İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ag/ZnO NANOKOMPOZİT PARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ TEKNİĞİYLE ÜRETİMİ VE TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SULARINDA KULLANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kamil Burak DERMENCİ

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ag/ZnO NANOKOMPOZİT PARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ TEKNİĞİYLE ÜRETİMİ VE TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SULARINDA KULLANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kamil Burak DERMENCİ
(521101010)

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN

TEMMUZ 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521101010 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Kamil Burak DERMENCİ,** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"Ag/ZnO NANOKOMPOZİT PARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ TEKNİĞİYLE ÜRETİMİ VE TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SULARINDA KULLANIMI"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ-HANCI .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Gökhan ORHAN .....
İstanbul Üniversitesi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN

Teslim Tarihi : **16 Ağustos 2012**
Savunma Tarihi : **9 Temmuz 2012**

Sevdiklerime…

ÖNSÖZ

Lisans eğitimi ile başladığım üniversite hayatımın bir dönüm noktası 7 yıl sonra son bulmak üzere. İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne ilk girdiğim günden bugüne kadar gelen süreçte bana, hayatıma birşeyler katan, bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yol gösteren o kadar çok insan oldu ki, hepsine tek tek teşekkür etmek maalesef mümkün değil. Tez süresince yardımlarını esirgemeyen, bize imkanlar doğrultusunda en iyi çalışma ortamını sağlayan, en ufak sıkıntımızı çekinmeden kendisiyle paylaşabildiğimiz, kendisinden çok şeyler öğrendiğim değerli hocam Prof. Dr. Sebahattin Gürmen'e en derin teşekkürlerimi sunuyorum. SEM ve TGA karakterizasyonu için Prof. Dr. Gültekin Göller'e, Sn. Hüseyin Sezer'e; Sn. Talat T. Alpak'a, Sn. Mehmet M. Dokur'a; XRD karakterizasyonları için Prof. Dr. Mustafa Ürgen'e, Sn. Sevgin Türkeli'ye; TEM çalışmaları için, Prof. Dr. Ali Ata ve Sn. Ömer Faruk Deniz'e; S301 no'lu Elektrokazanım Laboratuvarında deneylerimi gerçekleştirmeme olanak sağlayan Prof. Dr. Cüneyt Arslan'a; lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca her türlü yardımlarını, destek ve tavsiyelerini esirgemeyen İTÜ Metalurji ve Malzeme Bölümü öğretim üye ve yardımcıları ile araştırma görevlilerine teşekkür ederim. Her alanda bilgi ve deneyimlerinden sıkça faydalandığım Araş. Gör. Burçak Ebin ve Araş. Gör. Önder Güney'e teşekkür ederim. Fotokatalitik giderim deneylerim süresince, uyumlu bir işbirliği içinde olduğumuz, kendisinden çok şey öğrendiğim değerli hocam Doç. Dr. Tuğba Ölmez-Hancı ve Sn. Bora Genç'e teşekkür ederim.

Yüksek Lisans öğrenimimde Erasmus Öğrenci Değişim Programı çerçevesinde 6 ay süreyle bulunduğum Eindhoven Teknik Üniversitesi'ne ayrı bir paragraf açmam gerekir. Bu süreçte akademik anlamda kendimi geliştirebileceğim pek çok imkan buldum. Ayrıca araştırma yapma ve sunma konusunda benimle tecrübelerini paylaşan, çok farklı karakterizasyon yöntemlerine yönlendirerek ufkumun genişlemesine yardımcı olan Dr. Nico A. J. M. Sommerdijk'a, ne zaman ihtiyacım olsa yardımını esirgemeyen MSc. Jos J. M. Lenders'a teşekkür ederim. Gösterdikleri misafirperverlik ile kendimi evimde hissetmemi sağlayan gerek Materials and Interface Chemistry departmanı gerekse diğer Erasmus ve doktora öğrencisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tezimin en sıkıntılı sürecinde, belki de herşeyden fazla ihtiyaç duyduğum desteği sağlayan, başta aynı laboratuvarı paylaştığım değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Çiğdem Toparlı, Met. ve Malz. Müh. Ramazan Oğuzhan Apaydın, Met. ve Malz. Müh. Münevver Köroğlu, Met. ve Malz. Müh. Burak Aşık olmak üzere şuan tek tek sayamayacağım tüm arkadaşlarıma destekleri için teşekkür ederim.

Kuşkusuz ailemin bugüne gelmemde maddi-manevi karşılıksız destekleriyle büyük payı vardır. Bu vesileyle babam Hazim Dermenci, annem Hayriye Dermenci ve kardeşim Begüm Dermenci'ye sevgilerimi sunarım.

08.08.2012

Kamil Burak DERMENCİ
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xxi**
1. GİRİŞ **1**
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI **3**
2.1. Nanoteknoloji 3
2.2. Nanopartikül Üretim Yöntemleri 10
2.2.1. Nanopartikül üretiminde kabul edilen yaklaşımlar 10
2.2.1.1. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı 10
2.2.1.2. Aşağıdan yukarıya yaklaşımı 12
2.3. Nanokompozit Partiküller 16
2.3.1. Metal matrisli nanokompozit partiküller 17
2.3.2. Polimer matrisli nanokompozit partiküller 18
2.3.3. Seramik matrisli nanokompozit partiküller 18
2.4. Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi 19
2.5. Fotokataliz 21
2.5.1. Yarıiletkenlerde fotokataliz 22
2.5.1.1. Organik yapıların parçalanma reaksiyonları 24
2.5.1.2. Fotokataliz olayına etki eden faktörler 25
2.5.2. Fotokatalitik özellikleriyle tercih edilen partiküller ve yapılar 26
2.6. Tekstil Endüstrisi Atık Suları & Giderimi 29
2.6.1. Fizikokimyasal yöntemler 32
2.6.1.1. Aktif karbon adsorbsiyonu 32
2.6.1.2. İyon değişimi 32
2.6.1.3. Membran filtrasyonu 33
2.6.1.4. Ozonlama 34
2.6.1.5. Buharlaştırma 34
2.6.1.6. Kristallendirme 34
2.6.2. Biyolojik yöntemler 34
2.6.3. İleri oksidasyon yöntemleri 34
2.6.4. Atık su arıtımında kullanılan nanokompozitler 37
2.7. Ag / ZnO Nanokompozit Partikülleri Üzerine Yapılan Çalışmalar 37
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **43**
3.1. Partikül Üretimi Üzerine Çalışmalar 43
3.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzeme & teçhizat 43
3.1.2. Deneysel tasarım & deneylerin yapılışı 44

3.1.2.1. Gümüş ve çinko nitrat tuzlarının parçalanma reaksiyonlarının termodinamik ve kinetik açıdan incelenmesi 44
3.2. Tekstil Endüstrisi Atık Sularından Kirletici Giderimi Üzerine Deneysel Çalışmalar 47
3.2.1. Deneyde kullanılan malzeme & teçhizatlar 47
3.2.2. Deneysel tasarım & deneyin yapılışı 48
4. SONUÇLAR 51
4.1. Partikül Üretimi Üzerine Karakterizasyon Çalışmaları 51
4.1.1. Çinko nitrat ve gümüş nitrat tuzlarının termal davranışı 51
4.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi 55
4.2. Tekstil Endüstrisi Atık Sularından Kirletici Giderimi Üzerine Karakterizasyon Çalışmaları 58
4.2.1. 0,2M-700°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokatalitik davranışı 59
4.2.2. 0,2M-800°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokatalitik davranışı 60
4.2.3. 0,2M-900°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokatalitik davranışı 62
4.2.4. Ag/ZnO nanokompozit partiküllerinin fotokatalitik aktivitesi 63
5. GENEL SONUÇLAR & DEĞERLENDİRMELER 65
KAYNAKLAR 67
ÖZGEÇMİŞ 77

KISALTMALAR

GMR : Dev Magnetorezistans
TMJ : Manyetik Tünel Eklemleri
UV : Ultraviyole
CB : İletim Bandı
VB : Valens Bandı
HOMO : En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
LUMO : En Düşük Enerjili Boş Enerjili Molekülü Orbital
MHz : Megahertz
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu
EDS : Enerji Dağılım Spektroskopisi
DSC-TG : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre – Termal Gravimetri
eV : Elektronvolt
USP : Ultrasonik Sprey Piroliz
COD : Toplam Oksijen İhtiyacı
YMK : Yüzey Merkezli Kübik
MM : Metilen Mavisi

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1: Nanoteknoloji tarihindeki önemli olaylar [2]. 3
Çizelge 2.2: Nanoteknolojinin sağlık uygulamalarında amaçları ve potansiyel riskleri [6] 6
Çizelge 2.3: Bazı yarıiletkenlere ait bant aralıkları [71]..... 28
Çizelge 2.4: Standartlarca izin verilen kirletici konsantrasyonları [80] 30
Çizelge 2.5: Filtrasyon türüne göre filtrasyon ölçekleri ve filtre edilen yapılar [83] 33
Çizelge 2.6: Atık su arıtımında kullanılan nanokompozitler..... 38
Çizelge 3.1: $AgNO_3$ ve $Zn(NO_3)_2$ reaksiyon denge sabitlerinin sıcaklıkla değişimi 45
Çizelge 3.2: USP metodu ile Ag/ZnO üretimi deneysel parametreleri 46
Çizelge 4.1: Değişik konsantrasyonlarda MM çözeltisinin 665nm'de gösterdiği absorbans 58
Çizelge 4.2: 0,2 M-700°C Ag/ZnO nanokatalizörleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı 60
Çizelge 4.3: 0,2 M-800°C Ag/ZnO nanokatalizörleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı 61
Çizelge 4.4: 0,2 M-900°C Ag/ZnO nanokatalizörleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı 63

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Değişik boyut ve şekillerde CdSe kuantum noktaların değişik dalga boylarında emisyonu [5]. 4
Şekil 2.2: Nanoteknoloji pazarında sektörlerin pazar payları [2] 9
Şekil 2.3: Bilyalı öğütücü sistemin genel görünümü [15] 11
Şekil 2.4: Elektrobiriktirme yönteminin aşamaları [18] 12
Şekil 2.5: Nanolitografi yöntemiyle çizilen Türk bayrağı [21] 12
Şekil 2.6: Sol-gel teknoloji ve ürünlerinin şematik gösterimi [23] 13
Şekil 2.7: Kimyasal buhar yoğunlaştırma sistemi [27] 14
Şekil 2.8: IGC metoduna göre (a) partikül oluşumu ve büyüme (b)genel bakış [29] 14
Şekil 2.9: (a) Yavaş sinterlenme (b) hızlı sinterlenme durumunda partikül şekli [29] 15
Şekil 2.10: Alev sprey piroliz sisteminin şematik gösterimi [33] 16
Şekil 2.11: USP sisteminde gerçekleşen aşamalar [44] 19
Şekil 2.12: Ultrasonik atomizörde geyser oluşumu [43] 19
Şekil 2.13: 3 boyutlu damlacık modeli [46] 20
Şekil 2.14: USP tekniğinin şematik gösterimi 21
Şekil 2.15: Yarıiletken partikülde oksidasyon ve redüksiyon aşamaları [57] 22
Şekil 2.16: TiO_2 üzerindeki muhtemel redoks tepkimelerinin SHE göre değerleri [54] 24
Şekil 2.17: Core-shell ile çiftlenmiş kompozit yapı [75] 29
Şekil 3.1: (a)Sistemin genel görünümü (b) Cam bağlantılar (c) Ultrasonik Atomizör (d) Kuvars Tüp 44
Şekil 3.2: Gibbs serbest enerji değişimi ($\Delta G°$) – Sıcaklık (T) değişimi 45
Şekil 3.3: Teorik partikül boyutu- çözelti konsantrasyonu grafiği 46
Şekil 3.4: (a-b) Fotoreaktör (c) Kuartz cam reaktör 47
Şekil 3.5: Metilen konsantrasyon-absorbans grafiği 49
Şekil 4.1: Deneylerde kullanılan gümüş nitrat tuzunun DSC-TG analizi 51
Şekil 4.2: Deneyde kullanılan çinko nitrat tuzunun DSC-TG analizi 52
Şekil 4.3: 0,1M başlangıç çözeltisi ile 800°C'de üretilen partiküllere ait XRD analizi 53
Şekil 4.4: Çalışma süresince üretilen partiküllere ait XRD grafikleri 53
Şekil 4.5: 0,05M-800°C şartlarında üretilen Ag/ZnO partiküllerin XRD paterni 54
Şekil 4.6: Ag/ZnO partiküllerinin SEM görüntüsü (0,2M - 800°C) 55
Şekil 4.7: Ag/ZnO nanokompozitlerinin SEM-EDS analizi (0,05 M – 0,2M; 700°C) 56
Şekil 4.8: Ag/ZnO nanokompozitlerinin SEM-EDS analizi (0,2M; 700°C - 900°C) 57
Şekil 4.9: 0,2M -700°C, 800°C, 900°C'de üretilen numunelerin TEM görüntüleri . 57
Şekil 4.10: MM çözeltisi kalibrasyon eğrisi 59
Şekil 4.11: 0,2 M-700°C Ag/ZnO nanokatalizörleri ile MM çözeltisine ait dalga boyu-absorbans grafiği 59
Şekil 4.12: 0,2M-700°C partikülleri varlığında MM konsantrasyonu değişimine ait kinetik eğrisi 60

Şekil 4.13: 0,2 M-800°C Ag/ZnO nanokatalizörleri ile MM çözeltisine ait dalga boyu-absorbans grafiği 61
Şekil 4.14: 0,2M-800°C Ag/ZnO nanokatalizörleri varlığında MM konsantrasyonu değişimine ait kinetik eğrisi 62
Şekil 4.15: 0,2M-900°C Ag/ZnO nanokatalizörleri ile MM çözeltisine ait dalga boyu-absorbans grafiği 62
Şekil 4.16: 0,2M-900°C Ag/ZnO nanokatalizörleri varlığında MM konsantrasyonu değişimine ait kinetik eğrisi 63

Ag / ZnO NANOKOMPOZİT PARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ (USP) YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SULARINDA KULLANIMI

ÖZET

Nanoteknoloji, 21. Yüzyılın lider teknolojilerinden biridir. Nanoteknoloji alanındaki son gelişmeler sayesinde insanoğlunun hayatı kolaylaşmaktadır. Nanoteknolojinin uygulamaları ve ürünleri uzay/havacılık teknolojisi, enerji, elektrik/elektronik endüstrisi, kimya, otomotiv, tıp, çevre ve askeri sektörlerde çok yaygın uygulama alanına sahiptir. Önümüzdeki yıllar içinde nanoteknoloji pazarı dünya çapında trilyon dolarla ifade edilen bir Pazar haline gelmesi beklenmektedir. Söz konusu pazarın üçte birini malzeme bilimi ile ilgili ürün ve uygulamalar oluşturmaktadır. Türkiye'de nanoteknoloji henüz yeni ve gelişmeye açıktır. Bazı teorik çalışmalar ve bireysel girişimler, Türkiye'de nanoteknolojinin başlangıcını oluşturmaktadır. Günümüzde, Avrupa Birliği 6. Çerçeve Programı ve Devlet Planlama Teşkilatı(DPT) desteği ile daha fazla araştırmacı Nanoteknoloji alanında çalışmaya yönlendirilmiş ve üniversiteler ile araştırma merkezlerine deneysel altyapı kazandırılmıştır. Türkiye'de kurulan ilk nanoteknoloji araştırma merkezi DPT ve Bilkent Üniversitesi işbirliğiyle kurulan Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)'dır. İleri teknoloji seramik ve polimerler, ince filmler, yarıiletken ve nanokompozitler Türkiye'de en sık çalışılan araştırma alanlarıdır.

Nano yapılı malzemeler ve partiküller nanoteknolojide üzerinde en fazla durulan yapılardır. Makro boyutta malzemeler klasik fizik kanunlarına uyarken, nano yapılı malzemeler, kuantum mekaniği kurallarına uymaktadır. Nanoyapılı malzemelerin kuantum mekaniği kurallarına uyması, söz konusu malzemelere alışılmışın dışında özellikler kazandırabilmektedir.

Nano yapılı malzemelerin üretimi, dünya nanoteknoloji pazarının önemli kısmını oluşturur. Nanoteknoloji ürünlerinin nanomalzemelerden üretileceği gerçeği altında, nanomalzemelerin üretimi ve davranışlarının tespiti ön plana çıkmıştır. Nanomalzemelerin üretiminde 2 temel yaklaşım ön plana çıkmaktadır. Bunlar, aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşımlardır. Aşağıdan yukarıya yaklaşımı atom veya moleküllerden nano boyutta yapılara ulaşmayı esas alır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ise malzemelerin boyutunun nano boyuta indirgenmesine dayanır. Yüksek enerjili öğütme, elektrobiriktirme, litografi başlıca yukarıdan aşağıya yaklaşım örnekleridir. Sol-jel, kimyasal buhar yoğunlaştırma, asal gaz yoğunlaştırma ve alev/ultrasonik sprey piroliz yöntemleri de aşağıdan yukarıya yaklaşımında öne çıkan yöntemlerdir.

Nanokompozitler, ilk 1980li yılların başlarında çalışılmaya başlanmıştır. Bir fazının 100nm altında bulunduğu çok fazlı yapılardır. Çok fazlı yapıların mekanik, optik, elektriksel özellikleri tek fazlı yapılardan farklılaşmaktadır. Bu bağlamda nanokompozitlerin, söz konusu özellikleri farklılaştırıp geliştirebileceği mümkündür. Nanokompozit yapılar kendi aralarında 3 alt gruba ayrılabilir. Bunlar, metal matrisli

nanokompozitler, polimer matrisli nanokompozitler ve seramik matrisli nanokompozitlerdir. Metallerin özellikleri yapıdaki destekleyici yapılara bağlıdır. Böylelikle, metal matrisli nanokompozitlerde, metallere has süneklik, tokluk gibi özellikler geliştirilmektedir. Polimerler, destekleyici yapı varlığında üstün elektriksel, optik, mekanik performans gösterebilmektedir. Bu da polimer matrisli nanokompozitleri popüler hale getirmiştir. Seramikler, mekanik uygulamalar için önemli bir malzeme grubudur. Yüksek değerlerde kırılma tokluğu, sertlik gösterirler ayrıca destekleyici yapı olarak metal bulunması durumunda gelişmiş elektriksel, optik, manyetik özellikler gösterirler.

Aşağıdan yukarı yaklaşımını esas alan bir yöntem olarak ultrasonik sprey piroliz(USP) yöntemi, endüstriyel uygulaması bulunan, ekonomik bir yöntemdir. Temel olarak 4 adımdan oluşur. Bu adımlar, aerosol oluşumu, boyut çekilmesi, kimyasal reaksiyon ve katı partikül oluşumu/toplanmasıdır. En önemli adım aerosol oluşumudur. Piezoelektrik kristalde oluşturulan ultrasonik dalgalar çözeltiye aktarılır. Ultrasonik atomizörün kendine özgü dizaynı ile ultrasonik dalgalar çözelti yüzeyinde geyser adı verilen noktaya odaklanır ve aerosol damlacıkları havada asılı kalır. Taşıyıcı ve redükleyici gazlar yardımıyla fırın atmosferine taşınmaktadır. Yöntem, karmaşık deney kurulum düzeneği gerektirmeyen basit bir yöntemdir. Metalik intermetalik, seramik ve kompozit yapılarda partikül eldesi mümkündür. Partiküller, yüksek saflıkta, küresel morefolojide aglomere olmamış, homojen bileşimde, dar botut aralığındadır. USP yöntemi kullanılarak kaplama yapmak da mümkündür.

Küresel enerji ve çevresel kaynakların sürdürülebilirliği, insanoğlunun dikkat etmesi gereken en önemli problemlerdendir. Fosil yakıt kullanımı, küresel ısınma ve asit yağmurlarına sebep olduğu için, bilimsel araştırmalarda fosil yakıtların kullanımı azaltıcı yönde çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle, fosil yakıtların geri dönüşümü ve hasarsız bileşenlerine ayrıştırılması üzerine ciddi araştırmalar yürütülmektedir. Bu iki yaklaşım da fotokataliz adı verilen bir yöntemi kullanmaktadır. Fotokataliz ışık etkisi altında gerçekleşen kataliz olayı olarak adlandırılabilir. Işık, foton özelliği yardımıyla katalitik reaksiyonları gerçekleştirmektedir.

Fotonların kullanıldığı kataliz olayına fotokataliz denir. Bir çeşit katalitik reaksiyondur ve yarıiletkenlerin kullanıldığı katalitik reaksiyonlar sayısız katalitik reaksiyon çeşitlerinden biridir. Fotokatalizin mekanizması, foton uyarılmasıyla gerçekleşen valans bandı ile iletim bandı arasındaki elektron transferidir. Fotonun enerjisi iletim bandı ile valans bandı arasındaki enerji aralığından(bant aralığı) büyük olduğunda, valans bandındaki elektron (e-) iletim bandına aktarılacaktır. Bu durumda valans bandı elektron kaybettiği için (+); iletim bandı elektron kazandığı için (-) yüklenecektir. Negatif yüklü iletim bandı ile pozitif yüklü valans bandı katalitik reaksiyonlarda oksidasyon ve redüksiyon adımlarına katılacaktır. Katalizör yüzey alanı katalitik reaksiyonların hızına ve verimine etki eden en önemli parametredir. Nano boyutta yapıların mako boyutuna kıyasla daha fazla yüzey alanına sahip olması, nano yapılı katalizörlerle daha yüksek reaksiyon hızlarına ulaşılabileceğini göstermektedir. Nano yapılı yarıiletken katalizörlerde reaksiyon hız ve verimini artırmak için 2 temel yaklaşım uygulanmaktadır. Bir yöntem çeşitli soy metallerle doplamadır. Doplama ile bant aralığı azalmaktadır. Yarıiletkenin elektronik dizilimi göz önünde bulundurulduğunda, yarıiletkenlerde en yüksek enerjili dolu molekül orbitali, HOMO(1Sh) ile en düşük enerjili boş molekül orbitali LUMO (1Se) arasındaki fark kBT (T=300K için kBT=25meV)'den büyüktür. Bu da elektronların sadece termal olarak HOMO seviyesine aktarılamayacağını gösterir. Nötr durumda,

yarıiletken nanokristallerinin iletim bandında elektron bulunmamaktadır. İletken hale getirebilmek için yapıya yük taşıyıcılar eklenmelidir. Reaksiyon hızını artırmak için kullanılan diğer bir yöntem ise, nano yapılı yarı iletken metal oksit ve soy metal kullanılarak kompozit yapı oluşturmaktır. Kompozit yapılar eşlenmiş veya core-shell adı verilen çekirdek üzerine biriktirme yöntemleriyle yapılmaktadır. Bu şekilde elektron-boşluk çifti oluşturmak için gerekli enerji azalmaktadır.

Tekstil endüstrisi üretim akışında, ciddi oranda atık su oluşmaktadır. Bu atık suların yönetimi ve değerlendirilmesi tekstil sanayii gelişmiş ülkeler için en önemli konulardan biridir. Tekstil ürünlerinin kimyasal ve biyolojik dirençli olmalıdır. Dolayısıyla tekstil endüstrisi atık sularında da kimyasal ve biyolojik dirençli bileşenler bulunacaktır. Tekstil endüstrisi atık suları disperse katılar, biyobozunur organikler, fenoller ve ağır metaller içerir. Bunların dışında boya ve sülfür içeren bileşenlerin de görülmektedir. Tekstil atık suları çözünmüş oksijeni düşürür, güneş ışığının suyun derinliklerine nüfuzu engeller. Bu nedenle atık suların giderimi özellikle yarıiletken katalizörler kullanarak giderimi günümüzde çok popüler bir alan haline gelmiştir. Tekstil endüstrisi atık sularının yarıiletken kullanılarak giderim işlemlerinde, kullanılan boyanın konsantrasyonu ve cinsi, katalizör miktarı, ortam pH'ı, ışığın şiddeti ve dalga boyu (enerjisi) ve oksitleyici ajanlar giderim verimine etki eden en önemli faktörlerdir.

Bu çalışmada, sıklıkla tercih edilen nano yapılı yarıiletken ZnO ile soy metal Ag kompoziti üretilmiş ve model olarak seçilen metilen mavisi çözeltisinin UV-A altında renk giderimi incelenmiştir. Ag/ZnO nanokompozit katalizörlerinin üretimi ultrasonik sprey piroliz tekniği kullanılarak 0,05; 0,1 ve 0,2M Ag+ ve Zn2+ iyonları içeren sulu çözeltileri ile gerçekleşmiştir. Çözeltilerde kullanılan nitrat tuzlarının termal davranışı DSC/TG ile incelenmiştir. Hava aerosolü fırın ortamına taşıyan gaz olarak seçilmiş olup, tüm deneylerde 500 mL/dak. hava akış debisi sabit tutulmuştur. Reaksiyonlar 700-900°C arasında gerçekleştirilmiştir. Kristalografik yapısı XRD ile belirlenen partiküllerdeki Ag hacim merkezli kübik; ZnO ise hekzagonal yapıda bulunmaktadır. Kristal boyutu, Scherrer formülü kullanılarak XRD grafiklerinden Ag ve ZnO için hesaplanmıştır. Partikül morfolojisi SEM kullanılarak belirlenmiştir. USP yöntemine özgü küresel morfolojide 10-80 nm boyutunda birincil partiküller ve birincil partiküllerin birleşmesiyle meydana gelen mikronaltı boyutta ikincil partiküller küresel morfolojide üretilmiştir. TEM görüntüleri de SEM sonuçlarını destekler niteliktedir. Ayrıca TEM görüntüleri artan başlangıç konsantrasyonu ile boşluklu ikincil yapının yapının yerini yoğun ikincil partiküllere bıraktığını göstermiştir.

Fotokatalitik oksidasyon deneyleri için seçilen model kirletici metilen mavisinin 200 mL çözeltisine 0,1 g/L Ag/ZnO katalizörleri eklenmiştir. 3 farklı deney için kullanılan nanokatalizörler 0,2M başlangıç çözeltisinden sırasıyla 700, 800 ve 900°C'de üretilen nanopartiküllerdir. UV-A ışığı altında her 15 dakika aralıkla alınan numunelerde metilen mavisi konsantrasyonu UV-Vis spektroskopisiyle ölçülmüş, λ= 665 nm'de renk giderimi konsantrasyon değişimlerinden hesaplanmıştır. Deneyler çerçevesinde reaksiyon kinetiği de irdelenmiştir. 700°C'de üretilen nanopartiküllerle 60 dakika sonunda % 37,2 renk giderim oranı ve $7,4 \times 10^{-3}$ dak^{-1} reaksiyon hız sabiti elde edilmiştir. 800°C ve 900°C'de üretilen nanopartiküllerle ise 60 dakika sonunda sırasıyla % 29,6; % 40,2 renk giderim oranı ve $5,8 \times 10^{-3}$ dak^{-1}; $7,8 \times 10^{-3}$ dak^{-1} reaksiyon hız sabitleri elde edilmiştir.

PRODUCTION OF Ag/ZnO NANOCOMPOSITE PARTICLES VIA ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS (USP) METHOD AND THEIR APPLICATION IN TEXTILE INDUSTRY WASTEWATER TREATMENT

SUMMARY

Nanotechnology is one of the leading technologies in 21st century. Last advances in the area of nanotechnology lead to make life easier. The applications and products of nanotechnology and nanomaterials are spread over wide areas such as space/aircraft technology, energy, electrics/electronics, chemistry, automotive, medicine, environmental and military sectors. It's predicted that the market of nanotechnology will reach up to trillions of dollars in the world within a few years. The one out of three portion of the market is directly related to materials science. Nanotechnology in Turkey is relatively new and open to develop. A few theoretical studies and personal initiatives were the starting point in the near past. Nowadays, with the help of European Union 6th Framework Program and Turkish Government, more researchers focus on the Nanotechnology and growing number of experimental setup can be seen in both universities and research centers. The first research center built in Turkey is UNAM (National Nanotechnology Research Center) with collaboration of government (DPT) and Bilkent University. High-tech ceramics and polymers, thin film, semiconductors and nanocomposites are extensively studied research fields in Turkey.

Within nanotechnology, nano structured materials or particles are paid widely attention. Because of their dimensions, nanostructured materials obey quantum mechanics, quantum laws and theories. In contrast, their macro-sized equivalents must obey classical physics theories. Nanostructured materials can gain extra-ordinary, unique properties as it has size-dependent quantum effects.

The synthesis of nanostructured materials is the indispensible part of nanotechnology market in the world. In the light of the general knowledge that nanotechnology products are made of nanomaterials, synthesis and understanding the properties of nanomaterials are promising areas in this field. There are two main approaches to categorize the general production methods of nano sized materials. These are "bottom-up" and "top-down" approaches. Bottom-up appraches is based on depositing atoms or molecules to the nano-sized structures, whereas "top-down" approach is based on sizing materials down to the nano-sized structures starting from the macro-sized, bulk raws. High energy ball milling, electrodeposition, lithography are important examples of top-down approach. On the other hand, sol-gel, chemical vapour condensation (CVC), inert gas condensation (IGC), and aerosol based methods such as flame spray pyrolysis (FSP) and ultrasonic spray pyrolysis (USP) are widely-used methods in bottom-up approach.

Nanocomposites are first studied in early 1980s. The multiphase structure that at least one phase of the structure is under 100 nm size. The mechanical, optical, magnetic etc. properties of the multiphase nanocomposite structure are different from

their single phase contents. Nanocomposite structures can be divided into three main subgroups with respect to their matrix material. These are metal matrix nanocomposites, polymer matrix nanocomposites and ceramic matrix nanocomposites. Metal matrix nanocomposites are based on improving properties that are characteristic for metals such as ductility, toughness etc. Metals also show enhanced properties strongly related to the supporting material. Polymers show satisfying electrical, optical and mechanic performance if there is a supporting material resulting composite structure. Ceramics are important material group in the field of mechanics. They show enhanced values for fracture toughness, hardness etc. Moreover, if the supporting material is metal, the nanocomposite can have better magnetic, electrical, optical properties.

Amongst the methods of bottom-up approach, ultrasonic spray pyrolysis method comes forward. USP method, which has 4 main steps called aerosol formation, dimension shrinkage, chemical reaction and solid particle collection, is an industrially applied, economic method. The key step is aerosol formation. Ultrasound waves are generated in piezoelectric transducer and transferred into the solution. The special design of ultrasonic atomizer focuses ultrasound generated in to one point that is called geyser. The effect of ultrasound wave can let aerosol drop free in the gas atmosphere. With the help of the carrier and reduction gases, aerosol drops will go through the furnace at desired temperature for the chemical reaction. It's relatively easy method that doesn't need detailed experimental setup preparations. It allows producing different kinds of nanomaterials such as metallic, intermetallic, ceramic, composite nanomaterials. The products of USP method show high purity, spherical and non-agglomerated morphology, homogeneous composition and narrow size distribution. Nanoscale coating is also possible by this method.

Sustainability of global energy and environmental sources is becoming important problem all over the world that people must take into account. Global warming and acid rains is generally caused by the usage of fossil fuels. Scientific advances are trying to find a way to reduce the usage of fossil substances. Furthermore, there is a significant scientific attempt for recycling products which comes from fossil substances and turning them into non-hazardous products. These two approaches both use a theory called photocatalysis. Photocatalysis can be described as a catalysis phenomenon under the light irradiation. Light can cause catalytic reactions via photons.

