

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜNGER YAPILI ZnO SERAMİK FOTOKATALİZÖR ÜRETİMİ**  
**VE FOTOKATALİTİK AKTİVİTE İNCELEMESİ**

**MEMNUNE DAĞLAR**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2016**

**T.C.**

**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜNGER YAPILI ZnO SERAMİK  
FOTOKATALİZÖR ÜRETİMİ VE  
FOTOKATALİTİK AKTİVİTE İNCELEMESİ**

**MEMNUNE DAĞLAR  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI  
DOÇ. DR. KORAY ÖZTÜRK**

**GEBZE  
2016**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**PRODUCTION OF ZnO CERAMIC FOAM  
CATALYST AND EXAMINING OF  
PHOTOCATALYTIC ACTIVITY**

**MEMNUNE DAĞLAR**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE**  
**DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR**  
**ASSOC. PROF. DR. KORAY ÖZTÜRK**

**GEBZE**  
**2016**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/01/2016 tarih ve 2016/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 20/01/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Memnune DAĞLAR'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK

ÜYE

: Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

ÜYE

: Doç. Dr. H. Cengiz YATMAZ

**ONAY**

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

**İMZA/MÜHÜR**

## ÖZET

Mineralizasyon olarak adlandırılan, kirletici moleküllerin parçalanarak H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> vb. gibi zararsız maddelere ayrıştırılması amacıyla ileri oksidasyon süreçleri (“Advanced Oxidation Processes” (AOP)) geliştirilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon, organik kirleticilerin tam giderimi için kullanılan ileri oksidasyon süreçlerinden biridir. Fotokataliz üzerine yapılan çalışmalarda sıklıkla ZnO ve TiO<sub>2</sub> gibi geniş bant aralığına sahip yarı iletken malzemeler kullanılmaktadır. Sulu ortamlarda ve yüksek pH’larda (pH>9) organik kirleticilerin gideriminde daha düşük maliyeti nedeniyle ZnO tercih edilebilir. UV ışınım altında yarıiletken malzemede elektron-boşluk çiftleri meydana gelir ve bunlar oldukça reaktif OH<sup>•</sup> radikallerinin oluşmasını sağlar. Işık ile etkileşimin fazla olabilmesi için bu süreçte en önemli parametre yüzey alanıdır ve bugüne kadar yapılan çalışmalarda toz formunun en yüksek verimliliği sağladığı gösterilmiştir. Fakat, bu kullanım şekli katalizör tozların geri dönüşümünü gerektirdiği için, araştırmacılar bütün bir yapı üretimi veya bir altlık üzerine kaplama gibi alternatif yöntemler geliştirmiştir.

Bu çalışmada, sularındaki çevreye zararlı organik kirleticilerin parçalanarak giderilmesinde foto katalizör olarak kullanılmak üzere, boşluk oranı fazla, yüksek yüzey alanına sahip ve açık yapılı ZnO sünger yapısının, literatürde polimer sünger replika tekniği olarak yer alan yöntem ile üretilmesi amaçlanmıştır. ZnO katalizör malzemenin karakterizasyonu XRD, SEM gibi yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Seramik katalizör numunelerin etkinliği hem UVA hem de UVC ışınımı altında RR180 azo boya moleküllerinin parçalanması üzerinden belirlenmiştir ve kırmızı renkli RR180 çözeltilisinin renk giderim verimleri hesaplanmıştır. Aynı zamanda mineralizasyon tayini için de Toplam Organik Karbon (TOC) analizi yapılmıştır. 180 dakika sonunda UVC ışınım altında %82.6 maksimum renk giderim ve %18.6TOC verim elde edilmiştir.

**Anahtar Sözcükler: ZnO, Sünger yapılı, Fotokataliz, Replika yöntemi, Aktivite.**

## SUMMARY

Advanced oxidation processes has been developed (AOP) in order to decompose the polluting molecules which is named mineralization to harmless substances such as H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. Photocatalytic oxidation is one of the advanced oxidation processes for complete removal of organic contaminants. Semiconductors with wide band gap materials such as ZnO and TiO<sub>2</sub> is frequently used in the studies on photocatalysis. ZnO can be preferred for degradation of pollutant molecules in aqueous medium and high pH (pH>9) because of lower costs. Electron-hole pairs occur in the semiconductor material under UV irradiation and provide formation of highly reactive OH<sup>·</sup> radicals. The most important parameter in the process is surface area to be more interaction with light. Hence powder form gives highly efficiency results in recent studies. However, researchers developed alternative methods such as coating on template or produce whole structure because using this form is required recycling the catalyst powder.

In this study, it is aimed to discharge of azo dyes containing wastewater by using open structured and high surface area ZnO semiconductor photocatalyst which produce reticulated structure with polymer replica method. The microstructural characterization of the ZnO ceramic catalyst material was performed by methods such as XRD and SEM. The efficiency of ceramic catalyst sample was determined through the decomposition of the RR180 azo dye molecules under both UVA and UVC irradiation and color removal efficiency of red RR180 solution was calculated. Moreover Total Organic Carbon (TOC) analysis is determined for mineralization. After 180 minutes total processing time, the performances of %82.6 for color removal and %18.3 for TOC removal were obtained for foam structured ZnO catalysts.

**Key Words: ZnO, Foam structured, Photocatalysis, Replica method, Azo dyes.**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda benden desteğini, bilgilerini, tecrübelerini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışmanım Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK'e,

Çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve çalışmama destek veren değerli hocam Doç. Dr. H. Cengiz YATMAZ'a ve eğitimim boyunca bana destek olan tüm Malzeme Bilimi ve Mühendisliği hocalarıma teşekkürü borç bilirim.

Bu süreçte yardımları ve paylaştığı deneyimler için değerli çalışma arkadaşım Mehmet KONYAR'a,

Laboratuvar çalışmalarımdaya verdikleri destekler için bölümümüz teknikeri Adem ŞEN ve Uzman Ahmet NAZIM ile beraber tüm çalışma arkadaşlarıma,

Gerek öğrenim hayatım gerek sosyal hayatımda benden desteklerini esirgemeyen, tüm olanaklarını maddi manevi kullanan, çalışmalarım boyunca beni teşvik edip yardımcı olan ve beni bu günlere getiren sevgili annem Fatma KARDEŞ ve babam Emmar KARDEŞ'e,

Hayatıma kattıkları değerden ve çalışmalarım boyunca bana verdikleri desteklerden ötürü değerli annem Gülümser DAĞLAR ve babam Mustafa DAĞLAR'a,

Ve son olarak tanıdığım günden itibaren gerek meslek hayatım gerek öğrenim hayatımda beni destekleyen ve her zaman yanımda olan sevgili eşim Hüseyin DAĞLAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. TEORİK BİLGİLER	4
2.1. Makro Gözenekli Seramikler Ve Kullanım Alanları	4
2.2. Replika Yöntemiyle Sünger Yapılı Seramik Üretimi	7
2.3. “Wurtzite” Kristal Yapılı ZnO Fotokatalizörler	8
2.4. Sünger Yapılı ZnO’nun Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi	11
2.4.1. Fotokataliz Mekanizması	11
2.4.2. RR180 Azo Boyar Maddesi	18
2.4.3. Renk Giderimi ve Mineralizasyon (TOC) Tayini	19
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	21
3.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler	21
3.2. Sünger Yapılı Seramiklerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	21
3.3. Foto-reaktör (Batch) Dizaynı	25
3.4. Renk Giderimi ve TOC Ölçümleri	26
3.5. Kinetik Modelleme	27
4. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME	29
4.1. Başlangıç Malzemelerinin Karakterizasyonu	29
4.2. Parçacık Boyut Analizi	30
4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)	31
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri (SEM)	32
4.5. X Işınları Kırınımı (XRD) Analizi	34
4.6 Sünger Yapılı ZnO Katalizörün Topolojik Özellikleri	36
4.7. Fotokatalitik Verimler	37



5. GENEL SONUÇLAR	40
6. TAVSİYELER	41
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	49
EKLER	50

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
$e^-_{iB}$	: İletkenlik Bandındaki Elektron
$h^+_{DB}$	: Değerlik Bandındaki Boşluk
$O_2^{\cdot-}$	: Süperoksit Radikali
$a_0, c_0$	: Kafes Parametreleri
$C_0$	: Başlangıç Boya Konsantrasyonu
$cm^2$	: Santimetre Kare
$cm^3$	: Santimetre Küp
$CO_2$	: Karbon Dioksit
$C_t$	: t Zamanda Boya Konsantrasyonu
$d_w$	: Pencere çapı
$e^-$	: Elektron
$e^- - h^+$	: Elektron-Boşluk Çiftleri
$Fe_2O_3$	: Demir Oksit
$h^+$	: Boşluk
$H_2O_2$	: Hidrojen Peroksit
$H_2O$	: Su
$m^3$	: Metre Küp
$mm^2$	: Milimetre Kare
$mm^3$	: Milimetre Küp
$O_2$	: Oksijen Molekülü
$OH^{\cdot}$	: Hidroksil Radikali
$OH^-$	: Hidroksil
$SrTiO_3$	: Strosinyum Titanat
$TiO_2$	: Titanyum Dioksit
$WO_3$	: Tungsten Oksit
$ZrO_2$	: Zirkonyum Dioksit
$\epsilon_0$	: Sünger yapınının açık gözenekliliği
$I_0$	: Gelen ışık yoğunluğu
$^{\circ}C$	: Santigrat Derece

$\mu\text{m}$	: Mikrometre
$\text{\AA}$	: Angstrom
As	: Özgöl Yüzey Alanı
CdS	: Kadmiyum Sülfür
cm	: Santimetre
Cu	: Bakır
dk.	: Dakika
ds	: Ağ Çapı
eV	: Elektron Volt
g	: Gram
GaAs	: Galyum Arsenik
GaP	: Galyum Fosfor
H	: Hidrojen
h $\nu$	: Foton Enerjisi
K	: Kelvin
k	: Kinetik Sabit
L	: Litre
l	: Işığın kat ettiği mesafe
m	: Metre
meV	: Milielektron Volt
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
O	: Oksijen elementi
s	: Saniye
T	: Sıcaklık
v	: Hız
Vs	: Özgöl Hacim
Zn	: Çinko
ZnO	: Çinko Oksit
$\alpha$	: Ortalama Pencere Boyutu
I	: Yansıyan ışık yoğunluğu

$\lambda$	: Dalga Boyu
$\Phi$	: Ortalama Hücre boyutu
$\Omega$	: Ohm
AOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
PPI	: Liner İnç Başına Düşen Gözenek
RR180	: Remozal Parlak Kırmızı Boya
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TOC	: Toplam Organik Karbon
UV	: Mor Ötesi Işık
XRD	: X Işınları Kırınımı

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Sünger yapılı seramiklerin üretim yöntemleri.	6
2.2: Örnek SEM görüntüleri.	7
2.3: Hegzagonal “Wurtzit” ZnO’nun kristal yapısı.	9
2.4: ZnO katalizöre ait SEM görüntüleri	10
2.5: Fotokataliz Mekanizması.	12
2.6: Elektromanyetik Spektrum.	13
2.7: ZnO yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar.	15
2.8: RR180’in Molekül Yapısı.	18
2.9: Beer-Lambert kanunu.	19
3.1: Sünger yapılı ZnO’nun üretim süreci.	22
3.2: Sünger yapılı ZnO katalizör.	24
3.3: Reaktörün şematik gösterimi.	26
4.1: Polimer süngerin karakterizasyonu.	29
4.2: ZnO tozunun parçacık boyutu dağılımı.	30
4.3: ZnO sünger yapılı katalizöre ait TGA eğrisi.	31
4.4: Üç farklı kaplamada sünger yapıya ait SEM görüntüleri.	33
4.5: Ağ dallarına ait SEM görüntüleri.	34
4.6: Üç farklı kaplamada sünger yapının mikroyapıları.	35
4.7: Sünger yapılı ZnO katalizörün XRD analiz.	36
4.8: 180 dakika sonunda renk giderim verimleri.	38

## TABLULAR DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: ZnO'nun temel fiziksel özellikleri.	8
4.1: PU süngerin topolojik özellikleri.	29
4.2: Sünger yapılı ZnO katalizörün topolojik özellikleri.	37
4.3: Renk giderimine ait kinetik sabitler.	38
4.4: 180 dakika sonunda mineralizasyon (TOC) yüzdeleri.	39

# 1.GİRİŞ

Günümüzde içilebilir su kaynaklarının özellikle sanayi tesislerinden atık suların tahliyesiyle kirletilmesi, geri dönüşümü olanaksız sorunların yaşanmasına neden olmaktadır [1]. Son yıllarda yapılan çalışmalar sentetik boyaların yaklaşık %12'sinin, imalat ve işleme tabi tutma süreçleri esnasında kaybedildiğini göstermiştir [2]. Boyaların birçok farklı grubu arasında, azo boyaları tekstil endüstrisinde kullanılan ve toplam tüketimin %60-70'ini ihtiva eden en yaygın sentetik bileşiklerdir [3]. Bu bileşikler bazı durumlarda sülfonatlı gruplar içerir ve R1 ve R2 aromatik grupları olan azo bağlarına (R1-N=N-R2) sahiptir. Ayrıca azo boyalar ve bunların parçalanma yan ürünleri sitotoksik (hücrel toksikler) ve kanserojendir [4]. Azo boyalar oksijen kullanılarak (aerobik şartlar altında) kolayca bozulmasa da, oksijensiz bir şekilde (anaerobik) azo boyaların renk gideriminin gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir [5].

Atık su arıtmada birçok fiziksel, biyolojik ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Fakat atık suların içinde bulunan bazı kirleticiler yaygın olarak kullanılan yöntemler yardımıyla bir dereceye kadar arındırılabilirler. Adsorpsiyon, biyolojik bozulma, klorlama veya ozonlama gibi yöntemler yalnızca ikincil kirliliğe neden olan ve daha fazla arıtma gerektiren sıvı fazdan katı faza boyanın transferini gerçekleştirir [6]. Kimyasal oksidasyon süreçleri, mevcut arıtma işlemleri içinde gelişmiş dönüşüm süreçlerindedir. Oksidasyon süreçleri, oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları ile bazı bileşikleri ve bu bileşiklerin bileşenlerini parçalayabilirler [7]. İleri Oksidasyon Süreçleri (AOP), kirleticileri indirgeyen güçlü oksitleyici hidroksil radikallerini barındırır. Bu süreçlerin içinde, heterojen fotokataliz süreçleri organik kirleticilerin çoğunun toplam mineralizasyonuna neden olan yıkıcı bir teknoloji olarak geliştirilmiştir. Azo boyaların ultraviyole (UV) ışık altında fotokatalitik bozulması ile ilgili birçok çalışma vardır [8]. Kirleticilerin tam olarak imha edilmesi heterojen fotokatalizin önemli bir avantajıdır, çünkü faz transfer yöntemlerinin aksine arıtıldıktan sonra kirletici faz kalmamaktadır [9].

Fotokataliz, dalga boyu ( $\lambda$ ) 390 nm'nin altında olan UV ışığı ile bir yarıiletkenin (ZnO, TiO<sub>2</sub> gibi) , katalist yüzeyinde uyarılan elektronların valans bandından iletim bandına geçerken arkasında pozitif boşluk (h<sup>+</sup>) bırakması ve elektron-boşluk çiftleri (e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>) oluşmasıyla gerçekleşen bir mekanizmadır [10]. Azo

boyaların fotokatalitik bozulmasını etkileyen en önemli faktörler: başlangıç boya konsantrasyonu, katalizör yüklemesi, çözeltinin pH'ı, ışık şiddeti ve ışık altında tutulma süresi, reaksiyon sıcaklığı, oksitleyicilerin eklenmesi ve diğer organik ve inorganik bileşiklerin bulunmasıdır. Fotokatalizle ilgili araştırmaların artmasının nedeni, bu sürecin oksitleyici olarak atmosferdeki oksijeni kullanabiliyor olması ve çevre koşulları altında gerçekleştirilebilir olmasıdır. Ayrıca, bu süreçte  $TiO_2$  ve  $ZnO$  gibi kolay ulaşılabilen, ucuz, toksik olmayan yarıiletken katalizörler kullanılarak organik kimyasalların  $CO_2$ , su ve mineral asitlere toplam mineralizasyonu gerçekleştirilir [11].  $ZnO$  geniş bant aralığı enerjisi (3.2eV) sayesinde fotokatalitik oksidasyonlarda kullanımı tercih edilen ve verim değerleri diğer yarıiletkenlere yakın olan bir yarıiletken [12].

Yarıiletken yapılarda aktiviteyi arttırmak amacıyla yüzey alanı daha fazla olan yapılar geliştirilmeye çalışılmıştır. Daha çok biyomalzeme olarak yapay kemik olması amacıyla üretilmiş olan ağ yapılı seramikler ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Birçok seramik ham malzeme kullanılarak, çeşitli morfolojilerde açık hücreli hücreli seramikler üretmek mümkündür. Genellikle literatürde polimer sünger replika yöntemi kullanılarak bu tip seramik yapılar elde edilmektedir [13]. Altlık olarak kullanılan polimer sünger, sinterleme sırasında tam ve temiz bir yanma ile uçabilmelidir. Ayrıca hücre boyut dağılımı sınırlı seviyede olmalı ve seramik asıltı emdirildikten sonra şeklini yeniden kazanma yeteneğine sahip olmalıdır. Oksit ve oksit olmayan geniş bir çeşitlilikte olabilen seramik asıltıları, genellikle bağlayıcı maddeler, reolojik ajanlar veya kaplama sürecini kolaylaştırıp çamurun polimerik altlığı tam olarak kaplayabilmesi için ilave edilen çeşitli katkı maddelerini içerebilir [14].

## **1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği**

UV ışınım altında fotokatalitik bozunma sonucu renk giderim verimi için en önemli parametrelerden biri katalizör yüzey alanıdır. Birçok çalışmada, yüksek yüzey alanına sahip olduğu için toz formunda kullanım tercih edilmiş fakat bu kullanım şeklinde, tozun geri kazanımı maliyetli ve zor olduğu için araştırmacılar farklı yapılarda katalizör üretmeye çalışmıştır. Bu çalışmada da yarıiletken malzeme olarak  $ZnO$  tercih edilmiş ve ticari olarak temin edilen  $ZnO$  (Sigma Aldrich) tozu



kullanılarak polimer sünger replika tekniği ile kendi kendini destekleyebilen ve yüksek yüzey alanına sahip sünger yapılı katalizör malzeme üretilmesi ve bu malzemelerin UV ışık altında kirletici boya moleküllerini parçalayarak renk giderimini sağlaması amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar ile özellikle sanayi tesislerine ait atık suların arıtılması ve bu suların içerisindeki organik bileşiklerin parçalanarak zararsız CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüşmesi istenmektedir. Fotokatalizör olarak kullanılacak ZnO sünger yapısındaki elektronların uyarılmaları için ultraviyole (UV) ışık kaynağı gereklidir. Bu nedenle, fotokatalitik parçalanma işlemleri için UVA ve UVC dalga boylarında ışık kaynakları kullanılacaktır. Katalizör olarak üretilen ZnO numuneler azo boyaların bir grubu olan RR180 ile hazırlanan sulu çözeltilerde UVA ve UVC ışınım altında önceden tasarlanan ve kurulumu yapılan bir reaktör içerisinde test edilecek ve fotokatalitik aktivitesi renk giderim verimleriyle ilişkili olarak belirlenecektir. Renk giderim hızları, her iki tip ışınım için uygun bir kinetik model yardımıyla belirlenecektir. Ayrıca, parçalanma süreci sonucunda RR180 moleküllerinin hangi oranda mineralize olduğunu belirlemek için Toplam Organik Karbon (TOC) ölçümleri gerçekleştirilecektir.

