



**ŞEKİL VE BOYUT KONTROLLÜ Fe ve Co
KATKILI ÇİNKO OKSİT TOZLARIN
FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Bülent ALKAN

Eskişehir, 2018

**ŞEKİL VE BOYUT KONTROLLÜ Fe ve Co KATKILI ÇİNKO OKSİT
TOZLARIN FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Bülent ALKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI**

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Aralık, 2018

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Bülent Alkan'ın "Şekil ve Boyut Kontrollü Fe ve Co Katkılı Çinko Oksit Tozların Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı tezi 27/12/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı-Adı Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof.Dr. Ender SUVACI	
Üye	: Prof.Dr. Emel ÖZEL	
Üye	: Prof.Dr. Münevver ÇAKI	

Prof.Dr. Ersin YÜCEL
Enstitü Müdürü

ÖZET

ŞEKİL VE BOYUT KONTROLLÜ Fe ve Co KATKILI ÇİNKO OKSİT TOZLARIN FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bülent ALKAN

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aralık, 2018

Danışman: Prof.Dr. Ender SUVACI

Çinko oksit (ZnO) güneş kremi içeriklerinde kullanılan mineral esaslı inorganik 2 adaydan biridir. Bununla birlikte ZnO toksik değildir ve UV absorblama potansiyeli yüksektir. Fakat fotokatalitik karakteristik sergiler ve ZnO boyutu nano boyuta doğru gidildikçe fotokatalitik aktivite artar. Güneş kremi kompozisyonlarında yer alan fotokatalitik malzemelerin UV ışınları ile arasındaki etkileşimden dolayı cilt üzerinde oluşan serbest radikalleri azaltmak önemlidir. Bu tez çalışmasında, grubumuz tarafından geliştirilen solvotermal yöntem ile sentezlenen şekil ve boyut kontrollü hekzagonal şekile sahip nano birincil tanelerden oluşan MicNo[®] ZnO plakaların Fe ve Co katkısı ile yapısal ve performans özelliklerindeki değişikliklerin incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışma bilimsel amaç bakımından i) $Zn_{1-x}M_xO$ stokiometrisine sahip ağırlıkça %1, 2, 3 ve 4 Co katkılı ve ağırlıkça %0.5, 1, 1.5 ve 2 Fe katkılı MicNo[®] ZnO nanopartiküllerin sentezlenmesi sonucunda MicNo[®] ZnO yapısına etkilerinin araştırılması ve bu etkilerden özellikle optik özelliklerinden fotokatalitik aktivite davranışlarına odaklanması, teknolojik amaç bakımından da ii) sentezlenen nanopartiküllerin optik uygulamalardan güneş kremleri içeriğinde belirli bir oranda yer alan fiziksel UV filtre olarak nano ve mikron boyutun avantajlarını birarada bulunduran MicNo[®] ZnO teknolojisinin nano birincil tanelerden oluşmasından kaynaklanabilecek olumsuz fotokatalitik aktivite etkileri azaltılarak farklı optik özelliklerde MicNo[®]ZnO ürünlerin geliştirilmesi olmak üzere 2 amaç üzerine yoğunlaşmıştır. XRD analiz sonuçlarından %2'ye kadar Fe ve %4'e kadar Co katkılı ZnO tozların herhangi ikincil faz içermediği bulunmuştur. Rietveld analizi ve WD-XRF analizinden katkı elementlerinin ZnO kristal yapısına girdiği desteklenmiştir. SEM mikroyapılarından ve tane boyut analizinden ise Co ve Fe katkılamanın MicNo[®]ZnO şekil ve boyutunda herhangi bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür. Teknolojik amaç olarak belirlenen fotokatalitik aktivite UV-görünür spektrofotometre kullanılarak model kirletici olarak seçilen metilen mavisinin bozunumu ile belirlenmiştir. Referans MicNo[®]ZnO toz numunenin fotokatalitik aktivitesi %3 Co katkısı ile %85 oranında azaltılmıştır. %3 Co katkılı ZnO numunesinin tüm numunelerde en düşük değere sahip OH ve O₂ serbest radikal üretme yeteneğine sahip olması ve böylelikle bu sonuçlar e⁻ h⁺ rekombinasyonunda bir artışa neden olduğu XPS analizi ile açıklanmaya çalışılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Nanopartikül, Solvotermal Sentez, Optik Özellikler, Fotokatalitik Aktivite

ABSTRACT

INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF SHAPE AND SIZE CONTROLLED WITH Co AND Fe DOPED ZINC OXIDE

Bülent ALKAN

Department of Materials Science and Engineering
Eskişehir Technical University, Graduate School of Science December, 2018

Supervisor: Prof.Dr. Ender SUVACI

Zinc oxide (ZnO) is one of the mineral-based ingredient used in sunscreens. ZnO is non-toxic and exhibits high UV absorption; however, it exhibits high photocatalytic activity which increases when the particle size approaches nano scale. Therefore, it is crucial to reduce free radical formation during interaction of photocatalytic materials with UV rays in sunscreens. In this study, Fe- and Co-doped micron sized MicNo[®] ZnO hexagonal platelets composed of nano-primary particles with shape and dimension control are synthesized using a solvothermal technique developed by our group. The structural and functional properties of doped powders are also investigated. The scientific goal is to investigate the effects on Co- and Fe-doping on the structure of MicNo[®] ZnO with Zn_{1-x}M_xO stoichiometry using 1%, 2%, 3%, and 4% Co and 0.5%, 1%, 1.5% and 2% Fe-doping content by mass. Special emphasis is given for investigating photocatalytic activity of such powders from their optical characteristics. On the other hand, the technological goal is to reduce photocatalytic activity of MicNo[®] ZnO UV filters showing advantages of both nano and micron dimension. More specifically, the optical properties of MicNo[®] ZnO are tailored via doping to reduce the photocatalytic activity of primary nanoparticles. XRD analyses indicated that ZnO powders with doping levels up to 2% Fe or 4% Co did not exhibit any additional phase. Rietveld analysis and WD-XRF suggested that Fe and Co elements were successfully doped into ZnO lattice. SEM and particle size analysis confirmed that shape and size of MicNo[®]ZnO did not change considerably after doping. ~85% reduction in photocatalytic activity with respect to reference MicNo[®]ZnO powder was achieved by 3% Co doping which was attributed to reduced OH and O₂ free radical concentration.

Keywords: Nanoparticle, Solvothermal Synthesis, Optical Properties,
Photocatalytic Activity

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansıma ve akademik çalışmama başladığımdan beri hem insanlık hem de bilimsel açıdan bir rol model olarak hayatımda önemli bir yere sahip olmasının yanısıra, büyük bir sabırla bizleri dinleyen, sorgulamamızı sağlayan, tüm samimiyeti ile bilgisini, pozitif enerjisini ve heyecanını aktararak bizleri yerelden globale taşıyan, farklı bakış açıları kazandırarak farklı perspektifler sunan Değerli Hocam Prof.Dr. Ender SUVACI'ya,

Öğrencisi olmaktan gurur duyduğum, bilgi ve donanım altyapısını verimli kullanmak ile ön plana çıkan Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği'ne, tüm Bölüm Hocalarıma ve teknik ekibe,

Desteklerini her zaman yanında hissettiğim başta Oktay UYSAL olmak üzere ENTEKNO Endüstriyel Teknolojik ve Nano Malzemeler San. ve Tic. A.Ş.'ne, Seramik Araştırma Merkezi teknik ekibine,

Tez çalışmalarım için önemli destekler veren Değerli Hocam Prof.Dr. İbrahim SÖNMEZ'e,

Laboratuvar tez çalışmalarım boyunca her zaman yanımda hissettiğim ve ekip olma ruhunu kazandığım laboratuvar koordinatörümüz Sevinç DAĞ'a, bilgisi ve tecrübesi ile yol gösteren Dr. A. Murat AVCI'ya, laboratuvar çalışmalarına ivme kazandıran Ozan ATEŞ'e ve hepsinden önemli bilgiler edindiğim canım arkadaşlarım Burcu Ceren HALLAÇ'a, Ozan UYLAS'a, Tayfun ÖZMEN'e, Cem AÇIKSARI'ya, İ. Gözde TUNCOLU'ya, Pınar ŞENGÜN'e, Ceren IRMAK KARAMEŞE'ye, İsmail ŞAHİN'e, Pelin ERDEN'e, Ceren AŞKIN'a, M. Tümerkan KESİM'e, Burak DEMİR'e ve Erdener ÖZÇETİN'e,

Karakterizasyon çalışmalarımında emeği geçen ve sorularımı samimiyetle cevaplayan Soner ÇINAR' a, Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Arge Merkezi'nden araştırmacı Dr. Burcu Selen ÇAĞLAYAN'a, Koç Üniversitesi KUYTAM koordinatörü Dr. M. Barış YAĞCI'ya ve araştırmacı Dr. Ceren YILMAZ AKKAYA'ya, ODTÜ Merkez Laboratuvarı'ndan Uzman Sedat CANLI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak bugünlere gelmemde önemli çaba sarf eden, hayatın içinde beni yetiştiren, deneyim ve tecrübeleri ile hayatımın her alanında desteklerini esirgemeyen çok kıymetli AİLEME sonsuz teşekkür ederim.

Bülent ALKAN

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalardan bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmamın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Bülent ALKAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLOLAR DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. ZnO PARTİKÜLLERDE FOTOKATALİTİK AKTİVİTE VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. ZnO Temel Özellikleri	4
3. PROBLEMİN TANIMLANMASI VE ARAŞTIRMANIN AMAÇLARI	10
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	14
4.1. Saf, Fe ve Co Katkılı MicNo [®] ZnO Nanopartiküllerin Sentezlenmesi.....	14
4.2. Çalışma Süresince Sentezlenen Tozların İsimlendirilmesi ve Renklendirilmesi	17
4.3. Karakterizasyon	18
4.3.1. X-ışınları floresans spektroskopisi (WD-XRF)	18
4.3.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD)	19
4.3.3. Tane boyut dağılımı	22
4.3.4. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM).....	22
4.3.5. Yüzey ve gözenek karakterizasyon cihazı (BET).....	23

4.3.6. Optik karakterizasyon	23
4.3.6.1. Elektromanyetik spektrum.....	23
4.3.6.2. Işığın katılarla etkileşimi ve ölçüm yöntemleri.....	24
4.3.7. Fotokatalitik aktivite.....	28
4.3.8. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	29
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	32
5.1. Tozların Kimyasal ve Kristal Yapı Analizi.....	32
5.1.1. WD-XRF	32
5.1.2. XRD ve Rietveld yapısal arıtım analizi	32
5.2. Tozların Tane Boyut, Morfolojik ve Yüzey Alanı Özelliklerinin Belirlenmesi	48
5.2.1. Tane boyut ve morfolojik analiz	48
5.2.2. Yüzey alanı analizi	60
5.3. Tozların Optik Özelliklerinin Belirlenmesi	61
5.3.1. Referans TM-ZnO ve TN-ZnO ile MicNo [®] ZnO optik özellikleri.....	61
5.3.2. MicNo [®] ZnO ile MicNo [®] CZO optik özellikleri	63
5.3.3. MicNo [®] ZnO ile MicNo [®] FZO optik özellikleri.....	65
6. PERFORMANS AÇISINDAN FOTOKATALİTİK AKTİVİTENİN BELİRLENMESİ ve XPS ANALİZ SONUÇLARI	71
6.1. ZnO Fotokatalizör Mekanizması.....	71
6.2. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Parametreler	73
6.3. Fotokatalitik Reaktör Tasarımı	73
6.4. Metilen Mavisi Fotometrik Analizi	74
6.5. UVA Işınımı Altında Fotokatalitik Aktivitenin Belirlenmesi	78
6.6. UVB Işınımı Altında Fotokatalitik Aktivitelerin Belirlenmesi.....	85
6.7. UVC Işınımı Altında Fotokatalitik Aktivitenin Belirlenmesi	92
6.8. MicNo [®] ZnO Fotokatalitik Aktivite Mekanizmasının Açıklanması Üzerine Yapılan Çalışmalar	99

6.9. MicNo®CZO Nanopartiküllerin Spektroskopik Analizleri.....	104
7. GENEL DEĞERLENDİRMELER.....	112
8. GELECEK ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER	114
KAYNAKÇA.....	115
ÖZGEÇMİŞ	119



TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. ZnO'nun temel özellikleri.....	4
Tablo 2.2. ZnO nanopartiküllerin farklı uygulama alanları	5
Tablo 2.3. Fiziksel ve kimyasal UV filtrelerin karşılaştırılması	6
Tablo.4.1. Çalışma süresince kullanılan tozlar ve renklendirilmesi	17
Tablo 5.1. Saf MicNo [®] ZnO Fe ve Co katkılı MicNo [®] ZnO numunelerine ait WD- XRF analiz sonuçları	32
Tablo.5.2. Saf MicNo [®] ZnO ve Co katkılı MicNo [®] ZnO numunelerine ait R _{exp} ve R _{wp} değerleri, gürültü zemini düzeltilmiş R _{exp} ve R _{wp} değerleri, GoF değeri, (10 $\bar{1}$ 1) _{ZnO} pik pozisyonu, latis parametresi, XRD kristal boyutu, molar kütlesi, hacim ve BET kristal boyut	39
Tablo.5.3. Saf MicNo [®] ZnO ve Fe katkılı MicNo [®] ZnO numunelerine ait R _{exp} ve R _{wp} değerleri, gürültü zemini düzeltilmiş R _{exp} ve R _{wp} değerleri, GoF değeri, (10 $\bar{1}$ 1) _{ZnO} pik pozisyonu, latis parametresi, XRD kristal boyutu, molar kütlesi, hacim ve BET kristal boyut	45
Tablo 5.4. Saf MicNo [®] ZnO ve Co/Fe katkılı MicNo [®] ZnO numunelerine ait R _{exp} ve R _{wp} değerleri, gürültü zemini düzeltilmiş R _{exp} ve R _{wp} değerleri, GoF değeri, (10 $\bar{1}$ 1) _{ZnO} pik pozisyonu, latis parametresi, XRD kristal boyutu, molar kütlesi, hacim ve BET kristal boyutu	47
Tablo 5.5. Saf, Co ve Fe katkılı MicNo [®] numunelerine ait tane boyut dağılım tablosu.....	48
Tablo 6.1. 0.28988 m ² etki eden yüzey alanında deneylerde alınması gereken katalizör miktarları.....	100
Tablo 6.2. Doğal formlarındaki Zn, O ve Co elementleri için elektron bağlanma enerjileri	104
Tablo 6.3. Saf ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo [®] ZnO partiküllerin Zn (2p _{3/2}), Zn (2p _{1/2}), O (1s) (latis ve kimyasal absorbe edilen oksijen), Co (2p _{3/2}) ve Co (2p _{1/2}) bağlanma enerjileri (eV).....	107
Tablo 6.4. Saf ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo [®] ZnO partiküllerin O (1s) latis ve kimyasal adsorbe edilen oksijen yüzdeleri.....	110

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. 2016 yılında dünyada türlerine göre kanserli insan sayısı	1
Şekil 1.2. 2016 yılında Amerika’da türlerine göre kanserli insan sayısı	2
Şekil 1.3. 2016 yılında Türkiye’de türlerine göre kanserli insan sayısı	2
Şekil 2.1. UV ışınlarının farklı bölgelere göre potansiyel zararları ve yararları	7
Şekil 2.2. Farklı UV bölgelerin biyolojik etkileri ve cilde penetrasyon derinliğini gösteren deri kesitinin görünüşü	8
Şekil 3.1. Nano ve mikron boyuta sahip ZnO ile MicNo [®] ZnO tozların ışık ile etkileşimi sonucu izlemiş olduğu yol ve optik özelliklere etkisinin karşılaştırılması	12
Şekil 3.2. MicNo [®] partikül teknolojisi ile ZnO ve TiO ₂ toz sentezi ve karakterizasyonu üzerine yapılan akademik çalışmalarda tarihsel gelişim ..	13
Şekil 4.1. Fe/Co katkılı MicNo [®] ZnO tozların sentezlenmesi ve karakterizasyonu iş akış şeması	16
Şekil 4.2. İdeal bir kırınım deseninden elde edilen veriler ve kullanılan eşitlikler	20
Şekil 4.3. Elektromanyetik spektrum	26
Şekil 4.4. Işığın katılarla etkileşimi	27
Şekil 4.5. UV- görünür spektrofotometre çalışma prensibi ve renk tekerleği	28
Şekil 4.6. X-ışını fotoelektron spektroskopisinde penetrasyon derinliği.....	30
Şekil 4.7. Fotoemiyon sürecinin şematik gösterimi	31
Şekil 5.1. TM-ZnO ve MicNo [®] ZnO numunelerine ait XRD desenleri	33
Şekil 5.2. MicNo [®] ZnO - ağırlıkça %1, 2, 3 ve 4 Co katkılı MicNo [®] ZnO XRD desenleri	34
Şekil 5.3. MicNo [®] ZnO - ağırlıkça %1, 2, 3 ve 4 Co katkılı MicNo [®] CZO XRD desenleri (a)genişletilmiş bölge 2θ=30-40° ve (b) genişletilmiş bölge 2θ=33,5-35,5°	34
Şekil 5.4. MicNo [®] ZnO numunelerinde XRD temel yaklaşımı	36
Şekil 5.5. Deneysel XRD desenleri, rietveld yapısal arıtım sonuçları ve (a) MicNo [®] ZnO (b) MicNo [®] C ₁ ZO (c) MicNo [®] C ₂ ZO (d) MicNo [®] C ₃ ZO ve (e) MicNo [®] C ₄ ZO’in deneysel ve benzetim yapılan XRD desenleri arasındaki fark.....	37

Şekil 5.6. MicNo [®] ZnO - ağırlıkça % 0.5, 1, 1.5 ve 2 Fe katkılı MicNo [®] -ZnO XRD desenleri	41
Şekil 5.7. MicNo [®] ZnO - ağırlıkça % 0.5, 1, 1.5, 2 Fe katkılı MicNo [®] -ZnO XRD desenleri (a)genişletilmiş bölge $2\theta=30-40^\circ$ ve (b)genişletilmiş bölge $2\theta=33.5-35.5^\circ$	41
Şekil 5.8. MicNo [®] F ₃ ZO, MicNo [®] F ₄ ZO ve MicNo [®] F ₈ ZO genişletilmiş bölge [$2\theta=30-40^\circ$] XRD desenleri	42
Şekil 5.9. Deneysel XRD deseni, rietveld yapısal arıtım sonucu ve (a) MicNo [®] F _{0.5} ZO (b) MicNo [®] F ₁ ZO (c) MicNo [®] F _{1.5} ZO ve (d) MicNo [®] F ₂ ZO 5'in deneysel ve benzetim yapılan XRD desenleri arasındaki fark	43
Şekil 5.10. TM-ZnO numunesine ait farklı büyütmelede alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği	50
Şekil 5.11. MicNo [®] ZnO numunesine ait farklı büyütmelede alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği	51
Şekil 5.12. MicNo [®] C ₁ ZO numunesine ait farklı büyütmelede alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği	52
Şekil 5.13. MicNo [®] C ₂ ZO numunesine ait farklı büyütmelede alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği	53
Şekil 5.14. MicNo [®] C ₃ ZO numunesine ait farklı büyütmelede alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği	54
Şekil 5.15. MicNo [®] C ₄ ZO numunesine ait farklı büyütmelede alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği	55
Şekil 5.16. MicNo [®] F _{0.5} ZO numunesine ait farklı büyütmelede alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği	56
Şekil 5.17. MicNo [®] F _{1.0} ZO numunesine ait farklı büyütmelede alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği	57
Şekil 5.18. MicNo [®] F _{1.5} ZO numunesine ait farklı büyütmelede alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği	58
Şekil 5.19. MicNo [®] F _{2.0} ZO numunesine ait farklı büyütmelede alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği	59
Şekil 5.20. MicNo [®] ZnO, Fe ve Co katkılı MicNo [®] -ZnO BET spesifik yüzey alanı analiz sonuçları	60
Şekil 5.21. Nano ve mikron tane boyutuna sahip ticari ZnO ile MicNo [®] ZnO UV-Vis	

% geçirgenlik analizi	61
Şekil 5.22. Nano ve mikron tane boyutuna sahip ticari ZnO ile MicNo [®] ZnO UV-Vis absorpsiyon analizi.....	61
Şekil 5.23. Nano ve mikron tane boyutuna sahip ticari ZnO ile MicNo [®] ZnO toplam reflektans analizi	62
Şekil 5.24. Nano ve mikron tane boyutuna sahip ticari ZnO ile MicNo [®] ZnO UV-Vis difüz reflektans analizi.....	62
Şekil 5.25. MicNo [®] ZnO ve Co katkı konsantrasyonu artması ile birlikte meydana gelen renk değişimi.....	63
Şekil 5.26. MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo [®] -ZnO UV-Vis % geçirgenlik analizi.....	63
Şekil 5.27. MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo [®] -ZnO UV-Vis absorpsiyon analizi.....	64
Şekil 5.28. MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo [®] -ZnO UV-Vis toplam reflektans analizi	64
Şekil 5.29. MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo [®] -ZnO UV-Vis difüz reflektans analizi	65
Şekil 5.30. MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça %0.5-8 Fe katkılı MicNo [®] -ZnO UV-Vis % geçirgenlik analizi.....	66
Şekil 5.31. MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça % 0.5- 8 Fe katkılı MicNo [®] -ZnO UV-Vis absorpsiyon analizi.....	66
Şekil 5.32. MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça %0.5-8 Fe katkılı MicNo [®] -ZnO toplam reflektans analizi	67
Şekil 5.33. MicNo [®] ZnO - ağırlıkça %0.5-8 Fe katkılı MicNo [®] -ZnO UV-Vis difüz reflektans analizi	67
Şekil 5.34. ZnO saf, metal katkılı ve metal dışı katkılı fotokatalizör mekanizmalarının şematik gösterimi.....	68
Şekil 5.35. MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo [®] -ZnO Kubelka Munk fonksiyonu kullanarak hesaplanmış Tauc Plot	69
Şekil 5.36. MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça % 0.5-2 Fe katkılı MicNo [®] -ZnO Kubelka Munk fonksiyonu kullanarak hesaplanmış Tauc Plot	70
Şekil 6.1. Fotokatalitik aktivite deneylerinde kullanılan reaktör tasarımı ve gereç bilgisi	73

Şekil 6.2. Fotometrik analizde elde edilen kalibrasyon eğrisi	74
Şekil 6.3. Fotometrik analizde elde edilen MB konsantrasyonu ile değişim gösteren dalga boyu- absorpsiyon grafiği.....	75
Şekil 6.4. Metilen mavisi molekülünün bozunum süreci	76
Şekil 6.5. Fotokatalitik aktivite deney prosedürü	77
Şekil 6.6. Metilen mavisi çözeltisinin MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça % 1-4 Co katkılı MicNo [®] -ZnO partiküllerin varlığında UVA etkisi altında absorpsiyon piklerinin zamanla değişimi.....	78
Şekil 6.7. MicNo [®] ZnO ve Co katkılı MicNo [®] ZnO UVA ışınımı altında MB bozunumunun zamana karşı $\ln (C_0/C_t)$ grafiği C_0 başlangıç MB konsantrasyonu (mg.L^{-1}) ve C_t t zamanındaki MB konsantrasyonu (mg.L^{-1})	79
Şekil 6.8. MicNo [®] ZnO ve Co katkılı MicNo [®] ZnO UVA ışınımı altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği, C_0 Başlangıç MB konsantrasyonu (mg.L^{-1}) ve C_t t zamandaki MB konsantrasyonu (mg.L^{-1})..	79
Şekil 6.9. MicNo [®] ZnO ve Co katkılı MicNo [®] ZnO UVA ışınımı altında MB bozunum reaksiyon hız sabitinin kompozisyon ile değişim grafiği	80
Şekil 6.10. Metilen mavisi çözeltisinin MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça % 0.5, 1, 1,5, 2 Fe katkılı MicNo [®] ZnO partiküllerin varlığında UVA etkisi altında absorpsiyon piklerinin zamanla değişimi	81
Şekil 6.11. MicNo [®] ZnO ve Fe katkılı MicNo [®] ZnO UVA ışınımı altında MB bozunumunun zamana karşı $\ln (C_0/C_t)$ grafiği, C_0 başlangıç MB konsantrasyonu (mg.L^{-1}) ve C_t t zamanındaki MB konsantrasyonu (mg.L^{-1})	82
Şekil 6.12. MicNo [®] ZnO ve Fe katkılı MicNo [®] ZnO UVA ışınımı altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği, C_0 Başlangıç MB konsantrasyonu (mg.L^{-1}) ve C_t t zamandaki MB konsantrasyonu (mg.L^{-1})..	82
Şekil 6.13. MicNo [®] ZnO ve Fe katkılı MicNo [®] ZnO UVA ışınımı altında MB bozunum reaksiyon hız sabitinin kompozisyon ile değişim grafiği	83
Şekil 6.14. MicNo [®] ZnO, FZO ve CZO MicNo [®] 'nun UVA etkisi altında MB fotobozunum hız sabitinin kompozisyona bağlı değişimi	84
Şekil 6.15. Metilen mavisi çözeltisinin MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça % 1, 2, 3, 4 Co katkılı MicNo [®] ZnO partiküllerin varlığında UVB etkisi altında	

	absorbsiyon piklerinin zamanla değişimi	85
şekil 6.16.	MicNo [®] ZnO ve Co katkılı MicNo [®] ZnO UVB ışınımlı altında MB bozunumunun zamana karşı ln (C ₀ /C _t) grafiği, C ₀ başlangıç MB konsantrasyonu (mg.L ⁻¹) ve C _t t zamanındaki MB konsantrasyonu (mg.L ⁻¹)	86
şekil 6.17.	MicNo [®] ZnO ve Co katkılı MicNo [®] ZnO UVB ışınımlı altında MB bozunumunun zamana karşı C _t /C ₀ grafiği, C ₀ Başlangıç MB konsantrasyonu (mg.L ⁻¹) ve C _t t zamandaki MB konsantrasyonu (mg.L ⁻¹)..	86
şekil 6.18.	MicNo [®] ZnO ve Co katkılı MicNo [®] ZnO UVB ışınımlı altında MB bozunum reaksiyon hız sabitinin kompozisyon ile değişim grafiği	87
şekil 6.19.	Metilen mavisi çözeltilisinin MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça % 0,5, 1, 1,5, 2 Fe katkılı MicNo [®] ZnO partiküllerin varlığında UVB etkisi altında absorpsiyon piklerinin zamanla değişimi	88
şekil 6.20.	MicNo [®] ZnO ve Fe katkılı MicNo [®] ZnO UVB ışınımlı altında MB bozunumunun zamana karşı ln (C ₀ /C _t) grafiği, C ₀ başlangıç MB konsantrasyonu (mg.L ⁻¹) ve C _t t zamanındaki MB konsantrasyonu (mg.L ⁻¹)	89
şekil 6.21.	MicNo [®] ZnO ve Fe katkılı MicNo [®] ZnO UVB ışınımlı altında MB bozunumunun zamana karşı C _t /C ₀ grafiği, C ₀ Başlangıç MB konsantrasyonu (mg.L ⁻¹) ve C _t t zamandaki MB konsantrasyonu (mg.L ⁻¹)..	89
şekil 6.22.	MicNo [®] ZnO ve Fe katkılı MicNo [®] ZnO UVB ışınımlı altında MB bozunum reaksiyon hız sabitinin kompozisyon ile değişim grafiği	90
şekil 6.23.	MicNo [®] ZnO, FZO ve CZO MicNo [®] 'nun UVB etkisi altında MB fotobozunum hız sabitinin kompozisyona bağlı değişimi	90
şekil 6.24.	Metilen mavisi çözeltilisinin MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça % 1, 4 Co katkılı MicNo [®] ZnO partiküllerin varlığında UVC etkisi altında absorpsiyon piklerinin zamanla değişimi	92
şekil 6.25.	MicNo [®] ZnO ve Co katkılı MicNo [®] ZnO UVC ışınımlı altında MB bozunumunun zamana karşı ln (C ₀ /C _t) grafiği, C ₀ başlangıç MB konsantrasyonu (mg.L ⁻¹) ve C _t t zamanındaki MB konsantrasyonu (mg.L ⁻¹)	93
şekil 6.26.	MicNo [®] ZnO ve Co katkılı MicNo [®] ZnO UVC ışınımlı altında MB bozunumunun zamana karşı C _t /C ₀ grafiği, C ₀ Başlangıç MB	

	konsantrasyonu (mg.L^{-1}) ve C_t t zamandaki MB konsantrasyonu (mg.L^{-1})..	93
Şekil 6.27.	MicNo [®] ZnO ve Co katkılı MicNo [®] ZnO UVC ışınımı altında MB bozunum reaksiyon hız sabitinin kompozisyon ile değişim grafiği	94
Şekil 6.28.	Metilen mavisi çözeltilisinin MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça % 0.5, 1, 1,5, 2 Fe katkılı MicNo [®] ZnO partiküllerin varlığında UVC etkisi altında absorpsiyon piklerinin zamanla değişimi	95
Şekil 6.29.	MicNo [®] ZnO ve Fe katkılı MicNo [®] ZnO UVC ışınımı altında MB bozunumunun zamana karşı $\ln(C_0/C_t)$ grafiği, C_0 başlangıç MB konsantrasyonu (mg.L^{-1}) ve C_t t zamanındaki MB konsantrasyonu (mg.L^{-1})	96
Şekil 6.30.	MicNo [®] ZnO ve Fe katkılı MicNo [®] ZnO UVC ışınımı altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği, C_0 Başlangıç MB konsantrasyonu (mg.L^{-1}) ve C_t t zamandaki MB konsantrasyonu (mg.L^{-1})..	96
Şekil 6.31.	MicNo [®] ZnO ve Fe katkılı MicNo [®] ZnO UVC ışınımı altında MB bozunum reaksiyon hız sabitinin kompozisyon ile değişim grafiği	97
Şekil 6.32.	MicNo [®] ZnO, FZO ve CZO MicNo [®] 'nun UVC etkisi altında MB fotobozunum hız sabitinin kompozisyona bağlı değişimi	98
Şekil 6.33.	MicNo [®] ZnO, FZO ve CZO MicNo [®] 'nun UV_A - UV_B - UV_C etkisi altında MB fotobozunum hız sabitinin kompozisyona bağlı değişimi	99
Şekil 6.34.	Metilen mavisi çözeltilisinin MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça % 1, 4 Co katkılı MicNo [®] ZnO partiküllerin varlığında UV_A etkisi altında absorpsiyon piklerinin zaman ile değişimi.....	101
Şekil 6.35.	MicNo [®] ZnO ve Co katkılı MicNo [®] ZnO UV_A ışınımı altında MB bozunumunun zamana karşı $\ln(C_0/C_t)$ grafiği, C_0 başlangıç MB konsantrasyonu (mg.L^{-1}) ve C_t t zamanındaki MB konsantrasyonu (mg.L^{-1})	102
Şekil 6.36.	MicNo [®] ZnO ve Co katkılı MicNo [®] ZnO UV_A ışınımı altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği, C_0 Başlangıç MB konsantrasyonu (mg.L^{-1}) ve C_t t zamandaki MB konsantrasyonu (mg.L^{-1})	102
Şekil 6.37.	MicNo [®] ZnO ve Co katkılı MicNo [®] ZnO UV_A ışınımı altında MB bozunum reaksiyon hız sabitinin kompozisyon ile değişim grafiği	103
Şekil 6.38.	MicNo [®] ZnO ve CZO MicNo [®] 'nun UV_A etkisi altında mb fotobozunum hız sabitinin etki eden yüzey alanı sabit tutularak kompozisyona bağlı	

değişimi.....	103
Şekil 6.39. MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo [®] -ZnO (a) geniş tarama XPS spektrumları, (b) Zn (2p), (c) O (1s) ve (d) Co (2p) yüksek çözünürlüklü bölgesel XPS spektrumu.....	105
Şekil 6.39. (Devam) MicNo [®] ZnO ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo [®] -ZnO (a) geniş tarama XPS spektrumları, (b) Zn (2p), (c) O (1s) ve (d) Co (2p) yüksek çözünürlüklü bölgesel XPS spektrumu	106
Şekil 6.41. Ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo [®] -ZnO (a) MicNo [®] C ₁ ZO, (b) MicNo [®] C ₂ ZO 5 (c) MicNo [®] C ₃ ZO ve (d) MicNo [®] C ₄ ZO olmak üzere Co (2p) yüksek çözünürlüklü bölgesel XPS spektrumları	111

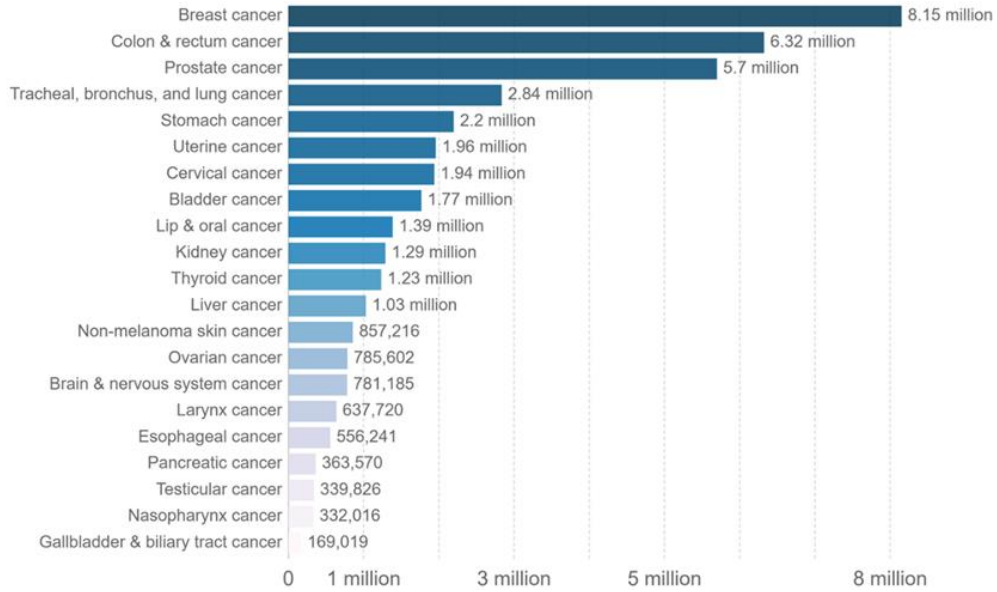


SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

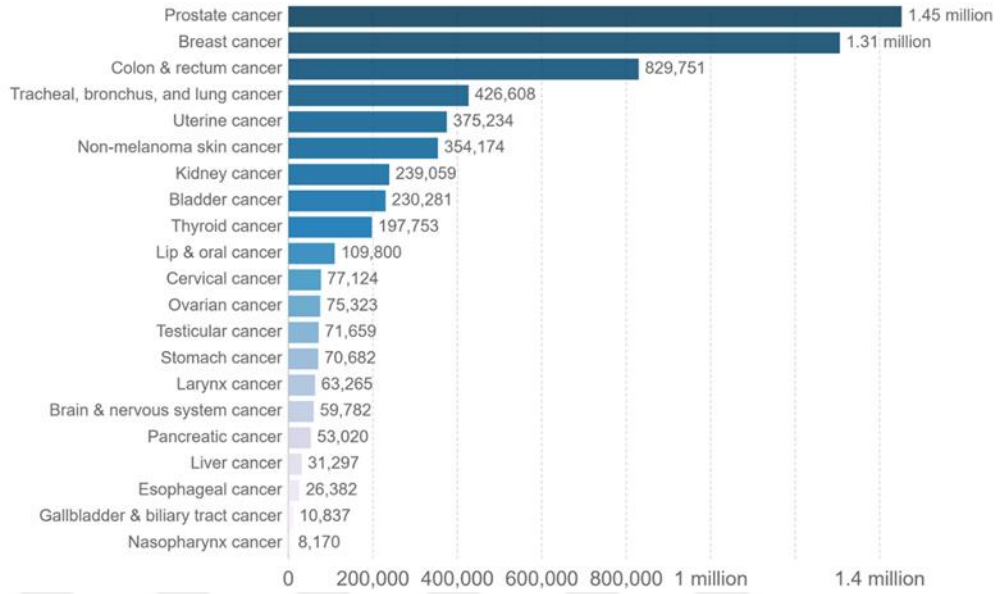
ZnO	: Çinko oksit
MicNo [®]	: Mikron+nano partikül teknolojisi
Fe ₂ O ₃	: Demir (II) oksit
Fe ₃ O ₄	: Demir (III) oksit
CoO	: Kobalt oksit
Co ₂ O ₃	: Kobalt (II) oksit
Co ₃ O ₄	: Kobalt (III) oksit
CZO	: Kobalt katkılı çinko oksit
FZO	: Demir katkılı çinko oksit
MB	: Metilen mavisi
P6 _{3mc}	: Basit Hekzagonal
XRD	: X-ışını difraktometresi
JCPDS	: Toz kırınım standartları karma komisyonu (Joint committee on powder diffraction standards)
FWHM	: Pik profiline bağlı olarak difraksiyon pikinin yarı boyundaki açı farkı (Full Width Half Maximum)
R _{exp}	: Rietveld yapısal arıtım deneysel R doğruluk faktörü
R _{wp}	: Rietveld yapısal arıtım doğruluk faktörü
GoF	: Rietveld yapısal arıtım doğruluk faktörü (Goodness of Fit) veya (χ^2)
WD- XRF	: Dalgaboyu dağılımlı X-ışınımı floresans spektrometresi
XPS	: X-ışınımı fotoelektron spektrometresi
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi
BET	: Brunaver Emmett ve Teller
FEG- SEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
UV- Vis	: Ultraviyole- görünür bölge
DR	: Difüz yansıma (reflektans)
ATR	: Azaltılmış toplam yansıma
E _g	: Bant boşluğu enerjisi
CB	: İletkenlik bandı
VB	: Değerlik bandı
L*a*b*	: Lightness*kırmızı-yeşil*sarı-mavi renk modeli

1. GİRİŞ

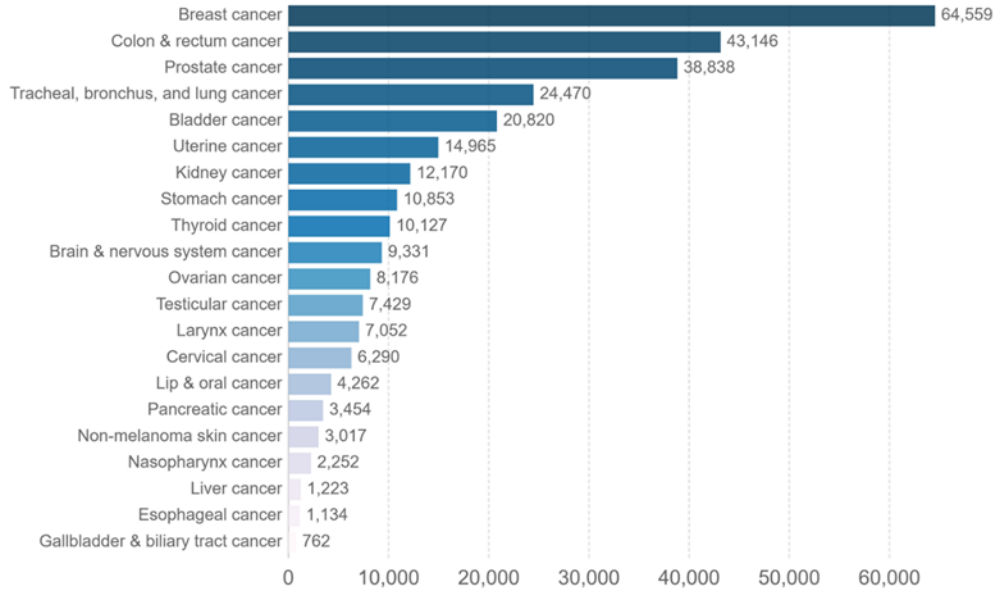
Son yıllarda ozon tabakasındaki incelme güneşten gelen zararlı UV ışınlarından atmosferin doğal korumasında azalma meydana getirmiştir. Ozon tabakasında incelmeye neden olan kimyasalların kullanımını sınırlayan ve kontrol altına almaya çalışan ulusal ve uluslararası düzenlemeler sayesinde ozon tabakasındaki incelmenin hafif bir şekilde yavaşlatıldığı varsayılmaktadır. Fakat atmosferde sırasıyla 74 yıl, 111 yıl ve 90 yıl kaldığı bilinen klorofloro karbon-11 CFC₁₁, CFC₁₂, CFC₁₃ gibi varolan ozon tabakasını incelten kimyasallardan dolayı on yıllarca devam edeceği varsayılmaktadır[1]. Optik radyasyon cilt (akut etki olarak ciltte kızarıklık, kronik etki olarak cilt kanseri ve ciltte yaşlanma), göz (akut etki olarak fotokimyasal ve termal retina hasarı ve foto kaynaklı kornea iltihabı) ve bağışıklık sistemi (lupus, akdeniz ateşi vb. hastalıklarda tetikleyici) üzerine zararlı etkileri bulunmaktadır. 2016 yılı verilerine göre dünyada 857.216 kişiye cilt kanseri teşhisi konurken, ABD’de 354.174, Türkiye’de ise 3.017 kişi olarak istatistiklere geçmiştir ve 2016 yılında sırasıyla dünyada, Amerika’da ve Türkiye’de türlerine göre kanserli insan sayısı Şekil 1.1, Şekil 1.2 ve Şekil 1.3’te verilmiştir. Bu bakımdan cilt kanserinin önlenmesine yönelik kozmetik ürünlerde ve güneş kremlerinde yasal düzenlemeler yapılması önem taşımaktadır.



Şekil 1.1. 2016 yılında dünyada türlerine göre kanserli insan sayısı [2]



Şekil 1.2. 2016 yılında Amerika'da türlerine göre kanserli insan sayısı [2]



Şekil 1.3. 2016 yılında Türkiye'de türlerine göre kanserli insan sayısı [2]

2. ZnO PARTİKÜLLERDE FOTOKATALİTİK AKTİVİTE VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Çinko oksit bir II^b-VI bileşik yarıiletkenidir. II^b-VI yarıiletken ve yarı metalleri Zn, Cd ve Hg'nin O, S, Se ve Te ikili, üçlü ve dördü alaşımlarını kapsamaktadır. ZnO yaklaşık 3.4 eV doğrudan bant aralığına sahip geniş bant yarıiletkenidir ve tercihen hegzagonal wurtzite yapısında kristallenir. Zincite adında mineral olarak doğada bulunur. Mineral genellikle belirli miktarda mangan ve demir gibi diğer elementler içerir ve empürite içeriğine göre sarı veya kırmızı olarak görünür. Aşağıda verilen uygulamalar ve araştırmalar için kullanılan ZnO genellikle sentetik malzeme olarak tanımlanır. Saf ZnO geniş bant aralığından dolayı şeffaf ve renksizdir.

Önemli derecede artan ilgi epitaksial tabakalar, kuantum duvarlar, nano çubuklar ve ilişkili nesnelere veya kuantum noktalar elde etme imkânı üzerinde yoğunlaşmaktadır ve elde edilmesi beklenen hedefler aşağıda sıralanmıştır:

- * GaN esaslı yapıların ek olarak veya yerine ışık emen ve lazer diyotlar dâhil mavi/UV optoelektronik aygıtlar için malzemeler,
- * İlgili bir çevrede elektronik aygıtlar için radyasyona dayanıklı malzemeler,
- * Görünür bölgede saydam olan elektronik aygıtlar için malzemeler,
- * Yarıiletken spintronikler için Co, Mn, Fe, V veya benzer elementler ile katkılandığında dilüde veya manyetik malzemeler,
- * ITO (indiyum kalay oksit)'lara daha ucuz bir alternatif olarak Al, Ga, In veya benzer elementler ile katkılandığında saydam ve yüksek derecede iletken oksitler (TCO)
- * Bunların yanısıra yüksek hassasiyetli kimyasal sensörler, güneş hücreleri, kozmetik sektöründe UV filtre, boya ve ilaç sektörüne yönelik geniş kullanım alanına sahiptir [3].

2.1 ZnO Temel Özellikleri

Tablo 2.1. ZnO'nun temel özellikleri

ZnO	
Uzay grubu	P 63m c
Latis türü	P
Kristal Sistem	Hegzagonal
Moleküler ağırlığı	81.37 g/mol
Erime noktası	1975 C°
Çözülebilirlik	0.16 mg/ 100 mL su (30 C°)
300 K deki kararlı fazı	Wurtzite
Bant genişliği	3.37 eV
Elektron bağlanma enerjisi	60 meV
Dielektrik sabiti	8.66
Taşıyıcı konsantrasyonu	$<10^6 \text{ cm}^{-3}$
Etkin elektron kütlesi	0.24
Elektron hareketliliği	$200 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$
Etkin boşluk kütlesi	0.59
a/c oranı	1.602
Elektronik konfigürasyonu	Zn $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2]$ O $[1s^2 2s^2 2p^4]$ sp^3 hibritleşmesi

Tablo 2.2'de ZnO nanopartiküllerin farklı alanlarındaki etkisi ve uygulama alanları yer almaktadır.

Tablo 2.2. ZnO nanopartiküllerin farklı uygulama alanları [4]

Uygulama Alanları	
Anti bakteriyel	Etki: Nano boyuta sahip ZnO kimyasal reaksiyon ile bakterilerin öldürülmesinde etkiye sahiptir. Antimikrobiyal ajan olarak kullanılan nano ZnO özellikle mineral esaslı olması nedeniyle toksik özellik göstermemektedir ve küçük miktarlarda bile uygulandığında güçlü bir anti bakteriyel özellik sergilemektedir.
	Uygulama: Tıp ve sağlık, tekstil malzemeleri, sterilizasyon, dezenfeksiyon ve cam-seramik malzemelerde kendi kendini temizleme ve sterilizasyon sargıları, su arıtımı
Otomotiv	Etki: Kaplama ve boyalarda renk kalıcılığının geliştirilmesi
	Uygulama: İç ve dış otomotiv parçaları
Elektronik ve Görüntüleme Sistemleri	Etki: İletken ve optik olarak aktiftir.
	Uygulama: Mavi lazer diyotlarda saydam iletken ince filmler, güneş hücreleri ve sıvı kristal görüntü sistemleri LED'ler veya güneş hücreleri gibi uygulamalarda optik olarak aktiftir.
Boyalar ve Kaplamalar	Etki: ZnO partiküller gelen ışığı yansıtarak inorganik UV filtre olarak kullanılmaktadır. Saydam ZnO nanopartiküller daha fazla koruma fonksiyonelliğini artırmak amacıyla daha geniş yüzeylerde artan bir şekilde kullanılmaktadır.
	Uygulama: Vernikli film ve polimer yüzeylerin UV korumasında
Piezoelektrik	Etki: Piezoelektrik tepki, büyük en boy oranı ve yağın ZnO'e göre üstün mekanik özellik
	Uygulama: NanoZnO cihazlar piezoelektrik basınç sensörü ve piroelektrik kızılötesi dedektörler uygulama için örnek gösterilebilir.
Kauçuk ve Plastik	Etki: ZnO ve yaygın dolgulu ZnO sistemlerden daha üstün mekaniksel özellik göstermektedir.
	Uygulama: Butadiene Styrene rubber sistemlerde daha iyi doluluk sağlamaktadır.
Sensörler	Etki: 3.4 eV bant boşluğuna sahip yarı iletkenler yüzeyde oksijen içermektedir. NanoZnO alan etkili, kütle ve yüzey öz direnci değişimleri gibi parametreleri kendiliğinden algılayabilmektedir.
	Uygulama: Sıcaklık ve gaz sensörleri
Tekstiller	Etki: Antimikrobiyal
	Uygulama: Tıbbi ve özel laboratuvar tekstilleri
Kozmetik ve Güneş Kremeleri	Etki: Ticari güneş kremleri ve kozmetik ürünlerde geniş spektrum UV filtre ve üstün deodorant etkisi göstermektedir. Hem asidik hem de temel malzemeler ile etkileşime girebilir, vücutta ve çevrede amonyak molekülleri ile hızlı reaksiyona girmesi sonucunda kötü kokuları gidermektedir.
	Uygulama: Yüksek SPF güneş kremleri ve kozmetikler, kişisel bakım ürünleri

Güneş kremlerinin kullanımı atmosferden gelen zararlı UV ışınlarının yeryüzüne gelme şiddetindeki artıştan dolayı önem kazanmıştır. Fakat bu yaygın kullanılan ürünlerin güvenliği hakkında bazı endişeler bulunmaktadır. Kozmetik sektöründe kullanılan güneş koruyuculara baktığımızda ise; ~%80 pazar hacmine sahip yapısal

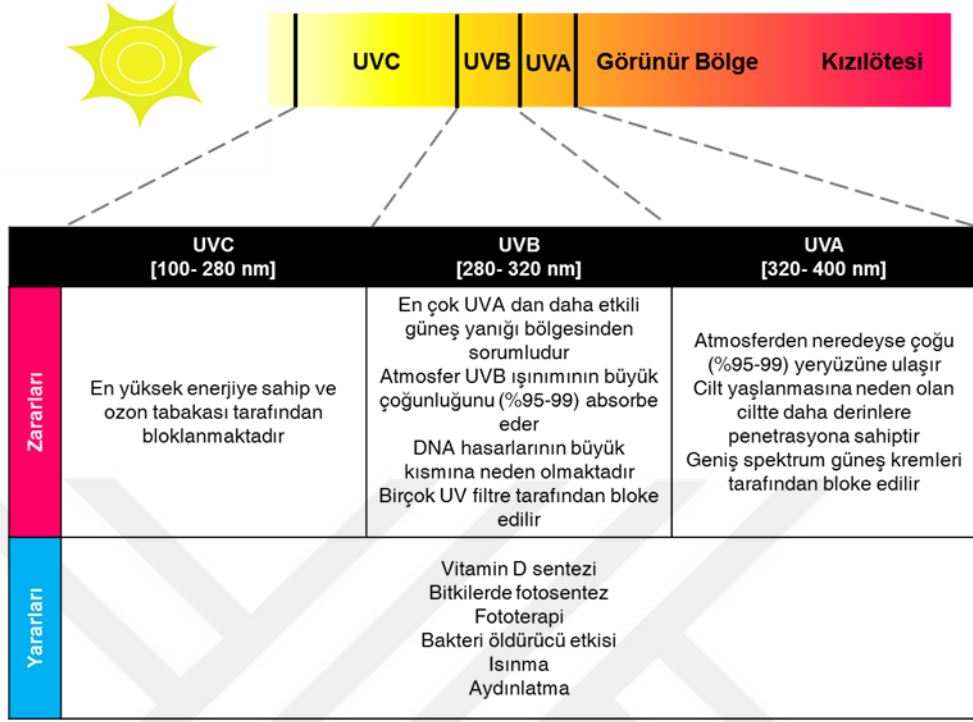
açından kimyasal (organik) ve ~%20 pazar payına sahip fiziksel (inorganik) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır ve Tablo.2.3’de karşılaştırma yapılmıştır. Kimyasal UV filtreleri ile koruma sağlamada UV ışınını absorblama esnasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ciltte kızarıklık, kaşıntı ve yara gibi problemlere neden olmaktadır. Fiziksel (inorganik) UV filtreleri ise; güneşten gelen zararlı UV ışınlarını saçınma uğratarak UV koruma sağlamaktadırlar. Fiziksel UV filtre olarak en yaygın kullanılan malzemeler TiO_2 ve ZnO ’dir. CeO bu malzemelere alternatif olarak gösterilmiştir, fakat mevcut durumda pazar payına sahip değildir[5].

