

**METAL İYONLARI İLAVELİ NANOTÜP
TiO₂ FOTOKATALİZÖRLERİNİN KESİKLİ
REAKTÖRDE FOTOKATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Hakan KIZILTAŞ

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı
Prof. Dr. Taner TEKİN**

2014

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**METAL İYONLARI İLAVELİ NANOTÜP TiO₂
FOTOKATALİZÖRLERİNİN KESİKLİ REAKTÖRDE
FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Hakan KIZILTAŞ

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı**

**ERZURUM
2014**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**METAL İYONLARI İLAVELİ NANOTÜP TiO₂ FOTOKATALİZÖRLERİNİN
KESİKLİ REAKTÖRDE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Taner TEKİN danışmanlığında, Hakan KIZILTAŞ tarafından hazırlanan bu çalışma 01/07/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı - Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği (+3)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Taner TEKİN

İmza :

Üye : Prof. Dr. A. Kadir ÖZER

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ensan OĞUZ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 03/07/2014 tarih ve 27/848 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

METAL İYONLARI İLAVELİ NANOTÜP TiO₂ FOTOKATALİZÖRLERİNİN KESİKLİ REAKTÖRDE FOTOKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Hakan KIZILTAŞ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Taner TEKİN

Nanotüp TiO₂'ler, kimyasal stabilizeye, yüksek etkinliğe, düşük maliyete ve yüksek yüzey alanına sahip olduğundan fotoelektrot olarak kullanılmaya oldukça kullanışlıdır. TiO₂ bant aralığı geniş yarı iletken olduğu için güneş ışığının UV bölgesini absorplamaktadır, ancak ışık absorpsiyonunu görünür ışık bölgesine taşımak için metal/ametal iyonlarıyla katkılama gibi çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Bu tez kapsamında, nanotüp TiO₂'lerinin aktivite ve ışık absorpsiyon özellikleri metal-sülfür bileşikleriyle katkı ile iyileştirilmiştir. Fotokatalizörlerin yapısal özellikleri SEM ve XRD analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Nanotüp TiO₂'ler SILAR (Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu) yöntemi kullanılarak ZnS, SnS, AgS, CdS, ZrS ve NiS katkılamaları yapılarak modifiye edilmiştir. Hazırlanan nanotüpler SEM analizleriyle her bir fotokatalizör için nanotüplerin homojen oluşumu gözlenmiştir. Yine fotokatalizörlerin XRD analizleriyle, katkısız nanotüp TiO₂'lerden elde edilen en yüksek fotoakım yoğunluğu 60 µA/cm² iken, NiS/TiO₂ nanotüp görünür ışık altında en yüksek fotoakım yoğunluğunu göstermiştir ve 160 µA/cm² akım yoğunluğu elde edilmiştir. Son olarak, fotokatalizörlerin kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitelerini ölçmek amacıyla 20ppm'lik Methylene Blue boya çözeltisindeki bozunma, katkısız nanotüp TiO₂ fotokatalizörü için giderim %61,08 seviyesindeyken, en iyi giderim gösteren NiS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörü için %74,12 olarak bulunmuştur.

2014, 102 sayfa

Anahtar Kelimeler: TiO₂, nanotüp TiO₂, katkılı TiO₂ nanotüp

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES OF METAL IONS DOPED TiO₂ NANOTUBE IN THE BATCH REACTOR

Hakan KIZILTAŞ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Division of Process and Reactor Design

Supervisor: Prof. Dr. Taner TEKİN

TiO₂ nanotubes are very useful to be used as a photoelectrode because of its chemical stability, high activity, low cost and its high surface area. TiO₂ is absorbing in the UV region of the solar light due to wide band gap semiconductor, but various strategies have been developed such as doping TiO₂ with metal/nonmetal ions to extend the optical absorption into visible region. In this thesis, light absorption properties and activity of TiO₂ nanotubes enhanced by doping metal-sulphur composites. The structural and optical properties of these fabricated samples were characterized by using SEM and XRD analysis. TiO₂ nanotube arrays are modified with ZnS, SnS, AgS, CdS, ZrS and NiS doping by using SILAR method (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction). Prepared TiO₂ nanotubes for each sample by SEM analysis was observed formation of nanotubes homogeneously. While the highest photocurrent density is 60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ obtained from intrinsic TiO₂ nanotubes, NiS/TiO₂ nanotube showed the highest fotocurrent density under visible irradiation and 160 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ photocurrent density were obtained from NiS/TiO₂ nanotubes. Finally, the photocatalytic activity of samples in the batch reactor which has 20ppm Methylene Blue dye solution was measured, and while the rate of decomposition for intrinsic TiO₂ nanotubes was %61.08, the highest removal was showed by Ni/TiO₂ nanotubes with %74.12 the rate of decomposition.

2014, 102 pages

Keywords: TiO₂, nanotube TiO₂, doping TiO₂ nanotube

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Taner TEKİN'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Ayrıca çok değerli hocalarım Sayın Okt. Derya TEKİN, Sayın Arş. Gör. Selim ÇÖGENLİ ve Sayın Yük. Lis. Öğr. Serdar ARAL'a tüm yardımları ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Maddi manevi her türlü desteğini hiçbir zaman üzerimden esirgemeyen annem ve babama sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisansım esnasında burs sağlayan TÜBİTAK 2210-A burs programına teşekkürü borç bilirim.

Hakan KIZILTAŞ

Haziran, 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Nanoteknoloji	5
2.2. Fotokatalizör.....	6
2.3. Nanoyapılı TiO ₂	14
2.3.1. TiO ₂ 'in genel özellikleri	14
2.3.2. TiO ₂ 'nin yapısı	15
2.3.3. TiO ₂ 'nin fotokatalitik mekanizması	17
2.4. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler	21
2.4.1. Partikül boyutunun ve yüzey alanın etkisi	22
2.4.2. Metal iyonu veya metal-sülfür ilave edilmesi	24
2.4.3. Işık şiddetinin etkisi.....	26
2.4.4. Başlangıç kirlilik konsantrasyonunun etkisi.....	27
2.4.5. Su moleküllerinin etkisi.....	28
2.4.6. Fotokatalizör miktarının etkisi	30
2.5. Nanotüp TiO ₂ Fotokatalizörünün Kullanım Şekli ve Kullanım Alanları.....	32
2.5.1. Bakteri giderim uygulamaları.....	33
2.5.2. Pigment endüstrisi	33
2.5.3. Koku giderme etkisi	33
2.5.4. Hava temizleme etkisi	34
2.5.5. Atık suların temizlenmesi.....	34
2.6. TiO ₂ Nanotüp Üretimi	34

2.7. Sol–Jel Kaplama Yöntemi ile Metal İyonu veya Metal-Sülfür İlave Edilmesi	41
2.7.1. Sol-Jel yöntemi yardımıyla ince film kaplama teknikleri	43
2.7.1.a. Daldırarak kaplama (Dip Coating) tekniği	43
2.7.1.b. Döndürerek kaplama tekniği	44
2.7.1.c. Püskürterek kaplama tekniği	45
2.7.1.d. Kimyasal buhar biriktirme tekniği	45
2.7.1.e. Fiziksel buhar biriktirme tekniği	46
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	47
3.1. Materyal.....	47
3.1.1. Nanotüp TiO ₂ üretiminde kullanılan malzemeler	47
3.1.2. Metal iyonu ilaveli nanotüp TiO ₂ üretiminde kullanılan malzemeler	47
3.1.3. Fotoelektrokimyasal özelliklerin belirlenmesinde kullanılan malzemeler.....	47
3.1.4. Fotokatalitik aktivitelerin belirlenmesinde kullanılan malzemeler	48
3.1.5. Fotokatalizör karakterizasyonunda kullanılan cihazlar	49
3.1.5.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	49
3.1.5.b. X-Işını kırınımı (XRD).....	50
3.1.5.c. Dönüşümlü voltametri	50
3.2. Yöntem	51
3.2.1 Anodik oksidasyon yöntemiyle nanotüp TiO ₂ üretimi.....	51
3.2.1.a. Parlatma ve temizleme işlemi.....	51
3.2.1.b. Anodik oksidasyon işlemi	52
3.2.1.c. SILAR yöntemiyle Metal/TiO ₂ nanotüp fotokatalizör üretimi.....	53
3.2.2. Fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesinde kullanılan deney düzeneği.....	53
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	56
4.1. Fotokatalizörlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları.....	56
4.1.1. Nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün SEM analizi	56
4.1.2. ZnS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün SEM analizi	58
4.1.3. SnS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün SEM analizi	59
4.1.4. AgS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün SEM analizi.....	61
4.1.5. CdS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün SEM analizi	62

4.1.6. ZrS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün SEM analizi.....	64
4.1.7. NiS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün SEM analizi.....	65
4.2. Fotokatalizörlerin XRD Analizi	67
4.2.1. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanmış nanotüp TiO ₂ fotokatalizörlerinin XRD analizleri	67
4.2.2. ZnS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün XRD analizi	68
4.2.3. SnS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün XRD analizi	69
4.2.4. AgS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün XRD analizi	70
4.2.5. CdS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün XRD analizi.....	71
4.2.6. ZrS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün XRD analizi.....	72
4.2.7. NiS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün XRD analizi	73
4.3. Doğrusal Taramalı Voltametri Sonuçları	74
4.3.1. Nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün doğrusal taramalı analizi	74
4.3.2. ZnS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün doğrusal taramalı analizi	76
4.3.3. SnS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün doğrusal taramalı analizi.....	78
4.3.4. AgS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün doğrusal taramalı analizi	79
4.3.5. CdS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün doğrusal taramalı analizi	81
4.3.6. ZrS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün doğrusal taramalı analizi	82
4.3.7. NiS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün doğrusal taramalı analizi.....	84
4.4. Kesikli Reaktörde Fotokatalitik Aktivitelerin İncelenmesi.....	85
4.4.1. Nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	86
4.4.2. ZnS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi.....	87
4.4.3. SnS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi.....	88
4.4.4. AgS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi.....	89
4.4.5. CdS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi.....	90
4.4.6. ZrS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi.....	91

4.4.7. NiS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi.....	92
5. SONUÇLAR.....	94
KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ	102

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°	Derece
C	Santigrat
nm	Nanometre
β	Beta
θ	Kırınım açısı
λ	Dalga boyu
μ	Mikro

Kısaltmalar

CFC	Klorlorokarbonlar
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
MCT	Monoklortriazin
MPO	Mikro Plazma Oksidasyonu
NT	Nanotüp
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
TPC	Triklorprimidin
UV	Ultraviyole
VOC	Uçucu Organik Bileşikler

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. 2 nm çapa sahip DNA.....	6
Şekil 2.2. İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri	8
Şekil 2.3. n-Tipi ve p-Tipi yarı iletkenlere ait enerji seviyeleri.....	9
Şekil 2.4. Bir yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar	11
Şekil 2.5. Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjisi	12
Şekil 2.6. TiO ₂ yarı iletkene ait kristal formları.....	15
Şekil 2.7. Rutil ve Anataz TiO ₂ kristallerinde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları	16
Şekil 2.8. Fotokaliz ve fotosentez arasındaki ilişki	18
Şekil 2.9. TiO ₂ fotokatalizör yüzeyinde radikallerinin oluşumu	18
Şekil 2.10. İki yarı iletkenli bir sistemde yük transferi.....	26
Şekil 2.11. Hidrofilik bir yarı iletken yüzeyin oluşumu	29
Şekil 2.12. Hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerdeki temas açıları.....	30
Şekil 2.13. Anodizasyon işleminin şematik gösterimi.....	35
Şekil 2.14. Anodizasyon düzeneğinin şematik gösterimi	37
Şekil 2.15. Titanyum metalinin: (a) florür iyonu içermeyen (b) florür iyonu içeren elektrolitlerde anodizasyonu	38
Şekil 2.16. Elektrolit içerisinde florürlerin bulunduğu ve bulunmadığı durumlar için titanyumun anodizasyona ait karakteristik akım-zaman eğrileri buna ilişkin TiO ₂ morfolojisinin gelişimi eşit hızlarda TiO ₂ çözünmesi ve oluşumuyla karakterize edilen kararlı büyüme durumu	40
Şekil 2.17. Daldırma Kaplama Tekniğinin şematik gösterimi.....	44
Şekil 2.18. Döndürerek kaplama tekniğine ait şematik gösterim	45
Şekil 3.1. Methylene Blue boyasına ait spektrum analizi.....	49
Şekil 3.2. Anodizasyon öncesi temizlik aşaması	51
Şekil 3.3. Anodizasyon deney düzeneği	52
Şekil 3.4. Methylene Blue boyarmaddesinin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek.....	54

Şekil 3.5. Fotokatalitik bozunma reaksiyonu için deney düzeneği.....	55
Şekil 4.1. 1 saat anodizasyon sonrası 500°C sıcaklıkta kalsine edilen nanotüp TiO ₂ fotokatalizörüne ait SEM analizi.....	56
Şekil 4.2. 100000 büyütmede 1 saat anodizasyon sonrası 500°C sıcaklıkta kalsine edilen nanotüp TiO ₂ fotokatalizörüne ait SEM analizi ve çap hesabı.....	57
Şekil 4.3. 100000 büyütmede nanotüp TiO ₂ fotokatalizörüne ait EDS analizi	57
Şekil 4.4. 50000 büyütmede ZnS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi	58
Şekil 4.5. 50000 büyütmede ZnS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait EDS analizi.....	59
Şekil 4.6. 80000 büyütmede SnS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi	60
Şekil 4.7. 80000 büyütmede SnS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait EDS analizi.....	60
Şekil 4.8. 160000 büyütmede AgS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi	61
Şekil 4.9. 160000 büyütmede AgS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait EDS analizi	62
Şekil 4.10. 80000 büyütmede CdS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi.....	63
Şekil 4.11. 80000 büyütmede CdS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait EDS analizi	63
Şekil 4.12. 80000 büyütmede ZrS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi.....	64
Şekil 4.13. 80000 büyütmede ZrS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait EDS analizi	65
Şekil 4.14. 80000 büyütmede NiS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi	66
Şekil 4.15. 80000 büyütmede NiS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait EDS analizi	66
Şekil 4.16. Ti levhaya, 500°C, 550°C, 600°C ve 650°C’de kalsine edilmiş nanotüp TiO ₂ ’ye ait XRD diyagramı	68
Şekil 4.17. 0,025 M ZnS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait XRD diyagramı	69
Şekil 4.18. 0,025 M SnS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait XRD diyagramı.....	70
Şekil 4.19. 0,025 M AgS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait XRD diyagramı	71
Şekil 4.20. 0,025 M CdS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait XRD diyagramı	72
Şekil 4.21. 0,025 M ZrS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait XRD diyagramı	73
Şekil 4.22. 0,025 M NiS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait XRD diyagramı.....	74
Şekil 4.23. 1 saat anodizasyon sonrası nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	75
Şekil 4.24. 1 saat anodizasyon sonrası nanotüp TiO ₂ fotokatalizörünün ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	75

Şekil 4.25. 0,025 M ZnS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	77
Şekil 4.26. 0,025 M ZnS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	77
Şekil 4.27. 0,025 M SnS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	78
Şekil 4.28. 0,025 M SnS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	79
Şekil 4.29. 0,025 M AgS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	80
Şekil 4.30. 0,025 M AgS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	80
Şekil 4.31. 0,025 M CdS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	81
Şekil 4.32. 0,025 M CdS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	82
Şekil 4.33. 0,025 M ZrS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	83
Şekil 4.34. 0,025 M ZrS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	83
Şekil 4.35. 0,025 M NiS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	84
Şekil 4.36. 0,025 M NiS/TiO ₂ nanotüp fotokatalizörüne ait ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi	85
Şekil 4.37. Nanotüp TiO ₂ fotokatalizörü üzerinde Methylene Blue boyarmaddesinin bozunması	87
Şekil 4.38. Nanotüp TiO ₂ fotokatalizörüyle ZnS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği	88
Şekil 4.39. Nanotüp TiO ₂ fotokatalizörü ile SnS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği	89

Şekil 4.40. Nanotüp TiO ₂ fotokatalizörü ile AgS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği.....	90
Şekil 4.41. Nanotüp TiO ₂ fotokatalizörü ile CdS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği.....	91
Şekil 4.42. Nanotüp TiO ₂ fotokatalizörü ile ZrS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği.....	92
Şekil 4.43. Nanotüp TiO ₂ fotokatalizörü ile NiS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği.....	93

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Methylene Blue'nun kapalı ve açık formülleri.....	48
Çizelge 4.1. Boya çözeltilisine ait nanotüp TiO ₂ fotokatalizörü, ZnS, SnS, AgS, CdS, ZrS ve NiS katkılı nanotüp TiO ₂ fotokatalizörlerin deneme sonuçları	86

1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojik gelişmelerin artmasıyla birçok endüstri dalında gelişmeler olmuş ve bu gelişmeler farklı kirliliklerin meydana gelmesine neden olmuştur. Farklı endüstri kuruluşlarının (kâğıt, boya, kozmetik, tekstil vs.) sebep olduğu endüstriyel kirlilikler ve atmosferin her geçen gün biraz daha fazla kirlenmesi, ekosistemin sürekli temiz tutulmasını zorunlu hale getirmektedir. Endüstriyel atıklarda bulunan zararlı boyarmaddeler, bakteriler, kötü kokular, nikotin, is tabakaları hatta virüsler gibi organik kirlilikler son derece etkin olan yeni teknolojiler sayesinde uygun mekanizmalarla giderilebilir duruma getirilebilmektedir. Endüstriyel atıklarda bulunan organik maddeler ve ağır metal iyonların hemen hepsi kanserojen özellikte olmalarının yanı sıra, son derece kararlı yapıda olmaları nedeniyle çok büyük bir tehlike oluşturmaktadırlar. Bu kirliliklerin büyük bir bölümü, özellikle boyarmaddeler, genel manada biyolojik parçalanmaya karşı da son derece dirençlidirler. Bundan dolayı boyarmaddelerin, bilinen biyolojik prosesler ile uzaklaştırılmaları da son derece zor olmaktadır. Buna rağmen, adsorpsiyon, klorlama, ozonlama ve mikrofiltrasyon gibi değişik kimyasal, fiziksel ve biyolojik prosesler günümüzde endüstriyel atıkların buldukları ortamların temizlenmesinde hâlâ yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak bazılarında dozun çok iyi ayarlanmasındaki güçlük, bazılarında maliyetin yüksek olması ve “ikincil bir kirlilik ortamı” oluşturmalarından dolayı etkin yöntemler olamamaktadırlar. Bu nedenle, endüstriyel atıklardaki, ekosisteme zarar veren kirliliklerin uzaklaştırılması için etkin metot ve maddelere ihtiyaç bulunduğundan, etkin alternatif çözüm yöntemlerinin ortaya konması ve yeni malzemelerin sentezlenmesi üzerinde en çok çalışılan konulardan biridir.

Son yıllarda en etkin alternatif yöntemin “fotokatalizleme” olduğu belirlenmiştir. Bu yöntem, UV ışığıyla aktif hale getirilmiş bir yarı iletken ile atık sulardaki zararlı maddelerin buldukları ortamda “parçalanarak” zararsız ürünlere (su, karbon dioksit, mineral tuzlar vb.) dönüşmesini içermektedir. En uygun yarı iletkenin ticari olarak satılan TiO_2 (titanyum(IV) dioksit)’in olduğu belirlenmiştir. Fotokatalizör olarak etkin bir şekilde kullanılıyor olmasına rağmen, ticari anlamda TiO_2 olan ilgi yavaş yavaş

azalmaktadır. Çünkü çözelti ortamındaki ayrıştırma işleminin ardından çözülden ayrıştırılması oldukça güçtür. Filtrasyon yöntemleri ile ortamdan uzaklaştırılmasına çalışılsa da, tamamen uzaklaştırılamaması zamanla miktarlarındaki azalmaya ve aktivitelerinde düşmelere neden olmaktadır. Bu sorunların aşılabilmesinin en uygun yolu, ince film fotokatalizörlerin kullanılması olmuştur. İnce film katalizörlerinin, suyu seven yani süper-hidrofilik ve etkin fotokatalitik özelliklerinden dolayı, nano boyuta sahip TiO_2 içeren ince filmler, “kendi kendini temizleyen, buğulanmayan ve antibakteriyel yüzeylerin oluşturulması ve koku önleme” gibi birçok ileri düzeyde özelliklere de sahip olmalarından dolayı, son derece büyük bir ilgi odağı olmuştur. Bu filmler, UV ışını altında, yüzeye tutunan organik kirliliklerin parçalanmasını ve su moleküllerinin yüzeye ince film şeklinde dağılmasından dolayı yüzeyden kolayca akarak uzaklaşmalarını sağlayarak, yüzeyin kendi kendini temizleyebilmesine olanak sağlamaktadır. İnce filmlerin oluşturulmasında en önemli adım olarak, nano boyuta sahip TiO_2 partiküllerinin uygun bir çözelti içerisinde şeffaf bir şekilde sol oluşturması gerekmektedir. Ticari olarak satılan TiO_2 partikülleri ile herhangi bir yüzeyi şeffaf bir şekilde kaplamada kullanılan sollar oluşturulamadığından bu amaçla kullanımları uygun değildir, çünkü kaplamalar şeffaf olmamaktadır. İleri düzeyde etkin fotokatalitik aktivite göstermesi istenen şeffaf ince filmlerin oluşturulabilmesi için, öncelikle en uygun bir sentez yöntemi bulmak ve amaca göre gerek polar, gerekse apolar çözelti sisteminde şeffaf sol oluşturabilecek nano boyuta sahip saf kristal formda TiO_2 partiküllerinin sentezlenmesi gerekmektedir (Sayılkan 2007a).

Nano boyuta sahip TiO_2 partiküllerinin sentezi için; sol-jel, anorganik tuzların hidrolizi, ultrasonik teknik, mikroemülsiyon ve hidrotermal yöntem gibi, polar ve apolar çözücü sistemlerinin kullanıldığı çok değişik yöntemler literatürde yer almaktadır. Hidrotermal yöntem dışında diğer sentez yöntemlerinde, kristal formda nano boyuta sahip TiO_2 partiküllerinin sentezi oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir ($>500^\circ C$). Bu sıcaklık, nano TiO_2 partiküllerinin polar veya apolar çözücü içerisinde şeffaf sollarının oluşturmasını sağlayan polar veya apolar organik grupların, TiO_2 yüzeyinden tamamen uzaklaşmasına neden olmaktadır.

Atık sularda bulunan zararlı organik maddelerin “fotokataliz” ile zararsız ürünlere dönüştürülmesine ilişkin yapılan çalışmaların çoğunda, fotokatalitik aktivitenin sağlanması için UV ışınları kullanılmaktadır. Işın etkisi ile fotokatalitik aktivite gösterecek olan maddenin elektronları uyarılmaktadır. Elektriksel iletkenlik, atomun valans bandında bulunan elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşur. İletken maddelerde bu iki bant birbirleriyle birleşirken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir boşluk mevcut olup, “bant boşluk” enerjisi (E_b) olarak tanımlanır. Elektronun aşması gereken bant boşluk enerjisinden dolayı, elektronların bir banttan diğerine geçmesi oldukça zorlanmış koşullar gerektirmektedir. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların valans bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Fotokatalizde, yarı iletken madde olarak metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Eğer, $h\nu$ enerjili bir foton ($h\nu=E_b$ veya $h\nu>E_b$) yarı iletken tarafından soğurulursa, valans bandında bulunan elektronlar, iletkenlik bandına geçerek yarı iletken uyarılır. Uyarılma sonucunda, valans bandında pozitif elektron boşluğu (h_{DB}^+) oluşurken, iletkenlik bandında da elektron yoğunluğu (e_{IB}^-) oluşur. Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar birlikte, redoks reaksiyonlarında yer alırlar. Bunlar genellikle e_{IB}^-/h_{DB}^+ (elektron/boşluk) çifti olarak tanımlanır ve gösterdikleri redoks özellikleri sayesinde, yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesinde son derece önemli bir rol oynar. Fotokataliz çalışmalarında birçok metal oksit yarı iletkenin, katalitik amaçla kullanılması çalışılmış olmasına rağmen, 1970’li yıllardan itibaren en fazla ilgi çeken ve üzerinde en fazla çalışılan fotokatalizörün TiO_2 olduğu bilinmektedir. Buradaki en önemli etken, yarı iletkenlerin sahip olduğu “bant boşluk” enerjisidir. TiO_2 ’in fotokatalitik aktivitesi, Fujishima ve arkadaşlarının UV ışınları etkisi ile TiO_2 partiküllerinin bulunduğu bir ortamda, sudan hidrojen elde etmeye yönelik yaptıkları bir çalışmada tesadüfen ortaya çıkarılmıştır. “Honda-Fujishima” etkisi olarak bilinen bu çalışma, fotokataliz tarihinin de başlangıcını oluşturmuştur. Başarılı sonuç elde edilince, TiO_2 ’in organik molekülleri parçalayacağı fikri ortaya çıkmış ve bu amaçla detaylı bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır.

TiO₂ anataz, broksit ve rutil olmak üzere üç kristal yapıya sahip bir yarı iletkenidir. Hem bant boşluğu enerjisinin değeri hem de bu enerji aralığının konumu, fotokatalitik uygulamalarda, anataz kristal yapısındaki titanyum dioksitin yarı iletken olarak en fazla çalışılan bileşikler arasında yer alması sağlamıştır.

Son yıllarda, “görünür bölge” ışınları ile çok etkin bir şekilde fotokatalitik aktiviteye sahip yarı iletkenler sentezlenerek uygulanmaları oldukça popüler bir hale gelmiştir. Çünkü yarı iletken bir maddenin çok geniş bir yelpazede fotokatalitik etki gösterebilmesi için sadece UV ışınının kullanılması, “fotokataliz” in ekonomik bir yöntem olmasını engellemektedir. Güneşten gelen ışınların çok büyük bir kesrinin “görünür bölge ışınları” olduğundan dolayı, bu ışınlarla etkin bir fotokatalitik aktivite gösterecek yarı iletkenlerin elde edilmesi, bu önemli sorunu ortadan kaldıracaktır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, bu amaca uygun bir fotokatalizör elde etmek de mümkün olamamıştır.

Bir yarı iletkenin, görünür bölge ışınları ile katalitik aktivite gösterebilmesi için sahip olduğu bant enerji aralığının değiştirilmesi gerekmektedir. Bunun için, genellikle yarı iletkenin sentez aşamasında farklı geçiş metal iyonları veya ametaller, değişik oranlarda ilave edilmektedir. Böylece kristal yapıda oluşturulan ikinci bir madde, yarı iletkenin katalitik aktivitesini, olumlu ya da olumsuz yönde önemli ölçüde etkilemektedir. Bu tür yarı iletkenler arasında yine en fazla sentez edilerek çalışılan titanyum(IV) dioksit olmuştur. Sentez için kullanılan maddelerin büyük bir çoğunluğu, titanyum alkoksitlerden oluşurken, az da olsa titanyum tuzları da kullanılır. Titanyum alkoksitler, organik çözücü içerisinde kolayca sol oluşturabilmekte, bunun da kontrollü hidroliz-kondenzasyon tepkimeleri sonucu oksit yapısına dönüştürülmesi son derece kolay olmaktadır. Fotokatalitik aktiviteye sahip malzemelerin kullanım amaç ve yerine bağlı olarak, hem UV hem de VIS ışın altında tekrar tekrar kullanılarak aktivite göstermesi çok önemlidir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Nanoteknoloji

En az bir boyutu nanometre ölçeğinde olan materyal ve aletlerin tasarımı, sentezi, karakterize edilmesi ve uygulanmasıyla ilgili mühendislik ve bilim dalı şeklinde tanımlanır. Nanoteknoloji mevcut teknolojilerin daha ileri düzeyde duyarlılık ve küçültülmesine dayalı olarak hızla ortaya çıkan teknolojidir. Nanoteknoloji ölçü olarak nanometre (nm) adı verilen bir ölçme birimini kullanır. Nano terimi (bodur anlamına gelen Yunanca nanos kelimesinden türetilmiştir), bir metrenin milyarda biri veya milimetrenin milyonda biri anlamına gelmektedir. Bu da yaklaşık on hidrojen atomunun genişliğine eşit olmaktadır. Bir nanometre içine yan yana 2-3 atom sığdırılabilir. İnsanın saç teli çapının ortalama 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha iyi anlaşılır (Kayır ve Baççıl 2010). Nanometre boyuta örnek olarak DNA verilebilmektedir. Bir DNA çift helix yaklaşık 2 nm çapa sahiptir.

Nanoteknoloji, maddenin atomlarını seçici bir şekilde düzenleyerek, metalden seramiğe, polimerden yarı iletken, camdan kompozitlere kadar her şeyi alışılmışın dışında bir performans göstererek yapılandırmaktadır. Nanoteknoloji genel amaçlı teknoloji olarak adlandırılır. Çünkü gerçekleştirildiği zaman nanoteknoloji neredeyse bütün sektörlerde ve toplumun her alanında önemli bir yeri olacaktır. Nanobilim ve nanoteknoloji, bilişim ve haberleşmeden başlayıp savunma sanayi, uzay ve uçak teknolojileri, moleküler biyoloji ve gen mühendisliğine kadar uzanan çok çeşitli alanlarda hızla hayatımıza girmektedir (Şahin 2009).



Şekil 2.1. 2 nm çapa sahip DNA

Şekil 2.1 2 nm çapa sahip DNA nanoteknoloji, atomları ve molekülleri tek tek işleme ve yeniden düzenleme yoluyla kullanışlı, materyal, araç ve sistem oluşturma sanatı ve bilimidir. Bu konuda Amerika ve Japonya başta olmak üzere, dünyadaki birçok gelişmiş ülkede büyük bütçelerle araştırma laboratuvarları kurulmuştur. Nanoteknoloji kullanılarak üretilen cihazların daha sağlam, kaliteli, uzun ömürlü, ucuz, hafif, küçük, fonksiyonlu ve kullanımının kolay olması amaçlanmaktadır. Nanoteknoloji 0,1 nanometreden (hidrojen atomunun büyüklüğü) 100 nanometreye (bir virüsün büyüklüğü) kadar olan uzunluk ölçülerindeki araştırmaların ve teknolojik gelişmelerin eşsiz yapı, araç ve sistemler meydana getirmek için kullanılmaktadır. Dolayısıyla, maddenin atomlarını seçici bir şekilde düzenleyerek, metalden seramiğe, polimerden yarı-iletken, camdan kompozitlere kadar her şey alışılmışın dışında bir performans gösterecek şekilde yapılandırılmaktadır. Metaller daha güçlü ve hafif, seramik daha esnek ve plastik daha iletken bir hale getirilebilir (Uldrich and Newberry 2005).

2.2. Fotokatalizör

Fotokatalizör iki kelimeden oluşan bir terimdir; “foto” ve “katalizör”. Katalizör, kimyasal tepkimelerin daha düşük ısılarda ve daha hızlı oluşmasını sağlayan, kimyasal olaya katılmayan, yok olmayan ve değişime uğramayan maddelere denir. Etkinleştirme ısını düşürerek, tepkime (reaksiyon) hızını artırır. Genelde, fotokatalizör, ışınları kullanarak kimyasal tepkimelerin hızını artıran veya etkinleştiren maddelere denilir. Fotokatalizör, ortamda bulunan organik bileşiklerini parçalayarak, yukarıda bahsedilen bir

seri sorunun çözümünde etkili bir yol olarak ortaya çıkmıştır. Fotokatalizör, UV ışığın etkisi ile yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) bir tabaka oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir.

Yüzeğe yapışan organik bileşikler, bu yükseltgen toz yardımıyla kolaylıkla bertaraf edilebilmektedir. Fotokatalizör, ışık yolu ile aktifleşen bir katalizördür. Işığı absorbe ederek yüksek enerjili bir hale gelir ve bu enerjiyi reaktif maddelere transfer ederek kimyasal tepkimeyi başlatır. Bir metal kompleksi yâda yarı iletken bir madde Fotokatalizör olarak kullanılabilir. GaP, GaAs, CdS, SrTi₃ ve ZnO, Fe₂O₃, WO₃ yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılan maddelerdendir. Uygulamada fotokatalizör olarak en çok kullanılan madde TiO₂'dir. TiO₂ ışık etkisi ile elektronlar ve küçük delikler oluşturur. Yapı içerisindeki bu küçük delikler oldukça yükseltgen olup, dioksinler de dâhil organik kirleticilerin hemen hemen hepsini su ve karbon dioksit parçalar. Fotokatalitik tepkimelerin koku giderme, antibakteriyal, gaz karışımlarının işleme tabi tutulması, kendi kendini temizleme ve su arıtımı gibi farklı konularda kullanımı mümkündür.