## 2. TEORİK BİLGİLER

### 2.1. Makro Gözenekli Seramikler Ve Kullanım Alanları

Makro gözenekli seramikler, seramik bir ağ tarafından çevrili birbirine bağlı veya bağlı olmayan boşluklardan oluşan malzemelerdir [13]. Genellikle hacimce %60'tan fazla gözenek içerirler ve ortalama hücre boyutları mikron ile birkaç milimetre mertebelerindedir [15]. Yüksek geçirgenlik, özgül mukavemet, termal şok direnci ve düşük yoğunluk, düşük termal iletkenlik gibi özelliklere sahiptirler. Bu özellikler makro gözenekli seramikleri çeşitli uygulamalarda kullanışlı hale getirmektedir. Filtreler, katalizörler, gaz sensörleri, implantlar, kemikler için biyo-malzeme gibi birçok uygulama için uygun malzemelerdir. Elde edilecek nihai ürünün özellikleri üretim yöntemine ve başlangıçta seçilen seramik malzemeye bağlıdır [16]. Bunların yanı sıra yeni geliştirilen uygulamalar ile çevresel çalışmalarda hızla büyüyen gelişmeler kat edilmiştir [14].

Makro gözenekli seramikler açık hücreli ve kapalı hücreli yapılar olarak iki sınıfa ayrılabilirler. Kapalı hücreli ağ yapılarında, birbiriyle bağlantılı gözenekler bulunmaz. Buna karşın, açık hücreli ağ yapılar bağlantılı gözeneklere sahiptir ve bir hücreden diğerine akış mümkündür. Kapalı hücreli ağ yapılarında neredeyse küresel olan boşluklar mevcuttur. Açık hücreliler ise sünger benzeri bir yapıya sahiptir ve gözenek yoğunluğu %90'lara ulaşabildiğinden akışkanlık direnci düşük malzemelerdir [17].

Yapılan çalışmalarda, makro gözenekli seramiklerin birçok farklı yöntemle üretildiği görülmektedir [18]. Günümüzde, replika, kendini yok eden şablon ve doğrudan köpürtme yöntemleri gibi çeşitli yollarla makro gözenekli seramik üretmek mümkündür. Yönteme bağlı olarak, nihai seramik mikroyapıları ve elde edilen özellikleri büyük farklılıklar göstermektedir.

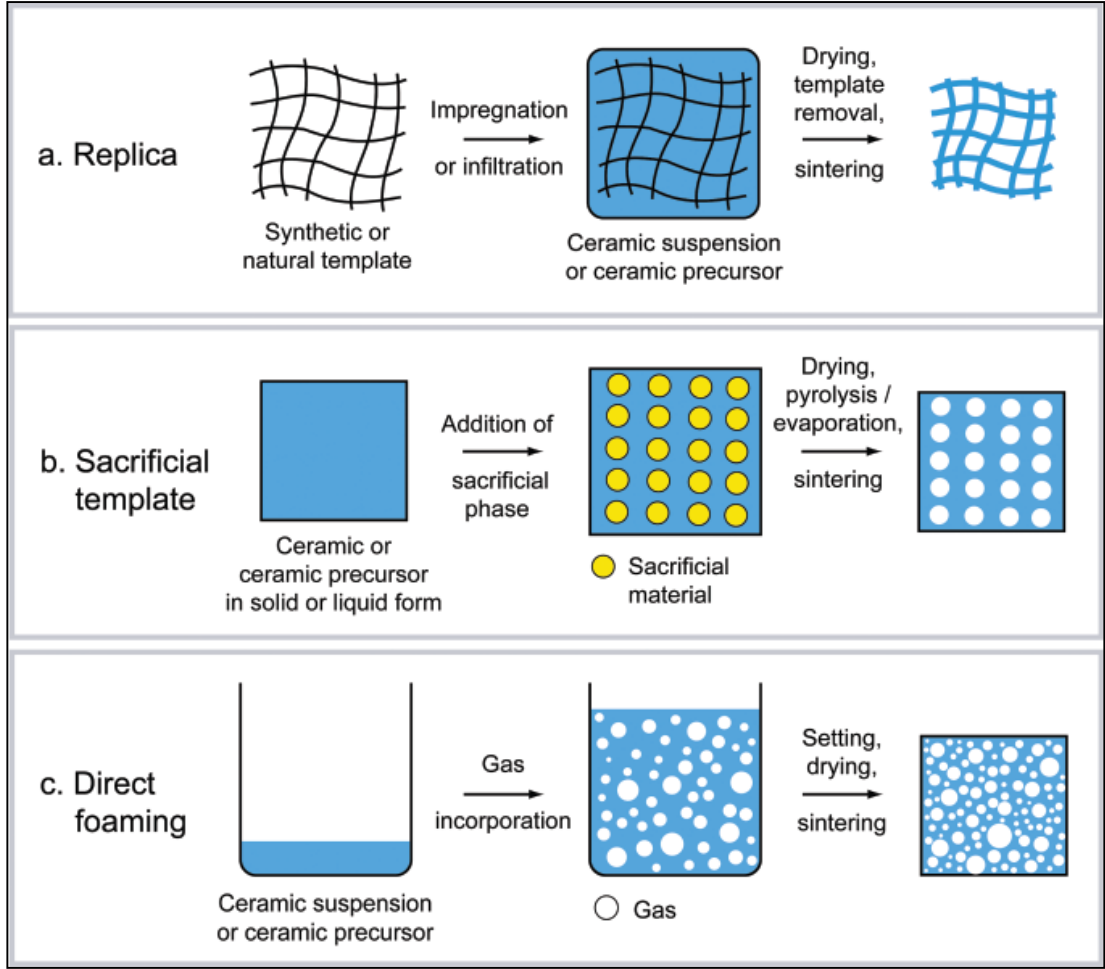
Polimer replika yöntemiyle (Şekil 2.1.a), %95'e varan gözeneklilik seviyelerinde ve 200 µm'ye varan gözenek boyutlarıyla açık hücreli yapılar kolayca hazırlanabilmektedir. Polimerik süngere emdirilecek seramik asıltının reolojisi ve polimer sünger üzerine yapışması bu yöntemdeki önemli parametrelerdir. Yöntem basit olmasına rağmen, seramik asıltı emdirilerek kurutulmuş yapının sinterlenmesi sırasında polimerik süngerin parçalanarak uçması sonucunda bünyede çatlaklar

oluşabilir ve mekanik mukavemeti azalabilir. Bu nedenle, elde edilecek ilk ürün kırılğan bir yapıya sahip olabilir. Bunun çözümü için tekrar seramik asıltı ile kaplama yoluna gidilmektedir. Bu yöntem ile üretilen hücresel yapıların mekanik mukavemeti büyük ölçüde polimer sünger ısıtma işleme uğradığı esnada ağlar üzerinde oluşan çatlakların oluşmasıyla parçalanabilir [19].

Sentetik polimerik süngerlere alternatif olarak, doğada mevcut bulunan hücresel yapılar, karmaşık mikroyapıları ve özel gözenek morfolojilerinden dolayı doğal altlık malzeme olarak kullanılabilirler. Mercanlar, bitkiler, odun yapısı, yumurta kabuğu zarı ve bakteriler doğal altlık olarak kullanılan malzemelere örnek verilebilir. Daha önce yapılan çalışmalarda özellikle mercanlar ve odun yapıları malzemelerle çeşitli seramik sünger yapıları elde edilebilmiştir [20], [21].

Kendini yok eden şablon yöntemi (Şekil 2.1.b) [19], 700 µm'ye varan gözenek boyutu ve %90'a kadar çıkabilen gözenekliliğe sahip makro gözenekli seramik üretilmesinde basit bir alternatiftir. Farklı morfolojilere sahip açık gözenekli yapılar çoğunlukla bu yöntemle üretilir. Yöntemin en önemli adımı kurban olarak kullanılan şablon fazın ısıtma işlemi, buharlaşma veya süblimleşme ile uzaklaştırılmasıdır. Bu üretim sürecinde aşırı miktarda gaz salınımı olabilir ve hücresel yapıda çatlak oluşumunu önlemek amacıyla işlem çok yavaş hızlarla gerçekleştirilmelidir. Kurban fazın yavaş uzaklaştırılması büyük miktarda üretim süresini uzatabilir. Bu yöntemle üretilen hücresel yapıları seramiklerin mekanik mukavemeti nispeten daha fazladır.

Doğrudan köpürtme yöntemiyle (Şekil 2.1.c) [19], %97'ye varan gözenekliliğe sahip açık veya kapalı hücreli makro gözenekli seramikler üretilir. Doğrudan köpürtme yönteminde yağ köpüğün kompozisyonunu ayarlama ve şeklini sabitleme en belirleyici adımlardır. Yağ köpüklerin, 1.2 µm ile 35 µm arasında ortalama gözenek boyutuna sahip hücresel yapıları elde etmek için, yüzey aktif maddeleriyle şekli sabitlenir. Yağ köpüğü sabitlemek için yüzeye ilave edilen bu maddeler ortalama gözenek boyutunu 10 µm gibi oldukça düşük değerlere kadar azaltabilir. Bu derece düşük gözenek boyutları, hava-su ara yüzündeki asıltı parçacıklarının geri dönülmez bir adsorpsiyon yoluyla uzun süreli kararlılık sağlamanın sonucudur. Bu yöntem ile elde edilen hücresel yapıları hücre duvarlarında nispeten az kusur olduğu için diğer yöntemlere nazaran daha yüksek mukavemete sahiptir [19].



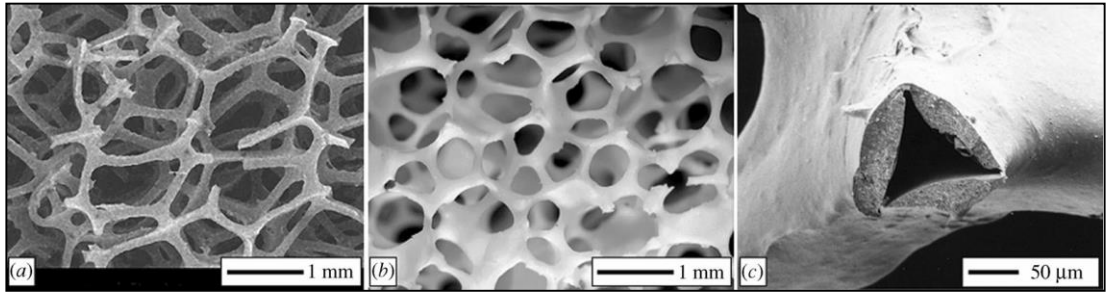
Şekil 2.1: Sünger yapılı seramiklerin üretim yöntemleri. a) replika, b) kendini yok eden şablon, c) doğrudan köpürtme.

Sünger veya ağ yapılı seramiklerin göreceli yoğunluğu “Archiimedes” yöntemi kullanılarak tespit edilebilir. Ağ yapılı seramiklerin göreceli yoğunlukları, gözenek boyutu ve şekli, hazırlandığı seramik asıltının viskozitesine ve altlık olarak kullanılan polimerin topolojik yapısına bağlıdır. Seramik asıltısında bulunan katı madde (toz) oranı arttırıldığında, ağ yapılı ürünün gözenek miktarı azalır. Optimum oranda katı bulunması önemlidir. Akışkanlığı zayıf olan asıltı kaplamayı iyi yapamaz, çok fazla katı olduğunda da gözenekleri tam olarak doldurması mümkün olmaz. Ağ yapılı bünyenin sinterlemeden sonra kırılmadan ayakta durabilecek mukavemette olabilmesi için, katı oranının iyi ayarlanması gerekmektedir [22].

## 2.2. Replika Yöntemiyle Sünger Yapılı Seramik Üretimi

Sünger yapıları seramiklerin üretilmesinde en yaygın kullanılan yöntemlerden biri polimer sünger replika yöntemidir. Bu tekniğin patenti, 1963 yılında Schwartzwalder ve Somers tarafından alınmıştır ve “replikasyon” ya da “polimer sünger” olarak adlandırılmıştır [23]. Polimer süngerlerin gözenek boyutu lineer inç başına düşen gözenek sayısı olarak ifade edilir ( PPI- pores per linear inch). İstenilen PPI numaralı süngerler ticari olarak temin edilebilir [24].

İstenilen performanslara sahip sünger yapıları seramik malzemeler geliştirmek için birçok adım optimize edilmelidir. Poliüretan sünger seçimi, seramik asıltının hazırlanması ve süngere emdirilmesi, kurutmayı içeren termal döngü, uçucu bileşenlerin yanması ve seramik kısmın sinterlenmesi izlenmesi gereken adımlardır. Poliüretan selüloz, polivinil klorür, polistiren, lateks gibi birçok polimer sünger malzeme bu gereksinimi karşılamaktadır. Yöntemin uygulanması aşamasında dikkat edilmesi gereken husus, polimer süngeri eşit şekilde kaplayabilecek, sinterlemeden sonra bünyenin dayanıklı olması için yeterli yoğunlukta olacak ve kolay sinterlenebilecek seramik asıltının hazırlanmasıdır [25].



Şekil 2.2: Örnek SEM görüntüleri. a) Poliüretan sünger altlık, b)  $Al_2O_3$  seramik sünger yapısı, c) sünger yapıları seramiğin içi boş ağ dalları.

Yaygın yaklaşımların çoğunda düşük viskoziteli seramik asıltı kullanılmış ve fazla seramik asıltı, polimer sünger altlıktan üfleterek, sıkarak veya yoğurarak uzaklaştırılır. Yaş seramik asıltı ile kaplanmış polimer sünger kurutulduktan sonra belirli bir ısıtma rejimiyle sinterlenme aşaması gerçekleştirilir. Dikkatli bir kontrolle polimer altlık ve seramik asıltı da mevcut bulunabilecek bağlayıcılar uçurular ve geriye kalan seramik partiküller sinterlenerek nihai sünger yapıları seramik bünye elde edilmiş olur. Sünger yapıları seramik malzemenin yüzeyi, pencereler ve ağ

duvarlarının oluşturduğu gözenekli yapısı sayesinde katalizör olarak kullanıma elverişlidir (Şekil 2.2) [15], [26].

Gözenek yoğunluğunun fazla olması yapının yetersiz mukavemete sahip olmasına neden olabilir. Ayrıca hücre morfolojisi, hücre duvarlarının varlığı ve birbirleriyle bağlantılı hücre pencerelerinin boyutları mekanik özellikleri etkiler [27]. Hücre duvarları üzerinde meydana gelen uzunlamasına çatlaklardan dolayı düşük mukavemete sahip olan makro gözenekli yapıların, günlük hayattaki uygulamalarda kullanılabilmesi için bu özelliğinin elimine edilmesi gerekir. Uygulama aşamasında seramik asıltının polimer altlık süngeri yeterince kaplayabilmesi, aynı zamanda seramik partiküllerin flokülasyonuna bağlıdır. Başlangıçta elde edilen iskelet yapı üzerine, mukavemeti artırmak için ek kaplama süreçlerine gereksinim duyulmuştur. Homojen bir karışımdan sonra elde edilen seramik asıltı ile gerçekleştirilen ek kaplama süreçleri, çatlakların büyük ölçüde kaybolmasını sağlamıştır, fakat bunun yanında mevcut ağ kalınlıkları da artmıştır [28].

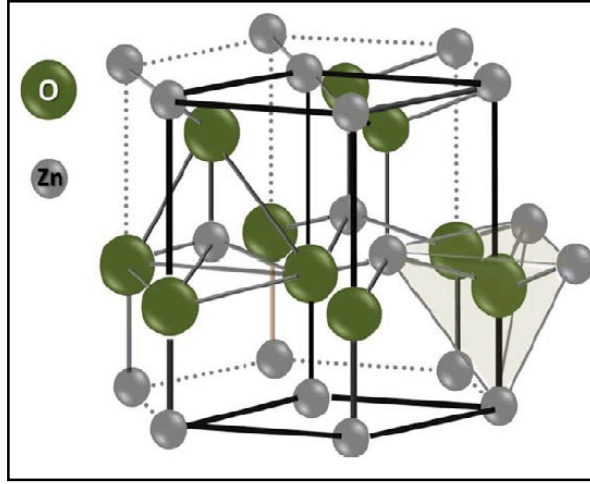
### 2.3. “Wurtzite” Kristal Yapılı ZnO Fotokatalizörler

ZnO,  $a=3.25 \text{ \AA}$  ve  $c=5.12 \text{ \AA}$  kafes parametrelerine sahip hegzagonal “Wurtzit” kristal yapıdadır (Tablo 2.1) [30]. Zn atomları 4 tane O atomuyla, Zn'nun d elektronlarının O'nin p elektronlarıyla hibritleştiği yerlerden tetrahedral şekilde bağ yapmıştır. Katmanlar dönüşümlü olarak Zn ve O atomları tarafından işgal edilmiştir [29].

Tablo 2. 1: ZnO'nun temel fiziksel özellikleri.

Özellik	Değer
Latis parametresi (300 K) $a_0$	3.25 $\text{\AA}$
Latis parametresi (300 K) $c_0$	5.12 $\text{\AA}$
$a_0 / c_0$	0.634
Yoğunluk	5.606 $\text{g/cm}^3$
Kararlı faz (300 K)	"Wurtzit"
Erime noktası	1975 $^{\circ}\text{C}$
Enerji bant aralığı	3.2 eV
Uyarılma bağlanma enerjisi	60 meV

ZnO yapısı ya Zn ya da O ile biten polar yüzeye (0001) ve her iki atomdan eşit sayıda bulunan polar olmayan yüzeylere (1120) ve (1010) sahiptir (Şekil 2.3) [30]. ZnO'nun polar yüzeyi doğada yüksek oranda yarı kararlı ve piezoelektrik özellikleri de dahil olmak üzere çeşitli benzersiz özelliklere sahiptir ve aynı zamanda yüksek enerjisi sebebiyle kolon büyümesinde önemli bir rol oynar. Bunun yanında, polar yüzeyin farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğu da bilinmektedir [30].