Tablo 2.3. Fiziksel ve kimyasal UV filtrelerin karşılaştırılması [7]

UV Filtre	Fiziksel	Kimyasal
Nasıl Çalışır?	Fiziksel güneş kremleri güneş ışınlarına fiziksel bir bariyer oluşturarak vücudumuzu zararlı ışınlar karşı korur.	Kimyasal güneş kremleri genellikle güneş ışınlarını soğurması temelinde çalışır.
Diğer İsimleri	İnorganik UV filtre	Organik UV filtre
Aday Malzemeler	TiO_2 ZnO	Octocrylene, Avobenzene, Octinoxate, Octisalate, Oxybenzone, Homosalate, Helioplex, 4-MBC, Mexoryl SX and XL, Tinosorb S ve M, Uvinul T 150, Uvinul A Plus
Kararlılık	Genellikle kararlı	Çoğu fotokararlı, ancak bazıları kararsızdır. Fakat diğer UV filtreler ile birlikte kullanıldığında kararlı hale getirilebilir
Gözenekleri Tıkama	TiO_2 bazı insanlar için problem olabilir. ZnO ise genellikle güvenlidir	Kimyasal filtreler cildi daha fazla tahriş etme eğilimindedirler. Bazı alerjik reaksiyonlara neden olabilir.
Koruma	TiO_2 UV_B ışınlarına karşı tam koruma sağlarken, UV_A ışınlarına karşı tam koruma sağlamaz. ZnO ise hem UV_A hem de UV_B de (geniş spektrum) koruması sağlamaktadır	Uygulandıktan 20 dakika sonra tam koruma sağlamaktadırlar.
Yapı	Kalın bir tabaka şeklinde, opak bir görünüm sağlamaktadır. Uygulanması kimyasal UV filtrelerine göre daha zor olabilir. Beyaz leke bırakma eğilimindedirler.	Renksiz, kokusuz ve genellikle viskozitesi düşüktür.
Güvenlik	Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi tarafından oldukça güvenli olarak onaylanmıştır. Ancak nanopartikül yapısına sahip TiO_2 ve ZnO ciltten penetre olma gibi tartışmalı konular bulunmaktadır.	Birçok kimyasal UV filtreler Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi tarafından onaylanmamıştır, ancak Avrupa ve Asya’da güneş kremlerinde ve kozmetik ürünlerinin formülasyonunda yer almaktadır.

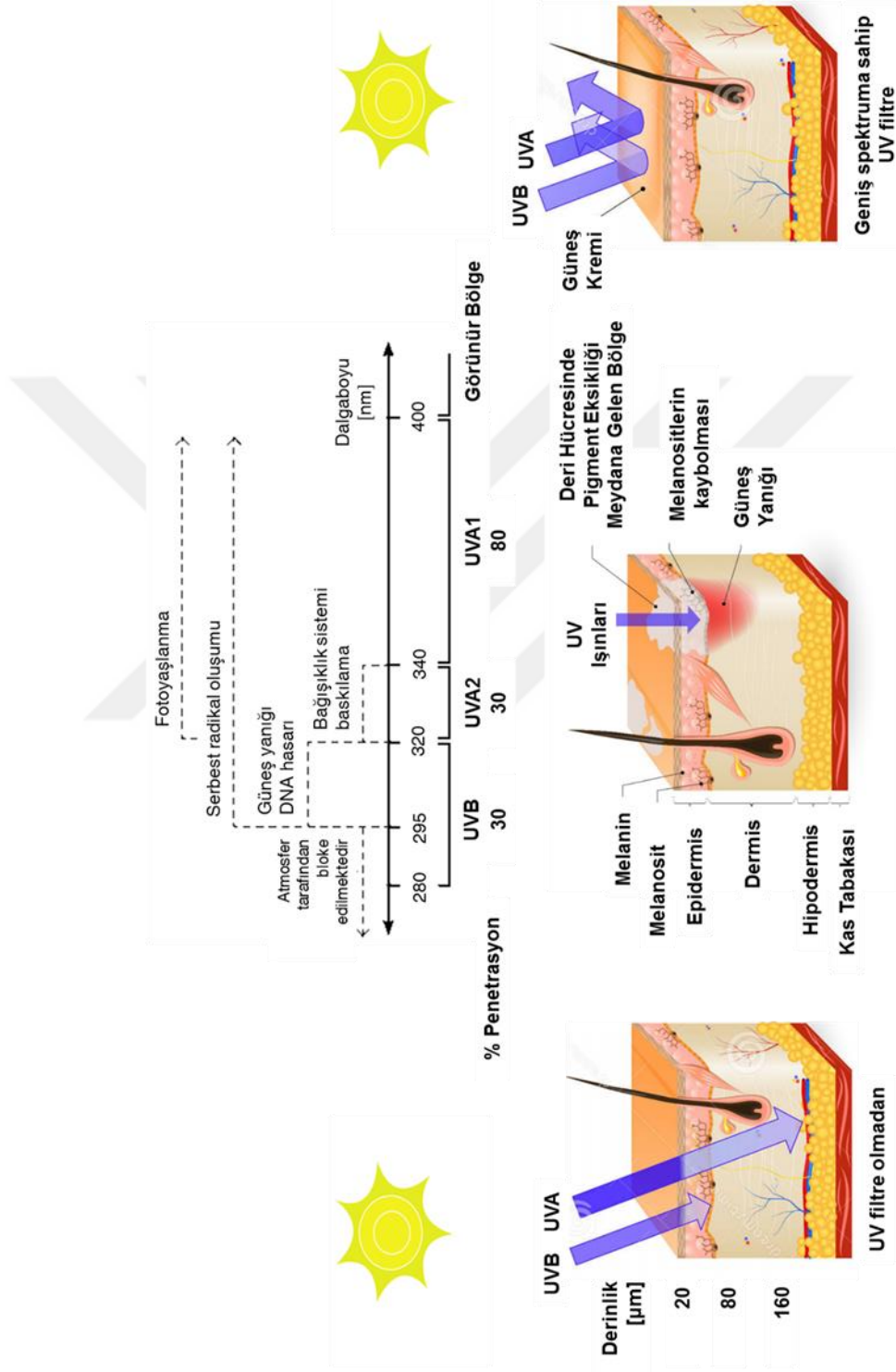
Elektromanyetik spektrumda 320- 400 nm aralığında UV_A bölgesi, 280-320 nm aralığında UV_B bölgesi ve 100- 280 nm aralığında ise UV_C bölgesi yer almaktadır ve

Şekil 2.1’de potansiyel zararları ve yararları verilmiştir.



Şekil 2.1. UV ışınlarının farklı bölgelere göre potansiyel zararları ve yararları
Kaynak: <http://www.fda.gov> *Düzenleme yapılmıştır.

Şekil 2.2’de farklı UV bölgelerin ciltte penetrasyon derinliği ve biyolojik etkileri gösterilmiştir. UV filtre kullanılmadığında cildin epidermis tabakasına nüfuz eden UVB ışınları güneş yanığı ve DNA hasarına, cildin daha derin tabakalarına nüfuz eden UVA ışınları ise; fotoyaşlanma, bağışıklık sistemi baskılama ve cilt kanserine neden olmaktadır. Geniş spektrum koruma sağlayan UV filtre kullanıldığında ise hem UVB hem de UVA ışınlarından cildi korumaktadır.



Şekil 2.2. Farklı UV bölgelerin biyolojik etkileri ve cilde penetrasyon derinliğini gösteren deri kesitinin görünüşü [6] *Düzenleme yapılmıştır.

İdeal bir UV filtrede istenilen özelliklere baktığımızda;

- i) Toksik olmaması,
- ii) Zararlı UV ışınlarını absorblama ve/veya saçınım kapasitesinin yüksek olması,
- iii) Yüksek kimyasal ve fotokararlılığa sahip olması,
- iv) Estetik açıdan görünür spektrumda optik geçirgenliğin yüksek olması ve ciltte pürüzsüzlük hissi,
- v) Fotokatalitik aktivitesinin düşük olması,
- vi) Deriden penetrasyon yapmaması,
- vii) Geniş spektrum (UV_B , UV_{A2} , UV_{A1}) koruma sağlaması,
- viii) Belirli bir süre içerisinde suya karşı dirençli olmasını sıralayabiliriz.



3. PROBLEMİN TANIMLANMASI VE ARAŞTIRMANIN AMAÇLARI

İnorganik UV filtreleri yarı iletken malzemeler olması nedeniyle katalitik olarak hem TiO_2 hem de ZnO UV ışınımı altında reaktif oksijen türleri (ROS) üretebilirler ve bu malzemelerin toksikoloji alanında yoğun çalışmalar bulunmaktadır. ZnO ve TiO_2 güneş kremi formülasyonlarında ve kozmetik ürünlerde inorganik mineral esaslı UV filtre olarak sadece iki adaydır. Önceki çalışmalar nano boyuta sahip ve mikron boyuta sahip ZnO ve TiO_2 partiküllerin güneş kremi formülasyonlarında daha etkili olduğunu göstermiştir. Kullanıcılar ciltte pürüzsüzlük hissi ve estetik açıdan transparan olmaları nedeniyle nano boyuta sahip güneş kremlerini ve kozmetik ürünleri daha çok tercih etme eğilimindedirler. Ancak bağımsız kuruluşlar ve hatta bazı devletler nanoboyuta sahip UV filtrelerin kullanımında potansiyel riskler bulunması nedeniyle ilgili yönetmelikler ile sınırlandırmışlardır. Bu endişeler genellikle nanopartiküllerin cilde penetrasyon olasılığının yanısıra fiziksel UV filtrelerin fotokatalitik aktiviteleri kaynaklıdır. Fotokatalitik aktiviteyi azaltmak cilt hücrelerinde serbest radikallerin neden olduğu fizyolojik ve morfolojik değişimlerin de azaltılmasını sağlayacaktır. Bu amaç ile birlikte kontrolsüz aglomerasyonu önlemek, fotokararlılığı geliştirmek ve yüksek yüzey alanları nedeniyle daha reaktif olan nano boyuta sahip TiO_2 ve ZnO birçok üretici Al_2O_3 , ZrO_2 ve SiO_2 inorganik ve organik kaplama yapmaktadırlar [1][6][8]. Bu gibi işlemlerin ayrıca maliyet getirmesi de dezavantajları arasındadır. TiO_2 UV_B ve $UV_{A2'}$ de (290- 350 nm) arasında güneş koruma sağlarken, ZnO UV_B , UV_{A1} ve $UV_{A2'}$ de (290- 400 nm) geniş spektrum güneş koruma sağlaması ile ön plana çıkmaktadır. Son zamanlarda grubumuz tarafından geliştirilen MicNo[®] partikül teknolojisi ideal UV filtre özelliklerini karşılayabilir nitelikte toz sentezini mümkün kılmıştır. Entekno Endüstriyel Teknolojik ve Nano Malzemeler San. ve Tic. A.Ş. sponsorluğunda grubumuz tarafından teknolojik ve bilimsel amaçlar doğrultusunda geliştirilen MicNo[®] (mikron+nano) partikül teknolojisi nano birincil tanelerden oluşan hegzagonal şekilli plaka morfolojisine sahip toz esaslı inorganik malzeme sentezine olanak sağlamaktadır. Şekil.3.1'de nano ve mikron boyutlu ZnO tozların ışık ile etkileşimi sonucu izlemiş olduğu yol ve optik özelliklere etkisinin MicNo[®] ZnO ile karşılaştırılması yapılmıştır. Ticari olarak nano ve mikron formlarında bulunan ZnO , MicNo[®] ZnO 'e göre daha fazla dezavantajlara sahiptirler. Güneş kremi uygulamalarında nano boyutta tanelerden oluşması UV ışınları absorplama kapasitelerinin yüksek olması, estetik açıdan görünür bölgede transparanlık sağlaması gibi avantajlar sağlarken, mikron boyutta hegzagonal plaka yapısına sahip

olması sayesinde MicNo[®]ZnO küresel tozlara göre daha yüksek yüzey örtücülüğü, kontrolsüz aglomerasyon ve deriden penetrasyonun önüne geçilmesi gibi avantajları beraberinde getirmektedir.

Grubumuzda bu kapsamda 2006 yılında başlayan ve laboratuvarından üretime geçme aşamasına kadar yapılan akademik çalışmalar neticesinde sentez parametrelerinin optimizasyonundan in-vitro testlerine kadar farklı çalışmalar yürütülmüştür ve Şekil.3.2’de özetlenmiştir.

M. Ozan ÖZER tez çalışmasında farklı çözücü kullanılması sonucunda şekil ve morfoloji değişimi ve sentez süresi optimizasyonu, Ahmet Gürkan YILMAZOĞLU sentez sıcaklığı, yıkama, kurutma ve kalsinasyon koşullarının optimizasyonu, Güneş Alp YAKABOYLU TiO₂ üzerine yaptığı tez çalışmasında; sıcaklık, karıştırma hızı ve sentez süresinin optimizasyonu, Uğurcan ÖZÖĞÜT sıcaklık optimizasyonu, verimin artırılması ve in-vitro toksisite üzerine analizler de gerçekleştirmiştir. Burcu Ceren DABAK tez çalışmasında kesikli deneyler gerçekleştirerek kinetik parametrelerin daha detaylı anlaşılmasına odaklanırken aynı zamanda güneş kremi formülasyonu çalışmaları gerçekleştirmiştir. Pınar ŞENGÜN tez çalışmasında ise; MicNo[®]ZnO’in elektronik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla Al ve Ga katkısının etkisi üzerine yoğunlaşmıştır. Belirtildiği gibi grubumuzda MicNo[®]ZnO’in fotokatalitik aktivitesi üzerine çalışma yapılmamıştır. Bu nedenle bu tez çalışmasında;

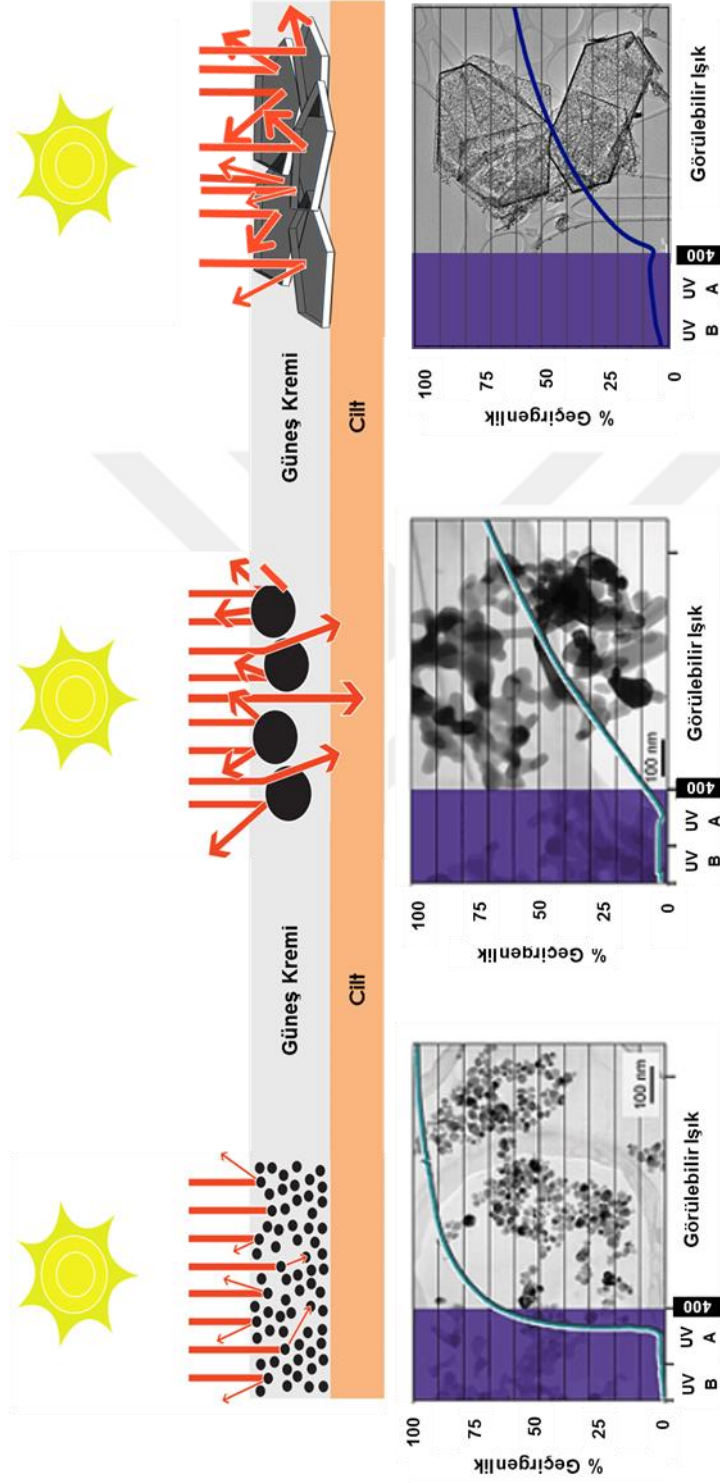
a) Bilimsel amaç;

(i) MicNo[®]ZnO fotokatalitik özelliklerinin belirlenmesi

(ii) Co ve Fe katkılamanın MicNo[®]ZnO morfoloji, optik ve fotokatalitik özelliklerine etkisi incelenirken,

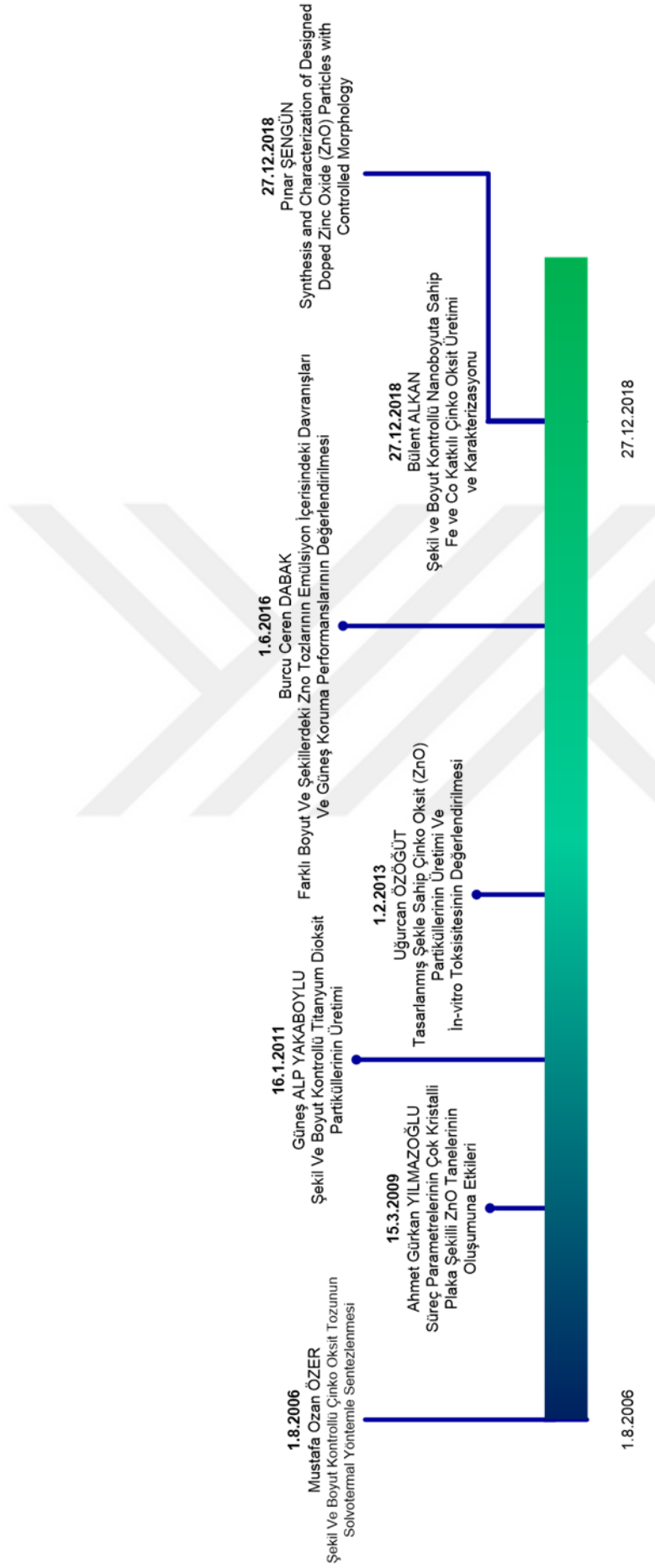
b) Teknolojik amaçta;

MicNo[®]ZnO’in fotokatalitik özelliği farklı elementlerin katkılanması ile uygulama alanlarının genişletilmesine yönelik bir bakış açısı sunmak hedeflenmiştir.



Avantajları	Görülebilir Işık	Görülebilir Işık	Görülebilir Işık	
<ul style="list-style-type: none"> [i] Görünür spektrumda transparanlık [ii] Mikroskobik boyutta taneler uniform dağılım sergilemesi [iii] Yüzey örtücülüğü yüksek 	<ul style="list-style-type: none"> [i] Görünür spektrumda transparanlık [ii] Yüzey örtücülüğü çok yüksek [iii] Cilde penetrasyon miktarı nano tanelere göre daha az [iv] Kontrolsüz aglomerasyon düşük 	<ul style="list-style-type: none"> [i] Cilde penetrasyon miktarı nano tanelere göre daha az [ii] Kontrolsüz aglomerasyon düşük 	<ul style="list-style-type: none"> [i] Yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle mikron boyuttaki tozlara göre yüksek fotokatalitik aktivite [ii] Cilde penetrasyonu [iii] Nano tanelerin formülasyonu içerisinde kontrolsüz aglomerasyonu 	
Dezavantajları	<ul style="list-style-type: none"> [i] Estetik açıdan görünür spektrumda beyazlık etkisi [ii] Mikroskobik boyutta taneler uniform dağılım göstermemesi [iii] Yüzey örtücülüğü düşük 	<ul style="list-style-type: none"> [i] Yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle mikron boyuttaki tozlara göre yüksek fotokatalitik aktivite 	<ul style="list-style-type: none"> [i] Yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle mikron boyuttaki tozlara göre yüksek fotokatalitik aktivite 	<ul style="list-style-type: none"> [i] Yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle mikron boyuttaki tozlara göre yüksek fotokatalitik aktivite

Şekil 3.1. Nano ve mikron boyuta sahip ZnO ile MicNo® ZnO tozların ışık ile etkileşimi sonucu izlemiş olduğu yol ve optik özelliklere etkisinin karşılaştırılması [9]
*Düzenleme yapılmıştır.



Şekil 3.2. *MicNo[®] partikül teknolojisi ile ZnO ve TiO₂ toz sentezi ve karakterizasyonu üzerine yapılan akademik çalışmalarda tarihsel gelişim*

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

4.1. Saf, Fe ve Co Katkılı MicNo[®]ZnO Nanopartiküllerin Sentezlenmesi

Entekno Endüstriyel Teknolojik ve Nano Malzemeler San. ve Tic. A.Ş. sponsorluğunda grubumuz tarafından teknolojik ve bilimsel amaçlar doğrultusunda geliştirilen MicNo[®] (mikron+nano) partikül teknolojisi nano birincil tanelerden oluşan hegzagonal şekilli mikron boyutta plaka morfolojisine sahip toz esaslı inorganik malzeme sentezine olanak sağlamaktadır. Güneş kremi uygulamalarında, MicNo[®]ZnO'nun nano boyutta tanelerden oluşması UV ışınları absorplama kapasitelerinin yüksek olması, estetik açıdan görünür bölgede transparanlık sağlaması gibi avantajlar sağlarken, mikron boyutta hegzagonal plaka yapısına sahip olması sayesinde de küresel tozlara göre daha yüksek yüzey örtücülüğü, kontrolsüz aglomerasyon ve deriden penetrasyonun önüne geçilmesi gibi avantajları beraberinde getirmektedir.

Solvotermal sentez yönteminde kristal büyütme sürecini etkileyen ana parametreler kimyasal, fiziksel ve kinetik açıdan ele aldığımızda;

*Kimyasal parametreler; solventin doğası, besleyicinin doğası, çekirdeklerin doğası, solvotermal reaktörün duvarları ve solventin etkileşimi,

*Fiziksel parametreler; kristal büyütme sıcaklığı, ΔT değeri, basınç değeri, kristal büyütme sistemindeki solvodinamikler,

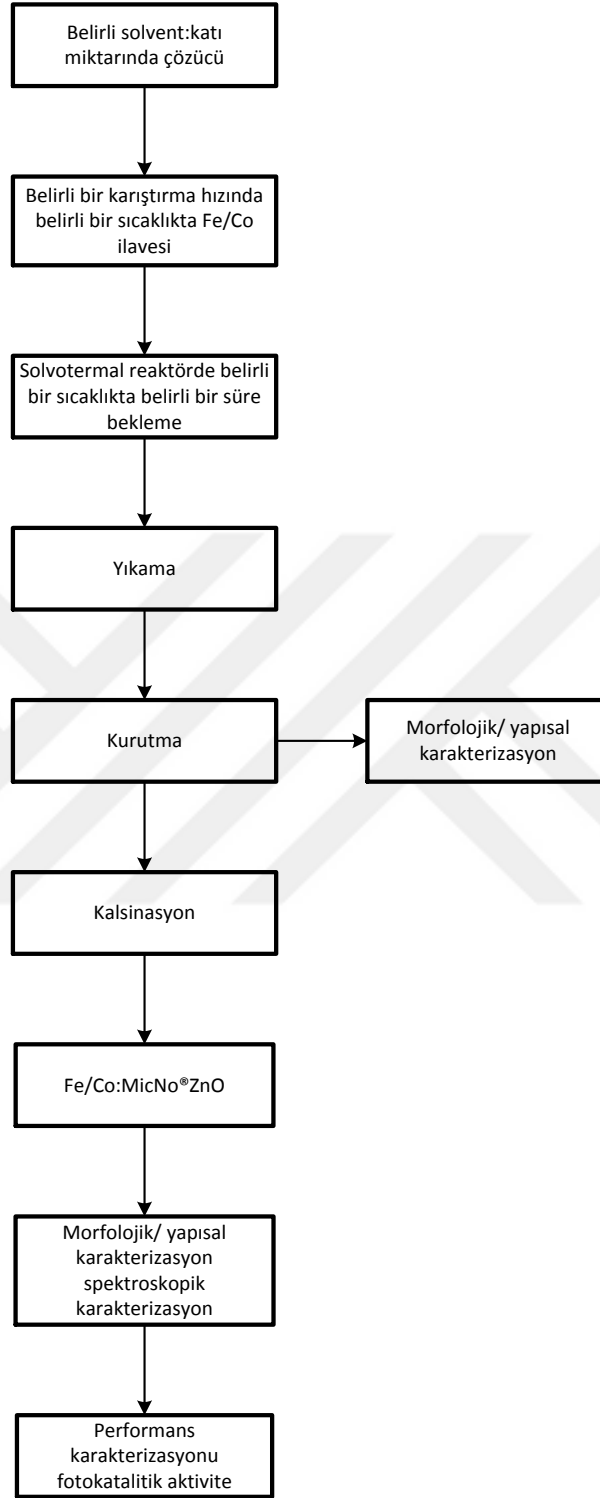
*Kinetik parametreler ise; çözünme kinetikleri, kimyasal türlerin difüzyon kinetiklerinin karakterizasyonu, kristal büyütme kinetikleri ve kristal büyütme süresi etkin parametrelerdir.

Boyut ve morfoloji gibi partikül özellikleri üzerine kontrol yüzeye absorbe olan ve yüzey yükleri dahil katı çözelti arayüzeyinin doğası ve çözeltideki karmaşık iyon dengesi gibi olgun bir partikülün gelişmesi esnasında veya sonrasında katı faz veya fazları içeren birbiri ile ilişkili birçok sürece bağlıdır [10].

Boyut ve morfoloji kontrollü partikül sistemi gelişiminde önemli rol oynayan altı iç içe geçmiş adım bulunmaktadır. Bunlar; (i) malzemeyi tanımak, (ii) istenilen fazı elde etmek amacıyla sentez koşullarını belirlemek, (iii) malzeme sistemi içeriğinde yer alan partikül boyutunu kontrol etmek için yöntemler geliştirmek, (iv) malzeme sistemi içerisinde partikül morfolojisini kontrol etmek için teknikler geliştirmek, (v) kolloid kimyası temellerini kullanarak aglomerasyon durumunu kontrol etmek ve (vi) başlangıç malzemeleri ve konsantrasyonlarının optimizasyonu ile malzeme verimini kontrol

etmektedir. Malzeme yapı-özellik-performans ilişkisindeki bu sistematik yaklaşım spesifik bir uygulamada özellikleri sağlayacak istenilen partikülleri üretmek için bilimsel açıdan titiz bir yöntem sunmaktadır [10].

Solvotermal sentezde izlenen adımlar Şekil 4.1 iş akış şemasında verilmiştir. Belirli bir molaritede (çözücü-katı miktarında) başlangıç malzemeleri solvotermal reaktöre beslenmektedir. Mekanik karıştırıcıda belirli bir karıştırma hızında ve belirli bir sıcaklıkta katkı elementi ilavesi yapılmaktadır. İkinci bir belirli bir sıcaklığa ulaşıldığında belirli bir süre sıcaklık sabit tutulmaktadır. Yıkama ve kurutma işlemi sonucunda ara ürünün morfolojik ve yapısal karakterizasyonu yapılarak organik içeriğin yapıdan tamamen uzaklaşması amacıyla optimizasyon çalışmaları daha önceki çalışmalarda yapılan kalsinasyon işlemi belirli bir sıcaklıkta yapılarak sentezin son aşaması tamamlanmıştır. Uygulama alanına yönelik farklı elementler ile katkılama yapılarak hata kimyası düzenlenmesi ile istenilen performans özellikleri kontrol amacıyla kimyasal, elektriksel, optik, manyetik vb. karakterizasyonları yapılmaktadır.



Şekil 4.1. Fe/Co katkılı MicNo® ZnO tozların sentezlenmesi ve karakterizasyonu iş akış şeması

4.2. Çalışma Süresince Sentezlenen Tozların İsimlendirilmesi ve Renklendirilmesi

Çalışma süresince elde edilen verilerin daha anlaşılır ve karşılaştırmanın daha kolay olması amacıyla kısaltma ve özgün renklendirme yapılmıştır ve Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Solvotermal yöntem ile sentezlenen ağırlıkça % 0.5, 1, 1.5 ve % 2 Fe katkılı MicNo[®] ZnO sırasıyla MicNo[®]F_{0.5}ZO, MicNo[®]F_{1.0}ZO, MicNo[®]F_{1.5}ZO ve MicNo[®]F_{2.0}ZO olarak kısaltma yapılırken, ağırlıkça % 1, 2, 3 ve % 4 Co katkılı MicNo[®] ZnO sırasıyla MicNo[®]C_{1.0}ZO, MicNo[®]C_{2.0}ZO, MicNo[®]C_{3.0}ZO ve MicNo[®]C_{4.0}ZO olarak kısaltmaya gidilmiştir.

Tablo.4.1. Çalışma süresince kullanılan tozlar ve renklendirilmesi

	Numune	Kodlama	Renk
Saf	Ticari Mikron ZnO	TN- ZnO	Blue
	Ticari Nano ZnO	TM- ZnO	Grey
	Solvotermal yöntem ile üretilen MicNo [®] ZnO	MicNo [®] ZnO	Purple
Co	Ağırlıkça %1 Co katkılı MicNo [®] ZnO	MicNo [®] C ₁ ZO	Blue
	Ağırlıkça %2 Co katkılı MicNo [®] ZnO	MicNo [®] C ₂ ZO	Green
	Ağırlıkça %3 Co katkılı MicNo [®] ZnO	MicNo [®] C ₃ ZO	Yellow
	Ağırlıkça %4 Co katkılı MicNo [®] ZnO	MicNo [®] C ₄ ZO	Red
Fe	Ağırlıkça %0.5 Fe katkılı MicNo [®] ZnO	MicNo [®] F _{0.5} ZO	Orange
	Ağırlıkça %1 Fe katkılı MicNo [®] ZnO	MicNo [®] F ₁ ZO	Teal
	Ağırlıkça %1.5 Fe katkılı MicNo [®] ZnO	MicNo [®] F _{1.5} ZO	Light Green
	Ağırlıkça %2 Fe katkılı MicNo [®] ZnO	MicNo [®] F ₂ ZO	Dark Green
	Ağırlıkça %3 Fe katkılı MicNo [®] ZnO	MicNo [®] F ₃ ZO	Pink
	Ağırlıkça %4 Fe katkılı MicNo [®] ZnO	MicNo [®] F ₄ ZO	Light Green
	Ağırlıkça %8 Fe katkılı MicNo [®] ZnO	MicNo [®] F ₈ ZO	Magenta
*Planlanan katkı miktarı			

4.3. Karakterizasyon

Farklı uygulama alanları için istenilen malzeme yapı-özellik-performans ilişkisinde başlangıç hammaddelerinden son ürün mikroyapısına kadar morfoloji (şekil, boyut, tane boyut dağılımı, gözenek yapısı ve dağılımı), yoğunluk, spesifik yüzey alanı, empürite kompozisyonu ve dağılımı sentez seçimi ve parametrelerin optimizasyonu önem taşımaktadır. Malzeme karakterizasyonu, malzemelerin optimizasyon çalışmalarının her açıdan tanımlanmasını kapsamaktadır; tanımlamalar fiziksel, kimyasal, optik, mekanik, elektronik, manyetik gibi pek çok malzeme özelliğinin ortaya çıkarılmasına yöneliktir. Sentezlenen tozların faz ve kristal yapı analizi için x-ışınları difraktometresi (XRD) analizi ve Rietveld yapısal arıtımı, yüzey kimyasının araştırılması için x-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), kimyasal analiz için dalga boyu dağılımlı x-ışınları flüoresans spektroskopisi (WD-XRF), tane boyut, dağılımları ve morfoloji analizi için alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM), spesifik yüzey alanı için BET (Brunauer-Emmett-Teller), optik ve fotokatalitik aktivite analizi için fotoreaktör ve UV-görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis) kullanılmıştır.

4.3.1. X-ışınları floresans spektroskopisi (WD-XRF)

Atom kısa dalga boyuna sahip x-ışınları gibi yüksek enerjili bir radyasyonla uyarıldığında, bu yüksek enerji girişi yakın yörüngelerdeki elektronları daha yüksek enerji düzeyine çıkarır. Uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine döndüklerinde kazanmış oldukları fazla enerjiyi dalga boyu 0,1- 50 Å olan X ışınları şeklinde geri verirler. Bu ikincil X ışınları yayımına floresans ışınları adı verilir. Elementlerin verdiği bu ışınların dalga boyu her element için farklı ve karakteristik özellik taşımaktadır. Işımanın dalga boyunun saptanmasıyla elementin cinsi (nitel), saptanan bu ışının yoğunluğunun ölçülmesiyle element konsantrasyonu (nicel) belirlenmektedir.

WD-XRF cihazı ile yarı kantitatif olarak Berilyum'dan Amerikyum'a kadar element taraması yapmak mümkün olmaktadır. Bu method tam kantitatif sonuç vermemekle birlikte örneğin yapısını anlamak ve ileri aşama analizler için yol göstericiliği açısından önem taşımaktadır. Uygun standart malzemeler kullanılarak tam kantitatif analizler ppm derecesinden % miktara kadar gerçekleştirilebilir. WD-XRF ölçümleri Bruker S8 Tiger XRF spektrometresi ile 34 mm'lik sıvı örnek tutucuları ve az miktardaki toz numuneler için mylar filme sarma numune hazırlama tekniği kullanılarak

He gazı altında standartsız modda gerçekleştirilmiştir. X-ışınları üretmek için bir 4 kW Rh anot x-ışını tüpü kullanılmıştır. Ölçümlerden önce kendi standartlarıyla cihaz kalibrasyonu kontrol edilmiştir.

4.3.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD)

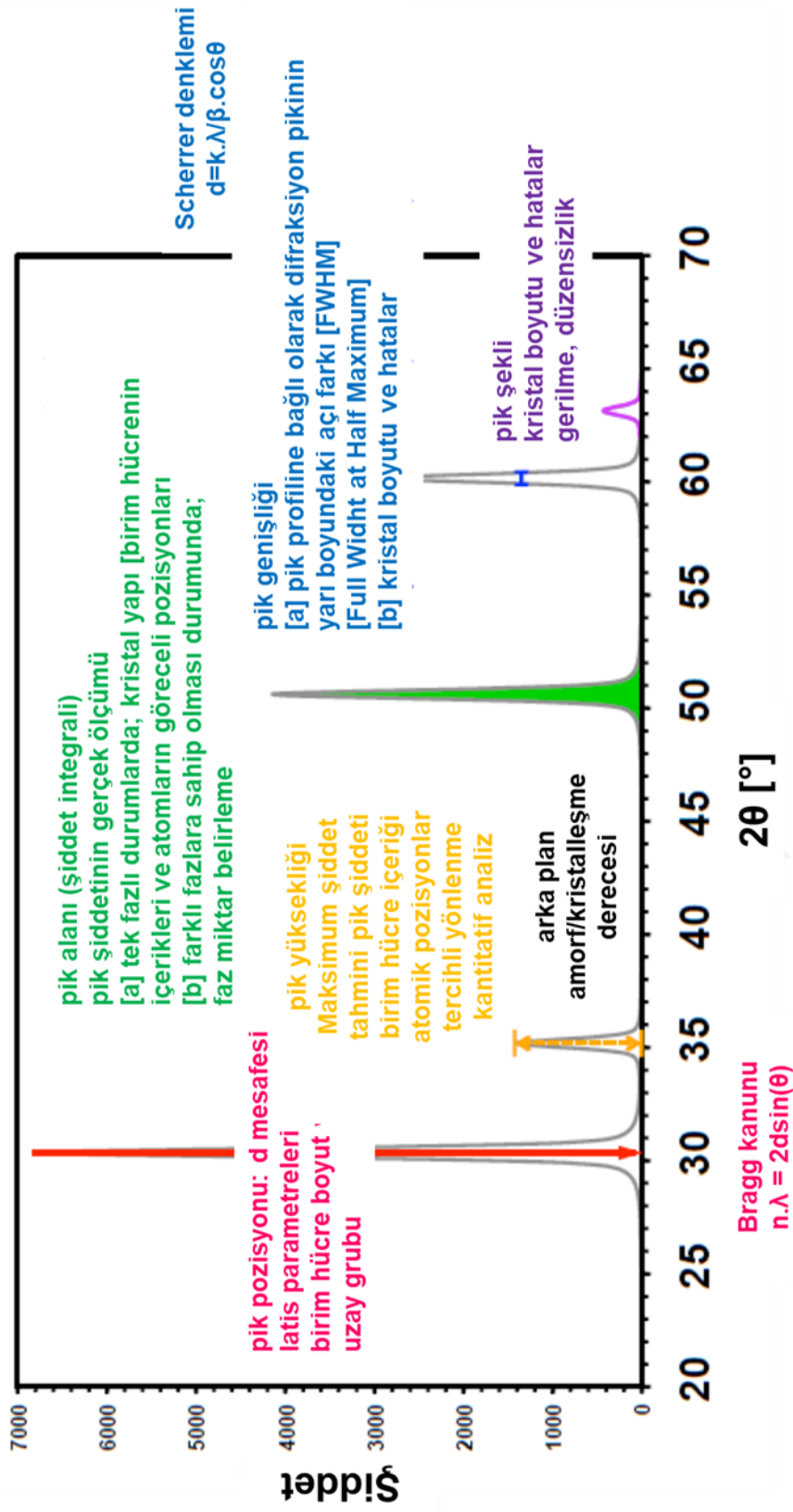
X-ışını difraksiyon analizleri sentezlenen ürünlerin faz analizlerini incelemek amacıyla Bragg-Brentano geometrisine sahip Bruker D8 Advance cihazında 40 kV X-ışını uygulama voltajında ve 30 mA uygulama akımında Cu K_{α1} ışınları kullanılarak 5-90° aralığında 0.02°/adım tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.2’de ideal bir kırınım deseninden elde edilen veriler gösterilmektedir. Analizden elde edilen verileri daha detaylı incelemek amacıyla Rietveld yapısal arıtım yapılmıştır. XRD deseninde mevcut fazların yaklaşık kristal yapılarının Rietveld yapısal arıtım programına veri olarak girilmesi ile kristalografik (birim hücrenin simetrisi, boyutu, atomik pozisyonları, termal parametreler ve atom doluluk oranı), cihaz (difraktometreyi tanımlayan parametreler) ve profil (pik şeklini tanımlayan) modelinde gerekli düzeltmeler yapılması sonucunda bilinen en küçük kareler yöntemi kullanılarak deneysel elde edilen pik şiddetlerinin hesaplanan pik şiddetleri ile karşılaştırılması esasına dayanan bir yöntemdir. Profil fit etme en iyi şekilde hesaplanan ve deneysel desenlerin birlikte çizdirilmesi ile görülebilir, fakat güvenilirlik faktörleri denklem (4.3), (4.4) ve (4.6)’da verilen R_{wp}, R_{exp} ve GoF değerleri ile nümerik olarak da incelenebilmektedir.

$$y_{i(\text{hesaplanan})} = y_{i(\text{cihaz+yapı})} \quad (4.1)$$

$$y_{i(\text{hesaplanan})} = SF \cdot M_k \cdot F_k^2 \cdot PO_k \cdot \Delta_k \cdot L_k \cdot P_k \dots + bkg \quad (4.2)$$

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i \left[y_{i(\text{deneysel})} - y_{i(\text{hesaplanan})} \right]^2}{\sum_{i=1}^n w_i \left[y_{i(\text{deneysel})} \right]^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$



Şekil 4.2. İdeal bir kırınım deseninden elde edilen veriler ve kullanılan eşitlikler[11] *Düzenleme yapılmıştır.

$$R_{\text{exp}} = \left(\frac{(n-p)}{\sum_{i=1}^n w_i y_{i(\text{deneysel})}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 \quad (4.5)$$

$$GoF = \sqrt{\chi^2} \quad (4.6)$$

Bu toz desen metodunda k fazına ait piklerin; y_i verilen 2θ değerinde gözlemlenen pik şiddetini, SF boyut faktörünü, M saçılmanın çarpan faktörünü, F^2 yapı faktörünü, PO tercihli yönlenmeyi, Δ profil fonksiyonunu, L Lorentz faktörünü, P Polarizasyon faktörünü ve bkg de gürültü arka planından gelen düzeltme faktörünü ifade etmektedir.

$(10\bar{1}1)_{\text{ZnO}}$ düzleminden alınan ve maksimum pik şiddetine sahip difraksiyon pik pozisyonu ($2\theta \sim 36,2^\circ$) seçilerek ZnO nanopartiküllerin kristal boyutları (4.7) nolu Scherrer denkleminde [12] XRD verilerinden elde edilen pik genişlikleri kullanılarak sentezlenen tozların ortalama kristal boyutları varsayılmaktadır.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta} \quad (4.7)$$

Burada; D varsayılan ortalama kristal boyutunu (\AA); K 0.68 ile 2.08 arasında değişim gösteren Scherrer sabitini, λ $\text{CuK}\alpha$ X ışınımı dalgaboyunu (1.54178\AA); β pik profiline bağlı olarak difraksiyon pikinin radyan cinsinden yarı boyundaki pik genişliğini (FWHM); θ ise; X ışınımı difraksiyon açısının radyan cinsinden değerini ifade etmektedir.

Mükemmel bir kristal tüm yönlerde sonsuza genişleyebilir, bu nedenle kristallerin sonlu boyutta olmasından dolayı hiçbir kristal mükemmel değildir. Mükemmel kristallikten sapma kırınım piklerinin genişlemesine neden olur. Pik genişlik analizlerinden elde edilen 2 ana özellik kristal boyutu ve latis gerinimleridir. Kristal boyutu tutarlı olarak kırınıma uğramış etkinlik alanının ölçülmesidir. Taneciklerin kristal boyutu agregaların varlığından dolayı genellikle tanecik boyutu ile aynı değildir.

Latis gerinimi latis dislokasyonu gibi kristal hatalarından meydana gelen latis sabitlerinin dağılımının ölçümüdür. Gerinimin diğer bir kaynağı tane sınırı üçlü

bağlantısı, temas veya sinter stresleri, dizilim hatası vb. hatalardır. X-ışınımı çizgisel genişlemesi dislokasyon dağılımının gelişimini incelemek amacıyla kullanılabilir. X-ışınımı profil analizi kristal boyut ve örgü gerinimini varsaymak için en güçlü ve en temel gereçtir. Kristal boyut ve örgü parametrelerini varsaymak için en uygun yöntemler arasında pseudo-Voight fonksiyonu, Rietveld yapısal arıtım ve Warren-Averbach analizi yer almaktadır. Williamson Hall analizi 2θ 'nın bir fonksiyonu olarak hem boyut hem de gerinim kaynaklı genişleme aşağıda belirtilen eşitlikler ile hesaplanmaktadır [13].

$$\beta_{hkl} = [(\beta_{hkl})^2_{\text{hesaplanan}} - (\beta_{hkl})^2_{\text{cihaz}}]^{1/2} \quad (4.8)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan \theta} \quad (4.9)$$

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (4.10)$$

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (4.11)$$

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4 \sin \theta \frac{\sigma}{E_{hkl}} \quad (4.12)$$

4.3.3. Tane boyut dağılımı

Numunelerin tane boyut dağılım analizleri lazer kırınım tekniği kullanılarak Malvern Mastersizer 2000 Hydro S cihazında gerçekleştirilmiştir.

4.3.4. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM)

Sentezlenen ZnO partiküllerin yüzey morfolojileri ve tane boyut varsayımları ZEISS Ultra Plus FEG alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobunda gerçekleştirilmiştir. Numunelerin yarıiletken bir malzeme olması dolayısıyla herhangi bir kaplama yapılmadan ve yüzey hassasiyetini ön plana çıkarmak amacıyla 3 kV hızlandırma voltajı kullanılmıştır.

4.3.5. Yüzey ve gözenek karakterizasyon cihazı (BET)

Saf ve Fe/Co katkılı MicNo[®]ZnO tozların spesifik yüzey alanı, Brunauer-Emmett-Teller (BET) methoduna göre Quantachrome Autosorb-1C cihazı kullanılarak yüzey karakterizasyon cihazında numunede yer alan safsızlıkların ve nemin uzaklaştırılması amacıyla 150 °C' de 18 saat vakumlu ısıtma degas işlemi uygulanmış ve ölçüme alınmıştır. Degas işlemi sonrasında numuneler sıvı azot sıcaklığında adsorbant olarak kullanılan azot gazı (N₂) ile analize tabi tutulmaktadır. Spesifik yüzey alanı analizi sonucunda numunenin hangi basınçta ne kadar azot tuttuğunu gösteren adsorbsiyon izotermi elde edilmektedir. Adsorbsiyon izotermi elde edildikten sonra cihaz yazılımı ile BET yüzey alanı (tek veya çok nokta) hesaplanmıştır. Yüzey alanlarından partiküllerin küresel olduğu kabul edilerek eşdeğer küresel çapı için (4.16) nolu denklem kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$S = \frac{A}{W} \quad (4.13)$$

$$D = \frac{6}{S \cdot \rho} \quad (4.14)$$

S: Özgül yüzey alanı (m²/g)

A: Alan (m²)

W: Parçacığın ağırlığı (g)

D: Ortalama parçacık boyutu (µm)

ρ_{ZnO}: Teorik malzeme yoğunluğu: 5.61 (g/cm³)

4.3.6. Optik karakterizasyon

4.3.6.1. Elektromanyetik spektrum

Elektromanyetik spektrum birbirine dik elektrik ve manyetik alan bileşeni bulunan ve bu iki bileşenin oluşturduğu düzleme dik doğrultuda yayılan, yayılmaları için ortam gerektirmeyen, boşlukta ışık hızında ilerleyen ve enerjilerine göre yüksekten düşüğe doğru sıraladığımızda gama ışınları, x-ışınları, ultraviyole, kızılötesi, mikrodalga ve radyo dalgalarından oluşturmaktadır. Şekil 4.3'de numune-foton etkileşimi sonucunda farklı bölgeler için farklı karakterizasyon cihazlarına ve uygulama örneklerine yer verilmiştir.