Catalysis that uses photons is named as a photocatalysis. Photocatalysis is a kind of catalytic reactions and catalysis with the use of semiconductors is one of the numerous examples of catalytic reactions. The mechanism of the photocatalysis is based on the electron transfer from valence band to conduction band with the help of photon. If the energy of photon is higher than the band gap (the energy difference between valence and conduction bands), electron(e^-) from the valence band will go through the conduction band leaving a positively charged hole (h^+) behind. The negatively charged conduction band and positively charged valence band participate in the oxidation and reduction reactions. The surface area is one of the key parameters that affect reaction rates and efficiency. In the knowledge of nano sized materials have larger specific surface area than their bulk ones, it can be said that, using nanostructured semiconductors could reach higher reaction rates and efficiency. There are 2 main approaches to enhance reaction rates and efficiency in nanostructured semiconductor materials. One way is doping with various materials.

Doping could lower the band gap in semiconductor. In their electronic configuration, the energy difference between highest occupied molecular orbital HOMO ($1S_h$) and lowest unoccupied molecular orbital LUMO ($1S_e$), is higher than k_BT (T=300K, k_BT=25 meV) It means that electrons cannot be excited to HOMO thermally. In neutral state, semiconductor nanocrystals don't have any conducting electrons. Charge carrier should be added and/or formed to make them conductive. Another way to enhance reaction rates is participating noble metals with nanostructured metal oxide semiconductors. Making composite of noble metals with wide band gap semiconductors, can be found either coupled or core-shell. Both can reduce band gap. The energy required to create electron-hole pairs will be lowered, enabling UV or visible light.

In the process flow of textile industry, a significant amount of wastewater is produced. The handling of the textile industry wastewater is becoming one of the crucial concerns affecting environment. Textile products should be chemical and biological resistant so the textile wastewater shows chemical, biological resistance. Textile wastewaters contain dispersed solids, biodegradable organics, phenols and heavy metals. Dye and sulphur containing pollutants can also be seen in the textile wastewaters. Textile wastewaters, lower the dissolved oxygen and prevent the sunlight penetrate. Photodegradation of wastewaters with semiconductors is one of the extensively studied methods. If the light coming towards valence band has enough energy to excite an electron, electron will jump into the conduction band. Valence band will be positively charged causing oxidation of the organic pollutant while conduction band will be negatively charged resulting with reduction of the organic pollutant. In textile wastewater treatment with semiconductors, the type and concentration of the dye, amount of catalyst, pH of the environment, light intensity and wavelength, oxidizing agents are the most important factors affecting the efficiency.

In this study, one of the widely used nanostructured metal oxide semiconductors ZnO were made composite with one of the noble metals Ag. Ultrasonic Spray Pyrolysis method was used to produce Ag/ZnO nanocomposites starting from 0.05; 0.1; 0.2M silver and zinc nitrate aqueous solutions. The thermal behavior of precursor nitrate salts was investigated by DSC/TG under inert atmosphere. Air was selected as a carrier gas into the reaction furnace and air flow rate was kept constant for all experiments. Reactions were taken place at the temperature between 700-900°C. XRD, SEM, TEM were used to determine the crystallographic structure, morphology of the produced particles. XRD results showed FCC structure of Ag and hexagonal structure of ZnO. The characteristic morphology for the particles produced via USP method was the presence of both primary and secondary particles as proven by SEM and TEM pictures. SEM pictures also showed the morphology of the particles were spherical. Primary particles were ranged between 10-80 nm, whereas secondary particles were submicron sized which contain only Ag, Zn and O elements as seen from SEM-EDS results. Crystallite size was determined by Debye-Scherrer equation. 22 nm crystallite size of Ag and 21.8 nm crystallite size of ZnO were calculated.

Methylene Blue was selected as a model dye for photocatalytic oxidation experiments. Catalysts are produced in the conditions of 0.2M precursor concentration, between 700 and 900°C reaction temperature. 0.1 g/L catalyst was added 200 mL MB solution for each experiment. After the homogenization and adsorption period, first sample was collected. Then, UV-A irradiation was started.

Every 15 minutes, samples were collected and their final concentrations were calculated from UV-Vis spectroscopy using Beer-Lambert Law. Decolorization at λ= 665 nm, and 1st order reaction kinetics were discussed in the photocatalytic characterization. 0.2M-700°C Ag/ZnO catalysts showed % 37.2 decolorization. Whereas 0.2M-800 and 900°C catalysts showed % 29.6 and % 40.2 respectively. Moreover, reaction rate constants are found 7.4 x 10^{-3} min^{-1} for 0.2M-700°C; 5,8 x 10^{-3} min^{-1} for 0.2M-800°C; 7.8 x 10^{-3} min^{-1} for 0.2M-900°C Ag/ZnO catalysts.

1. GİRİŞ

İnsanoğlunun ıslanmayan kumaş, antimikrobiyal buzdolabı, enerji üretebilen üniforma ile karşılaşması, bir kütüphane kitabın toplu iğne başı kadar hacme depolanabilmesi 50 yıl öncesine kadar imkansız görünüyordu. Richard Feynman 1959 yılında yapmış olduğu "There is plenty of room at the bottom" isimli ünlü konuşması ile bilim dünyasında ilk defa atomistik, moleküler yapılardan bahsetmiş ve gelecekte oynayacağı roller hakkında tahminleri ile bilim çevrelerince nano boyutta teknolojinin kurucusu unvanını elde etmiştir.

Bilim insanları, atomu gözlemlemeyi başardığı anda, atomu kontrol etmeye çalışmış ve bugün nanoteknoloji olarak adlandırılan teknoloji önem kazanmıştır. En genel tanım ile nanoteknoloji, nanometre ölçeğindeki malzemelerin tasarımı, üretimi, montajı, karakterizasyonu ve bu malzemelerden elde edilmiş minyatür fonksiyonel sistemlerin uygulamalarını inceleyen ve hızla gelişen disiplinlerarası araştırma-geliştirme faaliyetlerinin tümünü temsil eder. Ayrıca yeni özellikler ve etkileşimleri nedeniyle bunları bilimsel ve teknolojik uygulamalara katmak "Nanoteknoloji" tanımının diğer hedefidir.

100 nm altında yapıların tabi olduğu kanunlar, boyutları gereği klasik fizik kanunlarıyla açıklanamamaktadır. Kuantum fiziği ve mekaniği, klasik fizik kanunlarının açıklamakta yetersiz kaldığı bazı noktalar üzerine gerçekçi yaklaşımlar önermiş ve insanoğlunun nano boyuta hakimiyetini artırmıştır. Artan hakimiyet, artan ilgiyi de beraberinde getirmiş; günümüzde nanoteknolojiyi trilyon dolar mertebesinde pazar payına sahip, tekstilden kimyaya, enerjiden elektroniğe, kozmetik sektörüne kadar hayatın her alanında kendine uygulama alanı bulan bir teknoloji haline getirmiştir.

Günümüzde nanoteknoloji çalışmaları, nanoteknoloji ürünlerinin üretimi ve pazara sunulacak son ürüne entegrasyonu olmak üzere 2 genel başlık altında yürütülmektedir. Bu kapsamda nanomalzemelerin özelliklerinin tespiti ve üretim koşullarının optimizasyonu üzerinde önemle durulması gereken adım olarak ön plana çıkmıştır. Nanomalzemelerin alışılmışın dışında özelliklere sahip olması mümkündür. En bilinen örnek, ZnO kitlesel olarak yalıtkan davranış göstermesine

rağmen nano boyutta yarıiletken davranış göstermektedir. Biyolojik uyumluluğu, doğa dostu malzeme oluşu ile ZnO, son zamanlarda sıkça üzerinde çalışılan bir yarıiletken olmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda, nano boyutta ZnO, güneş pilleri, boya endüstrisi, optoelektronik, biyoelektronik sektörlerinde ve antibakteriyel, fotokatalitik degredasyon uygulamalarında kendine yer bulmuştur.

Endüstri devriminden sonra üretimin makineleşmesi, büyük çapta üretim yapan fabrikaların sayılarının artmasına neden olmuş ve üretim sonucu ortaya çıkan yan ürünlerin ve organik atıkların doğaya, çevreye ve insan sağlığına etkisi üzerinde dikkatle durulması gereken konulardan biri olmuştur. Kontrolsüz atık yönetim sistemi ne doğanın ne insanoğlunun yararına değildir. Bu kapsamda sanayi devriminden sonra kontrollü atık yönetim sistemleri üzerinde ciddi olarak durulmuştur. Günümüzde atık yönetim sistemleri üzerine 2 temel yaklaşımdan söz edilebilir. Bunlar, zararlı kirleticinin zararsız ya da nispeten daha az zararlı ürüne dönüşümü ile zararlı kirleticinin tamamen giderimidir. Bu sektörde nanoteknoloji ve nanokatalizörler kendine uygulama alanı bulmuştur. Özellikle nano yapılı yarıiletken katalizörler ile UV ve/veya görünür dalga boyunda ışık ile kompleks organik kirleticilerin parçalanması gerçekleştirilmiştir.

Tekstil endüstrisi, gerek yıllık üretim gerekse ihracat miktarlarıyla ülkemiz ekonomisine yön veren sektörlerden biridir. Tekstil ve hazır giyim sektöründe karşılaşılan yoğun bir sanayileşme, özellikle Türkiye'de çevre ve tekstil endüstrisi atık suları yönetimini olmazsa olmaz hale getirmiştir. Bu çalışmada katalizör uygulamalarına sıkça rastlanan ZnO ile Ag kompozitlerinin üretimi ve tekstil endüstrisi atık sularının geri dönüşümünde kullanım potansiyelinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, Ag/ZnO nanokompozitlerinin üretiminin optimizasyonu ve saf ZnO katalizörlerinin literatürde tespit edilen atık su giderim hızı ve fotokatalitik aktivitesinden daha yüksek olması hedeflenmiştir.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.1. Nanoteknoloji

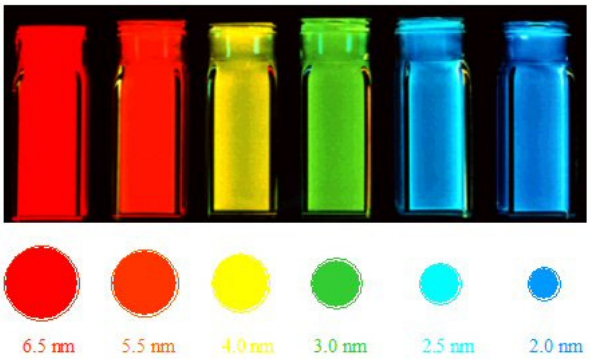
Sözlük anlamıyla nanoteknoloji, malzemelerin, aygıtların ve sistemlerin tasarımı, karakterizasyonu ve üretiminin nano skalada şekil ve boyutta kontrol edilmesidir. Uluslararası Standartlar Birliği'nin tanımına göre nanoteknoloji ise, bir veya daha fazla boyutu 100 nanometre altındaki maddeleri ve prosesleri anlamak ve kontrol etmektir [1]. Nanoteknoloji terimini ilk olarak Richard Feynman Amerikan Fizik Birliği'nin 29 Aralık 1959 tarihinde düzenlediği yıllık toplantıda ortaya atmıştır. Konuşmasında, minyatürizasyonun önemine vurgu yaparak nano boyutta yapıların farklı özellikler gösterdiğine, klasik fizik kuralları yerine kuantum mekanik kurallara göre davrandığını belirtmiştir [2,3]. Tarih boyunca pek çok bilimsel gelişmeler nanoteknolojinin günümüz seviyesine gelmesinde önemli rol oynamıştır. Geçmişten günümüze kadar nanoteknolojinin gelişmesine katkıda bulunan bilimsel olaylar Çizelge 2.1 'de verilmiştir [2].

Çizelge 2.1: Nanoteknoloji tarihindeki önemli olaylar [2].

M. Ö. 5.yy	**Demokritos ve Lökipus, maddenin hareket halinde küçük, bölünemez parçalardan meydana geldiğini gösterdi**
1803	İngiliz kimyacı ve fizikçi John Dalton ilk atom teorisini ortaya attı.
1897	Fizikçi J. J. Thomson, katot ışınlarının atomlardan daha küçük partikül akımları olduğunu belirledi.
1911	E. Rutherford, atomun merkezinde çekirdeğin bulunduğunu ve elektronların çekirdek etrafında döndüğünü belirledi.
1914	N. Bohr, elektronların çekirdek etrafında belirli enerji seviyelerinde döndüğünü belirttiği atom teorisini ortaya attı.
1959	Feynman, atomistik hassaslıkta moleküler makineleri tanıttı
1974	Taniguchi, ilk defa nano-teknoloji terimini kullandı
1977	Drexler, MIT'ye moleküler nanoteknoloji konseptini getirdi
1981	G. Binnig ve H. Rohrer tarafından Taramalı Tünelleme Mikroskobu IBM Zürih Laboratuvarlarında icat edildi.
1985	R. Curl, H. Kroto, R. Smalley tarafından fulleren keşfedildi.
1986	Binnig, Quate ve Gerber tarafından Atomik Kuvvet Mikroskobu icat edildi.
1990	İlk nanoteknoloji dergisi yayınlanmaya başladı
1991	Iijama tarafından karbon nanotüpler bulundu.
1997	İlk nanoteknoloji şirketi Zyvex kuruldu.

Nanoteknoloji gitgide önem kazanmaktadır. Çünkü nanoteknoloji, atomistik dünya ile makro dünyayı birbirine bağlayan bir köprü görevi görmektedir. Elektrik akımının elektronlar aracılığıyla taşındığı, direncin elektron veya fononların iki çarpışma arasında katettiği yol olarak tanımlandığı, deformasyonun atomların birbirleriyle olan etkileşimleri anlamına geldiği gerçeği altında, makro dünyada gerçekleşen olayların, maddelerin gösterdiği özelliklerin atomistik boyutta açıklanmasını sağlar. Ayrıca nanoteknoloji, çok geniş ve interdisipliner bir alandır. Fizik, kimya, malzeme bilimi, biyoloji, makine ve elektrik mühendisliği tıp gibi pek çok alanda detaylı bilgi gerektirir [4].

Nanoteknolojinin günümüzde kaydettiği atılımın altında yatan temel neden başlıca avantajları arasında, maliyet azaltıcı bir teknik olması, yüksek performans göstermesi, üretim süresini kısıtlaması sayılabilir. Daha küçük bir cihazın kullanılması daha az malzeme kullanımına sebep olacak ve maliyeti azaltacaktır. Ayrıca boyutun küçülmesi bazı durumlarda performansı ve işlem süresini olumlu yönde etkileyecektir [1]. Boyutun malzeme özellikleri üzerindeki etkisinin en dikkat çekici örneği CdSe kuantum noktalarıdır. CdSe kuantum noktalarının boyutu 6.5 nm'den 2 nm'ye küçüldükçe renk kızıldan maviye doğru değişim göstermektedir. Şekil 2.1'de boyut değiştikçe renkte meydana gelen değişimler gösterilmiştir [5].



Şekil 2.1: Değişik boyut ve şekillerde CdSe kuantum noktaların değişik dalga boylarında emisyonu [5].

Nanoteknoloji günümüzde pek çok alanda kendine uygulama alanı bulmuştur. Bu alanlar genel olarak uzay ve otomotiv sektörü, kataliz, enerji, çevre, bilgi teknolojileri, gıda, tekstil, inşaat sektörleri şeklinde sıralanabilir. Uzay ve otomotiv sektöründe esas olan daha hafif araçlar tasarlayarak yakıt tasarrufu sağlamaktır. Bu hedef doğrultusunda araçlarda ağır metaller yerini nanopartikül veya nanofiber katkılarıyla güçlendirilmiş polimerlere bırakmıştır. Statik yük birikimini engellemek

için elektriksel iletken malzemelerin kullanımı, aşınmaya karşı dirençli kaplamalar ve güvenlik gibi daha spesifik uygulamalarda da nano boyutta üretilen malzemelerden yararlanılmaktadır. Yine katalizör sektöründe, özellikle petrol rafinasyonu ve otomobil egzoz katalizörlerinde, nano boyutta metaller kullanılmasına rağmen daha aktif katalizör geliştirme yönünde çalışmalar, daha küçük boyutlara inerek devam etmektedir. Enerji üretiminde fotovoltaik hücreler ile yakıt hücreleri, enerji depolamada süperkapasitör, akümülatör ve bilgisayar/telefon bataryaları; ışıklandırma konusunda ise LED ve OLED konusunda gelişmeler, nanoteknolojinin gelişmesine paralellik göstermektedir. Enerji ve katalizör uygulamalarında önemli yer tutan bir teknolojinin, çevresel uygulamalarda da rol oynaması kaçınılmazdır. Öyle ki kirlenmiş suların ve toprakların temizlenmesinde nanopartiküller önemli rol oynamaktadır. Manyetit (Fe_3O_4) katalizörler, klorürlü hidrokarbonları ayrıştırırken, titanyum dioksit (TiO_2) katalizörler güneş ışığını kullanarak ilerleyen bölümlerde detaylandırılacak olan fotokataliz yöntemiyle arındırma işlemi gerçekleştirirler. Nanoteknolojide gelişmelerden ciddi şekilde etkilenen diğer bir endüstri ise silikon mikroteknolojisi, bilgi depolama, görüntüleme sistemlerini içeriğinde barındıran bilgi teknolojileridir. Transistör, çip gibi mikroelektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan silikonun küçüldükçe verimliliğinin düşmesinden dolayı nispeten yeni malzemeler olan GaAs, Ge, mikroelektronik sektörüne entegrasyonu üzerine çalışmalar devam etmektedir. Ferromanyetik ve manyetik olmayan metallerin birkaç nanometrelik süperlatislerinde gözlenen olay dev magnetorezistans (GMR) ve ferromanyetik alanları birbirinden ayıran çok ince dielektrik alanın (MTJ) keşfi ile GMR, TMJ etkisinin bilgisayar sabit disklerinde üstün manyetik özellikleri sebebiyle kullanılması nanoteknolojiyi bilgi depolama alanına sokmuştur. Klasik katot tüplerinden LCD daha sonra da OLED'e yönelme nano boyutta yapıların sisteme entegrasyonu sonucu gerçekleşmiştir. Gıda endüstrisinde de özellikle gıda paketlemede nanoteknolojiden faydalanılmaktadır. Eğer gıdaların ambalajları oksijen, ışık etkilerine daha az geçirgenlik göstermesi gıda maddelerinin raf ömrünü uzatacaktır. Bu bağlamda ambalajların plaka şeklinde nano yapılarla güçlendirilmesi sözkonusu geçirgenlikleri büyük ölçüde azaltmaktadır. Tekstil endüstrisinde nanokatkılara sıkça karşılaşılmaktadır. Bu katkılar tekstil ürünlerine üstün özellikler (kendi kendini temizleme, dayanım, yanmaya karşı direnç antibakteriyellik, antiseptik etki) kazandırabilmektedir. Bazı nanokatkılar, betonla birleştirildiğinde mükemmel mekanik özellikler gösteren binaların; camlara eklendiğinde ise güneş

ışığıyla kendini temizleyen camların elde edilmesi inşaat sektörünü de nanoteknolojiye yönlendirmektedir [1].

Nanoteknoloji, günümüz kullanıcılarına bu kadar geniş perspektifte avantajlar sunarken bazı risklerinin ve olumsuzluklarının olduğu gerçektir. Sözkonusu riskleri sağlık ve çevre ana başlıkları altında toplamak mümkündür. Sağlık alanında nanoteknoloji, hastalık tanılama, enfeksiyon kontrolü, ilaç tanılama, ilaç taşıma, yenilenebilir tıp, teşhis ve tedavi'de kendini göstermektedir. Çizelge 2.2'de sağlıkta nanoteknoloji uygulamalarının amaçları ve potansiyel riskleri gösterilmiştir [6].

Çizelge 2.2: Nanoteknolojinin sağlık uygulamalarında amaçları ve potansiyel riskleri [6]

Uygulama	Amaç/Hedef	Riskler
Hastalık Tanılama	• Erken tanı • Önleyici ve doğru tedavi • Profesyonel destek ihtiyacını karşılama • Yetkin kişilerin müdahalesini	• Ölçümlerde hata ve güvenilirlik • Tedavi öncesinde tanılama • Mahremiyet
Enfeksiyon Kontrolü	• Kamusal alanda enfeksiyon kontrolü • Enfeksiyon tedavisi • Biyoterörizmle savaş	• Geleneksel yöntemlere göre verimsiz • Sonuçlara etki eden değişkenlere karşı çözümsüz kalınması • Steril ortam gereksinimi
İlaç Tanılama	• Yan etkileri azaltma • Etkili yöntem • Maddi tasarruf sağlama	• Kimlerin yararlanacağı ve hangi hastalıkların tedavi edilebileceğinin tespiti
İlaç Taşıma	• Kanser gibi ciddi hastalıkların tedavisi • Belirlenmiş alana hedeflenme	• Güvenlik • Güvenilirlik • Yanlış kullanım • Kontrol
Yenilenebilir Tıp	• Yaşam Kalitesini yükseltme • Tedavilerde uzun vadeli fayda	• Toksik etki
Teşhis ve Tedavi	• Değişik yaş gruplarına da uygulanma • Ciddi hastalıkların(kanser vb.) tedavisi	• Yanlış kullanım • Güvenlik • Süreklilik

İnsanlar nano yapıları solunum yoluyla, beslenme ya da enjeksiyon yoluyla deriden alırlar. Bu nano yapılar hakkında güvenlik değerlendirmesi yapabilmek için, konu hakkında yayınlara ihtiyaç duyulmaktadır [7].

Atmosferi kirleten en önemli iki atık, gazlar ve partiküllerdir. Sıvı aerosoller, damlacıklar, partikül olarak kabul edilir. Bu emisyonların konsantrasyonu, radyasyona maruz kalma ihtimali, düşük oksijen içeriği, patlayıcı potansiyeli ile söz konusu emisyonların fiziksel ve kimyasal doğası henüz tam olarak anlaşılamadığından çevre açısından büyük risk oluşturur. Günümüzde çok sayıda fabrika, çevreye atık su bırakmaktadır. Bu atık sular, kurşun, çinko, bakır, krom, kadmiyum, cıva, nikel gibi pek çok toksik metal ve benzen, toluen gibi organik kirleticiler içermektedir [8]. Atık su geri dönüşümünde nanopartiküller kullanılmasına rağmen, nano boyutta malzemelerin boyutları gereği kuantum etkilerine tabi olması, bu malzemelerin bazı özelliklerini değiştirebilmekte ve büyük yüzey alanı dolayısıyla aynı malzemenin kitlesel yapısından daha aktif olabilmektedir. Bu gerçek altında kullanılan nanomalzemelerin su içindeki canlılarla, mikroorganizmalarla ne şekilde etkileşime gireceği henüz net anlaşılmış değildir [7]. Su ve su kaynaklarının değerlendirilmesi konusunda referans alınan temel parametre, suda çözünmüş oksijen miktarıdır. Suda çözünmüş oksijenin bulunması balıkların veya diğer canlıların yaşamını devam ettirmesini sağlayacaktır. Aksi takdirde canlıların yaşamını yitirmesine, bakterilerin çoğalmasına ortam hazırlayacaktır [8].

Nanoteknolojinin giderek artan bir ilgiyi üzerine çekmesi, risk değerlendirme konusunda yapılan çalışmaları artırmıştır. Bunlardan bir tanesi de DuPont firmasıyla Amerikan EDF (Environmental Defense Fund) sivil toplum kuruluşu tarafından yayınlanan Nano Risk Çerçeve Raporudur. Bu raporda risk değerlendirmesi aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır [9]:

- Malzeme ve Uygulamalarının Tanımlanması
- Malzemenin özellikleri, tehlikeleri ve maruz kaldığı ortamların tanımlanması
- Risk tahmini
- Risk Yönetim metodunun değerlendirilmesi
- Karar, Dökümantasyon ve Uygulama
- Değerlendirme ve Adaptasyon

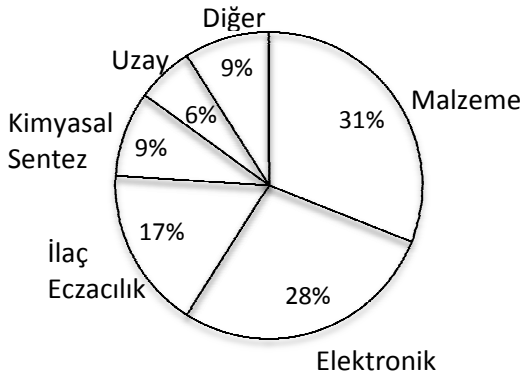
Bu rapora göre herhangi bir nanoteknoloji ürünü hakkında risk değerlendirmesi yapmak için ilk olarak malzeme tanımlaması yapılmalıdır. Malzemenin kimyasal bileşimi, fiziksel yapısı, yüzey alanı, boyut dağılımı, çözünürlük, agregasyon ve aglomerasyon durumuna bakılmalıdır. Ardından ürünün kullanım döngüsü esnasında hangi malzemeden yapıldığı, üretim yöntemi, piyasaya sürülme süreci, servis şartları (kullanım, tamirat, geri dönüşüm potansiyeli vs.), geri dönüşüm veya atık yönetimi koşulları dikkate alınmalıdır. Risk tahmini adımına olası tehlike ve maruz kalma değerlendirmesiyle başlanır. Potansiyel tehlikeye maruz kalma durumunda yayınlanmış, bilinen literatürle karşılaştırma yapılır ve tehlikenin mekanizması, miktarı tahmin edilir. Varsa risk değerlendirmede belirsizlikler de vurgulandıktan sonra bilgi açısından boşluklar tespit edilir ve tanımlanır. Ardından boşlukları doldurabilecek değerler, kabuller, senaryolar önerilir. Risk yönetim metodu değerlendirilirken, uzmanlar riskleri kontrol altında tutabilecek makul önlemler almalıdır. Bu önlemler de genel kabul gören "en etkiliden en az etkiliye" metoduyla yapılmalıdır. Karar, dökümantasyon ve uygulama aşamasında uzmanlar ve karar vericiler bu aşamaya kadar oluşturulan adımları test eder, sonuçlarını raporlar ve kararlar oluşturarak uygulamaya koyar. Son aşama olan değerlendirme ve adaptasyon aşamasında ise sistem periyodik olarak uygulanır ve sonuçlar, değişmeler ve/veya gelişmeler güncel tutularak sistemin adaptasyonu sağlanır.

Kanada'da yapılan bir araştırma ile gelişmekte olan ülkelere nanoteknolojinin sağlayacağı muhtemel ilk 10 alan belirlenmiştir [2]. Bunlar;

- Enerji depolama, üretim, dönüşümü (Yeni nesil hidrojen depolama sistemleri, fotovoltaik piller, OLED vs.)
- Tarımsal verimliliği artırma (Nanoporöz zeolit, nanokapsüller vs.)
- Atık su geri dönüşümü ve iyileştirmeler (Nanomembranlar, nanosensörler)
- Hastalık tanılama ve görüntüleme(Nanosensörler, kuantum noktalar, nanopartiküller vs.)
- İlaç taşınım sistemleri (Nanokapsüller, lipozomlar, dendrimerler, nanobiyomagnetler vs.)
- Gıda ve gıda depolama (Nanokompozitler, antimikrobiyal nanoemülsiyonlar)
- Hava kirliliği ve giderilmesi (Nanokatalizörler, nanosensörler)
- İnşaat (Isıya dayanıklı, su tutmayan nano yapılar)
- Görüntüleme (Kolesterol, CO_2, glukoz görüntüleme için nanopartiküller)

- Haşere Tespiti (Nanosensörler, nanopartikül)

Amerikan Ulusal Bilim Kurumu (NSF) nanoteknoloji ve pazarı hakkında 2011-2015 yılları arasında beklentilerini vurguladığı bir rapor yayınlanlamıştır. Şekil 2.2'de, rapordan alınan 1,1 trilyon $ tahmin edilen nanoteknoloji pazarındaki sektörlerin olası pazar payları gösterilmiştir. Nanoteknolojide en büyük pazar, nanomalzeme sektörünün elinde olacaktır. Malzeme ile elektronik sektörü toplam pazarın yarısından daha fazlasını elinde bulundurmaktadır [2].



Şekil 2.2: Nanoteknoloji pazarında sektörlerin pazar payları [2]

Türkiye'de nanoteknoloji kavramı çok yenidir. Yakın geçmişe kadar Türkiye'de gerçekleştirilen çalışmalar teorik bazlı ve bazı bireysel girişimlere dayanır. Avrupa Birliği 6. Çerçeve Programı desteği ile nanoteknoloji alanında yapılan çalışmalar ağırlık kazanmış ve deneysel çalışmalar için gerekli altyapı kurulmaya başlanmıştır. İlk kurulan araştırma merkezi, Bilkent Üniversitesi ve Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) ortaklığında Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)'dır. Dünyada nanoteknoloji yarışına dahil olmak isteyen diğer üniversiteler de kendi araştırma merkezlerini kurmaya başlamıştır. Bu merkezlerde ağırlıklı olarak ileri teknoloji seramikler, nano yapılı ince film teknolojisi, yarıiletkenler, nanokompozitler ve ileri teknoloji polimerler üzerine araştırmalar yürütülmektedir. TÜBİTAK-MAM, Türkiye'de nanoteknoloji alanında söz sahibi bir kuruluş halini almıştır. TÜBİTAK, Vizyon 2023 projesi çerçevesinde yayınladığı Nanobilim ve Nanoteknoloji stratejileri raporu ile Türkiye'nin nanoteknoloji geleceğine yön vermiştir. Rapora göre Türkiye'nin nanoteknoloji alanında en öncelikli konuları;

- Nanofotonik-Nanoelektronik-Nanomanyetizma
- Nanomalzemeler

- Yakıt hücreleri ve enerji
- Nano karakterizasyon
- Nano üretim
- Nano boyutta kuantum bilgi işleme ve
- Nanobiyoteknoloji olarak sıralamıştır [10].

2.2. Nanopartikül Üretim Yöntemleri

Nano boyutta yapıların ve bu yapılarla imal edilen ürünlerin gündelik hayatta sağladığı avantajlar nano yapıda partikül üretimini ön plana çıkarmış; nano üretim üzerine yapılan çalışmaları artırmıştır. Sözkonusu çalışmalar, nano yapıların üretim parametrelerinin optimizasyonu ve fizibilitesini artırmaya yönelik çalışmalardır. Günümüzde sıklıkla kullanılan nano yapıların başında nano boyutta partiküller gelmektedir.

2.2.1. Nanopartikül üretiminde kabul edilen yaklaşımlar

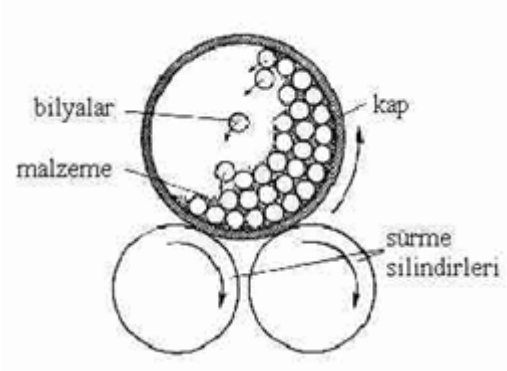
Nanopartikül malzemelerin üretiminde kabul edilen 2 temel yaklaşım bulunmaktadır. Bunlar; top-down (yukarıdan aşağıya) ve bottom-up (aşağıdan yukarıya) yaklaşımları olarak adlandırılmaktadır. Her yaklaşımın kendine göre avantajları ve dezavantajları vardır fakat nanomalzemelerin üretiminde özel amaçlı uygulamalara yönelik, nanoteknoloji alanında görülecek gelişmelere paralel olarak, bir yaklaşımın ağırlık kazanması beklenmektedir [11,12].

2.2.1.1. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı

Yukarıdan aşağıya yaklaşımı temel olarak mekanik, kimyasal veya diğer enerji türlerini kullanarak hacimsel malzemelerin daha küçük boyuta indirgenmesidir [13]. Bu yaklaşımı temel alan üretim yöntemleri mekanik öğütme, elektrobiriktirme, litografi olarak sınıflandırılmaktadır.