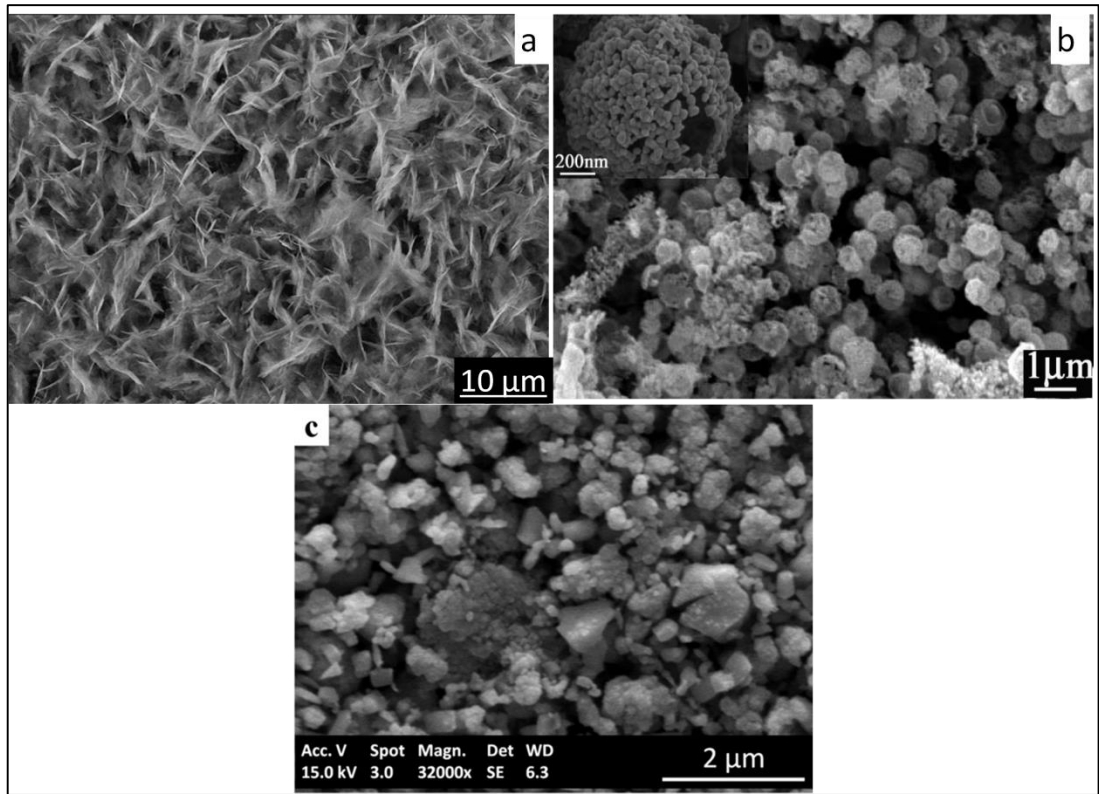
Şekil 2.3: Hegzagonal “Wurtzit” ZnO'nun kristal yapısı.

Çinko Oksit, bilim ve endüstrideki piezoelektrik dönüştürücüler, optik dalga havuzları, iletken gaz sensörleri, saydam iletken elektrotlar gibi uygulamalar için birçok çalışmada araştırmacılar tarafından tercih edilen bir yarı iletkendir [31]. Oda sıcaklığında geniş bant aralığına (3.2 eV) sahip ZnO, yüksek foto hassasiyeti ve kararlılığı nedeniyle çeşitli kirleticilerin parçalanmasında katalizör olarak kullanılmıştır. Sulu çözeltilerde organik maddelerin bozulması için düşük maliyetli bir yarı iletkendir. Fotokatalitik aktivite belirlenirken, kullanılacak ZnO katalizörün üretim yöntemi ve sahip olduğu yüzey alanı önemli faktörlerdir [32].

Yapılan çalışmalarda fotokatalitik süreç reaktif azo boya parçalamak için incelenmiştir. Bu kapsamda çeşitli yarıiletkenler kullanılmıştır ve ZnO'nun da reaktif azo boya parçalanmasında etkili bir katalizör olduğu belirlenmiştir. Çeşitli yöntemlerle sentezlenen katalizör malzemeler de kullanılan kristal yapıdan ziyade nihai ürünün yüzey alanı ve ışığa karşı duyarlılığının daha etkili olduğu görülmüştür [33].

Fotokatalitik oksidasyon süreçlerinde çok yüksek yüzey alanına sahip olduğu için, nanopartikül tozlarının katalizör olarak kullanımı ile yüksek verim değerlerine ulaşılmıştır. Fakat, toz formunda kullanımda katalizör ile çözeltinin birbirinden ayrılması yani katalizörün geri kazanımı oldukça zor ve pahalıdır. Bu nedenle farklı yöntemlerle katalizör sentezlenmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır [34].

Literatürde ZnO'nun farklı üretim şekilleriyle katalizör olarak kullanımına sıklıkla rastlanmaktadır. Birçok çalışmada, sol-jel yöntemiyle ZnO ince film üretilerek, fotokatalitik aktivite incelenmiştir. Bu yöntemin temeli, yaklaşık 2x3 cm boyutlarında cam veya kuartz bir plakanın, belirlenen malzemelerle hazırlanan ve içerisinde ZnO tozunun çözündürüldüğü çözelti ile kaplanarak, kurutma ve sinterleme işlemine tabi tutulmasına dayanır [35]. Yöntem ile elde edilen ve yüksek yüzey alanına sahip ZnO katalizör, fotokatalitik oksidasyon süreçlerinde oldukça etkilidir (Şekil 2.4.a) [36], [37].



Şekil 2.4: ZnO katalizöre ait SEM görüntüleri. a) İnce film, b) içi boş küre, c) plaka.

İçi boş ZnO kürecikleri üretimi de fotokatalitik oksidasyon süreçlerinde uygulanmış farklı yöntemlerden biridir. İçi boş küre şeklinde ZnO katalizörler,



hidrotermal yöntem yardımıyla üretilir. Isıtma rejimine tabi tutulan çözelti içerisinde, siyah ve mor ZnO çökelti partiküllerinin santrifüjlendikten sonra, damıtılmış su ile yıkanıp kalsine edilmesiyle elde edilmektedir. Fotokatalitik reaksiyon sonunda, küre şeklindeki ZnO katalizör sedimentasyon veya filtrasyon ile çözülden uzaklaştırılıp geri kazanılabilir (Şekil 2.4.b) [38].

ZnO ince film üretimi geri kazanımı kolay olmasına rağmen pahalı bir yöntem olduğu için, alternatif yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan biri, ucuz, kolay ve çevre dostu olan şerit döküm yöntemiyle plaka şeklinde ZnO katalizör üretimidir (Şekil 2.4.c ) [39]. Hazırlanan seramik asıltı cam bir platform üzerinde şerit döküme tabi tutulduktan sonra, istenilen boyutlarda elde edilen plakalar, kurutma ve sinterleme işlemine tabi tutulur. Yöntem sonunda elde edilen katalizör tekrar kullanılabilir olsa da verimliliği toz formuna göre düşüktür [40].

Katalizör üretiminin yanı sıra, gümüş, azot vb. birçok farklı malzemeye katkılı ZnO'nun fotokatalitik aktivitesi incelenmiştir. ZnO'ya özellikle metal iyonlarıyla katkılama yapılmasının fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı belirlenmiştir [41], [42].

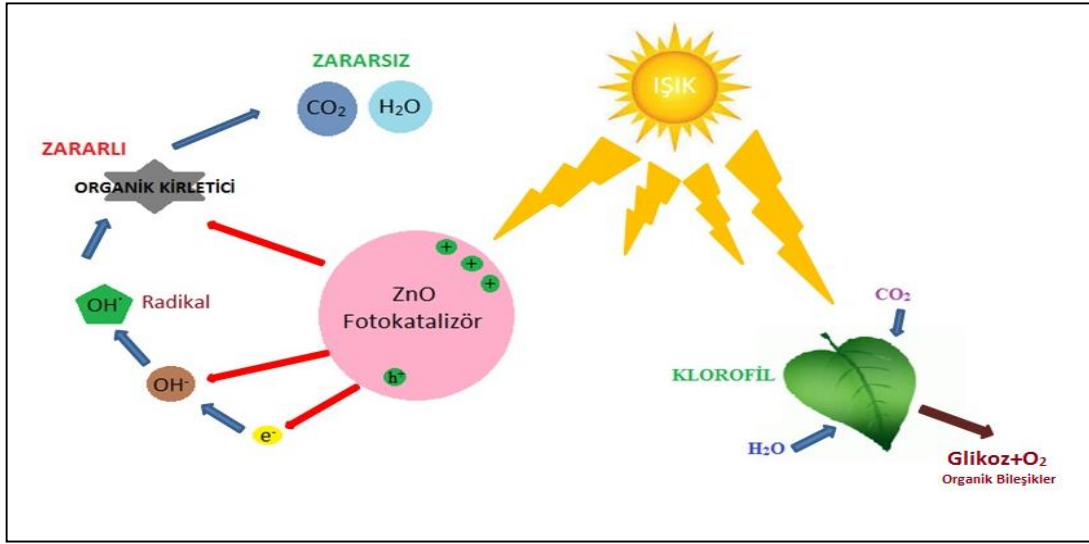
## **2.4. Sünger Yapılı ZnO'nun Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi**

### **2.4.1. Fotokataliz Mekanizması**

Fotokatalizör, malzeme yüzeyinde morötesi (UV) ışık yardımıyla kuvvetli oksitleyici ortam meydana getiren yarı iletken bir malzemedir. Bu malzemeler, UV ışık ile etkileşime geçtiğinde ışık emilimi ile birlikte enerjisini yükselterek, bu enerjiyi etrafında bulunan reaktif maddelere transfer edip kimyasal reaksiyonu başlatır. Reaksiyon sonucunda yüksek oksitlenme gücü oluşur ve bu ortamda temas ettiği yüzeylerdeki küf, mikrop, kötü koku ve diğer kirlilikleri oksitleyerek karbon dioksit, su ve diğer küçük moleküllere dönüştürüp mineralize olmasını sağlar [43].

Fotokataliz mekanizması doğada nehirler, göller ve diğer su sistemlerinde güneş ışığı yardımıyla meydana gelir. Güneş ışınları organik molekülleri parçalayarak daha küçük ve basit moleküllere dönüşmesini sağlar ve bu parçalanma sonucunda karbondioksit ve su ürün olarak meydana gelir [44]. Fotokatalist aynı zamanda fotokimyasal katalist olarak da adlandırılır ve fotosentezdeki klorofile

benzer bir mekanizmaya sahiptir. Bitkilerde bulunan klorofil, güneş ışınları ile temas ettiğinde bu ışınları emerek su ve karbon dioksiti oksijen ve glikoza dönüştürürken, fotokatalizörde güneş ışınları veya UV ışınları yardımıyla yüzeyinde kuvvetli yükseltgen radikaller (oksite, peroksit ve hidroksil radikalleri) oluşturularak, organik moleküllerin parçalanıp, su ve karbon dioksite dönüşmesini sağlar (Şekil 2.5) [45].

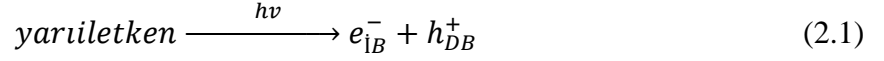


Şekil 2.5: Fotokataliz Mekanizması.

Fotokatalizörün ışık ile etkileşime geçebilmesi için gerekli olan enerji arttıkça, uyarımı gerçekleştirecek olan fotonun dalga boyu azalmakta ve bu da elektromanyetik spektrumda uzak ultraviyole bölgesine denk gelmektedir [46].

Fotokatalizörlerin uygulama alanlarının daralmaması için redoks potansiyellerinin sahip oldukları bant boşluk aralığında olması gerekir [47]. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda, titanyum dioksit ( $TiO_2$ ), galyum fosfor (GaP), galyum arsenik (GaAs), kadmium sülfür (CdS), stronsiyum titanat ( $SrTiO_3$ ), çinko oksit (ZnO), demir oksit ( $Fe_2O_3$ ) ve tungsten oksit ( $WO_3$ ) fotokatalizör olarak kullanılan başlıca malzemeler olarak tespit edilmiştir [48]. Fotokataliz mekanizması üzerine literatürde genellikle titanyum dioksit, çinko oksit, kalay oksit gibi fotoaktif maddeler kullanılarak araştırmalar yapılmıştır [49].

Bir yarı iletken bant aralığı enerjisine eşit veya daha fazla enerjili bir foton ( $h\nu$ ) ile temas ettiğinde, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandına elektron ( $e^-_{IB}$ ) transferi gerçekleşirken değerlik bandında ise elektron boşluğu ( $h^+_{DB}$ ) oluşur.

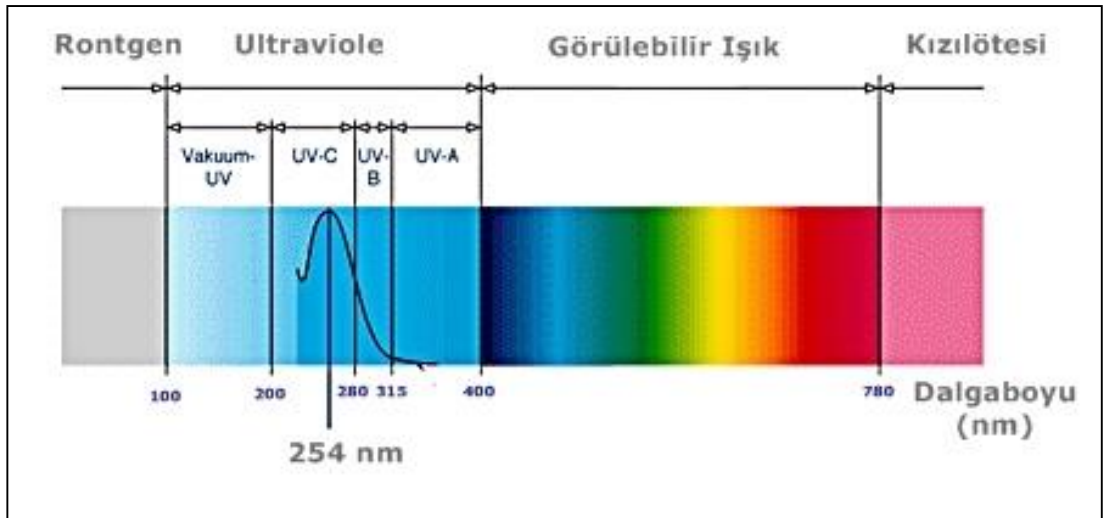


Transfer sonucu oluşan boşluklar elektronlar gibi parçacık özelliği göstermektedir. Uyarılan elektronlar ve boşluklar;



Şeklinde gösterilen redoks tepkimelerine girerler [50]. Yani, indirgen reaktif olarak uyarılan elektronlar, yükseltgen reaktif olarak ise elektron boşlukları görev yapmaktadır. Yarı iletkenlerde iletkenlik bandına elektronun geçmesiyle oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, indirgeme gücünden fazladır [51].

Fotokatalizörün gerçekleşebilmesi için ışık varlığı da bir diğer önemli parametredir. Daha önce de belirtildiği üzere, ışık varlığında, fotokatalistler zararlı organik kimyasal bileşikleri karbondioksit ve suya parçalayarak zehirden arındırabilir. Bu sayede zararlı kimyasallar kullanılmadan fotokatalitik enerji yardımıyla temizleme işlemi gerçekleştirilebilir. Su arıtma, kötü kokulardan arındırma, uçucu organik bileşiklerden arındırma, hava temizliği, çürümeyi önleme, bakteri ve mantarları öldürme, tazeliği koruma ve dioksinleri yok etmek için çeşitli uygulamalar mevcuttur.



Şekil 2.6: Elektromanyetik Spektrum.

Fotokataliz için gerekli ışığın dalga boyu 100 nm ile 400 nm arasında değişmektedir. Bu da elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile UV bölgeyi kapsamaktadır [52].

Ultraviyole (UV) dalgaları görünür ışıktan daha kısa dalga boyuna sahiptir. UVA, mor ötesi ışınları içinde dalga boyu en fazla ve enerjisi en az olan ışınlardır ve dalga boyu 320-400 nm arasındadır. Dalga boyu 280-320 nm arasında olan ve hem enerji hem de dalga boyu açısından UV bandının ortasında yer alan ışınlar UVB'dir. UVC ise, dalga boyu 200-280 nm arasında, dalga boyu en kısa ve en yüksek enerjili ışınlardır (Şekil 2.6) [53].

Fotokataliz mekanizması temel olarak 5 aşamada gerçekleşir:

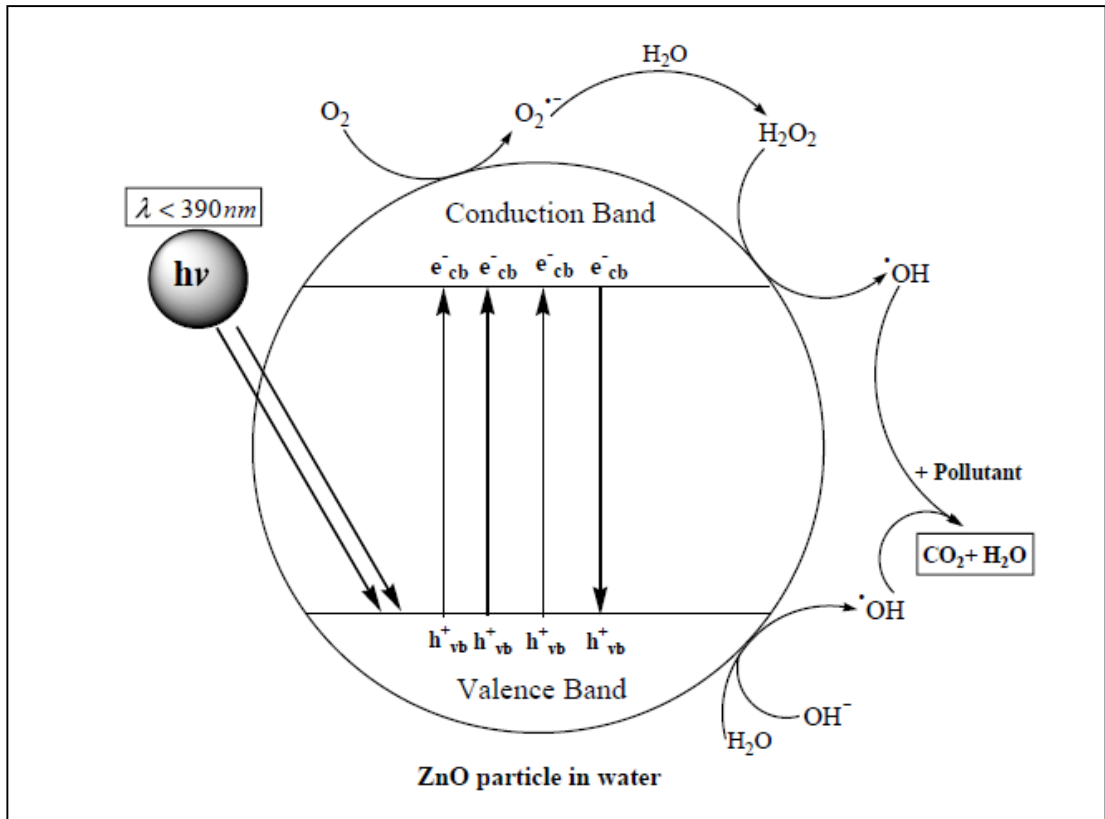
- i) Sıvı fazda bulunan reaktanların katalizör yüzeyine aktarımı,
- ii) Reaktanların en az birinin katalizör yüzeyine tutunması,
- iii) Yüzeyde meydana gelen reaksiyonlar,
- iv) Ürünlerin açığa çıkması,
- v) Mineralizasyon [54].

