil (JCPDS

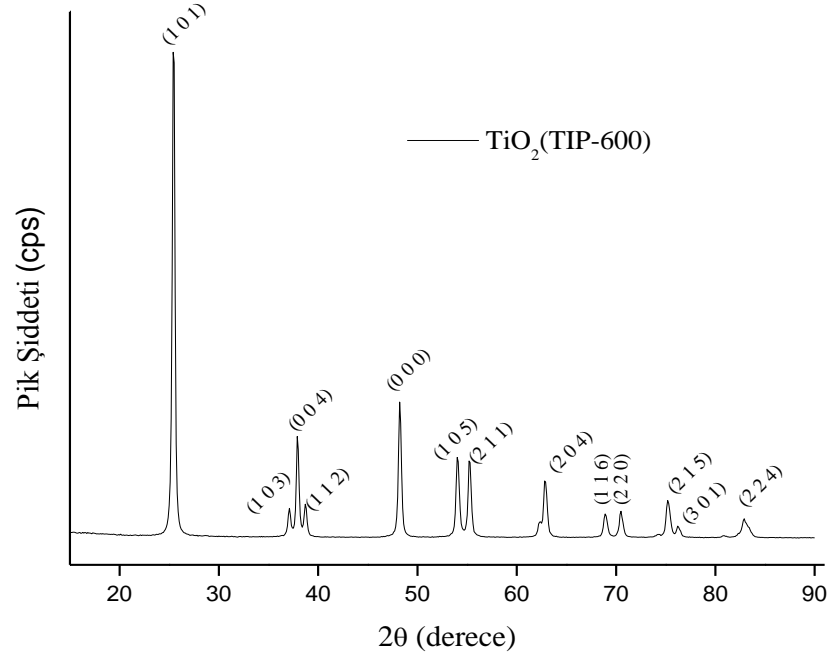
21-1276) yapılar rastlanmıştır. Yapıdaki anataz içeriği % 99 iken, yaklaşık % 1 kadar rutil yapı görülmüştür. Anataz yapıya ait kristal boyut 27.1 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.5: TiO₂(TB-600) katalizörüne ait XRD diyagramı

Şekil 4.6'da XRD diyagramı gösterilen, titanyum (IV) izopropoksit kullanılarak hazırlanan ve 600 °C'de kalsine edilen TiO₂ katalizörü JCPDS (21-1272) olan ve anataz kristal düzenine sahip TiO₂ ile uyum içerisindedir. %100 anataz yapıya sahiptir. Tablo 4.3'de kristalit boyutunun 23.2 nm sahip olduğu görülmektedir.

TiO₂ kristal boyutunun TiO₂(TiCl₄-600) > TiO₂(TB-600) > TiO₂(TIP-600) sırasında olduğu görülmüş ve bu sonucun fenolün bozunma etkinliği ile uyum içerisinde olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.6: TiO₂(TIP-600) katalizörüne ait XRD diyagramı

4.1.2.2. ZrO₂-TiO₂ İkili Oksit Katalizörlerine Ait X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

Çöktürme yöntemiyle hazırlanan ZrO₂, sol-jel yöntemiyle TiCl₄ kullanılarak hazırlanan ve 600 °C’de 4 saat kalsine edilen TiO₂(TiCl₄-600) katalizörü ve bu iki katalizörün birlikte kullanılmasıyla hazırlanan ZrO₂-TiO₂ katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları Tablo 4.4’de elde edilen XRD diyagramları ise Şekil 4.7’de görülmektedir.

Şekil 4.7’de görüldüğü üzere ZrO₂’e TiO₂ ilavesi ile birlikte TiO₂ anataz yapısına ait pikler oluşmaya başlamıştır. İkili oksit yapısındaki TiO₂ miktarının artışıyla birlikte TiO₂’e ait pikler keskinleşmeye ve pik şiddetleri artmaya başlarken, ZrO₂’e ait pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Dolayısıyla TiO₂ katalizörüne ZrO₂ ilavesiyle TiO₂ yapısına ait kristal boyutunda azalma görülmüştür.

Tablo 4.4: ZrO₂-TiO₂ ikili oksit katalizörlerine ait XRD analizi sonuçları

	Katalizör Kodu	Kristalit Boyutu	Kristal Yapı
		(nm)	
SSD	TiO ₂	23.8	% 100 Anataz
	%10 ZrO ₂ /TiO ₂	31.6	% 100 Anataz
	%30 ZrO ₂ /TiO ₂	27.2	% 100 Anataz
	%50 ZrO ₂ /TiO ₂	25.8	% 100 Anataz
	%50 ZrO ₂ /TiO ₂	24	% 100 Anataz
	%50 ZrO ₂ /TiO ₂	22.1	% 100 Anataz
SSD	ZrO ₂	16.9	Tetragonal
	%20 TiO ₂ /ZrO ₂	23	% 100 Anataz
	%30 TiO ₂ /ZrO ₂	24.5	% 100 Anataz
	%50 TiO ₂ /ZrO ₂	25.8	% 100 Anataz

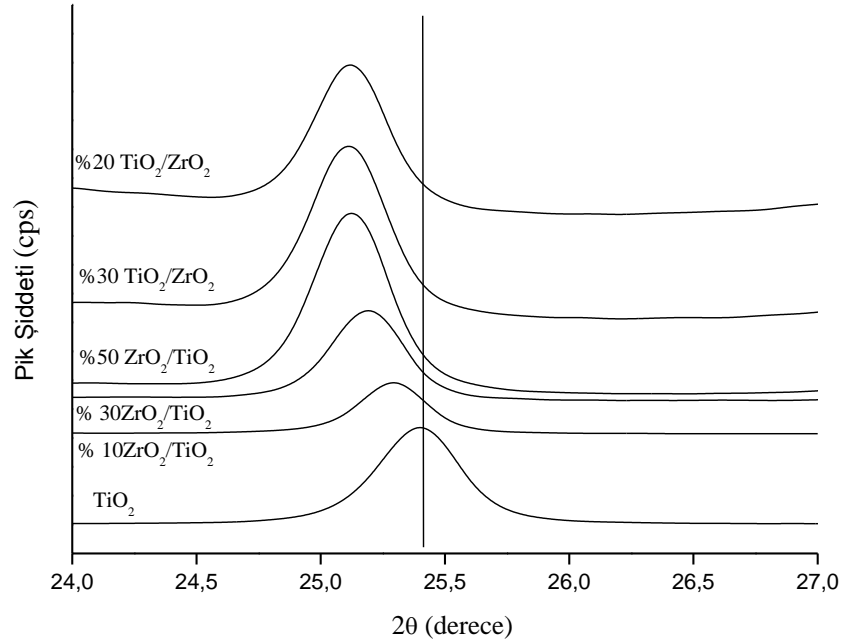
*E= Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizör

*S= Sol-jel yöntemiyle hazırlanan katalizör

SSD=Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan katalizör

Şekil 4.7: TiO₂-ZrO₂ ikili oksit katalizörlerine ait XRD diyagramları

TiO₂-ZrO₂ ikili oksit katalizörlerine ait XRD diyagramları ayrıntılı incelendiğinde TiO₂ anataz 100'lük pikine ait (hkl = 101) 2θ değerlerinde kayma olduğu görülmüştür. Şekil 4.8'de TiO₂ yapısında rastlanan 2θ= 25.4 değerinin ZrO₂ ilavesi ile daha düşük 2θ değerlerine kaydığı dikkati çekmektedir. Ancak, %50 ZrO₂ ilavesinden sonra yüksek ZrO₂ ilavelerinde kaymanın artık devam etmediği görülmüştür. 2θ değerlerinin daha düşük açılara kayması Bragg kanununa göre kristal tabakalar arasındaki mesafenin arttığını göstermektedir. Elde edilen bu sonuçların literatürde yapılan bir çalışma ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmıştır (Gao ve diğ., 2010). TiO₂'un kafes parametresindeki bu genişleme, Ti (0.065 nm) göre daha yüksek iyonik çapa sahip olan zirkonyum iyonlarının (0.072 nm) TiO₂ kafes yapısına girmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.8: TiO₂-ZrO₂ ikili oksit katalizörlerine ait XRD diyagramlarındaki kayma

Şekil 4.9'da görüldüğü üzere ZrO₂'e TiO₂ ilavesi ile birlikte TiO₂ anataz yapısına ait pikler oluşmaya başlamıştır. İkili oksit yapısındaki TiO₂ miktarının artışıyla birlikte TiO₂'e ait pikler keskinleşmeye ve pik şiddetleri artmaya başlarken, ZrO₂'e ait pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Dolayısıyla ZrO₂ katalizörüne TiO₂ ilavesiyle TiO₂ yapısına ait kristal boyutunda artma görülmüştür.

katı hal dağıtma, sol-jel ve emdirme yöntemleri ile hazırlanan %50 ZrO_2/TiO_2 katalizörlerinin kristal boyutları karşılaştırıldığında sol-jel < emdirme < katı hal dağıtma şeklinde bir sonuç elde edilmiştir.

.....

Şekil 4.9: ZrO_2-TiO_2 ikili oksit katalizörlerine ait XRD diyagramları

4.1.3. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) Sonuçları

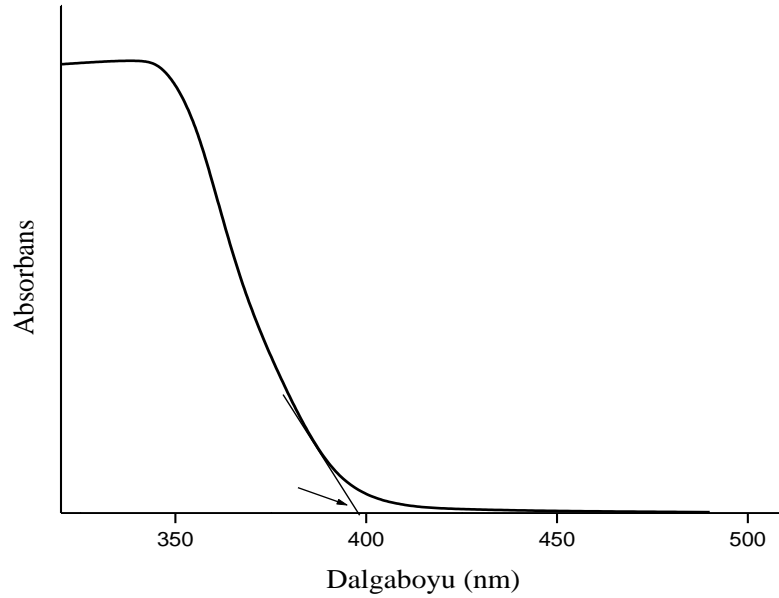
Hazırlanan katalizörlerin bant boşluğu enerjileri difüz reflektans spektroskopisi (DRS) ile aydınlatılmıştır.

Analizler Ocean Optics DH-2000 BAL (UV-VIS-NIR) marka cihazda yapılmış olup reflektans spektrumları 200-800 nm arasında alınmıştır. Elde edilen % Reflektans değerlerine 4.6'daki eşitlik uygulanmış ve Kubelka-Munk dönüşümü yapılarak absorbans değerlerine geçilmiştir (Fuller ve Griffiths, 1978).

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (4.6)$$

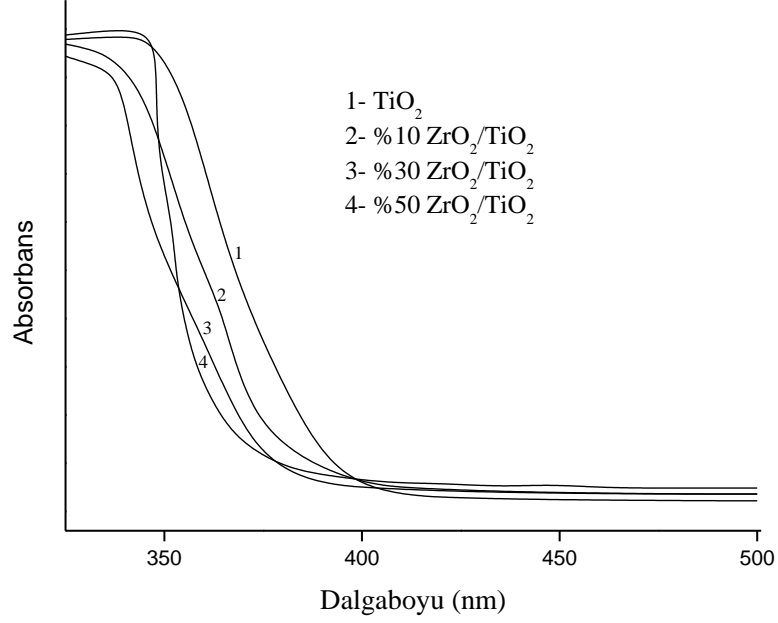
R = Reflektans

Şekil 4.10'da 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 4.10: Örnek bir DRS spektrumu

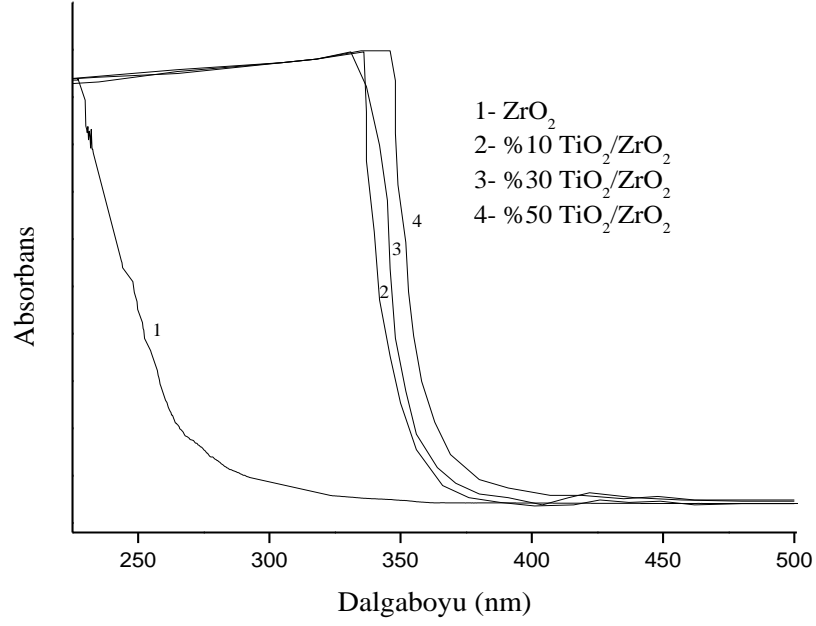
TiO₂ ve farklı oranlarda hazırlanmış ZrO₂-TiO₂ katalizörlerine ait spektrumlar Şekil 4.11'de görülmektedir.



Şekil 4.11: TiO₂ ve ZrO₂-TiO₂ ikili oksit katalizörlerine ait DRS diyaframları

TiO₂ katalizörüne ZrO₂ ilavesinin artması ile daha düşük dalgalınlara doğru kaymanın gerçekleştiği görülmektedir. Kaymanın daha düşük dalga boylarına doğru olması ile bant boşluğu enerjilerinde bir artış gözlenmiştir. Bu artışın nedeninin ZrO₂'in yüksek olan bant boşluğu enerjisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.12'de, ZrO₂ ve TiO₂-ZrO₂ ikili oksit karışımlarına ait DRS diyaagramlarından ZrO₂'e TiO₂ katkısıyla birlikte absorbansın daha yüksek dalga boylarına doğru kaydığı ve dolayısıyla bant boşluğu enerjisinde düşüş olduğu görülmüştür. Yapıya katılan TiO₂ miktarı arttıkça kayma artmakta ve dolayısıyla bant boşluğu enerjisindeki düşüş de artmaktadır.



Şekil 4.12: ZrO₂ ve TiO₂-ZrO₂ ikili oksit katalizörlerine ait DRS diyagramları

Gao ve diğ. (2009)'nin bisfenol A'nın fotokatalitik bozunmasını inceledikleri çalışmalarında farklı oranlarda ZrO₂ içeren ZrO₂-TiO₂ katalizörlerini sol-jel yoluyla hazırlanmış ve difüz reflektans spektroskopisi ile bant boşluğu enerjisini hesaplamışlardır. TiO₂'e ZrO₂ katılmasıyla birlikte DRS spektrumlarında daha düşük dalgalınlara doğru kayma meydana gelmiştir. Bu kayma ZrTiO₄ oluşana kadar Zr içeriği arttıkça artmış; ancak ZrTiO₄ oluşumuyla birlikte dalga boyunda artma yerine bir miktar azalma olmuştur. Bu bağlamda hazırlanan katalizörlerdeki ZrO₂ içeriğinin artışıyla birlikte DRS spektrumlarında meydana gelen kayma literatürde yapılan çalışmayla örtüşmektedir.