Mekanik parçalanma ve yüksek enerjili öğütme, geleneksel mekanik öğütme yöntemleri veya nispeten yeni bir teknoloji olan yüksek enerjili öğütme yöntemleriyle malzemeleri nanometre boyutuna indirmek mümkündür [8]. Bilyalar arasında kalan tozlar, bilyaların uyguladığı kuvvetin etkisiyle kırılır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı kontaminasyona (kirlenmeye) çok müsait bir yöntem olmasıdır. Ayrıca, geniş bir boyut dağılımına sahip partikül eldesi ve kısmen amorf yapı

oluşumu ile sünek yapıdaki tozlar için uygun olmaması diğer önemli dezavantajlarıdır [8,14]. Şekil 2.3'te öğütücü sistemin genel görünümü verilmiştir [15].

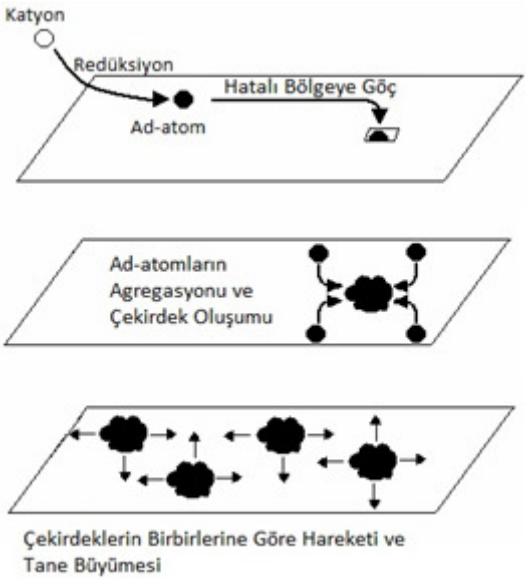


Şekil 2.3: Bilyalı öğütücü sistemin genel görünümü [15]

Öğütme işlemi 3 temel aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada iki bilyanın çarpışması esnasında arada kalan partiküller sıkışır ve yeni bir düzende yerleşir. Partiküller birbiri üzerinde minimum deformasyon göstererek kayar. İkinci aşamada ise partiküller, elastik ve plastik deformasyona maruz kalır. Metalik sistemlerde bu aşamada soğuk kaynaklanma görülebilir. Son aşamada ise partikülde kırılma gözlemlenir ve boyutu azalır. Öğütmede kullanılan farklı öğütücü türleri:

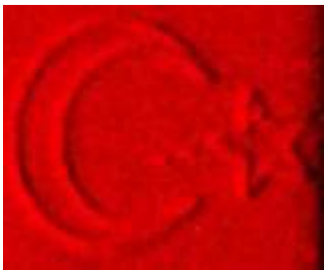
- SPEX öğütücüler
- Gezegen tipi öğütücüler
- Atritör öğütücüler
- Titreşimli öğütücüler şeklindedir [16].

Elektrobiriktirme, geçmişi 200 yıl öncesine dayanan eski bir yöntemdir. Elektrolit adı verilen içinde iyon halinde yapıları barındıran çözeltiye elektrot daldırılmasının ardından elektrota uygulanan potensiyel fark ile elektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen elektron transferi gerçekleşir. Böylelikle elektrot yüzeyinde atomların biriktirilmesi esastır. [17]. Katyon adı verilen pozitif yüklü iyonun uygulanan potansiyel fark sonucu elektrot yüzeyinde redüklenmesi ile oluşan yapının (ad-atom) elektrot yüzeyinde bağlanabilecek en uygun yeri bulana kadar göç etmesi elektrobiriktirmenin temel mekanizmasıdır. Ardından redüklenen diğer ad-atomlar da kendinden önceki atomla agregasyonu sonucunda çekirdek meydana gelir. Şekil 2.4'te elektrobiriktirme yönteminin aşamaları grafiksel olarak verilmiştir [18].



Şekil 2.4: Elektrobiriktirme yönteminin aşamaları [18]

Litografi, baskılı devrelerin ve bilgisayar kartlarının yapımında kullanılan bir teknik olarak göze çarpmaktadır [12]. Nanolitografi de denilen yöntem, molekül skalasında yapıların bir yere biriktirilmesi veya oradan uzaklaştırılması olarak tanımlanabilir [20]. Şekil 2.5'te nano-litografi yöntemiyle çizilen Türk bayrağı görülmektedir [21].



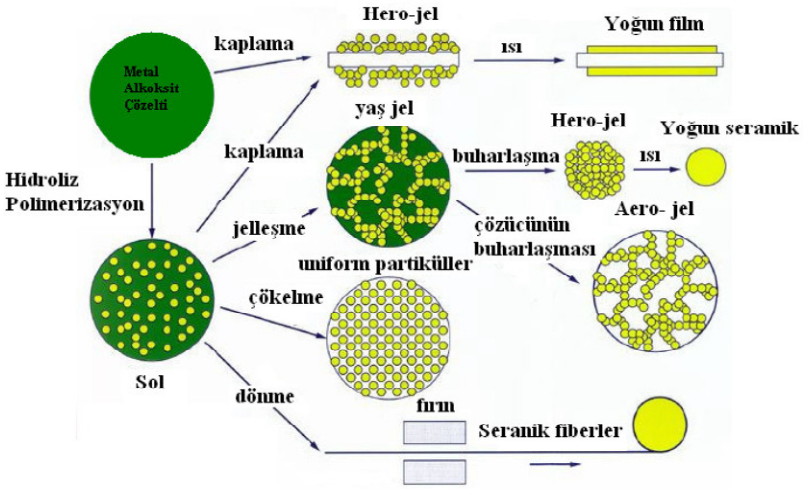
Şekil 2.5: Nanolitografi yöntemiyle çizilen Türk bayrağı [21]

2.2.1.2. Aşağıdan yukarıya yaklaşımı

Bottom-up yaklaşımı, atomik ya da moleküler boyuttaki yapıların kimyasal reaksiyon etkisiyle büyümesi ve partikül oluşturmasıdır. Bu yaklaşımı esas alan üretim yöntemleri sol-gel, kimyasal buhar yoğunlaştırma(CVC), asal gaz yoğunlaştırma, atomik/moleküler yoğunlaşma ve aerosol temelli yöntemlerdir [13].

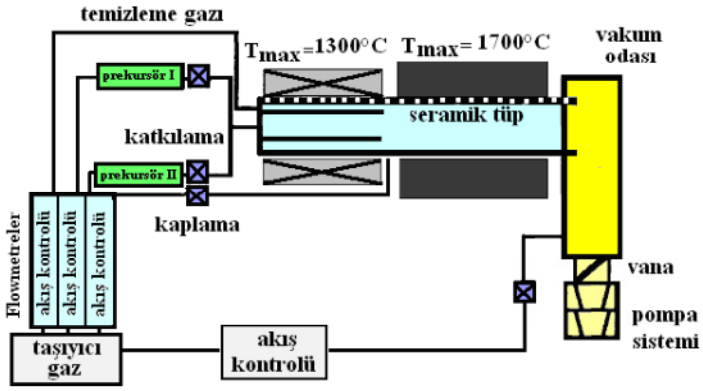
Sol-gel yöntemi, ilk olarak 1846 yılında M. Ebelmen ve 1864 yılında T. Graham isimli araştırmacılar tarafından silika jelleri üzerine yapılan çalışmalarda ortaya çıkmıştır. Ebelmen, asidik ortamda tetraetilortosilikat'ın (TEOS) hidrolizi sonucunda ürünlerin jelimsi bir yapıya sahip olduğunu keşfetmiştir. Sol-gel, kolloidal toz içeren

çözeltiden jelleştirme, nitrat ve alkoksitlerin hidrolizi ve polikondensasyonu takip eden hiperkritik/atmosferik koşullarda kurutma yöntemleriyle uygulanabilir. Sol-gel tekniği ile oksit ve kompozit nanopartikül sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca sol-gel ile kaplama da son yıllarda üzerinde durulan bir diğer konudur. Düşük sıcaklıkta sentez ve işlem, çok yönlülüğü ve değişik reolojik özellikleriyle çok değişik şekillerde üretim yapma imkanı sağlaması, sol-gel teknolojisinin en önemli avantajlarıdır [22]. Şekil 2.6'da sol-gel teknolojisi ve üretilebilecek malzemelerin şematik görüntüsü yer almaktadır [23].



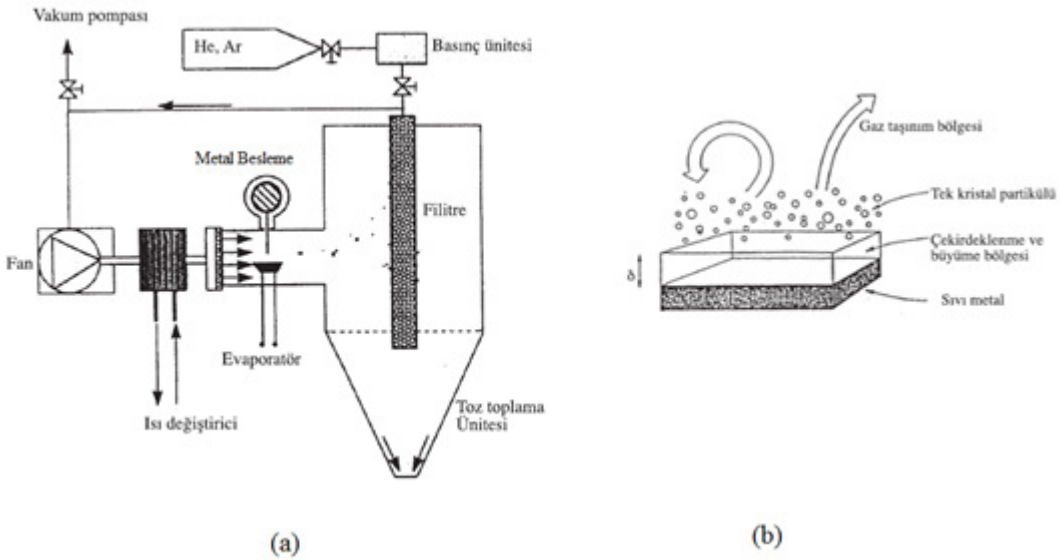
Şekil 2.6: Sol-gel teknoloji ve ürünlerinin şematik gösterimi [23]

Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma (CVC), ilk olarak Almanya'da geliştirilmiştir. Temel olarak, gaz fazına getirilen malzemenin termal parçalanma ile partiküle dönüşmesi esasına dayanmaktadır. Redüksiyon gerçekleşmesi isteniyorsa redükleyici (H_2, CO, CH_4) istenmiyorsa inert (N_2, He, Ar) taşıyıcı gazlarla reaktöre taşınır. Gerçekleşen termal parçalanma sonucunda elde edilen partiküller sıvı azot ile soğutulmuş kule etrafında çöktürülür [24]. Aglomere olmamış, 30 nm altı tane boyutuna sahip partikül eldesine imkan veren bir yöntemdir. Bu yöntemin en belirgin avantajları arasında neredeyse tüm malzemelere uygulanabilir olması, kontinü bir sistem olmasından dolayı yüksek miktarda ürün eldesi, başlangıçta kullanılacak malzemeler ticari olarak satışta olan bulunması mümkün malzemeler olması, nanokompozit de dahil pek çok türde son ürün eldesine imkan vermesi sayılabilir [25-27]. Bununla birlikte üretilen tozların özellikleri taşıyıcı gaz, reaksiyon atmosferi, reaksiyon sıcaklığı gibi sistem parametrelerine son derece bağımlıdır. Şekil 2.7'de CVC sistemi gösterilmiştir [27].



Şekil 2.7: Kimyasal buhar yoğunlaştırma sistemi [27]

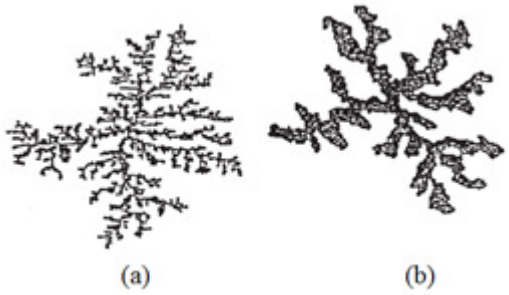
İnert gaz yoğunlaştırma(IGC), nanopartikül üretiminde ilk defa 1984 yılında kullanılmaya başlamıştır [28,29]. Metalik veya organik malzemeler 10-50 mbar basınç altında inert (asal) gaz ortamında buharlaştırılmaktadır. 10-40 mbar arası basınç değerine kadar vakum edilen deney odası, ardından 10-50 mbar basınçta inert gaz ile doldurulur. Yüksek sıcaklıkta metal evaporatörün üzerine gönderilerek buharlaşması sağlanır. Metal buharları hareket halindeki inert gaza çarparak yoğunlaşır ve nanopartikül oluşumu gözlenir. Şekil 2.8'de partikül oluşum mekanizması şematik olarak gösterilmiştir [29].



Şekil 2.8: IGC metoduna göre (a) partikül oluşumu ve büyüme (b)genel bakış [29]

Partiküller buharlaşma ile eşzamanlı olarak çekirdeklenme ve büyüme gerçekleştirir. Partiküllerin birbirleriyle çarpıştığı durumlarda ise kaynaklanma olayı meydana gelir [29]. Bir diğer partikül büyümesi yöntemi ise sinterlenmedir. Sinterlenmeye etki eden faktörler ortam sıcaklığı, ilk partikülün boyu, partikülün yüzey alanı ve malzeme özellikleridir [30]. Partikülün boyutu ve şekline etki eden en önemli

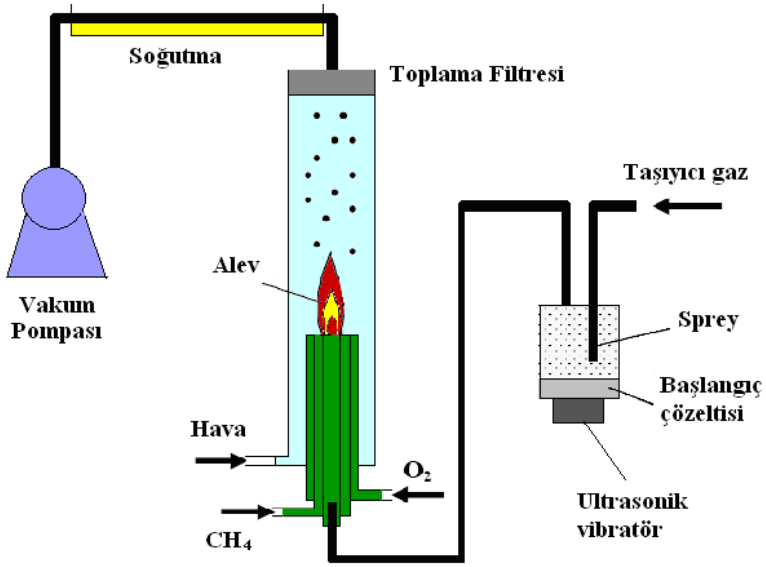
faktörler ise sinterlenme esnasında sıcaklık, partiküllerin çarpışma hızı, taşıyıcı gazın kütlesi, basıncı, çeşidi olarak tespit edilmiştir. Taşıyıcı gazın atom ağırlığı ve basıncı arttıkça çekirdeklenen partiküller sıcak bölgede daha uzun süre kalacak ve tane büyümesine sebep olacaktır. Yüksek sıcaklıklarda da kaynaklanma olayı artacağı için partikül boyutunda artma görülecektir. Ayrıca sinterlenme hızı çarpışma hızına göre değişmesi sonucunda oluşması beklenen partikül, şekilde görüldüğü gibi önerilmiştir. Şekil 2.9(a)'da gösterilen partikül şekli sinterlenme çarpışma hızına göre yavaş olması durumunda; (b) de gösterilen şekil ise sinterlenme partikül hızına göre hızlı olması durumunda beklenen şekillerdir.



Şekil 2.9: (a) Yavaş sinterlenme (b) hızlı sinterlenme durumunda partikül şekli [29]

Aerosol temelli yöntemler, yüksek saflıkta tozlar elde etmek için uygun bir yöntemdir. Bu yöntemler ile tane boyut kontrolü kolaydır. Metaller, metal oksitler, oksit olmayan seramikler, yarı-iletken veya süper iletken metaller nano yapıda üretilebilir. Bu yöntemler gaz-partikül veya damlacık-partikül adlı 2 farklı kademede kendini gösterir. Gaz-partikül yöntemi, fiziksel veya kimyasal reaksiyonlarla oluşturulan aşırı doygun buharın yoğunlaşması ile partikül oluşumu esasına dayanır. Aşırı doygun buhar bir noktadan sonra çekirdeklenir. Çekirdek, yoğunlaşma, koagülasyon(pıhtılaşma) ve aglomerasyon mekanizmaları ile büyür. Bu yoldan üretilen partiküllerde tane boyutu dağılımı dardır, katı-küresel birincil partiküller görülür. Dezavantajları ise, aglomere olmuş partiküllerin görülmesi ve çok bileşenli ürünlerin homojen eldesinin zor olmasıdır. Endüstriyel olarak TiO_2 bu yöntemle üretilmektedir. Damlacık-partikül yönteminde başlangıç çözeltisi atomizasyon yöntemiyle bir gaz yardımında taşınır. Bu damlacıklar da kurutularak, piroliz veya taşıyıcı gaz ile gerçekleştirdiği reaksiyonlar ile toza dönüştürülür. Bu yöntemle sınırlı aglomerasyona uğramış, poroz, halka şeklinde küresel partiküller üretimi mümkündür. Damlacık-partikül yönteminin gaz-partikül yönteminden belirgin farkı kompleks yapıda bileşikler ($NiFe_2O_4$) ve nanokompozitlerin üretilebilmesidir. Sprey

kurutucu veya aerosol parçalanması(sprey piroliz) bilinen en genel çeşitleridir [31]. Sprey piroliz yöntemi de kendi içinde alev sprey piroliz (FSP) ve ultrasonik sprey piroliz (USP) olarak iki alt başlıkta incelenmektedir. Alev sprey piroliz ilk defa 1977 yılında Al_2O_3 üretiminde önerilmiştir. Bu yöntemde metal veya organik başlangıç çözeltileri kullanılabilmektedir. Başlangıç çözeltileri ultrasonik veya gaz konveksiyonu gibi yöntemlerle buhar haline getirilir ardından reaksiyon ortamına taşınan buhar, çekirdeklenmeye başlar. Tane büyümesi sonucu partiküller elde edilir. FSP yöntemi ile homojen, nano boyutlu yapıların eldesi mümkündür [32]. Sistemin şematik görünümü şekil 2.10'da verilmiştir [33].



Şekil 2.10: Alev sprey piroliz sisteminin şematik gösterimi [33]

2.3. Nanokompozit Partiküller

Son yıllarda yeni nesil ileri teknoloji malzemelere duyulan ihtiyaç, nano boyutlu malzemeleri modern araştırmaların odağına taşımıştır. Nanomalzemeler, 100 nanometrenin altında boyutları ile mükemmel optik, elektriksel, katalitik, biyolojik ve mekanik özellikleri ile pek çok sektörde kendine uygulama alanı bulması beklenmektir [34,35]. İlk nanokompozit terimi, 1980li yılların başlarında ortaya atılmıştır. Bu genel tarife göre nanokompozit, en az bir fazın nano boyutta olduğu çok fazlı bileşiklerdir [36]. Nanokompozitler ise, içerdiği farklı yapı ve bileşimler sebebiyle nanomalzemelerden farklı yeni malzemeler oluşturarak eşsiz özellikler sağlarlar [37]. Bu üstün özellikler elektrik-elektronik, mekanik, optik, manyetik, biyolojik, fotoaktif ve katalitik özellikler olarak kendini gösterir [37-39]. Ayrıca

sahip oldukları farklı yapı ve özellikler sebebiyle bu malzemeler multifonksiyoneldir. Molibden esaslı bazı nanokompozitlerin endüstriyel ergitme teknolojisinde üstün elektromekanotermal uygulamalarda kullanılması bu duruma örnek olarak gösterilebilir [37]. Nanokompozitler, metal ve seramik nanokompozitleri, polimer esaslı veya polimer ile doldurulmuş nanokompozitler ve doğal nanobiyokompozitler şeklinde sınıflandırılmaktadır.

2.3.1. Metal matrisli nanokompozit partiküller

Metal matrisli nanokompozitler(MMK), genellikle sünek metal veya alaşım matrise katı halde seramik katkılamasıyla elde edilir. Bu şekilde MMK, süneklik ve tokluk gibi metal özelliklerinin yanısıra yüksek dayanım ve modül gibi seramik karakteristiklerini bir arada gösterir. Bu özellikleriyle havacılık-uzay ve otomotiv endüstrisinde uygulama alanı artmaktadır. Artan ilgiyle beraber gelişen üretim yöntemleriyle alüminyum, titanyum, bakır, nikel, demir gibi matris malzemelerine, borür, karbür, nitrür, oksit ikincil faz partikülleri katkılanabilmektedir. Seramik / metal nanokompozitleri, gaz türbinleri, uzay malzemeleri ve otomobillerde yaygın kullanıma sahiptir. Kırılma tokluğu ve dayanımı düşük, düşük sürünme yorulma ve termal şok dirençleri olan malzemelere ikincil faz disperselerin nano boyutta eklenmesiyle, söz konusu özelliklerde iyileşme görülmektedir. İkincil fazların dağılımı, tane içi dağılım, taneler arası dağılım, tane içi / taneler arası dağılım ve nano boyutta dağılım olmak üzere 4 farklı şekilde gerçekleşir. Tane içi dağılım, ikincil fazların, tane sınırlarında veya tane içinde moleküler yapıda partiküller olarak çökelmesidir. Tavlama, soğutma, tane boyutu ve şekil kontrolü sırasında dislokasyonları yaratmak veya ortadan kaldırmak amacıyla partiküllerin tane içi dağılması istenir. Tanelerarası dağılım, oksit (Al_2O_3, MgO) ve oksit olmayan seramiklerin (Si_3N_4,SiC) tane sınırı yapısını kontrol ederek yüksek sıcaklıktaki mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde önemli rol oynar. Tane içi / taneler arası dağılım, her iki dağılım şeklinin bir arada görüldüğü yapıdır. Nano boyutta dağılım ise matris faz ile ikincil fazın nano boyutta olduğu dağılımdır. Bu dağılım sayesinde malzeme işlenebilirlik, süperplastisite gibi yeni fonksiyonlar kazanır [37]. Metal matrisli nanokompozitlerin üretimi için 2 temel yaklaşım, toz metalurjisi ve dökümdür. Özellikle döküm yöntemleri, sürekli döküm ve porozitesiz üretim imkanı sağlamasıyla mekanik özelliklerin ön plana çıktığı uygulamalarda tercih edilen üretim yöntemleridir [40].

2.3.2. Polimer matrisli nanokompozit partiküller

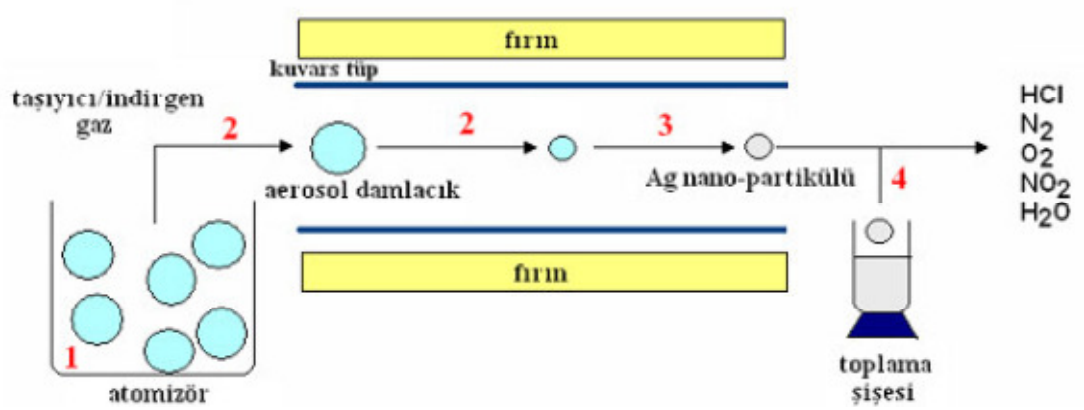
Polimer kompozitler elektriksel yalıtkanlık, termal iletkenlik ve hava araçlarında yüksek performanslı kompozitlerde önemli kullanım alanına sahiptir. Klasik kompozitlerin uygulama alanlarında karşılaştığı kısıtlamaları gidermek için, dolgu malzemesinin en az 1 boyutu 100 nm altında boyuta sahip nanokompozitler önerilmiştir. Günümüzde özellikle nano boyutta dolgu malzemesiyle doldurulmuş nanokompozitler giderek artan uygulama alanına sahiptir. Bu kompozitler, eşsiz özellikler göstermektedir. Polimere eş eksenel nanopartikül katkılaması akma dayanımı, çekme dayanımı, Young Modülünü önemli ölçüde artırdığı tespit edilmiştir. Polimer tabanlı nanoboyutta kompozitlerin gelişiminde karbon nanotüplerin keşfi önemli rol oynamıştır [37]. İlk polimer tabanlı nanokompozit karbon nanotüp katkısıyla gerçekleştirilmiştir [41]. Karbon nanotüpler, 1D yapısından dolayı sahip olduğu anizotropiyi kompozite aktarmaktadır. Yapılan çalışmada polikarbonat matris içine düzensiz yerleştirilmiş karbon nanotüp kompozitleri ile belli bir oryantasyonda yerleştirilmiş karbon nanotüp kompozitleri birbirinden farklı elektriksel, optik ve mekanik özellikler göstermiştir [42].

2.3.3. Seramik matrisli nanokompozit partiküller

Seramik nanokompozitleri, metallerin yetersiz kaldığı ortam koşullarında üstün performansları sayesinde son yıllarda dikkat çekmektedir. Başlıca 2 mekanizma seramik nanokompozitlerde mekanik özellikleri belirlemektedir. Bu mekanizmalar çatlak kenetlenmesi ve çatlak engellenmesidir. Küçük gevrek partiküller, çatlakların arkasında çatlak kenetlenmesini sağlar. Partikül çevresindeki artık gerilmeler kompozit malzemenin dayanımını artıracaktır. Çatlak engelleme mekanizmasında taneler arası partiküller rol oynar. Kompozit malzemelerin dayanımının yanında, kırılma tokluğu, sertliği, sürünme direnci gibi mekanik özellikleri belirlenebilmektedir. Örneğin, alümina matris içindeki SiC ve Si_3N_4 partikülleri ile kırılma tokluğunu ve dayanımı artmaktadır. Metal / seramik nanokompozitleri içerdiği nano boyutta metaller mekanik özelliklerinin yanında manyetik, elektrik, optik özellikleri geliştirmektedirler [37].

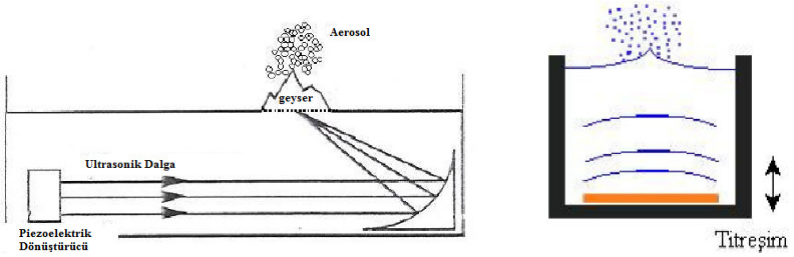
2.4. Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi

Sprey piroliz yöntemi endüstriyel alanda uygulama bulmuş, ekonomik, kitlesel üretime olanak sağlayan, çok geniş perspektifte ürünler üretilebilen bir teknik olarak dikkat çekmektedir. Sprey piroliz yöntemi 4 temel adıma sahiptir. İlk adım başlangıç çözeltisinden aerosol adı verilen damlacıkların oluşumudur. İkinci adımda oluşan bu damlacıkların boyutu buharlaşmayla birlikte düşer. Üçüncü adımda boyutu düşen damlacık kimyasal reaksiyonla oksit veya metalik formda kendini gösterir. Dördüncü ve son adım ise katı partikülün oluşumudur [43]. Şekil 2.11'de damlacıktan partiküle kadar gerçekleşen aşamaların modeli gösterilmektedir [44].



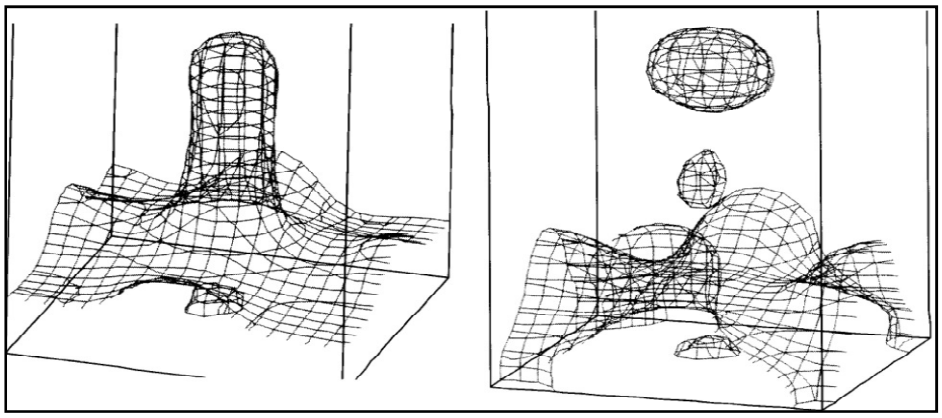
Şekil 2.11: USP sisteminde gerçekleşen aşamalar [44]

Sprey piroliz yöntemleri içinde ultrasonik dalgalar yardımıyla damlacık oluşumu ultrasonik sprey piroliz yöntemi olarak adlandırılmaktadır. Bir harici güç kaynağı ile üretilen ultrasonik dalgalar şekil 2.12'de gösterildiği gibi atomizörde bulunan piezoelektrik dönüştürücü ile titreşim hareketine çevrilir [43]. Titreşimden dolayı oluşan dalgalanmalar sıvı yüzeyinde geyser oluşumu gözlenmektedir. Yeterli frekans değerine ulaşıldığında ise damlacık sıvıdan koparak aerosol gözlenecektir [45].



Şekil 2.12: Ultrasonik atomizörde geyser oluşumu [43]

Geyser oluşumu ve damlacık boyutu gönderilen dalganın frekansına bağlı olduğu gibi çözeltinin viskositesi, yüzey gerilimi, konsantrasyonu, yoğunluğu gibi özelliklerine de bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Şekil 2.13'te damlacık oluşumunun 3 boyutlu modellemesi gösterilmiştir [46].