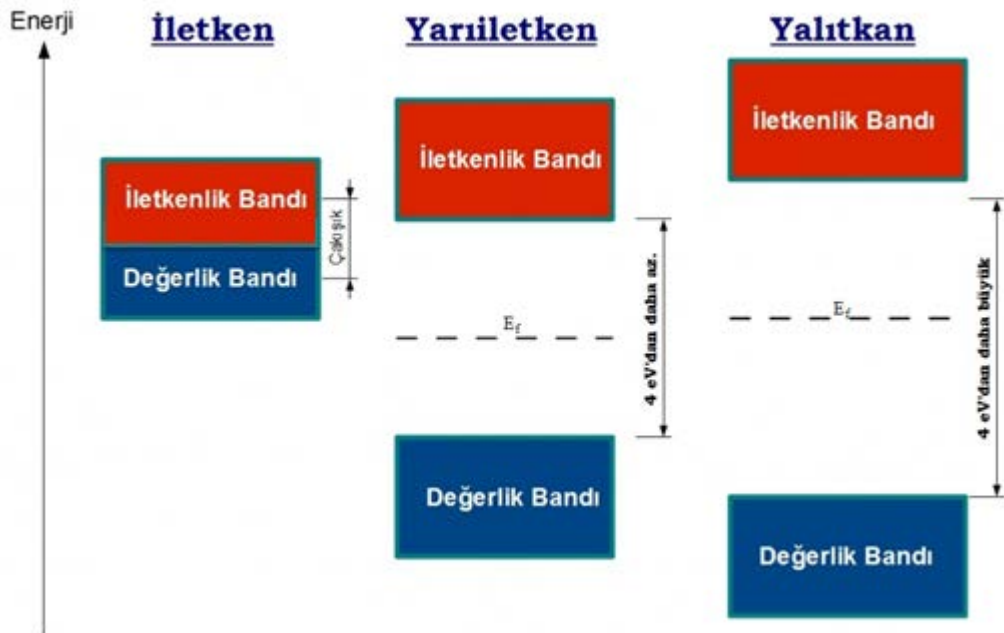
İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gereklidir:

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

İdeal bir fotokatalizörden bahsetmek için yukardaki özelliklerin her birini sağlaması gerekmektedir. Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde, fotokatalizör ara yüzeyde ve

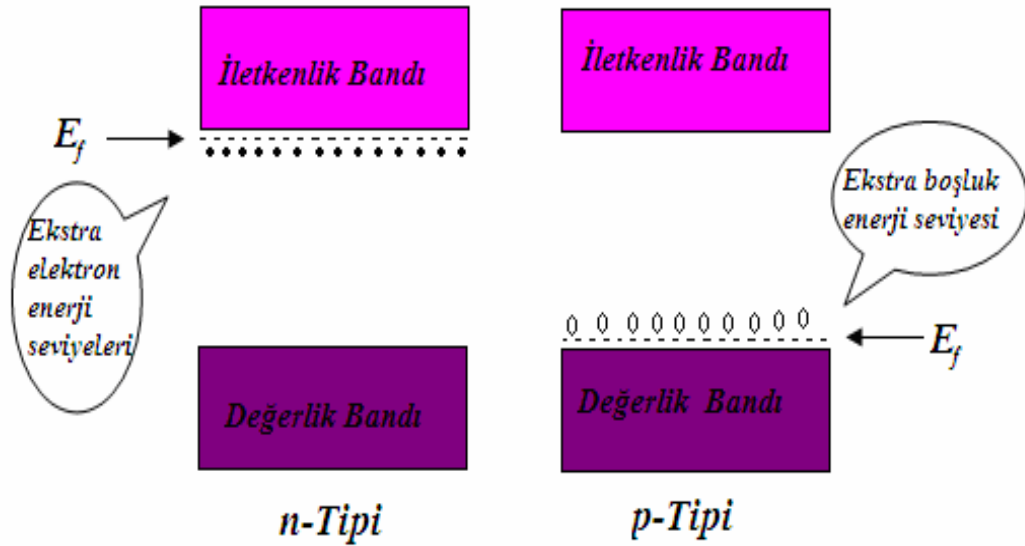
yüzeyinde gerçekleşir (Mylonas and Papaconstantinou 1994). Heterojen fotokatalizörler tam yükseltgenme, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, suların ve değişik yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin, kötü kokuların katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi birçok amaca yönelik tepkimelerde kullanılmaktadır. Bu tepkimelerin yer aldığı teknoloji ise, gelişmiş yükseltgenme teknolojileri (advanced oxidation technologies–AOT) olarak tanımlanmaktadır. Heterojen fotokatalizörler normal olarak katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeyinde, gaz faz, sulu çözelti veya saf organik sıvı faz gibi değişik ortamlarda etkili olabilirler. Heterojen fotokatalizörler olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yarı iletken maddeler, “bant teorisi” ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar (Lubkin 1996).

Elektronların valans bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etmen ışık ise bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilir. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2. İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri

Bant teorisine göre, değerlik(valans) bandı uygulanacak bir dış etki ile uyarılabilecek elektronlarla dolu enerji seviyesi olarak, iletkenlik bandı ise, elektronlar uyarılıncaya kadar boş kalan enerji seviyesi olarak tanımlanır. Şekil 2.2’de gösterilen E_f , bant enerji aralığının ortasındaki enerji seviyesidir. Bu enerji seviyesi, yarı iletkenin sentez aşamasında ilave edilen herhangi bir katkı maddesinin türüne ve derişimine göre değişmektedir. İlave edilen katkı maddesinin (genellikle geçiş metal iyonu ve az da olsa ametaller) türüne göre yarı iletken, n-tipi veya p-tipi yarı iletken özelliği kazanmaktadır. Bu iki tip yarı iletken için enerji aralıkları Şekil 2.3’de gösterilmektedir.



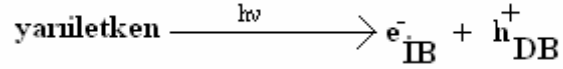
Şekil 2.3. n-Tipi ve p-Tipi yarı iletkenlere ait enerji seviyeleri

Bu tip yarı iletkenler için E_f olarak tanımlanan enerji seviyesi,

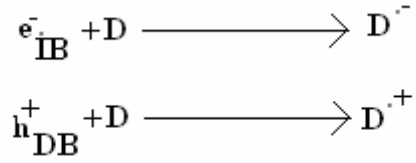
$$E_f = E_i + k_b T \ln \frac{N_d}{N_i}$$

eşitliği ile hesaplanmaktadır. Bu denklemdeki E_f enerji seviyesini, E_i başlangıç enerjisini, k_b Boltzman sabitini, T sıcaklığı (K), N_d elektron vericilerin derişimini ve n_i taşıyıcıların başlangıç yoğunluğunu ifade etmektedir. Bunun gibi, n-tipi yarı iletkenler için, enerji seviyesi iletkenlik bandına doğru hafifçe yükselir.

Bir yarı iletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton ($h\nu$) ile temas ettiğinde, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e_{IB}^-) değerlik bandında ise elektron boşluğu (h_{DB}^+) oluşur.



Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir. Bu elektron boşlukları ve uyarılan elektronlar,

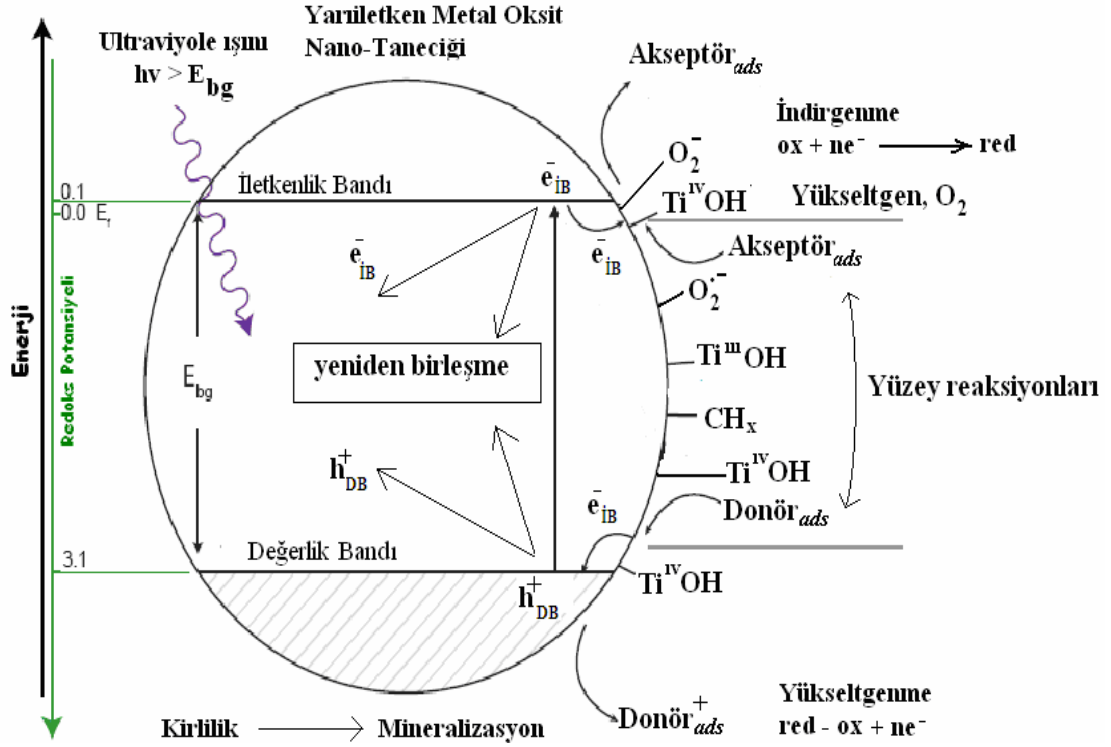


şeklinde gösterilen redoks reaksiyonlarında birlikte yer alırlar (Fox and Dulay 1993). Yani, uyarılan elektronlar indirgen olarak, elektron boşlukları ise yükseltgen olarak davranmaktadır. Bir yarı iletkende elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır (Linsebigler *et al.* 1995). Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir. Bu açıklamalar altında, bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir (Herrman 1999):

- Fotokatalizörün foton absorpsiyonu sonucu uyarılması,
- Reaktantın sıvı fazdan katalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu,
- Adsorpsiyon fazında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi,
- Fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin desorpsiyonu.

Fotokatalitik reaksiyon, katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda, reaktantın katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlayıp, parçalanma olayı sona erinceye kadar

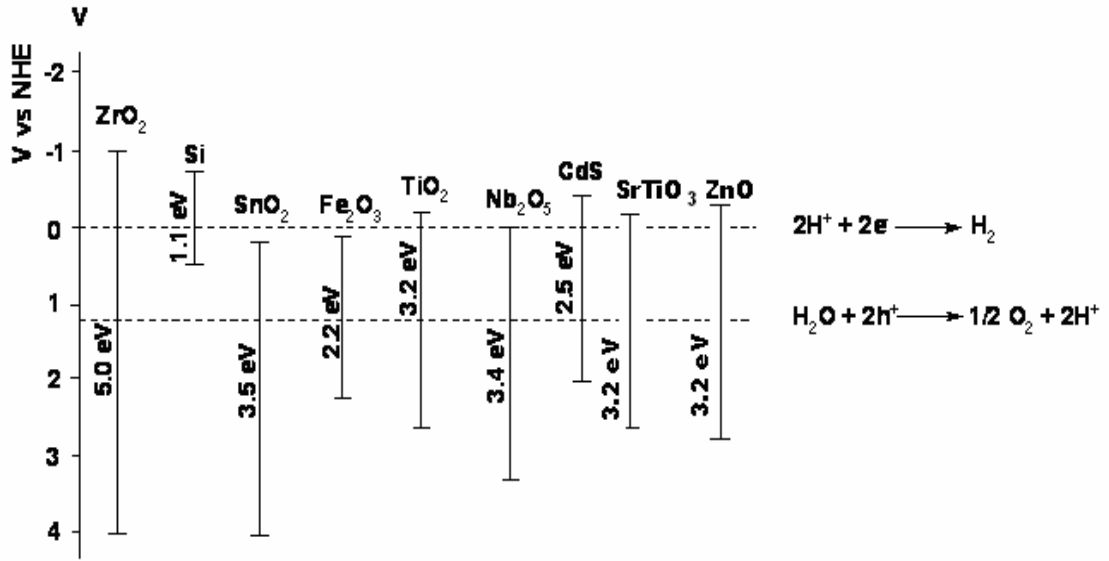
devam eder. Yarı iletkende elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen yükseltgenme, indirgenme ve elektronun değerlik bandına geri dönerek elektron boşluklarını yeniden doldurması gibi reaksiyonlar Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Bir yarı iletken yüzeyinde elektronun uyarılması sonucu gerçekleşen reaksiyonlar

Uyarılan elektron indirgenme reaksiyonunda görev alırken, boşluk yükseltgenme reaksiyonunda görev alır. Ancak redoks reaksiyonları dışında, e_{IB}^- ve h_{DB}^+ birleşerek yarı iletkenin tekrar temel hale geçmesine de neden olabilir. Bu reaksiyon sonucu katalizörün aktivitesi düşer. Fotokatalitik etkinlikte, uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi, sadece indirgenme reaksiyonunu değil, değerlik bandındaki boşluğun yükseltgenme reaksiyonunu da etkiler. Ayrıca elektronun değerlik bandına geri dönme hızının, elektron-boşluk çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik reaksiyonun maksimum etkinliği hakkında bilgi verir.

Yarı iletken fotokatalizör olarak oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfidler kullanılmaktadır (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , CdS , SnO_2 vb.). Bant boşluğu enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde çok önemli rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, uyarılan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar (h^+_{DB}) oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır. Şekil 2.5’de bu yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri görülmektedir.



Şekil 2.5. Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjisi

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

Şekil 2.5’de görülen bant enerji düzeyleri, suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerleri ile karşılaştırılarak verilmiştir. Elektron transferinin gerçekleşmesi için, fotokatalizör yüzeyine adsorplanan maddenin indirgenme potansiyeli, yarı iletkenin iletkenlik bant potansiyelinden düşük olmalıdır. Elektronun uyarılması sonucu değerlik bandında oluşan boşluğun enerji seviyesi ise, suyun yükseltgenme potansiyelinden daha büyük olmalıdır ki ancak bu koşulda elektroliz olayı gerçekleşebilir.

Bazı yarı iletkenler kimyasal olayları katalizleyecek veya hızlandıracak yeterli bant boşluk enerjisine sahip olmalarına rağmen çeşitli nedenlerle fotokatalizör olarak kullanılmazlar. Örneğin; ZrO_2 ’in bant boşluk enerjisi, suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekilde oldukça büyük olarak görülmektedir (5eV). Fotokatalizörün uyarılması için gerekli olan enerji arttıkça, onu uyaracak olan fotonun dalga boyu küçülmekte ve elektromanyetik spektrumun uzak ultraviyole bölgesine doğru kaymaktadır (Karunakaran and Senthilvelan 2005) bu da fotokatalizörün uygulama alanlarını kısıtlamaktadır.

CdS’nin bant boşluğu enerjisi 2,5 eV değerinde ve suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekildedir. Ancak bu bileşiğin ışık ile uyarılması sonucu, iletkenlik bandına geçen elektronun, iletkenlik bandında kalma süresi oldukça kısadır (Reutergardh and Iangphasuk 1997). Uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi arttıkça fotokatalitik etkinlik artacağından, kadmiyum sülfürün fotokatalizör olarak etkin bir şekilde kullanılamayacağı söylenebilir.

Fotokatalizörlerin redoks potansiyelleri, sahip oldukları bant boşluk aralığında olmalıdır ki, bu durum; Şekil 2.5’de görüldüğü gibi sadece titanyum (IV) oksit, stronsiyum titanat ($SrTiO_3$) ve çinko oksit (ZnO)’de görülmektedir. Bu oksitler, bazı organik kirliliklerin parçalanmasında ve UV ışığıyla suyun parçalanmasıyla hidrojen ve oksijen üretiminde kullanılmaktadır (Kato and Kudo 2002).

ABO₃ yapısında ve (A: Toprak alkali metal ve B: Geçiş metali) yüksek saflıkta olan perovskit oksit tozlar, yaygın olarak elektro optik malzemelerin, ince film elektronik bileşenlerin ve yoğun ferroelektrik malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca perovskitlerin yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinde iyi bir katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir (Lennikov *et al.* 2007). Yaygın olarak titanatların (MTiO₃; M: iki değerlikli metal) hazırlanması, metal karbonat ve titanyum oksitin 1000°C'nin üzerinde kalsinasyon ve sürekli öğütülmeyi gerektirmektedir (Mo and Ching 1995). Bu oksitlerin sentezi ucuz, basit ve kolaydır. Ancak, hazırlanan bu malzemeler, yaklaşık 1 m²/g kadar küçük olan yüzey alanına ve oldukça düşük homojenliğe sahip oldukları için, katı başlatıcıyla aralarındaki reaksiyonu tamamlayamazlar (Arai *et al.* 1986). ZnO ise sulu ortamda uzun süre kararlı olamadığı ve hidroksitine(Zn(OH)₂) dönüştüğü için kullanılamamaktadır.

Ayrıca, Şekil 2.5'de görülen yarı iletkenlerden bazıları, sulu ortamda uzun süre kararlı olamamaktadır. Hatta n-Si örneğinde olduğu gibi, bazı durumlarda foto yükseltgenme kinetikleri de zayıf olabilmektedir. Örneğin, Fe₂O₃ foto katodik korozyona uğrarken, metal sülfürler foto anodik korozyona uğradıkları için kararsızdırlar (Fox and Dulay 1993). Diğer bütün metal oksitlerin fotokatalizör olarak kullanılmasındaki eksiklikleri değerlendirildiğinde, en etkin olanının (bant boşluğu enerjisinin değeri, bu enerji aralığının pozisyonu ve daha sonra anlatılacak olan birçok faktör açısından) TiO₂ olduğu net bir şekilde görülmektedir.

2.3. Nanoyapılı TiO₂

2.3.1. TiO₂'in genel özellikleri

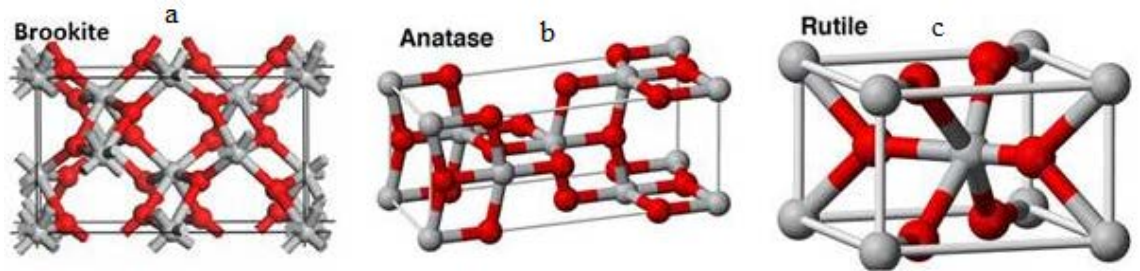
Titanyum yerkabuğunda en çok bulunan dokuzuncu metaldir. Bu, geniş üretim alanları düşünüldüğünde en önemli faktörlerdendir. Ayrıca titanyum dioksitin bol miktarda bulunmasının yanı sıra çok amaçlı ve en geniş kullanım alanına sahip fotokatalizördür. TiO₂'nin kırılma indisinin oldukça yüksek olması sebebi ile boyar madde olarak boya, plastik, kâğıt, mürekkep, kauçuk, sentetik fiberler, seramikler, gıda maddeleri,

elektronik parçaları, ilaç, diş macunları ve kozmetik sanayisinde oldukça fazla kullanım alanı vardır (Richter 2008). Titanyum dioksitin kimyasal maddelere dayanıklılığının çok fazla olması, toksit özelliğinin olmaması, maliyeti düşük ve daha birçok olumlu özellikleriyle de kullanım alanı gittikçe artmaktadır.

Ayrıca TiO_2 heterojen katalizör, hidrojen ve elektrik enerjisi üreten güneş pillerinde, fotokataliz, gaz sensörü, korozyon korumalı kaplamalarda, seramiklerin optik kaplamalarında ve elektrikli cihazlarda varistör olarak kullanılır. Bununla birlikte, yerbilimde ve kemik naklinde biyolojik kemik naklinde biyolojik uyumluluğu dolayısıyla önemli bir rol oynamaktadır (Çolak 2008). Fotoelektrik ve kimyasal özellikleri, TiO_2 'nin üzerinde geniş araştırma yapılan diğer alanlardan biridir. İlk defa Fujishima and Honda'nın (1972), TiO_2 elektrotu üzerinde herhangi bir dış etmen olmadan gerçekleştirdikleri suyun fotolizi üzerinde yapmış oldukları çalışmada, yüzeydeki kusurların suyun H_2 ve O_2 'ye ayrışmasındaki esas rolü oynadığı gösterilmiştir.

2.3.2. TiO_2 'nin yapısı

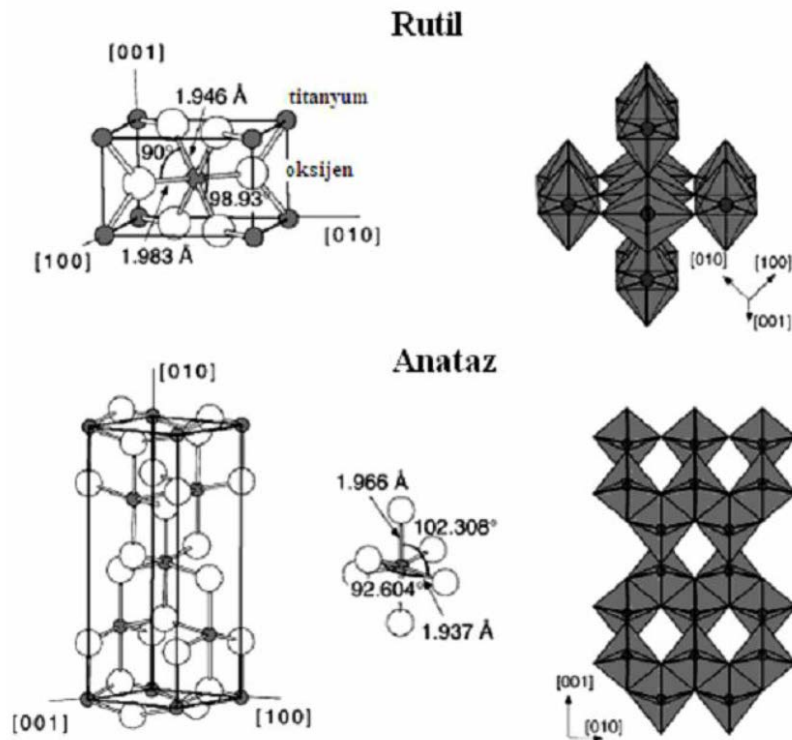
TiO_2 başlıca anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı fazda kristalleşmektedir. Rutil tetragonal yapıda kararlı bir faz iken anataz ve brokit yarı kararlı yapıda ve anataz tetragonal, brokit ortorombik fazda kristalleşmiştir (Chang 2004). Şekil 2.6'te sırayla, brokit, anataz ve rutil kristallerinin birim hücrelerini göstermektedir.



Şekil 2.6. TiO_2 yarı iletkenine ait kristal formları
(a) brokit (b) anataz (c) rutil

Hepsi oktahedral TiO_6 yapısını içermektedir, fakat bağ bağlanmaları farklıdır ve bu da fazların farklılığını göstermektedir. Örneğin rutilin latis sabitleri $a=4.59 \text{ \AA}$, $c=2.96 \text{ \AA}$ iken anatazın latis sabitleri $a= 3.79 \text{ \AA}$ ve $c=9.51 \text{ \AA}$ 'dır. Brokitte ise $a= 5.43 \text{ \AA}$, $b=9.16 \text{ \AA}$ ve $c=5.13 \text{ \AA}$ olmaktadır. Rutil yapısı, 2 ile 12 lineer zincirin birleşmesiyle oluşmaktadır. Bu lineer zincirlerin köşelerindeki oksijen atomlarının birleşmesiyle tetragonal yapı oluşmaktadır. Anataz yapısında, köşelerde oksijen atomu yoktur ve 4 kenarı da tetragonaldir. Brokit kristal yapısında ise 3 kenarı oktahedron yapıdadır (Diebold 2003). Rutil ve anataz fazları genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta, ancak bu ikisinden anataz fazdaki TiO_2 'nin en fazla fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir (Zhang *et al.* 2007).

Şekil 2.7'de atomlar arasındaki bağ uzunlukları ile bağ açılarını göstermektedir (Diebold 2003).

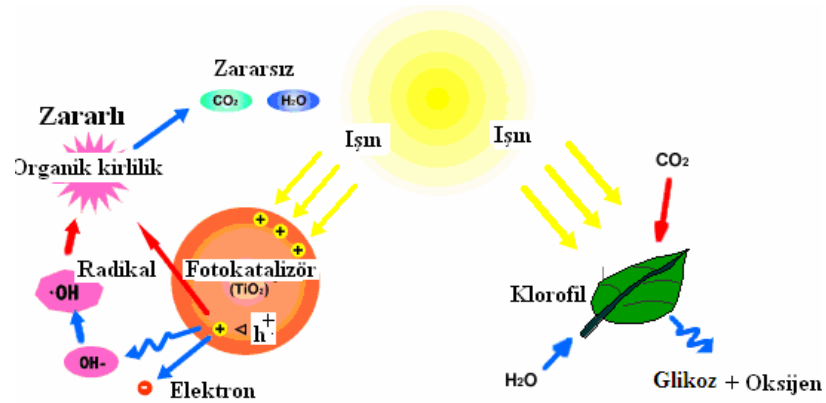


Şekil 2.7. Rutil ve Anataz TiO_2 kristallerinde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları

Anataz TiO_2 için bant boşluk enerjisi 3,2eV ve rutil TiO_2 için ise 3,0eV olup, bu değerler kullanılan ultraviyole ışığı için sırasıyla, 388nm ve 413nm dalga boyuna karşılık gelmektedir. Değerlik bant enerjileri her iki faz için de aynı olup, anataz kristal formunun iletkenlik bant enerjisi, diğer kristal formunkinden yaklaşık 0,2eV kadar daha büyüktür. Rutil kristal yapısının, 413nm'ye karşılık gelen görünür bölgede fotokatalitik aktivite göstermesi bir avantaj gibi görünse de, uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresinin çok kısa olması etkin bir fotokatalizör olarak kullanılamamasına neden olmaktadır (Schindler *et al.* 1990). Bu da, anataz TiO_2 'deki iletkenlik bant elektronlarının rutil TiO_2 'den daha fazla indirgeme gücü olduğu anlamına gelir. Bunda en önemli etken, rutil kristal yapısındaki bozukluktur. Bu bozukluklardan dolayı rutil fazın yüzeyde adsorbe olmuş miktarı da düşüktür. Bu da fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olmaktadır (Sayılkan 2007b). Kristal yapı ne kadar düzenli ise (anataz formunda olduğu gibi) fotokatalitik aktivite o kadar iyi olmaktadır. Ayrıca TiO_2 anataz fazının rutil fazından daha büyük yüzey alanına sahip olması fotokatalitik etkinliğinin daha yüksek olmasını sağlayan faktörlerden biridir (Hafızah *et al.* 2009).

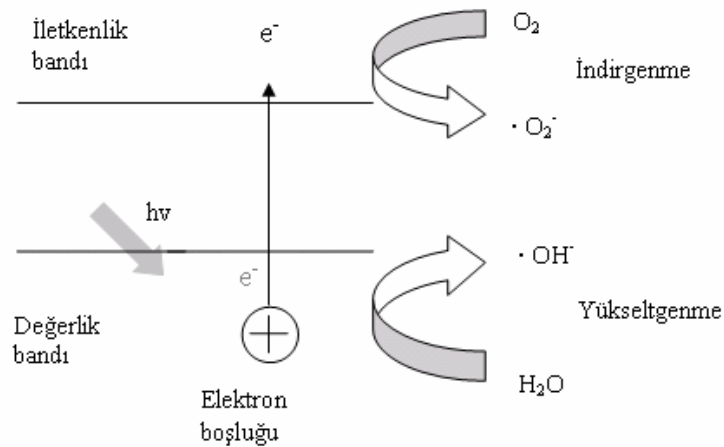
2.3.3. TiO_2 'nin fotokatalitik mekanizması

Fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleşen mekanizma, fotosentez mekanizmasına benzetilebilir. Bitkilerdeki klorofil de bir çeşit fotokatalizör görevi görmektedir. Çünkü klorofil, üzerine düşen güneş ışınlarını absorplayarak, su ve karbon dioksiti oksijen ve glikoza dönüştürürken, fotokatalizör absorpladığı güneş ışınları etkisi ile yüzeyinde kuvvetli yükseltgen türler olan radikalleri oluşturarak, zararlı organik moleküllerin parçalanarak, su ve karbon dioksit gibi zararsız türlerin oluşmasını sağlar. Bu şekilde birbirine benzetilen fotokataliz ve fotosentez olayları basitçe Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Fotokataliz ve fotosentez arasındaki ilişki

Yarı iletkenlere sahip olduğu bant boşluğu enerjisiyle aynı ya da daha büyük enerjide ışık uygulandığında elektron değerlik bandından iletkenlik bandına çıkar ve değerlik bandında elektron boşluklar bırakır. Yarı iletkenlerde oluşan boşluklar (h^+) son derece yükseltgen özelliğe sahiptir. Bu yüzden de çözelti ortamında bulunan hidroksil grubunu yükseltgeyerek daha fazla yükseltgeyici özelliği olan hidroksil radikallerini oluşturur (Konstantinou and Albanis 2004). Ozonun redoks potansiyeliyle karşılaştırıldığında, hidroksil radikalının potansiyeli, birçok organik substratı yükseltgeyecek düzeydedir (Yang *et al.* 2007). Yapılan çalışmalarda, fotokatalitik parçalanmada süperoksit ($O_2^{\cdot-}$) ve hidroksil (OH^{\cdot}) radikallerinin etkin bir şekilde rol aldığı belirlenmiştir. Bu radikallerin TiO_2 partikülü yüzeyindeki oluşumları Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. TiO_2 fotokatalizör yüzeyinde radikallerinin oluşumu

Diğer taraftan, elektron yakalanması genellikle, adsorbe olmuş moleküler oksijeni O_2^- anyonuna, bu anyon da hidrojen iyonunu hidroksit iyonuna aşağıdaki denklemlerde görüldüğü gibi dönüştürür (Rao *et al.* 1991).

Genellikle oksijen yokluğunda fotokatalitik aktivite hemen hemen tamamen durur. Sonuç olarak oluşan süperoksit (O_2^-) çok aktif olduğundan, ya organik moleküllere doğrudan saldırıp onları yükseltgeyerek parçalanmalarına sebep olur ya da yüzeye bağlı olan hidroksil radikallerinin oluşumunu artıran ilave kaynak olabilir.



Bundan dolayı, katalizör yüzeyinde adsorbe olmuş oksijen, fotokatalitik parçalanma tepkimelerinde son derece önemlidir. Örneğin daha düşük aktiviteye sahip olan rutil TiO_2 ile anataz TiO_2 karşılaştırıldığında rutilin daha az adsorbe olmuş oksijen içerdiği görülmektedir (Diebold 2003). Bu durum, fotokatalizörün yüzeyinde bulunan aktif türlerin ara yüzeylere taşınmasına neden olmaktadır. Bu da, iletkenlik bandındaki elektronların tekrar değerlik bandına taşınmasına ve hızlı bir şekilde elektron-boşluk çifleşmesine sebep olmaktadır.

Sulu çözelti içerisindeki fotokatalitik reaksiyonlarda TiO_2 fotokatalizörünün ışınlanmasından, kirliliklerin indirgenmesine kadar olan aşamalar beş adımda incelenebilir (Diebold 2003):

(i) Elektron-Boşluk Oluşumu



Bu eşitlikten de anlaşıldığı gibi e_{IB}^-/h_{DB}^+ çiftlerinin oluşumu UV ışınlamasına bağlıdır.

(ii) Valans bandında boşlukların adsorblanması



Değerlik bandında tutulan boşluklar, tepkimelerden de görüldüğü gibi, adsorblanmış su molekülü, yüzeydeki hidroksil grupları ve adsorblanmış organik türler olabilir.

(iii) İletkenlik bandına elektronların çıkışı



$\cdot\text{OH}$ şeklinde gösterilen hidroksil radikal türleri, hem tepkime 2.4 ve 2.5’de olduğu gibi değerlik bandında e^-_{IB} ile h^+_{DB} ’nin birbirinden ayrı tutulması işlemi sırasında hem de iletkenlik bandına elektron transferi sırasında tepkime 2.10’daki gibi oluşur. Tepkime 2.7’de oluşan H_2O_2 güçlü bir yükseltgen olup, ortamda kirlilik oluşturan moleküllere doğrudan saldırarak parçalanmalarını veya yarı iletkenin ışınla teması esnasında, yüzeyde hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlar.

(iv) Organik kirliliklerin yükseltgenmesi



Bu basamaklarda oluşan yüksek oksitleyici özellikteki hidroksil radikalleri veya boşluklar (e^-_{IB} ile h^+_{DB}) kirliliklerin parçalanmasına neden olurlar. Hidroksil radikalleri organik moleküllerle ilk olarak, oksijen ile reaksiyona girerek, organik peroksit-radikallerini oluşturan serbest radikalleri meydana getirirler. Organik peroksit-radikalleri, zincirleme bir radikal oluşum mekanizmasını başlatırlar ve kısa süre bir içinde organik molekül, karbon dioksit ve suya kadar parçalanırlar. Fotokatalizörün uyarılması sonucu, iletkenlik bandına geçen elektronlar ise havadaki oksijeni indirgeyerek, süperoksit radikaline (O_2^-) dönüştürürler. Bu radikallerin yükseltgeme gücü, elektronların indirgeme gücünden çok daha fazladır. Süperoksit radikali, peroksit molekülüne bağlanarak oldukça reaktif 4 oksijen atomlu yapıyı oluşturur. Bu molekül karbon-karbon bağlarına saldırarak bir yanma tepkimesi gibi doğrudan karbon dioksit oluşmasına neden olur. Bilindiği gibi organik moleküllerin yükseltgenmesi sudan daha kolaydır. Organik madde derişiminin fazla olduğu bir ortamda, fotokatalitik olarak oluşan boşluklar su ile reaksiyona girerek hidroksil radikallerini oluşturmak yerine doğrudan organik madde ile etkileşir. Radikal oluşumları gibi ara basamaklar atlanacağı için fotokatalizörün toplam verimi de artacaktır(Sayılkan 2007a).