Heterojen fotokatalitik sistemlerde, ışık ile uyarım sonucunda gerçekleşen reaksiyonlar fotokatalizör yüzeyinde meydana gelir. İlk uyarımın meydana geldiği yere bağlı olarak, fotokataliz mekanizması iki sınıfa ayrılabilir: Başlangıçta ışıkla uyarımın yüzeye tutunan moleküllerde meydana gelmesi, daha sonra temel durumdaki katalizör tabakasıyla etkileşimi durumunda, bu süreç katalize edilmiş fotoreaksiyon olarak ifade edilir. Öte yandan, ışık ile ilk uyarım katalizör alt tabakasında gerçekleşip burada bir elektron veya enerjiyi temel durumdaki moleküllere transfer ettiğinde, bu süreç duyarlı fotoreaksiyon olarak adlandırılır [55].

Fotokataliz mekanizmasının genel anlayışı, yarıiletken malzemenin foto absorpsiyonunu, uyarılan elektronların valans bandından iletim bandına geçerken arkalarında pozitif boşluk bırakması ve elektron-boşluk çiftlerinin oluşumunu sağlamasıdır [56]. Fotokatalitik reaksiyonların oksidasyon mekanizmalarında OH<sup>·</sup> radikalleri temel rol oynamaktadır. Fotokatalitik reaksiyonlar genellikle havadaki oksijen molekülleri ile devam ettiğinden, ortamda bulunan oksijen reaksiyon boyunca büyük önem arz etmektedir. Oksijen 1 elektron verdiği zaman süper oksit radikal haline gelecektir. (O<sub>2</sub><sup>·-</sup>), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) oluşturmak için bir hidro

peroksil radikal ile reaksiyona girmektedir. Bundan sonraki reaksiyonlar pH'a bağlı olarak devam eder. Bir elektron kaybeden  $H_2O_2$ , hidroksil ( $OH^\cdot$ ) radikali üretir [57]. Hidroksil radikalleri ( $OH^\cdot$ ), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girdiklerinden dolayı bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidan özelliği taşımaktadırlar [58].

Katalizör olarak kullanılan malzemenin bant aralığı değerleri aynı zamanda bant aralığı enerjisine eşit veya daha fazla enerjili ışığı emdiği için yarıiletkenin rengini belirler. Bu tür ışık Emilimi değerlik bandından iletim bandına bir elektronun geçmesine sebep olur. Görünür ışık enerjisi 1.5eV (kırmızı)- 3eV (mor) bölgesinde yer alır. Bu yüzden, yaklaşık 1.5eV bant aralığına sahip yarıiletkenler siyah, 3eV bant aralığına sahip olanlar ise beyazdır [59].



Şekil 2.7: ZnO yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar.

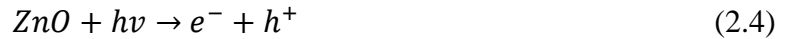
Fotokataliz mekanizmasında, ZnO yarı iletkeninde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen yükseltgenme, indirgenme ve elektronun değerlik bandına geri dönerek

elektron boşluklarını yeniden doldurması gibi (elektron/boşluk çiftlerinin oluşumu) reaksiyonlar Şekil 2.7’de gösterilmiştir [60].

Sulu çözelti içerisindeki fotokatalitik reaksiyonlarda, ZnO fotokatalizör uyarılmasından, kirliliklerin indirgenmesine kadar olan basamaklar aşağıda sıralanmıştır:

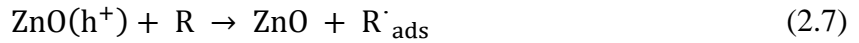
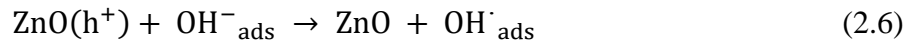
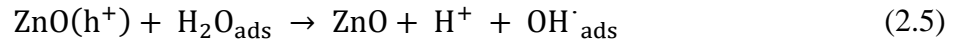
- Elektron-Boşluk Oluşumu:

ZnO fotokatalizör UV ışık ile uyarıldığında  $e^-_{IB} / h^+_{DB}$  çiftleri oluşur.



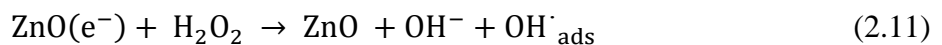
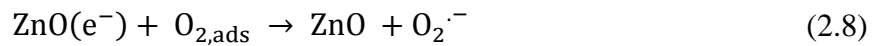
- Değerlik bandında boşlukların tutulması:

Değerlik bandında tutulan boşluklar, adsorblanmış su molekülü, yüzeydeki hidroksil grupları ve adsorblanmış organik türlerden elde edilebilir.



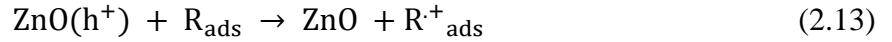
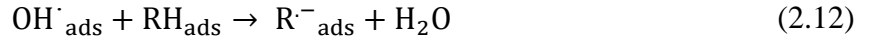
- İletkenlik bandına elektronların transferi:

Kuvvetli bir yükseltgen olan  $H_2O_2$ , zararlı organik kirleticilere doğrudan saldırarak parçalanmalarını ve UV ışık ile etkileşime girerek yüzeyde Hidroksil radikallerinin oluşmasını sağlar.



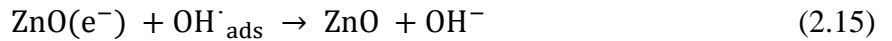
- Organik kirliliklerin yükseltgenmesi:

Meydana gelen hidroksil radikalleri yüksek oksitleyici özelliğiyle organik kirleticileri parçalar. Radikaller ilk olarak oksijen ile reaksiyona girip organik peroksi radikallerini oluşturan serbest radikalleri meydana getirir. Organik peroksi radikalleri, peş peşe bir radikal oluşma mekanizmasına sebep olur ve böylece organik kirleticiler su ve karbondioksite parçalanmış olur. UV ışık ile uyarılan katalizör malzemedeki iletkenlik bandına geçen elektronlar suda çözülmüş oksijeni indirgeyerek süper oksit radikallerini meydana getirirler. Süperoksit radikallerinin yükseltgenme gücü, elektronların indirgenme gücünden fazladır. Bu radikaller peroksit molekülleriyle bağ yaparak yüksek derecede reaktif olan dört oksijen atomuna sahip yapıyı oluşturur. Oluşan bu molekül ise doğrudan karbon-karbon bağlarıyla reaksiyona girerek karbondioksit oluşumunu sağlar. Bu reaksiyonların gerçekleştiği ortamda organik kirleticinin miktarı çok fazlaysa, meydana gelen boşluklar su molekülleriyle tepkimeye girecek ve hidroksil radikallerinin oluşumundan ziyade doğrudan organik kirleticisiyle etkileşim gerçekleştirecektir. Radikal oluşumu gerçekleşmediği için ara basamaklar atlanmış olacak ve fotokatalizörün verimliliği artmış olacaktır.



- Yük taşıyıcıların birleşmesi:

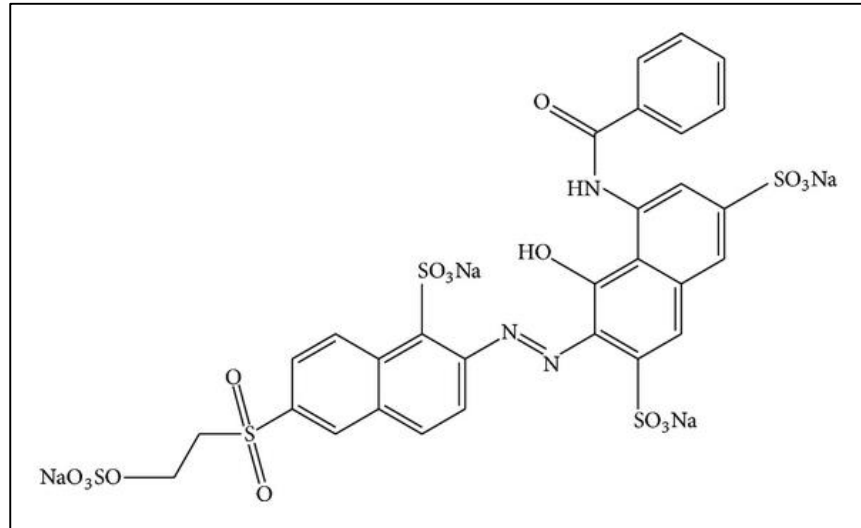
Yük taşıyıcıların,  $e^-_{\text{IB}} / \text{h}^+_{\text{DB}}$ 'nin tekrar birleşmesi istenmez. Bu reaksiyonları engellemek amacıyla, katalizöre Ag gibi farklı fazlar katılabilir veya kompozit şeklinde katalizör üretilebilir [60], [61].



## 2.4.2. RR180 Azo Boyar Maddesi

Malzemelere kalıcı olarak renk veren organik yapıdaki maddeler boyarmadde olarak adlandırılır. Başta tekstil, kâğıt, plastik, gıda, kozmetik, deri ve fotoğrafçılık olmak üzere birçok alanda kullanılan boyarmaddeler, doğada bitki ve hayvanlardan veya sentetik yollardan üretilmektedir.

Her bir boya, renk verici, ışığı absorblama mekanizmasına maruz kalan, kromofor denilen organik bir yapıya sahiptir. İçerisinde kromofor grubu bulunan aromatik halkalı bileşikler kromojen olarak adlandırılır. Işığı emen bu yapıların birçoğu, karbon-karbon ikili veya üçlü bağları, azot-azot ikili bağları, 6-karbonlu aromatik halkalar veya halka içinde oksijen, azot ve/veya sülfür içeren heterosiklik bileşimler gibi çoklu bağlara sahiptir. Bu grupların renkleri genellikle soluk olduğu için oksokrom adı verilen elektron vermeye eğilimli amin, sülfü, karboksil ve hidroksil gibi birinci dereceden ve antioksochrom denilen karbonil, nitrozo gibi ikinci dereceden yer değiştiricilerin gruba bağlanmasıyla soluk olan renkler koyulaşır ve oluşan bu bileşik renkli liflere karşı afinite kazanarak boyarmadde olarak sınıflandırılabilir. Azo boyalar, şu ana kadar üretilen boyaların %50'sinden fazlasını kapsamaktadır. Molekülleri içerisinde bir ya da daha fazla azo grup (-N=N-) içerir ve mono, di, tri, tetra olarak adlandırılır [62].



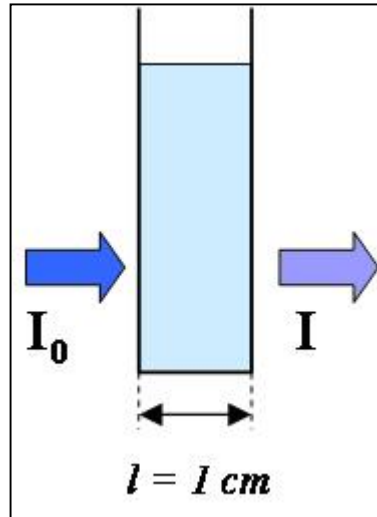
Şekil 2.8: RR180'in Molekül Yapısı.



Reaktif boyalar arasında parlak renkleri sayesinde azo boyalar, tekstil endüstrisinde büyük oranda kullanılmaktadır. Bu yüzden birçok araştırmacı, azo boyaların imha edilmesi üzerine çalışmalar yapmıştır [63]. Azo gruba ait ve tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan RR180 (Reactive Red 180), parlak kırmızı renktedir ve molekül yapısı aşağıda verilmiştir (Şekil 2.8) [64]. Molekül formülü  $C_{29}H_{19}N_3O_{17}S_5Na_4$  ve molekül ağırlığı 933.74 g/mol, CAS numarası 72828-03-6'dır. [65].

### 2.4.3. Renk Giderimi ve Mineralizasyon (TOC) Tayini

Azo boya çözeltisinin fotokatalitik renk giderim tayininde Beer-Lambert kanunu esas alınmıştır. Başlangıç yoğunluğu  $I_0$  olan monokromatik bir ışık demeti, homojen bir çözelti içerisinden geçerken ışığın bir kısmı emilir ve dolayısıyla çözülden geçen ışığın yoğunluğu,  $I$ , başlangıç yoğunluğundan daha düşüktür (Şekil 2.9) [66]. Gelen ışık ile çözülden geçerek çıkan ışık arasındaki ilişki, kullanılan çözeltinin konsantrasyonuna ve ışık demetinin çözelti içinde katettiği mesafeye bağlıdır. Bu ilişki Beer-Lambert kanunu ile denklem 2.16'daki eşitlikteki gibi ifade edilir.



Şekil 2.9: Beer-Lambert kanunu.

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (2.16)$$

Denklemdede;  $I_0$ : gelen ışığın yoğunluğunu,  $I$ : çıkan ışığın yoğunluğunu,  $\epsilon$ : molar tükenme katsayısını ve  $C$ : konsantrasyonu ifade etmektedir. Bu kanun yardımıyla, renkli bir boya çözeltilisinin konsantrasyonu, seçilen tek bir dalga boyunda ölçülen ışığın absorbanans değerleriyle ilişkilendirilerek renk giderim verimleri belirlenmektedir [67].

Renk giderimi yanında su içerisinde bulunan organik kirleticilerin mineralizasyonu da fotokatalitik süreçte analiz edilmektedir. Suyun kirliliğini gösteren en önemli parametrelerden bir diğeri Toplam Organik Karbon (TOC) miktarıdır. Toplam Organik Karbon numunelerdeki organik bileşenlerin doğrudan tespit edilmesini sağlar. Numunelerde organik ve inorganik karbon olmak üzere iki tip karbon çeşidi mevcuttur. Numunelerdeki inorganik karbonlar karbonatlar, bikarbonatlar ve karbondioksitten oluşmaktadır. Birçok ölçümde karbonun bu formları ölçüm için gerekli değildir. Toplam organik karbon miktarı, denklem 2.17'deki eşitlikte belirtildiği gibi toplam karbon miktarından inorganik karbon miktarının çıkarılmasıyla tespit edilir [68]. TOC ölçmek için kullanılan analitik teknolojiler, su içerisindeki organik moleküllerin oksitlenmesiyle açığa çıkan karbondioksit konsantrasyonunu temel almaktadır [69].

$$\text{TOC}(\%) = \text{Toplam karbon} - \text{İnorganik karbon} \quad (2.17)$$

## **3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

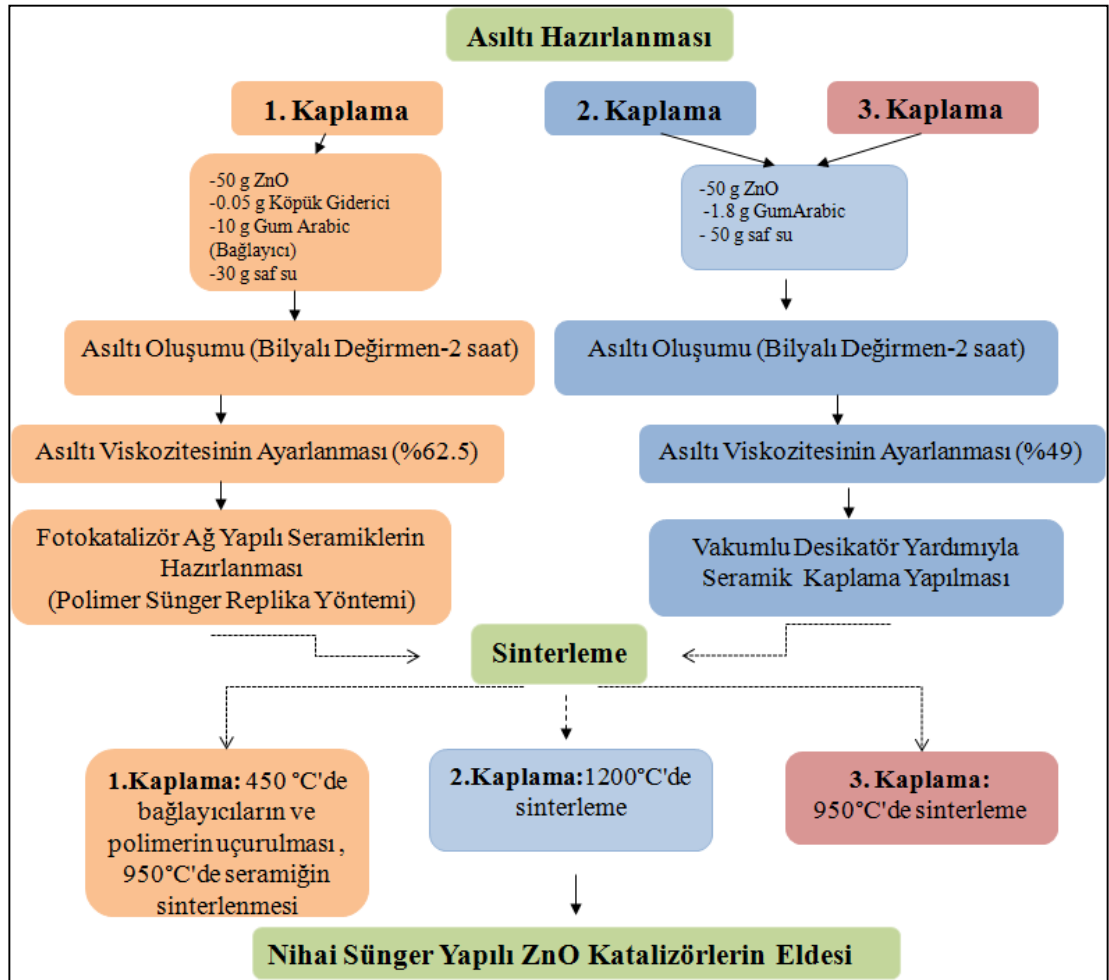
### **3.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler**

Sünger yapılı seramik katalizör üretmek amacıyla başlangıç tozu olarak Sigma Aldrich markasından temin edilen ZnO (Sigma Aldrich 96492) kullanılmıştır. İstenilen sünger yapılı katalizör malzemeyi elde etmek amacıyla yapıda büyük çeşitliliğe olanak sağlayan ticari olarak temin edilebilen yaklaşık 20 ppi'lık Poliüretan (PU) sünger tercih edilmiştir. Özellikle esnek PU süngerde poliüretan morfolojisi tamamen açık hücreli olarak tasarlanmıştır. Yarı rijit PU sünger elde edebilmek, hücre pencerelerindeki gözeneklerin yapısına bağlıdır [70]. ZnO tozu ve polimer sünger arasındaki yapışkan kuvvetleri arttırmak için yapılan birçok çalışmada çeşitli bağlayıcı maddeler seramik asıltıya ilave edilmiştir [71]. Bu çalışmada da, asıltının ve sinterleme sonrası çıkacak sünger yapılı seramik numunenin durumuna bağlı olarak belirli oranlarda bağlayıcı ilave edilecektir. Bağlayıcı olarak Merck Millipare firmasına ait %90 saflıktaki Gum Arabic polimeri seçilmiştir. Karıştırma esnasında polimer bağlayıcı köpürmeye sebep olduğu için, bunu gidermek amacıyla Envirogem AD01, Air Products köpük giderici ajan kullanılmıştır. Tüm malzemeler, hazırlanacak asıltı miktarına bağlı olarak belirli oranda de-iyonize su ilavesiyle karıştırılmıştır. Katalizör malzeme üretiminin yanı sıra, fotokatalitik bozunmayı gerçekleştirebilmek için, Dystar RR180 azo boya kullanılmıştır.