Şekil 2.13: 3 boyutlu damlacık modeli [46]

Sıvı yüzeyindeki dalgalanmaların üstel olarak artması sonucunda uygulanan dalga boyuyla doğru orantılı sıvı damlacıkları oluşur. Beklenen ortalama damlacık çapı aşağıda verilen eşitlik ile ifade edilmektedir [47].

$$d = 0{,}34 \times \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \qquad \textbf{(2.1)}$$

d: ortalama damlacık çapı

ρ : çözelti(sıvı) yoğunluğu

γ : yüzey gerilimi

f : gönderilen ultrasonik dalganın frekansı

Ortalama çapı hesaplanan aerosol damlacıklarından partikül boyutu tahmini de literatürde;

$$d_p = d \times \left(\frac{c_p M_0}{\rho_0 M_s} \right) \qquad \textbf{(2.2)}$$

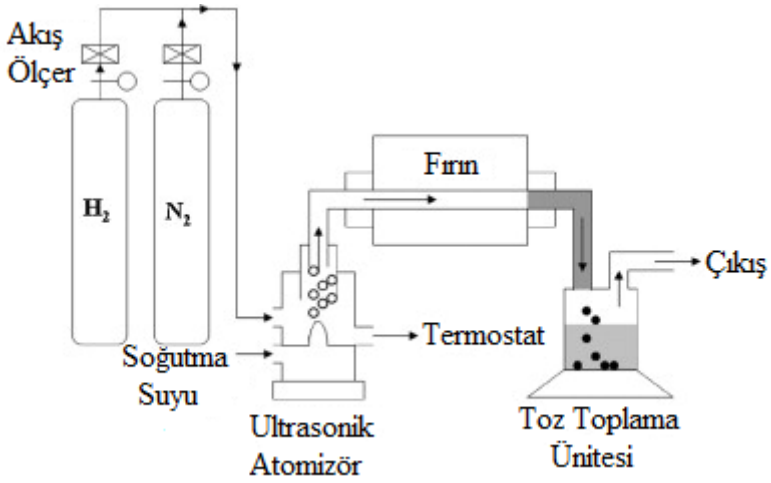
şeklinde verilmiştir. Burada d_p, partikül çapı; c_p, çözeltinin konsantrasyonu; ρ_0, partikül yoğunluğu; M_0, partikül molekül ağırlığı; M_s, çözelti molekül ağırlığını ifade etmektedir [48]. Önerilen iki denkleme göre, partikül boyutuna etki eden faktörler, çözelti yoğunluğu, konsantrasyonu, yüzey gerilimi ve molekül ağırlığı; partikül

molekül ağırlığı ve yoğunluğu ile ultrasonik dalganın frekansı olarak belirtilmiştir. Fakat, yapılan çalışmalar, sıcaklık artışının da sinterleme gibi mekanizmaları devreye sokarak partikül boyutunu artıracağını göstermektedir [49-51].

Ultrasonik sprey piroliz yönteminin başlıca özellikleri aşağıda sıralanmıştır [24,43,52,53]:

- Bu yöntemle elde edilen partiküller yüksek saflıkta ve dar boyut dağılımındadır.
- Küresel ve aglomere olmamış partiküller sentezlenebilir.
- Yöntem, belli bir substrat yüzeyini kaplama amacıyla kullanılabilir.
- Her damlacık için bir partikül oluştuğu varsayılmaktadır.
- Kontrollü bir proses sözkonusudur.

USP tekniğinin şematik çizimi Şekil 2.14'te verilmiştir.



Şekil 2.14: USP tekniğinin şematik gösterimi

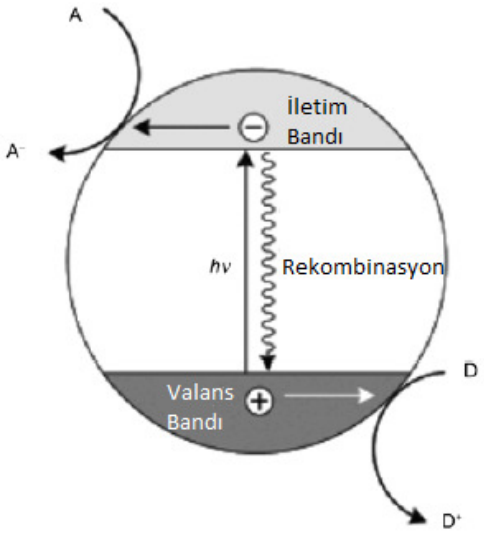
2.5. Fotokataliz

Dünya, küresel çevre ve enerji kaynakları konusunda ciddi problemlerle karşı karşıyadır. Atmosferdeki CO_2 konsantrasyonunun artmasının neden olduğu küresel ısınma ve NO_x ve SO_x gazlarının sebep olduğu asit yağmurları, fosil yakıtların yanmasıyla oluşan başlıca çevresel problemler olarak göze çarpmaktadır. Günümüzde, fotokataliz, bahsedilen problemlerin çözümünde sıklıkla başvurulan bir yöntem olarak göze çarpmaktadır. Fotokataliz, ışık ışını altında kataliz işlemi olarak tanımlanmaktadır [54]. Homojen ve heterojen fotokataliz görülmektedir. Homojen

fotokataliz, katalizörün sıvı ortamda çözünmesiyle gerçekleşir. Reaktanların çözünmüş ortama katılması ardından foton ile uyarılması gerçekleşir. Böylece, parçalanma gerçekleşir. Heterojen fotokatalizde ise katı formda yarıiletken partiküller, reaktan ortamında disperse halde bulunur. Foton enerjisini absorplayan partiküller, redoks reaksiyonları gerçekleştirir [55]. Fotokataliz ve fotokatalitik proseslerle ilgili literatürdeki ilk yayın elektrolitin içine TiO_2 fotoanodu ve platin karşı elektrot koyarak UV ışık altında uyarılma çalışmasıdır [56].

2.5.1. Yarıiletkenlerde fotokataliz

Fotokatalitik reaksiyonlarda en fazla kullanılan malzeme tipi yarıiletken malzemelerdir. Yarıiletken veya sensitizör, üzerine düşen ışık ışını ile uygun şartlarda kimyasal reaksiyon göstermektedir. Yarıiletken üzerine düşen ışının enerjisi, yarıiletkenin bant aralığından büyük ise yarıiletken tam dolu valans bandından boş olan iletim bandına elektron transferi gerçekleştirir. İletim bandına geçiş, bir negatif yüklü elektron(e^-) ve pozitif yüklü boşluk(h^+) çifti (e-h çifti) oluşturur. Bu elektron ve boşluklar, hedef maddelerde oksidasyon ve redüksiyon gerçekleştirir. Sahip olduğu elektronu iletim bandına göndererek pozitif yüklenen valans bandında oksidasyon; valans bandından gelen elektron ile negatif yüklenen iletim bandında da redüksiyon gerçekleşecektir. Şekilde oksidasyon ve redüksiyon aşamaları yarıiletken bir partikül üzerinde şematik olarak gösterilmiştir [57].

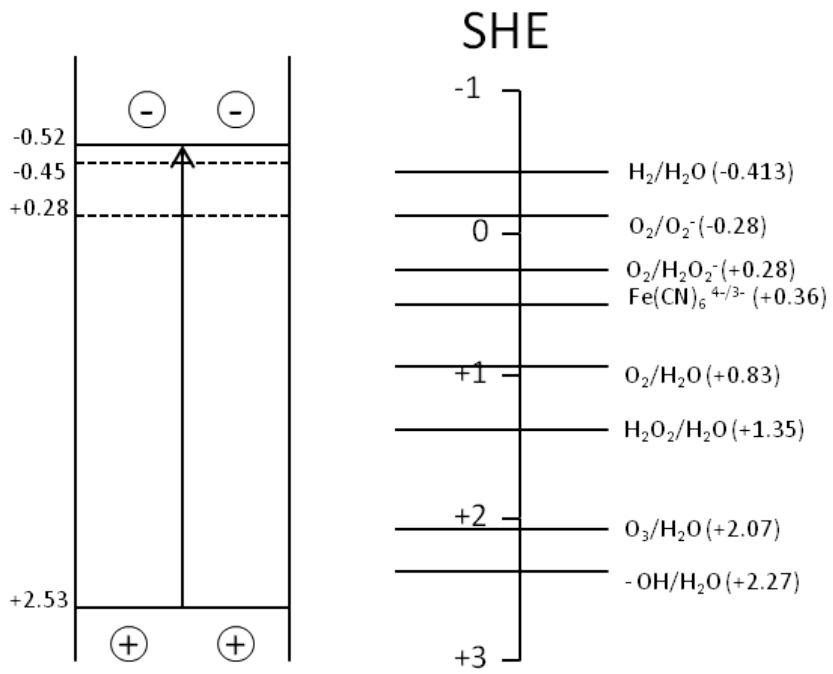


Şekil 2.15: Yarıiletken partikülde oksidasyon ve redüksiyon aşamaları [57]

Yarıiletken nanokristallerin elektronik yapısı kuantalanmış (enerji seviyeleri birbirinden ayrılmış) orbitaller şeklinde adlandırılan elektron ve boşlukların

kuantalanma ilkesine bağlıdır. Enerjileri nanokristalin boyut ve şekliyle bağlantılıdır. Küresel nanokristaller için kuantalama, hidrojen atomunun enerji seviyelerine benzer olarak S, P, D, F simetri serileri oluşturur. Nanokristal latisindeki simetri, kuantalanmış durumlarda bozunmayı tespit eder. ZnO ve ZnS yapısı gibi tipik II-VI, III-V yarıiletkenlerinde $1S_e$, $1P_e$, $1D_e$ durumlarında 2, 6, 10lu bozunma görülürken, PbS, PbSe, PbTe gibi kaya tuzu latislerinde 4 kat daha fazla bozunma görülebilmekte; $1S_e$ ve $1S_h$ durumlarına 8 elektron yerleştirebilmektedir. Nötr durumda HOMO ($1S_h$) ve LUMO($1S_e$) yasak enerji bandı ile ayrılmıştır. Bu yasak bant k_BT (300K sıcaklıkta yaklaşık 25 meV) daha büyüktür. Elektronların LUMO seviyesine termal uyarılması mümkün değildir. Dolayısıyla yarıiletken nanokristaller nötr durumda iletim elektronları içermemektedir. İletkenlik sağlamak için katkı taşıyıcıları oluşturulmalı veya eklenmelidir [58].

Elektronun uyarılmadan önce valans bandında bulunduğu konuma geri dönmesi de mümkündür. Elektron-boşluk rekombinasyonu olarak adlandırılan mekanizma, elektron ve boşlukların oksidasyon ve redüksiyona katılmalarını engeller, fotokatalitik verimi düşürmektedir. Rekombinasyon, direkt rekombinasyon, rekombinasyon merkezlerinde rekombinasyon ve yüzey rekombinasyonu olarak görülebilmektedir. Fotokatalizle organik kirleticilerin parçalanması ve atık suların temizlenmesi ilk olarak TiO_2 yarıiletken partikülleriyle keşfedilmiştir. Enerji bant diyagramı şekilde verilen TiO_2 de oluşan boşlukların redoks potansiyeli standart hidrojen elektroduna (SHE) göre +2,53 V'tur. Su ile reaksiyona verdikten sonra redoks potansiyeli çok az azalarak +2,27 V olan -OH radikali oluşturur. Hem boşluklar hem de –OH radikallerinin redoks potansiyelleri ozondan daha pozitiftir. İletim bandının redoks potansiyeli -0,52 V'tur. Bu değer teoride sudan hidrojen oluşumuna yetecek büyüklüktedir. Elektronların bir kısmı yakalanır ve redükleyici gücünden kayıplar meydana gelir. Buna rağmen kalan elektronlar dioksijeni (O_2) süperoksit(O_2^-) formuna veya hidrojen peroksit(H_2O_2) formuna getirmeye yeterlidir. Bu etkileşimler sonucu oluşan –OH radikalleri, O_2^-, H_2O_2 ve O_2 fotokatalitik degredasyon reaksiyonlarının temelini oluşturur [54,59,60]. Şekilde TiO_2 üzerinde pH=7 iken negatif yüklü elektronların geçişi, gerçekleşmesi muhtemel değişik redoks tepkimelerinin standart hidrojen elektroduna göre potansiyel değerleri verilmiştir [54].



Şekil 2.16: TiO_2 üzerindeki muhtemel redoks tepkimelerinin SHE göre değerleri [54]

2.5.1.1. Organik yapıların parçalanma reaksiyonları

Yarıiletken katalizör üzerine bant aralığından daha yüksek enerjide ışık düşmesi durumunda, ortamda su ile organik yapı(organik substrat) bulunuyorsa organik substrat yüzeyinde bir takım reaksiyonlar gerçekleşecektir. Bu reaksiyonlarda yarıiletkenin uyarılmasıyla oluşan elektron ve boşluklar, organik substrat su ve hidroksil iyonları görev yapmaktadır. Örnek olarak seçilen TiO_2 üzerine düşen ışık elektron ve boşluk yaratacaktır.

$$TiO_2 \xrightarrow{h\upsilon} e^- + h^+ \qquad \textbf{(2.3)}$$

Adsorplanan organik substrat (RX_{ad}), su veya hidroksil iyonundan (OH_{ad}) boşluklara elektron transferi gerçekleşir.

$$h^+ + RX_{ad} \rightarrow RX_{ad}{}^+ \qquad \textbf{(2.4)}$$

$$h^+ + H_2O_{ads} \rightarrow OH^*_{ads} + H^+ \qquad \textbf{(2.5)}$$

$$h^+ + OH^-_{ad} \rightarrow OH^*_{ad} \qquad \textbf{(2.6)}$$

Yüksek OH^- konsantrasyonlarında suyun disosiyasyonu en önemli adımlardan biridir.

$$H_2O \rightarrow OH^-_{ad} + H^+ \quad \textbf{(2.7)}$$

Moleküler oksijen (O_2) elektron transfer reaksiyonlarında elektron alıcı olarak görülür.

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^- \quad \textbf{(2.8)}$$

Bir önceki basamaktaki ürün süperoksit anyonları aşağıdaki reaksiyonlara katılır.

$$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2^* \quad \textbf{(2.9)}$$

$$H^+ + O_2^- + HO_2^* \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad \textbf{(2.10)}$$

Ürünlerdeki hidrojen peroksit (H_2O_2) de fotodönüşüm yoluyla OH* serbest radikal grubu oluşturacaktır.

$$H_2O_2 + h_\upsilon \rightarrow 2OH^* \quad \textbf{(2.11)}$$

Son olarak, son derece reaktif OH* serbest radikalleri TiO_2 partikülleri üzerinde adsorplanan organik kirlilikleri karbon dioksit (CO_2) ve su içeren mineral asitlerine oksitleyecektir [59].

$$OH^*_{ad} + RX_{ad} \rightarrow \text{Mineral Asitler} \quad \textbf{(2.12)}$$

2.5.1.2. Fotokataliz olayına etki eden faktörler

Fotokatalize etki eden faktörleri genel olarak, partikül boyutu, konsantrasyonu, reaktör çapı, pH ve sıcaklık olarak gösterilir. Kullanılan katalizörlerin partikül boyutu artmasıyla fotokatalitik reaksiyon gerçekleşen yüzey alanı azalacak, verim düşecektir. Bu sebeple mümkün olduğu kadar küçük tane boyutuna inmek her zaman avantajlı olacaktır [61]. 2 nm'den küçük boyutta taneler kuantum etkisi göstereceği için fotokatalize uygun değildir [55]. Katalizör konsantrasyonu arttıkça fotonun katettiği optik yol uzunluğu azalacak dolayısıyla süspansiyon içinde partikül başına absorplanan foton sayısı da azalacaktır. Bu sebeple fotokatalitik verim düşecektir. Fakat optik yol uzunluğunun kısa olması aynı zamanda reaksiyon hızını artırarak daha çabuk parçalanma sağlayacaktır. Konsantrasyon ve reaktör çapı arasında deneme yanılma metoduyla optimum şartların belirlenmesi gerekmektedir. Kataliz işleminin yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlar olması, katalizör/elektrolit arayüzey kimyasını önemli kılar. Arayüzeyde ortamın pH değerine son derece bağımlı elektriksel yükler vardır. pH sıfır yük noktası adı verilen, elektrolitin yüzey yükü ile

pH değerlerinin kesiştiği, net yükün sıfır olduğu durumdaysa, partiküller agregasyona uğrar ve büyür. TiO_2 için sıfır yük noktası 7'dir [61]. ZnO içinse bu değer 9'dur [62]. Kimyasal reaksiyonlarda sıcaklık, reaksiyon kinetiğini etkileyen önemli faktörlerdendir. Çok düşük sıcaklıklarda reaktanların ve ürünlerin adsorbsiyonu artmaktadır. Bu durumda hızı belirleyici adım desorpsiyon olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ise reaktanların adsorpsiyonu tercihli olmayacak ve reaksiyon hızını belirleyici adım olarak ön plana çıkacaktır [61]. Bu faktörlerin dışında gönderilen ışığın şiddeti optimum fotokataliz verimine ulaşmak için göz önünde bulundurulması gereken faktördür [55].

Fotokataliz verimi, heterojen fotokataliz için kuantum verimi olarak adlandırılır ve Φ_λ ile gösterilir. Katalizör tarafından belli bir λ dalga boyunda absorplanan foton başına harcanan reaktan miktarıdır ve aşağıdaki formül ile gösterilir.

$$\Phi_\lambda = \frac{n_{\text{Harcanan}}(\text{mol})}{\text{foton}_\lambda(\text{einstein})} \qquad \textbf{(2.13)}$$

formülüyle gösterilir [56].

2.5.2. Fotokatalitik özellikleriyle tercih edilen partiküller ve yapılar

Bant aralıkları 1,9 eV ile 3,4 eV arasında değişen çok çeşitli yarıiletkenlere rastlamak mümkündür. Bu bant aralığına sahip yarıiletkenler görünür bölge ışıklarını da kapsayan, 318 - 388 nm dalgaboyunda ışıkla, uyarılabileceği sonucuna ulaşılmaktadır. Fakat az bir bölümü fotokatalitik reaksiyonlarda kullanılabilmektedir. Bunun da en önemli sebebi, katalizörlerin kimyasal ortama karşı kararlı olması, toksik ürünle sonuçlanacak reaksiyonlara sebep olmaması gerekliliğidir [60]. TiO_2, ZnO, WO_3, CdS gibi partikül yapıdaki yarıiletkenler, fotokataliz araştırma ve uygulamalarında tercih edilmektedir [60,63].

Fotokataliz ilk olarak TiO_2 ile yapılan deneylerle keşfedilmiştir [56]. TiO_2'nin anataz, rutil ve brokit olmak üzere 3 farklı polimorfu bulunur. Sırasıyla, 3,2eV, 3,02eV, 2,96eV bant aralıklarıyla tüm polimorfları yarıiletken özellik gösterir [57]. İlk çağlardan beri beyaz renk pigmenti olarak kullanılan TiO_2 ucuz, kimyasal stabiliteye sahip, zararsızdır. Ayrıca beyaz renginden de anlaşılacağı üzere, görünür ışıkta absorpsiyon göstermez. Fakat UV bölgede kimyasal kararlılığını kaybederek degredasyon olarak bilinen bir takım reaksiyonlar oluşturmaktadır. 1956 yılında TiO_2

tozlarının alkol ve hidrokarbonlarla disperse edilmesiyle yapılan bir çalışmada, UV kaynağı altında solventlerin oksidasyona uğrayıp, H_2O_2 oluşturduğu tespit edilmiştir. Anataz ve rutil polimorfları arasında anataz polimorfunun oksidasyon potansiyelinin rutile kıyasla çok daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır. TiO_2'in n tipi yarıiletken özelliklerinin keşfi ile suyun fotolizinin gerçekleştirilmesi bilim insanları arasında ilgiyi TiO_2 üzerine çekmiştir. 21. yüzyılda TiO_2 yüksek hidrofilliğe sahip yüzeyler, hidrofobik yüzeyler, Ti ve/veya oksijen atomlarını modifikasyonu ile görünür bölge ışık ışınlarına duyarlı fotokatalizörler ve çevresel uygulamalarına yönelik çalışmalar ağırlık kazanmaktadır [64]. Fakat TiO_2 kullanımının en büyük dezavantajı yaklaşık 3 eV olan bant aralığıyla sadece UV bölgesinden uyarılabilmesidir [65].

WO_3 (Tungsten oksit) 2,6 eV bant aralığına sahip bir yarı iletken oksittir. Özellikle gaz sensör uygulamalarında elektrokromatik kaplama ve mikroelektronik uygulamalarında kullanılmaktadır [66-67]. TiO_2 ile WO_3 birlikte oluşturdukları fotoelektrokimyasal pil (PECC) toksik organik atıkların giderilmesinde ve suyun fotolizinde kullanılmaktadır [68]. Döngüsel uygulamalarında degradasyona uğraması, kullanımına olumsuz yönde etkilemektedir [60].

CdS (Kadmiyum sülfür) 2,4 eV bant aralığıyla en fazla sudan hidrojen üretmek amacıyla kullanılmaktadır [57-59]. Bunun yanında renk gideriminde de kullanımına literatürde rastlanmaktadır. CdS fotokatalizörünün kullanımı sınırlayan en önemli etken ışık ışını etkisiyle çözünür davranış göstermesi ve TiO_2 göre daha düşük verimliliğidir [65].

ZnO (çinko oksit) güneş pilleri, sensörler, varistörler gibi optoelektronik araçlarda, UV ışığı absorplama özelliği ile UV absorplayıcı cihazlarda, fotodiyotlarda yansıtmaz kaplamalarda, ve fotokataliz uygulamalarında fotokatalizör olarak kullanımı ile son zamanlarda ilgi toplayan, 3,37 eV bant aralığına sahip n tipi bir yarıiletken metal oksittir. TiO_2 ile birlikte 3d geçiş metal oksit yarıiletkenlerindeki tek foto-uyarılma durumunda gerekli kararlılığa sahip yarıiletkendir. Bu kararlılık, elektron boşluk rekombinasyonunu azaltır. Ucuz, yüksek elastik modüle ve dayanıma sahip, aşınmaya karşı dirençli, antibakteriyel ve biyouyumludur. Bu özellikleriyle ZnO, tekstil endüstrisinden, elektroniğe, polimer nanokompozitlerden, reçinelere, kadar uygulama alanı bulmaktadır [72]. TiO_2'e göre, daha verimli H_2O_2 oluşumu, daha yüksek mineralizasyon ve reaksiyon hızları, yüksek yüzey aktifliğine sahip

daha fazla aktif nokta içermesi özellikle su detoksifikasyonunda ZnO'i ön plana çıkarmaktadır [73].

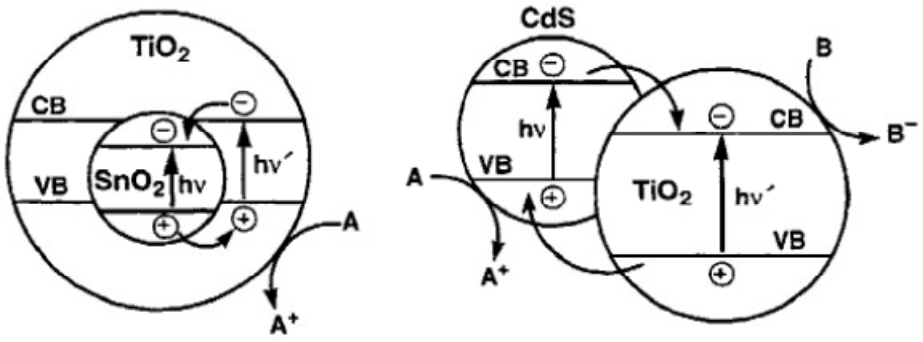
Çizelge 2.3'te, literatürde rastlanan fotokatalitik özellikleriyle ön plana çıkan tüm yarıiletkenler ve bant aralıkları gösterilmektedir [71].

Çizelge 2.3: Bazı yarıiletkenlere ait bant aralıkları [71]

Fotokatalizör	Bant Aralığı (eV)	Fotokatalizör	Bant Aralığı (eV)
Si	1,1	*ZnO*	3,2
TiO_2	3,0	TiO_2	3,2
WO_3	2,7	*CdS*	2,4
ZnS	3,7	$SrTiO_3$	3,4
SnO_2	3,5	WSe_3	1,2

Her yarıiletken türünün kullanım alanı ve şartlarına göre avantajı ve dezavantajı vardır. Son yıllarda dezavantajlarını minimuma indirgemek ve avantajlarını daha da geliştirmek adına yapılan çalışmalar, yarıiletken yapılarına diğer element veya yapıların katılımı üzerine yoğunlaşmıştır. Bu katılım yarıiletken yapıya katkılama (doplama), çekirdeklendirici üzerine biriktirme (core-shell) ve kompozit yapma şeklinde görülmektedir. Fotoaktifliği artırmak amacıyla, geçiş metalleri, soy metal, ametal doplama gerçekleştirilmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır [74]. Doplama ile Valens bandı veya iletim bandı, dolayısıyla bant aralığı, değişir [58]. Çekirdeklendirici olarak seçilen yapının üzerine başka bir yapı biriktirilmesi özel olarak core-shell yapı olarak adlandırılır. Core-shell yapı ile çiftlenmiş yapı kompozit yapmanın temelini oluşturur. Kompozit yapma ile geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerin ışık etkisine vereceği cevap gelişirken, ışık ile uyarılmış yük taşıyıcıların akışını düzenler, boya ile hassaslaştırma metodunun verimini ve arayüzeyde gerçekleşen yük transfer proseslerini artırır. Şekil 2.16'da core-shell ile çiftlenmiş kompozit yapı şematik olarak gösterilmektedir. Core-shell kompozit yapı ile çiftlenmiş kompozit yapı arasındaki temel fark, yarıiletken/elektrolit arayüzeyindeki yük transfer mekanizmasıdır. Core shell yapıda tek yük taşıyıcısı(elektron veya boşluk) yüzeyde bulunarak, selektif yük transferi gerçekleştirir. Diğer yük taşıyıcısı ise yapı içinde tuzaklanmıştır ve ulaşılması mümkün değildir. Çiftlenmiş kompozit yapılarda ise tüm partiküllerin elektron ve boşlukları da oksidasyon redüksiyon prosesine katılır. Absorpsiyon özellikleri kompozit yapıda bulunan tüm partiküllerin toplamıdır. Her ne kadar farklı çeşitte

partiküller çiftlenmiş kompozit yapıda birbirleriyle temas halinde ise de, dalga fonksiyonları örtüşmez. Bu sayede tek bileşenli fotokatalizörlerin genellikle % 2 den düşük olan verimi, çok daha yüksek seviyelere çekilebilmektedir [75].



Şekil 2.17: Core-shell ile çiftlenmiş kompozit yapı [75]

2.6. Tekstil Endüstrisi Atık Suları & Giderimi

Tekstil Endüstrisi bitkisel (pamuk); hayvansal (yün, ipek) kaynaklı; sentetik (naylon, polyester, akrilik) iplikler kullanır. Üretim prosedürlerinde bol miktarda atık su ortaya çıkmaktadır. Bu açıdan tekstil endüstrisi atık sularının yaratacağı kirlilik çevre özellikle su kirliliği açısından önemlidir. Kirlilikten korunmanın ilk adımı atık suların sıkı denetimi ve karakterizasyonudur. Tekstil fabrikaları atık sularında bulunan kirleticiler, kullanılan kimyasaldan, uygulanan işlem tipine kadar çok farklı yapıda bulunabilirler. Atık sularda bulunması olası kirleticiler genelde, askıda katı madde, biyoçözünür organikler, fenol gibi toksik organik maddeler ve ağır metallerdir. Ayrıca boya, çeşitli katkı maddeleri ve sülfür de görülmektedir [76-77]. Boyama sonrası oluşan atık sularda en önemli parametre çözünmüş veya koloidal şekilde bulunan boyar maddelerin sebep olduğu renktir. Bu sebeple atık su arıtma yöntemleri arasında, sudan boyar maddelerin giderilmesi önemli bir yer tutmaktadır [78]. Bunun yanında pH ve kimyasal oksijen ihtiyacı (COD) diğer parametreler olarak göze çarpmaktadır [79]. İzin verilen kirletici konsantrasyonları için belirlenmiş standartlar Çizelge 2.4'te gösterilmiştir [80].

Çizelge 2.4: Standartlarca izin verilen kirletici konsantrasyonları [80]

Parametre	Limit deşarj konsantrasyonu	Yeni fabrikalar için limit deşarj konsantrasyonu	Özel limit deşarj konsantrasyonu
COD	100 mg/L	80mg/L	60 mg/L
BOD	25 mg/L	20 mg/L	15 mg/L
pH	6-9	6-9	6-9
SS	70 mg/L	60 mg/L	20 mg/L
Renklilik	80	60	40
TN	20 mg/L	15 mg/L	12 mg/L
NH_3-N	15 mg/L	12 mg/L	10 mg/L
TP	1,0 mg/L	0,5 mg/L	0,5 mg/L
S	1 mg/L	Tespit edilemeyecek kadar düşük	Tespit edilemeyecek kadar düşük
ClO_2	0,5 mg/L	0,5 mg/L	0,5 mg/L
Cr^{6+}	0,5 mg/L	Tespit edilemeyecek kadar düşük	Tespit edilemeyecek kadar düşük
Anilin	1 mg/L	Tespit edilemeyecek kadar düşük	Tespit edilemeyecek kadar düşük

Tekstil endüstrisi atık sularında büyük oranda organik boya bulunur. Atık sulardan giderimi sürecinde başlangıç boya konsantrasyonu ve cinsi, katalizör miktarı, pH, ışık şiddeti ve dalga boyu, diğer bileşenler, oksitleyici ajanlar en önemli faktörler olarak göze çarpmaktadır.

Başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile daha fazla organik bileşen katalizör yüzeyine adsorplanmak isteyecektir. Reaksiyon sonucu oluşan ara bileşikler, katalizör üzerindeki aktif bölgelere daha fazla yerleşecek, bu da degredasyon hızında azalmaya, dolayısıyla verimde düşüşe, sebep olacaktır.

Kullanılan her organik boyanın iyonizasyondan sonra farklı yükleri vardır. Bu fark, katalizörle aralarındaki elektrostatik itme ve çekme kuvvetlerine etki edeceğinden, adsorpsiyon ve degradasyon adımlarındaki reaksiyon hızlarına etki edecektir. Kullanılan boyanın moleküler yapısının da degradasyon hızı üzerinde etkisi vardır. Yapılan çalışmalar, bazı bağlanma gruplarının hidroksil radikali etkisi altında daha hassas olduğunu, moleküler yapıdaki düzlemselliğin kaybolmasının reaktifliği artırdığını göstermiştir. Ek olarak, farklı boyaların adsorpsiyon kinetiğinin de verimliliği etkilediği gösterilmiştir.

Katalizör miktarının artması, efektif yüzey alanını artırarak daha fazla ışık absorplanmasını sağlayacağından degradasyon hızını artırıcı yönde etki eder. Belli

bir miktardan sonra katalizör ekleme istenen sonucu vermeyecektir. Bunun da en önemli sebebi katalizörlerin çözelti içinde yoğunlaşması sonucu fotonlardaki saçılma miktarının artmasıdır.

Çözelti pH değerinin aynı anda pek çok parametreye bağlı olmasından dolayı degradasyon üzerine kesin bir etkisinden bahsetmek doğru olmayacaktır. Örnek olarak, yüksek veya nötral pH değerleri için, çözelti içinde daha fazla hidroksil iyonlarının bulunması, daha fazla ana oksitleyici ajan olan hidroksil radikali oluşumunu destekleyecek, verimlilik artacaktır. Bununla birlikte yüksek pH, hidroksil iyonlarını ZnO gibi negatif yüzey yüküne sahip katalizörlerden elektrostatik itmeyle uzaklaştırarak hidroksil radikali oluşumunu engelleyecektir.

Foton yardımı ile elektron valans bandından iletim bandına geçer. Bu sebeple foton ile aktive edilen reaksiyonlarda ışık şiddeti ve dalga boyu önemlidir. Fotonun dalga boyu enerjisini verir, ışığın toplam enerjisi de şiddetini verir. Düşük ışık şiddeti durumunda, reaksiyon hızı lineer olarak şiddete bağlıdır ve şiddet arttıkça artar. Orta-yüksek ışık şiddeti durumunda reaksiyon hızı ışık şiddeti arttıkça kareköküyle orantılı olarak artar. Daha yüksek şiddetlerde ise, ışık şiddeti arttıkça reaksiyon hızı etkilenmeyecektir. Farklı ışık şiddetleri karşısında farklı reaksiyon hızı davranışları göstermesinin ana sebebi, elektron-boşluk rekombinasyonunun ışık şiddetine bağlı olarak değişmesi olarak gösterilmektedir.