(v) Yük taşıyıcıların birleşmesi



Bu basamaklar yük taşıyıcıların tekrar çiftleşmesi olup, reaksiyonu sonlandırır.

2.4. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Faktörler

Fotokatalitik aktivite, fotokatalitik reaksiyonun bağıl veya net hızı olarak tanımlanmaktadır (Kaneko and Okura 2002). Bir fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi; yarı iletkenin yüzey alanı ve partikül boyutu, kristal boyutu ve türü, ilave edilen metal iyonunun türü, miktarı ve bunlardan oluşan oksitler, uygulanan ışığın şiddeti ve süresi,

ortam sıcaklığı, çözültideki boya derişimi, ortamda bulunan anyonlar, katyonlar ve pH gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Bu faktörlerin hemen hemen hepsi, katalizör yüzeyine gönderilen ışının absorplanan miktarı, elektron ve boşlukların yeniden birleşmesi ve katalizör yüzeyindeki “aktif kısımların” azlığı ve çokluğu ile yakından ilişkilidir. Bilindiği gibi elektronların fotokatalizör-çözelti ara yüzeyine transferi ve e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin yeniden birleşmesine ilişkin yarışmalı reaksiyon özellikle, katalizörün tanecik büyüklüğü, yüzey alanı, kristal ve yüzey yapısı ile ilişkilidir. Fotokatalizörün etkinliğini artırmak için ara yüzeye transfer reaksiyonları arttırılmalıdır. Yük ayrımını arttırmak ve yük taşıyıcıların tekrar birleşme olasılığını azaltmak kuantum etkisi ile ilişkilidir (Jin *et al.* 2007). Kristal yapıda meydana gelebilecek kusurların az olması veya hiç olmaması yük taşıyıcılarının birbirinden ayrı tutulmasını sağlayan tuzakların oluşmasına neden olur. Böylece ışın etkisi ile oluşmuş e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin birbirinden ayrı kalma süresinin uzatılmasını sağlar ve yüzeyde adsorbe olan molekülün yükseltgenerek veya indirgenerek parçalanmasını sağlayan transfer olasılığını artırır.

2.4.1. Partikül boyutunun ve yüzey alanının etkisi

Fotokatalitik olarak herhangi bir kirliliğin katalizör yüzeyinde parçalanarak uzaklaştırılması katalizör yüzeyinde gerçekleştiği için, katalitik aktivite doğrudan adsorpsiyonun gerçekleştiği toplam yüzey alanına ve buna bağlı olarak tanecik boyutuna önemli ölçüde bağlı olacaktır. Bu parametre üzerinde birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen (Cazla *et al.* 2007), fotokatalitik aktivitenin yarı iletkenin yüzey alanından ve tanecik boyutundan nasıl etkilendiği henüz kesinlik kazanamamıştır. Bazı çalışmalarda, katalizörün tanecik boyutu küçük olduğu zaman, e^-_{IB} ile h^+_{DB} birbirine çok yakın olacağı ve bunların yeniden birleşme olasılığının fazla olacağı ifade edilirken (Carrera *et al.* 2007), başka çalışmalarda bu yüklerin yüzeye daha kolay göç edebileceği ve yüklerin birbirinden ayrı tutulmasını sağlayan tuzakların bulunduğu kısımlara kolayca ulaşabileceği belirtilmektedir (Cao *et al.* 1999).

Tanecik boyutu küçük olan yarı iletkenlerde, iletkenlik bant enerji seviyesi normalden daha fazla bir değere ulaşırken, değerlik bant seviyesi değişmeden kalır. Bundan dolayı,

tanecik boyutu büyüdükçe bant boşluk enerjisi de orantılı olarak daha büyük olacağından yarı iletken, üzerine düşen ışığın çok az kısmını absorplayabilecektir. Bunların sonucunda da yarı iletkenin fotokatalitik etkinliği son derece azalacaktır (Almquist and Biswas 2002). Ancak, tanecik boyutunun çok azalmasının da, fotokatalitik aktivitenin her zaman artacağı anlamına gelmediği de bazı çalışmalar ile belirlenmiştir (Wang *et al.* 1999).

Bunların yanı sıra, iletkenlik bant enerji seviyesindeki artış, yarı iletkenin yüzeyinde gerçekleşecek olan moleküler oksijenin indirgenme reaksiyonu için gerekli olan redoks potansiyelinin yükselmesine neden olacaktır. Böylece fotokatalizörün etkin aktivitesi için gerekli olan en temel reaksiyonlardan en azından birinin gerçekleşmesini sağlayan potansiyel güç sağlanmış olur (Choi *et al.* 1994). Bunun dışında, katalizörün tanecik boyutu oldukça büyürse, bu kez yük taşıyıcıların hacim birleşmesi olumsuz bir etkiye sebep olmakta ise de bu, tanecik boyutunun küçülmesi ile aşılacak bir sorun olabilmektedir (Yeung *et al.* 2003).

Tanecik boyutundaki azalma aynı zamanda yüzeylerin ve dolayısıyla yüzeyde gerçekleşen adsorbsiyonun artmasına neden olacağından, ara yüz yük taşıyıcıların transfer hızındaki artıştan dolayı etkin bir fotokatalitik aktiviteye sahip olacaktır. Fotokatalitik çalışmalarda karşılaşılan bir başka sorun ise şudur: Tanecik boyutu belli bir değerin (10 nm) altına düştüğünde, yüzey çiftleşmesinin etkin olmaya başlama ihtimalinin olmasıdır. Bunun sonucunda, elektron ve boşlukların büyük bir kısmı yüzeye yakın bölgelerde oluşmakta ve yüzey çiftleşmesi, ara yüzeye yük taşıyıcıların transferinden daha hızlı olmaktadır. Bu nedenle nano-boyuta sahip fotokatalizörler için, uygun boyutta parçacıkların uygun sentez yöntemleri ile sentezi sağlanarak, yüzey rekombinasyon hızındaki artış ve hacim çiftleşmesi hızındaki azalış arasında bir denge sağlanmalıdır.

2.4.2. Metal iyonu veya metal-sülfür ilave edilmesi

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

Yeterli miktarda ışın ile uyarılan elektronlar, değerlik bandından iletkenlik bandına doğru uyarılırken, katalizör yüzeyine doğru hareket ederler. Bunun sonucunda, e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin bir araya gelerek çiftleşmesini engelleyerek, oldukça etkin bir katalitik aktivitenin oluşmasına neden olurlar. Bu potansiyel değişim, yüzeye ilave edilen metal iyonları yardımıyla önemli ölçüde değiştirilebilmektedir (Stathatos 2000). Metal iyonunun ilave edilmesi sonucunda uygun potansiyel değişimi oluşarak, katalizör yüzeyinde indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği bir bölge meydana getirilmiş olur (Sayılkan vd 2007c).

Yukarıda bahsedildiği gibi metal veya iyon ilave edilmesinin avantajı, ışınlandırma sırasında e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin yeniden birleşmesini azaltan, ara yüz yük transferinin yani, elektron tutulma hızının artırılmasını sağlar. Diğer bir deyişle bu, yarı iletkenin kristal örgüsü içerisindeki kusurlu bölümlerin azaltılmasına yardımcı olan bir yöntemdir. Taneciklerin iç kısımlarıyla birleştiği zaman, ilave edilen metalin d-elektron konfigürasyonu ve TiO_2 'nin bant enerji aralığı seviyesi fotokatalizde oldukça önemli rol

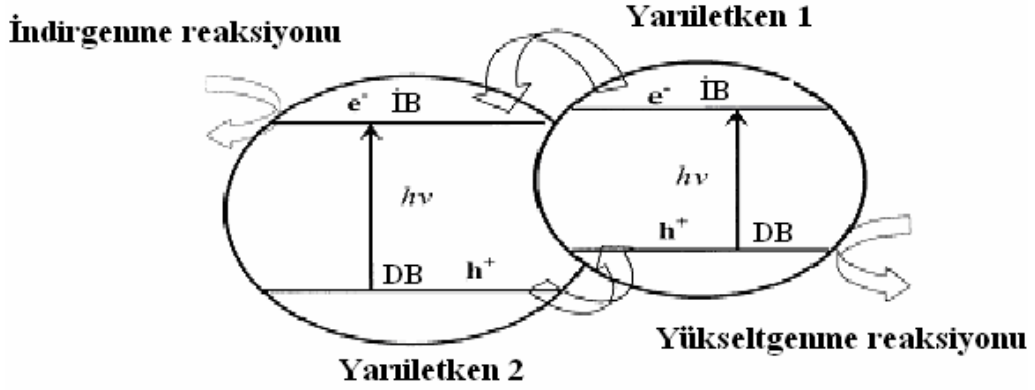
oyunur. Sonuç olarak, elektron tutulmasının giderek arttığı bu bölgeler, ilave edilen metal iyonunun da etkisiyle yarı iletkenin redoks potansiyelini yük taşıyıcılarının fotokatalitik aktivitenin artmasını sağlarlar. ‘‘Yüzey tuzakları’’ olarak adlandırılan bu bölgeler, eğer elektron derin bölgelerde tutuluyorsa, yük taşıyıcıların ömrünü uzatsa bile, daha düşük redoks potansiyeline sahip olacaklarından fotokatalitik aktivitenin önemli ölçüde azalmasına neden olmaktadır.

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

Uygun derişimlerde metal veya iyon ilave edilmesinin en büyük avantajlarından bir tanesi, yarı iletkenin işık absorpsiyon spektrumunu ultraviyole bölgeden, geniş bir aralıkta görünür bölgeye (>400 nm) taşımasıdır. Örneğin, başlangıçta Sn⁴⁺ ve Cr³⁺ ilave edilerek sentezlenen TiO₂ yarı iletkenlerin görünür bölgedeki fotokatalitik aktivitesinin, saf TiO₂'ninkine göre son derece yüksek olduğu belirlenmiştir (Venkatachalam *et al.* 2007). Aynı sonuçlar, niyobyum iyonu (Xie and Yuan 2004), tungsten oksit (Li *et al.* 2001) ve kobalt iyonunun (Iwasaki 2000) ilave edilmesi ile de gözlenmiştir.

Fotokatalitik aktivitenin artırılması için, sentezleme aşamasında ortama genellikle geçiş metal tuzları ilave edilmektedir. Sentez koşullarına bağlı olarak genellikle karışık metal oksitlerden oluşan yarı iletkenler sentezlenmektedir. Bu tür karışık oksit yarı iletkenler, başlangıçta geçiş metal oksitlerinin ilave edilmesi ile de doğrudan elde edilebilmektedir. Sentezlenen bu yarı iletkenlerde, her bir metal oksitin sahip olduğu bant enerji aralığı seviyesi, diğerinden farklı olacağından, katalitik aktivite de farklı şekillerde değişmektedir. Bir metal oksitin bant enerji seviyesi büyük iken, diğerinin kk veya tersi durum söz konusu olabilir. Burada amaç, farklı bant enerji seviyelerine sahip iki veya daha fazla yarı iletkenin birleştirilerek, yük taşıyıcıların birbirinden ayrı ve kararlı olarak kalmasını sağlayarak, e⁻_{IB} ile h⁺_{DB}'nin yeniden birleşmesini engellemektir. şekil 2.11'de görüldüğü gibi yarı iletkenlerden birinin bant enerji aralığı büyük, diğerinin

küçük olması durumunda enerji seviyesi düşük olan banttaki elektronlar, diğer yarı iletkenin değerlik bandına ve oradan da ışık etkisi ile hemen iletkenlik bandına geçerler. Böylece her iki yarı iletkende pozitif holler oluşur. Düşük bant enerjili yarı iletkenin pozitif holleri kuvvetli bir yükseltgen olarak davranacaktır. Diğer yandan, bant enerji aralığı düşük olan yarı iletkenin, iletkenlik bant enerjisi, diğerinden daha yüksek olacağından, uyarılmış elektronlar bu kez, diğer yarı iletkenin düşük enerji seviyesindeki iletkenlik bandına geçer ve bu bölge indirgenme reaksiyonunda görev alır. Bunun sonucunda, e^-_{IB} ile h^+_{DB} 'nin yeniden birleşmesi engellenmiş olacağından, fotokatalitik aktivitede önemli bir artış sağlanmış olacaktır.



Şekil 2.10. İki yarı iletkenli bir sistemde yük transferi

Bu şekilde fotokatalitik aktivite göstermeleri amacıyla sentezlenmiş olan karışık oksitlere, ZnO-ZnS (Liao and Ho 2005), CdS-ZnS (Ren *et al.* 2006), SiO₂-TiO₂ (Oki *et al.* 2007), WO₃-WS₂ (Paola *et al.* 2000), RuO₂-TiO₂ (Socha *et al.* 2006), ZrO₂-TiO₂ (Kan *et al.* 2007), SnO₂-TiO₂ (Zakrzewska and Radecka 2007) örnek olarak verilebilir.

2.4.3. Işık şiddetinin etkisi

Fotokatalitik aktivitenin başlatılması için yarı iletkenler, sahip oldukları bant boşluğu enerjisine eşit yâda daha büyük bir enerjiyle uyarılmak zorundadırlar. Fotokataliz tepkimesinde kullanılacak yarı iletkenin türüne göre, kullanılan ışığın şiddetine bağlı olarak fotokataliz tepkimesinde bazı değişiklikler meydana gelebilmektedir. Katalizör

yüzeyi, düşük ışın şiddetine sahip ışınla ışıklandığında, parçalanma tepkime hızı ışının yoğunluğu ile lineer olarak artış göstermektedir. Orta şiddette ışın ile ışıklandırıldığında hız, ışık yoğunluğunun karesi ile orantılı olarak artmaktadır (Xiao *et al.* 2007). Işın şiddeti daha da artırıldığında, gözlenen etki lineer artışa hemen hemen aynıdır. Eğer çok yüksek ışın şiddeti kullanılacak olursa, bazen elektron ve boşluk çiftinin yeniden bir araya gelmesi söz konusu olabilirken, bu durumda hız arzu edilen oranda artırılamamış olmaktadır. Işın kaynağı olarak ultraviyole ışın yerine, doğrudan güneş ışınları kullanıldığında, belli bir süre sonunda fotokatalitik parçalanma hızının, başlangıçta arttığı, belirli bir süre sonunda ise sabit değere geldiği belirlenmiştir (Kemp *et al.* 2006). Bunun nedeni, belirli bir süre sonunda ışın yoğunluğunda çok fazla değişimin olmamasıdır.

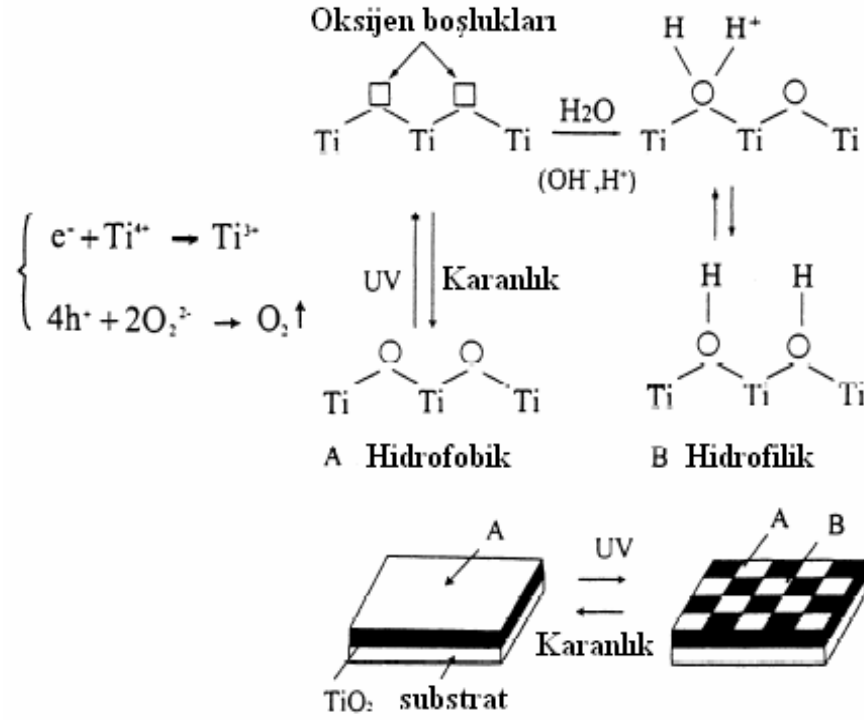
2.4.4. Başlangıç kirlilik konsantrasyonunun etkisi

Fotokatalitik amaçla kullanılacak olan bir yarı iletkenin aktivitesi, ortamdaki kirliliğin miktarına son derece bağlıdır. Genellikle belli bir seviyeye kadar, kirlilik (örneğin boya) derişimindeki artış, kirliliğin parçalanma hızını artırdığını, ancak derişimde belirli bir seviyeden sonra görülen artışın, kirliliğin parçalanma hızında önemli bir azalmaya sebep olduğu kaydedilmiştir (Saquib and Muneer 2003). Bir yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesi yarı iletken yüzeyinde kirliliği yükseltgeyerek parçalanmasına sebep olan $\cdot\text{OH}$ radikalleri ile ilişkilidir. Kirliliğin başlangıç derişimi belirli bir değere kadar arttığı zaman, yükseltgeyici türler ile kirliliği oluşturan moleküller arasında gerçekleşen tepkimenin hızı da artmaktadır. Bu durumda ortamda bulunan kirlilik kolayca yükseltgenerek parçalanmakta ve zararsız türlerin oluşumu kolaylıkla gerçekleşmektedir. Ancak, kirliliği oluşturan molekül konsantrasyonu belli bir değerin üzerine çıktığı zaman, yarı iletkenin katalitik aktivitesinde azalma meydana gelmektedir. Çünkü kirlilik oluşturan moleküller, yarı iletkenin yüzeyine düşen ışınla aktif hale geçen bölgelerin kapatılmasına neden olarak, kirliliklerin yükseltgenerek parçalanmasını sağlayan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşmasına engel teşkil etmektedir. Diğer bir sebep ise, ortamdaki kirlilik moleküllerin derişiminin artması sonucu, katalitik aktivitenin oluşumunu sağlayan ultraviyole ışınlarının önemli bir kısmı, TiO_2

moleküllerine göre, kirlilik oluşturan moleküller tarafından daha çok absorplanarak, yarı iletken yüzeyinde kirlilik moleküllerinin parçalanmasını sağlayan $\cdot\text{OH}$ ve O_2^- radikallerinin oluşumunun engellenmesi nedeniyle, fotokatalitik parçalanma tepkimesinin hızının yavaşlamasına neden olmaktadır (Sakthivel *et al.* 2003).

2.4.5. Su moleküllerinin etkisi

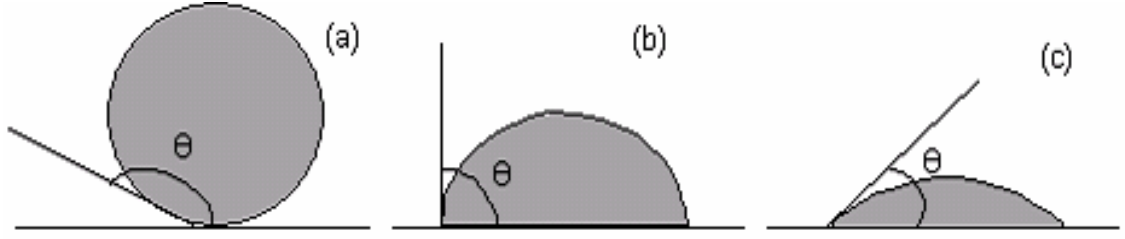
Yarı iletkenin fotokatalitik aktivitesine su moleküllerinin çok önemli bir etkisi vardır. Fotokataliz ortamında bulunan su molekülleri, yarı iletkenin ultraviyole ışınları ile etkileşmesiyle, yükseltgen olarak etki yapacak olan hidroksil radikallerini oluşturmak üzere yüzeyden ayrılır. Hemen ardından yarı iletken yüzeyine adsorplanan kirlilik moleküllerinin parçalanma tepkimesi gerçekleşir. Yarı iletkenin yüzeyine adsorplanarak su moleküllerini olmadığında, yükseltgen olarak davranıp kirlilik moleküllerinin parçalanarak zararsız ürünlere dönüşümünde önemli rol oynayan hidroksil ve peroksit radikallerinin oluşumu söz meydana gelmeyecektir. Fotokataliz tepkimelerinde, yarı iletkenin gerek tanecik olarak, gerekse ince bir film şeklinde kullanılmasında, yarı iletken yüzeylerinin hidrofilik özellik kazanması önemli bir rol oynamaktadır. Hidrofilik bir yüzeyin oluşumu aşağıda Şekil 2.12’de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Hidrofilik bir yarı iletken yüzeyin oluşumu

Yüzeyin hidrofilik özellik kazanmasında ilk önce Ti^{4+} kationları elektronlar tarafından Ti^{3+} konumuna indirgenirken, boşluklar (h^+_{DB}) oksit anyonlarını yükseltirler. Bunun ardından oksijen atomları yüzeyden uzaklaşarak “oksijen boşlukları” oluşur. Bu boşluklara su molekülleri bağlanarak, yüzeyin hidrofilik özellik kazanmasını sağlayan hidroksil iyonlarının meydana gelir. Bu aşamada yüzey kısa bir süre ışınlandığında, yüzeyin suya göre temas açısı sıfıra yaklaşır. Böylece su molekülleri yüzeyde çok ince bir film oluşturur (Mardare *et al.* 2007).

İnce ve şeffaf bir film ile kaplanmış yüzeyin hidrofilik özelliğine sahip olduğu, yüzeye damlatılan polar moleküllerin (örneğin su moleküllerinin) yüzey ile oluşturdukları “yüzey temas açısının” ölçülmesi ile anlaşılmaktadır. Aşağıdaki Şekil 2.13’de gösterildiği gibi, temas açısı sıfır dereceye ne kadar yaklaşırsa, yüzey o oranda hidrofilik kabul edilmektedir.



Şekil 2.12. Hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerdeki temas açıları
(a) Bir yüzeyi ıslatmayan sıvı , (b) Kısmen yüzeyi ıslatan sıvı, (c) Yüzeyi ıslatan sıvı

Hidrofilik özellik kazanmış yüzey, kirliliklerin kolayca parçalanarak ortamdan uzaklaştırılarak "kendini temizleme" özelliği kazanmasında önemli rol oynamaktadır. Herhangi bir yüzeyin ışın etkisi ile "kendini temizleme" özelliğini kazanması için şu işlemlere dikkat edilmesi gerekmektedir:

- Yüzey alanı büyük, kristal boyutu küçük saf anataz-TiO₂ partiküllerinin sentezlenmesi,
- Polar veya apolar çözelti ortamında şeffaf TiO₂ solünün hazırlanması,
- Sol içerisindeki TiO₂'nin organik modifiye silan bileşikleriyle modifiye edilerek, fotokatalitik aktivite gösteren ince filmlerin bir yüzeyde oluşturulması,
- Yüzeyin tamamına TiO₂ partiküllerinin homojen olarak dağılmasının sağlanması,
- Yüzeye süperhidrofilik özelliğinin kazandırılması.

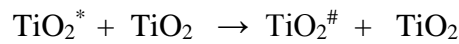
Bu basamaklardan herhangi birinin gerçekleştirilememesi, arzu edilen fotokatalitik aktivitenin gözlenmesini engellemektedir.

2.4.6. Fotokatalizör miktarının etkisi

Fotokatalitik tepkimelerde, yarı iletken yüzeyine düşen ışının tamamen soğurulabilmesini sağlamak ve gereksiz yere fazla miktarda yarı iletken kullanımından kaçınmak için, maksimum fotokatalitik aktivite sağlayan katalizör miktarının belirlenmesi gerekir. Ancak, gerekli olan katalizörün optimum miktarının ne olacağı

aynı zamanda ortamdaki kirlilik derişimi ile doğrudan bağıntılıdır (Neppolian *et al.* 2002).

Katalizör miktarının etkisini, fotokataliz tepkimesinin gerçekleştirildiği ortamlar göz önüne alınarak iki farklı şekilde değerlendirilmelidir. Eğer fotokatalitik parçalama tepkimesi, katalizör ve kirlilik moleküllerinin bir arada bulunduğu bir süspansiyonda gerçekleştiriliyorsa, katalizör miktarı değıştikçe fotokatalitik aktivitede değışmektedir. Ancak maksimum miktarının ne kadar olacağı, katalizörün sentez yöntemine, yüzey özelliklerine ve parçalanacak moleküllerin yapısına bağlıdır. Bu tür ortamlarda, katalizör miktarı belli bir orana kadar arttıkça, kirlilik oluşturan moleküllerin fotokatalitik parçalanma hızı da lineer olarak artmaktadır. Fotokatalitik parçalanma hızı, katalizör miktarı, belirli bir değerin üzerinde olduğunda yavaşlamaktadır. Bu azalmanın değışik sebepleri vardır. Katalizör miktarı arttıkça, süspansiyon içerisinde ışın etkisi ile uyarılarak aktif hale geçen yarı iletken tanecikleriyle, ışın ile etkileşemeyen uyarılmamış tanecikler de mevcut olacaktır. Uyarılmış ve temel halde duran tanecikler henüz fotokataliz tepkimesi başlamadan, birbirleri ile çarpışarak, fotokatalitik aktivite gösterecek taneciklerin deaktive olmasına, aşağıda gösterilen şekilde, neden olabilecektir.



Burada, TiO_2^* yüzeyde aktif olan TiO_2 türlerini, $\text{TiO}_2^\#$ ise taneciklerin çarpışmaları sonucu deaktive olmuş TiO_2 türlerini göstermektedir (Asiltürk vd 2006).

Bunun dışında, taneciklerin agglomerasyonu ve çökmesi olumsuz etki eden etkenlerdendir. Bu durumda yarı iletken, boya ve ışın absorpsiyonu için uygun olmayan yüzeylere sahip olacaktır. Eğer fotokatalitik tepkime, yarı iletken içeren ince bir film şeklinde kaplanmış yüzeyde gerçekleştiriliyorsa, kaplamanın bileşimi fotokataliz tepkimesini değıştirmekte önemli rol oynamaktadır. İnce film fotokatalizörlerde, kaplamadaki yarı iletkenin katı oranı arttıkça fotokatalitik parçalanma hızı da artış göstermektedir. Bunun nedeni olarak, kaplama yüzeyine düşürülen ışın etkisi ile aktif

hale geçecek yüzey alanının artması sonucu, yüzeyin hidrofilik özellik kazanmış olması ileri sürülebilir. Çünkü bu durumda, hidrofilik özellik sayesinde, çözelti ortamında yükseltgen olarak davranan radikal türlerin de miktarının artması ile katalitik aktivite de artmış olacaktır. Yukarıda daha önce bahsedildiği gibi, yarı iletken içerisine ilave edilen geçiş metal iyonlarının da etkisini unutmamak gerekir.

2.5. Nanotüp TiO₂ Fotokatalizörünün Kullanım Şekli ve Kullanım Alanları

Fotokatalitik amaçlı sentezlenen TiO₂, toz, polar veya apolar çözelti ortamında elde edilmiş şeffaf sol veya ince film şeklinde kullanılmaktadır. Toz haldeki TiO₂ fotokatalitik aktiviteyi gösterdikten sonra ortamdan süzülerek uzaklaştırılmaktadır. Ancak bu işlem oldukça zordur. Çünkü fotokataliz ortamına bağlı olarak TiO₂ partikülleri disperse olabildiği gibi, tanecik boyutu çok küçük olduğundan süzme veya santrifüj ile ayırma çok zor olmaktadır. Süzme işlemi ile katalizör ortamdan ayrılrsa bile, kütlede meydana gelecek kayıplar aktivite üzerinde olumsuz etkiye neden olur.

TiO₂ sol olarak kullanıldığında, uygun bir disperse edici ajan bulunması veya uygun şekilde sentezlenmesi gerekmektedir. İyi bir sol için TiO₂ partiküllerinin tamamen ortamda şeffaf bir şekilde dağılması gerekmektedir. Fotokatalitik aktivite sonunda TiO₂ partiküllerini ortamdan tamamen uzaklaştırmak mümkün değildir.

Son yıllarda hemen tüm çalışmalar "fotokatalitik nanotüpler" üzerine yoğunlaşmıştır. Anodik oksidasyonla oluşturulan TiO₂ nanotüp katalizörünün aktif hale getirilmesi gerekmektedir. Bu işlem, genellikle ışın etkisiyle olmaktadır. Bu şekilde hazırlanan nanotüpler fotokatalitik aktivite sonunda isteğe bağlı olarak buldukları ortamdan kolayca uzaklaştırılabildikleri ve kazandırılmış olan fotokatalitik aktivite kaybolmadığı için en fazla tercih edilen kullanım şeklidir.

2.5.1. Bakteri giderim uygulamaları

TiO₂ nanotüp fotokatalizörler, bakterilerin yok edilmesinde kullanılabilir. Bu özelliğinden dolayı bakteri ve mikroplardan kendi kendini temizleme özelliğine sahip "antibakteriyel yüzeyler" hazırlanabilmektedir. Bu tür ilk çalışmalar E. Coli süspansiyonu ile yapılmıştır. Çalışmalarda TiO₂ kaplı olmayan yüzeyin belirli bir süre ışınlanmasından sonra, bakterilerin sadece %50'si yok olmuşken, TiO₂ kaplı yüzeyde bakterilerin tamamı yok olmuştur. TiO₂ kaplı yüzeylerde, bakterilerin yok olma hızı, büyüme hızından daha fazladır. Bu tür kaplanmış yüzeyler, sağlık koşullarını iyileştirmek için hastanelerde, okullarda, evlerde, mutfak, banyo ve yer döşemelerinde kullanılabilir.

2.5.2. Pigment endüstrisi

TiO₂, yüksek kırılma indeksi değerine sahip olması nedeniyle mat boyaların elde edilmesini sağlar. Bu yüzden de boya endüstrisinde çok fazla kullanılmaktadır. Bu boyalar, korunması gereken birçok yüzeyin boyanmasında kullanılmaktadır. Örneğin, otomobillerin dış yüzey boyalarında ve plastik aksamalarında TiO₂ bulunmaktadır. TiO₂ birçok polimerik matriks içerisinde kolayca disperse olabildiği ve birçok vinil yapı malzemesi ile birleşebildiği için koruma özelliği gösterir.

Kullanılan TiO₂ nano boyutta ise, boyanın performansı daha da artmakta ve daha farklı özellikler kazanmaktadır. Örneğin boya içerisindeki çözücülerin azalması sağlanarak çevre için daha az zararlı boyalar elde edilebilmektedir (Sayılkan 2007a).

2.5.3. Koku giderme etkisi

Hidroksil radikalleri, uçucu organik bileşiklerin (VOC) moleküler bağlarını parçalarlar. Böylece, büyük moleküllü organik gazlar, insanlar için zararlı olmayan tek moleküllü gaz formlarına dönüşür. Bu da kirli havanın temizlenmesini kolaylaştırır. Atmosferde

bulunan sigara kokusu, formaldehit, azot dioksit, benzin ve diğler birçok hidrokarbon molekülleri bu şekilde parçalanabilmektedir.

2.5.4. Hava temizleme etkisi

TiO₂ içeren hava temizleyiciler duman ve kir, bakteri, virüs ve zararlı gazların (NO_x) oluşumunu engelleyebildiği gibi havadaki serbest haldeki bakterilerin yakalanmasını da sağlamaktadır. Atmosferde bulunan kloroflorokarbonlar (CFC), sera gazları, azot ve sülfür bileşikleri güneş ışınının etkisiyle, zararsız türlere dönüşürler. Bu etkinin arttırılabilmesi için tünel lambaları, evlerde ya da sigara içme odalarında kullanılan lambaların TiO₂ ile kaplanması çalışmaları başlatılmıştır.