### **3.2. Sünger Yapılı Seramiklerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu**

Bu çalışmada, fotokatalitik süreçte organik kirleticilerin UV ışınım altında parçalanmasını sağlayan sünger yapılı ZnO katalizörler, polimer sünger replika metodu ile üretilecektir. Kendi kendini destekleyebilen ve UV ışığı yeterli düzeyde emebilen bu yapıların üretim süreci Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Bu amaç doğrultusunda öncelikle olarak seramik asıltı çamuru hazırlanmıştır. 50 g ZnO tozu (Sigma Aldrich), 10 g bağlayıcı polimer olarak Gum Arabic (Merck Millipare),

0.05g köpük giderici ajan (Envirogem AD01, Air Products) ve 30 g de-iyonize su karıştırılmıştır. Bağlayıcı olarak kullanılan Gum Arabic polimerin, homojen olarak asıltıda dağılabilmesi için, öncelikle 20 ml su içerisinde 50°C sıcaklık ile manyetik balık yardımıyla hot-plate üzerinde çözdürülmüştür. Hazırlanan seramik asıltı,  $\phi 3$  mm ZrO<sub>2</sub> topraklarla dolu bilyalı değirmende 2 saat boyunca homojen bir karışım elde etmek amacıyla döndürülmüştür. Öğütme işleminden sonra cam beher içerisinde alınan asıltı, manyetik balık kullanılarak oda sıcaklığında hot-plate üzerinde, fazla olan su miktarı buharlaşıp, seramik asıltının toz oranı ağırlıkça %62.5 oluncaya kadar döndürülmüştür. Böylece, altlık olarak kullanılacak poliüretan süngerin ağ duvarlarını kaplayacak ölçüde yapışkanlığa sahip asıltı çamuru elde edilmiş olur.



Şekil 3.1: Sünger yapılı ZnO'nun üretim süreci.

Ticari olarak temin edilen poliüretan sünger, altlık olarak kullanılmak üzere yaklaşık 2cm-2cm-1cm boyutlarında kesilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda da

olduğu gibi seramik asıltı polimer süngere emdirildikten sonra, büzerek veya üfleyerek fazla olan asıltı süngerden uzaklaştırılmıştır [72], [73]. Fırınlama işleminden önce yapıda fazla çekme olmaması ve çatlakların önüne geçilebilmesi için, numunelerin oda sıcaklığında bir gece bekletilerek kurumaması sağlanmıştır. Bu işlem birinci kaplama adımıdır ve bu işlem sonunda elde edilen numuneler, Nabotherm P320 marka kutu fırında belirli bir ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Öncelikle polimerin ve bağlayıcıların uçurulması, daha sonra geriye kalan seramik yapının sinterlenmesi sağlanmıştır. Seramik yapının yeterli mukavemete sahip olabilmesi için hazırlanan ağ yapısı dakikada 0.25°C hızla 450°C'ye yavaşça ısıtılmıştır ve bağlayıcı ve polimer uçurulmuştur. Yavaş ısıtma rejiminin sebebi, oluşabilecek muhtemel çatlakların azaltılmasıdır. 1 saat bekleme zamanından sonra, dakikada 1°C hızla 950°C'de geriye kalan seramik yapı sinterlenmiştir. 16 saat bekleme süresinden sonra, dakikada 2°C hızla 25°C'ye soğutularak birinci kaplama süreci tamamlanmıştır. Bu aşamada elde edilen seramik bünye ısıtma rejiminin hassasiyetine rağmen, meydana gelen çatlaklardan dolayı oldukça kırılıgandır. Oluşan çatlakların giderilmesi ve bünye içindeki boşlukların doldurularak daha mukavemetli yapı elde edilmesi amacıyla, ikinci bir kaplama sürecine ihtiyaç duyulmaktadır.

İkinci kaplamada kullanılacak asıltı için 50 g ZnO tozu, 1.8 g Gum Arabic ve 50 g su kullanılmış ve birinci kaplama asıltısında olduğu gibi 2 saat değirmerleme işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanacak asıltının ağırlıkça bileşim yüzdesi, mevcut seramik bünyenin ağ duvarlarını kaplayabilecek akışkanlıkta olması için %49'a düşürülmüştür. Hazırlanan seramik asıltı cam beher içerisine alındıktan sonra, vakumlu desikatör içerisine konularak, her bir numune 15 dk asıltıya daldırılarak kaplama işlemi gerçekteştirilmiştir. Birinci kaplamada olduğu gibi ikinci kaplaması gerçekteştirilen numuneler de sinterleme işleminden önce 1 gece bekletilerek oda sıcaklığında kurutulur. Ağ yapılı seramik bünyeler Horizontal tüp fırında (Carbolite, CTF 171751300) 1200°C sıcaklığa dakikada 5°C hızla ısıtılmıştır ve 2 saat bekleme süresinden sonra dakikada 10°C hızla oda sıcaklığına soğutulmuştur. Bu işlem sonunda yapı yeterli mukavemete ulaşmıştır.

Üçüncü ve son kaplama işleminde kullanılacak seramik asıltı, ikinci kaplama için hazırlanan asıltı ile aynı adımları izleyerek hazırlanmıştır. Kaplaması yapılan numuneler bir gece bekletildikten sonra, kutu fırında (Nabertherm P320) 950°C'de ikinci kaplamadaki ısıtma soğutma rejimiyle 2 saat boyunca sinterlenmiştir. Son

kaplama işleminden sonra elde edilen numuneler, fotokatalitik süreçte kullanılmak üzere hazır hale gelmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Sünger yapılu ZnO katalizör.

Sünger yapılu seramik bünyeye nihai şeklini vermek üzere altlık olarak kullanılan poliüretan süngerin, optik resimler yardımıyla hücre ve pencere boyutu, ağ kalınlığı ve katalizör üzerindeki en etkili parametre olan liner inç başına düşen gözenek sayısı (ppi) hesaplanmıştır.

Malvern Instruments Zetasizer cihazı kullanılarak, parçacık boyut dağılımı analizi yapılmıştır.

Mettler Toledo TGA/SDTA 851 cihazı kullanılarak, dakikada 5°C ısıtma hızıyla 800°C'nin üzerine kadar çıkılarak polimer altlık süngerin ve bağlayıcıların yapıdan tamamen uzaklaştırılması Teromogravimetrik (TGA) analiz yapılarak tespit edilmiştir.

Philips XL30 SFEG Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak, yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların bir numune üzerine gönderilmesi sonucu, elektronlarla numune atomları üzerinde oluşan çeşitli etkileşimlerden yararlanılarak katalizör olarak kullanılmak üzere üretilen ZnO sünger yapılu bünyelerin SEM görüntüleri ve mikro yapıları alınmıştır.

Rigaku Dmax 200 X ışınları difraktometresi kullanılarak, Cu-K $\alpha$  radyasyonu ile üç boyutlu kristal yapıya ait difraksiyon paternleri elde edilerek,

belirli standartlarla karşılaştırılmış ve katalizör ZnO bünyenin kimyasal yapısı incelenmiştir.

### 3.3. Foto-reaktör (Batch) Dizaynı

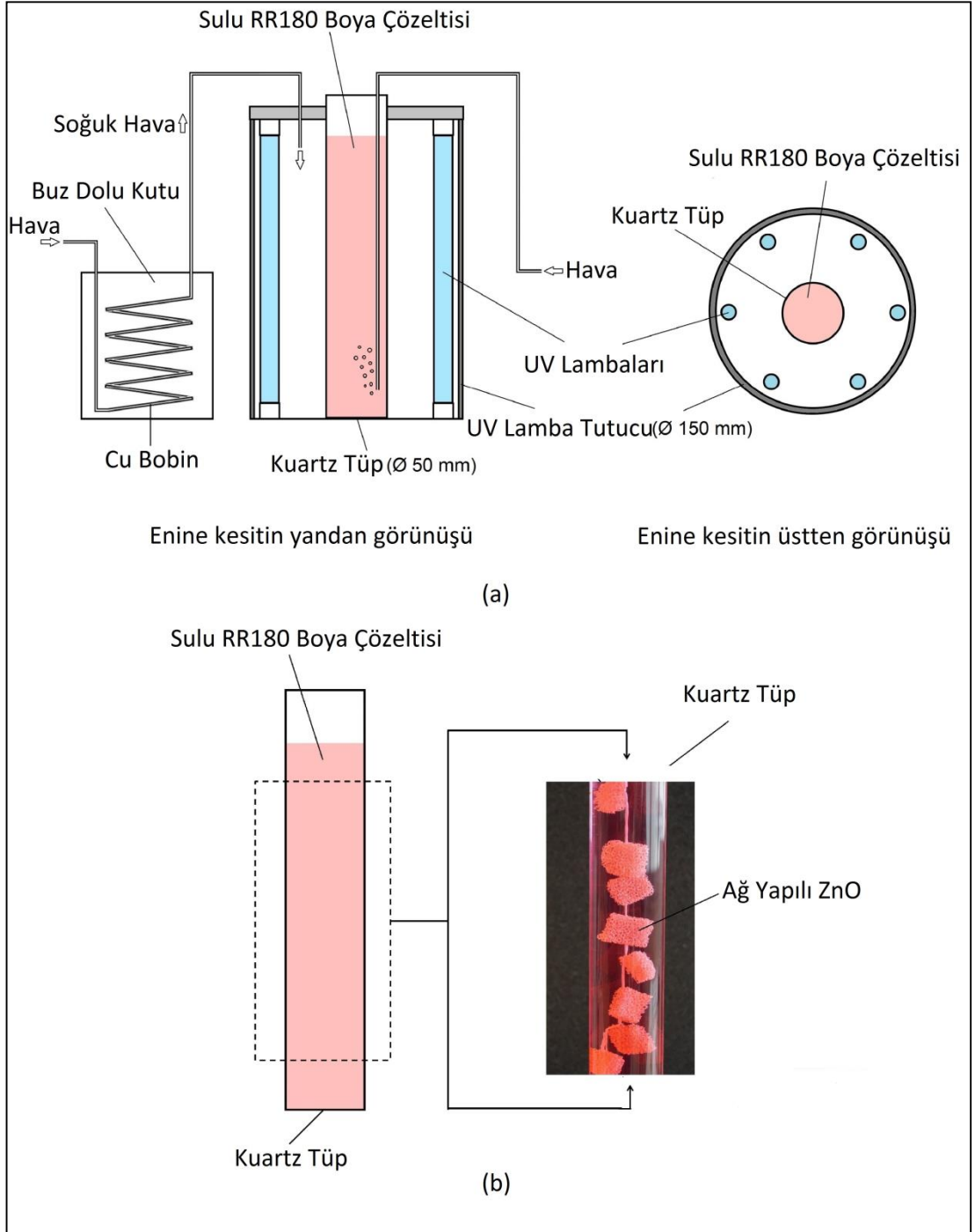
Bu aşamaya kadar, katalizör üretimi gerçekleştirilmiştir ve elde edilen bu katalizörün fotokatalitik verimini belirleyebilmek için laboratuvar ölçekli bir reaktör tasarlanmıştır (Şekil 3.3.a). Dalga boyu 365 nm olan UVA ve dalgaboyu 254 nm olan UVC ışınım yapan (Philips TL 8W Actinic BL) lambaları kullanılarak aynı şekilde tasarlanan reaktör içerisinde fotokatalitik bozunma süreci gerçekleştirilmiştir. Silindir şeklinde alüminyum tüp içerisinde 6 adet lamba eşit mesafelerde altıgen oluşturacak şekilde yerleştirilmiştir. Lambaların ışık şiddetleri, kuartz tüp içerisinde yer alan bir sensör yardımıyla UV-ışıkölçer tarafından UVA için  $3.18 \text{ mW/cm}^2$  (Lutron UVA-365) ve UVC için  $3.54 \text{ mW/cm}^2$  (Lutron UVC-254) olarak ölçülmüştür. Hazırlanan bu reaktör içerisine renk giderimi belirlenecek olan boya çözeltisinin konulacağı uzunluğu 34 cm, çapı 4.5 cm olan, kuartz bir tüp yerleştirilir (Şekil 3.3.a).

Fotokatalitik bozunmada oksijenin büyük rol oynadığı daha önceki çalışmalarda belirlenmiştir [74]. Reaksiyonların hızlı gerçekleşebilmesi için, kuartz tüp içerisine soğuk hava üflenmesi sağlanmıştır. Aynı zamanda gerçekleşen reaksiyonların kararlılığının sağlanabilmesi için, reaktör içerisindeki mevcut sıcaklığın  $25^\circ\text{C}$  civarı olması gerekmektedir. Isının yükselmesini önlemek amacıyla, reaktörün içerisine de soğuk hava üflenmesi sağlanmıştır. Üflenen havanın soğuk olması için buz makinesinden elde edilen buzlar, içerisinde Cu bobin bulunan kutuya yerleştirilir ve hava bu bobinden geçerek sisteme iletilir.

### 3.4. Renk Giderimi ve TOC Ölçümleri

Renk giderimi belirlemek amacıyla, RR180 azo boya (Dystar) kullanılarak 50 mg/L konsantrasyonunda 500 mL sulu boya çözeltisi hazırlanarak reaktöre yerleştirilen kuartz tüp içerisine boşaltılmıştır. RR180 azo boya moleküllerinin parçalanabilmesi için hazırlanmış olan ZnO sünger yapılı katalizörlerden toplam ağırlığı 11 gr olacak şekilde, ortalama 8 ya da 9 numune seçilmiştir. Seçilen ZnO

katalizörler, boya çözeltilisiyle reaksiyona girmeyen teflon yardımıyla birbirine bağlanarak Şekil 3.3.b'de gösterildiği gibi reaktör içerisindeki boya çözeltilisi ile dolu olan kuartz tüpe daldırılır. pH değerlerini takip edebilmek amacıyla aynı şekilde çözelti içerisine pH ölçer yerleştirilerek deney boyunca ölçümler yapılmıştır.



Şekil 3.3: Reaktörün şematik gösterimi. a) Reaktörün yandan ve üstten görünüşü, b) kuartz tüp ve sünger yapıli katalizörler.



Boya konsantrasyonu, ışığın absorbans değerinin UV Vis-spektrofotometre (Hach Lange DR 3800) yardımıyla ölçülmesiyle belirlenmektedir. Bu ölçümün temeli Beer-Lambert kanununa dayanmaktadır. Kanuna göre çözeltinin ölçülen absorbans değeri ile konsantrasyonu arasında denklem 3.1’de verilen doğrusal bir ilişki vardır ve bu ilişki de sabit bir katsayı ile ifade edilmektedir.  $t$  zamanda numune için ölçülen konsantrasyon değerinin başlangıç konsantrasyonuna oranlanıp 1’den çıkarılmasıyla renk gideriminin verimliliği ve yüzdesi alınarak verim yüzdeleri denklem 3.2’den elde edilmektedir.

$$\text{Absorpsiyon} = 0.01861 \times \text{Konsantrasyon} \quad (3.1)$$

$$\% \text{Verim} = 1 - \left( \frac{C}{C_0} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

Beer-Lambert kanunu göz önünde bulundurarak ayarlanan başlangıç konsantrasyonu baz alınıp, 3 saat devam ettirilen deney boyunca her 15 dakikada bir renk giderimi gerçekleşen çözülden numuneler alınmış ve absorbans değerleri belirlenmiştir. Belirlenen bu absorbans değerleri 540 nm ışık dalgası yayan tek dalga boyunda elde edilmiştir. Renk giderim verilerinin yüzde cinsinden belirlenmesi için elde edilen bu veriler başlangıçtaki veriye oranlanmıştır.

Renk gideriminin yanı sıra, reaksiyon boyunca parçalanmış organik moleküllerin mineralizasyon derecesini tayin edebilmek amacıyla Hach-Lange IL-550 cihazı kullanılarak Toplam Organik Karbon (TOC) analizi yapılmıştır. Analiz için, renk giderimi gerçekleştirilecek olan boya çözeltisinden deney başlangıcında ve bitiminde numuneler alınarak ölçümler yapılmıştır.