Tekstil Endüstrisi atık sularında organik boyaların dışında K, Ca, Mg, Cu, Zn gibi elementler, klorürler, nitratlar, sülfatlar, karbonatla ve diğer çözünmüş organik yapılar bulunur. Bu yapılar, degradasyon süresince katalizör yüzeylerine adsorplanarak verimi düşürebilir. Adsorplanan yapılar, katalizör yüzeyindeki aktif bölgelere yerleşerek katalizörü deaktive eder, degradasyon hızı azalır. Çözeltideki çözünmüş metal iyonlarının degradasyona olumlu ve olumsuz etkisi de görülmektedir. Metal iyonları, katalizör üzerindeki aktif bölgelere birikerek fotokatalitik reaksiyonu azaltacağı gibi, yarıiletken katalizörlerde, tuzaklama yaparak, elektron-boşluk rekombinasyonunu azalttığı dolayısıyla verimliliği artırdığı saptanmıştır.

Heterojen fotokatalitik reaksiyonlarda enerji kaybına sebep olan en önemli olay, elektron-boşluk rekombinasyonudur. Oksitleyici ajan katkısı, iletim bandına geçen elektronun gidebileceği ekstra bir yer anlamında bulunduğu için, elektron boşluk

rekombinasyonunu azaltır, daha fazla hidroksil radikali oluşumunu sağlar, ara bileşiklerin degredasyon hızını artırır ve düşük oksijen konsantrasyonu sorununu ortadan kaldırır. Başlıca oksitleyici ajan katkıları, hidrojen peroksit, persülfat iyonları, bromat iyonları ve okson iyonlarıdır [81].

Tekstil Endüstrisi atık suları doğası gereği, çok sayıda ve türde kirletici içermesi ve fotolitik, kimyasal, biyokimyasal açıdan kararlı olması, sözkonusu atık suların arıtımında genel bir yöntemden bahsedilememesinin sebebidir [82]. Genel olarak, 3 temel yöntemler ile arıtım işlemleri gerçekleştirilmektedir. Bunlar;

- Fizikokimyasal Yöntemler
- Biyolojik Yöntemler
- İleri Oksidasyon Prosesleridir [60].

2.6.1. Fizikokimyasal yöntemler

Fizikokimyasal yöntemler, aktif karbon adsorpsiyonu, membran filtrasyon, iyon değişimi, ozonlama, buharlaştırma, kristallendirme başlıkları altında toplanmaktadır.

2.6.1.1. Aktif karbon adsorbsiyonu

Aktif karbon adsorpsiyonu tekniği, adsorpsiyon yöntemine dayalı, adsorplayıcı olarak aktive edilmiş karbon kullanılan bir yöntemdir. Aktif karbon, odun, kömür, petrol ürünleri gibi karbon içeren hammaddelerden üretilir. Havasız ortamda yakılan hammaddeler, yüksek sıcaklıkta oksidasyonuyla poröz, katı ürün oluşturur. Ürün poröz yapısı gereği birim kütle başına yüksek yüzey alanına sahip olduğu için, reaksiyonlarda aktiftir. Karbon dışında, kil, silis, kül de adsorplayıcı olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon prosesleri, renk ve bazı organik kirleticilerde gideriminde, pestisit, fenol, siyanür gibi geleneksel yöntemlerle giderilemeyen toksik atıkların uzaklaştırılmasında tercih edilir [83].

2.6.1.2. İyon değişimi

İyon değişimi, normalde inorganik tuzların gideriminde kullanılır. Çözeltiye iyonik halde geçemeyen bileşikler için geçersizdir. Tuzlar bazdan pozitif yük, asitten negatif yük taşır. Bu özellik yöntemin temelini oluşturur, İyon değiştirici malzemeler (doğal zeolitler, kompleks fenolik veya sülfonik stirenler) katıldığında iyonlarda değişim gerçekleşir. Mekanizma bir örnek ile açıklanırsa, sodyum, kalsiyum klorür

çözeltisine karıştırıldığında, çözeltideki kalsiyum iyonları, sodyum iyonlarıyla yer değiştirecek, sodyum klorür olarak çökelecektir. Bu şekilde çözeltideki klorür iyonları azaltılacaktır. Kalsiyum ve magnezyum iyonları iyon değişimde en çok kullanılan iyonlardır [83].

2.6.1.3. Membran filtrasyonu

Membran filtrasyonu uygulamada ters osmoz, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon olarak gerçekleştirilir.

Ters osmoz prosesi naylon veya selüloz asetat gibi polimer membranların yüksek hızlı geçişlerde suyun geçmesine izin verip, tuzları engelleyici etki yapması prensibine dayanır. Gönderilen atık su, membranları kirletecek, verimli çalışmasını engelleyecek katılardan veya iyonlardan korunması için önişleme tabi tutulur. Daha sonra, osmotik basınçtan daha yüksek bir basınçla ters osmoz bölgesine gönderilir. Ters osmoz membranları, spiral, döngüsel, halka gibi değişik şekilde bulunabilir [83].

Ultrafiltrasyon, ters osmoz prosesine benzer bir prosestir. Tek farkı membranların tutma özellikleri arasındaki farktır. Ters osmozda membranlar, tuzlar da dahil tüm çözünen yapıları tutabilirken, ultrafiltrasyon sadece makromolekülleri ve katı partikülleri tutabilir. Tuzlar, solventler ve düşük molekül ağırlıktaki yapılar su ile taşınabilmektedir. Membranlar, selüloz asetat, polielektrolit kompleksler, naylon veya inert polimerlerden yapılır [83].

Nanofiltrasyon, filtrasyon ölçeğinde ters osmoz ile ultrafiltrasyon arasında yer alır. Nanofiltrasyon ile kalsiyum magnezyum gibi sertlik yapıcı elementler, bakteri, virüs ve renkler filtre edilebilir. Çizelge 2.5'te filtrasyon ölçekleri ve arıtabilecekleri yapılar listelenmiştir[83].

Çizelge 2.5: Filtrasyon türüne göre filtrasyon ölçekleri ve filtre edilen yapılar [83]

İşlem	*Boşluk Boyutu (μm)*	*Molekül Ağırlığı*	*Filtre Edilen Yapı*
Ultrafiltrasyon	0.002 - 0,10	1000-200000	Bakteri, virüs, protein
Nanofiltrasyon	0.001 – 0.07	180-15000	Boya, pestisit, divalent iyonlar
Ters Osmoz	< 0.001	< 200	Tuzlar ve iyonlar

2.6.1.4. Ozonlama

Ozon ticari olarak bulunan, en güçlü oksitleyicilerden biridir. Bu nedenle büyük kompleks yapıda organik moleküller, deterjanlar, fenollerin daha basit yapılara dönüşümünde sıkça kullanılır. Organik ve inorganiklerin oksidasyonu yanında, koku ve renk gideriminde uygulamalarına rastlanmaktadır [83].

2.6.1.5. Buharlaştırma

Buharlaştırma yönteminde konsantre sıvı, buharlaştırıcı (evaporatör) tabanında toplanır ve buharlaştırılır. Ardından buharlaştırmanın ilk kısmına taşınan buhara sıvı eklenir. Her bir bölüm, kendisinden bir önce gelen bölümden buharı alarak taşınımı gerçekleştirir. Sıvı bu şekilde sistem içinde sirküle edilerek, istenen konsantrasyona veya yoğunluğa ulaşması sağlanır. Sistem içinde taşınan buhar, yoğunlaştırıcıya bağlıdır. Sistemde bulunan vakum ortamı sıvıların çok düşük sıcaklıkta bile buharlaşmasını sağlarken katıları etrafında toplayacaktır [83].

2.6.1.6. Kristallendirme

Kristalizasyon homojen çözeltiden, kristalin katı partiküller elde edilmesi anlamına gelmektedir. Temel olarak katı-sıvı ayrıştırma tekniğidir. Kristalizasyonun görülebilmesi için, çözünen içinde çözen maddenin mevcut şartlar altında çözebileceği miktardan çok daha fazlasını çözmüş yani aşırı doymuş olması gerekir [83].

2.6.2. Biyolojik yöntemler

Fizikokimyasal yöntemlerin yüksek maliyetleri her boya için kullanılamaması, sınırlı uygulama gibi dezavantajları biyolojik mikroorganizmalar ve biyoteknolojik yöntemleri ön plana getirmiştir. Biyolojik arıtma sistemleri ucuzdur, daha az çamur üretir ve alıcı ortamlar için zararlı son ürün oluşturmaz. Atık sular, mikroorganizmalar yardımıyla aerobik ortamda, anaerobik ortamda parçalanabileceği gibi, biyosorpsiyon olarak adlandırılan mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi yoluyla da parçalanabilmektedir [84].

2.6.3. İleri oksidasyon yöntemleri

İleri oksidasyon proseslerini (İOP), geleneksel yöntemlerden öne çıkaran özellikler biyolojik olarak degredasyonu mümkün olmayan organik yapıları giderebilmesi, atık

çamur oluşturmamasıdır. Hidroksil radikalleri gibi reaktif, yüksek oksitleyici serbest radikallerin oluşumu temeline dayanan proseslerdir.

Hidroksil radikali flor gazından sonra SHE göre 2.8 eV oksidasyon potansiyeliyle en güçlü oksitleyicidir. Flor gazı ise 3.06 eV oksidasyon potansiyeli olmasına karşın toksik etkisinden dolayı atık su arıtımında kullanılamamaktadır.

İOP mekanizması, hidroksil radikalinin oluşumu ve radikalin moleküllerle oksidasyon reaksiyonu olmak üzere 2 temel adım içermektedir. Sonuç ürün olarak CO_2 ve H_2O oluşur[82].

2.6.3.1. Fotokimyasal olmayan İOP

Fotokimyasal olmayan oksidasyon prosesleri, ozonlama, ozon/hidrojen peroksit, fenton prosesi, elektrokimyasal oksidasyon, süperkritik su oksidasyonu, kavitasyon, elektriksel deşarj tabanlı termal olmayan plazma, gama ışınları, x ışınları ve elektron demetidir.

Ozon, yüksek pH değerlerinde yüksek verim gösteren, güçlü bir oksitleyicidir. 11 ve üstü pH değerlerinde neredeyse tüm organik ve inorganik bileşiklerle reaksiyona girebilmektedir. Ozonun atık su bileşikleriyle etkileşimi direkt moleküler veya dolaylı olarak radikal zincir reaksiyonları ile olur. Yüksek pH değerinde ozonun atık su ile reaksiyonu Eşitlik 2.14 gibidir.

$$O_3 + H_2O \rightarrow 2OH\bullet + 4O_2 \qquad \textbf{(2.14)}$$

Ozon ve hidrojen peroksitin birleşmesi, oksidasyonu zor olan ve miktarsal anlamda fazla oksitleyici harcanmasına sebep olan kirleticiler için kullanışlı bir çözüm olmuştur.

Fe^{2+} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonu Fenton Prosesi olarak adlandırılır. Uygulaması kolay, ucuz, hidrojen peroksiti aktive etmek için enerji gerektirmeyen bir yöntemdir. Temel olarak 4 aşamadan oluşur. İlk olarak pH düşük seviyeye ayarlanır, ana oksidasyon reaksiyonları pH 3-5 arasında iken gerçekleşir. Ardından, pH, 7-8 arasına getirilir. Son aşamada ise çökelti oluşumu gerçekleşir. Fe^{2+} iyonu pH<4 şartında hidrojen peroksit veya hidroksil radikali varlığında Fe^{3+} iyonuna dönüşür, ayrıca hidroksil radikali organik kirleticiyle reaksiyona girerek oksidasyonu başlatır. pH, 2,7–2,8 seviyesinde Fe^{3+} iyonu Fe^{2+} iyonuna redüklenerek Fenton benzeri reaksiyon gerçekleştirir[82].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\bullet \quad \textbf{(2.15)}$$

$$\bullet OH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad \textbf{(2.16)}$$

$$RH + \bullet OH \rightarrow R\bullet + H_2O \quad \textbf{(2.17)}$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow H^+ + FeOOH^{2+} \quad \textbf{(2.18)}$$

2.6.3.2. Fotokimyasal İOP

Homojen ve heterojen fotokimyasal oksidasyon reaksiyonları olarak 2'ye ayrılır. Vakum Ultraviyole(UV), Hidrojen peroksit/UV, ozon/UV, ozon/hidrojen peroksit/UV ve foto-fenton prosesleri homojen reaksiyonlar; yarıiletken ile kullanımıyla gerçekleşen reaksiyonlar da heterojen reaksiyonlardır[82].

Vakum UV (VUV) fotolizi: Vakum Ultraviyole spektrumuna karşılık gelen 140 - 200 nm dalga boyunda ışık bütün bileşenler tarafından absorplanabilir fakat sadece vakum ortamında iletilir. Absorplanan VUV, bağları kırabilmektedir. Suyun disosiyasyonu örneğinde;

$$H_2O + h\upsilon(<190nm) \rightarrow H\bullet + OH\bullet \quad \textbf{(2.19)}$$

$$H_2O + h\upsilon(<190nm) \rightarrow H^+ + e^- + HO\bullet \quad \textbf{(2.20)}$$

Hidrojen peroksit/UV prosesi: 200-300 nm arası dalga boyuna sahip ışık ile hidrojen peroksitin direkt fotolizi esasına dayanır. Düşük orta ve yüksek basınçta civa lambaları ile hidrojen peroksitin birincil absorpsiyon bandında yayınım sağlanabilmektedir. Yüksek konsantrasyonda hidrojen peroksit için düşük basınçta civa lambası kullanılmalıdır, fakat yüksek hidrojen peroksit konsantrasyonu hidrojen peroksit/UV prosesinin verimini düşürmektedir. Prosese ait temel denklem:

$$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow 2HO\bullet \quad \textbf{(2.21)}$$

Ozon/UV prosesi: Su ortamında ozonun (O_3) fotolizi UV etkisi altında aşağıdaki belirtilen reaksiyonlar gereği hidrojen peroksit oluşturur.

$$O_3 + h\upsilon + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad \textbf{(2.22)}$$

$$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow 2\bullet OH \quad \textbf{(2.23)}$$

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2\bullet OH + 3O_2 \quad \textbf{(2.24)}$$

Sıcaklık, pH, UV şiddeti, kirltici türü, UV lambası spektral karakteristikleri ozon/UV sisteminin verimine etki eden en önemli parametrelerdir. Yüksek pH değerinde serbest hidroksil radikali artacaktır.

Ozon/Hidrojen peroksit/UV prosesi: Kirleticilere hızlı ve tam mineralizasyon sağlaması sebebiyle en etkili ve güçlü proses olarak kabul edilir. Ozon prosesinde yüksek pH değerinin serbest hidroksil radikalini artıracağı gibi UV etkisi ile de serbest hidroksil radikali artacaktır. Temel mekanizma:

$$2O_3 + H_2O_2 \xrightarrow{UV} 2OH\bullet + 3O_2 \qquad \textbf{(2.25)}$$

şeklindedir.

Foto-Fenton prosesi: Fenton prosesinin UV ışığı etkisiyle veriminin artırıldığı prosestir. Prosesin mekanizması aşağıda belirtilen reaksiyonlardır.

$$Fe(OH)^{2+} + h\upsilon \rightarrow Fe^{3+} + HO\bullet \qquad \textbf{(2.26)}$$

Heterojen fotokimyasal oksidasyon prosesleri üzerine kullanılan temel yarıiletkenler; TiO_2, $SrTiO_3$ ve ZnO'tir [82].

2.6.4. Atık su arıtımında kullanılan nanokompozitler

Atık su arıtımında kullanılan nanokompozitlerin test parametreleri ve literatürde tespit edilen performansları Çizelge 2.6'da gösterilmiştir[85-108].

2.7. Ag / ZnO Nanokompozit Partikülleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Ag/ZnO nanokompozit yapının elde edilmesinin mümkün olup olmayacağı, sözkonusu iki yapının birbirleri içerisinde çözünürlüğünün incelenmesiyle anlaşılabilir. ZnO yapısı içinde Ag çözünürlüğü molce % 0,08 – 0,76 olduğu tespit edilmiştir. Molce % 0,76'dan fazla gümüş bulunması halinde gümüş inklüzyon olarak mikroyapı içerisinde bulunacak ve Ag /ZnO nanokompozit üretimini mümkün olacaktır [109]. Ag / ZnO nanokompozitlerinin üretimi üzerine yapılan çalışmalarda yapı içine eş zamanlı biriktirme ve seçilen bir çekirdeklendirici yapı üzerine diğer yapının biriktirilmesi (core-shell) olmak üzere 2 temel yaklaşım kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada polyol yöntemiyle üretilen Ag nanopartiküllerinin üzerinde ZnO nanoçubukları büyütülmüş ve fotokatalitik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmadaki Ag / ZnO nanokompozitleri ZnO'e göre daha iyi performans gösterdiği

Çizelge 2.6: Atık su arıtımında kullanılan nanokompozitler

Nanokompozit Cinsi		Boya Cinsi	Giderim Oranı (%)	Çalışma Şartları						Referans
				Konsantrasyon (mg/L)	*Katalizör Miktarı (mg)*	*Çözelti Hacmi (mL)*	*pH*	*Işık Tipi / Süresi*	*Çalışma Tipi / Akış debisi*	
TiO_2	Karbon	Metilen Mavisi	99,1	2000	B.Y.	400	B.Y.	UV / 180 dak.	Kolon / 90mL.dak^{-1}	[85]
	ZnS	Metilen Mavisi	100	20 ppm	50	100	7	%40-48 UV + %40-43 Görünür	Püskürtücü Tüp / B.Y.	[86]
	CdS	Metilen Mavisi	35-80	20	50	100	B .Y.	Görünür / 240dak.	Xenon Ark Lambası	[87]
	WO_3	RhB	99	0,01	8	30	3	UV / 50dak.	Civa Lambası	[88]
	ZnO	C.I. Basic Blue	90	20	1000	50	6,2	Gün ışığı / 60dak.	Güneş Işığı	[89]
	SiO_2	Congo Red	98	5 ppm	25	50	B.Y.	UV / 60dak.	UV-C LAmbası	[90]
	Au	Metilen Mavisi	98	100	20	20	8	UV / 240dak.	Xenon lambası	[91]
	Pt	Metil Turuncu	100	0,21	100	100	-	UV / 50dak.	UV lambası	[92]
	Ag	RhB	98	0,01	50	20	B.Y.	UV / 60dak.	Xenon Lambası	[93]
	Polianilin	Metilen Mavisi	80	10	100	100	6,8	Görünür / 80dak.	Güneş Işığı	[94]
	Kitosan	Metilen Mavisi	80	100	20	20	-	Görünür / 240dak.	Güneş Işığı	[95]
ZnO	ZnSe	Orange-II	100	0,05	50	100	B.Y.	UV / 80dak.	Civa Lambası	[96]
	SiO_2	RhB	45-98	B.Y.	8	50	B.Y.	UV / 180dak.	Xenon Lambası	[97]
	Pt	Metilen Mavisi	55	10 ppm	20	200	B.Y.	UV / 60dak.	UV Lambası	[98]
	Au	Metilen Mavisi	71	10 ppm	20	200	B.Y.	UV / 60dak.	UV Lambası	[98]
	Ag	Orange G	80-98	10ppm	100	100	B.Y.	UV / 60dak.	Civa Lambası	[99]
		Metil Turuncu	99,6	0,05	30	90	B.Y.	/ 50dak.	Floresan Civa lambası	[100]
		Rh6G	B.Y.	0,005	60	50	6	Görünür / B.Y.	Solar Simülatör	[101]
	CuO	AR88	41	0,05	1400 mg/L	B.Y.	6	Görünür / 420dak.	W Halojen Lamba	[102]
	CdS	Metil Turuncu	70	10	B.Y.	20	7	Görünür / 300dak.	Floresan Lambası	[103]
	PbS	Metil Turuncu	48	10	B.Y.	20	7	Görünür / 300dak.	Floresan Lambası	[103]
	SnO_2	RhB	100	10	10	100	B.Y.	UV / 30 dak.	Civa Lambası	[104]
	70 Fulleren	MB, MO, RhB	B.Y.	10	10	10	B.Y.	UV / 60dak.	UV Lambası	[105]
	PNA	Metilen Mavisi	22	10 ppm	200	100	B.Y.	Görünür / 140dak.	Xenon Ark Lambası	[106]
	PANI	Metilen Mavisi	75	10 ppm	200	100	B.Y.	Görünür / 160dak.	Xenon Ark Lambası	[107]
	CNT	Metil Kırmızı	20-80	20	10	B .Y.	B.Y.	Görünür / B.Y.	Güneş Işığı	[108]

vurgulanmıştır [110]. Başka bir çalışmada ise, ZnO koloidal çözeltisine $AgNO_3$ ve hidrokinon ilavesi ile ZnO yüzeyinde Ag nanopartiküller biriktirilmiştir. Üretilen son ürünlerde Raman etkileri, pik değişimleri tartışılmıştır [111]. Sensör uygulamaları için fotokimyasal yöntemle ZnO nanoçubuklarının üzerine Ag biriktirme yoluyla Ag / ZnO nanokompozit üretimine de literatürde rastlanmaktadır. Çözelti temelli olarak çöktürülen ZnO nanoçubukları Ag^+ iyonları içeren çözeltiye karıştırılmıştır. Uygulanan UV veya güneş ışığıyla Ag^+ iyonları redüklenmiş, ZnO nanoçubuklarının üzerinde birikmiştir [112,113]. Ayrıca ZnO nanopartikülleri üzerine Ag biriktirme yöntemlerine de rastlanmaktadır [114,115]. Diğer bir yaklaşım olarak Ag ve ZnO eşzamanlı hidrometalurjik yöntemlerle çöktürülmesi sonucu Ag / ZnO nanokompozit elde etmek mümkündür [116-118].

Ag / ZnO nanokompozit yapıların spektral ve doğrusal olmayan optik davranışları dikkat çekicidir. Oda sıcaklığında UV dalga boyunda saf ZnO yapısıyla karşılaştırıldığında yaklaşık 3 kat fazla emisyon göstermektedir. Gümüş ve çinko oksitin foton enerjisiyle uyarılmasıyla eksiton adı verilen uyarılmış elektron boşluk çifti oluşur. Gümüş - çinko oksit arayüzeyinde her yapıya ait eksitonlar birleşir ve yoğunluğu artar. Arayüzeydeki yüksek eksiton yoğunluğu, UV emisyonundaki artışın temel nedeni olarak gösterilmiştir [119]. Gaz sensör uygulamalarında tercih edilen yarıiletken olan çinko oksite gümüş katkısının algılama özellikleri üzerine etkisi incelenmiş ve sonuçlara göre, etanol, hidrojen, metan, amonyak, metanol, formaldehit, karbon monoksit ve aseton gazları arasında en yüksek seçiciliği etanol ile göstermiştir. Bunun sebebi, yarıiletken - etanol etkileşimi sonucu 6 elektron açığa çıkmasıdır. Saf çinko oksit ile etanol seçilerek karşılaştırıldığında optimum çalışma sıcaklığında sensörün tepkisini %20 oranında artırdığı gözlenmiştir [120].

Ag/ZnO nanokompozitlerinin elektriksel ve elektrokinetik özellikleri incelendiğinde, empedans spektroskopisi ve zeta potansiyeli göze çarpmaktadır. Saf çinko oksit ile gümüş doplanmış çinko oksite ait elektrik alan (V) – Akım yoğunluğu (I) eğrileri karşılaştırıldığında, saf çinko oksitte lineer bağlantı görülürken, gümüş katkılandırılmasıyla, lineer davranış bozulmaktadır [109]. Zeta potansiyeli denilen partiküller arası etkileşim sınırlarındaki yük, disperse partiküllerin bulunduğu ortamdaki kararlılıkları hakkında bilgi verir. Çözeltinin elektrostatik kararlı olarak değerlendirilebilmesi için kabul edilen zeta potansiyeli değeri +30 mV'dan büyük -30mV'dan küçük olmalıdır [121]. Ag/ZnO nanokompozit yapılarının zeta potansiyeli

hakkında literatürde detaylı verilere rastlanmamaktadır. Bununla birlikte, rastlanan bir çalışmada, eş zamanlı çöktürülen Ag/ZnO nanokompozit çubukların zeta potansiyeli değeri değişen gümüş içeriğiyle çözelti pH değerine bağlı olarak tespit edilmiştir. Sonuçlara göre Ag oranı (atomik) % 7,5 aştığında gümüş partiküllerinin agregasyonu fotoindüklenmiş elektronlar tarafından tutulan aktif boşlukların sayısını azaltacak, fotokatalitik verimi düşürecektir [122].

Günümüzde Ag/ZnO nanokompozitlerinin katalizör olarak fotodegredasyon, atık su arıtımı, renk giderimi alanlarında kullanımı giderek önem kazanmıştır. Yapılan çalışmalarda yapıda bulunan gümüşün elektron-boşluk rekombinasyonunu engelleyici etkisinden dolayı fotokatalitik performansı artırdığı önerilmiştir [110]. Alev sprey piroliz ve çözelti temelli yöntemle üretilen değişik gümüş içeriğinde Ag / ZnO nanokompozitlerinde, metilen mavisi üzerinde yapılan deneylerde, alev sprey piroliz yöntemiyle daha yüksek yüzey alanına ulaşılmış ve gümüş içeriğin arttıkça reaksiyon hızının azaldığı gösterilmiştir. Reaksiyon hızında görülen azalışın temel faktörü alev sentezi ile üretilen partiküllerin gösterdiği yüksek kristallenme fotokatalitik performansı olumlu etkilemiş. Yüksek gümüş içeriklerinde gümüşün öbek halinde birikmesi fotoindüklenmiş elektron-boşluk etkileşimini azaltır ve gümüş oranı arttıkça reaktan adsorpsiyonu ile ışık absorpsiyonu için yüzeydeki aktif bölge sayısı azalır [123].

UV-Vis spektroskopisinde maksimum absorbans değerleri ile çözelti konsantrasyonu arasındaki bağıntı Beer-Lambert Yasası olarak bilinir. Beer-Lambert yasasına göre;

$$Abs = \varepsilon bc \qquad \textbf{(2.27)}$$

ölçülen absorbans (Abs), dalgaboyuna bağımlı soğurganlık katsayısı (ε), ışının katettiği yol (b) ve analiz edilen çözelti konsantrasyonu (c)'ye bağımlıdır. Başlangıç çözelti derişimi ile maksimum absorbans değeri oranı ile son durumdaki derişim ile o andaki absorbans değeri oranına eşit olacaktır. Ag/ZnO nanokompozit partikülleri, Beer-Lambert yasasına uyacaktır [116]. Sıcaklığın fotokatalitik aktiviteye etkisi çözelti temelli yöntemle üretilen Ag/ZnO nanokompozit partiküllerinin farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu ile incelenmiştir. Çöktürme yöntemiyle elde edilen kompozit partiküllerin tane boyutunun küçük olduğu ve tane büyümesinin henüz tamamlanmadığı görülmüş, bunun üzerine 300-700°C arasında farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sıcaklık arttıkça tane boyutunun arttığı gözlemlenmiş ve artan tane boyutunun fotokatalitik aktiviteyi azalttığı görülmüştür.

Elektron-boşluk etkileşimini azaltması ise bu durumun temel sebebi olarak öne sürülmüştür [118].

Ag/ZnO nanokompozit partiküllerinin tekstil endüstrisi atık suları gideriminde doğrudan uygulamasına yönelik çalışmalar sınırlıdır. Genelde yapılan çalışmalarda, seçilen model kirletici üzerinden atık su arıtım verimi karşılaştırmasına gidilmiştir. Yine de Ag/ZnO nanokompoziti kaplama uygulamasından sonra atık su arıtımında kullanılmıştır. Daldırma yöntemiyle cam altlık malzemesine kaplanan nano yapılar, 2-MBO giderilmesi amacıyla uygulanmış ve elde edilen sonuçlara göre, % 90 oranında giderim elde edilmiştir [124].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar, Ag / ZnO nanokompozit partiküllerinin USP yöntemiyle üretimi ve tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında kullanım potansiyelinin araştırılması olmak üzere 2 basamakta gerçekleştirilmiştir. Her basamağın kendine özgü doğası ve prosedürü olduğu için deneysel çalışmaları 2 alt başlık altında incelemek yerinde olacaktır.

3.1. Partikül Üretimi Üzerine Çalışmalar

Partikül üretimi üzerine gerçekleştirilen deneysel çalışmalara, deneyde kullanılan malzeme ve teçhizat ile deneysel tasarım bölümleri ile değinilecektir.

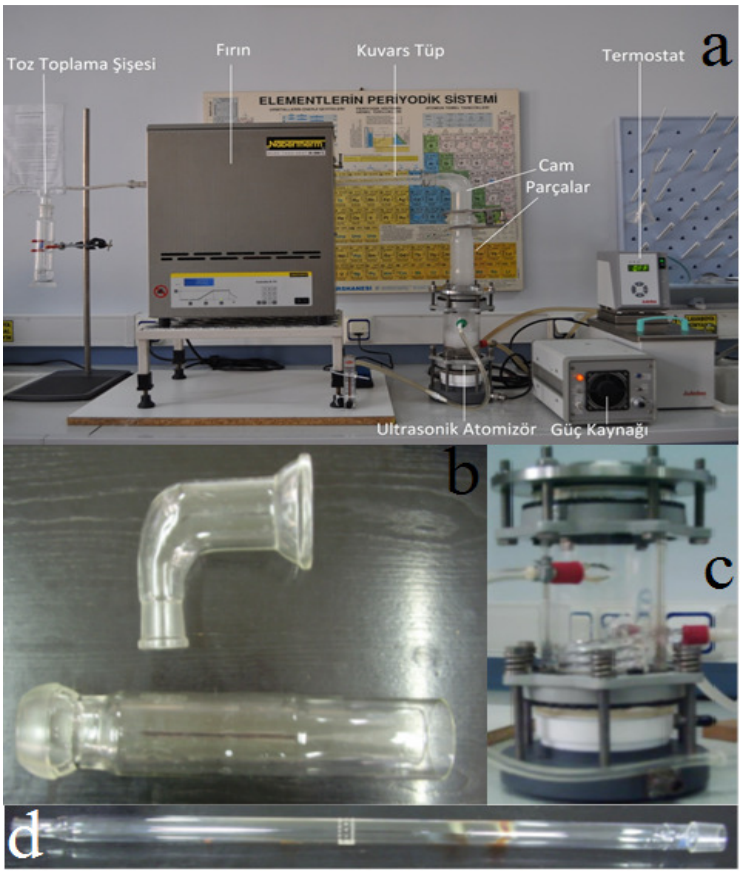
3.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzeme & teçhizat

Deneylerde farklı konsantrasyonlarda Ag^{+} ve Zn^{2+} iyonları içeren sulu çözeltiler kullanılmıştır. Çözeltiler gümüş ve çinkonun yüksek safiyette nitrat tuzlarının su içerisinde çözündürülmesiyle hazırlanmıştır. Kullanılan nitrat tuzları Merck firmasından temin edilen $AgNO_3$ ve $Zn(NO_3)_2.6H_2O$'dır. Çözeltiler IKA Yellow Line serisi manyetik karıştırıcıda distile su kullanılarak hazırlanmıştır. Çözeltinin atomizasyonu için RBI (Ramine Baghai Instumentation) firmasından temin edilen Pyrosol 7901 model 1,3 MHz frekanslı ultrasonik atomizör kullanılmıştır.

Deney süresince oluşan aerosolü fırın ortamına taşımak için hava kullanılmıştır. Atomizör ise Polyscience 9006 model su soğutmalı termostat vasıtasıyla soğutulmuştur. Kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği fırın şekilde gösterilen Nabertherm marka R 50/250/12 model tek bölgeli max. 1200ºC'ye çıkabilen 250 mm ısıtma zonlu tüp fırındır.