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

Talo 4.5: TiO₂, ZrO₂ ve ikili oksit katalizörlere ait bant boşluğu enerjileri

	Katalizör Kodu	Bant boşluğu enerjisi (eV)
	TiO ₂ (Degussa P25)	3.12
	TiO ₂	3.09
SSD	%10 ZrO ₂ /TiO ₂	3.10
	%30 ZrO ₂ /TiO ₂	3.17
	%50 ZrO ₂ /TiO ₂	3.18
*E	%50 ZrO ₂ /TiO ₂	3.15
*S	%50 ZrO ₂ /TiO ₂	3.11
	ZrO ₂	4.59
SSD	%20 TiO ₂ /ZrO ₂	3.25
	%30 TiO ₂ /ZrO ₂	3.21
	%50 TiO ₂ /ZrO ₂	3.18

*E= Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizör

*S= Sol-jel yöntemiyle hazırlanan katalizör

SSD=Kati hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan katalizör

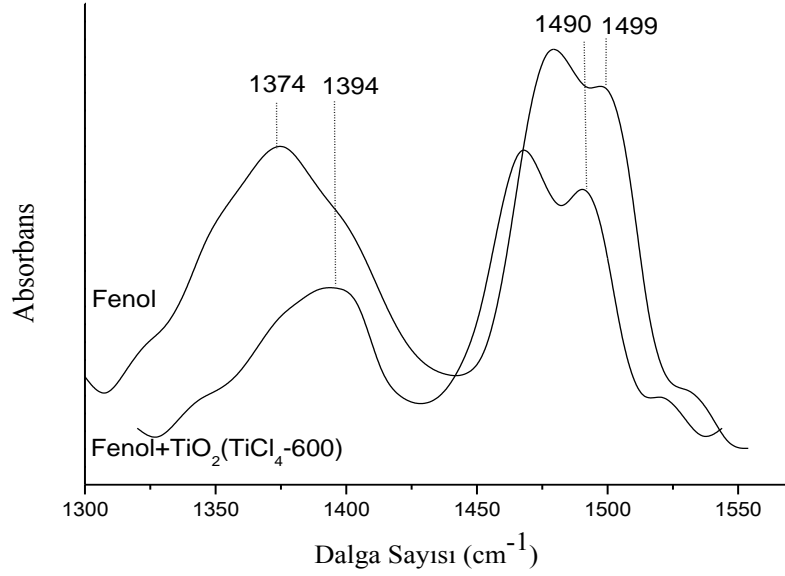
Neppolian ve diğ. (2007), yaptıkları çalışmada ZrO₂-TiO₂ ikili oksit karışımlarına bant boşluğu enerjilerini hesaplamış ve TiO₂'e ZrO₂ katılmasıyla birlikte bant boşluğu enerjisinin arttığı, ZrO₂'e TiO₂ katılmasıyla birlikte bant boşluğu enerjisinin azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca ticari TiO₂ (Degussa P25) katalizörü ile hazırladığımız TiO₂'nin bant boşluğu enerjisinin birbirine yakın olduğu görülmüştür.

Bu bağlamda hazırladığımız katalizörlere ait elde ettiğimiz bant boşluğu enerjileri arasındaki ilişki literatür ile uyum içerisindedir.

4.1.4. Fourier Infrared Dönüşümü (FTIR) Spektroskopisi Sonuçları

FTIR çalışması fenol'ün TiO₂ yüzeyi ile etkileşimini daha iyi anlamak amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla saf fenolün ve fenol ile muamele edilmiş katalizörün ayrı ayrı CaF₂ diskler arasına yerleştirilerek spektrumları alınmıştır.

Şekil 4.13'de fenol ile $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ katalizörünün etkileşiminden meydana gelen kaymalar gösterilmektedir.

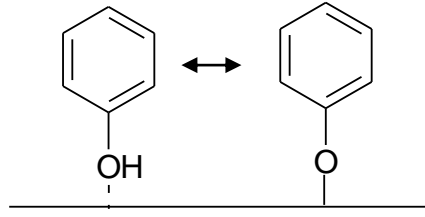


Şekil 4.13: TiO_2 ile fenolün etkileşiminden meydana gelen kaymanın fenol referans spektrumu ile karşılaştırmalı gösterimi

TiO_2 yüzeyi ile fenolün etkileşiminden sonra meydana gelen δOH ve $\nu\text{C}=\text{C}$ titreşimlerdeki dönüşümü vurgulamak amacıyla 1300 ile 1550 cm^{-1} arasında çekim yapılmıştır. δOH titreşim bandındaki değişimler veya yokoluş fenol ile TiO_2 karışımındaki etkileşimin türünü hidrojen bağı ya da fenolat oluşumu vasıtasıyla belirlemektedir. $\nu\text{C}=\text{C}$ titreşim bandında, 1499 cm^{-1} 'den 1490 cm^{-1} 'e doğru bir kayma meydana gelmiştir. Bu değişim, TiO_2 'in fenol halkasına bir elektron vermesinden kaynaklanmaktadır (Colthup, 1973). Ayrıca, $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ ile fenolün etkileşimi sonucunda δOH titreşim bandında 1374 cm^{-1} 'den 1394 cm^{-1} dalga sayısına doğru bir değişim görülmüştür. Bu da yapıya elektron vermedeki artıştan kaynaklanmaktadır (Munuera, 1979).

Sonuç olarak, fenol- $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ etkileşiminin çok iyi bir şekilde elektron vererek indirgeme ile sonuçlandığına işaret etmektedir.

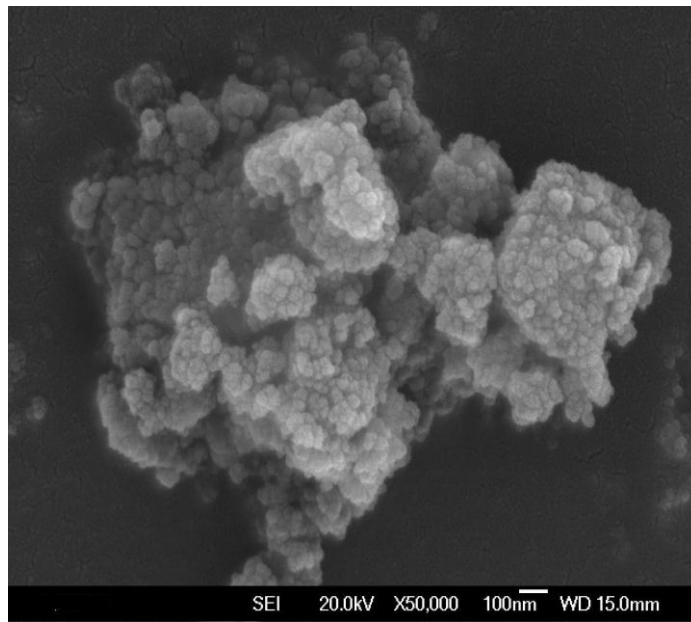
Fenolün katalizörle muamele edilmesi sonunda fenolün yapısında meydana gelen değişim Şekil 4.14'da gösterilmektedir.



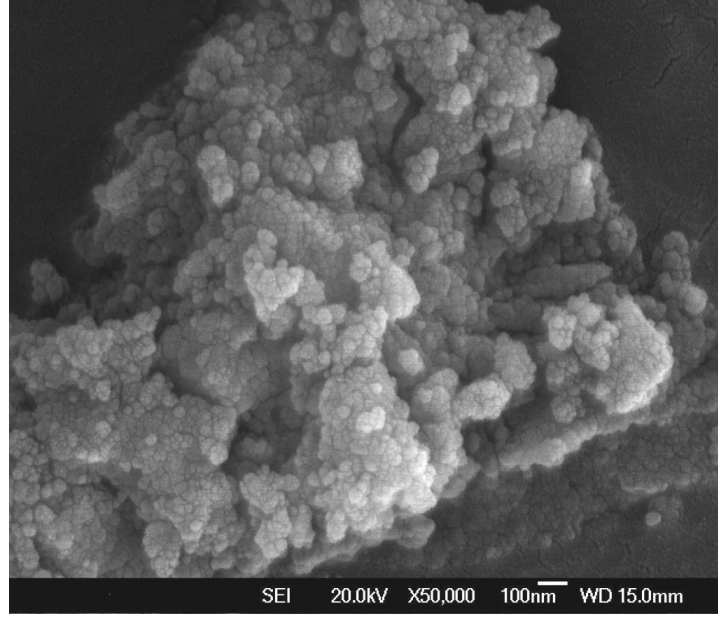
Şekil 4.14: Fenolün elektron verışı (Arana, 2007)

4.1.5. Tramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

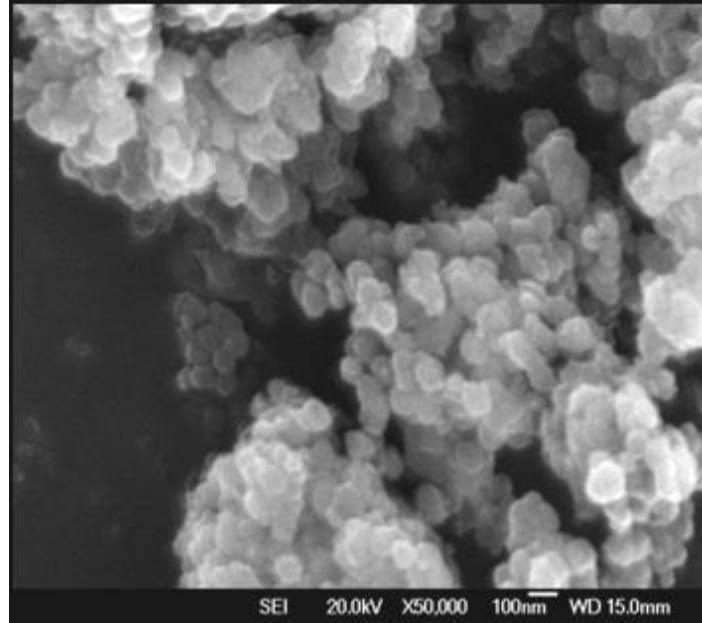
Farklı titanyum kaynaklarından hazırlanan, farklı sıcaklıklarda kalsine edilen TiO_2 katalizörlerine ve farklı yöntemlerle hazırlanan %50 ZrO_2 - TiO_2 ikili oksit katalizörlerine SEM analizi yapılarak tane boyutları incelenmiştir. TiO_2 katalizörlerin ortalama tane boyutunun $\text{TiO}_2(\text{TIP-600}) < \text{TiO}_2(\text{TB-600}) < \text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ sırasında olduğu anlaşılmıştır. Her üç katalizörde de yüzey homojen olup küçük taneler göze çarpmakta ve tanelerin boyutlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. $\text{TiO}_2(\text{TIP})$ ve $\text{TiO}_2(\text{TB})$ katalizörlerinde tanelerin yüzeyde yığın oluşturduğu, ancak $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4)$ katalizöründe tanelerin daha belirgin şekilde bir dağılım gösterdiği dikkati çekmektedir.



Şekil 4.15: $\text{TiO}_2(\text{TIP-600})$ katalizörüne ait SEM görüntüsü



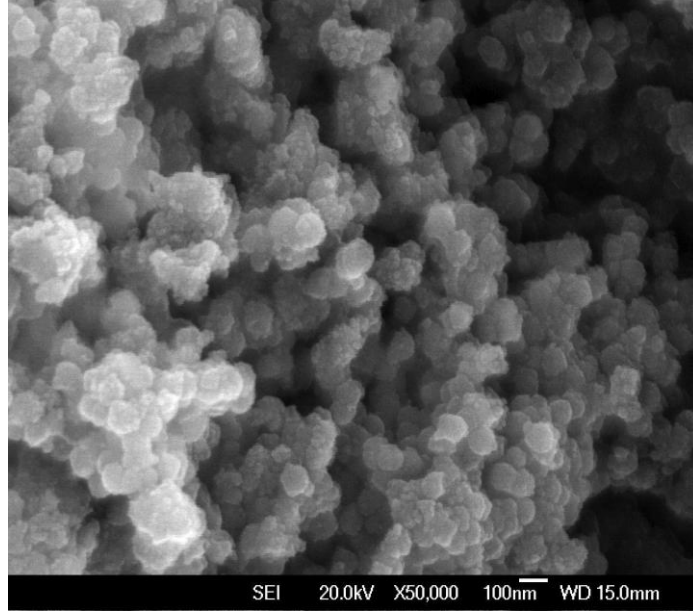
Şekil 4.16: $\text{TiO}_2(\text{TB-600})$ katalizörüne ait SEM görüntüsü



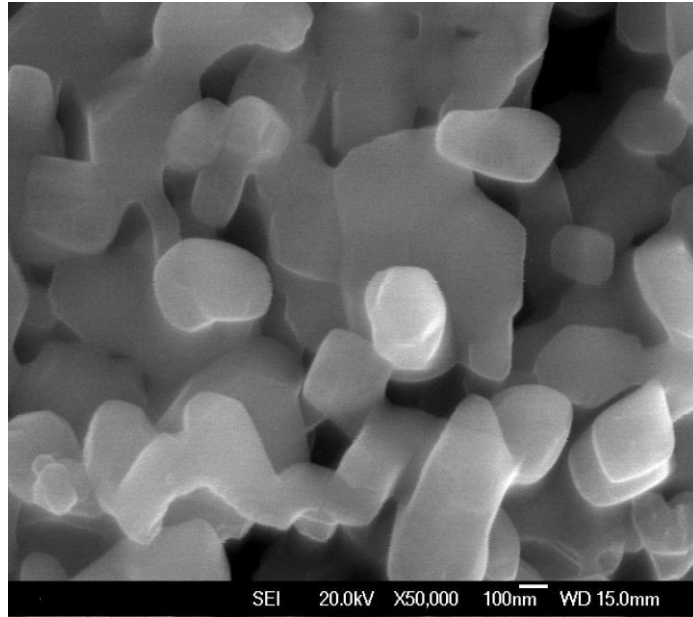
Şekil 4.17: $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ katalizörüne ait SEM görüntüsü

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4)$ katalizörlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde sıcaklık artışı ile birlikte taneciklerin etkileşiminin arttığı görülmektedir. 300 °C ve 600 °C’de kalsine edilmiş TiO_2 ’in şekilleri birbirine yakın iken 900 °C’de kalsine edilmiş TiO_2 ’nin yapısında boyutu 100 nm’yi aşan değişik şekilli yapılar göze

çarpmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte tane büyüklüğünde de artış olmuştur.