2.5.5. Atık suların temizlenmesi

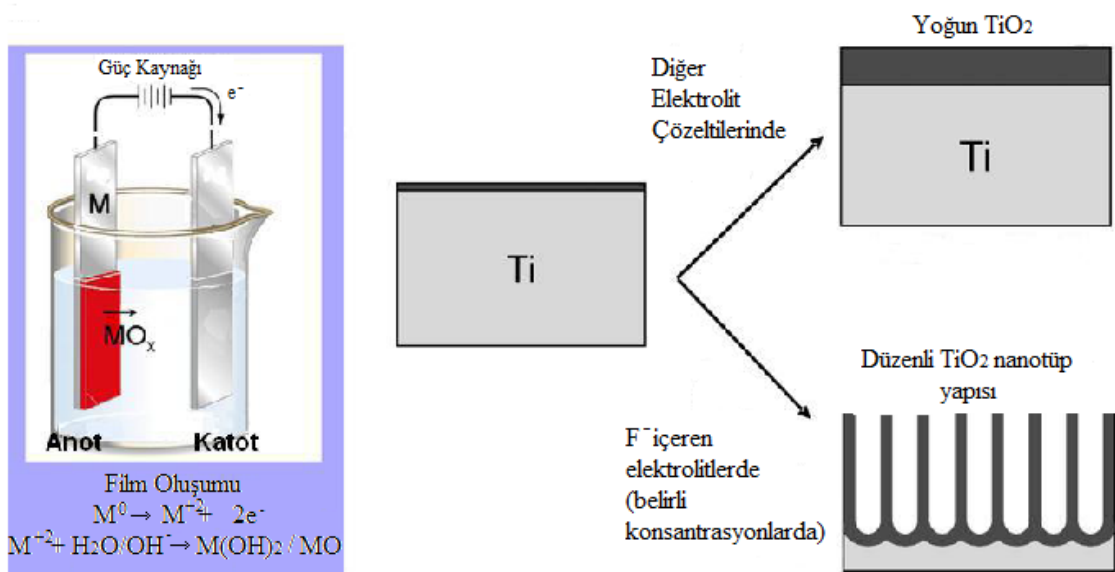
TiO₂ fotokatalizörler, UV ışını ile birleşerek, diğler kullanım alanlarında da gerçekleşen yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarıyla, organik kirlilikleri CO₂ ve H₂O gibi zararsız türlere dönüştürür. Bu şekilde çok zararlı olan organik bileşikler, öldürücü bakteriler ve bazı virüsler atık sulardan uzaklaştırılmış olur.

2.6. TiO₂ Nanotüp Üretimi

Anodik oksidasyon düzenli TiO₂ nanotüpler üretmek için en etkili nanotüp üretim yöntemlerinden biridir. Anodik oksidasyon son derece düzenli yapıda nanotüp elde etmek için diğler tekniklere göre daha kolay bir yöntemdir. Bu yöntemde nanotüp oluşturması istenen örnek, asidik bir elektrolit içerisine daldırılarak kontrollü olarak oksitlenmeye bırakılır (LiXia *et al.* 2010). TiO₂ nanotüplerin anodik oksidasyon ile titanyum levhadan florür iyonları içeren çözeltiden sentezi ilk olarak Grimes ve arkadaşları tarafından 2001 yılında rapor edilmiştir. Grimes ve ekibi bu çalışmaları sonucunda farklı anodizasyon gerilimleri için boyları 200-400 nm, çapları ise 22-127 nm şeklinde değışen farklı ebatlarda TiO₂ nanotüpler üretmişlerdir (Gong *et al.* 2001). Bununla birlikte reaksiyon süresince tüplerin dibinde yaklaşık 50 nm kalınlığında

büyütülmüş olan bariyer tabakası sayesinde tüplerle titanyum levhanın etkileşmesi engellenmiştir. İşlem sonucunda elde edilen bu tüpler amorf yapıda olup farklı anodizasyon sıcaklıkları için rutil ve anataz fazlarını elde etmek mümkün olmaktadır (Gong *et al.* 2001). Bundan sonraki çalışmalar nanotüp morfolojisi, tüp uzunluğu, por çapı ve duvar kalınlığı kontrolü ve genişletilmesi üzerine olmuştur. Elektrolit kompozisyonu ve pH'ı nanotüp yapısı üzerinde çok önemli etkilere sebep olmaktadır (Mor *et al.* 2006). Bu tez kapsamında elde edilen nanotüp TiO_2 'ler bu yöntem ile elde edilmiştir.

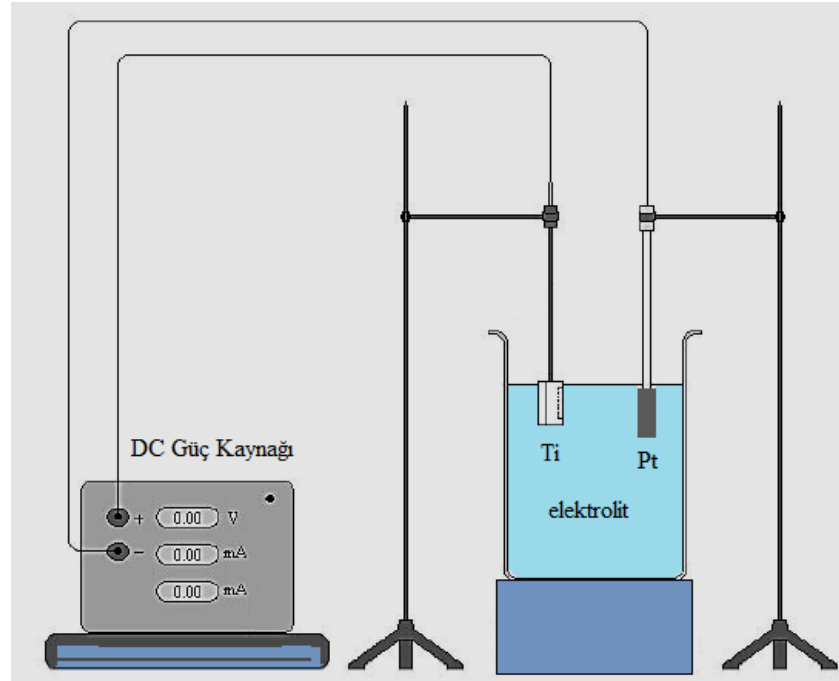
Elektrolit içerisinde florür iyonları yer aldığı ve uygun anodizasyon koşulları sağlandığında tamamen farklı bir büyüme mekanizması ile titanyum veya diğer geçiş metalleri üzerinde düzgün nanotüp yapıları elde edilebilmektedir. Şekil 2.13'de anodizasyon ve anodizasyon koşullarına bağlılık gösterilmiştir (Macak *et al.* 2007). Genel olarak gözenekli yapıların morfoloji ve yapıları, elektrokimyasal koşullar (özellikle anodizasyon voltajı) ve çözelti parametrelerine (özellikle florür iyonu konsantrasyonu, pH ve elektrolit içerisindeki su miktarı) bağlı olarak değişmektedir (Macak *et al.* 2007).



Şekil 2.13. Anodizasyon işleminin şematik gösterimi

Daha öncede belirtildiği gibi ilk olarak düzenli TiO₂ nanotüp yapıları Grimes ve ekibi tarafından HF elektroliti içerisinde 2001 yılında oluşturulmuştur. Daha sonraki birçok çalışmada düzenli nanotüp yapısı için florür iyonu içeren elektrolitlere ihtiyaç duyulduğu kaydedilmiştir. Literatür araştırıldığında anodik oksidasyon ile nanotüp oluşumu bugüne kadar üç nesil altında sınıflandırılmıştır (Allam 2009). Birinci nesil nanotüplerin üretimi HF elektroliti ile sınırlı olup TiO₂'in kimyasal çözünme hızının oldukça yüksek olduğu ve nanotüp boyunun en fazla 1 µm'ye kadar çıktığı görülmüştür. İkinci nesil TiO₂ nanotüpler ise Grimes ve ekibi tarafından birkaç mikron uzunluğunda, HF dışında florür tuzları içeren elektrolitlerde farklı pH değerlerinde üretilmiştir. Örneğin, elektrolit olarak KF ve H₂SO₄ içeren çözelti kullanarak 10-25 volt aralığında nanotüp oluşumunu kaydetmiştir. Ayrıca Cai ve ekibi pH'nin nanotüp oluşumunda çok önemli bir faktör olduğunu belirtmişlerdir. Elektrolit pH'sinin artması ile kimyasal çözünme hızının yavaşladığı ve daha uzun nanotüp boyu oluşumu gözlenmiştir (Cai *et al.* 2004). Üçüncü nesil TiO₂ nanotüpler ise dimetil sülfoksit, formamid, etilen glikol, N-metilformamid gibi organik elektrolitlerin kullanılması sonucu üretilmiştir. Burada elektrolit içerisindeki su konsantrasyonunun %5'in altına düşürülmesi ile daha uzun nanotüpler elde edildiği gözlenmiştir (Paulose 2006). Organik elektrolitlerde oksijen bağıışı su içeren elektrolitlere göre daha zor olduğu için oksit formuna olan eğilim azalmıştır. Aynı zamanda elektrolitin su bileşiminin azaltılması ile oksitin kimyasal çözünmesi azalmış ve nanotüp uzunluğunun arttığı gözlenmiştir (Paulose 2006).

Titanyum levha veya ince filmin anodizasyonu, 2 veya 3 elektrotlu elektrokimyasal hücrede sabit gerilim veya sabit akım koşulları altında gerçekleşmektedir. Şekil 2.14'de iki elektrotlu bir düzenek görülmektedir. Titanyum anot (+) ve Platin katot (-) olarak alındığı iki elektrotlu işlemde F⁻ iyonları içeren elektrolit, nanotüp oluşum mekanizmasının anlaşılmasında son derece önemli rol oynamaktadır. Tüp oluşumunda, uygulanan gerilim, anodizasyon süresi, elektrolit konsantrasyonu, elektrolit kompozisyonu ve pH gibi faktörler, tüplerin çapı, boyu, duvar kalınlığını ve tüplerin kristal yapısını etkileyen parametrelerdir.



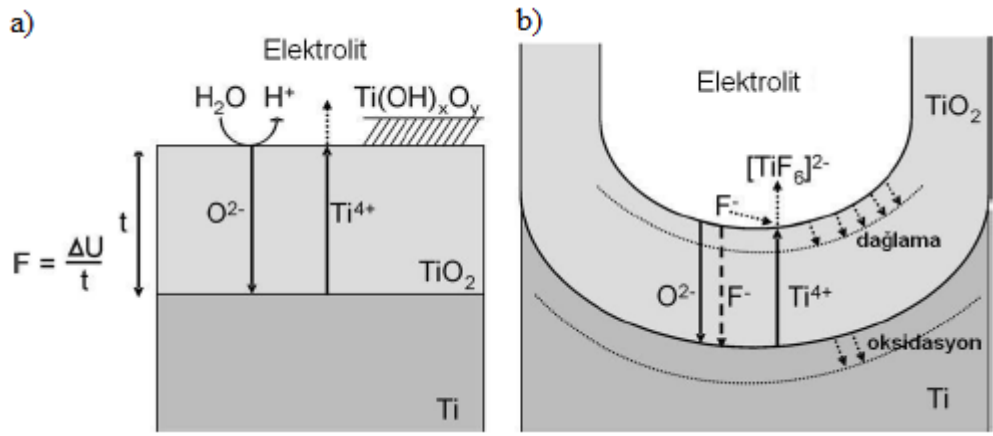
Şekil 2.14. Anodizasyon düzeneğinin şematik gösterimi

Metal yüzeyinde yoğun oksit tabakalarının büyümesi ve nanotüplerin oluşumu, en basit yaklaşımla, anodik oksit oluşumu (2-14) ve oluşan oksitin florür kompleksleri halinde kimyasal olarak çözünmesi (2-15) arasındaki eş zamanlı rekabete dayanır (Macak 2007).



Reaksiyon 2.14'de anodize edilmiş metal yüzeyindeki oksit büyümesi gösterilmiştir. Şekil 2.15.a'da florür iyonu içermeyen elektrolit içerisindeki durum şematik olarak gösterilmiştir (Macak 2007). Burada metal sudan gelen O^{2-} ile reaksiyona girerek oksit tabakası oluşturur. Fazla oksit büyümesi büyüyen oksit filmi boyunca O^{2-} ve Ti^{4+} iyonlarının alan destekli taşınımıyla kontrol edilmektedir. Sabit potansiyel altındaki sistemlerde, oksit içerisindeki elektrik alan oksit tabakasının kalınlığının artmasıyla azalır, yani proses kendi kendini sınırlar. Şekil 2.16.a'da titanyumun florür içermeyen elektrolit (H_2SO_4) içindeki anodizasyonu için akım-zaman eğrisi şematik olarak

gösterilmektedir. Azalan alan şiddeti, akımın eksponansiyel olarak düşmesine ve yoğun oksit tabakasının büyümesinin sınırlı bir kalınlıkta kalmasına yol açmaktadır. Eğer oksit/elektrolit ara yüzeyine ulaşan Ti^{4+} iyonları kompleks oluşturarak çözülmemişse çoğu elektrolit içerisinde bir hidroksit tabakası çökmektedir (Macak 2007). Bu tabaka tipik olarak gevşek ve gözenekli olduğundan alan etkisine bir katkısı yoktur fakat bir miktar difüzyon geciktirici etkisi bulunmaktadır.



Şekil 2.15. Titanyum metalinin: (a) florür iyonu içermeyen (b) florür iyonu içeren elektrolitlerde anodizasyonu (Macak 2007)

Çözelti içerisinde florür iyonlarının bulunması halinde Şekil 2.15.b'de gösterildiği gibi durum biraz daha karışık hal alır. Bu durum florür iyonlarının iki temel etkisine dayanmaktadır:

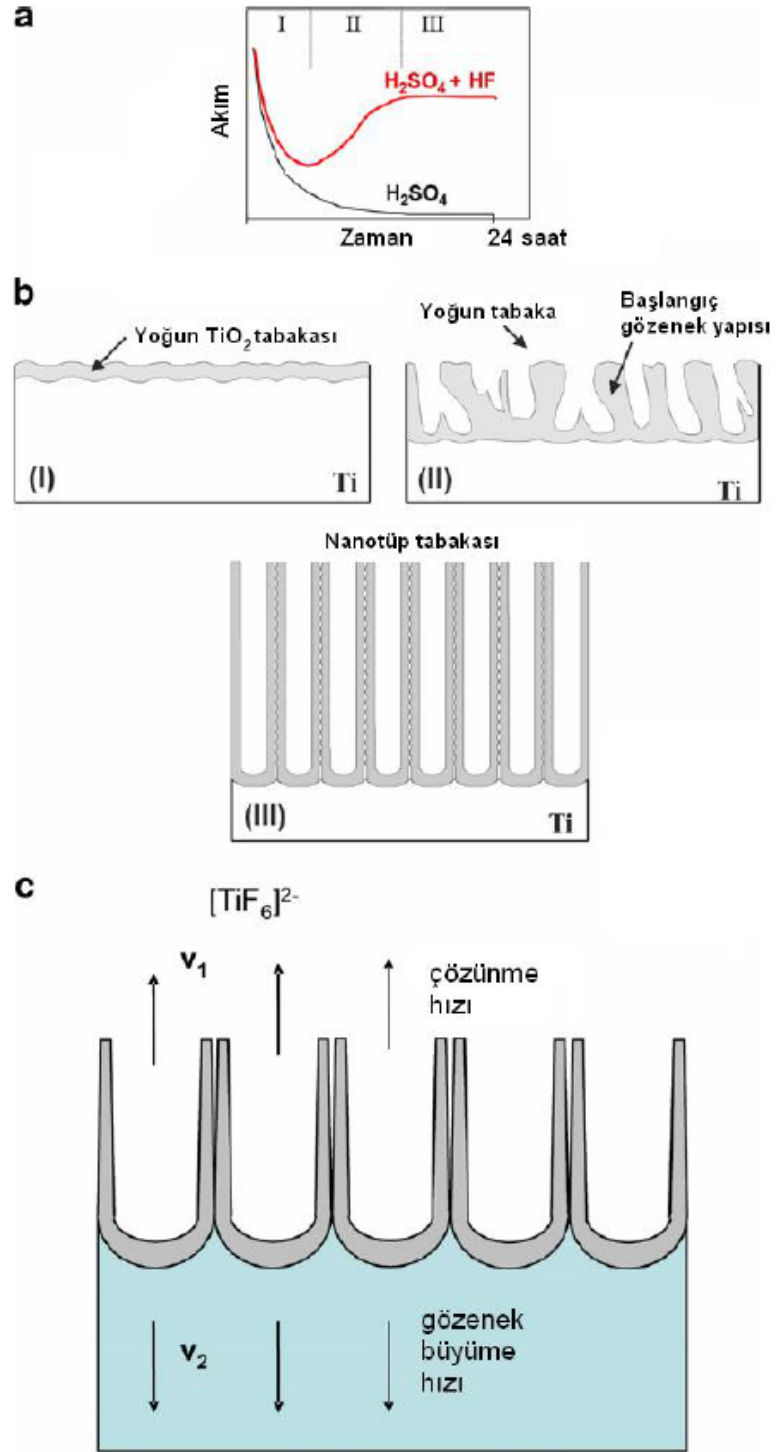
i. Reaksiyon 2-15 sonucu çözülebilen $[TiF_6]^{2-}$ kompleksini oluşturma yeteneği

ii. Sahip olduğu küçük iyonik yarıçapları sayesinde büyüyen TiO₂ kafesinin içine girebilmeleri ve böylece uygulanan alanla birlikte oksit boyunca taşınabilmeleri (böylece O²⁻ transferi ile yarışır).

Kompleks oluşturma yeteneği, oluşan TiO₂'nin sürekli olarak bir kimyasal çözünmeye maruz kalmasına neden olur ve oksit/çözelti ara yüzeyine ulaşan Ti⁴⁺, reaksiyonla

$Ti(OH)_xO_y$ çökeltisi oluşturamadan $[TiF_6]^{2-}$ solvatize iyonu oluşturduğu için $Ti(OH)_xO_y$ çökelti tabakası oluşmaz. Bu yüzden florür içeren elektrolitlerde akım-zaman eğrisi, klasik yüksek alan büyümesindeki durumdan farklıdır. Bunun sonucunda, Şekil 2.16.a'da görüldüğü gibi akım-zaman grafiğindeki eğim sıradan oksit büyütme grafiğinden sapmıştır. Şöyle ki; başlangıçta keskin bir eksponansiyel düşüşün (I. safha) ardından akımda zamanla yeniden artış meydana gelir (II. safha) (burada artışı belirleyen florür iyonlarıdır). Akabinde akım hemen hemen durgun olduğu (çok küçük salınımlar mevcut) duruma (III. safha) ulaşır (Macak 2007).

Şekil 2.16.a'daki akım-zaman grafiğini Şekil 2.16.b' de olduğu gibi tüp oluşumu ile ilişkilendirilebilir. İlk aşamada akım düşmesine sebep olan bariyer oksit tabakası oluşmaktadır(I). Bir sonraki aşamada yüzeyde yerel olarak aktifleşme ve rastgele gözeneklerin oluşması gözlenmektedir(II). Gözenek büyümesine bağlı olarak aktif yüzey artmakta ve akım yükselmektedir. Bir süre sonra çok sayıda gözenek oluşumunun başlamasıyla, ağaç benzeri bir büyüme gerçekleşmektedir. Böylece bireysel gözenekler birbirini engellemeye ve mevcut akım için rekabet etmeye başlarlar. Bu da optimize edilmiş koşullarda gözeneklerin mevcut akımı eşit olarak paylaştığı bir duruma sebep olur ve kararlı durum (III) altında düzenli yapı meydana gelir (Macak 2007).



Şekil 2.16. (a) Elektrolit içerisinde florürlerin bulunduğu ve bulunmadığı durumlar için titanyumun anodizasyona ait karakteristik akım-zaman eğrileri (b) buna ilişkin TiO_2 morfolojisinin gelişimi (c) eşit hızlarda TiO_2 çözünmesi (v_1) ve oluşumuyla (v_2) karakterize edilen kararlı büyüme durumu (Macak 2007)

Belli bir polarizasyon zamanından sonra Şekil 2.16.c'de tarif edilen kararlı halin oluşmasıyla tabaka kalınlığı ve akım yoğunluğu bir sınır değere ulaşır. Anodizasyon boyunca ara yüzeyde oksit büyümesi sürekli olarak devam ederken, eş zamanlı olarak oksit tabakası kimyasal olarak çözünmektedir. Metal/oksit ara yüzeyindeki gözenek büyüme hızı, kalınlık azalışına sebep olan dış ara yüzeydeki oksit çözünme hızına eşit olduğunda kararlı durum oluşur. Bu durumda nanotüp oksit tabakası, taban titanyumu sürekli olarak yemeye devam ederken, oksit tabakasında herhangi bir kalınlık artışı meydana gelmez (Macak 2007).

TiO₂'nin kimyasal olarak çözünmesi tüm tüp uzunluğu boyunca her yerde meydana geldiğinden, süre uzadıkça tüplerin üst kısımlarının duvar kalınlıkları taban kısımlara göre daha fazla incelerek tüpler v-şeklini almaya başlamaktadır. Nano gözenekli yapının aksine tüpleri birbirinden ayıran boşlukların oluşum nedeni henüz net olarak bilinmemekle birlikte, bu durumun florürlerin tüp tabanında birikmesi ve böylece komşu boşluk/tüp arasında anyon içeren, zayıf ve daha kolay çözülebilen bir TiO₂ yapısının meydana gelmesiyle ilişkilendirilebileceği düşünülmektedir (Macak 2007).

2.7. Sol-Jel Kaplama Yöntemi ile Metal İyonu veya Metal-Sülfür İlave Edilmesi

Malzeme teknolojisi alanındaki bilim adamları son 40-50 yıldır sol-jel yöntemi üzerindeki çalışmalarını sürdürmektedirler. Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, kompozit malzemeler ve cam üretim tekniğine verilen genel isimdir. Geleneksel yöntemlerle, cam seramik gibi inorganik maddeler yüksek sıcaklık gerektiren işlemler sonucunda oluşturulur. Bu sıcaklık çalışmaları zorlaştırır ve taşıyıcıya zarar verebilir.

Daha kolay ince film oluşturabilmek için birçok kimyasal yöntem geliştirilmiştir. Metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su veya alkol ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilir. Bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu

yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüyüp sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir. Bu kimyasal yöntem, başlangıç malzemesi olarak bir solüsyon içerdiği ve bu solüsyonu kullanarak jel gibi bir yapı elde edildiği için sol-jel yöntemi adını almıştır. Sol-jel yöntemi, geleneksel yöntemlere oranla daha düşük sıcaklıklarda (150°C–650°C) özellikle ince film kaplamalarında kullanılmaktadır. Kaplama prosesinin temeli alkollü çözelti içindeki metal bileşiklerinin hidrolizine dayanmaktadır. Kaplanacak yüzeyin kaplama çözeltisiyle temasıyla metal bileşikleri hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonlarıyla oksitlerine dönüşürler. İyi bir jel oluşumu için hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları hızı çözeltinin kristallenme hızından yüksek olmalıdır. Kaplanacak yüzeyin çözeltiyle iyi bir şekilde homojen ıslatılması kaplama kalitesi için çok önemlidir. Hidroliz reaksiyonu için gerekli olan su miktarı istenen hidroliz hızına bağlı olarak daha önceden kaplama çözeltisine ilave edilir. Bu çözeltilerde reaksiyonlar sürekli olduğundan su ilavesi çözelti ömrünü azaltır. Kaplama çözeltisi su ilave edilmeden bir kaç ay aktif olarak muhafaza edilebilir. Su ilave edilmediği durumda film oluşumu sırasında çözücü buharlaşırken su buharı reaksiyon ortamına difüze olur ve hidrolizi devam ettirir.

Sol-jel yönteminin diğer kaplama yöntemlerine göre avantajları ve dezavantajlarından bazıları şöyle sıralanabilir;

Sol-jel yönteminin avantajları:

- Yüksek vakum ve sıcaklık gerektirmez.
- Hazırlanan ortamla etkileşim olmaz.
- Saf ve homojen film kaplama elde edilebilir.
- Filmin yüzey alanı, boşluklu yapının istenen boyutu istenilen şekilde ayarlanabilir.
- Süreç kolaylıkla kontrol edilebilir.
- Her türlü geometriye sahip malzemelere uygulanabilir.
- Enerji tasarrufu sağlar.
- Hava kirliliğine sebep olmaz.

Sol-Jel yönteminin dezavantajları:

- Kullanılan bazı kimyasallar sağlığa zararlı olabilir.
- Malzeme maliyetleri fazladır.
- Özellikle tabakalı filmlerin hazırlanması uzun zaman alır.
- Oluşturulan filmlerde karbon çökeltisi içerir.
- İşlemler sırasında solüsyon kaybı fazladır.
- Çözeltinin ömrü kısadır.

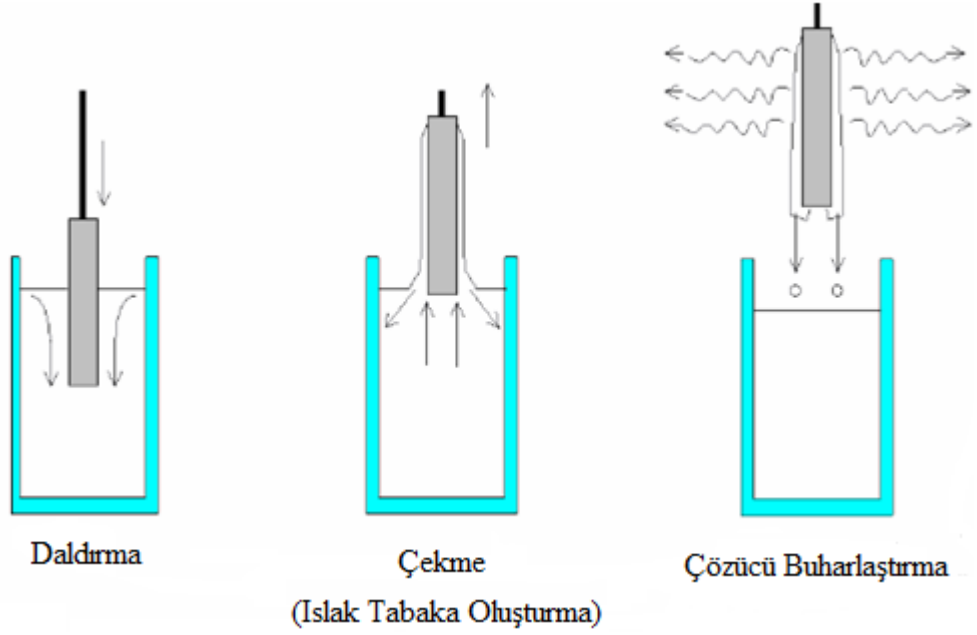
2.7.1. Sol-Jel yöntemi yardımıyla ince film kaplama teknikleri

İstenilen özellikte ve kullanım alanına uygun olarak kullanılacak birçok kaplama tekniği vardır. Bunlardan en çok kullanılanları;

- Daldırarak Kaplama (Dip-Coating) Tekniği,
- Döndürerek Kaplama (Spin Coating) Tekniği,
- Püskürterek Kaplama (Spray Coating) Tekniği,
- Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Tekniği,
- Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Tekniği.

2.7.1.a. Daldırarak kaplama (Dip Coating) tekniği

Daldırma tekniği, kaplama malzemesinin bulunduğu bir kap içerisine, kaplanacak olan malzemenin sabit sıcaklık ve atmosferik koşullarda, uygun bir hızda daldırılıp tekrar uygun bir hızda çekilmesi esasına dayanır. Bu yöntem çoğunlukla saydam tabakalar üretmek için kullanılır.

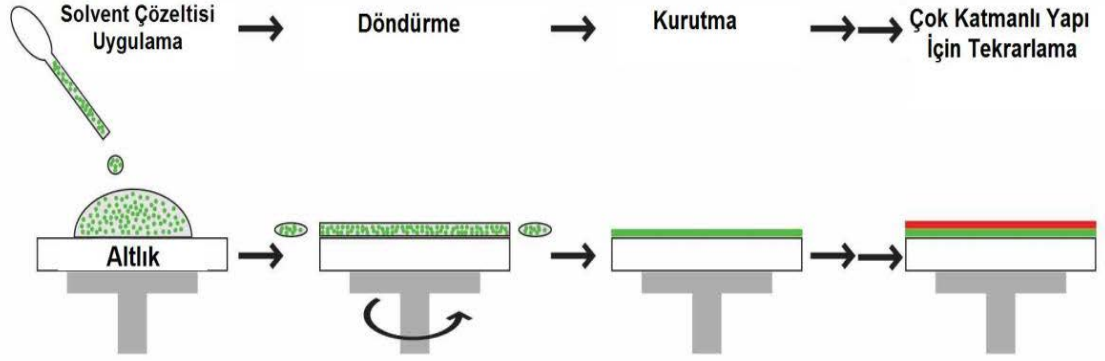


Şekil 2.17. Daldırma Kaplama Tekniğinin şematik gösterimi

Daldırma tekniği ile kaplama kalınlığının kolayca kontrol edilebilir olması, düzgün bir kaplamanın elde edilmesi, çok katlı kaplamaların yapılabilmesi ve kaplanan cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilmesi daldırma kaplamanın en önemli avantajıdır. Şekil 2.17’de daldırma kaplama tekniğinin yapılışı görülmektedir.

2.7.1.b. Döndürerek kaplama tekniği

Bu yöntem sert veya hafif pürüzlü yüzeyler üzerinde ince filmler oluşturmak için kullanılan yöntemdir. Kaplama çözeltisi, küçük bir birikinti oluşturacak şekilde, kaplanacak olan malzemenin ortasına damlatılması ve daha sonra kaplanacak malzemenin yüksek hızla döndürülmesi ile yapılır. Solüsyon merkezkaç kuvvetlerinin etkisi ile homojen bir şekilde dağılır ve 120 nm ile 10 µm değerine kadar değişebilen kaplama kalınlıklarının oluşması sağlanır. Şekil 2.18’de döndürerek kaplama tekniğine ait şematik gösterim görülmektedir.



Şekil 2.18. Döndürerek kaplama tekniğine ait şematik gösterim

2.7.1.c. Püskürterek kaplama tekniği

Bu teknikte kaplama çözeltisi kaplanacak yüzeye, sprey tabancalarıyla püskürtülerek yapılır. Özellikle, daldırma ve döndürme gibi kaplama teknikleri ile kaplanması güç olan yüzeylerin kaplanmasında bu yöntemle kaplama tercih edilmektedir. Kaplama kalınlığının yüzeyin her tarafında aynı olmaması ve kaplanan yüzeylerde pürüzlülüğe neden olmasından dolayı her yüzeye uygulanamamaktadır.

2.7.1.d. Kimyasal buhar biriktirme tekniği

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), yüksek saflıkta ve performansta katı malzemeler üretmek için, çok yüksek sıcaklıklarda ($\sim 1200^{\circ}\text{C}$) gerçekleştirilen kimyasal yöntemdir. CVD tekniğinde reaktant gazlar sadece kaplanacak materyalle değil, aynı zamanda reaktör atmosferindeki gazlarla da reaksiyona girerler. Kaplanacak malzeme yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon heterojen, gaz fazında gerçekleşen reaksiyon ise homojendir. Homojen reaksiyon sırasında filmde bozukluklar olabildiğinden, heterojen reaksiyon daha fazla tercih edilmektedir.

2.7.1.e. Fiziksel buhar biriktirme tekniği

Fiziksel buhar biriktirme tekniği(PVD), buharlaştırılarak uygulanan kaplama yöntemidir ve mekanizmasının temelinde atom vardır. Atom öncelikle süblimleşir ve daha sonra tekrar katı faza döner. Kademeli olarak kaplanacak yüzey üzerinde film oluşturulur. Etkili bir birikmenin sağlanması için, biriktirilecek materyalin, gaz fazında biriktirilecek yardımcı materyal ile etkileşmesi gerekmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Nanotüp TiO₂ üretiminde kullanılan malzemeler

Nanotüp TiO₂ fotokatalizörlerin üretiminde 2mm kalınlığında, 10×10cm ebatlarında, %99,7 saflıkta Aldrich titanyum levha 3×1cm'lik parçalara ayrılarak kullanılmıştır. Anodizasyon işlemi öncesinde parlatma amacıyla 500, 1000 ve 1200 numara zımpara kullanılmıştır. Yıkama işlemi için SONICS marka VCX750 model ultrasonik cihaz kullanılmıştır. Yıkama işlemi için SONICS marka VCX750 model ultrasonik cihaz kullanılmıştır. Titanyum levhaların yıkanması sırasında aseton (Sigma Aldrich %99), etanol (Sigma Aldrich %99), metanol (Sigma Aldrich %99) ve destile su kullanılmıştır.

Anadizasyon için gerekli gerilimi sağlamak için GWINSTEK marka GPS-3030D model doğru akım kaynağı kullanılmıştır. Anodizasyon işlemi için, sodyum florür (BDH Lab.), fosforik asit (Merck, %85) ve destile su kullanılmıştır. Üretilen nanotüpler CARBOLITE marka fırında kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

3.1.2. Metal iyonu ilaveli nanotüp TiO₂ üretiminde kullanılan malzemeler

Üretilen nanotüpler üzerine ZnS, SnS, AgS, CdS, ZrS ve NiS katkısı yapılmıştır. Çözeltileri elde etmek için çinko klorür (Merck, saf), kalay klorür (Merck, saf), gümüş nitrat (Carlo Erba, >%99), kadmiyum klorür (Fluka, >%99), zirkonyum klorür (Merck, >%98), nikel klorür (Merck, pure), sodyum sülfür (Sigma Aldrich, >%98) ve destile su (H₂O) kullanılmıştır.