Aerosolu fırın ortamına taşımak için bazı cam ekipmanlar kullanılmıştır. Bunlar, 20 mm çapta 700 mm uzunluğunda kuvars tüp ve atomizörden fırına aerosol iletimini sağlayan cam parçalardır. (Bkz: Şekil 3.1a-d)

Kimyasal reaksiyon sonucu oluşan partiküller gaz yıkama şişelerinde toplanmıştır. Merck firmasından temin edilen % 99,9 safiyette etil alkol (C_2H_5OH) toz toplama şişelerine konulmuştur. Çözelti atomizöre konup montaj ve güvenlik sabitlemeleri yapıldıktan sonra sistem şekil3.1a'da görüldüğü gibi hazır hale getirilmektedir.



Şekil 3.1: (a)Sistemin genel görünümü (b) Cam bağlantılar
(c) Ultrasonik Atomizör (d) Kuvars Tüp

3.1.2. Deneysel tasarım & deneylerin yapılışı

Bu bölümde, deneyde kullanılan başlangıç çözeltisinin hazırlandığı tozların parçalanma reaksiyonları ve önceki bölümlerde bahsedilen ilgili eşitlikler yardımıyla teorik ortalama partikül boyutu hesabı irdelenmiştir.

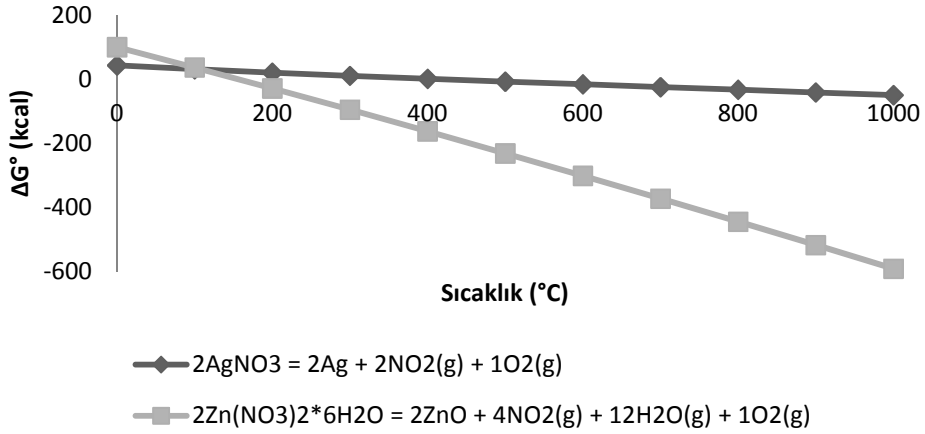
3.1.2.1. Gümüş ve çinko nitrat tuzlarının parçalanma reaksiyonlarının termodinamik ve kinetik açıdan incelenmesi

Deneysel tasarım basamağındaki hedef, $AgNO_3$ ve $Zn(NO_3)_2$ tuzlarının çözeltilerinden elde edilen aerosolden eşzamanlı olarak Ag, ZnO üretmektir. Yüksek safiyette nitrat tuzlarından Ag ve ZnO yapısına redüksiyonu gösteren denklemler aşağıdaki gibidir.

$$AgNO_3 \rightarrow Ag + NO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \quad \textbf{(3.1)}$$

$$Zn(NO_3)_2 \rightarrow ZnO + 2NO_{2(g)} + O_{2(g)} \quad \textbf{(3.2)}$$

HSC programı kullanılarak sözkonusu reaksiyonların redüksiyon termodinamiği ve kinetiği incelenmiştir. Şekil 3.2'de reaksiyonların Gibbs serbest enerji değişimi-sıcaklık ilişkisi verilmiştir.



Şekil 3.2: Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) – Sıcaklık (T) değişimi

Grafikte görüldüğü gibi, gümüş nitratın parçalanma reaksiyonu yaklaşık olarak 400ºC üzerinde termodinamik olarak redüksiyon yönünde olmaktadır. Çinko nitrat içinse bu sıcaklık çok daha düşük olup yaklaşık 150ºC olarak hesaplanmıştır. Kinetik faktörler göz önüne alındığında, gümüş nitrat ve çinko nitratın reaksiyon denge sabitleri (K) çizelge 3.1'de verilmiştir.

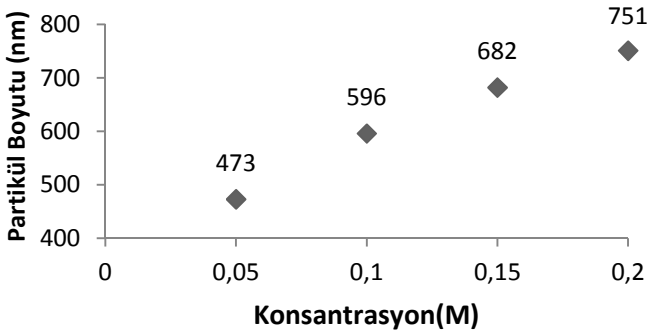
Çizelge 3.1: $AgNO_3$ ve $Zn(NO_3)_2$ reaksiyon denge sabitlerinin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık (°C)	$\mathbf{K_{AgNO3/Ag}}$	**Sıcaklık (°C)**	$\mathbf{K_{Zn(NO3)2/ZnO}}$
0	$2{,}07 \times 10^{-35}$	**0**	$3{,}11 \times 10^{-81}$
100	$2{,}63 \times 10^{-19}$	**100**	$2{,}16 \times 10^{-22}$
200	$3{,}24 \times 10^{-10}$	**200**	$1{,}05 \times 10^{13}$
300	$6{,}60 \times 10^{-5}$	**300**	$1{,}34 \times 10^{36}$
400	$2{,}56 \times 10^{-1}$	**400**	$5{,}92 \times 10^{52}$
500	99,5	**500**	$2{,}76 \times 10^{65}$
600	8809	**600**	$3{,}04 \times 10^{75}$
700	285800	**700**	$4{,}93 \times 10^{83}$
800	$4{,}56 \times 10^{6}$	**800**	$3{,}75 \times 10^{90}$
900	$4{,}33 \times 10^{7}$	**900**	$2{,}87 \times 10^{96}$
1000	$2{,}98 \times 10^{8}$	**1000**	$3{,}75 \times 10^{101}$

Redüksiyon reaksiyonuna ait hız sabiti 700ºC'ye kadar düşük değerlerde iken, 700ºC'den itibaren hızlı bir şekilde artma yönünde eğilim göstermiştir. Aynı şekilde çinko nitrat redüksiyon reaksiyonu değerlendirildiğinde, 900ºC'ye kadar hız sabiti düşük değerlerde görülürken, 900ºC'den sonra sert bir artış göstermiştir. Termodinamik ve kinetik faktörler göz önüne alındığında 700ºC'den başlayan sıcaklıklarda Ag ve ZnO yapısına kolaylıkla ulaşmak mümkün olabilecektir.

3.1.2.2. Ortalama partikül boyutunun teorik olarak hesaplanması

Teorik partikül boyutu 0,05M – 0,2M arasında değişen konsantrasyonlar için Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Teorik partikül boyutu- çözelti konsantrasyonu grafiği

3.1.2.3. Deneysel çalışma parametreleri

Çizelge 3.2'de USP metoduyla Ag/ZnO nanokompozit partikülü üretimine ait deneysel koşullar özetlenmiştir.

Çizelge 3.2: USP metodu ile Ag/ZnO üretimi deneysel parametreleri

Çözelti Konsantrasyonu (M)	Sıcaklık (°C)	Hava Akış Debisi (mL/dak)	Ultrasonik Frekans (MHz)
0,05	700	500	1,3
0,05	800	500	1,3
0,05	900	500	1,3
0,1	700	500	1,3
0,1	800	500	1,3
0,1	900	500	1,3
0,2	700	500	1,3
0,2	800	500	1,3
0,2	900	500	1,3

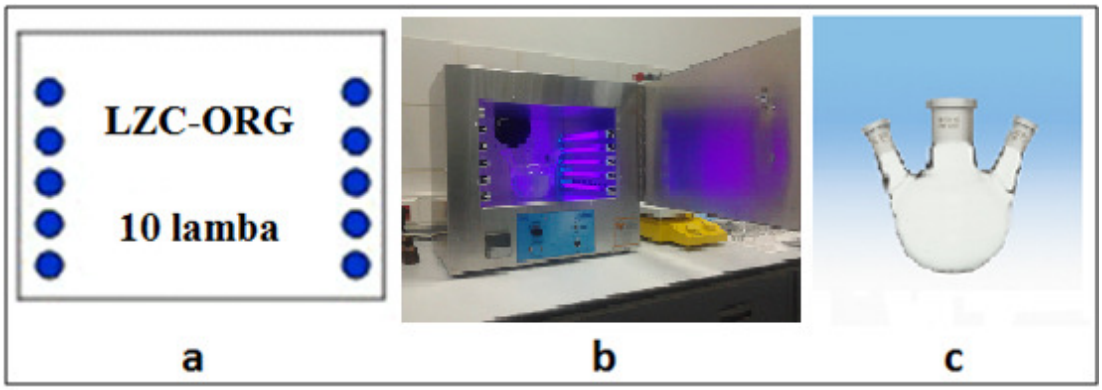
3.2. Tekstil Endüstrisi Atık Sularından Kirletici Giderimi Üzerine Deneysel Çalışmalar

Bu bölümde, Ag/ZnO nanokompozit partiküllerinin tekstil endüstrisi atık sularından kirletici giderimine yönelik gerçekleştirilen deneyler açıklanacak, kullanılan malzeme & teçhizat hakkında bilgi verilecek ve deneysel prosedüre değinilecektir.

3.2.1. Deneyde kullanılan malzeme & teçhizat

Fotokatalitik deneyler 32×33×21 cm ölçülerinde ışın haznesi bulunan, dijital sıcaklık ve zaman kontrollü, dahili manyetik karıştırıcısı bulunan Luzchem marka (Luzchem Research Inc., Kanada) LZC-ORG model fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörde, iki kenarda beşer tane olmak üzere toplam 10 adet lamba bulunmaktadır. Lambalar değiştirilerek farklı ışık türlerinde (UV-A, UV-C, Görünür ışık) çalışılabilmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan florasan tipi UV-A lambaların her biri 8 Watt gücünde, 350 nm'de maksimum ışık emisyonuna sahiptir. Fotoreaktörün ışık şiddeti deney başlangıcında ve sonunda olmak üzere iki kez, lüksmetre kullanılarak ölçülmüştür.

Lüksmetrenin UV-C ve UV-A ışık şiddetinin ölçümlerinde kullanılan probu mevcuttur. Fotoreaktörün merkezine yerleştirilmiş 500 mL kapasiteli üç boyunlu kuartz cam reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiş ve homojen bir karışım sağlanabilmesi amacı ile reaksiyon çözeltisi çalışılan süre boyunca 100 rpm sabit hızda manyetik olarak karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan, fotoreaktör ile 3 boyunlu kuartz cam reaktör şekilde gösterilmiştir.



Şekil 3.4: (a-b) Fotoreaktör (c) Kuartz cam reaktör

Her deneyden yaklaşık 30 dakika önce reaktör içerisinde bulunan UV-A lambaları açılarak ışınların deney başlangıcına kadar sabit duruma gelmesi sağlanmıştır. Her bir deney öncesinde ve sonrasında reaktör içerisindeki ışık yoğunluğu ölçülmüş ve ortalamaları alınarak deneyin yürütülmüş olduğu fotokatalitik şartlar belirlenmiştir. Fotokatalitik oksidasyon deneyleri 5550 lüks (8,1 W/m^2) sabit ışık şiddetinde yürütülmüştür.

Deneysel çalışma kapsamında incelenen metilen mavisi model kirleticisinin UV spektroskopisi taraması, 1 cm'lik ışık yoluna sahip kuartz küvetler kullanılarak Perkin-Elmer Lambda 25 marka spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Deneysel tasarım & deneyin yapılışı

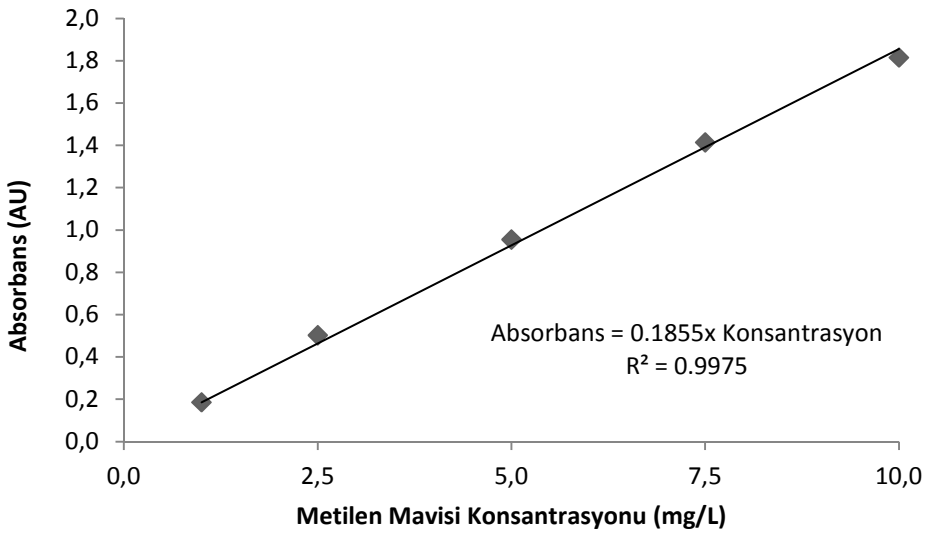
Deneysel tasarım ve deneylerin yapılışı, fotokatalitik oksidasyon deneyleri, metilen mavisi konsantrasyon ölçümleri olmak üzere 2 temel basamakta gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.1. Fotokatalitik oksidasyon deneylerinin yapılışı

Fotokatalitik oksidasyon deneyleri 10 mg/L metilen mavisi içeren numuneler üzerinde, 0,1 g/L nanokompozit partikül dozajı kullanılarak yürütülmüştür. Fotokatalitik oksidasyon denemeleri 200 mL numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerin yürütülüşü esnasında quartz reaktöre alınan numunelere belirlenen dozajda nanokompozit partikülleri ilave edilmiştir. Daha sonra reaktör karanlıkta 10 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek nanokompozit partiküllerin çözelti içerisinde homojen dağılımı sağlanmıştır. Ardından 30 dakika boyunca reaktör karanlık bir ortamda manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmıştır. Yapılan uygulama adsorpsiyon periyodu olarak adlandırılmaktadır. Bu işlem bitiminde alınan numuneler sıfırıncı (0') dakika numunesi olarak adlandırılmış ve diğer numuneler üzerinde gerçekleştirilen tüm ölçümler bunlar üzerinde de yürütülmüştür. Adsorpsiyon periyodunu takiben reaktör, fotokatalitik oksidasyon uygulamasının gerçekleştirildiği düzeneğe yerleştirilmiş ve UV-A ışınımına maruz bırakılmıştır. Homojen bir karışım sağlanabilmesi amacı ile reaksiyon çözeltisi çalışılan süre boyunca 100 RPM sabit hızda manyetik olarak karıştırılmıştır. Belirlenen zaman dilimlerinde (15, 30, 45 ve 60 dakika) numuneler alınmış ve bu numuneler 5000 RPM devir hızında santrifüjlenmiştir. Santifüjlenen numunelerin üst fazlarında metilen mavisi konsantrasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.2. Metilen mavisi ölçümleri

Metilen mavisi model kirleticisi ölçümleri, 1 cm'lik ışık yoluna sahip kuartz küvetler kullanılarak Perkin-Elmer Lambda 25 marka spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon deneyleri öncesinde ve sırasında alınan numunelerdeki metilen mavisi konsantrasyonlarının belirlemesi amacıyla çeşitli konsantrasyonlarda (1,0; 2,5; 5,0; 7,5 ve 10,0 mg/L) metilen mavisi içeren standart çalışma çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerde maksimum absorbansın sağlandığı 665 nm'de absorbans okumaları gerçekleştirilmiş ve konsantrasyon-absorbans grafikleri oluşturulmuştur. Absorbans değeri absorbans birimi (AU) cinsinden ifade edilmiştir. Oluşturulan kalibrasyon eğrisinin (R^2) korelasyon katsayısı 0.9975 olarak bulunmuştur. Metilen mavisi model kirleticisinin standart çalışma çözeltileri için elde edilen konsantrasyon-absorbans grafiği Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5: Metilen konsantrasyon-absorbans grafiği

Grafikte değişik konsantrasyonlarda metilen mavisi çözeltilerinden elde edilen 665 nm dalga boyundaki absorbans değerleri görülmektedir. Değerler arasındaki lineer bağlantının eğimi εb çarpımını verecektir. O halde εb değeri, 0.1855 olduğu görülmektedir.

4. SONUÇLAR

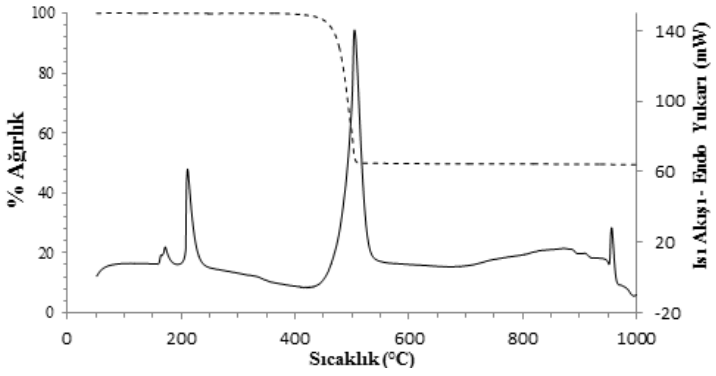
Deneysel çalışma sonuçları; partikül üretimine ve üretilen partiküllerin fotokatalitik aktivitesinin tespitine yönelik karakterizasyon çalışmalarının sonuçları olarak 2 temel alt başlıkta incelenmiştir.

4.1. Partikül Üretimi Üzerine Karakterizasyon Çalışmaları

Deneysel tasarım bölümünde değinildiği üzere, başlangıç çözeltilerinden hareketle Ag ve ZnO üretimi termodinamik açıdan 400°C'den itibaren mümkündür. (Bkz: Şekil 3.2) Fakat kinetik parametreler incelendiğinde ise, 700°C'den itibaren hız sabitinde ciddi bir değişiklik görülmemektedir. Bu noktada, kinetik etkileri en aza indirmek amacıyla 700 °C'den itibaren sıcaklık taramasına başlanmıştır. Sıcaklığın sonuç ürüne etkisi sırasıyla 700, 800 ve 900°C 'de üretim yapılarak incelenmiştir. 0,05; 0,1 ve 0,2M konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerle de başlangıç konsantrasyonunun son ürün üzerine etkisi incelenmiştir.

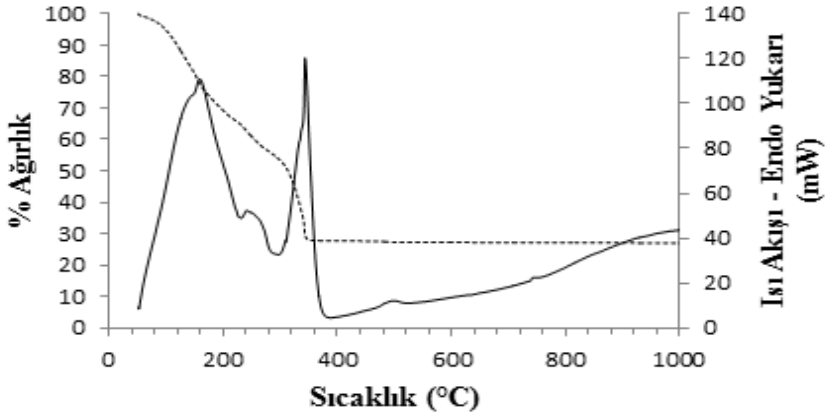
4.1.1. Çinko nitrat ve gümüş nitrat tuzlarının termal davranışı

Gümüş nitrat ve çinko nitrat tuzlarının termal davranışı SDT Q600 marka Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Termal Gravimetri (DSC-TG) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 10 °C/dak. ısıtma hızıyla 1000°C sıcaklığa çıkılırken alumina potada inert reaksiyon atmosferi (azot) seçilmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de sırasıyla gümüş nitrat ve çinko nitrat tuzunun DSC-TG grafiği görülmektedir.



Şekil 4.1: Deneylerde kullanılan gümüş nitrat tuzunun DSC-TG analizi

Yaklaşık 200°C'de endotermik yönde bir ısı akışı aynı zamanda da bir miktar kütle kaybı görülmektedir. Bu kütle kaybının sebebi yapıda bulunan az miktar kristal suyun kaybıdır. 400°C'de başlayıp 500°C'ye kadar devam eden, yaklaşık %60'lık kütle kaybıyla sonuçlanan endotermik reaksiyon ise gümüş nitratın parçalanmasıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda ciddi kütle kaybı görülmemektedir, fakat 950°C'de gerçekleşen endotermik reaksiyon gümüşün ergimesini işaret etmektedir.

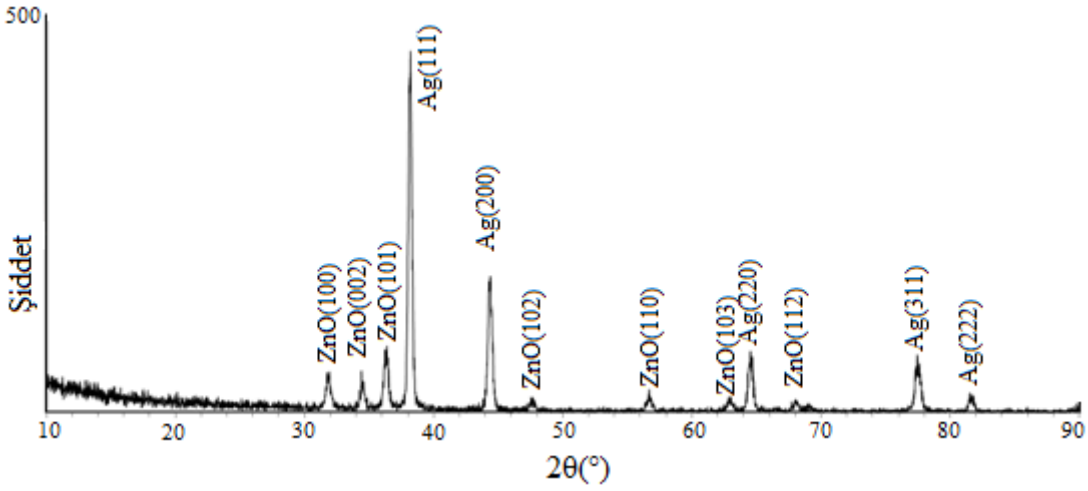


Şekil 4.2: Deneyde kullanılan çinko nitrat tuzunun DSC-TG analizi

Şekil 4.2'de çinko nitrat tuzunun azot atmosferinde gerçekleştirilen DSC-TG analizinde 50 - 200°C arasında görülen endotermik pik ile kütle kaybı, yapıda bulunan nem ve kristal suyun atılmasıdır. 300 – 385°C arasında gerçekleşen endotermik yönde şiddetli ısı akışı ve kütle kaybı, çinko nitratın çinko oksit oluşturacak şekilde termal parçalanmasını göstermektedir. 230°C'de görülen küçük endotermik pik, literatürde çinko nitratın farklı kompozisyonlarda termal parçalanması olduğuna inanılmaktadır [125]. 500°C ve 700°C civarında görülen endotermik piklerde kütle kaybına rastlanmamakta bu sebeple çinko oksitin kristal yapı değişikliklerinden kaynaklandığına inanılmaktadır (Bkz: Şekil 4.2).

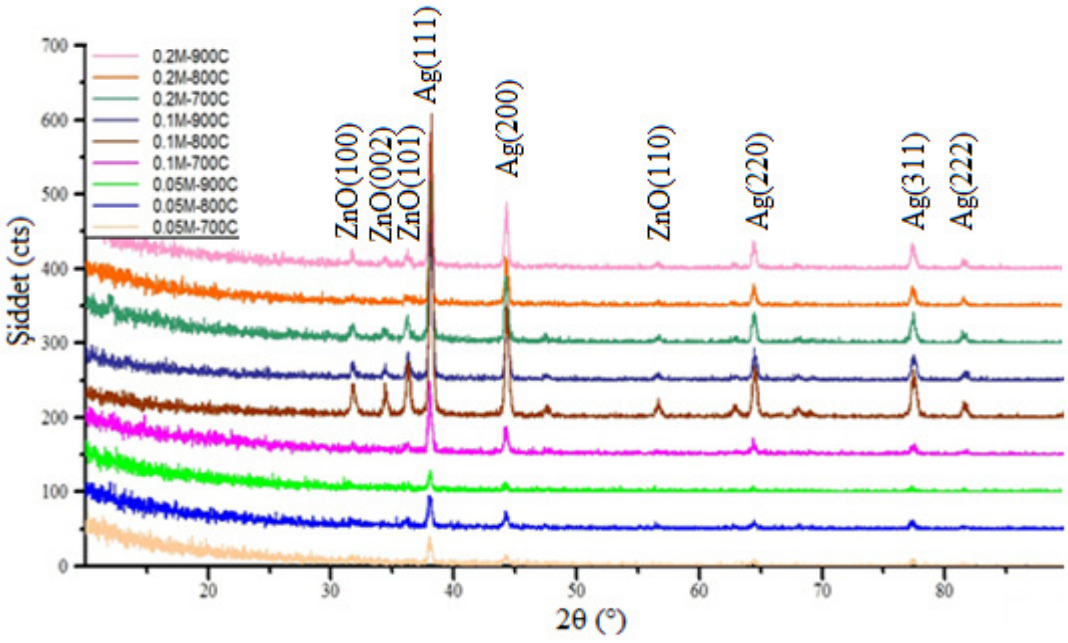
4.1.2. X ışınları difraksiyonu ile faz analizi

Partiküllerin kristal yapı, değişik sıcaklık ve konsantrasyonlardaki kristalizasyon davranışını incelemek için Philips 1700 marka X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Şekil 4.3'te 0,1M başlangıç çözeltisinden hareketle 800°C reaksiyon sıcaklığında üretilen partiküllere ait XRD grafiği ile Ag ve ZnO yapılarının kristalografik düzlemleri verilmiştir.



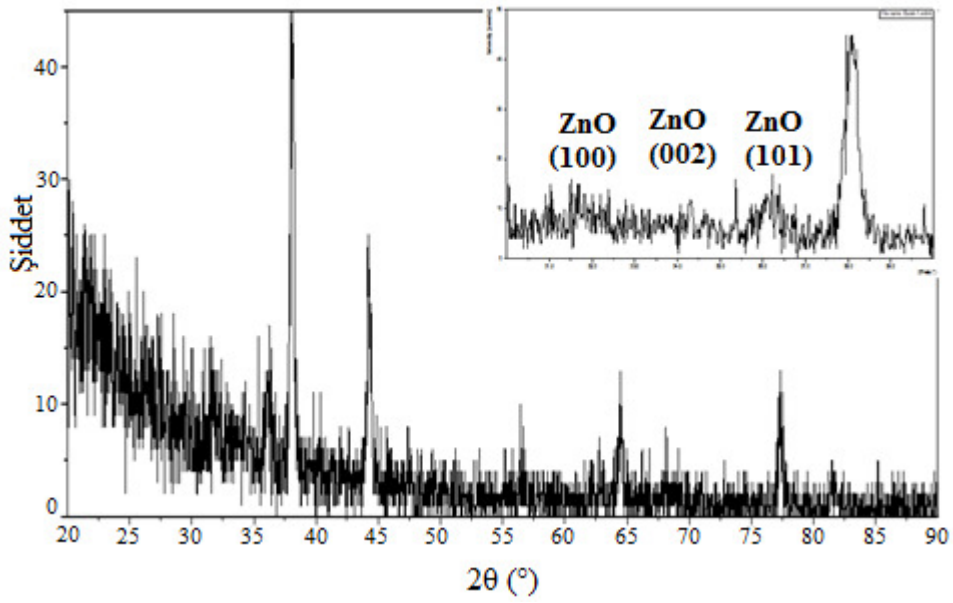
Şekil 4.3: 0,1M başlangıç çözeltisi ile 800°C'de üretilen partiküllere ait XRD analizi

Şekil 4.3'te YMK yapıda Ag'e (JCPDS Card No: 01-087-0597) ait (111), (200), (220), (311) pikleri, hekzagonal ZnO'e (JCPDS Card No: 01-089-7102)'ye ait (101), (100), (002), (110), (103), (112) ve (201) pikleri görülmektedir. Her iki yapının piklerinde kayma görülmemiştir. Fakat bazı konsantrasyon ve sıcaklık değerlerinde elde edilen paternlerde ZnO'e ait piklerin tespitinde zorlanılmıştır. Bunun sebebi ise numune hazırlama aşamasında karşılaşılan bir takım kısıtlamalardan dolayı düşük şiddetler elde edilmesi ve bazı piklerin gürültü bölgesi içinde kalması olarak gösterilebilir. Şekil 4.4'te bu tüm konsantrasyon ve sıcaklıklarda üretilen partiküllere ait XRD paternleri verilmiştir.



Şekil 4.4: Çalışma süresince üretilen partiküllere ait XRD grafikleri

Şekil 4.4'te gösterilen bazı paternlerde ZnO'e ait pikleri daha net görebilmek için ZnO'in varlığının görülebildiği 30-40° aralığına yakınlaştırılmış görüntüsü incelenmiştir. Şekil 4.5'te 0,05M-800°C numunesinin XRD paterni ve bu numuneye ait büyütülmüş kısmi patern gösterilmiştir. Büyütülmüş görüntüde 30-40° arasında seçilen 3 eğimli bölge ZnO'e ait (110), (200), (220) piklerini göstermektedir.



Şekil 4.5: 0,05M-800°C şartlarında üretilen Ag/ZnO partiküllerin XRD paterni

XRD analizi ile kristal boyutları hesaplanması için çeşitli yaklaşımlar kullanılmaktadır. Günümüzde en sık kullanılan yöntem Scherrer formülü ile kristal boyutu hesaplanmasıdır:

$$t = \frac{(K \times \lambda)}{(B \times \cos\theta)} \qquad \textbf{(4.1)}$$

Formülde;

K : 0,85 – 0,9 arasında değişen sabit (küresel partiküller için 0,89 alınır)

λ : Kullanılan X-ışınlarının dalga boyu (15,4 nm)

B : Pikin radyan cinsinden genişliği

θ : Bragg açısı

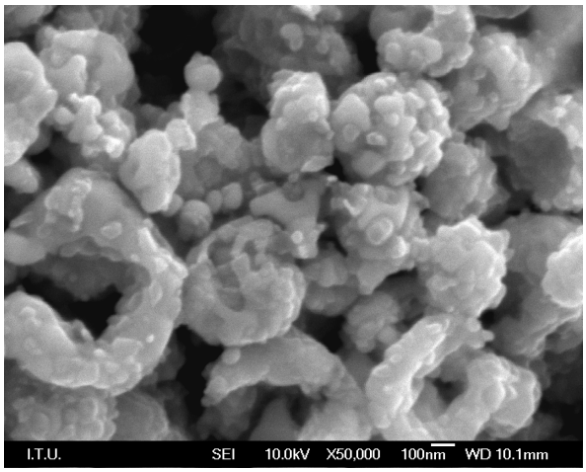
t: Kristal boyutunu ifade etmektedir.

0,05M başlangıç konsantrasyonuyla üretilen numunelerin ortalama Ag kristal boyutu 26,2 nm, ZnO kristal boyutu 23 nm hesaplanmıştır. 0,1M için ortalama Ag kristal

boyutu 27,2 nm ve ortalama ZnO kristal boyutu 24,2 nm; 0,2M için de ortalama Ag ve ZnO kristal boyutu sırasıyla 20,8 ve 19,8 nm olarak hesaplanmıştır. Elde edilen pik şiddetleri çok düşük olduğundan ve çinko oksite ait pik alanları hassas olarak bilinemediği için, en güvenilir sonuç, 0,1M başlangıç çözeltisi kullanılarak 800°C de üretilen partiküller üzerinden alınmış ve Ag için kristal boyutu 24,6 nm; ZnO için kristal boyutu 19,7 nm hesaplanmıştır.