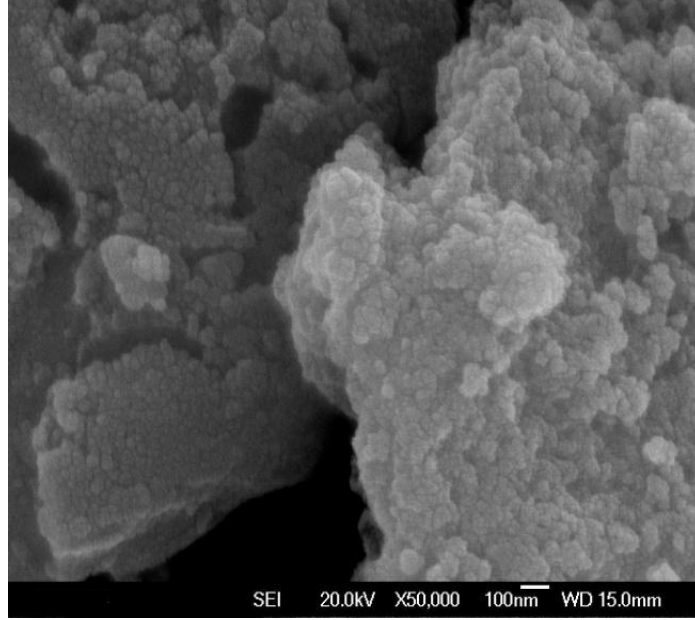


Şekil 4.18: TiO₂(TiCl₄-300) katalizörüne ait SEM görüntüsü



Şekil 4.19: TiO₂(TiCl₄-900) katalizörüne ait SEM görüntüsü

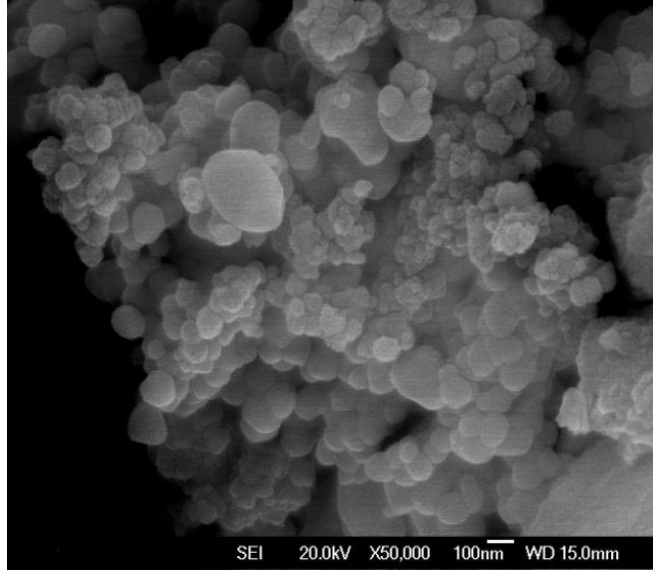
Şekil 4.20’de emdirme yöntemi ile hazırlanan %50 ZrO₂/TiO₂ ikili oksit katalizörüne SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.20: Emdirme yöntemiyle hazırlanan %50 ZrO₂/TiO₂ katalizörüne ait SEM görüntüsü

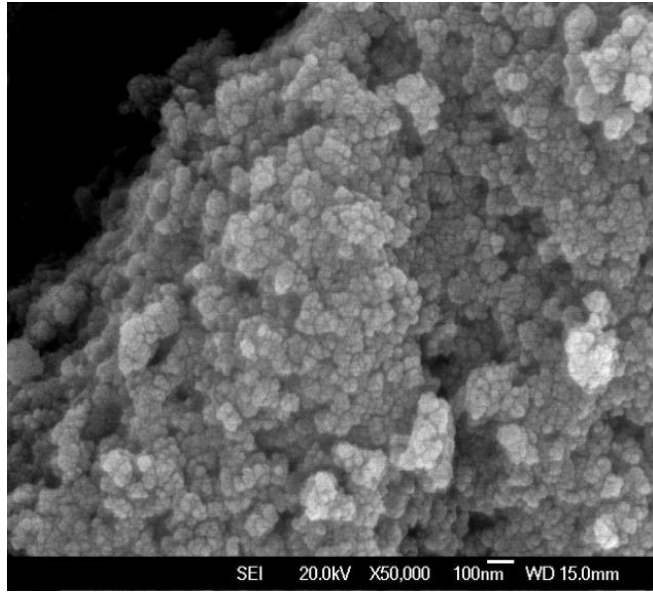
Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde tanelerin yüzeyde aglomere olduğu anlaşılmış ve kesin bir tane boyutu hesaplanamamıştır.

Şekil 4.21’de sol-jel yöntemi ile hazırlanan %50 ZrO₂-TiO₂ ikili oksit katalizörüne ait SEM görüntüleri verilmiştir. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan katalizörde emdirme yönteminden farklı olarak taneli yapı söz konusudur. 40-160nm çapında tanelerin olduğu görülmüştür. Bu bakımdan yüzeyin tane boyutu açısından homojen olmadığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.21: Sol-jel yöntemiyle hazırlanan %50 ZrO₂/TiO₂ katalizörüne ait SEM görüntüsü

Şekil 4.22’de katı hal dağıtma yöntemi ile hazırlanan %50 ZrO₂-TiO₂ ikili oksit katalizörüne ait SEM görüntüsü verilmiştir. Diğer iki yönteme kıyasla, katı hal dağıtma yöntemi ile hazırlanan katalizör yüzeyinde oldukça farklı bir yapı görülmektedir. Yüzeyde homojen bir dağılım mevcut olup, tane boyutu 20-30 nm civarında ölçülmüştür. Bu da ZrO₂-TiO₂ ikili oksit karışımının iyi bir etkileşim içerisinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.22: Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan %50 ZrO₂/TiO₂ katalizörüne ait SEM görüntüsü

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

Tablo 4.6: SEM görüntülerinden hesaplanan tane boyutları

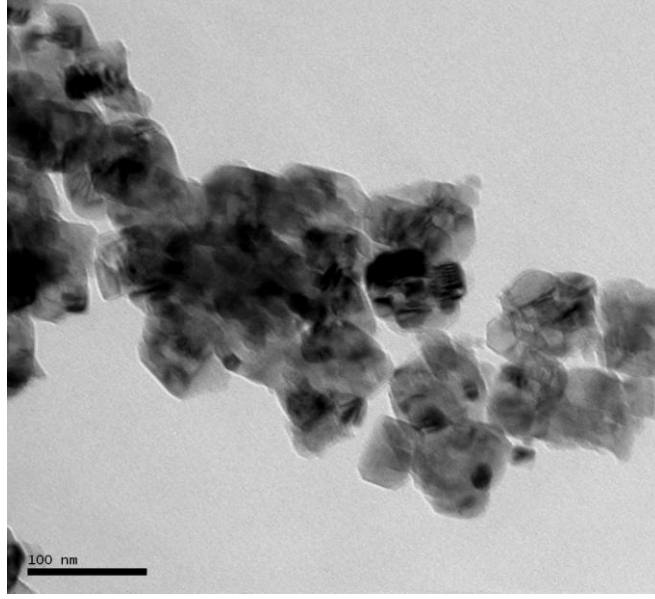
Katalizör Kodu	Tane Boyutu (nm)
TiO₂(TIP-600)	15-20
TiO₂(TB-600)	20-25
TiO₂(TiCl₄-300)	55-65
TiO₂(TiCl₄-600)	65-80
TiO₂(TiCl₄-900)	250-300
%50 TiO₂/ZrO₂ SSD	30
%50 TiO₂/ZrO₂ Emdirme	20-30
%50 TiO₂/ZrO₂ Sol-jel	40-160

Ayrıca bu analizlere ilaveten yapılan EDS analizleri sonrası yapıdaki metal oksit miktarının teorik oksit değerleri ile uyum içinde olduğu anlaşılmıştır.

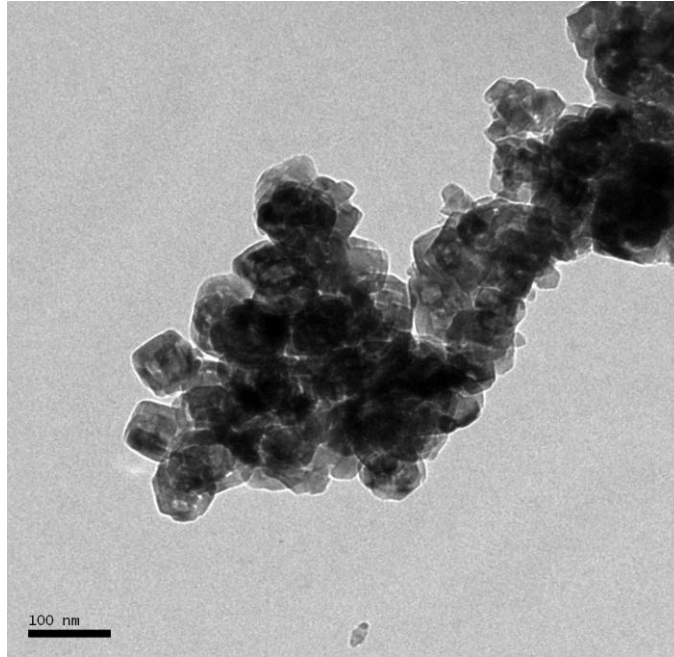
4.1.6. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi Sonuçları

Hazırlanan katalizörlerden en yüksek aktiviteyi gösteren TiO₂(TiCl₄-600) ve %50 ZrO₂/TiO₂ katalizörlerine ait yüzey morfolojisi ayrıntılı olarak TEM analizi aydınlatılmıştır.

Şekil 4.23’de saf TiO₂ katalizörüne ait TEM görüntüsünde, homojen bir dağılım mevcut olup tanelerin kübik şekilde dizildiği görülmektedir. SEM analizinde olduğu gibi ortalama tane boyut 55-65 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.24’de TiO₂’ye ZrO₂ katılmasıyla tanelerin farklı şekillerde oluştuğu ve daha küçüldüğü (30 nm). Ayrıca ikili oksit yapılarının birbiri ile etkileşim halinde olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.23: $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ katalizörüne ait TEM görüntüsü



Şekil 4.24: Katı hal dağıtma yöntemi ile hazırlanan %50 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ katalizörüne ait TEM görüntüsü

4.2. FOTOKATALİTİK FENOL BOZUNMASI REAKSİYONLARININ SONUÇLARI

Bu çalışma kapsamında, hazırlanan TiO_2 , ZrO_2-TiO_2 ve TiO_2-ZrO_2 ikili oksit katalizörleri fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında denenmiştir. Reaksiyon ortamından belirli aralıklarla örnek alınarak, fenol konsantrasyonundaki azalma Uv-vis spektrofotometresinde ve ürün dağılımları ise HPLC cihazında test edilmiştir.

Fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda karanlıkta bekletme süresi, başlangıç fenol konsantrasyonu, katalizör miktarı, katalizörün kalsinasyon sıcaklığı ve süresi gibi parametrelerin etkisi incelendikten sonra optimum reaksiyon koşulları belirlenmiş ve hazırlanan tüm katalizörler bu şartlar altında denenmiştir.

Farklı titanyum kaynakları kullanılarak ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek hazırlanan TiO_2 katalizörler ile fotokatalitik fenol bozunma etkinliği arttırılmaya çalışılmıştır. ZrO_2-TiO_2 ve TiO_2-ZrO_2 ikili oksit karışımları farklı yöntemlerle hazırlanarak TiO_2 ve ZrO_2 'in fotokatalitik aktiviteleri arttırılmaya çalışılmıştır.

Hazırlanan katalizörler arasında en iyi aktiviteyi gösteren % 50 ZrO_2/TiO_2 katalizörü kullanılarak aktivite üzerine pH etkisi incelenmiştir.

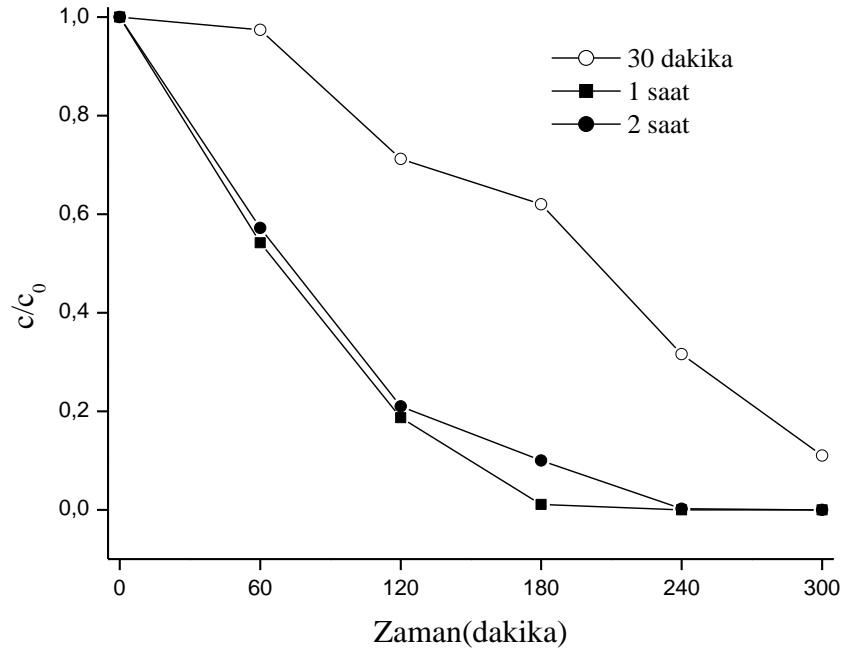
4.2.1. TiO_2 Katalizörleri ile Yapılan Reaksiyonların Sonuçları

4.2.1.1. *Karanlıkta Bekletme Süresinin Fenolün Fotokatalitik Bozunması Üzerine Etkisi*

Fotokatalitik reaksiyonlarda ışık açılıp reaksiyon başlatılmadan evvel katalizör ile bozundurulacak malzemenin adsorpsiyonunu sağlayabilmek amacıyla bir süre 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 çalışmada optimum reaksiyon koşullarını belirlemek üzere öncelikle karanlıkta bekletme süresi tayini yapılmıştır. Bu amaçla 50 ppm (mg/L)'lik fenol çözeltisini fotokatalitik olarak bozundurmak üzere 0.2 g TiO_2 (TIP-600) katalizörü kullanılmıştır. Aynı reaksiyon şartlarında karanlıkta bekletme süresi 30 dakika, 1 saat ve 2 saat olacak şekilde ayrı ayrı reaksiyon yapılmış ve Şekil 4.25'deki sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 4.25'de görüldüğü üzere 30 dk karanlıkta bekletme süresiyle yapılan denemede adsorpsiyon işlemi tam olarak gerçekleşmediği için diğer iki denemeye göre daha düşük fenol bozunmasıyla karşılaşmıştır. 1 saat karanlıkta bekletme ve 2 saat karanlıkta bekletmenin ardından ışık verilmesiyle yapılan denemede ise fenol bozunma miktarları çok yakın sonuçlar vermiştir. Bu da adsorpsiyon işleminin tamamlanabilmesi için minimum 1 saatin yeterli olduğunu göstermektedir. Bundan sonra yapılan tüm reaksiyonlarda karanlıkta bekletme süresi 1 saat olarak uygulanmıştır.



Şekil 4.25: Karanlıkta bekletme süresinin fenolün fotokatalitik bozunmasına etkisi

4.2.1.2. Başlangıç Fenol Konsantrasyonunun Fenolün Fotokatalitik Bozunması Üzerine Etkisi

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 (4.7)'da gösterilen Langmuir-Hinshelwood modeli tanımlanmıştır (Gao ve diğ., 2010).

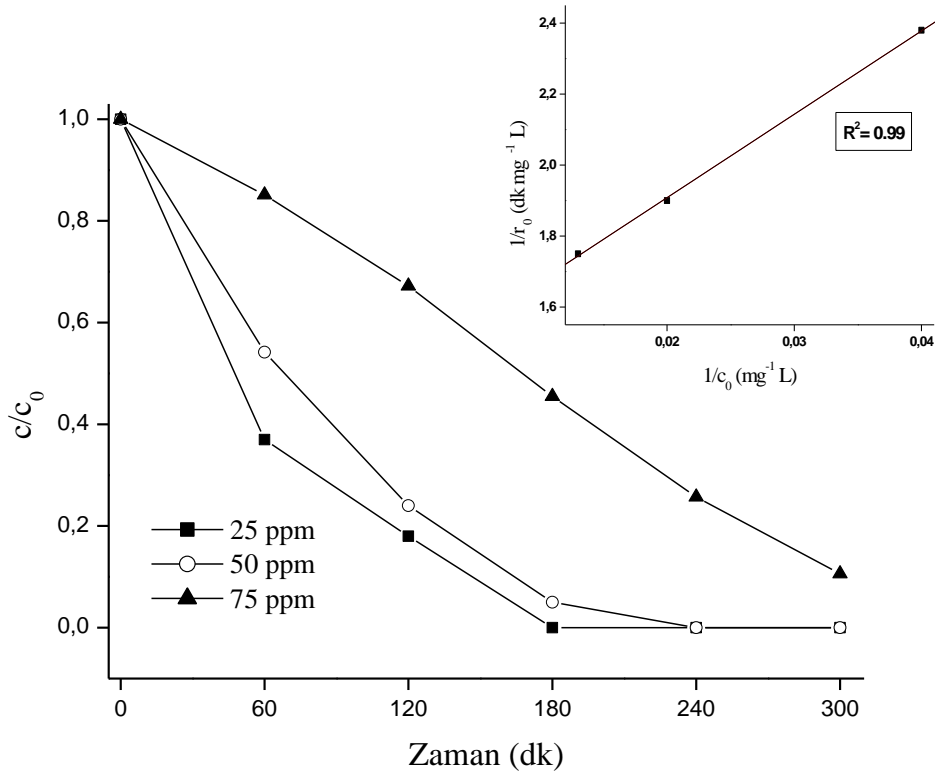
$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K_{ads} c_0} + \frac{1}{k_r} \quad (4.7)$$

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

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

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

Bu tez çalışmasında optimum reaksiyon koşullarını belirlemek üzere 0.2 g TiO_2 (TIP-600) katalizörü varlığında, 1 saat karanlıkta karıştırmanın ardından ışığa verilerek 25, 50, 75 ppm'lik üç farklı konsantrasyonda fenolün fotokatalitik bozunması takip edilmiştir.