### 3.5. Kinetik Modelleme

Organik reaktiflerin konsantrasyonu üzerine fotokatalitik reaksiyon oranları kinetik modelleme yöntemiyle belirlenmiştir. Uyarılma zamanıyla birlikte verim yüzdelerinin de doğrusal olarak arttığı görülmüştür. Bu yüzden ölçülen yüzdeler zero-order kinetik modele göre eşitlenmiştir [30]. Denklem 3.4 ve 3.5’te verilen eşitlikler yardımıyla 180 dk. boyunca 15 dakikalık aralıklarla alınan çözelti

numunesinin konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonu ile ilişkilendirilerek kinetik sabitler elde edilmiştir.

$$\frac{-dC}{dt} = k \quad (3.3)$$

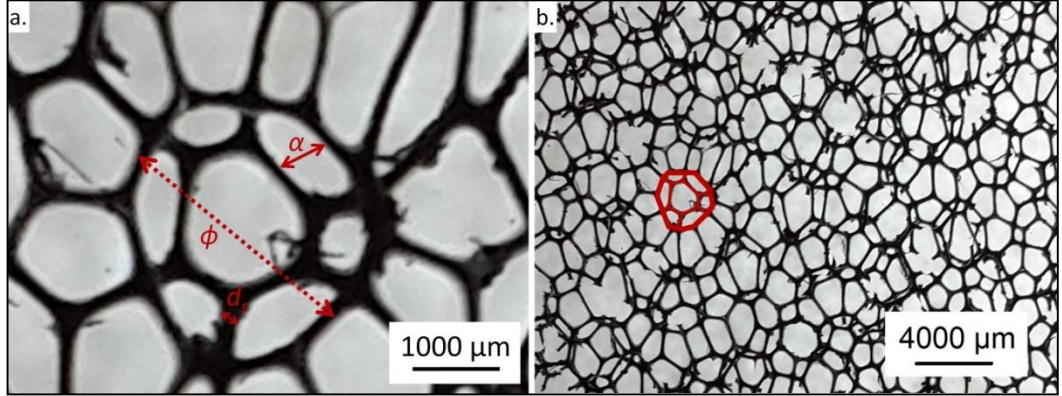
$$(C_0 - C_t) = kt \quad (3.4)$$

Denklemlerde;  $C_0$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) : başlangıç boya konsantrasyonunu,  $C_t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) : t zamanda boya konsantrasyonunu,  $k$  ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) : kinetik sabiti ifade etmektedir.

## 4. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

### 4.1. Başlangıç Malzemelerinin Karakterizasyonu

Altlık olarak kullanılan polimer sünger esnek ve yüksek gözenekliliğe sahip açık hücreli yapıdadır. İstenilen özellikle malzeme üretimi için ppi numarası önemli bir parametredir. Farklı büyütmeyle alınan optik resimler yardımıyla (Şekil 4.1) ölçümler yapılarak belirlenen parametreler Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Ölçümler mikrometre boyutundadır ve 10 ölçümün aritmetik ortalaması ve standart sapması dikkate alınarak belirlenmiştir. Ticari olarak üretilen PU süngerler ortalama 30 ppi numarasına sahiptir ve yapılan ölçümlerde ortalama değere yakın görece düşük bir ppi numarası elde edilmiştir. Görece düşük ppi numarası yani açık hücreli yapısı, katalizör olarak ışığı iyi geçirebilmesi ve böylece fotokatalitik verimliliğin artmasını sağlar.



Şekil 4.1: Polimer süngerin karakterizasyonu.

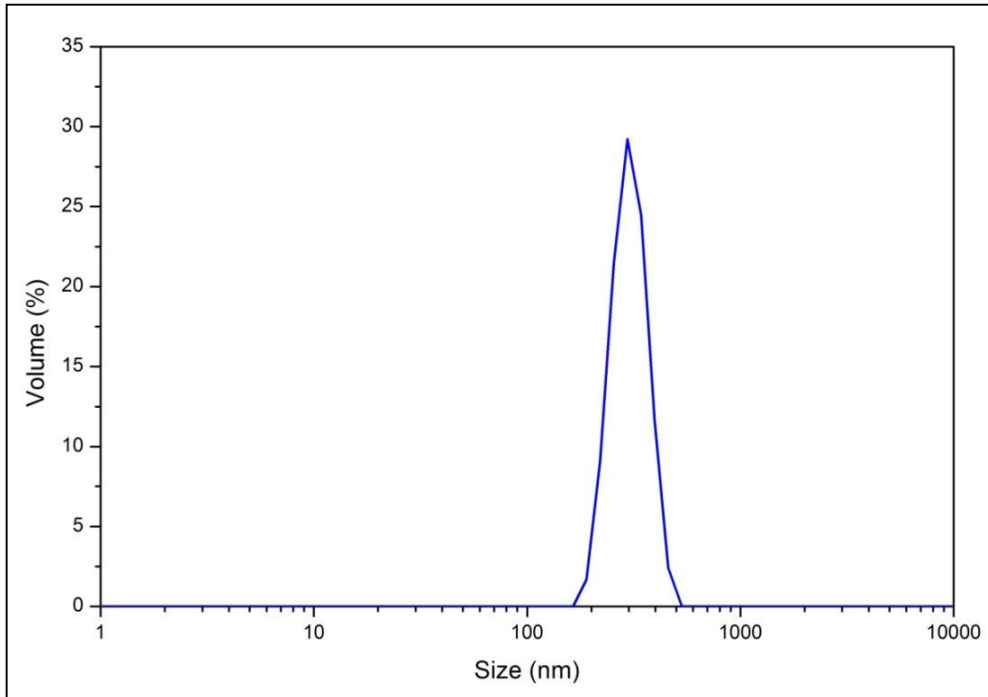
Tablo 4.1: PU süngerin topolojik özellikleri.

Ortalama hücre boyutu * ( $\Phi$ , $\mu\text{m}$ )	$2800 \pm 40$
Ortalama pencere boyutu* ( $\alpha$ , $\mu\text{m}$ )	$800 \pm 80$
Ağ çapı * ( $d_s$ , $\mu\text{m}$ )	$181 \pm 10$
PPI(liner inç başına gözenek sayısı) numarası	24

\*10 ölçümün Aritmetik ortalaması ve standart sapması.

## 4.2. Parçacık Boyut Analizi

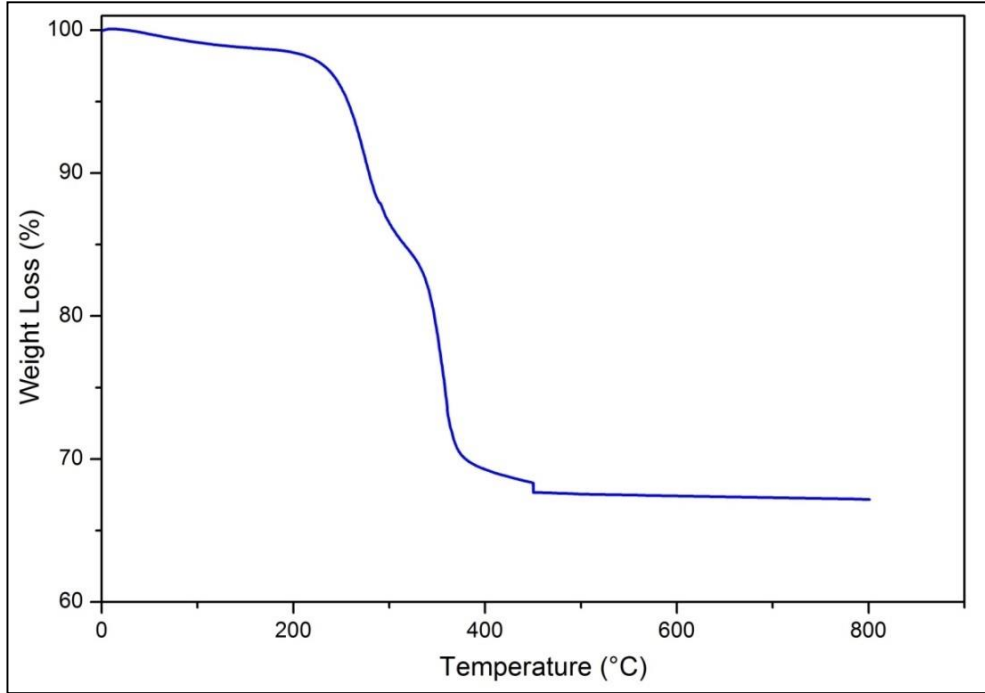
Parçacık boyutunu analizinde kullanılan cihazların birçoğu parçacık şeklinin küresel olduğunu kabul eder. Parçalar düzensiz şekilde olsa bile küre olarak kabul edilerek, eşdeğer çap formülü yardımıyla boyut analizi yapılabilir [75]. Parçacık boyut analizinde ideal Gauss dağılım fonksiyonu baz alınır. Bu dağılım fonksiyonuna tüm parçacıkların ortalama (mean) çapı, partiküllerin kütesel olarak %50'sinin küçük veya büyük olduğu çap (medyan) ve en çok tekrar eden partikül çapı (modal) birbirine eşittir [76]. Nispeten dar bir boyut aralığına sahip olan ZnO tozunun parçacık boyut dağılımı Şekil 4.2'de verilmiştir. Dağılıma bakıldığında medyan boyutunun yaklaşık 288 nm aralığında mikrondan çok daha küçük boyutta olduğu görülmektedir. ZnO'nun dar boyut dağılımına sahip olması parçacıkların boyutunun düzgün ve nispeten eşit olduğunu göstermektedir ve bu parametreler sinterleme sırasında mikroyapıyı büyük ölçüde etkilemektedir. Bundan dolayı, hazırlanan seramik asıltı süspansiyonu içerisinde homojen bir şekilde dağılmış ZnO tozunun, nihai ağ yapılı seramik bünyenin yapısal bütünlüğünü korumada ve bağlayıcıların uzaklaştırılması ile yoğunlaşan yapının homojen bir mikroyapıya sahip olmasında önemli rol oynadığı söylenebilir.



Şekil 4.2: ZnO tozunun parçacık boyutu dağılımı.

### 4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA analizi, artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte sünger yapılı seramik bünyedeki ağırlık kaybının tespit edilmesini sağlar. Üretilen sünger yapılı ZnO katalizörlerden yaş bir numune alınarak, üretim aşamasındaki sinterleme sürecine tabi tutulur. Asıltı emdirilen polimer süngerin ve bağlayıcıların termal olarak parçalanıp havaya uçması, yani altlık olarak kullanılan süngerin, bağlayıcı olarak kullanılan Gum Arabic ve köpük giderici ajanın yanmasıyla, birinci aşama gerçekleşmiş olur. Bu işlem dakikada 0.25°C hızla 450°C’de gerçekleşir. Poliüretan bazlı polyester ve Gum Arabic’in literatürle uyumlu davranış gösterdiği gözlemlenmiştir [77], [78].



Şekil 4.3: ZnO sünger yapılı katalizöre ait TGA eğrisi.

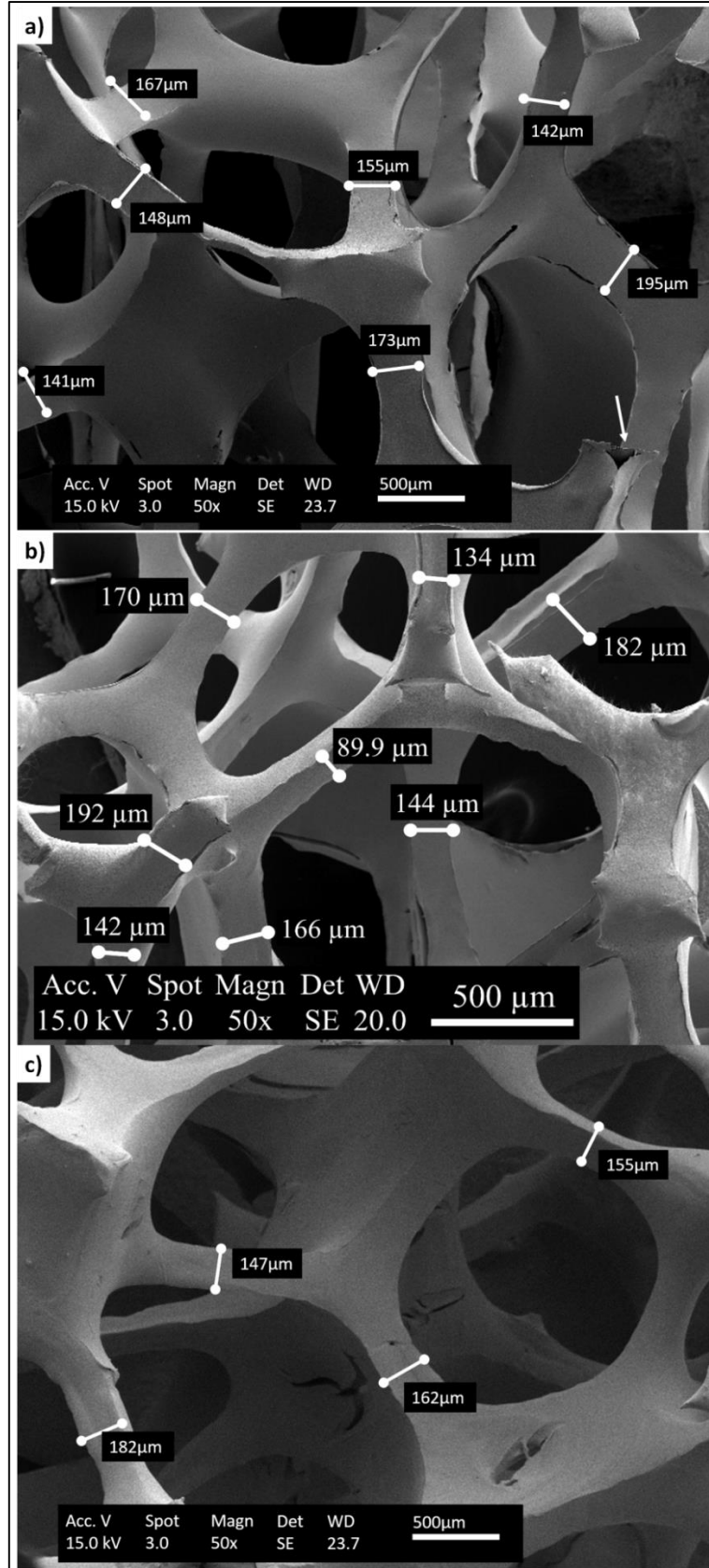
Yanma süreci tamamlandıktan sonra, polimer altlık uzaklaşır ve arkasında ağlarla çevrili üçgen boşluklu seramik ZnO yapısını bırakır. Bu aşamada seramik yapı oluşmuştur, fakat yapıda ki boşluklar ve sinterleme esnasında meydana gelen çatlaklar nedeniyle oldukça kırılgandır. Oluşabilecek çatlak ve kırılmaları minimuma indirmek amacıyla yanma işlemi gerçekleşirken 450°C’ye çok yavaş bir hızla çıkılır. Yavaş ısıtma rejimine ek olarak birinci kaplama sürecinde %62.5 ağırlık oranına

sahip seramik asıltının kullanımı yapısal bütünlüğün korunmasını ve elde edilecek seramik yapının ikinci kaplama sürecinde dayanabilmesini sağlar. TGA sonuçları incelendiğinde (Şekil 4.3) 450°C'ye kadar büyük ölçüde ağırlık kaybı olduğu gözlemlenmektedir. Bu sonuç, yapıda uzaklaştırılmak istenilen bünyelerde başarı elde edildiğinin göstergesidir. 800°C'ye kadar süren sinterleme aşamasında ağırlıktaki azalma hız kaybederek yüksek sıcaklıklarda daha fazla ağırlık kaybı yaşanmamıştır.

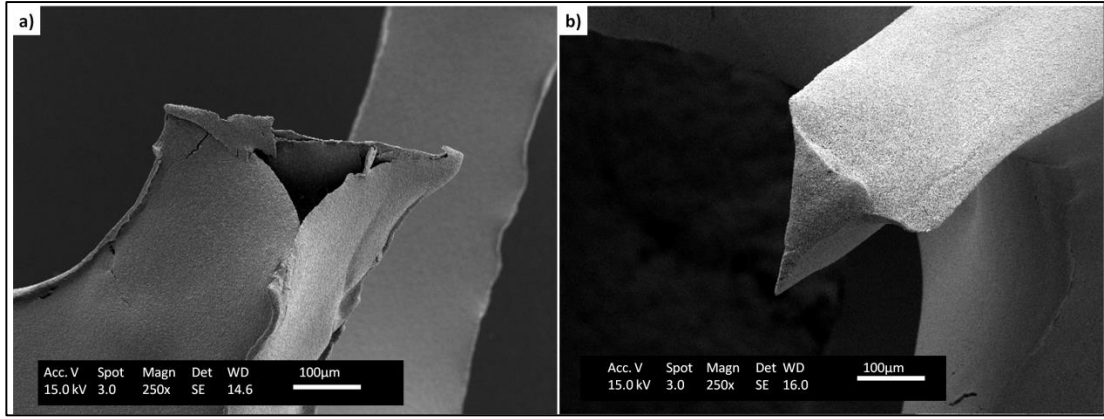
#### **4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri (SEM)**

Katalizör olarak üretilen ZnO numunelerin mikroyapı karakterizasyon tayini, Philips XL30-SFEG model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Ölçüm yapılacak numuneler altın ile kaplanarak ölçüm sırasında iletken olmaları sağlanmıştır.

Şekil 4.4.a)'da birinci kaplama sonucu elde edilen SEM görüntüsü görülmektedir. Beyaz okla gösterilen üçgen boşluklar ağ duvarlarının merkezinde bulunur. Sinterleme esnasında oluşan çok sayıda uzunlamasına çatlak ağ duvarlarının kenarları ve keskin köşeler boyunca gözlemlenmektedir. Birinci kaplama adımı sonucunda yapıda ortaya çıkan bu çatlaklar, ikinci kaplama adımında büyük ölçüde elimine edilmiştir. Şekil 4.4.b)'de ikinci kaplamadan sonra elde edilen SEM görüntüsü verilmiştir. Yapıda mevcut bulunan kırık veya çatlaklar bu aşamada elimine edilmeye başlanmıştır. Ve son kaplama olan üçüncü adım sonucunda yapının daha mukavemetli olduğu görülmektedir (Şekil 4.4.c). Ek kaplama süreçlerinin, sinterleme esnasında ağ duvarları üzerinde meydana gelen çatlaklar ve üçgen boşlukların giderilmesinde başarılı olduğu görülmektedir (Şekil 4.5). Ortalama ağ kalınlığı 160 µm civarındadır ve ek kaplama süreçleri kalınlıkta büyük ölçüde değişikliğe sebep olmamıştır. Bunun nedeni ikinci kaplama aşamasında yüksek sıcaklıkta (1200°C) sinterleme gerçekleştiği için, yapının daha fazla yoğunlaşması olabilir. 950°C'de katı hal sinterlemesini ve dolayısıyla yoğunlaşmayı sağlamak amacıyla, birinci kaplama aşamasında 16 saatlik duraklama zamanı tercih edilmiştir.



Şekil 4. 4: Üç farklı kaplamada sünger yapıya ait SEM görüntüleri. a) Birinci kaplama (950°C), b) ikinci kaplama (1200°C) ve c) üçüncü kaplama (950°C).