Bu tez çalışmasında katkılamanın etkisini incelemek amacıyla kızılötesi, UV-

görünür bölge ve x-ışınları bölgesine dayalı karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır.

4.3.6.2. Işığın katılarla etkileşimi ve ölçüm yöntemleri

Elektromanyetik dalgaların malzeme ile atomik ve elektronik etkileşimi sonucunda yansımaya, soğurma ve geçirgenlik gibi üç farklı olay meydana gelmektedir ve Şekil 4.4'de etkileşimler ve ölçüm yöntemleri özetlenmeye çalışılmıştır.

Aynasal yansıyan, difüz yansımaya (DR), iç yansımaya ve azaltılmış toplam yansımaya (ATR) olmak üzere ışığın yansımaya dört kategoride incelenmektedir. Aynasal yansımaya numune yüzeyi düz ve parlak olduğunda ve birincil fotonun gelme açısı ile yansımaya açısı birbirine eşit olduğunda meydana gelmektedir. Difüz yansımada ise ışığın şiddeti birincil ışığın gelme açısından bağımsızdır ve toz numune içerisinde rastgele yönelen tozlar ışığı farklı açılarda yansıtır. Difüz yansımaya analizi numuneden yansıyan ışık şiddetinin ışığı absorbe etmeyen BaSO₄, MgO ve Spectralon® gibi referans malzemeden yansıyan ışığın şiddeti ile oranlanması esasına dayanmaktadır. Difüz yansımaya ile aynasal yansımaya şiddetleri toplanarak toplam yansıyan ışık miktarı elde edilmektedir.

Ultraviyole ve görünür ışığın absorpsiyonu genellikle bağlı elektronların uyarılmasıyla sonuçlanır ve analiz edilen numunede yer alan bağ türleri karakteristik dalga boylarında absorpsiyon pikleri elde edilmektedir.

Absorpsiyon spektroskopisinde bu nedenle bir moleküldeki fonksiyonel grupların bulunmasında ve karakteristik absorpsiyon pikleri veren malzemelerin kantitatif analizinde de kullanılmaktadır.

Elektron enerji geçişlerini;

[a] π , σ ve n elektronları

[b] d ve f elektronları

[c] yük transfer elektronları olmak üzere 3 ana gruba ayırabiliriz.

Çoğu geçiş metali iyonları elektromanyetik spektrumun UV veya görünür bölgesinde absorpsiyon yaparlar. Absorpsiyon lantanid ve aktinid serisi metallerde 4f ve 5f elektron geçişleri ile gerçekleşirken, birinci ve ikinci sıra geçiş metalleri serisinde ise 3d ve 4d elektronları karakteristik absorpsiyon pikleri vermektedir.

Periyodik tabloda geçiş metalleri serisinde bulunan elementlerin iyonları ve kompleksleri oksidasyon durumunda olmamaları halinde görünür bölgede absorpsiyon yapma eğilimindedirler. Lantanit ve aktinid serisi elementlerin aksine absorpsiyon bantları geniştir ve kimyasal çevre faktörlerinden etkilenmektedirler. Çevresel etkilere örnek olarak sulu Cu⁺² iyonlarının açık mavi, bakırın amonyaklı komplekslerinin ise koyu

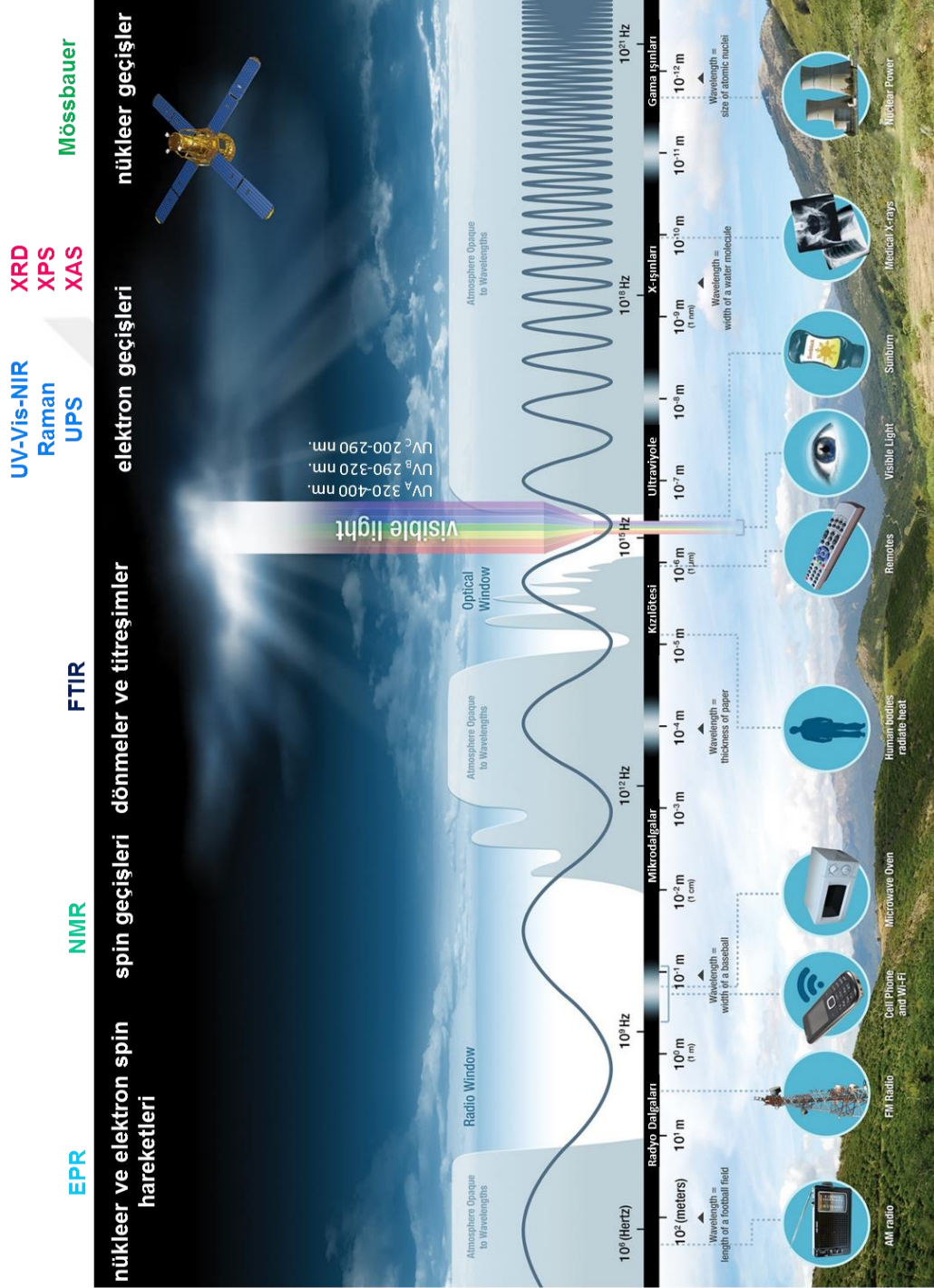
mavi renkte olması verilebilir.

Geçiş serisi metallerde birinci seride 3d, ikinci seride 4d olmak üzere her orbitalde maksimum iki elektron bulunabilen beş orbitale sahiptirler. Bu orbitallerdeki elektronlar bağ yapmaya yardımcı olmazlar. Geçiş metallerinin elektromanyetik spektrumda karakteristik pik vermelerinin nedeni olan d orbitallerinde bulunan farklı enerji seviyelerindeki elektron geçişleridir.

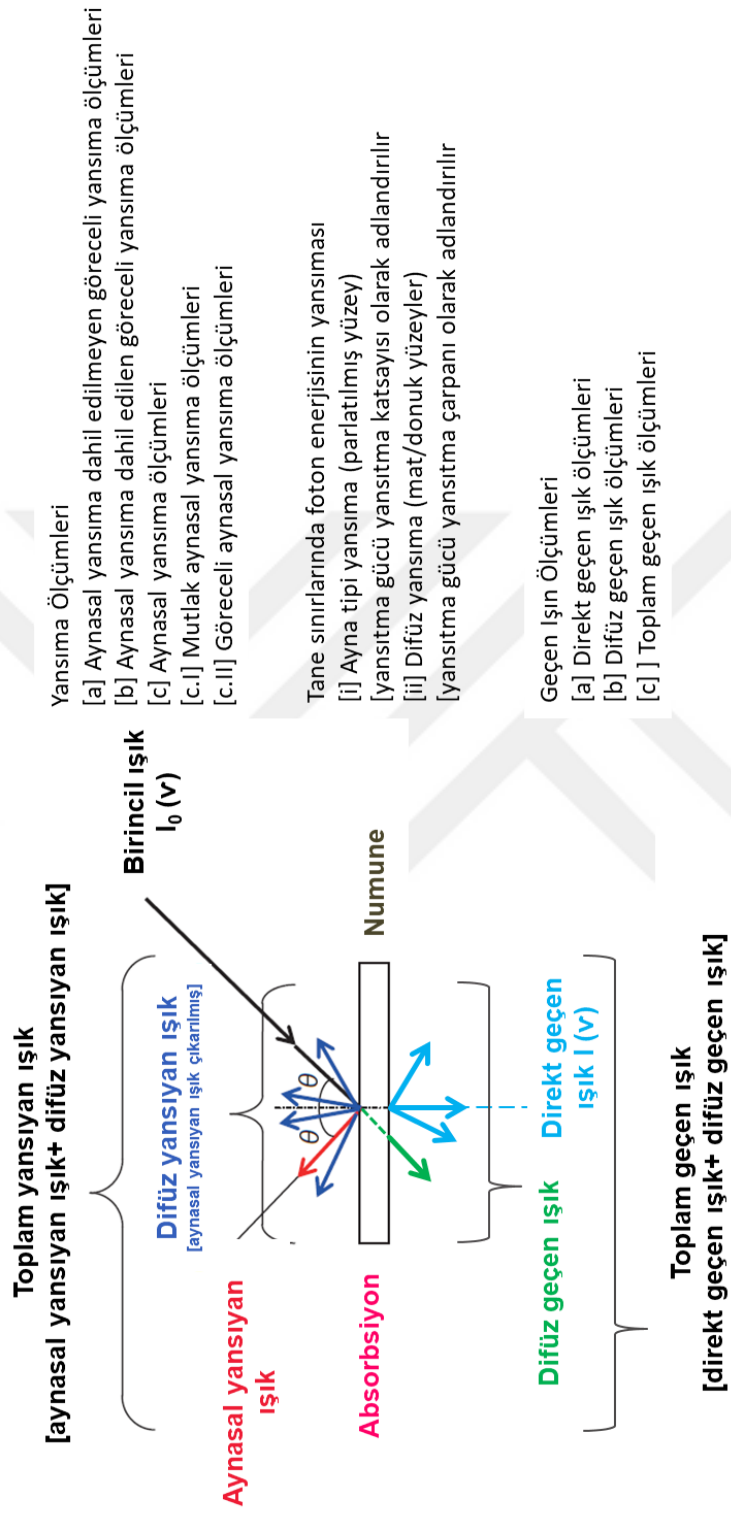
Geçiş metalleri iyonlarının renkleri ve kimyasal çevre ile etkilerini nitelik olarak inceleyen kristal alan teorisi ve daha nicel verilere dayalı bir inceleme yapan moleküler orbital teorisi olmak üzere 2 teori geliştirilmiştir. Kristal alan teorisi de moleküler orbital teorisi de geçiş metalleri iyonlarının d orbitallerindeki elektronları düşük enerjili bir d orbitalinden yüksek enerjili d orbitallerinden birine geçişi ile gerçekleştiği esasına dayanmaktadır[14].

UV-görünür bölge spektrofotometresi geçiş metalleri iyonlarının ve yüksek derecede bağlı organik kompozisyonların kantitatif analizinde kullanılmaktadır. Bir numune boyunca geçen ışığın şiddetini (I) ölçer ve referans numune boyunca geçen ışığın şiddetini (I₀) karşılaştırır. I/I₀ oranı geçirgenlik olarak adlandırılır ve genellikle %T olarak ifade edilir. A absorbans geçirgenlik esaslıdır [15].

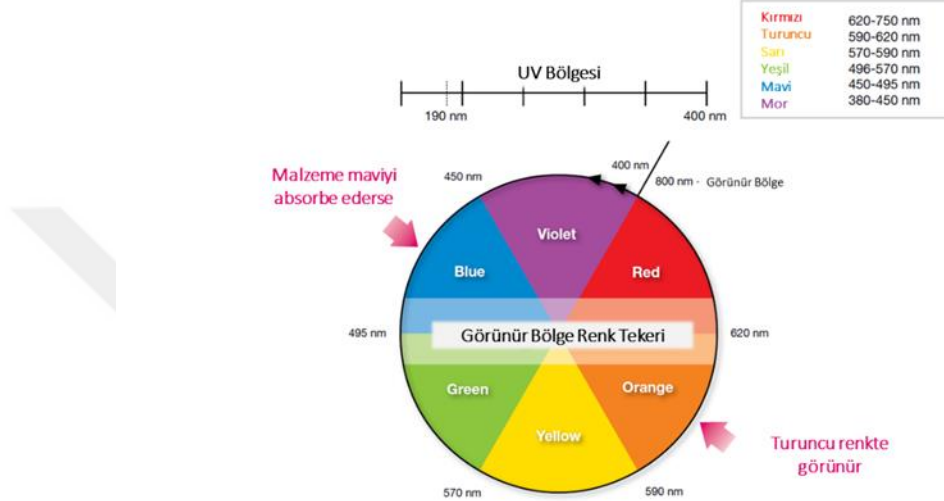
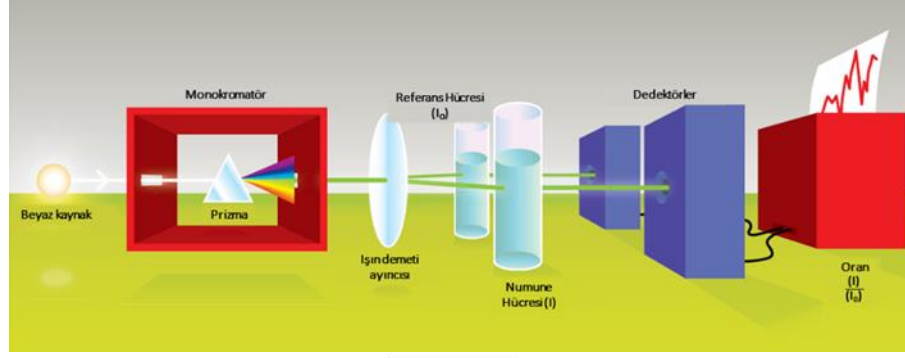
$$A = -\log(\%T) \quad (4.15)$$



Şekil 4.3. Elektromanyetik spektrum [16, 17]



Şekil 4.4. Işığın katılarla etkileşimi [18, 19]



Şekil 4.5. UV- görünür spektrofotometre çalışma prensibi ve renk tekerleği [15]

Dalgaboyuna karşı %R grafiği (eV)'a karşı (eV)^{1/2} grafiğine Kubelka Munk metodu kullanılarak dönüştürülmüştür. Toz numunelerin bant boşluğu enerjileri X eksenine grafiğin orta kısmının ekstrapolarizasyonu alınarak hesaplanmıştır.

Difüz reflektans (DR) ölçümleri DR ataçmanına sahip Shimadzu 3600 Plus UV-Vis-NIR spektrofotometre cihazında beyaz referans malzemesi (BaSO₄, MgO, Spectralon®) olarak BaSO₄ kullanılarak 200-800 nm dalgaboyu aralığında ölçümler alınmıştır.

4.3.7. Fotokatalitik aktivite

Sentezlenen saf ve Fe/Co katkılı MicNo[®]ZnO nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesi foton ile uyarılma sonucunda elektron ve boşluk çifti oluşturma yeteneği incelenmesi amacıyla tamamen karanlık bir ortamda metilen mavisi model kirleticisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma kapsamında incelenen metilen mavisi (C₆H₁₈ClN₃S.3H₂O) (Carlo Erba CAS No: 7220-79-3) model kirleticisinin UV-görünür bölge spektroskopi taraması 10 mm ışık yoluna sahip standart kuvars küvetler (Hellma Analytics Quartz SUPRASİL) kullanılarak Shimadzu 3600 Plus marka

spektrofotometrede analizler gerçekleştirilmiştir.

Fotokatalitik aktivite deneyleri 10 mg/L metilen mavisi içeren numunelere 100 mg/L saf veya katkılı MicNo[®]ZnO kullanılarak deneyler yürütülmüştür. Distile su içerisinde hazırlanan çözeltiler 160 dakika UV_A (Philips TLD 18W), UV_B (Philips TL 20W) ve UV_C (Philips TLD 18W) olmak üzere farklı UV bölgelere maruz bırakılmıştır. Foton kaynağı ve Pyrex beher (250 mL hacminde) çözelti üst kısmı arasındaki mesafe 10 cm'dir. Fotokatalitik aktivite testleri 100 mL çözelti hacminde gerçekleştirilmiştir. MB konsantrasyonu 10 mg/L, katalizör miktarı 100 mg/L olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Foton ile uyarılmadan önce süspansiyon sulu çözeltisi absorpsiyon/ desorpsiyon dengesini sağlamak amacıyla 30 dk karanlık ortamda devamlı manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karanlıkta karıştırılmadan önce MB başlangıç konsantrasyonu absorpsiyon değerlerini belirlemek amacıyla foto dekompozisyon sürecinin devamındaki kinetik davranışı başlangıç değeri olarak kullanılmıştır. Her 20 dakikada bir şırınga yardımıyla çözeltiden yaklaşık ~4 mL örnekler alınmış, şırınga ucu filtresi (Millex 0.45 µm) kullanılarak kuvars küvetlere doldurulmuş ve 200- 800 nm dalgaboyu aralığında UV-görünür bölge spektrofotometre analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.8. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi malzemenin yüzeyi ile ilgili olarak atomik ve moleküler bilgi sağlanması amacıyla kullanılan sayısal bir analiz tekniğidir. Çekirdek seviyelerinin incelenmesi ve bunu takiben yayılan çekirdek fotoelektronların analiz edilmesiyle numune yüzeyinin bileşimi ve elektrostatik seviyesi hakkında bilgi verir.

XPS tekniğinde, numune ultra yüksek vakumlu sistem içerisine konular ve X ışınlarına maruz bırakılır. X-ışını kaynağı olarak genellikle monokromatik Al-K_α 1486,6 eV ya da Mg-K_α 1253,6 eV kullanılır. Gelen X ışınları numunenin kor (atomik kabuklardaki) seviyelerindeki elektronların uyarılmasına neden olurlar. Kor seviyelerinden yayımlanan fotoelektronların enerjileri, bağlanma enerjilerinin bir fonksiyonudur ve bu fotoelektronların enerjileri, koptuğu element için karakteristiktir.

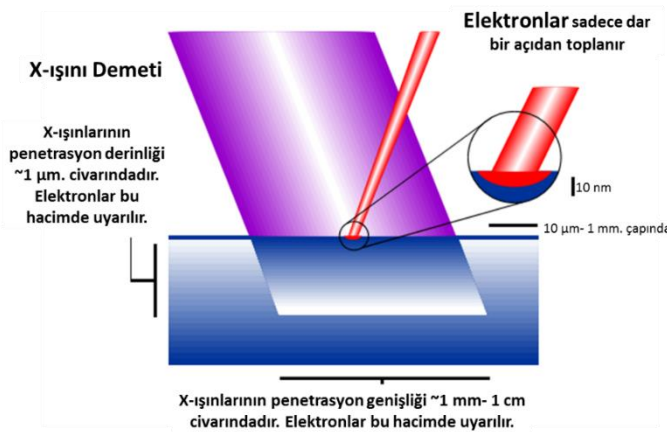
Gelen x-ışını tarafından uyarılan kor elektronların geride bıraktığı boşluk, dış kabuklardaki ya da valans bandından gelen bir elektron ile doldurulur. Bu geçişin enerjisi Auger elektronunun ya da karakteristik bir x-ışınının yayımlanması ile dengelenir. XPS tekniğinde yayımlanan fotoelektronlara ek olarak Auger elektronları da analiz edilebilir.

Numuneden yayımlanan fotoelektronlar ve Auger elektronları, elektron enerjisi

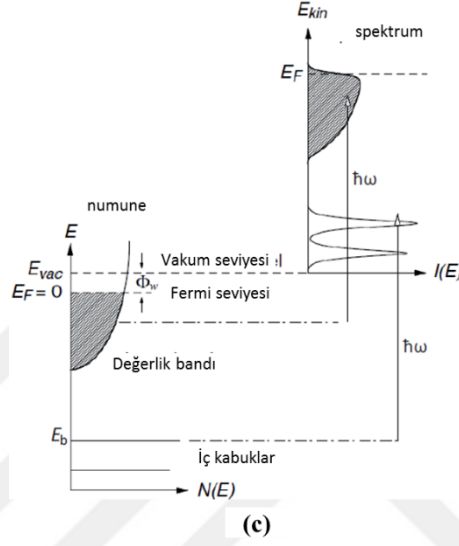
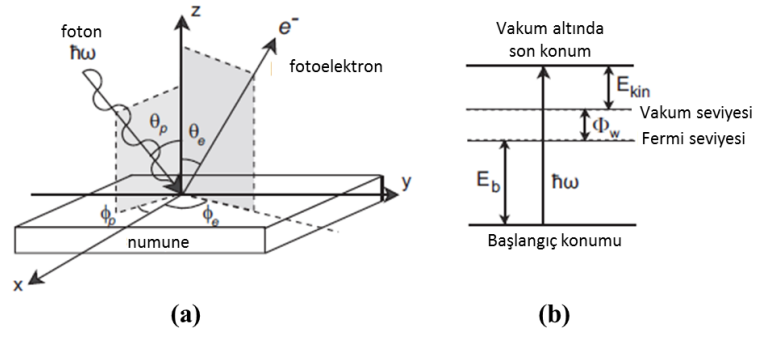
analizörü yardımıyla dedekte edilir ve kinetik enerjinin bir fonksiyonu olarak fotoelektronların ve Auger elektronlarının yoğunluk spektrumu elde edilir. Spektrum Einstein eşitliği kullanılarak bağlanma enerjisinin bir fonksiyonu olarak kaydedilebilmektedir. Elde edilen spektrum ile numunenin elementel analizi, kimyasal stokiyo metrisi ve kimyasal bağları belirlenebilir.

XPS tekniğinde spektrumlar iki farklı tarama yapılarak kaydedilmektedir. Bunlar geniş tarama ve yüksek çözünürlüklü çoklu taramadır. Geniş tarama, kullanılan x-ışını kaynağına bağlı olarak genellikle Mg K_{α} için (-5)- 1100 eV ve Al K_{α} için (-5)- 1300 eV enerji aralıklarında 1 eV'luk adımlarla gerçekleştirilir. Her elementin kor orbitallerindeki elektron dağılımı karakteristik olması nedeniyle, XPS ölçümlerinde de karakteristik bir pik dağılımı elde edilir. Dolayısıyla Şekil 4.6'da verildiği gibi XPS analizi ile yüzeyden 100 Å 'e kadar elementel kompozisyon (hidrojen ve helyum elementleri hariç) belirlenebilir.

Yüksek çözünürlüklü spektrumlara yapılan fit işleminin sonucu, ana kor pikinin altına yerleştirilen pik/piklerin bağlanma enerjileri ile numune içerisindeki kimyasal bağ/bağlar belirlenir. Bağlanma enerjilerinde meydana gelen kaymalar (saf haldeki bağlanma enerjilerine göre) atomun okside olması veya kimyasal bağ yapmasının sonucu olabilir. Bağlanma enerjisinde kaymaya neden olabilecek diğer etkenlerin (örneğin; numunenin yalıtkan olması ya da numune içerisinde karbon gibi istenmeyen kirliliklerin olması) ortadan kaldırılması ile belirlenen kayma miktarları söz konusu bağ için karakteristiktir.



Şekil 4.6. X-ışını fotoelektron spektroskopisinde penetrasyon derinliği [20]



Şekil 4.7. Fotoemiyon sürecinin şematik gösterimi[21]

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi_{\text{spek}} \quad (4.16)$$

E_k : Elektronların kinetik enerjisi

E_b : Elektronların bağlanma enerjisi

Φ_{spek} : Spektrometre iş fonksiyonu (Elektrostatik ortam için düzeltme faktörü)

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen veriler sunulmuştur ve sonuçlar tartışılmıştır. Referans TN-ZnO ve TM-ZnO numunelerine ilaveten solvotermal sentez yöntemi ile üretilen saf, Fe veya Co katkılı MicNo[®] ZnO olmak üzere toplamda 14 farklı toz numunesi hazırlanmış ve i) faz ve kristal yapı analizi, ii) spektroskopik analizi ve iii) ZnO mikroyapısı ve optik özellikleri olmak üzere 3 ana başlık altında karakterizasyonu hedeflenmiştir.

5.1. Tozların Kimyasal ve Kristal Yapı Analizi

5.1.1. WD-XRF

Tablo 5.1’de verilen WD-XRF sonuçlarına baktığımızda Co katkılı MicNo[®]ZnO numunelerde ~%60- %63 civarında katkı elementinin sistem içerisinde kaldığını, Fe katkılı MicNo[®]ZnO numunelerde ise ~%49- %60 civarında katkı elementinin sistem içerisinde kaldığını ve geriye kalan kısmın solvotermal sentezin bir aşaması olan yıkama işlemi esnasında sistemden uzaklaştığını söyleyebiliriz. Alınan bu değerler Rietveld yapısal arıtımı ile desteklenmiştir.

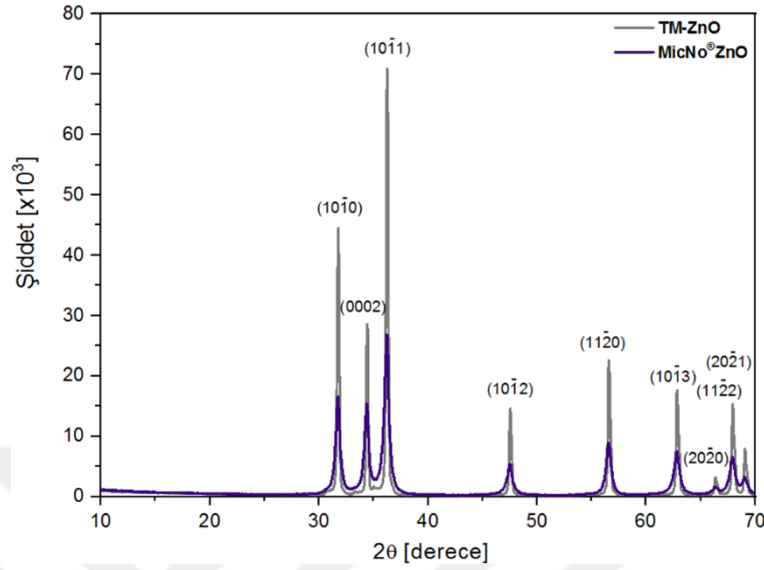
Tablo 5.1. Saf MicNo[®]ZnO Fe ve Co katkılı MicNo[®]ZnO numunelerine ait WD-XRF analiz sonuçları

Numune	%ağ.		
	ZnO	CoO	Fe ₂ O ₃
MicNo [®] ZnO	100	---	---
MicNo [®] C ₁ ZO	99,39	0,6061	---
MicNo [®] C ₂ ZO	98,76	1,244	---
MicNo [®] C ₃ ZO	98,06	1,936	---
MicNo [®] C ₄ ZO	97,47	2,527	---
MicNo [®] F _{0,5} ZO	99,73	---	0,272
MicNo [®] F ₁ ZO	99,51	---	0,4929
MicNo [®] F _{1,5} ZO	99,2	---	0,8005
MicNo [®] F ₂ ZO	98,8	---	1,204

5.1.2. XRD ve Rietveld yapısal arıtım analizi

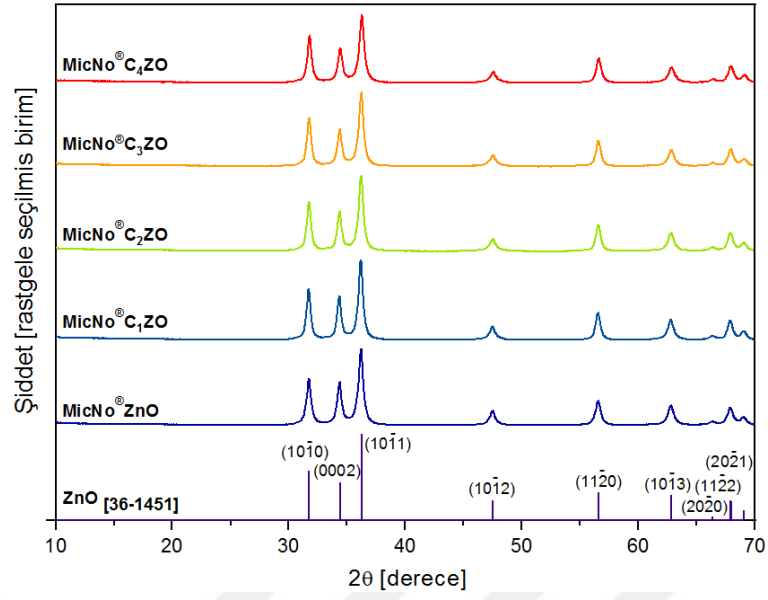
Referans olarak kullanılan mikron toz boyutuna sahip Sigma Aldrich ZnO (CAS Numarası: 1314-13-2) ve solvotermal yöntem ile sentezlenen saf MicNo[®]ZnO numunelerine ait XRD desenleri Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Kırınım desenleri

incelendiğinde TM-ZnO numunesine göre MicNo[®]ZnO numunesinin daha küçük tane boyutuna sahip olduğunu pik genişliğinden FWHM değerlerine bakarak söyleyebiliriz.

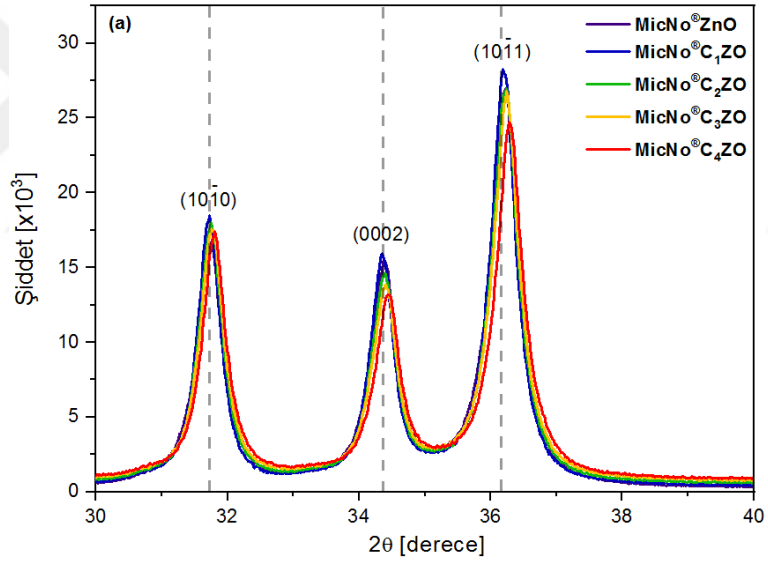


Şekil 5.1. TM-ZnO ve MicNo[®]ZnO numunelerine ait XRD desenleri

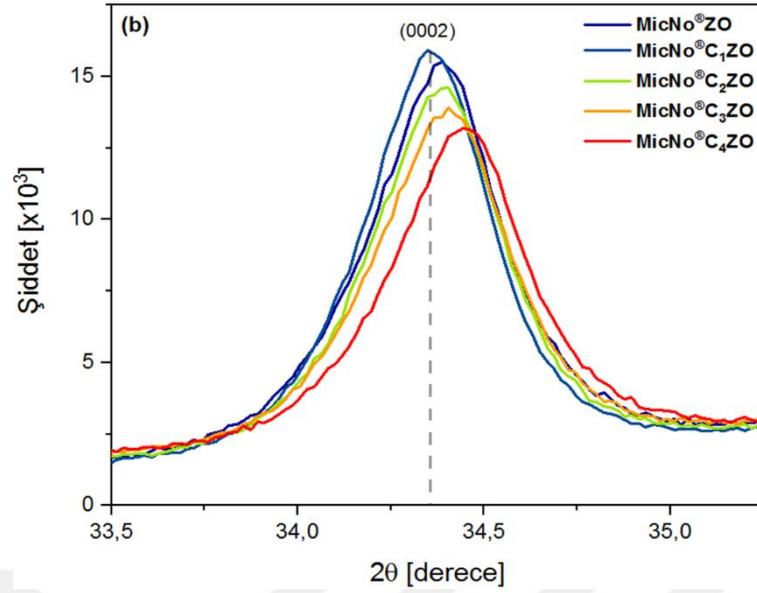
Solvotermal yöntem ile sentezlenen saf ve Co katkıli MicNo[®]ZnO nanopartiküllerin geniş XRD deseni Şekil 5.2’de ve genişletilmiş bölge XRD desenleri Şekil 5.3 (a) ve (b)’de verilmiştir. XRD analizleri Co katkıli MicNo[®]ZnO tozlarının sadece wurtzite hegzagonal yapıya sahip ZnO fazından oluştuğunu ve Co bileşiklerine ait herhangi bir ek faza rastlanmadığını göstermektedir. Saf MicNo[®]ZnO ve Co katkıli MicNo[®]ZnO tozların veritabanından JCPDS kartları karşılaştırıldığında katkılama yapıldıktan sonra ZnO faz yapısında herhangi bir değişiklik olmadığı anlaşılmaktadır ve saf MicNo[®]ZnO numunesinin XRD deseni JCPDS₃₆₋₁₄₅₁ kartı kullanılarak indekslenmiştir. Co katkıli MicNo[®]ZnO tozlarında ilave bir fazın bulunamamasının iki nedeni olabilir. Bunlardan birincisi; Co katkılama konsantrasyonunun XRD analizinde yeni bir faz bulmak için yeterli olmayacak kadar düşük olmasıdır. Yüksek pik çözünürlüğüne sahip sinkrotron laboratuvarlarında yapılan analizlerde ise geleneksel XRD difraktometresinde elde edilen gürültü düzeyinde belirlenemeyen piklerin incelenmesi ile bu dezavantajın önüne geçilebilmektedir. İkinci neden ise; Co iyonlarının ZnO kristal yapısında i) CoO veya Co₃O₄ gibi fazlar ZnO yüzeyinde Co modifikasyonu, ii) Co ZnO kristal yapısında arayer hataları oluşturarak veya iii) latis içerisinde Zn pozisyonlarında Co iyonlarının bulunması olarak özetlenebilir[22].



Şekil 5.2. MicNo®ZnO - ağırlıkça %1, 2, 3 ve 4 Co katkılı MicNo®ZnO XRD desenleri

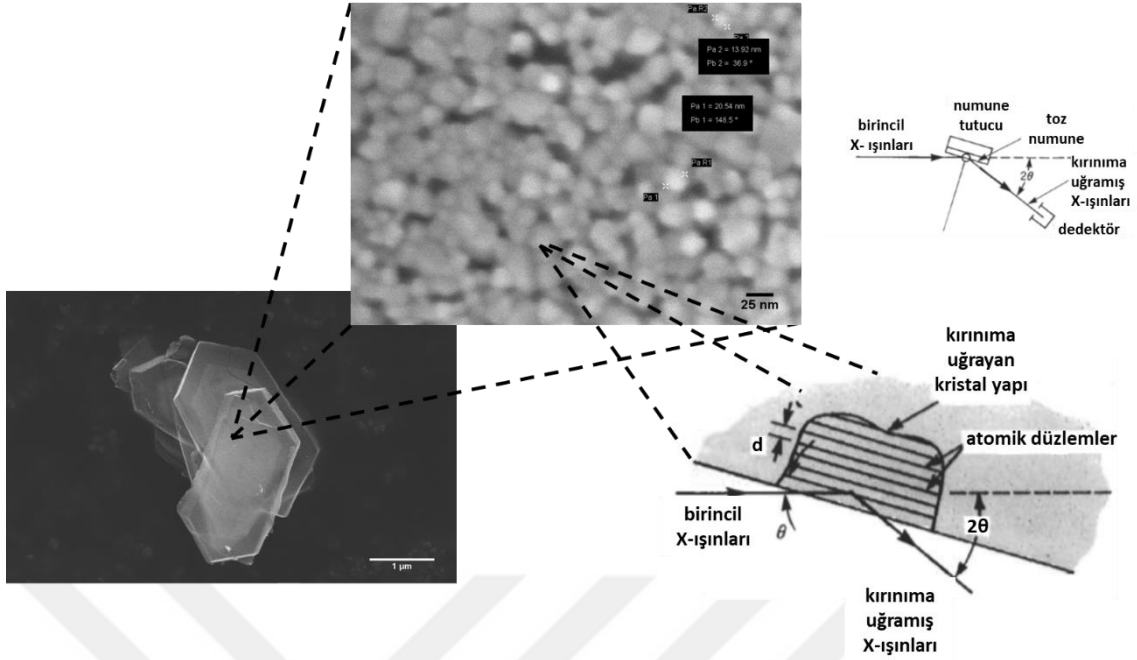


Şekil 5.3. MicNo®ZnO - ağırlıkça %1, 2, 3 ve 4 Co katkılı MicNo®CZO XRD desenleri (a)genişletilmiş bölge $2\theta=30-40^\circ$ ve (b) genişletilmiş bölge $2\theta=33,5-35,5^\circ$



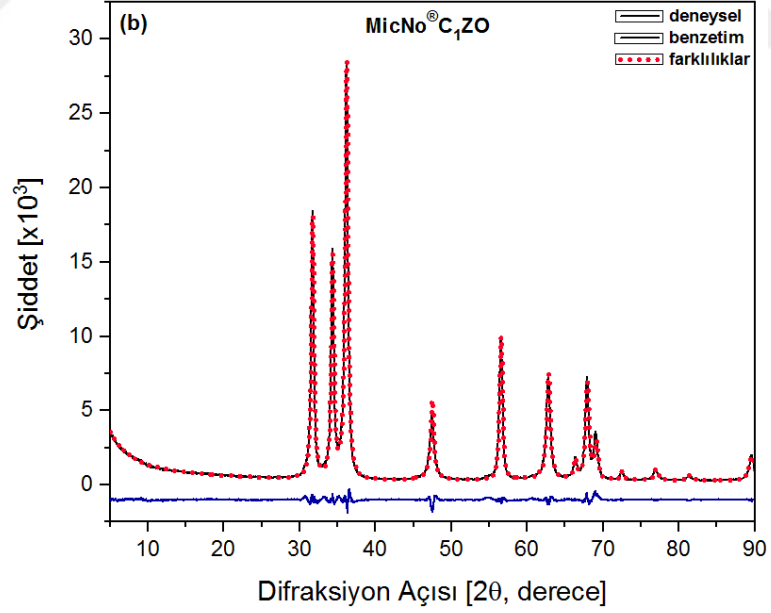
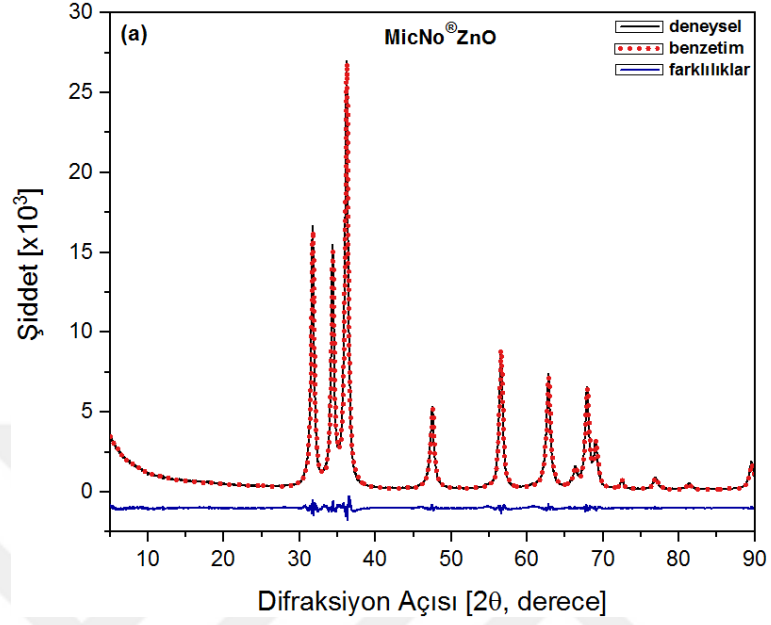
Şekil 5.3. (Devam) MicNo®ZnO - ağırlıkça %1, 2, 3 ve 4 Co katkılı MicNo®CZO XRD desenleri (a)genişletilmiş bölge $2\theta=30-40^\circ$ ve (b) genişletilmiş bölge $2\theta=33,5-35,5^\circ$

Literatürde ZnO kristal yapısında tane sınırlarında katkı elementi yerleşmesi XRD desenlerinde herhangi bir pozisyonel değişim gözlemlenmemiştir[23]. Şekil 5.4'te verilen XRD temel yaklaşımına baktığımızda numune üzerine yönelmiş dalgasal ve parçacık karakterli birincil x-ışınlarının ZnO kristalin atom düzlemlerinden uzun ve kısa ölçekli simetrik veya periyodik olarak dizilmiş atomlar ile etkileşimi sonucu farklı düzlemlerden yönelen her kırınımına uğramış x-ışınları demetlerinin katettikleri mesafe farklı olacaktır. Eğer aynı fazda ise o düzleme ait pik şiddetinde artışa neden olacaktır. Farklı elementlerin ZnO yapısına katılanması sonucu yapısında arayer veya yer alan atom pozisyonlarına yerleşmesi sırasıyla nispeten daha yüksek 2θ değerine ve daha düşük düzlemlerarası mesafeye veya daha düşük 2θ değerlerine ve daha yüksek düzlemlerarası mesafeye doğru pik kaymaları meydana gelebilir. XRD tekniği çok düşük miktarlardaki fazları belirlemede sınırlı hassasiyete sahip olmasına rağmen diğer çalışmalarda belirlendiği gibi Co'nun ZnO içerisinde çözünürlük sınırından daha düşük miktarlarda Co katkısından dolayı ikincil fazları yok saymak uygun olacaktır[24]. Literatürde sol-gel metodu ile üretilen ve $Zn_{1-x}Co_xO$ kompozisyonuna sahip numuneler %25'e kadar başarılı bir şekilde katılanmıştır[25]. Böylelikle yapılan çalışma literatür ile uyum sağlamaktadır.

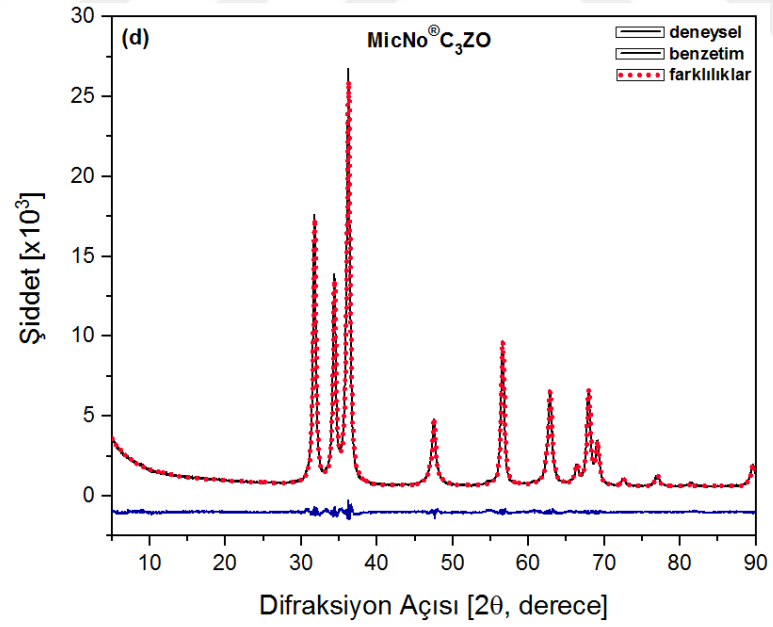
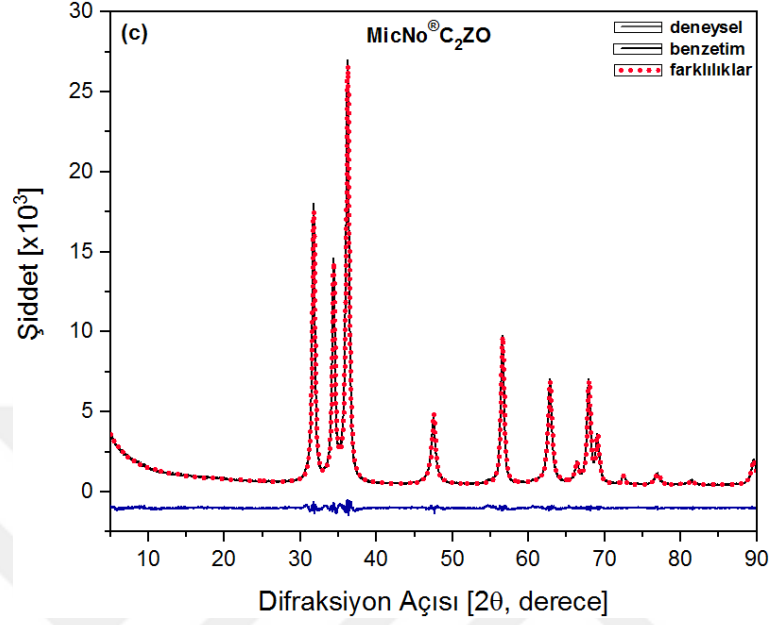


Şekil 5.4. MicNo® ZnO numunelerinde XRD temel yaklaşımı [26]

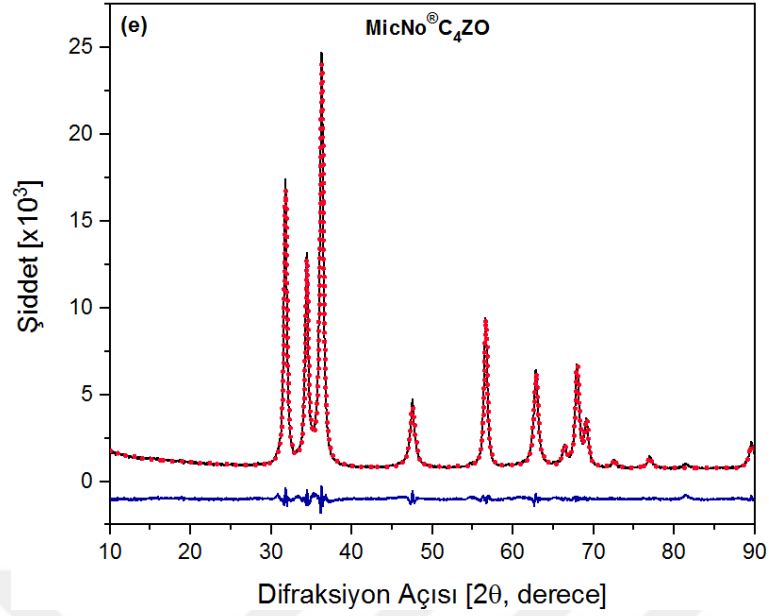
ZnO kristal yapısına Co iyonlarının olası konumları ve kristal yapıda katkı elementlerinin etkisi ZnO difraksiyon pik pozisyonları incelenerek analiz edilebilir. Kırınım pik pozisyonlarının temel bir gözlemi latis parametresindeki herhangi bir değişimi belirlemek için yeterli değildir[22][24]. Bu nedenle tüm numunelere Rietveld analiz metodu ile yapısal arıtım yapılmıştır. Saf ve Co katkılı ZnO numunelerinin Rietveld yapısal arıtım sonuçları sırasıyla Şekil 5.5 (a), (b), (c), (d) ve (e)'de gösterilmektedir. Her bir numune siyah çizgi ile gösterilen gerçek deneysel veri R_{exp} ve kırmızı noktalar ile gösterilmiş Rietveld yapısal arıtımdan elde edilen R_{wp} verileri olmak üzere 2 örtüşen desenden oluşmaktadır. Mavi renkli en altta verilen desenler ise; deneysel veri ile Rietveld analizinden benzetim edilen sonuçlar arasındaki farkları göstermektedir.