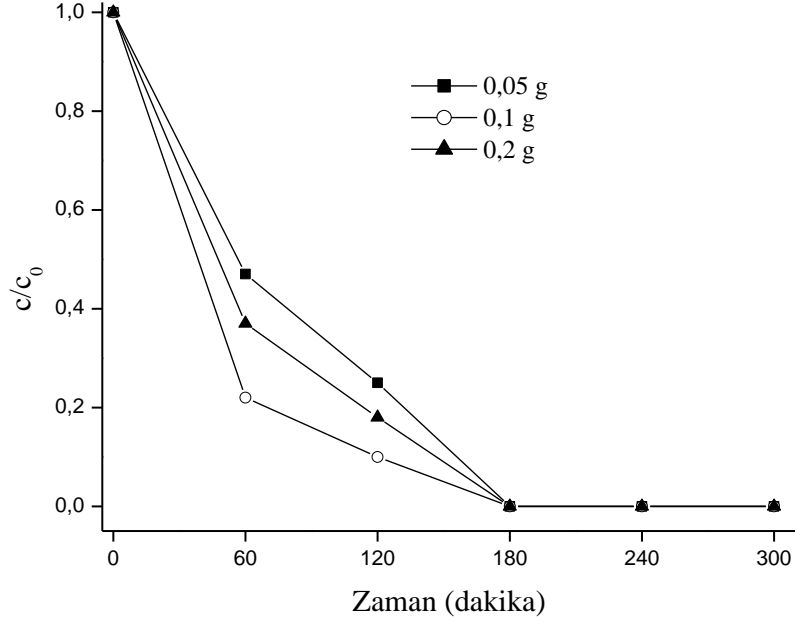


Şekil 4.26: Başlangıç fenol konsantrasyonunun fotokatalitik fenol bozunmasına etkisi

Şekil 4.26'de gösterilen sonuçlara göre uygulanan koşullar altında 75 ppm'lik fenol çözeltisini bozundurmak için 300 dk, 50 ppm'lik fenol çözeltisini bozundurmak için 240 dk ve 25 ppm'lik fenol çözeltisini bozundurmak için ise 180 dk ışığa vermek gerekmektedir. Ayrıca eşitlik 4.6 kullanılarak başlangıç reaksiyon hız sabitleri hesaplanmış ve başlangıç fenol konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hızında azalma meydana geldiği kanıtlanmıştır. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak 25 ppm'lik fenol çözeltisiyle çalışmanın daha uygun olacağına karar verilmiştir. Bundan sonra yapılan reaksiyonlarda 25 ppm'lik fenol çözeltisi kullanılmıştır.

4.2.1.3. Kullanılan Katalizör Miktarının Fenolün Fotokatalitik Bozunması Üzerine Etkisi

Bu tez çalışmasında optimum reaksiyon koşullarını belirlemek üzere 0.05 g, 0.1 g ve 0.2 g TiO₂(TIP-600) katalizörü varlığında, 1 saat karanlıkta karıştırmanın ardından ışığa verilerek 25 ppm'lik fenol çözeltisi fotokatalitik olarak bozundurulmuştur.



Şekil 4.27: Kullanılan katalizör miktarının fenolün fotokatalitik bozunmasına etkisi

Şekil 4.27’de görüldüğü üzere her üç katalizör miktarı da 180. dakikada fenolün tamamının bozunmasını sağlamıştır. Katalizör miktarı 0.05 g’dan 0.1g’a çıkarıldığında fotokatalitik etkinlikte bir artış söz konusu olmuştur. Ancak katalizör miktarı 0.1g’dan 0.2 g’a çıkarıldığı zaman fotokatalitik etkinlikte artış söz konusu olmamıştır. Bu davranışa fotokatalizörlerde sıklıkla rastlanmaktadır. Yeteri miktarda TiO_2 yüklemesiyle ışığın tamamı absorplanabilir ancak daha fazla katalizör eklendiği zaman reaksiyon daha fazla ilerleyememektedir (Xu ve Langford, 1995).

Bu sonuçlar, Xu ve Langford (1995)’un yaptıkları çalışma ile benzer sonuç vermiştir. Xu ve Langford (1995) yaptıkları çalışmada TiO_2 hazırlanmış ve fotokatalitik aktivitesini 4-klorofenol üzerinde denemiştir. Fotokatalitik reaksiyonda, 0 - 2.5 g/L arası katalizör miktarları denenmiş ve katalizör miktarı 1g/L’den fazla olduğunda fotokatalitik reaksiyon hız sabitinde herhangi bir değişim olmadığını gözlenmiştir. Bu nedenle katalizör miktarını 1 g/L olarak belirlemiştirler.

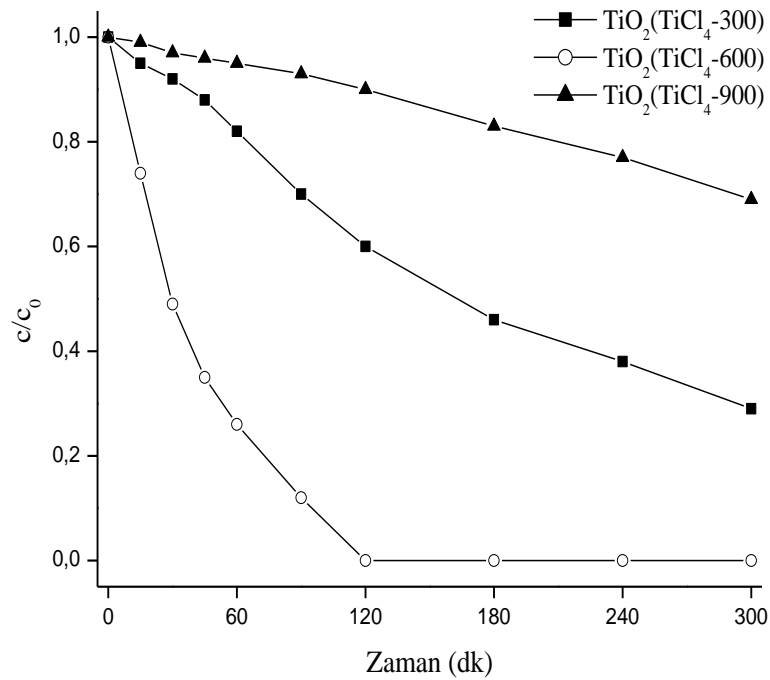
Yaptığımız çalışmada 2 g/L katalizör kullanımıyla birlikte maksimum fenol bozunması elde ettiğimizden dolayı bundan sonraki denemelerde kullanılan katalizör miktarı 2 g/L olacak şekilde belirlenmiştir.

4.2.1.4. Katalizörün Kalsinasyon Sıcaklığının Fenolün Fotokatalitik Bozunması Üzerine Etkisi

TiO₂ katalizörleri kullanılarak yapılan fotokatalitik çalışmalarda hazırlanan katalizörün kalsinasyon sıcaklığı çok önemli bir parametredir. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında farklı kristal boyutlarda rutil ve anataz fazlar ortaya çıkmaktadır (Silva ve Faria, 2009).

Silva ve Faria (2009) fenolün fotokatalitik bozunması üzerine rutil, anataz ve rutil+anataz içerikli TiO₂ katalizörlerinin etkisini incelemiş ve % 100 anataz yapıya sahip TiO₂ katalizörünün fenolün fotokatalitik bozunması reaksiyonlarında daha etkin bir katalizör olduğu sonucuna varmıştır.

Bu tez çalışmasında, TiCl₄ kullanılarak sol-jel metoduyla hazırlanan katalizörlerin XRD analizleri sonucunda 300, 600 °C’de kalsine edilenlerin anataz, 900 °C’de rutil yapı görülmüştür. 600 °C’de kalsine edilen TiO₂ katalizörü 300 C’de kalsine edilen TiO₂ katalizöründen daha kristalin bir yapıya sahiptir.

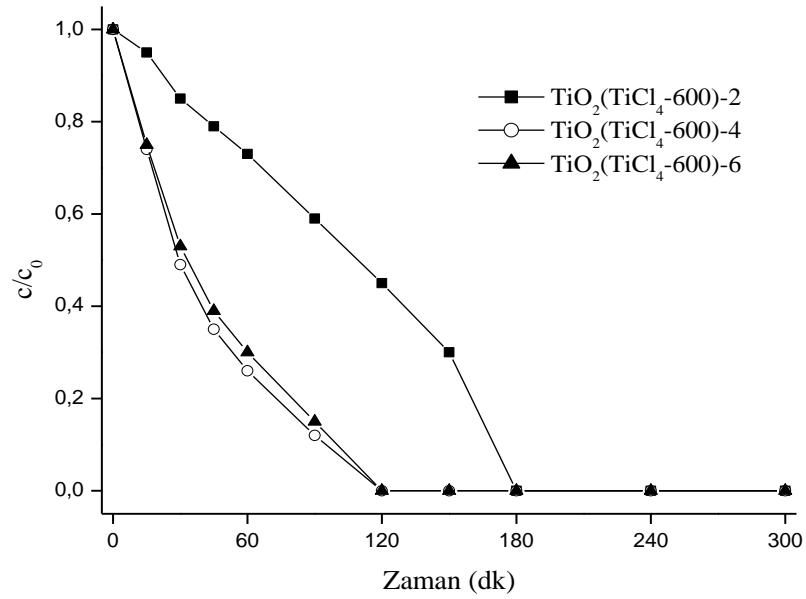


Şekil 4.28: TiO₂(TiCl₄) katalizörleri varlığında fenolün fotokatalitik bozunmasına kalsinasyon sıcaklığının etkisi

Bu üç katalizör de fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda test edilmiş ve Şekil 4.28'deki aktivite değişimleri elde edilmiştir. Fotokatalitik aktivitenin anataz kristalit boyutuna, amorf/kristalin faz oranına, yüzey alanına bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Aktivite sonuçları değerlendirildiğinde TiO_2 katalizörünün kalsinasyon sıcaklığının 300°C 'den 600°C 'e artmasıyla fotokatalitik bozunma etkinliğinin arttığı, kalsinasyon sıcaklığının 600°C 'den 900°C 'e yükselmesi halinde ise aktivitede bir azalma olduğu görülmüştür. Bu sonuç, 900°C 'de kalsine edilen katalizörün yapısındaki rutil fazdan (%94 rutil) kaynaklanmaktadır. Rutil yapıdaki TiO_2 'in fotokatalitik olarak aktif bir katalizör olmadığı literatürdeki pek çok çalışmada vurgulanmıştır. Rutil fazın fotokatalitik olarak aktif olmayışının nedeni daha evvelki bölümlerde ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

4.2.1.5. Katalizörün Kalsinasyon Süresinin Fenolün Fotokatalitik Bozunması Üzerine Etkisi

Kalsinasyon süresi katalizörün kristal boyutu üzerinde etkili olduğu için fotokatalitik aktivite üzerine de etkisini test etmek amacıyla TiCl_4 ile hazırlanan TiO_2 katalizörü 600°C 'de 2, 4 ve 6 saat kalsine edilerek fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda denenmiştir.

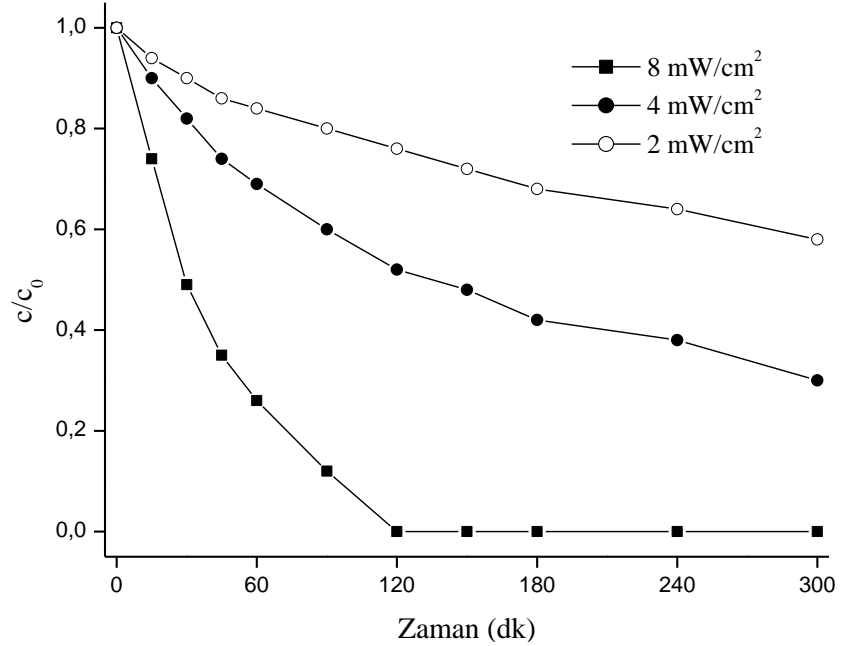


Şekil 4.29: Farklı sürelerde kalsine edilen $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4-600)$ katalizörlerinin fenolün fotokatalitik bozunmasına etkisi

Şekil 4.29'da görüldüğü üzere 2 saat kalsine edilen katalizör 180 dk'da fenolü bozundururken 4 ve 6 saat kalsine edilen katalizör 120 dk'da bozundurmuştur. XRD analizlerinden kalsinasyon süresi arttıkça kristal boyutta yükselme olduğu gözlenmiştir. Kristal boyuttaki bu artışın aktivite üzerinde olumlu etki sağladığı anlaşılmıştır. 4 ve 6 saatte kalsine edilen katalizörlerin etkinlikleri hemen hemen aynı olduğu için katalizörü 4 saat kalsine etmenin yeterli olacağı düşünülmüştür. Diğer titanyum kaynaklarından hazırlanan katalizörler de 600 °C'de 4 saat kalsine edilerek kullanılmıştır.

4.2.1.6. Kullanılan Lambanın Işık Şiddetinin Fenolün Fotokatalitik Bozunması Üzerine Etkisi

Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan lambanın ışık şiddeti önemli bir parametredir. Bu tez çalışmasında UV-B lamba kullanılmıştır. Işık şiddetinin fotokatalitik bozunma reaksiyonu üzerine etkisini inceleyebilmek amacıyla 2, 4 ve 8 mW/cm²'lik ışımaya gücünde UV-B lamba kullanılmış ve Şekil 4.30'daki sonuçlar elde edilmiştir.



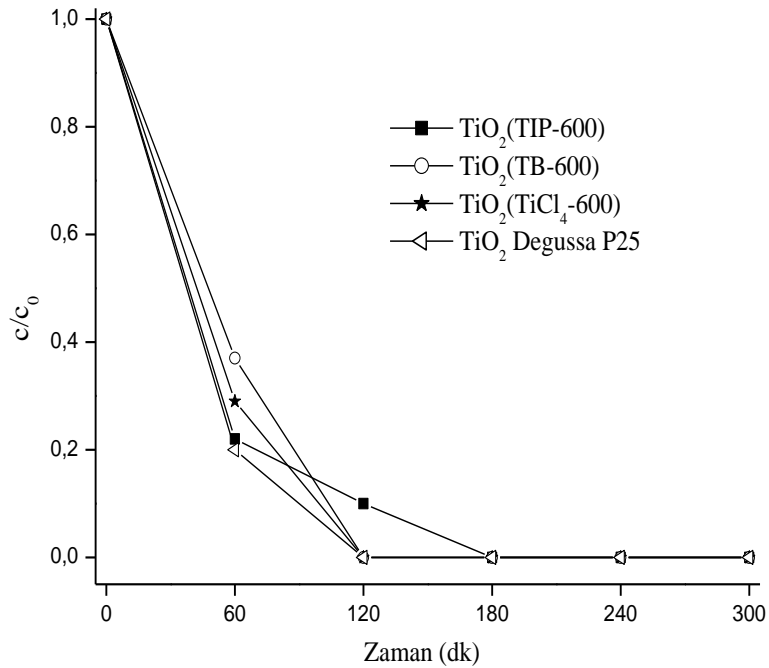
Şekil 4.30: Kullanılan lambanın ışık şiddetinin fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması

8 mW/cm² ışımaya gücüne sahip lamba kullanıldığında reaksiyon 120 dk'da tamamlanırken, 2 ve 4 mW/cm²'lik lamba kullanıldığında 300 dakikada hala bozunma devam etmektedir. Aktivite sonuçları değerlendirildiğinde, kullanılan lambanın ışımaya gücünün artmasıyla birlikte fotokatalitik bozunma etkinliğinin arttığı görülmüştür.