3.1.3. Fotoelektrokimyasal özelliklerin belirlenmesinde kullanılan malzemeler

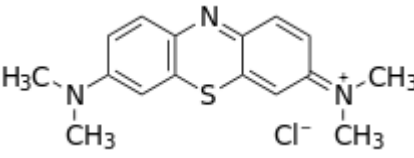
Fotoelektrokimyasal özelliklerin ölçülmesi potansiyostat cihazı üç elektrotlu sistem kullanılarak yapılmıştır. Çalışma elektrodu olarak hazırlanan yarı iletken, karşı elektrot

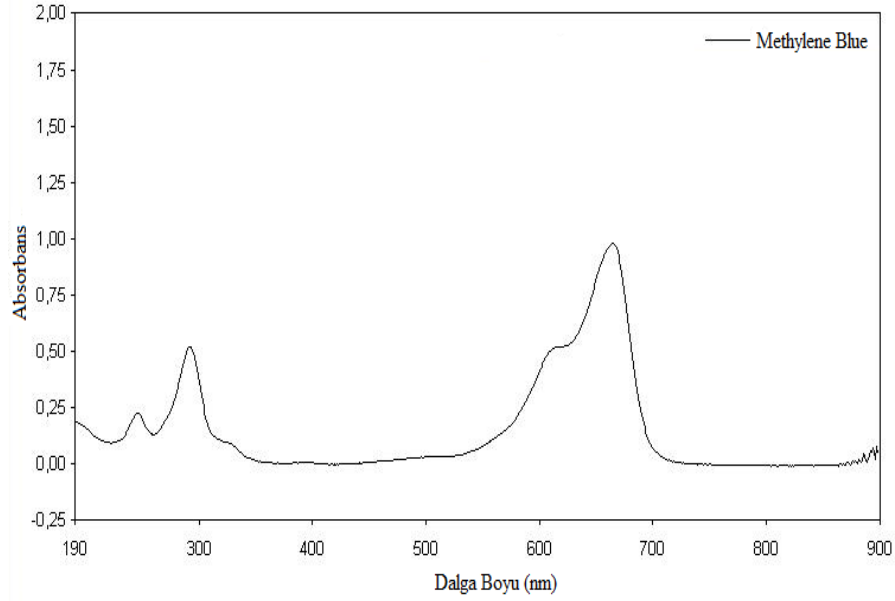
olarak saf Pt ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Fotoelektrokimyasal testlerin yapılması aşamasında katkılı ve katkısız TiO₂ nanotüpler için farklı elektrolitler seçilmiştir. Katkısız nanotüpler için elektrolit olarak KOH kullanılırken sülfürlü bileşikler içeren nanotüplerin yapısı KOH ile bozulduğundan elektrolit olarak Na₂S kullanılmıştır. Elektrolit için potasyum hidroksit (Lachema, >%85), Sodyum Sülfür (Sigma Aldrich, >%98) ve destile su kullanılmıştır.

3.1.4. Fotokatalitik aktivitelerin belirlenmesinde kullanılan malzemeler

Boyarmaddelerin fotokatalitik reaksiyonunun incelenmesi için gerekli olan boyar madde, Methylene Blue, Fluka firmasından temin edilmiştir. Çalışmaya başlamadan önce, bu boya için spectrum taramaları yapılmış olup bu boyaya ait bilgiler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Methylene Blue’nun kapalı ve açık formülleri

Kullanılan Boyanın			
Adı	Formülü	Açık Formülü	Dalga Boyu (nm)
Methylene Blue	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCI		663



Şekil 3.1. Methylene Blue boyasına ait spektrum analizi

3.1.5. Fotokatalizör karakterizasyonunda kullanılan cihazlar

3.1.5.a. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili elektronlar oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip görüntünün elde edilmesinde kullanılır.

Bu tez kapsamında üretilen nanotüplerin SEM analizleri FEI firmasının Inspect S50 model cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tüm katkılı TiO₂ nanotüp fotokatalizörlerinin EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) analizi ile bileşimleri tayin edilmiştir.

3.1.5.b. X-Işını kırınımı (XRD)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir.

Bu tez kapsamında üretilen nanotüplerin XRD analizleri Rigaku marka D/Max-2200 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.5.c. Dönüşümlü voltametri

Gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters yöne çevrilir. İleri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istendiğinde farklı tarama hızında kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapıldığı gibi (tek döngülü voltametri), birçok kez de uygulanabilir (çok döngülü voltametri). Bu tez kapsamında dönüşümlü ışık altında aynı tarama hızı ile tek döngülü olarak uygulanmıştır. Uygulanan potansiyel malzemeye göre farklılık göstermekle birlikte 0-1 volt arasında değişmektedir. Tarama hızı 10 mV/s olacak şekilde çalışılmıştır.

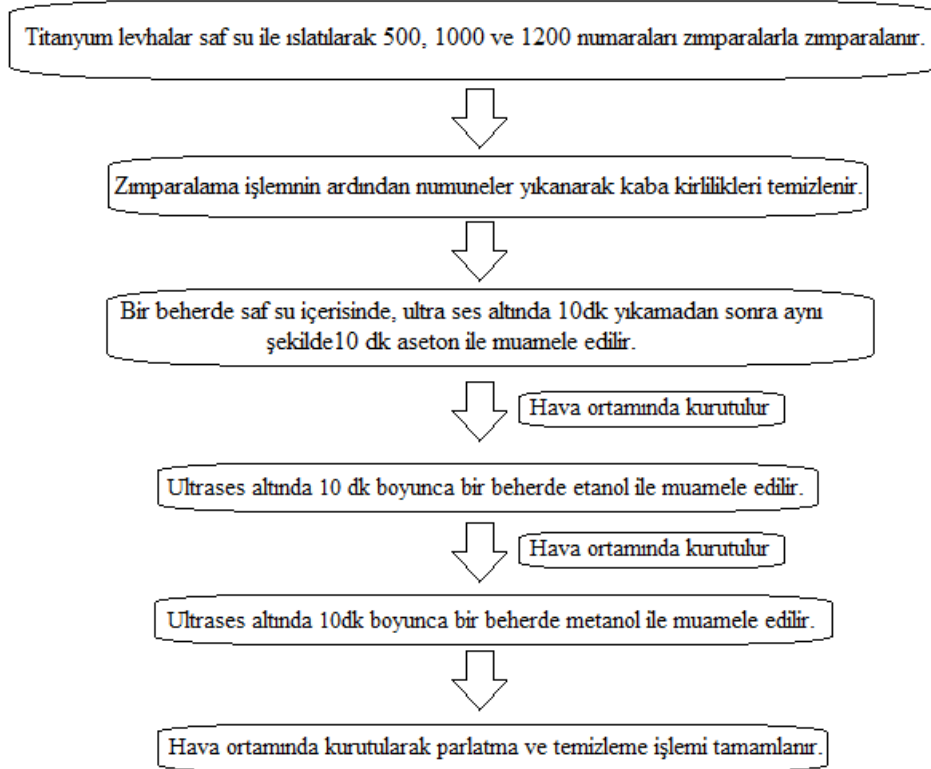
Bu tez kapsamında üretilen nanotüplerin voltametri analizleri AMEDEK firmasının VersaSTAT3 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir

3.2. Yöntem

3.2.1 Anodik oksidasyon yöntemiyle nanotüp TiO_2 üretimi

3.2.1.a. Parlatma ve temizleme işlemi

Anodizasyon işleminin ilk basamağı titanyum levhaların zımpara yardımıyla parlatılması ve temizlenmesi aşamadır. Parlatma ve temizleme işlemi nanotüp TiO_2 'lerin oluşturulması için çok büyük önem taşımaktadır. Eğer tam parlatılmamış ve temizlenmemiş levhalarla işlem yapılırsa homojen bir yapı elde edilememektedir. Temizleme işleminin aşamalı aşağıdaki Şekil 3.2'de gösterilmektedir.

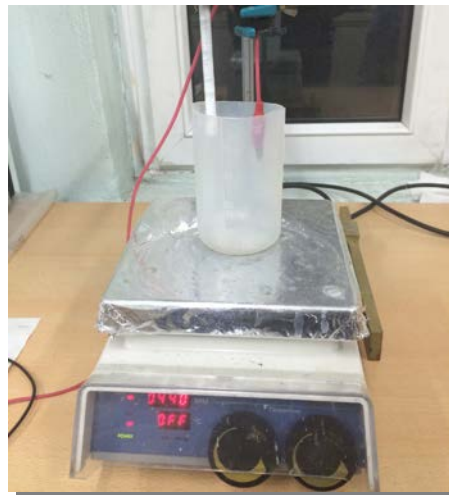


Şekil 3.2. Anodizasyon öncesi temizlik aşaması

Temizlenen titanyum levhalar temizlemenin ardından çok kısa sürede anodizasyon işlemine tabi tutulmalıdır. Aksi takdirde yüzeyde bir oksit tabaka oluşması kaçınılmazdır. Oksit tabakalı levhalar F^- iyonları içeren elektrolite daldırılırsa, oksit tabaka F^- iyonları ile etkileşerek yüzeyde siyah bir katman oluşturacaktır. Bu siyah tabaka anodizasyonun gerçekleşmesi için engel teşkil etmektedir.

3.2.1.b. Anodik oksidasyon işlemi

Anodizasyon işlemi iki elektrotlu sistemde yapılmış, titanyum levha anot (+), platin ise katot (-) olarak kullanılmıştır. Anotla katot arasındaki mesafe anodizasyon boyunca sabit 3cm olarak tutulmaktadır. Elektrolit çözelti literatürde kullanıldığı şekilde 0,5M Fosforik Asit (H_3PO_4) ve 0,14M Sodyum Florür (NaF) sulu çözeltisi kullanılmıştır. Anodizasyon işlemi sırasında 20V gerilim uygulanmış olup potansiyel artışı 100mV/s'lik potansiyel artışı uygulanmıştır. Elektrolit çözelti F^- iyonları içerdiğinden anodizasyon işlemi plastik bir kap içerisinde gerçekleştirilmiştir ve çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılmıştır. Literatüre uygun şekilde anodizasyon süresi 1 saat seçilmiştir. Anodizasyon işleminin ardından 1,5°C/dk'lık artışla 500°C'de 3 saat boyunca kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Anodizasyon deney düzeneği

3.2.1.c. SILAR yöntemiyle Metal/TiO₂ nanotüp fotokatalizör üretimi

SILAR yöntemi çözelti iyonlarının katkılama yapılacak maddenin alt tabanı üzerinde yavaş bir şekilde oluşturulmasına dayanan bir yöntemdir. Çözeltide meydana gelebilecek homojen bir çökeltmeden kaçınmak için deiyonize su ile her daldırmadan sonra çalkalama ve çözeltideki iyonların reaksiyonu ve adsorpsiyonu SILAR metodunun temelidir. SILAR metodunda dört temel adım şöyledir:

1. Metal adsorpsiyonu
2. Deiyonize su ile çalkalama
3. Yüzey reaksiyonu
4. Deiyonize su ile çalkalama

Bu tez kapsamında SILAR metodu ile ZnS, SnS, AgS, CdS, ZrS ve NiS nanopartikülleri TiO₂ üzerine katkılanmıştır. Yapılan katkılama işleminde dört farklı beher kullanılmıştır ve bu beherlerin içeriği şöyledir:

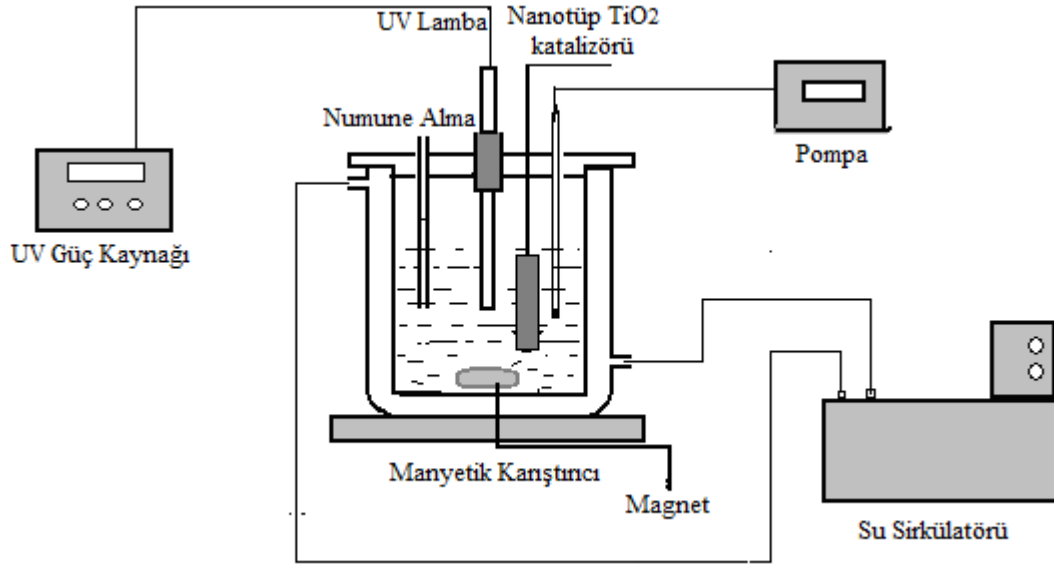
1. Beher: 0,025 M ZnCl₂/SnCl₂/AgNO₃/CdCl₂/ZrCl₂/NiCl₂ sulu çözeltisi
2. Beher: Deiyonize su
3. Beher: 0,025 M Na₂S
4. Beher: Deiyonize su

Bu şekilde nanotüp TiO₂ üzerine farklı metaller katkılanmış, ardından tüm fotokatalizörler 500°C'de 3 saat kalsine edilmiştir.

3.2.2. Fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesinde kullanılan deney düzeneği

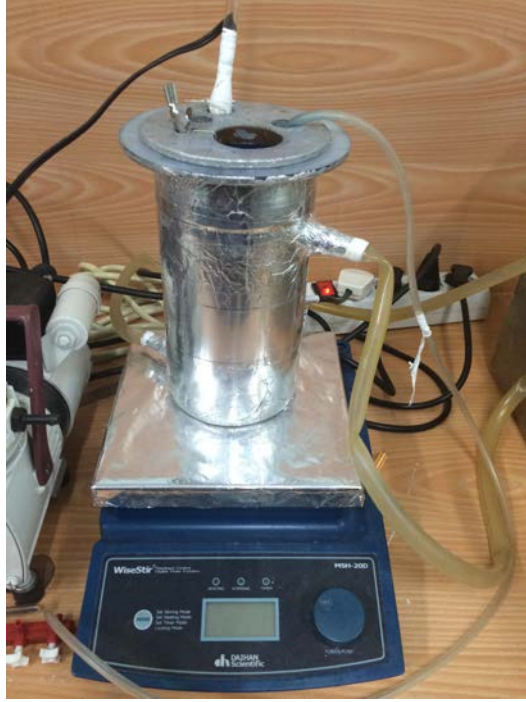
Fotokatalitik bozunmalarda kullanılan deney düzeneği Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Denemeler, dış yüzeyi ışığa karşı iyice yalıtılmış, bir ceketli reaktörde

gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, programlanabilir sabit sıcaklık su sirkülatörü ile sabit tutulmuştur. Reaktöre üst kısımdan, ışın kaynağı olarak 44 W/m^2 'lik lamba çözeltiye daldırılmıştır. Reaksiyon ortamına O_2 , bir pompa vasıtasıyla doymun konsantrasyon sağlayacak şekilde sabit debide hava gönderilerek sağlanmıştır.



Şekil 3.4. Methylene Blue boyar maddesinin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek

Nanotüp TiO_2 fotokatalizörü ile karıştırılan Methylene Blue çözeltisi reaktöre konulmadan önce dengeye gelmesi için 30dk karanlıkta bekletilmiş ve deneme başlatıldıktan sonra değişik zamanlarda (5 ve 15dk aralıklarla) reaktörden numune çekilip UV spektrofotometrede (Thermo Electron Evolution 500 spectrophotometer) kullanılarak boya konsantrasyonları tayin edilmiştir. Şekil 3.5'de deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Fotokolitik bozunma reaksiyonu için deney düzeneği

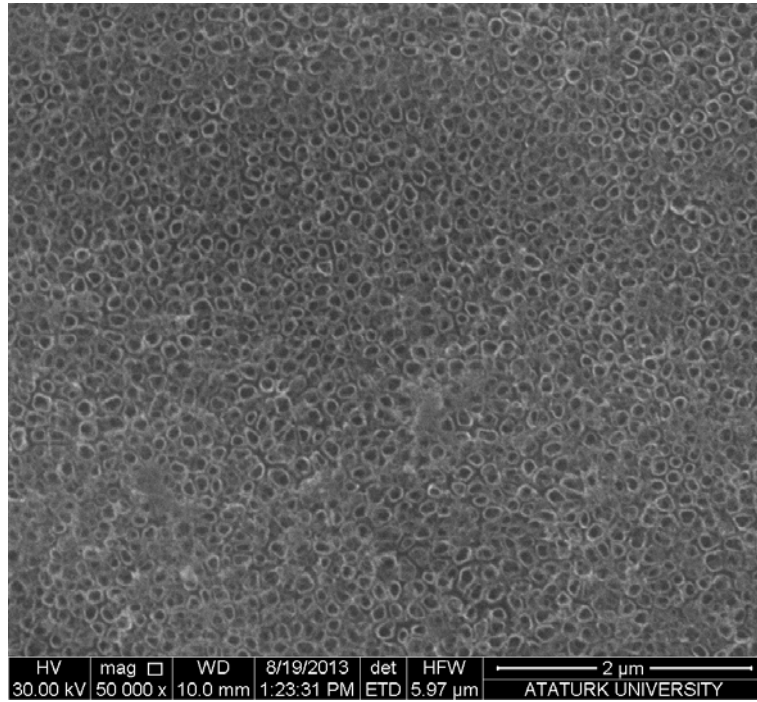
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Fotokatalizörlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

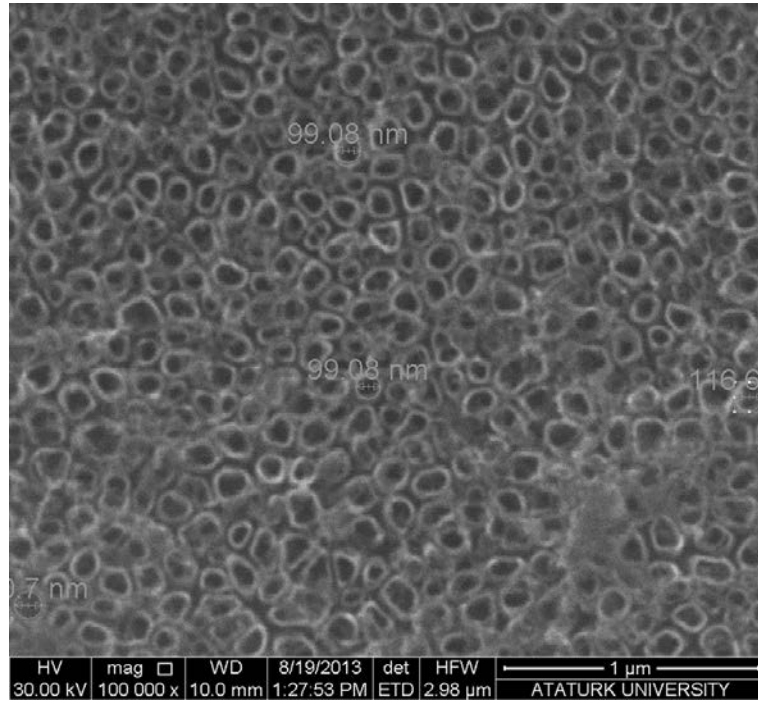
Anodizasyon işleminin ardından titanyum levhaların yüzeyinde nanotüp yapılarının varlığı, nanotüp çapları SEM analiz sonuçlarıyla incelenmiştir.

4.1.1. Nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün SEM analizi

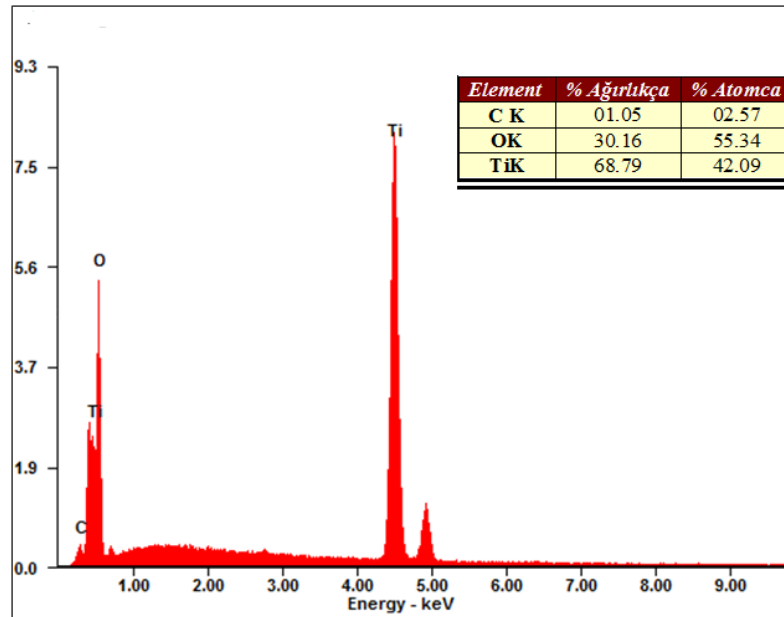
Titanyum levha kullanılarak üretilen nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün karakterizasyon analizi için yapılan SEM ve EDS analiz sonuçları Şekil 4.1-4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.1. 1 saat anodizasyon sonrası 500°C sıcaklıkta kalsine edilen nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait SEM analizi



Şekil 4.2. 100000 büyütmede 1 saat anodizasyon sonrası 500°C sıcaklıkta kalsine edilen nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait SEM analizi ve çap hesabı

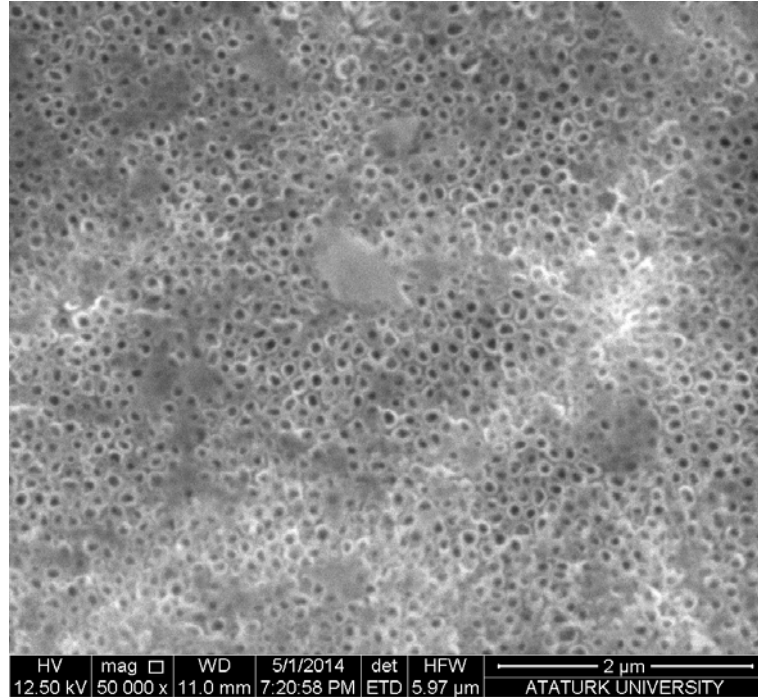


Şekil 4.3. 100000 büyütmede nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait EDS analizi

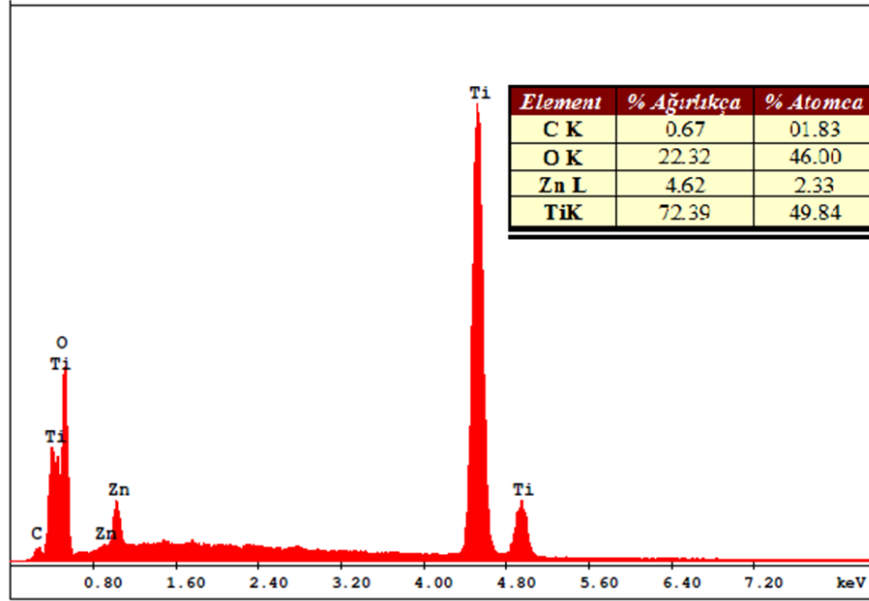
Şekil 4.1’de 500°C’de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait SEM görüntüsünden de görüleceği gibi nanotüpler homojen bir biçimde yüzeye dağılmıştır. Şekil 4.2’de ise aynı fotokatalizöre ait nanotüp çapları görülmektedir, ortalama çap mesafesi 99-116nm arasında değişmektedir. Bu fotoğraftan da görüleceği gibi nanotüpler oldukça düzenli bir şekilde dizilmiş ve tüpler oluşumlarını tamamlamıştır. Nanotüplerin çevresinde ve içerisinde herhangi bir kirlilik görülmemektedir. Tüplerin çapları belirgin ve duvar kalınlıkları muntazamdır. Aynı fotokatalizöre ait EDS analizi ise Şekil 4.3’de verilmiş ve numunedeki titanyum ve oksijen varlığı kanıtlanmıştır.

4.1.2. ZnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün SEM analizi

0,025M madde konsantrasyonu ile yapılan SILAR yöntemi ile sentezlenmiş ZnS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi ve EDS analizi yapılmış ve analiz sonuçları Şekil 4.4-4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.4. 50000 büyütmede ZnS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi

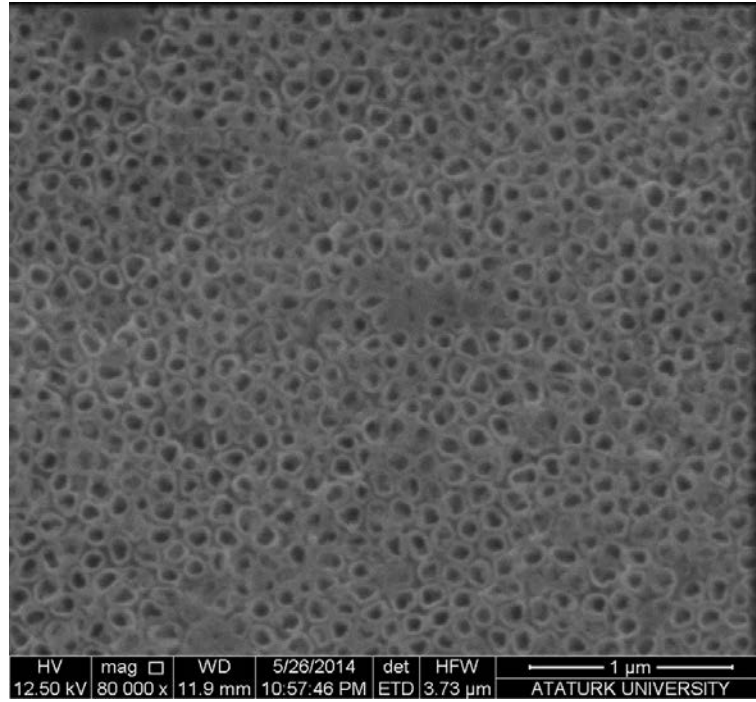


Şekil 4.5. 50000 büyütmede ZnS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait EDS analizi

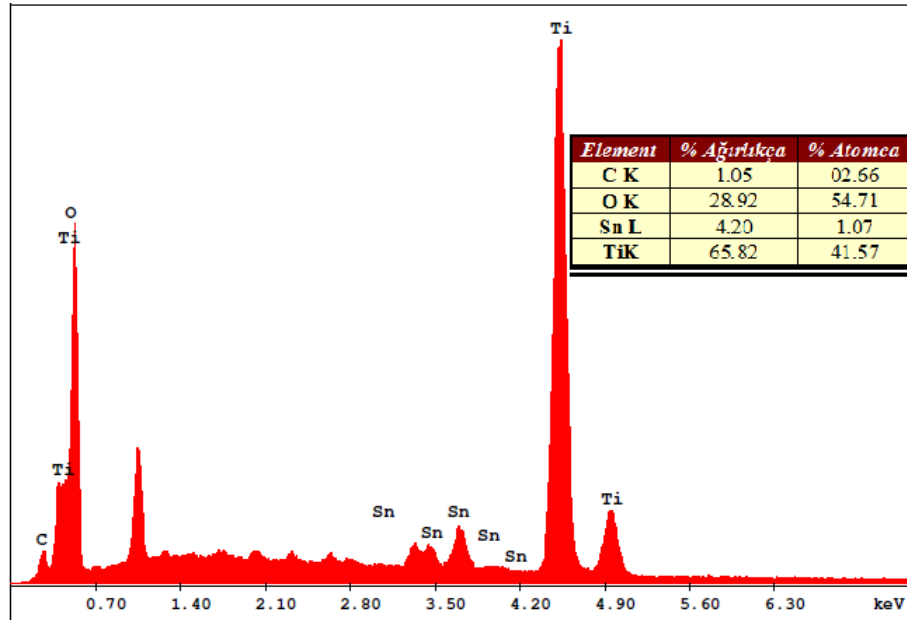
Şekil 4.4’de 500°C’de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş ZnS katkılı nanotüp fotokatalizöre ait SEM görüntüsünden de görüleceği gibi ZnS nanotüplerin çevresine tutunmuştur. Aynı fotokatalizöre ait EDS analizi Şekil 4.5’de verilmiş ve numunedeki titanyum, oksijen ve çinko varlığı belirlenmiştir. Ultrasonik banyo içerisinde gerçekleştirilen SILAR yöntemi sonucunda ZnS partiküllerinin tüplerin girişinde topaklanmış şekilde üretilmesi engellenmiştir. ZnS partikülleri nanotüp girişleri kapatmadığından ve ışığı absorplamak için tüplerin iç yüzeyinde ve diplerinde etkin bir dağılımı engellemediğinden fotoelektrokimyasal aktivitesinde artış göstermektedir.

4.1.3. SnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün SEM analizi

0,025M madde konsantrasyonu ile yapılan SILAR yöntemi ile sentezlenmiş SnS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi ve EDS analizi yapılmıştır ve analiz sonuçları Şekil 4.6-4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.6. 80000 büyütmede SnS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi



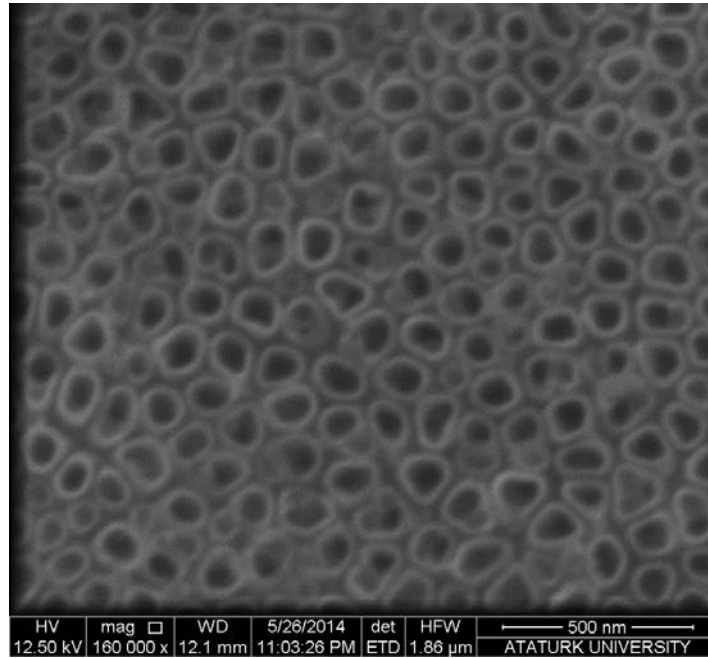
Şekil 4.7. 80000 büyütmede SnS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait EDS analizi

Şekil 4.6'de 500°C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş SnS katkılı nanotüp fotokatalizörüne ait SEM görüntüsünden de görüleceği gibi SnS nanotüplerin çevresine

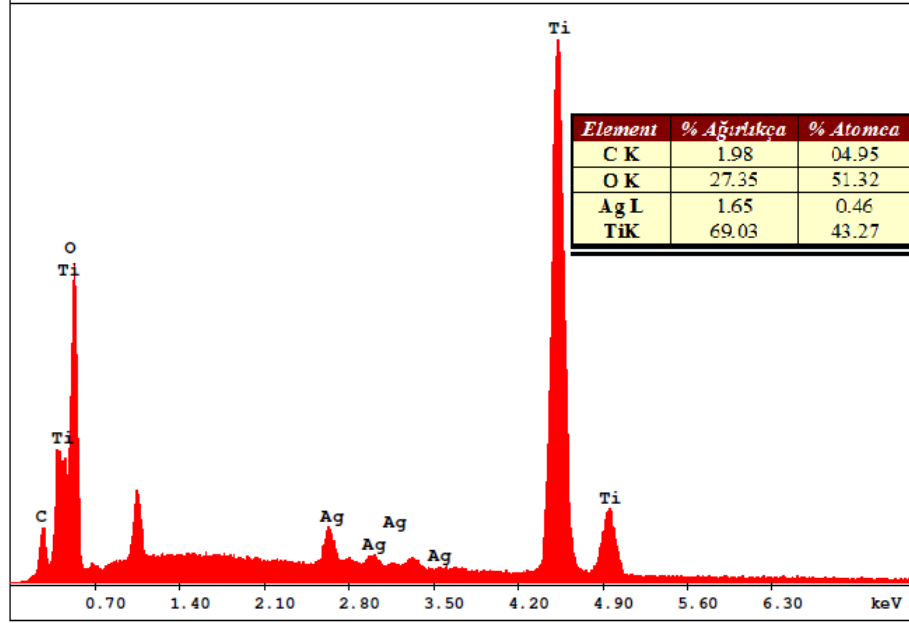
tutunmuştur. Bununla birlikte EDS analizi Şekil 4.7’de verilmiş ve numunedeki, titanyum, oksijen ve kalay varlığı belirlenmiştir. Ultrasonik banyo içerisinde gerçekleştirilen SILAR yöntemi sonucunda SnS partiküllerinin tüplerin girişinde topaklanmış şekilde üretilmesi engellenmeye çalışılmış ancak SnS partiküllerinin nanotüp girişlerini kapattığı gözlemlenmiştir. SnS partikülleri nanotüp girişlerini kapattığından ve ışığı absorplamak için tüplerin iç yüzeyinde ve diplerinde etkin bir dağılımı engellendiğinden fotoelektrokimyasal aktivitesinde azalmaya neden olmaktadır.