Şekil 5.5. Deneysel XRD desenleri, rietveld yapısal arıtım sonuçları ve (a) MicNo[®]ZnO (b) MicNo[®]C₁ZO (c) MicNo[®]C₂ZO (d) MicNo[®]C₃ZO ve (e) MicNo[®]C₄ZO'in deneysel ve benzetim yapılan XRD desenleri arasındaki fark



Şekil 5.5. (Devam) DeneySEL XRD desenleri, rietveld yapısal arıtım sonuçları ve (a) MicNo[®]ZnO (b) MicNo[®]C₁ZO (c) MicNo[®]C₂ZO (d) MicNo[®]C₃ZO ve (e) MicNo[®]C₄ZO'in deneySEL ve benzetim yapılan XRD desenleri arasındaki fark



Şekil 5.5. (Devam) Deneysel XRD desenleri, rietveld yapısal arıtım sonuçları ve (a) MicNo®ZnO (b) MicNo®C₁ZO (c) MicNo®C₂ZO (d) MicNo®C₃ZO ve (e) MicNo®C₄ZO'in deneysel ve benzetim yapılan XRD desenleri arasındaki fark

Tablo.5.2. Saf MicNo®ZnO ve Co katkılı MicNo®ZnO numunelerine ait R_{exp} ve R_{wp} değerleri, gürültü zemini düzeltilmiş R_{exp} ve R_{wp} değerleri, GoF değeri, $(10\bar{1}1)_{ZnO}$ pik pozisyonu, latis parametresi, XRD kristal boyutu, molar kütle, hacim ve BET kristal boyutu

Numune	$R_{exp}-R_{wp}$ [%]	$R_{exp}-R_{wp}$ [%] Background Corrected	GoF	Pik Pozisyonu [2θ]	Doluluk Oranı Zn [%]	Latis Parametresi		c/a	XRD Kristal Boyutu [nm]	Molar Kütle [g/mol]	Hacim [Å ³]	BET Kristal Boyutu [nm]
						a [Å]	c [Å]					
MicNo®ZnO	2.83- 4.68	2.73- 4.51	1.65	36.1645	100	3.2504	5.2100	1.6029	29.555	162.817	47.6704	36.895
MicNo®C ₁ ZO	2.73- 5.30	1.88- 3.65	1.95	36.1294	99.46	3.2497	5.2087	1.6029	28.508	162.746	47.6372	45.583
MicNo®C ₂ ZO	2.60- 3.88	2.91- 4.35	1.49	36.1515	99.11	3.2496	5.2114	1.6037	28.638	162.701	47.6581	44.470
MicNo®C ₃ ZO	2.48- 3.02	3.57- 4.35	1.44	36.1719	97.91	3.2489	5.2093	1.6034	28.498	162.546	47.6193	41.865
MicNo®C ₄ ZO	2.41- 4.05	3.15- 5.29	1.68	36.2691	97.5	3.2820	5.2590	1.6024	28.480	162.494	49.0581	42.252
Deneysel Formül: ZnO Kristal Sistem: Hegzagonal Uzay Grubu: P 6 _{3mc} (186)												
R_{exp} : R varsayılan R_{wp} (background corrected); R varsayılan background düzeltilmiş R_{wp} : ağırlıklı pattern R_{wp} (background corrected); ağırlıklı pattern background düzeltilmiş GoF: Goodness of Fit= R_{wp}/R_{exp} veya X^2												

Tablo 5.2’de verilen Co katkılı MicNo®ZnO nanopartiküller için yapılan Rietveld yapısal arıttımdan elde edilen veriler ışığında;

i) X-ışınları kırınım desenleri sırasıyla Zn için (1/3, 2/3, 0) ve O için (1/3, 2/3, 0.3817) atom pozisyonunda P6_{3mc} uzay grubuna ait hegzagonal wurtzite yapısına sahip olduğu bulunmuştur.

ii) Zn⁺² 0.74 Å ve Co⁺² 0.72 Å iyonik yarıçapa sahiptir. Bu yüzden ZnO kristal yapısında Zn atom pozisyonlarına yer alan Co iyonları yerleştğinde latis

parametrelerinde bir azalma ve düzlemlerarası mesafede ise bir azalma meydana gelmesi beklenir. Tablo 5.2’de düşük tarama hızlarında elde edilen x-ışınları kırınım verilerine bakıldığında Co ilavesi arttıkça pik pozisyonlarında $\sim 0,01^\circ - 0,15^\circ$ aralığında daha yüksek 2θ değerlerine doğru hafif bir kayma gözlemlenmiştir.

iii) MicNo[®]ZnO ile karşılaştırıldığında Co katkısı arttıkça aşamalı olarak kristallik derecesindeki azalma ve FWHM değerindenki artış pik şiddetlerinde azalma ile sonuçlanmıştır.

iv) ZnO latisinde Co atomlarının Zn atomlarının yerini aldığı bir göstergesi olarak saf MicNo[®]ZnO için a latis parametresinde 3.2504 Å’den aşamalı olarak Co katkı miktarı arttıkça sırasıyla 3.2497, 3.2496 ve 3.2489 Å değerleri elde edilerek beklendiği gibi bir azalma meydana gelmektedir. MicNo[®]C₄ZO numunesinin ise; 3.2820 Å a latis parametresine sahip olması, Co iyonlarının ZnO kristal yapısı içerisinde sadece yer alan olarak değil aynı zamanda arayer atomu olarak da bulunduğunu söyleyebiliriz.

v) Zn atom doluluk oranına baktığımızda Co katkısı arttıkça aşamalı olarak Zn atom yerinde Co⁺² iyonlarının yer değiştirdiğini kanıtlayan değerler elde edilmiştir. Zn atom yerine Co⁺³ katkılı olduğu varsayılarak yapılan Rietveld analizinde ise daha yüksek GoF değeri ve daha düşük doluluk oranı değeri elde edilmiştir. Bu sonuç; kompozisyonda Co⁺² olarak Zn atom pozisyonunda olduğunu göstermektedir.

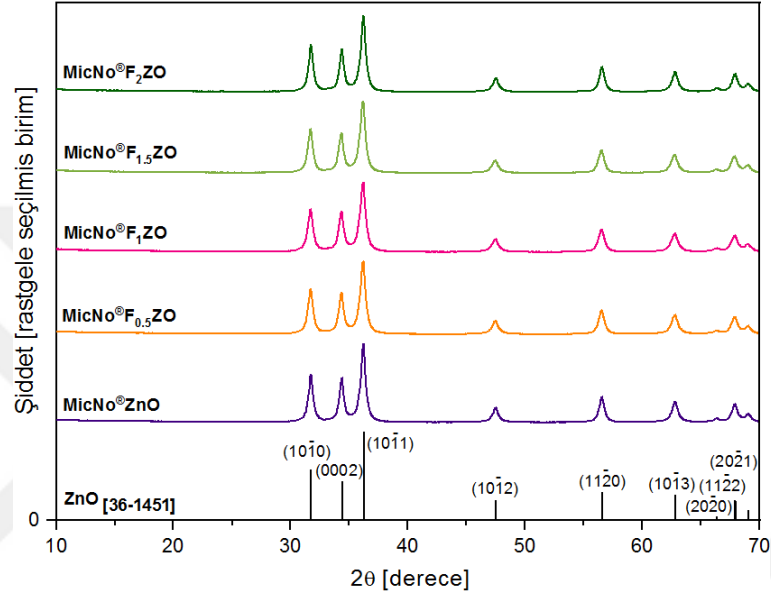
vi) XRD kristal boyutunda herhangi bir aşamalı bir değişim olmamakla birlikte 20.392 ile 20.485 nm arasında değişim göstermektedir. Molar kütlede ise; MicNo[®]ZnO numunesinden MicNo[®]C₄ZO numunesine doğru aşamalı bir şekilde 162.817 g/mol değerinden 162.494 g/mol değerine düşmüştür.

vii) Kristal hacminin bir karşılaştırmasını yaptığımızda saf MicNo[®]ZnO 47.7145 Å³ değerine sahipken, kristal kafes yapısında deformasyon Co katkı miktarı arttıkça kristal hacminde sırasıyla 47.6372, 47.6581, 47.6193 ve 49.0581 Å³ değerleri elde edilmiştir.

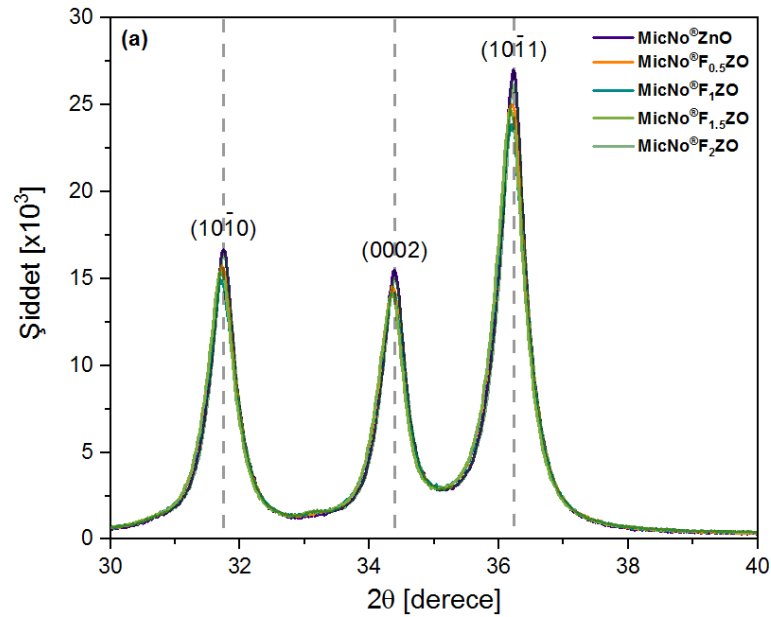
viii) X² veya GoF [Goodness of Fit= $X^2 = (R_{wp}/R_{exp})$] değerleri saf MicNo[®]ZnO, ağırlıkça %1, 2, 3 ve 4 Co katkılı ZnO numuneler için sırasıyla 1.61, 1.95, 1.49, 1.44 ve 1.68 olarak bulunmuştur. Düşük R faktörleri ve X² değerlerinin 1’e yakın olması ve pik pozisyonları hariç deneysel ve benzetim yapılan XRD deseni arasındaki fark çizgilerinin lineer olması nispeten güvenli Rietveld yapısal arıtım yapıldığını desteklemektedir.

Solvotermal yöntem ile sentezlenen saf ve Fe katkılı MicNo[®]ZnO nanopartiküllerin geniş XRD deseni Şekil.5.6’da ve genişletilmiş bölge XRD desenleri Şekil.5.7 (a) ve

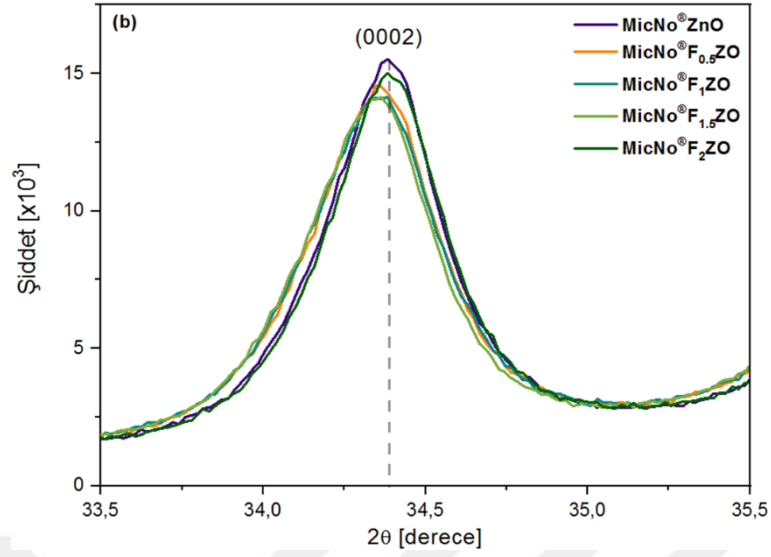
(b)'de verilmiştir. XRD analizleri ağırlıkça % 0.5, 1, 1.5, 2 Fe katkıli MicNo[®] ZnO tozlarının sadece wurtzite hegzagonal şekle sahip ZnO fazından oluştuğunu ve Fe bileşiklerine ait herhangi bir ek faza rastlanmadığını göstermektedir. Saf MicNo[®] ZnO ve Fe katkıli MicNo[®] ZnO tozların veritabanından JCPDS kartları karşılaştırıldığında katkılama yapıldıktan sonra ZnO faz yapısında herhangi bir değişiklik olmadığı anlaşılmaktadır ve saf MicNo[®] ZnO numunenin XRD deseni JCPDS₃₆₋₁₄₅₁ kartı kullanılarak indekslenmiştir.



Şekil 5.6. MicNo[®]ZnO - ağırlıkça % 0.5, 1, 1.5 ve 2 Fe katkıli MicNo[®]-ZnO XRD desenleri

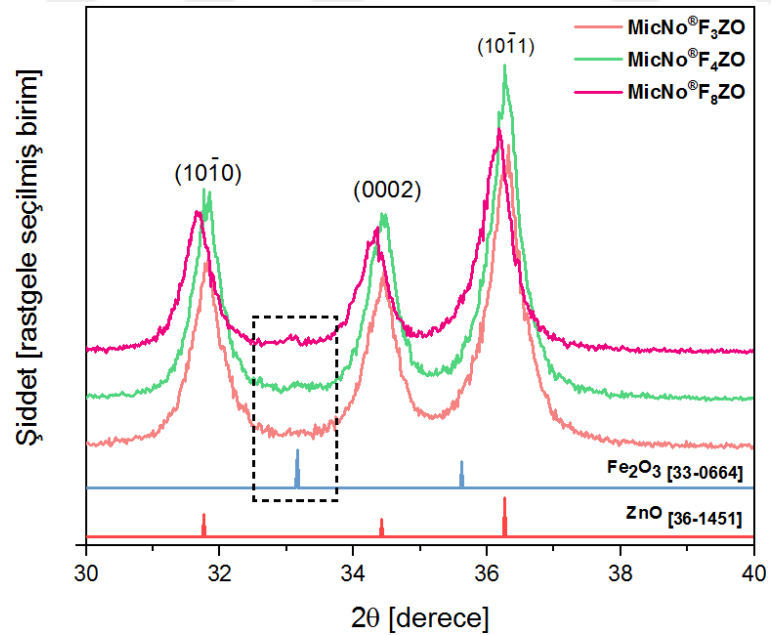


Şekil 5.7. MicNo[®]ZnO - ağırlıkça % 0.5, 1, 1.5, 2 Fe katkıli MicNo[®]-ZnO XRD desenleri
(a)genişletilmiş bölge $2\theta=30-40^\circ$ ve (b)genişletilmiş bölge $2\theta=33.5-35.5^\circ$



Şekil 5.7. (Devam) MicNo®ZnO - ağırlıkça % 0.5, 1, 1.5, 2 Fe katkı MicNo®-ZnO XRD desenleri (a)genişletilmiş bölge $2\theta=30-40^\circ$ ve (b)genişletilmiş bölge $2\theta=33.5-35.5^\circ$

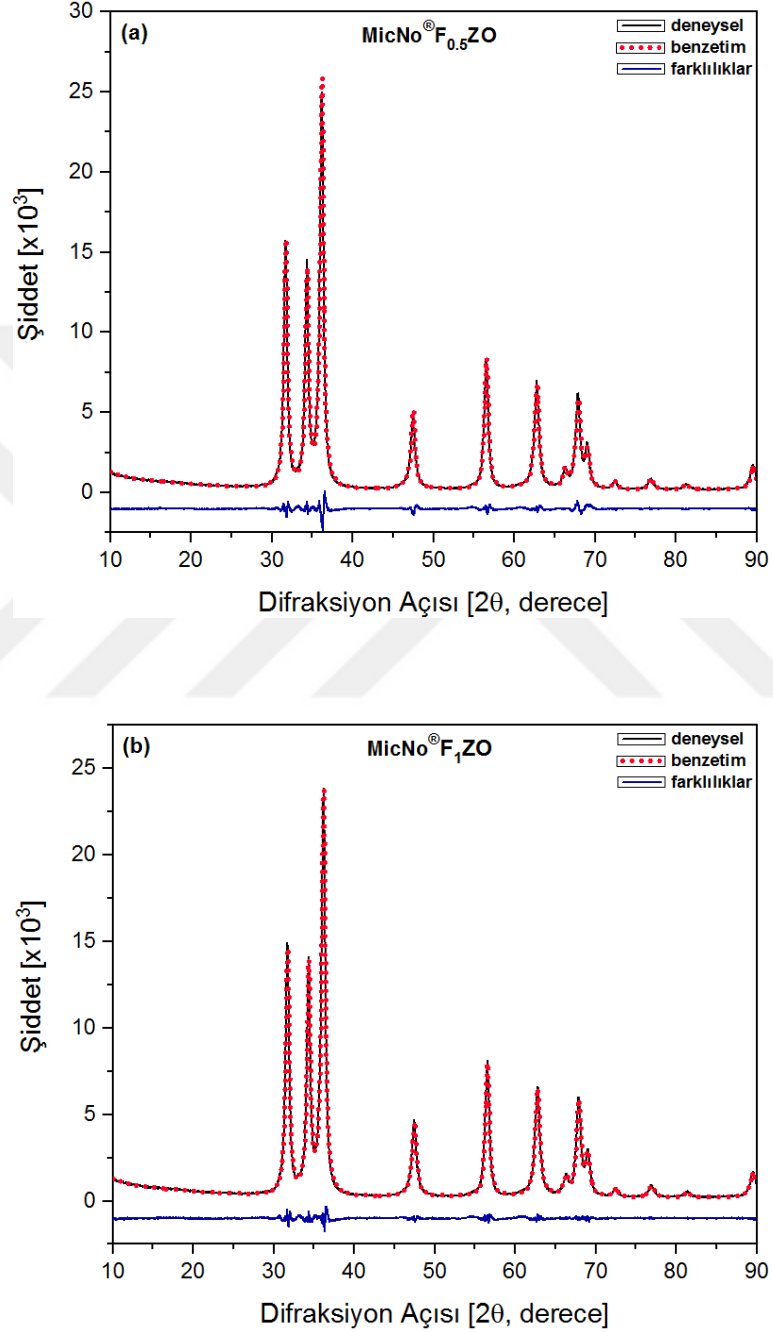
Şekil 5.8’de ise; ağırlıkça % 3, 4 ve 8 Fe katkı MicNo® ZnO nanopartiküllerin geniş XRD deseni incelendiğinde; wurtzite hegzagonal yapıya sahip ZnO fazı ile birlikte yapı içerisinde katılanmamış olarak bulunan hematit fazı bulunmaktadır.



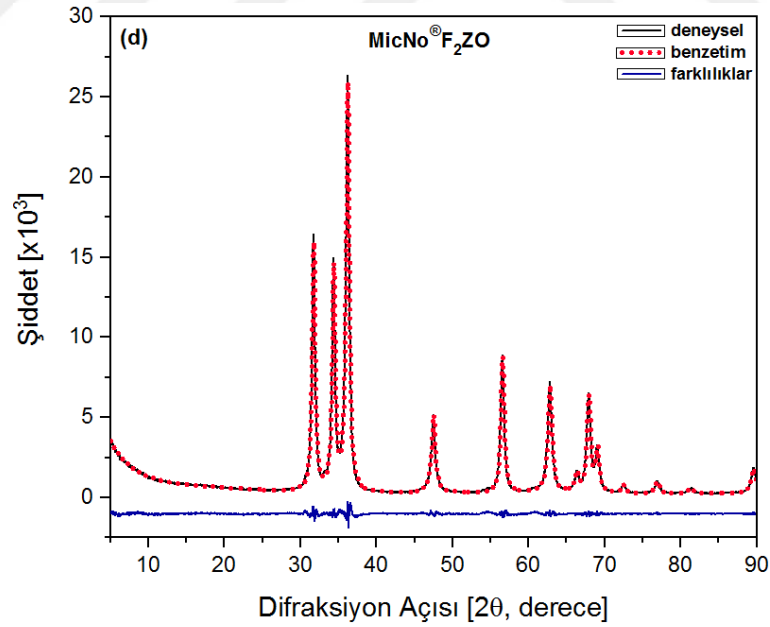
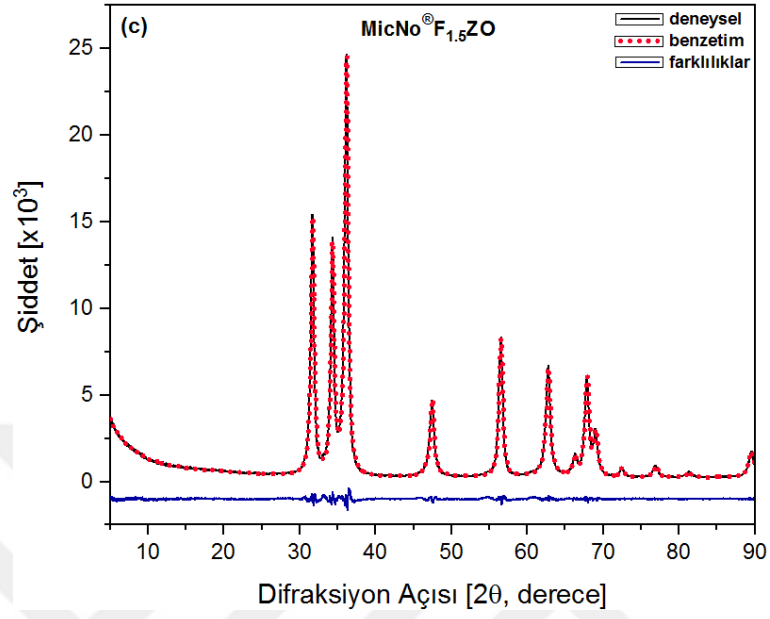
Şekil 5.8. MicNo®F₃ZnO, MicNo®F₄ZnO ve MicNo®F₈ZnO genişletilmiş bölge [$2\theta=30-40^\circ$] XRD desenleri

Şekil 5.9 (a), (b), (c) ve (d)’de saf ve Fe katkı ZnO numunelerinin Rietveld yapısal arıtım sonuçlarını göstermektedir. Her bir numune siyah çizgi ile gösterilen gerçek

deneysel veri R_{exp} ve kırmızı noktalar ile gösterilmiş Rietveld yapısal arıtmından elde edilen R_{wp} verileri olmak üzere 2 örtüşen desenden oluşmaktadır. Mavi renkli en altta verilen desenler ise; deneysel veri ile Rietveld analizinden simüle edilen sonuçlar arasındaki farkları göstermektedir.



Şekil 5.9. Deneysel XRD deseni, rietveld yapısal arıtım sonucu ve (a) MicNo[®]F_{0.5}ZO (b) MicNo[®]F₁ZO (c) MicNo[®]F_{1.5}ZO ve (d) MicNo[®]F₂ZO 5'in deneysel ve benzetim yapılan XRD desenleri arasındaki fark



Şekil 5.9. (Devam) Deneyel XRD deseni, rietveld yapısal arıtım sonucu ve (a) MicNo[®]F_{0.5}ZO (b) MicNo[®]F₁ZO (c) MicNo[®]F_{1.5}ZO ve (d) MicNo[®]F₂ZO 5'in deneyel ve benzetim yapılan XRD desenleri arasındaki fark

Tablo.5.3. Saf MicNo[®]ZnO ve Fe katkılı MicNo[®]ZnO numunelerine ait R_{exp} ve R_{wp} değerleri, gürültü zemini düzeltilmiş R_{exp} ve R_{wp} değerleri, GoF değeri, $(10\bar{1}1)_{ZnO}$ pik pozisyonu, latis parametresi, XRD kristal boyutu, molar kütlesi, hacim ve BET kristal boyut

Numune	R_{exp} - R_{wp} [%]	R_{exp} - R_{wp} [%] Background Corrected	GoF	Pik Pozisyonu [2 θ]	Doluluk Oranı Zn [%]	Latis Parametresi		c/a	XRD Kristal Boyutu [nm]	Molar Kütlesi [g/mol]	Hacim [Å ³]	BET Kristal Boyutu [nm]
						a [Å]	c [Å]					
MicNo [®] ZnO	2.83- 4.68	2.73- 4.51	1.65	36.1645	100	3.2504	5.2100	1.6029	29.555	162.817	47.6704	36.895
MicNo [®] F _{0.5} ZO	2.79- 5.02	2.70- 4.86	1.80	36.1370	99.85	3.2498	5.2087	1.6028	20.372	162.788	47.6398	36.612
MicNo [®] F ₁ ZO	2.78- 4.40	2.72- 4.31	1.58	36.1321	99.52	3.2498	5.2116	1.6037	20.372	162.726	47.6672	36.219
MicNo [®] F _{1.5} ZO	2.76- 4.27	2.74- 4.24	1.55	36.1258	99.37	3.2496	5.2113	1.6037	20.373	162.697	47.6581	35.907
MicNo [®] F ₂ ZO	2.74- 4.34	2.78- 4.39	1.58	36.1368	98.99	3.2503	5.2106	1.6031	20.377	162.624	47.6737	36.869
Deneysel Formül: ZnO Kristal Sistem: Hegzagonal Uzaklık Grubu: P 6 _{3mc} (186)												
R_{exp} : R varsayılan R_{wp} (background corrected); R varsayılan background düzeltilmiş R_{wp} : ağırlıklı pattern R_{wp} (background corrected); ağırlıklı pattern background düzeltilmiş GoF: Goodness of Fit= R_{wp}/R_{exp} veya X^2												

Fe katkılı MicNo[®]ZnO nanopartiküller için yapılan Rietveld yapısal arıttımdan elde edilen ve Tablo 5.3'te özetlenen veriler ışığında;

i) X-ışınları kırınım desenleri sırasıyla Zn için (1/3, 2/3, 0) ve O için (1/3, 2/3, 0.3817) atom pozisyonuna sahip P6_{3mc} uzay grubuna ait hegzagonal wurtzite yapısına sahip olduğu bulunmuştur.

ii) Zn⁺² 0.74 Å ve Fe⁺² 0.77 Å iyonik yarıçapa sahiptir. Bu yüzden ZnO kristal yapısında Zn atom pozisyonlarına yer alan Fe iyonları yerleştiğinde latis parametrelerinde bir artış ve düzlemlerarası mesafede ise bir artma meydana gelmesi beklenir. Tablo 5.3'de düşük tarama hızlarında elde edilen X-ışınları kırınım verilerine bakıldığında Fe ilavesi arttıkça pik pozisyonlarında ~0,03° aralığında daha düşük 2θ değerlerine doğru hafif bir kayma gözlemlenmiştir.

iii) ZnO latisinde Fe atomlarının Zn atomlarının yerini aldığı bir göstergesi olarak saf MicNo[®]ZnO için c latis parametresinde 5.21 Å'den aşamalı bir azalma Fe katkı miktarı arttıkça sırasıyla 5.2087, 5.2116, 5.2113 ve 5.2106 Å değerleri elde edilmiştir.

iv) Zn atom doluluk oranına baktığımızda Fe katkısı arttıkça aşamalı olarak Zn atom yerinde Fe⁺² iyonlarının yer değiştirdiğini kanıtlayan değerler elde edilmiştir.

v) XRD kristal boyutunda herhangi bir aşamalı bir değişim olmamakla birlikte ~20.37 nm değeri elde edilmiştir. Molar kütlesinde ise; MicNo[®]ZnO numunesinden MicNo[®] F₂ZO numunesine doğru 162.817 g/mol değerinden 162.624 g/mol değerine düşmüştür.

vi) Kristal hacminin bir karşılaştırmasını yaptığımızda saf MicNo[®]ZnO 47.6704 Å³ değerine sahipken, kristal kafes yapısında deformasyon sırasıyla Fe katkı miktarı arttıkça

bir uyum olmamakla birlikte kristal hacminde sırasıyla 47.6398, 47.6672, 47.6581 ve 47.6737 Å³ değerleri elde edilmiştir.

vii) X² değerleri [$X^2=(R_{wp}/R_{exp})$] saf MicNo[®]ZnO, ağırlıkça %0.5, 1, 1.5 ve 2 Fe katkılı ZnO numuneler için sırasıyla 1.65, 1.80, 1.58, 1.55 ve 1.58 olarak bulunmuştur. Düşük R faktörleri ve X² değerlerinin 1'e yakın olması ve pik pozisyonları hariç deneysel ve benzetim yapılan XRD deseni arasındaki fark çizgilerinin lineer olması nispeten güvenli Rietveld yapısal arıtım yapıldığını desteklemektedir.

Tablo 5.4'te Co ve Fe katkılı MicNo[®]ZnO numunelerin Rietveld yapısal arıtım sonuçları tek tabloda verilmiştir.



Tablo 5.4. Saf MicNo[®]ZnO ve Co/Fe katkılı MicNo[®]ZnO numunelerine ait R_{exp} ve R_{wip} değerleri, gürültü zemini düzeltilmiş R_{exp} ve R_{wip} değerleri, GoF değeri, $(10\bar{1}1)_{ZnO}$ pik pozisyonu, latis parametresi, XRD kristal boyutu, molar kütle, hacim ve BET kristal boyutu

Numune	R_{exp} - R_{wip} [%]	R_{exp} - R_{wip} Background Corrected	GoF	Pik Pozisyonu [2 θ]	Doluluk Oranı Zn [%]	Latis Parametresi a [Å]	c/a	XRD Kristal Boyutu [nm]	Molar Kütle [g/mol]	Hacim [Å ³]	BET Kristal Boyutu [nm]
MicNo [®] ZnO	2.83- 4.68	2.73- 4.51	1.65	36.1645	100	3.2504	1.6029	29.555	162.817	47.6704	36.895
MicNo [®] C ₁ ZO	2.73- 5.30	1.88- 3.65	1.95	36.1294	99.46	3.2497	1.6029	20.392	162.746	47.6372	45.583
MicNo [®] C ₂ ZO	2.60- 3.88	2.91- 4.35	1.49	36.15148	99.11	3.2496	1.6037	20.485	162.701	47.6581	44.470
MicNo [®] C ₃ ZO	2.48- 3.02	3.57- 4.35	1.44	36.1719	97.91	3.2489	1.6034	20.385	162.546	47.6193	41.865
MicNo [®] C ₄ ZO	2.41- 4.05	3.15- 5.29	1.68	36.2691	97.5	3.2820	1.6024	20.372	162.494	49.0581	42.252
MicNo [®] F _{0.5} ZO	2.79- 5.02	2.70- 4.86	1.80	36.1370	99.85	3.2498	1.6028	20.372	162.788	47.6398	36.612
MicNo [®] F ₁ ZO	2.78- 4.40	2.72- 4.31	1.58	36.1321	99.52	3.2498	1.6037	20.372	162.726	47.6672	36.219
MicNo [®] F _{1.5} ZO	2.76- 4.27	2.74- 4.24	1.55	36.1258	99.37	3.2496	1.6037	20.373	162.697	47.6581	35.907
MicNo [®] F ₂ ZO	2.74- 4.34	2.78- 4.39	1.58	36.1368	98.99	3.2503	1.6031	20.377	162.624	47.6737	36.869

Deneyel Formülü: ZnO
Kristal Sistem: Hegzagonal
Uzay Grubu: P 6_{3mc}(186)

R_{exp} : R varsayılan R_{exp} background corrected; R varsayılan background düzeltilmiş
 R_{wip} -ağırlıklı pattern R_{wip} background corrected; ağırlıklı pattern background düzeltilmiş
GoF: Goodness of Fit= R_{wip}/R_{exp} veya X^2

5.2. Tozların Tane Boyut, Morfolojik ve Yüzey Alanı Özelliklerinin Belirlenmesi

5.2.1. Tane boyut ve morfolojik analiz

Tüm numunelere ait partikül boyut $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ dağılım değerleri Tablo 5.5’de gösterilmiştir. Ticari mikron boyuta sahip ZnO tane boyut dağılım analizine baktığımızda tanelerin %10’u $0.135 \mu\text{m}$ ’den küçük olduğunu, %50’sinin $1,427 \mu\text{m}$ ’den küçük olduğunu ve %90’nının $2,961 \mu\text{m}$ ’den küçük tane boyutuna sahip olduğunu söyleyebiliriz. Sentezlenen tozların $d(0.1)$ değerleri $1,508$ ile $2,237 \mu\text{m}$ arasında, $d(0.5)$ değerleri $3,614$ ile $7,326 \mu\text{m}$ arasında ve $d(0.9)$ değerleri $8,752$ ile $19,373 \mu\text{m}$ arasında değişim göstermektedir. MicNo[®]F_{0.5}ZnO numunesinde tane boyut dağılımının diğer numunelere göre daha yüksek değerlere sahip olması SEM mikroyapıları ile desteklenmektedir. Solvotermal sentez yöntemi ile üretilen saf, Co ve Fe katkılı MicNo[®]ZnO partiküllerin şekil ve boyut kontrollü olarak sentezlendiği söyleyebiliriz.

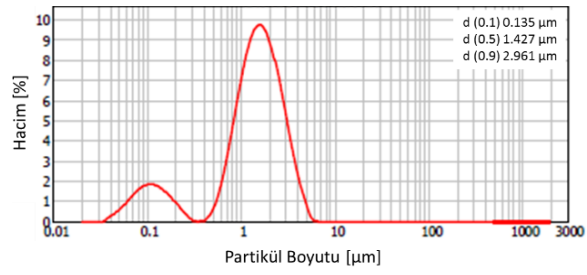
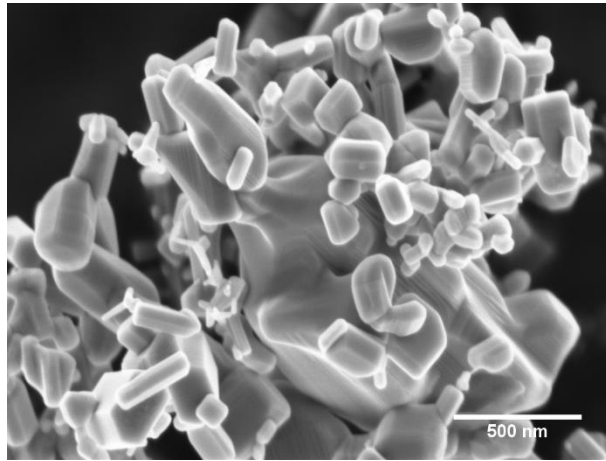
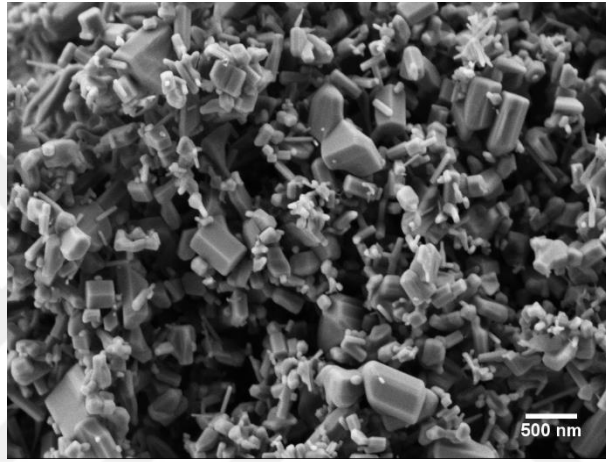
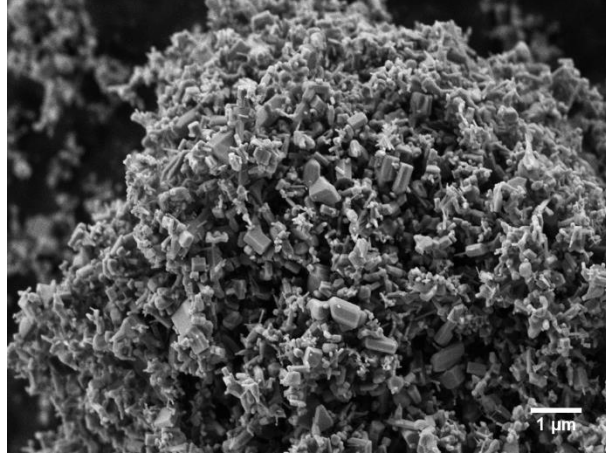
Tablo 5.5. Saf, Co ve Fe katkılı MicNo[®] numunelerine ait tane boyut dağılım tablosu

Numune Adı	$d(0.1)$ μm	$d(0.5)$ μm	$d(0.9)$ μm
TM-ZnO	0.135	1,427	2,961
MicNo [®] ZnO	1,508	3,614	8,752
MicNo [®] C ₁ ZO	2,065	5,336	13,310
MicNo [®] C ₂ ZO	2,210	6,718	13,924
MicNo [®] C ₃ ZO	1,723	4,539	11,311
MicNo [®] C ₄ ZO	1,742	4,989	13,183
MicNo [®] F _{0.5} ZO	1,881	4,775	13,101
MicNo [®] F ₁ ZO	2,171	6,700	14,452
MicNo [®] F _{1.5} ZO	2,237	7,326	19,373
MicNo [®] F ₂ ZO	2,151	5,530	13,775

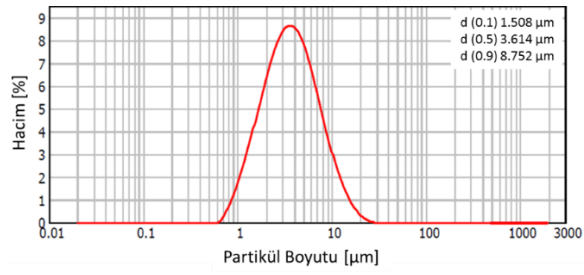
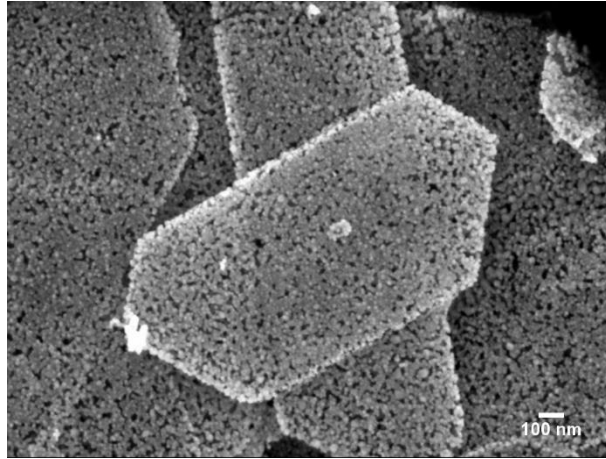
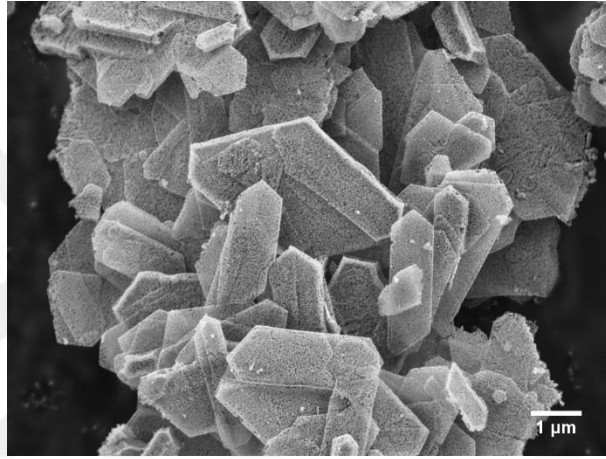
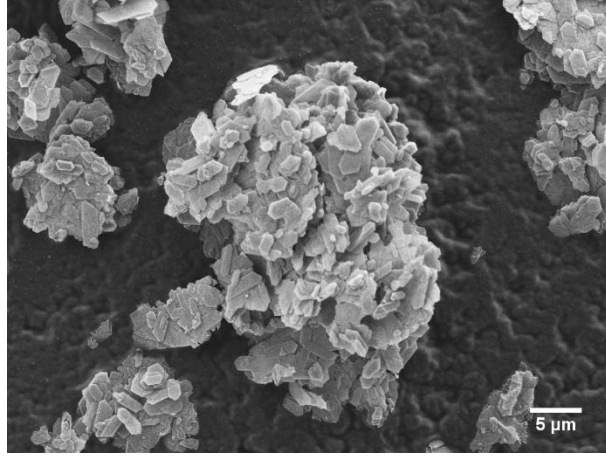
SEM mikroyapı görüntülerinin altında verilen tane boyut dağılım grafiklerine baktığımızda MicNo[®]ZnO numunesinde SEM mikroyapısını destekleyen 2 boyunlu tane boyut dağılım grafiği oluşurken, MicNo[®]C_{1.0}ZO, MicNo[®]C_{2.0}ZO, MicNo[®]F_{0.5}ZO, MicNo[®]F_{1.0}ZO, MicNo[®]F_{1.5}ZO ve MicNo[®]F_{2.0}ZO numunelerinde kontrolsüz aglomerasiyondan dolayı 2 boyunlu tane boyut dağılım grafikleri oluşmuştur. TM-ZnO, MicNo[®]ZnO, MicNo[®]CZO ve MicNo[®]FZO numunelerinin yüzey morfolojileri Şekil 5.10, Şekil 5.11, Şekil 5.12, Şekil 5.13, Şekil 5.14, Şekil 5.15, Şekil 5.16, Şekil 5.17, Şekil 5.18 ve Şekil 5.19’da verilmiştir. Sentezlenen tozlarda Co ve Fe katkılamanın

MicNo[®]ZnO morfolojisinde bir değişikliği olmadığı ve şekil ve boyut kontrollü olarak sentezlendiği SEM analizlerinde ve tane boyut analizi ile desteklenmiştir. Şekil 5.13'te verilen TM-ZnO toz numunesine ait SEM mikroyapısında nano ve mikron boyuta sahip ve kontrollü bir morfolojiye sahip olmadığı, MicNo[®]ZnO numunelerinde ise nano birincil tanelerden oluşan hegzagonal şekilli plakaların şekil ve boyut kontrollü morfolojiye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

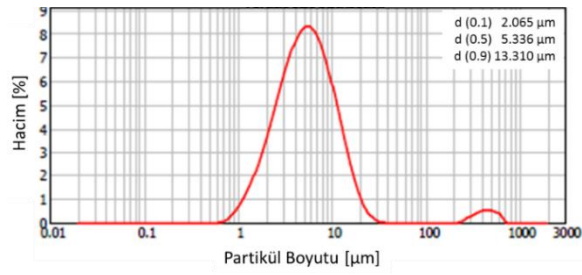
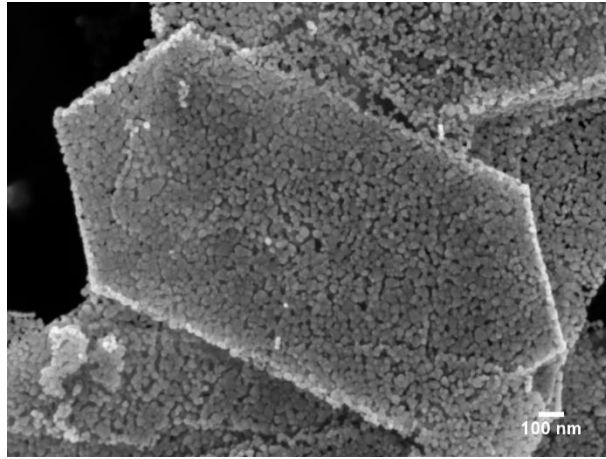
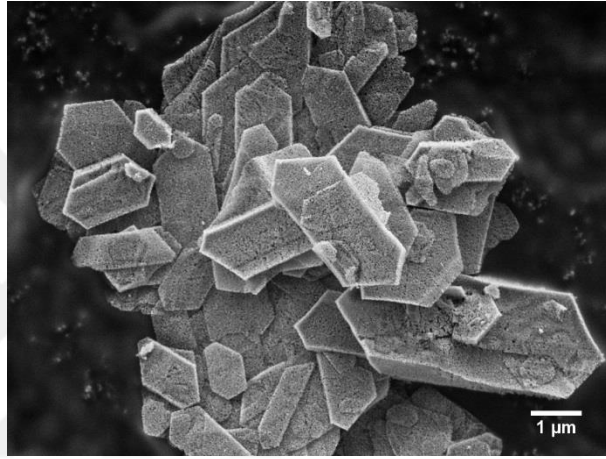
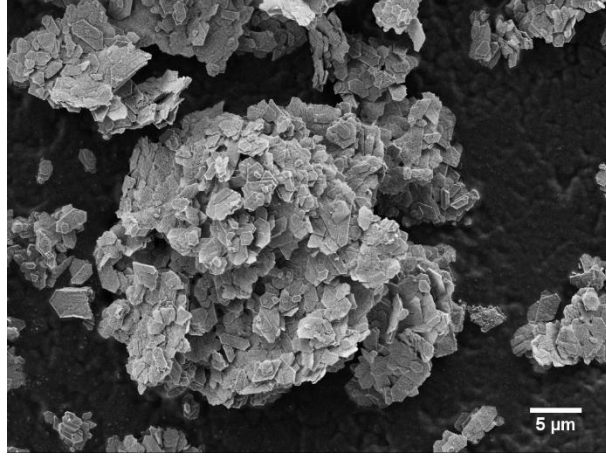




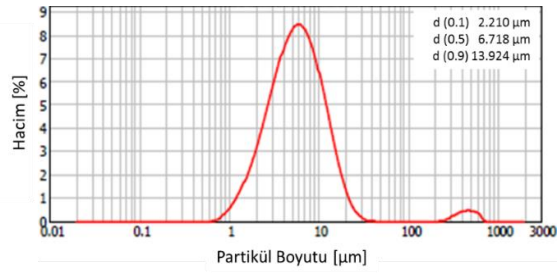
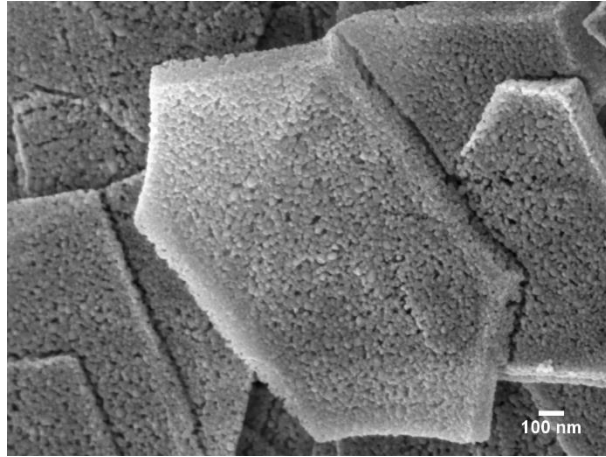
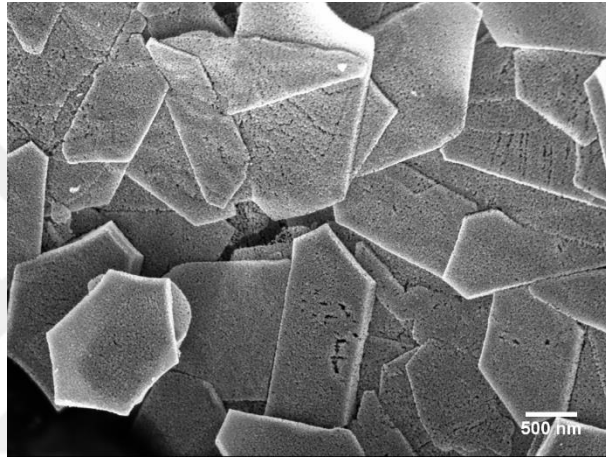
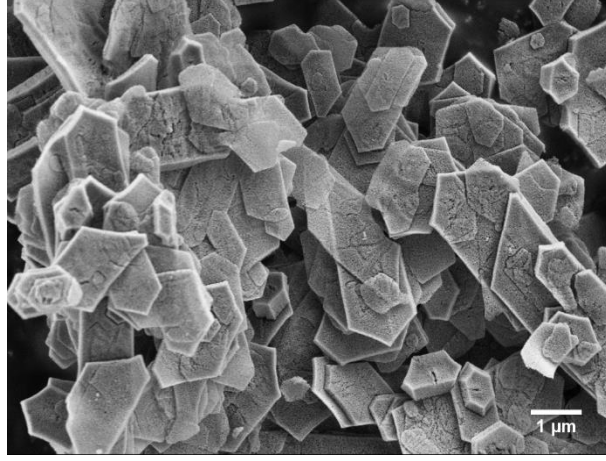
Şekil 5.10. TM-ZnO numunesine ait farklı büyütmelerde alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği



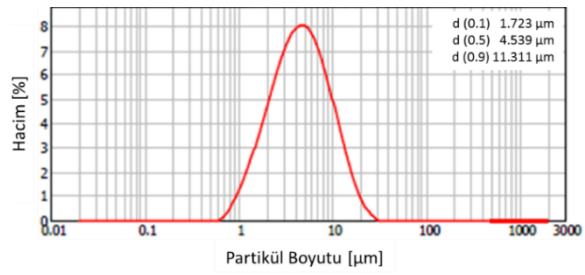
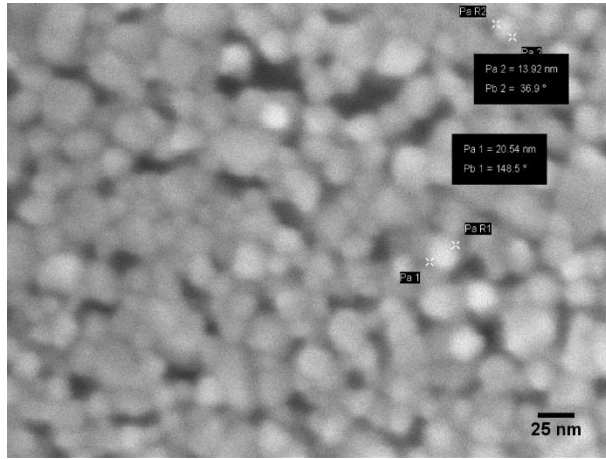
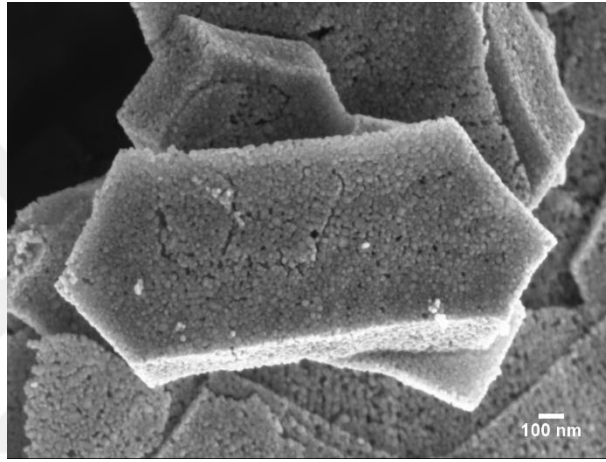
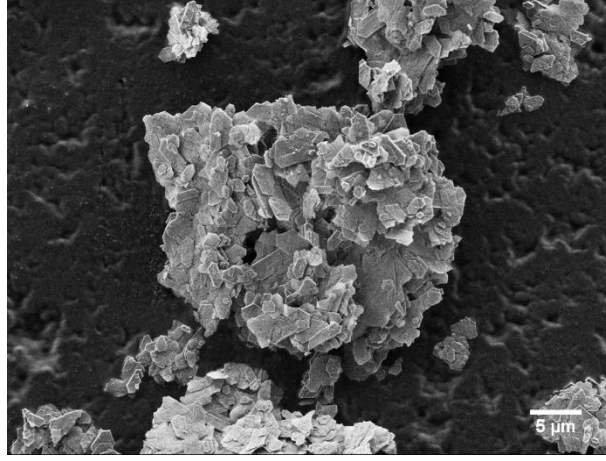
Şekil 5.11. MicNo® ZnO numunesine ait farklı büyütmelelerde alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği



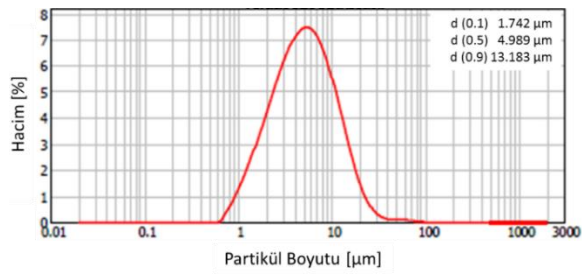
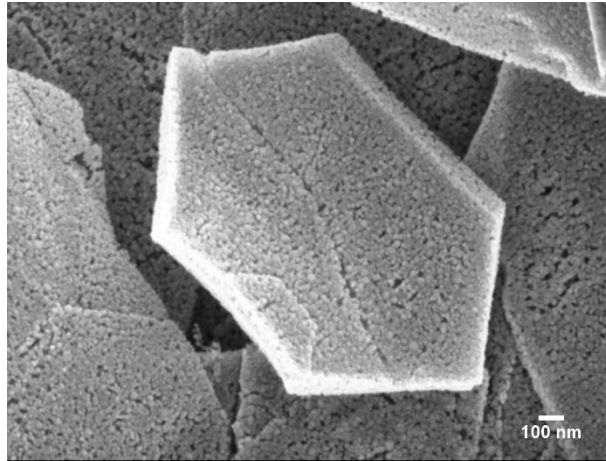
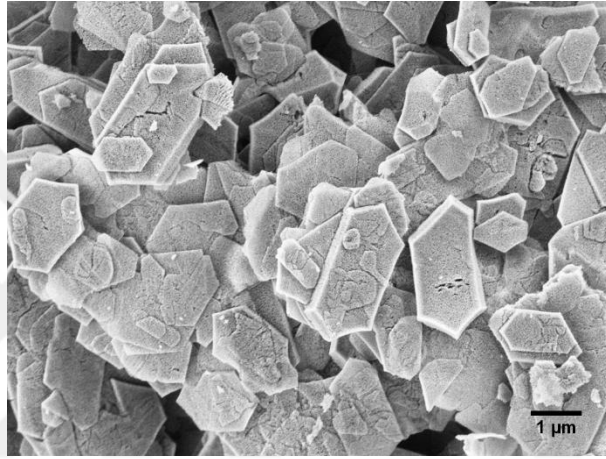
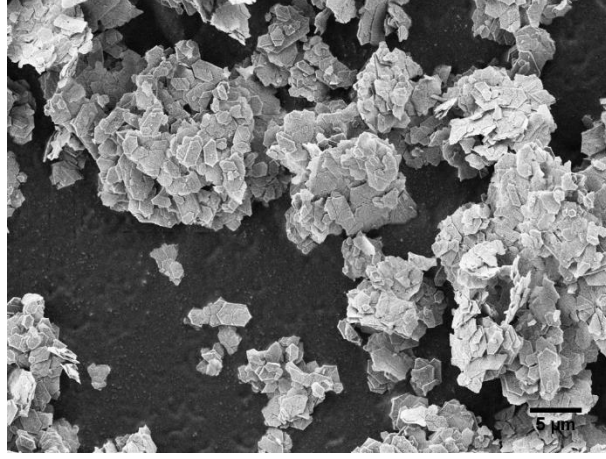
Şekil 5.12. MicNo® C₁ZO numunesine ait farklı büyütmelerde alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği



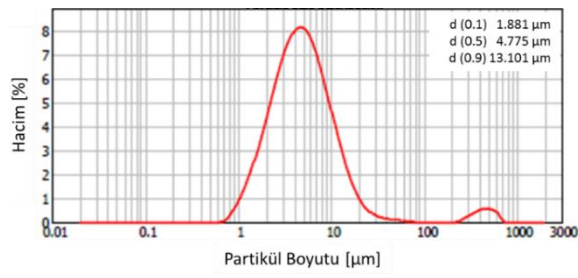
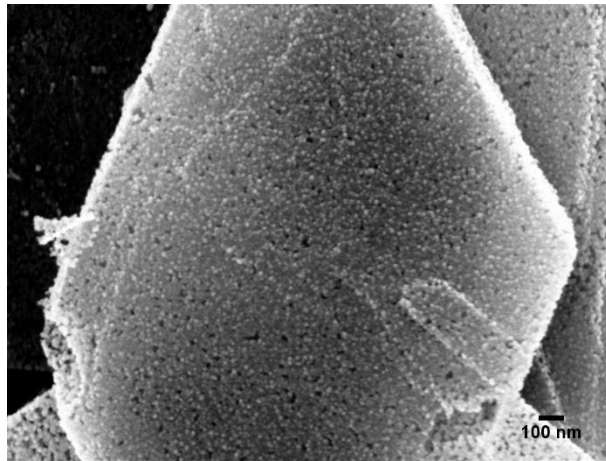
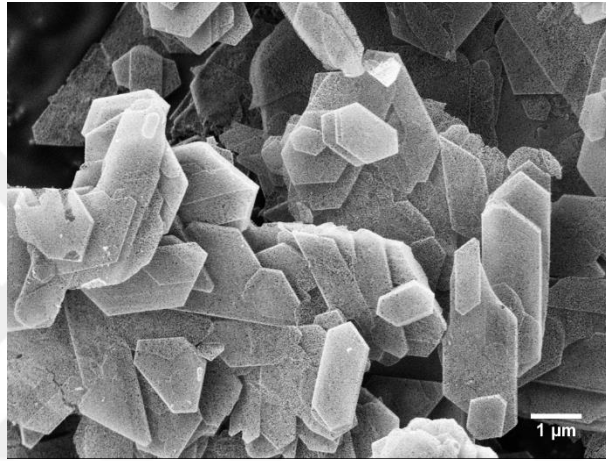
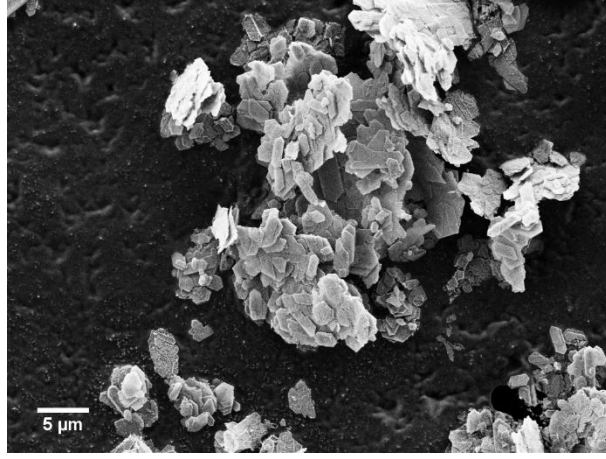
Şekil 5.13. MicNo® C₂ZO numunesine ait farklı büyütmelerde alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği



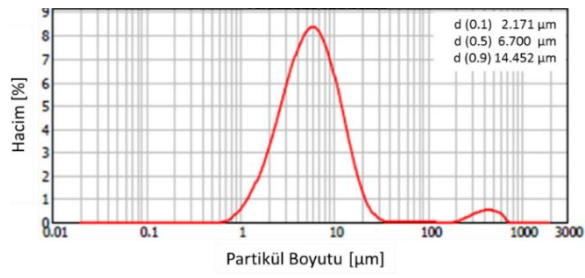
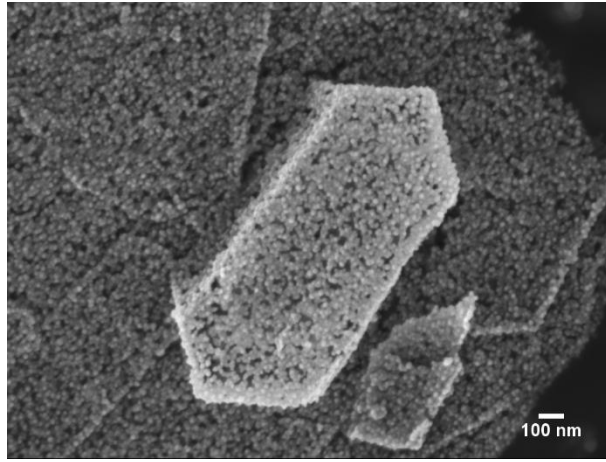
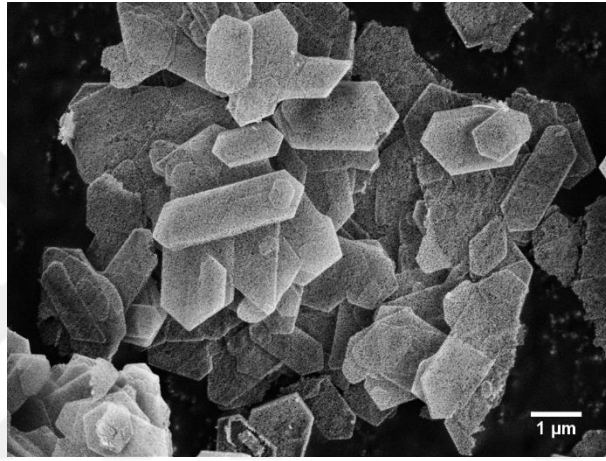
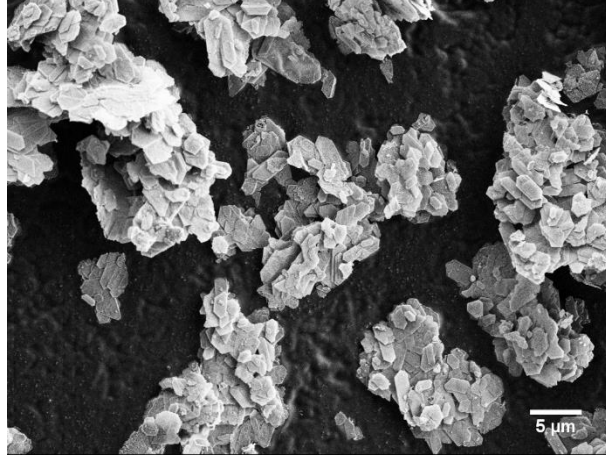
Şekil 5.14. MicNo®C₃ZO numunesine ait farklı büyütme ölçeklerinde alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği



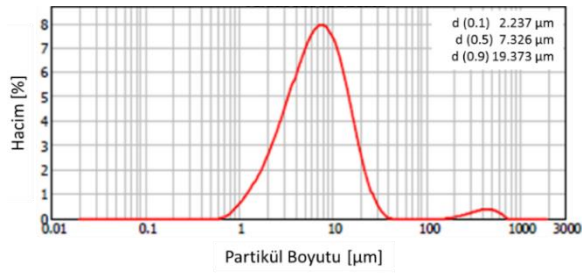
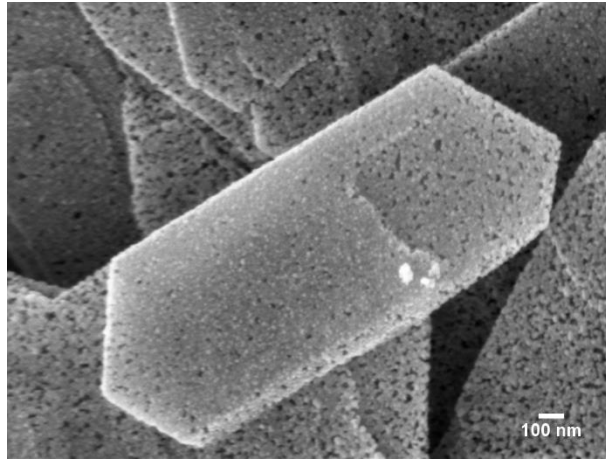
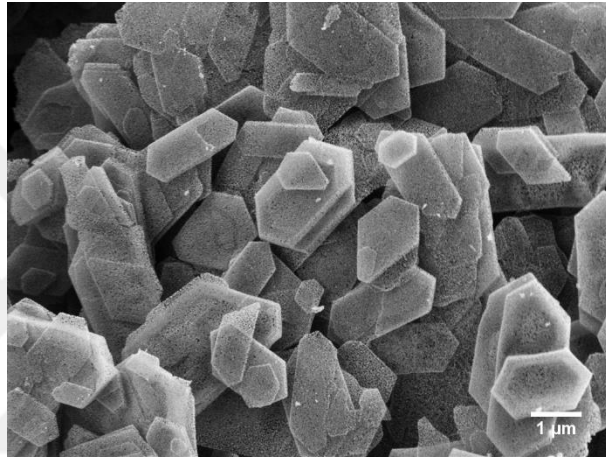
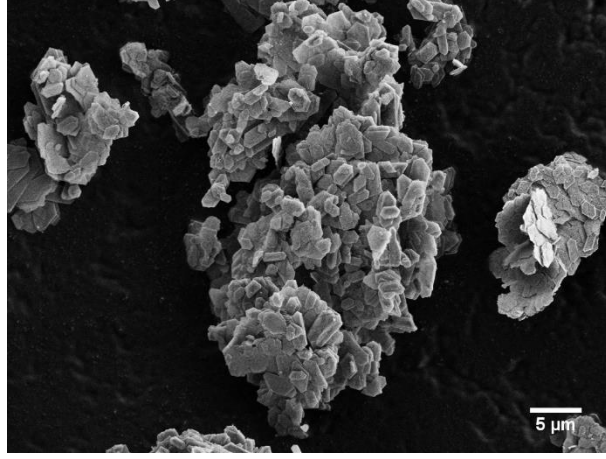
Şekil 5.15. MicNo® C4ZO numunesine ait farklı büyütmelerde alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği



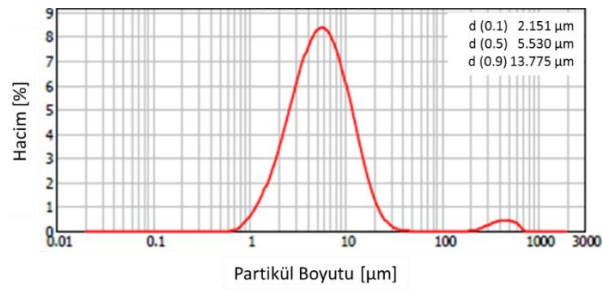
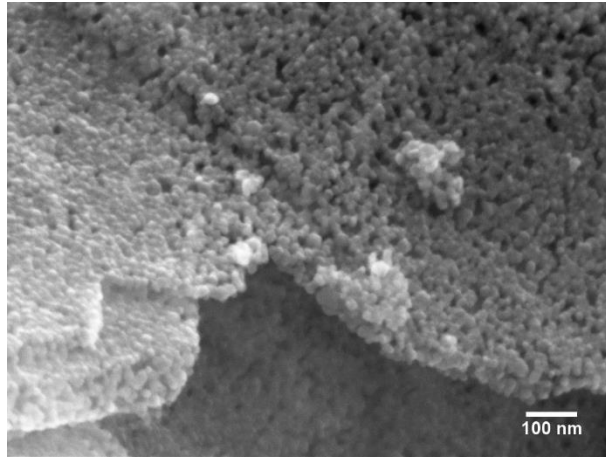
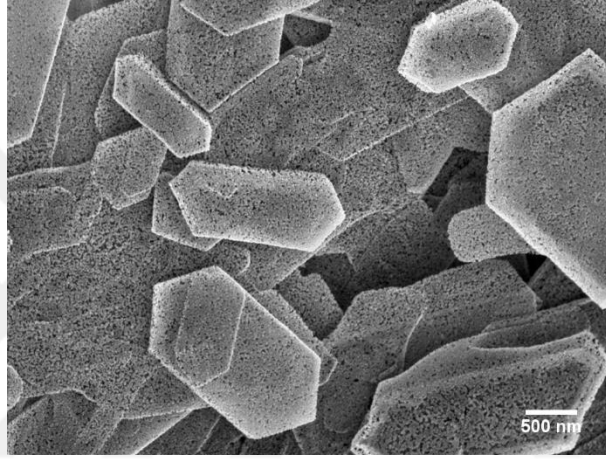
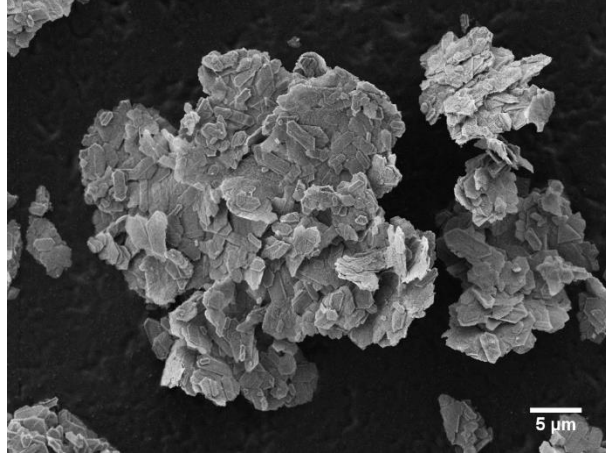
Şekil 5.16. MicNo® F0.5ZO numunesine ait farklı büyütmelerde alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği



Şekil 5.17. MicNo® F1.0ZO numunesine ait farklı büyütmelerde alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği



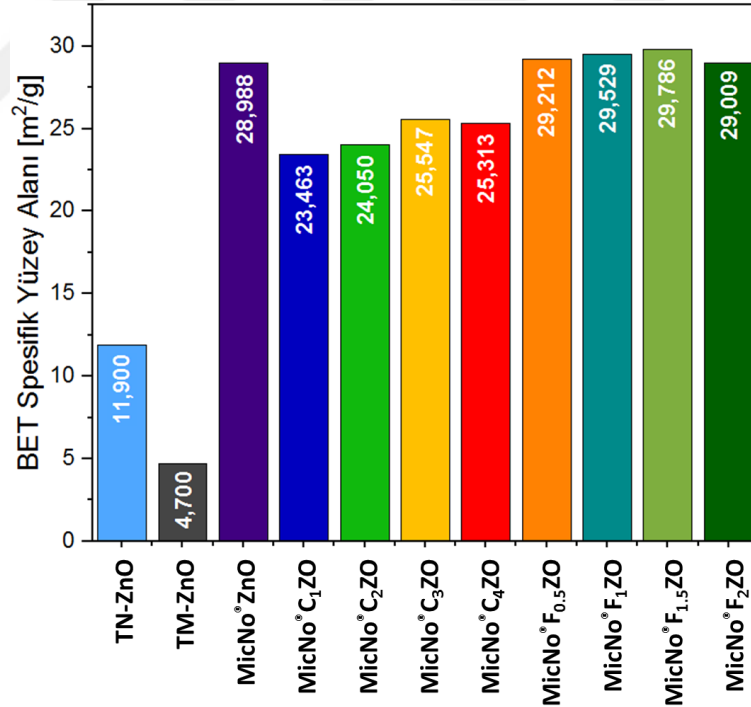
Şekil 5.18. MicNo® F_{1,5}ZO numunesine ait farklı büyütmelerde alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği



Şekil 5.19. MicNo® F_{2.0}ZO numunesine ait farklı büyütme ölçeklerinde alınan SEM mikroyapıları ve tane boyut dağılım grafiği

5.2.2. Yüzeý alanı analizi

Şekil 5.20’de verilen saf ve Fe/Co katkılı MicNo[®]ZnO numunelere ait BET spesifik yüzeý alanları belirli bir düzen olmamakla birlikte ~23 ile ~30 m²/g arasında deęişim göstermektedir. Ticari mikron ve nano boyuta sahip ZnO numunelerde ise; beklendięi gibi nano boyuta sahip ZnO mikron boyuta sahip ZnO ile karşılaştırıldığında ~3 kat daha yüksek yüzeý alanına sahiptir. MicNo[®]ZnO numunesi ~29 m²/g spesifik yüzeý alanına sahip iken, MicNo[®]CZO numuneleri daha düşük yüzeý alanlarına (~23- 25 m²/g) sahiptir. MicNo[®]FZO numuneleri ise MicNo[®]ZnO numunesi ile benzer spesifik yüzeý alanlarına sahiptirler. MicNo[®]ZnO numunelerde spesifik yüzeý alanlarının ticari ZnO tozlara göre çok yüksek olması UV filtre olarak kullanıldığında yüksek yüzeý örtücülüęü kazandırmaktadır. Yüzeý alanlarından partiküllerin küresel olduęu kabul edilerek eşdeęer küresel çapı için Eşitlik (14) kullanılarak elde edilen BET kristal boyutları tüm numuneler için Tablo 5.4’de verilmiştir.

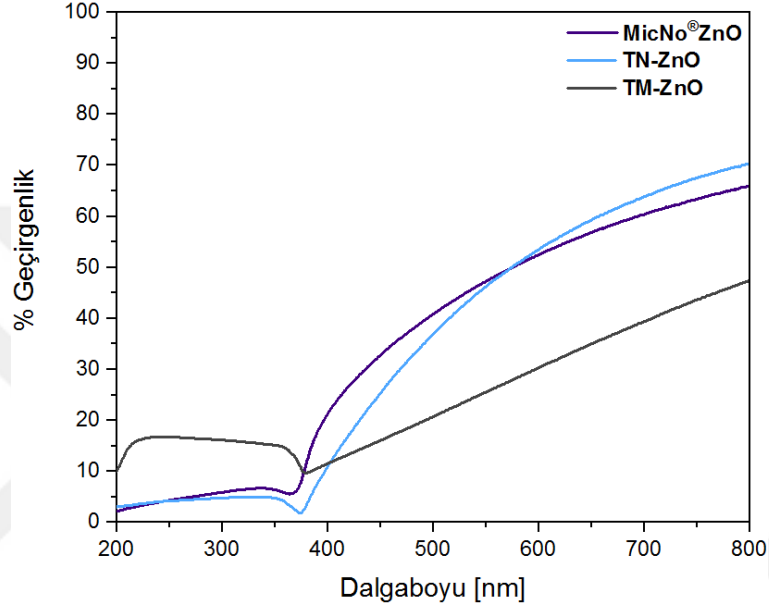


Şekil 5.20. MicNo[®]ZnO, Fe ve Co katkılı MicNo[®]-ZnO BET spesifik yüzeý alanı analiz sonuçları

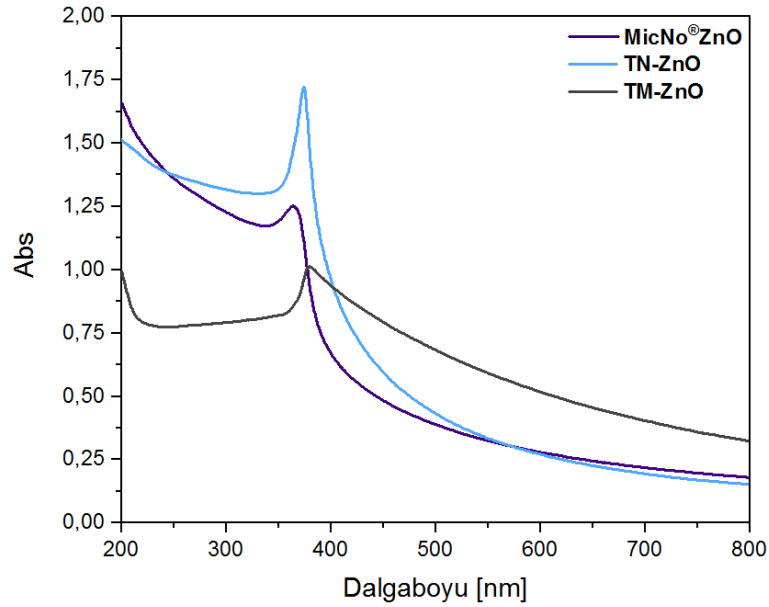
5.3. Tozların Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

5.3.1. Referans TM-ZnO ve TN-ZnO ile MicNo®ZnO optik özellikleri

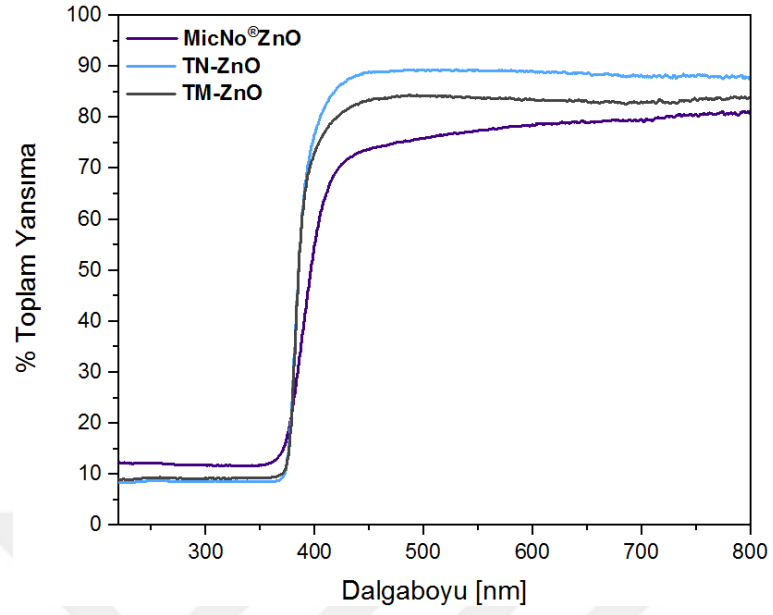
Referans TM-ZnO ve TN-ZnO numuneleri ile MicNo®ZnO'ye ait % geçirgenlik, absorptans, toplam difüz reflektans ve difüz reflektans analizi sırasıyla Şekil 5.21, 5.22, 5.23 ve 5.24'de verilmiştir.



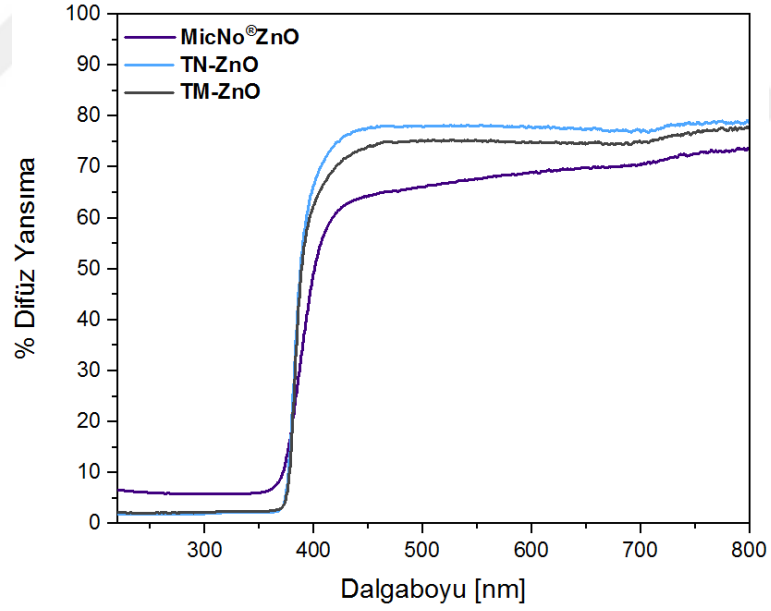
Şekil 5.21. Nano ve mikron tane boyutuna sahip ticari ZnO ile MicNo®ZnO UV-Vis % geçirgenlik analizi



Şekil 5.22. Nano ve mikron tane boyutuna sahip ticari ZnO ile MicNo®ZnO UV-Vis absorptans analizi



Şekil 5.23. Nano ve mikron tane boyutuna sahip ticari ZnO ile MicNo® ZnO toplam reflektans analizi



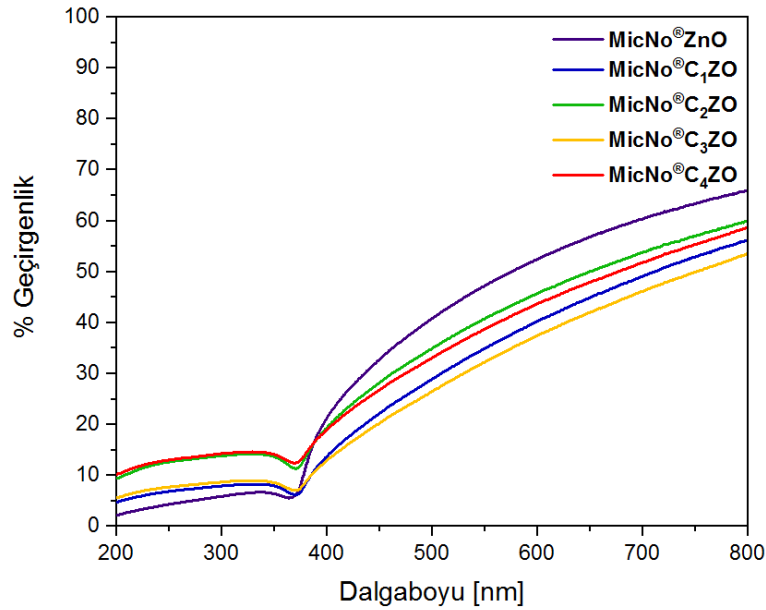
Şekil 5.24. Nano ve mikron tane boyutuna sahip ticari ZnO ile MicNo® ZnO UV-Vis difüz reflektans analizi

5.3.2. MicNo[®]ZnO ile MicNo[®]CZO optik özellikleri

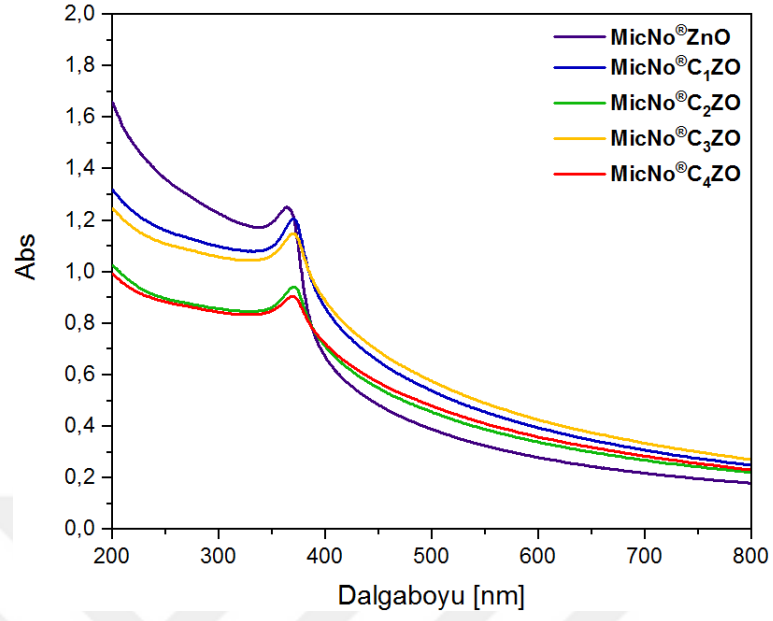
MicNo[®]ZnO ile MicNo[®]CZO numunelerine ait % geçirgenlik, absorbans, toplam reflektans ve difüz reflektans analizi sırasıyla Şekil 5.26, 5.27, 5.28 ve 5.29’da verilmiştir. UV bölgede iyi bir absorpsiyon özelliği sergilerken görünür ışık bölgesinde katkı miktarının artması ile optik geçirgenlikte bir azalma meydana gelmiştir. Saf MicNo[®]ZnO beyaz renge sahip olmasına rağmen Co katkı konsantrasyonu arttıkça aşamalı olarak koyu yeşile doğru renk değişimi Şekil 5.25’te gösterilmektedir. Bu nedenle görünür spektrumda % geçirgenlik değerlerinde fark bulunmaktadır. MicNo[®]ZnO’ye ait absorpsiyon band kenarı Co katkılı MicNo[®] ile karşılaştırıldığında daha yüksek dalga boyuna kırmızıya doğru bir kayma gerçekleşmektedir.



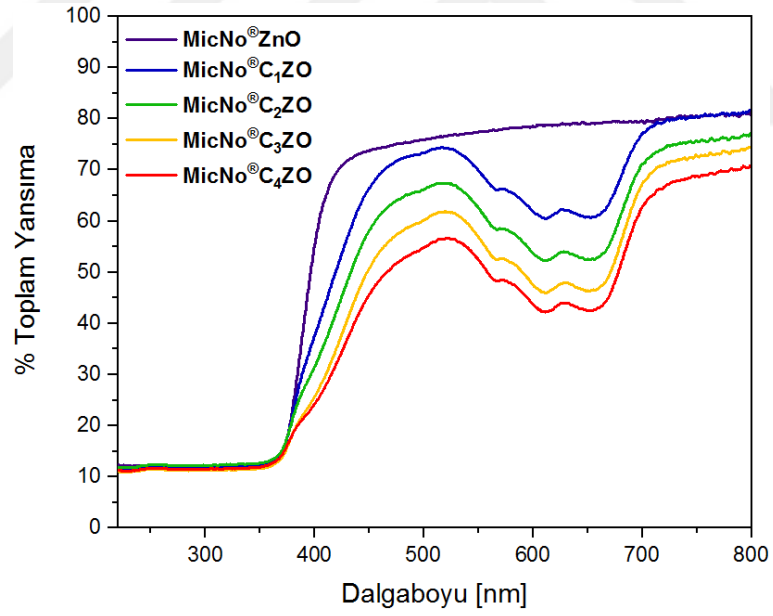
Şekil 5.25. MicNo[®]ZnO ve Co katkı konsantrasyonu artması ile birlikte meydana gelen renk değişimi



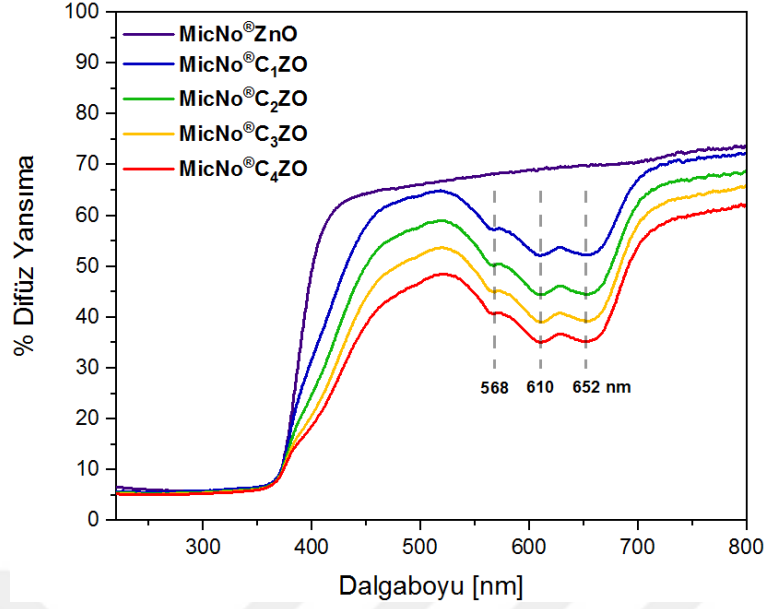
Şekil 5.26. MicNo[®]ZnO ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo[®]-ZnO UV-Vis % geçirgenlik analizi



Şekil 5.27. MicNo®ZnO ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo®-ZnO UV-Vis absorbans analizi



Şekil 5.28. MicNo®ZnO ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo®-ZnO UV-Vis toplam reflektans analizi

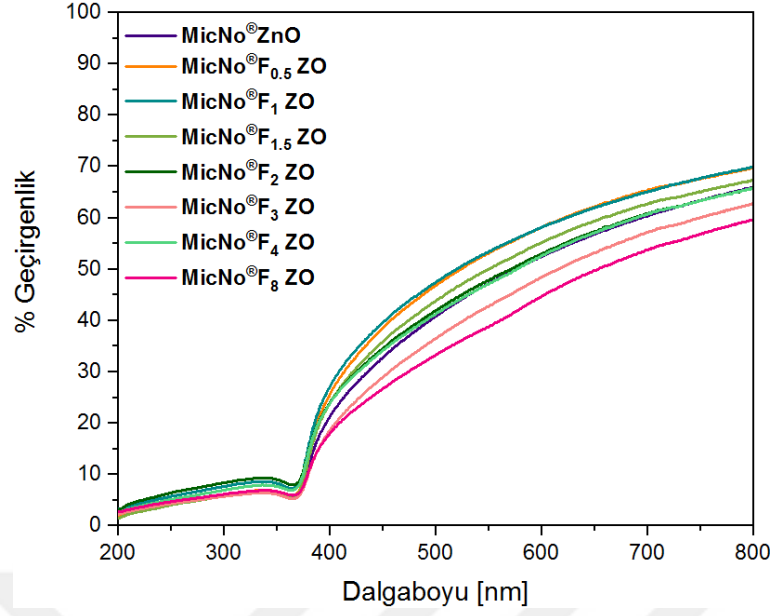


Şekil 5.29. *MicNo®ZnO ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo®-ZnO UV-Vis difüz reflektans analizi*

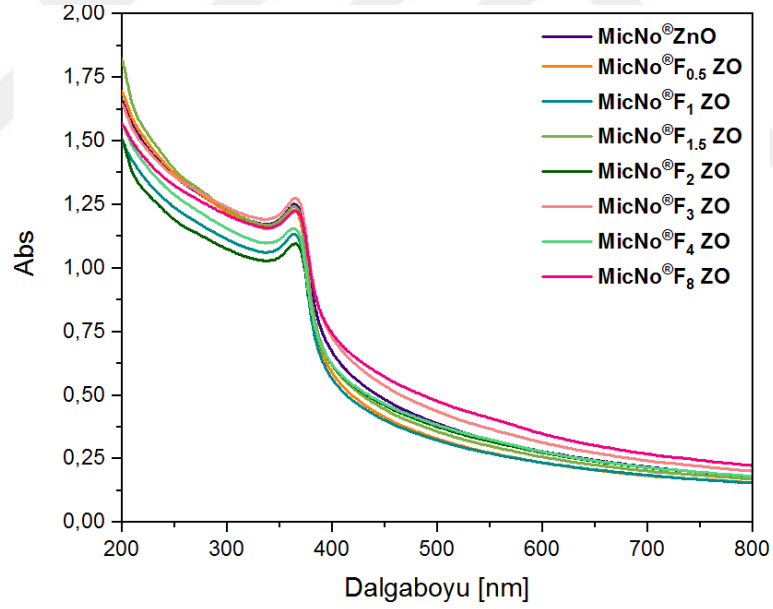
Co^{+2} (0.072 nm) ve Zn^{+2} (0.074nm) tetrahedral koordinasyona sahip iyonik yarıçapları birbirine oldukça yakındır ve ZnO kristal yapısı içerisinde Co^{+2} çözünebilirliği oldukça iyidir. Daha önceki çalışmalarda Zn atom pozisyonu yerine Co iyonlarının yer alan atomu olarak yerleştiğini kanıtlamak için birçok karakterizasyon methodu kullanmıştır; EXAFS [12],[28], XPS [29], MCD, XAS, ESR[30], XANES ve UV-Vis [22][31]. Çalışmamızda ZnO kristal yapısı içerisine Co iyonlarının yer alan atom olarak bulunması XRD, Rietveld, XPS ve UV-Vis analizleri ile desteklenmiştir[29].

5.3.3. MicNo®ZnO ile MicNo®FZO optik özellikleri

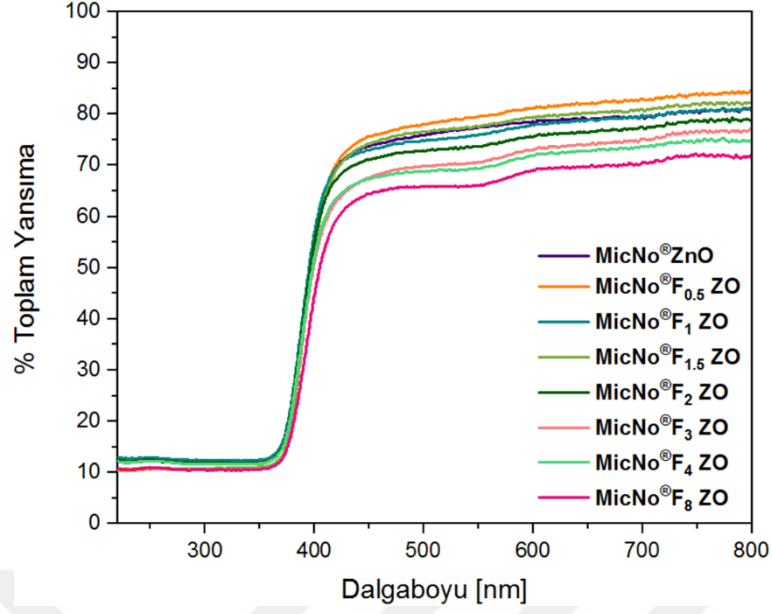
MicNo®ZnO ile MicNo®FZO numunelerine ait % geçirgenlik, absorbans, toplam reflektans ve difüz reflektans analizi sırasıyla Şekil 5.30, 5.31, 5.32 ve 5.33'te verilmiştir. Saf MicNo®ZnO numunelerin toplam ve difüz reflektans spektrumlarında daha küçük dalgalılarına doğru gidildikçe % geçirgenlik ve reflektans değerlerinde keskin bir düşüş meydana gelmektedir. Bu bölgeler temel soğurma bölgeleridir. Şekil 5.32 ve Şekil 5.33'de gösterildiği gibi MicNo®FZO numunelerinde temel soğurma bölgeleri saf MicNo®ZnO numunesine göre bir miktar keskinlikte azalma gözlemlenirken, Şekil 5.28 ve Şekil 5.29'da gösterildiği gibi MicNo®CZO numunelerinde ise temel soğurma bölgelerinde saf MicNo®ZnO numunesine göre katkı miktarı arttıkça daha yayvanlaşan bir temel soğurma bölgesi gözlemlenmiştir.



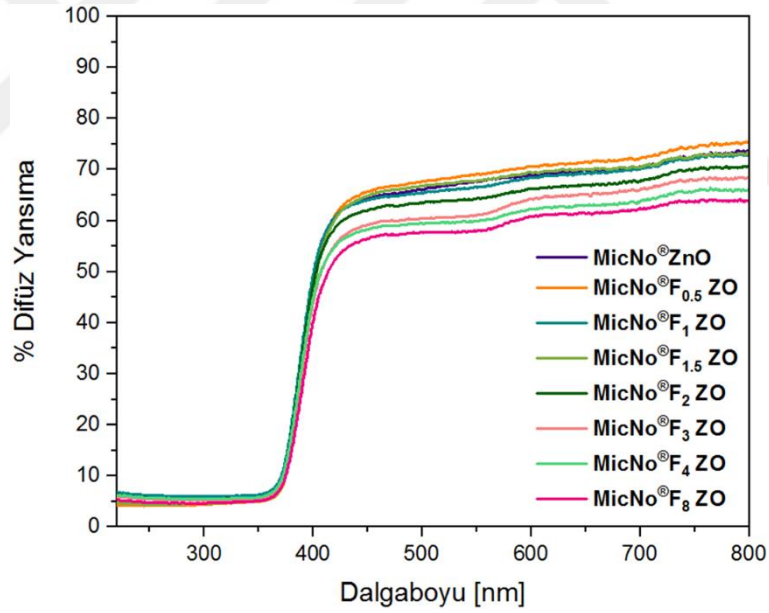
Şekil 5.30. *MicNo®ZnO ve ağırlıkça %0.5-8 Fe katkılı MicNo®-ZnO UV-Vis % geçirgenlik analizi*



Şekil 5.31. *MicNo®ZnO ve ağırlıkça % 0.5- 8 Fe katkılı MicNo®-ZnO UV-Vis absorpsiyon analizi*



Şekil 5.32. MicNo®ZnO ve ağırlıkça %0.5-8 Fe katkı MicNo®-ZnO toplam reflektans analizi



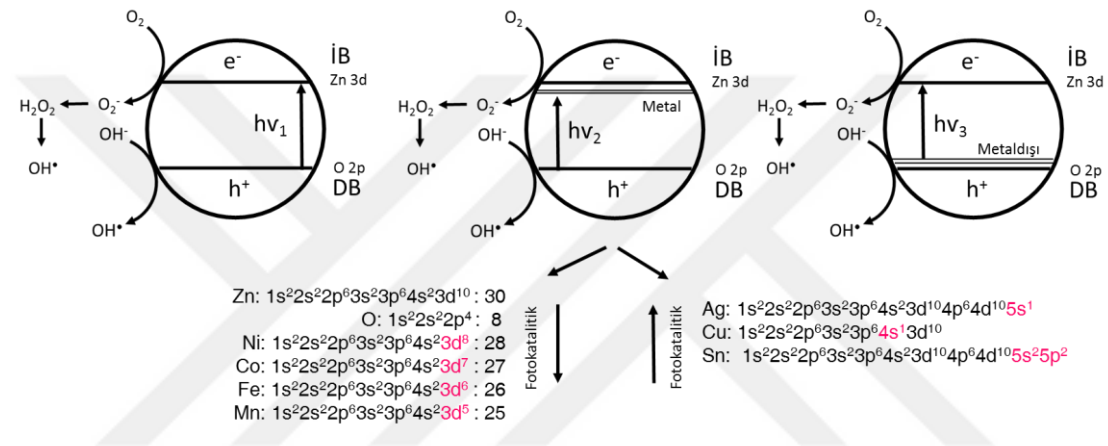
Şekil 5.33. MicNo®ZnO - ağırlıkça %0.5-8 Fe katkı MicNo®-ZnO Uv-Vis difüz reflektans analizi

Saf MicNo®ZnO numunesi referans olarak kullanılmıştır. Bu spektrumlarda ZnO kristal yapısına Co iyonlarının etkisi açıkça gözlemlenmektedir. Co katkı konsantrasyonu arttıkça görünür bölgede renk etkisine neden olan difüz yansımaya şiddeti azalmaktadır. Spektrumda 567.5, 610 ve 655.5 nm.'de absorpsiyon pikleri gözlemlenmiştir. Piklerin pozisyonları katkılama ile değişmemiştir.

Co katkı MicNo®-ZnO numunelerine ait UV-Vis difüz yansımaya analizinde

görünür bölgede elde edilen 3 absorpsiyon pik pozisyonları tetrahedral latis pozisyonunda yeralan Co^{+2} iyonlarına atfedilmiş karakteristik olarak sırasıyla ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^2\text{A}_1(\text{G})$ (2.18 eV), ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ (2.01- 2.12 eV) ve ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^2\text{E}(\text{G})$ (1.88 eV) kristal alanda d-d geçişleri ile eşleştirilmiştir [32]–[34] [35]

Würtzite kristal yapısında Zn^{+2} yerleşimleri tetrahedral koordinasyona sahipken, CoO 'de Co^{+2} kayatuzu yapısında altı yerleşime sahiptir. Bu yüzden görülebilir bölgede 3 adet absorpsiyon piklerinin gözlemlenmesi çoğunlukla Co iyonlarının Co metali veya CoO olarak çökelmediğini ve +2 valans değerliliğine sahip ZnO kristal yapısında Zn^{+2} yerleşiminde yer aldığını göstermektedir.



Şekil 5.34. ZnO saf, metal katkı ve metal dışı katkı fotokatalizör mekanizmalarının şematik gösterimi

ZnO direkt bant boşluğu yarıiletken olduğu için, numunelerin bant boşluğu enerjisi T_{auc} 's ilişkisi kullanılarak hesaplanmıştır. Numunelerin bant genişliği enerjisi $(\alpha hv)^2 = 0$ eksenine hv 'ye karşı $(\alpha hv)^2$ grafiğinin lineer bölgesinin extrapolarizasyonu alınarak hesaplanabilir[29].

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (15)$$

α : Absorpsiyon katsayısı: Malzeme tarafından absorbe edilen ışığın miktarını belirleyen bir malzeme özelliğidir. Absorpsiyon katsayısının tersi α^{-1} absorbe etmeden önce bir fotonun izlediği ortalama mesafedir.

h : Planck sabiti

hv : Foton enerjisi

E_g : Optik bant genişliği

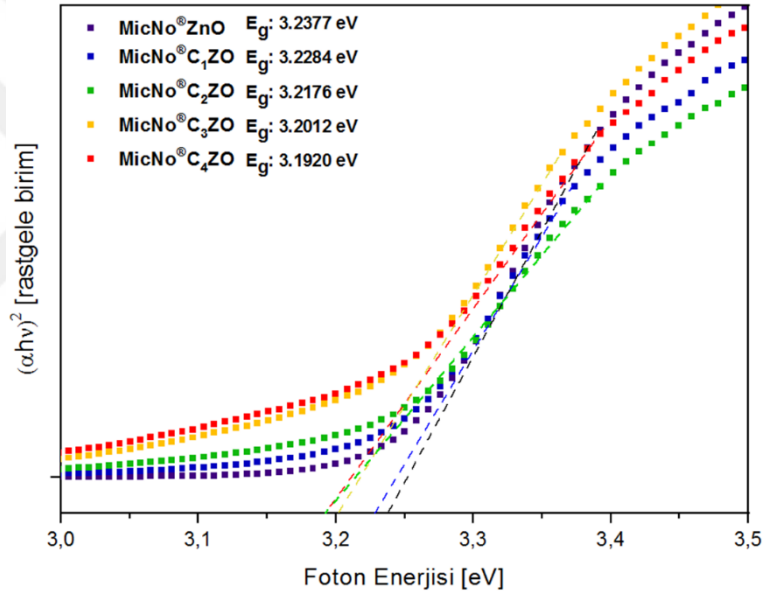
A : Sabit

n : Direkt bant boşluğuna sahip yarıiletkenler için $\frac{1}{2}$

Co katkılı ZnO'lerin varsayılan bant genişliği aşamalı olarak saf ZnO değerinden azalmıştır. Kırmızıya kayma gözlemlenmiştir. Bu kırmızıya kayma olayı genellikle Zn 4s iletkenlik bandı iyonlarının yeralan Co^{+2} bant elektronlarının ve yerleşik d elektronları arasındaki sp-d değişim interaksiyonundan kaynaklanmaktadır[22], [36].