4.2.1.7. Farklı Titanyum Kaynaklarından Hazırlanan TiO₂ Katalizörlerinin Fenolün Fotokatalitik Bozunması Üzerine Etkisi

Farklı titanyum kaynakları kullanılarak hazırlanmış ve 600 °C'de 4 saat kalsine edilmiş katalizörlerin fenol bozunmasında gösterdikleri aktiviteler Şekil 4.31'de karşılaştırılmış ve titanyum kaynağı olarak TiCl₄ kullanılarak hazırlanan katalizör varlığında TB ve TIP ile hazırlanan TiO₂ katalizörlere göre daha yüksek fenol bozunma etkinliğine ulaşılmıştır. Tablo 4.7'de karşılaştırmalı olarak aktivite sonuçları gösterilmiştir.

Hazırlanan katalizörlerin etkinlikleri ticari TiO₂ (Degussa P25) ile karşılaştırıldığında TiO₂(TiCl₄-600) katalizörü ile 2. saat sonunda %100 fenol dönüşümüne ulaşılmasıyla birlikte TiO₂ (Degussa P25) kadar etkin bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.31: Farklı titanyum kaynaklarından hazırlanan TiO₂ katalizörleri ve ticari TiO₂ katalizörünün fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması

Tryba ve diğ., (2006) yaptıkları çalışmada 25 ppm fenol çözeltisini bozundurmak üzere 0.2g/L TiO₂ kullanarak 5 saat sonunda % 60 fenol dönüşümü elde etmişlerdir.

Diğer bir çalışmada ise 50 ppm fenol çözeltisini bozundurmak üzere 1 g/L katalizör (TiO₂) kullanarak 120 dk'da %55 fenol dönüşümü elde edilmiştir. TiO₂'in fotokatalitik aktivitesini arttırmak üzere sülfatlanmış TiO₂ hazırlanmış ancak onunla da 2 saat sonunda ancak % 90 fenol dönüşümüne ulaşılmıştır (Colon ve diğ., 2003).

Bu tez çalışmasında yapılan denemeler sonrası fenolün fotokatalitik olarak daha kısa sürede bozunmasının literatürdeki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

Literatürdeki çalışmalara ek olarak bu tez çalışmasında hazırlanmış olan TiO₂(TiCl₄-600) katalizörü ile 2 saatte %100 fenol dönüşümüne ulaşılmış ve gerek hazırlama yönteminin ve gerekse reaksiyon şartlarının fenolün bozunma aktivitesi açısından bir üstünlük sağlamıştır. Ayrıca TiO₂(TiCl₄-600) katalizörünün fotokatalitik aktivitesini daha da geliştirmek üzere ZrO₂ ilavesi yapılmış ve aktivite sonuçları ileriki sayfalarda açıklanmıştır.

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 4.7'da gösterilen Langmuir-Hinshelwood eşitliği ile ifade edilir (Liu ve diğ., 2008).

Tablo 4.7: Fotokatalitik reaksiyona ait hız sabitleri ve % fenol bozunma etkinlikleri

Katalizör Kodu	k_r (mg/Ldk)	120 dk sonundaki Fenol Bozunma Etkinliği (%)
TiO₂(TIP-600)	0.47	84
TiO₂(TB-600)	0.51	100
TiO₂(TiCl₄-300)	0.08	46
TiO₂(TiCl₄-600)-2	0.45	44
TiO₂(TiCl₄-600)	0.58	100
TiO₂(TiCl₄-600)-6	0.56	96
TiO₂(TiCl₄-900)	0.03	35
TiO₂ (Degussa P25)	0,61	100

k_r = Reaksiyon hız sabiti (mg/Ldk)

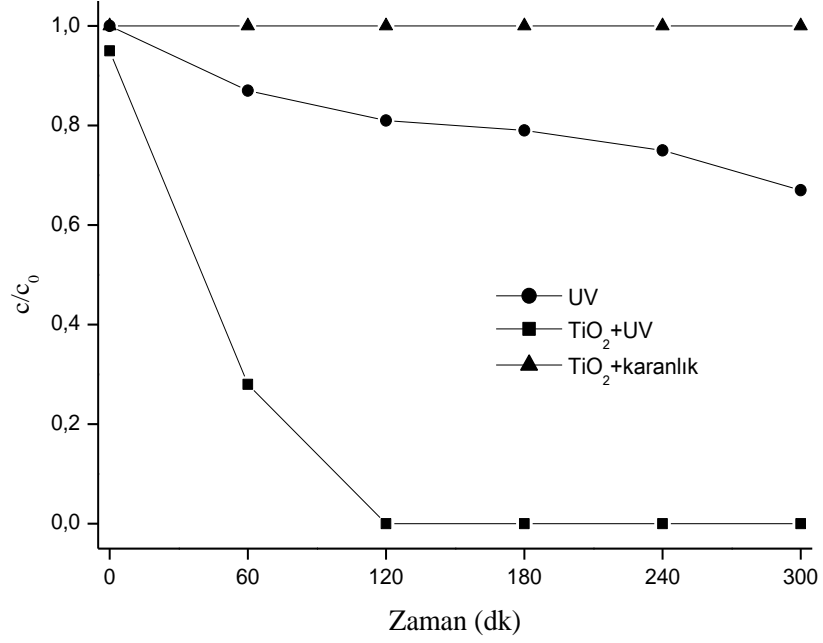
Tablo 4.7 görüldüğü üzere fotokatalitik aktivite sırası $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600}) > \text{TiO}_2(\text{TB}) > \text{TiO}_2(\text{TIP-600})$ şeklindedir. Bu sonuçların karakterizasyon sonuçları ile uyum içinde olduğu görülmüştür. TiO_2 'nin tane yapısı, kristal boyutu ve kristalinitesi fenolün fotokatalitik bozunma hızını etkilemektedir.

$\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ katalizörünün diğer TiO_2 katalizörlere göre üstünlüğü fotokatalitik bozunma için aktif site sağlayan ve UV ışığını katalizör yüzeyine absorplayan gözenekli yapıların varlığından kaynaklanmaktadır. Fotokatalitik bozunma etkinliğini arttırmada gözenekli yapıdaki aktif sitelerin varlığı kristal boyuttan daha önemlidir (Liu ve diğ., 2008).

Yapılan bu çalışmalara ilaveten, UV ışığı varlığında $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ katalizörünün gösterdiği aktiviteyi karşılaştırmak üzere reaksiyonlar; Katalizör kullanmadan sadece UV ışığı altında (fotoliz) ve $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ varlığında herhangi bir ışık kaynağı olmadan (karanlıkta) yapılmış ve aktiviteleri Şekil 4.32'de gösterilmiştir.

Karanlıkta TiO_2 katalizörü varlığında fenolün hiç bozunmadığı görülmektedir. UV ışık altında katalizör kullanmadan yapılan reaksiyonda ise az da olsa bir fenol dönüşümü

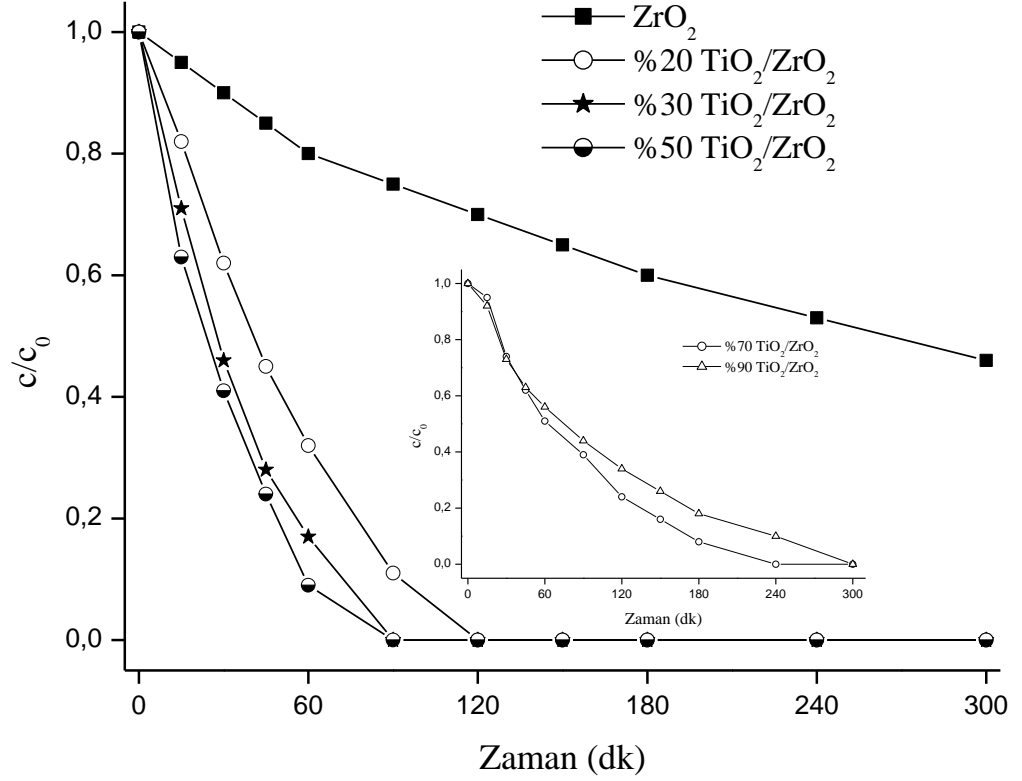
(% 32) gerçekleşmiştir. Ancak ortama TiO_2 ilavesinin reaksiyon hızını 29 kat arttırdığı görülmüştür.



Şekil 4.32: UV, TiO_2 +UV, TiO_2 +karanlık ortamlarında fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması

4.2.2. TiO_2 - ZrO_2 İkili Oksit Katalizörlerle Yapılan Reaksiyonlara Ait Aktivite Sonuçları

Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan TiO_2 - ZrO_2 katalizörlerin fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda gösterdikleri aktivite değişimleri Şekil 4.33'de görülmektedir.



Şekil 4.33: ZrO₂ katalizörü ile TiO₂-ZrO₂ ikili oksit katalizörlerinin fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması

Bu reaksiyonlara ait hız sabitleri ve % fenol bozunma etkinlikleri Tablo 4.8'de verilmiştir. Hazırlanmış olan ZrO₂ katalizörü tek başına oldukça düşük fenol bozunma etkinliği göstermiştir. Fenol bozunma etkinliğinin 300dk sonunda % 50 olduğu anlaşılmıştır. Fotokatalitik aktiviteyi iyileştirmek amacıyla ZrO₂'e TiO₂ ilavesinin aktivite açısından olumlu sonuç verdiği görülmektedir. Aktivite sonuçları incelendiğinde, katalizör içeriğindeki TiO₂ yüzdesinin artmasıyla aktivitenin arttığı görülmüştür. %50 TiO₂ ilavesi ile aktivitenin 9 kat kadar arttığı belirlenmiştir.

Katalizör içeriğinde %50'den fazla TiO₂ olması halinde, aktivitede bir azalma görülmüştür (Tablo 4.9). Bunun nedeni, ZrO₂'e ilave edilen ağırlıkça %50 oranındaki TiO₂'in ortamdaki ışığı absorplamaya yetecek miktarda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. TiO₂ miktarının fazla olması ışığı daha fazla absorplayacağı anlamına gelmemektedir (Xu ve Langford, 1995).

Xu ve Langford (1995) yaptıkları çalışmada zeolit desteği üzerine % 0'dan % 35'e kadar TiO₂ yüklemesi yapmışlar ve asetofenonun fotokatalitik bozunması üzerine etkisini incelemiş ve zeolit üzerine TiO₂ yüklemesi % 15'in üzerine çıktığı zaman reaksiyon hız sabitinde bir artış olmadığı gözlemlemişlerdir.

Tablo 4.8'de ZrO₂ ve ZrO₂-TiO₂ katalizörleri kullanılarak yapılan reaksiyonlarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri (k_r) görülmektedir.

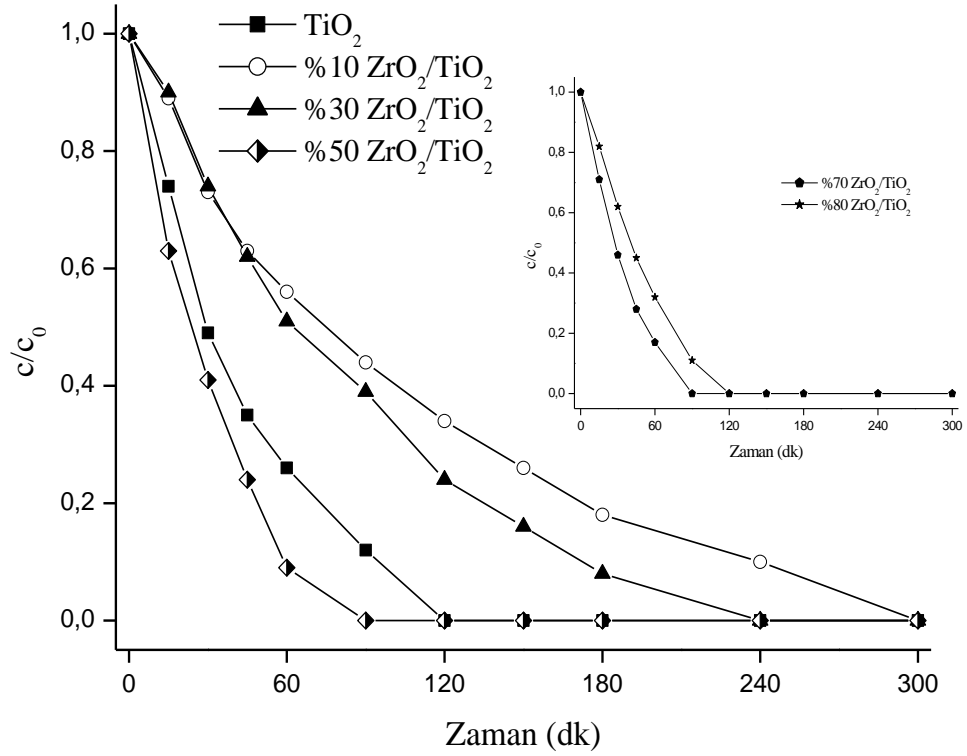
Tablo 4.8: ZrO₂, TiO₂-ZrO₂ ikili oksit katalizörlerde reaksiyon hız sabitleri ve % fenol bozunma etkinlikleri

Katalizör Kodu	k _r (mg/Ldk)	90 dk
		sonundaki Fenol Bozunma Etkinliği (%)
ZrO ₂	0.08	22
%20 TiO ₂ /ZrO ₂	0.25	89
%30 TiO ₂ /ZrO ₂	0.51	100
%50 ZrO ₂ /TiO ₂	0.73	100

4.2.3. ZrO₂-TiO₂ İkili Oksit Katalizörlerle Yapılan Reaksiyonlara Ait Aktivite Sonuçları

TiO₂(TiCl₄) katalizörünün tek başına fotokatalitik olarak etkin bir katalizör olduğu önceki bölümde bahsedilmiştir. Şekil 4.34'de TiO₂'e ZrO₂ katkısının fotokatalitik aktivite üzerine etkisi görülmektedir. Düşük ZrO₂ yüklemelerinde (%10 ve %30) aktivitenin TiO₂'in gösterdiği aktiviteden daha düşük olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 4.8 ve 4.9'da reaksiyon hız sabitleri ve % fenol bozunma etkinlikleri değerlendirildiğinde aktivitenin TiO₂'ye %50 oranında ZrO₂ katıldığında 1.3 kat arttığı belirlenmiştir. %50'den fazla ZrO₂ katıldığında ise bozunma kısa sürede tamamlanmasına rağmen, aktivitede TiO₂ katalizörüne göre bir düşüş gözlenmiştir.