4.1.4. AgS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün SEM analizi

0,025M madde konsantrasyonuyla yapılan SILAR yöntemi ile sentezlenmiş AgS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi ve EDS analizi yapılmıştır ve analiz sonuçları Şekil 4.8-4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.8. 160000 büyütmede AgS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi

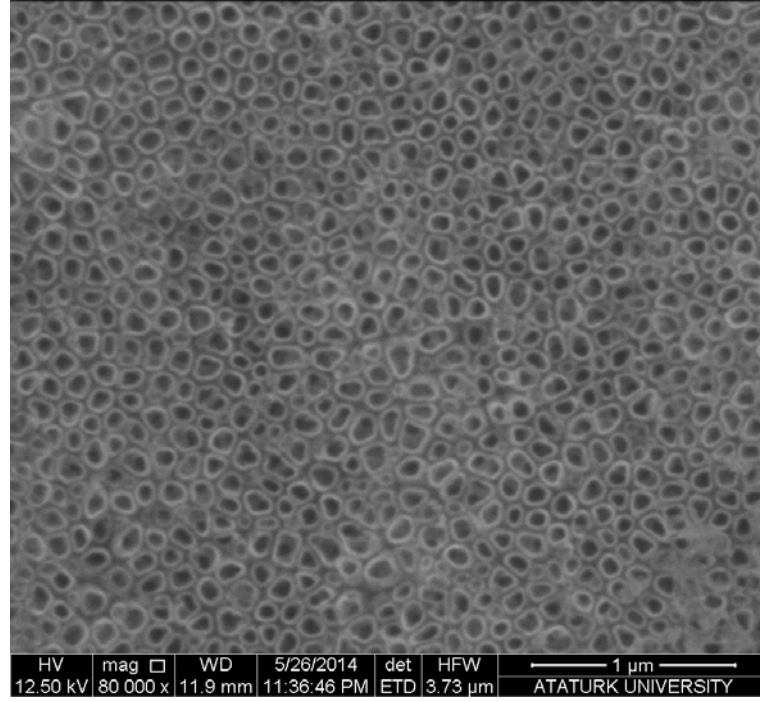


Şekil 4.9. 160000 büyütmede AgS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait EDS analizi

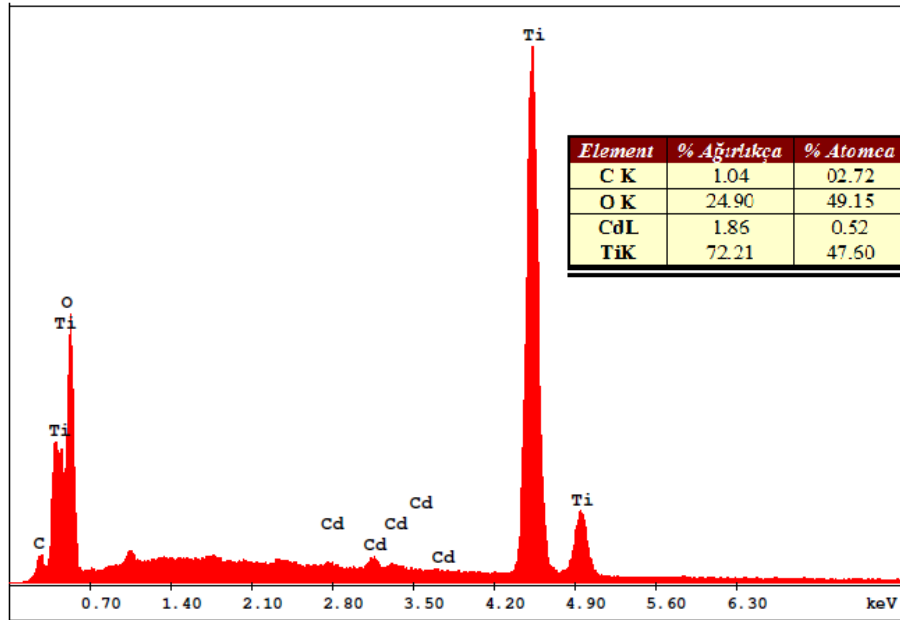
Şekil 4.8’de 500°C’de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş AgS katkılı nanotüp fotokatalizöre ait SEM görüntüsünden de görüleceği gibi AgS nanotüplerin çevresine tutunmuştur. Çevresi kaplanan nanotüpler diğerlerine göre daha parlak görülmektedir. Aynı fotokatalizöre ait EDS analizi Şekil 4.9’da verilmiş ve numunemizdeki titanyum, oksijen ve gümüş varlığı belirlenmiştir.

4.1.5. CdS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün SEM analizi

0,025M madde konsantrasyonu ile yapılan SILAR yöntemi ile sentezlenmiş CdS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi ve EDS analizi yapılmıştır ve analiz sonuçları Şekil 4.10-4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.10. 80000 büyütmede CdS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi



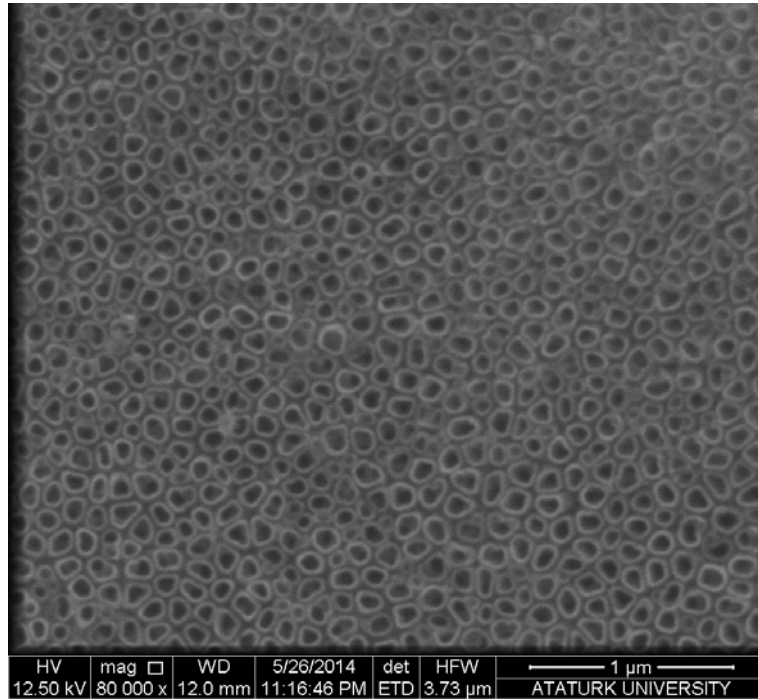
Şekil 4.11. 80000 büyütmede CdS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait EDS analizi

Şekil 4.10'da 500°C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş CdS katkılı nanotüp fotokatalize ait SEM görüntüsünden de görüleceği gibi CdS nanotüplerin çevresine

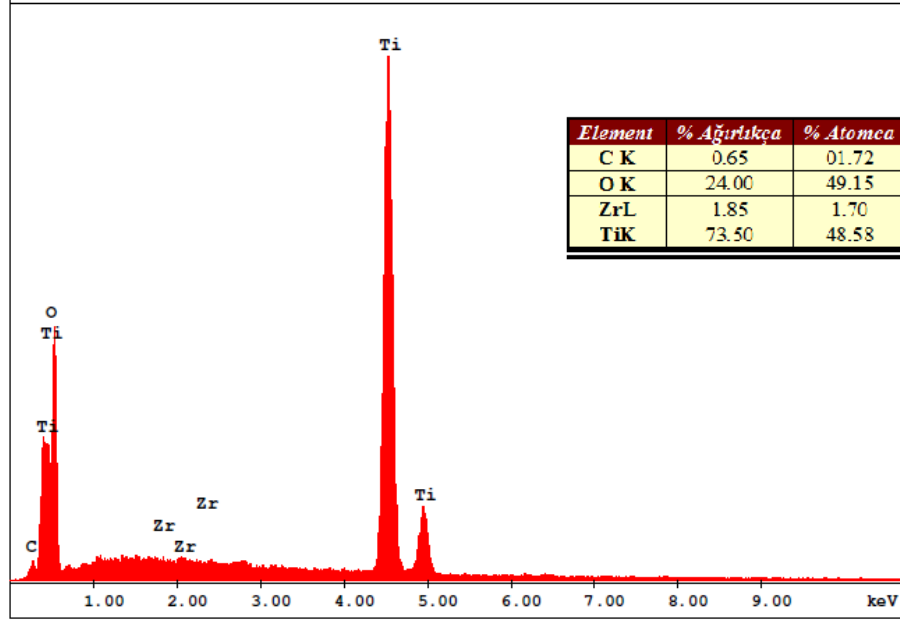
tutunmuştur. Çevresi kaplanan nanotüpler AgS/TiO₂ fotokatalizöründe olduğu gibi diğerlerine göre daha parlak görülmektedir. Aynı fotokatalizöre ait EDS analizi Şekil 4.11’de verilmiş ve numunemizdeki titanyum, oksijen ve kadmiyum varlığı kanıtlanmıştır.

4.1.6. ZrS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün SEM analizi

0,025M madde konsantrasyonu ile yapılan SILAR yöntemi ile sentezlenmiş ZrS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi ve EDS analizi yapılmıştır ve analiz sonuçları Şekil 4.12-4.13’de verilmiştir.



Şekil 4.12. 80000 büyütmede ZrS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi

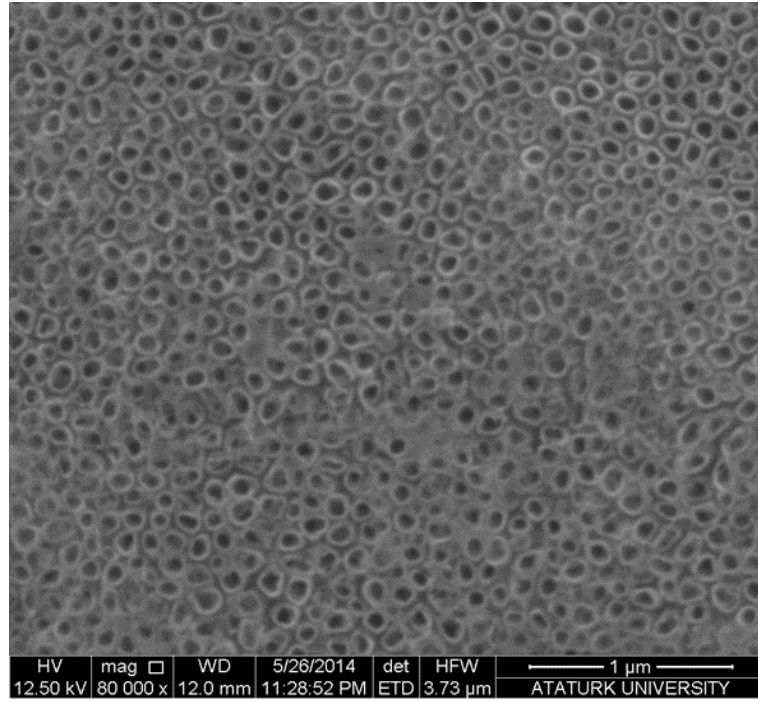


Şekil 4.13. 80000 büyütmede ZrS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait EDS analizi

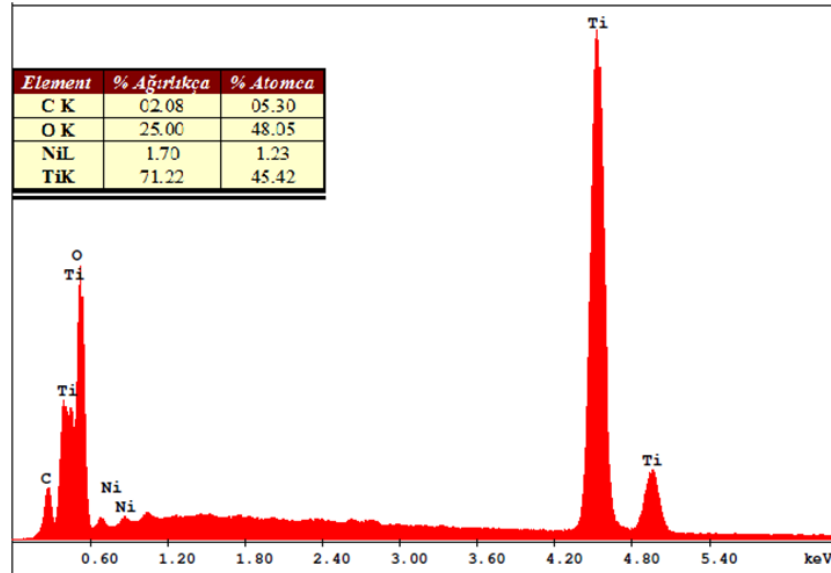
Şekil 4.12’de 500°C’de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş ZrS katkılı nanotüp fotokatalizöre ait SEM görüntüsünden de görüleceği gibi ZrS nanotüplerin çevresine tutunmuştur. Çevresi kaplanan nanotüpler CdS/TiO₂ fotokatalizöründe olduğu gibi diğerlerine göre daha parlak görülmektedir. Aynı fotokatalizöre ait EDS analizi Şekil 4.13’de verilmiş ve numunemizdeki titanyum, oksijen ve zirkonyum varlığı belirlenmiştir.

4.1.7. NiS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün SEM analizi

0,025M madde konsantrasyonuyla yapılan SILAR yöntemi ile sentezlenmiş NiS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi ve EDS analizi yapılmıştır ve analiz sonuçları Şekil 4.14-4.15’de verilmiştir.



Şekil 4.14. 80000 büyütmede NiS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait SEM analizi



Şekil 4.15. 80000 büyütmede NiS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait EDS analizi

Şekil 4.14'de 500°C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş NiS katkılı nanotüp fotokatalizöre ait SEM görüntüsünden de görüleceği gibi NiS nanotüplerin çevresine tutunmuştur. Çevresi kaplanan nanotüpler diğerlerine göre daha parlak olduğu ve NiS'in

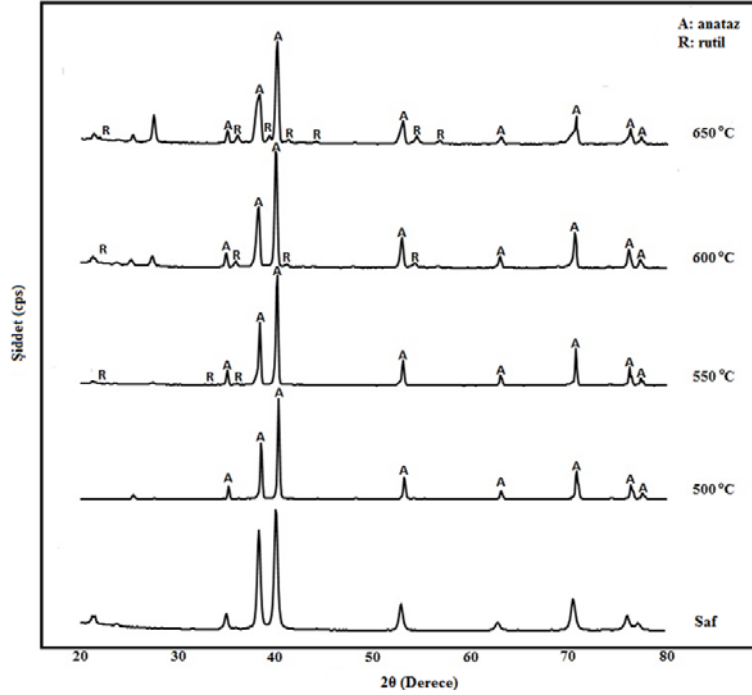
diğer kaplamalara göre daha fazla kaplandığı görülmektedir. Aynı fotokatalizöre ait EDS analizi Şekil 4.15’de verilmiş ve numunemizdeki titanyum, oksijen ve nikel varlığı kanıtlanmıştır.

4.2. Fotokatalizörlerin XRD Analizi

Hazırlanan nanotüp TiO₂ fotokatalizörlerin kristal yapılarının belirlenmesinde XRD analizlerinden yararlanılmıştır. Ölçümler 4°/dk. tarama hızıyla 10° ile 90° açıları arasında yapılmıştır.

4.2.1. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanmış nanotüp TiO₂ fotokatalizörlerinin XRD analizleri

Şekil 4.16’da anodizasyon işleminden önce referans olarak titanyum levhanın, farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş nanotüp TiO₂ fotokatalizörlerinin XRD analiz sonuçları görülmektedir.

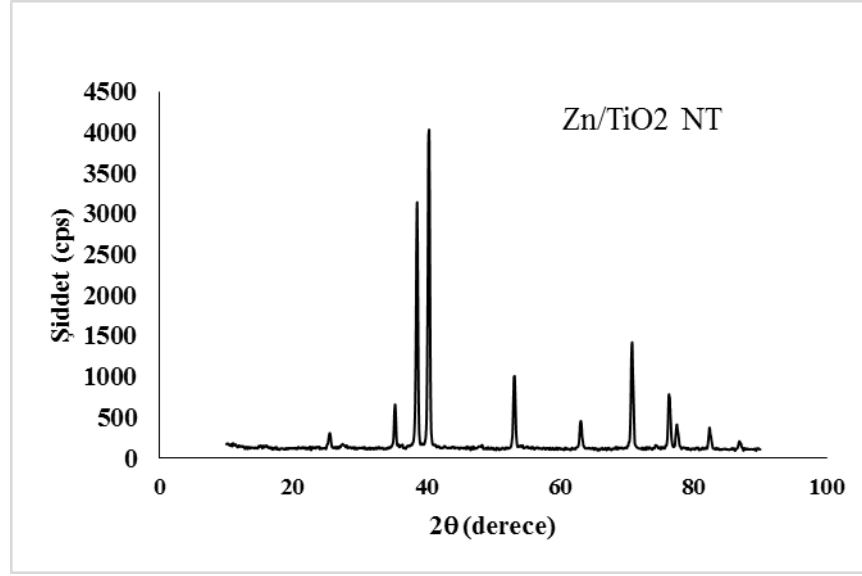


Şekil 4.16. Ti levhaya, 500°C, 550°C, 600°C ve 650°C’de kalsine edilmiş nanotüp TiO₂’ye ait XRD diyagramı

Şekil 4.16’da görüldüğü gibi 500°C’de kalsinasyon işlemine tabi tutulan nanotüp TiO₂’nin titanyum levhaya nazaran anataz fazında daha keskin bir şekilde pik verdiği görülmüştür. 500°C’nin üzerinde yapılan kalsinasyon sıcaklıklarında ise rutil fazın sıcaklığın artmasına bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir.

4.2.2. ZnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün XRD analizi

Şekil 4.17’de 0,025 M başlangıç madde konsantrasyonuna sahip SILAR yöntemi ile ZnS katkılanan nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait XRD analiz sonucu görülmektedir.

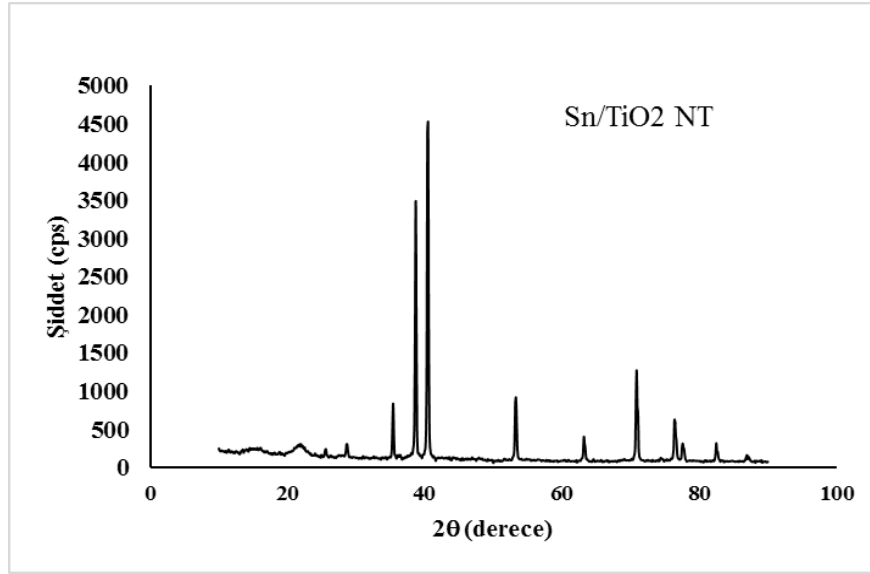


Şekil 4.17. 0,025 M ZnS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait XRD diyagramı

Şekil 4.16 ile Şekil 4.17 karşılaştırıldığında ZnS katkılanan fotokatalizörün anataz piklerinin daha da belirgin halde olduğu ve daha keskin hale geldiği görülmektedir.

4.2.3. SnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün XRD analizi

Şekil 4.18'de 0,025 M başlangıç madde konsantrasyonuna sahip SILAR yöntemi ile SnS katkılanan nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait XRD analiz sonucu görülmektedir.

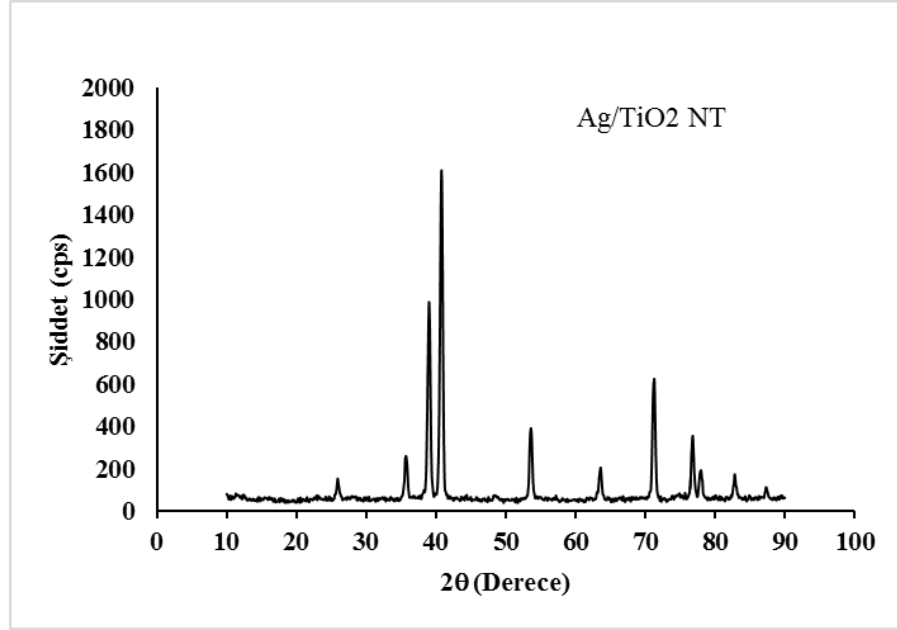


Şekil 4.18. 0,025 M SnS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait XRD diyagramı

Şekil 4.16 ile Şekil 4.18 karşılaştırıldığında SnS katkılanan fotokatalizörün anataz piklerinin daha da belirgin hale geldiği ve daha keskin hale geldiği görülmektedir. Ancak ZnS katkılı nanotüp fotokatalizör ile karşılaştırıldığında SnS'ye ait XRD grafiğindeki pik boylarının daha kısa olduğu gözlemlenmiştir.

4.2.4. AgS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün XRD analizi

Şekil 4.19'da 0,025 M başlangıç madde konsantrasyonuna sahip SILAR yöntemi ile AgS katkılanan nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait XRD analiz sonucu görülmektedir.

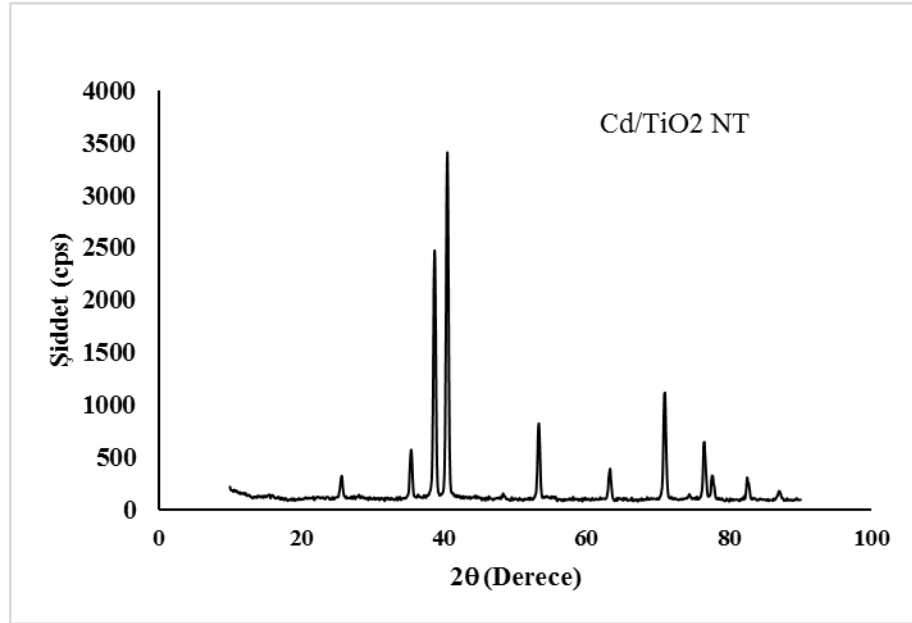


Şekil 4.19. 0,025 M AgS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait XRD diyagramı

Şekil 4.16 ile Şekil 4.19 karşılaştırıldığında AgS katkılması yapılan fotokatalizörün anataz piklerinin daha da belirgin halde olduğu ve daha keskin hale geldiği görülmektedir. Ancak ZnS ve SnS katkılı nanotüp fotokatalizör ile karşılaştırıldığında AgS'ye ait XRD grafiğindeki pik boylarının daha da kısaldığı gözlemlenmiştir.

4.2.5. CdS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün XRD analizi

Şekil 4.20'de 0,025 M başlangıç madde konsantrasyonuna sahip SILAR yöntemi ile CdS katkılanan nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait XRD analiz sonucu görülmektedir.

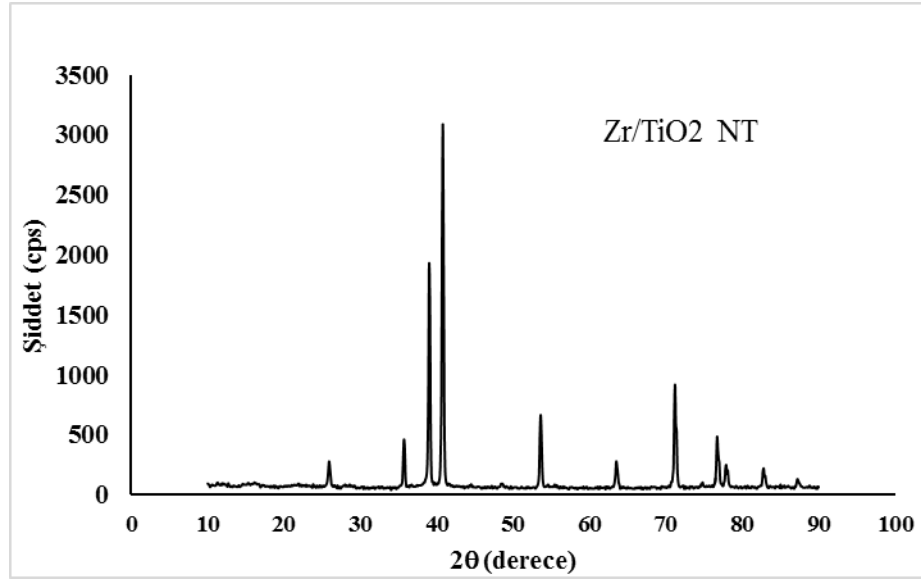


Şekil 4.20. 0,025 M CdS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait XRD diyagramı

Şekil 4.16 ile Şekil 4.20 karşılaştırıldığında CdS katkılması yapılan fotokatalizörün anataz piklerinin daha da belirgin halde olduğu ve daha keskin hale geldiği görülmektedir. SnS katkılı nanotüp fotokatalizör ile karşılaştırıldığında CdS'ye ait XRD grafiğindeki pik boylarının SnS katkılanmış fotokatalizöre daha yakın olduğu gözlemlenmiştir.

4.2.6. ZrS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün XRD analizi

Şekil 4.21'de 0,025 M başlangıç madde konsantrasyonuna sahip SILAR yöntemi ile ZrS katkılanan nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait XRD analiz sonucu görülmektedir.

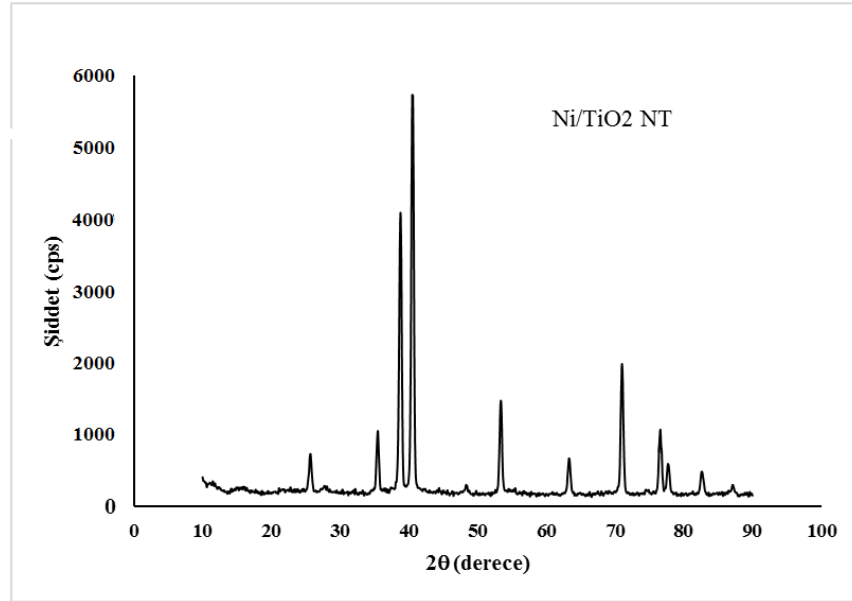


Şekil 4.21. 0,025 M ZrS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait XRD diyagramı

Şekil 4.16 ile Şekil 4.21 karşılaştırıldığında ZrS katkılması yapılan fotokatalizörün anataz piklerinin daha da belirgin halde olduğu ve daha keskin hale geldiği görülmektedir. CdS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizör ile karşılaştırıldığında ZrS'ye ait XRD grafiğindeki pik boylarının daha az olduğu gözlemlenmiştir.

4.2.7. NiS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün XRD analizi

Şekil 4.22'de 0,025 M başlangıç madde konsantrasyonuna sahip SILAR yöntemi ile NiS katkılanan nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait XRD analiz sonucu görülmektedir.



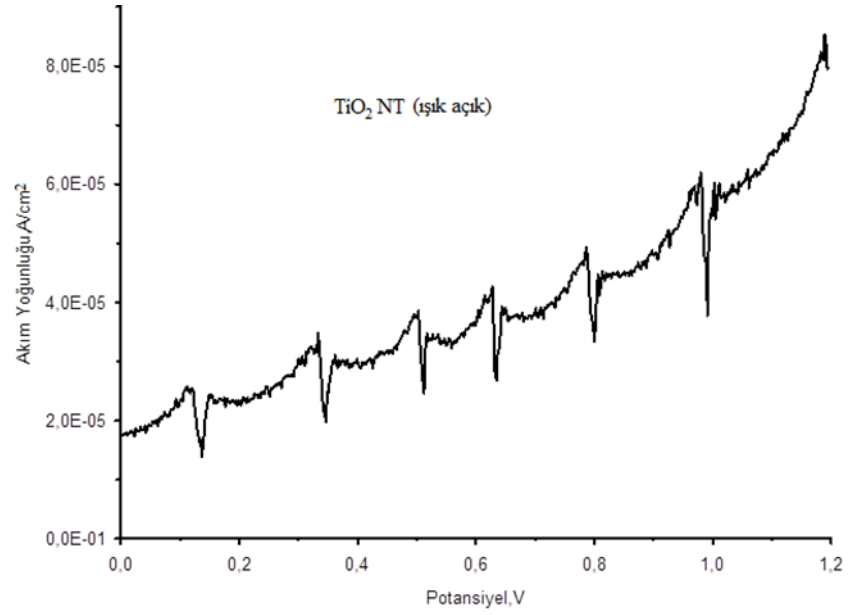
Şekil 4.22. 0,025 M NiS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait XRD diyagramı

Diğer tüm fotokatalizörlere ait tüm XRD grafikleri dikkate alındığında Şekil 4.22'deki NiS katkılı nanotüp TiO₂ katalizörlerin anataz fazındaki piklerin en yüksek seviyede olduğu görülmektedir.