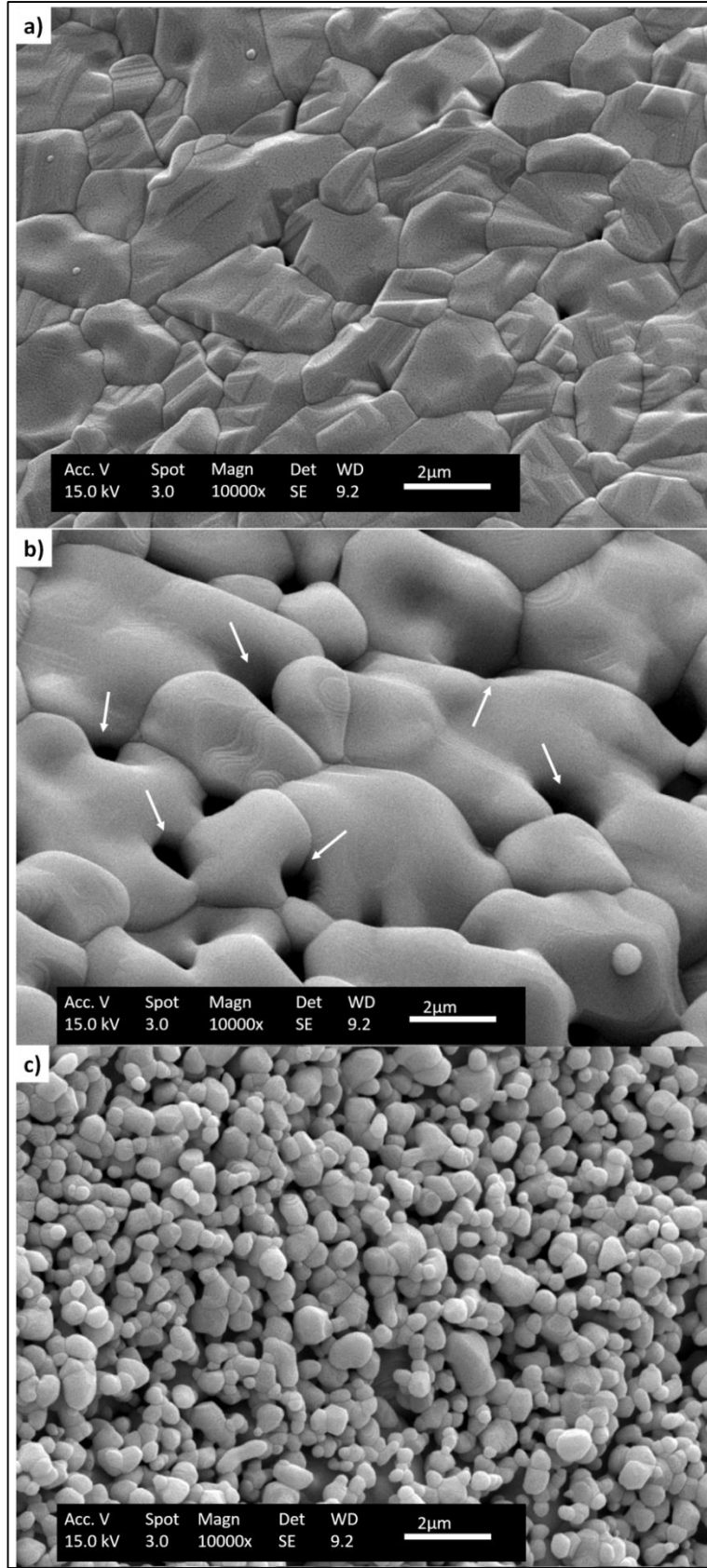
Şekil 4.5: Ağ dallarına ait SEM görüntüleri. a) Birinci ve b) üçüncü kaplama.

İlk sinterleme döngüsünün sonucunda elde edilen mikroyapı incelendiğinde, ZnO tanelerin tek biçimli ve yönlerinin düzensiz olduğu gözlemlenmektedir (Şekil 4.6.a). İkinci kaplama aşamasında, sinterleme sıcaklığının 1200°C'ye çıkmasıyla tane büyümesi gerçekleştiği için, tane boyutlarının arttığı görülmüştür (Şekil 4.6.b). Bu durum, ilk kaplamada sinterlenen alt tabakanın üzerine kaplanan pişmemiş ZnO tabakasıyla birlikte sinterleme işlemi gerçekleştirildiği için düzlemsel çekmenin sınırlanmasıyla açıklanabilir. İki kez kaplanarak sinterlenen numunelere uygulanan üçüncü kaplama aşaması 950°C'de sinterlenmiş ve tane büyümesi ve daha fazla yoğunlaşmayı engellemek amacıyla, duraklama zamanı 2 saate düşürülmüştür. Elde edilen nihai yapının, yani son dış tabakanın, yeterli gözenekliliğe sahip olduğu bilinmektedir. Bu tip gözenekli yapılar fotokatalitik bozunmada yüksek verimde kullanılabilir avantajına sahiptir [39]. Çünkü yapıdaki gözenek miktarına bağlı olarak yüzey alanı da artmakta bu da katalizörün aktivitesini arttırmaktadır. Şekil 4.6.c)'de gösterilen mikroyapı ZnO katalizörün san haline aittir. Sinterleme sıcaklığının düşürülmesiyle tane boyutunun küçüldüğü gözlemlenmiştir.

## 4.5. X Işınları Kırınımı (XRD) Analizi

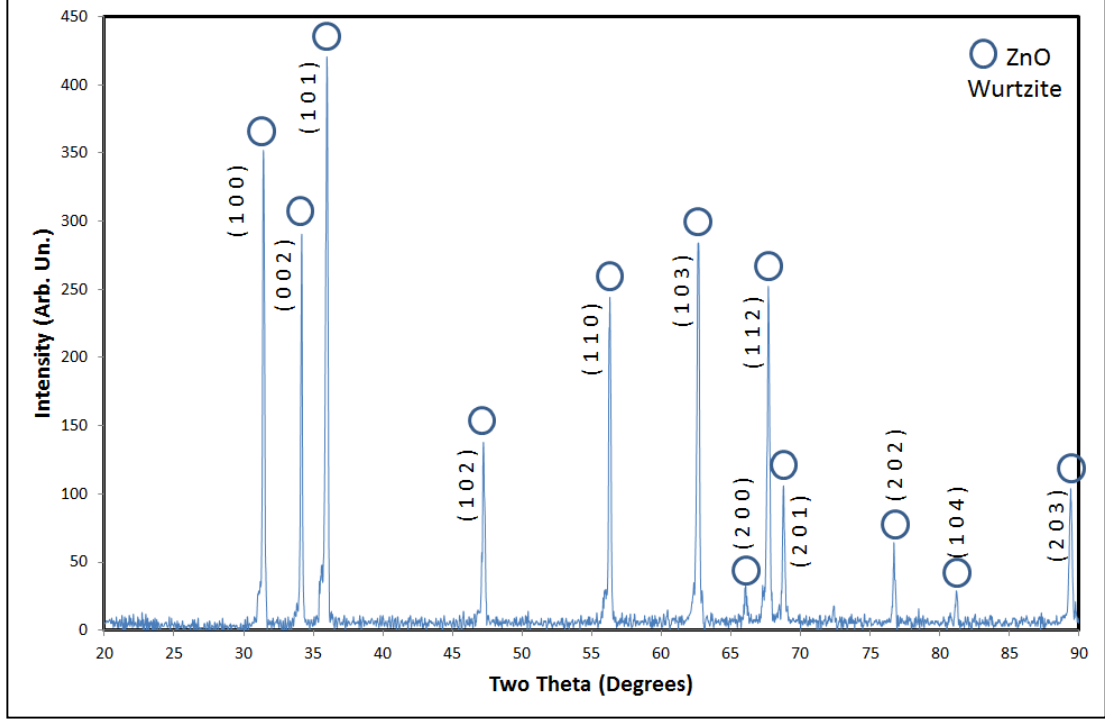
X-Işını Kırınım Analizi (XRD), yapı içerisinde bulunan mevcut kristalin fazların sahip oldukları atomik dizilimlere bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması prensibiyle çalışır. Üretilen nihai ZnO sünger yapıları katalizör numunelerin, Rigaku Dmax 200 model cihaz ile içerdikleri fazlar tespit edilmiştir. Ölçülen desenler standart JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction





Şekil 4.6: Üç farklı kaplamada sünger yapının mikroyapıları. a) Birinci, b) ikinci ve c) üçüncü kaplama.

Standarts) verileriyle XRD piklerine uydurularak faz tayini gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde (Şekil 4.7), ağ yapılı ZnO katalizörün hegzagonal “Wurtzite” polikristali olduğu görülmüştür.



Şekil 4.7: Sünger yapılı ZnO katalizörün XRD analiz.

## 4.6 Sünger Yapılı ZnO Katalizörün Topolojik Özellikleri

Üretilen ZnO sünger yapısının topolojik özellikleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Ortalama hücre boyutu, ortalama pencere boyutu ve ağ çapı SEM görüntüleri kullanılarak yapılan 100 ölçümün aritmetik ortalaması ve standart sapmasıyla belirlenmiştir. Özgül hacim, gözeneklilik ve özgül yüzey alanı ise yapılan 20 ölçümün aritmetik ortalaması ve standart sapmasıyla belirlenmiştir. Gözeneklilik, “Archimedes” prensibi kullanılarak ölçülen katı ZnO hacminin ortalamasından, birim hücrenin dikdörtgen prizma geometrisi olduğu varsayılarak boşluklar dahil olmak üzere küresel numune hacminin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Özgül yüzey alanı ise, tetrakaidekahedron (Bu yapı Kelvin hücresine dayanır) model kullanılarak ve ağ yapısının üçgen içbükey geometrisinde olduğu kabul edilerek denklem 4.1’de gösterilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$A_s = 5.62 \frac{[1 - 0.971(1 - \varepsilon_0)^{0.5}]}{d_w(1 - \varepsilon_0)^{0.5}} (1 - \varepsilon_0) \quad (4.1)$$

Denklemdede;  $A_s$ : üçgen ağ morfolojisine sahip sünger yapının özgül yüzey alanını ( $m^{-1}$ ),  $d_w$ : pencere çapını (m),  $\varepsilon_0$ : sünger yapının açık gözenekliliğini (boyutsuz) ifade etmektedir [79].

Tablo 4.2: Sünger yapıları ZnO katalizörün topolojik özellikleri.

<b>Ortalama hücre boyutu (<math>\Phi</math>, <math>\mu m</math>)</b>	2261 $\pm$ 440
<b>Ortalama pencere boyutu(<math>a</math>, <math>\mu m</math>)</b>	903 $\pm$ 25
<b>Ağ çapı (<math>d_s</math>, <math>\mu m</math>)</b>	160 $\pm$ 12
<b>PPI (liner inç başına gözenek sayısı) numarası</b>	36
<b>Porozite (<math>\varepsilon</math>, %)</b>	91.5 $\pm$ 0.02
<b>Özgül Hacim (<math>V_s</math>, <math>mm^3/g</math>)</b>	2278 $\pm$ 440
<b>Özgül Yüzey Alanı (<math>A_s</math>, <math>mm^2/mm^3</math>)</b>	0.59 $\pm$ 0.04

## 4.7. Fotokatalitik Verimler

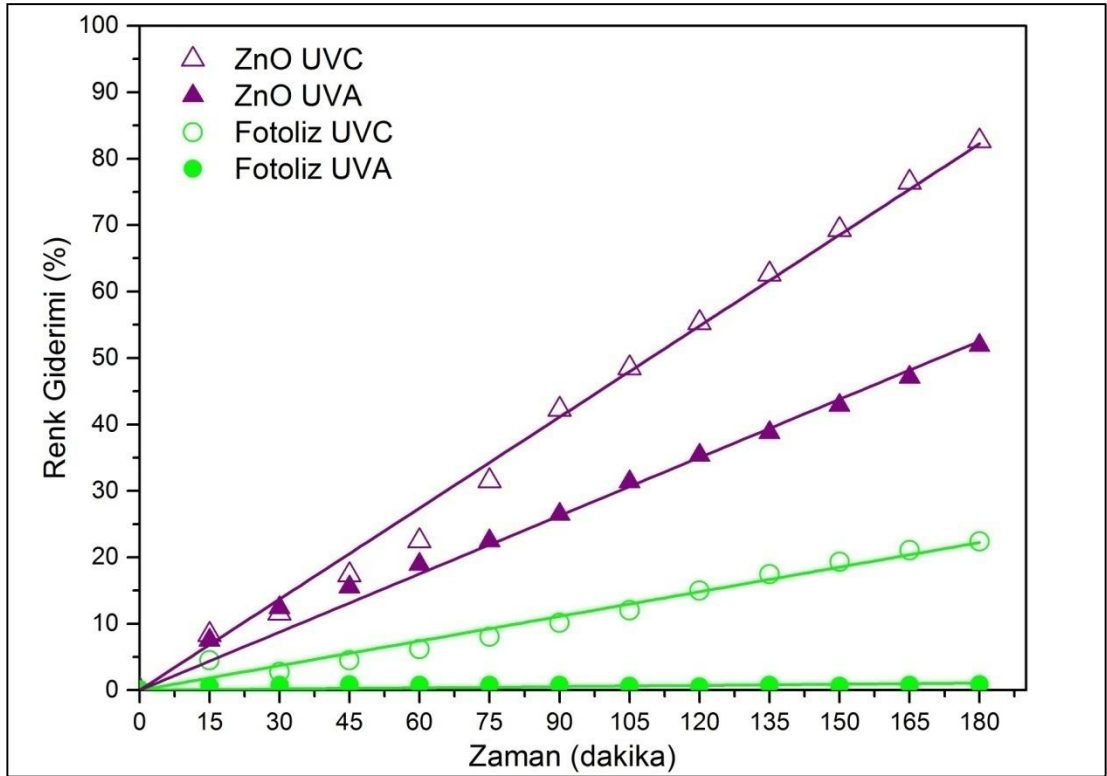
RR180 boya çözeltisi kullanılarak, elde edilen ZnO katalizörün UV ışık altında renk giderim verimleri, 180 dakika boyunca gerçekleştirilen fotokatalitik deney sonucunda belirlenmiştir. 15 dakikada bir çözeltiden numuneler alınarak 540 nm tek dalga boylu spektrometre yardımıyla hesaplanan fotokatalitik giderimdeki kinetik sabitler Tablo 4.3'te verilmiştir. Maksimum 0.46  $mg.L^{-1}.min^{-1}$  değerine UVC ışınım altında gerçekleşen fotokatalitik giderimle ulaşılmıştır. UVA ışınım altında RR180 kirletici moleküllerinin ayrışması, doğrudan fotoliz yerine  $OH^\cdot$  ve  $O_2^\cdot$  radikal mekanizması, yani fotokatalizle gerçekleşir. Bu sonuç, neredeyse sıfıra yakın bir seviyede UVA fotolizi altındaki renk giderimi yüzdelerinin ölçülmesiyle teyit edilmiştir. UVA ve UVC ışınımı altında hesaplanan renk giderim yüzdeleri için Şekil 4.8'de grafikte gösterilmiştir. Benzer sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarda da görülmüştür [80], [81]. UVA ışınımın RR180 kirletici boyanın sahip olduğu yoğun kırmızı renk nedeniyle tek başına -N=N azo bağlarını kıramadığı tespit edilmiştir. Buna karşın, UVC ışınımı azo boya moleküllerinin parçalanmasında yeterli etkinlik göstermiştir. UVA ışınım altında deneylerin gerçekleştirilme nedeni, güneş ışınları yardımıyla katalizörün aktifliğinin belirlenmek istenmesidir. Çünkü, UVC ışınimleri

yapay olarak elde edilir yani güneşten geçerek yeryüzüne ulaşamaz. Çalışmanın uygulanabilirliği açısından UVA ile elde edilen verim değerleri daha önemlidir. Sonuç olarak, sünger yapılu ZnO seramikler için maksimum %82.6 renk giderim değerine 180 dakika sonunda UVC ışınımı altında ulaşılmıştır.

Tablo 4.3: Renk giderimine ait kinetik sabitler.

UV Işıma Türü	Kinetik Sabit, k (mg.L <sup>-1</sup> .dk <sup>-1</sup> )
UVA	0.29 (0.996)*
UVC	0.46 (0.998)*

\*Parantez içindeki değerler kinetik sabitlere karşılık gelen korelasyon katsayılarıdır (R<sup>2</sup>).



Şekil 4. 8: 180 dakika sonunda renk giderim verimleri.

Önemli parametrelerden bir diğeri ise RR180 kirletici azo boyasının mineralizasyon seviyesini gösteren Toplam Organik Karbonun (TOC) uzaklaştırılmasıdır. TOC giderim yüzdeleri Tablo 4.4'te gösterilmiştir. Değerlerin renk giderim yüzdeleriyle benzer olduğu görülmektedir. Başlangıç RR180 moleküllerinin mineralizasyonu ve ürünler UVC ışınım altında, UVA'ya göre daha

yüksek verimliliktedir. Maksimum %18.5 TOC değerine 180 dakikalık renk gideriminin sonucunda UVC ışınım altında ulaşılmıştır [82].

Tablo 4.4: 180 dakika sonunda mineralizasyon (TOC) yüzdeleri.

<b>UV Işıma Türü</b>	<b>Mineralizasyon, TOC (%)</b>
UVA	9.6
UVC	18.3

## 5. GENEL SONUÇLAR

Yüksek yüzey alanına ve yüksek gözenekliliğe sahip (>%60) makro gözenekli ZnO katalizör numuneler, fotokatalitik oksidasyon sürecinde kullanılmak üzere polimer sünger replika yöntemiyle başarı ile üretilmiştir. Üretim sonucunda elde edilen numuneler kendi kendini destekleyebilecek yapıdadır. Sünger yapılı ZnO katalizör için şu sonuçlara varılmıştır:

- Yapılan XRD analizi ile katalizör numunelerin “Wurtzite” kristal yapıda ZnO olduğu ve yapıda herhangi farklı bir faz bulunmadığı tespit edilmiştir. Seramik asıltı içerisinde bulunan bağlayıcı polimerin ve altlık olarak kullanılan poliüretan süngerin, sinterleme esnasında başarıyla uzaklaştırıldığı gözlemlenmiştir. Yapılan Termogravimetrik analiz (TGA) ile elde edilen ağırlık kaybı değerleri de bu sonucu desteklemektedir.

- SEM görüntüleri ve mikroyapı analizi sonuçları, ek kaplama süreçlerinin sinterleme esnasında oluşan çatlakları gidermede etkili olduğu gözlemlenmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı, yapının yoğunluğunun artmasına sebep olduğu için, kaplama basamaklarından sonra ağ kalınlıklarında fazla değişiklik olmamıştır.

- Fotokatalitik süreçlerle renk giderim testine tabi tutulan sünger yapılı ZnO katalizörlerin verim değerleri, zamanla doğrusal olarak artmıştır. Kullanılan RR180 azo boya çözeltisinin renk giderim verimi, iki ışınım altında da (UVA ve UVC) oldukça yüksektir. Maksimum verim değerine UVC ışınım altında ulaşılmıştır.