Şekil 4.34: TiO₂ (TiCl₄-600) katalizörü ile ZrO₂-TiO₂ ikili oksit katalizörlerinin fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması

Tablo 4.9: TiO₂ ve ZrO₂-TiO₂ ikili oksit katalizörlerde reaksiyon hız sabitleri ve fenol bozunma etkinlikleri

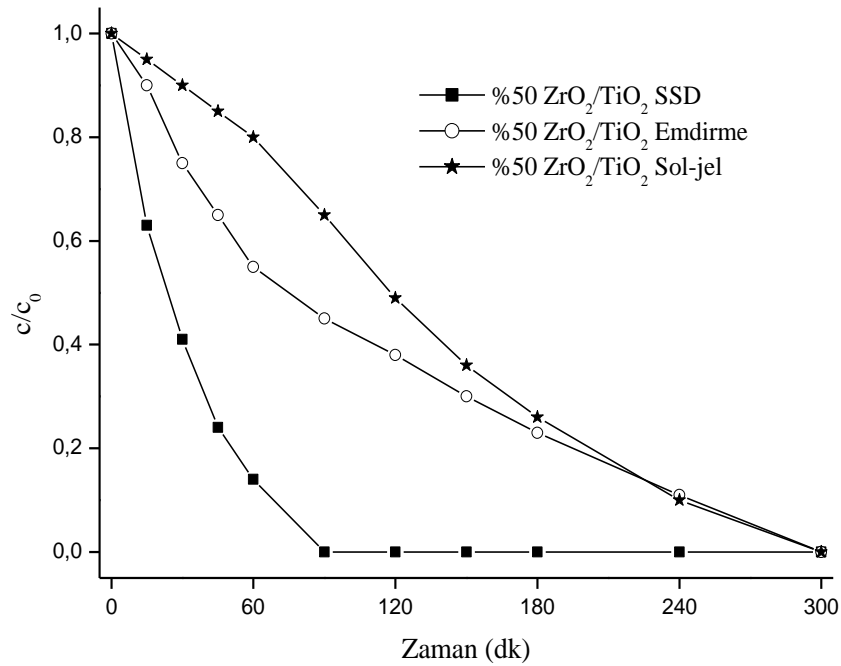
Katalizör Kodu	k _r (mg/Ldk)	90 dk	
		sonundaki Fenol Bozunma Etkinliği (%)	
TiO ₂	0.54	88	
SSD {	%10 ZrO ₂ /TiO ₂	0.21	56
	%30 ZrO ₂ /TiO ₂	0.27	60
	%50 ZrO ₂ /TiO ₂	0.73	100
	*E %50 ZrO ₂ /TiO ₂	0.18	53
*S %50 ZrO ₂ /TiO ₂	0.16	35	

*E= Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizör

*S= Sol-jel yöntemiyle hazırlanan katalizör

SSD= Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan katalizör

Reaksiyon aktiviteleri değerlendirildiğinde en yüksek fenol bozunma etkinliğine %50 ZrO_2/TiO_2 (TiO_2/ZrO_2) katalizörü varlığında ulaşılmıştır. Katalizör hazırlama yönteminin fotokatalitik aktivite üzerine etkisini de inceleyebilmek amacıyla emdirme ve sol-jel yöntemleri kullanılarak hazırlanan %50 ZrO_2/TiO_2 katalizörlerinin aktivite değişimleri Şekil 4.35’de görülmektedir. Katı hal dağıtma yönteminin sol-jel ve emdirme yöntemine göre fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Fenol bozunma etkinlikleri incelendiğinde Katı hal dağıtma yönteminde 90 dk’da fenol bozunmasının tamamlandığı ancak diğer iki yöntemde 300dk sonunda bile bozunmanın devam ettiği anlaşılmaktadır. Tablo 4.9’a bakıldığında reaksiyon hız sabitlerinin emdirme ve sol-jelde aynı değerde olduğu, ancak katı hal dağıtma yöntemi ile reaksiyon hızının 4.5 kat daha fazla olduğu görülmektedir.

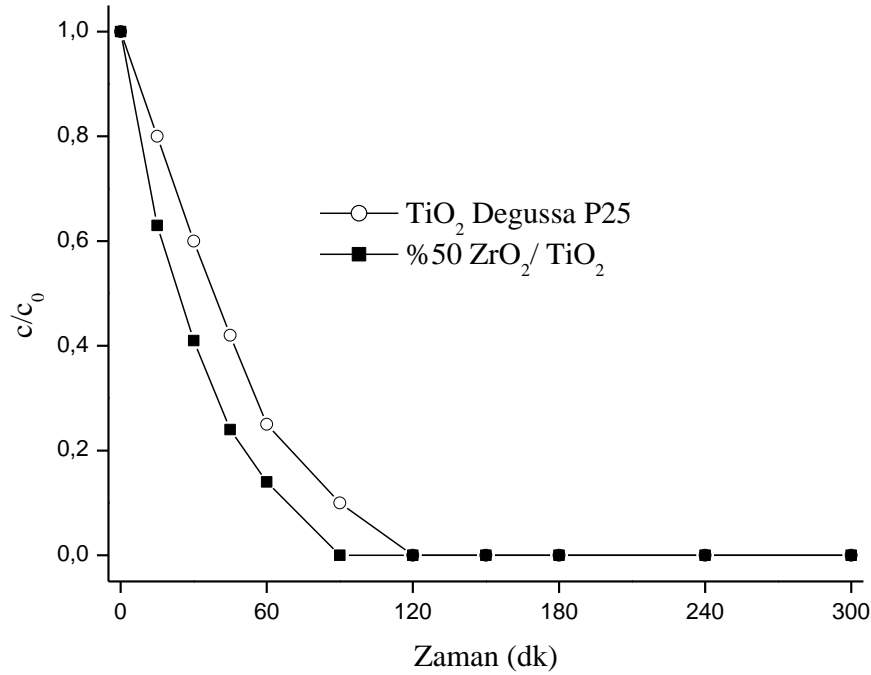


Şekil 4.35: Farklı yöntemlerle hazırlanan %50 ZrO_2/TiO_2 ikili oksit katalizörlerinin fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelerinin karşılaştırılması

Sonuç olarak, fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda katı hal dağıtma yönteminin emdirme ve sol-jel yöntemine göre daha etkili olduğu söylenebilir.

Bu yöntemlerin aktivite açısından farklılık göstermesi, TiO_2 'in kuantum etkinliğinin çok kuvvetli bir şekilde kristal yapıya, kristalleşme derecesine, tane büyüklüğüne, por yapısına ve yüzey kimyasına bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle hazırlama metodu aktivite üzerinde çok etkili olmaktadır.

Ayrıca, %50 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ katalizörü varlığında ticari TiO_2 (Degussa P25) katalizörüne göre daha kısa sürede fenolün bozunmasının tamamlandığı ve reaksiyon hızının 1.2 kat daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır. %50 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ katalizörünün diğer katalizörlere göre üstünlüğünün nedeni, ZrO_2 'in TiO_2 'ye katılmasıyla TiO_2 'in elektronik özelliklerinin modifikasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. TiO_2 'e yapılan bu katkı ile yüzeydeki adsorpsiyon sitelerinin homojen bir şekilde dağılım gösterdiği karakterizasyon sonuçları ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.36: %50 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ katalizörü ile ticari TiO_2 (Degussa P25) katalizörlerinin fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonundaki aktivitelelerinin karşılaştırılması

Literatürde yapılan çalışmalarda TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesini geliştirmek üzere TiO_2 'e çeşitli katkılar yapılmıştır. Tablo 2.1'de fenolün fotokatalitik bozunması ile ilgili yapılan çalışmalar ve elde edilen fenol dönüşümleri görülmektedir. Tablo 2.1'den de

anlaşılacağı üzere TiO_2 'e yapılan katkılar 120 dakikadan evvel fenolün bozunmasını sağlayamamıştır.

Fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında kullanılan $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ikili oksit karışımlarına rastlanmamıştır. Ancak, 4-klorofenol ve bisfenol A gibi kirleticilerin fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ katalizörlerinin aktiviteleri incelenmiştir. Bisfenol A ile yapılan çalışmada bozunmanın 100 dk sonunda tamamlandığı görülmüştür (Gao ve diğ., 2010).

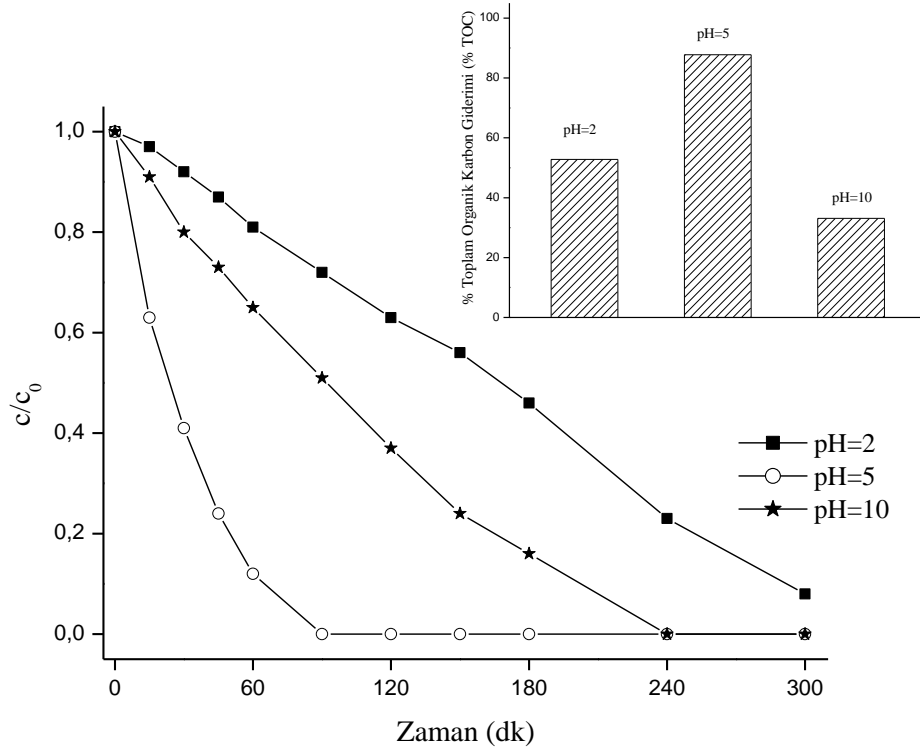
4.2.4. Fenolün Fotokatalitik Bozunması Üzerine pH Etkisi

Literatürde yapılan bazı çalışmalarda, kullanılan çözelti pH'nın fotokatalitik aktiviteyi etkilediği belirtilmiştir (Gao ve diğ., 2010; Silva ve Faria, 2009).

Fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılan çözeltinin başlangıç pH'ı fotokatalitik aktiviteyi etkileyen önemli parametreler arasındadır. pH'ın değiştirilmesi, katalizörün yüzey özelliklerinin değişmesine ve dolayısıyla hedef malzemenin adsorpsiyonuna etki edebilir ve bazen bozunma mekanizmasını değiştirebilir (Gao ve diğ., 2010).

Bu tez çalışmasında, şimdiye kadar yapılan tüm çalışmalarda çözeltinin nötral pH'ı değiştirilmemiştir. Tüm reaksiyonlarda fenol çözeltisi reaksiyona girmeden evvel ve girdikten sonra pH'ı kontrol edilmiş ve reaksiyon süresince pH=5 olarak ölçülmüştür.

Çözelti pH'nın fotokatalitik aktivite üzerine etkisini inceleyebilmek amacıyla, fenolün fotokatalitik bozunmasında en yüksek aktiviteyi gösteren %50 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ katalizörü kullanılarak fenolün farklı pH'larında bozundurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin nötral pH'nın yanı sıra asidik pH=2 ve bazik pH=10 olan ortamlarda çalışılmıştır. Asidik ortamı sağlamak üzere 0.1 M HCl ve bazik ortamı sağlamak üzere 0.1 M NaOH kullanılmıştır. Elde edilen aktivite sonuçları Şekil 4.36'da görülmektedir.



Şekil 4.37: Fotokatalitik fenol bozunması üzerine pH etkilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.37'de elde edilen sonuçlara göre asidik (pH=2) ya da bazik (pH=10) ortamın fotokatalitik bozunma üzerinde iyileştirici bir etkisi olmamıştır. Elde edilen sonuçlara göre fotokatalitik aktivite pH=2 < pH=10 < pH=5 şeklinde sıralanabilir. Ayrıca pH değişimine bağlı olarak 90 dk sonrası toplam organik karbon analizi yapılmıştır. Toplam organik karbon gideriminin pH=10 < pH=2 < pH=5 şeklinde olduğu görülmüştür. Fenol bozunma reaksiyonlarında %50 ZrO₂/TiO₂ katalizörü varlığında pH= 5 ortamında en yüksek toplam organik karbon giderimi sağlanmıştır.

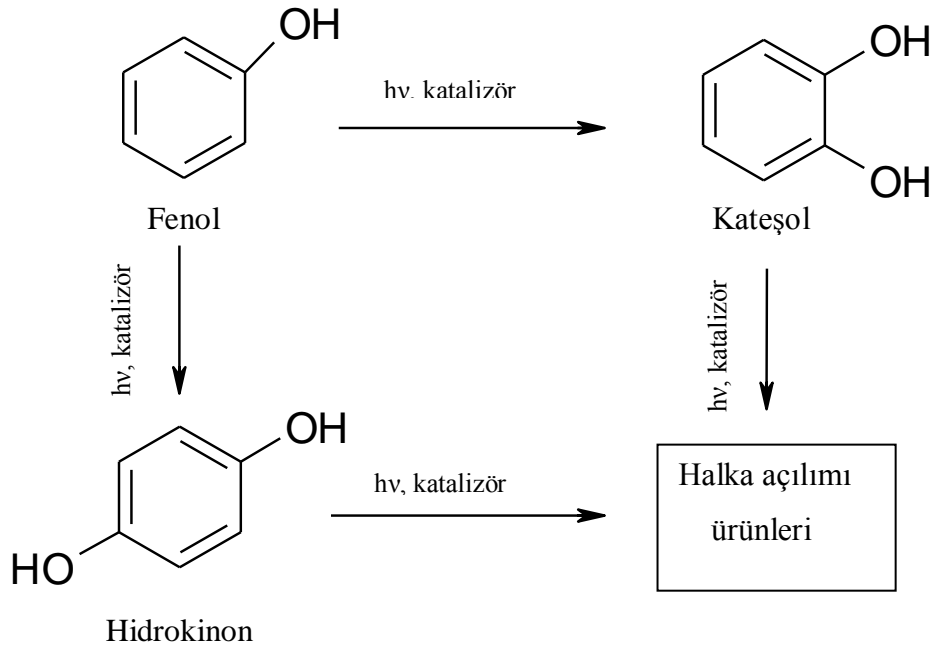
Literatürde yapılan bir çalışmada ZrO₂-TiO₂ katalizörü varlığında bisfenol A'nın fotokatalitik bozunma reaksiyonu çalışılmıştır. Yaptıkları çalışmalarda pH'ın 2'den 9'a doğru yükseltilmesiyle fotokatalitik aktivitede artış görülmüştür. pH=11 olduğunda ise aktivitede düşüş gözlenmiştir. Katalizörün pzc değeri (pzc=6.33)'nin ortam pH'sından düşük olması nedeniyle katalizör negatif yüklenmiştir. Bisfenol A'nın pK_a (9.6-10.2) değeri pH=11'den az olduğu için bisfenol A da negatif yüklenmiştir. Hem çözeltinin hem katalizörün negatif yüklenmesi ile birlikte itici bir güç meydana gelmiş ve bu da

fotokatalitik aktiviteyi düşürmüştür (Gao ve diğ., 2010). Yaptığımız çalışmada ise pH'ın 5'den 10'a yükselmesiyle fotokatalitik aktivitede meydana gelen azalmanın Gao ve diğ. (2010)'nin yaptıkları çalışmada belirtilen etkilerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.2.5. Reaksiyon Mekanizması ve Ürün Dağılımı

Farklı oksit karışımlarında hazırlanmış ZrO_2-TiO_2 katalizörleri ile yapılan reaksiyonların ürün dağılımı analizleri değerlendirilmiştir. Kateşol (CT; 2-hidroksifenol) ve hidrokinon (HQ; 4-hidroksifenol) 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.

ZrO_2-TiO_2 katalizörleri ile yapılan reaksiyonlara ait reaksiyon mekanizmasının şematik görünümü Şekil 4.38'de yer almaktadır.