4.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Partikül morfolojisi üzerine analizler Jeol FEG-SEM taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numune hazırlamasında aluminyum altlık kullanılmıştır. Her sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu için görüntü alınmış olup, sıcaklığın ve konsantrasyonun partikül boyut ve morfolojisine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, bazı numuneler üzerine kompozisyon görüntüsü alınarak, bileşimsel farklılıklar incelenmiştir. Şekil 4.6'da 0,2M başlangıç çözeltisinden 800°C'de üretilen Ag/ZnO nanokompozit partiküllerinin SEM görüntüsü verilmiştir.

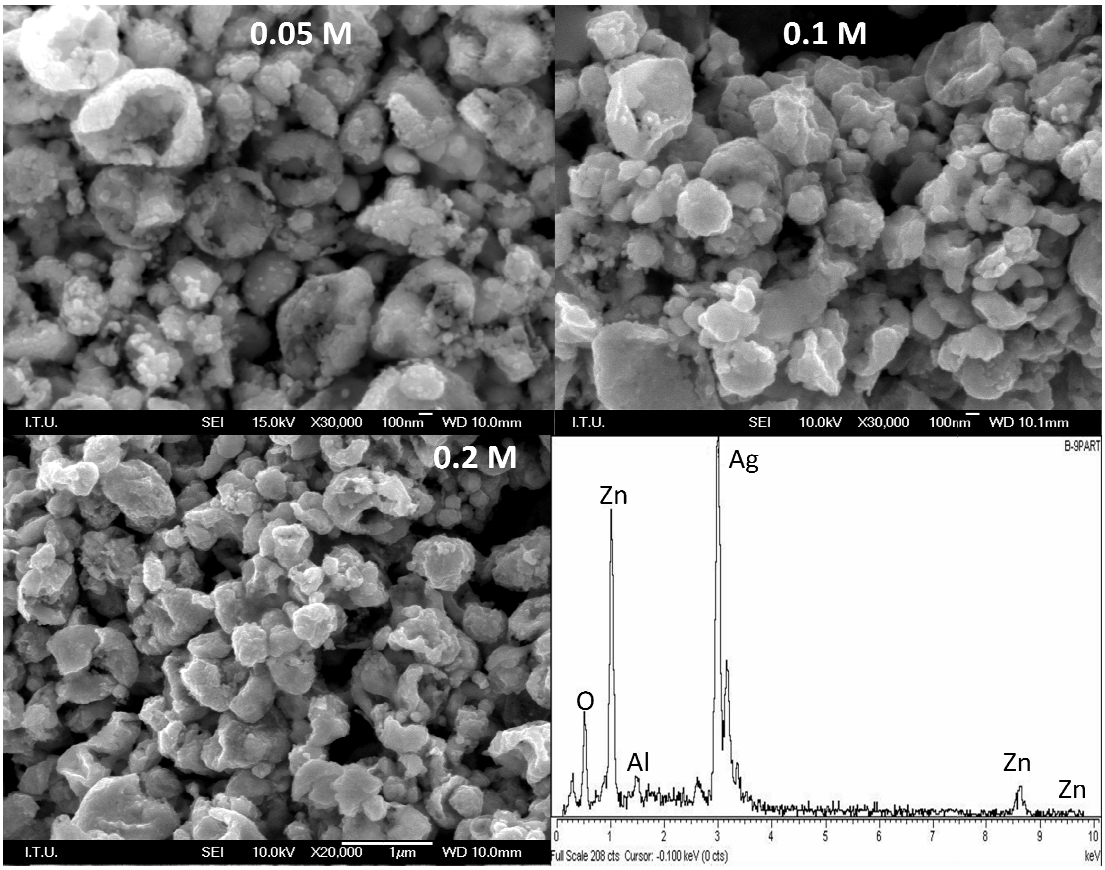


Şekil 4.6: Ag/ZnO partiküllerinin SEM görüntüsü (0,2M - 800°C)

Şekilde verilen 0,2M başlangıç çözeltisiyle 800℃'de elde edilen partiküllerin SEM görüntüsünde, USP yöntemi için karakteristik olan 10-50 nm arası partikül boyutuna sahip birincil partiküller ve birincil partiküllerin bir araya gelmesiyle oluşan ikincil partiküller açıkça görülmektedir.

Konsantrasyonun tane boyutu ve morfolojisine etkisi 700°C'de farklı başlangıç konsantrasyonlu çözeltilerden üretilen partiküllerin SEM görüntüleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Şekilde, artan konsantrasyonla birlikte birincil partiküller daha belirginleştiği görülmüştür. Elde edilen partiküller küresele yakın morfolojidedir.

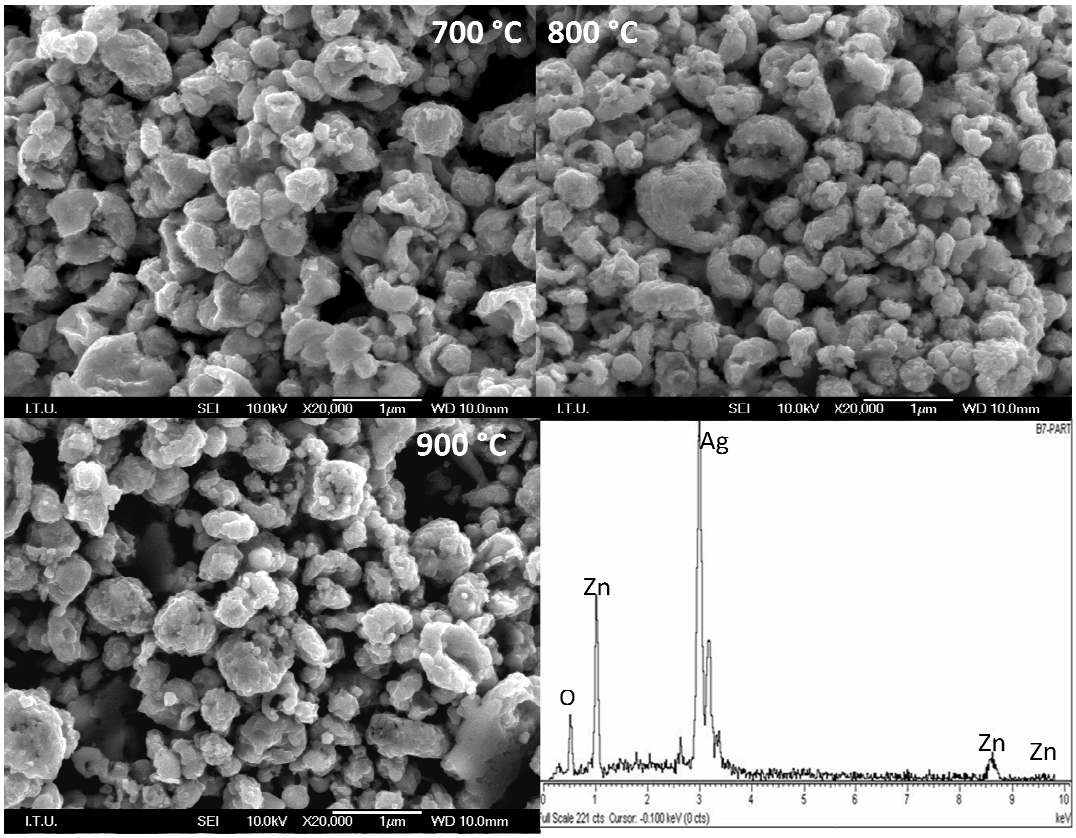
Ayrıca ikincil partiküllerin doluluk oranının arttığı gözlenmiştir. 0,05M başlangıç çözeltisiyle kullanılan deneylerde görülen içi boş ve poröz yapı, konsantrasyon 0,2M'a çıkartıldığında azalmıştır. Bunun en önemli sebebinin sabit çapta aerosol damlacığının içinde suda çözünmüş olarak bulunan $AgNO_3$ ve $Zn(NO_3)_2$ tuzlarının oranının artması olduğuna inanılmaktadır.



Şekil 4.7: Ag/ZnO nanokompozitlerinin SEM-EDS analizi (0,05 M – 0,2M; 700°C)

Sabit başlangıç çözeltisi konsantrasyonu altında sıcaklığın davranışı, 0,2M başlangıç çözelti konsantrasyonu ile irdelenmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

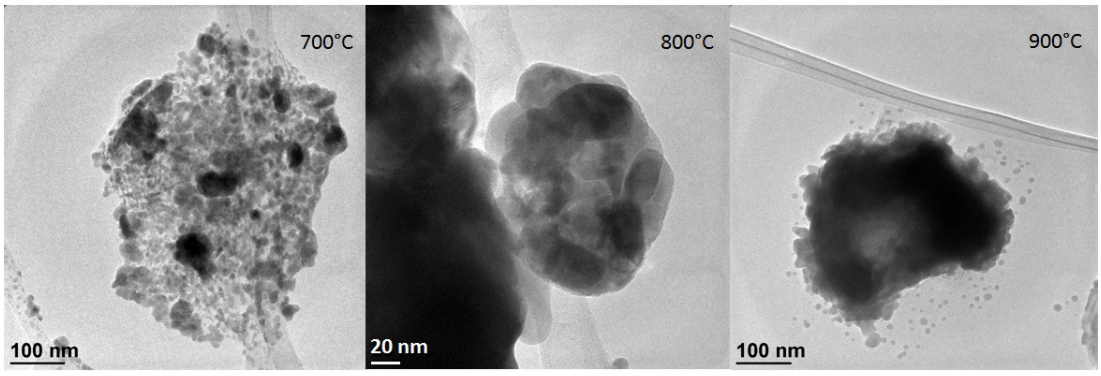
Artan sıcaklık ile partikül boyutunda artış gözlenmiştir. Partiküller, küresele yakın morfolojidedir fakat artan sıcaklık sinterlenme ve küreselliği bozucu yönde etki eden ZnO tane büyümesini artıracağından, morfolojide küreselden sapmaları artırmıştır. Tüm deneyler sonucunda elde edilen partiküller üzerine yapılan elementel analiz sonuçlarında yapıda sadece Ag, Zn ve O elementlerine rastlanılmıştır. Şekil 4.7'de EDS spektrumunda görülen Al piki altlık olarak seçilen Aluminyum malzemesinden gelmektedir.



Şekil 4.8: Ag/ZnO nanokompozitlerinin SEM-EDS analizi (0,2M; 700°C - 900°C)

4.1.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi

TEM analizleri, FEI Tecnai G^2 F20 S-TWIN 200kV STEM/TEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Etanol içinde saklanan tozlar öncelikle ultrasonik homojenizatörde tutularak oluşan aglomerasyonlar kırılmıştır. Ardından daldırma yöntemiyle Bakır (Cu) TEM gridlerine kaplanmıştır. 0,2M başlangıç çözeltisiyle 700℃, 800℃ ve 900℃ de gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen partiküller TEM ile incelenmiştir. Resimler Şekil 4.10'te gösterilmiştir.



Şekil 4.9: 0,2M -700°C, 800°C, 900°C'de üretilen numunelerin TEM görüntüleri

TEM görüntülerinde, boyutu 10-80 nm arasında değişen birincil partiküllerle, 100nm'den büyük boyutta ikincil partiküller açıkça görülmektedir. Artan sıcaklıkla, boşluklu yapının yerini yoğun partiküle bıraktığı görülmüştür. Bunun sebebi sıcaklık artışıyla meydana gelen sinterlenme sayesinde birincil partiküllerin birleşmesi ve boşlukların azalarak daha yoğun bir yapı oluşturmasıdır.

4.2. Tekstil Endüstrisi Atık Sularından Kirletici Giderimi Üzerine Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışmalar, tekstil endüstrisi atık sularındaki kirleticiler üzerine model olarak seçilen metilen mavisi (MM) baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon deneyi için değişik konsantrasyonlarda MM çözeltileri hazırlanmış ve UV-Vis grafikleri elde edilmiştir. Grafikten renk gideriminin gerçekleştiği 665 nm dalga boyuna ait absorbans değerleri tespit edilmiş ve Eşitlik 2.27'de yerine konarak εb sabiti elde edilmiştir. Söz konusu değerler Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1: Değişik konsantrasyonlarda MM çözeltisinin 665nm'de gösterdiği absorbans

Konsantrasyon (mg/L)	Absorbans (AU)
1,0	0,18574
2,5	0,50283
5,0	0,95512
7,5	1,41400
10,0	1,81510

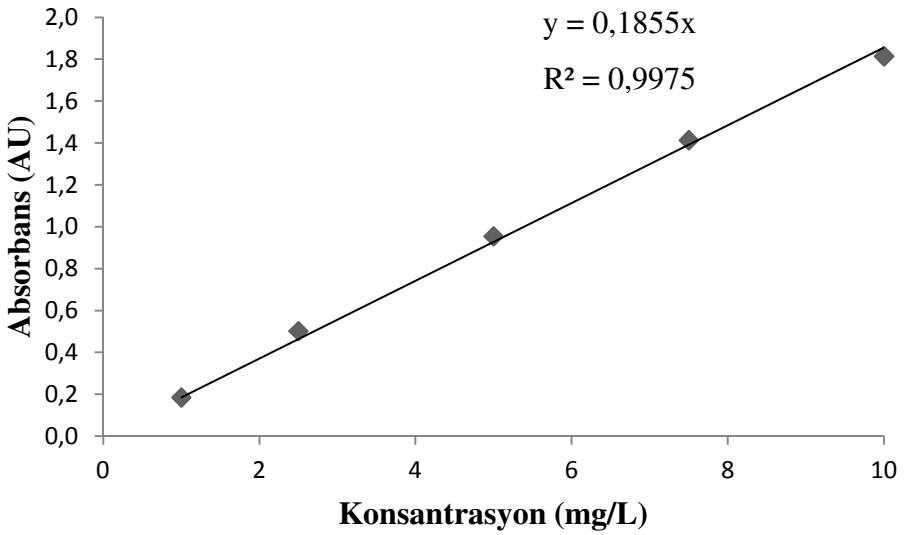
Çizelge 4.1'de verilen değerler ışığında elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 4.10'da gösterilmektedir.

0,2 M başlangıç çözeltisiyle üretilen partiküller MM çözeltisine eklenmiş, UV-A ışığına 1 saate kadar değişen sürelerde maruz kalmıştır. Alınan değerler üzerinde giderim verimi ve birinci derece kinetik bağıntıları tespit edilmiştir. Fotokatalitik reaksiyonların yüzey adsorpsiyon kinetiği, aşağıda gösterilen 1. dereceden kinetik denklemlerle incelenir [126]:

$$-\ln (C/C_0) = kt \qquad \textbf{(4.2)}$$

C ve C_0 sırasıyla t süre sonra ve başlangıç anındaki konsantrasyon (mg/L); k reaksiyon hız sabiti (dak^{-1}) ve t ise süreyi (dak) ifade etmektedir. Eşitlik 4.2'ye göre

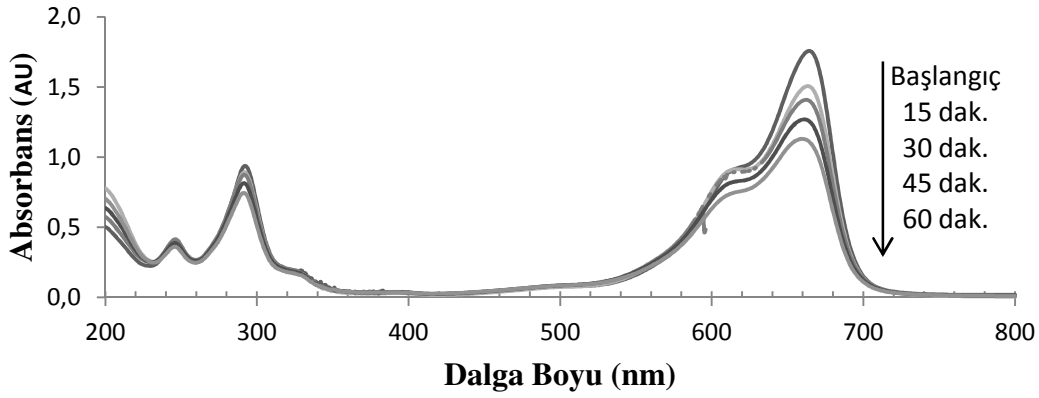
reaksiyon hız sabitini bulmak için, $-\ln(C/C_0)$ değerinin zamanla değişimini tespit etmek yeterli olacaktır.



Şekil 4.10: MM çözeltisi kalibrasyon eğrisi

4.2.1. 0,2M-700°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokatalitik davranışı

0,2M başlangıç çözeltisiyle 700°C'de üretilen nanopartiküllerin metilen mavisi içindeki giderimi UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak izlenmiştir. Her 15 dakikada alınan numunelerle gerçekleştirilen ölçümlerle elde edilen dalga boyu-absorbans grafiği Şekil 4.11'de verilmiştir.



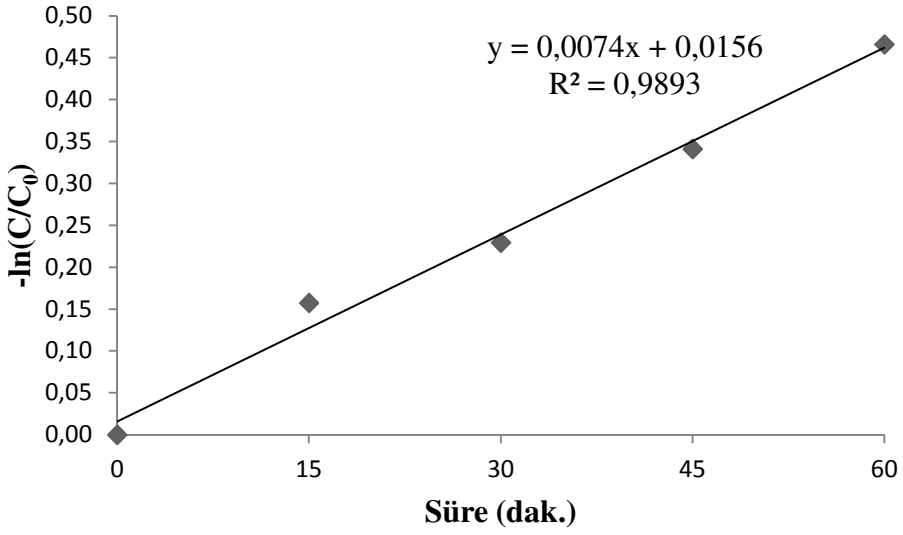
Şekil 4.11: 0,2 M-700°C Ag/ZnO nanokatalizörleri ile MM çözeltisine ait dalga boyu-absorbans grafiği

Absorbans spektrumunda 665nm'de elde edilen absorbans değerleri Eşitlik 2.27 yerine konmuş ve konsantrasyon ve renk giderim oranı hesaplanmıştır. Hesaplanan veriler Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelgeye göre, 15'er dakika aralıklarla alınan ölçümler sonucunda elde edilen verilerle hesaplanan MM renk giderim oranı 60 dakika sonunda % 37,2 'ye ulaşmıştır.

Çizelge 4.2: 0,2 M-700°C Ag/ZnO nanokatalizörleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı

Süre (dak)	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim Oranı (%)	ln(C/Co)
0	9,5	0,0%	0,00
15	8,1	14,6%	-0,16
30	7,5	20,5%	-0,23
45	6,7	28,9%	-0,34
60	5,9	37,2%	-0,47

Eşitlik 4.2 yardımıyla reaksiyon hız sabitini hesaplamak için zaman (t) ve $-\ln(C/C_0)$ değerleri Çizelge 4.2'den alınarak birinci dereceden eğriye aktarılmıştır. 0,98 korelasyon katsayısıyla (R^2) elde edilen doğrunun eğiminden reaksiyon hız sabiti 7,4 x 10^{-3} dak^{-1} bulunmuştur. Söz konusu kinetik eğrisi Şekil 4.12'de gösterilmektedir.

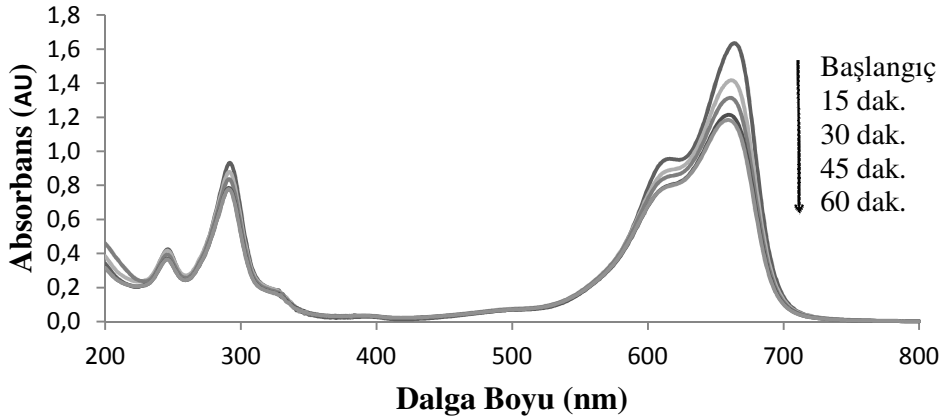


Şekil 4.12: 0,2M-700°C partikülleri varlığında MM konsantrasyonu değişimine ait kinetik eğrisi

4.2.2. 0,2M-800°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokatalitik davranışı

0,2M başlangıç çözeltisiyle 800°C'de üretilen nanopartiküllerin metilen mavisi içindeki giderimi UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak izlenmiştir. Her 15

dakikada alınan numunelerle gerçekleştirilen ölçümlerle elde edilen dalga boyu-absorbans grafiği Şekil 4.13'te verilmiştir.



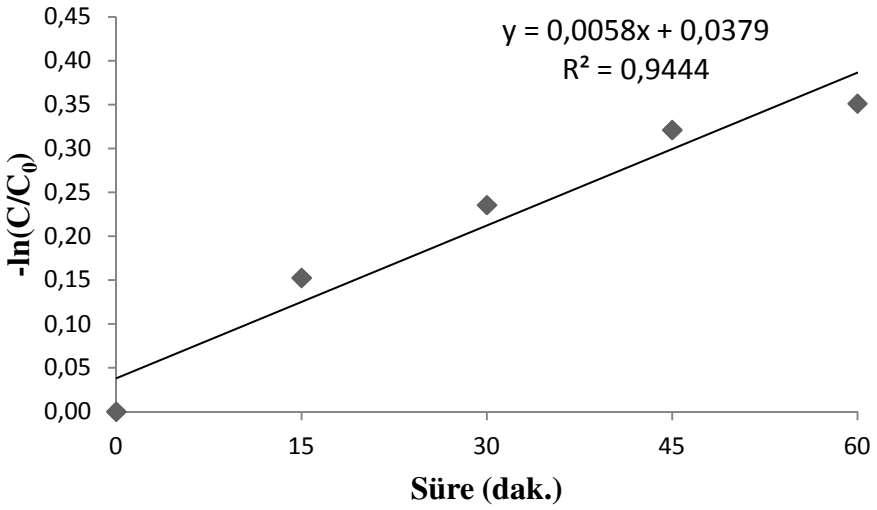
Şekil 4.13: 0,2 M-800°C Ag/ZnO nanokatalizörleri ile MM çözeltisine ait dalga boyu-absorbans grafiği

Absorbans spektrumunda 665nm'de elde edilen absorbans değerleri Eşitlik 2.27 yerine konmuş ve konsantrasyon ve renk giderim oranı hesaplanmıştır. Hesaplanan veriler Çizelge 4.3'de verilmiştir. Çizelgeye göre, 15'er dakika aralıklarla alınan ölçümler sonucunda elde edilen verilerle hesaplanan MM renk giderim oranı 60 dakika sonunda % 29,6 'ya ulaşmıştır.

Çizelge 4.3: 0,2 M-800°C Ag/ZnO nanokatalizörleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı

Süre (dak)	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim Oranı (%)	ln(C/Co)
0	8,8	0,00%	0,00
15	7,6	14,1%	-0,15
30	7,0	21,0%	-0,24
45	6,4	27,5%	-0,32
60	6,2	29,6%	-0,35

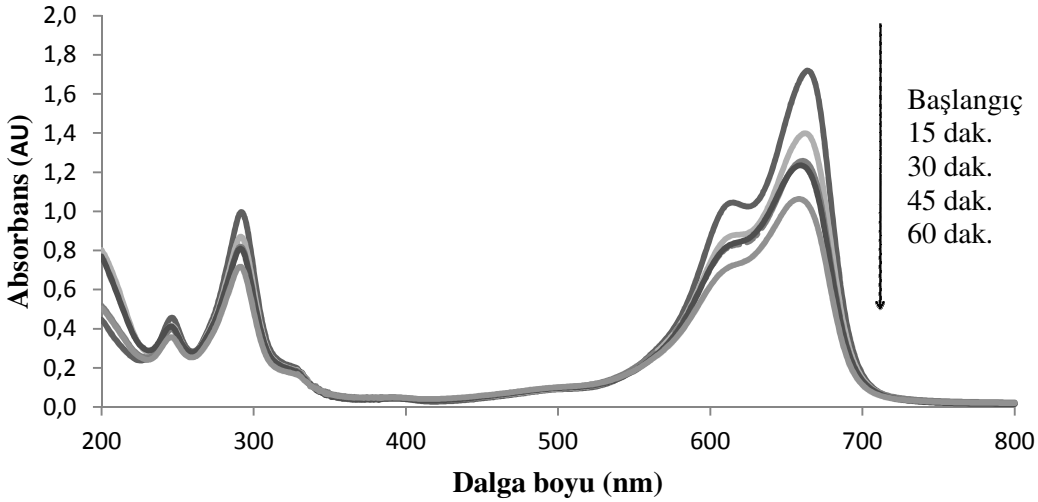
Eşitlik 4.2 yardımıyla reaksiyon hız sabitini hesaplamak için zaman ve $\ln(C/C_0)$ değerleri Çizelge 4.3'ten alınarak birinci dereceden eğriye aktarılmıştır. 0,94 korelasyon katsayısıyla (R^2) elde edilen doğrunun eğiminden reaksiyon hız sabiti 5,8 x 10^{-3} dak^{-1} bulunmuştur. Söz konusu kinetik eğrisi Şekil 4.14'te gösterilmektedir.



Şekil 4.14: 0,2M-800°C Ag/ZnO nanokatalizörleri varlığında MM konsantrasyonu değişimine ait kinetik eğrisi

4.2.3. 0,2M-900°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokatalitik davranışı

0,2M başlangıç çözeltisiyle 900°C'de üretilen nanopartiküllerin metilen mavisi içindeki giderimi UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak izlenmiştir. Her 15 dakikada alınan numunelerle gerçekleştirilen ölçümlerle elde edilen dalga boyu-absorbans grafiği Şekil 4.15'te verilmiştir.



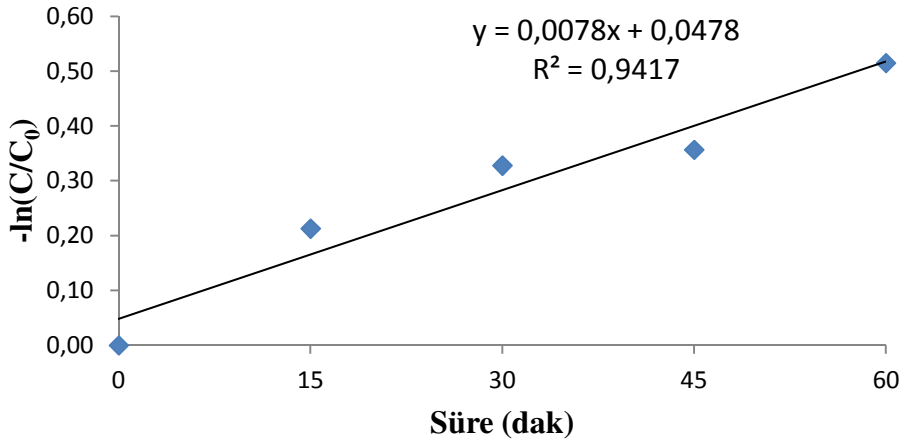
Şekil 4.15: 0,2M-900°C Ag/ZnO nanokatalizörleri ile MM çözeltisine ait dalga boyu-absorbans grafiği

Absorbans spektrumunda 665nm'de elde edilen absorbans değerleri Eşitlik 2.27 yerine konmuş ve konsantrasyon ve renk giderim oranı ile kinetik değişkenler hesaplanmıştır. Hesaplanan veriler Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4: 0,2 M-900°C Ag/ZnO nanokatalizörleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı

Süre (dak)	Konsantrasyon (mg/L)	Giderim Oranı (%)	ln(C/Co)
0	9,3	0,00%	0,00
15	7,5	19,2%	0,21
30	6,7	28,0%	0,33
45	6,5	30,0%	0,36
60	5,5	40,2%	0,51

Çizelgeye göre, 15'er dakika aralıklarla alınan ölçümler sonucunda elde edilen verilerle hesaplanan MM renk giderim oranı 60 dakika sonunda % 40,2 'ye ulaşmıştır. Kinetik değişkenler ise Şekil 4.16'da verilen 1.dereceden kinetik eğride yerine konulmuştur.



Şekil 4.16: 0,2M-900°C Ag/ZnO nanokatalizörleri varlığında MM konsantrasyonu değişimine ait kinetik eğrisi

Eşitlik 4.2 yardımıyla reaksiyon hız sabitini hesaplamak için zaman ve $\ln(C/C_0)$ değerleri Çizelge 4.4'ten alınarak birinci dereceden eğriye aktarılmıştır. 0,94 korelasyon katsayısıyla (R^2) elde edilen doğrunun eğiminden reaksiyon hız sabiti 7,8 x 10^{-3} dak^{-1} bulunmuştur.

4.2.4. Ag/ZnO nanokompozit partiküllerinin fotokatalitik aktivitesi

3 farklı üretim sıcaklığında (700°C-800°C-900°C) sırasıyla, %37,2; %29,6; %40,2 renk giderimi gözlenmiştir. En yüksek giderim oranı 900°C'de elde edilen partiküllerde görülmüştür. Literatürde %50 soy metal içeren soy metal / yarıiletken

oksit nanokompozitleri ile gerçekleştirilen çalışmalara rastlanılmadığından elde edilen sonuçlarla sağlıklı karşılaştırma yapılamamaktadır. Daha önceki bölümlerde değinilen çalışmalarda ise genel olarak doplama ve düşük miktarlarda soy metal içeriğiyle kompozit oluşumu denenmiş ve %100'e varan renk giderim oranları tespit edilmiştir[85-108]. Elde edilen değerler literatürde tespit edilen bu değerlerden düşüktür. Bunun da sebepleri, metal miktarının artması, metalin yarıiletkenin çevresinde toparlanarak UV ışığının yarıiletkene ulaşmasını zorlaştırarak giderim reaksiyonlarını engellemesi ve metalin yarıiletken çevresinde düzgün dağılım göstermemesidir [122,127]. Çizelge 2.6'da gösterilen çalışmalarda gerçekleştirilen reaksiyon süreleri sabit olmayıp 240 dakikaya kadar süren deneylere rastlanmaktadır. Bu durum da sağlıklı bir karşılaştırma yapmaya engel olmaktadır. Ag/ZnO nanokatalizörlerinin, UV-A'ya göre daha yüksek enerjiye sahip UV-C ışığı kullanıldığında daha yüksek giderim yüzdelerine ulaşılması beklenebilir. Tarafımızdan yapılan bir çalışmada, %10 Co içeren ZnO nanokatalizörleri ile metilen mavisi çözeltisi UV-A ve UV-C ışığa 1 saat süreyle ayrı ayrı bırakılmıştır. Sonucunda daha yüksek enerjiye sahip UV-C ışığı altında renk gideriminin yaklaşık 3 kat fazla olduğu görülmüştür[128].