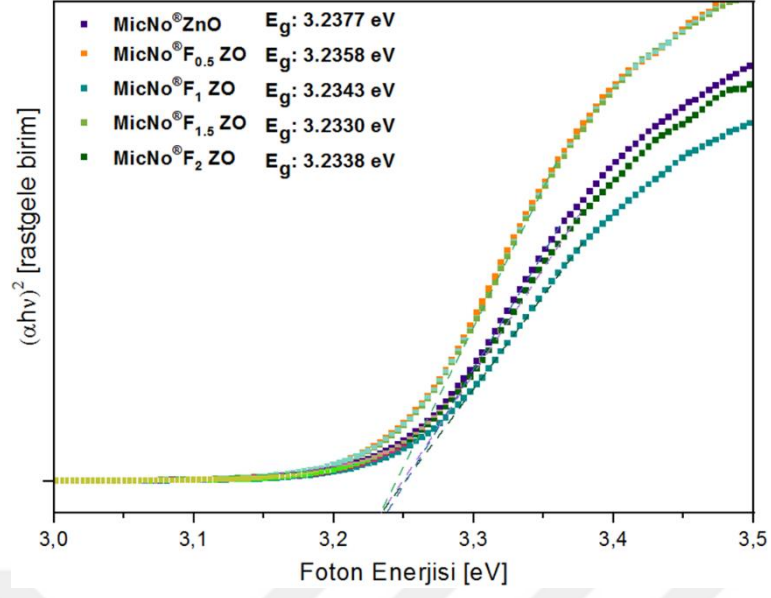
Numunelerin bant boşluğu enerjisi optik soğurma katsayısının foton enerjisi ile değişimini gösteren ve Tauc eşitliği olarak bilinen aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanabilir.

MicNo[®]CZO numunelerinde varsayılan bant boşluğu enerjisi MicNo[®]ZnO bant boşluğu (3.2377 eV) değerinden aşamalı olarak hafif bir azalma ve soğurma kenarında kırmızıya doğru bir kayma gözlemlenmektedir ve Şekil 5.35'te verilmiştir.



Şekil 5.35. MicNo[®]ZnO ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo[®]-ZnO Kubelka Munk fonksiyonu kullanarak hesaplanmış Tauc Plot

MicNo[®]FZO numunelerinde ise varsayılan bant boşluğu enerjisi MicNo[®]ZnO bant boşluğu (3.2377 eV) değerinden aşamalı olarak hafif bir azalma ve soğurma kenarında kırmızıya doğru bir kayma gözlemlenmektedir ve Şekil 5.36'da verilmiştir.



Şekil 5.36. MicNo[®]ZnO ve ağırlıkça % 0.5-2 Fe katkılı MicNo[®]-ZnO Kubelka Munk fonksiyonu kullanarak hesaplanmış Tauc Plot

6. PERFORMANS AÇISINDAN FOTOKATALİTİK AKTİVİTENİN BELİRLENMESİ ve XPS ANALİZ SONUÇLARI

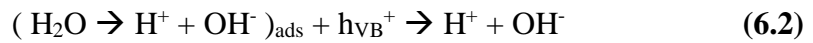
Bu bölümde ZnO fotokatalizör mekanizması, Fe ve Co katkılı MicNo[®]ZnO partiküllerine uygulanan fotokatalitik aktivite deneyinde kullanılan reaktör tasarımı, gereç bilgisi verildikten sonra deney prosedürü ve deneysel sonuçlar değerlendirilecektir.

6.1. ZnO Fotokatalizör Mekanizması

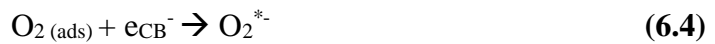
Çinko oksit partikülü ile güneş ışığının (hv) etkileşime girmesi sonucu çinko oksit molekülü içinde valans bandından iletkenlik bandına bir atlama olduğu gösterilmektedir.



Yarı iletkenlerde elektron ve boşluklar malzeme yüzeyine kadar difüzyon ile aktarılabilir, yüzeyde soğurulmuş ve denge derişimlerinde bulunan su (H₂O), oksijen (O₂) gibi moleküllerle etkileşime girerek tutuklanırlar. (Denklem 6.2 ve 6.3) Tutuklanma tepkimeleri sırasında elektronlar (e⁻) elektron alıcıları ile boşluklar (h⁺) ise elektron vericileri ile sahip oldukları yüklerle uyumlu olarak tepkimeye girerler. Sistematik olarak incelemek gerekirse yüzeye ulaşan boşluk (h⁺) yüzeyde soğurulmuş halde bulunan su (H₂O) ve hidroksi (.OH⁻) radikalinin açığa çıkmasını sağlar. Bu tepkime sonucunda açığa çıkan hidroksi radikalleri oldukça aktif olup yüzeyde soğurulmuş diğer kimyasallarla birçok tepkimeye yol açmaktadır.



Benzer şekilde yüzeye difüzyon yoluyla ulaşan elektronlar özellikle çok verimli bir tutuklanma ajanı olan ve ortamda serbest bulunan moleküler oksijenle birleşerek süper oksijen (O₂⁻) radikalini oluşturmaktadır. (Denklem 6.4)

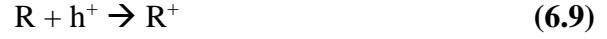


Benzer şekilde boşlukların su ile tutuklanması sonucunda oluşan protonlar (H⁺) elektronlarla tepkimeye girerek peroksi radikallerinin ve hidrojen peroksit üretilmesini sağlamaktadırlar. (Denklem 6.5 ve 6.6)



Süper oksijen, peroksi radikalleri ve hidrojen peroksit çok yüksek oksidasyon

potansiyeline sahiptir. Bu nedenle, boşluk birleşmesi sonucunda açığa çıkan hidroksi radikalleri ve hidrojen peroksit ile bir dizi tepkime meydana gelir. Bu tepkimeler sonucunda da hidroksi ve peroksi radikalleri üretilir. (Denklem 6.6 ve 6.7)



Özetlemek gerekirse; boşluk ve elektronların yüzeyde bulunan su ve oksijen molekülleri ile tutuklanma tepkimeleri sonucunda süper oksijen ($\cdot\text{O}_2^-$), hidroksi ($\cdot\text{OH}$) ve peroksi ($\text{HO}_2\cdot$) radikalleri üretilir. Böylelikle üretilen radikallerin fotokatalitik redoks tepkimelerini gerçekleştirmesi için gerekli olan adımlar tamamlanmış olur.

Uyarılan elektron indirgenme reaksiyonunda görev alırken, boşluk yükseltgenme reaksiyonunda görev almaktadır. Ancak redoks reaksiyonları dışında, e_{CB}^- ve h_{VB}^+ birleşerek yarı iletkenin tekrar temel hale geçmesine neden olabilir ve bunun sonucunda 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 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 geçer. Böylece her iki yarı iletkende pozitif boşluk oluşur. Düşük bant enerjili yarı iletkenin pozitif boşlukları kuvvetli bir yükseltgen olarak davranacaktır. Diğer yandan, bant enerji aralığı düşük olan yarı iletkenin, iletkenlik bant enerjisi, diğerinden daha yüksek olduğundan, uyarılmış elektronlar bu kez, diğer yarı iletkenin düşük enerji seviyesindeki iletkenlik bandına geçer ve bu bölge indirgenme reaksiyonunda görev alır. Bunun sonucunda, e_{CB}^- ile h_{VB}^+ 'nin yeniden birleşmesi engellenmiş olacağından, fotokatalitik aktivitede önemli bir artış sağlanmış olacaktır.

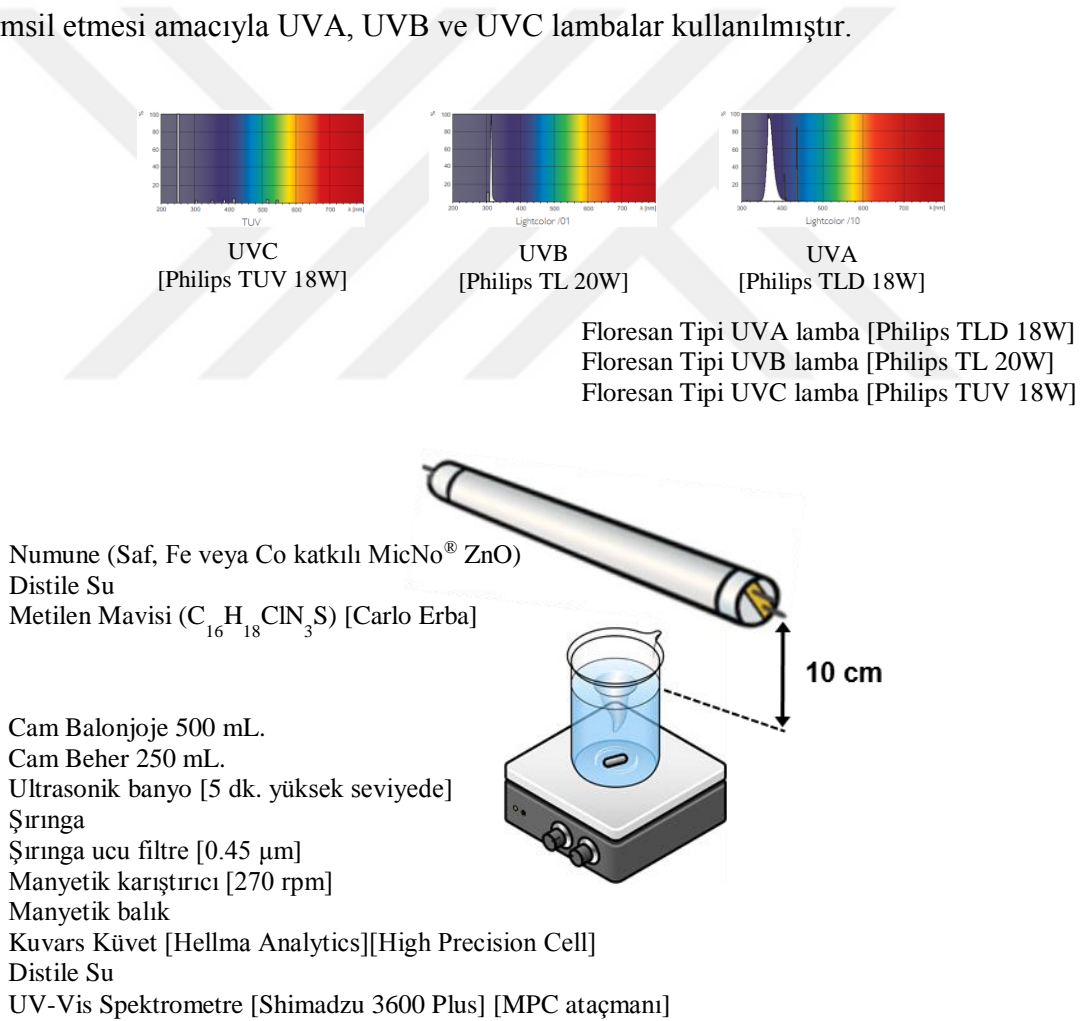
Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen parametreler arasından yapılan deney tasarımında yüzey alanı, katkı etkisi, katalizör miktarı ve UV ışın kaynağı parametrelerinin üzerine yoğunlaşmıştır. Metilen mavisinin $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$ 'deki sabit bir absorpsiyon şiddetindeki azalmadan yola çıkılarak fotokatalitik aktivite hakkında yorum yapılmıştır.

6.2. Fotokatalitik Aktiviteyi Etkileyen Parametreler

Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen parametreler (i) partikül boyutu [40][41], (ii) kristal boyutu [40], (iii) e-/h⁺ rekombinasyon hızı [41], (iv) katkılama türü ve miktarı [17] [19] [42], (v) toz morfolojisi [41], (vi) % kristallik derecesi, (vii) spesifik yüzey alanı, (viii) kalsinasyon süresi ve sıcaklığı, (ix) bant boşluğu, (x) mevcut fazlar ve miktarı olarak sıralayabiliriz.

6.3. Fotokatalitik Reaktör Tasarımı

Fotokatalitik aktivite deneylerinin gerçekleştirildiği fotoreaktör tasarımı ve kullanılan gereçler Şekil 6.1’de gösterilmektedir. UV kaynağı olarak her üç bölgeyi temsil etmesi amacıyla UVA, UVB ve UVC lambalar kullanılmıştır.

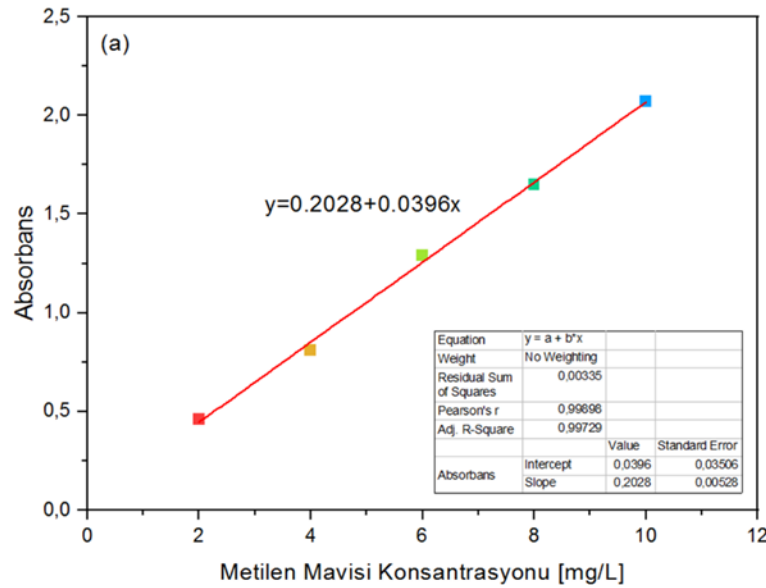


Şekil 6.1. Fotokatalitik aktivite deneylerinde kullanılan reaktör tasarımı ve gereç bilgisi

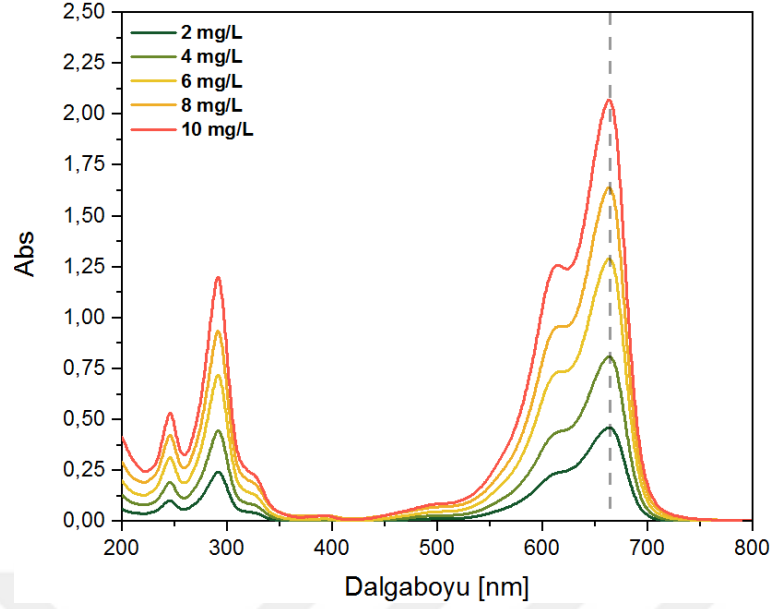
6.4. Metilen Mavisi Fotometrik Analizi

Çözelti içerisindeki madde miktarını çözülden geçen veya absorbladığı foton miktarına göre değerlendirilerek analiz edilmesine fotometrik analiz denir. Bu analiz yönteminde renksiz çözeltilerin de konsantrasyonu ölçülebilir. Çözücünün ve çözültide bulunan başka türlerin ışığı absorblamadığı, Lambert Beer eşitliğine uyulduğu ve nicel analizin en duyarlı biçimde yapılabileceği dalga boyu değeri saptandıktan sonra analizi yapılacak maddeyi içeren ve derişimleri bilinen bir dizi standart çözelti ile bu dalga boyundaki absorbans değeri ölçülmektedir.

Metilen mavisi model kirleticisi ölçümleri, 10 mm'lik ışık yoluna sahip kuvars tüpler kullanılarak Shimadzu 3600 Plus marka spektrofotometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla farklı konsantrasyonlara sahip (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 mg/L) metilen mavisi içeren standart çalışma numunelerinden oluşan çözeltiler hazırlanmış ve Şekil 6.2'de 664 nm dalga boyundan elde edilen absorbans verileri kullanılarak metilen mavisi konsantrasyon-absorbans kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Oluşan kalibrasyon eğrisi korelasyon katsayısı (R^2) 0,99898 olarak hesaplanmıştır. 1'e yakın değer elde edilmesi pozitif yönde bir ilişki olduğu sonucunu vermektedir.



Şekil 6.2. Fotometrik analizde elde edilen kalibrasyon eğrisi



Şekil 6.3. Fotometrik analizde elde edilen MB konsantrasyonu ile değişim gösteren dalga boyu-absorbans grafiği

Deneylerde regresyon analizi (iki değişken arasındaki korelasyonun matematiksel ifadesini incelemek için yapılan analiz) yapılarak grafik verileri daha net bir şekilde incelenmiştir.

$$y = a + bx \text{ denkleminde;} \quad (6.10)$$

x; Seçilen bağımsız değişkenin değeri

y; seçilmiş x değeri için tahmin edilen y değeri

a; doğrunun y eksenini kestiği nokta

a ve b; regresyon katsayıları

Fotokatalitik reaksiyonlar ile yüzey adsorbsiyon kinetiği 1. dereceden kinetik denklemler ile ifade edilmektedir.

$$r = -dC/dt = k_{abs}C = k_r k_{ad}C / (1 + k_{ad}C)$$

$$\ln(C_0/C_t) = k_{abs}C = k_r k_{ad}C = k_{app}t \quad (6.11)$$

r bozunum oranını,

k_r yapısal hız sabitini,

k_{ad} adsorbsiyon denge sabitini,

C_0 ve C_t sırasıyla 0. ve t dakika sonunda organik kompozisyonun konsantrasyonlarını,

k reaksiyon hız sabitini [dk^{-1}],

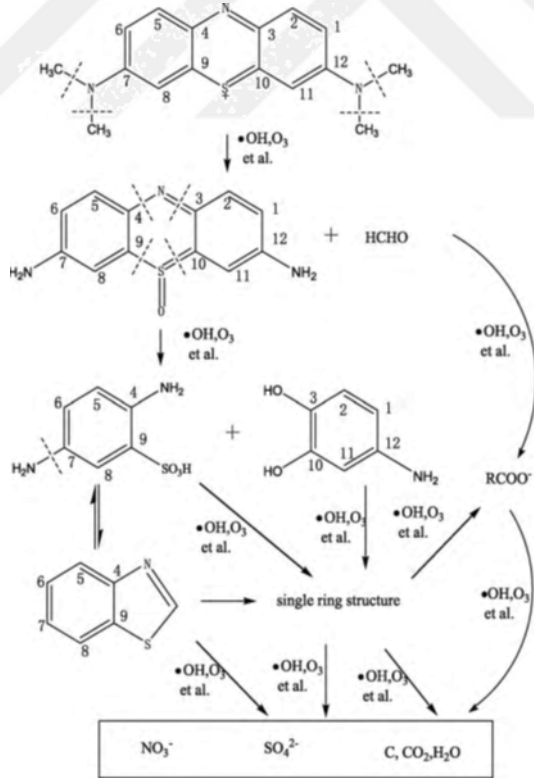
t [dk] süreyi ifade etmektedir.

$\ln [C_0/C_t]$ değerinin zamanla değişim grafiğinin eğimi ise reaksiyon hız sabitini

[k_{app}] vermektedir.

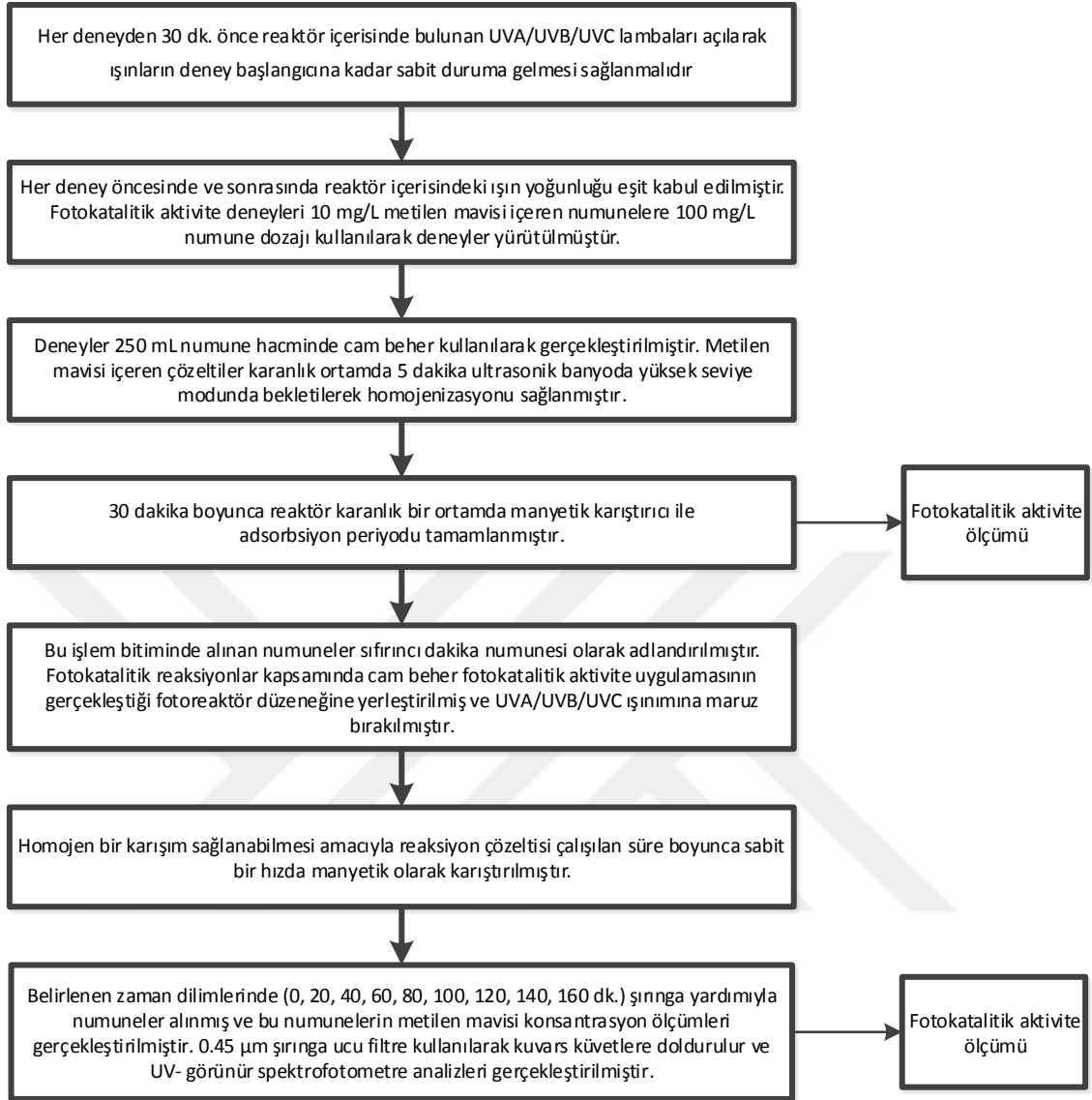
Numunelerden belirli aralıklarla [0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 dakika] alınan örneklerin 200-800 nm dalgaboyu aralığında absorbans değerleri alınarak metilen mavisinin UV-A, UV-B ve UV-C ışınımı altında bozunumunun zamana karşı $\ln(C_0/C_t)$ grafiğinin eğimi alınarak reaksiyon hız sabiti, fotobozunumun zamana karşı değişim grafiği ve ağırlıkça % kompozisyona karşı bozunum hızı grafikleri elde edilmiştir.

Metilen mavisi bozunum süreci şematik olarak Şekil 6.3'de gösterilmiştir. Sürece baktığımızda Cl^- MB'nun çözünmesi sonucu yapıdan ayrılan ilk iyondur. N- CH_3 metilen mavisinde en düşük bağ ayrışma enerjisine sahiptir. Radikallerin atağı üzerine ilk kırılan bağıdır. $-CH_3$, HCHO veya HCOOH şeklinde okside olur. C-N ve C-S kalan yapının en aktif kısımlarıdır. Bu yüzden $-OH$ ve O_3 'nin atağı sırasında bu bağlar kolaylıkla kırılabilir. Sonraki periyotlarda metilen mavisi çözeltisinde radikal türlerinin miktarında artış meydana gelmektedir. Bu radikaller CO_2 , H_2O , Cl^- , SO_4^{2-} ve NO_3^- gibi inorganik moleküllerin birine dönüşünceye kadar organik molekül yapısını oksidize etmektedir.



Şekil 6.4. Metilen mavisi molekülünün bozunum süreci [37]

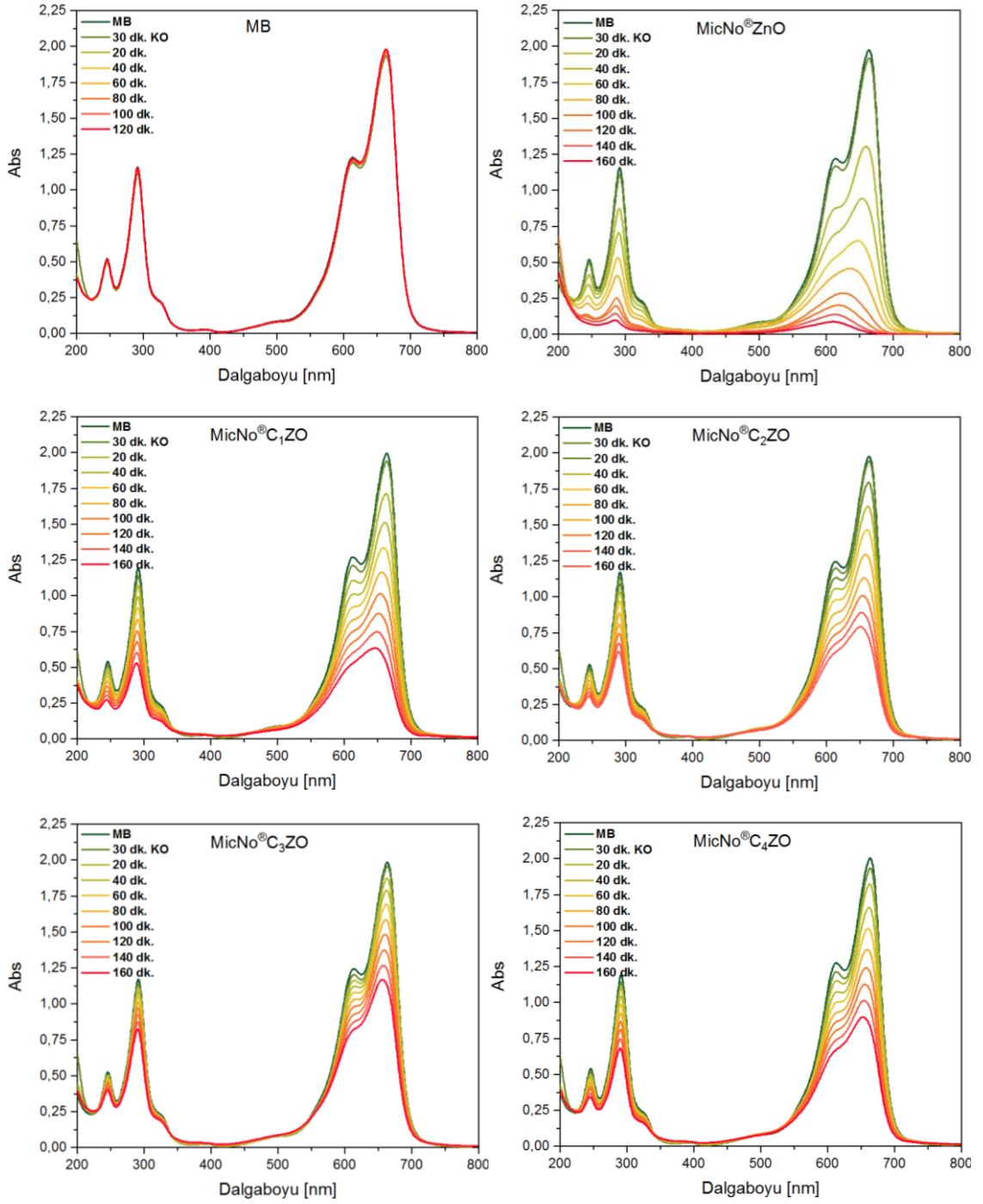
Şekil 6.5'te fotokatalitik aktivite deney prosedürü verilmektedir.



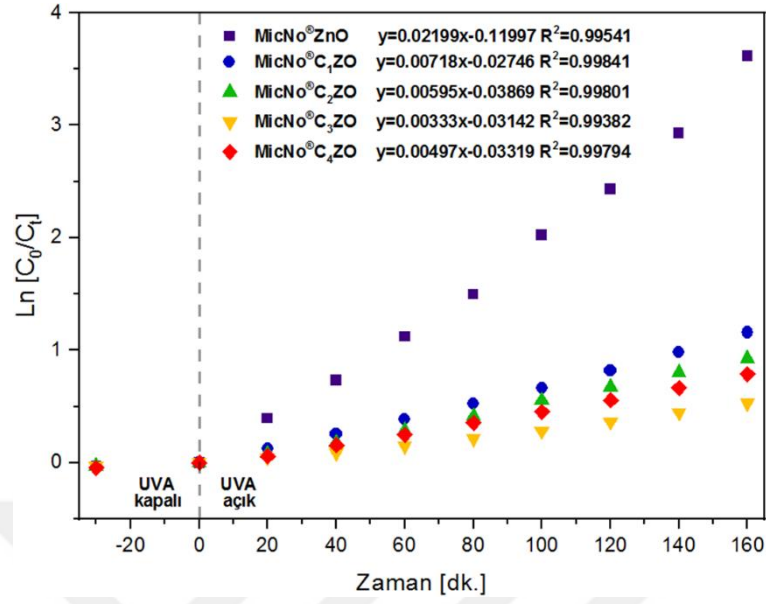
Şekil 6.5. Fotokatalitik aktivite deney prosedürü

Şekil 6.6’da MicNo[®]ZnO ve MicNo[®]CZO numunelerine ait belirli aralıklarla alınan örneklerin UVA ışınımı maruz kalması sonucu elde edilen 200-800 nm aralığında absorpsiyon değerleri gösterilmektedir. Metilen mavisinin absorpsiyon değerleri karşılaştırma amacıyla verilmiştir. Şekil 6.7’de UVA ışınımı altında bozunumunun zamana karşı $\ln(C_0/C_t)$ grafiğinin eğimi alınarak Şekil 6.9’da ağırlıkça kompozisyona bağlı olarak reaksiyon hız sabitinin değişimi ve Şekil 6.8’de ise UVA ışınımı altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği verilmiştir.

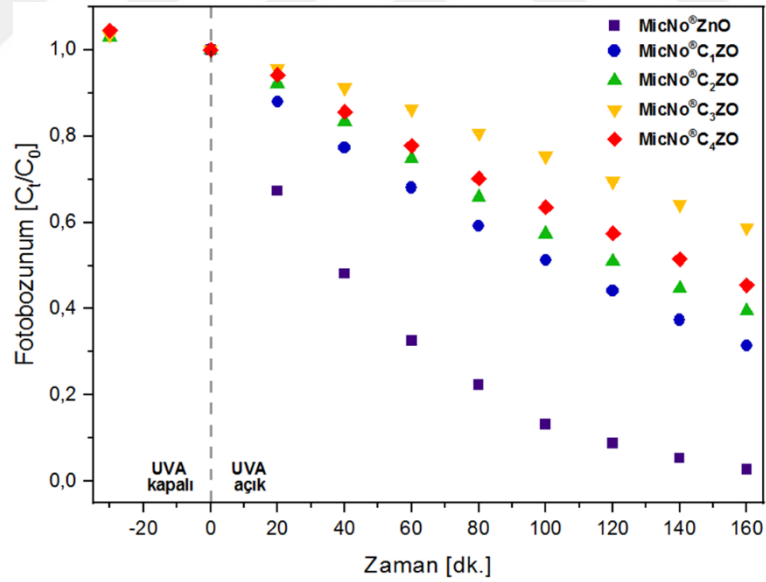
6.5. UVA Işınımlı Altında Fotokatalitik Aktivitenin Belirlenmesi



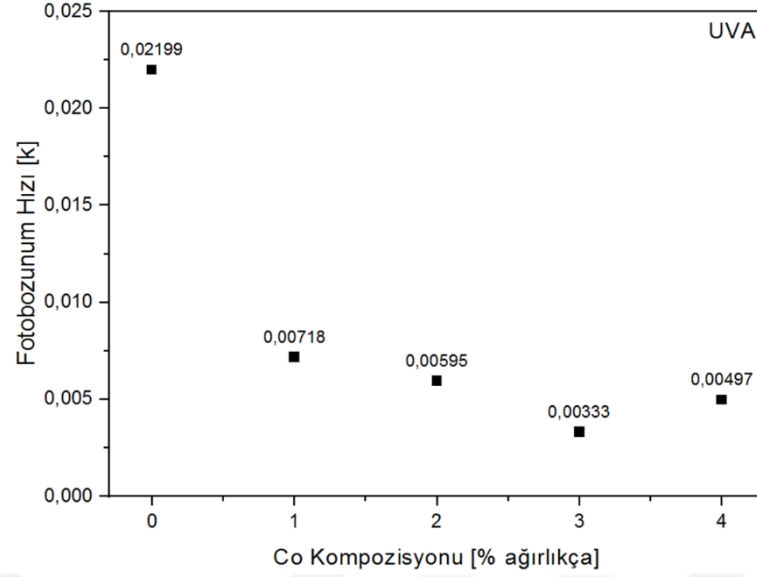
Şekil 6.6. Metilen mavisi çözeltisinin MicNo[®]ZnO ve ağırlıkça % 1-4 Co katkılı MicNo[®]-ZnO partiküllerinin varlığında UVA etkisi altında absorpsiyon piklerinin zamanla değişimi



Şekil 6.7. MicNo®ZnO ve Co katkılı MicNo®ZnO UVA ışınımlı altında MB bozunumunun zamana karşı $\ln (C_t/C_0)$ grafiği C_0 başlangıç MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$) ve C_t t zamanındaki MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)

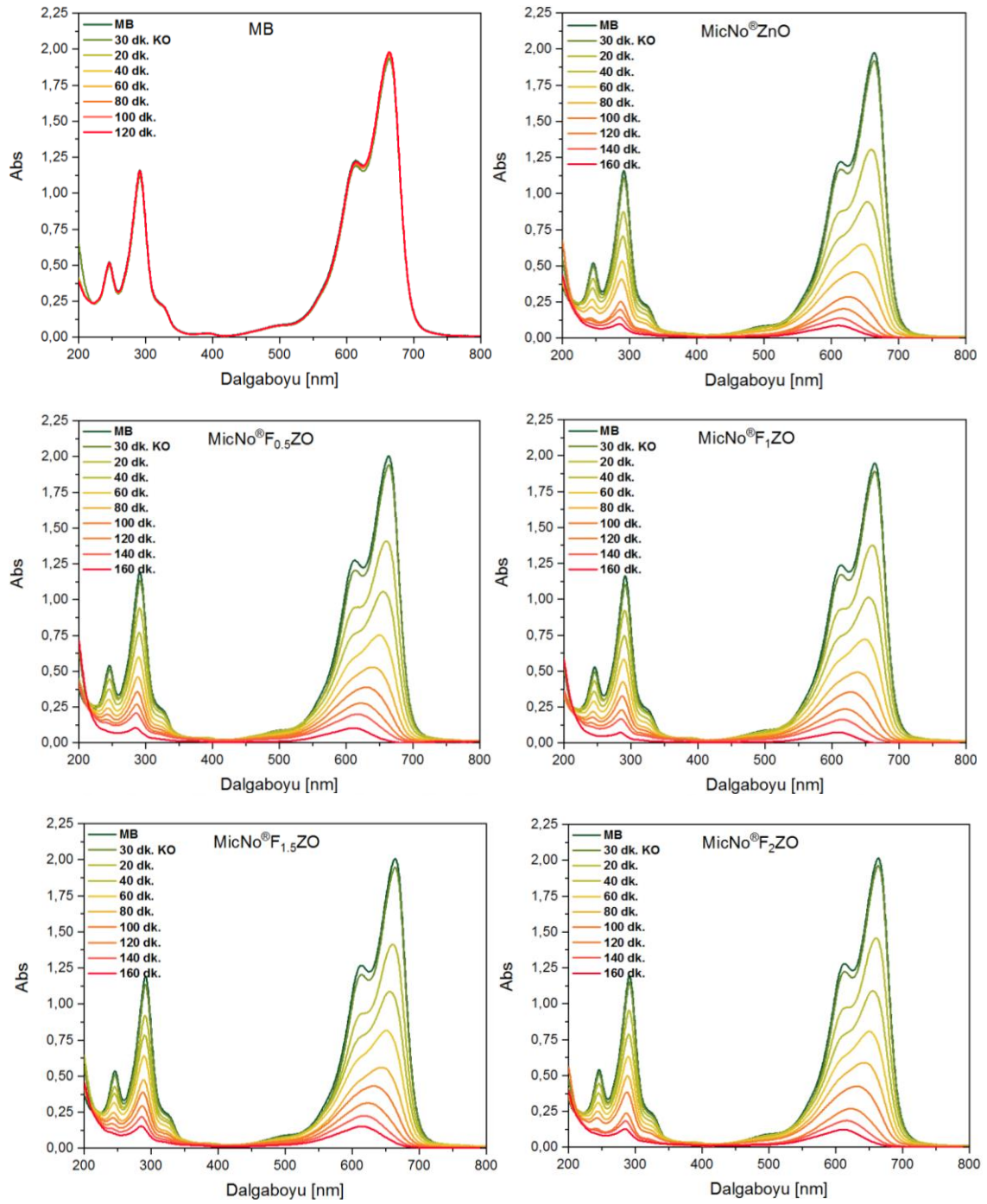


Şekil 6.8. MicNo®ZnO ve Co katkılı MicNo®ZnO UVA ışınımlı altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği, C_0 Başlangıç MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$) ve C_t t zamandaki MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)

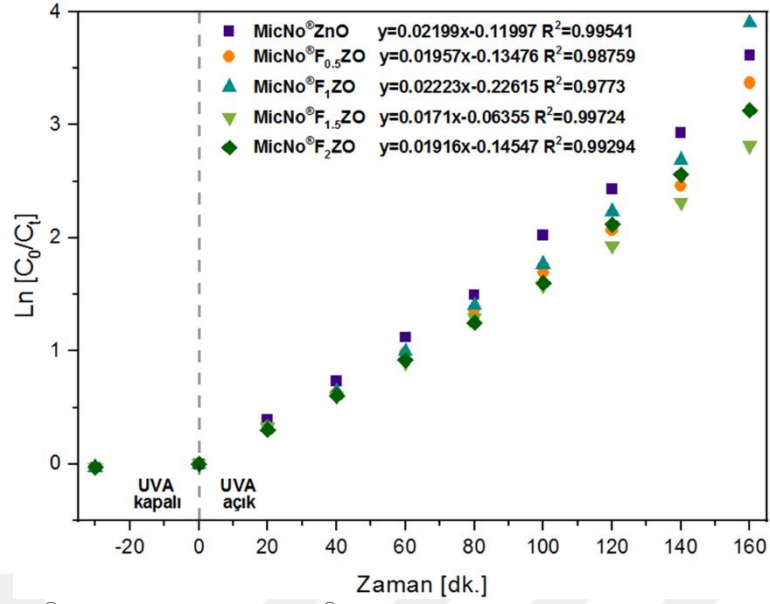


Şekil 6.9. *MicNo[®]ZnO ve Co katkılı MicNo[®]ZnO UVA ışınımı altında MB bozunum reaksiyon hız sabitinin kompozisyon ile değişim grafiği*

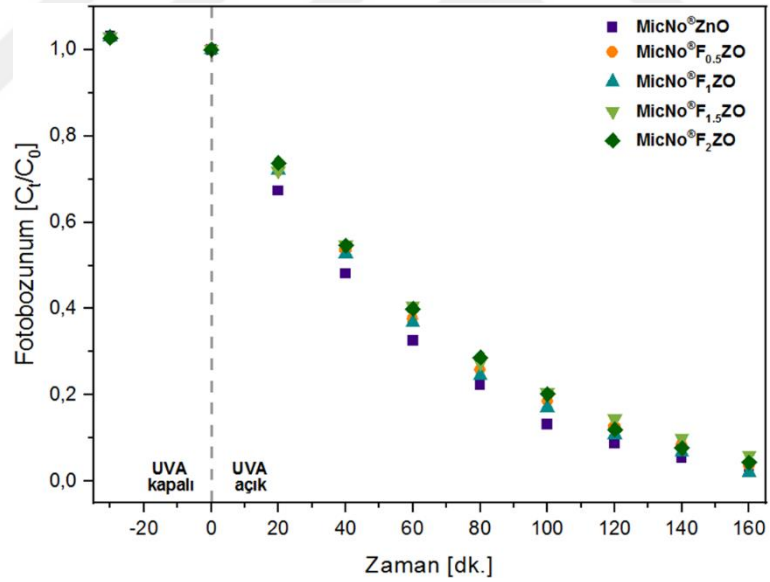
Şekil 6.10'da MicNo[®]ZnO ve MicNo[®]FZO numunelerine ait belirli aralıklarla alınan örneklerin UVA ışınımı maruz kalması sonucu elde edilen 200-800 nm aralığında absorpsiyon değerleri gösterilmektedir. Metilen mavisinin absorpsiyon değerleri karşılaştırma amacıyla verilmiştir. Şekil 6.11'de UVA ışınımı altında bozunumunun zamana karşı $\ln(C_0/C_t)$ grafiğinin eğimi alınarak Şekil 6.13'da ağırlıkça kompozisyona bağlı olarak reaksiyon hız sabitinin değişimi ve Şekil 6.12'de ise UVA ışınımı altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği verilmiştir.



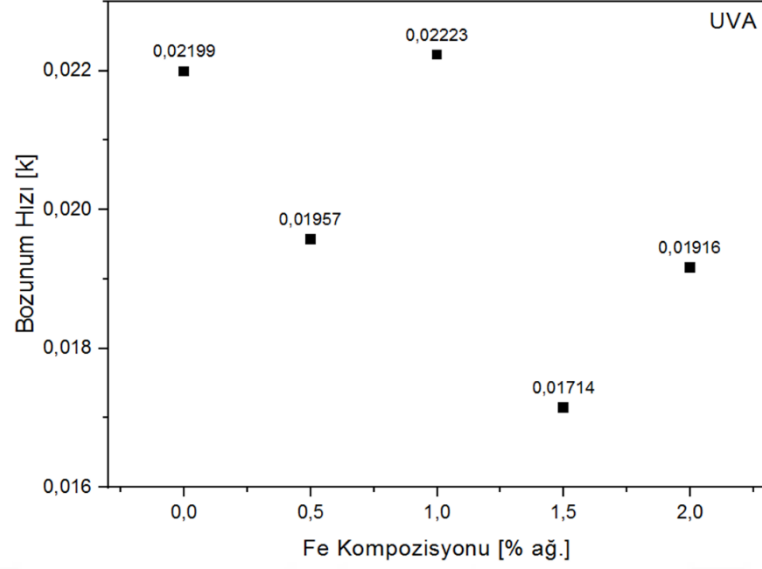
Şekil 6.10. Metilen mavisi çözeltisinin MicNo®ZnO ve ağırlıkça % 0.5, 1, 1.5, 2 Fe katkılı MicNo®ZnO partiküllerinin varlığında UVA etkisi altında absorpsiyon piklerinin zamanla değişimi



Şekil 6.11. MicNo®ZnO ve Fe katkı MicNo®ZnO UVA ışını altında MB bozunumunun zamana karşı $\ln(C_0/C_t)$ grafiği, C_0 başlangıç MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$) ve C_t t zamanındaki MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)

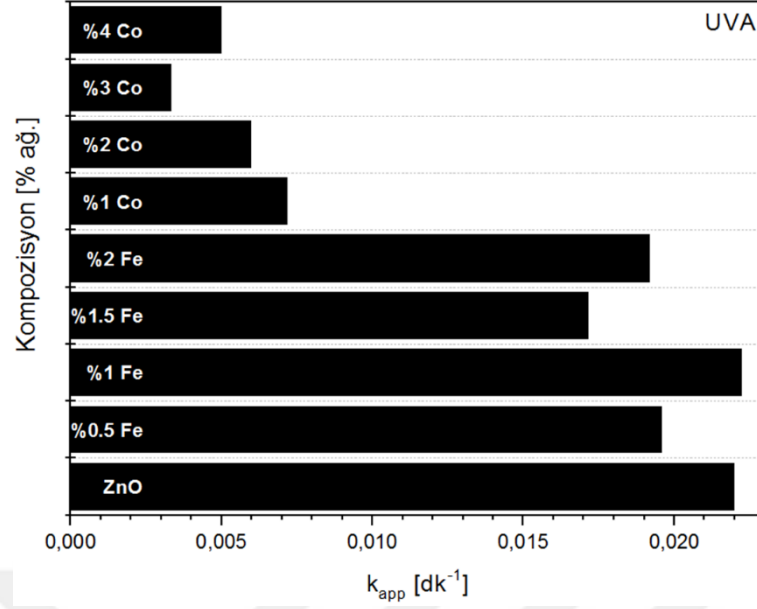


Şekil 6.12. MicNo®ZnO ve Fe katkı MicNo®ZnO UVA ışını altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği, C_0 başlangıç MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$) ve C_t t zamanındaki MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)



Şekil 6.13. *MicNo® ZnO ve Fe katkılı MicNo® ZnO UVA ışınımı altında MB bozunum reaksiyon hız sabitinin kompozisyon ile değişim grafiği*

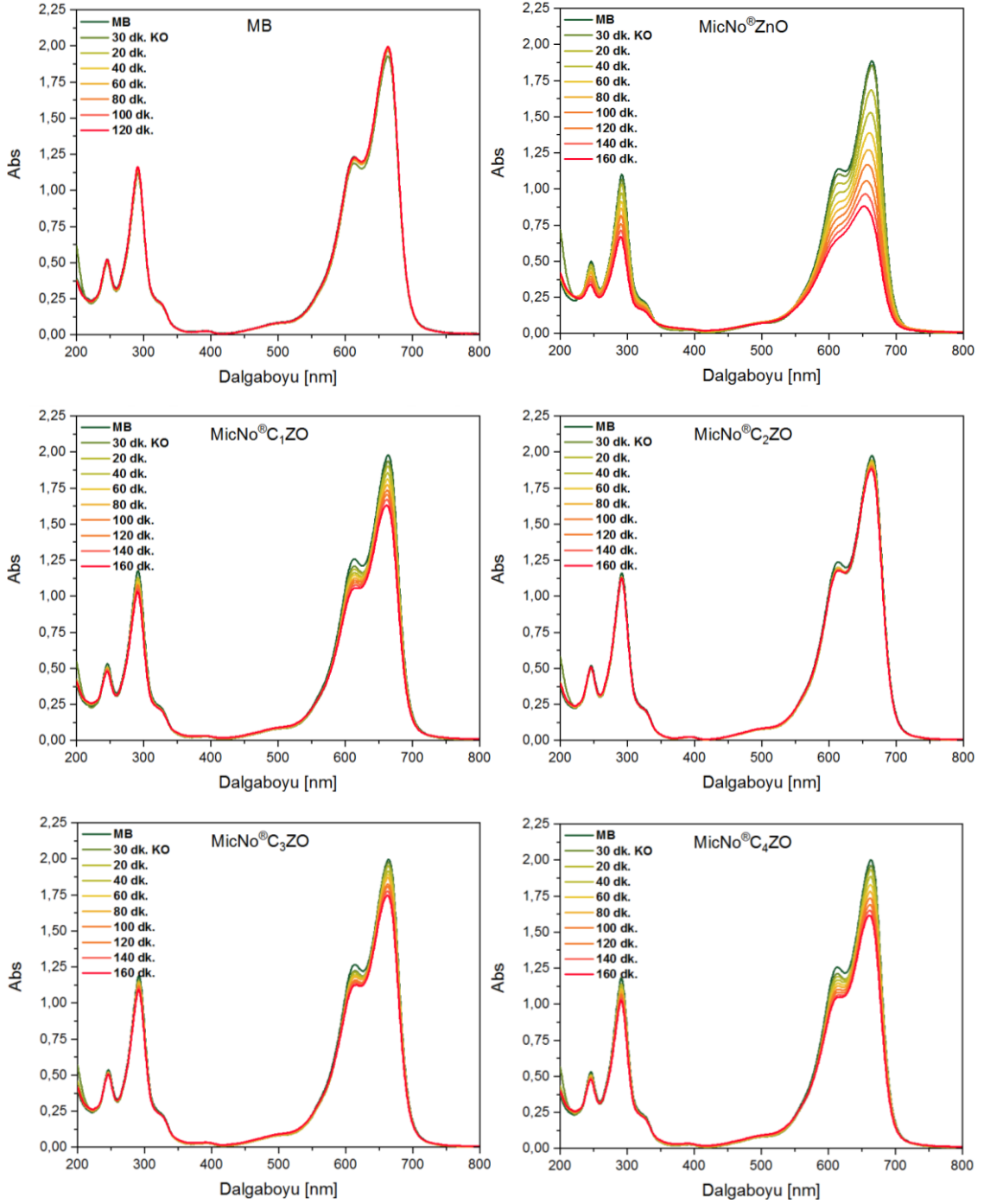
Elde edilen veriler incelendiğinde; Şekil 6.14'te verilen UVA ışınımı altında MB fotobozunum hız sabitinin kompozisyona göre değişim grafiğinde; MicNo® ZnO'e ait reaksiyon hız sabiti 0.02199 dk^{-1} iken; bu değer MicNo® FZO içerisinde MicNo® F_{1.5}ZO'da en küçük değere 0.01714 dk^{-1} 'e, MicNo® CZO içerisinde ise MicNo® C₃ZO numunesinde reaksiyon hız sabitinin tüm örnekler içerisinde en küçük değerine 0.00333 dk^{-1} düşmüştür. Bu sonuç UVA etkisi altında reaksiyon hız sabitlerinde MicNo® ZnO baz alındığında; MicNo® FZO numuneleri içerisinde MicNo® F_{1.5}ZO numunesinde ~% 22 oranında bir azalma varken, MicNo® CZO numunelerinden MicNo® C₃ZO numunesinde ~% 85 oranında bir azalma olduğunu söyleyebiliriz.