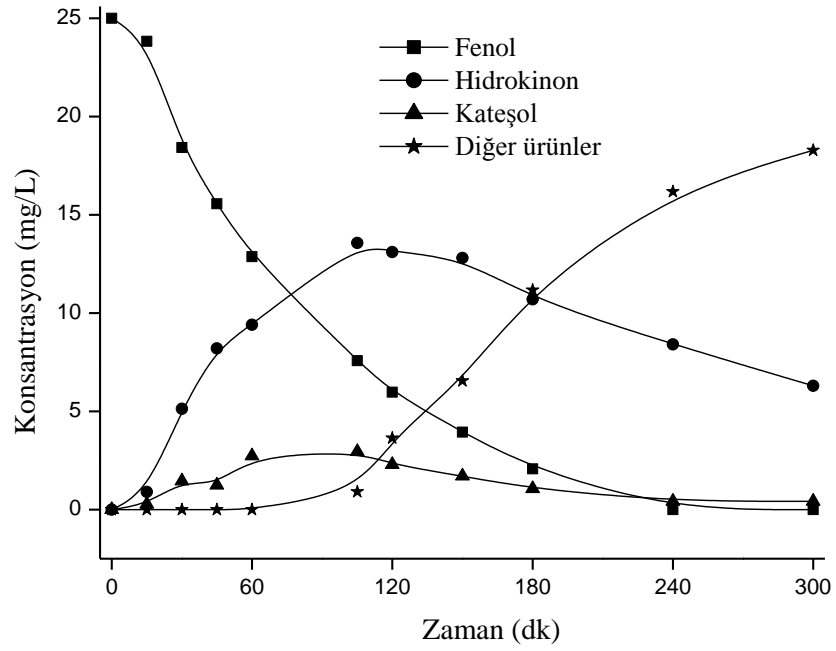
Şekil 4.38: Fotokatalitik fenol bozunmasına ait reaksiyon mekanizması

%30 ZrO₂/TiO₂, %50 ZrO₂/TiO₂, %80 ZrO₂/TiO₂ katalizörleri varlığında yapılan fenol bozunma reaksiyonlarına ait ürün dağılımları Şekil 4.39, Şekil 4.40, Şekil 4.41’de görülmektedir. ZrO₂ oranı arttıkça kateşol miktarının da arttığı görülmüştür. Konsantrasyon profilinde kateşolün belli bir maksimum değere ulaştıktan sonra azaldığı görülmektedir. Diğer katalizörlerden farklı olarak %50 ZrO₂/TiO₂ katalizörü ile ilk 30 dk’da maksimum kateşol konsantrasyonuna ulaşılmıştır.

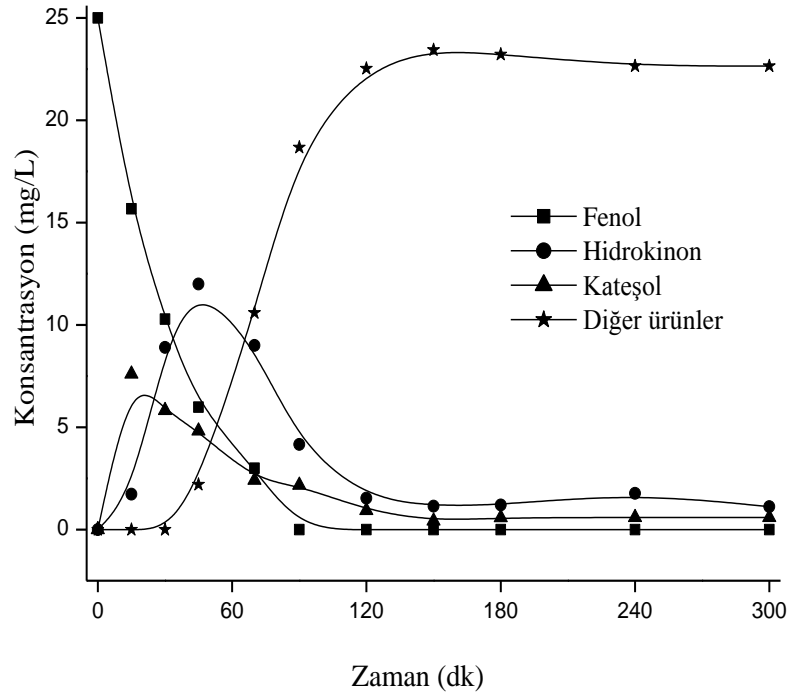
Kateşole benzer şekilde hidrokinon oluşumu da belli bir maksimum değere ulaştıktan sonra azalma göstermiştir, ancak ZrO₂’in aşırı yüklenmesinde (%50’den fazla) hidrokinonun bir artış gösterdiği ve 100 dk’dan sonra konsantrasyonun değişmediği anlaşılmıştır. Her üç ZrO₂ yüklemesi sonucunda ulaşılan maksimum hidrokinon konsantrasyon değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bununla birlikte maksimum hidrokinon konsantrasyonuna %50 ZrO₂/TiO₂ katalizörü varlığında en kısa sürede (30 dk)’de ulaşılmıştır.

ZrO₂ miktarı arttıkça ulaşılan maksimum kateşol konsantrasyonunun hidrokinon konsantrasyonuna yaklaştığı görülmektedir. Santos ve diğ. (2002), yaptıkları bir 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.

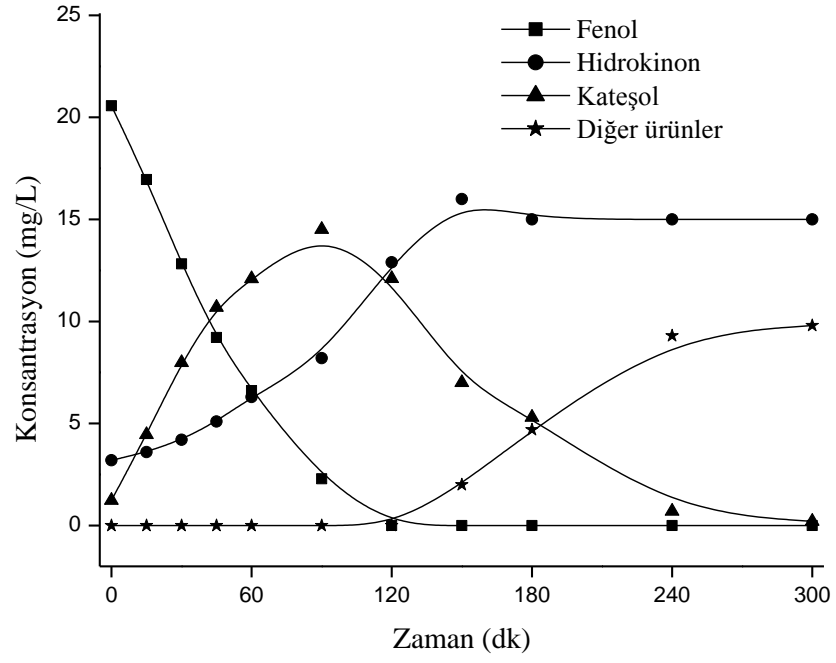
Konsantrasyon profillerinde diğer ürünler olarak belirtilen kısa zincirli asitlerin oluşumunun en fazla %50 ZrO₂/TiO₂ katalizörü varlığında meydana geldiği görülmüştür. Kateşol ve hidrokinonda da olduğu gibi diğer ZrO₂ yüklemelerine göre diğer ürün oluşumlarının da kısa sürede (30 dk) başladığı dikkati çekmektedir.



Şekil 4.39: %30 ZrO₂/TiO₂ (%70 TiO₂/ZrO₂) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunmasına ait ürün dağılımı



Şekil 4.40: %50 ZrO₂/TiO₂ (%50 TiO₂/ZrO₂) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunmasına ait ürün dağılımı



Şekil 4.41: %80 ZrO₂/TiO₂ (%20 TiO₂/ZrO₂) katalizörü varlığında gerçekleşen fotokatalitik fenol bozunmasına ait ürün dağılımı

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, nano boyutlu metal oksit katalizörler varlığında su kirleticilerinden biri olan fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla farklı titanyum kaynakları kullanılarak TiO_2 katalizörler hazırlanmıştır. Bunun yanısıra çöktürme yöntemiyle nano boyutlu ZrO_2 katalizörü de hazırlanmış ve TiO_2 katalizörünün aktivitesini geliştirmek amacıyla katı hal dağıtma yöntemi kullanılarak farklı ZrO_2 oranlarında yüklemeler yapılmıştır. Ayrıca alternatif olarak emdirme ve sol-jel yöntemleri de kullanılarak fotokatalitik aktiviteler karşılaştırılmıştır.

TiO_2 katalizörleri, titanyum (IV) izopropoksit, titanyum tetraklorür ve titanyum n-bütoksit gibi farklı titanyum kaynakları kullanılarak sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. 600 °C’de 4 saat kalsine edilmiş olan bu katalizörlerin yüzey alanları karşılaştırıldığında, farklı titanyum kaynaklarının yüzey alanını etkilediği sonucuna varılmıştır. Ancak; reaksiyonlarda yüzey alanının büyüklüğü ya da küçüklüğünden çok aktif merkezlerin yüzeye dağılımı ve sayısı önem taşımaktadır.

Titanyum tetraklorür ile hazırlanan katalizör 300, 600 ve 900 °C’de 4 saat kalsine edilerek kalsinasyon sıcaklığının fotokatalitik aktivite üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hazırlanan katalizörler 300, 600 °C’de kalsine edilerek anataz ve 900 °C’de kalsine edilerek rutil faz elde edilmiştir. XRD analizlerinde kalsinasyon sıcaklığının artışıyla birlikte kristal boyutta ve kristalinite de artış görülmüştür. Ancak, bu katalizörlerin BET yüzey alanları karşılaştırıldığı zaman, kalsinasyon sıcaklığı artışıyla birlikte yüzey alanlarında azalma görülmüştür.

Yapılan SEM analizleri sonucunda TiO_2 katalizörlerin ortalama tane boyutunun $TiO_2(TIP-600) < TiO_2(TB-600) < TiO_2(TiCl_4-600)$ sırasında olduğu anlaşılmıştır. $TiO_2(TiCl_4-600)$ katalizörüne ait tane boyutu 65-80 nm olarak ölçülmüştür. Her üç katalizörde de yüzeyin homojen olduğu görülmüştür. Bu sonuçların XRD analizi sonrası elde edilen kristal boyutlar ile uyum içersinde olduğu görülmüştür.

Ayrıca $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4)$ katalizörü $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 ve 6 saat kalsine edilerek kalsinasyon süresinin kristal boyuta ve fotokatalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. XRD analizlerinde kalsinasyon sıcaklığının ve süresinin artışıyla birlikte kristal boyutta ve kristalinite de artış görülmüştür. Bu sonuç, katalizörlere ait SEM görüntülerinde taneciklerin etkileşiminin ve tane boyutunun artması ile uyum içerisindedir.

Hazırlanan $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ve $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ikili oksit karışımlarının XRD diyagramlarında yapıya katılan TiO_2 ve ZrO_2 miktarı arttıkça bu yapılara ait pik şiddetlerinin de arttığı görülmüştür. Dolayısıyla TiO_2 katalizörüne ZrO_2 ilavesiyle TiO_2 yapısına ait kristal boyutunda azalma, ZrO_2 katalizörüne TiO_2 ilavesiyle de TiO_2 yapısına ait kristal boyutunda artma görülmüştür.

$\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ikili oksit katalizörlerine ait XRD diyagramlarında ZrO_2 ilavesi arttıkça TiO_2 anataz 100° 'lük pikine ait ($hkl = 101$) 2θ değerlerinin daha düşük açılara kaydığı görülmüştür. 2θ değerlerinin daha düşük açılara kayması kristal tabakalar arasındaki mesafenin arttığını göstermiştir. TiO_2 'un kafes parametresindeki bu genişleme, Ti (0.065 nm) göre daha yüksek iyonik çapa sahip olan zirkonyum iyonlarının (0.072 nm) TiO_2 kafes yapısına girmesinden kaynaklanmaktadır.

Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan ve ağırlıkça farklı oranlarda ZrO_2 ve TiO_2 içeren ikili oksit karışımlarının BET yüzey alanı sonuçları incelendiğinde %10 ve %30 ZrO_2 içeren $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ katalizörlerde yüzey alanı TiO_2 'den küçük olmasının yanı sıra kendi aralarında ZrO_2 artışıyla birlikte yüzey alanında da bir artış söz konusu olmuştur. Bu artış yapıya %50 oranında ZrO_2 katılmasıyla birlikte devam etmiş ve TiO_2 'den daha büyük yüzey alanı elde edilmiştir. TiO_2 gibi düşük yüzey alanlı, gözenekli bir yapıya %50 ZrO_2 ilavesinin katalizörün yüzey alanını iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

Yüksek yüzey alanına sahip olan ZrO_2 'in yapısına TiO_2 katılmasıyla birlikte yüzey alanında azalma meydana gelmiştir. Katılan TiO_2 miktarı arttıkça azalma devam etmiştir. Bu azalma, TiO_2 'nin, ZrO_2 'in yapısındaki gözeneklerin içine girerek porları doldurmasından kaynaklanmaktadır.

Katalizör hazırlama yöntemleri karşılaştırıldığında elde edilen yüzey alanları ve TiO_2 kristal boyutlarının emdirme < sol-jel < katı hal dağıtma şeklinde olduğu anlaşılmıştır. Buradan, katalizör hazırlama yönteminin katalizörün yüzey alanını ve kristal boyutunu ve tane boyutunu etkilediği sonucuna varılmıştır. Katı hal dağıtma yöntemi ile, yapının çok daha homojen ve tanelerin belirgin olduğu görülmüştür.

Hazırlanan katalizörlerin bant boşluğu enerjileri difüz reflektans spektrofotometresinde (DRS) tayin edilmiştir. TiO_2 'in bant boşluğu enerjisi 3.09, ZrO_2 ise 4.59 eV olarak hesaplanmıştır.

TiO_2 katalizörüne ZrO_2 ilavesinin artması ile daha düşük dalgaboylarına doğru kaymanın gerçekleştiği görülmektedir. Kaymanın daha düşük dalga boylarına doğru olması ile bant boşluğu enerjilerinde bir artış gözlenmiştir. Bu artışın nedeninin ZrO_2 'in yüksek olan bant boşluğu enerjisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

ZrO_2 'e TiO_2 katkısıyla birlikte absorbanın daha yüksek dalga boylarına doğru kaydığı ve dolayısıyla bant boşluğu enerjisinde düşüş olduğu görülmüştür. Yapıya katılan TiO_2 miktarı arttıkça kayma artmakta ve dolayısıyla bant boşluğu enerjisindeki düşüş de artmıştır.

$\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ ve %50 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ katalizörlerine TEM analizi uygulanmıştır. Saf TiO_2 katalizöründe homojen bir dağılım görülmüş olup tanelerin kübik şekilde dizildiği görülmüştür. TiO_2 'ye ZrO_2 katılmasıyla tanelerin farklı şekillerde olduğu ve daha küçüldüğü dikkati çekmiştir. Ayrıca ikili oksit yapılarının birbiri ile etkileşim halinde olduğu anlaşılmıştır.

Bu çalışma kapsamında, nano boyutta hazırlanan ve karakterizasyonları yapılan TiO_2 , ZrO_2 ve ikili oksit katalizörler fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonlarında test edilmiştir.

Fenol'ün TiO_2 yüzeyi ile etkileşimini daha iyi anlamak amacıyla FTIR çalışması yapılmıştır. Bu amaçla saf fenol ve fenol+ TiO_2 karışımının FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır. Fenole TiO_2 katılmasıyla birlikte $\nu\text{C}=\text{C}$ titreşim bandında,

1499 cm^{-1} 'den 1490 cm^{-1} 'e kayma olmuştur. Bu değişim, TiO_2 'in fenol halkasına bir elektron vermesinden kaynaklanmıştır. Ayrıca, $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ ile fenolün etkileşimi sonucunda δOH titreşim bandında 1374 cm^{-1} 'den 1394 cm^{-1} dalga sayısına doğru bir değişim görülmüştür. Bu da yapıya elektron vermedeki artıştan kaynaklanmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde fenol ile TiO_2 'nin çok iyi bir etkileşim içinde olduğu sonucuna varılmıştır.

Reaksiyonlarda uygulanacak optimum reaksiyon koşullarını belirlemek üzere karanlıkta bekletme süresi, başlangıç fenol konsantrasyonu, kullanılan katalizör miktarı ve ışımaya şiddeti gibi reaksiyon hızını etkileyecek parametrelerin tayini yapılmıştır. Fenolün katalizör yüzeyine adsorplanması için minimum 1 saatlik bir sürenin yeterli olduğunu görülmüştür. Başlangıç fenol konsantrasyonu (25, 50 ve 75 ppm) arttıkça reaksiyon hızında azalma meydana gelmiştir. Bu sonuçla 25 ppm'lik fenol çözeltisiyle çalışmanın daha uygun olacağına karar verilmiştir. Katalizör miktarının 0.05 g'dan 0.1g'a çıkarılmasıyla fotokatalitik etkinlikte bir artış söz konusu olmuştur. Ancak katalizör miktarı 0.1g'dan 0.2 g'a çıkarıldığı zaman fotokatalitik etkinlikte değişiklik olmamıştır. Yapılan fotokatalitik bozunma reaksiyonunda 0.1 g katalizörün verilen ışığın tamamını absorplayebilecek nitelikte olduğuna karar verilmiştir. Ayrıca reaksiyonlar 3 farklı ışımaya şiddetinde (2, 4, 8 mW/cm^2) yapılmış ve ışımaya şiddeti arttıkça fotokatalitik aktivitenin de arttığı görülmüştür.

Fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonları hazırlanan katalizörler varlığında 1 saat karanlıkta bekletme, 25 ppm fenol konsantrasyonu, 0.1 g katalizör ve 8 mW/cm^2 ışımaya şiddeti (UV-B lamba) şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Farklı titanyum kaynakları (titanyum tetra klorür, titanyum (IV) izopropoksit ve titanyum n-bütoksit) kullanılarak hazırlanmış katalizörlerin aktiviteleri karşılaştırıldığında $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ katalizörünün fenolün bozunmada daha etkili olduğu görülmüştür. Aktivite sırasının $\text{TiO}_2(\text{TIP-600}) < \text{TiO}_2(\text{TB-600}) < \text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ şeklinde olduğu bulunmuştur. $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ 'e ait BET yüzey alanının ve kristal boyutunun diğer katalizörlere göre daha yüksek oluşu bozunma reaksiyonundaki etkinliği açısından avantaj sağlamıştır. $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ katalizörü 120 dakikada fenolü bozundurarak ticari TiO_2 (Degussa P25) kadar etkin bir katalizör olduğunu göstermiştir.

Fenol'ün bozunma reaksiyonunun aktif rol oynayan $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ katalizörünün kalsinasyon sıcaklıklarının değiştirilmesiyle aktivitede azalma görülmüştür. Aktivitedeki bu azalmanın nedeni düşük ve yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında kristal yapıda meydana gelen değişimden kaynaklanmaktadır.

Çöktürme yöntemiyle hazırlanan nano boyutlu ZrO_2 'in fotokatalitik etkinliğinin 5 saat sonunda fenolün tamamını bozundurmaya yetmediği görülmüştür. ZrO_2 'in fotokatalitik aktivitesini arttırmak amacıyla yapısına farklı oranlarda $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ katalizörü katı hal dağıtma yöntemiyle ilave edilmiştir. Reaksiyon hızlarının $\text{ZrO}_2 < \%20 \text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 < \%30 \text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 < \%50 \text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ olduğu görülmüştür. Bu sonuçların yüksek bant boşluğu enerjisine sahip ZrO_2 'in yapısına TiO_2 katılmasıyla bant boşluğu enerjisinde meydana gelen azalmayla uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

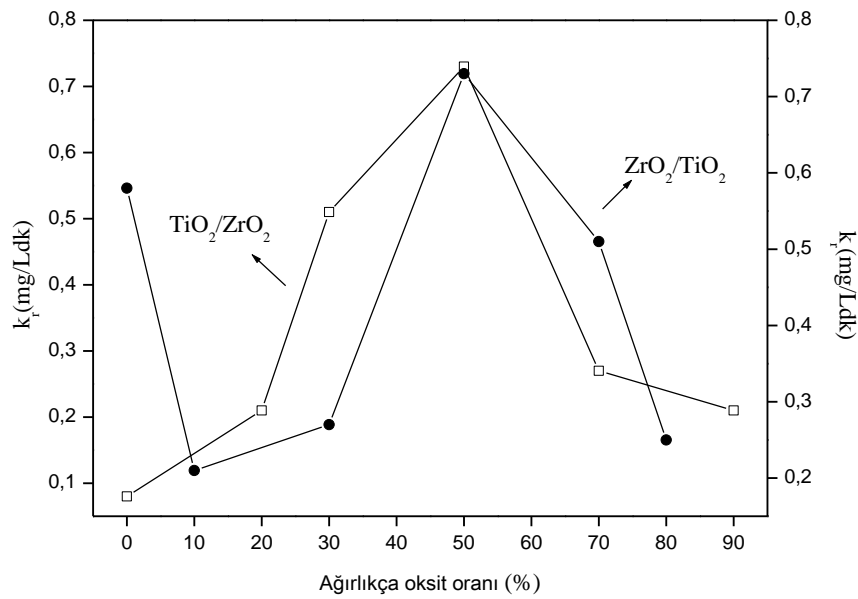
Fenolün fotokatalitik reaksiyonunda $\text{TiO}_2(\text{TiCl}_4\text{-600})$ katalizörünün aktivitesini arttırmak amacıyla ağırlıkça farklı miktarlarda ZrO_2 ilavesi yapılmıştır. Katı hal dağıtma yöntemi ile TiO_2 'e $\%10$ ve $\%30$ oranında ZrO_2 katılmasının aktiviteyi iyileştirmediği anlaşılmıştır; ancak $\%50 \text{ZrO}_2$ katılmasıyla fenolün daha kısa sürede bozunduğu görülmüştür. Ayrıca, $\%50 \text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ katalizörü varlığında ticari TiO_2 (Degussa P25) katalizörüne göre daha kısa sürede fenolün bozunmasının tamamlandığı ve reaksiyon hızının 1.2 kat daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır. TiO_2 'in yapısına bant boşluğu enerjisi yüksek olan (4.59 eV) ZrO_2 katılmasıyla oluşan katalizöre ait bant boşluğu enerjisinde meydana gelen değişim aktiviteyi olumsuz yönde etkileyecek büyüklükte değildir.

Katalizör hazırlama yöntemlerinin aktivite açısından farklılık göstermesi, TiO_2 'in kuantum etkinliğinin çok kuvvetli bir şekilde kristal yapıya, kristalleşme derecesine, tane büyüklüğüne, por yapısına ve yüzey kimyasına bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle hazırlama metodu aktivite üzerinde çok etkili olduğu anlaşılmıştır.

Hazırlanan ikili oksit karışımlarında ağırlıkça farklı oranlarda TiO_2 ve ZrO_2 'in birbirleriyle etkileşiminin aktiviteyi etkilediği görülmüştür. Aşağıdaki grafikte $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ karışımlarının ağırlıkça $\%50$ olduğu durumda en yüksek reaksiyon

hızına ulaşılmıştır. TiO_2 'e ZrO_2 ilavesinin oksit karışımının %50'den daha düşük oranlarında reaksiyon hızını çok az etkilediği ancak, ZrO_2 'e TiO_2 ilavesi ile reaksiyon hızının daha çok arttığı dikkati çekmektedir.

%50 oksit karışımından sonra her iki tip katalizörde de artan TiO_2 ve ZrO_2 oranlarında aktivitede azalma görülmüştür. Bu durum, oksit yapıların birbiri üzerinde yığılma eğilimi gösterme isteğinde olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.1: Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan ikili oksit katalizörleri varlığında yapılan fenolün fotokatalitik bozunması reaksiyonlarına ait hız sabitlerinin karşılaştırmalı gösterimi

Katı hal dağıtma yöntemiyle hazırlanan %50 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ katalizörü varlığında asidik ve bazik ortamda reaksiyonlar çalışılarak ortam pH'nın fotokatalitik aktivite üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre fotokatalitik aktivitenin $\text{pH}=2 < \text{pH}=10 < \text{pH}=5$ sırasında olduğu anlaşılmıştır. Toplam organik karbon gideriminin $\text{pH}=5$ şartında en yüksek olduğu görülmüştür.

Farklı oksit karışımlarında hazırlanmış $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ katalizörleri ile yapılan reaksiyonların ürün dağılımı analizleri değerlendirildiğinde temel yan ürünlerin kateşol (CT; 2-hidroksifenol) ve hidrokinon (HQ; 4-hidroksifenol) olduğu görülmüştür.

Aromatik halkanın açılmasıyla birlikte asetik asit, maleik asit ve oksalik asit gibi çeşitli kısa zincirli asitlerin oluştuğu GC-MS analizleri sonucunda tespit edilmiştir.

%30 ZrO₂/TiO₂, %50 ZrO₂/TiO₂, %80 ZrO₂/TiO₂ katalizörleri varlığında yapılan fenol bozunma reaksiyonlarına ait ürün dağılımları incelendiğinde ZrO₂ oranı arttıkça kateşol miktarının da arttığı görülmüştür. Ayrıca kısa zincirli asitlerin oluşumunun en fazla %50 ZrO₂/TiO₂ katalizörü varlığında meydana geldiği görülmüştür.

Sonuç olarak;

- Anataz yapıdaki TiO₂ rutil faza göre fenolün fotokatalitik bozunmasında daha etkili olmuştur.
- Diğer titanyum kaynaklarına göre TiCl₄ kullanılarak hazırlanan TiO₂ katalizörü ile fenolün daha kısa sürede bozunması sağlanmıştır.
- Düşük fotokatalitik aktivite gösteren ZrO₂'e düşük oranda TiO₂ ilavesi aktiviteyi iyileştirmiştir. Ancak, yüksek aktivite gösteren TiO₂'e düşük oranlarda ZrO₂ ilavesi fenolün fotokatalitik etkinliğini azaltmıştır. En yüksek fenol bozunma etkinliğine %50 TiO₂-%50 ZrO₂ ikili oksit katalizörü ile ulaşılmıştır. %50'den yüksek TiO₂ yada ZrO₂ oranlarında fotokatalitik aktivitede azalma olmuştur.
- Katalizör hazırlama yöntemi fotokatalitik aktiviteyi etkilemiştir. Katı hal dağıtma yönteminin emdirme ve sol-jel yöntemine göre daha etkili olduğu anlaşılmıştır.
- Katı hal dağıtma yöntemi ile hazırlanan %50 ZrO₂/TiO₂ katalizörünün fenolün fotokatalitik bozunma reaksiyonunda ticari TiO₂ (Degussa P25) katalizöründen daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmaların neticesinde, hazırlanan katalizörlerin fenolün fotokatalitik bozunması konusunda literatürdeki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

ADAN, C., BAHAMONDE, A., FERNANDEZ- GARCIA, M., MARTINEZ-ARIAS, A., 2007, Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 72, 11-17.

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

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

ARANA, J., MELIAN, E. P., LOPEZ, V. M. R., ALONSO A., P., RODRIGUEZ, J. M. D., DIAZ O. G., PENA, J. P., 2007, Photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds Part I. Adsorption and FTIR study, *Journal of Hazardous Materials* 146, 520–528.

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

BAORANG, L., XIAOHUI, W., MINYU, Y., LONGTU, L., 2002, Preparation and characterization of nano-TiO₂ powder, *Materials Chemistry and Physics* 78, 184–188.

BOSCO, M. V., GARRIDO, M., LARRECHI, M. S., 2006, Determination of phenol in the presence of its principal degradation products in water during a TiO₂-photocatalytic degradation process by three-dimensional excitation–emission matrix fluorescence and parallel factor analysis, *Analytica Chimica Acta* 559, 240–247.

CAIMEI, F., PENG, X., YANPING, S., 2006, Preparation of Nano-TiO₂ doped with Cerium and Its Photocatalytic Activity, *Journal of Rare Earths*, 24, 309,313.

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

CHIOU, C. H., WU, C. Y., JUANG, R. S., 2008, Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process, *Chemical Engineering Journal*, 139, 322-329.

COLON, G., HIDALGO, M. C., NAVIO, J. A., 2003, Photocatalytic behaviour of sulphated TiO₂ for phenol degradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 45, 39–50.

COLON, G., SANCHEZ-ESPANA, J. M., HIDALGO, M. C., NAVIO, J. A., 2006, Effect of TiO₂ acidic pre-treatment on the photocatalytic properties for phenol degradation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 179, 20-27.

COLTHUP, N. B., DALY, L. H., WIBERLEY, S. H., 1973, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, Inc.

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

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.

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

DURGAKUMARI, V., SUBRAHMANYAM, M., SUBBA RAO, K. V., RATNAMALA, A., NOORJAHAN, M., TANAKA, K., 2002, An easy an efficient use of TiO₂ supported HZSM-5 and TiO₂ + HZSM-5 zeolite combinate in the photodegradation of aqueous phenol and p-chlorophenol, *Applied Catalysis A: General*, 234, 155-165.

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.

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.

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.

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

KARUNAKARAN, C., SENTHILVELAN, 2005, Photocatalysis with ZrO₂: oxidation of aniline, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 233, 1-8.

KATO, H., KUDO, A., 2002, Visible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO₂ and SrTiO₃ 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 Fen Bilimleri Enstitüsü.

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.

LAI, T., LAI, Y., LEE, C., SHU, Y., WANG, C., 2008, Microwave-assisted rapid fabrication of Co₃O₄ nanorods and application to the degradation of phenol, *Catalysis Today*, 131, 105-110.

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 Perchloroethylene by Fento 's Reagent: Speciation on Pathway, *J. Environ. Qual.*, 21, 377-381.

LI, S., MA, Z., ZHANG, J., WU, Y., GONG, Y., 2008, A comparative study of photocatalytic degradation of phenol of TiO₂ and ZnO in the presence of manganese dioxides, *Catalysis Today*, 139, 109-112.

LI, Z., HOU, B., XU, Y., WU, D., SUN, Y., HU, W., DENG, F., 2005, Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles, *Journal of Solid state Chemistry*, 178, 1395-1405.

LINSEBIGLER A. L., LU, G., YATES, J. T., 1995, Photocatalysis in TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanism, and Selected Results, *Chemical Reviews*, 95, 3, 735-758.

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.

LOPEZ, T., MORENA, A. J., GOMEZ, R., BOKHIMI, X., WANG, J. A., YEE MADEIRA, H., PECCHI, G., REYES, P., 2002, *J. Mat. Chem.*, 12,714-718.

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.

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.

MUNUERA, G., RIVES-ARNAU, V., SAUCEDO, A., 1919, Photo-adsorption and Photo-Desorption of Oxygen on Highly Hydroxylated TiO₂ Surface. Part1. Role of hydroxyl groups in photo-adsorption, *JCS, Faraday Trans.*, 736-747.

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., 2010, Preparation Fe⁺³-doped TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under UV light, *Physica B*, 405, 221-226.

NEPPOLIAN, B., WANG, Q., YAMASHITA, H., CHOI, H., 2007, Synthesis and characterization of ZrO₂-TiO₂ binary oxide semiconductor nanoparticles: Application and interparticle electron transfer process, *Applied Catalysis A: General*, 333, 264-271.

PELIZETTI, E., PRAMURO, E., MINERO, C., 1990, Sunlight Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Aquatic Systems, *Waste Management*, 10, 65-71.

PRAT, C., VICENTE, M., ESPLUGAS, S., 1988, Treatment of Bleaching Waters in the Paper Industry by Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Water Res.*, 22, 663-668.

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

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

SANTOS, A., YUSTOS, P., QUINTANILLA, A., RODRÍGUEZ, 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.

SIBU, C. P., KUMAR, S. R., MUKUNDAN, P., WARRIER, K. G. K., 2002, Structural modifications and associated properties of lanthanum oxide doped sol-gel nanosized titanium oxide, *Chemical Materials*, 14, 2876 - 2881.

SILVA, C., FARIA, J. L., 2009, Effect of key operational parameters on the photocatalytic oxidation of phenol by nanocrystalline sol-gel TiO₂ under UV irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 305, 147-154.

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

SOBCZYNSKI, A., DUCZMAL, L., ZMUDZINSKI, W., 2004, Phenol Destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 213, 225-230.

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.

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

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

THIRUVENKATACHARI, R., VIGNESWARAN, S., MOON, S. I., 2008, A review on UV/TiO photocatalytic oxidation process, *Korean J. Chem. Eng.*, 25(1), 64-72.

TOPUDURTI, K.V., LEWIS, N.M., HIRS, S.H., The Applicability of UV/Oxidation Technologies Treat Contaminated Groundwater, *Environmental Progress*, 12, 1, 54-60, 1993.

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, 178-192.

WEN, C., ZHU, Y., KANBARA, T., ZHU, T., XIAU, C., 2009, Effects of I and F codoped TiO₂ on the photocatalytic degradation of methylene blue, *Desalination*, 249, 621-625.

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

XU, Y., LANGFORD, C. H., 1995, Enhanced Photoactivity of a Titanium(IV) oxide supported on ZSM5 and Zeolite A at Low Coverage, *J. Phys. Chem.*, 99, 11501-11507.

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.

ZAINUDIN, N. F., ABDULLAH, A., Z., MOHAMED, A. R., 2010, Characteristics of supported nano-TiO₂/ZSM-5/ silika gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 299-306.

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

ZHU, Y., ZHANG, L., YAO, W., CAO, L., 2000, The chemical states and properties of doped TiO₂ film photocatalyst prepared using the Sol-Gel method with TiCl₄ as Precursor, *Applied Surface Science*, 158, 32-37.

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

ÖZGEÇMİŞ

7 Ocak 1986'da İstanbul'da doğdum. İlköğretim eğitimimi Bağlarbaşı İlköğretim Okulu'nda tamamladıktan sonra 2000 yılında Kadir Has Anadolu Lisesi'ni kazandım ve 2004 yılında bu okuldan mezun oldum. 2004 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü kazandım. 2008 yılında lisans eğitimimi tamamladıktan sonra aynı okulda Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimime başladım.