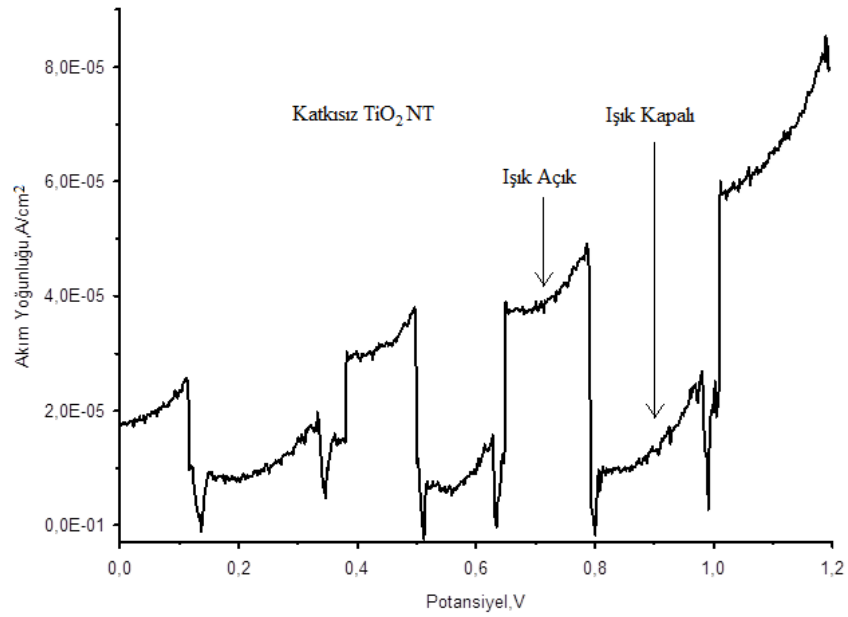
4.3. Doğrusal Taramalı Voltametri Sonuçları

4.3.1. Nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün doğrusal taramalı analizi

Şekil 4.23'de 500°C kalsinasyonla sentezlenen nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Şekil 4.24'de ise ışık altında ve karanlık ortamda akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.23. 1 saat anodizasyon sonrası nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi



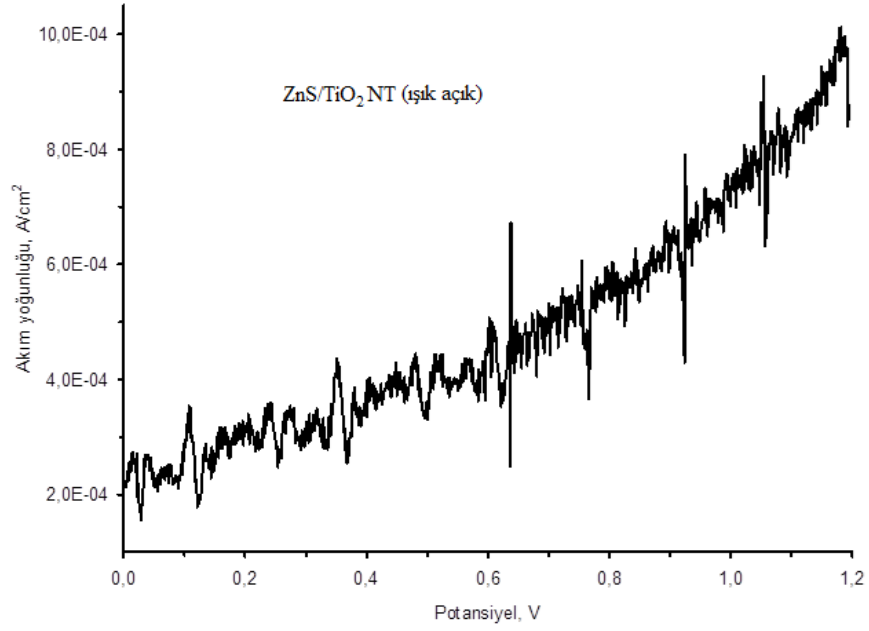
Şekil 4.24. 1 saat anodizasyon sonrası nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Anodik oksidasyon ile sentezlenen nanotüp TiO₂ fotokatalizörü ve katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörün fotoelektrokimyasal özellikleri doğrusal taramalı voltametri tekniği ile belirlenmiştir. Analizlerde bahsedilen voltaj değerleri Ag/AgCl referans elektrota göre

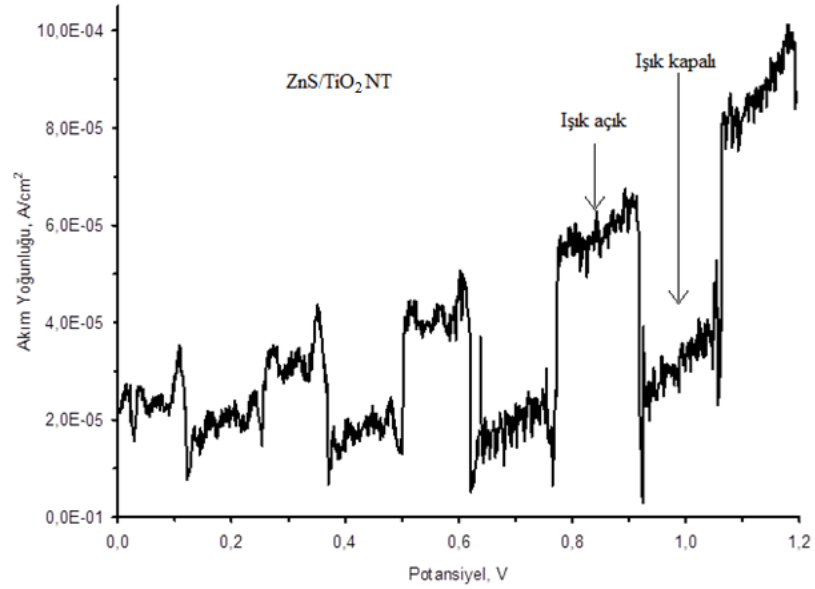
belirtilmiştir. Şekil 4.23’de 500°C kalsinasyon sıcaklığında üretilen nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün akım-voltaj eğrisi görülmektedir. Burada sentezlenen fotokatalizörün akım yoğunluğu 60 µA/cm² olarak bulunmuştur. Şekilde 1 volt değerinden sonra akım yoğunluğunda hızlı bir artış görülmektedir. Fakat bu noktadan sonra oluşan akımın fotoakım olmadığı yani ışık etkisiyle uyarılan elektron ve hollerin etkisiyle oluşmadığı düşünülmektedir. Çünkü ışık etkisi ile üretilen taşıyıcı yükler sayesinde oluşan akım eğimi belirli bir hızda yükselirken aniden eğimin yükselmesi farklı iletim mekanizmalarının devreye girdiğini gösterir. Şekil 4.24’de tek döngülü voltametri ışık ve karanlık altında gerçekleştirilmiş ve görüldüğü gibi akım değerinin karanlıkta yaklaşık sıfıra düşmüştür. Bu da bize elde edilen akımın ışık etkisiyle oluştuğunun bir göstergesidir. Buradan oluşan akımın tamamının fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesinden kaynaklandığı ve yük transferinin çok hızlı olduğu sonucunu çıkarabiliriz. 0,8 volt değerinden sonra ise ışık olmadığı durumda da belirli bir akım görülmüş ve bunun fotoakım olmadığı sonucuna varılmıştır.

4.3.2. ZnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün doğrusal taramalı analizi

Şekil 4.25’de ZnS katkılanarak elde edilen nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Şekil 4.26’de ise ışık altında ve karanlık ortamda akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.25. 0,025 M ZnS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi



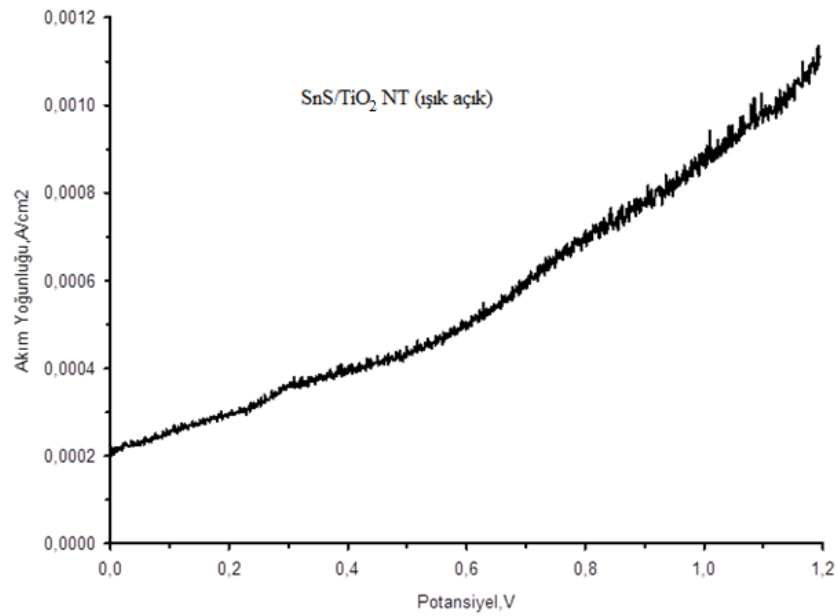
Şekil 4.26. 0,025 M ZnS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.25’de 0,025M Zn ile sentezlenen ZnS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi verilmiştir. Şekil 4.26’dan da görüldüğü gibi anodik

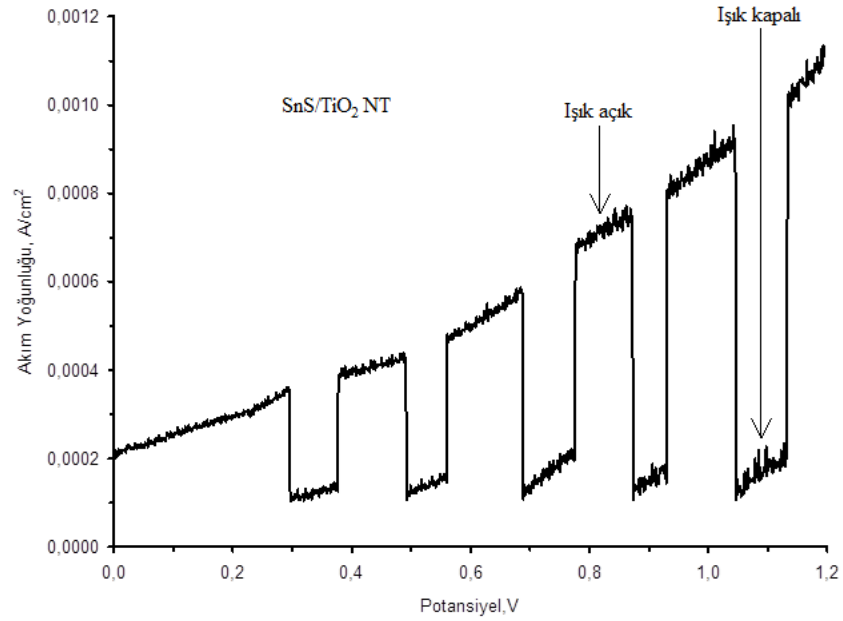
fotoakım 0 volt değerinden başlamış fakat malzeme de fotoakım dışında karanlıkta da gözlenen bir akım üretimi söz konusudur. Burada sentezlenen fotokatalizörün akım yoğunluğu $1\text{mA}/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur. Görüldüğü üzere ZnS katkılı nanotüp TiO_2 fotokatalizör kararlı bir yapıda olmadığı gibi fotoelektrokimyasal etkinliği bakımından da kayda değer bir artış göstermemiştir. Görüldüğü üzere ZnS katkılı nanotüp TiO_2 fotokatalizör kararlı bir yapıda olmadığı gibi fotoelektrokimyasal etkinliği bakımından da kayda değer bir artış göstermemiştir.

4.3.3. SnS katkılı nanotüp TiO_2 fotokatalizörünün doğrusal taramalı analizi

Şekil 4.27’de ZnS katkılanarak elde edilen nanotüp TiO_2 fotokatalizörünün doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Şekil 4.28’de ise ışık altında ve karanlık ortamda akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.27. 0,025 M SnS/ TiO_2 nanotüp fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

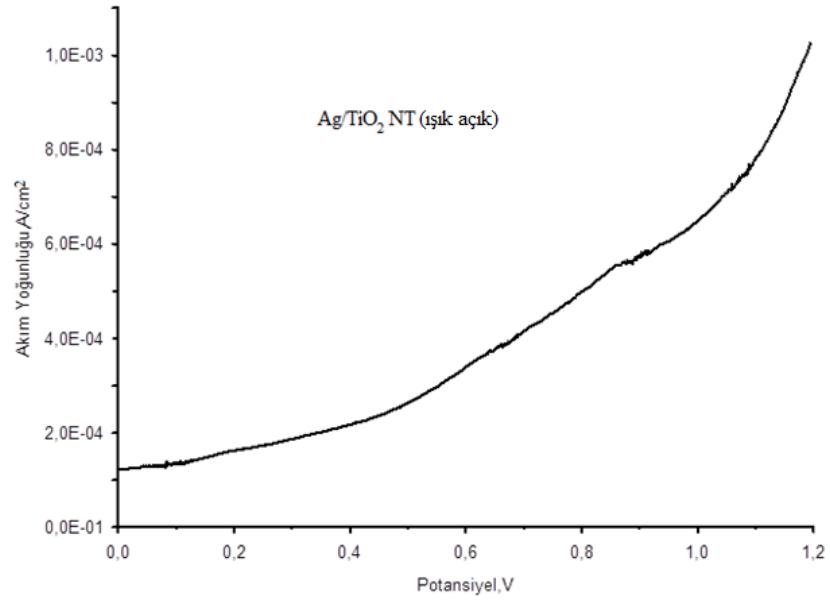


Şekil 4.28. 0,025 M SnS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

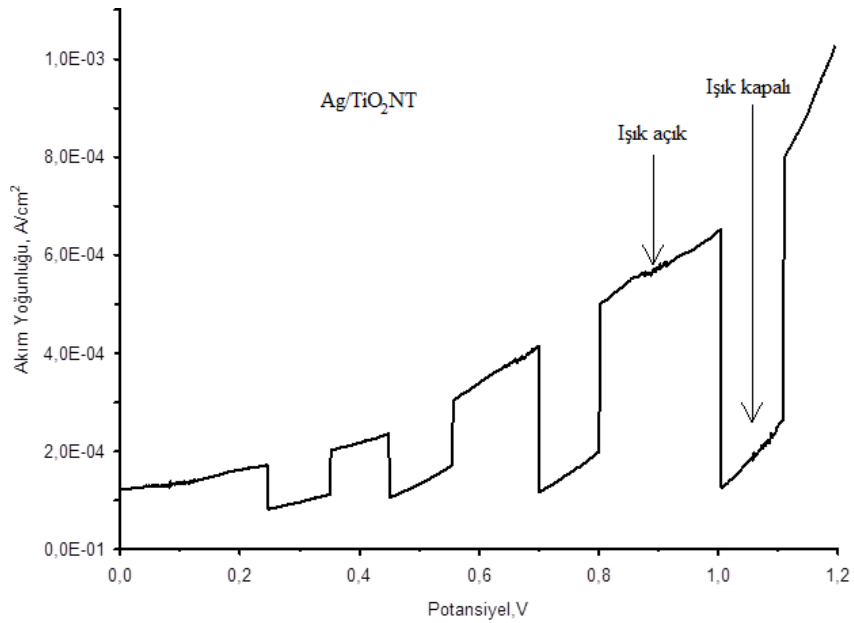
Şekil 4.27’de SnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisi görülmektedir. Görüldüğü gibi malzemede anodik akım oluşumu 0 volt değerinden başlamış ve 1 volt değerine kadar akım artışı kaydedilmiştir. Şekil 4.28’de gösterilen karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisinden de görüleceği üzere fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiş ve elde edilen en yüksek akım değerinin 120 μ A olduğu görülmüştür. SnS katkılı nanotüp fotokatalizörün akım yoğunluğu katkısız nanotüp fotokatalizöre göre artmış olmasına rağmen çok büyük farklar kaydedilmemiştir.

4.3.4. AgS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün doğrusal taramalı analizi

Şekil 4.29’da AgS katkılanarak elde edilen nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Şekil 4.30’da ise ışık altında ve karanlık ortamda akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.29. 0,025 M AgS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi



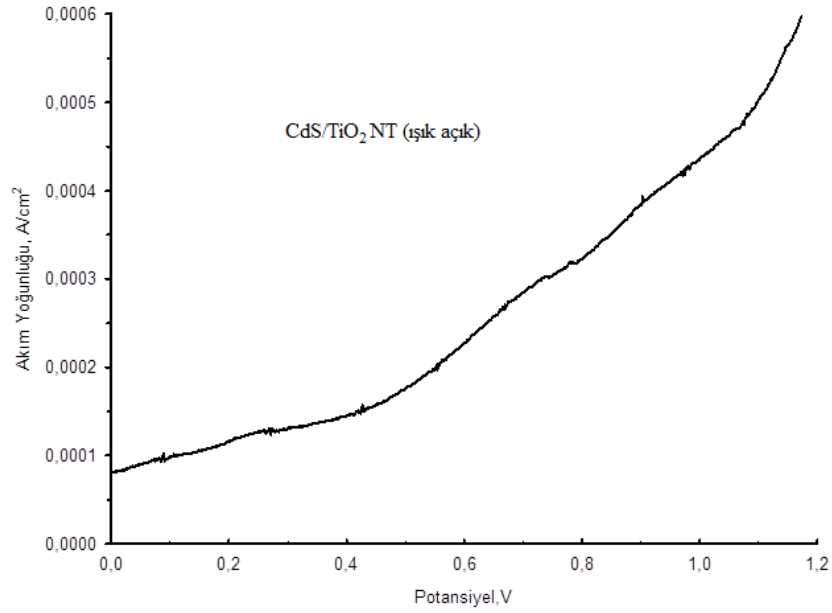
Şekil 4.30. 0,025 M AgS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.29'da AgS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisi görülmektedir. Görüldüğü gibi malzemede anodik akım oluşumu 0 volt

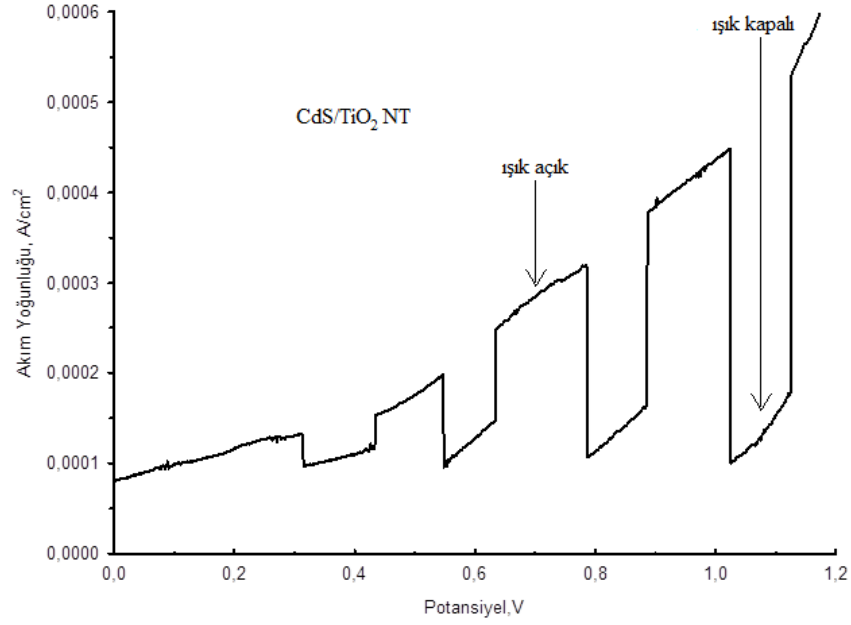
değerinden başlamış ve 1 volt değerine kadar akım artışı kaydedilmiştir. Şekil 4.30'da gösterilen karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisinden de görüleceği üzere fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiş ve elde edilen en yüksek akım değerinin $100 \mu\text{A}$ olduğu görülmüştür. AgS katkılı nanotüplerin akım yoğunluğu katkısız nanotüplere göre artmış olmasına rağmen çok büyük farklar kaydedilmemiştir.

4.3.5. CdS katkılı nanotüp TiO_2 fotokatalizörünün doğrusal taramalı analizi

Şekil 4.31'de CdS katkılanarak elde edilen nanotüp TiO_2 fotokatalizörünün doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Şekil 4.32'de ise ışık altında ve karanlık ortamda akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.31. 0,025 M CdS/ TiO_2 nanotüp fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

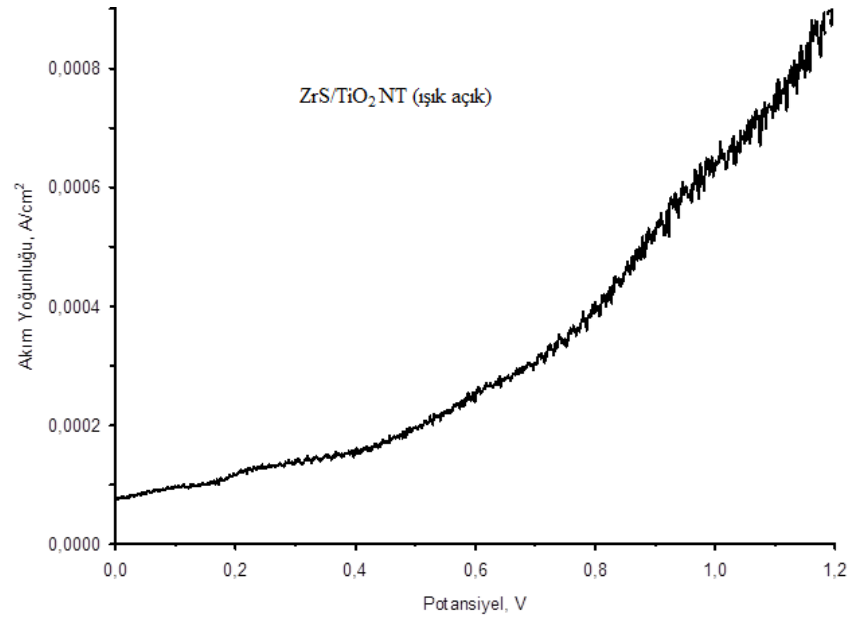


Şekil 4.32. 0,025 M CdS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

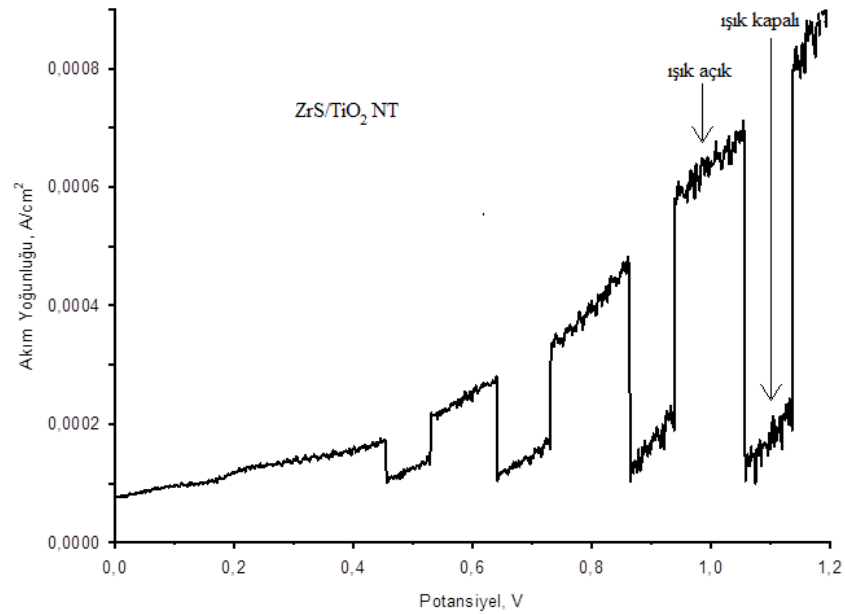
Şekil 4.31’de CdS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisi görülmektedir. Şekil 4.32’de gösterilen karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisinden de görüleceği üzere fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiş ve elde edilen en yüksek akım değerinin 60 μ A olduğu görülmüştür. CdS katkılı nanotüplerin akım yoğunluğu katkısız nanotüplere göre artmış olmasına rağmen çok büyük farklar kaydedilmemiştir.

4.3.6. ZrS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün doğrusal taramalı analizi

Şekil 4.33’de ZrS katkılanarak elde edilen nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Şekil 4.34’de ise ışık altında ve karanlık ortamda akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.33. 0,025 M ZrS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi



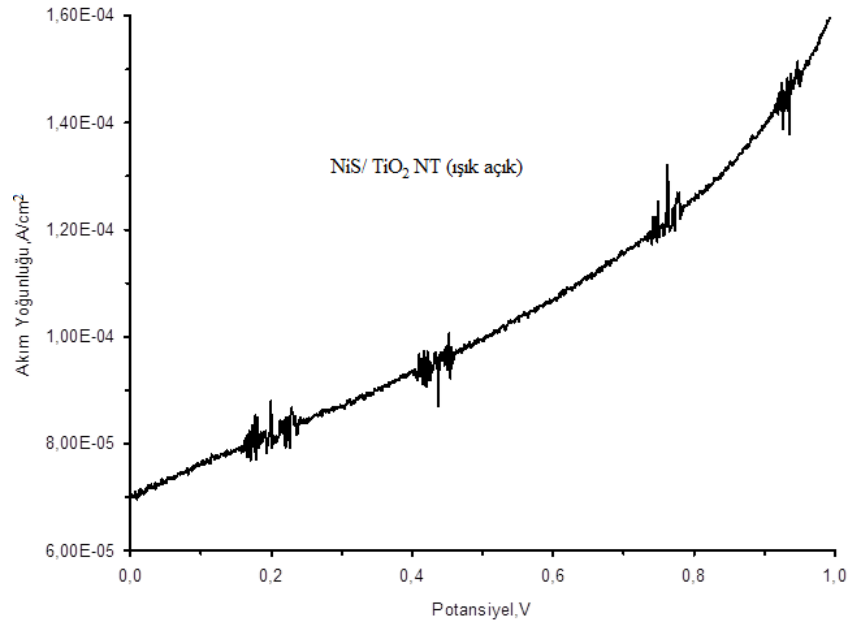
Şekil 4.34. 0,025 M ZrS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.33'de ZrS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisi görülmektedir. Görüldüğü gibi malzemede anodik akım oluşumu 0 volt

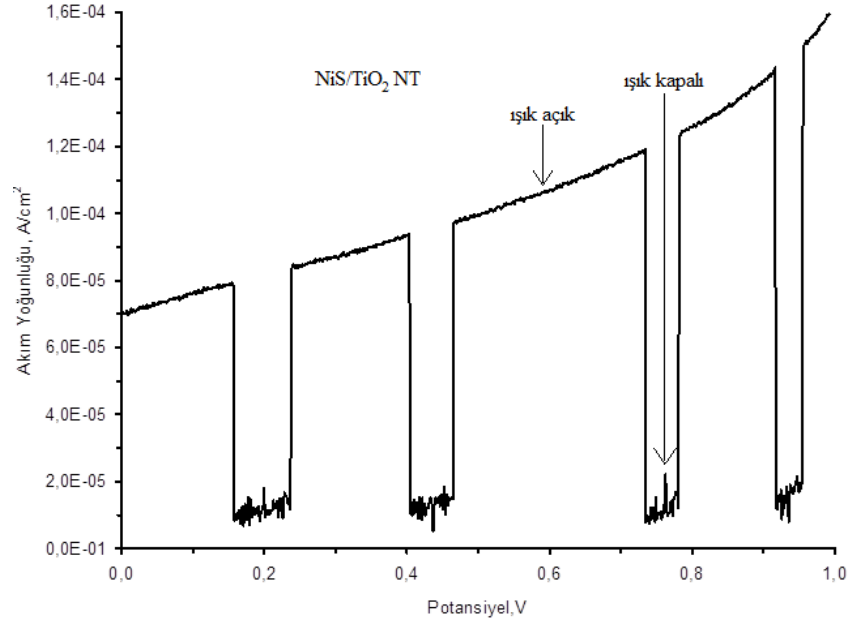
değerinden başlamış ve 1 volt değerine kadar akım artışı kaydedilmiştir. Şekil 4.34’de gösterilen karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisinden de görüleceği üzere fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiş ve elde edilen en yüksek akım değerinin $100 \mu\text{A}$ olduğu görülmüştür. ZrS katkılı nanotüp fotokatalizörün akım yoğunluğu katkısız nanotüp katalizöre göre artmış olmasına rağmen çok büyük farklar kaydedilmemiştir.

4.3.7. NiS katkılı nanotüp TiO_2 fotokatalizörünün doğrusal taramalı analizi

Şekil 4.35’de NiS katkılanarak elde edilen nanotüp TiO_2 fotokatalizörünün doğrusal taramalı voltametri tekniği ile oluşturulan akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir. Şekil 4.36’da ise ışık altında ve karanlık ortamda akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.35. 0,025 M NiS/ TiO_2 nanotüp fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi



Şekil 4.36. 0,025 M NiS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörüne ait ışık altında ve karanlıkta akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

Şekil 4.35’de NiS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait akım yoğunluğu-voltaj eğrisi görülmektedir. Görüldüğü gibi malzemede anodik akım oluşumu 0 volt değerinden başlamış ve 1 volt değerine kadar akım artışı kaydedilmiştir. Şekil 4.36’da gösterilen karanlık ve ışık altındaki akım yoğunluğu-voltaj eğrisinden de görüleceği üzere fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiş ve elde edilen en yüksek akım değerinin 160 μ A olduğu görülmüştür. NiS katkılı nanotüp fotokatalizörün akım yoğunluğu katkısız nanotüp fotokatalizöre göre artmış, çok büyük fark kaydedilmiştir.

4.4. Kesikli Reaktörde Fotokatalitik Aktivitelerin İncelenmesi

Methylene Blue çözeltilisinin fotokatalitik olarak incelenmesi için nanotüp TiO₂ ve ZnS, SnS, AgS, CdS, ZrS ve NiS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörler kullanılmıştır. Fotokatalitik denemelerde; boya konsantrasyonu 20 ppm, ışık şiddeti 44W/m² ve sıcaklık 20°C olarak sabit tutulmuştur.

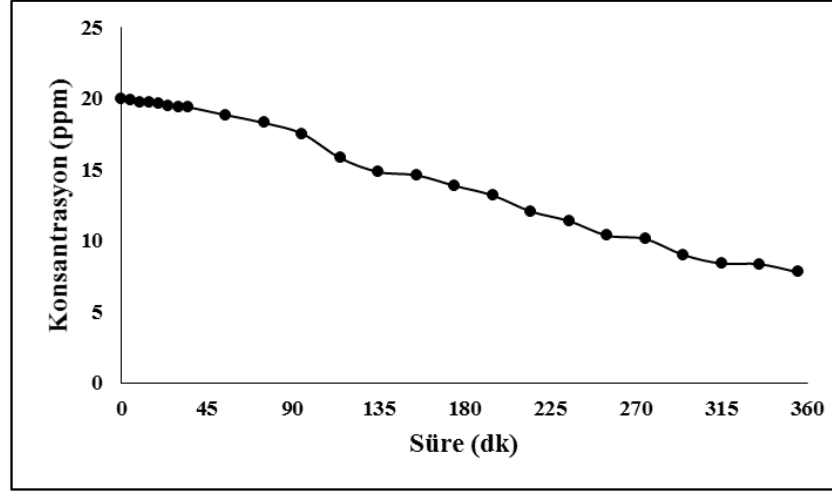
Denemeler sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir ve Şekil 4.37-4.44'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Boya çözeltilisine ait nanotüp TiO₂ fotokatalizörü, ZnS, SnS, AgS, CdS, ZrS ve NiS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörlerin deneme sonuçları

Zaman (dk)	TiO ₂ nanotüp	ZnS/TiO ₂ nanotüp	SnS/TiO ₂ nanotüp	AgS/TiO ₂ nanotüp	CdS/TiO ₂ nanotüp	ZrS/TiO ₂ nanotüp	NiS/TiO ₂ nanotüp
0	20	20	20	20	20	20	20
5	19,901	19,798	19,587	19,709	19,882	19,751	18,231
10	19,763	19,349	19,505	19,417	19,555	19,504	17,961
15	19,745	19,176	18,754	18,665	19,491	19,321	17,265
20	19,637	18,425	18,88	18,45	19,425	18,991	17,066
25	19,497	18,291	18,705	18,45	19,325	18,634	17,066
30	19,417	18,14	18,548	17,213	18,999	18,343	15,922
35	19,406	17,203	17,58	17,077	18,959	18,009	15,796
55	18,853	16,007	16,896	16,966	17,929	17,064	15,694
75	18,297	14,95	16,617	15,537	17,186	16,362	14,372
95	17,541	14,243	15,918	14,351	16,127	15,329	13,275
115	15,824	12,514	15,001	13,199	15,52	14,68	12,209
135	14,847	12	14,335	12,335	14,763	14,188	11,41
155	14,617	10,714	13,476	11,277	14,063	13,073	10,431
175	13,872	9,823	13,123	10,202	13,279	12,843	9,437
195	13,194	9,346	12,019	9,318	12,515	12	8,619
215	12,063	8,476	11,589	8,72	11,655	11,492	8,066
235	11,393	7,879	11,302	7,948	11,161	10,633	7,352
255	10,368	7,273	10,507	7,365	10,264	10,314	6,813
275	10,128	6,582	10,163	6,416	9,778	9,7	5,935
295	9,006	6,261	9,819	6,406	9,289	9,225	5,926
315	8,4	5,837	8,967	5,854	8,399	8,546	5,415
335	8,355	5,424	8,636	5,711	8,082	8,089	5,283
360	7,785	5,263	8,543	5,597	7,612	7,722	5,177

4.4.1. Nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

500°C'de kalsinasyon işlemi yapılarak sentezlenen nanotüp TiO₂ fotokatalizörü üzerinde, kesikli reaktörde Methylene Blue boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma değerleri Şekil 4.37'de gösterilmiştir.