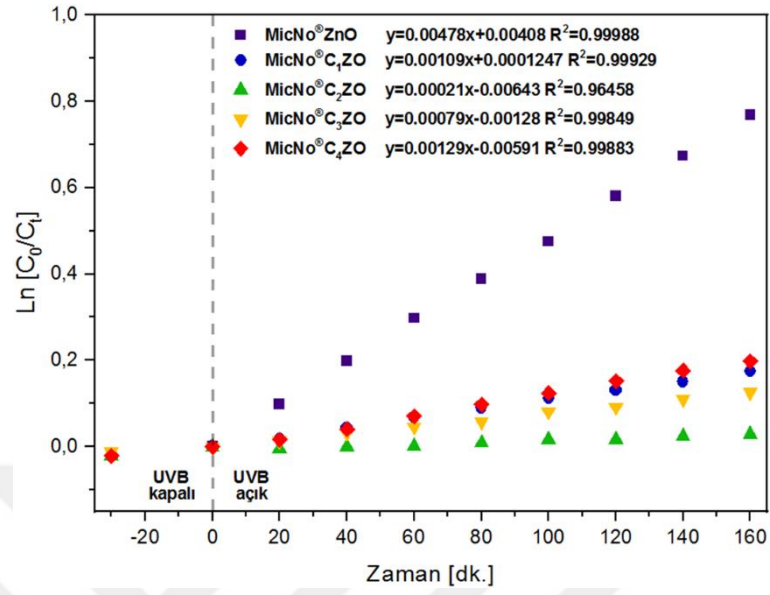
Şekil 6.14. *MicNo[®]ZnO, FZO ve CZO MicNo[®]'nun UVA etkisi altında MB fotobozunum hız sabitinin kompozisyona bağlı değişimi*

Şekil 6.15’de MicNo[®]ZnO ve MicNo[®]CZO numunelerine ait belirli aralıklarla alınan örneklerin UVB ışınımı maruz kalması sonucu elde edilen 200-800 nm aralığında absorpsiyon değerleri gösterilmektedir. Metilen mavisinin absorpsiyon değerleri karşılaştırma amacıyla verilmiştir. Şekil 6.16’de UVB ışınımı altında bozunumunun zamana karşı $\ln(C_0/C_t)$ grafiğinin eğimi alınarak Şekil 6.18’de ağırlıkça kompozisyona bağlı olarak reaksiyon hız sabitinin değişimi ve Şekil 6.17’de ise UVB ışınımı altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği verilmiştir.

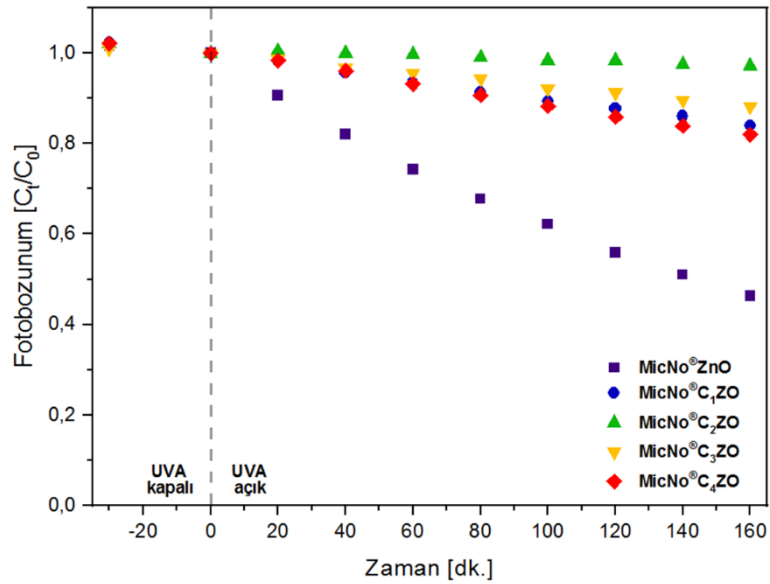
6.6. UVB Işınımlı Altında Fotokatalitik Aktivitelerin Belirlenmesi



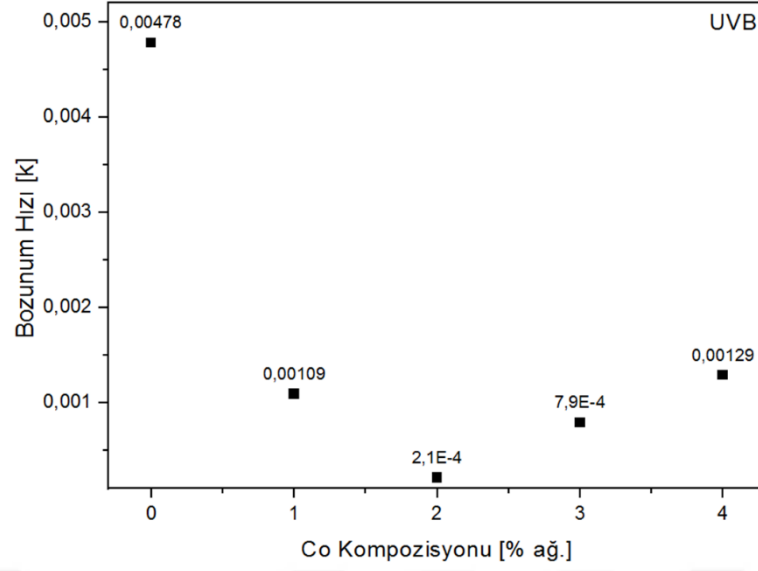
Şekil 6.15. Metilen mavisi çözeltisinin MicNo®ZnO ve ağırlıkça % 1, 2, 3, 4 Co katkılı MicNo®ZnO partiküllerinin varlığında UVB etkisi altında absorpsiyon piklerinin zamanla değişimi



Şekil 6.16. MicNo®ZnO ve Co katkılı MicNo®ZnO UVB ışınımlı altında MB bozunumunun zamana karşı $\ln (C_t/C_0)$ grafiği, C_0 başlangıç MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$) ve C_t t zamanındaki MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)

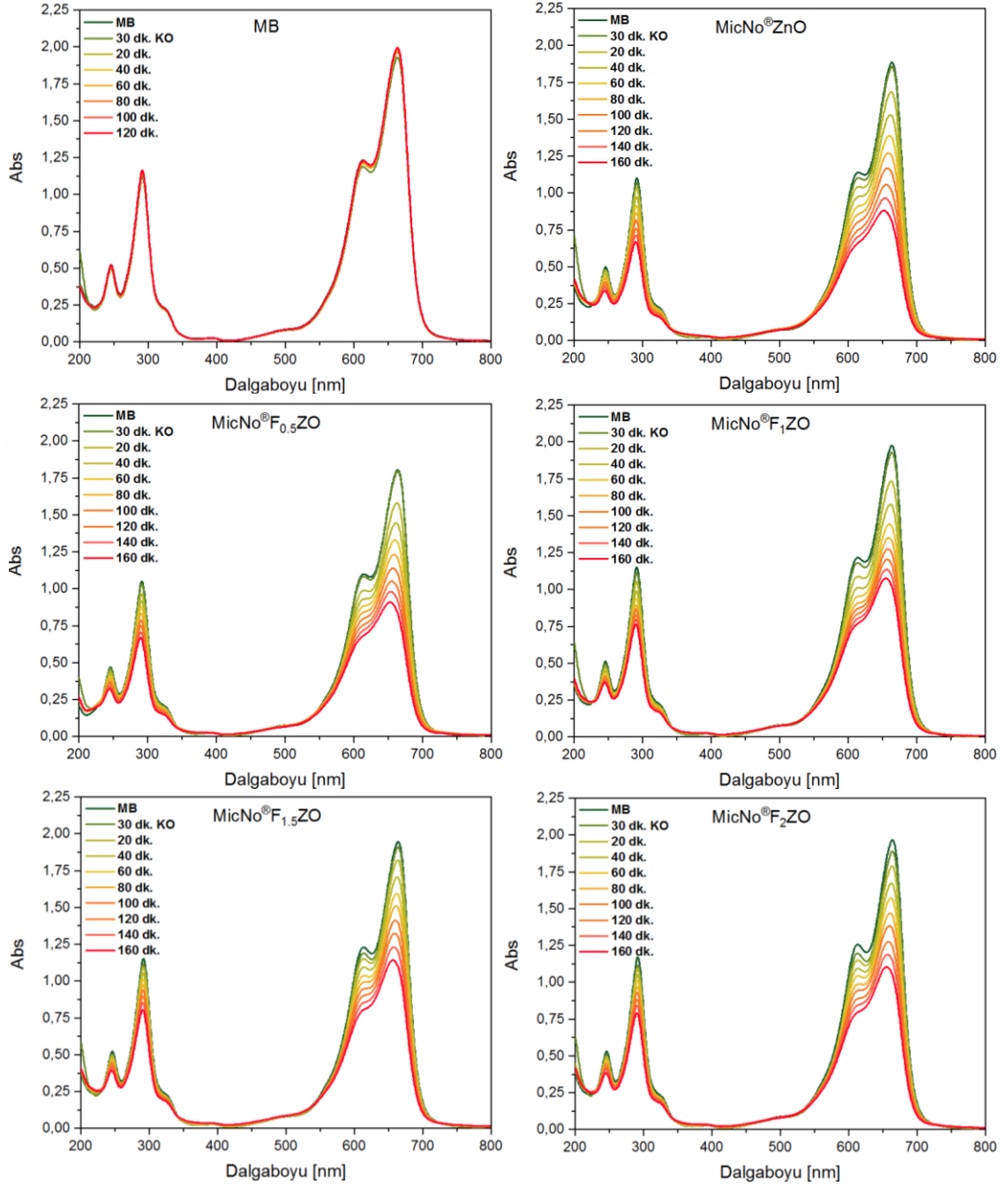


Şekil 6.17. MicNo®ZnO ve Co katkılı MicNo®ZnO UVB ışınımlı altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği, C_0 Başlangıç MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$) ve C_t t zamandaki MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)

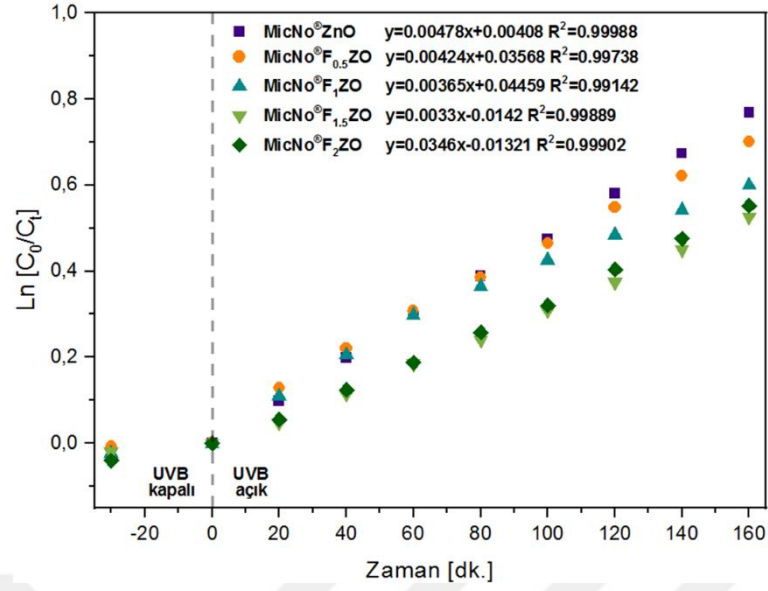


Şekil 6.18. *MicNo[®]ZnO ve Co katkılı MicNo[®]ZnO UVB ışınımı altında MB bozunum reaksiyon hız sabitinin kompozisyon ile değişim grafiği*

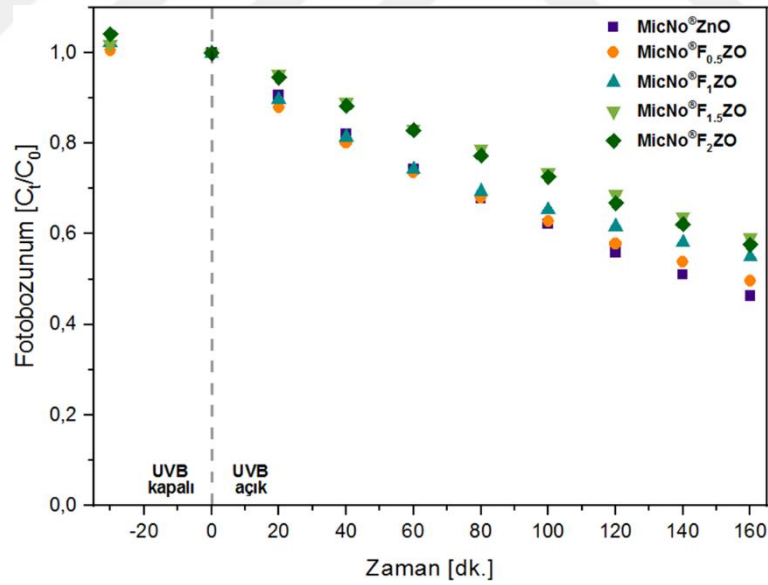
Şekil 6.19’da MicNo[®]ZnO ve MicNo[®]FZO numunelerine ait belirli aralıklarla alınan örneklerin UVB ışınımı maruz kalması sonucu elde edilen 200-800 nm aralığında absorpsiyon değerleri gösterilmektedir. Metilen mavisinin absorpsiyon değerleri karşılaştırma amacıyla verilmiştir. Şekil 6.20’de UVB ışınımı altında bozunumunun zamana karşı $\ln(C_0/C_t)$ grafiğinin eğimi alınarak Şekil 6.22’de ağırlıkça kompozisyona bağlı olarak reaksiyon hız sabitinin değişimi ve Şekil 6.21’de ise UVB ışınımı altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği verilmiştir.



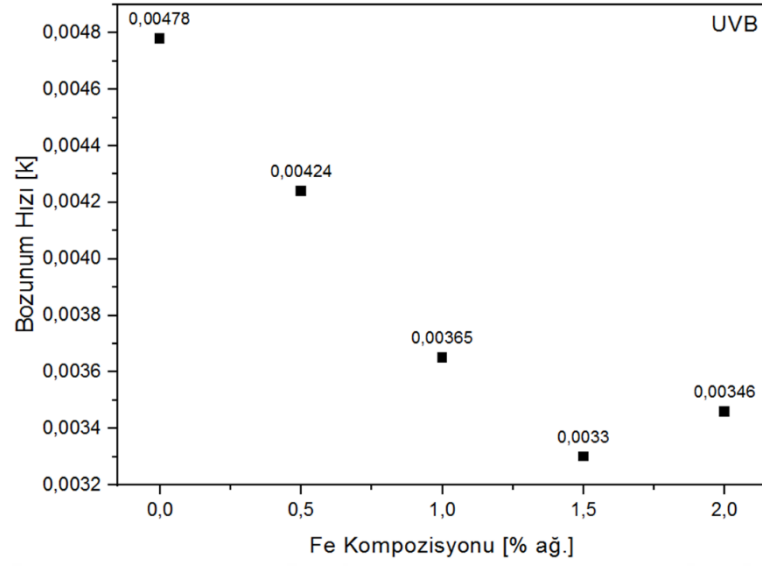
Şekil 6.19. Metilen mavisi çözeltisinin MicNo®ZnO ve ağırlıkça % 0.5, 1, 1,5, 2 Fe katkılı MicNo®ZnO partiküllerin varlığında UVB etkisi altında absorpsiyon piklerinin zamanla değişimi



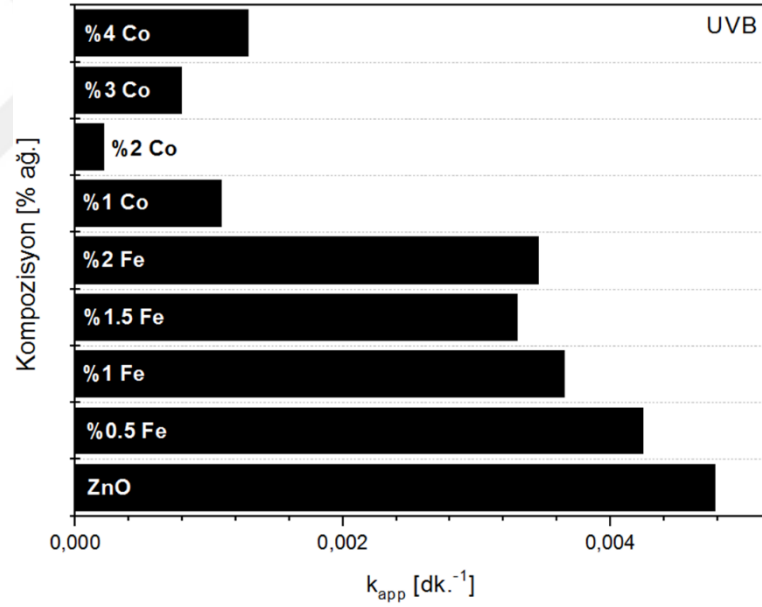
Şekil 6.20. MicNo®ZnO ve Fe katkıları ile UVB ışını altında MB bozunumunun zamana karşı $\ln(C_t/C_0)$ grafiği, C_0 başlangıç MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$) ve C_t t zamanındaki MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)



Şekil 6.21. MicNo®ZnO ve Fe katkıları ile UVB ışını altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği, C_0 başlangıç MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$) ve C_t t zamanındaki MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)



Şekil 6.22. *MicNo[®]ZnO* ve *Fe* katkılı *MicNo[®]ZnO* UVB ışınımı altında MB bozunum reaksiyon hız sabitinin kompozisyon ile değişim grafiği



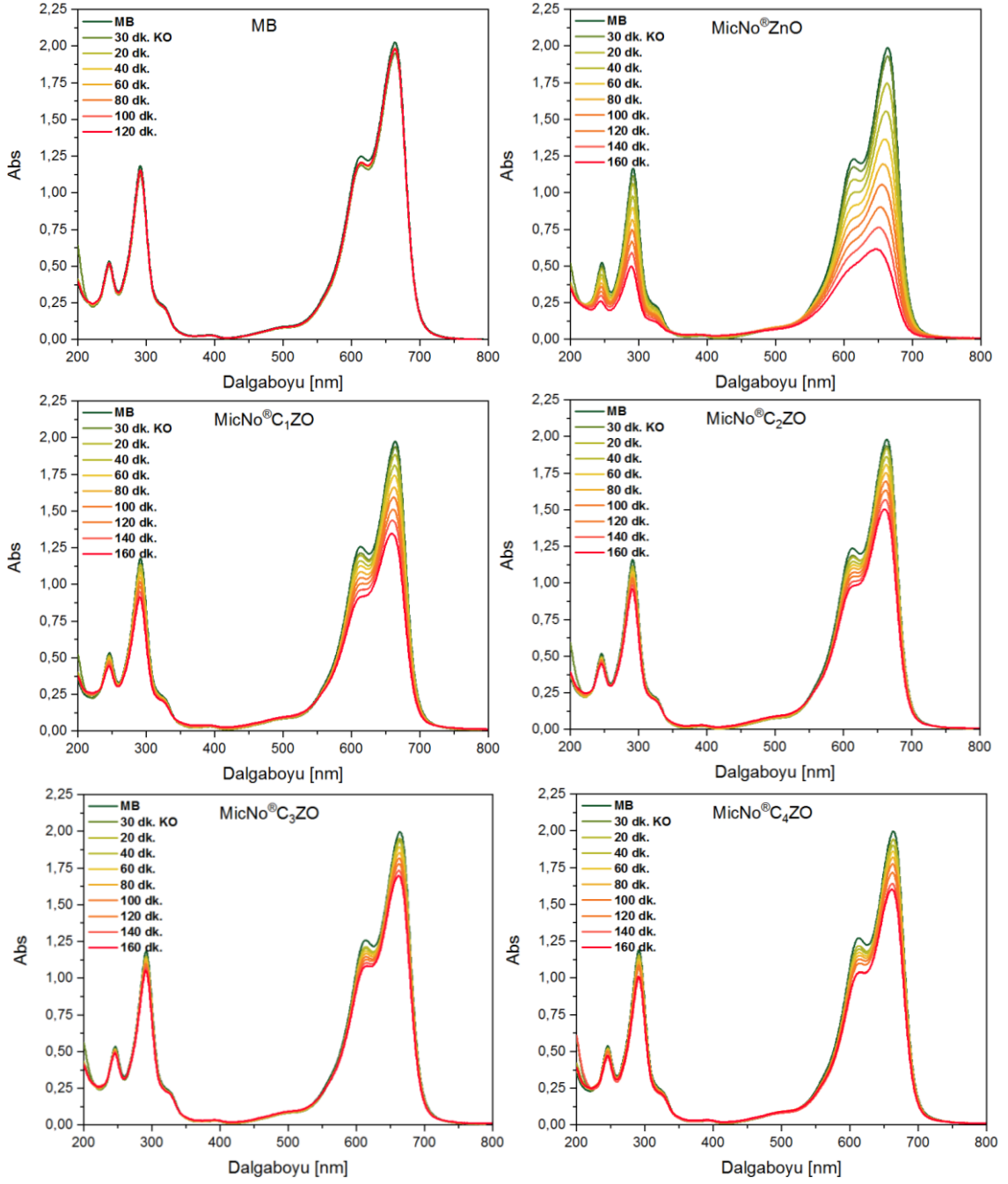
Şekil 6.23. *MicNo[®]ZnO*, *FZO* ve *CZO MicNo[®]*'nun UVB etkisi altında MB fotobozunum hız sabitinin kompozisyona bağlı değişimi

Elde edilen veriler incelendiğinde; Şekil 6.23'te verilen UVB ışınımı altında MB fotobozunum hız sabitinin kompozisyona göre değişim grafiğinde; *MicNo[®]ZnO*'e ait reaksiyon hız sabiti 0.00478 dk^{-1} iken; bu değer *MicNo[®]FZO* içerisinde *MicNo[®]F₁₅ZO*'da en küçük değere 0.0033 dk^{-1} 'e, *MicNo[®]CZO* içerisinde ise; *MicNo[®]C₁ZO* numunesinde reaksiyon hız sabitinin tüm örnekler içerisinde en küçük değerine $0,00109 \text{ dk}^{-1}$ düşmüştür. Bu sonuç UVB etkisi altında reaksiyon hız sabitlerinde

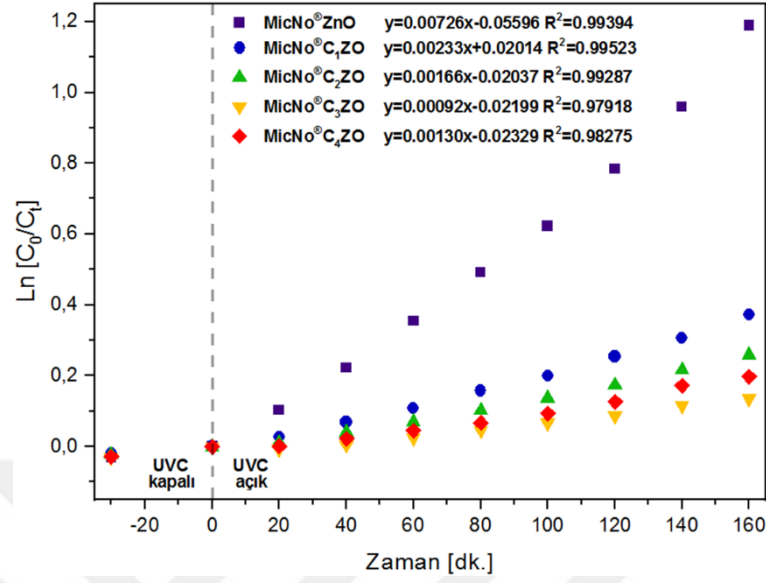
MicNo[®]ZnO baz alındığında; MicNo[®]FZO numuneleri içerisinde MicNo[®]F_{1.5}ZO numunesinde ~%31 oranında bir azalma varken, MicNo[®]CZO numunelerinden MicNo[®]C₁ZO numunesinde ~%77 oranında bir azalma olduğunu söyleyebiliriz.

Şekil 6.24’de MicNo[®]ZnO ve MicNo[®]CZO numunelerine ait belirli aralıklarla alınan örneklerin UVC ışınımı maruz kalması sonucu elde edilen 200-800 nm aralığında absorpsiyon değerleri gösterilmektedir. Metilen mavisinin absorpsiyon değerleri karşılaştırma amacıyla verilmiştir. Şekil 6.25’de UVC ışınımı altında bozunumunun zamana karşı $\ln(C_0/C_t)$ grafiğinin eğimi alınarak Şekil 6.27’de ağırlıkça kompozisyona bağlı olarak reaksiyon hız sabitinin değişimi ve Şekil 6.26’de ise UVC ışınımı altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği verilmiştir.

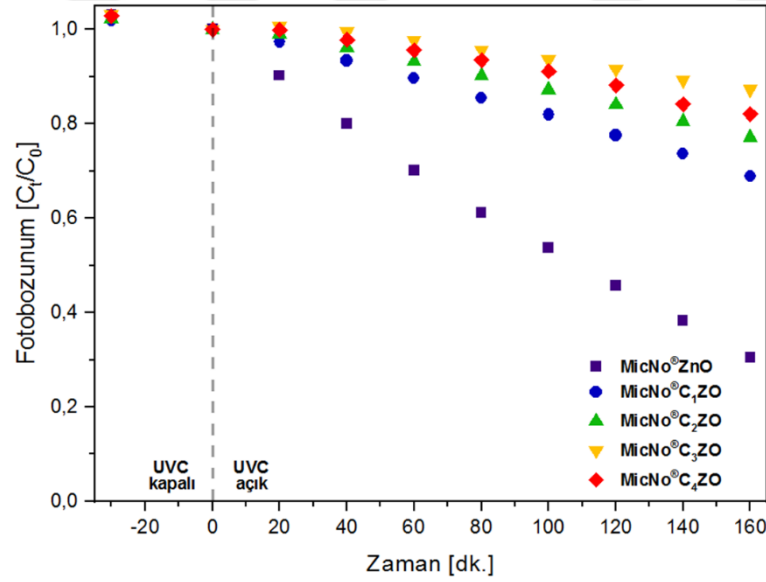
6.7. UVC Işını Altında Fotokatalitik Aktivitenin Belirlenmesi



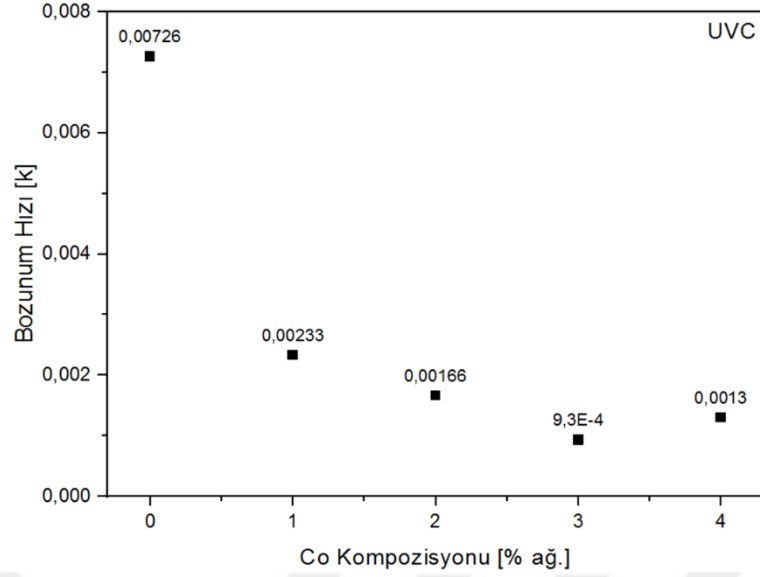
Şekil 6.24. Metilen mavisi çözeltisinin MicNo®ZnO ve ağırlıkça % 1, 4 Co katkılı MicNo®ZnO partiküllerin varlığında UVC etkisi altında absorpsiyon piklerinin zamanla değişimi



Şekil 6.25. MicNo[®]ZnO ve Co katkılı MicNo[®]ZnO UVC ışını altında MB bozunumunun zamana karşı $\ln(C_t/C_0)$ grafiği, C_0 başlangıç MB konsantrasyonu (mg.L^{-1}) ve C_t t zamanındaki MB konsantrasyonu (mg.L^{-1})

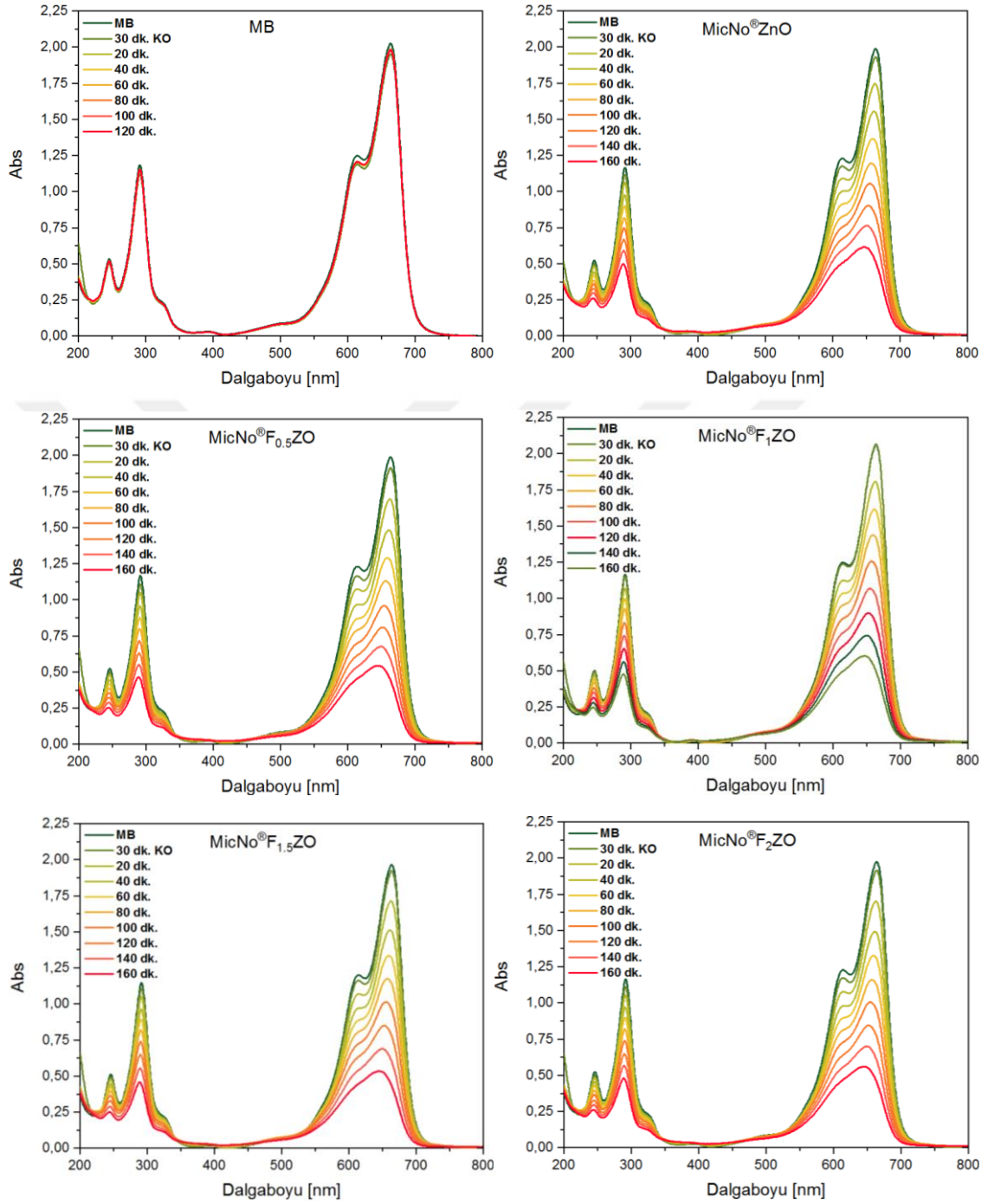


Şekil 6.26. MicNo[®]ZnO ve Co katkılı MicNo[®]ZnO UVC ışını altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği, C_0 Başlangıç MB konsantrasyonu (mg.L^{-1}) ve C_t zamandaki MB konsantrasyonu (mg.L^{-1})

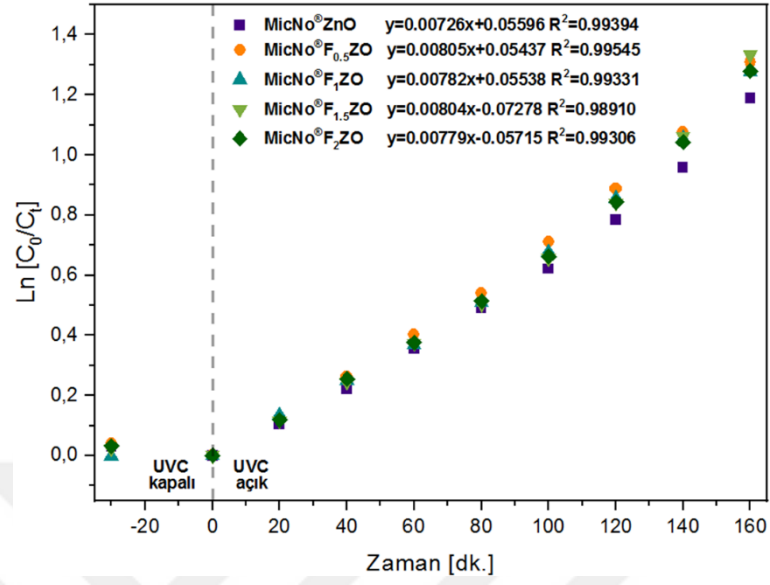


Şekil 6.27. *MicNo[®]ZnO ve Co katkılı MicNo[®]ZnO UVC ışınımı altında MB bozunum reaksiyon hız sabitinin kompozisyon ile değişim grafiği*

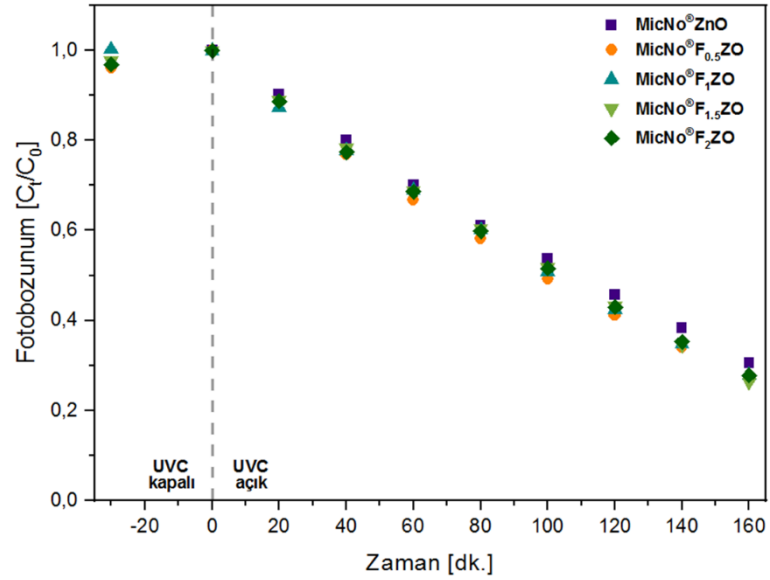
Şekil 6.28’de MicNo[®]ZnO ve MicNo[®]FZO numunelerine ait belirli aralıklarla alınan örneklerin UVC ışınımı maruz kalması sonucu elde edilen 200-800 nm aralığında absorpsiyon değerleri gösterilmektedir. Metilen mavisinin absorpsiyon değerleri karşılaştırma amacıyla verilmiştir. Şekil 6.29’de UVC ışınımı altında bozunumunun zamana karşı $\ln(C_0/C_t)$ grafiğinin eğimi alınarak Şekil 6.31’de ağırlıkça kompozisyona bağlı olarak reaksiyon hız sabitinin değişimi ve Şekil 6.30’de ise UVC ışınımı altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği verilmiştir.



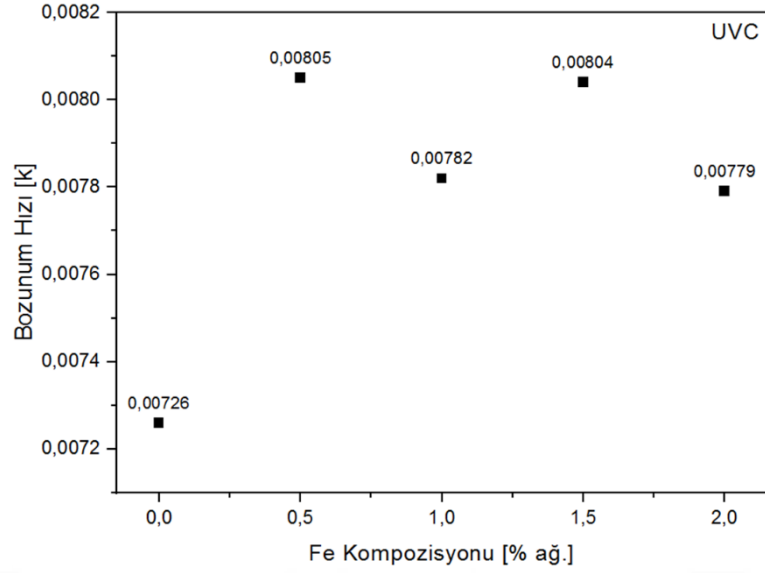
Şekil 6.28. Metilen mavisi çözeltisinin MicNo®ZnO ve ağırlıkça % 0.5, 1, 1.5, 2 Fe katkılı MicNo®ZnO partiküllerinin varlığında UVC etkisi altında absorpsiyon piklerinin zamanla değişimi



Şekil 6.29. MicNo®ZnO ve Fe katkıli MicNo®ZnO UVC ışınımlı altında MB bozunumunun zamana karşı $\ln(C_0/C_t)$ grafiği, C_0 başlangıç MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$) ve C_t t zamanındaki MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)

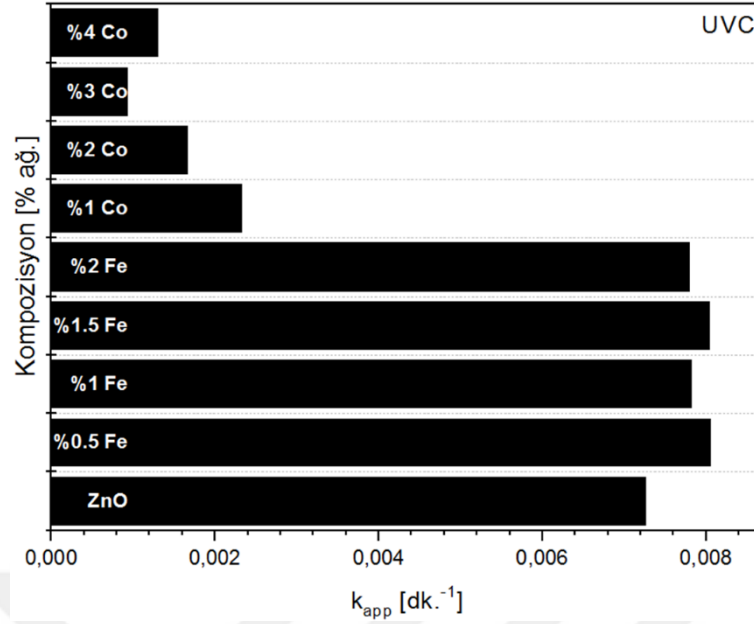


Şekil 6.30. MicNo®ZnO ve Fe katkıli MicNo®ZnO UVC ışınımlı altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği, C_0 Başlangıç MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$) ve C_t t zamandaki MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)



Şekil 6.31. *MicNo[®]ZnO ve Fe katkılı MicNo[®]ZnO UVC ışınımı altında MB bozunum reaksiyon hız sabitinin kompozisyon ile değişim grafiği*

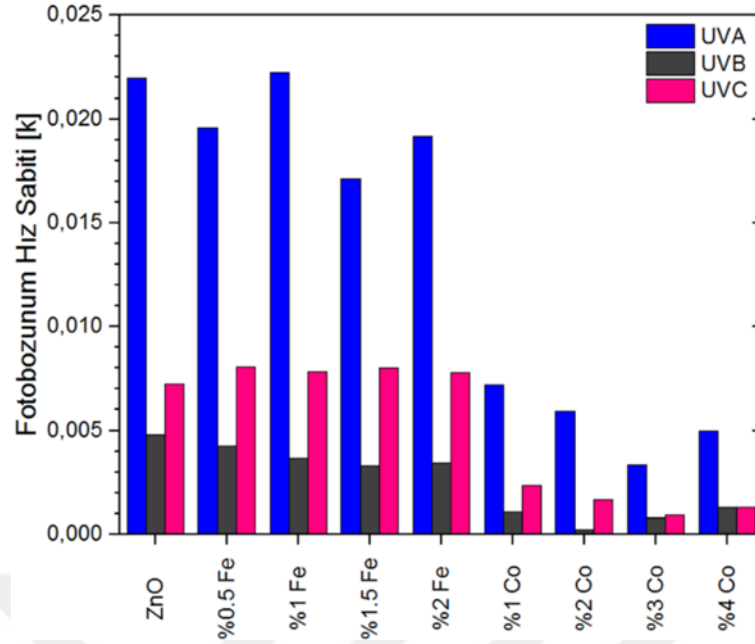
Elde edilen veriler incelendiğinde; Şekil 6.32’de verilen UVC ışınımı altında MB fotobozunum hız sabitinin kompozisyona göre değişim grafiğinde; MicNo[®]ZnO’ e ait reaksiyon hız sabiti 0.00726 dk⁻¹ iken; bu değer MicNo[®]FZO içerisinde MicNo[®]F_{0.5}ZO’de en büyük değere 0.00805 dk⁻¹ ‘e, MicNo[®]CZO içerisinde ise; MicNo[®]C₄ZO numunesinde reaksiyon hız sabitinin tüm örnekler içerisinde en küçük değerine 0.00130 dk⁻¹ düşmüştür. Bu sonuç UVC etkisi altında reaksiyon hız sabitlerinde MicNo[®]ZnO baz alındığında; MicNo[®] FZO numuneleri içerisinde MicNo[®]F_{0.5}ZO numunesinde ~% 11 oranında bir artış meydana gelirken, MicNo[®] CZO numunelerinden MicNo[®]C₄ZO numunesinde ~% 82 oranında bir azalma olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 6.32. MicNo[®]ZnO, FZO ve CZO MicNo[®]'nun UVC etkisi altında MB fotobozunum hız sabitinin kompozisyona bağlı değişimi

Solvotermal yöntem ile üretilen tüm numunelerin kompozisyona ve katkı elementine bağlı olarak UV_{A/B/C} ışınımı altında fotobozunum hız sabitleri Şekil 6.33' de verilmiştir. UV_A etkisi altında tüm numuneleri kendi içerisinde değerlendirdiğimizde en yüksek fotobozunum hız sabiti değerlerine, UV_B etkisi altında ise; tüm numuneleri kendi içerisinde değerlendirdiğimizde en düşük fotobozunum hız sabiti değerlerine ulaşılmıştır.

Tüm numuneler arasında 30 dk. karanlık ortam ve 160 dk. UV_{A/B/C} ışınımı altında en düşük fotokatalitik aktivite performansı bakımından MB bozunum hızını saf MicNo[®]ZnO referans numunesine göre MicNo[®]C₃ZO numunesi UV_A ışınımı altında ~%85, UV_B ışınımı altında ~%84 ve UV_C ışınımı altında ~%87 oranında yavaşlattığını söyleyebiliriz. Bu sonuç ile birlikte fotokatalitik aktiviteyi azaltma bakımından MicNo[®]C₃ZO numunesinde verimli sonuçlar alınmıştır. Ayrıca en düşük fotokatalitik aktivite gösteren numuneleri sıraladığımızda Co katkılı MicNo[®]ZnO partiküllerinin daha verimli olduğunu söyleyebiliriz ve MicNo[®]C₃ZO < MicNo[®]C₁ZO < MicNo[®]C₂ZO < MicNo[®]C₄ZO arasındaki ilişki ile Rietveld yapısal arıtmadan elde edilen kristal hacimleri arasında 47,6193 Å³ < 47,6372 Å³ < 47,6581 Å³ < 49,0581 Å³ uygun bir bağlantı kurabiliriz. Sonuç olarak kristal kafes yapısında meydana gelen deformasyon hacimsel küçülme fotokatalitik aktivite ile doğrudan bir ilişkiye sahiptir.



Şekil 6.33. *MicNo[®]ZnO, FZO ve CZO MicNo[®]'nin UV_A-UV_B-UV_C etkisi altında MB fotobozunum hız sabitinin kompozisyona bağlı değişimi*

Yüzey alanı ve tane boyutunun etkisi, pH, sıcaklık, katalizör miktarı, katkı etkisi, organik madde konsantrasyonu, UV ışın kaynağı (UV_A, UV_B, UV_C) ve şiddeti, O₂ kısmi basıncı fotokatalitik aktiviteyi etkileyen parametreler arasındadır. Katalizör yüzeyine gönderilen fotonların absorblanan miktarı, e⁻ ve h⁺ yeniden birleşmeleri ve yüzeydeki aktif kısımların miktarı önem arz etmektedir.

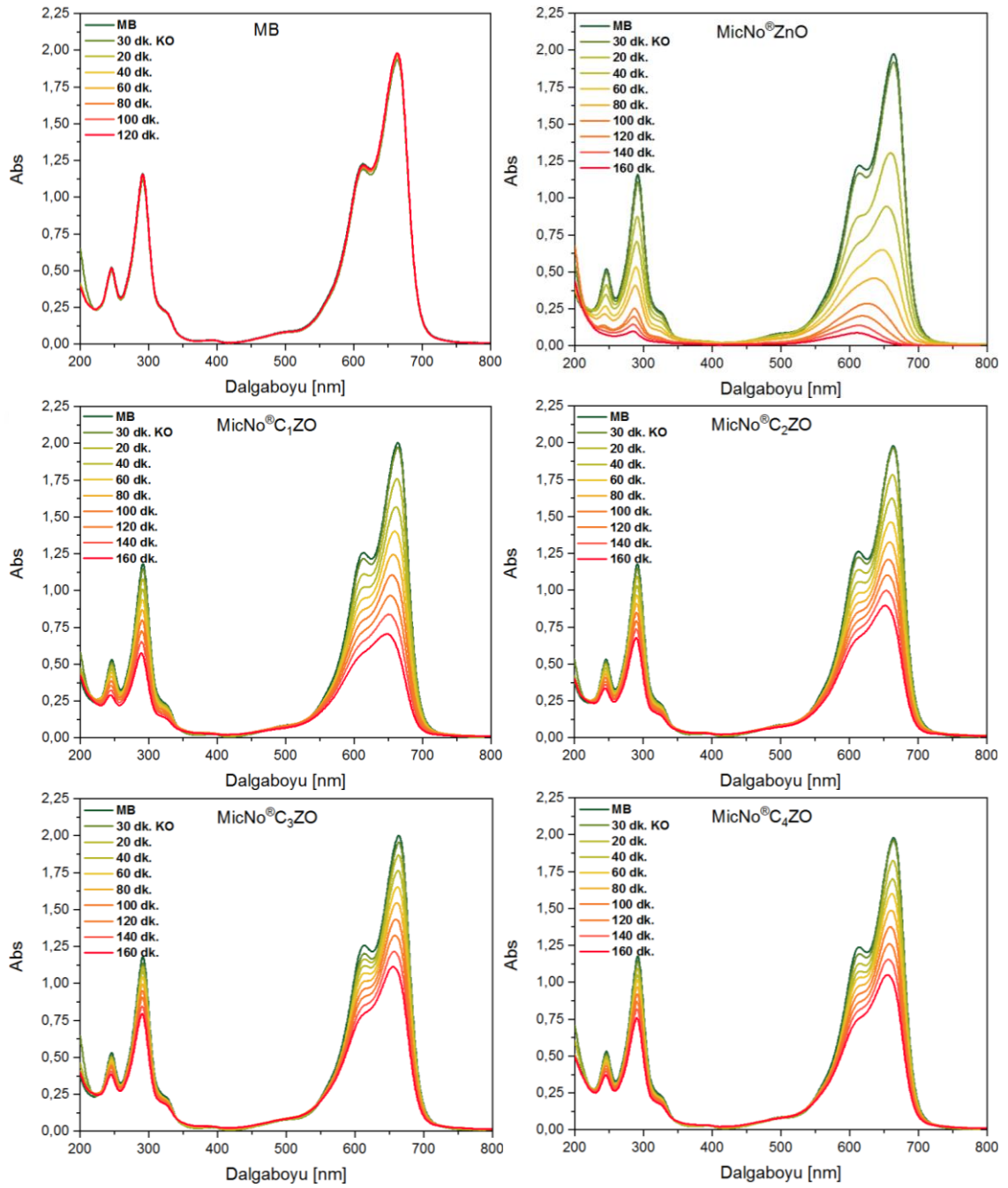
6.8. MicNo[®]-ZnO Fotokatalitik Aktivite Mekanizmasının Açıklanması Üzerine Yapılan Çalışmalar

Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen parametreler arasından numunelerin farklı yüzey alanlarına sahip olması nedeniyle etki eden yüzey alanı bir değerde sabit tutularak fotokatalitik aktivite mekanizmasında yüzey alanı ve katkılama parametrelerinden hangisinin daha baskın olduğunu görmek amacıyla aynı çözelti hacminde farklı katalizör miktarlarında numuneler alınarak bir dizi fotokatalitik aktivite deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.1'de 0.1 L çözelti hacminde etki eden yüzey alanı sabit bir değerde olması amacıyla farklı katalizör miktarları kullanılmıştır.