- UVC ışınımı ile doğal yollarla oksidasyon gerçekleşemediği için, UVA ışınımı ile elde edilen değerler katalizör desteklerin uygulanabilirliği açısından umut vaat etmektedir.

- Fotokatalitik oksidasyon sonucunda, organik kirleticilerin mineralizasyonu Toplam Organik Karbon cinsinden başlangıç ve bitişe ait yüzdelerle ifade edilmiştir. Elde edilen verilere göre; UVC ışınım altında mineralizasyonun daha iyi gerçekleştiği, fakat çözelti içerisindeki organik kirleticilerin büyük kısmının hala giderilemediği tespit edilmiştir.

## 6. TAVSİYELER

- Fotokatalitik oksidasyon süreçlerinde, yüzey alanının önemli bir parametre olduğu elde edilen verilerle de kanıtlanmıştır. Makro gözenekli yapı ile yüksek renk giderim verimleri elde edilmiştir. Dolayısıyla, üretim esnasında yapıya katkı yapılması ile yüzey alanı daha fazla artırılarak renk giderim verimlerinin de artması sağlanabilir.

- Katkılamanın yanı sıra, üretilen ZnO katalizör numunelerin yüzeyde farklı teknikler kullanılarak yine ZnO kristallerinin büyütülmesi sağlanabilir. Bu sayede, katalizörün renk giderimi üzerinde etkinliğinin artması sağlanabilir.

- Fotokatalitik aktivite üzerine etkilerini gözlemleyebilmek amacıyla TiO<sub>2</sub> gibi farklı yarı iletkenler kullanılarak kompozit yapılar üretilebilir.

- Reaktif azo gruba ait RR180'in fotokatalitik oksidasyon sonucunda parçalanmasıyla açığa çıkan yan ürünler tespit edilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Atalık A., (2006), “Küresel Isınmanın Su Kaynakları Ve Tarım Üzerine Etkileri”, *Bilim ve Ütopya*, 139, 18-21.
- [2] Peternel I. T., Koprivanac N., Loncaric Bozic A. M., Kusic H. M., (2007), “Comparative Study of UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO and Photo-Fenton Processes for the Organic Reactive Dye Degradation in Aqueous Solution”, *Journal of Hazardous Materials*, 148 (1-2), 477–484.
- [3] Tomaszewska M., Orecki A., Karakulski K., (2005), “Treatment of Bilge Water Using a Combination of Ultra Filtration and Reverse Osmosis”, *Desalination and the Environment*, 185 (1-3), 203–212.
- [4] Khehra M. S., Saini H. S., Sharma D. K., Chadha B. S., Chimni S. S., (2005), “Comparative Studies on Potential of Consortium and Constituent Pure Bacterial Isolates to Decolorize Azo Dyes”, *Water Research*, 39 (20), 5135–5141.
- [5] Omil F., García-San E., Méndez R., Lema J. M., (2004), “Clean Technologies for Waste Water Management in Sea Food Canning Industries”, *Technological Choices for Sustainability Book*, Springer Berlin Heidelberg.
- [6] Chakrabarti S., Dutta B. K., (2004), “Photocatalytic Degradation of Model Textile Dyes in Wastewater Using ZnO as Semiconductor Catalyst”, *Journal of Hazardous Materials*, 112, 269–278.
- [7] Wang J. L., Xu L. J., (2012), “Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment : Formation of Hydroxyl Radical and Application”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42 (3), 251-325.
- [8] Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A. W., (2005), “Photocatalytic Degradation of Azo-Dye Acid Red 18”, *Desalination*, 185 (1-3), 3449–456.
- [9] Dijkstra M. F. J., Michorius A., Buwalda H., Panneman H. J., Winkelman J. G. M., Beenackers A. A. C. M., (2001), “Comparison of the Efficiency of Immobilized and Suspended Systems in Photocatalytic Degradation”, *Catalysis Today*, 66, 487–494.
- [10] Silva S. A., Brunelli D. D., Melo F. C. L., Thim G. P., (2009), “Preparation of a Reticulated Ceramic Using Vegetal Sponge as Templating”, *Ceramics International*, 35 (4), 1575–1579.
- [11] Qiu S., Xu S., (2011), “The Photocatalytic Efficiency of the Metal Doped TiO<sub>2</sub> With Ceramic Foam as Catalyst Carriers”, *Powder Technology*, 210 (2), 83–86.



- [12] Li D., Haneda H., (2003), “Morphologies of Zinc oxide Particles and Their Effects on Photocatalysis”, *Chemosphere*, 51, 129–137.
- [13] Tiainen H., Wiedmer D. ve Haugen H. J., (2013), “Processing of Highly Porous TiO<sub>2</sub> Bone Scaffolds With Improved Compressive Strength”, *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 15-24.
- [14] Colombo P., Bernardo E., (2003), “Macro- and Micro-Cellular Porous Ceramics From Pre Ceramic Polymers”, *Composites Science and Technology*, 63 (16), 2353-2359.
- [15] Colombo P., (2006), “Conventional and Novel Processing Methods for Cellular Ceramics”, *Phil. Trans. R., Soc. A*, 364, 109-124.
- [16] Jayasinghe S. N. and Edirisinghe M. J., (2002), “A Novel Method of Forming Open Cell Ceramic Foam”, *Journal of Porous Materials*, 9, 265–273.
- [17] Qiu S., Xu S., (2011), “The Photocatalytic Efficiency of the Metal Doped TiO<sub>2</sub> With Ceramic Foam as Catalyst Carriers”, *Powder Technology*, 210 (2), 83–86.
- [18] Luyten J., Mullens S., Cooymans J., Wilde A.M.D., Thijs I., Kemps R., (2009), “Different Methods to Synthesize Ceramic Foams”, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (5), 829–832.
- [19] Studart A. R., Gonzenbach U. T., Tervoort E., Gauckler L. J., (2006), “Processing Routes to Macro porous Ceramics: A Review”, *J. Am Ceram. Soc.*, 89 (6), 1771–1789.
- [20] Ota T., Imaeda M., Takase H., Kobayashi M., Kinoshita N., Hirashita T., Miyazaki H., Hikichi Y., (2000), “Porous Titania Ceramic Prepared by Mimicking Silicified Wood”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (6), 1521–3.
- [21] White R. A., White E. W., Weber J. N., (1972), “Replamine form—New Process for Preparing Porous Ceramic”, *Metal and Polymer Prosthetic Materials Science*, 176 (4037), 922-4.
- [22] Nor M. A. A. M., Hong L. C., Ahmad Z. A., Akil H. M., (2007), “Preparation and Characterization of Ceramic Foam Produced Via Polymeric Foam Replication Method”, *Journal of materials processing technology*, 207 (1-3), 235–239.
- [23] Schwartzwaldner K., Somers A. V., (1963), “Method of Making a Porous Shape of Sintered Refractory Ceramic Articles”, U. S. Patent 3,090,094.
- [24] Haugen H., Will J., Kohler A., Hopfner U., Aigner J., Wintermantel E., (2004), “Ceramic TiO<sub>2</sub> Foams: Characterization of a Potential Scaffold”, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 661–668.

- [25] Jorand O.Y., Fantozziand G., Negroa A., Montanaro L.,(1998), “Ceramic Foams by Powder Processing”, *Journal of the European Ceramic Society*, 18,1339-1350.
- [26] Twigg M. V. , Richardson J. T., (2007), “Fundamentals and Applications of Structured Ceramic Foam Catalysist”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 4166–4177.
- [27] Angelo C. D., Ortona A., Colombo P.,(2012), “Finite Element Analysis Reticulated Ceramics Under Compression”, *Acta Materialia*, 60, 6692–6702.
- [28] Jun I., Kong Y., Lee S., Kim H., (2006),“Reinforcement of a Reticulated Porous Ceramic by a Novel Infiltration Technique”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 2317–2319.
- [29] Pearton S. J., Norton D. P., Ipa K., Heo Y. W., Steiner T., (2005), “Recent Progress in Processing and Properties of ZnO”, *Progress in Materials Science*, 50, 293–340.
- [30] Amin G., (2012), “White LEDs Printed on Paper”, A Doctoral Thesis, Part I-2.
- [31] Feng Z. C., (2013), “Handbook of Zinc Oxide and Related Materials”, *Devices and Nano-Engineering Book*, Taylor & Francis Group.
- [32] Shen W., Li Z., Wang H., Liu Y., Guoa Q., Zhang Y., (2008), “Photocatalytic Degradation for Methylene Blue Using Zinc Oxide Prepared by Code Position and Sol–Gel Methods”, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 172–175.
- [33] Akyol A., Bayramoglu M., (2005), “Photocatalytic Degradation of Remazol Red F3B Using ZnO Catalyst”, *Journal of Hazardous Materials*, 124, 241–246.
- [34] Konstantinou I., Albanis T. , (2004), “TiO<sub>2</sub>-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations”, *Appl. Catal. B*, 49,1–14.
- [35] Pal B., Sharon M., (2002), “Enhanced Photocatalytic Activity of Highly Porous ZnO Thin Films Prepared by Sol–Gel Process”, *Materials Chemistry and Physics*, 76, 82–87.
- [36] Yin B., Zhang S., Zhang D., Jiao Y., Liu Y., Qu F., Wu X., (2013), “ZnO Film Photocatalysts”, *Photocatalysts Journal of Nanomaterials*, 2014, 1-7.
- [37] Hariharan C., (2006), “Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water by ZnO Nanoparticles: Revisited”, *Applied Catalysis A: General*, 304 , 55–61.
- [38] Yu J. , Yu X., (2008), “Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Hollow Spheres”, *Environ. Sci. Technol.* , 42, 4902–4907.

- [39] Konyar M., Yatmaz H. C., Öztürk K., (2012), “Sintering Temperature Effect on Photocatalytic Efficiencies of ZnO/TiO<sub>2</sub> Composite Plates”, *Applied Surface Science*, 258, 7440–7447.
- [40] Yassitepe E., Yatmaz H.C., Öztürk C., Öztürk K., Duran C., (2008), “Photocatalytic Efficiency of ZnO Plates in Degradation of Azo Dye Solutions”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198, 1–6.
- [41] Wang R., Xin J. H., Yang Y., Liu H., Xu L., Hu J., (2004), “The Characteristics and Photocatalytic Activities of Silver Doped ZnO Nanocrystallites”, *Applied Surface Science*, 227, 312–317.
- [42] Shifu C., Wei Z., Sujuan Z., Wei L., (2009), “Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of N-Containing ZnO Powder”, *Chemical Engineering Journal* 148, 263–269.
- [43] Fujishima A., Rao, T. N., Tryk, D. A., (2000), “TiO<sub>2</sub> Photocatalysts and Diamond Electrodes”, *Electrochimica Acta*, 45 (28), 4683–4690.
- [44] Matthews, R. V. (1993), “Photocatalysis in Water Purification: Possibilities Problems and Prospects”, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air - Elsevier Science Publishers*, 121-138.
- [45] Jang Y. J., Simer C., Ohm T., “Comparison of Zinc Oxide Nanoparticles and Its Nano-Crystalline Particles on the Photocatalytic Degradation Of Methyleneblue”, (2006), *Materials Research Bulletin*, 41, 67–77.
- [46] Karunakaran C., Senthilvelan S., (2005), “Photocatalysis with ZrO<sub>2</sub>: Oxidation of aniline”, *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical*, 233 (1-2), 1-8.
- [47] Kato H. , Kudo A., (2002), “Visible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> Photocatalysts Co-doped with Antimony and Chromium”, *Journal of Physical Chemistry*, 106, 5029-5034.
- [48] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D.W., (1995), “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis”, *Chem. Rev.*, 95, 69–96.
- [49] Akyol A., Yatmaz H. C., Bayramoglu M., (2004), “Photocatalytic Decolorization of Remazol Red RR in Aqueous ZnO Suspensions”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 54, 19–24.
- [50] Fox M. A., Dulay M. T., (1993), “Heterogeneous Photocatalysis”, *Chemical Reviews*, 93, 341-357.
- [51] Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T., (1995), “Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results”, *Chemical Reviews*, 95, 735-758.

- [52] Taoda T., (2008), "Development of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Suitable for Practical Use and their Applications in Environmental Clean Up", Res. Chem. Intermed., 34 , 417-426.
- [53] Perinçek S. D., Duran K., Körlü A. E., Bahtiyari M. İ., (2008), "Ultraviyole Teknolojisi" Tekstil ve Konfeksiyon, 18, 4-7.
- [54] Herrmann J., (1999), "Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants", Catalysis Today, 53, 115–129.
- [55] Huber B., Ziegler C., Gnaser H., "Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> for Photocatalysis", Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 6, 505–535.
- [56] B. Ohtani, (2010), "Photocatalysis A to Z—What We Know and What We do not Know in a Scientific Sense", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews ,11 157–178.
- [57] Pierre Pichat, (2013), "Photocatalysis and Water Purification", From Fundamentals to Recent Applications Book, Wiley-VCH.
- [58] Küni G., "Reaktif kırmızı 195 Azo Boyar Maddesinin İleri Oksidasyon Yöntemleriyle Parçalanması", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.
- [59] Sobczyński A., Dobosz A., (2001), "Water Purification by Photocatalysis on Semiconductors", Polish Journal of Environmental Studies, 10, 195-205.
- [60] Daneshvar N., Salari D., Khataee A. R., (2004), "Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water on ZnO as an Alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry ,162, 317–322.
- [61] Sayılkan F., (2007), "Nano-TiO<sub>2</sub> Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi", Doktora Tezi, T.C. İnönü Üniversitesi.
- [62] Ma C. W., (2001), " Advanced Chemical Oxidation Treatment of Dye Wastewater and Remediation of Chlorinated Aromatic Dyes (CADs) Polluted Soil by Surfactant Micellar, UV System", A Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy, The Hong Kong Polytechnic University.
- [63] Moraes S. G., Freire R. S, Durán N., (2000), "Degradation and Toxicity Reduction of Textile Effluent by Combined Photocatalytic and Ozonation Processes", Chemosphere, 40, 369–373.
- [64] Milenova K.I., Nikolov P.M., Georgieva A.L., Batakiev T.T., (2011), "Discoloration of Reactive Dyes Wastewaters by Ozonation", Journal of International Scientific Publications: Ecology and Safety, 8, 1314-7234.
- [65] Kuriechen S. K., Murugesan S., Raj S. P., (2013), "Mineralization of Azo Dye Using Combined Photo-Fenton and Photocatalytic Processes under Visible Light", Hindawi Publishing Corporation, Journal of Catalysts, 2013, 1- 6.

- [66] Brescia P., Banks P., Valashin A., (2009), "Multi-Volume Analysis of Nucleic Acids Using the Epoch Spectrophotometer System", *Academic and Research Journal of the NAS of Ukraine*, 8 (2), 43-47.
- [67] Mebius L. J. , (1960), "A Rapid Method for the Determination of Organic Carbon in Soil", *Anal Chim. Acta*, 22, 120-124.
- [68] Tinsley J., (1950), "Determination of organic carbon in soils by dichromate mixtures", In *Trans. 4<sup>th</sup> Int. Congr. Soil Sci.*, 1, 161-169.
- [69] Dobbs R. A., Wise R. H., Dean R. B., (1972), "The Use of Ultraviolet Absorbance for Monitoring the Total Organic Carbon Content of Water and Wastewater", *Water Research*, 6 (10), 1173-1180.
- [70] Colombo P. , Griffoni M., (1998), "Ceramic Foams from a Pre-ceramic Polymer and Polyurethanes: Preparation and Morphological Investigations", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13, 195-199.
- [71] Plesch G., Gorbar M., Ulrich F. V., Jesenak K., Vargova M., (2009), "Reticulated Macro Porous Ceramic Foam Supported TiO<sub>2</sub> for Photocatalytic Applications", *Materials Letters*, 63, 461-463.
- [72] Salvo L., Martin G., Suard M., Marmottant A., Dendievel R., Blandin J., (2014), "Processing and Structures of Solids Foams", *C. R. Physique*, 15, 662-673.
- [73] Bienvenu Y., (2014), "Application and future of solid foams", *C. R. Physique*, 15, 719-730.
- [74] Jun I., Kong Y., Lee S., Kim H., (2006), "Reinforcement of a Reticulated Porous Ceramic by a Novel Infiltration Technique", *J. Am. Ceram. Socn*, 89, 2317-2319.
- [75] Allen T., (1981), "Particle Size Measurement Book", Chapman & Hall.
- [76] Zhang Z., Wang C. C., Zakaria R., Ying J. Y., (1998), "Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts", *The Journal of Physical Chemistry*, 102 (52), 10871-10878.
- [77] Zohuriaan M.J., Shokrolahi F., (2004), "Thermal Studies on Natural and Modified Gums", *Polymer Testing*, 23, 575-579.
- [78] Zhu X., Jiang D., Tan S., Zhang Z., (2001), "Improvement in the Strut Thickness of Reticulated Porous Ceramics", *Journal of American Ceramic Society*, 84, 1654-1656.
- [79] Inayat A., Freund H., Zeiser T., Schwieger W., (2011), "Determining the Specific Surface Area of Ceramic Foams: The Tetraikadecaedra Model Revisited", *Chemical Engineering Science*, 66, 1179-1188.

- [80] Konyar M., Yatmaz H.C., . Öztürk K, (2012), “Sintering Temperature Effect on Photocatalytic Efficiencies of ZnO/TiO<sub>2</sub> Composite Plates”, Applied Surface Science, 258, 7440–7447.
- [81] Topkaya E., Konyar M., Yatmaz H.C., (2014), “Pure ZnO and Composite ZnO/TiO<sub>2</sub> Catalyst Plates: A Comparative Study for the Degradation of Azo dye, Pesticide and Antibiotic in Aqueous Solutions”, Journal of Colloid and Interface Science, 430, 6-11.
- [82] Kocakusakoğlu A., Dağlar M., Konyar M., Yatmaz H. C., Öztürk K., (2015), “Photocatalytic Activity of Reticulated ZnO Porous Ceramics in Degradation of Azo Dye Molecules”, Journal of the European Ceramic Society, 35 ,2845–2853.

## ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Bayburt'ta doğdu. 2006 yılında Pendik (Yabancı Dil Ağırlıklı) Lisesi'ni bitirdikten sonra, 2007 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı. 2012 yılında Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2012 yılı güz döneminde, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2014 yılı Ocak ayından itibaren aynı bölümde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir.

## **EKLER**

### **Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar**

Kocakusakoğlu A., Dağlar M., Konyar M., Yatmaz H.C., Öztürk K., (2015), “Photocatalytic Activity of Reticulated ZnO Porous Ceramics in Degradationof Azo Dye Molecules”, Journal of the European Ceramic Society, 35 ,2845–2853.