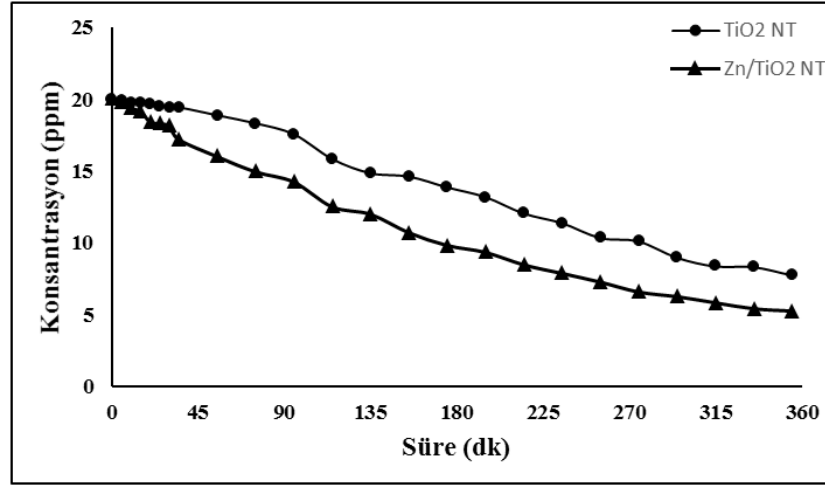


Şekil 4.37. Nanotüp TiO₂ fotokatalizörü üzerinde Methylene Blue boyarmaddesinin bozunması

Anadizasyon sonrasında elde edilen katkısız nanotüp TiO₂ fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde Methylene Blue boyası üzerinde yapılmıştır. Şekil 4.37’de 500°C’de kalsinasyon işlemi yapılarak sentezlenen nanotüp TiO₂ fotokatalizörü kesikli reaktörde boya giderimi grafiği görülmektedir, 6 saatte boyanın % 61,08’i giderilmiştir.

4.4.2. ZnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

500°C’de kalsinasyon işlemi yapılarak sentezlenen ZnS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörü üzerinde, kesikli reaktörde Methylene Blue boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma değerleri Şekil 4.38’de gösterilmiştir.

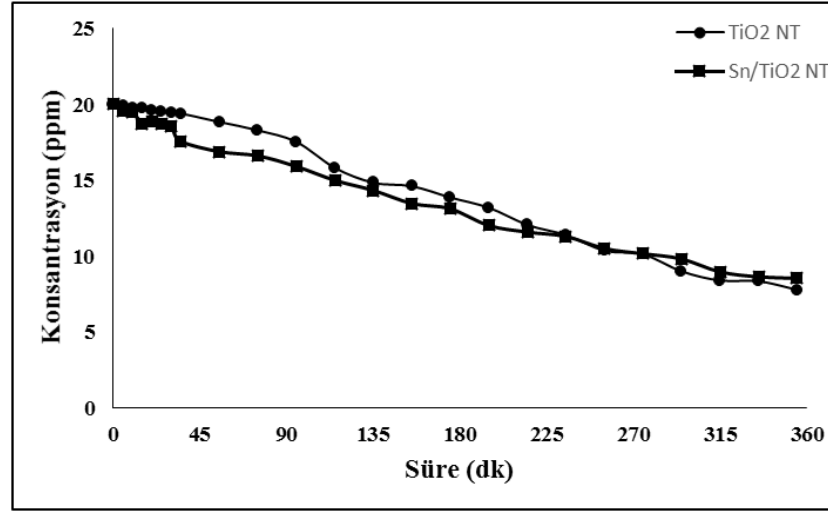


Şekil 4.38. Nanotüp TiO₂ fotokatalizörüyle ZnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

Şekil 4.38’de nanotüp TiO₂ fotokatalizörüyle ZnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde iki fotokatalizörün giderimleri arasındaki fark gözle görülür seviyededir. ZnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörü 6 saat süre sonunda boyanın %73,69’u gidermiştir ve nanotüp TiO₂’ye göre boya giderimi daha iyi seviyededir.

4.4.3. SnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

500°C’de kalsinasyon işlemi yapılarak sentezlenen SnS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörü üzerinde, kesikli reaktörde Methylene Blue boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma değerleri Şekil 4.39’da gösterilmiştir.

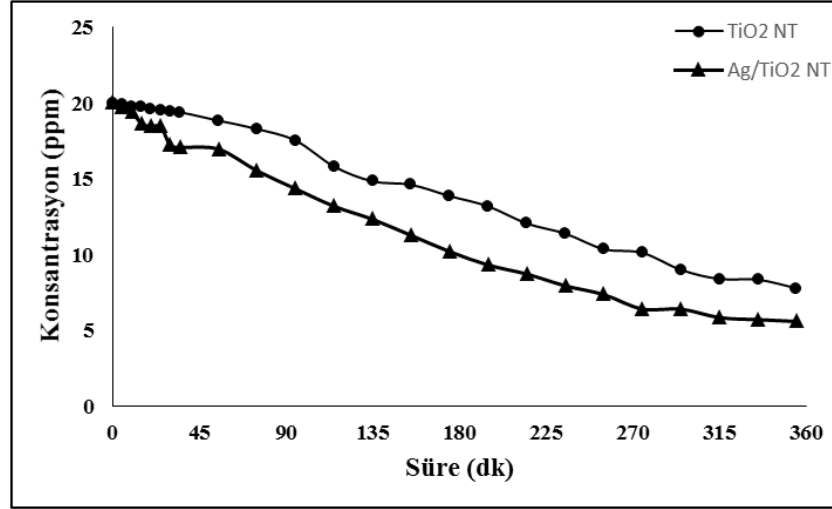


Şekil 4.39. Nanotüp TiO₂ fotokatalizörü ile SnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

Şekil 4.39’da nanotüp TiO₂ fotokatalizörü ile SnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde iki fotokatalizörün giderimleri arasındaki fark gözle görülemez seviyededir. SnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün 6 saatte giderim %57,29’dur ve nanotüp TiO₂’ye göre boya giderimi daha kötü seviyededir.

4.4.4. AgS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

500°C’de kalsinasyon işlemi yapılarak sentezlenen AgS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörü üzerinde, kesikli reaktörde Methylene Blue boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma değerleri Şekil 4.40’da gösterilmiştir.

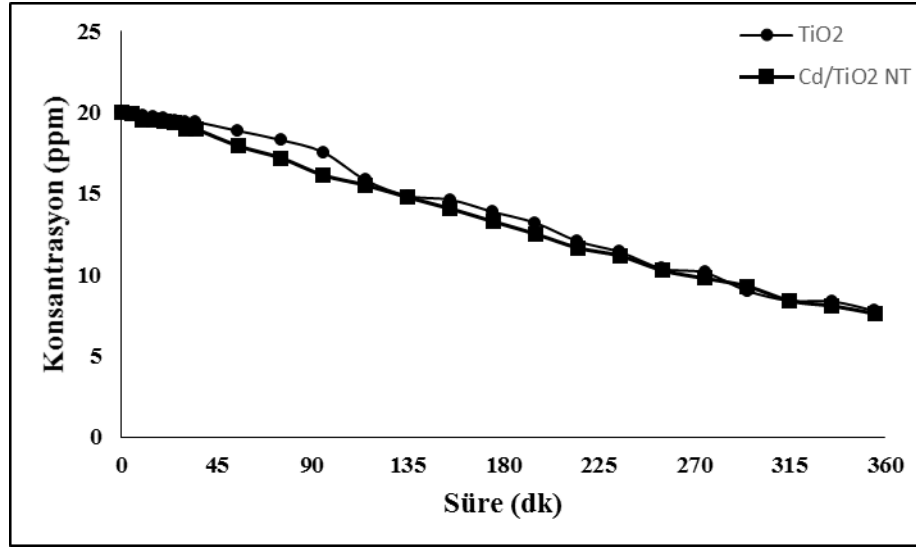


Şekil 4.40. Nanotüp TiO₂ fotokatalizörü ile AgS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

Şekil 4.40’da nanotüp TiO₂ fotokatalizörü ile AgS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde iki fotokatalizörün giderimleri arasındaki fark gözle görülür seviyededir. AgS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörü 6 saat süresince boyanın gideriminin %72,01’i tamamlamıştır ve nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne göre boya giderimi daha iyi seviyededir.

4.4.5. CdS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

500°C’de kalsinasyon işlemi yapılarak sentezlenen CdS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörü üzerinde, kesikli reaktörde Methylene Blue boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma değerleri Şekil 4.41’da gösterilmiştir.

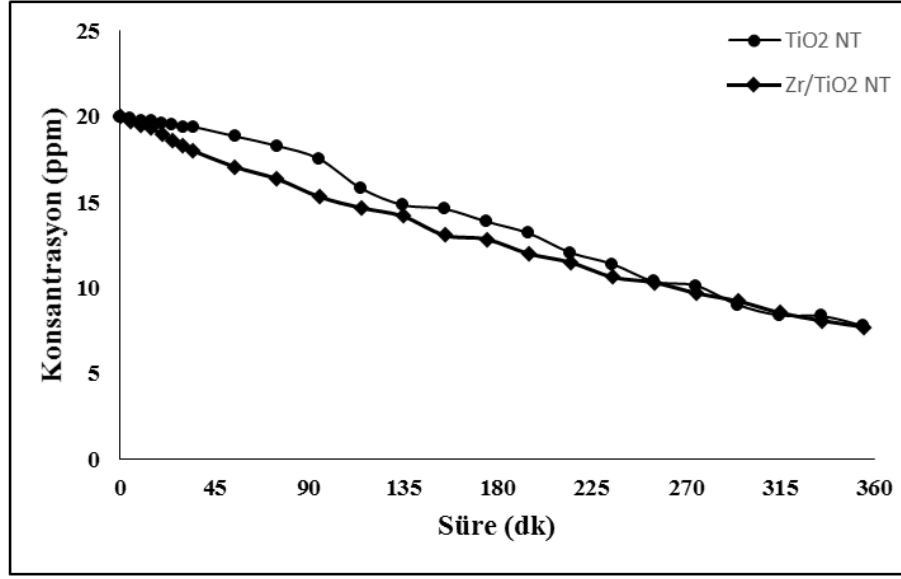


Şekil 4.41. Nanotüp TiO₂ fotokatalizörü ile CdS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

Şekil 4.41’de nanotüp TiO₂ fotokatalizörüyle CdS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde iki fotokatalizörün giderimleri arasındaki fark gözle görülemez seviyededir. CdS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün boya giderimi 6 saat süresince %61,94 oranında tamamlanmıştır ve nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne göre boya giderimi hemen hemen aynı seviyededir.

4.4.6. ZrS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

500°C’de kalsinasyon işlemi yapılarak sentezlenen ZrS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörü üzerinde, kesikli reaktörde Methylene Blue boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma değerleri Şekil 4.42’da gösterilmiştir.

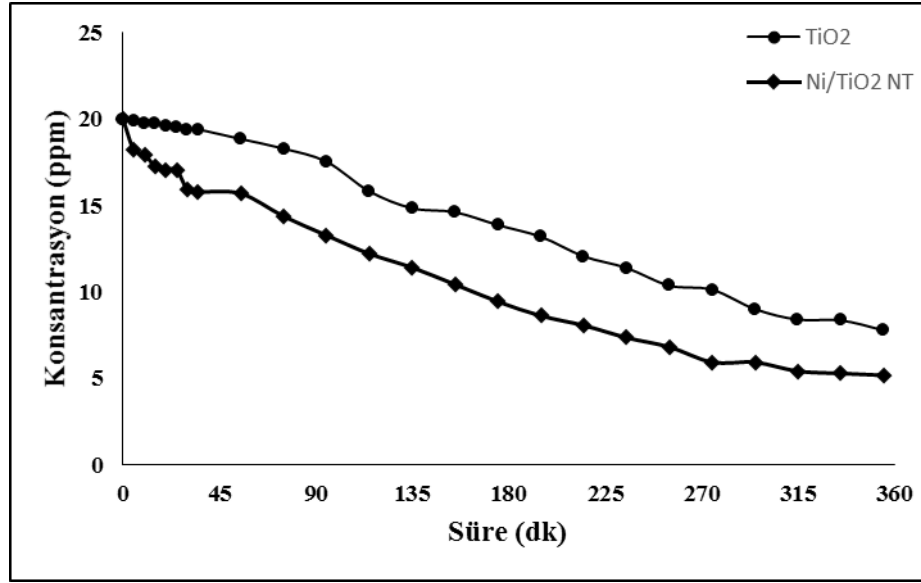


Şekil 4.42. Nanotüp TiO₂ fotokatalizörü ile ZrS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

Şekil 4.42’de nanotüp TiO₂ fotokatalizörü ile ZrS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde iki fotokatalizörün giderimleri arasındaki fark gözle görülemez seviyededir. ZrS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün boya giderimi 6 saat süresince %61,39 oranında tamamlanmıştır ve nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne göre boya giderimi hemen hemen aynı seviyededir.

4.4.7. NiS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

500°C’de kalsinasyon işlemi yapılarak sentezlenen NiS/TiO₂ nanotüp fotokatalizörü üzerinde, kesikli reaktörde Methylene Blue boyarmaddesinin fotokatalitik bozunma değerleri Şekil 4.43’da gösterilmiştir.



Şekil 4.43. Nanotüp TiO₂ fotokatalizörü ile NiS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği

Şekil 4.43’de nanotüp TiO₂ fotokatalizörü ile NiS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne ait fotokatalitik Methylene Blue çözeltisi konsantrasyonuna karşılık zaman grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde iki fotokatalizörün giderimleri arasındaki fark gözle farkedilir seviyededir. NiS katkılı nanotüp TiO₂’nin zamanla boya giderimi 6 saat süresince %74,12 oranında tamamlanmıştır ve nanotüp TiO₂ fotokatalizörüne göre boya giderimi çok daha iyi seviyededir.

5. SONUÇLAR

Metal iyonu ilaveli nanotüp TiO_2 fotokatalizörlerinin kesikli reaktörde fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi konulu çalışmada boyarmadde olarak Methylene Blue kullanılmıştır. Anodizasyon yöntemiyle farklı kalsinasyon sıcaklıklarında nanotüp TiO_2 'ler elde edilmiş ve anataz fazın en fazla bulunduğu kalsinasyon sıcaklığı tespit edilmiştir. ZnS, SnS, AgS, CdS, ZrS ve NiS katkı maddeleri kullanılarak SILAR yöntemiyle katkılama yapılmıştır ve kalsinasyon işlemi belirlenen sıcaklıkla tamamlanmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Elde edilen fotokatalizörlerin hepsinde SEM analizi yardımıyla nanotüplerin homojen bir şekilde oluşmuş olduğu görülmüş ve nanotüp çaplarının 90-120nm arasında değiştiği belirlenmiştir.
- Ultrasonik banyo içerisinde gerçekleştirilen SILAR yöntemi sonucunda tüm katkılanan partiküllerinin tüplerin girişinde topaklanmış şekilde üretilmesi engellenmiştir.
- SEM analizleriyle katkılanan ZnS, SnS, AgS, CdS, ZrS ve NiS'lerin nanotüplerin etrafına yerleştiği görülmüştür. Ancak SnS/ TiO_2 nanotüpünde SnS katkısının nanotüplerin üzerini kapattığı belirlenmiştir.
- EDS analizleri sonucunda katkılanan maddelerin fotokatalizörlerdeki varlığı ispatlanmış ve katkılanmış maddelerin kütlece ve atomca yüzdesi belirlenmiştir.
- Anodizasyon sonrası sentezlenen fotokatalizörlere referans olarak titanyum levhaya ait XRD diyagramı incelenmiştir. Grafikten anlaşıldığı üzere Ti levhadan farklı olarak 25° ve 48° 'deki karakteristik TiO_2 anataz fazı görülmektedir.

- 500, 550, 600 ve 650°C’de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemlerinin XRD grafikleri incelenmiş. Hava ortamında yapılan ısıtma işlemi elde edilen yapı yaklaşık 280°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda anataz, 550°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda ise anataz ve rutil fazı karışımına dönüştürülebilmektedir. 550°C’den sonra rutil fazının şiddeti artmaktadır. Yapılan deneylerde rutil fazın bulunmadığı ve sadece anataz faza sahip nanotüp TiO₂’nin kalsinasyon sıcaklığının 500°C olduğu belirlenmiştir.
- Kalsinasyon sıcaklıklarının değiştirildiği fotokatalizörlerde farklı pikler görülmektedir. Grafiklerden görüldüğü üzere tüm nanotüplerin pikleri keskin ve diktir. Bu durum, fotokatalizörlerin kristal bir yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir.
- Katkılı nanotüp TiO₂’lere ait piklerde katkı maddesine ait herhangi bir pik görülmemektedir. Bunun sebebi sentez sırasında çok yüksek sıcaklıklara çıkılmaması, oldukça seyreltik çözeltilerle çalışılması ve katkı maddelerinin eser miktarda yüzeye tutunması olduğu belirlenmiştir.
- Anodik oksidasyonla ile sentezlenen nanotüp TiO₂ fotokatalizörün ve katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörlerin fotoelektrokimyasal özellikleri doğrusal taramalı voltametri tekniği ile belirlenmiştir. Analizlerde bahsedilen voltaj değerleri Ag/AgCl referans elektrota göre belirlenmiştir.
- Nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün akım yoğunluğunun katkılanmış nanotüp fotokatalizöre nazaran daha az olduğu voltametri yardımıyla belirlenmiştir.
- Yapılan voltametri deneylerinde katkısız nanotüp TiO₂ ve ZnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörlerinin gerilime karşı göstermiş olduğu akım yoğunluğu çok kararsız bir yapıdadır. Ayrıca SnS ve ZrS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörlerinin akım yoğunluğu orta seviyede kararlı ve geriye kalan AgS, CdS ve NiS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörleri ise kararlı yapıdadır.

- NiS katkılı nanotüp fotokatalizörün karanlık ve ışık fotoakım oluşumu 1 volta kadar devam etmiş ve diğer fotokatalizörlerle karşılaştırıldığında elde edilen en yüksek akım değerinin 160 μ A olduğu görülmüştür.
- Anadizasyon sonrasında elde edilen katkısız nanotüp TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde Methylene Blue boyası üzerinde yapılmıştır. Katkısız nanotüp TiO₂'nin boya giderimi 6 saatte %61,08 olarak gerçekleşmiştir.
- ZnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün 6 saatte gerçekleşen boya giderimi %73,69 olarak gerçekleşmiştir. Buda gösteriyor ki, ZnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizör olarak boya gideriminde nanotüp TiO₂ baz alındığında kullanılabilir.
- SnS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün ilk 90 dk içerisinde boya giderimi katkısız TiO₂ nanotüpüne göre ileri seviyeden olmasına rağmen 6 saat sonunda gerçekleşen boya giderimi %57,29 olduğu kaydedilmiştir. Bu katkısız TiO₂ fotokatalizörüne göre kötü bir performanstır, bunun sebebinin ise katkılanan maddenin nanotüplerinin üzerini kapattığından kaynaklandığı kanaatine varılmıştır.
- AgS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün 6 saatte gerçekleşen boya giderimi %72,01 olarak gerçekleşmiştir. Buda gösteriyor ki, AgS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizör olarak boya gideriminde nanotüp olarak kullanılabilir.
- CdS ve ZrS katkılı nanotüp TiO₂ fotokatalizörünün ilk 90 dk içerisinde boya giderimleri katkısız TiO₂ nanotüpüne göre ileri seviyeden olmasına rağmen 6 saat sonunda gerçekleşen boya giderimleri %61,94 ve %61,39 olduğu kaydedilmiştir. Bu katkısız TiO₂ fotokatalizörüne göre hemen hemen eşit performanstır, dolayısıyla fotokatalizör olarak nanotüp TiO₂ fotokatalizörü yerine kullanılması uygun değildir.
- NiS katkılı nanotüp TiO₂'nin 6 saatte gerçekleşen boya gideriminin %74,12 olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla fotokatalizör olarak nanotüp TiO₂ fotokatalizörü yerine

kullanılması en uygun katkılama yapılan fotokatalizör olduğu ispatlanmıştır. Bunun sebebinin ise diğer katkılanan maddelerin fotokatalizörlerine nazaran daha düzgün bir kaplama elde edilmesi olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Allam, N., El-Sayed, M., 2010, *Photoelectrochemical water oxidation characteristics of anodically fabricated TiO₂ nanotube Arrays: structural and optical properties*, The Journal of Physical Chemistry, 114 (27) 12024-12029
- Almquist, C. B., Biswas, P., *Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity*, Journal of Catalysis, 212 (2002) 145-156
- Arai, H., Yamada, T., Eguchi, K., Seiyama, T., *Catalytic Combustion of Methane Over Various Perovskite-type Oxides*, Applied Catalysis, 26 (1986) 265.
- Asiltürk, M., Sayılkan, F., Erdemoğlu, S., Akarsu, M., Sayılkan, H., Erdemoğlu, M., *Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic activity of nano-sized TiO₂ based catalyst for Rhodamine B degradation*, Turkish Journal of Chemistry, 31 (2007) 211-221.
- Cai, O., Paulose, M., Varghese, O.K., Grimes, C.A., 2005, *The Effect Of Electrolyte Composition On The Fabrication Of Self-Organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation*, Journal of Materials Research, 20 (1), 230-236.
- Cao, L., Huang, A., Spiess, F. J., Suib, S. L., *Gas-Phase Oxidation of 1-Butene Using Nanoscale TiO₂ Photocatalysts*, Journal of Catalysis, 188 (1999) 48.
- Carrera, R., Vazquez, A. L., Arce, E., Moran-Pineda, M., Castillo, S., *Photodecomposition of NO by Sol-Gel TiO₂ Catalysts Under Atmospheric Conditions: Effect of the method on the textural and morphologic properties*, Journal of Alloys and Compounds, 434-435 (2007) 788-791.
- Cazla, P., Pelizzetti, E., Mogyorosi, K., Kun, R., Dekany, I., *Size Dependent Photocatalytic Activity of Hydrothermally Crystallized Titania Nanoparticles On Poorly Adsorbing Phenol In Absence and Presence Of Fluoride Ion*, Applied Catalysis B: Environmental, 72 (2007) 314-321.
- Chang, Y., 2004, *Supported TiO₂ Photocatalysts Synthesis and Some Applications to Water Purification*, Master of Science, University of Calgary, Department of Chemistry.
- Choi, W., Termin, A., Hoffman, M. R., *The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation of Between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics*, Journal of Physical Chemistry, 98 (1994) 13669-13679.
- Çolak, Z., 2008, *Anodik Oksidasyon Yöntemi İle Üretilen Titanyum Oksit Nanotüplerin Hidrojen Algulama Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü.
- Diebold, U., 2003, *Surface Science of Titanium Dioxide*, Surface Science Report, 48, 53-229.
- Fox, M. A., and Dulay, M. T., *Heterogeneous Photocatalysis*, Chemical Reviews, 93 (1993) 341-357.
- Fujishima, A., Honda, K., 1972, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, Nature, 238,37-38.

- Gong, D., Grimes, C.A., Varghese, O.K., Wenchong, H., Singh, R.S., Chen, Z., Dickey, E.C., 2001, *Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation*, Journal of Materials Research, 16 (12), 3331-3334.
- Hafızah, N., Sopyan, L., 2009, *Nanosized TiO₂ Photocatalyst Powder via Sol-Gel Method: Effect of Hydrolysis Degree on Powder Properties*, International Journal of Photoenergy, 2009, 1-8.
- Herrmann, J. M., *Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to The Removal of Various Types of Aqueous Pollutants*, Catalysis Today, 53:1 (1999) 115-129.
- Iwasaki, M., Hara, M., Kawada, H., Tada, H., Ito, S., *Cobalt Ion-Doped TiO₂ Photocatalyst Response to Visible Light*, Journal of Colloid and Interface Science, 224 (2000) 202-204.
- Jin, Z., Zhang, X., Li, Y., Li, S., Lu, G., *5.1% Apparent quantum efficiency for stable hydrogen generation over eosin-sensitized CuO/TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation*, Catalysis Communications, 8(8) (2007) 1267-1273.
- Kan, C., Liu, X., Duan, G., Wang, X., Yang, X., Lu, L., *Synthesis and characterization of the air-water interfacial TiO₂/ZrO₂ binary oxide film*, Journal of Colloid and Interface Science, 310(2) (2007) 643-647.
- Kaneko, M., Okura, I., *Photocatalysis*, Science and Technology, Springer, 2002, 29-33. 101
- Karunakaran C. and Senthilvelan, *Photocatalysis with ZrO₂: oxidation of aniline*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 233 (2005) 1-8
- Kato H. and Kudo, H., *Visible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO₂ and SrTiO₃ Photocatalysts Co-doped with Antimony and Chromium*, Journal of Physical Chemistry: B, 106 (2002) 5029-5034.
- Kayır, Y.Z., Baççıl, E.G., 2010, *Nanoteknoloji nedir?*, 15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi
- Kemp, T. J., Robin, A. McIntyre, *Influence of transition metal-doped titanium(IV) dioxide on the photodegradation of polystyrene*, Polymer Degradation and Stability, 91(12) (2006) 3010-3019
- Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., *TiO₂ assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review*, Applied Catalysis B: Environmental, 49 (2004) 1-14.
- Lennikov, V.V., Pedra, J.M., Gomez, J.J., de la Fuente, G.F., Carda, J.B., *In situ synthesis of composite MTiO₃-Al₂O₃ coatings via laser zone melting*, Solid State Sciences, 9 (2007) 404-409.
- Li, X. Z., Li, F. B., Yang, C. L., Ge, W. K., *Photocatalytic Activity of WO_x-TiO₂ Under Visible Light Irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 141 (2001) 209-217. 103
- Liao, J., Ho, K., *A photovoltaic cell incorporating a dye sensitized ZnS/ZnO composite thin film and a hole-injecting Pedit layer*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 82 (2005) 229-241.
- Lixia, Y., Shenglian, L., Qingyun, C., Shouzhuo, Y., 2010, *A Review on TiO₂ Nanotube Arrays: Fabrication, Properties, and Sensing Applications*, Chinese Science Bulletin, 55, 331-338.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. T., *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chemical Reviews, 95 (1995) 735-758.

- Lubkin, G. B., *Power Applications of High Temperature Superconductors*, Physics Today, 49 (1996) 48.
- Macak, J.M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S., Schmuk, P., 2007, *TiO₂ Nanotubes: Self-organized Electrochemical Formation, Properties and Applications*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 11,3-18
- Mardare, D., Iacomi, F., Luca, D., *Substrate and Fe-doping effects on the hydrophilic properties of TiO₂ thin films*, Thin Solid Films, 515 (2007) 6474-6478.
- Mo, S. D., Ching, W. Y., *Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite*, Physical Review B, 51(9) (1995) 13023.
- Mor, G.K., Varghese, O.K., Paulose, M., Shankar, K., Grimes, C. A., 2006, *A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO₂ Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties, and Solar Energy Applications*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90, 2011–2075.
- Mylonas, A., Papaconstantinou, E., *Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO₂ and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution*, Journal of Molecular Catalysis, 92 (1994) 261-267.
- Neppolian, B., Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V., *Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4*, Chemosphere, 46 (2002) 1173.
- Oki, A. R., Xu, Q., Shpeizer, B., Clearfield, A., Qui, X., Kirumakki, S., Tichy, S., *Synthesis, Characterization and activity in cyclohexene epoxidation of mesoporous TiO₂-SiO₂ mixed oxides*, Catalysis Communications, 8 (2007) 950-956.
- Paola, A. D., Palmisano, L., Augugliaro, V., *Photocatalytic behaviour of mixed WO₃/WS₂ powders*, Catalysis Today, 58 (2000) 141-149.
- Rao, M. V., Rajeshwar, K., Verneker, V. R., Dubow, P., *Photosynthetic Production of H₂ and H₂O₂ on Semiconducting Oxide Grains in Aqueous Solutions*, Journal of Physical Chemistry, 84 (1980) 1987-1991
- Paulose, M., Shankar, K., Yoriya, S., Prakasam, H.E., Varghese, O.K., Mor, G.K., Latempa, T.A., Fitzgerald, A., Grimes, C.A., 2006, *Anodic Growth of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays to 134 μm in Length*, The Journal of Physical Chemistry B, 110, 16179-16184.
- Ren, T., Lei, Z., Luan, G., Jia, G., Zhang, J., Yu, R., Li, C., *Fabrication of CdS-ZnS layered thin films by hydrothermal seeded growth method*, Thin Solid Films, 513 (2006) 99-102.
- Reutergardh L. B., Iangphasuk, M., *Photocatalytic decolourization of reactive azo dye a comparison between TiO₂ and CdS photocatalysis*, Chemospher, 35(3) (1997) 585-596.
- Richter, C.P., 2008, *Titania Nanotubes for Solar Energy and Catalysis*, Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, Northeastern University.
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., *Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 77(2003) 65
- Saqib, M., Muneer, M., *TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions*, Dyes pigments, 56 (2003) 37-49.

- Sayılkan, F., 2007a, *Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi*, Doktora, inönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sayılkan, F., Asiltürk, M., Şener, Ş., Erdemoğlu, S., Erdemoğlu, M., Sayılkan, H., *Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic activity of nano-sized TiO₂ based catalyst for Rhodamine B degradation*, Turkish Journal of Chemistry, 31 (2007b) 211-221.
- Sayılkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., Arpaç, A., Sayılkan, H., *Preparation of re-usable photocatalytic filter for degradation of Malachite Green dye under UV and VIS-irradiation*, Journal of Hazardous Material, (2007c), doi: 10.1016/J.hazmat.2007.03.036.
- Schindler, K.M., Kunst, M., 1990, *Charge-Carrier Dynamics in TiO₂*, Powders, The Journal of Physical Chemistry, 94 (21), 8222-8226.
- Socha, A., Chrzescijanska, E., Kusmierek, E., *Photoelectrochemical treatment of 1-amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid at electrode covered with TiO₂/RuO₂*, Dyes and Pigments, 71 (2006) 10-18.
- Stathatos, E., Lianos, P., Falaras, P., Siokou, A., *Photocatalytically Deposited Silver Nanoparticles on Mesoporous TiO₂ Films*, Langmuir, 16 (2000) 2398-2400.
- Şahin, F., 2009, *Nano TiO₂ Sentezi ve Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Uldrich, J., Newberry, D., *Nanoteknoloji*, (2005), Ledo yayıncılık
- Venkatachalam, N., Palanichamy, M., Banumathi Arabindoo, V. Murugesan, *Alkaline earth metal doped nanoporous TiO₂ for enhanced photocatalytic mineralisation of bisphenol-A*, Catalysis Communications, 8(7) (2007) 1088-1093.
- Wang, C. C., Zhang, Z., Ying, J. Y., *Photocatalytic Decomposition of Halogenated Organics over Nanocrystalline Titania*, NanoStructured Materials, 9 (1999) 583.
- Xiao, Q., Si, Z., Yu, Z., Qiu, G., *Sol-gel auto-combustion synthesis of samarium doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light irradiation*, Materials Science and Engineering: B, 137(1-3) (2007) 189-194
- Xie, Y., Yuan, C., *Photocatalysis of Neodymium Ion Modified TiO₂ Sol Under Visible Light Irradiation*, Applied Surface Science, 221 (2004) 17-24.
- Yang, R., Wang, M., Shen, Z., Wang, W., Ma, H., Gu, J., *The degradation and mineralization of 4-chlorophenol in aqueous solutions by electron beam irradiation in the presence of TiO₂ nanoparticles*, Radiation Physics and Chemistry, 76(7) (2007) 1122-1125.
- Yeung, K. L., Yau, S. T., Maria, A. J., Coronado, J. M., Soria, J., Yue, P. L., *The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂*, Journal of Catalysis, 219 (2003) 107-116.
- Zakrzewska, K., Radecka, M., *TiO₂-SnO₂ system for gas sensing— Photodegradation of organic contaminants*, Thin Solid Films, (2007), doi:10.1016/j.tsf.2007.03.019.
- Zhang, W.Z., Zhang, T. YIN, W., CAO G., 2007, *Relationship Between Photocatalytic Activity and Structure of TiO₂ Thin Film*, Chinese Journal of Chemical Physics, 20 (1), 95-98.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Sivas'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı. 2005 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümünden, 2009 yılında mezun oldu. 2012 yılında, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nın Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda Yüksek Lisansa başladı.