5. GENEL SONUÇLAR & DEĞERLENDİRMELER

- Ag/ZnO nanokompozit partikülleri, USP yöntemi ile yüksek saflıkta gümüş ve çinko nitrat tuzlarının sulu çözeltilerinden küresele yakın morfolojide üretilmiştir.
- Deneyler süresince taşıyıcı gaz olarak 500 mL/dak. sabit debi ile hava kullanılmıştır.
- Elde edilen partiküller, birincil ve ikincil partiküllerden oluşmaktadır.
- XRD ile faz analizi sonucunda kübik Ag ve hegzagonal ZnO yapısı tespit edilmiştir. Her bir yapıya özgü latis parametrelerinde değişiklik görülmemiştir.
- Ag ve ZnO için Scherrer formülü kullanılarak kristal boyutu hesaplanmıştır. 0,1M başlangıç çözeltisi kullanılarak 800°C de üretilen partiküllerde 24,6 nm Ag; 19,7 nm ZnO kristal boyutu tespit edilmiştir. 0,1M için ortalama Ag kristal boyutu 27,2 nm ve ortalama ZnO kristal boyutu 24,2 nm; 0,2M için de ortalama Ag ve ZnO kristal boyutu sırasıyla 20,8 ve 19,8 nm olarak hesaplanmıştır
- Başlangıç çözelti konsantrasyonunun son ürüne etkisi 0,05M - 0,2 M arasında değişen konsantrasyonlarda çözeltiler kullanılarak sabit sıcaklıkta geçekleştirilen deneyler ile incelenmiştir. Artan konsantrasyon ile boşluklu yapının yerini yoğun yapıya bıraktığı tespit edilmiş, ikincil partiküllerin doluluk oranının arttığı görülmüştür. Reaksiyon süresince yüksek konsantrasyonlu aerosol damlacıklarında daha fazla kristal oluşacak ve komşu kristaller, kristal büyümesini engelleyecektir. Bu durumda yüksek konsantrasyonda düşük kristal boyutu elde edilecektir. Scherrer yöntemiyle hesaplanan ortalama kristal boyutu, artan konsantrasyonla azalan yönde eğilim göstermektedir. Ayrıca artan konsantrasyonla, daha belirgin birincil partiküllerin elde edildiği SEM görüntülerinde gözlemlenmiştir.

- UV-A ışığı altında metilen mavisi çözeltisinin 60 dakika reaksiyon süresi sonunda renk giderim oranı 700°C, 800°C, 900°C'de üretilen nanokatalizörlerle denenmiş, sırasıyla %37,2; %29,6 ve % 40,2 gerçekleşmiştir.
- En yüksek giderim oranı 0,2M başlangıç çözeltisi ile 900°C'de üretilmiş Ag/ZnO nanokatalizörlerinde görülmüştür.
- 700°C, 800°C, 900°C'de üretilen nanokatalizörlerin fotokatalitik reaksiyon hız sabitleri Eşitlik 4.2 kullanılarak sırasıyla, 7,4 x 10^{-3} dak^{-1}; 5,8 x 10^{-3} dak^{-1} 7,8 x 10^{-3} dak^{-1} hesaplanmıştır. En yüksek hız sabiti, 0,2M başlangıç çözeltisi ile 900°C'de üretilmiş Ag/ZnO nanokatalizörlerinde görülmüştür.
- Sistemde metilen mavisi giderimi, çözelti konsantrasyonu, kullanılan Ag/ZnO nanokatalizör miktarı, ışık tipi ve maruz kalma süresi değiştirilerek artırılması mümkündür.
- Atık sulardan fotokatalitik yöntemlerle soy metal/yarıiletken oksit katalizör sistemleriyle renk giderimine etki eden en önemli faktörler, soy metalin yarıiletken çevresinde düzgün dağılım gerçekleştirmesi, soy metalin UV ışığının yarıiletken parçacığa koyduğu engeldir.

KAYNAKLAR

[**1**] Ramsden, J. J. (2009)**.** ***Applied Nanotechnology.*** **Oxford : Elsevier.**

[2] **Shong, C. W, Haur, S. C. ve Wee, A. T. S.** (2010)**.** *Science at Nanoscale: An Introductory Textbook.* Singapore : Pan Stanford Publishing.

[3] **Feynman, R.** (1960). There's Plenty of Room at the Bottom. *Caltech Engineering and Science,* 23, 22-36.

[4] **Ashby, M. F., Ferreira, P. J. & Schodek, D. L.** (2009). *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects.* Elsevier.

[5] < http://sitemason.vanderbilt.edu/physics/matphys/research >

Erişim: 18 Şubat 2012.

[6] http://files.nanobio-raise.org/Downloads/Nanotechnology%20For%20Healthcare%20-%20D_Battachary.pdf. >

Erişim: 02 Mart 2012.

[7] Meridian Institute, Global Dialogue on Nanotechnology and the Poor: Opportunities and Risks, (t.y.). *Nanotechnology, Water & Development.* Erişim: http://www.nanowerk.com/nanotechnology/reports/reportpdf/report5.pdf.

[8] **Theodore, L. & Kunz, R. G.** (2005). *Nanotechnology: Environmental Implications and Solutions.* Wiley & Sons Inc.

[9] Du Pont(2007, June 21), *Nano Risk Framework.* Erişim: http://www.nanoriskframework.com/files/2011/11/6496_Nano-Risk-Framework.pdf

[10] **Dumanlı, A. G. & Yürüm, Y.** (t.y.) *Nanotechnology in Turkey*. Erişim: http://digital.sabanciuniv.edu/elitfulltext/3011800000123.pdf

[11] **Teo, B. K. & Soon, X. H.** (2006). From Top-Down to Bottom-Up to Hybrid Nanotechnologies: Road to Nanodevices. *Journal of Cluster Science,* 17, 529-540.

[12] **Hornyak, G. L., Tibbals, H. F. & Dutta, J.** (2008). Fabrication Methods. *Introduction to Nanoscience.* CRC Press/Taylor & Francis Group.

[13] Bottom-up Methods for Making Nanotechnology Products. <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1079.> Erişim: 16 Şubat 2012.

[14] Toz Metalurjisi Üretim Teknikleri. <http://www.turkishpm.etu.edu.tr/makale.htm > Erişim: 20 Şubat 2012..

[15] <http://www.metalvemalzeme.com/toz-metalujisi-ogutme/.> Erişim: 29 Mayıs 2012.

[16] **Claudio, L. D. C. V & Brian, S. M.** (2002). Nanoparticles from Mechanical Attrition. M. I. Burton, *Nanoparticles from Mechanical Attrition, Synthesis*

Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles içinde. American Scientific Publishers.

[17] **Zhan, W., Alvarez, J. ve Crooks, R. M.** (2002). Electrochemical Sensing in Microfluidic Systems Using Electrogenerated Chemiluminescence as a Photonic Reporter of Redox Reactions. *Journal of American Chemical Society,* 124, 13265-13270.

[18] **Mali, P., Bhattacharjee, N. ve Searson, P. C.** (2006). Electrochemically Programmed Release of Biomolecules and Nanoparticles. *Nano Letters,* 6, 1250-1253.

[19] **Sheridan, E. E.** (2009). *Electrodeposited Nanoparticles:Properties and Photocatalytic Applications.* Dublin : Dublin City University.

[20] **Doğan, M,** (2004). *21. Yüz Yıl'ın Teknolojisi Nanoteknoloji*. 128, Popüler Bilim, 32-36.

[21] < http://www.tuba.gov.tr/tr/haberler/bilim-dunyasindan-haberler/208-Dunyanin-En-Kucuk-Turk-Bayragi-Cizildi-66.html. > Erişim: 21 Şubat 2012.

[22] **Hench, L. L. & West, J. K.** (1990). The Sol-Gel Process. *Chem. Rev,* 90, 33-72.

[23] **Chen, Q. & Soutar, A. M.** (2009). Progress on Nanoceramics by Sol Gel Process, *Key Engineering Material.* 391, 79-95.

[24] **Gürmen, S. & Ebin, B.** (t.y.). Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1, *Metalurji.* 31-38.

[25] **Kim, J. C. & Kim, B. K.** (2004). Synthesis of nanosized tungsten carbide powder by the chemical vapor condensation process, *Scripta Materialia,* 50, 969-972.

[26] **Kim, J. C., Lee, J. W., Park, B. Y., Choi, C. J.** (2008). Characteristics of Fe/SiO2 nanocomposite powders by the chemical vapor condensation process, *Journal of Alloys and Compounds,* 449, 258-260.

[27] **Hahn, H.** (1997). Gas Phase Synthesis of Nanocrystalline Materials. *Nano Structured Materials,* 9, 3-12.

[28] **Birringer, R., Gleiter, H. ve Marquardt, P.** (1984). Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder?, *Physics Letters A,* 102, 365-369.

[29] **Türker, M.** (2002). Asal Gaz Yoğunlaştırma Metodu ile Nanoboyutlu Ag Tozlarının Üretimi ve Özelliklerinin Değerlendirilmesi, *Turkish J. Eng. Env. Sci.,* 26, 147-154.

[30] **Kodas, T. T. & Hampden-Smith, M. J.** (1999). *Aerosol Processing of Materials.* Wiley-VCH.

[31] **Joutsensaari, J.** (1999). *Aerosol Synthesis of Nanostructured Ultrafine Fullerene Particles.* Espoo : VTT Publications.

[32] **Sokolowski, M., Sokolowska, ., Sokolowska, A., Michalski, A., Gokieli, B.** (1977). The "in-flame-reaction" method for Al2O3 aerosol formation. *Journal of Aerosol Science,* 8, 219-230.

[33] **Qin, X. ve Ju, Y.** (2005). Flame Synthesis of Y2O3:Eu nanophosphors using Ethanol as Precursor Solvents. *Journal of Materials Research,* 20, 2960-2968.

[34] **Capek, I.** (2006). Science and Technology - Fundamental Principals and Colloidal Particles. D. Möbius ve R. Miller. *Nanocomposite Structures and Dispersions.* İçinde Elsevier, 2006.

[35] **Miller, J. C., Serrato, R., Represas-Cardenas, J. M., Kundahl, G.** (2004). *The Handbook of Nanotechnology.* Hobeken, New Jersey : John Wiley & Sons Inc.

[36] **Knauth, P. & Schoonman, J.** (2008). *Nanocomposites: Ionic Conducting Materials and Structural Spectroscopies,* Springer.

[37] **Ajayan, P. M., Schadler, L. S. ve Braun, P. V.** (2003). *Nanocomposite Science and Technology.* Weinheim : WILEY-VCH.

[38] **Einas K., Fissan H., Peled A.,** (1998). *Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications - a review,* Journal of Aerosol Science, 29, 511-535.

[39] **Chu, Haibin, Wei, Li, Cui, Rongli, Wang, Jinyong, Li, Yan.** (2010). Carbon nanotubes combined with inorganic nanomaterials: Preparations and applications. *Coordination Chemistry Reviews,* 254, 9-10.

[40] **Tolochko, N. K., Andrushevich, A. A., Shienok, Y. A.** (2009). *Fabrication of metal matrix nanocomposites.* Trans Tech Publications Ltd.

[41] **Ajayan, P. M., Stephan, O., Colliex, C., Trauth, D.** (1994). Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin–nanotube composite, *Science,* 265, 1212-1214.

[42] **Sharma, A., Tripathi, B. ve Vijay, Y. K.** Dramatic Improvement in properties of magnetically aligned CNT/polymer nanocomposites. *Journal of Membrane Science.* 2010, Cilt 361, 89-95.

[43] **Singh, P., Kumar, A., Deepak, Kaur, D.** (2007). Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Crystal Growth,*306, 303-310.

[44] **Gurmen, S., Stopic, S., Friedrich, B.** (2006). Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis. *Materials Research Bulletin,* 41, 1882-1890.

[45] <http://www.sonozap.com/nebulizer.htm.> Erişim: 26 Şubat 2012.

[46] **Al-Suleimani, Y., Yule, A. J. ve Collins, A. P.** (1999). *How Orderly is Ultrasonic Atomization.* Toulouse : ILASS-Europe.

[47] **Peskin, R., Raco, R.** (1963). Ultrasonic Atomization of Liquids. *Journal of Acoustical Society of America,* 33, 1010-1014.

[48]. **Janackovic, D., Jokanovic, V., Kostic-Gvozdenovic, L., Uskokovic, D.** (1998). Synthesis of Mullite Nanostructured Spherical Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Nanostructured Materials,* 10, 341-348.

[49] **Patil, L. A., Bari, R. A., Shinde, M. D., Deo, V.** (2011). Effect of pyrolysis temperature on structural, microstructural and optical properties of nanocrystalline ZnO powders synthesized by ultrasonic spray pyrolysis technique. *Journal of Experimental Nanoscience,* 6, 311-323.

[50] **Gurmen, S., Ebin, B.** (2010). Production and characterization of the nanostructured hollow iron oxide spheres and nanoparticles by aerosol route. *Journal of Alloys and Compounds,* 492, 585-589.

[51] **Oh, S. W., W., Bang, H. J., Bae, Y. C., Sun, Y. K.** (2007). Effect of calcination temperature on morphology, crystallinity and electrochemical properties of nano-crystalline metal oxides (Co3O4, CuO, and NiO) prepared via ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Power Sources,* 173, 502-509.

[52] **Tsai, S. C., Song, Y. L., Tasi, C. S., Yang, C. C., Chiu, W. Y., Lin, H. M.** (2004). Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis. *Journal of Materials Science,* 39, 3647-3657.

[53] **Riemer, J.** Ultrasonic spray coating of nanoparticles. < http://www.sono-tek.com/wp-content/uploads/2012/01/Ultrasonic-spray-coating-of-nanoparticles.pdf >Erişim: 1 Mart 2012.].

[54] **Kaneko, M ve Okura, I.** (2002). *Photocatalysis.* Springer.

[55] **Akurati, K. K.** (2007). *Synthesis of TiO2 based nanoparticles for photocatalytic applications.* Cuvilier Verlag Göttingen.

[56] **Fujishima, A., Honda, K.** (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature,* 238, 37-38.

[57] **Gupta, S. M., Tripathi, M.** (2011). A review of TiO2 nanoparticles. *Chinese Science Bulletin,* 56, 1639-1657.

[58] **Talapin, D. V., Lee, J. S., Kovalenko M., V., Shevchenko, E. V** (2010). Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chemical Reviews,* 110, 389-458.

[59] **de Lasa, H., Serrano, B. ve Salacies, M.** (2005). *Photocatalytic Reaction Engineering.* Springer.

[60] **Fallah, H. H.** (2011). Photochemical Treatments of Textile Industries Wastewater. [yazan] P. Hauser. *Advances in Treating Textile Effluent.* InTech.

[61] **Blanco, J. ve Malato, S.** (t.y.). Solar Photocatalysis, *Solar Energy Conversion and Photoenergy Systems.*

[62] **Parks, G. A.** (1965). The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chemical Reviews,* 65, 177-198.

[63] **Salino, A.** (2001). *Fundamentals of heterogeneous photocatalysis , and, Consequences of inorganic and organic UV sunblocks on DNA (Tez).* Concordia University.

[64] **Hashimoto, K., Irie, H. ve Fujishima, A.** (2007). TiO2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *AAPPS Bulletin,* 17, 6.

[65] **Reutergardh, L. B., Iangphasuk, M.** (1997). Photocatalytic Decolorization of reactive AZO dye: A Comparison Between TiO2 and CdS Photocatalysis. *Chemosphere,* 35, 585-596.

[66] **Ashkarran, A. A., Iraji Zad, A., Ahadian, M. M., Ardakani, M. S. A.** (2008). Synthesis and photocatalytic activity of WO3 nanoparticles prepared by the arc discharge method in deionized water. *Nanotechnology,* 19, 195709.

[67] Tungsten (VI) Oxide. < http://www.msm.cam.ac.uk/ascg/materials/wo3.php. > Erişim: 20 Mart 2012.

[68] **Enesca, A., Andronic, L., Duta, A., Manolache, S.** (2007). Optical Properties and Chemical Stability of WO3 and TiO2 Thin Films Photocatalysts, *Romanian Journal of Information Science and Technology,*10, 269-277.

[69] **Zong, X., Yan, H.; Wu, G.; Ma, G.; Wen, F.; Wang, L.; Li, C.** (2008). Enhancement of Photocatalytic H2 Evolution on CdS by Loading MoS2 as Cocatalyst under Visible Light Irradiation, *Journal of American Chemical Society,* 130, 7176-7177.

[70] **Bao, N., Shen, L.; Takata, T.; Domen, K.** (2008). Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light, *Chemistry of Materials,* 20, 110-117.

[71] **Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., Beenackers, A. A.C.M.** (2001). Photocatalytic degradation for environmental applications – a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology,* 77, 102-116.

[72] **Dastjerdi, R. ve Montazer, M.** (2010). A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,* 79, 5-18.

[73] **Ullah, R., Dutta, J.** (2006). *Photocatalytic activities of ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical techniques.* Peshawar : IEEE-ICET.

[74] **Cheng, X., Yu, X., Xing, Z., Wan, J.** (2012). Enhanced Photocatalytic Activity of Nitrogen Doped TiO2 Anatase Nano-Particle under Simulated Sunlight Irradiation, *Energy Procedia,* 16, 598-605.

[75] **Kamat, P. V.** (1996). Composite semiconductor nanoclusters, *Studies in Surface Science and Catalysis,* 103, 237-259.

[76] **Tüfekçi, N., Sivri, N. ve Toroz, İ.** (2007). Pollutants of Textile Industry Wastewater and Assessment of its Discharge Limits by Water Quality Standards. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences,* 7, 97-103.

[77] **Tekoğlu, O., Özdemir, C.** (2010). *Wastewater of Textıle Industry and Its Treatment Processes* . Ohrid, Macedonia : BALWOIS 2010.

[78] **Ölmez, T., Kabdaşlı, I. ve Tünay, O.** (2006). *Reaktif boya banyolarında kullanılan iyon tutucuların yüksek pH'da ozon oksidasyonu ile renk giderimi üzerine etkisi,* İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi, 16, 67-75.

[79] **Lin, S. H., Chen, M. L.** (1997). Treatment of textile wastewater by electrochemical methods for reuse, *Water Research,* 31, 868-876.

[80] **Wang, Z., Xue, M., Huang, K., Liu, Z.** (2011). Textile Dyeing Wastewater Treatment. P. Hauser. *Advances in Treating Textile Effluent* içinde. InTech.

[81] **Lam, S. M., Sin, J. C., Abdullah, A. Z., Mohamed, A. R.** (2012). Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review, *Desalination and Water Treatment,* 41, 131-169.

[82] **Yonar, T.** (2011). Decolorisation of Textile Dyeing Effluents Using Advanced Oxidation Processes. P. J. Hauser. *Advances in Treating Textile Effluent* içinde. InTech.

[83] **Sengupta, B.** (2007). *Advance Methods for Treatment of Textile Industry Effluents.* New Delhi : Central Pollution Control Board Ministry of Environment & Forests.

[84] **Kocaer, F. O., Alkan, U.** (2002). Boyar Madde İçeren Tekstil Atık sularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi,* 7.

[85] **Foo, K. Y., Hameed, B. H.** (2010). Decontamination of textile wastewater via TiO2/activated carbon composite materials, *Advances in Colloid and Interface Science,* 159, 130-143.

[86] **Franco, A., Neves, M. C., Ribeiro Carrott, M. M. L., Mendonça, M. H., Pereira, M. I., Monteiro, O. C.** (2009). Photocatalytic decolorization of methylene blue in the presence of TiO2/ZnS nanocomposites, *Journal of Hazardous Materials,* 161, 545-550.

[87] **Zhu, J., Yang, D., Geng, J., Chen, D., Jiang, Z.** (2008). Synthesis and characterization of bamboo-like CdS/TiO2 nanotubes composites with enhanced visible-light photocatalytic activity, *Journal of Nanoparticle Research,* 10, 729-736.

[88] **Ke, D., Liu, H., Peng, T., Liu, X., Dai, K.** (2008). Preparation and photocatalytic activity of WO3/TiO2 nanocomposite particles, *Materials Letters,* 62, 447-450.

[89] **Jiang, Y., Sun, Y., Liu, H., Zhu, F., Yin, H.** (2008). Solar photocatalytic decolorization of C.I. Basic Blue 41 in an aqueous suspension of TiO2-ZnO, *Dyes and Pigments,78,* 77-83.

[90] **Nilchi, A., Janitabar-Darzi, S., Rasouli-Garmarodi, S.** (2012). Sol-Gel Preparation of Nanoscale TiO2/SiO2 Composite for Eliminating of Con Red Azo Dye, *Materials Sciences and Applications,* 2, 476-480.

[91] **Sahu, N., Parida, K. M.** (2012). Photocatalytic Activity of Au/TiO2 Nanocomposite for Azo Dyes Degradation, *Kinetics and Catalysis,* 53, 197-205.

[92] **Liu, Z., Guo, B., Hong, L., Jiang, H.** (2005). Physicochemical and photocatalytic characterizations of TiO2/Pt nanocomposites, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* 172, 81-88.

[93] **Cheng, B., Le, Y., Yu, J.** (2010). Preparation and enhanced photocatalytic activity of Ag@TiO2 core–shell nanocomposite nanowires. *Journal of Hazardous Materials,* 177, 971-977.

[94] **Min, S., Wang, F., Han, Y.** (2007). An investigation on synthesis and photocatalytic activity of polyaniline sensitized nanocrystalline TiO2 composites, *Journal of Material Science,* 42, 9966-9972.

[95] **Parida, K. M. ve Sahu, N.** (2008). Visible light induced photocatalytic activity of rare earth titania nanocomposites, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,* 287, 151-158.

[96] **Cho, S., Jang, J. W., Lee, J. S., Lee, K. H.** (2012). Porous ZnO–ZnSe nanocomposites for visible light photocatalysis. *Nanoscale,* 4, 2066-2071.

[97] **Wang, J., Tsuzuki, T., Tang, B., Cizek, P., Sun, L., Wang, X.** (2010). Synthesis of silica-coated ZnO nanocomposite: the resonance structure of polyvinyl pyrrolidone (PVP) as a coupling agent. *Colloid Polymer Science,* 288, 1705-1711.

[98] **Pawinrat, P., Mekasuwandumrong, O., Panpranot, J.** (2010). Synthesis of Au–ZnO and Pt–ZnO nanocomposites by one-step flame spray pyrolysis and its application for photocatalytic degradation of dyes, *Catalysis Communication,* 10, 1380-1385.

[99] **Lu, W., Liu, G.; Gao, S.; Xing, S.; Wang, J.** (2008). Tyrosine-assisted preparation of Ag/ZnO nanocomposites with enhanced photocatalytic performance and synergistic antibacterial activities. *Nanotechnology,* 19, 1-10.

[100] **Chen, T., Zheng, Y., Lin, J. M., Chen, G.** (2008). Study on the Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Water Using Ag/ZnO as Catalyst by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Ion-Trap Mass Spectrometry, *Journal of American Society for Mass Spectrometry,* 19, 997-1003.

[101] **Georgekutty, R., Seery, M. K., Pillai, S. C.** (2008). A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism, *Journal of Physical Chemistry* ,112, 13563-13570.

[102] **Sathishkumar, P., Sweena, R., Wu, J. J., Anandan, S.** (2011). Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal,* 171, 136-140.

[103] **Liu, C., Liu, Z., Li, Y., Liu, Z., Wang, Y., E, L., Ya, J. et al.** (2012). Enhanced visible-light-responsive photocatalytic property of CdS and PbS sensitized ZnO nanocomposite photocatalysts, *Materials Science and Engineering B,* 177, 570-574.

[104] **Zhang, Z., Z., Shao, C., Li, X., Zhang, L., Xue, H., Wang, C., Liu, Y.** (2010). Electrospun Nanofibers of ZnO-SnO2 Heterojunction with High Photocatalytic Activity, *Journal of Physical Chemistry C,* 114, 7920-7925.

[105] **Hong, S. K., Lee, J. H., Cho, B. H., Ko, W. B.** (2011). Preparation of a [70]fullerene-ZnO nanocomposite in an electric furnace and phoPreparation of a [70]fullerene-ZnO nanocomposite in an electric furnace and photocatalytic degradation of organic dyes, *Journal of Ceramic Processing Research,* 12, 212-217.

[106] **Ameen, S., Akhtar, M. S., Kim, Y. S., Yang, O. B., Shin, H. S.** (2010). Synthesis and characterization of novel poly(1-naphthylamine)/zinc oxide nanocomposites: Application in catalytic degradation of methylene blue dye, *Colloid & Polymer Science,* 288, 1633-1638.

[107] **Ameen S., Akhtar, M. S., Kim, Y. S., Yang, O. B., Shin, H. S.** (2011). An effective nanocomposite of polyaniline and ZnO: preparation, characterizations, and its photocatalytic activity: *Colloid & Polymer Science,* 289, 415-421.

[108] **Wang, X., Yao, S., Li, X.** (2009). Sol-gel Preparation of CNT/ZnO Nanocomposite and Its Photocatalytic Property, *Chinese Journal of Chemistry,* 27, 1317-1320.

109] **Kuo, S. T., Tuan, W. H., Shieh, J., Wang, S. F.** (2007). Effect of Ag on the microstructure and electrical properties of ZnO, *Journal of the European Ceramic Society,* 27, 4521-4527.

[110] **Yin, X., Que, W., Fei, D.Shen F, Guo, Q.** (2012). Ag nanoparticle/ZnO nanorods nanocomposites derived by a seed-mediated method and their photocatalytic properties, *Journal of Alloys and Compounds,* 524, 13-21.

[111] **Shan, G., Xu, L., Wang, G., Liu, Y.** (2007). Enhanced Raman Scattering of ZnO Quantum Dots on Silver Colloids. *J. Phys. Chem. C,* 111, 3290-3293.

[112] **Xiang, Q., Meng, G., Zhang, Y., Xu, J., Xu, P., Pan, Q., et al.** (2010). Ag nanoparticle embedded-ZnO nanorods synthesized via a photochemical method and its gas-sensing properties. *Sensors and Actuators B,* 143, 635-640.

[113] **Alammar, T., Mudring, A. V.** (2009). Facile preparation of Ag/ZnO nanoparticles via photoreduction, *J Mater Sci,* 2009, 3218-3222.

[114] **Chen, C., Zheng, Y., Zhan, Y., Lin, X., Zheng, Q., Wei, K.** (2011). Enhanced Raman scattering and photocatalytic activity of Ag/ZnO heterojunction nanocrystals, *Dalton Transactions,* 40, 9566-9570.

[115] **Shvalagin, V. V., Stroyuk, A. L., Kuchmii, S. Ya.** (2007). Photochemical synthesis of ZnO/Ag nanocomposites, *Journal of Nanoparticle Research,* 9, 427-440.

[116] **Yin, X. T., Que, W. X., Liao, Y. L., Zhang, J., Shen, F. Y.** (2012). Ag–ZnO composite nanocrystals: synthesis, characterisation and photocatalytic properties. *Materials Research Innovation,* 1-6.

[117] **Xie, J., Wu, Q.** (2010). One-pot synthesis of ZnO/Ag nanospheres with enhanced photocatalytic activity, *Materials Letters,* 64, 389-392.

[118] **Zhou, G., Deng, J.** (2007). Preparation and photocatalytic performance of Ag/ZnO nano-composites, *Materials Science in Semiconductor Processing,* 10, 90-96.

[119] **Irimpan, L., Nampoori, V. P. N., Radhakrishnan, P.** (2008). Spectral and nonlinear optical characteristics of nanocomposites of ZnO–Ag. *Chemical Physics Letters,* 455, 265-269.

[120] **Xiang, Q., Meng, G., Zhang, Y., Xu, J., Xu, P., Pan, Q., et al.** (2010). Ag nanoparticle embedded-ZnO nanorods synthesized via a photochemical method and its gas-sensing properties, *Sensors and Actuators B:Chemical,* 143, 635-640.

[121] **DeLuca, T., Kaszuba, M., Mattison, K.** (2006). Optimizing Silicon Emulsion Stability Using Zeta Potential. *American Laboratory News.*

[122] **Lin, D., Wu, H., Zhang, R., Pan, W.** (2009). Enhanced Photocatalysis of Electrospun Ag-ZnO Heterostructured Nanofibers, *Chemistry of Materials,* 21, 3479-3484.

[123] **Height, M. J., Pratsinis, S. E., Mekasuwandumrong, O., Praserthdam, P.** (2006). Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue, *Applied Catalysis B: Environmental,* 63, 305-312.

[124] **Habibi, M. H., Sheibani, R.** (2010). Removal of 2-Mercaptobenzoxazole from Water as Model of Odorous Mercaptan Compounds by a Heterogenous Photocatalytic Process Using Ag-ZnO Nanocomposite Coated Thin Film on Glass Plate, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,* 85, 589-592.

[125] **Shifu, C.Wei Z., Sujuan, Z., Wei, L.** (2008). Preparation, characterization and photocatalytic activity of N-containing ZnO powder, *Chemical Engineering Journal,* 148, 263-269.

[126] **Ashkarran A.A.** (2012). A twice liquid arc discharge approach for synthesis of visible-light-active nanocrystalline Ag:ZnO photocatalyst, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 107, 401-410.

[127] **Zheng Y., Chen C., Zhan Y., Lin X., Zheng Q., Wei K. et al.,** (2008). Photocatalytic Activity of Ag/ZnO Heterostructure Nanocatalyst: Correlation between Structure and Property, *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 10773-10777.

[128] **Dermenci K. B., Apaydın R. O., Ebin B., Genç B., Ölmez-Hancı T. ve Gürmen S.** (2012). Photocatalytic Activity of 10 % Co-doped ZnO Nanoparticles[öz]. *NanoTRVIII Nanoscience and Nanotechnology Congress*, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Kamil Burak DERMENCİ

Doğum Yeri ve Tarihi: Çanakkale / 27.06.1987

E-Posta: burak.dermenci@gmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü (2005-2010).

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı (2010-2012)

Eindhoven University of Technology, Department of Chemical Engineering and Chemistry, Materials and Interface Chemistry Group (Ağustos 2011 - Şubat 2012).

Mesleki Deneyim & Ödüller:

- İÇDAŞ A.Ş., 1. Grup Staj (06.2007 – 07.2007)
- Çanakkale Seramik A.Ş. 2. Grup Staj (07.2008 – 08.2008)
- RWTH Aachen University, IME Institute, 3. Grup Staj (06.2009 – 08.2009)
- İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm 2.liği (2010)

Akademik bildiri ve yayınlar:

- Dermenci K.B., Ebin B., Gurmen S., Production of Cu0.94Ni0.06O Spherical Nanostructured Particles via Ultrasonic Spray Pyrolysis Method (Poster), *NanoTR VII National Conference on Nanoscience and Nanotechnology*, 2011.
- Dermenci K.B., Apaydin R.O., Ebin B., Genc B., Olmez-Hanci T., Gurmen S., Photocatalytic Activity of 10 % Co doped ZnO nanoparticles (Poster), *NanoTR VIII National Conference on Nanoscience and Nanotechnology*, 2012.
- Dermenci K.B., Ebin B., Gurmen S., Production of Ag/ZnO nanocomposites for Photocatalytic Applications (Oral), *ICEMA2012 International Conference on Engineering Materials and Applications,* 2012.
- Koroglu M., Dermenci K.B., Toparli C., Ebin B., Akarsubasi A.T., Gurmen S., Production of nanostructured Silver-Copper (Ag-Cu) Alloy Particles via ultrasonic Spray Pyrolysis and Hydrogen Reduction Method (Poster), *NanoTR VIII National Conference on Nanoscience and Nanotechnology*, 2012.