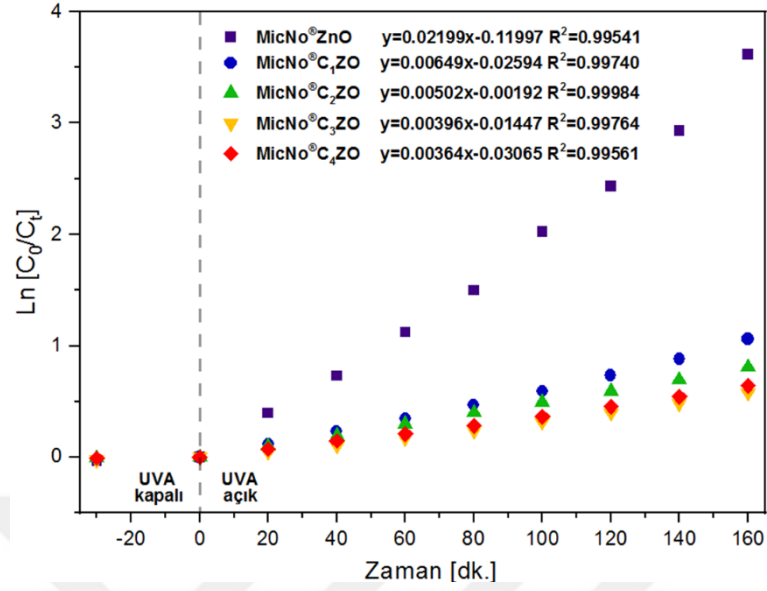
Tablo 6.1. 0.28988 m² etki eden yüzey alanında deneylerde alınması gereken katalizör miktarları

Numune	BET Spesifik Yüzey Alanı [m ² /g]	Katalizör Miktarı [g/L]	Çözelti Hacmi [L]	Etki Eden Yüzey Alanı [m ²]
MicNo [®] ZnO	28,988	0.10000	0,1	0,28988
MicNo [®] C ₁ ZO	23,463	0.12355	0,1	0,28988
MicNo [®] C ₂ ZO	24,050	0,12055	0,1	0,28988
MicNo [®] C ₃ ZO	25,547	0,11350	0,1	0,28988
MicNo [®] C ₄ ZO	25,313	0,11450	0,1	0,28988

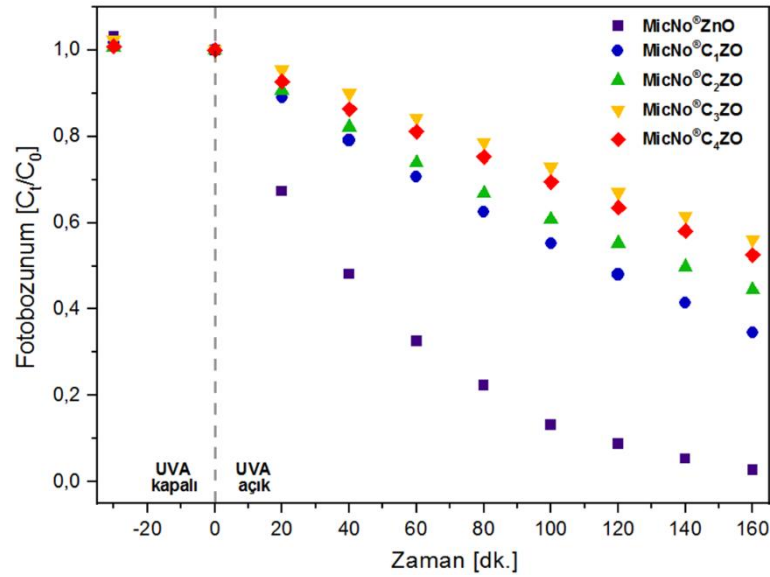
Şekil 6.34’de MicNo[®]ZnO ve MicNo[®]CZO numunelerine ait belirli aralıklarla alınan örneklerin UVA ışınımı maruz kalması sonucu elde edilen 200-800 nm aralığında absorban değerleri gösterilmektedir. Metilen mavisinin absorban değerleri karşılaştırma amacıyla verilmiştir. Şekil 6.35’te UVA ışınımı altında bozunumunun zamana karşı $\ln(C_0/C_t)$ grafiğinin eğimi alınarak Şekil 6.37’de ağırlıkça kompozisyona bağlı olarak reaksiyon hız sabitinin değişimi ve Şekil 6.36’da ise UVC ışınımı altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği verilmiştir.



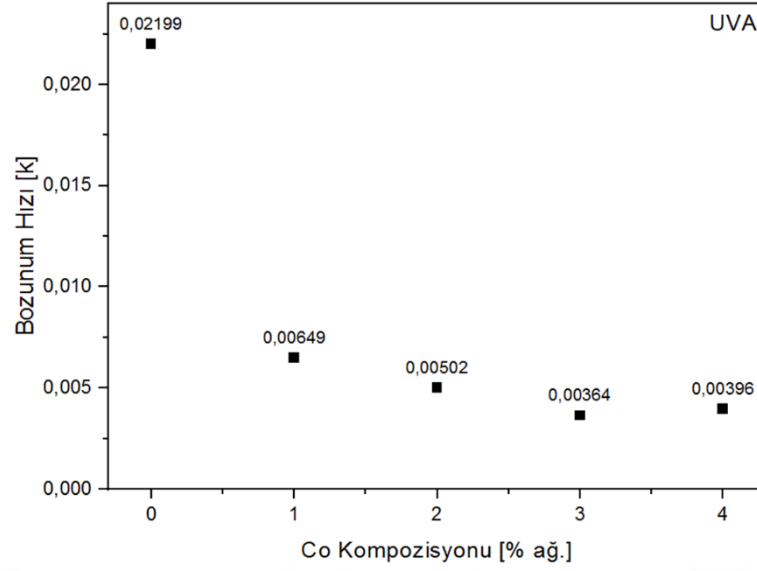
Şekil 6.34. Metilen mavisi çözeltisinin MicNo[®]ZnO ve ağırlıkça % 1, 4 Co katkılı MicNo[®]ZnO partiküllerinin varlığında UVA etkisi altında absorpsiyon piklerinin zaman ile değişimi



Şekil 6.35. MicNo®ZnO ve Co katkılı MicNo®ZnO UVA ışını altında MB bozunumunun zamana karşı $\ln(C_t/C_0)$ grafiği, C_0 başlangıç MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$) ve C_t t zamanındaki MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)

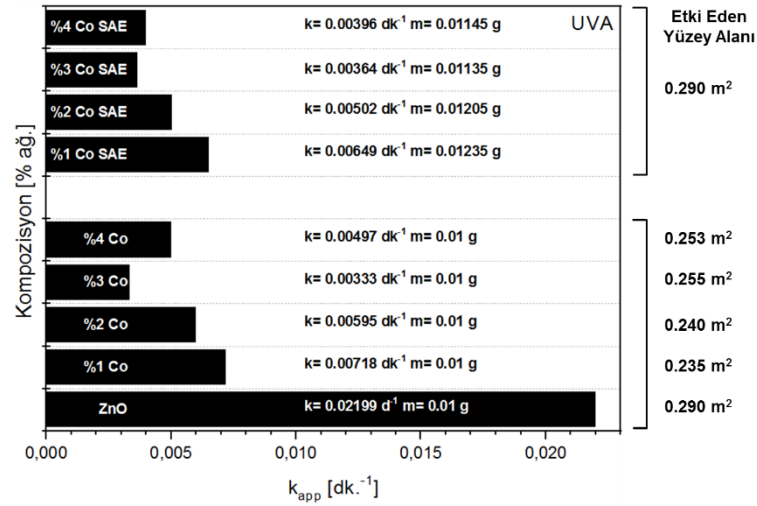


Şekil 6.36. MicNo®ZnO ve Co katkılı MicNo®ZnO UVA ışını altında MB bozunumunun zamana karşı C_t/C_0 grafiği, C_0 Başlangıç MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$) ve C_t t zamandaki MB konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$)



Şekil 6.37. *MicNo[®]ZnO* ve *Co* katkılı *MicNo[®]ZnO* UVA ışınımı altında MB bozunum reaksiyon hız sabitinin kompozisyon ile değişim grafiği

MicNo[®]ZnO'in fotokatalitik aktivite mekanizmasını incelemek amacıyla UVA ışınımı altında MB fotobozunum hız sabitinin etki eden yüzey alanı sabit tutularak kompozisyona bağlı değişim grafiği Şekil. 6.38'de sunulmuştur. *MicNo[®]ZnO* numunesine ait fotobozunum hız sabiti değeri karşılaştırma amaçlı olarak verilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde; 0.28988 m² etki eden sabit yüzey alanına sahip numunelerde katalizör miktarı fazla olması sonucunda *MicNo[®]C₁ZO* ve *MicNo[®]C₂ZO* numunelerinde bir miktar azalma meydana gelirken, *MicNo[®]C₃ZO* numunesinde ise; hafif bir artış meydana gelmektedir.





Şekil 6.38. *MicNo[®]ZnO* ve *CZO MicNo[®]*'nun UVA etkisi altında mb fotobozunum hız sabitinin etki eden yüzey alanı sabit tutularak kompozisyona bağlı değişimi

6.9. MicNo[®]CZO Nanopartiküllerin Spektroskopik Analizleri

Co katkılı MicNo[®]ZnO numunelerin hata kimyası ve kimyasal kompozisyonu Al K α (1486.6 eV) anot ve yarı küresel enerji analizöre sahip The Thermo Scientific K-Alpha X-ışınları fotoelektron spektroskopisinde ultra yüksek vakum (10^{-7} mbar) ortamında 100 eV geçiş enerjisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm bağlanma enerjileri numune hazırlama esnasında organik kontaminasyondan dolayı yapıya giren C 1s sinyali 284.8 eV referans alınarak pik enerji ölçümlerinin güvenilirliğini ve izlenebilirliğini artırmak amacıyla kalibrasyon yapılmıştır.

Tablo 6.2’de yapı içerisinde bulunan 3 elemente ait XPS ana bölgeleri, bağlanma enerjileri ve üst üste gelen sinyal bölgeleri fikir sahibi olunmak amacıyla verilmiştir.

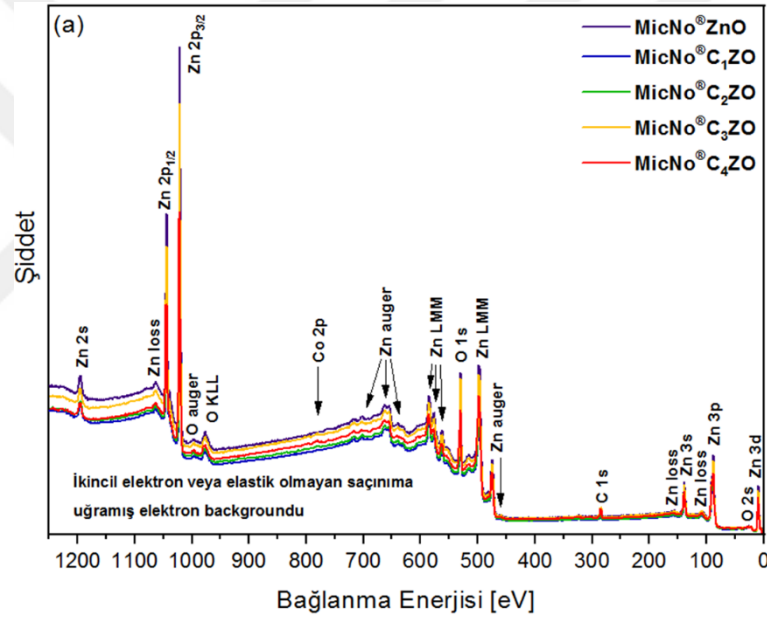
Tablo 6.2. Doğal formlarındaki Zn, O ve Co elementleri için elektron bağlanma enerjileri [38], [39]

 <p>Zn 30 65.38 PERIOD 4, GROUP 12</p>	<p>Elektronik Konfigürasyonu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ Ana XPS bölgesi: Zn 2p Bağlanma Enerjileri: Zn Metali: 1021.7 eV ZnO ~1022 eV Üst üste gelen sinyal bölgeleri: O KLL, V LMM</p>
 <p>Co 27 58.93 PERIOD 4, GROUP 8</p>	<p>Elektronik Konfigürasyonu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ Ana XPS bölgesi: Co 2p Bağlanma Enerjileri: Co Metali: 778.2 eV Co₃O₄: 779.7 eV, CoO: 779.7eV Üst üste gelen sinyal bölgeleri: Co LMM, Ba 3d</p>
 <p>O 8 16.00 PERIOD 2, GROUP 16</p>	<p>Elektronik Konfigürasyonu: $1s^2 2s^2 2p^4$ Ana XPS bölgesi: O 1s Bağlanma Enerjileri: Metal Oksitler: 529-530 eV Organik C-O: 531.5-532 eV, Organik C=O: 533 eV Üst üste gelen sinyal bölgeleri: Na KLL, Sb 3d, Pb 3d, V 2p</p>

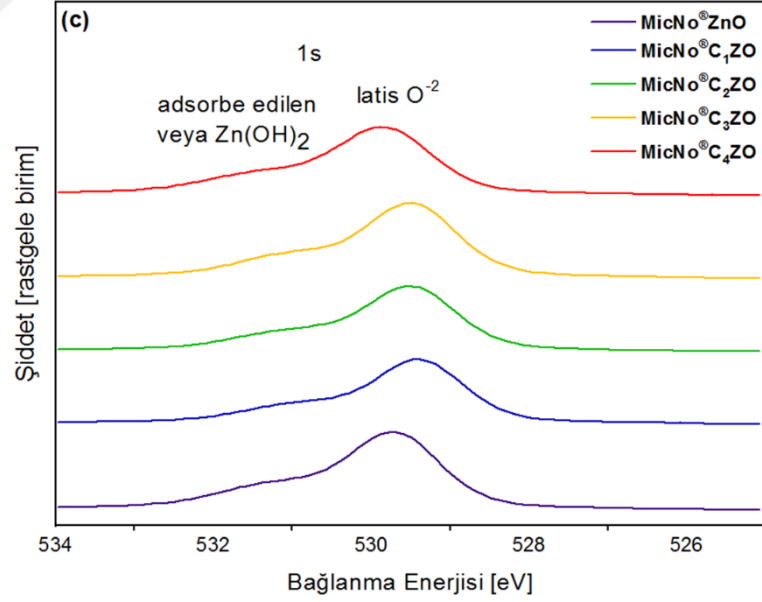
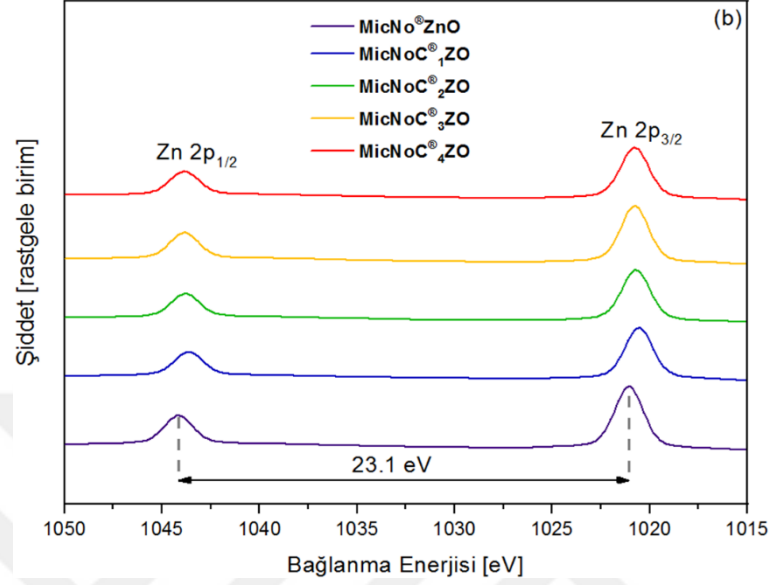
Geniş bir enerji aralığında XPS analizi yapılarak yüzeyden elektron uyarılma şiddetlerinin ölçülmesi ile mevcut her bir elementin analizi ve miktar belirlenebilmektedir. Bu geniş tarama spektrumu analizin genellikle ilk adımıdır. Elde edilen Şekil 6.39 (a) geniş tarama XPS spektrumunda Zn, O ve C'nun yapı içerisinde varlığını destekleyen ana sinyaller ve bu elementlere ait auger sinyalleri yer almaktadır. Geniş tarama analizlerinin Zn, O ve Co yüksek çözünürlüklü bölgesel XPS spektrumu sırasıyla Şekil 6.39 (b), (c) ve (d) de sunulmuştur. Yüksek çözünürlüklü taramalardan

elde edilen Zn ($2p_{3/2}$), Zn ($2p_{1/2}$), O ($1s$) (latis ve kimyasal absorbe edilen oksijen), Co ($2p_{3/2}$) ve Co ($2p_{1/2}$) sinyalleri için bağlanma enerjileri Tablo 6.3'de özetlenmiştir.

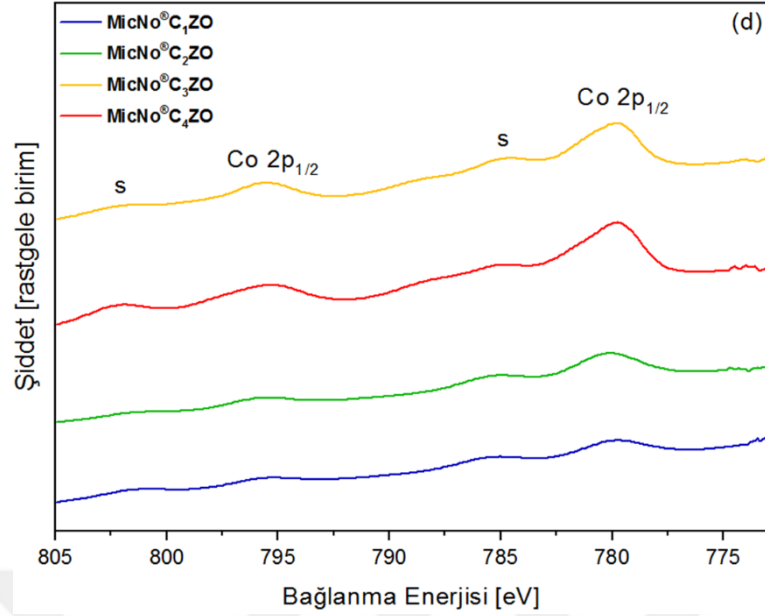
Şekil 6.39 (b)'ye bakıldığında spin ile her bir elektronun yörünge hareketi arasında güçlü bir bağlanma olması nedeniyle Zn ($2p$) sinyali Zn ($2p_{3/2}$) ve Zn ($2p_{1/2}$) olmak üzere 2 simetrik sinyale ayrılmaktadır. Saf MicNo[®]ZnO için Zn'ye ait sinyaller sırasıyla 1021.05 ve 1044.15 eV'da alınmaktadır. Gözlemlenen bağlanma enerjileri farkı 23.1 eV olarak elde edilen bu değer literatür ile uyum göstermektedir[40]. Co miktarı arttıkça MicNo[®] C₁ZO'de saf MicNo[®]ZnO'e göre düşük bağlanma enerjisi göstermektedir. Bu değer Co miktarı arttıkça daha yüksek bağlanma enerjilerine doğru hafif bir kayma meydana gelmektedir.



Şekil 6.39. MicNo[®]ZnO ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo[®]-ZnO (a) geniş tarama XPS spektrumları, (b) Zn ($2p$), (c) O ($1s$) ve (d) Co ($2p$) yüksek çözünürlüklü bölgesel XPS spektrumu [Pikler Co^{+2} ve Co^{+2} shake-up satellite (s olarak etiketlenen) olarak işaretlenmiştir.]



Şekil 6.40. (Devam) MicNo[®]ZnO ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo[®]-ZnO (a) geniş tarama XPS spektrumları, (b) Zn (2p), (c) O (1s) ve (d) Co (2p) yüksek çözünürlüklü bölgesel XPS spektrumu [Pikler Co⁺² ve Co⁺² shake-up satellite (s olarak etiketlenen) olarak işaretlenmiştir.]



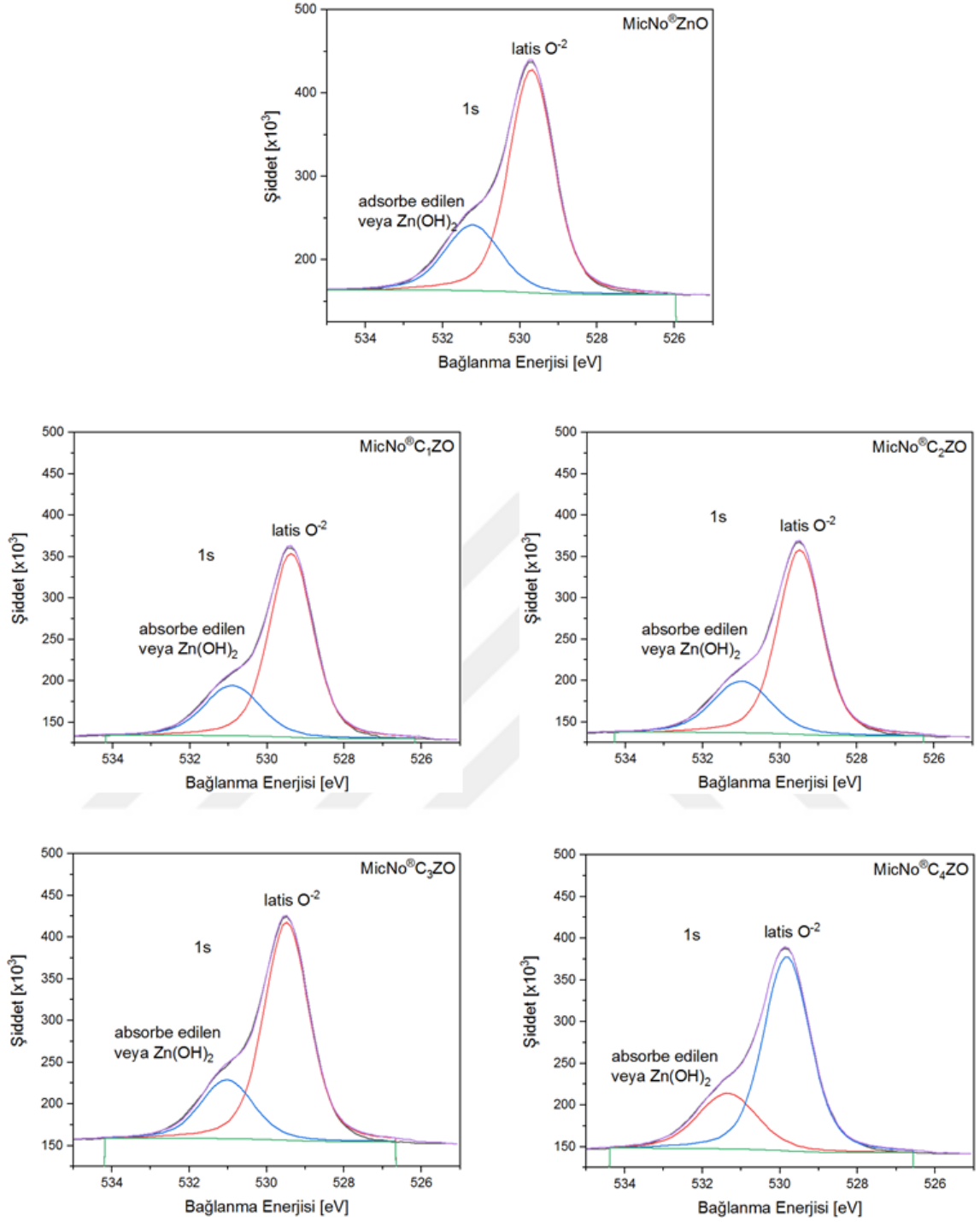
Şekil 6.39. (Devam) MicNo[®]ZnO ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo[®]-ZnO (a) geniş tarama XPS spektrumları, (b) Zn (2p), (c) O (1s) ve (d) Co (2p) yüksek çözünürlüklü bölgesel XPS spektrumu [Pikler Co⁺² ve Co⁺² shake-up satellite (s olarak etiketlenen) olarak işaretlenmiştir.]

Tablo 6.3. Saf ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo[®]ZnO partiküllerin Zn (2p_{3/2}), Zn (2p_{1/2}), O (1s) (latis ve kimyasal absorbe edilen oksijen), Co (2p_{3/2}) ve Co (2p_{1/2}) bağlanma enerjileri (eV)

Numune	Bağlanma Enerjileri (eV)					
	Zn(2p _{3/2})	Zn(2p _{1/2})	O(1s*)	O(1s**)	Co(2p _{3/2})	Co(2p _{1/2})
MicNo [®] ZnO	1021,05	1044,15	529,70	531,23	---	---
MicNo [®] C ₁ ZO	1020,54	1043,63	529,38	530,90	779,94	795,69
MicNo [®] C ₂ ZO	1020,69	1043,80	529,48	530,99	780,20	795,84
MicNo [®] C ₃ ZO	1020,76	1043,86	529,49	531,03	780,49	795,62
MicNo [®] C ₄ ZO	1020,76	1043,86	529,83	531,35	779,54	795,19
*Latis oksijeni						
**Kimyasal absorbe edilen oksijeni göstermektedir						

Şekil 6.39 (c)'de saf ve Co katkılı numunelere ait farklı bağlanma enerji pozisyonlarına sahip iki Gaussian pikleri ile eşleştirilebilen ve içerisinde iki simetrik sinyale ayrılan O (1s)'e ait bir asimetrik sinyal Şekil 6.40'da yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları detaylı bir şekilde gösterilmektedir. Saf ZnO'e ait daha düşük enerjili ve 529.70 eV bağlanma enerjisine sahip pik Zn-O bağlarındaki latis oksijen atomlarına (O⁻²), 531.23 eV bağlanma enerjisine sahip pik ise; daha yüksek bağlanma enerjisine sahip yüzey hidroksil grupları (Zn-OH) gibi kimyasal absorbe edilen oksijen atomlarına atfedilebilir. O (1s) bağlanma enerjileri stokiometrik ZnO için literatürde raporlanan veriler ile uyum sağlamaktadır[41]. Pik altında kalan alanlar incelendiğinde Zn-O

bağlarındaki latis oksijenleri (O^{2-}) % atomik olarak tüm Co katkılı MicNo[®]ZnO numuneleri içinde MicNo[®]C₃ZO numunesinde en yüksek değer olan %75,76 değerine, yüzey hidroksil grupları (Zn-OH) gibi kimyasal absorbe edilen oksijen atomları ise yine tüm Co katkılı MicNo[®]ZnO numuneleri içinde MicNo[®]C₃ZO numunesinde en düşük değer olan %24,24 değerine ulaşmıştır ve bu numunede daha az O boşluğu olduğunu göstermektedir. Tablo 13'de MicNo[®]ZnO ve MicNo[®]CZO numunelerine ait latis ve kimyasal adsorbe edilen oksijen yüzdeleri verilmiştir. Yüzeyde bulunan hidroksil gruplarının (-OH) varlığı reaktif olmaları nedeniyle fotokatalitik aktivite için önem taşımaktadır. Yapı içerisinde OH hidroksil gruplarının % atomik olarak diğerlerine göre az miktarda bulunması fotokatalitik aktiviteyi düşürmektedir. XPS analizi ile alınan sonuçlar fotokatalitik aktivite analizlerinden alınan sonuçları desteklemektedir. Co miktarı arttıkça MicNo[®]C₁ZO'de saf MicNo[®]ZnO'e göre düşük bağlanma enerjisi göstermektedir. Bu değer Co miktarı arttıkça daha yüksek bağlanma enerjilerine doğru hafif bir kayma gerçekleşmektedir. Zn (2p) ve O (1s) bağlanma enerjileri %1 Co katkısı ile azalmış ancak %1'den %4 Co katkılı numuneye doğru gidildikçe bağlanma enerjilerinde hafif bir artış meydana gelmiştir. Bu sonuç ZnO'in stokiometrisinden kaynaklanmaktadır.

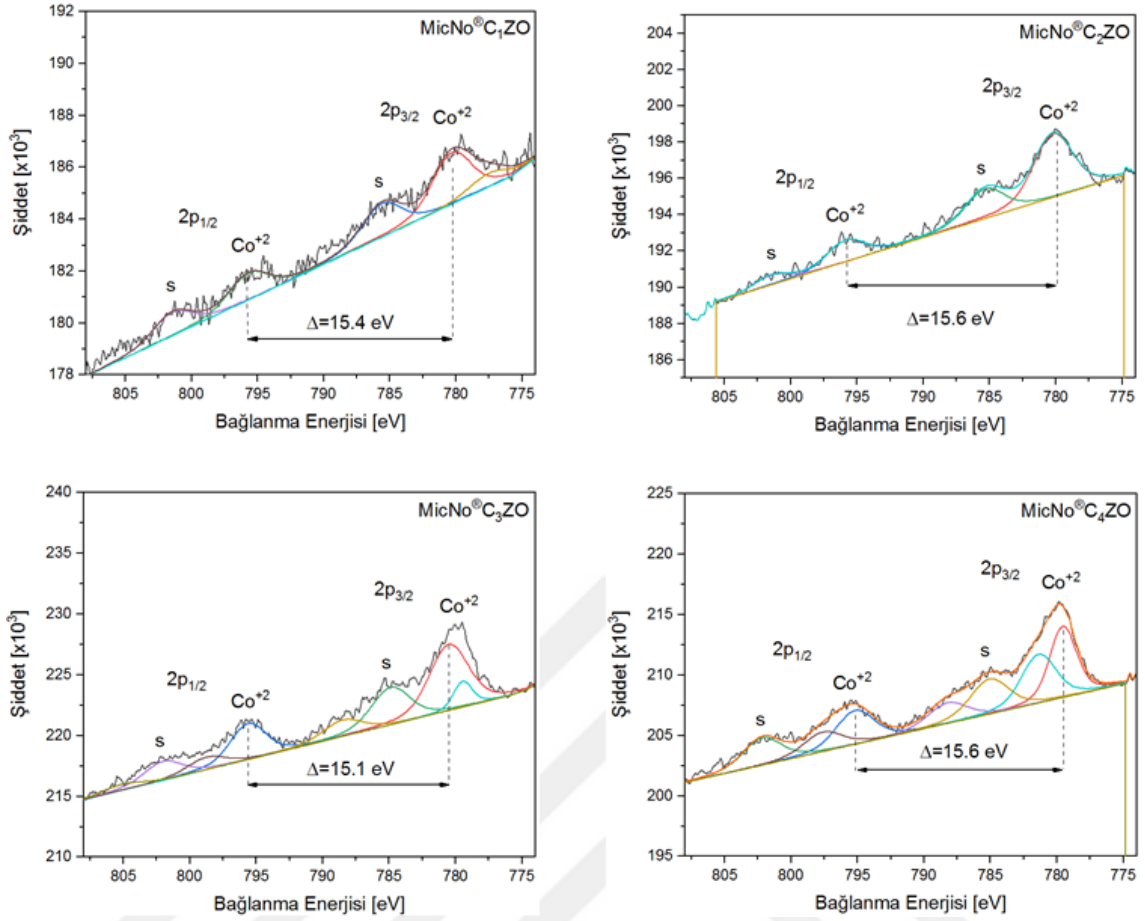


Şekil 6.40. MicNo® ZnO ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo®-ZnO O (1s) yüksek çözünürlüklü bölgesel XPS spektrumu [Pikler latis O²⁻ ve adsorbe edilen veya Zn(OH)₂ olarak belirtilmiştir]

Tablo 6.4. Saf ve ağırlıkça %1-4 Co katkılı MicNo®ZnO partiküllerin O (1s) latis ve kimyasal adsorbe edilen oksijen yüzdeleri

Numune	MicNo®ZnO	MicNo®C ₁ ZO	MicNo®C ₂ ZO	MicNo®C ₃ ZO	MicNo®C ₄ ZO
Latis O ²	72,97	73,83	72,73	75,76	73,12
Adsorbe edilen veya Zn(OH)	27,03	26,17	27,27	24,24	26,88

Yüksek çözünürlüklü bölgesel XPS spektrumunda Co (2p) sinyallerinin elde edilmesi sayesinde katkılama ile değişen kimyasal yapı hakkında ilave bir bakış açısı Şekil 6.41’de sunulmuştur. Co pikleri 2 Co (2p) sinyallerine ait bağlanma enerjileri değerleri ise Tablo 6.3’de sunulmuştur. Co (2p) sinyalleri incelendiğinde; MicNo® C₁ZO için spektrumda görmek zor olmakla birlikte MicNo® C₃ZO numunesinde en yüksek sinyal şiddetine ulaşılmıştır. Co 2p piki önemli derecede bölünmüş spin yörüngesine sahiptir. ($\Delta_{\text{metal}} = 14.99$ eV) Co 2p spektrumunda satelite özelliği kullanılarak Co oksidasyon durumunu ayırt etmek mümkündür. Co⁺² ~786 eV da gözlemlenebilir satelite özellik göstermektedir. Co 2p_{1/2} ile Co 2p_{3/2} piklerinin alan oranı ~1/2 olarak hesaplanmıştır. İpek Aksoy ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Co metaline ait pikler arasındaki farkı $\Delta_{\text{metal}} = 14.7$ eV olarak bulmuşlardır ve Co⁰ pikinin FWHM değeri <1.5 olması nedeniyle diğer fit işlemi gerçekleşmiş pikler Co⁺² ve Co⁺³ fazlarına ait ana ve satelite pikleri ile eşleştirilmiştir[41]. Co⁺² Co 2p_{3/2} pikleri daha net bir şekilde spektrumda gözlemlenebilmektedir.



Şekil 6.41. Ağırlıkça %1-4 Co katılı MicNo[®]-ZnO (a) MicNo[®] C₁ZO, (b) MicNo[®] C₂ZO 5 (c) MicNo[®] C₃ZO ve (d) MicNo[®] C₄ZO olmak üzere Co (2p) yüksek çözünürlüklü bölgesel XPS spektrumları [Pikler Co⁺² ve Co⁺² shake-up satellite (s olarak etiketlenen) olarak işaretlenmiştir.]

Spektrumda Co 2p_{3/2} ve Co 2p_{1/2} 'e ait sinyaller Co⁺² iyonlarına oldukça yakın bir bağlanma enerjisi değerlerine sahiptir. Bu Co⁺² iyonlarının ZnO kristal yapısı içerisinde katkılındığını ortaya koymaktadır.

7. GENEL DEĞERLENDİRMELER

- [Co.I]** Saf ve Co (% ağı. %1, 2, 3, 4) katkılı MicNo[®] ZnO numuneler solvotermal sentez yöntemi ile şekil ve boyut kontrollü olarak nanopartiküllerden oluşan 1-10 µm tane boyutunda hekzagonal plaka morfolojisine sahip toz sentezi başarı ile üretilmiştir.
- [Co.II]** Co katkılı MicNo[®]ZnO toz numunelerde katkılama sonucu Co⁺² iyonlarının Zn atom pozisyonunda yer alan olarak bulunduğu XRD, Rietveld yapısal arıtım, XPS ve UV-Vis spektrofotometre karakterizasyon teknikleri ile desteklenmiştir.
- [Co.III]** Co katkı miktarı arttıkça bant kenarı daha yüksek dalga boylarına kayması ile bant boşlukları saf MicNo[®]ZnO ile karşılaştırıldığında aşamalı olarak azalmıştır.
- [Co.IV]** XPS analizinde fotokatalitik aktivitede önemli bir parametre yüzey hidroksil grupları MicNo[®]C₃ZO numunesinde en düşük değer elde edilmiştir ki fotokatalitik aktivite deneyleri ile desteklenmiştir.
- [Co.V]** MicNo[®]C₃ZO numunesinde UV_A ve UV_C'de en düşük fotobozunum hız sabiti değerlerine MicNo[®]C₂ZO numunesinde ise en düşük UV_B ışınımı altında en düşük fotobozunum hız sabiti değerlerine ulaşılmıştır. Ayrıca fotokatalitik aktivite mekanizmasını açıklamak için yapılan deney setinde ise fotokatalitik aktiviteyi etkileyen parametrelerden katkı miktarının yüzey alanına göre daha baskın olduğu bulunmuştur.
- [Co.VI]** e⁻ h⁺ rekombinasyonunun artması OH ve O₂ serbest radikal üretme yeteneğinde bir azalmaya neden olduğu XPS analizinde elde edilmiş ve fotokatalitik aktivite deneylerinde elde edilen verilerle fotokatalitik aktivitenin azaldığı desteklenmiştir.
- [Co.VII]** Fotokatalitik aktiviteyi azaltmak için yapılan deney sonuçlarında MicNo[®]ZnO'e göre fotokatalitik aktivite MicNo[®]C₃ZO numunesinde ~%85 oranında azaltılmıştır.
- [Fe.I]** Fe (% ağı. %0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 8) katkılı MicNo[®] ZnO numuneler solvotermal sentez yöntemi ile şekil ve boyut kontrollü olarak nanopartiküllerden oluşan 1-10 µm tane boyutunda hekzagonal plaka morfolojisine sahip toz sentezi başarı ile üretilmiştir.
- [Fe.II]** Fe (% ağı. %0.5, 1, 1.5, 2) katkılı MicNo[®]ZnO toz numunelerde katkılama sonucu Fe⁺² iyonlarının Zn atom pozisyonunda yer alan olarak bulunduğu XRD,

Rietveld yapısal arıtım, XPS ve UV-Vis spektrofotometre karakterizasyon teknikleri ile desteklenmiştir. Ağırlıkça %2 değerinden daha fazla katkı miktarlarında Fe₂O₃ fazı farklı pik olarak XRD desenlerinde görülmüştür. Bu nedenle uygulanan sentez şartlarında (karıştırma hızı, sıcaklık vb.) en yüksek Fe katkılama oranı ağırlıkça %2 olarak bulunmuştur.

[Fe.III] Fe katkı miktarı arttıkça bant kenarı daha yüksek dalga boylarına kayması ile bant boşlukları saf MicNo[®]ZnO ile karşılaştırıldığında aşamalı olarak azalmıştır.

[Fe.IV] UV_B ışınımı altında Fe katkılama arttıkça fotobozunum hız sabitinde aşamalı azalma meydana gelirken UV_A ve UV_C ışınımı altında herhangi bir sıralamaya sahip değildir.



8. GELECEK ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER

- [Öneri.I] Katkılama verimini artırmak amacıyla farklı karıştırma ucu ile karıştırma hızı vb. süreç parametreleri optimizasyon çalışmaları yapılabilir.
- [Öneri.II] Numune hazırlama esnasında XRD toz tutucu haznelere numune yerleştirildiğinde nano tanelerden oluşan mikron boyutta plaka yapısına sahip MicNo[®] farklı oryantasyonlarda bir düzende yer almakta, farklı düzlemlerden x-ışınım kırınımı gerçekleşmesi ve oldukça düşük miktarlarda Co ve Fe katkılama yapılması nedeniyle yapısal arıtım sonuçlarına baktığımızda latis parametrelerinde küçük değişimler gözlemlenmiştir. Daha detaylı XRD incelemesi için yüksek pik çözünürlüğüne sahip sinkrotron XRD analizleri yapılabilir.
- [Öneri.III] Fotokatalitik aktivite mekanizması daha detaylı açıklanması amacıyla ortam pH'ı gibi parametreler üzerine yoğunlaşılabilir.
- [Öneri.IV] Krem formülasyonunda katkılamanın etkileri ve DCFH analizi gibi yöntemler ile fotokatalitik aktivitesi hakkında daha detaylı değerlendirmeler yapılabilir.
- [Öneri.V] Geçiş metalleri (Fe, Mn, Ni, Co, Cr) katkılı yarıiletken malzemeler oda sıcaklığında hem transparan hem de ferromanyetik özellik gösterdiği bilinmektedir[32]. Bu amaçla manyetik özellikleri araştırılabilir.
- [Öneri.VI] Farklı uygulama alanlarında kullanımını artırmak amacıyla farklı elementler ile katkılama yapılarak fotokatalitik özelliği düzenlenebilir.

KAYNAKÇA

- [1] K. W. Kobayashi Masaru, "Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide and Zinc Oxide," *Cosmetics & Toiletries*, vol. 112, no. 6, pp. 83–85, 1997.
- [2] M. and H. R. Roser, "Cancer," 2018. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/cancer>. [Accessed: 14-Dec-2018].
- [3] C. F. Klingshirn, "ZnO: Material, Physics and Applications," *ChemPhysChem*, vol. 8, no. 6, pp. 782–803, 2007.
- [4] W. T. Maidens, "Zinc Oxide Nanoparticles Market," no. CA361076, 2014.
- [5] T. Herrling, M. Seifert, and K. Jung, "Cerium Dioxide: Future UV-filter in Sunscreen?," pp. 10–14, 2013.
- [6] J. R. Hanrahan, "Sunscreens," vol. 35, no. 5, 2012.
- [7] "Physical and Chemical Sunscreen." [Online]. Available: <http://www.skinacea.com/sunscreen/physical-vs-chemical-sunscreen.html#.XBOj8MDVK00>. [Accessed: 14-Dec-2018].
- [8] T. Herrling, M. Seifert, and K. Jung, "Characterization of the Coating Efficacy of Inorganic UV Filters by Using Electron Spin Resonance Spectroscopy," *SOFW*, vol. 3, no. 137, pp. 2–6, 2011.
- [9] F. Dechsakulthorn, C. Safety, A. T. Laboratories, and S. Sciences, "Development of in Vitro Toxicity Test Methods for Safety Evaluation of Nanoparticles in Sunscreen Products Finance Dechsakulthorn A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy Chemical Safety and Applied Toxicology Laboratories School of Risk," no. July, 2011.
- [10] M. A. Serio, D. M. Gruen, and R. Malhotra, "Synthesis and Characterization of Advanced Materials," American Chemical Society, 1996.
- [11] F. Girgsdies, "Powder X-ray Diffraction: Phase Analysis and Pattern Fitting." [Online]. Available: http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/departement/pages/teaching/pages/teaching__wintersemester__2013_2014/frank_girgsdies__phase_analysis_and_structure_refinement__131129.pdf.
- [12] A. L. Patterson, "The scherrer formula for X-ray particle size determination," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 10, pp. 978–982, 1939.
- [13] V. D. Mote, Y. Purushotham, and B. N. Dole, "Hall analysis in estimation of

- lattice strain in nanometer-sized ZnO particles,” *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 1, p. 6, 2012.
- [14] B. BEŞERĞİL, *Enstrümantal Analiz Temel İlkeler*. Gazi Kitabevi, 2015.
- [15] Royal Society of Chemistry, “Ultraviolet -Visible Spectroscopy (UV),” *RSC - Adv. Chem. Sci.*, p. 68, 2009.
- [16] National Aeronautics and Space Administration, “Tour of the Electromagnetic Spectrum.”
- [17] A. Brückner, “Leibniz-Institut für Katalyse e. V.,” 2006. [Online]. Available: http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/department/pages/teaching/pages/teaching__wintersemester__2005_2006/brueckner_uv_030206.pdf.
- [18] F. C. Jentoft, “Diffuse Reflectance IR and UV-vis Spectroscopy,” 2008. [Online]. Available: http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/department/pages/teaching/pages/teaching__wintersemester__2007_2008/jentoft_diffusereflectance_250108.pdf.
- [19] S. U. T. Letter, “Vol. 12.” [Online]. Available: <https://www.shimadzu.com/an/literature/uv/jpa113028.html>.
- [20] R. Haasch and D. Ph, “Advanced Materials Characterization Workshop X - ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Auger Electron Spectroscopy (AES),” 2008.
- [21] F. Reinert and S. Hüfner, “Photoemission spectroscopy - From early days to recent applications,” *New J. Phys.*, vol. 7, 2005.
- [22] R. He, R. K. Hocking, and T. Tsuzuki, “Co-doped ZnO nanopowders: Location of cobalt and reduction in photocatalytic activity,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 2–3, pp. 1035–1040, 2012.
- [23] R. Georgekutty, M. K. Seery, and S. C. Pillai, “A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst : Synthesis , Properties , and Mechanism,” pp. 13563–13570, 2008.
- [24] Ö. A. Yildirim, H. E. Unalan, and C. Durucan, “Highly efficient room temperature synthesis of silver-doped zinc oxide (ZnO: Ag) nanoparticles: Structural, optical, and photocatalytic properties,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 3, pp. 766–773, 2013.
- [25] H.-J. Lee, S.-Y. Jeong, C. R. Cho, and C. H. Park, “Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 21, pp. 4020–

4022, 2002.

- [26] C. R. Brundie, J. Charles A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*. Manning Publications Co., 1992.
- [27] J. H. Park, M. G. Kim, H. M. Jang, S. Ryu, and Y. M. Kim, “Co-metal clustering as the origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 8, pp. 1338–1340, 2004.
- [28] K. R. Kittilstved, D. A. Schwartz, A. C. Tuan, S. M. Heald, S. A. Chambers, and D. R. Gamelin, “Direct kinetic correlation of carriers and ferromagnetism in $\text{Co}^{2+}:\text{ZnO}$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 3, pp. 2–5, 2006.
- [29] M. Ivill, S. J. Pearton, S. Rawal, L. Leu, P. Sadik, R. Das, A. F. Hebard, M. Chisholm, J. D. Budai, and D. P. Norton, “Structure and magnetism of cobalt-doped ZnO thin films,” *New J. Phys.*, vol. 10, pp. 1–21, 2008.
- [30] I. Ozerov, F. Chabre, and W. Marine, “Incorporation of cobalt into ZnO nanoclusters,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 25, no. 5–8, pp. 614–617, 2005.
- [31] C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan, J. G. Lunney, L. S. Dorneles, and J. M. D. Coey, “Cobalt-doped ZnO - A room temperature dilute magnetic semiconductor,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 247, no. 1–4, pp. 493–496, 2005.
- [32] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, “Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 7, pp. 988–990, 2001.
- [33] M. Tay, Y. Wu, G. C. Han, T. Chong, Y. K. Zheng, S. J. Wang, Y. Chen, and X. Pan, “Ferromagnetism in inhomogeneous $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 6, 2006.
- [34] Y. Z. Yoo, T. Fukumura, Z. Jin, K. Hasegawa, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, and H. Koinuma, “ZnO-CoO solid solution thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 8, pp. 4246–4250, 2001.
- [35] R. He, B. Tang, C. Ton-That, M. Phillips, and T. Tsuzuki, “Physical structure and optical properties of Co-doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 11, 2013.
- [36] K. J. Kim and Y. R. Park, “Spectroscopic ellipsometry study of optical transitions in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 8, pp. 1420–1422, 2002.
- [37] F. Huang, L. Chen, H. Wang, and Z. Yan, “Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier

- discharge plasma,” *Chem. Eng. J.*, vol. 162, no. 1, pp. 250–256, 2010.
- [38] The Thermo Scientific, “XPS Experimental Information.” [Online]. Available: <https://xpssimplified.com/periodictable.php>. [Accessed: 14-Dec-2018].
- [39] A. Thompson, A. Kortright, I. Lindau, Y. Liu, P. Pianetta, A. Robinson, J. Scofield, J. Underwood, G. Williams, and H. Winick, *X-Ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory University of California, Berkeley, 2009.
- [40] V. Gandhi, R. Ganesan, H. Hameed, A. Syedahamed, and M. Thaiyan, “Effect of Cobalt Doping on Structural, Optical, and Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by Coprecipitation Method,” 2014.
- [41] A. I. Paksoy, B. S. Caglayan, and A. E. Aksoylu, “A study on characterization and methane dry reforming performance of Co-Ce/ZrO₂ catalyst,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 168–169, pp. 164–174, 2015.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Bülent ALKAN
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Çorum/ 1987
E-Posta : alkanbulent@yahoo.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

2009, Afyon Kocatepe Üniversitesi/ Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Müh.
2014, Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Araştırma Görevlisi

Mesleki Birlik/Dernek/Kuruluş Üyelikleri:

2015, Material Research Society
2015, Material Advange Program [ASM, AIST, ACerS, TMS]